Synthese und photophysikalische Eigenschaften funktionalisierter 1-Oligoalkinylamide

Dissertation zur Erlangung des Grades "Doktor der Naturwissenschaften"

am Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

> Torsten Schweikert geb. in Ludwigshafen

> > Mainz, 2007

Publikation

Auszüge aus dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht unter:

B. Witulski, T. Schweikert, "Synthesis of Indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazoles by Oxidative Cyclization of Bisindolylmaleimides with a Rhodium(III)-Copper(II) Catalytic System", *Synthesis* **2005**, 1959.

Posterbeiträge

Cadiot-Chodkiewicz-Kupplungsreaktionen mit 1-Alkinylamiden

T. Schweikert, B. Witulski, ORCHEM 2006, Bad Nauheim, 7.-9. September 2006, P 165.

Rhodium(III)-Catalyzed Synthesis of Indolo[2,3-a]pyrrolo[3,4-c]carbazoles

<u>T. Schweikert</u>, B. Witulski, Symposium: Frontiers in Advanced Synthesis, Universität Münster, 14. Mai **2004**, *Vol. of Abstracts*, p. 35.

Vortrag

Cadiot-Chodkiewicz Cross Coupling Reactions with Functionalized Ynamides

<u>T. Schweikert</u>, B. Witulski, IXth Regional Seminar of PhD-Students on Organometallic and Organophosphorous Chemistry, Szlarska Poreba, Polen, 10.-14. April **2005**, *Book of Abstracts*, p. 41 (OP-23).

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1			
Nichtlinear optische Eigenschaften organischer Verbindungen	1			
Organische Verbindungen mit nichtlinear optischen Eigenschaften				
Acetylen-verbrückte Donor- <i>n</i> -Spacer-Akzeptor-Chromophore	9			
Trivalentes Bor als Akzeptorfunktionalität in Chromophoren	21			
Aufgabenstellung	27			
Eigene Ergebnisse	30			
Cadiot-Chodkiewicz-Reaktionen von 1-Alkinylamiden	30			
1-Alkinylamide in der organischen Synthese	30			
Acetylenkupplungsreaktionen	35			
Synthese der 1-Bromalkine	37			
Kupfer(I)-katalysierte Kreuzkupplung von 1-Alkinylamiden mit 1-Bromalkinen	40			
Fazit	48			
Synthese von Donor-Akzeptor-substituierten 1-Oligoinamiden	49			
Prinzipien zum Aufbau einer homologen Reihe von 1-Oligoinamiden	49			
Synthese der 1-Bromalkine	51			
Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Alkinylamide	55			
Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Diinylamide	59			
Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Triinylamide	64			
Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Tetrainylamide	70			
Fazit	72			
Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-				
substituierten 1-Oligoinamide	73			
Theoretische Grundlagen	73			
Die elektrooptische Absorptionsmessung	78			
Photophysikalische Eigenschaften der 1-Oligoinamide	81			
Ergebnisse der elektrooptischen Absorptionsmessungen	94			
	Einleitung. Nichtlinear optische Eigenschaften organischer Verbindungen. Organische Verbindungen mit nichtlinear optischen Eigenschaften Acetylen-verbrückte Donor-#Spacer-Akzeptor-Chromophore. Trivalentes Bor als Akzeptorfunktionalität in Chromophoren. Aufgabenstellung. Eigene Ergebnisse. Cadiot-Chodkiewicz-Reaktionen von 1-Alkinylamiden. 1-Alkinylamide in der organischen Synthese. Acetylenkupplungsreaktionen. Synthese der 1-Bromalkine. Kupfer(1)-katalysierte Kreuzkupplung von 1-Alkinylamiden mit 1-Bromalkinen. Fazit. Synthese von Donor-Akzeptor-substituierten 1-Oligoinamiden. Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Oligoinamiden. Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Alkinylamide. Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Minylamide. Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Triinylamide. Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Triinylamide. Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Tetrainylamide. Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Tetrainylam			

3.3.5	Fazit	102		
3.4	Synthese von 3-Alkinylindolen	103		
3.4.1	1-Alkinylamide in Indolsynthesen			
3.4.2	Indolsynthesen mittels palladiumkatalysierter Heteroanellierung von			
	1-Alkinylamiden	104		
3.4.3	Synthese von 3-Alkinylindolen	109		
3.4.4	Fazit und Ausblick	110		
3.5	Rhodium/Kupfer-katalysierte Synthesen von Indolo-			
	[2,3- <i>a</i>]pyrrolo[3,4- <i>c</i>]carbazolen und deren Anwendung in			
	der Naturstoffsynthese	111		
3.5.1	Zugänge zu Indolocarbazolen	111		
3.5.2	Synthese der Bisindolylmaleimide	112		
3.5.3	Synthese der Indolocarbazole	112		
3.5.4	Totalsynthese des Fluoroindolocarbazolglycosids 112	114		
3.5.5	Fazit	115		
4.	Zusammenfassung	116		
4.1	Cadiot-Chodkiewicz-Reaktionen von 1-Alkinylamiden	116		
4.2	Synthese von Donor-Akzeptor-substituierten 1-Oligoinamiden	118		
4.3	Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-			
	substituierten 1-Oligoinamide	123		
4.4	Synthese von 3-Alkinylindolen	127		
4.5	Rhodium/Kupfer-katalysierte Synthesen von Indolo-			
	[2.3- <i>a</i>]pyrrolo[3.4- <i>c</i>]carbazolen und deren Anwendung in			
	der Naturstoffsynthese	127		
5.	Experimenteller Teil	128		
51	Allgomoines	190		
5.1	Angememes.	120		
J.4		128		
5.3	Ausgangsverbindungen	132		
5.4	Synthese der 1-Bromalkine 145f-g, 145i-k und 161a-b	133		
5.4.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1-Bromacetylenen (AAV 1)	133		
5.4.2	1-(2-Bromethinyl)cyclohexanol 145f	133		

5.4.3	1-Brom-4-(2-bromethinyl)benzol 145g	134			
5.4.4	1-(2-Bromethinyl)-4-nitrobenzol 145i 1				
5.4.5	4-(2-Bromethinyl)benzonitril 145j				
5.4.6	(4-(2-Bromethinyl)phenyl)dimesitylboran 145k				
5.4.7	1-(4-Brombuta-1,3-diinyl)-4-nitrobenzol 161a	141			
5.4.8	4-(4-Brombuta-1,3-diinyl)benzonitril 161b	144			
5.5	Synthese von 1-Alkinyliodoniumsalz 171	148			
5.5.1	2-(4-Bromphenyl)ethinyl(phenyl)iodoniumtriflat 171	148			
5.6	Synthese der 1-Diinylamide 154a-i und 155a-c	149			
5.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung				
	von 1-Alkinylamiden mit 1-Bromalkinen (AAV 2)	149			
5.6.2	<i>N</i> -(Nona-1,3-diinyl)- <i>N</i> -tosylanilin 154a	150			
5.6.3	<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -tosylnona-1,3-diinyl-1-amin 154b	151			
5.6.4	6-(N-Benzyl-N-tosylamino)-2-methylhexa-3,5-diin-2-ol 154c	153			
5.6.5	N-Benzyl-5-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-N-tosylpenta-1,3-diinyl-1-amin 154d	154			
5.6.6	N-Benzyl-4-(4-bromphenyl)-N-tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 154e	156			
5.6.7	5-(N-Benzyl-N-tosylamino)penta-2,4-diinsäuremethylester 154i	157			
5.6.8	1-(4-(N-(2-Iodphenyl)-N-tosylamino)buta-1,3-diinyl)cyclohexanol 154f	159			
5.6.9	6-(N-(2-Iodphenyl)-N-tosylamino)-2-methylhexa-3,5-diin-2-ol 154g	160			
5.6.10	2-Iod-N-(1,3-octadiinyl)-N-tosylanilin 154h	161			
5.6.11	(S)-3-(5-Hydroxy-5-methylhexa-1,3-diinyl)-4-isopropyloxazolidin-2-on 155a	163			
5.6.12	(S)-4-Isopropyl-3-(5-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)penta-1,3-diinyl)-				
	oxazolidin-2-on 155b	164			
5.6.13	(S)-3-(4-(1-Hydroxycyclohexyl)buta-1,3-diinyl)-4-isopropyloxazolidin-2-on				
	155c	166			
5.7	Synthese terminaler 1-Diinylamide durch				
	basenvermittelte Entschützung	167			
5.7.1	<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 160a	167			
5.8	Synthese der 1-Alkinylamide 156a-h	168			
5.8.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Inamiden durch				
	kupfer(II)-katalysierte Aminierung von 1-Bromalkinen (AAV 3)	168			
5.8.2	<i>N</i> -Benzyl-2-(4-nitrophenyl)- <i>N</i> -tosylethinylamin 156a	169			
5.8.3	4-(2-(<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -tosylamino)ethinyl)benzonitril 156b	170			
5.8.4	<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(2-(4-bromphenyl)ethinyl)- <i>N</i> -tosylamin 156c	172			

5.12	Synthese der Indolocarbazole 191	207		
5.11.5	3,4-Bis-(7-chlor-1 <i>H</i> -indol-3-yl)- <i>N</i> -benzylmaleimid 190d	206		
5.11.4	3,4-Bis-(5-methoxy-1 <i>H</i> -indol-3-yl)- <i>N</i> -benzylmaleimid 190c	204		
5.11.3	3,4-Bis-(5-fluor-1 <i>H</i> -indol-3-yl)- <i>N</i> -benzylmaleimid 190b	203		
5.11.2	2,3-Bis-(1 <i>H</i> -indol-3-yl)- <i>N</i> -benzylmaleimid 190a	202		
	(AAV 6)	201		
5.11.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Bisindolylmaleimide 190			
5.11	Synthese der Bisindolylmaleimide	201		
5.10.5	2-(Butylthio)-3-(hex-1-inyl)-1-tosyl-1 <i>H</i> -indol-2-amin 185b	200		
5.10.4	<i>N</i> , <i>N</i> -Diethyl-3-(hex-1-inyl)-1-tosyl-1 <i>H</i> -indol-2-amin 185a	198		
5.10.3	2-(Methylthio)-1-tosyl-1 <i>H</i> -indol 179d	197		
5.10.2	2-(Butylthio)-3-phenyl-1-tosyl-1 <i>H</i> -indol 179c	196		
	(AAV 5)	195		
5.10.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Indole 179c-d und 185a-b			
	185a-b durch Heteroanellierung	195		
5.10 Palladium(II)-katalysierte Synthese der Indole 179c-d und				
5.9.9	(S)-4-Isopropyl-3-(4-(4-nitrophenyl)buta-1,3-diinyl)-4-oxazolidin-2-on 157e	194		
5.9.8	<i>N</i> -Butyl-4-(4-nitrophenyl)- <i>N</i> -tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 157d	192		
5.9.7	<i>N</i> -Benzyl-4-(4-(dimesitylboryl)phenyl)- <i>N</i> -tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 157c	191		
5.9.6	4-(6-(N-Benzyl-N-tosylamino)hexa-1,3,5-triinyl)benzonitril 158b	189		
5.9.5	4-(4-(N-Benzyl-N-tosylamino)buta-1,3-diinyl)benzonitril 157b	187		
5.9.4	N-Benzyl-8-(4-nitrophenyl)-N-tosylocta-1,3,5,7-tetrainyl-1-amin 159a	186		
5.9.3	N-Benzyl-6-(4-nitrophenyl)-N-tosylhexa-1,3,5-triinyl-1-amin 158a	183		
5.9.2	N-Benzyl-4-(4-nitrophenyl)-N-tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 157a	182		
	substituierter Oligoacetylene (AAV 4)	181		
5.9.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese Donor-Akzeptor-			
	157a-e, 158a-b und 159a	181		
5.9	Synthese der Donor-Akzeptor-substituierten Oligoacetylene			
5.8.9	4-(2-((<i>S</i>)-4-Isopropyl-2-oxooxazolidin-3-yl)ethinyl)benzonitril 156h	180		
5.8.8	(<i>S</i>)-4-Isopropyl-3-(2-(4-nitrophenyl)ethinyl)oxazolidin-2-on 156g	178		
5.8.7	2-(4-(<i>N</i> -Butyl- <i>N</i> -tosylamino)ethinyl)benzonitril 156f			
5.8.6	<i>N</i> -(2-(4-Nitrophenyl)ethinyl)- <i>N</i> -tosylbutan-1-amin 156e			
5.8.5	<i>N</i> -Benzyl- <i>N</i> -(2-(4-(dimesitylboryl)phenyl)ethinyl)- <i>N</i> -tosylamin 156d	174		

5.12.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Indolocarbazole 191 mit	
	katalytischen Mengen Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und stöchiometrischen	
	Mengen Kupfer(II)-acetat-monohydrat als Reoxidationsmittel (AAV 7)	207
5.12.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Indolocarbazole 191a-b mit	
	katalytischen Mengen Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und	
	Kupfer(II)-acetat-monohydrat sowie Sauerstoff als Reoxidationsmittel (AAV 8)	208
5.12.3	12,13-Dihydro-5 <i>H</i> -indolo[2,3- <i>a</i>]pyrrolo[3,4- <i>c</i>]carbazol-6-benzyl-5,7(6 <i>H</i>)-dion	
	191a	208
5.12.4	3,9-Difluor-12,13-dihydro-5 <i>H</i> -indolo[2,3- <i>a</i>]pyrrolo[3,4- <i>c</i>]carbazol-6-benzyl-	
	5,7(6 <i>H</i>)-dion 191b	210
5.12.5	3,9-Dimethoxy-12,13-dihydro-5 <i>H</i> -indolo[2,3- <i>a</i>]pyrrolo[3,4- <i>c</i>]carbazol-6-benzyl-	
	5,7(6 <i>H</i>)-dion 191c	212
5.12.6	1,11-Dichlor-12,13-dihydro-5 <i>H</i> -indolo[2,3- <i>a</i>]pyrrolo[3,4- <i>c</i>]carbazol-6-benzyl-	
	5,7(6 <i>H</i>)-dion 191d	213
5.13	Synthese des Indolocarbazolglycosids 112	214
5.13.1	3,9-Difluor-12-hydro-13-(2,3,4,6-tetra-O-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-5H-	
	indolo[2,3- <i>a</i>]pyrrolo[3,4- <i>c</i>]carbazol-6-methyl-5,7(6 <i>H</i>)-dion 194	214
5.13.2	3,9-Difluor-12-hydro-13-(β-D-glucopyranosyl)-5H-indolo[2,3-a]pyrrolo-	
	[3,4- <i>c</i>]carbazol-6-methyl-5,7(6 <i>H</i>)-dion 192	216
5.13.3	3,8-Difluor-11-hydro-12-(β-D-glucopyranosyl)-5 <i>H</i> -indolo[2,3- <i>a</i>]carbazol-5,6-	
	dicarbonsäureanhydrid 193	218
5.13.4	3,9-Difluor-6,12-dihydro-13-(β-D-glucopyranosyl)-5H-indolo[2,3-a]pyrrolo-	
	[3,4- <i>c</i>]carbazol-5,7(6 <i>H</i>)-dion 112	219
5.14	UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen	221
5.14.1	UV/Vis-Spektren von Chromophor 156a	221
5.14.2	UV/Vis-Spektren von Chromophor 156b	222
5.14.3	UV/Vis-Spektren von Chromophor 156e	222
5.14.4	UV/Vis-Spektren von Chromophor 156g	223
5.14.5	UV/Vis-Spektren von Chromophor 156h	224
5.14.6	UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Chromophor 156d	224
5.14.7	UV/Vis-Spektren von Chromophor 157a	226
5.14.8	UV/Vis-Spektren von Chromophor 157d	226
5.14.9	UV/Vis-Spektren von Chromophor 157e	227
5.14.10	UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Chromophor 157c	228
5.14.11	UV/Vis-Spektren von Chromophor 158a	229

5.14.12	UV/Vis-Spektren von Chromophor 159a	230			
5.14.13	Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten der Chromophore 156d und 157c				
5.15	Elektrooptische Absorptionsmessungen	232			
5.15.1	Durchführung der elektrooptischen Absorptionsmessungen	232			
5.15.2	Messdaten von Chromophor 156a				
5.15.3	Messdaten von Chromophor 156b				
5.15.4	Messdaten von Chromophor 156e				
5.15.5	Messdaten von Chromophor 156g	239			
5.15.6	Messdaten von Chromophor 156h	240			
5.15.7	Messdaten von Chromophor 156d.	242			
5.15.8	Messdaten von Chromophor 157a	243			
5.15.9	Messdaten von Chromophor 157d	244			
5.15.10	Messdaten von Chromophor 157e				
5.15.11	Messdaten von Chromophor 157c				
5.15.12	Messdaten von Chromophor 158a	248			
6.	Literatur	250			
7.	Anhang	266			
7.1	Verwendete Abkürzungen	266			
7.2	Verwendete Konstanten	268			
7.3	Ausgewählte NMR-Spektren	269			
7.4	Kristallstrukturdaten	282			
7.4.1	Kristallstrukturanalyse 157c	282			
7.4.2	Kristallstrukturanalyse 157f	286			
7.4.3	Kristallstrukturanalyse 158a	290			
7.4.4	Kristallstrukturanalyse 172	294			

1. Einleitung

1.1 Nichtlinear optische Eigenschaften organischer Verbindungen

Die Synthese neuer Materialien für Anwendungen in der nichtlinearen Optik (NLO)^[1-7] sowie der molekularen Elektronik^[8-10] ist eine stetig wachsende Herausforderung für die organische Chemie. Besonders für nichtlinear optische Anwendungen gilt die Aufmerksamkeit Chromophoren, die eine hohe molekulare Polarisierbarkeit zweiter Ordnung (erste Hyperpolarisierbarkeit) β aufweisen. Solche Chromophore zeichnen sich in der Regel durch ein- oder mehrdimensional konjugierte π -Systeme aus.^[11, 12] Um hohe Werte für β zu erhalten, werden π -Systeme typischerweise mit Elektronendonordie und Elektronenakzeptorendgruppen substituiert.^[13] Dies ergibt einen allgemeinen Aufbau der Chromophore gemäß Abb. 1-1. Dabei hängt die Größe der optischen Polarisierbarkeiten von der Stärke der Donor- und Akzeptorendgruppen sowie von Art und Länge des π -Systems ab.^[2, 14-19]



Elektronendonor - (π-Elektronenbrücke) - Elektronenakzeptor

Abb. 1-1: Typischer Aufbau von nichtlinear optisch aktiven Chromophoren.

Der Fall eines linear konjugierten π -Systems mit endständigen Donor- und Akzeptorgruppen gemäß Abb. 1-1 soll hier näher betrachtet werden, da diese Verbindungen stets hohe Polarisierbarkeiten zweiter Ordnung aufweisen. β kann hierbei durch das Zwei-Niveau-Modell beschrieben werden.^[11, 20-22] Dabei werden nur der Grundzustand und der erste angeregte Zustand berücksichtigt und alle anderen Niveaus vernachlässigt (Abb. 1-2). Unter diesen Rahmenbedingungen hängt die Hyperpolarisierbarkeit β vom Übergangsmoment μ_{ag} , der Änderung des Dipolmoments $\Delta \mu$ beim Übergang vom Grundzustand in den ersten angeregten Zustand sowie der Übergangsenergie ΔE ab (Gleichung 1-1).



Abb. 1-2: Zwei-Niveau-Modell für die Beschreibung der ersten Hyperpolarisierbarkeit β mit einem einzelnen Charge-Transfer.

$$\beta \propto \frac{\Delta \mu \cdot (\mu_{ag})^2}{(\Delta E)^2}$$
 (Gleichung 1-1)

Das Übergangsmoment μ_{ag} , die Differenz der Dipolmomente $\Delta \mu$ und die Übergangsenergie ΔE (Gleichung 1-2; *h* ist das Planck'sche Wirkungsquantum, *v* ist die Frequenz der absorbierten Lichtquanten) sind Größen, welche in unterschiedlicher Weise von der Donorbeziehungsweise Akzeptorstärke sowie der Art und Länge der π -Brücke abhängen.

$$\Delta E = h \cdot \nu \tag{Gleichung 1-2}$$

Durch die Proportionalität in Gleichung 1-1 hängt somit auch die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit von diesen molekularen Eigenschaften ab. Unter den Bedingungen des Zwei-Niveau-Modells werden danach folgende Anforderungen an NLO-Chromophore gestellt:

- 1.) Das Quadrat des Übergangsmoments μ_{ag} ist ein Maß für die Intensität des Elektronenübergangs. Somit muss der elektrische Dipolübergang erlaubt sein oder mit anderen Worten, der Extinktionskoeffizient des Übergangs sollte möglichst groß sein.
- 2.) Die Dipoldifferenz $\Delta \mu$ sollte möglichst groß sein. Da ein Dipol als Ladung mal Abstand definiert ist, sollte ein NLO-Chromophor aus einem langen konjugierten π -Systems mit starken Donor- und Akzeptorendgruppen bestehen.
- 3.) Die Übergangsenergie sollte möglichst klein gehalten werden. Dies entspricht gemäß Gleichung 1-2 einer kleinen Frequenz ν des Übergangs beziehungsweise großer λ_{max} -Werte im UV/Vis-Spektrum.

Für die organische Chemie stellt sich somit die Herausforderung der Synthese von Molekülen mit ausgeprägten konjugierten π -Systemen (Aromaten, Heteroaromaten, Acetylene und Olefine) und verschiedenen, möglichst starken Donor- und Akzeptorgruppierungen.

1.2 Organische Verbindungen mit nichtlinear optischen Eigenschaften

Unter den ersten organischen Verbindungen, deren nichtlinear optische Eigenschaften eingehender untersucht wurden, sind das Nitrobenzol 1 und das *p*-Nitroanilin 2.^[22-24] Hierbei ist die Größe der ersten Hyperpolarisierbarkeit von 1 etwa um den Faktor 15 kleiner als von 2.



Abb. 1-3: Erste Hyperpolarisierbarkeiten β von Nitrobenzol 1 und *p*-Nitroanilin 2.^[22]

Diese Tatsache kann darauf zurückgeführt werden, dass 2 im Gegensatz zu 1 die typische Struktur eines Donor - π -Spacer - Akzeptor-Chromophors besitzt. So hat sich *p*-Nitroanilin als Prototyp und Standard für NLO-Untersuchungen an organischen Molekülen etabliert. Neben *p*-Nitroanilin sind im weiteren Verlauf auch analoge Verbindungen untersucht worden, welche durch eine Stilbeneinheit verlängert worden sind, darunter 4-Nitro-4'-aminostilben **3** und 4-Nitro-4'-dimethylaminostilben **4**.^[21]



Abb. 1-4: Erste Hyperpolarisierbarkeiten β von 4-Nitro-4'-aminostilben **3** und 4-Nitro-4'dimethylaminostilben **4**.^[21]

Die deutlich höheren Werte von β der Verbindungen 3 und 4 im Vergleich zu 2 resultieren hier aus einem verlängerten konjugierten System. Auch ein Vergleich der Verbindungen 3 und 4 untereinander zeigt, dass die Aminogruppe ein schwächerer Donor als die Dimethylaminogruppe ist. Bis heute gibt es eine Fülle verschiedener konjugierter Verbindungen, die nichtlinear optische Eigenschaften aufweisen oder daraufhin untersucht werden.^[11, 12, 25] Dabei sind unterschiedliche Substanzklassen auf Effekte wie Variation der

Seite 4

Donor- und Akzeptorgruppen sowie Verlängerung des konjugierten Systems hin untersucht worden. Abb. 1-5 zeigt einige typische Vertreter von donor-akzeptor-substituierten Chromophoren **5** - **9** mit konjugierten Systemen. Die π -Brücke besteht hierbei aus Aromaten, Olefinen oder Thiophenen.^[18, 26-29]



Abb. 1-5: Optische Polarisierbarkeiten 2. Ordnung organischer Chromophore in Abhängigkeit von der Konjugationslänge.^[18, 26-29] ^aDie Werte der Chromophore **9** wurden berechnet.

Mit Ausnahme der Oligophenyle **5** nimmt die erste Hyperpolarisierbarkeit mit zunehmender Länge des π -Systems ebenfalls zu. Dies steht im Einklang mit den Bedingungen des Zwei-Niveau-Modells für eindimensionale NLO-Chromophore. Im Falle der Oligophenyle **5** wird ein maximaler Wert von β bereits für das Biphenyl (n = 2) erreicht. Mit weiter zunehmender Kettenlänge nimmt die Hyperpolarisierbarkeit jedoch wieder ab. Diese Abnahme kann durch die schlechter werdende Konjugation zwischen den aromatischen Kernen aufgrund von Torsionswinkeln zwischen den Phenyleinheiten bei zunehmender Kettenlänge erklärt werden.^[18]

Neben einfachen Aminogruppen beziehungsweise Nitrogruppen sind die Donor- und Akzeptorsubstituenten häufig auch komplexer aufgebaut. So können die Donorgruppen auch aus heteraromatischen Systemen mit Schwefel (11) oder Stickstoff (13) bestehen.^[28, 30] Akzeptorgruppen können mehrere Zentren aufweisen (12 und 13).^[30, 31] Auch kann die π -

Brücke ein Heteroatom wie Stickstoff enthalten (13) oder der ganze Chromophor zwitterionisch aufgebaut sein (14).^[30]



Abb. 1-6: Chromophore mit verschiedenen Endgruppen sowie neutralen und zwitterionischen Strukturen.

Die Synthese der konjugierten Chromophore ist auf vielfältige Weise durch moderne organische Synthesechemie zu bewerkstelligen. Als typische Beispiele seien hier die Wittig-Reaktion sowie verwandte Olefinierungen zur Synthese von Doppelbindungssystemen,^[32] die gekreuzte Ullmann-Reaktion zur Synthese von Biarylen^[33-38] sowie palladiumkatalysierte Reaktionen zur Alkenylierung und Arylierung von Aromaten genannt.^[35, 39-42] Im folgenden wird hier exemplarisch die Synthese der Chromophore **19** und **24** vorgestellt.

Am Beispiel des Chromophors **19** soll der Aufbau eines konjugierten Systems mit einer Styroleinheit und einer Dicyanethylenfunktionalität als Akzeptorgruppe gezeigt werden (Schema 1-1).^[43] Das Phosphonat **15** wird dabei mit **16** in einer Horner-Emmons-Wadsworth-Reaktion zum Styrol **17** umgesetzt, welches nach Lithiierung am Thiophen und Reaktion mit DMF den Aldehyd **18** bildet. Dieser ergibt nach Knoevenagel-Kondensation mit Malodinitril

den Chromophor **19**. Das Einbringen einer Thiophen-Einheit anstatt eines Benzolkernes bewirkte eine Erhöhung der nichtlinear optischen Hyperpolarisierbarkeit. Dementsprechend sind auch die heteroaromatischen Verbindungen **24** von Bedeutung. Die Knüpfung der Bindung zwischen dem Aromaten und dem Heteroaromaten erfolgt in einer palladiumkatalysierten Negishi-Kupplung des Bromaromaten **20** mit dem Zinkorganyl **21** (Schema 1-2).



Schema 1-1: Synthese von **19**. Reaktionsbedingungen: 1.) *t*-BuOK, THF, 0 °C, 2 h; 2.) *n*-BuLi, THF, 0 °C, 2 h, dann DMF, 25 °C; 3.) $CH_2(CN)_2$, $CHCl_3$, Pyridin; Gesamtausbeute: 80 - 90 %.^[43]



Schema 1-2: Synthese von **24**. Reaktionsbedingungen: 1.) 1 Mol-% Pd(dba)₂, 4 Mol-% PPh₃, THF, Rückfluss, 16 h; 2.) *n*-BuLi, THF, 0 °C, 1 h, dann DMF, 25 °C, 16 h; 3.) $CH_2(CN)_2$, Ethanol, Rückfluss, 3 h, Katalysator Piperidin (1-5 Gew.-%); Ausbeute 85 % (n=1) und 45 % (n=2).^[44]

Auch in unserer Arbeitsgruppe sind bereits donor-akzeptor-substituierte Aromaten synthetisiert worden. In einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion der Bromaromaten 25 beziehungsweise 28 mit entsprechenden cyclischen Aminen 26 konnten die Verbindungen 27 und 29 erhalten werden.^[46, 47] Ebenso konnten Arylaminierungen mit Aziridinen und Azetidinen sowie Morpholin als Aminkomponente realisiert werden.^[48]



Schema 1-3: Buchwald-Hartwig-Arylaminierung von 25 beziehungsweise 28 mit Kronenethern 26.^[46, 47]

Die Chromophore **29** finden auch Anwendung als Molekularsensoren für Alkalimetallkationen. Aufgrund der spezifischen Bindung von Chromophor **29b** an Natriumkationen können diese selbst in Gegenwart anderer Alkalimetallkationen titrimetrisch bestimmt werden. Eine Untersuchung der Anthracene **29** auf potentielle nichtlinear optische Eigenschaften steht allerdings noch aus.

Da im Rahmen dieser Arbeit Chromophore mit C-C-Dreifachbindungen eine zentrale Rolle spielen, werden im folgenden Abschnitt Verbindungen mit Acetylenbrücken im π -System etwas näher betrachtet.

1.3 Acetylen-verbrückte Donor-*n*-Spacer-Akzeptor-Chromophore

Die Arbeitsgruppe Chen hat umfassende Untersuchungen zu nichtlinear optischen Eigenschaften der acetylenverbrückten Biphenyle **32**, **35** und **37** durchgeführt.^[18] Dabei zeigten Diphenylacetylenderivate wie 32 mit einer Acetylenbindung deutlich kleinere nichtlinear optische Polarisierbarkeiten als entsprechende *trans*-Stilbenderivate 6. Hybridisierung Anscheinend spielt die unterschiedliche der π -Orbitale der Acetylenkohlenstoffe und der Phenylkohlenstoffe eine wichtige Rolle. Dies führt zu einer im Vergleich zu Stilbenderivaten, wo alle Kohlenstoffatome sp²-hybridisiert sind, weniger da sp-hybridisierte Kohlenstoffatome effektiven Delokalisation der π -Elektronen, elektronegativer sind als die sp²-hybridisierten Kohlenstoffatome.

Bei der Herstellung der Oligoacetylene **32**, **35** und **37** nutzt man Acetylenkomplexe des Kupfers zur C-C-Bindungsknüpfung.^[49, 50] Die Synthese des Tholanderivates **32** erfolgt durch Umsetzung von *p*-Iodanilin mit dem Kupferacetylid von (*p*-Nitrophenyl)acetylen **31** in einer Stevens-Castro-Reaktion. Die Acetylenkupplungen bei der Synthese der Oligoacetylene **35** und **37** sind in einer oxidativen Acetylenkupplung nach *Hay* durchgeführt worden.^[51] Das *Hay*-Protokoll stellt eine Variante der Glaser-Kupplung dar, bei der durch Zusatz katalytischer Mengen von TMEDA eine Erhöhung der Löslichkeit der reaktiven Spezies erreicht wird. Da das *Hay*-Protokoll im eigentlichen Sinn für symmetrische Acetylenkupplungen entwickelt wurde, erklärt dies die moderaten Ausbeuten bei dieser unsymmetrischen Acetylenkupplung.



Schema 1-4: Synthese der Oligoacetylene **32**, **35** und **37**.^[49]

Alternativ ist die C-C-Kupplung der Acetylene **38** mit den Arylhalogeniden **39** zur Synthese der Diphenylacetylene **40** in einer Sonogashira-Reaktion und die Synthese der Diphenylbutadiine **42** in einer unsymmetrischen Glaser-Kupplung realisiert worden (Schema 1-5).^[52] Auch hier ergibt die unsymmetrische Glaser-Reaktion schlechte Ausbeuten, da die beiden unterschiedlichen Acetylene **38** und **41** zu insgesamt drei möglichen Kupplungsprodukten reagieren können.



Schema 1-5: Synthese der Oligoacetylene **40** und **42**.^[52]

Theoretische Studien gibt es über verschiedene acetylenverbrückte Biphenyle, in welchen ebenfalls die Auswirkungen von strukturellen Änderungen der Chromophore wie Verlängerung der Acetylenbrücke oder Variation der Donor- und Akzeptorgruppen auf die nichtlinear optischen Eigenschaften untersucht worden sind.^[53, 54] Als Ergebnis zeigte sich in Analogie zu den Stilbenderivaten **6**, dass eine Verlängerung der Acetylenbrücken in den Chromophoren in einer Zunahme der nichtlinear optischen Polarisierbarkeit zweiter Ordnung resultierte.

Oligoacetylene mit direkt gebundenen funktionellen Gruppen wie beispielsweise die Acetylenamine **43** stellen im eigentlichen Sinne den Prototyp von push-pull-substituierten Alkinen dar.



Abb. 1-7: Donor-Akzeptor-substituierte Acetylenamine **43** und **44**.

Tabelle 1.1: Substituenten von 43 und 44.			
	n	R	А
43a ^a	1-5, 8	Н	NO_2
43b ^a	1-2	Н	CN
43c ^b	1	Alkyl, Aryl, TMS	RCO
43d ^a	1, 2-22	Me	NO_2
43e ^b	1	Me	CN
44a	1-2	Н	NO_2
44b ^a	1	Н	CN
44c ^b	1	Aziridin	NO_2
^a Über	die	NLO-Eigenschaften	der

"Uber die NLO-Eigenschaften der Chromophore existieren nur theoretische Abhandlungen.

^bEs sind die Synthese sowie Reaktionen der Verbindungen in der Literatur beschrieben.

Dabei ist die Stabilität von 1-Alkinylaminen, welche eine primäre oder sekundäre Aminfunktion (**45** und **48**) tragen, sehr gering. Diese tautomerisieren leicht zu den stabileren Nitrilen **47** und Keteniminen **49** und sind unter normalen Laborbedingungen nicht zu handhaben (Schema 1-6).^[55, 56]



Schema 1-6: Tautomerie der Acetylenamine **45** und **48**. ($R = R^1 = H$, Ph; $R^2 = Alkyl$, Aryl).

Aufgrund dieser Instabilität sind bislang veröffentlichte Untersuchungen über nichtlinear optische Eigenschaften der Aminoacetylene **43a** und **43b** nur theoretischer Natur.^[57-63] Ebenso gibt es keine Untersuchungen zu den nichtlinear optischen Eigenschaften der stabilen 2-Acylacetylen-1-amine **43c**.^[64] Die *N*, *N* - disubstituierten Acetylene **43d** sind ebenfalls Gegenstand theoretischer Abhandlungen.^[62] In einer Patentvorschrift sind die Butadiinderivate **43a** und **43d** (n = 2) im Zusammenhang mit nichtlinear optischen Filmen erwähnt worden.^[65] Über das Cyanacetylen **43e** sind lediglich Synthese und Verwendung in Cycloadditionsreaktionen beschrieben worden.^[66-68] Auch die Aminoacetylene **44** sind

gestoßen.^[69] potentielle NLO-Chromophore auf Interesse Die mittlerweile als photophysikalischen Eigenschaften von Chromophor 44b hingegen sind wiederum lediglich mittels quantenchemischen Berechnungen untersucht worden.^[70] Das Acetylen 44c ist bezüglich der Synthese und des Reaktionsverhaltens ebenfalls beschrieben worden.^[71] All Ergebnisse zeigen, dass die Untersuchung von 1-Stickstoff-substituierten diese Acetylenchromophoren auf potentielle nichtlinear optische Eigenschaften noch weiteren Untersuchungen bedarf.

Die Arbeitsgruppe *Tykwinski* beschäftigt sich auch mit dem Aufbau und der Untersuchung von linearen Polyacetylenen und deren photophysikalischen Eigenschaften. Dabei sind neben der Glaser-Reaktion auch die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung zum Einsatz gekommen.^[72] Eine Kombination der beiden Synthesemethoden ermöglichte den Aufbau von linearen Polyalkinen **52** mit bis zu zehn C-C-Dreifachbindungen (Schema 1-7).^[73]



Schema 1-7: Synthese von Decain **52**. Reaktionsbedingungen: 1.) *n*-BuLi, *n*-Hexan, -78 °C; 2.) K_2CO_3 , MeOH/THF; 3.) CuCl, TMEDA, CH_2Cl_2 , -10 °C.^[73]

Die Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Reaktion eignet sich auch zum Aufbau von funktionalisierten Polyinen.^[74] Dabei kann in einer "Eintopfreaktion" die Umlagerung durchgeführt werden, und das entstehende Lithiumacetylid mit Elektrophilen umgesetzt oder für weitere Reaktionen transmetalliert werden.



Schema 1-8: "Eintopfsynthese" und Derivatisierung von Oligoacetylenen. Reaktionsbedingungen: 1.) *n*-BuLi; 2.) Elektrophil (Aldehyde und Ketone, Epoxide, CO₂, Methyliodid); 3.) ZnCl₂; 4.) ArI, [Pd]; 5.) Bu₃SnCl; 6.) R"COCl, [Pd].^[74]

Generell hat sich aber die Glaser-Kupplung als vielfach verwendete Methode zur symmetrischen Kupplung von terminalen Acetylenen etabliert, wie beispielsweise in der Synthese der symmetrischen Chromophore **61** und **63**. Auch solche symmetrischen Chromophore zeigen durchaus interessante photophysikalische Eigenschaften.^[75-76]



Schema 1-9: Glaser-Kupplung von **60** zum Chromophor **61**. Reaktionsbedingungen: 1.) CuCl, Pyridin, O_2 , 25 °C, 24 h, 88 %.^[75]



Schema 1-10: Glaser-Kupplung von **62** zur Synthese des Chromophors **63**. Reaktionsbedingungen: 1.) CuCl, Pyridin, O₂, 28-59 %; 2.) CF₃SO₃Me, CH₂Cl₂, 40-74 %.^[76]

Zwei komplexere Chromophore, welche in einer unsymmetrischen Glaser-Reaktion aufgebaut wurden, sind das Porphyrindimer **64**^[77] und die Fulleren-substituierten Acetylene **65**.^[78]



Abb. 1-8: Das Porphyrindimer $64^{[77]}$ und die Fulleren-substituierten Acetylene $65^{[78]}$ als Acetylen-verbrückte Chromophore.

Auch σ -Alkinylmetallkomplexe wie beispielsweise die σ -Alkinylplatinkomplexe **66** sind für die materialwissenschaftliche Forschung durchaus interessante Moleküle.^[79]



Abb. 1-9: Die σ -Alkinylplatinkomplexe **66** als Beispiele für σ -Alkinylmetallkomplexe.^[79]

Neben linearen Acetylenen gewinnen auch die entsprechenden kreuzkonjugierten Chromophore zunehmend an Bedeutung. Hierbei soll das Augenmerk besonders auf Derivate des Tetraethinylethens **67** gerichtet werden. Synthesen und photophysikalische Eigenschaften solcher Tetraethinylethylenderivate **68** wurden bisher schwerpunktmäßig von den Arbeitsgruppen *Diederich* und *Tykwinski* durchgeführt. Solche Verbindungen verfügen über drei mögliche Konjugationswege, die lineare *cis*- beziehungsweise *trans*-Konjugation, die geminale Kreuzkonjugation, sowie Kombinationen aus den Konjugationswegen, was zu zweidimensionalen Konjugationen führt (Abb. 1-10).^[80]



Abb. 1-10: Tetraethinylethylen **67** sowie Donor-Akzeptor-substituierte Derivate mit drei möglichen Konjugationswegen: a) *trans*- und b) *cis*-lineare Konjugation; c) geminale Kreuzkonjugation.

Die Synthese solcher Derivate kann ausgehend von den Bisalkinylketonen **69** erfolgen.^[80-82] In einer Wittig-Reaktion erhält man die Dibromolefine **70**, welche durch ein- oder zweifache Sonogashira-Reaktion zu den Verbindungen **71** beziehungsweise **73** umgesetzt werden können. **71** kann in einer weiteren Sonogashira-Reaktion in den Chromophor **72** überführt werden, während die Silylschutzgruppen von **73** entfernt werden können und die entstehenden



terminalen Acetyleneinheiten weiteren Kreuzkupplungen mit Arylhalogeniden unterzogen werden.

Schema 1-11: Aufbau von konjugierten Derivaten des Tetraethinylethylen (TEE). R^1 , $R^2 = TMS$, TIPS; R^3 , $R^4 = NO_2$, NMe₂, NH₂, N(C₁₂H₂₅)₂. Reaktionsbedingungen: 1.) CBr₄, PPh₃; 2.) und 3.) *p*-Ethinylaromat (1.0 Äquiv.), PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, Et₃N, 25 °C; 4.) *p*-Ethinylaromat (2.0 Äquiv.), PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, Et₃N, 25 °C; 5.) K₂CO₃, THF, MeOH, 25 °C; 6.) TBAF, THF, 25 °C; 7.) *p*-Aryliodid (2.0 Äquiv.), PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, Et₃N, 25 °C.^[80-82]

Eine weitere Möglichkeit ist die Synthese ausgehend vom Trien **75**. Nach Corey-Fuchs-Reaktion erhält man das Tetraethinylethylen **76**, welches wie bereits oben gezeigt mittels Sonogashira-Reaktion weiter funktionalisiert werden kann (Schema 1-12).



Schema 1-12: Aufbau von konjugierten Derivaten des Tetraethinylethylen (TEE). R^1 , $R^2 = NO_2$, NMe₂, NH₂, N(C₁₂H₂₅)₂. Reaktionsbedingungen: 1.) LDA (6.0 Äquiv.), THF, -78 °C, dann ges. NH₄Cl-Lösung; 2.) und 5.) Aryliodid (2.0 Äquiv.), PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, Et₃N, 25 °C; 3.) TBAF, THF, 25 °C; 4.) K₂CO₃, MeOH, THF, 25 °C.

Zugänge zu solchen Tetraethinylethylenen ermöglichen Die eine weitreichende Funktionalisierung der einzelnen Chromophore. Einige Beispiele sind in Abbildung 1-11 gezeigt. Die Verbindungen 79 und 80 verfügen über je eine Donor- und Akzeptoreinheit, welche über Kreuzkonjugation (79) oder lineare Konjugation (80) miteinander in Wechselwirkung stehen. Die Verbindungen 81 und 82 hingegen besitzen je zwei Donor- und Akzeptoreinheiten, was zu zweidimensionalen linearen- und Kreuzkonjugationen im Chromophor führt. Desweiteren sind in einer theoretischen Abhandlung der Einfluss verschiedener Donorund Akzeptorgruppen an den Acetylenbindungen der Tetraethinylethylene auf die π -Konjugation des Chromophors untersucht worden, darunter auch Aminogruppen als Donorsubstituenten (83).^[83]



Abb. 1-11: Verschieden funktionalisierte Tetraethinylethylenderivate **79** – **83**.

Komplexere Acetylengerüste, welche ausgehend von Tetraethinylethylen erhalten worden sind, sind beispielsweise die Ringsysteme **85** und **86**.^[82, 84, 85] Diese können ausgehend von **84** in einer oxidativen Glaser-Kupplung synthetisiert werden und fallen dabei als Gemisch an.



Schema 1-13: Glaser-Kupplung des Tetraethinylethylens 84 zu den cyclischen Produkten 85 und 86.^[84]

Weitere Entwicklungen auf dem Gebiet der Tetraethinylethylenderivate sind der Aufbau von linear- und kreuzkonjugierten Polymeren sowie die Synthese von Derivaten des Tetracyanoethylens. Bei der Synthese linearer Polymere wird sich wieder der Glaser-Kupplung bedient.^[82, 86] Kreuzkonjugierte Verbindungen sind durch Sequenzen aus Sonogashira-Reaktionen und Glaser-Kupplungen zugänglich.^[87, 88] Die Synthese der Cyanoethylenderivate geht entweder von den entsprechenden Ketonen **69** aus, welche in einer Knoevenagel-Kondensation mit Malodinitril zum Dicyanoethinylderivat **87** reagieren, oder durch Sonogashira-Funktionalisierung von *trans*-1,2-Dibromfumarsäuredinitril **88** (Schema 1-14).^[89, 90] Die entstehenden Dicyanoethinylderivate können durch Sequenzen aus Entschützungen und Kreuzkupplungsreaktionen analog zu den Tetraethinylderivaten weiter funktionalisiert werden.



Schema 1-14: Synthese der Dicyanoethinylderivate **87** und **89**. R^1 , $R^2 = TMS$, TIPS. Reaktionsbedingungen: 1.) $CH_2(CN)_2$, Al_2O_3 (Akt. II-III), CH_2Cl_2 ; 2.) Acetylenkomponente, $PdCl_2(PPh_3)_2$, CuI, *i*-Pr₂NH, THF, 25 °C.

Neben anderen Entwicklungen bei der Synthese organischer Chromophore mit Acetyleneinheiten wie Oligomere mit Phenylacetylenbrücken,^[91] an Pyrazinreste gebundene Acetyleneinheiten^[92] oder auch 1,2-Divinyldiethinylethylenen^[93] gibt es auch mehrere Versuche, Silicium- oder Germaniumbrücken in die Acetylennetzwerke einzubringen. Die Schwerpunkte liegen hier in der Synthese von π -Brücken mit Acetylen- und Siloleinheiten^[94-96] sowie in der Herstellung von Alkinnetzwerken mit Silicium- oder Germaniumbrücken.^{[97,} 98]

Die Synthese von Chromophoren mit komplexen Acetyleneinheiten stellt somit ein vielfach untersuchtes Gebiet der organischen Chemie dar, welches auch künftig neue Herausforderungen an den synthetisch arbeitenden Chemiker stellen wird.

1.4 Trivalentes Bor als Akzeptorfunktionalität in Chromophoren

In den bisher vorgestellten Chromophoren fungierten als Akzeptoren hauptsächlich die Nitrooder Cyanogruppe sowie Carbonylgruppen. Ein besonders interessanter π -Elektronenakzeptor ist dreifach koordiniertes Bor, welches aufgrund eines leeren p_z-Orbitals eine Elektronenlücke aufweist.^[99, 100] Im Vergleich mit den anderen Akzeptoren ist das trivalente Bor jedoch nicht generell elektronenziehend, sondern weist auch die Eigenschaften eines σ -Donors auf. Die Konjugation mit organischen π -Systemen wird durch das leere p_z-Orbital erreicht. Die kinetische Stabilität der Verbindungen gegenüber Luft und Feuchtigkeit kann durch sterisch aufwendige Substituenten wie beispielsweise die Mesitylgruppe erzielt werden, welche das freie Elektronenpaar vor dem Angriff externer Nucleophile schützen. Dabei hat sich gezeigt, das zwei Mesitylgruppen am Boratom ausreichend sind, um das p_z -Orbital vor dem Angriff externer Nucleophile zu bewahren (Abbildung 1-12). Diese Dimesitylborylgruppe stellt einen π -Elektronenakzeptor mit einer Stärke vergleichbar zur Cyanogruppe dar.^[101]



Abb. 1-12: Sterische Abschirmung des leeren p_z -Orbitals in Dimesitylboryl-Substituenten. Für Donor-Akzeptor-Chromophore mit Dimesitylborylgruppen kann eine zwitterionische Form des Moleküls formuliert werden.

Die Synthese von π -konjugierten Systemen mit Bor als Akzeptorgruppe hat ein zunehmendes Interesse für Anwendungen in der optischen Elektronik und der nichtlinearen Optik erfahren.^[99] Dabei lag das Augenmerk neben der Synthese von Donor-Akzeptor-Chromophoren in der Einführung von drei identischen π -Elektronensystemen wie beispielsweise in den Verbindungen **92** und **96**.^[102, 103] Das Boran **92** kann hierbei durch Lithiierung von 9-Bromanthracen **91** und Umsetzung mit Bortrifluorid-Etherat erhalten werden. **91** wiederum ist durch Lithiierung von 9,10-Dibromanthracen **90** und anschließender Reaktion mit Dimesitylborfluorid zugänglich.



Schema 1-15: Synthese des Tri-9-anthrylborans **92**. Reaktionsbedingungen: 1.) *n*-BuLi, Et₂O; 2.) Mes₂BF; 3.) *n*-BuLi, Et₂O; 4.) BF₃·OEt₂, 49 %.^[102]

Seite 23

Die Synthese des Borans **96** gelingt ausgehend vom Dibrombenzol **93**. Lithiierung und anschließende Reaktion mit Bortrifluoridetherat ergibt das Boran **94**. **94** wird zunächst einem Brom-Iod Austausch unterzogen und kann dann in einer Sequenz aus Sonogashira-Reaktionen und Desilvlierungen zu den unterschiedlich substituierten Boranen **96** umgesetzt werden.



Schema 1-16: Synthese der Borane **96**. R = H (62 %), NMe₂ (67 %), OMe (52 %), CN (67 %). Reaktionsbedingungen: 1.) *n*-BuLi, Et₂O, -78°C, dann BF₃·OEt₂, -78 °C auf 25 °C; 2.) *t*-BuLi, THF, -78 °C auf 25 °C, dann I₂, 25 °C; 3.) TMSA, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, Et₂NH, 25 °C; 4.) KOH, MeOH/THF, 25 °C; 5.) ArX, PdCl₂(PPh₃)₂, CuI, Piperidin (25 °C) oder Et₂NH (Rückfluss).^[103]

Solche π -Elektronensysteme mit Bor sind aufgrund ihrer Absorptionsund Emissionseigenschaften vielversprechende Verbindungen für nichtlinear optische Materialien und organoelektronische Bausteine wie organische Leuchtdioden (OLED). Auch über Anwendungen solcher dreifach koordinierter Organoborverbindungen als Fluoreszenzsensoren für Fluoridionen wurde vielfach berichtet.^[104-106] Als Beispiele seien hier die Chromophore **99** und **101** präsentiert. Beide Verbindungen sind über palladiumkatalysierte Negishi-Kupplungen von Diiodnaphthalin **97** mit den entsprechenden Zinkbiphenylen **98** und **100** zugänglich (Schema 1-17).^[106]



Schema 1-17: Synthese der Fluorid-Fluoreszenzsensoren 99 und 101.^[106]

Die Verbindungen zeigen ein unterschiedliches Fluoreszenzverhalten in Gegenwart von Fluoridionen. Während die Fluoreszenz von 99 mit zunehmender Fluoridionenkonzentration abnimmt, nimmt die Fluoreszenz von 101 mit steigender Konzentration an Fluoridionen zu und erfährt eine hypsochrome Verschiebung der Fluoreszenzbande. Die Fluoridionen können an das freie p_z-Orbital des Bors koordiniert werden. Hierdurch kommt im Chromophor 99 der intramolekulare Charge-Transfer zum Erliegen, was mit einer Abnahme der Fluoreszenzintensität einhergeht. In Verbindung **101** hingegen sind zwei mögliche Vorgänge für die Fluoreszenz denkbar, die Charge-Transfer-Emission vom Amindonor zum Borvlakzeptor sowie die $\pi^* \rightarrow \pi$ -Emission welche an der 1-Napthylphenylaminogruppe lokalisiert ist. Durch Zugabe der Fluoridionen wird bei Verbindung 101 lediglich die Emission aus dem Charge-Transfer unterdrückt, während die $\pi^* \rightarrow \pi$ -Emission gleichzeitig aktiviert wird. Dies zeigt im Besonderen den Nutzen von Chromophor 101 als Fluoreszenzindikator für Fluoridionen.

Selbstverständlich sind Verbindungen mit Borylakzeptoren auch von Bedeutung in nichtlinear optisch aktiven Materialien. Dabei stehen die Borylgruppen wieder in Konjugation mit Donorgruppen über eine π -Brücke. Beispiele hierfür sind das Stilbenderivat **102**,^[107] das Acetylen **103**,^[108] die Heterocyclen **104** und **106**^[109, 110] sowie das Ethylen **105**.^[108]



Abb. 1-13: Donor-Akzeptor substituierte Chromophore **102** bis **106** mit Dimesitylborylgruppen als Akzeptorfunktion.^[105-108]

Die Synthesen dieser Chromophore gelingen mit analogen Methoden wie schon bei den Synthesen in den Abschnitten 1.2 und 1.3 gezeigt wurde. Solche Verbindungen mit Borylgruppen finden nach wie vor Beachtung in der organischen Synthesechemie und den Materialwissenschaften. Dies zeigt sich auch an der Fülle aktueller Veröffentlichungen, welche über Synthese und Anwendungen von Organoborverbindungen in der Optoelektronik referieren. Einige Beispiele interessanter Chromophore wie die verschieden substituierten Boradiazaindazene **107**,^[111-117] Borole **108**,^[118, 119] Organoborchinolate **109**,^[120] Azaborine **110**^[121] sowie die borylsubstituierten Azobenzole **111**^[122] sind in Abb.1-14 dargestellt.



Abb. 1-14: Beispiele von Organoborylchromophoren, welche sich durch interessante photophysikalische Eigenschaften auszeichnen.^[111-122]

Das Interesse an solchen Verbindungen für nichtlinear optische und optoelektronische Anwendungen zeigt, dass die Herstellung solcher Chromophore sowie die Bestimmung ihrer photophysikalischen und elektrochemischen Eigenschaften auch weiterhin eine große Herausforderung darstellt.

2. Aufgabenstellung

Eine Vielzahl der in der Literatur bekannten nichtlinear optischen Chromophore sind Verbindungen, welche aus einem konjugierten *π*-System mit Donorund Akzeptorendgruppen bestehen. Das konjugierte π -System besteht hierbei aus Aromaten, Heteroaromaten, Olefinen und Acetylenen. Die vielfach als Donorfunktionalität eingeführte Aminogruppe ist in solchen Chromophoren fast ausschließlich an aromatische Systeme gebunden wie beispielsweise in den Verbindungen 40 und 42. Über Donor-Akzeptorsubstituierte Acetylene mit direkt gebundenem Stickstoff wie zum Beispiel 43 und 44 existieren jedoch nur eine Vielzahl theoretischer Abhandlungen.



Abb. 2-1: Acetylenverbrückte Chromophore mit endständigen Aminogruppen.

Im Gegensatz zu Acetylenaminen sind Acetylenamide (Alkinylamide oder Inamide) mit einer elektronenziehenden Funktionalität am Stickstoff meist stabile Verbindungen.^[123] Diverse Synthesen und vielfache Reaktionsmöglichkeiten von 1-Alkinylamiden sind bereits eingehend untersucht worden. Jedoch gibt es noch keine Berichte über Möglichkeiten der Funktionalisierung mit 1-Bromacetylenen durch Kreuzkupplungsreaktionen. Daher besteht zunächst ein Interesse daran, terminale 1-Alkinylamide durch Verlängerung der Alkinkette weiter zu funktionalisieren. Das erste Ziel dieser Arbeit ist somit die Synthese verschieden funktionalisierter 1-Diinylamide (Schema 2-1).

$$\begin{array}{c} R^{1} \\ N \longrightarrow R^{2} \\ EZG \end{array} \xrightarrow{R^{2}} R^{2} \\ EZG \end{array} \xrightarrow{R^{1}} H + Br \longrightarrow R^{2} \\ EZG \end{array}$$

Schema 2-1: Geplante Synthese funktionalisierter 1-Diinylamide.
Um die Dipolmomente solcher 1-Diinylamide genauer zu untersuchen und möglichst hohe Dipolmomentsänderungen bei der Elektronenanregung zu erzielen, sollen die Acetylene so aufgebaut werden, dass die Gruppe R² dann eine Akzeptorfunktionalität trägt. Desweiteren soll die Acetylenbrücke von einer Acetyleneinheit auf bis zu vier Acetyleneinheiten verlängert werden. Dies kann mittels Kreuzkupplung verschiedener 1-Bromacetylene mit verschiedenen elektronenarmen Aminen, Inamiden und Diinylamiden bewerkstelligt werden. (Schema 2-2).



Schema 2-2: Geplante Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Oligoinamide.

Als Akzeptoren A kommen hierbei die gängigen Akzeptorfunktionen NO_2 und CN in Frage. Aber auch die Dimesitylborylgruppe soll in die Verbindungen als Akzeptor eingebracht werden.

Mit den Donor-Akzeptor-funktionalisierten Acetylenen in Händen können dann deren photophysikalische und elektronische Eigenschaften eingehend untersucht werden. Zur Bestimmung der photophysikalischen Eigenschaften können die Absorptions- und Emissionsspektren untersucht werden. Die Bestimmung des elektrischen Dipolmomentes im Grundzustand und nach Anregung in den Franck-Condon-angeregten Zustand soll mittels einer speziellen Apparatur, der elektrooptischen Absorptionsmessung, erfolgen.

Als weitere Zielsetzung sollen die Diinylamide in einer neuen Indolsynthese zur Anwendung gebracht werden. Hier soll versucht werden, den Ringschluss des Diinylamids und die Einführung eines Nucleophils in 2-Position am Indol in einem Schritt zu realisieren.



Schema 2-3: Geplante Synthese von 3-Alkinylindolen.

Indole sind Bestandteil in einer Vielzahl von Naturstoffen. Ein Beispiel sind hierbei die Indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazolglycoside. Hier ist das Ziel mittels einer in unserer Arbeitsgruppe entwickelten rhodiumkatalysierten Indolocarbazolsynthese die Totalsynthese des fluorierten Indolocarbazolglycosids **112** durchzuführen.



Abb. 2-2: Indolocarbazolglycosid **112**.

3. Eigene Ergebnisse

3.1 Cadiot-Chodkiewicz-Reaktionen von 1-Alkinylamiden

3.1.1 1-Alkinylamide in der organischen Synthese

Im letzten Jahrzehnt haben funktionalisierte 1-Alkinylamide (Inamide) eine beeindruckende Entwicklung zu wichtigen Synthesebausteinen in der synthetischen organischen Chemie und der Naturstoffsynthese erfahren.^[123-125] Im Gegensatz zu den 1-Alkinylaminen^[124, 126-129] zeichnen sich die Inamide durch eine erhöhte Stabilität aus. Dies ist auf die elektronenziehende Gruppe am Stickstoffatom zurückzuführen. Die elektronenziehende Gruppe erfüllt hierbei eine doppelte Funktion. Zum einen kann sie als Schutzgruppe eine primäre oder sekundäre Aminfunktion maskieren, zum anderen kann durch Variation der Gruppierung die Elektronendichte und damit die Reaktivität der benachbarten Dreifachbindung variiert werden.^[130]



Abb. 3-1: 1-Alkinylamine **113** und 1-Alkinylamide **114**. R = Alkyl- und Arylgruppen, EZG = TolSO₂, PhCO, CF₃CO, CF₃SO₂, ..., $R^1 = H$, SiMe₃, Alkyl- und Arylgruppen.^[123-129]

Zur Synthese von Inamiden 114 haben sich drei Zugänge maßgeblich bewährt:

- 1.) N-Alkylierung von Aminen mit Alkinyliodoniumsalzen
- 2.) Kupfer-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von 1-Halogen-1-alkinen mit Amiden
- 3.) Eliminierungsreaktionen des Corey-Fuchs-Typs

Zu 1.) Alkinyliodoniumsalze können als elektrophile Acetyleneinheiten bei einer Vielzahl von Reaktionen mit Nukleophilen, darunter auch Stickstoffnukleophilen, eingesetzt werden.^[131-133] Dies fand bereits Anwendung bei der Synthese von 1-Alkinylaminen **113**.^[134, 135] Die Arbeitsgruppe *Witulski* konnte diese Methode auf die Reaktion von Alkinyliodoniumsalzen **116** mit deprotonierten Amiden **115** zur Synthese von Inamiden **114** erfolgreich übertragen (Schema 3-1).^[130, 136-138] Nach Deprotonierung der Amide **115** mit *n*-BuLi beziehungsweise LiHMDS oder KHMDS und anschließender Zugabe des entsprechenden Iodoniumsalzes **116**

bei 25 °C können die Inamide **118** erhalten werden. Die Reaktion verläuft hierbei über eine Alkylidencarbenzwischenstufe **117**, welche nach einer 1,2-Verschiebung die Inamide **118** ergibt.



Schema 3-1: Synthese von Inamiden **118** durch *N*-Alkinylierung mit Alkinyliodoniumsalzen.^[130, 135] EZG = Ts, Tf, $4-O_2NC_6H_4SO_2$, Bz, C(O)CF₃; R¹ = Bu, Bn, Boc, Ar; R² = H, SiMe₃, Ph. Reaktionsbedingungen: 1.) *n*-BuLi oder LiHMDS oder KHMDS (1.1-1.2 Äquiv.), Toluol, 0 °C; 2.) **115** (1.2-1.4 Äquiv.), 0 °C bis 25 °C.

Die Reaktion ermöglicht zwar einen effizienten Zugang zu 1-Alkinylamiden **118**, unterliegt jedoch auch Einschränkungen bezüglich des Acetylensubstituenten R². So ist R² stets ein Arylrest, ein Trimethylsilylrest oder ein Wasserstoffatom. Es können keine Substituenten R² eingeführt werden, welche mit der Carbenzwischenstufe **117** reagieren, wie zum Beispiel Alkylsubstituenten, die zur Carbeninsertion neigen.^[130]

Zu 2.) Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Inamiden sind kupfervermittelte Kreuzkupplungsreaktionen. In Analogie zur Buchwald-Hartwig-Arylaminierung^[45] kann eine kupfer-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von 1-Halogen-1-alkinen mit Amiden durchgeführt werden. Unterschieden wird bei dieser Kreuzkupplungsreaktion zwischen stöchiometrischem^[139, 140] und katalytischem^[141-144] Einsatz des Kupfersalzes. Die Reaktion unter stöchimetrischem Einsatz des Kupfer(I)-salzes verläuft bei Raumtemperatur und findet *N*-Alkinylierung Carbamaten, Anwendung bei der von Sulfonamiden und Harnstoffderivaten.^[139] Die Umsetzung des Amids **119** zum Kupferderivat **120** muss hierbei vor der Zugabe des Bromalkins 121 erfolgen, um die oxidative Dimerisierung des Bromacetylens 121 zu unterdrücken. Die Kupferspezies 120 reagiert dann in einer oxidativen Addition mit dem Bromalkin 121 und ergibt nach reduktiver Eliminierung des Kupferhalogenids das Inamid 122 (Schema 3-2).



Schema 3-2: Synthese von Inamiden **122** durch Aminierung von 1-Bromalkinen **121**.^[139, 140] $R^1 = Bn$, $(CH_2)_2Ph$, Cy; $R^2 = Me$, *t*-Bu; $R^3 = (CH_2)_5Me$, Ph, SiMe₃, CMe=CH₂, TIPS, (CH₂)OTBDMS, C=CSiMe₃. Reaktionsbedingungen: 1.) KHMDS (1.0 Äquiv.), CuI (1.0 Äquiv.), Pyridin, 25 °C, 2 Stunden; 2.) **121** (2.0 Äquiv.), 25 °C, 20 Stunden; 40-82 %.

Die kupferkatalysierte Variante der Aminierung von Bromalkinen wurde zunächst mit Kupfer(I)-cyanid Katalysator, *N*,*N*-Dimethylethylendiamin als als Ligand und Kaliumphosphat als Base in guten Ausbeuten mit Oxazolidin-2-onen und Lactamen durchgeführt.^[141] Im Gegensatz zum stöchiometrischen Einsatz des Kupfersalzes gelang die N-Alkinylierung von Harnstoffderivaten und Carbamaten mit katalytischen Mengen der Kupfersalzes nur in mäßigen bis schlechten Ausbeuten (10-42 %). Dies konnte später durch den Einsatz von CuI optimiert werden, wodurch die Anwendungsbreite des Protokolls auf Sulfonamide erweitert werden konnte.^[142] Die Arbeitsgruppe Hsung konnte das Katalyseprotokoll schließlich so weiterentwickeln, dass eine Vielzahl von Oxazolidin-2-onen, Lactamen, Sulfonamiden und Harnstoffderivaten in guten Ausbeuten N-alkinyliert werden konnten (Schema 3-3).^[143]



Schema 3-3: Synthese von Inamiden **125** durch kupferkatalysierte Aminierung von 1-Bromalkinen **124**.^[143] R¹ = Ph, Bn, (-)- α -phenethyl, CH₂CH=CH₂, (CH₂)₂OTBDMS; R² = (CH₂)₅Me, Ph, 2-MeOC₆H₄, (CH₂)₄OTBDMS, CH₂OTBDPS, TIPS; R³ = Me, Ph, 4-Tol, 4-MeOC₆H₄, 4-O₂NC₆H₄. Reaktionsbedingungen: 1.) 5-10 Mol-% CuSO₄·5H₂O, 10-20 Mol-% 1,10-Phenanthrolin, K₃PO₄ (2.0 Äquiv.), Toluol, 60-65 °C, 18-36 h; 69-98 %.

Dieses Protokoll ließ sich auch für intramolekulare Aminierungsreaktionen heranziehen, so dass ein Zugang zum makrocyclischen Inamid **126** realisiert werden konnte.^[144]



Abb. 3-2: Makrocyclisches Inamid **126**. Die Synthese konnte durch kupferkatalysierte intramolekulare Aminierung des entsprechenden Bromalkins in einer Ausbeute von 42 % realisiert werden.^[144]

Zu 3.) Formamide können über eine Wittig-Reaktion in die Dichlorvinylamide **128** überführt werden. Diese ergeben nach einer Corey-Fuchs-Reaktion^[145] die terminalen Inamide **129** in guten Ausbeuten.^[146-148]



Schema 3-4: Synthese der Inamide **129** durch Corey-Fuchs-Reaktion.^[146-148] R = *i*-Pr, Bu, CH₂CH=CH₂, CH₂CMe=CH₂, Ph, Bn. Reaktionsbedingungen: 1.) Ph₃P (3.0 Äquiv.), CCl₄ (10.0 Äquiv.), THF, 60 °C, 81-99 %; 2.) *n*-BuLi (2.2 Äquiv.), THF, -78 \rightarrow -30 °C, 80-97 %.

Alternativ liefert eine basenvermittelte Eliminierung von Halogenwasserstoff aus β -Halogenenamiden 132 verschieden funktionalisierte Inamide 133.^[149] Diese β -Halogenenamide 132 können durch eine Suzuki-Kreuzkupplung der β , β -Dihalogenenamide 130 synthetisiert werden.



Schema 3-5: Synthese der Inamide **133**.^[149] EZG = Ts; R = Bn, $(CH_2)_2CH=CH_2$, 4-MeOC₆H₄; R¹ = Ph, 2-MeOC₆H₄, 4-FC₆H₄. Reaktionsbedingungen: 1.) **131** (1.6 Äquiv.), Pd(PPh₃)₄ (5 Mol-%), THF/MeOH/H₂O (4:1:1) oder 1M NaOH (3.0 Äquiv.), THF, Rückfluss, 65-98 %; 2.) 50 % wässrige NaOH, Bu₄NHSO₄ (10-20 Mol-%), Toluol, 25 °C oder 50 °C, 54-89 %.

Die hohe Bedeutung der Inamide als Synthesebausteine zeigt sich in den vielfältigen Acetylene Anwendungen. Als terminale können Inamide typische übergangsmetallkatalysierte Reaktionen von Acetylenen wie Sonogashira-Reaktionen,^[150] 152-154] sowie einfache Alkylierungsreaktionen^[141, 155] eingehen. Die C-C-Dreifachbindung kann auch Additionsreaktionen eingehen. So sind für Inamide verschiedene Hydro- und Stannylierungsreaktionen,^[156-160] Carbometallierungen bekannt, darunter Hydroborierungen^[161, 162] und Carbocuprierungen.^[163] Weitere Additionsmöglichkeiten sind die Hydrohalogenierung^[164] oder Hydroarylierung.^[165] Als Acetylenderivate sind Inamide auch geeignete Substrate in verschiedenen Cycloadditionsreaktionen. So sind [2+2]und Aldehyden,^[166] Ketenen^[167] Cycloadditionen zwischen Inamiden und auch Alkenen^[168, 169] durchgeführt rutheniumkatalysiert mit bicyclischen worden. In kupferkatalysierten [3+2]-Cycloadditionen mit Aziden reagieren die Inamide zu verschiedenen 1-substituierten 4-Amino-1.2.3-triazolen.^[170] Auch über interund intramolekulare [4+2]-Cycloadditionen mit 1-Alkinylamiden als Monoinkomponente ist berichtet worden.^[140, 155, 171]

Carbazole sind auch über gekreuzte Alkincyclotrimerisierungen mit Inamiden herstellbar. Dies fand bereits Anwendung in der Naturstoffsynthese von Hyellazol **137** (Schema 3-6).^[138] Weiterhin wurden gekreuzte [2+2+2]-Cycloadditionen mit Inamiden auch zur Synthese verschieden substituierter Indoline angewandt.^[172, 173]



Schema 3-6: Synthese von Hyellazol **137** durch rhodiumkatalysierte gekreuzte Alkincyclotrimerisierung. Reaktionsbedingungen: 1.) **135** (10.0 Äquiv.), [RhCl(PPh₃)₃] (10 Mol-%), Toluol, 25 °C, 89 %; 2.) TBAF, THF, Rückfluss, 98 %.^[138]

In übergangsmetallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen sind Inamide zur Synthese von 2,3-substituierten Indol-2-aminen **140** oder zur Synthese von 3-Methylenisoindolinonen **143** eingesetzt worden.^[174-177]



Schema 3-7: a) Palladiumkatalysierte Heteroanellierung zur Synthese der 2-Aminoindole **140**. X =Br, I; Reaktionsbedingungen: 1.) **139** (2.0-10.0 Äquiv.), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (5 Mol-%), K_2CO_3 (2.0 Äquiv.), THF, 80 °C, 66-98 %.^[174] b) Heck-Suzuki-Miyaura-Dominoreaktion zur Synthese von 3-(Arylmethylen)isoindolin-2-onen **143**. X = Br, I; Reaktionsbedingungen: 2.) **142**, $Pd(OAc)_2$ (5 Mol-%), Ph_3P (10 Mol-%), NaOH, THF, H_2O , 51-70 %.^[175-177]

Die Heck-Suzuki-Miyaura-Dominoreaktion (Schema 3-7b) ist bei der Totalsynthese des Isoindolobenzazepinalkaloids Lennoxamin als Schlüsselschritt angewandt worden.^[176, 177]

In verschiedenen Ringschluss-Alken-Alkin-Metathesereaktionen mit Inamiden war es möglich, diverse heterocyclische Systeme aufzubauen.^[178-180] Ein neueres Beispiel beinhaltet die Hetero-en-in-Metathesereaktion zwischen einer Inamidfunktion und einer Carbonylgruppe.^[181] Darüber hinaus sind auch einige spezielle Cyclisierungen mit Inamiden in der Literatur beschrieben, darunter Cyclisierungen welche durch Übergangsmetalle oder Brönstedt-Säuren katalysiert oder thermisch geführt werden.^[182-186]

Unter den bekannten Kupplungsreaktionen von terminalen Inamiden fehlt jedoch eine entscheidende Reaktion, die Funktionalisierung von terminalen Alkineinheiten mit einer 1-Halogenalkineinheit, welche als Heterokupplung von Inamiden aufzufassen ist. Daher soll im folgenden Abschnitt eine Übersicht über Heterokupplungsreaktionen von terminalen Alkinen gegeben werden, um diese schließlich auf terminale 1-Alkinylamide zu übertragen.

3.1.2 Acetylenkupplungsreaktionen

Die klassischen Methoden zum Aufbau von Diinen sind die Glaser-Kupplung sowie die Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung.^[187-192] Während es sich bei der Glaser-Reaktion und deren verschiedenen Varianten im eigentlichen Sinne um den Aufbau symmetrischer Diine

handelt, stellt die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion ein wirkungsvolles Konzept zur Synthese unsymmetrischer Diine dar. Bei der Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion werden terminale Acetylene **144** mit 1-Bromalkinen **145** in Gegenwart eines Amins und katalytischer Mengen an Kupfer(I)-Salz zu einem unsymmetrisch substituierten Diin **146** umgesetzt.



Schema 3-8: Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplungsreaktion zwischen terminalen Alkinen 144 und 1-Bromalkinen 145. Reaktionsbedingungen: 1.) CuCl, NH₂OH·HCl, EtNH₂, MeOH, N₂; 2.) 145, MeOH.

Zum mechanistischen Verlauf der Reaktion sind nur wenige Untersuchungen bekannt. Es existieren lediglich einzelne kinetische Studien zum Reaktionsverlauf unter Verwendung der weniger reaktiven 1-Chloralkine.^[190] Es wird angenommen, dass die Kupplung über ein Kupferacetylid **148** verläuft, welches sich durch Deprotonierung des π -Komplexes **147** bilden kann. Nach oxidativer Addition an das Halogenalkin **145** bildet sich die Kupfer(III)-Spezies **149** als Intermediat. Nach reduktiver Eliminierung bildet sich das Diin **146** und das freigesetzte Cu⁺ kann erneut in den Katalysecyclus eintreten.



Schema 3-9: Vermuteter Katalysecyclus der Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung.^[190]

Die Gegenwart der ungewöhnlichen Kupfer(III)-Spezies in der Reaktion konnte noch nicht nachgewiesen werden. Dennoch existieren Berichte über die Synthese von Kupfer(III)-Komplexen in der Literatur.^[193] Die Reaktion selbst muss unter Ausschluss von Sauerstoff geführt werden, um eine Oxidation der Kupfer(I)-Spezies zu Kupfer(II) auszuschließen. In substöchiometrischen Mengen wird Hydroxylamin-Hydrochlorid zugesetzt, um eventuell vorhandenes Kupfer(II) zu Kupfer(I) zu reduzieren. Weitere Untersuchungen zum mechanistischen Verlauf der Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion sind Gegenstand der aktuellen Forschung.^[194]

Neben der Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion gibt es mittlerweile auch verwandte und weiterentwickelte Methoden der Kreuzkupplung^[187] wie die palladiumkatalysierte Variante der Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion,^[195] die Kreuzkupplung von Alkinyl(phenyl)iodoniumtosylaten mit Kupferalkinylen^[196] und die unsymmetrische Kupplung von Alkinylsilanen mit Chloralkinen.^[197]

Trotz der Vielzahl an neuen Methoden zur Heterokupplung von Acetylenen findet die klassische Variante nach Cadiot und Chodkiewicz immer noch am häufigsten Anwendung in der Synthese unsymmetrisch substituierter Diine. Die Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung soll daher auf die Reaktion von 1-Bromalkinen mit 1-Alkinylamiden angewandt werden.

3.1.3 Synthese der 1-Bromalkine

Um Kreuzkupplungsreaktionen mit 1-Bromalkinen durchzuführen, mussten diese zunächst synthetisiert werden. Zur Synthese von 1-Bromalkinen stehen verschiedene literaturbekannte Methoden zur Verfügung.^[198-201] Eine der bewährtesten Methoden ist die direkte Einführung von Brom durch die Hypohalogenit-Methode nach *Straus* (Schema 3-10, Methode A).^[202]



Schema 3-10: Synthese von 1-Bromalkinen **145** durch Umsetzung terminaler Alkine **150** mit Natriumhypobromitlösung (Methode A).^[202]

Das stark alkalische Medium sowie die wässrigen Bedingungen machen diese Methode jedoch unpraktikabel für basenlabile beziehungsweise hydrophobe Verbindungen. Hier kommt sehr häufig die silberkatalysierte Umsetzung von terminalen Acetylenen mit *N*-

Bromsuccinimid zum Einsatz, welche unter sehr milden Bedingungen in Aceton durchgeführt werden kann (Schema 3-11, Methode B).^[203]

$$H - = -R \xrightarrow{kat. AgNO_3, NBS} Br - = -R$$

$$Aceton, 25 °C, 1 h$$

$$150 145$$

Schema 3-11: Synthese von 1-Bromalkinen **145** durch silberkatalysierte Umsetzung terminaler Alkine **150** mit NBS (Methode B).^[203]

Eine Weiterentwicklung dieser Methode erlaubt auch den Einsatz von Trimethylsilylacetylenen, welche direkt zu den entsprechenden 1-Bromacetylenen umgesetzt werden können (Schema 3-12).^[204]

$$Me_{3}Si \longrightarrow R \xrightarrow{kat. AgNO_{3}, NBS oder NIS} Br \longrightarrow Br \longrightarrow R$$

$$151 \qquad Aceton, 25 °C, 3 h$$

$$145$$

Schema 3-12: Synthese von 1-Bromalkinen **145** durch silberkatalysierte Umsetzung der Trimethylsilylacetylene **151** mit NBS oder NIS.^[204]

Die beschriebenen Methoden sind bei der Synthese der benötigten Bromalkine angewendet worden. Die Bromalkine **145a** und **145b**, der Alkohol **145c** sowie der Brompropiolsäureester **145d** sind über Literaturvorschriften zugänglich (Tabelle 3-1).

Nr.	145	Struktur	Methode	Bedingungen	Literatur	Ausbeute
1	145a		А	KOH, Br ₂ , H ₂ O	[205]	17 %
		Br				(95 %) ^a
2	145b		-	EtMgBr, Br ₂ , Et ₂ O	[206]	70 %
		Br				(70 %) ^a
3	145c		А	KOH, Br ₂ , H ₂ O	[207]	80 %
		Br — OH				(90 %) ^a
4	145d	0	В	AgNO ₃ , NBS, Aceton	[208] ^b	63 %
		Br				(93 %) ^a

Tabelle 3.1: Synthese der Bromalkine 145a-d (Schema 3-10 und 3-11).

^a Literaturausbeute

^b In Abwandlung der Literaturvorschrift erfolgte die Aufarbeitung mittels Säulenchromatographie $(SiO_2, n-Pentan:Diethylether = 9:1 (v/v)).$

Die Bromacetylene **145e-g** sind alle durch silberkatalysierte Bromierung mit NBS in sehr guten Ausbeuten hergestellt worden.

$$H \longrightarrow R \xrightarrow{5 \text{ Mol-\% AgNO}_3}{1.3 \text{ Äquiv. NBS}} Br \longrightarrow Br \longrightarrow R$$

$$150e-g \xrightarrow{1.3 \text{ Groups and Strength}} Br \longrightarrow Br \longrightarrow R$$

Schema 3-13: Synthese der Bromacetylene **145e-g** durch silberkatalysierte Bromierung der Acetylene **150e-g** mit NBS.

Tabe (Sch	elle 3.2 ema 3-1	: Synthese der Bromal 3).	kine 145e-g
Nr.	145	Struktur	Ausbeute
1	145e	Br	77 % ^[209]
2	145f	Br — HO	90 % ^[210]
3	145g	Br-Br	91 %

Die Charakterisierung der Bromalkine **145f** und **145g** erfolgte mittels NMR- und Infrarotspektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Charakteristisch sind die ¹³C NMR-Signale der beiden Acetylenkohlenstoffe sowie die IR-Schwingung der Acetylenbindung (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: ¹³ C NMR-Signale und IR-Valenzschwingung d								
Dreifachbindung von 145f und 145g.								
Nr.	145	<i>ð</i> (1-CBr) [ppm]	<i>ð</i> (2-C) [ppm]	$IR (C \equiv C) [cm^{-1}]$				
1	145f	44.1	69.8	2198				
2	145g	51.2	79.0	2196				

Das ¹³C-Signal des Brommethinkohlenstoff ist hierbei stets hochfeldverschoben im Vergleich zum Signal des Alkyl- beziehungsweise Arylmethinkohlenstoff. Die Valenzschwingung der Dreifachbindung findet man im IR-Spektrum bei typischen Frequenzen von 2196-2198 cm⁻¹. Mit den Bromalkinen **145a-g** in Händen konnte nun die Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung mit terminalen 1-Alkinylamiden untersucht werden.

3.1.4 Kupfer(I)-katalysierte Kreuzkupplung von 1-Alkinylamiden mit 1-Bromalkinen

Terminale 1-Alkinylamide **153** sind nach der Methode von *Witulski* über die Reaktion von Amiden **115** mit dem Alkinyliodoniumsalz **116a** zugänglich. Die Silylschutzgruppe kann anschließend mittels Fluoridionen oder Kaliumcarbonat in Methanol abgespalten werden.



Schema 3-14: Synthese terminaler 1-Alkinylamide **153** durch basenvermittelte Umsetzung mit dem Alkinyliodoniumsalz **116a** und anschließender Abspaltung der Silylschutzgruppe. Reaktionsbedingungen: 1.) KHMDS, Toluol, 0 °C, dann **116a**, 25 °C; 2.) *n*-BuLi, Toluol, 0 °C, dann **116a**, 25 °C; 3.) TBAF, THF, 0 °C; 4.) K₂CO₃, MeOH, 25 °C.

Nach dieser Methodik sind die 1-Alkinylamide **152** und die terminalen 1-Alkinylamide **153** hergestellt worden (Tabelle 3.4). Bis auf die Synthesen von **152a**, **153a** und **153b** sind alle Synthesen in der Literatur beschrieben. Die Synthese von **153a** ist in der Literatur nur mittels

Eliminierung beschrieben.^[146, 148] Die Entschützung von **153b** ist anstatt mit TBAF^[130] mit Kaliumcarbonat in Methanol durchgeführt worden.

Nr.	153	153	Synthese 152	Synthese 153
1	Ph	153a	KHMDS, Toluol, 0 °C, 1h, dann	TBAF, THF, 0 °C, 5 min,
	N────H Ts		116a , 12 h, 25 °C, 87 %. ^[148]	87 %. ^[146, 148]
2	Bn	153b	<i>n</i> -BuLi, Toluol, 0 °C, 1h, dann	15 Mol-% K ₂ CO ₃ , MeOH,
	N-= H Ts		116a , 12 h, 25 °C, 88 %. ^[130]	25 °C, 4 h, 93 %. ^[130]
3		153c	KHMDS, Toluol, 0 °C, 1h, dann	TBAF, THF, 0 °C, 5 min,
	N-=-H		116a , 12 h, 25 °C, 85 %. ^[174]	91 %. ^[174]
4	Q	153d	KHMDS, Toluol, 0 °C, 1h, dann	TBAF, THF, 0 °C, 5 min,
	о_ N-=-н		116a , 4.5 h, 25 °C, 52 %. ^[211]	85 %. ^[211]
5	Bn	153e	KHMDS, Toluol, 0 °C, 1h, dann	TBAF, THF, 0 °C, 5 min,
	N-=-H Bz		116a , 12 h, 25 °C, 97 %. ^[130]	59 %. ^[130]

Tabelle 3.4: Synthese der terminalen 1-Alkinylamide **153** (Schema 3-14).

Die terminalen 1-Alkinylamide **153** sollten nun in Cadiot-Chodkiewicz-Reaktionen mit den 1-Bromacetylenen **145** eingesetzt werden. Hierzu war es notwendig, zunächst ein entsprechend angepasstes Katalyseprotokoll für die Kreuzkupplung zu erstellen. Der direkte Einsatz des silylgeschützten Inamids **152a** in einer Kreuzkupplung mit dem Bromalkin **145b** in Analogie zum Katalyseprotokoll nach *Mori* schlug leider fehl (Schema 3-15).^[197]



Schema 3-15: Versuch zur Kreuzkupplung von 152a mit 145b.

Für die weiteren Kreuzkupplungsversuche ist daher das terminale Inamid **153a** als Reaktionspartner für das Bromalkin **145b** gewählt worden (Schema 3-16).



Schema 3-16: Modellreaktion zur Kreuzkupplung von 153a mit 145b.

Diese "Modellreaktion" ist dann in verschiedenen Variationen durchgeführt worden, um den Einfluss von Lösungsmittel, Temperatur und zugesetzter Base genauer zu untersuchen. (Tabelle 3.5).

Nr.	CuI	Base, [Äquiv.]	145b	Solvens	Bedingungen	Ausbeute
			[Äquiv.]			[%]
1	5 Mol-% ^b	<i>n</i> -BuNH ₂ , 1.8	1.1	DMF	30 min, 0 °C	-
2	5 Mol-% ^b	<i>n</i> -BuNH ₂ , 1.8	1.0	THF	30 min, 0 °C	-
3	10 Mol-% ^b	<i>n</i> -BuNH ₂ , 1.8	1.5	Aceton	3d, 25 °C	Spuren
4 ^a	5 Mol-% ^c	n-BuNH ₂ ^d , 3.0	1.0	MeOH	90 h, 50 °C	52
5 ^a	5 Mol-% ^c	<i>n</i> -BuNH ₂ , 3.0	1.5	MeOH ^e	30 min, 40 °C	78
6 ^a	5 Mol-% ^c	NEt ₃ , 3.0	1.7	MeOH ^e	1.5 h, 55 °C	57
7	10 Mol-% ^b	TMEDA, 1.2	1.4	Aceton	3d, 25 °C	Spuren
8	$10 \text{ Mol-}\%^{\mathrm{f}}$	K ₂ CO ₃ , 2.0	1.1	Toluol	1 d, 110 °C	-

Tabelle 3.5: Versuche zur kupfer(I)-katalysierten Kreuzkupplung von **153a** mit **145b** (Schema 3-16).

^a Bei diesen Reaktionen ist das Edukt nach DC-Kontrolle vollständig umgesetzt gewesen. ^b Zusatz 0.7 Äquiv. NH₂OH·HCl. ^c Zusatz 30 Mol-% NH₂OH·HCl. ^d als 50 %ige wässrige Lösung. ^e MeOH wurde sauerstofffrei verwendet. ^f Zusatz 20 Mol-% (CH₂NHMe)₂.

Als ungeeignet erwiesen sich DMF, THF und Toluol in der Reaktion. Auch beim Einsatz von Aceton als Lösungsmittel konnte das gewünschte Diin **154a** lediglich in Spuren isoliert werden. Im Gegensatz zu TMEDA oder Kaliumcarbonat als Base zeichnete sich bei Verwendung von Triethylamin oder *n*-BuNH₂ als Base am ehesten ein möglicher Zugang zum Diin **154a** ab (Tabelle 3.5, Nr. 4-6). Während die Cadiot-Chodkiewicz-Kupplungen von alkylsubstituierten Alkinen normalerweise bei 0 °C durchgeführt werden, war bei der Kreuzkupplung von **153a** mit **145b** eine Reaktionstemperatur von 40-50 °C für eine erfolgreiche Umsetzung zum Diin **154a** notwendig. Mit *n*-BuNH₂ als 50%ige wässrige

Lösung in Methanol konnte das Diin **154a** bereits in 52 % Ausbeute isoliert werden (Tabelle 3.5, Nr. 4). Die höchsten Ausbeuten brachte der Einsatz von 3.0 Äquivalenten *n*-BuNH₂ in Methanol bei 40 °C Reaktionstemperatur (Tabelle 3.5, Nr. 5). Hierbei musste Wert darauf gelegt werden, dass Methanol sauerstofffrei einzusetzen ist.

Mit diesen ersten erfolgreichen Umsetzungen zum 1-Diinylamid **154a** in der Hinterhand musste nun die "Modellreaktion" bezüglich der einzelnen Reaktionsparameter optimiert werden. Diese sind die Art und Äquivalente der eingesetzten Aminbase (Tabelle 3.6). Als Katalysator sind 5 Mol-% CuI in sauerstofffreiem Methanol als Lösungsmittel verwendet worden. Die Reaktion wurde bei 40 °C mit 1.5 Äquivalenten des Bromalkins durchgeführt.

Tabelle 3.6: Optimierung der Reaktionsbedingungen der Kreuzkupplung zwischen **153a** und **145b** (Schema 3-16). Reaktionsbedingungen: 5 Mol-% CuI, 30 Mol-% NH₂OH·HCl, Methanol (sauerstofffrei), 40 °C, 1.5 Äquiv. **145b**.

1-0.) .			
Nr.	Amin	Äquiv. Amin	Zeit [h]	Ausbeute [%]
1	<i>n</i> -BuNH ₂	3.0	0.5	78
2	<i>i</i> -Pr ₂ NH	3.0	4.5	61
3	Et ₃ N	3.0	4.5	74
4	<i>n</i> -BuNH ₂	1.2	1.0	57
5	<i>n</i> -BuNH ₂	2.0	1.0	91
6	<i>n</i> -BuNH ₂	5.0	0.5	87

Beim Vergleich zwischen primärem, sekundärem und tertiärem Amin erwies sich das primäre *n*-Butylamin am effizientesten bezüglich der Ausbeute und der Reaktionsdauer (Tabelle 3.6, Nr. 1-3). Mit zwei Äquivalenten *n*-Butylamin konnte schließlich eine sehr hohe Ausbeute des 1-Diinylamids **154a** erreicht werden (Tabelle 3.6, Nr. 5).

Dieses für Inamide optimierte Katalyseprotokoll der Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung (Schema 3-17) sollte nun auf die verschieden funktionalisierten 1-Alkinylamide **153a-c** und 1-Bromalkine **145** angewendet werden (Tabelle 3.7).



Schema 3-17: Katalyseprotokoll für die Kreuzkupplung von 1-Alkinylamiden **153** mit Bromalkinen **145** zu den 1-Diinylamiden **154**.

Nr.	Struktur	154	Ausbeute [%]
1	Ph N	154a	91
2	Bn NC ₅ H ₁₁ Ts	154b	91
3	Bn NOH Ts	154c	97
4	BnOTHP NTs	154d	63
5	Bn NBr	154e	54
6	HO N Ts	154f	92
7		154g	88
8	NC ₄ H ₉	154h	72

Mit Ausnahme der 1-Diinylamide **154d** und **154e** konnten die Verbindungen in sehr hohen Ausbeuten erhalten werden. Die Kupplungsreaktion toleriert hierbei sowohl Iodaromaten als auch ungeschützte Alkoholfunktionen. Lediglich die Synthese des 1-Diinylamids **154e** konnte nur in niedrigen Ausbeuten realisiert werden. Die etwas geringere Ausbeute an Diin **154d** erklärt sich durch eine partiale Entschützung der THP-Funktion zum Alkohol unter den leicht sauren Reaktionsbedingungen.

Die Umsetzung des Inamids **153b** mit dem elektronenarmen Bromacetylen **145d** war unter diesen Bedingungen jedoch nicht zu realisieren. Hier war es notwendig das Bromacetylen bei 0 °C zur Reaktionsmischung hinzuzutropfen und anschließend die Reaktion 2 Stunden bei Raumtemperatur zu belassen (Schema 3-18). Dies ergab das 1-Diinylamid **154i** dann aber in einer sehr hohen Ausbeute von 99 %.

Schema 3-18: Synthese des elektronenarmen 1-Diinylamids 154i.

Im Gegensatz zu den 1-Diinylamiden **154a-h** ist das elektronenarme Diin **154i** nicht über längere Zeit beständig. Es zersetzt sich langsam.

Kreuzkupplungen mit dem chiralen Inamid **153d** konnten ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden.



Schema 3-19: Synthese der chiralen 1-Diinylamide 155.

	elle 3.8: Synthese der chiralen 1-Diin	ylamide 155 (Sch	iema 3-19).
Nr.	Struktur	155	Ausbeute [%]
1		155a	99
2 ^a		155a	75 ^a
3	O OTHP	155b	41
4	O HO O N	155c	73

^a Die Reaktion ist mit 1.0 Äquivalenten des Bromalkins durchgeführt worden.

Die 1-Diinylamide **155a** und **155c** konnten auch in sehr hohen Ausbeuten isoliert werden. Hier zeigt sich auch, dass sich der Einsatz von 1.0 Äquivalenten an Bromacetylen anstatt 1.5 Äquivalenten in einer geringeren Ausbeute niederschlägt. Dies kann einem Verlust des Bromalkins durch Dimerisierung zugeschrieben werden. Diin **155b** konnte ebenso wie Diin **154d** nur in einer geringeren Ausbeute hergestellt werden. Dies kann wiederum durch Abspaltung der THP-Gruppe unter den sauren Reaktionsbedingungen erklärt werden. Tatsächlich war es möglich, den entschützten Alkohol **155d** neben dem Produkt **155b** in einer Ausbeute von 34 % zu isolieren (Schema 3-20).



Schema 3-20: Nebeneffekt beim Einsatz von Hydroxylamin Hydrochlorid als Reduktionsmittel. Das gebundene HCl spaltet die THP-Schutzgruppe teilweise ab.

Auch die Benzoesäurealkinylamide **153e** sind natürlich als Substrate für die Kreuzkupplungsreaktion in Betracht gezogen worden. Jedoch erwiesen sich diese als ungeeignet und zersetzten sich unter den gewählten Reaktionsbedingungen.

Die Charakterisierung der 1-Diinylamide **154a-i** und **155a-c** erfolgte mittels NMR- und Infrarotspektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Charakteristisch sind die ¹³C NMR-Signale der vier Acetylenkohlenstoffatome sowie die IR-Valenzschwingungen der Acetylenbindungen (Tabelle 3.9).

$EZG^{N} \xrightarrow{\overline{\alpha}}_{\beta} \xrightarrow{\overline{\gamma}}_{\delta} R^{2}$									
Nr.	Diin	R^1	EZG	R^2	δ [ppn	n]			$IR (C \equiv C) [cm^{-1}]$
1	154a	Ph	Ts	C ₅ H ₁₁	58.2	64.3	67.7	84.6	2253, 2167
2	154b	Bn	Ts	$C_{5}H_{11}$	58.1	63.4	66.6	83.3	2251, 2166
3	154c	Bn	Ts	$C(CH_3)_2OH$	58.0	65.6	71.5	86.3	2245, 2164
4	154d	Bn	Ts	CH ₂ OTHP	58.8	70.3	71.0	78.9	2245, 2168
5	154e	Bn	Ts	<i>p</i> -BrPh	58.7	74.4	74.9	80.1	2230, 2159
6	154f	o-IPh	Ts	C(OH)(CH ₂) ₅	58.3	69.4	70.2	86.7	2247, 2161
7	154g	o-IPh	Ts	$C(CH_3)_2OH$	58.1	66.7	70.5	87.3	2248, 2166
8	154h	o-IPh	Ts	C_4H_9	59.0	64.3	66.5	85.1	2251, 2167
9	154i	Bn	Ts	COOMe	59.1	72.4	73.3	77.2	2218
10	155a) ^a		$C(CH_3)_2OH$	59.0	66.2	67.3	86.8	2252, 2172
11	155b) ^a		CH ₂ OTHP	59.2	67.0	69.3	86.1	2260, 2173
12	155c) ^a		C(OH)(CH ₂) ₅	59.4	66.7	69.7	79.1	2258, 2176

Tabelle 3.9: ¹³C NMR-Signale und IR-Valenzschwingungen der Dreifachbindungen von **154a-i** und **155a-c**.

R¹

^a (S)-3-yl-4-isopropyloxazolidin-2-on

Charakteristisch sind im IR-Spektrum die Valenzschwingungen der C-C-Dreifachbindungen zu erkennen. Bis auf die elektronenarme Verbindung **154i** zeigen alle Verbindungen zwei Signale im Bereich zwischen 2260-2159 cm⁻¹. Unter den ¹³C NMR-Signalen hebt sich besonders das Signal im Bereich 58.1-59.4 ppm hervor. Dieses Signal kann durch Vergleich mit den zweidimensionalen HMBC-Daten solcher Verbindungen dem β -Kohlenstoffatom zugeordnet werden. Bei tiefem Feld im Bereich 77.2-87.3 ppm tritt das γ -Kohlenstoffatom in Resonanz. Die Signale der anderen beiden Kohlenstoffatome finden sich im ¹³C NMR Spektrum bei ähnlichen Resonanzfrequenzen.

3.1.5 Fazit

Durch Bromierung verschiedener terminaler Acetylene **150a-g** sind die entsprechenden 1-Bromalkine **145a-g** synthetisiert worden. Diese 1-Bromalkine **145a-g** sind als Kupplungsbausteine in Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplungen mit verschiedenen terminalen 1-Alkinylamiden **153a-d** zur Reaktion gebracht worden. Hierzu wurde ein Katalyseprotokoll für die optimale Umsetzung entwickelt. Diese Reaktion soll nun angewendet werden, um eine Reihe verschiedener Donor-Akzeptor-substituierter 1-Oligoalkinylamide zu synthetisieren.

3.2 Synthese von Donor-Akzeptor-substituierten 1-Oligoinamiden

3.2.1 Prinzipien zum Aufbau einer homologen Reihe von 1-Oligoinamiden

Ziel der Arbeit ist die Synthese von Donor-Akzeptor-funktionalisierten 1-Oligoalkinylamiden **156-159**, wobei der Inamid-Stickstoff die Donorfunktionalität darstellt (Abb. 3-3).



Abb. 3-3: 1-Oligoalkinylamide mit einer, zwei, drei und vier konjugierten Acetyleneinheiten.

Dementsprechend muss der Substituent R² eine Akzeptorfunktion sein. Die Synthese der 1-Alkinylamide **156** kann durch kupferkatalysierte Aminierung von 1-Bromalkinen^[143] (Schema 3-3) oder durch Umsetzung von deprotonierten Amiden mit Alkinyliodoniumsalzen^[130, 136-138] (Schema 3-1) durchgeführt werden. Zur Synthese der 1-Diinylamide **157** steht das Cadiot-Chodkiewicz-Katalyseprotokoll aus Abschnitt 3.1.4 zur Verfügung. Zur Synthese der Oligoacetylene **158** und **159** soll ebenfalls eine Kreuzkupplung mit 1-Bromalkinen zur Anwendung gebracht werden. Hierzu werden als Kupplungsbausteine ein terminales 1-Diinylamid **160** bzw. ein 1-Bromdiin **161** benötigt. Für die Synthese des Triinylamids **158** stehen damit zwei komplementäre Synthesewege zur Auswahl. Das terminale 1-Diinylamid **160** kann mit dem 1-Bromalkin **145** umgesetzt werden. Dasselbe Reaktionsprodukt sollte sich aber auch bei der Reaktion des terminalen Inamids **153** mit dem 1-Bromdiin **161** ergeben.



Schema 3-21: Synthesestrategie zum Aufbau von 1-Triinylamiden 158.

Die Synthese des Tetrainylamids **159** könnte man dann durch eine Kreuzkupplung des 1-Diinylamids **160** mit dem 1-Bromdiin **161** bewerkstelligen (Schema 3-22).



Schema 3-22: Synthesestrategie zum Aufbau von 1-Tetrainylamiden 159.

Um diese Kupplungsreaktionen durchzuführen werden zunächst terminale 1-Diinylamide **160** benötigt. Ein prinzipieller Zugang wäre die Abspaltung der Silylschutzgruppe in einem 1-Diinylamid **155e**. Der Zugang zu einer solchen Diinkomponente blieb jedoch vermutlich aufgrund der hohen Reaktivität des Bromalkins **145h** unter diesen Reaktionsbedingungen verwehrt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte lediglich ein Teil des Eduktes **153d** zurückgewonnen werden.



Schema 3-23: Versuch der Synthese des TMS-geschützten Diins 155e.

Alternativ könnte auch eine Acetonschutzgruppe unter basischen Bedingungen abgespalten werden, wie sie im Diin **154c** bereits vorhanden ist. Tatsächlich konnte das terminale 1-

Diinylamid **160a** durch Reaktion mit KOH in Benzol nach einer Stunde Rückflusskochen in einer Ausbeute von 90 % erhalten werden (Schema 3-24).



Schema 3-24: Abspaltung der Acetonschutzgruppe aus dem 1-Diinylamid 154c.

Das terminale Diinamid **160a** kann als farbloser Feststoff aus *n*-Pentan-Chloroform-Mischungen auskristallisiert werden. In Lösung findet jedoch langsam Zersetzung statt. Mit dem 1-Diinylamid **160a** steht somit der erste Baustein zum Aufbau von Triinen und Tetrainen zur Verfügung. Im nächsten Abschnitt wird die Synthese verschiedener 1-Bromalkine mit Akzeptorfunktionalität beschrieben, welche dann in Kreuzkupplungsreaktionen mit den terminalen Inamiden eingesetzt werden können, um die verschiedenen Donor-Akzeptor substituierten 1-Oligoalkinylamide zu synthetisieren.

3.2.2 Synthese der 1-Bromalkine

Geplant ist die Synthese der akzeptorsubstituierten Bromacetylene **145i-k**. Als Methode zur Synthese sollte die silberkatalysierte Bromierung terminaler Acetylene nach *Hofmeister* angewendet werden (Abb. 3-4).^[203]



Abb. 3-4: Akzeptorsubstituierte 1-Bromalkine 145i-k.

Während im Falle der Bromacetylene **145i** und **145j** die entsprechenden terminalen Acetylene bereits literaturbekannt sind, musste das terminale Acetylen **165a** erst synthetisiert werden (Schema 3-25). Die Synthese gelang ausgehend vom Aromaten **162**.^[109] In einer Sonogashira-Reaktion war das Acetylen **164** in einer Ausbeute von 96 % zugänglich. Nach Abspaltung der Silylschutzgruppe unter basischen Bedingungen konnte das terminale Acetylen **165** in einer Ausbeute von 74 % erhalten werden.



Schema 3-25: Synthese des terminalen Acetylens **165a**. Reaktionsbedingungen: 1.) $PdCl_2(PPh_3)_2$ (5 Mol-%), CuI (10 Mol-%), **163** (1.2 Äquiv.), NEt₃, THF, 80 °C, 12 h, 96 %; 2.) K_2CO_3 (20 Mol-%), MeOH, THF, 25 °C, 2 h, 74 %.

Die Tatsache, dass solche Borane wie **162** einer Sonogashira-Reaktion und anschließender Entschützung unterzogen werden können, ist bereits von der Arbeitsgruppe *Tamao* gezeigt worden.^[103]

Mit den terminalen Acetylenen **165a-c** in Händen konnte nun die Synthese der 1-Bromalkine **145i-k** durchgeführt werden (Schema 3-26).



Schema 3-26: Synthese der 1-Bromalkine 145i-k.

Tabe	elle 3.10: Synt	hese der Brom	nalkine 145i-k (Schema 3-26).	
Nr.	Alkin	Bromalkin	Struktur	Ausbeute [%]
1	165b	145i	BrNO2	72
2	165c	145j	BrCN	79
3	165a	145k	Br — BMes ₂	93

Die Bromacetylene **145i-k** konnten alle als kristalline Verbindungen isoliert werden. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte mittels NMR- und Infrarotspektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Gemeinsame charakteristische Merkmale sind die ¹³C NMR-Signale der Acetylenkohlenstoffe sowie die Valenzschwingungsbande der Dreifachbindung im IR-Spektrum (Tabelle 3.11).

Tabelle 3.11: ¹³ C NMR-Signale und IR-Valenzschwingung der Dreifachbindung von 145i-k .						
Nr.	145	δ(1-CBr) [ppm]	<i>δ</i> (2-C) [ppm]	$IR (C \equiv C) [cm^{-1}]$		
1	145i	56.3	78.5	2195		
2	145j	55.4	78.6	2195		
3	145k	52.0	80.4	2196		

Die IR-Valenzschwingungssignale der C-C-Dreifachbindungen sind bei allen drei Verbindungen fast identisch, da das direkte Substitutionsmuster der Dreifachbindung bei den drei Bromacetylenen ebenfalls identisch ist. Zusätzlich tritt bei 145j noch das Signal der C-N-Dreifachbindung der Cyanogruppe im IR-Spektrum bei 2229 cm⁻¹ auf. Auch die ¹³C NMR-Resonanzsignale zeigen bei den drei Verbindungen ein identisches Muster. Während das Signal des direkt an Brom gebundenen Kohlenstoffs hochfeldverschoben zwischen 52.0 und 56.3 ppm in Resonanz tritt, findet man das Signal des zweiten Acetylenkohlenstoffs im Bereich 78.5-80.4 ppm. Analoge Beobachtungen sind bei der Charakterisierung der Bromacetylene **145f** und **145g** (Tabelle 3.3) gemacht worden.

Die Synthese der 1-Bromdiine 161 wurde ausgehend von den terminalen 1-Diinen 167 geplant. Diese 1-Diine 167 sind in einer Sequenz aus Kreuzkupplungsreaktion zwischen den terminalen Alkinen 165b beziehungsweise 165c mit dem Bromacetylen 145c und anschließender Abspaltung der Acetonschutzgruppe aus den Diinen 166 erfolgreich synthetisiert worden (Schema 3-27).



Schema 3-27: Synthese der terminalen 1-Diine 167. Reaktionsbedingungen: 1.) CuI (5 Mol-%), NH₂OH·HCl (30 Mol-%), n-BuNH₂ (2.0 Äquiv.), 145c (1.5 Äquiv.), MeOH/THF, 25-60 °C; 2.) KOH (2.0 Äquiv.), Benzol, 1 h, Rückfluss.

<u>Tabe</u> Nr.	<u>elle 3.12</u> R	2: Synthe 166	ese der terminalen 1-Diine 1 Ausbeute [%]	<u>167 (Schema</u> 167	a 3-27). Ausbeute [%]
1	NO ₂	166a	64	167a	90
2	CN	166b	69	167b	88

Diese terminalen 1-Diine 167 konnten nun durch silberkatalysierte NBS-Bromierung in die 1-Bromdiine 161 überführt werden (Schema 3-28).



Schema 3-28: Synthese der 1-Bromdiine 161.

Tabe	elle 3.	13: Sy	nthese	der	1-	
Bromdiine 161 (Schema 3-28).						
Nr.	R	161	Ausbe	eute [9	%]	
1	NO_2	161a	71			
2	CN	161b	56			

Diese 1-Bromdiine 161 konnten als kristalline, bei Raumtemperatur stabile Verbindungen erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Charakteristisch sind wiederum die ¹³C NMR-Signale Acetylenkohlenstoffe sowie IR-Valenzschwingungsbanden der die der Acetylenbindungen.

der Dreifachbindungen von 161a und 161b .						
Nr.	161	δ [ppn	n]			$IR (C \equiv C) [cm^{-1}]$
1	161a	48.0	64.8	71.6	79.0	2217, 2131
2	161b	47.5	64.8	71.8	78.3	2220, 2131

12 ...

Im IR-Spektrum sind die Valenzschwingungen der C-C-Dreifachbindungen im für Acetylene typischen Bereich zu finden. Zusätzlich tritt bei 161b noch das Signal der C-N-Dreifachbindung der Cyanogruppe im IR-Spektrum bei 2231 cm⁻¹ auf. Das ¹³C NMR-Spektrum zeigt vier Resonanzsignale für die acetylenischen Kohlenstoffatome. Hierbei tritt das direkt an Brom gebundene Acetylenkohlenstoffatom bei hohem Feld im Bereich 47.5-48.0 ppm in Resonanz.

Mit den Bromalkinen 145i-k und den Bromdiinen 161a und 161b in Händen standen somit die Kupplungsbausteine zur Verfügung, um verschiedene Donor-Akzeptor-substituierte 1-Oligoalkinylamide zu synthetisieren.

3.2.3 Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Alkinylamide

Zur Synthese der 1-Monoinamide stehen drei bekannte prinzipielle Methoden zur Verfügung (Abschnitt 3.1.1). Da die einzelnen Bromacetylene bereits hergestellt wurden, sind die 1-Alkinylamide durch kupferkatalysierte Aminierung der einzelnen Bromalkine synthetisiert worden.^[143]



Schema 3-29: Synthese der Donor-Akzeptor-substituierten 1-Alkinylamide **156**. Reaktionsbedingungen: 1.) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (10 Mol-%), 1,10-Phenanthrolin (20 Mol-%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), **145** (1.1 Äquiv.), Toluol, 80 °C, 24 h.

29).			
Nr.	156	Struktur	Ausbeute [%]
1	156a	Bn N	95
2	156b	Bn NCN	96
3	156c	Bn NBr Ts	94
4	156d	Bn NBMes ₂	51
5	156e	n-Bu N	93
6	156f	n-Bu NCN	95
7	156g		83
8	156h		78

Tabelle 3.15: Synthese der 1-Alkinylamide 156a-h (Schema 3-

Die Verbindungen **156a-h** konnten als Feststoffe beziehungsweise Öle nach Säulenchromatographie isoliert werden. Die Inamide **156a** und **156e** sind gelbe Öle, welche sich bei Raumtemperatur und Exposition zum Sonnenlicht langsam zersetzen. Die Charakterisierung der Verbindungen erfolgte durch NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Charakteristisch sind wiederum die ¹³C NMR-Resonanzsignale der acetylenischen Kohlenstoffatome sowie die IR-Valenzschwingung der C-C-Dreifachbindung (Tabelle 3.16).

			R ¹ N ¹ EZG	${\alpha \beta}$		R ²	
Nr.	156	R ¹	EZG	R^2	δ [ppi	m]	$IR (C \equiv C) [cm^{-1}]$
1	156a	Bn	Ts	NO ₂	71.4	88.6	2227
2	156b	Bn	Ts	CN	71.2	87.4	2238
3	156c	Bn	Ts	Br	70.6	83.7	2235
4	156d	Bn	Ts	$BMes_2$	72.3	84.9	2227
5	156e	<i>n</i> -Bu	Ts	NO_2	70.5	88.5	2228
6	156f	<i>n</i> -Bu	Ts	CN	70.3	87.3	2232
7	156g) ^a		NO_2	71.7	84.1	2241
8	156h) ^a		CN	71.6	83.1	2251

Tabelle 3.16: ¹³C NMR-Signale und IR-Valenzschwingung der Dreifachbindung der Inamide **156**.

^a (S)-3-yl-4-isopropyloxazolidin-2-on.

Alle Verbindungen **156** zeigen eine IR-Valenzschwingung der C-C-Dreifachbindung im Bereich 2227-2251 cm⁻¹. Bei den Verbindungen **156b**, **156f** und **156h** tritt zusätzlich die IR-Valenzschwingung der C-N-Dreifachbindung im Bereich 2214-2227 cm⁻¹ auf. Die beiden ¹³C NMR-Signale der Acetylenkohlenstoffe liegen im Bereich 70.3-72.3 ppm sowie 83.1-88.6 ppm. Hierbei kann das tieffeldverschobene Signal nach Vergleich mit den zweidimensionalen HMBC-Spektren dem Kohlenstoff in α -Position zum Inamidstickstoff zugeordnet werden, was den elektrophilen Charakter dieses Kohlenstoffzentrums beweist.

Ein alternativer Syntheseweg für Inamide ist wie bereits erwähnt die Umsetzung der deprotonierten Amide mit Iodoniumsalzen.^[130, 136-138] Ein entsprechender Ansatz ist zur Synthese des Inamids **156c** durchgeführt worden. Das Phenyliodoniumsalz **171** ist nach Umsetzung von Iodosobenzol **169** mit dem Acetylen **170** in einer Ausbeute von 58% zugänglich gewesen (Schema 3-30).



Schema 3-30: Synthese des Phenyliodoniumsalzes **171**. Reaktionsbedingungen: 1.) Me₃SiOTf (1.1 Äquiv.), CH₂Cl₂, -20 °C; 2.) **170** (1.0 Äquiv.), -20 °C \rightarrow 25 °C; Gesamtausbeute: 58%.

Die Synthese von **156c** erfolgte durch Umsetzung des entsprechenden Amids **168a** mit dem Iodoniumsalz **171** in einer Ausbeute von 62% (Schema 3-31).



Schema 3-31: Synthese des Inamids **156c** durch nucleophile Substitution am Alkinyliodoniumsalz **171**. Reaktionsbedingungen: 1.) *n*-BuLi, 0 °C, 1 h, dann **171** (1.0 Äquiv.), 25 °C, 12 h, 62 %.

Die Synthese von Inamid **156c** ist von besonderem Interesse, da es möglich sein sollte, die Verbindung am Aromaten durch Lithiierung und anschließende Umsetzung mit Elektrophilen weiter zu funktionalisieren. Die Umsetzung von **156c** zum Inamid **156d** konnte jedoch nicht erfolgreich bewerkstelligt werden (Schema 3-32). Nach Aufarbeitung konnte lediglich die debromierte Verbindung in einer Ausbeute von 22 % isoliert werden.



Schema 3-32: Versuch zur Synthese von **156d**. Reaktionsbedingungen: 1.) *n*-BuLi, THF, -78 °C \rightarrow 25 °C, 1 h, dann FBMs₂ (1.1 Äquiv.), -78 °C \rightarrow 25 °C, 12 h. Nach Aufarbeitung konnte lediglich die debromierte Verbindung in einer Ausbeute von 22% isoliert werden.

Da lediglich das entsprechende debromierte Produkt isoliert wurde, konnte darauf geschlossen werden, dass zwar der Brom-Lithium-Austausch erfolgreich war. Jedoch hat die lithiierte Verbindung anschließend nicht mit Dimesitylborfluorid reagiert.

Mit der erfolgreichen Synthese von Bromalkin **145k** in guten Ausbeuten erübrigte sich dieser Zugang zu **156d**, welches durch kupferkatalysierte Aminierung von **145k** in einer Ausbeute von 51% synthetisiert werden konnte (Tabelle 3.15, Nr. 4, Schema 3-33).



Schema 3-33: Synthese von 156d.

3.2.4 Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Diinylamide

Die Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Diinylamide **157** erfolgte durch Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion der terminalen Inamide **153** mit den entsprechenden 1-Bromalkinen **145i-k** unter den in Abschnitt 3.1.4 gewählten Reaktionsbedingungen (Schema 3-34). Da die 1-Bromalkine **145i-k** nur sehr schlecht in Methanol löslich sind, wurden die Bromalkine als Feststoff portionsweise zur Reaktionsmischung hinzugegeben.



Schema 3-34: Synthese der Donor-Akzeptor-substituierten 1-Diinylamide 157.

Tabelle 3.17: Synthese der 1-Diinylamide 157a-e (Schema 3-34).				
Nr.	157	Struktur	Ausbeute [%]	
1	157a	$N \longrightarrow NO_2$	93	
2	157b	Bn NCN	70	
3	157c	Bn N	40	
4	157d	N =	61	
5	157e		76	

Alle Verbindungen konnten als Feststoff isoliert werden und sind über längere Zeit bei Raumtemperatur lagerfähig. Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Charakteristisch sind die ¹³C NMR-Signale der Acetylenkohlenstoffatome sowie die IR-Valenzschwingungsbanden der C-C-Dreifachbindungen (Tabelle 3.18).

Tabe	Tabelle 3.18: ¹³ C NMR-Signale und IR-Valenzschwingungen der Dreifachbindungen der								
Dimamide 157. $R^{1}_{N} = R^{2}_{EZG} = R^{2}$									
Nr.	157	\mathbb{R}^1	EZG	R^2	δ [ppn	n]			$IR (C \equiv C) [cm^{-1}]$
1	157a	Bn	Ts	NO_2	58.6	77.2	78.9	79.3	2231, 2163
2	157b	Bn	Ts	CN	58.6	76.7	78.0	79.5	2218, 2155
3	157c	Bn	Ts	$BMes_2$	58.9	75.3	75.5	81.5	2223, 2152
4	157d	<i>n</i> -Bu	Ts	NO_2	58.0	77.1	79.0	79.1	2221, 2156
5	157f) ^a		NO_2	59.3	73.0	78.3	79.4	2240, 2162

Die IR-Valenzschwingungen der beiden Dreifachbindungen findet man im Bereich 2218-2240 cm⁻¹ sowie 2152-2163 cm⁻¹. Zusätzlich muss bei Verbindung **157b** noch die Schwingung der C-N-Dreifachbindung unter der intensiven Bande bei 2218 cm⁻¹ auftreten. Für die Acetylenkohlenstoffatome treten im ¹³C NMR-Spektrum vier Resonanzsignale auf. Am deutlichsten hebt sich das Resonanzsignal im Bereich 58.0-59.3 ppm hervor, welches für das β -Kohlenstoffatom zum Inamidstickstoff steht. Die Resonanzsignale der anderen Acetylenkohlenstoffatome liegen in einem ähnlichen Bereich, so dass eine genau Zuordnung nicht ohne weiteres möglich ist. Prinzipiell kann aus den Spektrenauswertungen jedoch geschlossen werden, dass das am weitesten tieffeldverschobene Signal das γ -Kohlenstoffatom beschreibt.

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstruktur des 1-Diinylamids **157c** konnten aus Ethylacetat/Diethylether/*n*-Pentan bei -10 °C gewonnen werden. Die Datensammlung erfolgte bei -80 °C mit CuK_{α}-Strahlung und Graphitmonochromator. Kristallstrukturdaten von **157c** finden sich in Tabelle 3.19. Von 7406 gemessenen Reflexen ($2 \le \theta < 70$) wurden 6710 unabhängige Reflexe verwendet ($R_{\sigma} = 0.0388$). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F^2 mit 424 Parametern. Die *R*-Werte sind *R*1 = 0.0647 und *wR*2 = 0.1991.



Abb. 3-5: Kristallstrukturanalyse von **157c**.

Ausgewählte	e Bindungslän	gen [Å] und –v	winkel [°]:	
N1-C1	C1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5
1.358(4)	1.189(4)	1.369(4)	1.204(4)	1.430(4)
N1-C1-C2	C1-0	C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-C5
177.2(4)	175.	3(4)	178.8(4)	179.0(4)

Tabelle 3.19: Kristallstrukt	urdaten von 157c.
Empirische Formel	$C_{42}H_{40}N_1O_2S_1B_1$
Kristallsystem	monoklin
Kristallabmessungen	0.064 x 0.192 x 0.32 mm ³ farblose Platte
Raumgruppe	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten	a = 19.958(2) Å
	b = 8.456(1) Å
	c = 21.398(2) Å
Volumen	3541.9(6) Å ³
Z	4
Formelgewicht	633.6
Dichte (berechnet)	1.188 g/cm ³
Absorptionskoeffizient	1.08 mm ⁻¹

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenkristallstruktur des 1-Diinylamids **157f** konnten aus Chloroform/*n*-Pentan bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die Datensammlung erfolgte bei Raumtemperatur mit CuK_{α}-Strahlung und Graphitmonochromator. Kristallstrukturdaten von **157f** finden sich in Tabelle 3.20. Von 3508 gemessenen Reflexen ($2 \le \theta < 70$) wurden 2956 unabhängige Reflexe verwendet ($R_{\sigma} = 0.0206$). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F^2 mit 210 Parametern. Die *R*-Werte sind *R*1 = 0.0450 und *wR*2 = 0.135.



Abb. 3-6:	Kristallstrukturanalyse von 157f.
-----------	-----------------------------------

Ausgewählte	Bindungsläng	en [Å] und –v	vinkel [°]:		
N14-C13	C13-C12	C12-C11	C11-C10	C10-0	C1
1.347(3)	1.176(3)	1.376(3)	1.192(3)	1.433	(3)
C1-C10-C11	C10-0	C11-C12	C11-C12-C	13	C12-C13-N14
178.0(3)	177.3	6(3)	177.7(3)		178.3(3)

Tabelle 3.20: Kristallstrukturdaten von 157f .			
Empirische Formel	$C_{16}H_{19}O_4N_2$		
Kristallsystem	orthorhombisch		
Kristallabmessungen	0.1 x 0.5 x 0.7 mm ³ farblose Platte		
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁		
Gitterkonstanten	a = 22.539(2) Å		
	b = 6.5839(3) Å		
	c = 10.4795(5) Å		
Volumen	1555.1(2) Å ³		
Z	4		
Formelgewicht	298.3		
Dichte (berechnet)	1.274 g/cm^3		
Absorptionskoeffizient	0.77 mm^{-1}		
3.2.5 Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Triinylamide

Zur Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Triinylamide **158** stehen im Prinzip die zwei komplementären Synthesewege aus Schema 3-21 zur Verfügung. Tatsächlich konnten beide Zugänge realisiert werden. Die Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion von Inamid **153b** mit dem 1-Bromdiin **161a** bei Raumtemperatur in einer Mischung aus sauerstofffreiem Methanol und trockenem THF liefert das 1-Triinylamid **158a** in einer Ausbeute von 59% nach zwei Stunden Reaktionszeit (Schema 3-35).



Schema 3-35: Synthese des 1-Triinylamids **158a** durch Kreuzkupplung von Inamid **153b** mit 1-Bromdiin **161a**.

Die Reaktion ist im Gegensatz zu den bisherigen Kreuzkupplungsreaktionen von Inamiden bei Raumtemperatur durchgeführt worden, da bei höheren Temperaturen eine Zersetzung der Reaktanden beobachtet wurde. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit des 1-Bromdiins **161a** und des Reaktionsproduktes **158a** ist zur Erhöhung der Löslichkeit THF als Lösungsmittelzusatz verwendet worden.

Alternativ konnte die Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplung des 1-Diinylamids **160a** mit dem 1-Bromalkin **145i** unter analogen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden und das 1-Triinylamid **158a** in einer Ausbeute von 73% isoliert werden (Schema 3-36).



Schema 3-36: Synthese des 1-Triinylamids **158a** durch Kreuzkupplung von 1-Diinylamid **160a** mit dem 1-Bromalkin **145i**.

Dieselben Reaktionsbedingungen sind zur Synthese des 1-Triinylamids **158b** verwendet worden. Die Kreuzkupplungsreaktion von **160a** mit **145j** ergab das Triin **158b** in einer Ausbeute von 34% (Schema 3-37).



Schema 3-37: Synthese des 1-Triinylamids **158b** durch Kreuzkupplung von 1-Diinylamid **160a** mit dem 1-Bromalkin **145j**.

Die 1-Triinylamide **158a** und **158b** sind als kristalline Verbindungen isoliert worden, welche bei Raumtemperatur über längere Zeit stabil sind. Die Charakterisierung erfolgte über NMRund IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und Elementaranalyse. Charakteristisch sind die Valenzschwingungsbanden der C-C-Dreifachbindungen im IR-Spektrum sowie die ¹³C NMR-Resonanzsignale der acetylenischen Kohlenstoffatome (Tabelle 3.21).

				R ¹ N- Ts	α β	<u> </u>	ξ	R^2	:	
Nr.	158	R^1	\mathbb{R}^2	δ [ppi	n]					$IR (C \equiv C) [cm^{-1}]$
1	158a	Bn	NO ₂	60.5	66.3	69.0	73.0	76.2	79.4	2210, 2174, 2108
2	158b	Bn	CN	60.4	66.3	68.6	72.7	77.2	78.6	2214, 2180, 2113

Die IR-Spektren der Verbindungen **158** zeigen drei Banden im für acetylenische Valenzschwingungen typischen Bereich. Zusätzlich muss bei Verbindung **158b** noch die Schwingung der C-N-Dreifachbindung unter der intensiven Bande bei 2214 cm⁻¹ auftreten. Die ¹³C NMR-Spektren zeigen für jedes Kohlenstoffatom der Acetylenbrücke ein Resonanzsignal (Abb. 3-7). Das Signal bei höchstem Feld im Bereich 60.4-60.5 ppm kann dem β -Kohlenstoffatom zum Inamidstickstoff zugeordnet werden. Das am stärksten tieffeldverschobene Signal bei 78.6-79.4 ppm kann dem ε -Kohlenstoffatom zugewiesen werden, welches durch den Akzeptor-substituierten Aromaten entschirmt wird.



Abb. 3-7: ¹³C NMR-Spektrum (100 MHz) von **158a** in CDCl₃.

Beim Versuch zur Kristallisation des 1-Triinylamids **158a** wurden aus Chloroform/Petrolether (hochsiedende Fraktion) Einkristalle erhalten, welche einer Kristallstrukturanalyse unterzogen wurden. Die Strukturanalyse ergab, dass es sich nicht um das 1-Triinylamid **158a** handelte, sondern um das Alkoholyseprodukt **172**. Während der Kristallisation muss die elektronenreiche Dreifachbindung von **158a** *n*-Butanol addiert haben, welches aus dem Petrolether stammen kann (Schema 3-38).



Schema 3-38: Isolierung des Alkoholyseprodukts 172 bei Kristallisationsversuchen.

Die Datensammlung erfolgte bei -40 °C mit CuK_{α}-Strahlung und Graphitmonochromator. Kristallstrukturdaten von **172** finden sich in Tabelle 3.22. Von 5528 gemessenen Reflexen (2 $\leq \theta < 70$) wurden 5300 unabhängige Reflexe verwendet (R_{σ} = 0.0387). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F^2 mit 393 Parametern. Die *R*-Werte sind *R*1 = 0.0656 und *wR*2 = 0.1839.



Abb. 3-8: Kristallstrukturanalyse von **172**.

Tabelle 3.22: Kristallstrukturdaten von 172 .				
Empirische Formel	$C_{30}H_{28}N_2O_5S$			
Kristallsystem	triklin			
Kristallabmessungen	0.1 x 0.2 x 0.3 mm ³ orange Platte			
Raumgruppe	P1			
Gitterkonstanten	$a = 10.0604(6)$ Å, $\alpha = 106.38(1)^{\circ}$			
	$b = 10.888(3) \text{ Å}, \beta = 109.930(5)^{\circ}$			
	$c = 14.307(1) \text{ Å}, \gamma = 92.91(1)^{\circ}$			
Volumen	1394.5(4)Å ³			
Z	2			
Dichte (berechnet)	1.259 g/cm ⁻³			
Absorptionskoeffizient	1.37 mm ⁻¹			

Geeignete Einkristalle des 1-Triinylamids **158a** für eine Röntgenkristallstruktur konnten schließlich aus Diethylether/Petrolether bei Raumtemperatur gewonnen werden. Die Datensammlung erfolgte bei -80 °C mit MoK_{α}-Strahlung und Graphitmonochromator. Kristallstrukturdaten von **158a** finden sich in Tabelle 3.23. Von 12989 gemessenen Reflexen ($2 \le \theta < 28.3$) wurden 5423 unabhängige Reflexe verwendet ($R_{\sigma} = 0.0814$). Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit voller Matrix gegen F^2 mit 313 Parametern. Die *R*-Werte sind R1 = 0.0538 und wR2 = 0.1342.



Abb. 3-9: Kristallstrukturanalyse von **158a**.

Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°]:						
N1-C2	C2-C3	C3-C4	C4-C5	C5-C6	C6-C7	
1.340(3)	1.207(3)	1.363(3)	1.211(3)	1.371(3)	1.202(3)	
C7-C8	N1-C2-C3	C2-C3-C4	C3-C4-C5	C4-C5-C6	C5-C6-C7	
1.438(3)	178.6(2)	176.8(2)	178.6(2)	179.1(2)	178.9(2)	

C6-C7-C8

179.6(3)

Tabelle 3.23: Kristallstrukturdaten von **158a**.

Empirische Formel	$C_{26}H_{18}N_2O_4S$
Kristallsystem	triklin
Kristallabmessungen	0.1 x 0.72 x 0.95 mm ³ gelbliche Platte
Raumgruppe	P1
Gitterkonstanten	$a = 7.637(1) \text{ Å}, \alpha = 82.132(9)^{\circ}$
	$b = 7.813(1) \text{ Å}, \beta = 81.809(9)^{\circ}$
	$c = 19.483(3)$ Å, $\gamma = 76.056(9)^{\circ}$
Volumen	1110.4(3)Å ³
Z	2
Formelgewicht	454.48
Dichte (berechnet)	1.359 g/cm^{-3}
Absorptionskoeffizient	0.18 mm ⁻¹

3.2.6 Synthese Donor-Akzeptor-substituierter 1-Tetrainylamide

Zur Synthese des 1-Tetrainylamids **159a** wurde die Kreuzkupplungsreaktion zwischen dem terminalen 1-Diinylamid **160a** und dem 1-Bromdiin **161a** angewandt. In Analogie zur Synthese der Triinylamide **158** ist die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt worden, um einer Zersetzung der Reaktanden zuvorzukommen. Als Lösungsmittelzusatz wurde erneut THF verwendet, um die Löslichkeit des 1-Bromdiins **161a** und des entstehenden Tetrains **159a** zu gewährleisten. Die Reaktion ergab das 1-Tetrainylamid **159a** in einer Ausbeute von 47% als gelben Feststoff (Schema 3-39).



Schema 3-39: Synthese des 1-Tetrainylamids **159a** durch Kreuzkupplung von 1-Diinylamid **160a** mit dem 1-Bromalkin **161a**.

Die Charakterisierung des Tetrains **159a** erfolgte mittels NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. Charakteristisch sind die IR-Valenzschwingungsbanden der C-C-Dreifachbindungen sowie die ¹³C NMR-Signale der acetylenischen Kohlenstoffatome (Tabelle 3.24).

Tabelle 3.24: ¹³C NMR-Signale und IR-Valenzschwingungen der Dreifachbindungen des Tetrainylamids **159a**.

			Bn N-Ξ Ts ^{΄ α}	β γ	δεζ	η θ	$\langle \rangle$	-NO ₂
δ [pp]	m]							$IR (C \equiv C) [cm^{-1}]$
61.1	63.1	65.0	67.9	69.9	71.4	75.1	79.2	2209, 2195, 2182, 2127

Die ¹³C NMR-Spektren zeigen für jedes Kohlenstoffatom der Acetylenbrücke ein Resonanzsignal (Abb. 3-10). Das Signal bei 61.1 ppm kann dem β -Kohlenstoffatom zum Inamidstickstoff zugeordnet werden, da dieser Kohlenstoff am stärksten abgeschirmt sein sollte. Umgekehrt kann das Signal bei 79.2 ppm dem η -Kohlenstoffatom zugewiesen werden, da dieses Atom durch den Akzeptor-substituierten Aromaten am stärksten entschirmt werden sollte.



Abb. 3-10: ¹³C NMR-Spektrum (100 MHz) von **159a** in CDCl₃.

3.2.7 Fazit

Mittels Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplungsreaktionen ist eine homologe Reihe Donor-Akzeptor-substituierter 1-Oligoalkinylamide mit zwei, drei und vier konjugierten Dreifachbindungen aufgebaut worden. Ergänzend konnten durch kupferkatalysierte Aminierungsreaktionen von 1-Bromalkinen auch Donor-Akzeptor-substituierte 1-Alkinylamide aufgebaut werden. Als Akzeptorfunktionalität sind hierbei die Nitrogruppe, die Cyanogruppe und die Dimesitylborylgruppe eingeführt worden. Die Donorfunktionalität in den Verbindungen ist der Inamidstickstoff, welcher unterschiedlich funktionalisiert werden konnte. Alle Verbindungen konnten eindeutig charakterisiert werden und stehen zur Untersuchung ihrer photophysikalischen Eigenschaften zur Verfügung.

3.3 Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-substituierten 1-Oligoinamide

3.3.1 Theoretische Grundlagen

Zur Bestimmung nichtlinear optischer Eigenschaften organischer Moleküle hat sich unter anderem die elektrooptische Absorptionsmessung (EOAM) bewährt.^[212-214] Obwohl das EOAM-Experiment keine direkten Informationen über nichtlinear optische Polarisierbarkeiten liefert, handelt es sich dennoch um eine nützliche Methode zur experimentellen Charakterisierung potentieller NLO-Chromophore.^[29, 30, 215-217] Im eigentlichen Sinne wird beim EOAM-Experiment der Einfluss eines externen elektrischen Feldes auf das Absorptionsspektrum eines Chromophors in Lösung untersucht.

Die optischen Eigenschaften eines Moleküls in Lösung können durch ein äußeres elektrisches Feld beeinflusst werden, was unter dem Begriff Elektrochromie zusammengefasst wird.^[218] Analog sind die optischen Eigenschaften eines Moleküls in Lösung auch vom Lösungsmittel abhängig, ein Phänomen, was als Solvatochromie bezeichnet wird. Die Ursache der Solvatochromie ist analog zur Elektrochromie die Beeinflussung der Elektronenbanden durch ein elektrisches Feld.

Bei der Aufnahme eines Absorptionsspektrums wird das Ausmaß der Schwächung beobachtet, die ein Lichtstrahl erfährt, wenn er Materie durchsetzt. Wird eine Lösung der molaren Konzentration c und der Schichtdicke d mit einem Lichtstrahl der Intensität I_0 durchsetzt, so gilt für die Abschwächung des Lichtstrahles das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung 3-1).

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cd}$$
 (Gleichung 3-1)

Dabei ist *I* die Intensität des aus der Lösung heraustretenden Lichtes und ε der Extinktionskoeffizient, der als Stoffeigenschaft von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes abhängt. Die Absorptionskurve selbst kann mit natürlichem, nicht polarisiertem Licht oder mit linear polarisiertem Licht aufgenommen werden. Aufgrund der isotropen Verteilung der Moleküle in Lösung ergeben beide Meßmethoden die gleiche Absorptionskurve. Die Absorptionskurve selbst wird durch den Extinktionskoeffizienten $\varepsilon(\tilde{v})$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl \tilde{v} dargestellt. Bei der direkten Aufzeichnung des Absorptionsspektrums wird die Extinktion *E* über der Wellenlänge λ oder der Wellenzahl \tilde{v} aufgezeichnet. Die Extinktion *E* ist mit dem Lambert-Beerschen Gesetz nach Gleichung 3-2 verknüpft.

$$E = \log_{10} \frac{I_0}{I} = \varepsilon cd \tag{Gleichung 3-2}$$

Ein Maß für die Intensität einer Absorptionsbande ist das Übergangsmoment $\underline{\mu}_{ag}$, welches nach Gleichung 3-3 definiert ist.^[219]

$$\underline{\mu}_{ag} = \int \psi_a^*(r) \hat{\mu} \psi_g(r) dr = \left\langle \psi_a \left| \hat{\mu} \right| \psi_g \right\rangle$$
 (Gleichung 3-3)

 ψ_{g} und ψ_{a} sind die Wellenfunktionen des Grund- beziehungsweise angeregten Zustands und $\hat{\mu}$ ist der Operator des Dipolmomentes. Das Übergangsmoment selbst hängt mit dem Extinktionskoeffizienten über die integrale Absorption zusammen (Gleichung 3-4).

$$\int_{\widetilde{V}_{1}}^{V_{2}} \frac{\varepsilon(\widetilde{v})}{\widetilde{v}} d\widetilde{v} = \frac{8\pi^{3} N_{A}}{3hc_{0}10^{3}\ln 10} \left| \underline{\mu}_{ag} \right|^{2}$$
(Gleichung 3-4)

 N_A ist die Avogadro-Konstante, *h* das Planck'sche Wirkungsquantum und c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Das Integral muss über die gesamte Absorptionsbande, die der Elektronenanregung vom Grundzustand zum Anregungszustand entspricht, erstreckt werden.

Weiterhin kann die Übergangsenergie $\hbar \omega_{ag}$ aus den Absorptionsspektren nach Gleichung 3-5 berechnet werden, indem das Maximum der entsprechenden Bande und die zugehörige Wellenlänge λ_{max} bestimmt wird.

$$\hbar\omega_{ag} = \frac{hc_0}{\lambda_{max}}$$
(Gleichung 3-5)

Insgesamt sind somit aus den Absorptionsspektren experimentell der Betrag des Übergangsmomentes μ_{ag} und die Übergangsenergie $\hbar \omega_{ag}$ sowie der Extinktionskoeffizient ε zugänglich. Das Übergangsmoment ist ein Vektor, der auch durch seinen Betrag und einen Einheitsvektor <u>m</u> in Richtung des Übergangsmoments nach Gleichung 3-6 dargestellt werden kann.

$$\underline{\mu}_{ag} = \left| \underline{\mu}_{ag} \right| \underline{m} \tag{Gleichung 3-6}$$

Die Elektrochromie kann im wesentlichen auf drei Effekte zurückgeführt werden, den Orientierungseffekt, den Bandenverschiebungseffekt und die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsmomentes.

a) Orientierungseffekt

Der Orientierungseffekt resultiert aus einer teilweisen Ausrichtung der molekularen Dipole in Richtung des angelegten elektrischen Feldes $F_{a.}$ Das gesamte elektrische Dipolmoment $\underline{\mu}_{g}^{F}$

$$\underline{\mu}_{g}^{F} = \underline{\mu}_{g} + \underline{\alpha}_{g} \underline{F}_{e}$$
(Gleichung 3-7)

 $\underline{\mu}_{g}$ ist hierbei das permanente Dipolmoment, $\underline{\alpha}_{g}$ der Polarisierbarkeitstensor und \underline{F}_{e} die effektive elektrische Feldstärke am Ort des Moleküls. Durch ein elektrisches Feld wird das Dipolmoment eines Moleküls also beeinflusst. Laut Gleichung 3-7 ist hierbei die Polarisierbarkeit $\underline{\alpha}_{g}$ ein Maß für diese Abhängigkeit. Der Polarisierbarkeitstensor kann nun für Moleküle mit einem hinreichend großen permanenten Dipolmoment vernachlässigt werden, da in diesem Fall gilt:

$$\left|\underline{\mu}_{g}\right\rangle\rangle\underline{\alpha}_{g}\underline{F}_{e}$$

Für die Energie E_g^F eines gelösten Moleküls im Elektronengrundzustand im elektrischen Feld ergibt sich damit:

$$E_g^F = E_g^{L\ddot{o}s} - \underline{\mu}_g \bullet \underline{F}_e = E_g^{L\ddot{o}s} - \mu_g F_e \cos\vartheta$$
(Gleichung 3-8)

 $E_g^{L\delta s}$ ist die Energie des gelösten Moleküls im Elektronengrundzustand und \mathscr{G} der von den Vektoren $\underline{\mu}_g$ und \underline{F}_e eingeschlossene Winkel. Die Energie E_g^F ist nach Gleichung 3-8 von der Richtung des Dipolmoments $\underline{\mu}_g$ relativ zur Feldrichtung \underline{F}_e abhängig. Dies führt zu einer anisotropen Orientierungsverteilung der Moleküle in einem homogenen elektrischen Feld zwischen parallelen Elektroden. Es werden mehr Moleküle mit dem Dipolmoment in Feldrichtung vorliegen. Für die durch den Orientierungseffekt hervorgerufene relative Änderung des Extinktionskoeffizienten im elektrischen Feld gilt Gleichung 3-9.

$$\left(\frac{\varepsilon^{F} - \varepsilon^{L\bar{o}s}}{\varepsilon^{L\bar{o}s}}\right)_{Orient} = \frac{1}{30} \left(\frac{F_{e}}{kT}\right)^{2} \left(3\cos^{2}\chi - 1\right) \left[3\left(\underline{m}\underline{\mu}_{g}\right)^{2} - \mu_{g}^{2}\right]$$
(Gleichung 3-9)

Dabei ist χ der von der Richtung des äußeren Feldes <u>F</u>_a und der Polarisationsrichtung <u>e</u> der einfallenden Lichtquelle eingeschlossene Winkel, <u>k</u> die Boltzmann-Konstante und <u>T</u> die absolute Temperatur. Das Skalarprodukt aus Einheitsvektor <u>m</u> in Richtung des Übergangsmoments und Grundzustandsdipolmoment <u>µ</u>_g hängt nach Gleichung 3-10 vom Winkel γ zwischen dem Dipolmoment <u>µ</u>_g und dem Übergangsmoment <u>µ</u>_{ag} ab.

$$\underline{m} \bullet \underline{\mu}_{g} = \mu_{g} \cos \gamma \qquad (\text{Gleichung 3-10})$$

Damit hängt die relative Änderung des Extinktionskoeffizienten im elektrischen Feld von der elektrischen Feldstärke, vom Winkel χ und vom Winkel γ ab. Bei paralleler

Polarisationsrichtung der einfallenden Lichtwelle zur äußeren Feldrichtung ($\chi = 0^{\circ}$) nimmt der Extinktionskoeffizient im elektrischen Feld zu, wenn das Übergangsmoment parallel zum Dipolmoment liegt ($\gamma = 0^{\circ}$). Hingegen nimmt der Extinktionskoeffizient im elektrischen Feld ab, wenn das Dipolmoment senkrecht zum Übergangsmoment steht ($\gamma = 90^{\circ}$).

b) Bandenverschiebungseffekt

Bei der Elektronenanregung eines Moleküls kann sich das Dipolmoment ändern ($\underline{\mu}_{g} \rightarrow \underline{\mu}_{a}$). $\underline{\mu}_{a}$ ist das Dipolmoment im Elektronenanregungszustand. Analog zu Gleichung 3-8 ergibt sich für die Energie eines Moleküls im Anregungszustand im elektrischen Feld E_{a}^{F} Gleichung 3-11.

$$E_a^F = E_a^{L\ddot{o}s} - \underline{\mu}_a \bullet \underline{F}_e = E_a^{L\ddot{o}s} - \mu_a F_e \cos\vartheta$$
(Gleichung 3-11)

Für die Elektronenanregung eines Moleküls in Lösung gilt Gleichung 3-12, wobei $\tilde{\nu}_a^{L\delta s}$ die Absorptionswellenzahl eines bestimmten Übergangs ist.

$$hv_a^{L\delta s} = hc \,\widetilde{v}_a^{L\delta s} = E_a^{L\delta s} - E_g^{L\delta s} \tag{Gleichung 3-12}$$

Unter der Annahme, dass die Dipolmomente in Grund- und Anregungszustand parallel zueinander liegen, ergibt sich für die Absorptionswellenzahl $\tilde{\nu}_a^F$ im elektrischen Feld:

$$\widetilde{v}_{a}^{F} = \frac{E_{a}^{F} - E_{g}^{F}}{hc} = \widetilde{v}_{a}^{Los} - \frac{(\mu_{a} - \mu_{g})F_{e}\cos\vartheta}{hc}$$
(Gleichung 3-13)

Damit ergibt sich durch die Dipolmomentsänderung eine feldabhängige Bandenverschiebung, die weiterhin vom Winkel \mathcal{G} zwischen der Dipolmomentsrichtung und der elektrischen Feldrichtung abhängt. Unter der Bedingung $\mu_a > \mu_g$ wird die Absorptionswellenzahl bei paralleler Ausrichtung der Dipolmomente zum elektrischen Feld $\tilde{v}_{\uparrow\uparrow}^F < \tilde{v}_a^{L\delta s}$ und bei antiparalleler Ausrichtung zum elektrischen Feld $\tilde{v}_{\uparrow\downarrow}^F > \tilde{v}_a^{L\delta s}$. Sind die Dipolmomente senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet, ist $\cos \mathcal{G} = 0$ und damit bleiben die Energieniveaus gegenüber dem Fall ohne Feld unverändert ($\tilde{v}_{\perp}^F = \tilde{v}_a^{L\delta s}$). Aufgrund der monotonen Verteilung der Moleküle im elektrischen Feld über alle Orientierungen und der Tatsache, dass stets mehr Moleküle parallel zum elektrischen Feld als senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet sind, ergibt sich durch den Bandenverschiebungseffekt im äußeren elektrischen Feld eine unsymmetrische Verbreiterung der Absorptionsbande. Für die relative Änderung des Extinktionskoeffizienten im äußeren elektrischen Feld durch den Bandenverschiebungseffekt gilt Gleichung 3-14.

$$\left(\frac{\varepsilon^{F} - \varepsilon^{L\delta s}}{\varepsilon^{L\delta s}}\right)_{BV} = \left(\frac{d\frac{\ln \varepsilon^{L\delta s}}{\widetilde{\nu}}}{d\widetilde{\nu}}\right)_{\widetilde{\nu}_{a}} \frac{F_{e}^{2}}{15hckT} \cdot f(\underline{\mu}_{g}; (\underline{\mu}_{a} - \underline{\mu}_{g}); \underline{m}; \chi) \quad \text{(Gleichung 3-14)}$$

 $f(\underline{\mu}_{g};(\underline{\mu}_{a} - \underline{\mu}_{a});\underline{m};\chi)$ ist hierbei ein Term, der vom Dipolmoment im Grundzustand $\underline{\mu}_{g}$, der Differenz der Dipolmomente in Grund- und Anregungszustand, dem Einheitsvektor m in Richtung des Übergangsmomentes und vom Winkel χ zwischen der Richtung des äußeren elektrischen Feldes und der Polarisationsrichtung der einfallenden Lichtwelle abhängt. Zusätzlich zum Term $f(\underline{\mu}_{g};(\underline{\mu}_{a} - \underline{\mu}_{a});\underline{m};\chi)$ hängt die Extinktionsänderung bei angelegtem elektrischen Feld noch vom Quadrat der Feldstärke und von der Steigung der Bande bei der jeweiligen Absorptionswellenzahl $\widetilde{\nu}_a$ ab. Die Steigung der Bande ist eine Funktion von $\widetilde{\nu}$ und somit ist auch die Extinktionsänderung von der Wellenzahl abhängig. In günstigen Fällen durch den Bandenverschiebungseffekt verursachten experimentell kann aus den bestimmbaren Veränderungen die Differenz zwischen den Dipolmomenten in Grund- und Anregungszustand und somit das Dipolmoment μ_a im Anregungszustand bestimmt werden. Die Extinktionsänderungen, welche durch den Bandenverschiebungseffekt verursacht werden, können für steile Absorptionsbanden mehr als zehnmal so groß sein wie die durch den Orientierungseffekt verursachten Extinktionsänderungen.

c) Direkte Feldabhängigkeit des Übergangsmoments

Das Dipolmoment im Grundzustand im elektrischen Feld kann nach Gleichung 3-15 aus den Wellenfunktionen des Moleküls berechnet werden.

$$\underline{\mu}_{g}^{F} = \int \psi_{g}^{F*} \sum_{i} q_{i} \underline{r}_{i} \psi_{g}^{F} dr \qquad (\text{Gleichung 3-15})$$

 \underline{r}_i sind die Ortskoordinaten der Kerne und Elektronen des Moleküls mit den Ladungen q_i , wobei das Integral über die Koordinaten aller Teilchen im Raum erstreckt wird. In Analogie gilt für das Übergangsmoment Gleichung 3-16 (vgl. Gleichung 3-3).

$$\underline{\mu}_{ag}^{F} = \int \psi_{g}^{F*} \sum_{i} q_{i} \underline{r}_{i} \psi_{a}^{F} dr \qquad (\text{Gleichung 3-16})$$

Für das Übergangsmoment im elektrischen Feld gilt in Analogie zu Gleichung 3-7 die Gleichung 3-17.

$$\underline{\mu}_{ag}^{F} = \underline{\mu}_{ag} + \underline{\underline{\alpha}}_{ag} \underline{F}_{e}$$
(Gleichung 3-17)

 $\underline{\mu}_{ag}$ ist das Übergangsmoment ohne äußeres Feld und $\underline{\alpha}_{ag}$ der Übergangspolarisierbarkeitstensor. Die Intensität einer Absorptionsbande hängt nach

Gleichung 3-4 vom Übergangsmoment ab. Durch Gleichung 3-17 wiederum ist eine Übergangsmoments vom elektrischen Feld Abhängigkeit des gegeben. Ist das Übergangsmoment μ_{ag} einer Elektronenanregung hinreichend groß, kann der Polarisierbarkeitstensor in Gleichung 3-17 vernachlässigt werden, und die Intensität der Absorptionsbande wird somit durch das elektrische Feld nicht beeinflusst. Ist jedoch das Übergangsmoment $\underline{\mu}_{ag}$ näherungsweise Null oder sind die Tensorkomponenten von $\underline{\alpha}_{ag}$ entsprechend groß, so ist eine deutliche Feldabhängigkeit der Absorptionsbandenintensität zu verzeichnen. Die relative Änderung des Extinktionskoeffizienten bei Anlegen eines elektrischen Feldes ist abhängig vom Quadrat der elektrischen Feldstärke F_e^2 , vom Winkel χ zwischen der elektrischen Feldrichtung und der Polarisationsrichtung der einfallenden Lichtwelle, vom Grundzustandsdipolmoment $\underline{\mu}_{g}$, vom Übergangsmoment des gelösten Moleküls $\underline{\mu}_{ap}^{Los}$ sowie vom Tensor der Übergangspolarisierbarkeit $\underline{\alpha}_{ap}$. Die Änderung des Extinktionskoeffizienten durch die direkte Feldabhängigkeit des Übergangsmoments kann in Größenordnung derselben liegen wie die durch den Orientierungsund Bandenverschiebungseffekt hervorgerufenen Änderungen.

Eine vollständige theoretische Behandlung der messbaren Extinktionsänderung im Absorptionsspektrum eines Moleküls in einem äußeren elektrischen Feld ergibt Beziehungen, welche eine Auswertung experimenteller Daten ermöglichen.^[220-222] Die experimentellen Daten liefert das im folgende Abschnitt beschriebene EOAM-Experiment.

3.3.2 Die elektrooptische Absorptionsmessung

Bei der elektrooptischen Absorptionsmessung (EOAM) wird der Einfluss eines von außen angelegten elektrischen Feldes auf das Absorptionsverhalten einer Substanz in Lösung experimentell bestimmt. Zur Beschreibung der relativen Änderung des Absorptionskoeffizienten in einem äußeren elektrischen Feld wurde von *Liptay* die Messgröße $L(\chi, \tilde{V}_a)$ nach Gleichung 3-18 eingeführt.^[222, 223]

$$L(\chi, \widetilde{\nu}_a) F_a^2 = \frac{\varepsilon^F - \varepsilon^{Los}}{\varepsilon^F}$$
(Gleichung 3-18)

Damit ist $L(\chi, \tilde{\nu}_a)$ eine Bestimmungsgröße, welche von der Absorptionswellenzahl $\tilde{\nu}_a$, vom Winkel χ zwischen der Polarisationsrichtung des Lichtes und der äußeren Feldrichtung, vom Dipolmoment $\underline{\mu}_g$ und der Dipolmomentänderung $\underline{\mu}_a$ - $\underline{\mu}_g$, vom Übergangsmoment $\underline{\mu}_{ag}$ und vom

Übergangspolarisierbarkeitstensor $\underline{\alpha}_{=ag}$ abhängt. Für eine homogene elektronische Bande kann $L(\chi, \tilde{\nu}_a)$ nach Gleichung 3-19 dargestellt werden.^[224-228]

$$L = L(\chi, \tilde{v}_a) = Dr + \frac{1}{6}Es + Frt + Gst + Hru + Isu$$
 (Gleichung 3-19)

Die Parameter r und s können nach den Gleichungen 3-20 und 3-21 aus dem Winkel χ bestimmt werden. Die Größen t und u erhält man aus der ersten beziehungsweise zweiten Ableitung des Absorptionsspektrums gemäß den Gleichungen 3-22 und 3-23.

$$r = \frac{2 - \cos^2 \chi}{5}$$
 (Gleichung 3-20)
$$s = \frac{3\cos^2 \chi - 1}{5}$$
 (Gleichung 3-21)

$$t(\widetilde{\nu}) = \frac{1}{hc} \left(\frac{\varepsilon^{L\delta s}}{\widetilde{\nu}}\right)^{-1} \frac{\partial}{\partial \widetilde{\nu}} \left(\frac{\varepsilon^{L\delta s}}{\widetilde{\nu}}\right)$$
(Gleichung 3-22)

$$u(\widetilde{v}) = \frac{1}{2h^2c^2} \left(\frac{\varepsilon^{L\bar{o}s}}{\widetilde{v}}\right)^{-1} \frac{\partial^2}{\partial \widetilde{v}^2} \left(\frac{\varepsilon^{L\bar{o}s}}{\widetilde{v}}\right)$$
(Gleichung 3-23)

Die elektrooptischen Koeffizienten *D* bis *I* erhält man durch multilineare Regression der Messwerte für parallele ($\chi = 0^{\circ}$) und senkrechte ($\chi = 90^{\circ}$) Polarisation. Der Zusammenhang mit den molekularen Größen ergibt sich nach den Gleichungen 3-24 bis 3-29, wobei Terme der Polarisierbarkeiten, der Übergangspolarisierbarkeiten sowie der Übergangspolarisierbarkeiten zweiter Ordnung vernachlässigt worden sind, was bei Molekülen mit entsprechend großem Grundzustandsdipolmoment möglich ist.

$$D = \frac{f_e^2}{kT} \underline{R}^1 \underline{\mu}_g$$
 (Gleichung 3-24)

$$E = \left(\frac{f_e}{kT}\right)^2 \left[3\left(\underline{m}\underline{\mu}_g\right)^2 - \underline{\mu}_g^2\right] + \frac{f_e^2}{kT} \left(3\underline{R}^2 - 2\underline{R}^1\right)\underline{\mu}_g \qquad (\text{Gleichung 3-25})$$

$$F = \frac{f_e^2}{kT} \left(\underline{\mu}_g \Delta^a \underline{\mu} \right) + f_e^2 \underline{R}^1 \Delta^a \underline{\mu}$$
 (Gleichung 3-26)

$$G = \frac{f_e^2}{kT} \left(\underline{m} \underline{\mu}_g \right) \left(\underline{m} \Delta^a \underline{\mu} \right) + \frac{f_e^2}{2} \underline{R}^2 \Delta^a \underline{\mu}$$
(Gleichung 3-27)

$$H = f_e^2 \left(\Delta^a \,\underline{\mu} \right)^2 \tag{Gleichung 3-28}$$

$$I = f_e^2 \left(\underline{m}\Delta^a \,\underline{\mu}\right)^2 \tag{Gleichung 3-29}$$

k ist die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. \underline{R}^1 und \underline{R}^2 sind Vektoren, welche die Effekte auf das Übergangsmoment durch das elektrische Feld beschreiben. <u>m</u> ist der

Einheitsvektor in Richtung des Übergangsmoments und $\Delta^{a}\underline{\mu}$ ist die Änderung des Vektors des Dipolmoments nach Anregung in den entsprechenden Franck-Condon-angeregten Zustand. f_{e} ist der Hohlraumfeldfaktor, welcher nach Gleichung 3-30 von der relativen Permittivität ε_{r} des gewählten Lösungsmittels abhängt.^[229, 212]

$$f_e = \frac{3\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + 1}$$
(Gleichung 3-30)

Werden für die elektrooptischen Koeffizienten F und G sowie H und I im Rahmen der Messgenauigkeit identische Werte gefunden, so folgt aus den entsprechenden Bestimmungsgleichungen 3-26 bis 3-29, dass die Übergangsmomentrichtung <u>m</u> parallel zum Grundzustandsdipolmoment $\underline{\mu}_g$ und zur Änderung des Vektors des Dipolmoments $\Delta^a \underline{\mu}$ liegt. Unter dieser Symmetriebedingung können die Werte für das Grundzustandsdipolmoment μ_g sowie die Änderung des Dipolmoments $\Delta^a \mu$ nach den Gleichungen 3-31 und 3-32 bestimmt werden. Das Dipolmoment im Franck-Condon-angeregten Zustand μ_a^{FC} ergibt sich dann aus Gleichung 3-33.

$$\mu_{g} = \frac{kT}{f_{e}} \sqrt{\frac{E-6D}{2}}$$
(Gleichung 3-31)
$$\Delta^{a} \mu = \frac{kT}{f_{e}^{2}} \frac{F+G}{2\mu_{g}}$$
(Gleichung 3-32)
$$\Delta^{a} \mu = \left(\mu_{a}^{FC} - \mu_{g}\right)$$
(Gleichung 3-33)

Liegt zwischen der Richtung des Grundzustanddipolmoments und der Übergangsmomentrichtung ein Winkel, so finden sich für die elektrooptischen Koeffizienten F und G sowie H und I deutlich unterschiedliche Werte. Dieser Winkel kann für den Fall, dass das Dipolmoment $\underline{\mu}_g$ und die Dipolmomentsänderung $\Delta^a \underline{\mu}$ parallel zueinander liegen, bestimmt werden. Hierzu werden die aus den elektrooptischen Absorptionsmessungen erhaltenen $L(\chi, \tilde{\nu}_a)$ -Werte für $\chi = 0^\circ$ gegen die Werte für $\chi = 90^\circ$ aufgetragen. Für eine homogene Absorptionsbande erhält man in diesem Fall eine Gerade mit folgender Geradengleichung (3-34).^[228]

$$L(0^{\circ}, \widetilde{v}_{a}) = AL(90^{\circ}, \widetilde{v}_{a}) + B \frac{f_{e}^{2} \mu_{g}^{2}}{6k^{2}T^{2}}$$
(Gleichung 3-34)

Aus der Steigung *A* der Geraden lässt sich der Winkel θ zwischen dem Grundzustandsdipolmoment und der Übergangsmomentrichtung bestimmen, aus dem Achsenabschnitt das Dipolmoment des Grundzustands μ_g (Gleichungen 3-35 und 3-36).

$A = \frac{1 + 2\cos^2\theta}{2 - \cos^2\theta}$	(Gleichung 3-35)
$B = \frac{3\cos^2\theta - 1}{2 - \cos^2\theta}$	(Gleichung 3-36)

Der Fehlerbetrag ist bei dieser Bestimmung jedoch recht hoch, da nur zwei Werte χ bei den Messungen verwendet werden.

Die elektrooptische Absorptionsmessung ermöglicht also eine Bestimmung der Werte des Dipolmoments im Grundzustand und im Franck-Condon-angeregten Zustand. Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten 1-Oligoinamide sollen nun auf ihre photophysikalischen Eigenschaften und mittels EOAM ihre elektronischen Eigenschaften hin untersucht werden.

3.3.3 Photophysikalische Eigenschaften der 1-Oligoinamide

Zur Charakterisierung der photophysikalischen Eigenschaften der 1-Oligoalkinylamide sind zunächst die Absorptionsspektren und Emissionspektren der Verbindungen aufgezeichnet worden. In Abbildung 3-11 sind die Absorptionsspektren der Verbindungen **156a**, **157a**, **158a** und **159a** in verschiedenen Lösungsmitteln gezeigt. Ersichtlich wird hierbei der Effekt auf die Absorptionsbande mit zunehmender Länge der Acetylenbrücke.



Abb. 3-11 UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der Chromophore **156a** (n = 1), **157a** (n = 2), **158a** (n = 3) und **159a** (n = 4). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—), Diethylether (—) und 1,4-Dioxan (—).

Die Absorptionsbanden der Chromophore zeigen solvatochrome Effekte, was auf ein permanentes Grundzustandsdipolmoment der Verbindungen zurückgeführt werden kann. Chromophor **156a** mit einer Acetylenbindung zeigt eine isolierte Charge-Transfer-Bande. Im Absorptionsspektrum von **157a** tritt in der Charge-Transfer-Bande zusätzlich eine Schulter auf. Eine weitere Verlängerung der Acetylenbrücke bei den Chromophoren **158a** und **159a** führt zu einer Verbreiterung und Aufspaltung der Absorptionsbanden in ein Cluster multipler Absorptionsbanden.^[52, 54] In Tabelle 3.25 sind die Lage der Banden in Dichlormethan als Solvens wiedergegeben.

Tabelle 3.	.25: 1	UV/Vis-Spel	ktroskopie der
Chromophore	e 156a,	157a, 158	Ba und 159a in
Dichlormetha	ın (vgl. A	Abb. 3-11).	
Chromophor	r n	λ_{\max} [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
156a	1	341.5	15822.39
157a	2	324.8	13389.38
158a	3	340.7	21077.44
159a	4	316.2	24593.54

Alle Banden finden sich im Bereich 316-342 nm. Durch den intramolekularen Charge-Transfer von der Aminogruppe zur Nitrogruppe kommt es zu dieser bathochromen Verschiebung, welche besonders bei Chromophor **156a** zu beobachten ist. Mit zunehmender Länge der Acetylenbrücke geht der Charge-Transfer zurück und der hochenergetische $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang tritt bei niedrigerer Energie auf, was in einer Überlappung und einer damit einhergehenden asymmetrischen Bandenverbreiterung resultiert.^[52] Dies führt dazu, dass der Charge-Transfer-Übergang in den Verbindungen **157a**, **158a** und **159a** nur als Überlappung mit dem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang beobachtet werden kann.^[230] Im Vergleich der Chromophore **156a** und **157a** mit **32** und **35** ist der Charge-Transfer-Übergang zu niedrigeren Wellenlängen verschoben (Tabelle 3.26). Dies ist ein Effekt des schwächeren Aminodonors von **156a** und **157a** im Vergleich zur Aminogruppe der Chromophore **32** beziehungsweise **35**, welcher aus der Funktionalisierung mit einer elektronenziehenden Gruppe resultiert. Dies schwächt zwar den intramolekularen Charge-Transfer in den Alkinylamiden **156a** und **157a** leicht ab, muss jedoch in Kauf genommen werden, um solche Aminoacetylene zu stabilieren.

Tabelle3.26:LagederAbsorptionsbandenvon156aund157ainDichlormethan im Vergleich zu32 und35 in Chloroform.

Bn N -[===]n- Ts		H_2N $($ NO_2
156a (n = 1) un	nd 157a (n = 2)	32 $(n = 1)$ und 35 $(n = 2)$
Chromophor	n	λ_{\max} [nm]
32 ^[52]	1	379.0
156a	1	341.5
35 ^[52]	2	384.0
157a	2	324.8, 370.0 ^a

^aLage der Bandenschulter, welche den Charge-Transfer-Übergang darstellt.

Durch Zugabe von Salzsäure zu den Lösungen der 1-Oligoalkinylamide **156a**, **157a** und **158a** kann der intramolekulare Charge-Transfer aus dem freien Elektronenpaar der Aminofunktion in das π^* -Orbital der Nitrogruppe unterbrochen werden.^[80, 230] Alternativ hierzu wäre auch eine Hydrolyse der elektronenreichen α -Acetylenbindung am 1-Oligoalkinylamid denkbar. Die UV/Vis-Spektren der Verbindungen vor und nach Protonierung mit konzentrierter Salzsäure sind in Abbildung 3-12 dargestellt.



Abb. 3-12: UV/Vis-Spektren der Chromophore **156a** (n = 1), **157a** (n = 2) und **158a** (n = 3) vor (-) und nach (-) Zugabe von konzentrierter Salzsäure.

Durch Protonierung mit konzentrierter Salzsäure kommt der Charge-Transfer zum Erliegen. Im UV/Vis-Spektrum von Chromophor **156a** äußert sich dies in einer hypsochromen Verschiebung der Absorptionsbande, bei Chromophor **157a** im Verschwinden der Absorptionsbandenschulter. Im UV/Vis-Spektrum von Chromophor **158a** ist lediglich das Verschwinden einer schwachen Schulter im Bereich um 400 nm zu beobachten, woraus sich folgern lässt, dass bei dieser Kettenlänge der Acetylenbrücke der Charge-Transfer relativ gering ist. Auch die Spektren der Chromophore **156e** und **157d** (Abb. 3-13) sowie **156g** und **157e** (Abb. 3-14) zeigen solvatochrome Effekte. Die bathochrome Verschiebung der Charge-Transfer-Absorption in den Spektren zeigt wiederum die Stärke des Charge-Transfers vom n-Orbital der Aminogruppe in das π^* -Orbital der Nitrogruppe (Tabelle 3.27).



Abb. 3-13 UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der Chromophore **156e** (n = 1) und **157d** (n = 2). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—), Diethylether (—) und 1,4-Dioxan (—).

Die photophysikalischen Eigenschaften der Chromophore **156e** und **157d** (mit *n*-Butyl-Substituent) sind vergleichbar mit den Eigenschaften der Chromophore **156a** und **157a** (mit Benzyl-Substituent). Die Alkyl- beziehungsweise Benzyl-Substitution zeigt also erwartungsgemäß nahezu keinen Einfluss auf den Charge-Transfer-Übergang.



Abb. 3-14 UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der Chromophore **156g** (n = 1) und **157e** (n = 2). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—), Diethylether (—) und 1,4-Dioxan (—).

Anders ist der Sachverhalt bei den Chromophoren **156g** und **157e** mit einem Oxazolidinonrest als Donorgruppe. Die Charge-Transfer-Banden dieser Chromophore zeigen im Vergleich zu den Banden der Chromophore **156a** und **157a** eine leichte Blauverschiebung, was auf einen abgeschwächten Charge-Transfer hindeutet. Diese Abschwächung kann durch einen am Oxazolidinon lokalisierten Charge-Transfer zwischen dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs und dem π^* -Orbital der Carbonylgruppe erklärt werden, welcher mit dem Charge-Transfer in das π^* -Orbital der Nitrogruppe konkurriert. Tabelle 3.27: Lage der Absorptionsbanden von 156e, 157d, 156g und 157e in Dichlormethan im Vergleich zu 32 und 35 in Chloroform.



156e (n = 1) und **157d** (n = 2) **156g** (n = 1) und **157e** (n = 2)



	32 (n = 1) und 35 (n = 2)	
Chromophor	n	λ_{\max} [nm]
32 ^[52]	1	379.0
156e	1	343.1
156g	1	333.5
35 ^[52]	2	384.0
157d	2	310.2, 366.0 ^a
157e	2	322.5, 364.0 ^a

^aLage der Bandenschulter, welche den Charge-Transfer-Übergang darstellt.

Auch die relative Akzeptorstärke der Nitrogruppe und der Cyanogruppe kann aus den Spektren abgeleitet werden. So gilt die Cyanogruppe als relativ schwache Akzeptorfunktion, während die Nitrogruppe zu den eher starken Akzeptorfunktionen gehört.^[231] Dieser Sachverhalt ist beim Vergleich der UV/Vis-Spektren von 156a mit 156b (Abb. 3-15) beziehungsweise beim Vergleich von 156g mit 156h (Abb. 3-16) deutlich zu erkennen. So weisen die Absorptionsbanden der Cyano-substituierten Chromophore 156b und 156h eine deutliche Blauverschiebung im Vergleich zu den Nitro-substituierten Chromophoren 156a und **156g** auf (Tabelle 3.28).





Abb. 3-15 UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der Chromophore **156a** ($A = NO_2$) und **156b** (A = CN). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—) und 1,4-Dioxan (—).



Abb. 3-16 UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der Chromophore **156g** ($A = NO_2$) und **156h** (A = CN). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—), Diethylether (—) und 1,4-Dioxan (—).

Tabelle 3.28: Lage der Absorptionsbanden von **156a**, **156b**, **156g** und **156h** in Dichlormethan im Vergleich zu **32** und **173** in Chloroform.



156a (A = NO₂) und **156b** (A = CN) **156g** (A = NO₂) und **156h** (A = CN)

H ₂ N- A	
32 ($A = NO_2$) und 173 ($A = CN$)	

	52 (11 1102) u	
Chromophor	А	λ_{\max} [nm]
32 ^[52]	NO ₂	379.0
156a	NO_2	341.5
156g	NO_2	333.5
173 ^[52]	CN	343.0
156b	CN	303.6
156h	CN	302.9

Die untersuchten Cyano-substituierten Chromophore **156b** und **156h** weisen eine deutlich stärkere Blauverschiebung als die literaturbekannte Verbindung **173** auf.^[52] Dies ist natürlich wieder auf die schwächeren Donorsubstituenten in den Chromophoren **156b** und **156h** im Vergleich zur Aminogruppe zurückzuführen. Insgesamt zeigen sich hier jedoch die schwächeren Akzeptoreigenschaften der Cyanogruppe gegenüber der Nitrogruppe.

Die Chromophore **156d** und **157c** mit Dimesitylborylgruppen als Akzeptor zeigen in den Absorptionsspektren solvatochrome Effekte (Abb. 3-17)



Abb. 3-17 UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der Chromophore **156d** (n = 1) und **157c** (n = 2). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—), Diethylether (—) und 1,4-Dioxan (—).

Die Chromophore mit der Dimesitylborylgruppe als Akzeptor zeigen eine ähnliche bathochrome Verschiebung wie Chromophor **156a** mit einer Nitro-Gruppe als Akzeptor. Würde die Absorptionsbande hierbei den Charge-Transfer-Übergang darstellen, so würde das für die Dimesitylborylgruppe eine ähnliche Akzeptorstärke wie für die Nitrogruppe bedeuten, was jedoch im Widerspruch zu bereits publizierten Daten steht, wonach die Dimesitylborylgruppe eher mit der Cyanogruppe vergleichbar ist.^[101] Somit sollten die Absorptionsbanden von **156d** und **157c** aus einer Überlagerung des Charge-Transfer-Übergangs und des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs resultieren.

	Bn N-[===] Ts	A	
Chromophor	n	А	λ_{\max} [nm]
156a	1	NO ₂	341.5
156b	1	CN	303.6
156d	1	BMs ₂	338.6
157c	2	BMs ₂	337.8

Tabelle 3.29: Lage der Absorptionsbanden von **156a**, **156b**, **156d** und **157c** in Dichlormethan.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Chromophoren war es bei den Dimesitylborylsubstituierten Verbindungen **156d** und **157c** möglich, die Emissionsspektren aufzunehmen. Die Emissionsspektren im Vergleich zu den Absorptionsspektren in Dichlormethan sind in Abb. 3-18 dargestellt. Die Aufnahme der Emissionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln ist in Abb. 3-20 dargestellt.



Abb. 3-18 UV/Vis-Spektren (—) und Fluoreszenzspektren (—) von **156d** (n = 1) und **157c** (n = 2) in Dichlormethan. Die Anregungswellenlänge bei der Aufnahme ist $\lambda_{Ex} = 320$ nm.

Wie aus den Spektren (Abb. 3-18) ersichtlich wird, liegt das Fluoreszenzspektrum der Verbindungen zu 156d und 157c rotverschoben zum UV/Vis-Spektrum. Die emittierten Photonen haben also eine niedrigere Energie als die absorbierten Photonen. Tabelle 3.30 gibt einen Überblick über diese Stokes-Verschiebung zwischen UV/Visund Fluoreszenzspektrum. Diese liegt bei 66.9 nm für Chromophor 156d und bei 77.7 nm für Verbindung 157c. Solch hohe Stokes-Verschiebungen resultieren aus Beiträgen des freien p-Orbitals am Boratom zur Gesamtkonjugation und ist auch bereits bei elektronenreichen Borolen beobachtet worden.^[232] Was dies für die Geometrien der Grund- und Anregungszustände der Verbindungen bedeutet, soll Abb. 3-19 veranschaulichen.

2000 000 2010	21011011				
Bn N-[==]n Ts					
Chromophor	n	λ_{abs}^{\max} [nm]	$\lambda_{_{em}}^{_{\max}} [nm]$	$\Delta \lambda_{stokes}$ [nm]	
156d	1	338.6	405.5	66.9	
157c	2	337.8	415.5	77.7	

Tabelle 3.30: Lage der Absorptions- und Emissionsbanden von **156d** und **157c** in Dichlormethan.



Abb. 3-19: Schematische Darstellung der Absorptions- und Emissionsvorgänge. Die Stokes-Verschiebung ergibt sich als Differenz: $\Delta E_{\text{Stokes}} = \Delta E_{\text{abs}} - \Delta E_{\text{em}}$.

Eine hohe Stokes-Verschiebung geht einher mit einer Änderung der Kernkonfiguration beim Übergang vom Grundzustand in den angeregten Zustand. Für die Chromophore **156d** und **157c** bedeutet dies, dass sich die Konfiguration der Kerne im Grundzustand deutlich von der Konfiguration im Anregungszustand unterscheidet.



Abb. 3-20: Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzsolvatochromie der Chromophore **156d** (n = 1) und **157c** (n = 2). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—) und 1,4-Dioxan (—).

Wie in Abb. zeigen die Fluoreszenzspektren eine 3-20 gezeigt. deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. Dabei werden die Emissionsbanden mit zunehmender Lösungsmittelpolarität bathochrom verschoben. Dies resultiert in einem höheren Stokes-Shift mit zunehmender Lösungsmittelpolarität, was darauf schließen lässt, dass die Dipolmomente der angeregten Zustände deutlich größer sind als die Dipolmomente der Grundzustände.^[233] Die Fluoreszenzquantenausbeuten der beiden Chromophore 156d und 157c in Cyclohexan sind mit Chininsulfat als Standard in 0.1 M Schwefelsäure bestimmt worden (Tabelle 3.31).^[234]

Schwefelsäure als Standard. ^[235]	0
Chromophor	$\phi_{\rm F}$ in Cyclohexan
156d	0.183
157c	0.209

Tabelle 3.31: Fluoreszenzquantenausbeuten $\phi_{\rm F}$ der Chromophore **156d** und **157c**. Die Messung erfolgte mit Chininsulfat in 0.1 M Schwefelsäure als Standard.^[235]

Die Ergebnisse zeigen, dass bei beiden Chromophoren lediglich 20 % der eingestrahlten Photonen in Form der Fluoreszenz wieder emittiert werden.

Mit der Messung der UV/Vis- und Fluoreszenzspektren der einzelnen Chromophore konnten erste Vorhersagen über deren photophysikalische Eigenschaften gemacht werden. Um diese experimentellen Ergebnisse zu untermauern und die elektrischen Eigenschaften der Chromophore zu bestimmen, sind im folgenden Kapitel die elektrooptischen Absorptionsmessungen beschrieben.

3.3.4 Ergebnisse der elektrooptischen Absorptionsmessungen

Zur Bestimmung der elektrischen Dipolmomente der donor-akzeptor-substituierten 1-Oligoalkinylamide Grundund angeregten Zustand sind elektrooptische im Absorptionsmessungen mit Chromophoren durchgeführt den einzelnen worden. Experimentelle Details zur Durchführung und elektrooptischen Auswertung der Absorptionsmessungen sind in Abschnitt 5.15.1 beschrieben.^[214, 236, 237]

Die bestimmten Dipolmomente der 1-Alkinylamide **156a**, **156b**, **156e**, **156g** und **156h** sind in Tabelle 3.32 (Messung in 1,4-Dioxan) und Tabelle 3.33 (Messung in Cyclohexan) dargestellt. Die Auswertung der elektrooptischen Messdaten erfolgte durch multilineare Regression der gemessenen *L*-Werte gemäß Gleichung 3-19. Die Auftragung von $L(\tilde{v}_a, \chi = 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{v}_a, \chi = 90^\circ)$ ergibt eine Gerade mit der Steigung $A \approx 3$. Nach Gleichung 3-34 ist der Winkel θ zwischen Übergangsmomentrichtung <u>m</u>_a und Grundzustandsdipolmoment <u>µ</u>_g in diesem Falle 0°. Daraus folgt für die Auswertung der Daten die Bedingung: <u>m</u>_a $\|\underline{\mu}_g\| \Delta^a \underline{\mu} \| \underline{\mu}_a^{FC}$. Das selbe Ergebnis erhält man aus den elektrooptischen Koeffizienten, wobei gilt: $F \approx G$. Unter diesen Bedingungen können das Dipolmoment im Grundzustand <u>µ</u>_g nach Gleichung 3-31, die Änderung des Dipolmoments $\Delta^a \mu$ nach Gleichung 3-32 und das Dipolmoment im Franck-Condon-angeregten Zustand <u>µ</u>_a^{FC} nach Gleichung 3-33 berechnet werden.

Nr.	156	Struktur	μ_{g}	$\Delta^a \mu$	$\mu^{\scriptscriptstyle FC}_{\scriptscriptstyle a}$
			[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]
1	156a	Bn N	9.7 ± 0.3	74.6 ± 3	84.3 ± 3
2	156b	Bn N	10.3 ± 0.1	40.6 ± 0.4	50.9 ± 0.4
3	156e	n-Bu N	10.1 ± 0.2	68.8 ± 3	78.9 ± 3
4	156g		12.2 ± 0.1	72.2 ± 1	84.4 ± 1
5	156h		11.4 ± 2	38.6 ± 5	50.0 ± 5

Tabelle 3.32: Werte der elektrischen Dipolmomente von **156a**, **156b**, **156e**, **156g** und **156h** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Die Dipolmomente wurden aus den elektrooptischen Koeffizienten unter der Bedingung $\underline{m}_a \| \underline{\mu}_g \| \Delta^a \underline{\mu} \| \underline{\mu}_a^{FC}$ berechnet.

 $\mu_{\rm g}$ – Dipolmoment im Grundzustand; $\Delta^{\rm a}\mu$ – Änderung des Dipolmoments nach Anregung in den Franck-Condon Zustand; $\mu_{\rm a}^{\rm FC}$ – Dipolmoment im angeregten Franck-Condon Zustand; $m_{\rm a}$ – Übergangsmomentrichtung des Absorptionsübergangs.

Nr.	156	Struktur	μ_{g}	$\Delta^a \mu$	μ_{a}^{FC}
			[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]
1	156a	Bn N	9.4 ± 0.2	59.4 ± 3	68.8±3
2	156b	Bn N	10.2 ± 0.2	29.0 ± 2	39.2 ± 2
4	156g		12.1 ± 2	52.6 ± 2	64.7 ± 2
5	156h		9.9 ± 0.3	25.0 ± 2	34.9 ± 2

Tabelle 3.33: Werte der elektrischen Dipolmomente von **156a**, **156b**, **156g** und **156h** in Cyclohexan bei T = 298 K. Die Dipolmomente wurden aus den elektrooptischen Koeffizienten unter der Bedingung $\underline{m}_a \| \underline{\mu}_g \| \Delta^a \underline{\mu} \| \underline{\mu}_a^{FC}$ berechnet.

 $\mu_{\rm g}$ – Dipolmoment im Grundzustand; $\Delta^{\rm a}\mu$ – Änderung des Dipolmoments nach Anregung in den Franck-Condon Zustand; $\mu_{\rm a}^{\rm FC}$ – Dipolmoment im angeregten Franck-Condon Zustand; $m_{\rm a}$ – Übergangsmomentrichtung des Absorptionsübergangs.

Die Dipolmomente der 1-Alkinylamide im Grundzustand in Cyclohexan und 1,4-Dioxan liegen im Bereich von (9.4 - 12.2) 10⁻³⁰ Cm. Nach optischer Anregung ändern sich die Dipolmomente um (25.0 - 74.6) 10⁻³⁰ Cm. Speziell im Falle der Verbindungen 156a, 156e und 156g mit einer Nitrogruppe als Akzeptor ist die Zunahme des Dipolmoments besonders hoch. Ist die Cyanogruppe der Akzeptor (156b und 156h), SO fallen die Dipolmomentsänderungen deutlich geringer aus. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Nitrogruppe ein stärkerer Akzeptor als die Cyanogruppe ist, eine Beobachtung, wie sie bereits in Abschnitt 3.3.3 bei der Auswertung der UV/Vis-Spektren gemacht werden konnte. Weiterhin ist auffällig, dass das Substitutionsmuster am Inamidstickstoff in den Chromophoren nahezu keinen Einfluss auf die Größe der Dipolmomentsänderungen hat. Beim Vergleich der Ergebnisse aus Tabelle 3.32 mit den Ergebnissen aus Tabelle 3.33 fällt auf, dass die Dipolmomentsänderungen nach optischer Anregung in Cyclohexan etwa 30 % geringer ausfallen als in 1,4-Dioxan. Zwar sind die dielektrischen Eigenschaften von 1,4-Dioxan (Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = 2.209$ bei 25 °C) mit denen von Cyclohexan

(Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_r = 2.015$ bei 25 °C) vergleichbar. Jedoch sind die Moleküle von 1,4-Dioxan Quadrupolmoleküle. Daher ist die mikroskopisch effektive Dielektrizitätskonstante von 1,4-Dioxan deutlich größer als die von Cyclohexan.^[236] Auch ist die Polarität der Lösungsmittelmoleküle von 1,4-Dioxan größer als von Cyclohexan, was die Dipolmomente der gelösten Moleküle aufgrund von Polarisierbarkeitseffekten beeinflussen kann. Dies ist die Ursache für größere Dipolmomentsänderungen in 1,4-Dioxan im Vergleich zu Cyclohexan.

Die bestimmten Dipolmomente der 1-Oligoalkinylamide **157a**, **157d**, **157e** und **158a** sind in den Tabellen 3.34 (Messung in 1,4-Dioxan) und 3.35 (Messung in Cyclohexan) aufgeführt. Unter analogen Voraussetzungen wie oben gezeigt konnte aus den gemessenen *L*-Werten und den elektrooptischen Koeffizienten die Gültigkeit der Bedingung $\underline{m}_{a} \| \underline{\mu}_{g} \| \Delta^{a} \underline{\mu} \| \underline{\mu}_{a}^{FC}$ bewiesen werden. Die Berechnung der Dipolmomente erfolgte demnach ausgehend von den Gleichungen 3-31, 3-32 und 3-33.

Tabelle 3.34: Werte der elektrischen Dipolmomente von **157a**, **157d**, **157e** und **158a** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Die Dipolmomente wurden aus den elektrooptischen Koeffizienten unter der Bedingung $\underline{m}_{a} \| \underline{\mu}_{g} \| \Delta^{a} \underline{\mu} \| \underline{\mu}_{a}^{FC}$ berechnet.

Nr.		Struktur	$\mu_{_g}$	$\Delta^a \mu$	$\mu^{\scriptscriptstyle FC}_{\scriptscriptstyle a}$
			[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]
1	157a	Bn N	9.5 ± 0.2	92.3 ± 5	101.8 ± 5
2	157d	n-Bu N	9.7 ± 0.2	91.1±5	100.8 ± 5
3	157e		11.8 ± 1	69.7 ± 2	81.5 ± 2
4	158a	Bn N	10.9 ± 0.2	30.8 ± 0.8	41.7 ± 0.8

 $[\]mu_{\rm g}$ – Dipolmoment im Grundzustand; $\Delta^{\rm a}\mu$ – Änderung des Dipolmoments nach Anregung in den Franck-Condon Zustand; $\mu_{\rm a}^{\rm FC}$ – Dipolmoment im angeregten Franck-Condon Zustand; $m_{\rm a}$ – Übergangsmomentrichtung des Absorptionsübergangs.

Tabelle 3.35: Werte der elektrischen Dipolmomente von **157a**, **157d**, **157e** und **158a** in Cyclohexan bei T = 298 K. Die Dipolmomente wurden aus den elektrooptischen Koeffizienten unter der Bedingung $\underline{m_a} \| \underline{\mu_e} \| \Delta^a \underline{\mu} \| \underline{\mu_a}^{FC}$ berechnet.

Nr.		Struktur	$\mu_{_g}$	$\Delta^a \mu$	$\mu^{\scriptscriptstyle FC}_{\scriptscriptstyle a}$
			[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]
1	157a	Bn N	10.4 ± 0.3	70.8 ± 5	81.2 ± 5
2	157d	n-Bu N	10.5 ± 0.3	75.8 ± 5	86.3 ± 5
3	157e		11.6 ± 0.3	43.1 ± 6	54.7 ± 6
4	158a	Bn N	10.9 ± 0.7	27.4 ± 2	38.3 ± 2

 $[\]mu_{\rm g}$ – Dipolmoment im Grundzustand; $\Delta^{\rm a}\mu$ – Änderung des Dipolmoments nach Anregung in den Franck-Condon Zustand; $\mu_{\rm a}^{\rm FC}$ – Dipolmoment im angeregten Franck-Condon Zustand; $m_{\rm a}$ – Übergangsmomentrichtung des Absorptionsübergangs.

Die Werte der Grundzustandsdipolmomente μ_g der 1-Diinylamide **157a**, **157d** und **157e** und des 1-Triinylamids **158a** liegen alle im Bereich von (9.5 – 11.8) 10⁻³⁰ Cm. Nach optischer Anregung ändern sich die Dipolmomente um (43.1 – 92.3) 10⁻³⁰ Cm im Falle der 1-Diinylamide **157a**, **157d** und **157e** sowie (27.4 – 30.8) 10⁻³⁰ Cm im Falle des 1-Triinylamids **158a**. Damit liegen die Grundzustandsdipolmomente der 1-Oligoalkinylamide im selben Bereich wie die Dipolmomente der 1-Monoalkinylamide. Auch fallen wieder die unterschiedlichen Dipolmomentsänderungen in den beiden verschiedenen Lösungsmitteln auf. So fallen die Dipolmomentsänderungen in Cyclohexan erneut geringer aus als in 1,4-Dioxan, was auf dieselben Effekte zurückzuführen ist, wie es bei den 1-Alkinylamiden **156a**, **156b**, **156e**, **156g** und **156h** bereits beschrieben wurde.

Betrachtet man den Effekt der Kettenverlängerung auf die Änderung des Dipolmomentes, so nimmt diese Änderung $\Delta^a \mu$ beim Übergang vom 1-Alkinylamid **156a** zum 1-Diinylamid **157a** deutlich zu, und bricht beim 1-Triinylamid **158a** dann schließlich ein (Tabelle 3.36). Dies impliziert einen deutlich effektiveren Charge-Transfer bei Verlängerung des π -Systems auf zwei Acetyleneinheiten. Bei weiterer Verlängerung des π -Systems auf drei Acetyleneinheiten bricht dieser intramolekulare Charge-Transfer jedoch ab, so dass die Änderung des Dipolmomentes bei Anregung deutlich geringer ausfällt. Die Abnahme des Charge-Transfers bei zunehmender Länge der π -Systeme ist in der Literatur auch für andere Chromophore beschrieben.

Tabe	<u>elle 3.36</u>	6: Vergleich der Werte der elektrischen Dipo	Imomente in 1	,4-Dioxan bei	T = 298 K.
Nr.		Struktur	$\mu_{_g}$	$\Delta^a \mu$	$\mu^{\scriptscriptstyle FC}_{\scriptscriptstyle a}$
			[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]	$[10^{-30} \mathrm{Cm}]$
1	156a	Bn NNO ₂	9.7 ± 0.3	74.6 ± 3	84.3 ± 3
2	157a	Bn N	9.5 ± 0.2	92.3 ± 5	101.8 ± 5
3	158a	Bn N	10.9 ± 0.2	30.8 ± 0.8	41.7 ± 0.8
4	156g		12.2 ± 0.1	72.2 ± 1	84.4 ± 1
5	157e		11.8 ± 1	69.7 ± 2	81.5 ± 2

Tabelle 3.36: Vergleich der	Werte der elektrischen Di	ipolmomente in 1,4-Dioxan	bei $T = 298$ K.

Andererseits gilt aber auch zu beachten, dass bei der elektrooptischen Absorptionsmessung nur über einen definierten Bandenbereich gemessen wurde, und somit möglicherweise nicht alle Beiträge zur Dipolmomentsänderung berücksichtigt wurden. Weiterhin ist auffällig, dass bei den Chromophoren **156g** und **157e** beim Übergang von einer Acetylenbrücke zu zwei Acetylenbrücken die Dipolmomentsänderung $\Delta^a \mu$ bereits geringfügig abnimmt. Bereits aus den UV/Vis-Spektren konnte bei diesen Verbindungen ein schwächerer Charge-Transfer im Vergleich zu den anderen Nitrosubstituierten 1-Oligoalkinylamiden festgestellt werden. Dies manifestiert sich in diesem Fall in den schwächeren Dipolmomentsänderungen $\Delta^a \mu$. Diese Abschwächung kann wie oben bereits erwähnt auf einen partiellen Charge-Transfer zwischen

 $[\]mu_{\rm g}$ – Dipolmoment im Grundzustand; $\Delta^{\rm a}\mu$ – Änderung des Dipolmoments nach Anregung in den Franck-Condon Zustand; $\mu_{\rm a}^{\rm FC}$ – Dipolmoment im angeregten Franck-Condon Zustand; $m_{\rm a}$ – Übergangsmomentrichtung des Absorptionsübergangs.
dem *n*-Orbital des Inamidstickstoffs und dem π^* -Orbital der Carbonylgruppe zurückgeführt werden.

Ein Vergleich der ermittelten elektrischen Dipolmomente der Chromophore **156a**, **157a** und **158a** mit literaturbekannten Verbindungen ist in Tabelle 3.37 wiedergegeben.

Tabe	ile 5.5	. Vergreich der werte der elektrischen Dipolitioner	Inte III 1,4-DIO	$\tan \theta \theta I = 29$	0 N.
Nr.		Struktur	$\mu_{_g}$	$\Delta^a \mu$	$\mu^{\scriptscriptstyle FC}_{\scriptscriptstyle a}$
			[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]	[10 ⁻³⁰ Cm]
1	156a	Bn N	9.7 ± 0.3	74.6 ± 3	84.3 ± 3
2	32		18.4 ^a	31.7 ^a 45.2 ^b	50.1
3	157a	Bn N-=	9.5 ± 0.2	92.3 ± 5	101.8 ± 5
4	35	H_2N \sim	21.0 ^a	28.4 ^a 31.7 ^b	49.4
5	158a	$N \longrightarrow NO_2$	10.9 ± 0.2	30.8 ± 0.8	41.7 ± 0.8
6	37	$H_2N - \checkmark NO_2$		17.6 ^b	

Tabelle 3.37: Vergleich der Werte der elektrischen Dipolmomente in 1,4-Dioxan bei T = 298 K.

 $\mu_{\rm g}$ – Dipolmoment im Grundzustand; $\Delta^{\rm a}\mu$ - Änderung des Dipolmoments nach Anregung in den Franck-Condon Zustand; $\mu_{\rm a}^{\rm FC}$ – Dipolmoment im angeregten Franck-Condon Zustand; $m_{\rm a}$ – Übergangsmomentrichtung des Absorptionsübergangs.

^a In Chloroform gemessene Werte^[52]

^b Berechnete Werte aus INDO-Kalkulationen^[54]

Beim Vergleich ist festzustellen, dass die Grundzustandsdipolmomente der 1-Oligoalkinylamide **156a** und **156b** niedriger sind als die Grundzustandsdipolmomente von **32** und **35**. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die *p*-Aminophenylgruppe der Diphenyloligoacetylene **32** und **35** ein stärkerer Donor als das Benzylsulfonamid der 1-Oligoalkinylamide ist. Bei den Diphenyloligoacetylenen nimmt die Änderung der Dipolmomente bei Anregung mit zunehmender Zahl der Acetylenbindungen ab, während die Änderung der Dipolmomente bei den 1-Oligoalkinylamiden für das 1-Diinylamid ein Oligoalkinylamide deutlich größer als die der Diphenyloligoacetylene. Der Vergleich ist noch einmal in Abb. 3-21 zusammengefasst.



Abb. 3-21: Änderung der Dipolmomente $\Delta^{a}\mu$ in Abhängigkeit von der Anzahl der Acetylenbindungen bei den 1-Oligoalkinylamiden **156a** (n = 1), **157a** (n = 2) und **158a** (n = 3) und den Diphenyloligoacetylenen **32** (n = 1), **35** (n = 2) und **37** (n = 3).

Die Abbildung zeigt nochmals, dass die Dipolmomentsänderungen der 1-Oligoalkinylamide nahezu doppelt so groß sind im Vergleich zu den Diphenyloligoacetylenen. Die Dipolmomentsänderung der 1-Oligoalkinylamide nimmt hierbei zu bis n = 2 und fällt dann stark ab zu n = 3. Im Gegensatz dazu nimmt die Dipolmomentsänderung bei den Diphenyloligoacetylenen nahezu linear mit zunehmender Zahl n an Acetyleneinheiten ab.

Die elektrooptischen Absorptionsmessungen der Chromophore **156d** und **157c** in 1,4-Dioxan konnten nicht vollständig ausgewertet werden. Die ermittelten elektrooptischen Koeffizienten der beiden Chromophore sind in Tabelle 3.38 aufgetragen.

Tabelle 3.38: Elektrooptische Koeffizienten der Chromophore **156d** und **157c** in 1,4-Dioxan.

		Bn N-[===]n Ts	BMes ₂	
Chromophor	n	$E[10^{-20}V^{-2}m^2]$	$F[10^{-40} \text{CV}^{-1} \text{m}^2]$	$G [10^{-40} \text{CV}^{-1} \text{m}^2]$
156d	1	-1275.63	57.00	-32.25
157c	2	-1648.83	458.74	327.37

Da die elektrooptischen Koeffizienten F und G in beiden Fällen im Rahmen der Fehlergenauigkeit nicht identisch sind, kann aus den Gleichungen 3-25 bis 3-27 geschlossen werden, dass die Dipolmomente $\underline{\mu}_g$ nicht parallel sind zur Dipolmomentsänderung $\Delta^a \underline{\mu}$ und beide Größen ebenfalls nicht parallel sind zur Übergangsmomentrichtung \underline{m} . Im Falle von negativen Werten des elektrooptischen Koeffizienten E liefert Gleichung 3-25 unter Vernachlässigung der Vektoren \underline{R}^1 und \underline{R}^2 :

$$3\left(\underline{m\mu}_{g}\right)^{2} - \underline{\mu}_{g}^{2} < 0$$
$$3\left(\mu_{g}\cos\theta\right)^{2} - \mu_{g}^{2} < 0$$

Diese Ungleichung kann nur erfüllt werden, wenn der Winkel θ zwischen der Dipolmomentsrichtung und der Übergangsmomentrichtung Werte einnimmt, die zwischen 54.74° und 90° liegen. Aus den gemessenen elektrooptischen Koeffizienten können mit der hier beschriebenen Theorie daher keine Aussagen über die Größen des Dipolmoments im Grundzustand $\underline{\mu}_g$ sowie die Dipolmomentsänderung $\Delta_a \underline{\mu}$ und die eingeschlossenen Winkel getroffen werden.

3.3.5 Fazit

Die elektrooptische Absorptionsmessung ermöglichte es, die Dipolmomente von verschieden funktionalisierten 1-Oligoalkinylamiden im Grund- und angeregten Franck-Condon-Zustand zu bestimmen. Dabei sind speziell für die 1-Diinylamide **157a**, **157d** und **157e** sehr hohe Werte für die Dipolmomentsänderung $\Delta^a \mu$ bei Anregung in den Franck-Condon-Zustand gefunden worden. Ebenfalls sehr hoch sind die Dipolmomentsänderungen der nitrosubstituierten 1-Alkinylamide **156a**, **156e** und **156g**. Für das 1-Triinylamid **158a** hingegen fällt die Änderung des Dipolmoments bei Anregung deutlich geringer aus aufgrund des deutlich schwächeren Charge-Transfers. Solch hohe Änderungen der Dipolmomente im Vergleich zu anderen literaturbekannten Oligoacetylenen empfehlen diese Verbindungen als potentielle nichtlinear optische Chromophore.

3.4 Synthese von 3-Alkinylindolen

3.4.1 1-Alkinylamide in Indolsynthesen

Das Ringsystem des Indols ist wohl der am weitesten verbreitete Heterocyclus in der Natur. Biologisch aktive Indolderivate weisen eine hohe strukturelle Diversität auf und nehmen einen wichtigen Stellenwert als pharmazeutisch aktive Substanzen ein.^[238-246] Daraus ergibt sich ein starkes Interesse an Synthesemethoden, die einen schnellen Zugang zum Indolgerüst gewährleisten, und darüber hinaus die Möglichkeit bieten, ein flexibles Substitutionsmuster am Indol einzuführen. Die vielfältigen Synthesemethoden für Indole lassen sich hierbei grob in drei Klassen einteilen: 1.) Fischer-Indol-Synthese^[247] und deren Varianten wie die Japp-Klingemann-Reaktion,^[248] die Synthese der Arylhydrazone durch metallkatalysierte Arylierung von Benzophenonhydrazonen^[249, 250] und tert-Butylcarbazaten^[251, 252] und die Synthese der Arylhydrazone durch metallkatalysierte Hydroformylierung von Alkenen.^[253, 254] 2.) Heteroanellierungssequenzen wie die Larock-Indolsynthese^[255, 256] und Cyclisierungen 2-Alkinylanilinen, welche durch Metallalkoholate,^[257-259] Kupfer(I)-salze,^[260] von Palladiumkatalysatoren^[261-266] und Iod^[267-269] vermittelt werden. 3.) Reduktive Cyclisierungen von aromatischen Nitroverbindungen^[270, 271] wie die Leimgruber-Batcho-Synthese^[272-275] und Cyclisierungen von *o*-Nitrobenzylcarbonylverbindungen (Reissertdie reduktiven *o*-β-Dinitrostyrolen,^[277] *o*-Nitrophenylacetonitrilen^[278-281] Synthese).^[239, 276] und 0-Nitrostyrolen.^[282-285] Die Schlüsselschritte einiger weiterer Methoden zur Synthese des die Cyclisierung von 2-(o-Aminophenyl)acetaldehyden.^[286] Indolgerüsts sind die Kondensation von p-Benzochinonen mit β -Aminocrotonsäureestern (Nenitzescu-Indolsynthese),^[287, 288] die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von Anilinderivaten,^[289] Heck-Reaktionen,^[290] Michael-Additionen,^[291] intramolekulare intramolekulare die Madelung-Houlihan-Indolsynthese^[292, 293] und die Plieninger-Indolsynthese.^[294-296] In der Arbeitsgruppe *Witulski* wurde darüber hinaus ein Zugang zu Indolen untersucht, bei dem ein Nucleophil direkt in 2-Position des Indols eingeführt werden kann; der Gerüstaufbau soll wie in Abbildung 3-22 gezeigt erfolgen.



Abb. 3-22: Retrosynthetische Betrachtung von substituierten Indolen **174** unter Zurückführung auf die 1-Alkinylamide **175**.

Durch diese retrosynthetische Betrachtung können die Indole **174** auf *N*-Alkinyl-2-iod-anilide **175** zurückgeführt werden.

3.4.2 Indolsynthesen mittels palladiumkatalysierter Heteroanellierung von 1-Alkinylamiden

Die Synthese der Indole **174** mittels palladiumkatalysierter Heteroanellierung konnte bereits erfolgreich mit primären und sekundären Aminen als Nucleophil durchgeführt werden.^[174] Die Reaktion wird bei 80 °C in THF als Lösungmittel unter Einsatz von 5 Mol-% PdCl₂(PPh₃)₂ und zwei Äquivalenten Kaliumcarbonat als Base durchgeführt (Schema 3-40).



Schema 3-40: Palladiumkatalysierte Synthese von 2-Aminoindolen **178** durch Heteroanellierung.^[174] $R^1 = Ph$, SiMe₃, H, *n*-C₅H₁₁.

Dieser Reaktionsweg machte verschiedene 2-Aminoindole **178** in stets hohen Ausbeuten zugänglich (Abbildung 3-23).



Abb. 3-23: Synthese verschieden funktionalisierter 2-Aminoindole **178** durch palladiumkatalysierte Heteroanellierung.^[174]

Alternativ war es ebenfalls möglich, tertiäre Amine als Nucleophile in der Reaktion einzusetzten, welche in einem anschließenden Dealkylierungsschritt ebenfalls die 2-Aminoindole ergaben.^[297] In Anlehnung an diese Arbeiten sollte diese Methodik auf die Einführung von Schwefelnucleophilen übertragen werden. Als potentielle Nucleophile sollten Thiophenol und 1-Propanthiol eingesetzt werden, wobei jedoch keine der durchgeführten Reaktionen das gewünschte Produkt ergab. Die entsprechende allgemeine Reaktion ist in Schema 3-41 dargestellt. In Tabelle 3.39 sind die verschiedenen Reaktionsbedingungen erläutert.



Schema 3-41: Versuche zur Synthese der Indole 179.

Nr.	179	R	180 [Äquiv.]	Katalyseprotokoll	Solvens	Bedingungen
1^{a}	179a	Ph	180a [10]	10 Mol-% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	DMF	80 °C, 17 h
				2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃		
2 ^a	179a	Ph	180a [10]	10 Mol-% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	THF	80 °C, 50 h
				2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃		
3 ^a	179a	Ph	180a [10]	10 Mol-% Pd(dba) ₂	DMF	80 °C, 17 h
				20 Mol-% PPh ₃		
				2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃		
4 ^a	179b	<i>n</i> -Pr	180b [10]	10 Mol-% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	DMF	80 °C, 17 h
				2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃		
5 ^a	179b	<i>n</i> -Pr	180b [10]	10 Mol-% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	THF	-78 °C→25 °C,
				5.0 Äquiv. <i>n</i> -BuLi		80 °C, 16 h

Tabelle 3.39: Versuche zur palladiumkatalysierten Umsetzung von **176a** mit den Thiolen **180** (Schema 3-41).

^aNach der angegebenen Reaktionszeit konnte über Dünnschichtchromatographie kein Reaktionsprodukt detektiert werden. Das eingesetzte 1-Alkinylamid **176a** zeigte unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Reaktion.

Wie oben bereits angemerkt, führten keine der in Tabelle 3.39 aufgelisteten Reaktionsbedingungen zu den Indolen **179**. Weder die Variation des Lösungsmittels, noch die Variation des Palladiumkatalysators und der eingesetzten Base führten zu einer Umsetzung des eingesetzten 1-Alkinylamids **176a**.

Weitere Versuche sind anschließend mit $(n-Bu)_2S$ als Nucleophil durchgeführt worden. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist in Schema 3-42 dargestellt, die durchgeführten Reaktionen sind in Tabelle 3.40 erläutert.



Schema 3-42: Versuche zur Synthese des Indols **179c**.

Nr.	181a [Äquiv.]	Katalyseprotokoll	Solvens	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	10	10 Mol-% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	DMF	80 °C, 19 h	48
		2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃			
2	52	10 Mol-% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	DMF	80 °C, 16 h	46
		2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃			
3 ^a	10	10 Mol-% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	THF	80 °C, 38 h	keine Rkt.
		2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃			
4 ^a	105	10 Mol-% PdCl ₂ (PPh ₃) ₂	$(n-Bu)_2S$	80 °C, 20 h	keine Rkt.
		2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃			
5	10	10 Mol-% Pd(dba) ₂	DMF	80 °C, 20 h	73
		20 Mol-% PPh ₃			
		2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃			
6	10	10 Mol-% Pd(dba) ₂	DMF	80 °C, 20 h	73
		40 Mol-% PPh ₃			
		2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃			
7	10	10 Mol-% Pd(dba) ₂	DMF	80 °C, 20 h	64 ^b
		20 Mol-% PPh ₃			
		2.5 Äquiv. K ₂ CO ₃			
8	10	10 Mol-% Pd(dba) ₂	DMF	80 °C, 20 h	55
		20 Mol-% PPh ₃			

Tabelle 3.40: Versuche zur palladiumkatalysierten Umsetzung von 176a mit $(n-Bu)_2$ S 181a zum Indol 179c (Schema 3-42).

^a Nach der angegebenen Reaktionszeit konnte über Dünnschichtchromatographie kein Reaktionsprodukt detektiert werden. Das eingesetzte 1-Alkinylamid **176a** zeigte unter den gewählten Reaktionsbedingungen keine Reaktion.

Zusatz von 1.5 Äquiv. Kaliumiodid.

Interessanterweise lieferten die Palladiumkatalysatoren in DMF Indol **179c** in hohen Ausbeuten. Lediglich in THF und (*n*-Bu)₂S fand keine Umsetzung des 1-Alkinylamids **176a** statt. Bei Verwendung des Palladiumkatalysators Pd(dba)₂ konnte das Indol **179c** nach 20 Stunden Reaktionszeit in DMF bei 80 °C in einer Ausbeute von 73 % isoliert werden. Den Mechanismus kann man sich wie in Schema 3-43 gezeigt vorstellen.



Schema 3-43: Möglicher Mechanismus der palladiumkatalysierten Synthese von substituierten Indolen **179** aus 1-Alkinylamiden **176**.

Die Palladium(0)-spezies kann direkt in die Aryl-Iod-Bindung insertiert werden und ist gleichzeitig an die Acetylenbindung koordiniert. Durch diese Aktivierung der Dreifachbindung kann das Nucleophil an der Dreifachbindung angreifen und als Zwischenstufe entsteht das Sulfoniumsalz **183**. Eine Alkylgruppe kann nun durch nucleophilen Angriff des in der Lösung vorhandenen Iodids als Alkyliodid abgespalten werden und der neutrale Palladacyclus **184** kann schließlich wieder Palladium(0) eliminieren, um das Indol **179** zu erhalten.

Unklar ist die Rolle des Kaliumcarbonats in der Reaktion. Wird die Reaktion unter gleichen Bedingungen ohne Kaliumcarbonat durchgeführt (Tabelle 3.40, Nr. 5 und 8), so ist die Ausbeute um fast 20 % geringer. Ein Zusatz von Kaliumiodid (Tabelle 3.40, Nr. 7), hat nahezu keinen Einfluss auf die Produktausbeute. Diese Resultate zeigen, dass der mechanistische Verlauf der Reaktion noch weiterer Untersuchungen bedarf.

Auch der Einsatz von Bisallylsulfid als angreifendes Nucleophil (Einsatz von 10.0-40.0 Äquiv.) führte zu keiner Reaktion. Im Gegensatz dazu konnte bei Einsatz von Dimethylsulfid als Nucleophil das gewünschte Indol **179d** in einer Ausbeute von 52 % isoliert werden (Schema 3-44).



Schema 3-44: Synthese des Indols 179d ausgehend von 1-Alkinylamid 176b.

Alternativ ist Indol **179d** auch als Nebenprodukt bei der Umsetzung von 1-Alkinylamid **176c** entstanden in Ausbeuten von bis zu 43 %, wobei die Trimethylsilylschutzgruppe während der Reaktion abgespalten wurde.



Schema 3-45: Synthese des Indols 179d ausgehend von 1-Alkinylamid 176c.

Zwar konnten bislang bei dieser Reaktion nur die beiden Schwefelnucleophile Di(*n*-butyl)sulfid und Dimethylsulfid erfolgreich eingesetzt werden. Jedoch stehen durch die in Abschnitt 3.1.4 synthetisierten 1-Diinylamide **154f**, **154g** und **154h** Synthesebausteine zur Verfügung, die bei Anwendung dieser palladiumkatalysierten Heteroanellierungen direkt in einem Reaktionsschritt zu 3-Alkinylindolen führen sollten.

3.4.3 Synthese von 3-Alkinylindolen

3-Alkinylindole können durch Umsetzung der entsprechenden 3-Iodindole in einer Sonogashira-Reaktion synthetisiert werden.^[298-300] Alternativ wurde von *Cacchi* eine

Möglichkeit zum direkten Aufbau von 3-Alkinylindolen während der Indolsynthese gezeigt.^[264] Die Synthese von 3-Alkinylindol **185a** ist zunächst unter den analogen Bedingungen wie die Synthese der 2-Aminoindole **178** durchgeführt worden (Schema 3-46).



Schema 3-46: Synthese des 3-Alkinylindols 185a durch palladiumkatalysierte Heteroanellierung.

Die Reaktion lieferte Indol **185a** in einer Ausbeute von 75 %. Alternativ sollte auch ein Schwefelnucleophil in dieser Reaktion eingesetzt werden (Schema 3-47).



Schema 3-47: Synthese des 3-Alkinylindols 185b durch palladiumkatalysierte Heteroanellierung.

Auch 3-Alkinyindol **185b** konnte in einer Ausbeute von 47 % synthetisiert werden. Insgesamt zeigt sich also ausgehend von solchen *o*-Iod-*N*-diinylaniliden ein interessanter Weg zur Synthese substituierter 3-Alkinylindole.

3.4.4 Fazit und Ausblick

Die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Protokolle zur palladiumkatalysierten Heteroanellierung in der Synthese substituierter Indole konnte durch den Einsatz von Sulfiden als Schwefelnucleophile erweitert werden. Weiterhin ist das 1-Diinylamid **154h** erstmals in solchen Indolsynthesen eingesetzt worden. Dies ermöglichte einen effizienten Zugang zu funktionalisierten 3-Alkinylindolen.

Zukünftige Arbeiten auf diesem Gebiet werden sich auf detailliertere mechanistische Untersuchungen dieser Reaktionen fokussieren. Mit dem besseren Verständnis des Mechanismus sollte es möglich sein, das Spektrum der eingesetzten Nucleophile auf andere Nucleophile zu erweitern.

3.5 Rhodium/Kupfer-katalysierte Synthesen von Indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4*c*]carbazolen und deren Anwendung in der Naturstoffsynthese

3.5.1 Zugänge zu Indolocarbazolen

Indolocarbazolderivate sind Verbindungen, denen aufgrund ihrer vielfältigen biologischen Aktivitäten ein hohes Interesse zuteil wird. Typische Vertreter dieser Klasse von Verbindungen sind das Staurosporin **186**, Rebeccamycin **187** sowie das fluorierte Indolocarbazolglycosid **112**.



Abb. 3-24: Die Indolocarbazolglycoside Staurosporin **186**, Rebeccamycin **187** und **112**.

vielfältige So sind Untersuchungen der biologischen Eigenschaften der Indolocarbazolglycoside Gegenstand der aktuellen Forschung.^[301-312] Im Rahmen unserer Arbeiten ist eine rhodium/kupfer-katalysierte oxidative Cyclisierung von Bisindolylmaleimiden zu Indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazolen entwickelt worden.^[313, 314]

3.5.2 Synthese der Bisindolylmaleimide

Die Synthese der Bisindolylmaleimide **190** erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Indole **189** mit LiHMDS und anschließender Reaktion mit Dibrommaleimid **188** (Schema 3-48 und Tabelle 3.41):



Schema 3-48: Synthese der Bisindolylmaleimide 190.

Tabe	elle	3.41:	Synthese		der
Bisir	ndolylma	aleimide	: 190 (S	Schema 3-48	3).
Nr.	190	R^1	R^2	Ausbeute	e [%]
1	190a	Н	Н	57	
2	190b	F	Н	40	
3	190c	OMe	Н	42	
4	190d	Н	Cl	54	

3.5.3 Synthese der Indolocarbazole

Die Bisindolylmaleimide **190** sind anschließend in einer rhodiumkatalysierten oxidativen Cyclisierung zu den entsprechenden Indolocarbazolen **191** umgesetzt worden (Schema 3-49 und Tabelle 3.42).



Schema 3-49: Synthese der Indolocarbazole **191** durch rhodiumkatalysierte oxidative Cyclisierung der Bisindolylmaleimide **190**.

404

elle 3.4.	2: Synt	hese	der Indolocarbaz	cole 191 mittels
Rhodiumkatalyse (Schema 3-49).				
191	R^1	R^2	Bedingungen	Ausbeute [%]
191a	Η	Η	0.5 h, 120 °C	78
191b	F	Η	10 h, 120 °C	73
191c	OMe	Н	3 h, 80 °C	73
191d	Н	Cl	10 h, 120 °C	44
	191 191a 191b 191c 191d	11e 3.42: Synt 1umkatalyse (So 191 R ¹ 191a H 191b F 191b F 191c OMe 191d H 191d H	Ine 3.42 :Syntheseliumkatalyse (Schema191 R^1 R^2 191aHH191bFH191cOMeH191dHCl	Interview Synthese def Indolocarbaz liumkatalyse (Schema 3-49). Image: Schema 3-49 (Schema 3-49). 191 R ¹ R ² Bedingungen 191a H H 0.5 h, 120 °C 191b F H 10 h, 120 °C 191c OMe H 3 h, 80 °C 191d H Cl 10 h, 120 °C

Bei dieser oxidativen Cyclisierung fungiert Rhodium(III) als Oxidationsmittel und katalytisch aktive Komponente. Durch Zusatz von einem Äquivalent Kupfer(II)-salz wird das reduzierte Rhodium(I) wieder zu Rhodium(III) reoxidiert und steht damit wieder für den Katalysecyclus zur Verfügung.

Alternativ konnte auch ein Protokoll entwickelt werden, bei dem neben dem Rhodiumkatalysator ein Kupfer(II)-salz als Cokatalysator fungiert (Schema 3-50 und Tabelle 3.43).



Schema 3-50: Synthese der Indolocarbazole **191** durch rhodium-kupfer-katalysierte oxidative Cyclisierung der Bisindolylmaleimide **190**.

Tabelle 3.43: Synthese der Indolocarbazole 191 mittels Rhodium/Kupfer-Katalyse (Schema 3-50).				
Nr.	191	R^1	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	191a	Н	5 h, 120 °C	75
2	191b	F	31 h, 120 °C	47

Bei dieser Reaktion werden sowohl das Rhodiumsalz als auch das Kupfersalz in katalytischen Mengen zugesetzt. Als Oxidationsmittel zur Reoxidation der Übergangsmetalle wird gasförmiger Sauerstoff in die Reaktionslösung während der Reaktion eingeleitet. Das Kupfersalz ist in dieser Reaktionssequenz als Cokatalysator erforderlich. Ohne dieses Kupfersalz konnten lediglich Spuren des gewünschten Indolocarbazols **191** isoliert werden.

3.5.4 Totalsynthese des Fluoroindolocarbazolglycosids 112

Ausgehend vom Indolocarbazol **191e** ist das Indolocarbazolglycosid **112** in einer vierstufigen Synthesesequenz hergestellt worden (Schema 3-51).



Schema 3-51: Synthese des Indolocarbazolglycosids 112.

Die Synthese erfolgt durch Umsetzung des Indolocarbazolglycosids **191e** im basischen mit α -D-Glucopyranosylchlorid und anschließender Abspaltung der Benzylgruppen am Glucoserest. Die Maleimidfunktion in **192** wird mit wässriger Kaliumhydroxidlösung in das Anhydrid **193** überführt. Abschließende Umsetzung des Anhydrids **193** mit Ammoniumacetat bei 140 °C ergibt das fluorierte Indolocarbazolglycosid **112**.

3.5.5 Fazit

Im Rahmen unserer Arbeiten konnte eine rhodium-kupfer-katalysierte oxidative Cyclisierung der Bisindolylmaleimide **190** zu den Indolocarbazolen **191** durchgeführt werden. Die Methodik ist in einer mehrstufigen Synthese des Indolocarbazolglycosids **112** angewendet worden.

4. Zusammenfassung

4.1 Cadiot-Chodkiewicz-Reaktionen von 1-Alkinylamiden

Die Zielsetzung dieser Arbeit bestand aus der Synthese verschiedener 1-Oligoalkinylamide und deren Funktionalisierung mit endständigen Akzeptoreinheiten, um einen Zugang zu konjugierten Donor-Akzeptor-substituierten Acetylenchromophoren zu realisieren, welche die Aminogruppe direkt am Acetylenkohlenstoff tragen. Hierzu war es notwendig ein Protokoll zu entwickeln, mit dem terminale 1-Alkinylamide **153** zu 1-Diinylamiden weiter funktionalisiert werden können. Die terminalen 1-Alkinylamide **153** konnten in einer kupfer(I)-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion mit 1-Bromalkinen **145** zu den 1-Diinylamiden **154** und **155** umgesetzt werden. Die Reaktion zeichnete sich durch eine hohe Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen aus und lieferte die 1-Diinylamide in Ausbeuten von 41 bis 99 % (Schema 4-1 und Tabelle 4.1).



Schema 4-1: Synthese der 1-Diinylamide **154** und **155** durch Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplungsreaktionen von terminalen 1-Alkinylamiden **153** mit 1-Bromalkinen **145**.

$\frac{1}{Nr}$.	Struktur		Ausbeute [%]
1	Ph N-=	154a	91
2	Bn N-==	154b	91
3	Bn N-=OH Ts	154c	97
4	BnOTHP N	154d	63
5		154f	92
6	NOH	154g	88
7		154h	72
8		155a	99
9	O O N O THP	155b	41
10		155c	73

Tabelle 4.1: Synthese der 1-Diinylamide 154 und 155 (Schema 4-

Die Kreuzkupplungsreaktionen sind hierbei stets bei 40 °C durchgeführt worden. Zur Synthese des elektronenarmen 1-Diinylamids **154i** musste die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen durchgeführt werden, um **154i** in einer Ausbeute von 99 % zu isolieren (Schema 4-2).



Schema 4-2: Synthese des elektronenarmen 1-Diinylamids 154i.

4.2 Synthese von Donor-Akzeptor-substituierten 1-Oligoinamiden

Zur Synthese von Donor-Akzeptor-substituierten 1-Alkinylamiden **156** wurde ein Protokoll verwendet, bei dem 1-Bromalkine **145** in einer kupferkatalysierten Reaktion mit deprotonierten Amiden **168** umgesetzt werden (Schema 4-3 und Tabelle 4.2).^[143] Die 1-Alkinylamide **156** konnten in Ausbeuten von 51 bis 96 % isoliert werden.



Schema 4-3: Synthese der Donor-Akzeptor-substituierten 1-Alkinylamide **156**. Reaktionsbedingungen: 1.) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (10 Mol-%), 1,10-Phenanthrolin (20 Mol-%), K₂CO₃ (2.0 Äquiv.), **145** (1.1 Äquiv.), Toluol, 80 °C, 24 h.

Tabe	elle 4.2:	Synthese der 1-Alkinylamide 156a	h (Schema 4-3).
Nr.	156	Struktur	Ausbeute [%]
1	156a	Bn N	95
2	156b	Bn NCN	96
3	156c	Bn NBr	94
4	156d	Bn N	51
5	156e	n-Bu N	93
6	156f	n-Bu NCN	95
7	156g		83
8	156h	0 N	78

Die Donor-Akzeptor-substituierten 1-Diinylamide **157** sind durch Cadiot-Chodkiewicz-Reaktion terminaler 1-Alkinylamide **153** mit den entsprechenden 1-Bromalkinen **145i-k** synthetisiert worden (Schema 4-4 und Tabelle 4.3). Die 1-Diinylamide **157** konnten hierbei in Ausbeuten von 40 bis 93 % gewonnen werden.



Synthese der Donor-Akzeptor-substituierten 1-Diinylamide 157. Schema 4-4:

Tabelle 4.3: Synthese der 1-Diinylamide 157a-e (Schema 4-4).				
Nr.	157	Struktur	Ausbeute [%]	
1	157a	Bn N	93	
2	157b	Bn NCN	70	
3	157c	Bn N	40	
4	157d	n-Bu N	61	
5	157e	0 N	76	

Weiterhin sind Cadiot-Chodkiewicz-Kreuzkupplungen in der Synthese der 1-Triinylamide 158 (Schema 4-5) und bei der Synthese des 1-Tetrainylamids 159a (Schema 4-6) angewandt worden. Die 1-Triinylamide 158 waren hierbei in Ausbeuten zwischen 34 und 73 % zugänglich, während das 1-Tetrainylamide 159a in einer Ausbeute von 34 % isoliert werden konnte.



Schema 4-5: Synthese der 1-Triinylamide 158.



Schema 4-6: Synthese des 1-Tetrainylamids 159a.

Im Falle der Verbindungen **157c**, **157e** und **158a** konnten geeignete Einkristalle erhalten werden, welche einer Kristallstrukturanalyse unterzogen wurden. Die Kristallstrukturanalysen sind in Abb. 4-1, 4-2 und 4-3 dargestellt.



Abb. 4-1: Kristallstrukturanalyse von **157c.**



Abb. 4-2: Kristallstrukturanalyse von **157e**.



Abb. 4-3: Kristallstrukturanalyse von **158a**.

Die verschiedenen Donor-Akzeptor-substituierten 1-Oligoinamide **156-159** stellen die ersten stabilen Acetylenchromophore mit einer direkt gebundenen Amindonorfunktionalität dar und sind auf ihre photophysikalischen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht worden.

4.3 Photophysikalische Eigenschaften der Donor-Akzeptor-substituierten 1-Oligoinamide

Mittels UV/Vis-Spektroskopie sind die Chromophore **156-159** auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht worden. Die Verbindungen zeigen hierbei eine rotverschobene Charge-Transfer-Bande, die mit zunehmender Länge der Acetylenbrücke von dem hochenergetischen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang überlagert wird (Abb. 4-4).



Abb. 4-4: UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der Chromophore **156a** (n = 1), **157a** (n = 2), **158a** (n = 3) und **159a** (n = 4). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—), Diethylether (—) und 1,4-Dioxan (—).

Aus den UV/Vis-Spektren konnten ebenfalls erste Informationen über die Stärke des Charge-Transfers vom *n*-Orbital der Aminogruppe in das π^* -Orbital der Akzeptorgruppe erhalten werden. Dabei erwies sich die Nitrogruppe als stärkerer Akzeptor im Vergleich zur Cyanogruppe.

Die Chromophore **156d** und **157c** sind mittels UV/Vis- und Fluoreszenzspektroskopie untersucht worden. Dabei zeigten die Absorptionsspektren (Abb. 4-5) der Verbindungen deutlich schwächere solvatochrome Effekte als die Fluoreszenzspektren (Abb. 4-6).



Abb. 4-5: UV/Vis-Spektren und Solvatochromie der Chromophore **156d** (n = 1) und **157c** (n = 2). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—), Diethylether (—) und 1,4-Dioxan (—).



Abb. 4-6: Fluoreszenzspektren und Fluoreszenzsolvatochromie der Chromophore **156d** (n = 1) und **157c** (n = 2). Die Messungen erfolgten in Acetonitril (—), Cyclohexan (—), Dichlormethan (—) und 1,4-Dioxan (—).

Da sich mit zunehmender Lösungsmittelpolarität die Emissionsbanden bathochrom verschieben, kann mit zunehmender Lösungsmittelpolarität ein zunehmender Stokes-Shift beobachtet werden. Solche Effekte sind bei Chromophoren zu beobachten, die im angeregten Zustand ein größeres Dipolmoment aufweisen als im Grundzustand.^[233]

Die elektrooptische Absorptionsmessung konnte schließlich Informationen über die Größe der Dipolmomente in Grundzustand und angeregtem Franck-Condon-Zustand liefern. Die elektrischen Dipolmomente der Verbindungen im Grundzustand in 1,4-Dioxan und Cyclohexan liegen im Bereich von $(9.4 - 12.2)10^{-30}$ Cm. Nach optischer Anregung erhöhen sich die Dipolmomente um $(25.0 - 92.3)10^{-30}$ Cm. Dabei durchläuft die Änderung des Dipolmomentes bei optischer Anregung ein Maximum für 1-Diinylamide. Bei drei konjugierten Acetylenbindungen nimmt die Dipolmomentsänderung hingegen stark ab. Denselben Effekt beobachtet man bei den literaturbekannten Diphenyloligoacetylenen, bei denen die Dipolmomentsänderungen mit zunehmender Kettenlänge abnehmen (Abb. 4-4).



Abb. 4-4: Änderung der Dipolmomente $\Delta^{a}\mu$ in Abhängigkeit von der Anzahl der Acetylenbindungen bei den 1-Oligoalkinylamide **156a** (n = 1), **157a** (n = 2) und **158a** (n = 3) und den Diphenyloligoacetylenen **32** (n = 1), **35** (n = 2) und **37** (n = 3).

Weiterhin zeigten die Messungen, dass die Nitrogruppe ein stärkerer Akzeptor als die Cyanogruppe ist, was sich in höheren Dipolmomentsänderungen manifestierte. Die Dipolmomentsänderungen nach optischer Anregung sind in 1,4-Dioxan stets größer als in Cyclohexan. Dies ist auf die höhere Polarität der 1,4-Dioxanmoleküle zurückzuführen, was die Dipolmomente der gelösten Moleküle aufgrund von Polarisierbarkeitseffekten beeinflussen kann.

Die elektrooptischen Absorptionsmessungen der Chromophore **156d** und **157c** konnten nicht vollständig ausgewertet werden. Da die elektrooptischen Koeffizienten F und G im Falle

beider Verbindungen nicht identisch sind, und der elektrooptische Koeffizient *E* negativ ist, lassen sich nur folgende Aussagen über die Dipolmomente und die Dipolmomentsänderungen der beiden Chromophore machen: Die Dipolmomente $\underline{\mu}_g$ sind nicht parallel zur Dipolmomentsänderung $\Delta^a \underline{\mu}$ und beide Größen sind ebenfalls nicht parallel zur Übergangsmomentrichtung <u>m</u>. Der Winkel θ zwischen der Dipolmomentsrichtung und der Übergangsmomentrichtung muss Werte annehmen, die zwischen 54.74° und 90° liegen.

4.4 Synthese von 3-Alkinylindolen

Mittels einer palladiumkatalysierten Heteroanellierungssequenz war es möglich, 1-Alkinylamide in funktionalisierte Indole zu überführen, wobei in 2-Position am Indol ein Schwefelnucleophil eingeführt werden konnte. Diese Reaktion konnte auch mit 1-Diinylamiden durchgeführt werden. Dies ermöglichte einen Zugang zu funktionalisierten 3-Alkinylindolen.

4.5 Rhodium/Kupfer-katalysierte Synthesen von Indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4*c*]carbazolen und deren Anwendung in der Naturstoffsynthese

Mittels einer rhodium-kupfer-katalysierten oxidativen Cyclisierung konnten verschiedene Bisindolylmaleimide **190** in die entsprechenden Indolocarbazole **191** überführt werden. Dieses Syntheseprotokoll fand schließlich Anwendung in der Totalsynthese des fluorierten Indolocarbazolglycosids **112**.^[313]

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeines

Alle Reaktionen mit sauerstoffempfindlichen, hydrolyseempfindlichen oder hygroskopischen Substanzen erfolgten unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff oder Argon) mit getrockneten und destillierten Lösungsmitteln. Die Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift getrocknet und unter Inertgasatmosphäre aufbewahrt.^[315] Folgende Trockenmittel kamen im Einzelnen zur Anwendung:

Aceton	CaCl ₂
Acetonitril	K_2CO_3
Dichlormethan	CaH ₂
Diethylether	Na/K-Legierung
N, N-Dimethylformamid	P_2O_5
Tetrahydrofuran	Na/K-Legierung
Toluol	Na

5.2 Analytische Methoden und Messgeräte

Dünnschichtchromatographie:

Dünnschichtchromatographische Untersuchungen wurden mit DC-Plastikfolien "Polygram SIL G/UV254" der Firma Macherey-Nagel (Düren) sowie mit DC-Alufolien "Kieselgel 60 F 254" der Firma Merck (Darmstadt) durchgeführt. Die Detektion erfolgte optisch mit UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ nm bzw. 366 nm oder durch Anfärben mit Anisaldehyd- oder Kaliumpermanganatlösung.

Kaliumpermanganat-Lösung:	3 g KMnO ₄ , 20 g K ₂ CO ₃ , 250 mg NaOH, 300 mL H ₂ O.
Anisaldehyd-Lösung:	6 g Anisaldehyd, 250 mL Ethanol, 2.5 mL konz. H $_2SO_4$.

Säulenchromatographie:

Als stationäre Phase für die präparative Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 (230 – 400 mesh) der Firma Merck benutzt. Die Trennwirkung des Absorptionsmittels wurde vorher mittels Dünnschichtchromatographie überprüft.

NMR-Spektren:

Zur Aufnahme der Kernresonanzspektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

"Bruker ARX300"	¹ H NMR (300 MHz); ¹³ C NMR (75 MHz).
"Bruker AC300"	¹ H NMR (300 MHz); ¹³ C NMR (75 MHz).
"Bruker AV400"	¹ H NMR (400 MHz); ¹³ C NMR (100 MHz).
"Bruker ARX400"	¹ H NMR (400 MHz); ¹³ C NMR (100 MHz).
"Bruker AMX400"	¹ H NMR (400 MHz); ¹³ C NMR (100 MHz).

Als Lösungsmittel wurden Chloroform-d₁ und DMSO-d₆ verwendet. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf den internen Standard Tetramethylsilan (¹H NMR: $\delta = 0.0$), DMSO-d₆ (¹H NMR: $\delta = 2.49$; ¹³C NMR: $\delta = 39.7$) bzw. Chloroform-d₁ (¹³C NMR: $\delta = 77.0$) und sind in der δ - Skala in ppm angegeben.

Die Kopplungskonstanten *J* sind ohne Berücksichtigung des Vorzeichens angegeben. Zur Charakterisierung sind folgende Abkürzungen verwendet worden: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), m (Multiplett) und bs (breites Singulett), wobei diese auch sinngemäß kombiniert wurden. Bei zentrosymmetrischen Signalen wurde der Signalschwerpunkt, bei Multipletts der Resonanzbereich angegeben. Die Kopplungskonstanten in ¹H NMR-Spektren sind jeweils über alle auftretenden Werte in dem Signal des betreffenden H-Atoms gemittelt.

Die ¹³C NMR-Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen und die Spinmultiplizitäten mittels DEPT-90, DEPT-135 (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer) oder APT (Attached Proton Test) bestimmt.

Die Nummerierung wurde sinngemäß vorgenommen und muss nicht den IUPAC-Empfehlungen entsprechen.

IR-Spektren:

Zur Messung der IR-Spektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

16 PC FT-IR-Spektrometer (Firma Perkin-Elmer).

IFS 28-Spektrometer (Firma Bruker).

Paragon 500 FT-IR Spektrometer (Firma Perkin-Elmer).

FT/IR-4100 Fourier Transform Infrared Spectrometer (Firma Jasco).

Die Messung der Substanzen erfolgte als Kaliumbromid-Pressling, als Film auf Natriumchlorid-Platten oder mittel ATR-Einheit (Zn-Se-Kristall). Die Intensitäten der IR-Banden werden wie folgt abgekürzt:

s = strong, m = medium, w = weak.

UV/Vis-Spektren:

Die Messungen der UV/Vis-Spektren erfolgten auf einem UV-2501 PC UV/VIS RECORDING SPECTROPHOTOMETER (Firma Shimadzu).

Zur Messung sind ausschließlich spektroskopisch reine Lösungsmittel der gängigen Hersteller (Merck, Sigma-Aldrich, Acros) verwendet worden.

Lumineszenz-Spektren:

Die Messungen der Lumineszenz-Spektren erfolgten auf einem LUMINESCENCE SPECTROMETER LS50B (Firma Perkin-Elmer).

Massenspektren:

Zur Aufnahme von EI-Massenspektren standen folgende Geräte zur Verfügung:

MAT 90 (Firma Finnigan).

MAT C312 (Firma Finnigan).

MAT 311 (Firma Finnigan).

Exakte Massenbestimmungen mit Elektronenstoßionisation wurden mit dem MAT 90 vorgenommen.

Zur Aufnahme von ES-Massenspektren standen folgende Geräte zur Verfügung: MicroTof mit Schleifeneinlass (Firma Bruker). QUATTRO LCZ mit Nanosprayeinlass (Firma Waters-Micromass). Q-Tof Ultima Apt (Firma Waters-Micromass). ES-Exakte Massenbestimmungen wurden auf dem QUATTRO LCZ und dem MicroTof vorgenommen, wobei die Massenkalibrierung unmittelbar vor der Probenmessung an Polyethylenglykol (Na-Addukt, QUATTRO LCZ) bzw. mit Natriumformiat-Clustern (MicroTof) erfolgte.

Zur Aufnahme von FD-Massenspektren stand folgendes Gerät zur Verfügung: MAT 90 (Firma Finnigan).

Elementaranalysen:

Die Messung der Elementaranalysen wurde an folgenden Geräten durchgeführt: Vario EI III (Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME). Vario Micro Cube (Firma ELEMENTAR ANALYSENSYSTEME).

Schmelzpunkte:

Alle Schmelzpunkte wurden mit einer HWS SG 2000 Schmelzpunktapparatur bestimmt und sind nicht korrigiert.

5.3 Ausgangsverbindungen

Die folgenden Ausgangsverbindungen wurden nach Literaturvorschrift synthetisiert.

Nr.	Verbindung	Literatur
116a	Trimethylsilylethinyl(phenyl)iodoniumsalz	[132]
145a	1-Bromhex-1-in	[205]
145b	1-Bromhept-1-in	[206]
145c	4-Brom-2-methyl-but-3-in-2-ol	[207]
145d	3-Brompropiolsäuremethylester	[208]
150g	4-Ethinyl-1-brombenzol	[316]
153a	N-Phenyl-N-ethinyl-p-toluolsulfonamid	[146, 148]
153b	N-Benzyl-N-ethinyl-p-toluolsulfonamid	[130]
153c	N-(2-Iodphenyl)-N-ethinyl-p-toluolsulfonamid	[174]
153d	(S)-3-Ethinyl-4-isopropyloxazolidin-2-on	[211]
153e	N-Benzyl-N-ethinylbenzamid	[130]
153f	N-(n-Butyl)-N-ethinyl-p-toluolsulfonamid	[130]
162	<i>p</i> -Bromphenyldimesitylboran	[109]
165b	4-Ethinyl-1-nitrobenzol	[316]
165c	4-Ethinylbenzonitril	[317]
169	Iodosobenzol	[318]
170	1-Brom-4-phenylethinylbenzol	[319]
176a	N-(2-Iodphenyl)-N-(2-phenylethinyl)-p-toluolsulfonamid	[174]
176b	N-Ethinyl-N-(2-iodphenyl)-p-toluolsulfonamid	[174]
188	N-Benzyl-3,4-dibrommaleimid	[320]
189d	7-Chlorindol	[321]
191e	3,9-Difluor-12,13-dihydro-5 <i>H</i> -indolo[2,3-a]pyrrolo[3,4-c]carbazol-6-	[313, 314]
	methyl-5,7(6H)-dion	
	2,3,4,6-Tetra- O -benzyl- α -D-glucose	[322]
	2,3,4,6-Tetra-O-benzyl-a-D-glucopyranosylchlorid	[323]

5.4 Synthese der 1-Bromalkine 145f-g, 145i-k und 161a-b

5.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von 1-Bromacetylenen (AAV 1)

Arbeitsvorschrift:

Die nachfolgende Reaktion wird bis zur wässrigen Aufarbeitung unter Inertgasatmosphäre in trockenem Aceton durchgeführt.

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss löst man das terminale Acetylen (1.0 Äquivalente) in Aceton. Zu der Reaktionsmischung gibt man *N*-Bromsuccinimid (1.3 Äquivalente) und Silbernitrat (5 Mol-%) und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) gießt man die Reaktionsmischung in Eiswasser und extrahiert dreimal mit Diethylether (20 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie oder durch Kristallisation gereinigt.

5.4.2 1-(2-Bromethinyl)cyclohexanol 145f



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 1 löst man Acetylen **150f** (1.5 g, 12.1 mmol) in trockenem Aceton (20 mL). Zur Reaktionslösung gibt man *N*-Bromsuccinimid (2.8 g, 15.7 mmol) und Silbernitrat (100 mg, 5 Mol-%) und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die säulenchromatographische Trennung der Produktfraktion (Kieselgel; *n*-Pentan:Ethylacetat = 9:1 (v/v)) Verbindung **145f**.

Ausbeute:2.22 g (10.9 mmol, 90 %) farbloser Feststoff.Schmelzpunkt:49-51 °C.

R_f-Wert: 0.27 (Kieselgel; *n*-Pentan:Ethylacetat = 9:1 (v/v)).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ=2.22 (bs, 1H, OH), 1.93-1.84 (m, 2H), 1.72-1.46 (m, 7H), 1.33-1.21 (m, 1H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 83.8 (s, 2-*C*), 69.8 (s, 3-*C*OH), 44.1 (s, 1-*C*Br), 39.8 (t, 4-*C*H₂), 25.1 (t, 6-*C*H₂), 23.2 (t, 5-*C*H₂).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3316$ (s), 2938 (s), 2860 (s), 2198 (m), 1451 (s), 1403 (m), 1339 (m), 1280 (m), 1256 (m), 1183 (m), 1171 (m), 1131 (w), 1072 (s), 1032 (m), 967 (s), 903 (m) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 205 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₈H₁₁BrO (203.1): C = 47.32, H = 5.46; gef.: C = 47.62, H = 5.32.

5.4.3 1-Brom-4-(2-bromethinyl)benzol 145g



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV1 löst man das Acetylen **150g** (650 mg, 3.6 mmol) in trockenem Aceton (20 mL). Zu der Reaktionslösung gibt man *N*-Bromsuccinimid (833 mg, 4.68 mmol) und Silbernitrat (31 mg, 5 Mol-%) und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

Nach wässriger Aufarbeitung und Extraktion wird der zurückbleibende farblose Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute:854 mg (3.29 mmol, 91 %) farbloser Feststoff.Schmelzpunkt:94-96 °C.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.45 (d, ³*J*_{HH} = 8.3 Hz, 2H, 5-C*H*), 7.30 (d, ³*J*_{HH} = 8.3 Hz, 2H, 4-C*H*).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 133.4 (d, 4-*C*H), 131.6 (d, 5-*C*H), 123.0 (s, 6-*C*Br), 121.6 (s, 3-*C*), 79.0 (s, 2-*C*), 51.2 (s, 1-*C*Br).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3078$ (w), 3065 (w), 2196 (w), 1897 (m), 1773 (w), 1699 (m), 1638 (w), 1579 (m), 1484 (s), 1455 (m), 1391 (s), 1264 (w), 1109 (w), 1069 (s), 1010 (s), 837 (m), 817 (s) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 260 (35), 259 (3), 258 (87) [M]⁺, 257 (1), 179 (39), 129 (25), 100 (29), 74 (100), 49 (87).

Elementaranalyse:

ber. für C₈H₄Br₂ (259.9): C = 36.97, H = 1.55; gef.: C = 36.95, H = 1.71.

5.4.4 1-(2-Bromethinyl)-4-nitrobenzol 145i



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 1 löst man Acetylen **165b** (1.22 g, 8.2 mmol) in trockenem Aceton (19 mL). Zur Reaktionslösung gibt man *N*-Bromsuccinimid (1.9 g, 10.7 mmol) und Silbernitrat (70 mg, 5 Mol-%) und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt aus Chloroform kristallisiert.
Ausbeute:1.33 g (5.9 mmol, 72 %) gelber Feststoff.Schmelzpunkt: $162-164 \ ^{\circ}\text{C} (\text{CHCl}_3).$

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 $\delta = 8.18 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}, 2\text{H}, 5\text{-}CH), 7.59 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}, 2\text{H}, 4\text{-}CH).$

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ= 147.4 (s, 6-*C*NO₂), 132.9 (d, 4-*C*H), 129.5 (s, 3-*C*), 123.6 (d, 5-*C*H), 78.5 (s, 2-*C*), 56.3 (s, 1-*C*Br).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3106$ (m), 2838 (w), 2361 (m), 2343 (w), 2195 (s), 1927 (w), 1591 (s), 1508 (s), 1404 (w), 1374 (m), 1345 (s), 1310 (s), 1285 (s), 1262 (m), 1177 (w), 1107 (m) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 225 (100) [M]⁺, 208 (2), 195 (28), 179 (44), 167 (35), 153 (6), 129 (5), 119 (1), 100 (87), 74 (83), 62 (9), 51 (13).

Elementaranalyse:

ber. für C₈H₄BrNO₂ (226.0): C = 42.51, H = 1.78, N = 6.20; gef.: C = 42.47, H = 1.60, N = 5.97.

5.4.5 4-(2-Bromethinyl)benzonitril 145j



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 1 löst man Acetylen **165c** (1.0 g, 7.86 mmol) in trockenem Aceton (20 mL). Zu der Reaktionslösung gibt man *N*-Bromsuccinimid (1.82 g, 10.22 mmol) und Silbernitrat (67 mg, 5 Mol-%) und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt aus Chloroform kristallisiert.

Ausbeute:1.28 g (6.22 mmol, 79 %) hellgelber Feststoff.Schmelzpunkt:135-137 °C (Zersetzung) (CHCl3).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.61 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 4-*CH*), 7.53 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 5-*CH*).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 132.6 (d, 4-*C*H), 132.1 (d, 5-*C*H), 127.5 (s, 3-*C*), 118.3 (s, 7-*C*N), 112.1 (s, 6-*C*CN), 78.6 (s, 2-*C*), 55.4 (s, 1-*C*Br).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3088$ (w), 2229 (s), 2195 (s), 1920 (m), 1668 (m), 1601 (s), 1498 (s), 1406 (s), 1384 (w), 1272 (m), 1174 (m), 1104 (m), 1018 (w) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 208 (9), 207 (98), 206 (5), 205 (100) [M]⁺, 126 (39), 100 (22), 76 (10), 62 (16), 51 (9).

Elementaranalyse:

ber. für C₉H₄BrN (206.0): C = 52.46, H = 1.96, N = 6.80; gef.: C = 52.33, H = 2.01, N = 6.75.

5.4.6 (4-(2-Bromethinyl)phenyl)dimesitylboran 145k

a) Dimesityl(4-(2-(trimethylsilyl)ethinyl)phenyl)boran 164



Arbeitsvorschrift

Die nachfolgende Reaktion wird bis zur wässrigen Aufarbeitung unter Inertgasatmosphäre mit trockenem THF und destilliertem Triethylamin durchgeführt.

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss wird eine Mischung des Bromaromaten **162** (1.21 g, 2.99 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (105 mg, 5 Mol-%), CuI (57 mg, 10 Mol-%) und Trimethylsilylacetylen (352 mg, 506 µL, 3.59 mmol) in Triethylamin (6 mL) und THF (3 mL) 12 Stunden bei 80 °C gerührt.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in Diethylether aufgeschlämmt und die Suspension wird anschließend filtriert. Das Filtrat wird schließlich am Rotationsverdampfer eingeengt und das Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 9:1 (v/v)) gereinigt.

Ausbeute:	1.22 g (2.88 mmol, 96 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	136-138 °C.
R _f -Wert:	0.90 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $9:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 7.43 (AB-System, 4H, 5-CH, 6-CH), 6.81 (s, 4H, 10-CH), 2.30 (s, 6H, 12-CH₃), 1.97 (s, 12H, 13-CH₃), 0.25 (s, 9H, 1-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 146.1 (bs, 7-*C*), 141.5 (bs, 8-*C*), 140.8 (s, 9-*C*), 138.8 (s, 11-*C*), 135.9 (d, 6-*C*H), 131.4 (d, 5-*C*H), 128.2 (d, 10-*C*H), 126.2 (s, 4-*C*), 105.2 (s, 3-*C*), 96.5 (s, 2-*C*), 23.4 (q, 13-*C*H₃), 21.2 (q, 12-*C*H₃), 0.1 (q, 1-*C*H₃).

IR (ATR):

 $\tilde{\nu} = 2962$ (s), 2913 (s), 2356 (w), 2156 (s), 2066 (w), 1605 (s), 1594 (s), 1539 (w), 1418 (m), 1250 (s), 1237 (s), 1214 (s), 1173 (s), 1154 (m), 1019 (w), 961 (w) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 423 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₂₉H₃₅BSi (422.5): C = 82.44, H = 8.35; gef.: C = 82.51, H = 8.35.

b) (4-Ethinylphenyl)dimesitylboran 165a



Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben löst man Acetylen **164** (1.0 g, 2.37 mmol) und K_2CO_3 (66 mg, 20 Mol-%) in Methanol (20 mL) und THF (10 mL) und rührt 2 Stunden bei Raumtemperatur.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und löst den Rückstand in Diethylether. Die organische Phase wird nacheinander mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung Magnesiumsulfat getrocknet gewaschen, mit und am Rotationsverdampfer eingeengt. Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 9:1 (v/v)) liefert Verbindung 165a.

Ausbeute:	615 mg (1.76 mmol, 74 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	130-132 °C.
R _f -Wert:	0.52 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $9:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 7.46 (s, 4H, 4-CH, 5-CH), 6.82 (s, 4H, 9-CH), 3.17 (s, 1H, 1-CH), 2.30 (s, 6H, 11-CH), 1.98 (s, 12H, 12-CH).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 146.4 (bs, 6-*C*), 141.4 (bs, 7-*C*), 140.8 (s, 8-*C*), 138.9 (s, 10-*C*), 135.9 (d, 5-*C*H), 131.6 (d, 4-*C*H), 128.2 (d, 9-*C*H), 125.2 (s, 3-*C*), 83.9 (s, 2-*C*), 79.0 (d, 1-*C*H), 23.4 (q, 12-*C*H₃), 21.2 (q, 11-*C*H₃).

IR (ATR)

 $\tilde{v} = 3286$ (s), 3022 (m), 2952 (m), 2916 (s), 2858 (m), 2362 (m), 2335 (w), 1604 (s), 1595 (s), 1541 (m), 1422 (m), 1374 (m), 1240 (s), 1215 (s), 1170 (s), 1154 (m), 1020 (w) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 351 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₂₆H₂₇B (350.3): C = 89.15, H = 7.77; gef.: C = 89.22, H = 7.71.

c) (4-(2-Bromethinyl)phenyl)dimesitylboran 145k



Arbeitsvorschrift:

Die nachfolgende Reaktion wird bis zur wässrigen Aufarbeitung unter Inertgasatmosphäre mit trockenem Aceton durchgeführt.

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss löst man Acetylen **165a** (560 mg, 1.60 mmol) in trockenem Aceton (15 mL). Nach Zugabe von NBS (370 mg, 2.08 mmol) und Silbernitrat (14 mg, 5 Mol-%) rührt man eine Stunde bei Raumtemperatur.

Anschließend gießt man die Reaktionsmischung in kaltes Wasser und extrahiert dreimal mit Diethylether (20 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach Trocknen im Hochvakuum erhält man das Bromalkin **145k**.

Ausbeute:	620 mg (1.48 mmol, 93 %) gelber Feststoff.
Schmelzpunkt:	98-100 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 7.42 (AB-System, 4H, 4-CH, 5-CH), 6.80 (s, 4H, 9-CH), 2.29 (s, 6H, 11-CH₃), 1.96 (s, 12H, 12-CH₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ= 146.3 (bs, 6-*C*), 141.4 (bs, 7-*C*), 140.8 (s, 8-*C*), 138.9 (s, 10-*C*), 136.0 (d, 5-*C*H), 131.5 (d, 4-*C*H), 128.3 (d, 9-*C*H), 125.9 (s, 3-*C*), 80.4 (s, 2-*C*), 52.0 (s, 1-*C*Br), 23.4 (q, 12-*C*H₃), 21.3 (q, 11-*C*H₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3017$ (w), 2916 (s), 2853 (m), 2366 (w), 2342 (w), 2330 (w), 2196 (m), 1770 (m), 1698 (s), 1604 (s), 1546 (w), 1423 (m), 1400 (s), 1342 (s), 1307 (s), 1238 (m), 1220 (m), 1173 (m), 1153 (w), 1031 (w), 1017 (m) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 429 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₂₆H₂₆BBr (429.2): C = 72.76, H = 6.11; gef.: C = 72.70, H = 6.09.

5.4.7 1-(4-Brombuta-1,3-diinyl)-4-nitrobenzol 161a

a) 2-Methyl-6-(4-nitrophenyl)hexa-3,5-diin-2-ol 166a



Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter löst man unter Stickstoffatmosphäre Acetylen **165b** (1.45 g, 9.86 mmol) in einer Lösung aus sauerstofffreiem Methanol (30 mL) und trockenem THF (20 mL). Zu der Lösung gibt man Kupfer(I)-iodid (94 mg, 5 Mol-%), Hydroxylaminhydrochlorid (206 mg, 30 Mol-%) sowie *n*-Butylamin (1.44 g, 1.9 mL, 19.72 mmol), wobei nach Zugabe des Amins eine rote Suspension entsteht. Anschließend gibt man tropfenweise eine Lösung des Bromalkins **145c** (2.41 g, 14.79 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (10 mL) zu der Reaktionsmischung hinzu und lässt bei Raumtemperatur über Nacht rühren.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) gibt man Wasser zur Reaktionsmischung hinzu und extrahiert dreimal mit Dichlormethan (40 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Säulenchromatographische Trennung des Produktgemischs (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 1:1 (v/v)) liefert Verbindung **166a**.

Ausbeute:	1.45 g (6.34 mmol, 64 %) gelber Feststoff.
R _f -Wert:	0.57 (Kieselgel;Petrolether:Ethylacetat = $1:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.16 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 2-*CH*), 7.58 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 3-*CH*), 2.25 (bs, 1H, O*H*), 1.57 (s, 6H, 10-*CH*₃).

b) 1-(Buta-1,3-diinyl)-4-nitrobenzol 167a



Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler löst man unter Stickstoffatmosphäre das Diin **166a** (1.67 g, 7.3 mmol) in Benzol (300 mL). Zu der Lösung gibt man Kaliumhydroxid (903 mg, 16.1 mmol) und erhitzt die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) filtriert man die Reaktionsmischung über Celite und engt am Rotationsverdampfer ein. Der Rückstand wird in Dichlormethan gelöst und auf Kieselgel präabsorbiert, woraufhin die säulenchromatographische Trennung der Produktfraktionen (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 1:1 (v/v)) Verbindung **167a** liefert.

Ausbeute:1.13 g (6.6 mmol, 90 %) gelber Feststoff. \mathbf{R}_{f} -Wert:0.71 (Kieselgel;Petrolether:Ethylacetat = 1:1 (v/v)).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.18 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 2-C*H*), 7.64 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 3-C*H*), 2.61 (s, 1H, 8-C*H*).

c) 1-(4-Brombuta-1,3-diinyl)-4-nitrobenzol 161a



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 1 löst man Acetylen **167a** (500 mg, 2.92 mmol) in trockenem Aceton (10 mL). Zu der Reaktionslösung gibt man *N*-Bromsuccinimid (676 mg, 3.8 mmol) und Silbernitrat (25 mg, 5 Mol-%) und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt aus Chloroform kristallisiert.

Ausbeute:516 mg (2.06 mmol, 71 %) gelber Feststoff.Schmelzpunkt:137-139 °C (Zersetzung) (CHCl3).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.20 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H, 2-*CH*), 7.65 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H, 3-*CH*).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 147.7 (s, 1-*C*NO₂), 133.6 (d, 3-*C*H), 128.0 (s, 4-*C*), 123.6 (d, 2-*C*H), 79.0 (s), 71.6 (s), 64.8 (s), 48.0 (s, 1-*C*Br).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3102$ (w), 2836 (w), 2360 (m), 2342 (m), 2217 (m), 2131 (w), 1927 (w), 1684 (w), 1591 (s), 1516 (s), 1401 (w), 1371 (w), 1339 (s), 1309 (m), 1282 (m), 1174 (w), 1105 (m), 1013 (w), 854 (s) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 252 (7), 251 (57), 250 (22), 249 (67) [M]⁺, 221 (27), 193 (27), 124 (100), 98 (62).

Elementaranalyse:

ber. für C₁₀H₄BrNO₂ (250.1): C = 48.03, H = 1.61, N = 5.60; gef.: C = 48.05, H = 1.58, N = 5.62.

5.4.8 4-(4-Brombuta-1,3-diinyl)benzonitril 161b

a) 4-(5-Hydroxy-5-methylhexa-1,3-diinyl)benzonitril 166b



Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter löst man unter Stickstoffatmosphäre Acetylen **165c** (1.0 g, 7.87 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (20 mL) und trockenem THF (15 mL). Zu der Lösung gibt man Kupfer(I)-iodid (75 mg, 5 Mol-%), Hydroxylaminhydrochlorid (164 mg, 30 Mol-%) sowie *n*-Butylamin (1.18 g, 1.6 mL, 16.00 mmol). Anschließend gibt man tropfenweise eine Lösung von Bromalkin **145c** (1.92 g, 11.78 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (20 mL) zu der Reaktionslösung hinzu und lässt bei 60 °C 4 Stunden rühren.

Anschließend gießt man die Reaktionsmischung in Wasser und extrahiert dreimal mit Dichlormethan (50 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 2:1 (v/v)) liefert Verbindung **166b**.

Ausbeute:	1.13 g (5.4 mmol, 69 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	112-114 °C.
R _f -Wert:	0.47 (Kieselgel;Petrolether:Ethylacetat = $2:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.62 (d, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, 2H, 4-*CH*), 7.53 (d, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, 2H, 3-*CH*), 2.56 (bs, 1H, O*H*), 1.60 (s, 6H, 11-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 132.9 (d, 4-*C*H), 132.1 (d, 3-*C*H), 126.5 (s, 5-*C*), 118.2 (s, 1-*C*N), 112.4 (s, 2-*C*CN), 89.3 (s), 77.4 (s), 76.5 (s), 66.3 (s), 65.7 (s), 31.0 (q, 11-*C*H₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3484$ (s), 3087 (w), 3062 (w), 2986 (s), 2936 (w), 2364 (m), 2230 (s), 1601 (m), 1498 (m), 1456 (m), 1405 (w), 1365 (s), 1353 (s), 1309 (w), 1271 (w), 1199 (m), 1168 (s), 1141 (s), 1016 (w), 946 (s) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 209 (37) [M]⁺, 194 (100) [M-CH₃]⁺, 166 (35), 151 (15), 140 (22), 124 (5), 97 (7), 86 (5), 74 (9), 69 (6), 51 (4).

Elementaranalyse:

ber. für C₁₄H₁₁NO (209.2): C = 80.36, H = 5.30, N = 6.69; gef.: C = 80.33, H = 5.27, N = 6.62.

b) 4-(Buta-1,3-diinyl)benzonitril 167b



Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler löst man unter Stickstoffatmosphäre Diin **166b** (825 mg, 3.94 mmol) in Benzol (150 mL). Zu der Lösung gibt man Kaliumhydroxid (486 mg, 8.66 mmol) und erhitzt die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) filtriert man die Reaktionsmischung über Celite und engt am Rotationsverdampfer ein. Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 2:1 (v/v)) liefert Verbindung **167b**.

Ausbeute:	522 mg (3.45 mmol, 88 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	122-124 °C (Zersetzung).
R _f -Wert:	0.65 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $2:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.60 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 4-*CH*), 7.56 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 3-*CH*), 2.86 (s, 1H, 9-*CH*).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 133.2 (d, 4-*C*H), 132.1 (d, 3-*C*H), 125.9 (s, 5-*C*), 118.1 (s, 1-*C*N), 112.8 (s, 2-*C*CN), 77.4 (s), 73.6 (d, 9-*C*H), 73.1 (s), 67.4 (s).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3233$ (s), 3089 (w), 2233 (s), 2060 (w), 1924 (w), 1675 (w), 1605 (w), 1498 (m), 1404 (m), 1352 (w), 1272 (m), 1179 (m), 1104 (w), 1018 (w), 968 (w), 839 (s) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 151 (100) [M]⁺, 124 (9) [M-HCN]⁺, 100 (4), 98 (8), 87 (4).

Elementaranalyse:

ber. für $C_{11}H_5N$ (151.2): C = 87.40, H = 3.33, N = 9.27; gef.: C = 87.35, H = 3.27, N = 9.23.

EXPERIMENTELLER TEIL

c) 4-(4-Brombuta-1,3-diinyl)benzonitril 161b



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 1 löst man Acetylen **167b** (300 mg, 2.36 mmol) in trockenem Aceton (10 mL). Zu der Reaktionslösung gibt man *N*-Bromsuccinimid (546 mg, 3.07 mmol) und Silbernitrat (20 mg, 5 Mol-%) und rührt eine Stunde bei Raumtemperatur.

Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt aus Chloroform kristallisiert.

Ausbeute:	301 mg (1.31 mmol, 56 %) gelber Feststoff.
Schmelzpunkt:	122-124 °C (CHCl ₃) (Zersetzung).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.62 (d, ³*J*_{HH} = 8.7 Hz, 2H, 4-*CH*), 7.58 (d, ³*J*_{HH} = 8.7 Hz, 2H, 3-*CH*).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 133.3 (d, 4-*C*H), 132.1 (d, 3-*C*H), 126.1 (s, 5-*C*), 118.1 (s, 1-*C*N), 112.7 (s, 2-*C*CN), 78.3 (s), 71.8 (s), 64.8 (s), 47.5 (s, 9-*C*Br).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3089$ (w), 2360 (m), 2342 (m), 2231 (s), 2220 (s), 2131 (w), 1922 (w), 1700 (w), 1684 (w), 1654 (w), 1601 (s), 1559 (w), 1496 (m), 1405 (s), 1270 (m), 1179 (w), 1104 (w), 1018 (w), 839 (s) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 232 (11), 231 (100) [M]⁺, 230 (12), 229 (69), 150 (39), 123 (23), 98 (8), 86 (10), 85 (12).

Elementaranalyse:

ber. für C₁₁H₄BrN (230.1): C = 57.43, H = 1.75, N = 6.09.; gef.: C = 57.38, H = 1.83, N = 6.12.

5.5 Synthese von 1-Alkinyliodoniumsalz 171

5.5.1 2-(4-Bromphenyl)ethinyl(phenyl)iodoniumtriflat 171



Arbeitsvorschrift:

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss kühlt man eine Suspension von Iodosobenzol **169** (1.0 g, 4.55 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in trockenem und destilliertem Dichlormethan (7 mL) auf -20 °C. Die Reaktionsmischung wird tropfenweise mit Me₃SiOTf versetzt, wobei sich die Suspension gelb verfärbt. Anschließend gibt man portionsweise innerhalb 20 Minuten Alkin **170** zu der Reaktionsmischung. Man lässt das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen und entfernt die Hälfte des Lösungsmittels am Vakuum. Zu der gelben Suspension gibt man trockenen Diethylether (3 mL, auf -20 °C gekühlt) und separiert das Reaktionsprodukt mittels Filtration durch einen Büchner-Trichter. Der gelbe Feststoff wird mit kaltem Diethylether gewaschen.

Ausbeute:	1.41 g (2.65 mmol, 58 %) gelber Feststoff.
Schmelzpunkt:	103-106 °C (Zersetzung).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.12 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 7.66 (t, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, 1H, 4'-*CH*), 7.56-7.50 (m, 4H), 7.39 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

 δ = 134.4 (d), 134.2 (d), 132.7 (d), 132.5 (d), 132.0 (d), 126.3 (s), 119.8 (q, ¹*J*_{CF} = 319.4 Hz, *C*F₃), 118.5 (s), 116.9 (s), 106.2 (s), 33.6 (s).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3091$ (w), 3044 (m), 3032 (w), 2164 (s), 2142 (s), 1580 (m), 1561 (m), 1485 (s), 1471 (s), 1393 (w), 1263 (s), 1230 (s), 1177 (s), 1070 (s), 1035 (s), 1024 (s), 1011 (s), 985 (m), 824 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 1983 [3M+C_{14}H_9BrI]^+, 1451 [2M+C_{14}H_9BrI]^+, 917 [M+C_{14}H_9BrI]^+, 383 [C_{14}H_9BrI]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₁₅H₉BrF₃IO₃S (533.1): C = 33.79, H = 1.70, S = 6.01; gef.: C = 33.70, H = 1.62, S = 5.99.

5.6 Synthese der 1-Diinylamide 154a-i und 155a-c

5.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Cadiot-Chodkiewicz-Kupplung von 1-Alkinylamiden mit 1-Bromalkinen (AAV 2)

Arbeitsvorschrift:

Die nachfolgend beschriebenen Cadiot-Chodkiewicz-Kupplungen sind bis zur wässrigen Aufarbeitung unter Inertgas mit sauerstofffreiem Methanol durchgeführt worden. Sofern sich die Lösung bei Zugabe des entsprechenden Bromalkins beziehungsweise während des Reaktionsverlaufs blau verfärbt, wird Hydroxylaminhydrochlorid bis zur Entfärbung zugegeben.

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss legt man Kupfer(I)-iodid (5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (30 Mol-%) in Methanol vor. Zu dieser Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (2.0 Äquivalente) und anschließend das Inamid (1.0 Äquivalente) gelöst in Methanol hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und das Bromalkin (1.5 Äquivalente) in Methanol zur Reaktionsmischung hinzugetropft. Anschließend rührt man weiter bei 40 °C.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) fügt man Dichlormethan (20 mL) und gesättigte Natriumchloridlösung hinzu und extrahiert dreimal mit Dichlormethan (10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie abgetrennt.

5.6.2 N-(Nona-1,3-diinyl)-N-tosylanilin 154a



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 2 legt man Kupfer(I)-iodid (2 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (5 mg, 30 Mol-%) in sauerstofffreiem Methanol (2 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (33 mg, 45 μ L, 0.45 mmol) und anschließend Inamid **153a** (61 mg, 0.23 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (2 mL) hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145b** (60 mg, 0.34 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (2 mL) wird innerhalb von 15 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C. Nach wässriger Aufarbeitung liefert die säulenchromatographische Trennung des

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die säulenchromatographische Trennung des Rückstandes (Kieselgel; *n*-Pentan:Diethylether = 4:1 (v/v)) Verbindung **154a**.

Ausbeute:	76 mg (0.21 mmol, 91 %) farbloses Öl.
R _f -Wert:	0.29 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Diethylether = $4:1 (v/v)$)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.58 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H, 6-C*H*), 7.31-7.26 (m, 5H), 7.22-7.20 (m, 2H), 2.43 (s, 3H, 9-C*H*₃), 2.30 (t, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 2H, 5'-C*H*₂), 1.57-1.48 (m, 2H, 6'-C*H*₂), 1.40-1.23 (m, 4H, 8'-C*H*₂, 7'-C*H*₂), 0.90 (t, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 3H, 9'-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 145.2 (s), 138.4 (s), 133.2 (s), 129.7 (d), 129.2 (d), 128.5 (d, 4-CH), 128.2 (d), 126.3 (d), 84.6 (s, 1'-C), 67.7 (s, 4'-C), 64.3 (s, 2'-C), 58.2 (s, 3'-C), 31.0 (t, 7'-CH₂), 28.0 (t, 6'-CH₂), 22.2 (t, 8'-CH₂), 21.7 (q, 9-CH₃), 19.6 (t, 5'-CH₂), 13.9 (q, 9'-CH₃).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 2957$ (s), 2932 (s), 2861 (m), 2253 (s), 2167 (s), 1594 (s), 1490 (s), 1456 (m), 1377 (s), 1188 (s), 1175 (s), 1090 (s), 1043 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 404 [M+K]^+, 388 [M+Na]^+, 383 [M+NH_4]^+, 366 [M+H]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₂H₂₃NO₂S (365.5): C = 72.30, H = 6.34, N = 3.83; gef.: C = 71.97, H = 6.36, N = 3.88.

5.6.3 N-Benzyl-N-tosylnona-1,3-diinyl-1-amin 154b



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 2 legt man Kupfer(I)-iodid (2 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (5 mg, 30 Mol-%) in sauerstofffreiem Methanol (2 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (33 mg, 45 μ L, 0.45 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (2 mL) und Inamid **153b** (66 mg, 0.23 mmol) zu. Die entstehende gelbe Lösung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145b** (60 mg, 0.34 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (2 mL) innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Trennung des Produkts mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Diethylether = 4:1 (v/v)).

Ausbeute:	78 mg (0.21 mmol, 91 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	47-49 °C.
R _f -Wert:	0.33 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Diethylether = $4:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.64 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H, 7'-*CH*), 7.25-7.16 (m, 7H), 4.42 (s, 2H, 1'-*CH*₂), 2.35 (s, 3H, 10'-*CH*₃), 2.18 (t, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 2H, 5-*CH*₂), 1.47-1.37 (m, 2H, 4-*CH*₂), 1.31-1.16 (m, 4H, 2-*CH*₂, 3-*CH*₂), 0.81 (t, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 3H, 1-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 143.8 (s), 133.8 (s), 133.2 (s), 128.8 (d), 127.6 (d), 127.5 (d), 127.3 (d), 126.7 (d), 83.3 (s, 9-*C*), 66.6 (s, 6-*C*), 63.4 (s, 8-*C*), 58.1 (s, 7-*C*), 54.7 (t, 1'-*C*H₂), 30.0 (t, 3-*C*H₂), 27.0 (t, 4-*C*H₂), 21.1 (t, 2-*C*H₂), 20.6 (q, 10'-*C*H₃), 18.5 (t, 5-*C*H₂), 12.9 (q, 1-*C*H₃).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 2932$ (s), 2861 (m), 2251 (m), 2166 (m), 1597 (m), 1496 (m), 1456 (m), 1370 (s), 1307 (w), 1187 (m), 1170 (s), 1090 (s), 1021 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 781 [2M+Na]^+, 402 [M+Na]^+, 381 [M+H]^+.$

EM (ES+):

ber. für C₂₃H₂₅NO₂SNa: 402.1498; gef.: 402.1502 [M+Na]⁺.



5.6.4 6-(N-Benzyl-N-tosylamino)-2-methylhexa-3,5-diin-2-ol 154c

Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler unter Stickstoff legt man Kupfer(I)-iodid (33 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (73 mg, 30 Mol-%) in sauerstofffreiem Methanol (30 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (512 mg, 0.7 mL, 7.0 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (20 mL) und Inamid **153b** (1 g, 3.5 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145c** (856 mg, 5.25 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (20 mL) wird innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) fügt man Dichlormethan (20 mL) und gesättigte Natriumchloridlösung hinzu und extrahiert dreimal mit Dichlormethan (20 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Ethylacetat = 1:1 (v/v)) liefert Verbindung **154c**.

Ausbeute:	1.23 g (3.4 mmol, 97 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	100-102 °C.
R _f -Wert:	0.58 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Ethylacetat = $1:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

δ = 7.69-7.66 (m, 2H), 7.28-7.19 (m, 7H), 4.48 (s, 2H, 1'-CH₂), 2.40 (s, 3H, 10'-CH₃), 1.87 (bs, 1H, OH), 1.47 (s, 6H, 1-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 144.9 (s), 134.6 (s), 133.9 (s), 129.7 (d), 128.5 (d), 128.4 (d), 128.3 (d), 127.5 (d), 86.3 (s, 6-C), 71.5 (s, 3-C), 66.6 (s, 5-C), 65.6 (s, 4-C), 58.0 (s, 2-C), 55.5 (t, 1'-CH₂), 31.0 (q, 1-CH₃), 21.5 (q, 10'-CH₃).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 3377$ (m), 3034 (w), 2983 (s), 2933 (m), 2245 (s), 2164 (w), 1597 (m), 1496 (w), 1456 (s), 1369 (w), 1209 (s), 1169 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 406 [M+K]^+, 390 [M+Na]^+, 385 [M+NH_4]^+, 368 [M+H]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₁H₂₁NO₃S (367.5): C = 68.64, H = 5.76, N = 3.81; gef.: C = 68.48, H = 5.38, N = 3.58

5.6.5 N-Benzyl-5-(tetrahydro-2H-pyran-2-yloxy)-N-tosylpenta-1,3-diinyl-1-amin 154d



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 2 legt man Kupfer(I)-iodid (3 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (7 mg, 30 Mol-%) in sauerstofffreiem Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (51 mg, 69 μ L, 0.70 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (2 mL) und Inamid **153b** (100 mg, 0.35 mmol) hinzu. Die entstehende gelbe Lösung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145e** (115 mg, 0.52 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (2 mL) wird innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Isolation des Produkts mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Ethylacetat = 3:1 (v/v)).

Ausbeute:	94 mg (0.22 mmol, 63 %) farbloses Öl.
R _f -Wert:	0.57 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Ethylacetat = $3:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.71 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, 7'-*CH*), 7.31-7.22 (m, 7H), 4.77 (t, ³*J*_{HH} = 3.1 Hz, 1H, 6-*CH*), 4.52 (s, 2H, 1'-*CH*₂), 4.32 (AB-Spinsystem, 2H, 5-*CH*₂), 3.84-3.76 (m, 1H), 3.55-3.48 (m, 1H), 2.44 (s, 3H, 10'-*CH*₃), 1.86-1.67 (m, 2H), 1.65-1.49 (m, 4H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.0 (s), 134.8 (s), 134.0 (s), 129.9 (d), 128.7 (d, 2 Signale), 128.5 (d), 127.7 (d), 97.0 (d, 6-*C*H), 78.9 (s), 71.0 (s), 70.3 (s), 62.1 (t), 58.8 (s), 55.7 (t), 54.8 (t), 30.2 (t), 25.3 (t), 21.7 (q, 10'-*C*H₃), 19.0 (t).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 3033$ (w), 2944 (s), 2871 (m), 2245 (s), 2168 (m), 1597 (m), 1496 (m), 1455 (m), 1441 (m), 1371 (s), 1263 (w), 1202 (w), 1171 (s), 1120 (m), 1089 (m), 1022 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 462 [M+K]^+, 446 [M+Na]^+, 441 [M+NH_4]^+, 424 [M+H]^+.$

EM (ES+):

ber. für C₂₄H₂₅NO₄SNa: 446.1397; gef.: 446.1384 [M+Na]⁺.



5.6.6 N-Benzyl-4-(4-bromphenyl)-N-tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 154e

Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV2 legt man Kupfer(I)-iodid (3 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (7 mg, 30 Mol-%) in sauerstofffreiem Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (51 mg, 69 μ L, 0.70 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (3 mL) und Inamid **153b** (100 mg, 0.35 mmol) hinzu. Die entstehende gelbe Lösung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145g** (136 mg, 0.53 mmol) wird als Feststoff portionsweise innerhalb 20 Minuten zugegeben. Die dabei entstehende Suspension rührt man eine Stunde bei 40 °C. Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Isolation des Produkts mittels

Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 5:1 (v/v)).

Ausbeute:	87 mg (0.19 mmol, 54 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	113-115 °C.
R _f -Wert:	0.43 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $5:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.75 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H, 7'-C*H*), 7.44 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H, 7-C*H*), 7.34-7.26 (m, 9H), 4.56 (s, 2H, 1'-C*H*₂), 2.45 (s, 3H, 10'-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.1 (s), 134.6 (s), 133.9 (s), 133.7 (d), 131.7 (d), 129.9 (d), 128.7 (d), 128.6 (d), 128.5 (d), 127.7 (d), 123.3 (s), 121.0 (s), 80.1 (s), 74.9 (s), 74.7 (s), 58.7 (s), 55.7 (t, 1'-*C*H₂), 21.7 (q, 10'-*C*H₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3065$ (w), 3031 (w), 2934 (w), 2230 (s), 2159 (s), 1596 (m), 1487 (s), 1453 (m), 1430 (m), 1391 (s), 1366 (s), 1307 (m), 1188 (m), 1169 (s), 1121 (w), 1090 (m), 1070 (m), 1047 (m), 994 (w), 903 (m), 849 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 1415 [3M+Na]^+, 951 [2M+Na]^+, 487 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₄H₁₈BrNO₂S (464.4): C = 62.07, H = 3.91, N = 3.02, S = 6.90; gef.: C = 61.92, H = 4.04, N = 2.94, S = 7.15.

5.6.7 5-(N-Benzyl-N-tosylamino)penta-2,4-diinsäuremethylester 154i



Arbeitsvorschrift:

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss legt man Kupfer(I)-iodid (3 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (7 mg, 30 Mol-%) in sauerstofffreiem Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (51 mg, 69 μ L, 0.70 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (2 mL) und Inamid **153b** (100 mg, 0.35 mmol) hinzu. Die entstehende gelbe Lösung wird auf 0 °C abgekühlt und Bromalkin **145d** (78 mg, 0.52 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (2 mL) wird innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend wird die gelbe Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 2 Stunden weitergerührt.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) fügt man Dichlormethan und gesättigte Natriumchloridlösung hinzu und extrahiert dreimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Isolation des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Ethylacetat = 2:1 (v/v)).

Ausbeute:	128 mg (0.35 mmol, 99 %) gelb-braunes Öl.
R _f -Wert:	0.59 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Ethylacetat = $2:1 (v/v)$)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.71 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 7'-*CH*), 7.34-7.21 (m, 7H), 4.56 (s, 2H, 1H, 1'-*CH*₂), 3.77 (s, 3H, 6-*CH*₃), 2.45 (s, 3H, 10'-*CH*₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

 δ = 153.6 (s, 5-CO), 145.6 (s), 134.4 (s), 133.3 (s), 130.1 (d), 128.8 (d, 2 Signale), 128.7 (d), 127.8 (d), 77.2 (s), 73.3 (s), 72.4 (s), 59.1 (s), 55.7 (t, 1'-CH₂), 52.9 (q, 6-OCH₃), 21.7 (q, 10'-CH₃).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 3066$ (w), 3034 (w), 2954 (m), 2218 (s), 1710 (s), 1597 (m), 1496 (m), 1496 (m), 1436 (m), 1394 (s), 1374 (m), 1261 (m), 1224 (m), 1118 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 390 [M+Na]^+$.

EM (ES+):

ber. für C₂₀H₁₇NO₄SNa: 390.0770; gef.: 390.0764 [M+Na]⁺.

5.6.8 1-(4-(N-(2-Iodphenyl)-N-tosylamino)buta-1,3-diinyl)cyclohexanol 154f



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 2 legt man Kupfer(I)-iodid (2 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (6 mg, 30 Mol-%) in Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (37 mg, 50 μ L, 0.50 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (2 mL) und Inamid **153c** (100 mg, 0.25 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145f** (76 mg, 0.37 mmol) in Methanol (2 mL) wird innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; n-Pentan:Ethylacetat = 2:1 (v/v)) Verbindung **154f**.

Ausbeute:	117 mg (0.23 mmol, 92 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	61-63 °C (Zersetzung).
R _f -Wert:	0.36 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Ethylacetat = $2:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.89 (dd, ${}^{3}J_{HH}$ = 7.8 Hz, ${}^{4}J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H, 3'-*CH*), 7.76 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.4 Hz, 2H, 8'-*CH*), 7.38-7.36 (m, 2H), 7.35-7.31 (m, 1H), 7.12-7.06 (m, 2H), 2.48 (s, 3H, 11'-*CH*₃), 1.96 (bs, 1H, OH), 1.92-1.89 (m, 2H), 1.69-1.48 (m, 7H), 1.29-1.23 (m, 1H).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.7 (s), 140.7 (d), 140.1 (s), 134.3 (s), 131.0 (d), 130.0 (d), 129.5 (d), 129.3 (d), 128.7 (d), 98.9 (s, 2'-CI), 86.7 (s), 70.2 (s), 69.4 (s), 68.5 (s), 58.3 (s), 39.7 (t), 25.0 (t), 23.1 (t), 21.8 (q, 11'-CH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3529$ (s), 3396 (s), 2934 (s), 2857 (s), 2247 (s), 2161 (s), 1595 (s), 1574 (m), 1492 (w), 1463 (s), 1444 (m), 1378 (s), 1259 (w), 1187 (m), 1174 (s), 1088 (m), 1021 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 558 [M+K]^+, 542 [M+Na]^+, 520 [M+H]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₃H₂₂INO₃S (519.4): C = 53.19, H = 4.27, N = 2.70; gef.: C = 53.23, H = 4.34, N = 2.55.

5.6.9 6-(N-(2-Iodphenyl)-N-tosylamino)-2-methylhexa-3,5-diin-2-ol 154g



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 2 legt man Kupfer(I)-iodid (2 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (6 mg, 30 Mol-%) in Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (37 mg, 50 μ L, 0.50 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (2 mL) und Inamid **153c** (100 mg, 0.25 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145c** (61 mg, 0.37 mmol) in Methanol (2 mL) wird innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Ethylacetat = 1:1 (v/v)) Verbindung **154g**.

Ausbeute:	107 mg (0.22 mmol, 88 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	114-116 °C.
R _f -Wert:	0.56 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Ethylacetat = $1:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.89 (dd, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.6 Hz, 1H, 3'-*CH*), 7.76 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, 8'-*CH*), 7.38-7.30 (m, 3H), 7.12-7.05 (m, 2H), 2.48 (s, 3H, 11'-*CH*₃), 1.96 (bs, 1H, *OH*), 1.52 (s, 6H, 6-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.7 (s), 140.7 (d), 140.1 (s), 134.4 (s), 131.0 (d), 130.0 (d), 129.5 (d), 129.3 (d), 128.7 (d), 98.8 (s, 2'-CI), 87.3 (s), 70.5 (s), 66.7 (s), 65.8 (s), 58.1 (s), 31.1 (q, 6-CH₃), 21.8 (q, 11'-CH₃).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 3386$ (s), 3065 (w), 2982 (s), 2932 (m), 2248 (s), 2166 (s), 1720 (m), 1709 (m), 1596 (s), 1492 (s), 1463 (m), 1439 (m), 1376 (s), 1174 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 981 [2M+Na]^+, 976 [2M+NH_4]^+, 502 [M+Na]^+, 497 [M+NH_4]^+, 480 [M+H]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₀H₁₈INO₃S (479.3): C = 50.11, H = 3.79, N = 2.92; gef.: C = 50.23, H = 3.55, N = 2.96.

5.6.10 2-Iod-N-(1,3-octadiinyl)-N-tosylanilin 154h



Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter legt man Kupfer(I)-iodid (12 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (26 mg, 30 Mol-%) in sauerstofffreiem Methanol (15 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (184 mg, 250 μ L, 2.52 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (10 mL) und Inamid **153c** (500 mg, 1.26 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145a** (306 mg, 1.89 mmol) in sauerstofffreiem Methanol (10 mL) wird innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) fügt man Dichlormethan und gesättigte Natriumchloridlösung hinzu und extrahiert dreimal mit Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Säulenchromatograpie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 4:1 (v/v)) der Produktfraktion liefert Verbindung **154h**.

Ausbeute:	436 mg (0.91 mmol, 72 %) farbloses Öl.
R _f -Wert:	0.23 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $4:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.86 (m, 1H, 3'-CH), 7.74 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 8.5 Hz, 2H, 8'-CH), 7.36-7.25 (m, 3H), 7.08-7.02 (m, 2H), 2.46 (s, 3H, 11'-CH₃), 2.28 (t, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 2H, 5-CH₂), 1.51-1.31 (m, 4H, 6-CH₂, 7-CH₂), 0.87 (t, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 3H, 8-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.4 (s), 140.6 (d), 140.3 (s), 134.3 (s), 130.8 (d), 129.8 (d), 129.4 (d), 129.2 (d), 128.6 (d), 98.9 (s, 2'-CI), 85.1 (s), 66.5 (s), 64.3 (s), 59.0 (s), 30.3 (t), 21.9 (q, 11'-CH₃), 21.8 (t), 19.3 (t), 13.5 (q, 8-CH₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3065$ (m), 2955 (s), 2929 (s), 2870 (m), 2251 (m), 2166 (s), 1595 (m), 1574 (m), 1493 (w), 1462 (s), 1375 (s), 1187 (m), 1172 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 977 [2M+Na]^+, 500 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₁H₂₀INO₂S (477.4): C = 52.84, H = 4.22, N = 2.93, S = 6.72; gef.: C = 52.78, H = 4.19, N = 2.96, S = 6.75.

5.6.11 (S)-3-(5-Hydroxy-5-methylhexa-1,3-diinyl)-4-isopropyloxazolidin-2-on 155a



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 2 legt man Kupfer(I)-iodid (5 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (12 mg, 30 Mol-%) in Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (82 mg, 110 μ L, 1.12 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (2 mL) und Inamid **153d** (86 mg, 0.56 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145c** (137 mg, 0.84 mmol) in Methanol (2 mL) wird innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Ethylacetat = 1:1 (v/v)) Verbindung **155a**.

Ausbeute:	131 mg (0.56 mmol, 99 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	87-89 °C.
R _f -Wert:	0.48 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Ethylacetat = $1:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 4.41 (t, ²*J*_{HH} = ³*J*_{HH} = 9.1 Hz 1H, 3a-C*H*₂), 4.18 (dd, ²*J*_{HH} = 9.1 Hz, ³*J*_{HH} = 5.7 Hz, 1H, 3b-C*H*₂), 3.99-4.03 (m, 1H, 4-C*H*), 2.19-2.28 (m, 1H, 5-C*H*), 2.05 (bs, 1H, O*H*), 1.55 (s, 6H, 6'-C*H*₃), 1.00 (d, ³*J*_{HH} = 7.3 Hz, 3H, 6a-C*H*₃), 0.99 (d, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, 3H, 6b-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 156.0 (s, CO), 86.8 (s), 67.3 (s), 66.2 (s), 65.7 (s), 65.1 (t, 3-CH₂), 61.9 (d, 4-CH), 59.0 (s), 31.1 (q, 6'-CH₃), 29.3 (d, 5-CH), 17.2 (q, 6a-CH₃), 15.2 (q, 6b-CH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3210$ (s), 2986 (s), 2962 (s), 2936 (s), 2891 (m), 2252 (s), 2172 (s), 1770 (s), 1483 (m), 1417 (s), 1392 (m), 1226 (w), 1189 (s), 1115 (s), 1046 (s), 1005 (w) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 274 [M+K]^+, 258 [M+Na]^+, 253 [M+NH_4]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₁₃H₁₇NO₃ (235.3): C = 66.36, H = 7.28, N = 5.95; gef.: C = 66.32, H = 7.01, N = 5.92.

5.6.12 (S)-4-Isopropyl-3-(5-(tetrahydro-2*H*-pyran-2-yloxy)penta-1,3-diinyl)oxazolidin-2on 155b



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 2 legt man Kupfer(I)iodid (6 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (12 mg, 30 Mol-%) in Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (86 mg, 116 μ L, 1.18 mmol) hinzu. Danach gibt man Inamid **153d** (90 mg, 0.59 mmol) in Methanol (2 mL) hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145e** (194 mg, 0.89 mmol) in Methanol (2 mL) wird innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; n-Pentan:Ethylacetat = 1:1 (v/v)) Verbindung **155b**.

Ausbeute:	71 mg (0.24 mmol, 41 %) farbloses Öl.
R _f -Wert:	0.42 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Ethylacetat = $1:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 4.80 (t, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 3.3 Hz, 1H, 7-CH), 4.40 (t, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = ${}^{4}J_{\text{HH}}$ = 8.9 Hz, 1H, 3a-CH₂), 4.36 (AB-Spinsystem, 2H, 5'-CH₂), 4.16 (dd, ${}^{2}J_{\text{HH}}$ = 9.1 Hz, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 5.7 Hz, 1H, 3b-CH₂), 4.04-3.98 (m, 1H, 4-CH), 3.86-3.79 (m, 1H), 3.57-3.50 (m, 1H), 2.27-2.15 (m, 1H, 5-CH), 1.89-1.66 (m, 2H), 1.65-1.50 (m, 4H), 1.00 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 3H, 6a-CH₃), 0.98 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 3H, 6b-CH₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ= 155.9 (s, *CO*), 97.0 (d, 7'-*C*H), 79.1 (s), 69.7 (s), 66.7 (s), 65.2 (t, 3-*C*H₂), 62.1 (t, 5'-*C*H₂), 61.9 (d, 4-*C*H), 59.4 (s), 54.6 (t), 30.2 (t, 11'-*C*H₂), 29.4 (d, 5-*C*H), 25.3 (t), 19.1 (t), 17.2 (q, 6a-*C*H₃), 15.1 (q, 6b-*C*H₃).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 2944$ (s), 2876 (m), 2361 (w), 2258 (s), 2176 (w), 1780 (s), 1484 (w), 1419 (s), 1345 (w), 1322 (w), 1263 (w), 1199 (s), 1121 (s), 1077 (s), 1023 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 605 [2M+Na]^+, 330 [M+K]^+, 314 [M+Na]^+, 309 [M+NH_4]^+, 292 [M+H]^+.$

EM (ES+):

ber. für C₁₆H₂₁NO₄Na: 314.1368; gef.: 314.1363 [M+Na]⁺.



5.6.13 (S)-3-(4-(1-Hydroxycyclohexyl)buta-1,3-diinyl)-4-isopropyloxazolidin-2-on 155c

Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 2 legt man Kupfer(I)-iodid (6 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (12 mg, 30 Mol-%) in Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (87 mg, 117 μ L, 1.18 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (2 mL) und Inamid **153d** (90 mg, 0.59 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145f** (180 mg, 0.89 mmol) in Methanol (5 mL) wird innerhalb von 25 Minuten hinzugetropft. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Ethylacetat = 1:1 (v/v)) Verbindung **155c**.

Ausbeute:	119 mg (0.43 mmol, 73 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	113-115 °C.
R _f -Wert:	0.46 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Ethylacetat = $1:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 4.40 (t, ²*J*_{HH} = ³*J*_{HH} = 8.9 Hz, 1H, 3a-C*H*₂), 4.17 (dd, ²*J*_{HH} = 9.1 Hz, ³*J*_{HH} = 5.7 Hz, 1H, 3b-C*H*₂), 4.03-3.97 (m, 1H, 4-C*H*), 2.27-2.18 (m, 1H, 5-C*H*), 2.07 (bs, 1H, O*H*), 1.95-1.86 (m, 2H), 1.72-1.49 (m, 7H), 1.32-1.21 (m, 1H), 0.99 (d, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 3H, 6a-C*H*₃), 0.99 (d, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 3H, 6b-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 155.9 (s, CO), 86.1 (s), 69.3 (s), 68.1 (s), 67.0 (s), 65.1 (t, 3-CH₂), 62.0 (d, 4-CH), 59.2 (s), 39.7 (t), 29.3 (d, 5-CH), 25.1 (t, 8'-CH₂), 23.1 (t), 17.2 (q, 6a-CH₃), 15.1 (q, 6b-CH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3217$ (m), 2933 (s), 2858 (s), 2260 (s), 2173 (m), 1769 (s), 1420 (s), 1397 (m), 1352 (w), 1200 (s), 1122 (s), 1072 (m), 1050 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 589 [2M+K]^+$, 573 $[2M+Na]^+$, 569 $[2M+NH_4]^+$, 314 $[M+K]^+$, 298 $[M+Na]^+$, 293 $[M+NH_4]^+$, 276 $[M+H]^+$.

EM (ES+):

ber. für C₁₆ H₂₁NO₃Na: 298.1419; gef.: 298.1421 [M+Na]⁺.

5.7 Synthese terminaler 1-Diinylamide durch basenvermittelte Entschützung

5.7.1 N-Benzyl-N-tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 160a



Arbeitsvorschrift:

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss löst man 1-Diinylamid **154c** (1.0 g, 2.72 mmol) unter Stickstoffatmosphäre in Benzol (120 mL). Zu der Reaktionsmischung gibt man KOH (336 mg, 5.99 mmol) und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) filtriert man die Reaktionsmischung über Celite und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 1:1 (v/v)) liefert Verbindung **160a. 160a** kristallisiert aus Chloroform / *n*-Pentan als farbloser Feststoff.

Ausbeute:	755 mg (2.44 mmol, 90 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	61-63 °C (<i>n</i> -Pentan / Chloroform).
R _f -Wert:	0.65 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $1:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.70 (d, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, 2H, 7'-C*H*), 7.30-7.28 (m, 5H), 7.24-7.22 (m, 2H), 4.50 (s, 2H, 1'-C*H*₂), 2.42 (s, 3H, 10'-C*H*₃), 2.37 (s, 1H, 4-C*H*).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.2 (s), 134.5 (s), 133.8 (s), 129.9 (d), 128.7 (d, 2 Signale), 128.6 (d, 5'-CH), 127.6 (d), 71.4 (d, 4-CH), 68.1 (s), 67.7 (s), 58.8 (s), 55.5 (t, 1'-CH₂), 21.7 (q, 10'-CH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3269$ (s), 3032 (w), 2361 (m), 2343 (w), 2228 (m), 2068 (w), 1595 (m), 1496 (m), 1456 (m), 1442 (w), 1360 (s), 1294 (m), 1276 (w), 1245 (w), 1188 (m), 1174 (s), 1088 (m), 1041 (w), 1028 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 332 [M+Na]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₁₈H₁₅NO₂S (309.4): C = 69.88, H = 4.89, N = 4.53, S = 10.36; gef.: C = 69.85, H = 4.87, N = 4.61, S = 11.33.

5.8 Synthese der 1-Alkinylamide 156a-h

5.8.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Inamiden durch kupfer(II)katalysierte Aminierung von 1-Bromalkinen (AAV 3)

Arbeitsvorschrift:

Die nachfolgend beschriebenen Reaktionen sind unter Inertgasatmosphäre mit trockenem Toluol als Lösungsmittel durchgeführt worden. In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss löst man das Bromacetylen (1.3-1.5 Äquivalente) in Toluol. Zu der Reaktionslösung gibt man anschließend das entsprechende Amin (1.0 Äquivalente), Kaliumcarbonat (2.0 Äquivalente), 1,10-Phenanthrolin (20 Mol-%) sowie CuSO₄·5H₂O (10 Mol-%) und rührt bei 80 °C.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) gibt man Dichlormethan (50 mL) zu der Reaktionsmischung, und filtriert über Celite. Danach engt man die resultierende Lösung am Rotationsverdampfer ein. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie erhalten.

5.8.2 N-Benzyl-2-(4-nitrophenyl)-N-tosylethinylamin 156a



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 3 löst man Bromacetylen **145i** (142 mg, 0.63 mmol) in Toluol (2 mL). Zu der Reaktionslösung gibt man anschließend Tosylamin **168a** (150 mg, 0.57 mmol), Kaliumcarbonat (158 mg, 1.14 mmol), 1,10-Phenanthrolin (21 mg, 20 Mol-%) sowie CuSO₄·5H₂O (14 mg, 10 Mol-%) und rührt für 24 Stunden bei 80 °C.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 1:1 (v/v)) Verbindung **156a**.

Ausbeute:	218 mg (0.54 mmol, 95 %) gelbes Öl.
R _f -Wert:	0.50 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $1:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.09 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 5-*CH*), 7.80 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, 7'-*CH*), 7.36-7.30 (m, 7H), 7.27 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 4-*CH*), 4.62 (s, 2H, 1'-*CH*₂), 2.45 (s, 3H, 10'-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 146.1 (s, 6-*C*NO₂), 145.2 (s), 134.5 (s), 133.9 (s), 130.6 (d), 130.2 (s), 130.0 (d), 128.9 (d), 128.7 (d), 128.6 (d), 127.7 (d), 123.5 (d, 5-*C*H), 88.6 (s), 71.4 (s), 55.5 (t, 1'-*C*H₂), 21.7 (q, 10'-*C*H₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3106$ (w), 3065 (m), 2923 (m), 2365 (w), 2227 (s), 1677 (m), 1594 (s), 1515 (s), 1494 (m), 1455 (m), 1404 (w), 1365 (s), 1344 (s), 1285 (m), 1212 (w), 1188 (m), 1169 (s), 1089 (s), 1009 (m), 926 (w), 912 (m), 864 (m), 853 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 1241 [3M+Na]^+, 835 [2M+Na]^+, 429 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₂H₁₈N₂O₄S (406.5): C = 65.01, H = 4.46, N = 6.89, S = 7.89; gef.: C = 64.92, H = 4.53, N = 7.01, S = 8.02.

5.8.3 4-(2-(N-Benzyl-N-tosylamino)ethinyl)benzonitril 156b



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 3 löst man Bromacetylen **145j** (129 mg, 0.63 mmol) in Toluol (2 mL). Zu der Reaktionslösung gibt man anschließend Tosylamin **168a** (150 mg, 0.57 mmol), Kaliumcarbonat (158 mg, 1.14 mmol), 1,10-Phenanthrolin (21 mg, 20 Mol-%) sowie CuSO₄·5H₂O (14 mg, 10 Mol-%) und rührt für 24 Stunden bei 80 °C.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 3:1 (v/v)) Verbindung **156b**.

Ausbeute:	212 mg (0.55 mmol, 96 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	97-99 °C.
R _f -Wert:	0.36 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $3:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.79 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, 7'-C*H*), 7.51 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 5-C*H*), 7.36-7.28 (m, 7H), 7.23 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 4-C*H*), 4.60 (s, 2H, 1'-C*H*₂), 2.45 (s, 3H, 10'-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.1 (s), 134.5 (s), 133.9 (s), 131.9 (d), 130.7 (d), 129.9 (d), 128.9 (d), 128.6 (d, 2 Signale), 128.1 (s), 127.7 (d), 118.6 (s), 110.4 (s), 87.4 (s), 71.2 (s), 55.5 (t, 1'-*C*H₂), 21.7 (q, 10'-*C*H₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3067$ (w), 3035 (w), 2922 (w), 2238 (s), 2220 (s), 1601 (s), 1508 (w), 1498 (m), 1490 (m), 1462 (m), 1455 (m), 1408 (m), 1392 (m), 1381 (m), 1363 (s), 1302 (m), 1292 (w), 1211 (w), 1187 (s), 1169 (s), 1103 (s), 1088 (s), 1018 (m), 995 (m), 983 (m), 959 (m), 844 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 1181 [3M+Na]^+, 795 [2M+Na]^+, 409 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₃H₁₈N₂O₂S (386.5): C = 71.48, H = 4.69, N = 7.25, S = 8.30; gef.: C = 71.45, H = 4.70, N = 7.16, S = 8.42.
5.8.4 N-Benzyl-N-(2-(4-bromphenyl)ethinyl)-N-tosylamin 156c

<u>a) Weg A:</u>



Arbeitsvorschrift:

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss kühlt man eine Lösung von Tosylamin **168a** (200 mg, 0.77 mmol) in Toluol (30 mL) auf 0 °C. Die Lösung wird tropfenweise mit *n*-BuLi (1.6 M, 0.48 mL, 0.77 mmol) versetzt. Nach einer Stunde Rühren bei 0 °C lässt man auf Raumtemperatur erwärmen, fügt das Iodoniumsalz **171** (410 mg, 0.77 mmol) portionsweise innerhalb 5 Minuten zum Reaktionsgemisch dazu und lässt über Nacht weiterrühren.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) filtriert man über Celite und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 2:1 (v/v)) erhält man Verbindung **156c**.

Ausbeute: 210 mg (0.48 mmol, 62 %) hellgelber Feststoff.

<u>b) Weg B:</u>



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 3 löst man Bromacetylen **145g** (326 mg, 1.26 mmol) in Toluol (4 mL). Zu der Reaktionsmischung gibt man anschließend Tosylamin **168a** (300 mg, 1.14 mmol), Kaliumcarbonat (316 mg, 2.28 mmol), 1,10-Phenanthrolin (42 mg, 20 Mol-%) sowie $CuSO_4$ ·5H₂O (28 mg, 10 Mol-%) und rührt für 24 Stunden bei 80 °C.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 2:1 (v/v)) Verbindung **156c**.

Ausbeute:	472 mg (1.07 mmol, 94 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	86-88 °C.
R _f -Wert:	0.60 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $2:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.78 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H, 7'-*CH*), 7.37-7.30 (m, 9H), 7.07 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H), 4.57 (s, 2H, 1'-*CH*₂), 2.44 (s, 3H, 10'-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 144.8 (s), 134.6 (s), 134.3 (s), 132.5 (d), 131.4 (d), 129.8 (d), 128.8 (d), 128.5 (d), 128.4 (d), 127.7 (d), 121.8 (s), 121.7 (s), 83.7 (s), 70.6 (s), 55.6 (t, 1'-CH₂), 21.7 (q, 10'-CH₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3060$ (w), 2921 (w), 2359 (m), 2341 (m), 2235 (s), 1597 (m), 1487 (m), 1456 (m), 1360 (s), 1309 (w), 1297 (w), 1189 (w), 1169 (s), 1102 (m), 1090 (m), 1020 (m), 1010 (m), 936 (m), 911 (w) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 439 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₂₂H₁₈BrNO₂S (440.4): C = 60.01, H = 4.12, N = 3.18, S = 7.28; gef.: C = 60.02, H = 4.24, N = 3.19, S = 7.52.

5.8.5 N-Benzyl-N-(2-(4-(dimesitylboryl)phenyl)ethinyl)-N-tosylamin 156d



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 3 löst man Bromacetylen **145k** (269 mg, 0.63 mmol) in Toluol (2 mL). Zu der Reaktionslösung gibt man anschließend Tosylamin **168a** (150 mg, 0.57 mmol), Kaliumcarbonat (158 mg, 1.14 mmol), 1,10-Phenanthrolin (21 mg, 20 Mol-%) sowie CuSO₄·5H₂O (14 mg, 10 Mol-%) und rührt für 24 Stunden bei 80 °C.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 10:1 (v/v)) Verbindung **156d**.

Ausbeute:178 mg (0.29 mmol, 51 %) hellgelber Feststoff.Schmelzpunkt:157-159 °C.

R_f-Wert: 0.23 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 10:1 (v/v)).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.80 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, 7'-*CH*), 7.38 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.34-7.30 (m, 7H), 7.15 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 6.80 (s, 4H, 9-*CH*), 4.59 (s, 2H, 1'-*CH*₂), 2.44 (s, 3H, 10'-*CH*₃), 2.30 (s, 6H, 11-*CH*₃), 1.97 (s, 12H, 12-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 144.8 (s, 2 Signale, 6-*C*, 9'-*C*), 141.5 (bs, 7-*C*), 140.8 (s, 8-*C*), 138.7 (s, 10-*C*), 136.1 (d, 5-*C*H), 134.6 (s, 6'-*C*), 134.3 (s, 2'-*C*), 130.0 (d, 4-*C*H), 129.8 (d, 8'-*C*H), 128.9 (d, *C*H), 128.5 (d, *C*H), 128.4 (d, 5'-*C*H), 128.2 (d, 14-*C*H), 127.8 (d, 7'-*C*H), 126.4 (s, 3-*C*), 84.9 (s, 1-*C*), 72.3 (s, 2-*C*), 55.6 (t, 1'-*C*H₂), 23.4 (q, 12-*C*H₃), 21.7 (q, 10'-*C*H₃), 21.2 (q, 11-*C*H₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3021 \text{ (w)}, 2928 \text{ (w)}, 2862 \text{ (w)}, 2227 \text{ (s)}, 1605 \text{ (m)}, 1594 \text{ (s)}, 1539 \text{ (w)}, 1442 \text{ (w)}, 1365 \text{ (s)}, 1236 \text{ (m)}, 1220 \text{ (m)}, 1185 \text{ (m)}, 1169 \text{ (s)}, 1110 \text{ (w)}, 1090 \text{ (m)}, 1011 \text{ (m)}, 925 \text{ (w) cm}^{-1}.$

MS (FD):

 $m/z = 610 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₄₀H₄₀BNO₂S (609.6): C = 78.81, H = 6.61, N = 2.30, S = 5.26; gef.: C = 78.83, H = 6.63, N = 2.21, S = 5.18.



5.8.6 *N*-(2-(4-Nitrophenyl)ethinyl)-*N*-tosylbutan-1-amin 156e

Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 3 löst man Bromacetylen **145i** (142 mg, 0.63 mmol) in Toluol (2 mL). Zu der Reaktionsmischung gibt man anschließend Tosylamin **168b** (130 mg, 0.57 mmol), Kaliumcarbonat (158 mg, 1.14 mmol), 1,10-Phenanthrolin (21 mg, 20 Mol-%) sowie CuSO₄·5H₂O (14 mg, 10 Mol-%) und rührt für 24 Stunden bei 80 °C.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 2:1 (v/v)) Verbindung **156e**.

Ausbeute:	199 mg (0.53 mmol, 93 %) gelbes Öl.
R _f -Wert:	0.33 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $2:1 (v/v)$)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.16 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 5-*CH*), 7.83 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H, 6'-*CH*), 7.45 (d, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, 2H), 7.35 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H), 3.45 (t, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 2H, 1'-*CH*₂), 2.46 (s, 3H, 9'-*CH*₃), 1.74-1.64 (m, 2H, 2'-*CH*₂), 1.44-1.35 (m, 2H, 3'-*CH*₂), 0.94 (t, ³*J*_{HH} = 7.3 Hz, 3H, 4'-*CH*₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 146.2 (s), 145.1 (s), 134.4 (s), 130.8 (d), 130.4 (s), 129.9 (d), 127.6 (d), 123.6 (d), 88.5 (s), 70.5 (s), 51.2 (t, 1'-*C*H₂), 30.0 (t, 2'-*C*H₂), 21.7 (q, 9'-*C*H₃), 19.4 (t, 3'-*C*H₂), 13.6 (q, 4'-*C*H₃).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 2960$ (s), 2934 (m), 2874 (w), 2228 (s), 1709 (s), 1679 (m), 1596 (s), 1515 (s), 1468 (w), 1345 (s), 1252 (w), 1167 (s), 1087 (m), 1019 (w), 929 (w), 854 (m) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 372 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₁₉H₂₀N₂O₄S (372.4): C = 61.27, H = 5.41, N = 7.52, S = 8.61; gef.: C = 61.14, H = 5.50, N = 7.57, S = 8.56.

5.8.7 2-(4-(N-Butyl-N-tosylamino)ethinyl)benzonitril 156f



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 3 löst man Bromacetylen **145j** (129 mg, 0.63 mmol) in Toluol (2 mL). Zu der Reaktionsmischung gibt man anschließend Tosylamin **168b** (130 mg, 0.57 mmol), Kaliumcarbonat (158 mg, 1.14 mmol), 1,10-Phenanthrolin (21 mg, 20 Mol-%) sowie CuSO₄·5H₂O (14 mg, 10 Mol-%) und rührt für 24 Stunden bei 80 °C.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 2:1 (v/v)) Verbindung **156f**.

Ausbeute:	189 mg (0.54 mmol, 95 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	58-60 °C.
R _f -Wert:	0.42 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $2:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.82 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H, 6'-C*H*), 7.57 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 4-C*H*), 7.40 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 5-C*H*), 7.37 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H, 7'-C*H*), 3.42 (t, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, 2H, 1'-C*H*₂), 2.46 (s, 3H, 9'-C*H*₃), 1.72-1.65 (m, 2H, 2'-C*H*₂), 1.43-1.34 (m, 2H, 3'-C*H*₂), 0.93 (t, ³*J*_{HH} = 7.3 Hz, 3H, 4'-C*H*₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.0 (s), 134.5 (s), 132.0 (d), 130.9 (d), 129.9 (d), 128.3 (s), 127.6 (d), 118.6 (s), 110.4 (s), 87.3 (s), 70.3 (s), 51.2 (t, 1'-CH₂), 30.0 (t, 2'-CH₂), 21.7 (q, 9'-CH₃), 19.4 (t, 3'-CH₂), 13.5 (q, 4'-CH₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3070$ (w), 2952 (m), 2930 (m), 2869 (m), 2362 (w), 2331 (w), 2232 (m), 2214 (s), 1600 (s), 1469 (w), 1407 (w), 1367 (s), 1333 (m), 1301 (w), 1186 (m), 1166 (s), 1131 (s), 1100 (s), 1089 (s), 1029 (m), 962 (s) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 352 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₂₀H₂₀N₂O₂S (352.5): C = 68.16, H = 5.72, N = 7.95, S = 9.10; gef.: C = 68.21, H = 5.67, N = 7.93, S = 9.16.

5.8.8 (S)-4-Isopropyl-3-(2-(4-nitrophenyl)ethinyl)oxazolidin-2-on 156g



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 3 löst man Bromacetylen **145i** (144 mg, 0.64 mmol) in Toluol (2 mL). Zu der Reaktionsmischung gibt man anschließend das Evans-Auxiliar **168b** (75 mg, 0.58 mmol), Kaliumcarbonat (160 mg, 1.16 mmol), 1,10-Phenanthrolin (21 mg, 20 Mol-%) sowie CuSO₄·5H₂O (15 mg, 10 Mol-%) und rührt für 24 Stunden bei 80 °C.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 2:1 (v/v)) Verbindung **156g**.

Ausbeute:	131 mg (0.48 mmol, 83 %) gelber Feststoff.
Schmelzpunkt:	122-124 °C.
R _f -Wert:	0.24 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $2:1 (v/v)$)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.18 (d, ³*J*_{HH} = 9.2 Hz, 2H, 5'-*CH*), 7.55 (d, ³*J*_{HH} = 9.2 Hz, 2H, 4'-*CH*), 4.48 (t, ³*J*_{HH} = ⁴*J*_{HH} = 8.8 Hz, 1H, 3a-*CH*₂), 4.25 (dd, ²*J*_{HH} = 8.8 Hz, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 1H, 3b-*CH*₂), 4.14-4.08 (m, 1H, 4-*CH*), 2.35-2.22 (m, 1H, 5-*CH*), 1.06 (d, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 3H, 6a-*CH*₃), 1.06 (d, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 3H, 6b-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 155.4 (s, CO), 146.6 (s, 6'-CNO₂), 131.3 (d, 4'-CH), 129.7 (s, 3'-C), 123.6 (d, 5'-CH), 84.1 (s), 71.7 (s), 65.1 (t, 3-CH₂), 62.0 (d, 4-CH), 29.6 (d, 5-CH), 17.2 (q, 6a-CH₃), 15.3 (q, 6b-CH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 2967$ (m), 2933 (w), 2878 (w), 2839 (w), 2359 (m), 2341 (w), 2241 (s), 1756 (s), 1593 (s), 1510 (s), 1487 (m), 1417 (s), 1397 (m), 1373 (w), 1338 (s), 1296 (m), 1205 (s), 1157 (m), 1142 (w), 1106 (s), 1042 (w), 983 (w) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 274 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₁₄H₁₄N₂O₄ (274.3): C = 61.31, H = 5.14, N = 10.21; gef.: C = 61.27, H = 5.04, N = 10.18.





Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 3 löst man Bromacetylen **145j** (132 mg, 0.64 mmol) in Toluol (2 mL). Zu der Reaktionsmischung gibt man anschließend das Evans-Auxiliar **168c** (75 mg, 0.58 mmol), Kaliumcarbonat (160 mg, 1.16 mmol), 1,10-Phenanthrolin (21 mg, 20 Mol-%) sowie CuSO₄·5H₂O (15 mg, 10 Mol-%) und rührt für 24 Stunden bei 80 °C.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 2:1 (v/v)) Verbindung **156h**.

Ausbeute:	114 mg (0.45 mmol, 78 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	93-95 °C.
R _f -Wert:	0.34 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $2:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.60 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H, 4'-*CH*), 7.49 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H, 5'-*CH*), 4.47 (t, ³*J*_{HH} = ⁴*J*_{HH} = 8.8 Hz, 1H, 3a-*CH*₂), 4.23 (dd, ²*J*_{HH} = 9.0 Hz, ³*J*_{HH} = 5.7 Hz, 1H, 3b-*CH*₂), 4.12-4.06 (m, 1H, 4-*CH*), 2.33-2.23 (m, 1H, 5-*CH*), 1.05 (d, ³*J*_{HH} = 7.4 Hz, 3H, 6a-*CH*₃), 1.04 (d, ³*J*_{HH} = 6.6 Hz, 3H, 6b-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 155.5 (s, *CO*), 132.0 (d, 4'-*C*H), 131.3 (d, 5'-*C*H), 127.6 (s, 3'-*C*), 118.5 (s, 7'-*C*N), 111.0 (s, 6'-*C*CN), 83.1 (s), 71.6 (s), 65.1 (t, 3-*C*H₂), 62.0 (d, 4-*C*H), 29.5 (d, 5-*C*H), 17.2 (q, 6a-*C*H₃), 15.3 (q, 6b-*C*H₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 2965$ (m), 2874 (w), 2358 (m), 2337 (m), 2251 (m), 2227 (s), 1763 (s), 1604 (w), 1488 (w), 1417 (s), 1392 (m), 1292 (w), 1231 (w), 1194 (s), 1179 (m), 1157 (m), 1086 (m), 1046 (w), 976 (w), 834 (s) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 254 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$ (254.3): C = 70.85, H = 5.55, N = 11.02; gef.: C = 70.81, H = 5.40, N = 10.94.

5.9 Synthese der donor-akzeptor-substituierten Oligoacetylene 157a-e, 158a-b und 159a

5.9.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese donor-akzeptor-substituierter Oligoacetylene (AAV 4)

Arbeitsvorschrift:

Die nachfolgend beschriebenen Cadiot-Chodkiewicz-Reaktionen zur Synthese der Oligoacetylene sind unter Inertgas mit sauerstofffreiem Methanol bzw. trockenem Tetrahydrofuran als Lösungsmittel durchgeführt worden.

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss legt man Kupfer(I)-iodid (5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (30 Mol-%) in Methanol vor. Zu dieser Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (2.0 Äquivalente). Danach gibt man das Inamid (1.0 Äquivalente) und Methanol bzw. THF hinzu. Die Zugabe des Bromalkins (1.5 Äquivalente) erfolgt bei Raumtemperatur bzw. 40 °C portionsweise als Feststoff.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) fügt man Dichlormethan (20 mL) und gesättigte Natriumchloridlösung hinzu und extrahiert dreimal mit Dichlormethan (10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie.



5.9.2 N-Benzyl-4-(4-nitrophenyl)-N-tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 157a

Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 4 legt man Kupfer(I)-iodid (5 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (12 mg, 30 Mol-%) in Methanol (5 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man n-Butylamin (82 mg, 111 µL, 1.12 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (3 mL) und Inamid 153b (160 mg, 0.56 mmol) hinzu. Die entstehende gelbe Lösung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin 145i (190 mg, 0.84 mmol) wird portionsweise als Feststoff innerhalb von 20 Minuten zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C. Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Reinigung des Produkts mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 1:1 (v/v)).

Ausbeute:	223 mg (0.52 mmol, 93 %) gelber Feststoff.
Schmelzpunkt:	99-101 °C.
R _f -Wert:	0.51 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $1:1 (v/v)$)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.14 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 7-C*H*), 7.73 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H, 7'-C*H*), 7.54 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 6-C*H*), 7.33-7.24 (m, 7H), 4.56 (s, 2H, 1'-C*H*₂), 2.43 (s, 3H, 10'-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 147.2 (s, 8-CNO₂), 145.3 (s), 134.5 (s), 133.7 (s), 132.8 (d), 130.0 (d), 129.1 (s), 128.7 (d), 128.6 (d, 2 Signale), 127.6 (d), 123.6 (d), 79.3 (s), 78.9 (s), 77.2 (s), 58.6 (s), 55.7 (t, 1'-CH₂), 21.7 (q, 10'-CH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3113 \text{ (w)}, 3034 \text{ (w)}, 2928 \text{ (w)}, 2362 \text{ (w)}, 2343 \text{ (w)}, 2231 \text{ (s)}, 2163 \text{ (w)}, 1590 \text{ (s)}, 1519 \text{ (s)}, 1493 \text{ (m)}, 1458 \text{ (w)}, 1401 \text{ (m)}, 1367 \text{ (s)}, 1346 \text{ (s)}, 1307 \text{ (m)}, 1282 \text{ (w)}, 1188 \text{ (m)}, 1168 \text{ (s)}, 1106 \text{ (w)}, 1088 \text{ (m)}, 1021 \text{ (w)}, 853 \text{ (s) cm}^{-1}.$

MS (ES+):

 $m/z = 1313 [3M+Na]^+, 883 [2M+Na]^+, 453 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₄H₁₈N₂O₄S (430.5): C = 66.96, H = 4.21, N = 6.51, S = 7.45; gef.: C = 67.08, H = 4.35, N = 6.53, S = 6.57.

5.9.3 N-Benzyl-6-(4-nitrophenyl)-N-tosylhexa-1,3,5-triinyl-1-amin 158a

<u>a) Weg A:</u>



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 4 legt man Kupfer(I)-iodid (3 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (7 mg, 30 Mol-%) in Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (47 mg, 64 μ L, 0.64 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (2 mL) und Inamid **153b** (90 mg, 0.32 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird mit THF (2.5 mL) versetzt und Bromalkin **161a** (120 mg, 0.48 mmol) wird portionsweise als Feststoff innerhalb von 20 Minuten zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend rührt man zwei Stunden lang bei Raumtemperatur.

Nach wässriger Aufarbeitung wird über Kieselgel filtriert und die Produktfraktionen auf Kieselgel präabsorbiert. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 4:5 (v/v)).



b) Weg B:



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 4 legt man Kupfer(I)-iodid (1 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (3 mg, 30 Mol-%) in Methanol (1.5 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (22 mg, 30 μ L, 0.30 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (1 mL) und Inamid **160a** (46 mg, 0.15 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird mit THF (1.25 mL) versetzt und Bromalkin **145i** (51 mg, 0.23 mmol) wird portionsweise als Feststoff innerhalb von 20 Minuten zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend rührt man zwei Stunden lang bei Raumtemperatur weiter.

Nach wässriger Aufarbeitung wird über Kieselgel filtriert und die Produktfraktionen auf Kieselgel präabsorbiert. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 4:5 (v/v)).

Ausbeute: 49 mg (0.11 mmol, 73 %) gelber Feststoff.



Schmelzpunkt: 134-136 °C.

R_f-Wert: 0.57 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 4:5 (v/v)).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.18 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 9-C*H*), 7.73 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H, 7'-C*H*), 7.62 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H), 7.35-7.30 (m, 5H), 7.27-7.24 (m, 2H), 4.56 (s, 2H, 1'-C*H*₂), 2.46 (s, 3H, 10'-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 147.5 (s, 10-CNO₂), 145.5 (s), 134.4 (s), 133.5 (d), 133.4 (s), 130.0 (d), 128.8 (d, 3 Signale), 128.2 (s), 127.7 (d), 123.7 (d), 79.4 (s), 76.2 (s), 73.0 (s), 69.0 (s), 66.3 (s), 60.5 (s), 55.7 (t, 1'-CH₂), 21.7 (q, 10'-CH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3103$ (w), 3066 (w), 3032 (w), 2925 (w), 2853 (w), 2210 (s), 2174 (s), 2108 (m), 1684 (m), 1592 (s), 1518 (s), 1496 (m), 1455 (w), 1420 (w), 1368 (m), 1342 (s), 1286 (m), 1226 (w), 1188 (w), 1168 (s), 1152 (m), 1107 (w), 1085 (m), 1011 (w), 854 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 931 [2M+Na]^+, 477 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₆H₁₈N₂O₄S (454.5): C = 68.71, H = 3.99, N = 6.16, S = 7.06; gef.: C = 68.69, H = 4.05, N = 6.15, S = 6.98.



5.9.4 N-Benzyl-8-(4-nitrophenyl)-N-tosylocta-1,3,5,7-tetrainyl-1-amin 159a

Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 4 legt man Kupfer(I)-iodid (1 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (3 mg, 30 Mol-%) in Methanol (1.5 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (22 mg, 30 μ L, 0.30 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (1 mL) und Inamid **160a** (46 mg, 0.15 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird mit THF (1.25 mL) versetzt und Bromalkin **161a** (56 mg, 0.23 mmol) wird portionsweise als Feststoff innerhalb von 20 Minuten zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend rührt man zwei Stunden lang bei Raumtemperatur.

Nach wässriger Aufarbeitung wird über Kieselgel filtriert und die Produktfraktionen auf Kieselgel präabsorbiert. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 4:5 (v/v)).

Ausbeute:

34 mg (0.07 mmol, 47 %) gelbes Öl.





0.61 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 4:5 (v/v)).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.20 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 11-*CH*), 7.72 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H, 7'-*CH*), 7.66 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 10-*CH*), 7.35-7.30 (m, 5H), 7.25-7.22 (m, 2H), 4.56 (s, 2H, 1'-*CH*₂), 2.46 (s, 3H, 10'-*CH*₃).

¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃):

 δ = 147.7 (s, 12-*C*NO₂), 145.6 (s, 9'-*C*H), 134.3 (s), 133.8 (d), 133.3 (s), 130.0 (d), 128.8 (d, 2 Signale), 128.7 (d), 127.6 (d), 127.6 (s), 123.7 (d), 79.2 (s), 75.1 (s), 71.4 (s), 69.9 (s), 67.9 (s), 65.0 (s), 63.1 (s), 61.1 (s), 55.6 (t, 1'-*C*H₂), 21.7 (q, 10'-*C*H₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3033$ (w), 2983 (m), 2958 (m), 2921 (s), 2851 (m), 2366 (s), 2358 (s), 2339 (s), 2209 (m), 2195 (w), 2182 (w), 2127 (w), 1596 (s), 1521 (m), 1495 (m), 1445 (s), 1343 (s), 1188 (s), 1175 (s), 1164 (s), 1090 (m), 1004 (s), 914 (s) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 478 [M]^+$.

5.9.5 4-(4-(N-Benzyl-N-tosylamino)buta-1,3-diinyl)benzonitril 157b



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 4 legt man Kupfer(I)-iodid (5 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (12 mg, 30 Mol-%) in Methanol (5 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (82 mg, 111 μ L, 1.12 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (5 mL) und Inamid **153b** (160 mg, 0.56 mmol) hinzu. Die entstehende gelbe Lösung wird auf 40 °C erwärmt und

Bromalkin **145j** (173 mg, 0.84 mmol) wird portionsweise als Feststoff innerhalb von 20 Minuten zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C. Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Reinigung des Produkts mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 5:1 (v/v)).

Ausbeute:	159 mg (0.39 mmol, 70 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	112-114 °C.
R _f -Wert:	0.31 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $5:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.75 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, 7'-C*H*), 7.59 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 6-C*H*), 7.51 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 7-C*H*), 7.35 – 7.31 (m, 5H), 7.30 – 7.26 (m, 2H), 4.58 (s, 2H, 1'-C*H*₂), 2.46 (s, 3H, 10'-C*H*₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.3 (s), 134.5 (s), 133.7 (s), 132.6 (d), 132.0 (d), 130.0 (d), 128.7 (d), 128.6 (d, 2 Signale), 127.6 (d), 127.1 (s), 118.3 (s), 110.5 (s), 79.5 (s), 78.0 (s), 76.7 (s), 58.6 (s), 55.7 (t, 1'-*C*H₂), 21.7 (q, 10'-*C*H₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3088$ (w), 3062 (w), 2943 (w), 2356 (m), 2218 (s), 2155 (w), 1599 (m), 1497 (m), 1454 (m), 1422 (m), 1399 (m), 1366 (m), 1323 (m), 1308 (m), 1189 (m), 1163 (s), 1085 (m), 1059 (m), 1028 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 843 [2M+Na]^+, 433 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₅H₁₈N₂O₂S (410.5): C = 73.15, H = 4.42, N = 6.82, S = 7.81; gef.: C = 73.04, H = 4.39, N = 6.85, S = 7.91.



5.9.6 4-(6-(N-Benzyl-N-tosylamino)hexa-1,3,5-triinyl)benzonitril 158b

Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 4 legt man Kupfer(I)-iodid (3 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (7 mg, 30 Mol-%) in Methanol (5 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (47 mg, 64 μ L, 0.64 mmol) hinzu. Danach gibt man Inamid **160a** (100 mg, 0.32 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird mit THF (2.5 mL) versetzt und Bromalkin **145j** (99 mg, 0.48 mmol) wird portionsweise als Feststoff innerhalb von 25 Minuten zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend rührt man 2.5 Stunden lang bei Raumtemperatur.

Nach wässriger Aufarbeitung werden die Produktfraktionen auf Kieselgel präabsorbiert. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Diethylether = 3:2 (v/v)).

Ausbeute:

47 mg (0.11 mmol, 34 %) gelber Feststoff.



Schmelzpunkt:	121-124 °C.
R _f -Wert:	0.29 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Diethylether = $3:2 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.73 (d, ³*J*_{HH} = 8.2 Hz, 2H, 7'-*CH*), 7.61 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 8-*CH*), 7.55 (d, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, 2H, 9-*CH*), 7.34-7.30 (m, 5H), 7.26-7.23 (m, 2H), 4.56 (s, 2H, 1'-*CH*₂), 2.46 (s, 3H, 10'-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 145.4 (s, 10'-CCH₃), 134.4 (s), 133.4 (s), 133.2 (d), 132.1 (d), 130.0 (d), 128.7 (d, 3 Signale), 127.7 (d), 126.2 (s), 118.1 (s), 112.6 (s), 78.6 (s), 77.2 (s), 72.7 (s), 68.6 (s), 66.3 (s), 60.4 (s), 55.7 (t, 1'-CH₂), 21.7 (q, 10'-CH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3066$ (w), 3032 (w), 2922 (w), 2214 (s), 2180 (s), 2113 (m), 1598 (m), 1496 (m), 1454 (w), 1422 (s), 1403 (m), 1369 (s), 1327 (w), 1307 (m), 1294 (m), 1238 (w), 1188 (m), 1169 (s), 1086 (m), 1073 (w), 1023 (m), 933 (m), 831 (s) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 434 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₂₇H₁₈N₂O₂S (434.5): C = 74.63, H = 4.18, N = 6.45, S = 7.38; gef.: C = 74.67, H = 4.23, N = 6.43, S = 7.49.



5.9.7 N-Benzyl-4-(4-(dimesitylboryl)phenyl)-N-tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 157c

Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 4 legt man Kupfer(I)-iodid (3 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (7 mg, 30 Mol-%) in Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (51 mg, 69 µL, 0.70 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (3 mL) und Inamid 153b (100 mg, 0.35 mmol) hinzu. Zu der gelben Lösung gibt man THF (3 mL), erwärmt auf 40 °C und gibt Bromalkin 145k (227 mg, 0.53 mmol) portionsweise als Feststoff innerhalb von 20 Minuten zu der Reaktionsmischung hinzu. Anschließend rührt man zwei Stunden bei 40 °C. Aufarbeitung Nach wässriger erfolgt die Reinigung des Produkts mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 10:1 (v/v)).

Ausbeute:	86 mg (0.14 mmol, 40 %) hellgelber Feststoff.
Schmelzpunkt:	153-155 °C.
R _f -Wert:	0.20 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $10:1 (v/v)$)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 7.75 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, 7'-C*H*), 7.42 (AB-System, 4H, 6-C*H*, 7-C*H*), 7.33-7.27 (m, 7H), 6.81 (s, 4H, 11-C*H*), 4.56 (s, 2H, 1'-C*H*₂), 2.45 (s, 3H, 10'-C*H*₃), 2.30 (s, 6H, 13-C*H*₃), 1.97 (s, 12H, 14-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

δ = 146.5 (bs, 8-C), 145.0 (s, 9'-C), 141.4 (bs, 9-C), 140.8 (s, 10-C), 138.9 (s, 12-C), 135.9 (d, 7-CH), 134.6 (s, 6'-C), 133.9 (s, 2'-C), 131.7 (d, 6-CH), 129.9 (d, 8'-CH), 128.6 (d, 2 Signale, 3'-CH, 4'-CH), 128.5 (d, 5'-CH), 128.2 (d, 11-CH), 127.7 (d, 7'-CH), 125.2 (s, 5-C), 81.5 (s, 4-C), 75.5 (s, 1-C), 75.3 (s, 3-C), 58.9 (s, 2-C), 55.7 (t, 1'-CH₂), 23.4 (q, 14-CH₃), 21.7 (q, 10'-CH₃), 21.2 (q, 13-CH₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3032$ (w), 2965 (w), 2921 (m), 2854 (w), 2359 (w), 2223 (s), 2152 (w), 1604 (s), 1591 (s), 1544 (w), 1496 (w), 1455 (w), 1418 (m), 1362 (s), 1238 (m), 1215 (s), 1186 (m), 1169 (s), 1088 (m), 1016 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 1289 [2M+Na]^+, 656 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₄₂H₄₀BNO₂S (633.7): C = 79.61, H = 6.36, N = 2.21, S = 5.06; gef.: C = 79.67, H = 6.29, N = 2.21, S = 5.15.

5.9.8 N-Butyl-4-(4-nitrophenyl)-N-tosylbuta-1,3-diinyl-1-amin 157d



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 4 legt man Kupfer(I)-iodid (5 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (12 mg, 30 Mol-%) in Methanol (5 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (82 mg, 111 μ L, 1.12 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (5 mL) und Inamid

153f (140 mg, 0.56 mmol) hinzu. Die entstehende gelbe Lösung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145i** (190 mg, 0.84 mmol) wird portionsweise als Feststoff innerhalb von 20 Minuten zu der Reaktionsmischung gegeben. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C. Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Reinigung des Produkts mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 4:1 (v/v)).

Ausbeute:	136 mg (0.34 mmol, 61 %) gelber Feststoff.
Schmelzpunkt:	66-69 °C.
R _f -Wert:	0.25 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $4:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.19 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 7-C*H*), 7.83 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, 7'-C*H*), 7.60 (d, ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, 2H, 6-C*H*), 7.40 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 2H, 8'-C*H*), 3.39 (t, ³*J*_{HH} = 7.3 Hz, 2H, 1'-C*H*₂), 2.47 (s, 3H, 10'-C*H*₃), 1.69-1.61 (m, 2H, 2'-C*H*₂), 1.40-1.30 (m, 2H, 3'-C*H*₂), 0.92 (t, ³*J*_{HH} = 7.3 Hz, 3H, 4'-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 147.1 (s, 8-CNO₂), 145.3 (s), 134.4 (s), 132.8 (d), 130.0 (d), 129.2 (s), 127.5 (d), 123.6 (d), 79.1 (s), 79.0 (s), 77.1 (s), 58.0 (s), 51.4 (t, 1'-CH₂), 29.9 (t, 2'-CH₂), 21.7 (q, 10'-CH₃), 19.4 (t, 3'-CH₂), 13.5 (q, 4'-CH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 2962$ (w), 2931 (w), 2872 (w), 2221 (s), 2156 (w), 1592 (s), 1520 (s), 1493 (m), 1459 (w), 1400 (m), 1373 (s), 1342 (s), 1307 (m), 1284 (w), 1238 (w), 1188 (m), 1172 (s), 1106 (m), 1088 (m), 1030 (m), 971 (w), 883 (w), 849 (s) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 396 [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₂₁H₂₀N₂O₄S (396.5): C = 63.62, H = 5.08, N = 7.07, S = 8.09; gef.: C = 63.59, H = 5.12, N = 7.06, S = 8.07.



5.9.9 (S)-4-Isopropyl-3-(4-(4-nitrophenyl)buta-1,3-diinyl)-4-oxazolidin-2-on 157e

Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 4 legt man Kupfer(I)-iodid (6 mg, 5 Mol-%) und Hydroxylaminhydrochlorid (12 mg, 30 Mol-%) in Methanol (3 mL) vor. Zu der Reaktionsmischung gibt man *n*-Butylamin (86 mg, 117 μ L, 1.18 mmol) hinzu. Danach gibt man Methanol (4 mL) und Inamid **153d** (90 mg, 0.59 mmol) hinzu. Die Reaktionsmischung wird auf 40 °C erwärmt und Bromalkin **145i** (201 mg, 0.89 mmol) wird portionsweise als Feststoff innerhalb von 25 Minuten hinzugegeben. Anschließend rührt man eine Stunde bei 40 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Ethylacetat = 1:1 (v/v)) Verbindung **157e**.

Ausbeute:	133 mg (0.45 mmol, 76 %) gelber Feststoff.
Schmelzpunkt:	148-151 °C.
R _f -Wert:	0.49 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Ethylacetat = $1:1 (v/v)$)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.19 (d, ³*J*_{HH} = 9.1 Hz, 2H, 7'-C*H*), 7.61 (d, ³*J*_{HH} = 9.1 Hz, 2H, 6'-C*H*), 4.45 (t, ³*J*_{HH} = ⁴*J*_{HH} = 8.9 Hz, 1H, 3a-C*H*₂), 4.22 (dd, ²*J*_{HH} = 9.0 Hz, ³*J*_{HH} = 5.6 Hz, 1H, 3b-C*H*₂), 4.11-4.05 (m, 1H, 4-C*H*), 2.32-2.19 (m, 1H, 5-C*H*), 1.04 (d, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 3H, 6a-C*H*₃), 1.03 (d, ³*J*_{HH} = 6.9 Hz, 3H, 6b-C*H*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 155.5 (s, CO), 147.5 (s, 8'-CNO₂), 133.0 (d, 6'-CH), 128.9 (s, 5'-C), 123.7 (d, 7'-CH), 79.4 (s), 78.3 (s), 73.0 (s), 65.3 (t, 3-CH₂), 62.1 (d, 4-CH), 59.3 (s), 29.6 (d, 5-CH), 17.3 (q, 6a-CH₃), 15.3 (q, 6b-CH₃).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 3443$ (w), 2951 (m), 2934 (m), 2874 (w), 2361 (m), 2240 (s), 2162 (w), 1784 (s), 1768 (s), 1593 (s), 1511 (s), 1495 (m), 1428 (s), 1384 (m), 1340 (s), 1235 (m), 1177 (s), 1105 (s), 1044 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 321 [M+Na]^+, 316 [M+NH_4]^+.$

EM (ES+):

ber. für $C_{16}H_{14}N_2O_4Na$: 321.0846; gef.: 321.0850 $[M+Na]^+$.

5.10 Palladium(II)-katalysierte Synthese der Indole 179c-d und 185a-b durch Heteroanellierung

5.10.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Indole 179c-d und 185a-b (AAV 5)

Arbeitsvorschrift:

Die nachfolgend beschriebenen palladiumkatalysierten Indolsynthesen sind bis zur wässrigen Aufarbeitung unter Inertgas mit trockenem DMF bzw. THF als Lösungsmittel durchgeführt worden.

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss legt man das entsprechende Inamid (1.0 Äquivalente), den Palladiumkatalysator (5-10 Mol-%), Kaliumcarbonat (1.1-2.5 Äquivalente) und das entsprechende Amin bzw. Sulfid (1.2-10.0 Äquivalente) in DMF bzw. THF vor. Die Reaktionsmischung wird unter Rühren auf 80 °C erwärmt.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) fügt man Dichlormethan (10 mL) und gesättigte Natriumchloridlösung hinzu und extrahiert dreimal mit Dichlormethan (10 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, über Celite filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie.

5.10.2 2-(Butylthio)-3-phenyl-1-tosyl-1*H*-indol 179c



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 5 löst man Inamid **176a** (50 mg, 0.11 mmol), $Pd(dba)_2$ (6 mg, 10 Mol-%), Triphenylphosphin (12 mg, 40 Mol-%), Kaliumcarbonat (38 mg, 0.28 mmol) und $(n-Bu)_2S$ (168 mg, 0.2 mL, 1.2 mmol) in DMF (2 mL) und rührt die Reaktionsmischung für 20 Stunden bei 80 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; *n*-Pentan:Diethylether = 12:1 (v/v)) Verbindung **179c**.

Ausbeute:	34 mg (0.07 mmol, 73 %) farbloses Öl.
R _f -Wert:	0.30 (Kieselgel; <i>n</i> -Pentan:Diethylether = $12:1 (v/v)$).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.41 (d, ³*J*_{HH} = 8.6 Hz, 1H, 4-*CH*), 7.83 (d, ³*J*_{HH} = 8.4 Hz, 2H, 6'-*CH*), 7.46-7.35 (m, 7H), 7.27 - 7.23 (m, 1H), 7.20 (d, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 2.70 (t, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H, 9-*CH*₂), 2.35 (s, 3H, 9'-*CH*₃), 1.28-1.21 (m, 2H, 10-*CH*₂), 1.15-1.05 (m, 2H, 11-*CH*₂), 0.69 (t, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, 3H, 12-*CH*₃).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃):

 δ = 144.6 (s, 8'-*C*), 138.2 (s), 136.3 (s), 132.7 (s), 132.2 (s), 130.3 (d), 129.5 (s), 129.5 (d), 128.2 (d), 127.7 (d), 127.3 (d), 125.7 (d), 123.7 (d), 122.8 (s), 119.9 (d, 4-*C*H), 115.6 (d, 7-*C*H), 37.4 (t, 9-*C*H₂), 30.9 (t, 10-*C*H₂), 21.6 (q, 9'-*C*H₃), 21.5 (t, 11-*C*H₂), 13.5 (q, 12-*C*H₃).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3062$ (m), 2957 (s), 2927 (s), 2870 (m), 1915 (w), 1801 (w), 1597 (m), 1539 (w), 1492 (m), 1439 (s), 1372 (s), 1289 (w), 1226 (m), 1189 (s), 1175 (s), 1135 (s), 1087 (s), 1038 (m), 1012 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 893 [2M+Na]^+, 474 [M+K]^+, 458 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₅H₂₅NO₂S₂ (435.6): C = 68.93, H = 5.78, N = 3.22, S = 14.72; gef.: C = 69.02, H = 5.68, N = 3.27, S = 14.62.

5.10.3 2-(Methylthio)-1-tosyl-1H-indol 179d



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 5 löst man Inamid **176b** (100 mg, 0.25 mmol), Pd(PPh₃)₄ (14 mg, 5 Mol-%), Kaliumcarbonat (38 mg, 0.28 mmol) und Me₂S (155 mg, 185 μ L, 2.5 mmol) in DMF (2 mL) und rührt die Reaktionsmischung für 24 Stunden bei 80 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 3:1 (v/v)) Verbindung **179d**.

Ausbeute:	40 mg (0.13 mmol, 52 %) farbloser Feststoff.
Schmelzpunkt:	106-108 °C (Zersetzung).
R _f -Wert:	0.44 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $3:1 (v/v)$).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.15 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 1H, 4-*CH*), 7.84 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H, 2'-*CH*), 7.37-7.34 (m, 1H), 7.27-7.16 (m, 4H), 6.34 (s, 1H, 2-*CH*), 2.50 (s, 3H, 9-*CH*₃), 2.33 (s, 3H, 5'-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 144.9 (s, 4'-*C*), 137.5 (s), 137.3 (s), 135.3 (s), 130.2 (s), 129.7 (d), 127.1 (d), 123.6 (d, 2 Signale), 119.3 (d), 114.3 (d), 108.2 (d), 21.6 (q, 5'-*C*H₃), 17.6 (q, 9-*C*H₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3138$ (w), 3070 (m), 2928 (m), 2364 (w), 1916 (w), 1719 (w), 1642 (w), 1622 (w), 1596 (m), 1510 (m), 1492 (w), 1468 (w), 1444 (s), 1399 (w), 1368 (s), 1320 (m), 1306 (w), 1277 (m), 1227 (s), 1205 (m), 1188 (m), 1174 (s), 1086 (s), 1032 (m), 1014 (w), 984 (w) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 974 [3M+Na]^+, 657 [2M+Na]^+, 340 [M+Na]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für $C_{16}H_{15}NO_2S_2$ (317.4): C = 60.54, H = 4.76, N = 4.41, S = 20.20; gef.: C = 60.54, H = 4.72, N = 4.28, S = 20.29.

5.10.4 N, N-Diethyl-3-(hex-1-inyl)-1-tosyl-1H-indol-2-amin 185a



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 5 löst man Inamid **154h** (78 mg, 0.16 mmol), $PdCl_2(PPh_3)_2$ (11 mg, 10 Mol-%), Kaliumcarbonat (29 mg, 0.21 mmol) und Diethylamin (14 mg, 20 μ L, 0.19 mmol) in THF (2 mL) und rührt die Reaktionsmischung für 17 Stunden bei 80 °C.

Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 4:1 (v/v)) Verbindung **185a**.

Ausbeute:	52 mg (0.12 mmol, 75 %) gelbes Öl.
R _f -Wert:	0.56 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $4:1 (v/v)$)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.18-8.13 (m, 1H, 4-*C*H), 7.48 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H, 8'-*CH*), 7.40-7.36 (m, 1H), 7.26-7.19 (m, 2H), 7.10 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H, 9'-*CH*), 3.33 (q, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 4H, 9-*CH*₂), 2.41 (t, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 2H, 3'-*CH*₂), 2.30 (s, 3H, 11'-*CH*₃), 1.60-1.39 (m, 4H, 4'-*CH*₂, 5'-*CH*₂), 0.95-0.89 (m, 9H, 6'-*CH*₃, 10-*CH*₃).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 149.6 (s), 144.4 (s), 135.9 (s), 134.0 (s), 131.3 (s), 129.2 (d), 127.1 (d), 124.0 (d), 123.9 (d), 118.3 (d), 116.2 (d), 96.5 (s), 95.8 (s), 72.0 (s), 46.7 (t, 9-CH₂), 30.9 (t, 4'-CH₂), 22.0 (t), 21.5 (q, 11'-CH₃), 19.4 (t), 13.6 (q), 11.7 (q).

IR (Film):

 $\tilde{v} = 2962$ (s), 2932 (s), 2872 (m), 1597 (m), 1573 (s), 1494 (w), 1454 (s), 1403 (w), 1369 (s), 1325 (w), 1306 (w), 1291 (w), 1245 (w), 1214 (m), 1189 (s), 1178 (s), 1164 (m), 1142 (w), 1116 (w), 1091 (m), 1020 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 1289 [3M+Na]^+, 867 [2M+Na]^+, 445 [M+Na]^+, 423 [M+H]^+.$

Elementaranalyse:

ber. für C₂₅H₃₀N₂O₂S (422.6): C = 71.06, H = 7.16, N = 6.63, S = 7.59; gef.: C = 71.03, H = 7.16, N = 6.58, S = 7.63.

5.10.5 2-(Butylthio)-3-(hex-1-inyl)-1-tosyl-1*H*-indol-2-amin 185b



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 5 löst man Inamid **154h** (56 mg, 0.12 mmol), $Pd(dba)_2$ (7 mg, 10 Mol-%), PPh_3 (6 mg, 20 Mol-%), Kaliumcarbonat (41 mg, 0.30 mmol) und (*n*-Bu)₂S (176 mg, 210 µL, 1.2 mmol) in DMF (2 mL) und rührt die Reaktionsmischung für 20 Stunden bei 80 °C. Nach wässriger Aufarbeitung liefert die Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = 4:1 (v/v)) Verbindung **185b**.

Ausbeute:	17 mg (0.05 mmol, 33 %) hellgelbes Öl.
R _f -Wert:	0.46 (Kieselgel; Petrolether:Diethylether = $4:1 (v/v)$)

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃):

 δ = 8.29 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 1H, 4-*CH*), 7.76 (d, ³*J*_{HH} = 8.5 Hz, 2H, 8'-*CH*), 7.55-7.52 (m, 1H), 7.39-7.24 (m, 2H), 7.16 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 2.97 (t, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, 2H), 2.49 (t, ³*J*_{HH} = 6.8 Hz, 2H), 2.32 (s, 3H, 11'-*CH*₃), 1.65-1.31 (m, 8H), 0.93 (t, ³*J*_{HH} = 7.2 Hz, 3H), 0.84 (t, ³*J*_{HH} = 7.0 Hz, 3H).

¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃):

 δ = 144.8 (s, 10'-*C*), 137.5 (s), 136.0 (s), 133.7 (s), 131.6 (s), 130.0 (s), 129.5 (d), 127.3 (d), 125.9 (d), 123.8 (d), 119.8 (d), 115.2 (d), 98.9 (s), 71.8 (s), 37.0 (t, 9-*C*H₂), 31.3 (t), 30.8 (t), 21.9 (t), 21.7 (t), 21.6 (q, 11'-*C*H₃), 19.5 (t), 13.7 (q), 13.6 (q).

IR (ATR):

 $\tilde{v} = 3061$ (w), 2956 (s), 2928 (s), 2871 (s), 2365 (w), 2231 (w), 1597 (m), 1494 (w), 1441 (s), 1374 (s), 1286 (w), 1222 (m), 1190 (s), 1180 (s), 1170 (s), 1139 (s), 1088 (s), 1008 (s), 973 (m) cm⁻¹.

MS (FD):

 $m/z = 440 \, [M]^+$.

Elementaranalyse:

ber. für C₂₅H₂₉NO₂S₂ (439.6): C = 68.30, H = 6.65, N = 3.19, S = 14.59; gef.: C = 68.32, H = 6.62, N = 3.17, S = 14.52.

5.11 Synthese der Bisindolylmaleimide

5.11.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Bisindolylmaleimide 190 (AAV 6)

Arbeitsvorschrift:

Die nachfolgend beschriebenen Synthesen der Bisindolylmaleimide sind bis zur wässrigen Aufarbeitung unter Inertgas mit trockenem Toluol durchgeführt worden.

In einem Dreihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wird Hexamethyldisilazan (4.8 Äquivalente) in Toluol auf -78 °C gekühlt und im Anschluss mit n-BuLi (4.7 Äquivalente, *n*-Hexan-Lösung) unter Konstanthalten der Temperatur versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmen und versetzt nach erneutem Abkühlen auf -78 °C mit einer Lösung des entsprechenden Indols (2.1 Äquivalente) in Toluol. Anschließend rührt man die Lösung 45 Minuten bei -78 °C. Nach Zutropfen einer Lösung des entsprechenden Dibrommaleimids (1.0 Äquivalent) in Toluol rührt man die dunkelblaue Reaktionsmischung weitere 20 Minuten bei Raumtemperatur und dann 12 Stunden unter Rückfluss.

Der Kolbeninhalt wird schließlich in 0.2 M Salzsäure geschüttet und das Gemisch dreimal mit Ethylacetat (100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit wässriger NaHCO₃-Lösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das Produkt wird mittels Säulenchromatographie oder Kristallisation gereinigt.

5.11.2 2,3-Bis-(1H-indol-3-yl)-N-benzylmaleimid 190a



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 6 wird Hexamethyldisilazan (3.72 g, 4.8 mL, 23.0 mmol) in Toluol (25 mL) auf -78 °C gekühlt und im Anschluss mit *n*-BuLi (14.5 mL, 22.6 mmol, 1.56 M in *n*-Hexan) unter Konstanthalten der Temperatur versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmen und versetzt nach erneutem Abkühlen auf -78 °C mit einer Lösung von Indol **189a** (1.18 g, 10.0 mmol) in trockenem Toluol (35 mL). Anschließend rührt man die Lösung 45 Minuten bei -78 °C. Nach Zutropfen einer Lösung von **188** (2.0 g, 4.81 mmol) in trockenem Toluol (20 mL) rührt man weitere 20 Minuten bei Raumtemperatur und dann 12 Stunden unter Rückfluss.

Nach wässriger Aufarbeitung wird das Produkt aus Ethylacetat kristallisiert.

Ausbeute: 1.13 g (2.72 mmol, 57 %) roter Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 11.68 (s, 2H, N*H*), 7.78 (s, 2H), 7.36-7.33 (m, 6H), 7.29-7.24 (m, 1H), 6.95 (t, ³*J*_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 6.79 (d, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 6.61 (d, ³*J*_{HH} = 7.5 Hz, 2H), 4.75 (s, 2H, Bn-C*H*₂).

Die analytischen Daten stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein.^[324]



5.11.3 3,4-Bis-(5-fluor-1*H*-indol-3-yl)-*N*-benzylmaleimid 190b

Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 6 wird eine Lösung von Hexamethyldisilazan (3.15 g, 4.1 mL, 19.5 mmol) in trockenem Toluol (20 mL) auf -78 °C abgekühlt und im Anschluss daran unter Konstanthalten der Temperatur mit *n*-BuLi (12.5 mL, 19.5 mmol, 1.56 M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmen und versetzt nach erneutem Abkühlen auf -78 °C mit einer Lösung von 5-Fluorindol **189b** (1.2 g, 8.88 mmol) in trockenem Toluol (20 mL). Die Reaktionsmischung wird 45 Minuten bei -78 °C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von *N*-Benzyl-3,4-dibrommaleimid **188** (1.46 g, 4.23 mmol) in trockenem Toluol (30 mL) hinzugetropft, wodurch sich die Reaktionslösung tiefblau färbt. Danach rührt man 20 Minuten bei Raumtemperatur und erhitzt 12 Stunden unter Rückfluss. Nach wässriger Aufarbeitung wird das erhaltene Rohprodukt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 55: 45 (v/v)) gereinigt.

Ausbeute:	772 mg (1.71 mmol, 40 %) roter Feststoff.
Schmelzpunkt:	256-258 °C.
R _f -Wert:	0.46 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $55:45 (v/v)$)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 11.88 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 2.7 Hz, 2H, N*H*), 7.91 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 2.7 Hz, 2H), 7.41-7.36 (m, 6H), 7.32-7.27 (m, 1H), 6.84 (dt, ${}^{3}J_{\text{HF}}$ = ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 9.1 Hz, ${}^{4}J_{\text{HH}}$ = 2.7 Hz, 2H), 6.39 (dd, ${}^{3}J_{\text{HF}}$ = 10.5 Hz, ${}^{4}J_{\text{HH}}$ = 2.6 Hz, 2H), 4.77 (s, 2H, Bn-C*H*₂).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 171.7 (s, CO), 157.1 (d, ¹J_{CF} = 232.9 Hz), 137.6 (s), 133.0 (s), 131.6 (d), 129.0 (d), 127.9 (d), 127.8 (d), 127.0 (s), 126.2 (d, ³J_{CF} = 10.8 Hz), 113.3 (d, ³J_{CF} = 10.1 Hz), 110.4 (d, ²J_{CF} = 25.7 Hz), 106.0 (d, ⁴J_{CF} = 4.1 Hz), 105.9 (d, ²J_{CF} = 24.3 Hz), 41.5 (s, 1C, Bn-CH₂).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3392$ (s), 1756 (w), 1690 (s), 1627 (m), 1582 (m), 1527 (s), 1483 (s), 1462 (m), 1432 (m), 1400 (s), 1346 (m), 1298 (w), 1186 (m), 1152 (m) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 453 (100) [M⁺], 293 (14), 292 (46), 291 (19), 108 (10), 91 (16).

HRMS (EI):

ber. für C₂₇H₁₇F₂N₃O₂: 453.1289; gef.: 453.1287 [M]⁺.

5.11.4 3,4-Bis-(5-methoxy-1*H*-indol-3-yl)-*N*-benzylmaleimid 190c



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 6 wird eine Lösung von Hexamethyldisilazan (2.32 g, 3.0 mL, 14.4 mmol) in trockenem Toluol (10 mL) auf -78 °C abgekühlt und im Anschluss daran unter Konstanthalten der Temperatur mit *n*-BuLi (9.0 mL, 14.4 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmen und versetzt nach erneutem Abkühlen auf -78 °C mit einer Lösung von 5-Methoxyindol **189c** (964 mg, 6.55 mmol) in trockenem Toluol (25 mL). Die Reaktionsmischung wird 45 Minuten bei -78 °C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von *N*-Benzyl-3,4-dibrommaleimid **188** (800 mg, 2.98 mmol) in trockenem Toluol (10 mL) hinzugetropft, wodurch sich die Reaktionslösung tiefblau färbt. Danach rührt man 20 Minuten bei Raumtemperatur und erhitzt 12 Stunden unter Rückfluss.

Nach wässriger Aufarbeitung wird das erhaltene Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 1: 1 (v/v)) gereinigt.

Ausbeute:	500 mg (1.25 mmol, 42 %) roter Feststoff.
R _f -Wert:	0.33 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $1:1 (v/v)$).
Schmelzpunkt:	184-186 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 11.62 (d, ³*J*_{HH} = 2.3 Hz, 2H, N*H*), 7.84 (d, ³*J*_{HH} = 2.7 Hz, 2H), 7.39-7.34 (m, 4H), 7.31-7.28 (m, 1H), 7.24 (d, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, 2H), 6.56 (dd, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.5 Hz, 2H), 6.21 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.5 Hz, 2H), 4.77 (s, 2H, Bn-C*H*₂), 3.08 (s, 6H, OC*H*₃).

¹³C-NMR (100MHz, DMSO-d₆):

 δ = 172.0 (s, CO), 153.6 (s), 137.8 (s), 131.2 (s), 129.9 (d), 129.1 (d), 128.1 (d), 128.0 (d), 127.8 (d), 126.9 (s), 126.8 (s), 112.7 (d), 106.3 (s), 103.0 (d), 54.7 (q, OCH₃), 41.6 (t, Bn-CH₂).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3374$ (s), 2935 (m), 1757 (m), 1694 (s), 1624 (m), 1583 (m), 1526 (s), 1400 (s), 1352 (m), 1282 (m), 1248 (m), 1213 (s), 1164 (s), 1117 (m), 1071 (m), 1034 (m) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 477 (100) [M⁺], 343 (5), 330 (9), 317 (6), 316 (26), 315 (6), 301 (7), 300 (6).

HRMS (EI):

ber. für C₂₉H₂₃N₃O₄: 477.1689; gef.: 477.1695 [M]⁺.

5.11.5 3,4-Bis-(7-chlor-1*H*-indol-3-yl)-*N*-benzylmaleimid 190d



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 6 wird eine Lösung von Hexamethyldisilazan (774 mg, 1.0 mL, 4.80 mmol) in trockenem Toluol (10 mL) auf -78 °C abgekühlt und im Anschluss daran unter Konstanthalten der Temperatur mit *n*-BuLi (3.0 mL, 4.80 mmol, 1.6 M in *n*-Hexan) versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung auf 0 °C erwärmen und versetzt nach erneutem Abkühlen auf -78 °C mit einer Lösung von 7-Chlorindol **189d** (300 mg, 1.98 mmol) in trockenem Toluol (25 mL). Die Reaktionsmischung wird 45 Minuten bei -78 °C gerührt. Anschließend wird eine Lösung von *N*-Benzyl-3,4-dibrommaleimid **188** (325 mg, 0.94 mmol) in trockenem Toluol (10 mL) hinzugetropft, wodurch sich die Reaktionslösung tiefblau färbt. Danach rührt man 20 Minuten bei Raumtemperatur und erhitzt 12 Stunden unter Rückfluss.

Nach wässriger Aufarbeitung wird das erhaltene Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 55: 45 (v/v)) gereinigt.

Ausbeute:	247 mg (0.51 mmol, 54 %) roter Feststoff.
R _f -Wert:	0.61 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $55: 45 (v/v)$).
Schmelzpunkt:	> 260 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 12.13 (d, ³*J*_{HH} = 2.2 Hz, 2H, N*H*), 7.83 (d, ³*J*_{HH} = 2.9 Hz, 2H), 7.26-7.35 (m, 5H), 7.06 (d, ³*J*_{HH} = 7.3 Hz, 2H), 6.72 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H), 6.64 (t, ³*J*_{HH} = 7.9 Hz, 2H), 4.76 (s, 2H, Bn-C*H*₂).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 171.5 (s, CO), 137.6 (s), 133.3 (s), 130.8 (d), 129.1 (d), 128.0 (d), 127.9 (d), 127.6 (s, 2 Signale), 121.9 (d), 121.0 (d), 120.2 (d), 116.6 (s), 106.9 (s), 41.7 (t, Bn-CH₂).

IR (KBr):

 $\tilde{\nu} = 3330$ (s), 1759 (w), 1696 (s), 1619 (m), 1564 (w), 1532 (w), 1432 (s), 1398 (s), 1340 (m), 1296 (w), 1205 (m), 1179 (m), 1144 (m) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 485 [M]⁺ (100), 418 (4), 417 (4), 416 (17), 415 (3), 414 (11), 398 (4), 396 (7), 390 (6), 336 (4), 326 (6), 325 (3), 324 (6), 91 (3).

EM (ES+):

ber. für C₂₇H₁₇Cl₂N₃NaO₂: 508.0590; gef.: 508.0592 [M+Na]⁺.

5.12 Synthese der Indolocarbazole 191

5.12.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Indolocarbazole 191 mit katalytischen Mengen Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und stöchiometrischen Mengen Kupfer(II)-acetat-monohydrat als Reoxidationsmittel (AAV 7)

Arbeitsvorschrift:

In einem Schlenkrohr mit Teflonhahn und Schraubdeckelverschluss löst man das entsprechende Bisindolylmaleimid (1.0 Äquivalente), Rhodium(III)-chlorid-trihydrat (10 Mol-%) und Kupfer(II)-acetat-monohydrat (1.1 Äquivalente) in DMF und erhitzt die Reaktionsmischung auf 80 bzw. 120 °C.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) lässt man die Reaktionsmischung abkühlen, schüttet in 0.2 M Salzsäure und extrahiert dreimal mit Ethylacetat (20 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander gewaschen mit wässriger NaHCO₃-Lösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung. Anschließend wird mit MgSO₄ getrocknet, die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt und das so erhaltene Produkt mittels Säulenchromatographie gereinigt.
5.12.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Indolocarbazole 191a-b mit katalytischen Mengen Rhodium(III)-chlorid-trihydrat und Kupfer(II)-acetatmonohydrat sowie Sauerstoff als Reoxidationsmittel (AAV 8)

Arbeitsvorschrift:

In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Gaseinleitungsrohr löst man das entsprechende Bisindolylmaleimid **190** (1.0 Äquivalente) in DMF. Zu der Reaktionsmischung gibt man Rhodium(III)-chlorid-trihydrat (5 Mol-%) und Kupfer(II)-acetat-monohydrat (20 Mol-%). Anschließend erhitzt man die Reaktionsmischung auf 120 °C, wobei während der Reaktion kontinuierlich Sauerstoff in die Lösung eingeleitet wird.

Nach vollständiger Reaktion (DC-Kontrolle) lässt man die Reaktionsmischung abkühlen, schüttet in 0.2 M Salzsäure und extrahiert dreimal mit Ethylacetat (20 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden nacheinander mit wässriger NaHCO₃-Lösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Anschließend wird mit MgSO₄ getrocknet, die Lösung am Rotationsverdampfer eingeengt und das so erhaltene Produkt mittels Säulenchromatographie gereinigt.

5.12.3 12,13-Dihydro-5*H*-indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazol-6-benzyl-5,7(6*H*)-dion 191a

<u>a) Weg A:</u>



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 7 wird eine Lösung von Bisindolylmaleimid **190a** (50 mg, 0.12 mmol), $Cu(OAc)_2 H_2O$ (26 mg, 0.13 mmol) und RhCl₃·3H₂O (3 mg, 10 Mol-%) in DMF (10 ml) für 0.5 h bei 120 °C gerührt.

Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Reinigung des Produkts mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 2:1 (v/v)).

Ausbeute: 39 mg (0.093 mmol, 78 %) gelber Feststoff.

b) Weg B:



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 8 wird Bisindolylmaleimid **190a** (150 mg, 0.36 mmol) in DMF (60 ml) gelöst. Zu der Reaktionsmischung gibt man Cu(OAc)₂·H₂O (15 mg, 20 Mol-%) und RhCl₃·3H₂O (5 mg, 5 Mol-%). Anschließend erhitzt man 5 Stunden bei 120 °C, wobei während der Reaktion kontinuierlich Sauerstoff in die Lösung eingeleitet wird.

Nach wässriger Aufarbeitung wird das erhaltene Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 2:1 (v/v)) gereinigt.

Ausbeute:	111 mg (0.27 mmol, 75 %) gelber Feststoff.
R _f -Wert:	0.33 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $2:1 (v/v)$).
Schmelzpunkt:	> 260 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 11.62 (bs, 2H, N*H*), 8.93 (d, ³*J*_{HH} = 8.0 Hz, 2H, C*H*4(8)), 7.74 (d, ³*J*_{HH} = 8.1 Hz, 2H, C*H*1(11), 7.52 (dt, ³*J*_{HH} = 7.1 Hz, ⁴*J*_{HH} = 1.3 Hz, 2H, C*H*2(10)), 7.41-7.38 (m, 2H, Aryl-*H*), 7.36-7.29 (m, 4H, C*H*3(9), Aryl-*H*), 7.27-7.23 (m, 1H, Aryl-*H*), 4.78 (s, 2H, Bn-C*H*₂).

Die analytischen Daten stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein.^[324]

5.12.4 3,9-Difluor-12,13-dihydro-5*H*-indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazol-6-benzyl-5,7(6*H*)-dion 191b

a) Weg A:



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 7 wird eine Lösung von Bisindolylmaleimid **190b** (50 mg, 0.11 mmol), $Cu(OAc)_2 H_2O$ (24 mg, 0.12 mmol) und RhCl₃·3H₂O (3 mg, 10 Mol-%) in DMF (10 ml) für 10 Stunden bei 120 °C gerührt.

Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Reinigung des Produkts mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 1:1 (v/v)).

Ausbeute: 36 mg (0.08 mmol, 73 %) gelber Feststoff.

<u>b) Weg B:</u>



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 8 wird Bisindolylmaleimid **190b** (150 mg, 0.33 mmol) in DMF (60 ml) gelöst. Zu der Reaktionsmischung gibt man Cu(OAc)₂·H₂O (13 mg, 20 Mol-%) und RhCl₃·3H₂O (5 mg, 5 Mol-%). Anschließend erhitzt man 31 Stunden bei 120 °C, wobei während der Reaktion kontinuierlich Sauerstoff in die Lösung eingeleitet wird. Nach wässriger Aufarbeitung wird das erhaltene Produkt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 4:5 (v/v)) gereinigt.

Ausbeute:	70 mg (0.16 mmol, 47 %) gelber Feststoff.
R _f -Wert:	0.10 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $4:5 (v/v)$).
Schmelzpunkt:	>260 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 11.77 (bs, 2H, N*H*), 8.55 (dd, ³*J*_{HF} = 9.7 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.6 Hz, 2H, C*H*4(8)), 7.78 (dd, ³*J*_{HH} = 9.7 Hz, ⁴*J*_{HF} = 4.5 Hz, 2H, C*H*1(11)), 7.32-7.45 (m, 6H, C*H*2(10), Aryl-*H*), 7.25-7.31 (m, 1H, Aryl-*H*), 4.80 (s, 2H, Bn-C*H*₂).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 169.8 (s, CO), 157.4 (d, ¹*J*_{CF} = 234.3 Hz, C3(9)), 137.8 (s), 137.2 (s), 130.4 (s), 129.1 (d), 127.9 (d), 127.8 (d), 122.1 (d, ³*J*_{CF} = 11.5 Hz, C4a(7c)), 119.0 (s), 115.8 (d, ⁴*J*_{CF} = 4.1 Hz, C11a(13a)), 115.3 (d, ²*J*_{CF} = 25.7 Hz, C4(8)), 113.8 (d, ³*J*_{CF} = 8.8 Hz, C1(11)), 109.3 (d, ²*J*_{CF} = 25.0 Hz, C2(10)), 41.09 (t, Bn-CH₂).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3408$ (m), 2924 (m), 2854 (w), 1748 (w), 1698 (s), 1628 (w), 1584 (m), 1483 (s), 1383 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 474 [M+Na]^+$.

EM (ES+):

ber. für C₂₇H₁₅F₂N₃NaO₂: 474.1025; gef.: 474.1028 [M+Na]⁺.

5.12.5 3,9-Dimethoxy-12,13-dihydro-5*H*-indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazol-6-benzyl-5,7(6*H*)-dion 191c



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 7 wird eine Lösung von Bisindolylmaleimid **190c** (50 mg, 0.11 mmol), $Cu(OAc)_2 H_2O$ (23 mg, 0.12 mmol) und RhCl₃·3H₂O (3 mg, 10 Mol-%) in DMF (10 mL) für 3 Stunden bei 80 °C gerührt.

Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Reinigung des Produktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 4:5 (v/v)).

Ausbeute:	37 mg (0.08 mmol, 73 %) oranger Feststoff.
R _f -Wert:	0.33 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $4:5 (v/v)$).
Schmelzpunkt:	>260 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 11.60 (bs, 2H, N*H*), 8.55 (d, ⁴*J*_{HH} = 2.6 Hz, 2H, C*H*4(8)), 7.74 (d, ³*J*_{HH} = 8.7 Hz, 2H, C*H*1(11)), 7.46-7.25 (m, 5H, Aryl-*H*), 7.21 (dd, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.6 Hz, 2H, C*H*2(10)), 4.93 (s, 2H, Bn-C*H*₂), 3.92 (s, 6H, OC*H*₃).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 170.2(s, CO), 154.4 (s, C3(9)), 138.1 (s), 135.6 (s), 130.1 (s), 129.1 (d), 127.7 (d), 127.7 (d), 127.7 (d), 122.4 (s), 118.7 (s), 116.9 (d), 116.0 (s), 113.3 (d), 106.5 (d), 56.0 (q, OCH₃), 41.1 (t, Bn-CH₂).

IR (KBr):

 $\tilde{\nu} = 3416$ (w), 3260 (m), 2931 (w), 1747 (m), 1693 (s), 1658 (s), 1624 (m), 1581 (m), 1484 (s), 1403 (m), 1382 (s) cm⁻¹.

MS (EI):

m/z (%) = 475 (100) [M⁺], 460 (6), 453 (11), 451 (15), 432 (3), 415 (4), 292 (6), 237 (12), 92 (3), 73 (6).

HRMS (EI):

ber. für C₂₉H₂₁N₃O₄: 474.1532; gef.: 474.1539 [M]⁺.

5.12.6 1,11-Dichlor-12,13-dihydro-5*H*-indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazol-6-benzyl-5,7(6*H*)-dion 191d



Arbeitsvorschrift:

Gemäß AAV 7 wird eine Lösung von Bisindolylmaleimid **190d** (50 mg, 0.10 mmol), $Cu(OAc)_2 H_2O$ (23 mg, 0.12 mmol) und RhCl₃·3H₂O (3 mg, 10 Mol-%) in DMF (10 mL) 6 Stunden lang auf 120 °C erhitzt.

Nach wässriger Aufarbeitung erfolgt die Reinigung des Produktes mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 3:2(v/v)).

Ausbeute:	22 mg (0.05 mmol, 44 %) gelbbrauner Feststoff.
R _f -Wert:	0.63 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $3:2 (v/v)$).
Schmelzpunkt:	>260 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 11.19 (bs, 2H, N*H*), 8.92 (d, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 7.53-7.51 (m, 2H), 7.42-7.40 (m, 2H), 7.32-7.24 (m, 3H), 7.21 (t, ³*J*_{HH} = 7.8 Hz, 2H), 4.91 (s, 2H, Bn-C*H*₂).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 169.7 (s, CO), 137.5 (s), 137.4 (s), 129.2 (s), 128.6 (d), 128.5 (d), 127.5 (d), 125.9 (d), 123.9 (d), 123.7 (s), 121.1 (d), 119.9 (s), 116.7 (s), 116.0 (s), 41.4 (t, Bn-CH₂).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3422$ (m), 2926 (w), 2761 (m), 1694 (s), 1598 (s), 1492 (m), 1455 (m), 1405 (w), 1388 (s), 1357 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 506 [M+Na]^+$.

EM (ES+):

ber. für $C_{27}H_{15}Cl_2N_3O_2Na$: 506.0434; gef.: 506.0429 [M+Na]⁺.

5.13 Synthese des Indolocarbazolglycosids 112

5.13.1 3,9-Difluor-12-hydro-13-(2,3,4,6-tetra-*O*-benzyl-β-D-glucopyranosyl)-5*H*indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4-*c*]carbazol-6-methyl-5,7(6*H*)-dion 194



Arbeitsvorschrift:

Die folgende Reaktion wurde bis zur wässrigen Aufarbeitung unter Stickstoff durchgeführt.

Zu einer Suspension von pulverförmigem KOH (228 mg, 4.07 mmol) und Na₂SO₄ (1288 mg, 9.06 mmol) in trockenem Acetonitril (10 mL) gibt man Indolocarbazol **191e** (451 mg, 1.2 mmol) und belässt die dunkelviolette Reaktionsmischung eine Stunde bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren. Anschließend gießt man eine Lösung von 2,3,4,6-Tetra-*O*-benzyl- α -D-glucopyranosylchlorid (1366 mg, 2.4 mmol) in trockenem Acetonitril (20 mL) zu der Reaktionsmischung und rührt weitere 3 Tage bei Raumtemperatur.

Die Reaktionsmischung wird in 2 M Salzsäure geschüttet und mit Ethylacetat (20 mL) extrahiert. Die organische Phase wird nacheinander mit Wasser, wässriger NaHCO₃-Lösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das so erhaltene Produkt wird mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = 3:1 (v/v)) gereinigt.

Ausbeute:	784 mg (0.88 mmol, 73 %) hellgelber Feststoff.
R _f -Wert:	0.35 (Kieselgel; Petrolether:Ethylacetat = $3:1 (v/v)$).
Schmelzpunkt:	209 - 211 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$$\begin{split} &\delta = 10.72 \text{ (s, 1H, NH), 9.03 (dd, }^{3}J_{\text{HF}} = 9.4 \text{ Hz}, \, {}^{4}J_{\text{HH}} = 2.8 \text{ Hz}, 1\text{H}), 8.96 \text{ (dd, }^{3}J_{\text{HF}} = 9.5 \text{ Hz}, \, {}^{4}J \\ &= 2.2 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.46\text{-}7.29 \text{ (m, 16 H), 7.24 (dd, }^{3}J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}, \, {}^{4}J_{\text{HF}} = 4.0 \text{ Hz}, 1\text{H}), 7.18 \text{ (dt, }^{3}J_{\text{HF}} \\ &= {}^{3}J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}, \, {}^{4}J_{\text{HH}} = 2.6 \text{ Hz}, 1\text{H}), 6.99 \text{ (t, }^{3}J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}, 1\text{H}), 6.87 \text{ (t, }^{3}J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}, 2\text{H}), \\ &6.12 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 7.0 \text{ Hz}, 2\text{H}), 5.87 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}, 1\text{H}), 5.07 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 10.6 \text{ Hz}, 1\text{H}), 4.91 \text{ (s, 2H)}, \\ &4.90 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 12.5 \text{ Hz}, 1\text{H}), 4.81 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 10.3 \text{ Hz}, 1\text{H}), 4.75 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 12.5 \text{ Hz}, 1\text{H}), \\ &4.60 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 13.2 \text{ Hz}, 1\text{H}), 4.41 \text{ (t, }^{3}J_{\text{HH}} = 9.5 \text{ Hz}, 1\text{H}), 4.19 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 9.2 \text{ Hz}, 1\text{H}), 4.09\text{-} \\ &4.05 \text{ (m, 2H)}, 4.01\text{-}3.93 \text{ (m, 2H)}, 3.88 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 9.9 \text{ Hz}, 1\text{H}), 3.11 \text{ (s, 3H, NCH_3)}, 2.96 \text{ (d, }^{3}J_{\text{HH}} = 9.9 \text{ Hz}, 1\text{H}). \end{split}$$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

 δ = 169.6 (s, 2 Signale, CO), 158.2 (d, ¹J_{CF} = 237.9 Hz, CF), 158.0 (d, ¹J_{CF} = 237.1 Hz, CF), 137.8 (s), 137.7 (s, 2 Signale), 137.5 (s), 136.8 (s), 135.7 (s), 130.8 (s), 128.9 (d, 2 Signale), 128.8 (s), 128.7 (d, 2 Signale), 128.6 (d, 2 Signale), 128.2 (d), 128.1 (d, 2 Signale), 128.0 (d), 127.9 (d), 127.8 (d), 122.9 (d, ³J_{CF} = 10.7 Hz, C_q), 122.6 (d, ³J_{CF} = 10.7 Hz, C_q), 121.2 (s), 119.3 (s), 118.6 (d, ⁴J_{CF} = 3.1 Hz), 118.5 (d, ⁴J_{CF} = 3.8 Hz), 115.6 (d, ²J_{CF} = 25.2 Hz), 115.2 (d, ²J_{CF} = 26.0 Hz), 112.2 (d, ³J_{CF} = 8.4 Hz), 111.2 (d, ²J_{CF} = 25.2 Hz), 110.9 (d, ³J_{CF} = 8.4 Hz), 110.8 (d, ²J_{CF} = 26.8 Hz), 85.8 (d), 84.9 (d), 81.0 (d), 77.9 (d), 76.2 (t), 76.1 (d), 75.6 (t), 75.0 (t), 74.4 (t), 67.3 (t), 23.5 (q, NCH₃).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3310$ (s), 3063 (w), 3029 (w), 2915 (m), 2872 (m), 1747 (m), 1697 (s), 1626 (w), 1586 (m), 1480 (s), 1454 (m), 1396 (m), 1378 (s), 1328 (w), 1288 (s), 1247 (m), 1186 (s), 1157 (m), 1130 (w), 1086 (s), 1027 (m), 997 (w) cm⁻¹.

5.13.2 3,9-Difluor-12-hydro-13-(β-D-glucopyranosyl)-5*H*-indolo[2,3-*a*]pyrrolo[3,4*c*]carbazol-6-methyl-5,7(6*H*)-dion 192



Arbeitsvorschrift:

In einem Druckschlenkrohr wird Indolocarbazolglycosid **194** (600 mg, 0.67 mmol) in einer Mischung aus Methanol und Chloroform (1 : 1, 20 mL) gelöst. Zu der Lösung gibt man 200 mg Palladium (10 %) auf Aktivkohle. Anschließend rührt man die Reaktionsmischung für 3 Tage unter Wasserstoffatmosphäre.

Der Katalysator wird über Celite abfiltriert und mit Methanol nachgewaschen. Das Solvent wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung des Produkts erfolgt mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; Ethylacetat:Methanol = 50:1 (v/v)).

Ausbeute:	233 mg (0.43 mmol, 64 %) gelber Feststoff.
R _f -Wert:	0.22 (Kieselgel; Ethylacetat:Methanol = $50:1 (v/v)$).
Schmelzpunkt:	234-236 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 11.76 (bs, 1H, N*H*), 8.84 (dd, ³*J*_{HF} = 9.5 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.5 Hz, 1H), 8.77 (dd, ³*J*_{HF} = 9.5 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.6 Hz, 1H), 8.03 (dd, ³*J*_{HH} = 9.5 Hz, ⁴*J*_{HF} = 3.8 Hz, 1H), 7.69 (dd, ³*J*_{HH} = 8.9 Hz, ⁴*J*_{HF} = 4.5 Hz, 1H), 7.49 (dt, ³*J*_{HF} = ³*J*_{HH} = 9.0 Hz, ⁴*J*_{HH} = 2.5 Hz, 2H), 6.30 (d, ³*J*_{HH} = 8.8 Hz, 1H), 6.10 (t, ³*J*_{HH} = 3.9 Hz, 1H), 5.42 (d, ³*J*_{HH} = 4.6 Hz, 1H), 5.16 (d, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 4.95 (d, ³*J*_{HH} = 5.5 Hz, 1H), 4.11-3.95 (m, 3H), 3.86-3.82 (m, 1H), 3.62-3.56 (m, 1H), 3.52-3.46 (m, 1H), 3.19 (s, 3H, NC*H*₃).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 170.11 (s, CO), 170.0 (s, CO), 157.5 (d, ¹*J*_{CF} = 234.3 Hz, *C*F), 157.5 (d, ¹*J*_{CF} = 234.3 Hz, *C*F), 139.2 (s), 137.80 (s), 131.0 (s), 129.5 (s), 122.1 (d, ³*J*_{CF} = 11.5 Hz, *C*_q), 121.7 (d, ³*J*_{CF} = 10.8 Hz, *C*_q), 120.8 (s), 119.1 (s), 118.5 (d, ⁴*J*_{CF} = 4.1 Hz), 117.1 (d, ⁴*J*_{CF} = 4.7 Hz), 115.7 (d, ²*J*_{CF} = 25.0 Hz), 115.3 (d, ²*J*_{CF} = 25.7 Hz), 113.8 (d, ³*J*_{CF} = 8.8 Hz, 2 Signale), 109.6 (d, ²*J*_{CF} = 25.7 Hz), 85.2 (d), 79.1 (d), 77.0 (d), 73.67 (d), 68.0 (d), 58.8 (t, Gle-*C*H₂), 24.2 (q, N*C*H₃).

IR (KBr):

 $\tilde{\nu}$ = 3329 (m), 2925 (m), 1745 (w), 1690 (s), 1624 (w), 1586 (w), 1482 (s), 1380 (m), 1326 (w), 1288 (m), 1249 (m), 1188 (m) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 560 [M+Na]^+$.

EM (ES+):

ber. für C₂₇H₂₁F₂N₃NaO₇: 560.1240; gef.: 560.1248 [M+Na]⁺.

5.13.3 3,8-Difluor-11-hydro-12-(β-D-glucopyranosyl)-indolo[2,3-*a*]carbazol-5,6dicarbonsäureanhydrid 193



Arbeitsvorschrift:

Indolocarbazolglycosid **192** (40 mg, 0.07 mmol) wird in 2 M wässriger Kalilauge (10 mL) gelöst und die Lösung belässt man einen Tag bei Raumtemperatur unter magnetischem Rühren.

Anschließend säuert man die Reaktionsmischung mit 0.2 M Salzsäure an und extrahiert mit Ethylacetat : MEK (1 : 1, 20 mL). Die organische Phase wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Aufreinigung des Produkts erfolgt durch Waschen mit wenig Chloroform.

Ausbeute: 27 mg (0.05 mmol, 71 %) gelber Feststoff.

Schmelzpunkt: $> 260 \,^{\circ}\text{C}.$

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 12.00 (bs, 1H, N*H*), 8.61 (dd, ${}^{3}J_{\text{HF}}$ = 9.5 Hz, ${}^{4}J_{\text{HH}}$ = 2.6 Hz, 1H), 8.55 (dd, ${}^{3}J_{\text{HF}}$ = 9.5 Hz, ${}^{4}J_{\text{HH}}$ = 2.6 Hz, 1H), 8.09 (dd, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 9.2 Hz, ${}^{4}J_{\text{HF}}$ = 4.4 Hz, 1H), 7.75 (dd, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 8.8 Hz, ${}^{4}J_{\text{HF}}$ = 4.6 Hz, 1H), 7.58 – 7.52 (m, 2H), 6.37 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 8.8 Hz, 1H), 6.18 (bs, 1H), 5.45 (bs, 1H), 5.18 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 4.8 Hz, 1H), 4.99 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 5.3 Hz, 1H), 4.11 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 11.0 Hz, 1H), 4.02-3.96 (m, 2H), 3.87 (d, ${}^{3}J_{\text{HH}}$ = 10.2 Hz, 1H), 3.64-3.56 (m, 1H), 3.48-3.40 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 165.0 (s, CO), 164.9 (s, CO), 157.7 (d, ¹*J*_{CF} = 234.8 Hz, 2 Signale, *C*F), 139.1 (s), 137.7 (s), 131.8 (s), 130.4 (s), 121.7 (d, ³*J*_{CF} = 11.5 Hz, *C*_q), 121.2 (d, ³*J*_{CF} = 10.7 Hz, *C*_q), 119.8 (s), 118.4 (d, ⁴*J*_{CF} = 3.8 Hz), 118.1 (s), 117.0 (d, ⁴*J*_{CF} = 4.6 Hz), 116.3 (d, ²*J*_{CF} = 25.2 Hz), 115.9 (d, ²*J*_{CF} = 26.0 Hz), 114.4 (d, ³*J*_{CF} = 9.2 Hz), 114.4 (d, ³*J*_{CF} = 9.2 Hz), 108.8 (d, ²*J*_{CF} = 25.2 Hz), 108.7 (d, ²*J*_{CF} = 25.2 Hz), 85.2 (d), 79.2 (d), 76.9 (d), 73.9 (d), 68.0 (d), 59.1 (t, 1C, Glc-*C*H₂).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3443$ (s), 3312 (s), 2916 (w), 1820 (s), 1749 (s), 1620 (m), 1587 (m), 1486 (s), 1389 (m), 1347 (w), 1321 (m), 1288 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 547 [M+Na]^+$.

EM (ES+):

ber. für C₂₆H₁₈F₂N₂NaO₈: 547.0929; gef.: 547.0937 [M+Na]⁺.

5.13.4 3,9-Difluor-6,12-dihydro-13-(β-D-glucopyranosyl)-5*H*-indolo[2,3-*a*]pyrrolo-[3,4*c*]carbazol-5,7(6*H*)-dion 112



Arbeitsvorschrift:

In einem verschlossenen Druckschlenkrohr werden Indolocarbazolglycosid **193** (65 mg, 0.12 mmol) und Ammoniumacetat (1g, 13 mmol) vermischt und 2 Stunden auf 140 °C erhitzt. Nach Abkühlung fügt man Wasser zu der Reaktionsmischung hinzu und extrahiert mit Ethylacetat : MEK (1 : 1, 20 mL). Die organische Phase wird mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel; Ethylacetat:Methanol = 50:1 (v/v)) liefert Indolocarbazolglycosid **112**.

Ausbeute:	51 mg (0.10 mmol, 83 %) gelber Feststoff.
Schmelzpunkt:	257-259 °C.
R _f -Wert:	0.20 (Kieselgel; Ethylacetat:Methanol = $50:1 (v/v)$)

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 11.74 (s, 1H, N*H*), 11.21 (s, 1H, N*H*), 8.84 (dd, ${}^{3}J_{HF}$ = 9.6 Hz, ${}^{4}J_{HH}$ = 2.5 Hz, 1H), 8.76 (dd, ${}^{3}J_{HF}$ = 9.6 Hz, ${}^{4}J_{HH}$ = 2.5 Hz, 1H), 8.00 (dd, ${}^{3}J_{HH}$ = 9.4 Hz, ${}^{4}J_{HF}$ = 4.3 Hz, 1H), 7.67 (dd, ${}^{3}J_{HH}$ = 8.8 Hz, ${}^{4}J_{HF}$ = 4.5 Hz, 1H), 7.48-7.43 (m, 2H), 6.28 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 9.0 Hz, 1H), 6.07 (t, ${}^{3}J_{HH}$ = 3.7 Hz, 1H), 5.39 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 4.3 Hz, 1H), 5.14 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 5.5 Hz, 1H), 4.93 (d, ${}^{3}J_{HH}$ = 5.5 Hz, 1H), 4.10-4.06 (m, 1H), 4.01-3.94 (m, 2H), 3.83-3.81 (m, 1H), 3.60-3.55 (m, 1H), 3.51-3.45 (m, 1H).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆):

 δ = 171.5 (s, CO), 171.4 (s, CO), 157.5 (d, ¹*J*_{CF} = 234.0 Hz, 2 Signale, *C*F), 139.1 (s), 137.7 (s), 131.1 (s), 129.6 (s), 122.2 (d, ³*J*_{CF} = 10.7 Hz, *C*_q), 121.8 (d, ³*J*_{CF} = 11.5 Hz, *C*_q), 121.8 (s), 120.1 (s), 118.4 (d, ⁴*J*_{CF} = 3.8 Hz), 117.1 (d, ⁴*J*_{CF} = 4.6 Hz), 115.6 (d, ²*J*_{CF} = 25.2 Hz), 115.2 (d, ²*J*_{CF} = 25.2 Hz), 113.8 (d, ³*J*_{CF} = 8.4 Hz), 113.8 (d, ³*J*_{CF} = 8.4 Hz), 109.7 (d, ²*J*_{CF} = 25.2 Hz), 85.2 (d), 79.1 (d), 77.0 (d), 73.7 (d), 68.0 (d), 58.8 (t, Gle-CH₂).

IR (KBr):

 $\tilde{v} = 3330$ (s), 2924 (s), 2854 (m), 1746 (m), 1712 (s), 1621 (w), 1586 (m), 1482 (s), 1390 (m), 1325 (s), 1287 (s), 1245 (m), 1081 (s) cm⁻¹.

MS (ES+):

 $m/z = 546 [M+Na]^+$.

EM (ES+):

ber. für $C_{26}H_{19}F_2N_3NaO_7$: 546.1083; gef.: 546.1084 $[M+Na]^+$.

Die analytischen Daten stimmten mit den in der Literatur angegebenen überein.^[325]

5.14 UV/Vis- und Fluoreszenzmessungen

5.14.1 UV/Vis-Spektren von Chromophor 156a



Abb. 5-1: UV/Vis-Spektren von Chromophor **156a** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.1:	Ergebnisse	der UV/Vis-	
Spektroskopie von Chromophor 156a.			
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	
Acetonitril	335.1	15432.89	
Cyclohexan	332.2	15999.38	
Dichlormethan	341.5	15822.39	
1,4-Dioxan	337.5	10663.94	

5.14.2 UV/Vis-Spektren von Chromophor 156b



Abb. 5-2: UV/Vis-Spektren von Chromophor **156b** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.2:	Ergebnisse	der UV/Vis-	
Spektroskopie von Chromophor 156b.			
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	
Acetonitril	300.0	22047.74	
Cyclohexan	304.3	21308.94	
Dichlormethan	303.6	22836.36	
1,4-Dioxan	302.9	19849.93	

5.14.3 UV/Vis-Spektren von Chromophor 156e



Abb. 5-3: UV/Vis-Spektren von Chromophor **156e** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.3: Spektroskopie vo	Ergebnisse n Chromopho	der UV/Vis- r 156e .
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Acetonitril	336.9	15009.88
Cyclohexan	335.4	16985.22
Dichlormethan	343.1	18011.86
1,4-Dioxan	336.7	14641.32

5.14.4 UV/Vis-Spektren von Chromophor 156g



Abb. 5-4: UV/Vis-Spektren von Chromophor **156g** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.4:	Ergebnisse	der UV/Vis-	
Spektroskopie von Chromophor 156g			
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [1 mol ⁻¹ cm ⁻¹]	
Acetonitril	332.5	13872.15	
Cyclohexan	324.4	11572.73	
Dichlormethan	333.5	13863.15	
Diethylether	327.0	15360.93	
1,4-Dioxan	330.7	13750.94	

5.14.5 UV/Vis-Spektren von Chromophor 156h



Abb. 5-5: UV/Vis-Spektren von Chromophor **156h** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.5:	Ergebnisse	der UV/Vis-	
Spektroskopie von Chromophor 156h.			
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [1 mol ⁻¹ cm ⁻¹]	
Acetonitril	300.6	23440.33	
Cyclohexan	302.8	24948.47	
Dichlormethan	302.9	23094.62	
Diethylether	301.2	22862.79	
1,4-Dioxan	302.7	23955.38	

5.14.6 UV/Vis-Spektren und Fluoreszenzspektren von Chromophor 156d



Abb. 5-6: UV/Vis-Spektren von Chromophor **156d** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.6: Spektroskopie vo	Ergebnisse n Chromophor	der UV/Vis- r 156d .
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Acetonitril	335.8	18821.37
Cyclohexan	341.8	32561.44
Dichlormethan	338.6	29837.43
1,4-Dioxan	340.4	30704.70



Abb. 5-7: Fluoreszenzspektren von Chromophor **156d** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge: $\lambda_{Ex} = 320$ nm.

Tabelle 5.7: Ergebnisse der Fluoreszenz- spektroskopie von Chromophor 156d .		
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	
Acetonitril	423	
Cyclohexan	376.5	
Dichlormethan	405.5	
1,4-Dioxan	392	

5.14.7 UV/Vis-Spektren von Chromophor 157a



Abb. 5-8: UV/Vis-Spektren von Chromophor **157a** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.8:	Ergebnisse	der UV/Vis-	
Spektroskopie von Chromophor 157a.			
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	
Acetonitril	319.2	17930.93	
Cyclohexan	311.2	13358.23	
Dichlormethan	324.8	13389.38	
1,4-Dioxan	322.7	15618.22	

5.14.8 UV/Vis-Spektren von Chromophor 157d



Abb. 5-9: UV/Vis-Spektren von Chromophor **157d** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.9:	Ergebnisse	der UV/Vis-	
Spektroskopie von Chromophor 157d.			
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	
Acetonitril	320.6	15459.40	
Cyclohexan	308.8	14417.88	
Dichlormethan	310.2	16346.23	
Diethylether	323.4	16557.75	
1,4-Dioxan	322.3	15837.46	

5.14.9 UV/Vis-Spektren von Chromophor 157e



Abb. 5-10: UV/Vis-Spektren von Chromophor **157e** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.10:	Ergebnisse	der UV/Vis-
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Acetonitril	317.1	17194.55
Cyclohexan	325.7	16513.94
Dichlormethan	322.5	16406.41
Diethylether	316.3	17429.10
1,4-Dioxan	318.5	16348.71





Abb. 5-11: UV/Vis-Spektren von Chromophor **157c** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.11: Spektroskopie vo	Ergebnisse n Chromophor	der UV/Vis- r 157c .
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [1 mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Acetonitril	335.1	30453.49
Cyclohexan	338.7	31541.12
Dichlormethan	337.8	30185.10
Diethylether	337.2	32612.49
1,4-Dioxan	338.2	30601.21



Abb. 5-12: Fluoreszenzspektren von Chromophor **157c** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln. Anregungswellenlänge: $\lambda_{Ex} = 320$ nm.

Tabelle 5.12: Ergebnisse der Fluoreszenz- spektroskopie von Chromophor 157c .		
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	
Acetonitril	427.5	
Cyclohexan	397	
Dichlormethan	415.5	

5.14.11 UV/Vis-Spektren von Chromophor 158a



Abb. 5-13: UV/Vis-Spektren von Chromophor **158a** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.13:	Ergebnisse	der UV/Vis-
Spektroskopie vo	n Chromopho	r 158a .
Lösungsmittel	λ_{\max} [nm]	ε [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Acetonitril	337.5	20472.44
Dichlormethan	340.7	21077.44
Diethylether	337.2	19823.10
1,4-Dioxan	339.4	22324.05

5.14.12 UV/Vis-Spektren von Chromophor 159a



Abb. 5-14: UV/Vis-Spektren von Chromophor **159a** bei T = 298 K in verschiedenen Lösungsmitteln.

Tabelle 5.14:	Ergebnisse n Chromonhou	der UV/Vis-
Lösungsmittel	$\lambda_{\rm max} [\rm nm]$	ε [1 mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Acetonitril	314.0	34482.76
Dichlormethan	316.2	24593.54

5.14.13 Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten der Chromophore 156d und 157c

Zur Bestimmung der Fluoreszenzquantenausbeuten wurde die Vergleichsmethode nach *Williams* herangezogen.^[234] Als Fluoreszenzstandard ist Chininsulfat in 0.1 M Schwefelsäure verwendet worden.^[235]

Die Messungen von Chromophor **156d** ergaben die in Abb. 5-15 gezeigten Ausgleichsgeraden:



Abb. 5-15: Auftragung der integrierten Fluoreszenzintensität gegen die Extinktion von Chromophor **156d** in Cyclohexan. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden kann unter Kenntnis der Quantenausbeute des Chininsulfatstandards die Quantenausbeute von **156d** bestimmt werden.

Die Messungen von Chromophor **157c** ergaben die in Abb. 5-16 gezeigten Ausgleichsgeraden:



Abb. 5-15: Auftragung der integrierten Fluoreszenzintensität gegen die Extinktion von Chromophor **157c** in Cyclohexan. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden kann unter Kenntnis der Quantenausbeute des Chininsulfatstandards die Quantenausbeute von **157c** bestimmt werden.

Zur Bestimmung der Quantenausbeuten der Chromophore wird die folgende Gleichung herangezogen:

$$\phi_{x} = \phi_{CS} \left(\frac{m_{x}}{m_{CS}} \right) \left(\frac{n_{C_{6}H_{12}}^{2}}{n_{0.1MH_{2}SO_{4}}^{2}} \right)$$
(Gleichung 5-1)

Hierbei ist ϕ_{CS} die Quantenausbeute des Chininsulfatstandards in 0.1 M Schwefelsäure, m_x die Geradensteigung der gemessenen Verbindung, m_{CS} die Geradensteigung des Chininsulfatstandards und *n* die Brechungsindices der jeweiligen Lösungmittel. Damit ergeben sich für die Chromophore **156d** und **157c** die in Tabelle 5-15 aufgetragenen Quantenausbeuten.

Tabelle 5.15: Fluoreszenzquantenausbeuten $\phi_{\rm F}$ der Chromophore **156d** und **157c**. Die Messung erfolgte mit Chininsulfat in 0.1 M Schwefelsäure als Standard.^[235]

Chromophor	$\phi_{\rm F}$ in Cyclohexan
156d	0.183
157c	0.209

5.15 Elektrooptische Absorptionsmessungen

5.15.1 Durchführung der elektrooptischen Absorptionsmessungen

Zur Durchführung der elektrooptischen Absorptionsmessungen wird eine von *Baumann* entwickelte Apparatur verwendet.^[214, 236, 237] Der schematische Aufbau dieser Apparatur ist in Abbildung 5-16 gezeigt.



Abb. 5-16: Aufbau der Apparatur zur Durchführung elektrooptischer Absorptionsmessungen.^[214, 236, 237]

Im Prinzip entspricht die EOAM-Apparatur einem Spektrometer, bei dem an die Messzelle eine definierte Hochspannung angelegt werden kann. Als Lichtquelle kommt eine 450 W Xenon-Hochdruck-Entladungslampe (XE) zum Einsatz. Das Licht fällt durch einen Wärmefilter (WF) und anschließend durch einen Monochromator (MO). Der Wärmefilter dient zum Schutz des Monochromators. Mit dem Monochromator kann während der Messung die Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes eingestellt werden. Der Polarisator (PO) dient anschließend zur Erzeugung von linear polarisiertem Licht, welches in einem Winkel von 0° beziehungsweise 90° zum angelegten elektrischen Feld polarisiert werden kann. Das so eingestrahlte Licht tritt durch die Messzelle (MZ) mit den beiden Elektroden und wird schließlich von der Photokathode eines Photomultipliers (PM) registriert. Das elektrische Feld Gleich-/Wechsel-Hochspannungsquelle (G/W-HV) erzeugt. wird durch eine Der Photomultiplier wandelt das detektierte Licht in ein Spannungssignal um, welches durch einen Vorverstärker (VV) in ein moduliertes und ein unmoduliertes Spannungssignal aufgeteilt wird. Während das Gleichspannungssignal (DC) ein dem Eingangssignal proportionales Ausgangssignal P_0 liefert, wird das Wechselspannungssignal (AC) als Eingangssignal für den Lock-In-Verstärker (Lock-In) verwendet. Der Lock-In-Verstärker kann dann durch Vorgabe eines Referenzsignals (REF) aus einem Hintergrundrauschen ein Signal herausfiltern und dieses dann verstärken. Dieses modulierte Ausgangssignal P_{ω} des Lock-In-Verstärkers wird dann ebenso wie das Signal P_0 dem Personalcomputer (PC) zugeführt. Hier wird schließlich der Quotient aus moduliertem Signal P_{ω} und Gleichspannungssignal P_0 ermittelt und graphisch ausgegeben (Gleichung 5-2).

$$S(\chi, \tilde{\nu}) = \frac{P_{\omega}(\chi, \tilde{\nu})}{P_0(\chi, \tilde{\nu})}$$
(Gleichung 5-2)

Um daraus die Messwerte $L(\chi, \tilde{\nu})$ zu erhalten, ist weiterhin die Kalibrierkonstante *C* der verwendeten Messzelle zu bestimmen. Diese erhält man durch eine Kalibriermessung mit der Eichsubstanz *p*-Amino-*p'*-nitrobiphenyl, für die die *L*-Werte bei verschiedenen Wellenlängen bekannt sind. Für die elektrooptische Messgröße $L(\chi, \tilde{\nu})$ gilt dann die folgende Bestimmungsgleichung (Gleichung 5-3):

$$L(\chi, \widetilde{\nu}) = \frac{CP_{\omega}(\chi, \widetilde{\nu})}{E(\widetilde{\nu})P_0 U_{DC} U_{AC}}$$
(Gleichung 5-3)

 $E(\tilde{\nu})$ ist die Extinktion der Lösung, U_{DC} und U_{AC} sind die angelegte Gleichspannung beziehungsweise die Amplitude der angelegten Wechselspannung.

Bei der elektrooptischen Absorptionsmessung sind Cyclohexan und 1,4-Dioxan von Acros Organics verwendet worden, deren Wassergehalt unter 50 ppm lag. Die Messungen sind bei 298 K durchgeführt worden, wobei ein Thermostat die entsprechende Temperatur der Messzelle gewährleistete. Die angelegte Gleich- und Wechselspannung wird bei Verwendung von Cyclohexan als Lösungsmittel auf $U_{DC} = U_{AC} = 16000$ V und bei Verwendung von 1,4-Dioxan als Lösungsmittel auf $U_{DC} = U_{AC} = 18000$ V eingestellt.

Die Messgröße $L(\chi, \tilde{\nu})$ wird für zwei Werte des Polarisationswinkels χ ($\chi = 0^{\circ}$ und $\chi = 90^{\circ}$) ermittelt. Die Messung erstreckt sich hierbei auf einen Wellenlängenbereich über der ersten Absorptionsbande des Absorptionsspektrums. Die elektrooptischen Koeffizienten und deren Standardabweichungen werden dann aus den experimentell ermittelten *L*-Werten durch multilineare Regression mit dem Programm SYSTAT V7.0 gemäß Gleichung 3-19 ermittelt.

5.15.2 Messdaten von Chromophor 156a



Abb. 5-17: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156a** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156a** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).



Abb. 5-18: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156a** in Cyclohexan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156a** in Cyclohexan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

angeregtem Zustand von 156a bei $T = 298$ K.		
Größe	in 1,4-Dioxan ^a	in Cyclohexan ^b
$D [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	≈ 0	≈ 0
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	1573.11	1396.95
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	2611.71	1703.02
$G [10^{-40} \mathrm{CV}^{-1} \mathrm{m}^2]$	3039.09	1935.86
$\mu_{\rm g} [10^{-30} {\rm Cm}]$	9.7 ± 0.3	9.4 ± 0.2
$\Delta^{\mathrm{a}}\mu$ [10 ⁻³⁰ Cm]	74.6 ± 3	59.4 ± 3
$\mu_{\rm a}^{\rm FC} [10^{-30} {\rm Cm}]$	84.3 ± 3	68.8 ± 3

Tabelle 5.16: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für die Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **156a** bei T = 298 K.

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten. ^a Messbereich 395 – 365 nm

^b Messbereich 370 - 330 nm

5.15.3 Messdaten von Chromophor 156b



Abb. 5-19: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156b** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156b** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).



Abb. 5-20: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156b** in Cyclohexan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156b** in Cyclohexan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

Tabelle 5.17: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für die Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **156b** bei T = 298 K.

Größe	in 1,4-Dioxan ^a	in Cyclohexan ^b
$D [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	27.84	20.11
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	1540.80	1658.82
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	1401.58	923.40
$G [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	1765.81	1157.48
$\mu_{\rm g} [10^{-30} {\rm Cm}]$	10.3 ± 0.1	10.2 ± 0.2
$\Delta^{\rm a}\mu[10^{-30}{\rm Cm}]$	40.6 ± 0.4	29.0 ± 2
$\mu_{\rm a}^{\rm FC} [10^{-30} {\rm Cm}]$	50.9 ± 0.4	39.2 ± 2

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten.

^a Messbereich 340 – 300 nm

^b Messbereich 330 – 300 nm

5.15.4 Messdaten von Chromophor 156e



Abb. 5-21: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156e** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156e** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

Tabelle 5.18: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für die Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **156e** bei T = 298 K.

Größe	in 1,4-Dioxan ^a
$D [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	10.01
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	1782.78
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	2340.56
$G [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	2607.06
$\mu_{\rm g} [10^{-30} {\rm Cm}]$	10.1 ± 0.2
$\Delta^{\rm a}\mu[10^{-30}\rm Cm]$	68.8 ± 3
$\mu_{\rm a}^{\rm FC} [10^{-30} {\rm Cm}]$	78.9 ± 3

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten.

^a Messbereich 390 – 330 nm

5.15.5 Messdaten von Chromophor 156g



Abb. 5-22: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156g** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156g** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).



Abb. 5-23: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156g** in Cyclohexan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156g** in Cyclohexan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

angeregtem Zustand von 156g bei $T = 298$ K.		
Größe	in 1,4-Dioxan ^a	in Cyclohexan ^b
$D [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	7.32	17.23
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	2605.59	2498.79
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	3128.03	2066.26
$G [10^{-40} \text{ CV}^{-1}\text{m}^2]$	3341.53	2341.98
$\mu_{\rm g} [10^{-30} {\rm Cm}]$	12.2 ± 0.1	12.1 ± 2
$\Delta^{\mathrm{a}}\mu$ [10 ⁻³⁰ Cm]	72.2 ± 1	52.6 ± 2
$\mu_{\rm a}^{\rm FC} [10^{-30} {\rm Cm}]$	84.4 ± 1	64.7 ± 2

Tabelle 5.19: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für die Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **156g** bei T = 298 K.

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten. ^a Messbereich 376 – 320 nm

^b Messbereich 360 – 320 nm

5.15.6 Messdaten von Chromophor 156h



Abb. 5-24: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156h** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156h** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).



Abb. 5-25: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156h** in Cyclohexan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156h** in Cyclohexan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

Tabelle 5.20: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für die Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **156h** bei T = 298 K.

Größe	in 1,4-Dioxan ^a	in Cyclohexan ^b
$D [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	24.00	19.36
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	2892.00	1655.88
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	1692.76	793.91
$G [10^{-40} \mathrm{CV}^{-1} \mathrm{m}^2]$	1666.23	915.17
$\mu_{\rm g} [10^{-30} {\rm Cm}]$	11.4 ± 2	9.9 ± 0.3
$\Delta^{a}\mu \left[10^{-30} \text{ Cm}\right]$	38.6 ± 5	25.0 ± 2
$\mu_{\rm a}^{\rm FC} [10^{-30} {\rm Cm}]$	50.0 ± 5	34.9 ± 2

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten.

^a Messbereich 320 – 300 nm

^b Messbereich 318 – 295 nm

5.15.7 Messdaten von Chromophor 156d



Abb. 5-26: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **156d** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **156d** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

Tabelle 5.21: Elektrooptische Koeffizienten von **156d** bei T = 298 K. Eine Berechnung der Dipolmomente war aufgrund der Werte der elektrooptischen Koeffizienten nicht möglich (E<0; $F \neq G$).

Größe	in 1,4-Dioxan ^a
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	-1275.63
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1}\text{m}^2]$	57.00
$G [10^{-40} \text{ CV}^{-1}\text{m}^2]$	-32.25

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten. ^a Messbereich 366 – 351 nm

5.15.8 Messdaten von Chromophor 157a



Abb. 5-27: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\blacksquare - $\chi = 0^\circ$, \Box - $\chi = 90^\circ$) von **157a** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^\circ)$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^\circ)$ von **157a** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).



Abb. 5-28: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **157a** in Cyclohexan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **157a** in Cyclohexan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).
angeregtem Zustand von 157a bei $T = 298$ K.		
Größe	in 1,4-Dioxan ^a	in Cyclohexan ^a
$D [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	≈ 0	6.28
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	1481.25	1932.75
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	3089.89	2701.28
$G [10^{-40} \mathrm{CV}^{-1} \mathrm{m}^2]$	3222.30	2959.03
$\mu_{\rm g} [10^{-30} {\rm Cm}]$	9.5 ± 0.2	10.4 ± 0.3
$\Delta^{\mathrm{a}}\mu$ [10 ⁻³⁰ Cm]	92.3 ± 5	70.8 ± 5
$\mu_{\rm a}^{\rm FC} [10^{-30} {\rm Cm}]$	101.8 ± 5	81.2 ± 5

Tabelle 5.22: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für die Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **157a** bei T = 298 K

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten. ^a Messbereich 400 – 320 nm

5.15.9 Messdaten von Chromophor 157d



Abb. 5-29: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **157d** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **157d** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).



Abb. 5-30: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **157d** in Cyclohexan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **157d** in Cyclohexan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

Tabelle 5.23: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für die Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **157d** bei T = 298 K.

Größe	in 1,4-Dioxan ^a	in Cyclohexan ^b
$D [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	≈ 0	15.95
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	1505.94	1859.43
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	3080.00	2325.94
$G [10^{-40} \mathrm{CV}^{-1} \mathrm{m}^2]$	3273.92	2728.05
$\mu_{\rm g} [10^{-30} {\rm Cm}]$	9.7 ± 0.1	10.5 ± 0.3
$\Delta^{\mathrm{a}}\mu$ [10 ⁻³⁰ Cm]	91.1 ± 5	75.8 ± 5
$\mu_{\rm a}^{\rm FC} [10^{-30} {\rm Cm}]$	100.8 ± 5	86.3 ± 5

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten.

^a Messbereich 400 – 320 nm.

^b Messbereich 390 – 320 nm

5.15.10 Messdaten von Chromophor 157e



Abb. 5-31: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **157e** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **157e** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).



Abb. 5-32: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **157e** in Cyclohexan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **157e** in Cyclohexan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

angeregtem Zustand von 157e bei $T = 298$ K.		
Größe	in 1,4-Dioxan ^a	in Cyclohexan ^b
$D [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	≈ 0	≈0
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	2288.85	2311.65
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	2819.48	1725.83
$G [10^{-40} \mathrm{CV}^{-1} \mathrm{m}^2]$	3163.43	1928.70
$\mu_{\rm g} [10^{-30} {\rm Cm}]$	11.8 ± 0.1	11.6 ± 0.3
$\Delta^{\mathrm{a}}\mu[10^{-30}\mathrm{Cm}]$	69.7 ± 2	43.1 ± 6
$\mu_{\rm a}^{\rm FC} [10^{-30} {\rm Cm}]$	81.5 ± 2	54.7 ± 6

Tabelle 5.24: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für die Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **157e** bei T = 298 K.

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten.

^a Messbereich 394 – 320 nm

^b Messbereich 370 – 320 nm

5.15.11 Messdaten von Chromophor 157c



Abb. 5-33: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **157c** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **157c** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

Tabelle 5.25: Elektrooptische Koeffizienten von **157c** bei T = 298 K. Eine Berechnung der Dipolmomente war aufgrund der Werte der elektrooptischen Koeffizienten nicht möglich (E<0; $F \neq G$).

Größe	in 1,4-Dioxan ^a
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	-1648.83
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	458.74
$G [10^{-40} \mathrm{CV}^{-1} \mathrm{m}^2]$	327.37

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten. ^a Messbereich 378 – 360 nm

5.15.12 Messdaten von Chromophor 158a



Abb. 5-34: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **158a** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **158a** in 1,4-Dioxan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).



Abb. 5-35: Links: Absorptionspektrum (durchgezogene Linie) und elektrooptisches Absorptionsspektrum (\bullet - $\chi = 0^{\circ}$, \Box - $\chi = 90^{\circ}$) von **158a** in Cyclohexan bei T = 298 K. Rechts: Auftragung der Werte $L(\tilde{v}, \chi = 0^{\circ})$ gegen $L(\tilde{v}, \chi = 90^{\circ})$ von **158a** in Cyclohexan bei T = 298 K. Dargestellt sind die gemessenen Werte (Punkte) und die dazugehörige Ausgleichsgerade (durchgezogene Linie).

Tabelle 5.26: Elektrooptische Koeffizienten und berechnete Werte für die Dipolmomente in Grund- und Franck-Condon angeregtem Zustand von **158a** bei T = 298 K.

Größe	in 1,4-Dioxan ^a	in Cyclohexan ^b
$D [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	47.97	31.48
$E [10^{-20} \text{ V}^{-2} \text{m}^2]$	1641.06	1971.90
$F [10^{-40} \text{ CV}^{-1} \text{m}^2]$	1544.82	1007.81
$G [10^{-40} \mathrm{CV}^{-1} \mathrm{m}^2]$	2421.31	1067.39
$\mu_{\rm g} [10^{-30} {\rm Cm}]$	10.9 ± 0.2	10.9 ± 0.7
$\Delta^{\mathrm{a}}\mu[10^{-30}\mathrm{Cm}]$	30.8 ± 0.8	27.4 ± 2
$\mu_{\rm a}^{\rm FC} [10^{-30} {\rm Cm}]$	41.7 ± 0.8	38.3 ± 2

Die Koeffizienten sowie die Standardabweichungen wurden durch multilineare Regression der experimentell erhaltenen *L*-Werte mit dem Programm SYSTAT V7.0 erhalten.

^a Messbereich 416 – 338 nm

^b Messbereich 410 – 324 nm

6. Literatur

- D. S. Chela, J. Zyss, Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, Vol. 1, Academic Press, Orlando, 1987.
- [2] P. N. Prasad, D. J. Williams, Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers, John Wiley & Sons, New York, 1990.
- G. H. Wagniere, *Linear and Nonlinear Optical Properties of Molecules*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1993.
- [4] R. J. Twieg, C. W. Dirk, in Science and Technology of Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics (Hrsg.: F. Kajzar, J. Swalen), Gordon & Beach, Amsterdam, 1996, Vol. 3, pp. 45.
- [5] H. S. Nalwa, T. Watanabe, S. Miyata, in *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Hrsg.: H. S. Nalwa, S. Miyata), CRC Press, Boca Raton, 1997, pp. 89.
- [6] J. J. Wolff, R. Wortmann, Adv. Phys. Org. Chem. 1999, 32, 121-127.
- [7] T. J. Marks, M. A. Ratner, Angew. Chem. 1995, 107, 167-187; Angew. Chem. Int. Ed.
 1995, 34, 155-173.
- [8] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277-283.
- [9] A. R. Pease, J. O. Jeppesen, J. F. Stoddart, Y. Luo, C. P. Collier, J. R. Heath, Acc. Chem. Res. 2001, 34, 433-444.
- [10] L. Grill, K. H. Rieder, F. Moresco, S. Stojkovic, A. Gourdon, C. Joachim, *Nano Lett.* 2005, 5, 859-863.
- [11] J. J. Wolff, R. Wortmann, J. Prakt. Chem. 1998, 340, 99-111.
- [12] G. P. Bartholomew, I. Ledoux, S. Mukamel, G. C. Bazan, J. Zyss, J. Am. Chem. Soc.
 2002, 124, 13480-13485.
- [13] A. Leclercq, E. Zojer, S.-H. Jang, S. Barlow, V. Geskin, A. K.-Y. Jen, S. R. Marder, J. L. Brédas, J. Chem. Phys. 2006, 124, 044510/1-044510/7.
- [14] J. Zyss, Molecular Nonlinear Optics: Materials, Physics and Devices, Academic Press, Boston, 1994.
- [15] C. Zhang, L. R. Dalton, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3043-3050.
- [16] L. R. Dalton, A. W. Harper, R. Ghosn, W. H. Steier, M. Ziari, H. Fetterman, Y. Shi, R.
 V. Mustacich, A. K.-Y. Jen, K. J. Shea, *Chem. Mat.* **1995**, *7*, 1060-1081.
- [17] L.-T. Cheng, W. Tam, S. H. Stevenson, G. R. Meredith, G. Rikken, S. R. Marder, J. Phys. Chem. 1991, 95, 10631-10643.

- [18] L.-T. Cheng, W. Tam, S. R. Marder, A. E. Stiegman, G. Rikken, C. W. Spangler, J. Phys. Chem. 1991, 95, 10643-10652.
- [19] S. R. Marder, D. N. Beratan, L.-T. Cheng, *Science* **1991**, *252*, 103-106.
- [20] R. Wortmann, C. Poga, R. J. Twieg, C. Geletneky, C. R. Moylan, P. M. Lundquist, R. G. DeVoe, P. M. Cotts, H. Horn, J. E. Rice, D. M. Burland, *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 10637-10647.
- [21] J. L. Oudar, J. Chem. Phys. 1977, 67, 446-457.
- [22] J. L. Oudar, D. S. Chemla, J. Chem. Phys. 1977, 66, 2664-2668.
- [23] B. F. Levine, C. G. Bethea, Appl. Phys. Lett. 1974, 24, 445-447.
- [24] B. F. Levine, C. G. Bethea, J. Chem. Phys. 1975, 63, 2666-2682.
- [25] F. Würthner, R. Wortmann, K. Meerholz, CHEMPHYSCHEM 2002, 3, 17-31.
- [26] J. O. Morley, V. J. Docherty, D. Pugh, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1987, 1351-1355.
- [27] R. A. Huijts, G. L. J. Hesselink, Chem. Phys. Lett. 1989, 156, 209-212.
- [28] M. Barzoukas, M. Blanchard-Desce, D. Josse, J.-M. Lehn, J. Zyss, Chem. Phys. 1989, 133, 323-329.
- [29] F. Würthner, F. Effenberger, R. Wortmann, P. Krämer, *Chem. Phys.* 1993, 173, 305-314.
- [30] G. Archetti, A. Abbotto, R. Wortmann, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7151-7160.
- [31] O-P. Kwon, B. Ruiz, A. Choubey, L. Mutter, A. Schneider, M. Jazbinsek, V. Gramlich, P. Günter, *Chem. Mat.* 2006, 18, 4049-4054.
- [32] J. M. J. Williams, Preparation of Alkenes: A Practical Approach, Oxford University Press, Oxford, 1996.
- [33] H.-J. Altenbach, Organic Synthesis Highlights (Hrsg.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig), VCH, Weinheim, New York, 1991, pp. 181.
- [34] S. P. Stanforth, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 263-303.
- [35] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Stereoselective Synthesis* (Houben-Weyl, Hrsg.:
 G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), 4. Aufl., **1996**, Bd. E21 (Workbench Edition), *1*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, pp. 567.
- [36] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, Angew. Chem. 1990, 102, 1006-1019; Angew.
 Chem. Int. Ed. Engl. 1990, 29, 977-991.
- [37] P. E. Fanta, Synthesis 1974, 9-21.
- [38] J. A. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1433-1456.

- [39] N. Miyaura, Advances in Metal-Organic Chemistry (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI Press, Stamford, 1998, Bd. 6, pp. 187.
- [40] F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [41] R. F. Heck, *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Bd. 4, pp. 833.
- [42] H.-U. Reißig, Organic Synthesis Highlights (Hrsg.: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reißig), VCH, Weinheim, New York, 1991, pp. 174.
- [43] A. K.-Y. Jen, V. P. Rao, K. Y. Wong, K. J. Drost, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 90-93.
- [44] G. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, H. Samson, *Tetrahedron Lett.* 1990, *31*, 4743-4746.
- [45] J. F. Hartwig, Angew. Chem. 1998, 110, 2154-2177; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1998, 37, 2046-2067.
- [46] B. Witulski, *Synlett* **1999**, 1223-1226.
- [47] B. Witulski, M. Weber, U. Bergsträsser, J.-P. Desvergne, D. M. Bassani, H. Bouas-Laurent, Org. Lett. 2001, 3, 1467-1470.
- [48] B. Witulski, S. Senft, J. Bonet, O. Jost, *Synthesis* **2007**, 243-250.
- [49] E. M. Graham, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter, A. E. Stiegman, W. P. Schaefer, R. E. Marsh, J. Am. Chem. Soc. 1989, 111, 8771-8779.
- [50] C. C. Bond, M. Hooper, J. Chem. Soc. C 1969, 2453-2460.
- [51] A. S. Hay, J. Org. Chem. 1962, 27, 3320-3321.
- [52] A. E. Stiegman, E. Graham, K. J. Perry, L. R. Khundkar, L.-T. Cheng, J. W. Perry, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7658-7666.
- [53] C. L. Honeybourne, J. Mat. Science 1990, 25, 3843-3847.
- [54] C. Dehu, F. Meyers, J. L. Brédas, J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 6198-6206.
- [55] H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**, pp. 861.
- [56] G. Himbert, *En, X- und In, X-Verbindungen* (Houben-Weyl, Hrsg.: H. Kropf, E. Schaumann), **1993**, Bd. E15, *XIII*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, pp. 3267.
- [57] J. Y. Lee, S. B. Suh, K. S. Kim, J. Chem. Phys. 2000, 112, 344-348.
- [58] B. Champagne, B. Kirtman, Chem. Phys. 1999, 245, 213-226.
- [59] D. Jacquemin, B. Champagne, J.-M. André, Int. J. Quant. Chem. 1997, 65, 679-688.
- [60] W. J. Lauderdale, M. B. Coolidge, J. Phys. Chem. 1995, 99, 9368-9373.

- [61] M. Tomonari, N. Ookubo, T. Takada, Chem. Phys. Lett. 1993, 215, 45-52.
- [62] J. O. Morley, Int. J. Quant. Chem. 1993, 46, 19-26.
- [63] M. Jain, J. Chandrasekhar, J. Phys. Chem. 1993, 97, 4044-4049.
- [64] Die stabilen 2-Acylacetylen-1-imine 43c sind in der Peptidsynthese zur Anwendung gebracht worden: H.-J. Gais, T. Lied, Angew. Chem. 1978, 90, 283-285; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1978, 17, 267-268.
- [65] Es existieren bereits patentierte Anwendungen von Polymeren der Butadiinderivate
 43a und 43d (n = 2) in nichtlinear optischen Filmen: Y. Tetsuzo, K. Yoshinobu,
 Japanisches Patent JP1267529, 1989.
- [66] T. Sasaki, A. Kojima, J. Chem. Soc. C 1970, 476-480.
- [67] T. Sasaki, A. Kojima, J. Chem. Soc. C 1971, 3056-3060.
- [68] T. Sasaki, S. Eguchi, M. Sugimoto, F. Hibi, J. Org. Chem. 1972, 37, 2317-2320.
- [69] Polymere des Acetylens 44a (n = 2) sind als potentielle nichtlinear optische Materialien bereits patentiert: Y. Tetsuzo, *Japanisches Patent JP3058035*, 1991.
- [70] D. Beljonne, W. Wenseleers, E. Zojer, Z. Shuai, H. Vogel, S. J. K. Pond, J. W. Perry,
 S. R. Marder, J.-L. Brédas, *Adv. Funct. Mater.* 2002, *12*, 631-641.
- [71] D. A. Tikhomirov, N. M. Porchinskaya, A. V. Eremeev, *Khim. Geterotsikl. Soedin.* 1989, 5, 600-603.
- [72] R. Knorr, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3795-3849.
- [73] S. Eisler, A. D. Slepkov, E. Elliott, T. Luu, R. McDonald, F. A. Hegmann, R. R. Tykwinski, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 2666-2676.
- [74] Y. Morisaki, T. Luu, R. R. Tykwinski, Org. Lett. 2006, 8, 689-692.
- [75] Y. Kang, S. Wang, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 3711-3713.
- [76] Y. Iwase, K. Kamada, K. Ohta, K. Kondo, J. Mater. Chem. 2003, 13, 1575-1581.
- [77] W. J. Youngblood, D. T. Gryko, R. K. Lammi, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, J. Org. Chem. 2002, 67, 2111-2117.
- [78] S. A. Vail, P. J. Krawczuk, D. M. Guldi, A. Palkar, L. Echegoyen, J. P. C. Tomé, M. A. Fazio, D. I. Schuster, *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 3375-3388.
- [79] W. Lu, B.-X. Mi, M. C. W. Chan, Z. Hui, C.-M. Che, N. Zhu, S.-T. Lee, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4958-4971.
- [80] R. R. Tykwinski, M. Schreiber, R. P. Carlón, F. Diederich, V. Gramlich, Helv. Chim. Acta 1996, 79, 2249-2281.
- [81] F. Diederich, Pure & Appl. Chem. 1999, 71, 265-273.
- [82] F. Diederich, Chem. Commun. 2001, 219-227.

- [83] M. G. Giuffreda, M. Bruschi, H. P. Lüthi, Chem. Eur. J. 2004, 10, 5671-5680.
- [84] J. Anthony, C. B. Knobler, F. Diederich, Angew. Chem. 1993, 105, 437-440; Angew.
 Chem. Int. Ed. Engl. 1993, 32, 406-409.
- [85] J. Anthony, A. M. Boldi, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, P. Seiler, C. B. Knobler, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* 1995, 78, 797-817.
- [86] A. P. H. J. Schenning, J.-D. Arndt, M. Ito, A. Stoddart, M. Schreiber, P. Siemsen, R.
 E. Martin, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* 2001, *84*, 296-334.
- [87] Y. Zhao, S. C. Ciulei, R. R. Tykwinski, *Tetrahedron Lett.* 2001, 42, 7721-7723.
- [88] C. A. Lewis, R. R. Tykwinski, Chem. Commun. 2006, 3625-3627.
- [89] N. N. P. Moonen, W. C. Pomerantz, R. Gist, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, T. Kawai,
 A. Kishioka, M. Gross, M. Irie, F. Diederich, *Chem. Eur. J.* 2005, *11*, 3325-3341.
- [90] T. Michinobu, J. C. May, J. H. Lim, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, P. Seiler, M. Gross, I. Biaggio, F. Diederich, *Chem. Commun.* 2005, 737-739.
- [91] S. Lee, K. R. J. Thomas, S. Thayumanavan, C. J. Bardeen, J. Phys. Chem. A 2005, 109, 9767-9774.
- [92] R. Faust, S. Ott, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2002, 1946-1953.
- [93] N. K. Pahadi, D. H. Camacho, I. Nakamura, Y. Yamamoto, J. Org. Chem. 2006, 71, 1152-1155.
- [94] S. Yamaguchi, K. Rimura, K. Tamao, Chem. Lett. 1998, 89-90.
- [95] A. J. Boydston, Y. Yin, B. L. Pagenkopf, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3724-3725.
- [96] C. Xu, H. Yamada, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, K. Tamao, *Macromolecules* 2004, 37, 8978-8983.
- [97] T. Matsuo, K. Uccida, A. Sekiguchi, Chem. Commun. 1999, 1799-1800.
- [98] L. Ding, W.-Y. Wong, H. Xiang, S.-Y. Poon, F. E. Karasz, Synth. Met. 2006, 156, 110-116.
- [99] C. D. Entwistle, T. B. Marder, Angew. Chem. 2002, 114, 3051-3056; Angew. Chem.
 Int. Ed. Engl. 2002, 41, 2927-2931.
- [100] C. D. Entwistle, T. B. Marder, Chem. Mater. 2004, 16, 4574-4585.
- [101] W. Kaim, A. Schulz, Angew. Chem. 1984, 96, 611-612; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984, 23, 615-616.
- [102] S. Yamaguchi, S. Akiyama, K. Tamao, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 6335-6336.
- [103] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, K. Tamao, Org. Lett. 2000, 2, 4129-4132.

- [104] S. Yamaguchi, T. Shirasaka, S. Akiyama, K. Tamao, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 8816-8817.
- [105] Y. Kubo, M. Yamamoto, M. Ikeda, M. Takeuchi, S. Shinkai, S. Yamaguchi, K. Tamao, Angew. Chem. 2003, 115, 2082-2086; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2003, 42, 2036-2040.
- [106] X. Y. Liu, D. R. Bai, S. Wang, Angew. Chem. 2006, 118, 5601-5604; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2006, 45, 5475-5478.
- [107] Z.-Q. Liu, Q. Fang, D. Wang, D.-X. Cao, G. Xue, W.-T. Yu, H. Lei, *Chem. Eur. J.* 2003, 9, 5074-5084.
- [108] Z. Yuan, C. D. Entwistle, J. C. Collings, D. Albesa-Jové, A. S. Batsanov, J. A. K. Howard, N. J. Taylor, H. M. Kaiser, D. E. Kaufmann, S.-Y. Poon, W.-Y. Wong, C. Jardin, S. Fathallah, A. Boucekkine, J.-F. Halet, T. B. Marder, *Chem. Eur. J.* 2006, *12*, 2758-2771.
- [109] W.-L. Jia, D.-R. Bai. T. McCormick, Q.-D. Liu. M. Motala, R.-Y. Wang, C. Steward,
 Y. Tao, S. Wang, *Chem. Eur. J.* 2004, *10*, 994-1006.
- [110] R. Stahl, C. Lambert, C. Kaiser, R. Wortmann, R. Jakober, *Chem. Eur. J.* 2006, 12, 2358-2370.
- [111] C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, J. Org. Chem. 2007, 72, 313-322.
- [112] F. Ito, T. Nagai, Y. Ono, K. Yamaguchi, H. Furuta, T. Nagamura, *Chem. Phys. Lett.* 2007, 435, 283-288.
- [113] Y.-H. Yu, Z. Shen, H.-Y. Xu, Y.-W. Wang, T. Okujima, N. Ono, Y.-Z. Li, X.-Z. You, J. Mol. Struct. 2007, 827, 130-136.
- [114] W. Zhao, E. M. Carreira, Chem. Eur. J. 2006, 12, 7254-7263.
- [115] R. Ziessel, L. Bonardi, G. Ulrich, Dalton Trans. 2006, 2913-2918.
- [116] C. Goze, G. Ulrich, L. J. Mallon, B. D. Allen, A. Harriman, R. Ziessel, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 10231-10239.
- [117] C. Goze, G. Ulrich, R. Ziessel, Org. Lett. 2006, 8, 4445-4448.
- [118] S. Yamaguchi, K. Tamao, Chem. Lett. 2005, 34, 2-7.
- [119] K. S. Thanthiriwatte, S. R. Gwaltney, J. Phys. Chem. 2006, 110, 2434-2439.
- S. Kappaun, S. Rentenberger, A. Pogantsch, E. Zojer, K. Mereiter, G. Trimmel, R. Saf,
 K. C. Möller, F. Stelzer, C. Slugovc, *Chem. Mat.* 2006, *18*, 3539-3547.

- [121] a) J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe III, Org. Lett. 2007, 9, 679-681.
 - b) X. Fang, H. Yang, J. W. Kampf, M. M. Banaszak Holl, A. J. Ashe III, Organometallics 2006, 25, 513-518.
 - c) P. Paetzold, C. Stanescu, J. R. Stubenrauch, M. Bienmüller, U. Englert, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 2632-2640.
 - d) J. Pan, J. W. Kampf, A. J. Ashe III, *Organometallics* **2004**, *23*, 5626-5629.
 - e) A. J. Ashe III, X. Fang, X. Fang, J. W. Kampf, *Organometallics* 2001, 20, 5413-5418.
 - f) A. J. Ashe III, X. Fang, Org. Lett. 2000, 2, 2089-2091.
 - g) P. Zanirato, J. Organomet. Chem. 1985, 293, 285-293.
- [122] J. Yoshino, N. Kano, T. Kawashima, Chem. Commun. 2007, 559-561.
- [123] B. Witulski, C. Alayrac, Science of Synthesis, Compounds with Four and Three Carbon-Heteroatom Bonds (Hrsg.: A. de Meijere), Georg Thieme, Stuttgart, 2005, pp.1031.
- [124] C. A. Zificsak, J. A. Mulder, R. P. Hsung, C. Ramkeshkumar, L.-L. Wei, *Tetrahedron* 2001, 57, 7575-7606.
- [125] J. A. Mulder, K. C. M. Kurtz, R. P. Hsung, Synlett 2003, 1379-1390.
- [126] J. Collard-Motte, Z. Janousek, Top. Curr. Chem. 1986, 130, 89-131.
- [127] J. Ficini, Tetrahedron 1976, 12, 1449-1486.
- [128] A. R. Katritzky, R. Jiang, S. K. Singh, *Heterocycles* 2004, 63, 1455-1475.
- [129] B. Witulski, C. Alayrac, Science of Synthesis, Compounds with Four and Three Carbon-Heteroatom Bonds (Hrsg.: A. de Meijere), Georg Thieme, Stuttgart, 2005, pp. 1007.
- [130] B. Witulski, T. Stengel, Angew. Chem. 1998, 110, 495-498; Angew. Chem. Int. Ed.
 Engl. 1998, 37, 489-492.
- [131] P. J. Stang, V. V. Zhdankin, Chem. Rev. 1996, 96, 1123-1178.
- [132] P. J. Stang, Modern Acetylene Chemistry (Hrsg.: P. J. Stang, F. Diederich), VCH, Weinheim, 1995, pp. 67.
- [133] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, *Tetrahedron* 1998, 54, 10927-10966.
- [134] P. Murch, B. L. Williamson, P. J. Stang, Synthesis 1994, 1255-1256.
- [135] V. V. Zhdankin, P. J. Stang, Chem. Rev. 2002, 102, 2523-2584.
- [136] B. Witulski, M. Gößmann, Chem. Commun. 1999, 1879-1880.
- [137] B. Witulski, M. Gößmann, Synlett 2000, 1793-1797.

- [138] B. Witulski, C. Alayrac, Angew. Chem. 2002, 114, 3415-3418; Angew. Chem. Int. Ed.
 Engl. 2002, 41, 3281-3284.
- [139] J. R. Dunetz, R. L. Danheiser, Org. Lett. 2003, 5, 4011-4014.
- [140] J. R. Dunetz, R. L. Danheiser, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 5776-5777.
- [141] M. O. Frederick, J. A. Mulder, M. R. Tracey, R. P. Hsung, J. Huang, K. C. M. Kurtz,
 L. Shen, C. J. Douglas, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 2368-2369.
- [142] S. Hirano, R. Tanaka, H. Urabe, F. Sato, Org. Lett. 2004, 6, 727-729.
- [143] Y. Zhang, R. P. Hsung, M. R. Tracey, K. C. M. Kurtz, E. L. Vera, Org. Lett, 2004, 6, 1151-1154.
- [144] X. Zhang, Y. Zhang, J. Huang, R. P. Hsung, K. C. M. Kurtz, J. Oppenheimer, M. E. Petersen, I. K. Sagamanova, L. Shen, M. R. Tracey, J. Org. Chem. 2006, 71, 4170-4177.
- [145] E. J. Corey, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* 1972, 13, 3769-3772.
- [146] D. Brückner, Synlett 2000, 1402-1404.
- [147] D. Brückner, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 3809-3814.
- [148] D. Rodríguez, L. Castedo, C. Saá, Synlett 2004, 377-379.
- [149] S. Couty, M. Barbazanges, C. Meyer, J. Cossy, Synlett 2005, 905-910.
- [150] M. R. Tracey, Y. Zhang, M. O. Frederick, J. A. Mulder, R. P. Hsung, *Org. Lett.* 2004, 6, 2209-2212.
- [151] D. Rodríguez, L. Castedo, C. Saá, Synlett 2004, 783-786.
- [152] L. Shen, R. P. Hsung, Tetrahedron Lett. 2003, 44, 9353-9358.
- [153] J. D. Rainier, J. E. Imbriglio, Org. Lett. 1999, 1, 2037-2039.
- [154] J. D. Rainier, J. E. Imbriglio, J. Org. Chem. 2000, 65, 7272-7276.
- [155] B. Witulski, J. Lumtscher, U. Bergsträßer, Synlett 2003, 708-710.
- [156] S. Minière, J.-C. Cintrat, J. Org. Chem. 2001, 66, 7385-7388.
- [157] S. Minière, J.-C. Cintrat, Synthesis 2001, 705-707.
- [158] L. Timbart, J.-C. Cintrat, Chem. Eur. J. 2002, 8, 1637-1640.
- [159] S. Naud, J.-C. Cintrat, Synthesis 2003, 1391-1397.
- [160] D. Buissonneaud, J.-C. Cintrat, *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 3139-3143.
- [161] B. Witulski, N. Buschmann, U. Bergsträßer, Tetrahedron 2000, 56, 8473-8480.
- [162] R. W. Hoffmann, D. Brückner, New J. Chem. 2001, 25, 369-373.
- [163] H. Chechik-Lankin, S. Livshin, I. Marek, Synlett 2005, 2098-2100.
- [164] J. A. Mulder, K. C. M. Kurtz, R. P. Hsung, H. Coverdale, M. O. Frederick, L. Shen, C.
 A. Zificsak, *Org. Lett.* 2003, *5*, 1547-1550.

- [165] Y. Zhang, Tetrahedron Lett. 2005, 46, 6483-6486.
- [166] R. P. Hsung, C. A. Zificsak, L.-L. Wei, C. J. Douglas, H. Xiong, J. A. Mulder, Org. Lett. 1999, 1, 1237-1240.
- [167] A. L. Kohnen, X. Y. Mak, T. Y. Lam, J. R. Dunetz, Tetrahedron 2006, 62, 3815-3822.
- [168] N. Riddell, K. Villeneuve, W. Tam, Org. Lett. 2005, 7, 3681-3684.
- [169] K. Villeneuve, N. Riddell, W. Tam, *Tetrahedron* 2006, 62, 3823-3836.
- [170] M. Ijsselstijn, J.-C. Cintrat, Tetrahedron 2006, 62, 3837-3842.
- [171] M. F. Martínez-Esperón, D. Rodríguez, L. Castedo, C. Saá, Org. Lett. 2005, 7, 2213-2216.
- [172] B. Witulski, T. Stengel, Angew. Chem. 1999, 111, 2521-2524; Angew. Chem. Int. Ed.
 Engl. 1999, 38, 2426-2430.
- [173] B. Witulski, T. Stengel, Chem. Commun. 2000, 1965-1966.
- [174] B. Witulski, C. Alayrac, L. Tevzadze-Saeftel, Angew. Chem. 2003, 115, 4392-4396;
 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2003, 42, 4257-4260.
- [175] S. Couty, B. Liégault, C. Meyer, J. Cossy, Org. Lett. 2004, 6, 2511-2514.
- [176] S. Couty, B. Líegault, C. Meyer, J. Cossy, Tetrahedron 2006, 62, 3882-3895.
- [177] S. Couty, C. Meyer, J. Cossy, Tetrahedron Lett. 2006, 47, 767-769.
- [178] J. Huang, H. Xiong, R. P. Hsung, C. Rameshkumar, J. A. Mulder, T. P. Grebe, Org. Lett. 2002, 4, 2417-2420.
- [179] M. Rosillo, G. Domínguez, L. Casarrubios, U. Amador, J. Pérez-Castells, J. Org. Chem. 2004, 69, 2084-2093.
- [180] M. Mori, H. Wakamatsu, N. Saito, Y. Sato, R. Narita, Y. Sato, R. Fujita, *Tetrahedron* 2006, 62, 3872-3881.
- [181] K. C. M. Kurtz, R. P. Hsung, Y, Zhang, Org. Lett. 2006, 8, 231-234.
- [182] F. Marion, C. Courillon, M. Malacria, Org. Lett. 2003, 5, 5095-5097.
- [183] M. O. Frederick, R. P. Hsung, R. H. Lambeth, J. A. Mulder, M. R. Tracey, *Org. Lett.* 2003, 5, 2663-2666.
- [184] M. Klein, B. König, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1087-1092.
- [185] F. Marion, J. Coulomb, C. Courillon, L. Fensterbank, M. Malacria, Org. Lett. 2004, 6, 1509-1511
- [186] Y. Zhang, R. P. Hsung, X. Zhang, J. Huang, B. W. Slafer, A. Davis, Org. Lett. 2005, 7, 1047-1050.
- [187] P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, Angew. Chem. 2000, 112, 2740-2767;
 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2000, 39, 2632-2657.

- [188] K. Sonogashira, *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon Press, Oxford, **1991**, Bd. 3, pp. 551.
- [189] U. Niedballa, Alkine, Di- und Polyine, Allene, Kumulene (Houben-Weyl, Hrsg.: E. Müller), 1977, Bd. V/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, pp. 925.
- [190] P. Cadiot, W. Chodkiewicz, *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**, pp. 597.
- [191] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 212.
- [192] A. de Meijere, F. Diederich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2004, pp. 346.
- [193] Ausgewählte Beispiele zu charakterisierten Kupfer(III)-Komplexen:
 - a) J. P. Fox, B. Ramdhanie, A. A. Zareba, R. S. Czernuszewicz, D. P. Goldberg, *Inorg. Chem.* 2004, 43, 6600-6608.
 - b) I. O. Fritsky, H. Kozłowski, O. M. Kanderal, M. Haukka, J. Świątek-Kozłowska,
 E. Gumienna-Kontecka, F. Meyer, *Chem. Commun.* 2006, 4125-4127.
- [194] D. Venkataraman, N. Chevre-Trinidad, D. Van Allen, Abstract of Papers, 228th ACS National Meeting, Philadelphia, 2004, INOR-047.
- [195] C. Cai, A. Vasella, Helv. Chim. Acta 1995, 78, 2053-2064.
- [196] T. Kitamura, T. Tanaka, H. Taniguchi, P. J. Stang, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1991, 2892-2893.
- [197] Y. Nishihara, K. Ikegashira, A. Mori, T. Hiyama, *Tetrahedron Lett.* 1998, 39, 4075-4078.
- [198] B. Witulski, C. Alayrac, Science of Synthesis, Compounds with Four and Three Carbon-Heteroatom Bonds (Hrsg.: A. de Meijere), Georg Thieme, Stuttgart, 2005, pp. 905.
- [199] V. Jäger, *Alkine, Di- und Polyine, Allene, Kumulene* (Houben-Weyl, Hrsg.: E. Müller),
 1977, Bd. V/2a, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, pp. 601.
- [200] S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe, *Chemistry of Acetylenes* (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**, pp. 651.
- [201] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 143.
- [202] F. Straus, L. Kollex, W. Heyn, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1930, 63B, 1868-1885.
- [203] H. Hofmeister, K. Annen, H. Laurent, R. Wiechert, Angew. Chem. 1984, 96, 720-722; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1984, 23, 727-729.

- [204] T. Nishikawa, S. Shibuya, S. Hosokawa, M. Isobe, *Synlett* 1994, 485-486.
- [205] L. Brandsma, H. D. Verkruijsse, Synthesis 1990, 984-985.
- [206] P. A. McCusker, R. R. Vogt, J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1307-1310.
- [207] L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, 2nd Edition, Elsevier, Amsterdam, 1988, pp. 150.
- [208] J. Leroy, Synth. Commun. 1992, 22, 567-572.
- [209] P.-Y. Kwok, F. W. Muellner, C.-K. Chen, J. Fied, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3684-3692.
- [210] R. W. Saalfrank, A. Welch, M. Haubner, U. Bauer, *Liebigs Ann.* 1996, 171-181.
- [211] B. Witulski, *Habilitationsarbeit*, Universität Kaiserslautern, 2001.
- [212] W. Liptay, Excited States, Vol. 1. Dipole Moments and Polarizabilities of Molecules in Excited Electronic States (Hrsg.: E. C. Lim), Academic Press, New York, 1974, pp. 129.
- [213] W. Liptay, D. Wehning, J. Becker, T. Rehm, Z. Naturforsch. 1982, 37a, 1369-1408.
- [214] W. Baumann, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1976, 80, 231-240.
- [215] R. Wortmann, P. Krämer, C. Glania, S. Lebus, N. Detzer, Chem. Phys. 1993, 173, 99-108.
- [216] F. Steybe, F. Effenberger, S. Beckmann, P. Krämer, C. Glania, R. Wortmann, *Chem. Phys.* 1997, 219, 317-331.
- [217] J. J. Wolff, D. Längle, D. Hillenbrand, R. Wortmann, R. Matschiner, C. Glania, P. Krämer, Adv. Mater. 1997, 9, 138-143.
- [218] W. Liptay, Angew. Chem. 1969, 81, 195-232; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1969, 8, 177-188.
- [219] P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, 3th Edition*, Oxford University Press, Oxford, **1997**, pp. 320.
- [220] W. Liptay, J. Czekalla, Z. Naturforsch. 1960, 15a, 1072-1079.
- [221] W. Liptay, J. Czekalla, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 1961, 65, 721-727.
- [222] W. Liptay, Z. Naturforsch. 1965, 20a, 272-289.
- [223] W. Liptay, H. Weisenberger, F. Tiemann, W. Eberlein, G. Konopka, Z. Naturforsch. 1968, 23a, 377-393.
- [224] R. Wortmann, K. Elich, S. Lebus, W. Liptay, P. Borowicz, A. Grabowska, J. Phys. Chem. 1992, 96, 9724-9730.
- [225] N. A. Nemkovich, W. Baumann, H. Reis, N. Detzer, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1995, 89, 127-133.

- [226] N. A. Nemkovich, H. Reis, W. Baumann, J. Luminescence 1997, 71, 255-263.
- [227] N. A. Nemkovich, W. Baumann, V. G. Pivovarenko, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2002, 153, 19-24.
- [228] N. A. Nemkovich, V. G. Pivovarenko, W. Baumann, A. N. Rubinov, A. N. Sobchuk, J. Fluorescence 2005, 15, 29-36.
- [229] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 1486-1493.
- [230] A. E. Stiegman, V. M. Miskowski, J. W. Perry, D. R. Coulter, J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 5884-5886.
- [231] H. Meier, Angew. Chem. 2005, 117, 2536-2561; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2005, 44, 2482-2506.
- [232] S. Kim, K.-H. Song, S. O. Kang, J. Ko, Chem. Commun. 2004, 68-69.
- [233] C. Reichardt, Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, 3th Edition, 2004, pp. 352.
- [234] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, Analyst 1983, 108, 1067-1071.
- [235] W. H. Melhuish, J. Phys. Chem. 1961, 65, 229-235.
- [236] W. Baumann, *Physical Methods of Chemistry, Vol. 3B* (Hrsg.: B. W. Rossiter, J. F. Hamilton), Wiley, New York, **1989**, pp. 45.
- [237] W. Rettig, W. Baumann, *Progress in Photochemistry and Photophysics, VI* (Hrsg.: J. F. Ralek), CRC Press, Inc., Boca Raton, 1992, pp. 79.
- [238] G. R. Humphrey, J. T. Kuethe, Chem. Rev. 2006, 106, 2875-2911.
- [239] R. J. Sundberg, The Chemistry of Indoles, Academic Press, New York, 1970.
- [240] R. J. Sundberg, Comprehensive Heterocyclic Chemistry, Vol. 4 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees), Pergamon, Oxford, 1984, pp. 313.
- [241] R. J. Sundberg, Best Synthetic Methods, Indoles, Academic Press, New York, 1996, pp. 7.
- [242] J. A. Joule, Science of Synthesis, Vol. 10 (Hrsg.: E. J. Thomas), Thieme, Stuttgart, 2000, pp. 261.
- [243] R. K. Brown, Indoles (Hrsg.: W. J. Houlihan), Wiley-Interscience, New York, 1996.
- [244] R. J. Sundberg, Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 2 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Ress, E. F. V. Scriven, C. W. Bird), Pergamon Press, Oxford, 1996, pp. 119.
- [245] G. W. Gribble, Comprehensive Heterocyclic Chemistry II, Vol. 2 (Hrsg.: A. R. Katritzky, C. W. Rees, E. F. V. Scriven, C. W. Bird), Pergamon Press, Oxford, 1996, pp. 207.

- [246] R. J. Sundberg, *Indoles*, Academic Press, London, 1996.
- [247] B. Robinson, *The Fischer Indole Synthesis*, Wiley-Interscience, New York, 1982.
- [248] R. R. Philips, Org. React. 1959, 10, 143-178.
- [249] S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6621-6622.
- [250] S. Wagaw, B. H. Yang, S. L. Buchwald, J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 10251-10263.
- [251] Y.-K. Lim, C.-G. Cho, Tetrahedron Lett. 2004, 45, 1857-1859.
- [252] J. B. Chae, S. L. Buchwald, J. Org. Chem. 2004, 69, 3336-3339.
- [253] G. Verspui, G. Elbertse, F. A. Sheldon, M. A. P. J. Hacking, R. A. Sheldon, *Chem. Commun.* 2000, 1363-1364.
- [254] P. Köhling, A. M. Schmidt, P. Eilbracht, Org. Lett. 2003, 5, 3213-3216.
- [255] R. C. Larock, E. K. Yum, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 6689-6690.
- [256] R. C. Larock, E. K. Yum, M. D. Refvik, J. Org. Chem. 1998, 63, 7652-7662.
- [257] A. L. Rodriguez, C. Koradin, W. Dohle, P. Knochel, Angew. Chem. 2000, 112, 2607-2609; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2000, 39, 2488-2490.
- [258] Y. Kondo, S. Kojima, T. Sakamoto, *Heterocycles* 1996, 43, 2741-2746.
- [259] K. Shin, K. Ogasawara, Synlett 1995, 859-860.
- [260] J. Ezquerra, C. Pedregal, C. Lamas, J. Barluenga, M. Pérez, M. A. Garcia-Martin, J. M. González, J. Org. Chem. 1996, 61, 5804-5812.
- [261] F. Alonso, I. P. Beletskaya, M. Yus, Chem. Rev. 2004, 104, 3079-3160.
- [262] R. C. Larock, G. Zeni, Chem. Rev. 2004, 104, 2285-2310.
- [263] G. Battistuzzi, S. Cacchi, G. Fabrizi, Eur. J. Org. Chem. 2002, 2671-2681.
- [264] A. Arcadi, S. Cacchi, G. Fabrizi, F. Marinelli, L. M. Parisi, J. Org. Chem. 2005, 70, 6213-6217.
- [265] L.-P. Sun, X.-H. Huang, W.-M. Dai, Tetrahedron 2004, 60, 10983-10992.
- [266] L. Ackermann, Org. Lett. 2005, 7, 439-442.
- [267] J. Barluenga, M. Trincado, E. Rubio, J. González, Angew. Chem. 2003, 115, 2508-2511; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2003, 42, 2406-2409.
- [268] D. W. Knight, M. Amjad, *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 539-541.
- [269] D. Yue, R. C. Larock, Org. Lett. 2004, 6, 1037-1040.
- [270] B. C. G. Söderberg, Curr. Org. Chem. 2000, 4, 727-764.
- [271] P. G. Tsoungas, A. I. Diplas, Curr. Org. Chem. 2004, 8, 1579-1606.
- [272] R. D. Clark, D. H. Repke, *Heterocycles* 1984, 22, 195-221.
- [273] A. D. Batcho, W. Leimgruber, Org. Synth. 1984, 63, 214-225.

- [274] M. Ohkubo, T. Nishimura, H. Jona, T. Honma, H. Morishima, *Tetrahedron* 1996, 52, 8099-8112.
- [275] H. Maehr, J. M. Smallheer, J. Org. Chem. 1981, 46, 1752-1755.
- [276] A. Reissert, H. Heller, Chem. Ber. 1904, 37, 4364-4379.
- [277] L. Novellino, M. d'Ischia, G. Prota, Synthesis 1999, 793-796.
- [278] G. N. Walker, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 3844-3850.
- [279] H. R. Snyder, E. P. Merica, C. G. Force, E. G. White, J. Am. Chem. Soc. 1958, 80, 4622-4625.
- [280] G. N. Walker, J. Med. Chem. 1965, 8, 583-588.
- [281] A. Walkington, M. Gray, F. Hossner, J. Kitteringham. M. Voyle, Synth. Commun. 2003, 33, 2229-2233.
- [282] J. I. G. Cadogan, M. Cameron-Wood, Proc. Chem. Soc. 1962, 361.
- [283] J. I. G. Cadogan, R. K. Mackie, M. J. Todd, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1966, 491.
- [284] R. J. Sundberg, J. Org. Chem. 1965, 30, 3604-3610.
- [285] R. J. Sundberg, T. Tamazaki, J. Org. Chem. 1967, 32, 290-294.
- [286] P. B. Alper, K. T. Nguyen, J. Org. Chem. 2003, 68, 2051-2053.
- [287] C. D. Nenitzescu, Bull. Soc. Chem. Rumania 1929, 11, 37-43.
- [288] Y. Kita, H. Tohma, M. Inagaki, K. Hatanaka, *Heterocycles* 1992, 33, 503-506.
- [289] Y. Dong, C. A. Busacca, J. Org. Chem. 1997, 62, 6464-6465.
- [290] J. T. Link, Org. React. 2002, 60, 157-534.
- [291] K. Nakao, Y. Murata, H. Koike, C. Uchida, K. Kawamura, S. Mihara, S. Hayashi, R.
 W. Stevens, *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 7269-7271.
- [292] W. J. Houlihan, V. A. Parrino, Y. Uike, J. Org. Chem. 1981, 46, 4511-4515.
- [293] R. Peters, P. Waldmeier, A. Joncour, Org. Process Res. Dev. 2005, 9, 508-512.
- [294] H. Plieninger, A. Voekl, Chem. Ber. 1976, 109, 2121-2125.
- [295] M. S. Tichenor, D. B. Kastrinsky, D. L. Boger, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 8396-8398.
- [296] D. B. England, M. A. Kerr, J. Org. Chem. 2005, 70, 6519-6522.
- [297] B. Witulski, C. Alayrac, Universität Mainz, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [298] G. W. Gribble, S. C. Conway, Synth. Commun. 1992, 22, 2129-2141.
- [299] N. Kanekiyo, T. Kuwada, T. Choshi, J. Nobuhiro, S. Hibino, J. Org. Chem. 2001, 66, 8793-8798.

- [300] B. Witulski, J. R. Azcon, C. Alayrac, A. Arnautu, V. Collot, S. Rault, Synthesis 2005, 771-780.
- [301] S.-M. Yang, R. Malaviya, L. J. Wilson, R. Argentieri, X. Cheng, C. Yang, B. Wang, D. Cavender, W. V. Murray, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2007, *17*, 326-331.
- [302] C. Zhang, C. Albermann, X. Fu, N. R. Peters, J. D. Chisholm, G. Zhang, E. J. Gilbert,
 P. G. Wang, D. L. Van Vranken, J. S. Thorson, *ChemBioChem* 2006, 7, 795-804.
- [303] A. R. Howard-Jones, C. T. Walsh, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 12289-12298.
- [304] C. Marchand, S. Antony, K. W. Kohn, M. Cushman, A. Ioanoviciu, B. L. Staker, A. B. Burgin, L. Stewart, Y. Pommier, *Mol. Cancer Ther.* 2006, *5*, 287-295.
- [305] S. Roy, A. Eastman, G. W. Gribble, Org. Biomol. Chem. 2006, 4, 3228-3234.
- [306] S. Roy, A. Eastman, G. W. Gribble, *Tetrahedron* 2006, 62, 7838-7845.
- [307] A. P. Salas, L. Zhu, C. Sánchez, A. F. Braña, J. Rohr, C. Méndez, J. A. Salas, *Mol. Microbiol.* 2005, 58, 17-27.
- [308] C. Sánchez, A. F. Braña, C. Méndez, J. A. Salas, ChemBioChem 2006, 7, 1231-1240.
- [309] C. Sánchez, C. Méndez, J. A. Salas, J. Ind. Microbiol. Biotechnol. 2006, 33, 560-568.
- [310] Y. Yamada, T. Tamura, N. Yamamoto, T. Shimoyama, Y. Ueda, H. Murakami, H. Kusaba, Y. Kamiya, H. Saka, Y. Tanigawara, J. P. McGovren, Y. Natsumeda, *Cancer Chemother. Pharmacol.* 2006, 58, 173-182.
- [311] G. Zhang, J. Shen, H. Cheng, L. Zhu, L. Fang, S. Luo, M. T. Muller, G. E. Lee, L. Wei, Y. Du, D. Sun, P. G. Wang, J. Med. Chem. 2005, 48, 2600-2611.
- [312] M. Prudhomme, Curr. Med. Chem.-Anti Cancer Agents 2004, 4, 509-521.
- [313] B. Witulski, T. Schweikert, Synthesis 2005, 1959-1966.
- [314] T. Schweikert, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern, 2002.
- [315] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 1988.
- [316] J. Wettergren, A. B. E. Minidis, *Tetrahedron Lett.* 2003, 44, 7611-7612.
- [317] D. L. Musso, M. J. Clarke, J. L. Kelley, E. Boswell, G. Chen, Org. Biomol. Chem. 2003, 1, 498-506.
- [318] H. Saltzman, J. G. Sharefkin, Org. Synth. 1963, 43, 60-61.
- [319] F. Maya, J. M. Tour, Tetrahedron 2004, 60, 81-92.
- [320] D. Choi, S. Huang, M. Huang, T. S. Barnard, R. D. Adams, J. M. Seminario, J. M. Tour, J. Org. Chem. 1998, 63, 2646-2655.
- [321] M. Bosco, R. Dalpozzo, G. Bartoli, G. Palmieri, M. Petrini, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1991, 657-663.

- [322] O. T. Schmidt, T. Auer, H. Schmadel, Chem. Ber. 1960, 556-557.
- [323] P. Allevi, M. Anastasia, P. Ciuffreda, A. Fiecchi, A. Scala, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1987, 101-102.
- [324] J. Bergman, E. Koch, B. Peleman, J. Chem. Soc., Perkin Trans. I 2000, 2609-2614.
- [325] K. S. Lam, D. R. Schroeder, J. M. Veitch, K. L. Colson, J. A. Matson, W. C. Rose, T. W. Doyle, S. Forenza, J. Antibiotics 2001, 54, 1-9.

7. Anhang

7.1 Verwendete Abkürzungen

А	Akzeptor
AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
α	molekulare Polarisierbarkeit erster Ordnung
APT	Attached Proton Test
Äquiv.	Äquivalente
Ar	Aryl
ATR	abgeschwächte Totalreflexion
Abb.	Abbildung
β	molekulare Polarisierbarkeit zweiter Ordnung
Bn	Benzyl
Boc	tert-Butoxycarbonyl
Bu	Butyl
Bz	Benzoyl
С	Konzentration
Cbz	Carbobenzyloxy
D, E, F, G, H, I	elektrooptische Koeffizienten
DC	Dünnschichtchromatographie
D	Donor
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DMF	<i>N</i> , <i>N</i> -Dimethylformamid
Ε	Energie oder Extinktion
EI	Electron Impact
EM	Exakte Masse
EOAM	elektrooptische Absorptionsmessung
ε	Extinktionskoeffizient
ES	Elektrospray
esu	electrostatic unit
Et	Ethyl
EZG	elektronenziehende Gruppe

fe	Hohlraumfeldfaktor
Fe	elektrische Feldstärke
FD	Felddesorption
FT	Fourier Transformation
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMDS	Hexamethyldisilazan
HRMS	High Resolution Mass Spectometry
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlated
Ι	Intensität
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante
L	elektrooptische Messgröße
λ	Wellenlänge
т	Einheitsvektor
Me	Methyl
Mes	Mesityl
MS	Massenspektrometrie
NBS	N-Bromsuccinimid
NIS	N-Iodsuccinimid
NMR	Kernresonanzspektroskopie
μ	elektrisches Dipolmoment
$\mu_{ m ag}$	Übergangsmoment
n	Anzahl
NLO	nichtlineare Optik
ν	Frequenz
$\widetilde{\mathcal{V}}$	Wellenzahl
OLED	organische Leuchtdiode
ω	Kreisfrequenz
Ph	Phenyl
ϕ	Fluoreszenzquantenausbeute
Ψ	Wellenfunktion
q	Ladung
<i>r</i> , <i>s</i> , <i>t</i> , <i>u</i>	elektrooptische Parameter
$R_{ m f}$	Retentionsfaktor

SG	Schutzgruppe
Т	thermodynamische Temperatur
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	tert-Butyldimethylsilyl
TBDPS	tert-Butyldiphenylsilyl
TEE	Tetraethinylethylen
Tf	Trifluormethansulfonyl
θ, χ, γ , θ	Winkelfunktionen
THF	Tetrahydrofuran
THP	Tetrahydropyran
TIPS	Triisopropylsilyl
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl (Tosyl)
UV/Vis	Ultraviolett/Visuell

7.2 Verwendete Konstanten

Symbol	Naturkonstante	Wert ^a
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$2.99792458 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$
h	Planck'sches Wirkungsquantum	6.6260755·10 ⁻³⁴ Js
ħ	$h/2\pi$	1.05457266·10 ⁻³⁴ Js
k	Boltzmannkonstante	1.380658·10 ⁻²³ JK ⁻¹
$N_{\rm A}$	Avogadrokonstante	$6.02214 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
\mathcal{E}_0	Permittivität des Vakuums	$8.854187816 \cdot 10^{-12} \text{ J}^{-1}\text{C}^{2}\text{m}^{-1}$

^a aus P. W. Atkins, R. S. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics, 3th Edition*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.

7.3 Ausgewählte NMR-Spektren



Abb. 7-1: ¹³C NMR-Spektrum von **154b** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-2: ¹H NMR-Spektrum von **154i** (300 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-3: ¹³C NMR-Spektrum von **154i** (100 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-4: ¹H NMR-Spektrum von **155b** (300 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-5: ¹³C NMR-Spektrum von **154h** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-6: ¹³C NMR-Spektrum von **156a** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-7: ¹³C NMR-Spektrum von **157a** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-8: ¹³C NMR-Spektrum von **158a** (100 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-9: ¹³C NMR-Spektrum von **159a** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-10: ¹³C NMR-Spektrum von **156g** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-11: ¹H NMR-Spektrum von **157a** (300 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-12: ¹³C NMR-Spektrum von **157a** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-13: ¹³C NMR-Spektrum von **156d** (CDCl₃, 75 MHz).



Abb. 7-14: ¹H NMR-Spektrum von **157c** (400 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-15: ¹³C NMR-Spektrum von **157c** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-16: ¹H NMR-Spektrum von **185a** (300 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-17: ¹³C NMR-Spektrum von **185a** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-18: ¹H NMR-Spektrum von **185b** (300 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-19: ¹³C NMR-Spektrum von **185b** (75 MHz, CDCl₃).



Abb. 7-20: 2D-HSQC-NMR-Spektrum von **156a** (CDCl₃, 400 MHz (¹H)-75 MHz (¹³C)).



Abb. 7-21: 2D-HMBC-NMR-Spektrum von **156a** (CDCl₃, 400 MHz (¹H)-75 MHz (¹³C)).



Abb. 7-22: 2D-HSQC-NMR-Spektrum von **156c** (CDCl₃, 400 MHz (¹H)-75 MHz (¹³C)).


Abb. 7-23: 2D-HMBC-NMR-Spektrum von **156c** (CDCl₃, 400 MHz (¹H)-75 MHz (¹³C)).



Abb. 7-24: 2D-HSQC-NMR-Spektrum von **160a** (CDCl₃, 400 MHz (¹H)-75 MHz (¹³C)).



Abb. 7-25: 2D-HMBC-NMR-Spektrum von **160a** (CDCl₃, 400 MHz (¹H)-75 MHz (¹³C)).



Abb. 7-26: 2D-HMBC-NMR-Spektrum von **159a** (CDCl₃, 400 MHz (¹H)-75 MHz (¹³C)).

7.4 Kristallstrukturdaten

7.4.1 Kristallstrukturanalyse 157c



Abb. 7-27: Kristallstrukturanalyse von **157c**.

Tabelle 7.1: Kristallstrukturdaten von 157c .			
Empirische Formel	$C_{42}H_{40}N_1O_2S_1B_1$		
Kristallsystem	monoklin		
Kristallabmessungen	$0.064 \ge 0.192 \ge 0.32 \text{ mm}^3$ farblose Platte		
Raumgruppe	$P2_1/c$		
Gitterkonstanten	a = 19.958(2) Å		
	b = 8.456(1) Å		
	c = 21.398(2) Å		
Volumen	3541.9(6) Å ³		
Z	4		
Formelgewicht	633.6		
Dichte (berechnet)	1.188 g/cm^3		
Absorptionskoeffizient	0.77 mm ⁻¹		
Diffraktometer	CAD4		
Strahlung	$Cu-K_{\alpha}$ Graphitmonochromator		
Temperatur	-80 °C		
gemessene Reflexe	7407		
unabhängige Reflexe	$6710 (R_{\sigma} = 0.0388)$		
Strukturverfeinerung	Lorentz- und Polarisationskorrektur		
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate		
	mit voller Matrix gegen F^2 mit 424		
	Parametern		
<i>R</i> 1	0.0647		
wR2	0.1991		
Fitgüte	S = 1.052		

Tabelle 7.2: B	indungslängen [Å] 157c.		
S(1)-O(2)	1.423(3)	C(15)-C(16)	1.390(4)
S(1)-O(1)	1.433(3)	C(16)-C(17)	1.515(5)
S(1)-N(1)	1.678(3)	C(20)-C(25)	1.410(5)
S(1)-C(36)	1.739(4)	C(20)-C(21)	1.418(4)
B(1)-C(20)	1.563(5)	C(21)-C(22)	1.389(5)
B(1)-C(8)	1.570(4)	C(21)-C(28)	1.510(5)
B(1)-C(11)	1.584(4)	C(22)-C(23)	1.375(6)
C(1)-C(2)	1.189(4)	C(23)-C(24)	1.380(5)
C(1)-N(1)	1.358(4)	C(23)-C(27)	1.513(5)
N(1)-C(29)	1.473(5)	C(24)-C(25)	1.388(5)
C(2)-C(3)	1.369(4)	C(25)-C(26)	1.507(4)
C(3)-C(4)	1.204(4)	C(29)-C(30)	1.504(5)
C(4)-C(5)	1.430(4)	C(30)-C(35)	1.380(7)

C(5)-C(6)	1.393(5)	C(30)	-C(31)	1.381(7)
C(5)-C(10)	1.394(4)	C(31)	-C(32)	1.379(7)
C(6)-C(7)	1.387(4)	C(32)	-C(33)	1.343(10)
C(7)-C(8)	1.394(4)	C(33)	-C(34)	1.351(11)
C(8)-C(9)	1.398(4)	C(34)	-C(35)	1.389(8)
C(9)-C(10)	1.386(4)	C(36)	-C(37)	1.372(5)
C(11)-C(16)	1.410(5)	C(36)	-C(41)	1.388(5)
C(11)-C(12)	1.420(4)	C(37)	-C(38)	1.383(6)
C(12)-C(13)	1.391(4)	C(38)	-C(39)	1.378(5)
C(12)-C(19)	1.510(5)	C(39)	-C(40)	1.378(6)
C(13)-C(14)	1.384(5)	C(39)	-C(42)	1.505(6)
C(14)-C(15)	1.382(5)	C(40)	-C(41)	1.374(6)
C(14)-C(18)	1.515(4)	C(15)	-C(16)	1.390(4)

Tabelle 7.3: Bindur	gswinkel [°]	157c.		
O(2)-S(1)-O(1)	120.66(16)		C(15)-C(16)-C(11)	120.4(3)
O(2)-S(1)-N(1)	106.70(15)		C(15)-C(16)-C(17)	116.7(3)
O(1)-S(1)-N(1)	104.45(17)		C(11)-C(16)-C(17)	122.8(3)
O(2)-S(1)-C(36)	108.69(19)		C(25)-C(20)-C(21)	117.4(3)
O(1)-S(1)-C(36)	110.05(17)		C(25)-C(20)-B(1)	120.7(3)
N(1)-S(1)-C(36)	105.10(15)		C(21)-C(20)-B(1)	121.9(3)
C(20)-B(1)-C(8)	117.6(3)		C(22)-C(21)-C(20)	119.9(3)
C(20)-B(1)-C(11)	123.7(3)		C(22)-C(21)-C(28)	119.4(3)
C(8)-B(1)-C(11)	118.7(3)		C(20)-C(21)-C(28)	120.7(3)
C(2)-C(1)-N(1)	177.2(4)		C(23)-C(22)-C(21)	122.4(3)
C(1)-N(1)-C(29)	119.0(3)		C(22)-C(23)-C(24)	117.8(4)
C(1)-N(1)-S(1)	116.9(3)		C(22)-C(23)-C(27)	121.5(4)
C(29)-N(1)-S(1)	123.7(2)		C(24)-C(23)-C(27)	120.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)	175.3(4)		C(23)-C(24)-C(25)	122.2(4)
C(4)-C(3)-C(2)	178.8(4)		C(24)-C(25)-C(20)	120.2(3)
C(3)-C(4)-C(5)	179.0(4)		C(24)-C(25)-C(26)	117.9(3)
C(6)-C(5)-C(10)	118.7(3)		C(20)-C(25)-C(26)	121.7(3)
C(6)-C(5)-C(4)	120.7(3)		N(1)-C(29)-C(30)	113.1(3)
C(10)-C(5)-C(4)	120.6(3)		C(35)-C(30)-C(31)	117.1(5)
C(7)-C(6)-C(5)	120.3(3)		C(35)-C(30)-C(29)	122.3(5)
C(6)-C(7)-C(8)	122.0(3)		C(31)-C(30)-C(29)	120.6(4)
C(7)-C(8)-C(9)	116.8(3)		C(32)-C(31)-C(30)	121.1(6)
C(7)-C(8)-B(1)	120.9(3)		C(33)-C(32)-C(31)	121.1(7)
C(9)-C(8)-B(1)	122.3(3)		C(32)-C(33)-C(34)	119.1(6)
C(10)-C(9)-C(8)	122.0(3)		C(33)-C(34)-C(35)	121.2(7)
C(9)-C(10)-C(5)	120.2(3)		C(30)-C(35)-C(34)	120.4(7)
C(16)-C(11)-C(12)	117.7(3)		C(37)-C(36)-C(41)	120.0(4)
C(16)-C(11)-B(1)	121.3(3)		C(37)-C(36)-S(1)	119.6(3)
C(12)-C(11)-B(1)	121.0(3)		C(41)-C(36)-S(1)	120.3(3)
C(13)-C(12)-C(11)	119.9(3)		C(36)-C(37)-C(38)	119.3(4)
C(13)-C(12)-C(19)	117.5(3)		C(39)-C(38)-C(37)	121.9(4)
C(11)-C(12)-C(19)	122.6(3)		C(40)-C(39)-C(38)	117.7(4)
C(14)-C(13)-C(12)	122.1(3)		C(40)-C(39)-C(42)	122.1(4)
C(15)-C(14)-C(13)	118.1(3)		C(38)-C(39)-C(42)	120.2(4)
C(15)-C(14)-C(18)	121.1(3)		C(41)-C(40)-C(39)	121.7(4)
C(13)-C(14)-C(18)	120.8(3)		C(40)-C(41)-C(36)	119.4(4)

Tabelle 7.4: Torsionswinkel	[°] 157c.		
C(2)-C(1)-N(1)-C(29)	54(9)	C(11)-B(1)-C(20)-C(25)	121.3(3)
C(2)-C(1)-N(1)-S(1)	-118(8)	C(8)-B(1)-C(20)-C(21)	122.0(3)
O(2)-S(1)-N(1)-C(1)	-49.4(3)	C(11)-B(1)-C(20)-C(21)	-57.7(4)
O(1)-S(1)-N(1)-C(1)	-178.2(3)	C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	0.0(5)

C(36)-S(1)-N(1)-C(1)	66.0(3)	B(1)-C(20)-C(21)-C(22)	179.0(3)
O(2)-S(1)-N(1)-C(29)	138.6(3)	C(25)-C(20)-C(21)-C(28)	179.3(3)
O(1)-S(1)-N(1)-C(29)	9.8(3)	B(1)-C(20)-C(21)-C(28)	-1.7(5)
C(36)-S(1)-N(1)-C(29)	-106.1(3)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.4(5)
N(1)-C(1)-C(2)-C(3)	-143(7)	C(28)-C(21)-C(22)-C(23)	-179.7(4)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	5(22)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.5(5)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-59(36)	C(21)-C(22)-C(23)-C(27)	-176.4(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	33(25)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.2(5)
C(3)-C(4)-C(5)-C(10)	-146(25)	C(27)-C(23)-C(24)-C(25)	176.7(3)
C(10)-C(5)-C(6)-C(7)	2.9(5)	C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	-0.2(5)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-176.2(3)	C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-175.5(3)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-3.4(5)	C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	0.3(4)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	0.7(5)	B(1)-C(20)-C(25)-C(24)	-178.7(3)
C(6)-C(7)-C(8)-B(1)	-179.6(3)	C(21)-C(20)-C(25)-C(26)	175.4(3)
C(20)-B(1)-C(8)-C(7)	-35.0(5)	B(1)-C(20)-C(25)-C(26)	-3.6(4)
C(11)-B(1)-C(8)-C(7)	144.6(3)	C(1)-N(1)-C(29)-C(30)	-53.8(5)
C(20)-B(1)-C(8)-C(9)	144.7(3)	S(1)-N(1)-C(29)-C(30)	118.0(3)
C(11)-B(1)-C(8)-C(9)	-35.7(5)	N(1)-C(29)-C(30)-C(35)	-62.7(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	2.4(5)	N(1)-C(29)-C(30)-C(31)	116.7(4)
B(1)-C(8)-C(9)-C(10)	-177.3(3)	C(35)-C(30)-C(31)-C(32)	-1.9(7)
C(8)-C(9)-C(10)-C(5)	-2.9(6)	C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	178.7(4)
C(6)-C(5)-C(10)-C(9)	0.2(5)	C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	0.5(9)
C(4)-C(5)-C(10)-C(9)	179.3(3)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	1.3(10)
C(20)-B(1)-C(11)-C(16)	132.6(3)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	-1.6(10)
C(8)-B(1)-C(11)-C(16)	-47.0(4)	C(31)-C(30)-C(35)-C(34)	1.6(8)
C(20)-B(1)-C(11)-C(12)	-46.5(4)	C(29)-C(30)-C(35)-C(34)	-179.0(5)
C(8)-B(1)-C(11)-C(12)	133.9(3)	C(33)-C(34)-C(35)-C(30)	0.1(10)
C(16)-C(11)-C(12)-C(13)	1.9(5)	O(2)-S(1)-C(36)-C(37)	30.3(3)
B(1)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.0(3)	O(1)-S(1)-C(36)-C(37)	164.5(3)
C(16)-C(11)-C(12)-C(19)	-179.0(3)	N(1)-S(1)-C(36)-C(37)	-83.6(3)
B(1)-C(11)-C(12)-C(19)	0.1(5)	O(2)-S(1)-C(36)-C(41)	-154.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	-1.3(5)	O(1)-S(1)-C(36)-C(41)	-20.0(3)
C(19)-C(12)-C(13)-C(14)	179.5(3)	N(1)-S(1)-C(36)-C(41)	91.9(3)
C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	0.0(5)	C(41)-C(36)-C(37)-C(38)	-0.7(6)
C(12)-C(13)-C(14)-C(18)	-179.0(3)	S(1)-C(36)-C(37)-C(38)	174.8(3)
C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	0.8(5)	C(36)-C(37)-C(38)-C(39)	-0.2(6)
C(18)-C(14)-C(15)-C(16)	179.8(3)	C(37)-C(38)-C(39)-C(40)	1.8(6)
C(14)-C(15)-C(16)-C(11)	-0.2(5)	C(37)-C(38)-C(39)-C(42)	-177.3(4)
C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	-178.1(3)	C(38)-C(39)-C(40)-C(41)	-2.6(6)
C(12)-C(11)-C(16)-C(15)	-1.1(5)	C(42)-C(39)-C(40)-C(41)	176.5(4)
B(1)-C(11)-C(16)-C(15)	179.7(3)	C(39)-C(40)-C(41)-C(36)	1.7(6)
C(12)-C(11)-C(16)-C(17)	176.6(3)	C(37)-C(36)-C(41)-C(40)	0.0(6)
B(1)-C(11)-C(16)-C(17)	-2.5(5)	S(1)-C(36)-C(41)-C(40)	-175.5(3)







Abb. 7-28: Kristallstruktur von **157c**.

7.4.2 Kristallstrukturanalyse 157f



Abb. 7-29: Kristallstrukturanalyse von **157f**.

Tabelle 7.5: Kristallstrukturdaten von **157f**.

Empirische Formel	$C_{16}H_{19}O_4N_2$
Kristallsystem	orthorhombisch
Kristallabmessungen	0.1 x 0.5 x 0.7 mm ³ farblose Platte
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Gitterkonstanten	a = 22.539(2) Å
	b = 6.5839(3) Å
	c = 10.4795(5) Å
Volumen	1555.1(2) Å ³
Z	4
Formelgewicht	298.3
Dichte (berechnet)	1.274 g/cm^3
Absorptionskoeffizient	0.77 mm^{-1}
Diffraktometer	CAD4
Strahlung	Cu-K $_{\alpha}$ Graphitmonochromator
Temperatur	25 °C
gemessene Reflexe	3508
unabhängige Reflexe	2956 (R_{σ} = 0.0206)
Strukturverfeinerung	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
	mit voller Matrix gegen F^2 mit 210
	Parametern
<i>R</i> 1	0.0450
wR2	0.135
Fitgüte	S = 1.016

	0		
Tabelle 7.6: B	Sindungslängen [Å	A] 157f.	
C(1)-C(6)	1.380(3)	N(14)-C(15)	1.373(3)
C(1)-C(2)	1.385(3)	N(14)-C(18)	1.465(3)
C(1)-C(10)	1.433(3)	C(15)-O(22)	1.195(3)
C(2)-C(3)	1.366(3)	C(15)-O(16)	1.334(3)
C(2)-H(2)	0.9300	O(16)-C(17)	1.435(3)
C(3)-C(4)	1.370(3)	C(17)-C(18)	1.520(3)
C(3)-H(3)	0.9300	C(17)-H(17A)	0.9700
C(4)-C(5)	1.366(3)	C(17)-H(17B)	0.9700
C(4)-N(7)	1.462(3)	C(18)-C(19)	1.523(3)
C(5)-C(6)	1.384(3)	C(18)-H(18)	0.9989
C(5)-H(5)	0.9300	C(19)-C(20)	1.516(5)
C(6)-H(6)	0.9300	C(19)-C(21)	1.522(4)

N(7)-O(8)	1.202(3)	C(19)-H(19)	0.9800
N(7)-O(9B)	1.228(12)	C(20)-H(20A)	0.9600
N(7)-O(9A)	1.260(11)	C(20)-H(20B)	0.9600
C(10)-C(11)	1.192(3)	C(20)-H(20C)	0.9600
C(11)-C(12)	1.376(3)	C(21)-H(21A)	0.9600
C(12)-C(13)	1.176(3)	C(21)-H(21B)	0.9600
C(13)-N(14)	1.347(3)	C(21)-H(21C)	0.9600

Tabelle 7.7: Bindung	gswinkel [°] 15	7f.	
C(6)-C(1)-C(2)	119.10(19)	O(16)-C(15)-N(14)	108.6(2)
C(6)-C(1)-C(10)	120.8(2)	C(15)-O(16)-C(17)	110.46(18)
C(2)-C(1)-C(10)	120.1(2)	O(16)-C(17)-C(18)	106.75(19)
C(3)-C(2)-C(1)	121.0(2)	O(16)-C(17)-H(17A)	110.4
C(3)-C(2)-H(2)	119.5	С(18)-С(17)-Н(17А)	110.4
C(1)-C(2)-H(2)	119.5	O(16)-C(17)-H(17B)	110.4
C(2)-C(3)-C(4)	118.6(2)	С(18)-С(17)-Н(17В)	110.4
C(2)-C(3)-H(3)	120.7	H(17A)-C(17)-H(17B)	108.6
C(4)-C(3)-H(3)	120.7	N(14)-C(18)-C(17)	99.42(19)
C(5)-C(4)-C(3)	122.3(2)	N(14)-C(18)-C(19)	111.99(18)
C(5)-C(4)-N(7)	118.6(2)	C(17)-C(18)-C(19)	116.80(19)
C(3)-C(4)-N(7)	119.0(2)	N(14)-C(18)-H(18)	106.9
C(4)-C(5)-C(6)	118.5(2)	C(17)-C(18)-H(18)	121.9
C(4)-C(5)-H(5)	120.8	C(19)-C(18)-H(18)	99.8
C(6)-C(5)-H(5)	120.8	C(20)-C(19)-C(21)	111.7(3)
C(1)-C(6)-C(5)	120.5(2)	C(20)-C(19)-C(18)	112.6(2)
C(1)-C(6)-H(6)	119.8	C(21)-C(19)-C(18)	109.9(2)
C(5)-C(6)-H(6)	119.8	C(20)-C(19)-H(19)	107.5
O(8)-N(7)-O(9B)	119.8(6)	С(21)-С(19)-Н(19)	107.5
O(8)-N(7)-O(9A)	122.4(6)	С(18)-С(19)-Н(19)	107.5
O(9B)-N(7)-O(9A)	31.9(5)	C(19)-C(20)-H(20A)	109.5
O(8)-N(7)-C(4)	119.3(2)	С(19)-С(20)-Н(20В)	109.5
O(9B)-N(7)-C(4)	117.9(6)	H(20A)-C(20)-H(20B)	109.5
O(9A)-N(7)-C(4)	116.2(6)	С(19)-С(20)-Н(20С)	109.5
C(11)-C(10)-C(1)	178.0(3)	H(20A)-C(20)-H(20C)	109.5
C(10)-C(11)-C(12)	177.3(3)	H(20B)-C(20)-H(20C)	109.5
C(13)-C(12)-C(11)	177.7(3)	C(19)-C(21)-H(21A)	109.5
C(12)-C(13)-N(14)	178.3(3)	C(19)-C(21)-H(21B)	109.5
C(13)-N(14)-C(15)	123.0(2)	H(21A)-C(21)-H(21B)	109.5
C(13)-N(14)-C(18)	123.60(19)	C(19)-C(21)-H(21C)	109.5
C(15)-N(14)-C(18)	112.93(18)	H(21A)-C(21)-H(21C)	109.5
O(22)-C(15)-O(16)	124.7(2)	H(21B)-C(21)-H(21C)	109.5
O(22)-C(15)-N(14)	126.7(2)		

Tabelle 7.8: Torsionswinke	el [°] 157f .		
C(6)-C(1)-C(2)-C(3)	-0.6(4)	C(12)-C(13)-N(14)-C(15)	174(100)
C(10)-C(1)-C(2)-C(3)	179.8(2)	C(12)-C(13)-N(14)-C(18)	3(9)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	0.0(3)	C(13)-N(14)-C(15)-O(22)	3.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	0.2(3)	C(18)-N(14)-C(15)-O(22)	175.6(3)
C(2)-C(3)-C(4)-N(7)	-179.7(2)	C(13)-N(14)-C(15)-O(16)	-176.8(2)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	0.2(4)	C(18)-N(14)-C(15)-O(16)	-4.2(3)
N(7)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.9(2)	O(22)-C(15)-O(16)-C(17)	175.0(3)
C(2)-C(1)-C(6)-C(5)	1.0(4)	N(14)-C(15)-O(16)-C(17)	-5.2(3)
C(10)-C(1)-C(6)-C(5)	-179.4(2)	C(15)-O(16)-C(17)-C(18)	12.0(3)
C(4)-C(5)-C(6)-C(1)	-0.8(4)	C(13)-N(14)-C(18)-C(17)	-176.7(2)
C(5)-C(4)-N(7)-O(8)	-175.8(2)	C(15)-N(14)-C(18)-C(17)	10.8(3)
C(3)-C(4)-N(7)-O(8)	4.0(3)	C(13)-N(14)-C(18)-C(19)	59.3(3)
C(5)-C(4)-N(7)-O(9B)	-15.3(5)	C(15)-N(14)-C(18)-C(19)	-113.3(2)

C(3)-C(4)-N(7)-O(9B)	164.5(4)	O(16)-C(17)-C(18)-N(14)	-13.0(2)
C(5)-C(4)-N(7)-O(9A)	20.6(6)	O(16)-C(17)-C(18)-C(19)	107.6(2)
C(3)-C(4)-N(7)-O(9A)	-159.6(5)	N(14)-C(18)-C(19)-C(20)	59.5(3)
C(6)-C(1)-C(10)-C(11)	177(100)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-54.2(3)
C(2)-C(1)-C(10)-C(11)	-3(7)	N(14)-C(18)-C(19)-C(21)	-175.3(2)
C(1)-C(10)-C(11)-C(12)	19(11)	C(17)-C(18)-C(19)-C(21)	71.0(3)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	14(11)		
C(11)-C(12)-C(13)-N(14)	177(100)		







Abb. 7-30: Kristallstruktur von **157f**

7.4.3 Kristallstrukturanalyse 158a



Abb. 7-31: Kristallstrukturanalyse von **158a**.

Tabelle 7.9: Kristallstruktur	daten von 158a.
Empirische Formel	$C_{26}H_{18}N_2O_4S$
Kristallsystem	triklin
Kristallabmessungen	0.1 x 0.72 x 0.95 mm ³ gelbliche Platte
Raumgruppe	P1
Gitterkonstanten	$a = 7.637(1)$ Å, $\alpha = 82.132(9)^{\circ}$
	$b = 7.813(1) \text{ Å}, \beta = 81.809(9)^{\circ}$
	$c = 19.483(3)$ Å, $\gamma = 76.056(9)^{\circ}$
Volumen	1110.4(3)Å ³
Z	2
Formelgewicht	454.48
Dichte (berechnet)	1.359 g/cm ⁻³
Absorptionskoeffizient	0.18 mm ⁻¹
Diffraktometer	SMART CCD
Strahlung	Mo-K $_{\alpha}$ Graphitmonochromator
Temperatur	-80 °C
gemessene Reflexe	12989
unabhängige Reflexe	5423 ($R_{\sigma} = 0.0814$)
Strukturverfeinerung	Lorentz- und Polarisationskorrektur
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate
	mit voller Matrix gegen F^2 mit 313
	Parametern
<i>R</i> 1	0.0538
wR2	0.1342
Fitgüte	S = 0.891

Tabelle 7.10: Bindungslängen [Å] 158a .					
N(1)-C(2)	1.340(3)		S(17)-O(18)	1.4241(15)	
N(1)-C(27)	1.495(3)		S(17)-O(19)	1.4272(14)	
N(1)-S(17)	1.6832(18)		S(17)-C(20)	1.756(2)	
C(2)-C(3)	1.207(3)		C(20)-C(21)	1.379(3)	
C(3)-C(4)	1.363(3)		C(20)-C(25)	1.399(3)	
C(4)-C(5)	1.211(3)		C(21)-C(22)	1.383(3)	
C(5)-C(6)	1.371(3)		C(22)-C(23)	1.394(3)	
C(6)-C(7)	1.202(3)		C(23)-C(24)	1.390(3)	
C(7)-C(8)	1.438(3)		C(23)-C(26)	1.509(3)	
C(8)-C(13)	1.390(3)		C(24)-C(25)	1.373(3)	
C(8)-C(9)	1.398(3)		C(27)-C(28)	1.511(3)	
C(9)-C(10)	1.381(3)		C(28)-C(33)	1.384(3)	
C(10)-C(11)	1.377(3)		C(28)-C(29)	1.389(3)	

C(11)-C(12)	1.372(3)	C(29)-C(30)	1.376(3)
C(11)-N(14)	1.476(3)	C(30)-C(31)	1.368(4)
C(12)-C(13)	1.383(3)	C(31)-C(32)	1.374(4)
N(14)-O(15)	1.219(3)	C(32)-C(33)	1.396(3)
N(14)-O(16)	1.224(3)		

Tabelle 7.11: Bindung	gswinkel [°] 15	58a.		
C(2)-N(1)-C(27)	120.03(18)		O(19)-S(17)-N(1)	106.06(9)
C(2)-N(1)-S(17)	118.28(15)		O(18)-S(17)-C(20)	110.77(9)
C(27)-N(1)-S(17)	120.67(13)		O(19)-S(17)-C(20)	107.97(9)
C(3)-C(2)-N(1)	178.6(2)		N(1)-S(17)-C(20)	105.39(9)
C(2)-C(3)-C(4)	176.8(2)		C(21)-C(20)-C(25)	121.04(19)
C(5)-C(4)-C(3)	178.6(2)		C(21)-C(20)-S(17)	118.73(14)
C(4)-C(5)-C(6)	179.1(2)		C(25)-C(20)-S(17)	120.22(16)
C(7)-C(6)-C(5)	178.9(2)		C(20)-C(21)-C(22)	119.12(18)
C(6)-C(7)-C(8)	179.6(3)		C(21)-C(22)-C(23)	121.2(2)
C(13)-C(8)-C(9)	119.3(2)		C(24)-C(23)-C(22)	118.22(19)
C(13)-C(8)-C(7)	121.3(2)		C(24)-C(23)-C(26)	120.93(19)
C(9)-C(8)-C(7)	119.4(2)		C(22)-C(23)-C(26)	120.9(2)
C(10)-C(9)-C(8)	120.3(2)		C(25)-C(24)-C(23)	121.84(18)
C(11)-C(10)-C(9)	118.6(2)		C(24)-C(25)-C(20)	118.6(2)
C(12)-C(11)-C(10)	122.6(2)		N(1)-C(27)-C(28)	113.84(16)
C(12)-C(11)-N(14)	119.3(2)		C(33)-C(28)-C(29)	118.92(19)
C(10)-C(11)-N(14)	118.2(2)		C(33)-C(28)-C(27)	120.41(19)
C(11)-C(12)-C(13)	118.6(2)		C(29)-C(28)-C(27)	120.66(18)
C(12)-C(13)-C(8)	120.6(2)		C(30)-C(29)-C(28)	120.6(2)
O(15)-N(14)-O(16)	124.1(2)		C(31)-C(30)-C(29)	120.2(2)
O(15)-N(14)-C(11)	118.3(2)		C(30)-C(31)-C(32)	120.6(2)
O(16)-N(14)-C(11)	117.6(2)		C(31)-C(32)-C(33)	119.5(2)
O(18)-S(17)-O(19)	121.43(9)		C(28)-C(33)-C(32)	120.2(2)
O(18)-S(17)-N(1)	103.92(9)			

Tabelle 7.12: Torsionswinkel [°] 158a .					
C(27)-N(1)-C(2)-C(3)	-2(10)		O(18)-S(17)-C(20)-C(21)	-160.51(16)	
S(17)-N(1)-C(2)-C(3)	167(10)		O(19)-S(17)-C(20)-C(21)	-25.32(19)	
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	73(11)		N(1)-S(17)-C(20)-C(21)	87.70(18)	
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-17(14)		O(18)-S(17)-C(20)-C(25)	21.0(2)	
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	46(24)		O(19)-S(17)-C(20)-C(25)	156.17(16)	
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-76(23)		N(1)-S(17)-C(20)-C(25)	-90.81(17)	
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-71(40)		C(25)-C(20)-C(21)-C(22)	0.2(3)	
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	109(35)		S(17)-C(20)-C(21)-C(22)	-178.32(16)	
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-72(35)		C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	-0.7(3)	
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	0.3(3)		C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	0.9(3)	
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.3(2)		C(21)-C(22)-C(23)-C(26)	-178.5(2)	
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.5(4)		C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	-0.7(3)	
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	0.8(4)		C(26)-C(23)-C(24)-C(25)	178.8(2)	
C(9)-C(10)-C(11)-N(14)	180.0(2)		C(23)-C(24)-C(25)-C(20)	0.1(3)	
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	-1.0(3)		C(21)-C(20)-C(25)-C(24)	0.1(3)	
N(14)-C(11)-C(12)-C(13)	179.90(19)		S(17)-C(20)-C(25)-C(24)	178.59(16)	
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	0.8(3)		C(2)-N(1)-C(27)-C(28)	100.7(2)	
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-0.5(3)		S(17)-N(1)-C(27)-C(28)	-67.5(2)	
C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	179.1(2)		N(1)-C(27)-C(28)-C(33)	125.3(2)	
C(12)-C(11)-N(14)-O(15)	7.7(3)		N(1)-C(27)-C(28)-C(29)	-55.4(3)	
C(10)-C(11)-N(14)-O(15)	-171.5(2)		C(33)-C(28)-C(29)-C(30)	-1.3(3)	
C(12)-C(11)-N(14)-O(16)	-172.2(2)		C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	179.3(2)	
C(10)-C(11)-N(14)-O(16)	8.7(3)		C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	0.6(4)	
C(2)-N(1)-S(17)-O(18)	177.27(14)		C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	0.6(4)	

C(27)-N(1)-S(17)-O(18)	-14.31(16)	C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	-1.1(4)
C(2)-N(1)-S(17)-O(19)	48.19(16)	C(29)-C(28)-C(33)-C(32)	0.9(3)
C(27)-N(1)-S(17)-O(19)	-143.39(14)	C(27)-C(28)-C(33)-C(32)	-179.8(2)
C(2)-N(1)-S(17)-C(20)	-66.17(15)	C(31)-C(32)-C(33)-C(28)	0.3(4)
C(27)-N(1)-S(17)-C(20)	102.26(15)		







Abb. 7-32: Kristallstruktur von **158a**.

7.4.4 Kristallstrukturanalyse 172



Abb. 7-33: Kristallstrukturanalyse von **172**.

Tabelle 7.13: Kristallstrukturdaten von 172 .				
Empirische Formel	$C_{30}H_{28}N_2O_5S$			
Kristallsystem	triklin			
Kristallabmessungen	0.1 x 0.2 x 0.3 mm ³ orange Platte			
Raumgruppe	P1			
Gitterkonstanten	a = 10.0604(6) Å, α = 106.38(1)°			
	$b = 10.888(3) \text{ Å}, \beta = 109.930(5)^{\circ}$			
	$c = 14.307(1) \text{ Å}, \gamma = 92.91(1)^{\circ}$			
Volumen	$1394.5(4)\text{\AA}^3$			
Z	2			
Dichte (berechnet)	1.259 g/cm ⁻³			
Absorptionskoeffizient	1.37 mm ⁻¹			
Empirische Formel	$C_{30}H_{28}N_2O_5S$			
Diffraktometer	CAD4			
Strahlung	Cu-K $_{\alpha}$ Graphitmonochromator			
Temperatur	-40 °C			
gemessene Reflexe	5528			
unabhängige Reflexe	5300 ($R_{\sigma} = 0.0387$)			
Strukturverfeinerung	Lorentz- und Polarisationskorrektur			
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate			
	mit voller Matrix gegen F^2 mit 393			
	Parametern			
<i>R</i> 1	0.0656			
wR2	0.1839			
Fitgüte	S = 1.021			

Tabelle 7.14: Bindungslängen [Å] 172 .					
N(1)-C(2)	1.431(4)		S(16)-O(17)	1.430(2)	
N(1)-C(31)	1.493(4)		S(16)-C(19)	1.762(3)	
N(1)-S(16)	1.640(3)		C(19)-C(20)	1.363(4)	
C(2)-O(26)	1.346(3)		C(19)-C(24)	1.377(4)	
C(2)-C(3)	1.360(4)		C(20)-C(21)	1.384(5)	
C(3)-C(4)	1.397(4)		C(21)-C(22)	1.365(5)	
C(4)-C(5)	1.206(4)		C(22)-C(23)	1.361(5)	
C(5)-C(6)	1.371(4)		C(22)-C(25)	1.517(5)	
C(6)-C(7)	1.199(4)		C(23)-C(24)	1.376(5)	
C(7)-C(8)	1.431(4)		O(26)-C(27)	1.445(4)	
C(8)-C(13)	1.385(5)		C(27)-C(28A)	1.591(7)	
C(8)-C(9)	1.385(5)		C(27)-C(28B)	1.609(6)	
C(9)-C(10)	1.377(5)		C(28A)-C(29A)	1.504(8)	

C(10)-C(11)	1.370(5)	C(29A)-C(30)	1.581(8)
C(11)-C(12)	1.361(5)	C(28B)-C(29B)	1.506(8)
C(11)-N(14)	1.469(4)	C(29B)-C(30)	1.559(7)
C(12)-C(13)	1.374(5)	C(31)-C(32A)	1.479(8)
N(14)-O(15)	1.212(4)	C(31)-C(32)	1.488(5)
N(14)-O(14)	1.226(4)		
S(16)-O(18)	1.430(2)		

Tabelle 7.15: Bindungswinkel [°] 172 .					
C(2)-N(1)-C(31)	118.1(3)	C(23)-C(22)-C(21)	117.7(3)		
C(2)-N(1)-S(16)	119.1(2)	C(23)-C(22)-C(25)	120.2(4)		
C(31)-N(1)-S(16)	118.6(2)	C(21)-C(22)-C(25)	122.1(4)		
O(26)-C(2)-C(3)	125.0(3)	C(22)-C(23)-C(24)	122.1(3)		
O(26)-C(2)-N(1)	112.7(2)	C(23)-C(24)-C(19)	119.3(3)		
C(3)-C(2)-N(1)	122.3(3)	C(2)-O(26)-C(27)	121.2(3)		
C(2)-C(3)-C(4)	124.8(3)	O(26)-C(27)-C(28A)	107.3(5)		
C(5)-C(4)-C(3)	175.8(4)	O(26)-C(27)-C(28B)	108.7(4)		
C(4)-C(5)-C(6)	177.6(4)	C(28A)-C(27)-C(28B)	48.5(4)		
C(7)-C(6)-C(5)	178.1(4)	C(29A)-C(28A)-C(27)	103.3(6)		
C(6)-C(7)-C(8)	177.3(4)	C(28A)-C(29A)-C(30)	105.0(7)		
C(13)-C(8)-C(9)	118.7(3)	C(29B)-C(28B)-C(27)	101.7(5)		
C(13)-C(8)-C(7)	121.3(3)	C(28B)-C(29B)-C(30)	106.7(6)		
C(9)-C(8)-C(7)	120.0(3)	C(29B)-C(30)-C(29A)	40.8(4)		
C(10)-C(9)-C(8)	120.9(4)	C(32A)-C(31)-C(32)	13.4(7)		
C(11)-C(10)-C(9)	118.6(4)	C(32A)-C(31)-N(1)	112.1(7)		
C(12)-C(11)-C(10)	122.0(3)	C(32)-C(31)-N(1)	110.1(4)		
C(12)-C(11)-N(14)	119.7(3)	C(33)-C(32)-C(37)	120.0		
C(10)-C(11)-N(14)	118.3(3)	C(33)-C(32)-C(31)	118.8(4)		
C(11)-C(12)-C(13)	119.2(4)	C(37)-C(32)-C(31)	121.2(4)		
C(12)-C(13)-C(8)	120.6(4)	C(32)-C(33)-C(34)	120.0		
O(15)-N(14)-O(14)	123.7(3)	C(33)-C(34)-C(35)	120.0		
O(15)-N(14)-C(11)	118.1(3)	C(36)-C(35)-C(34)	120.0		
O(14)-N(14)-C(11)	118.2(3)	C(35)-C(36)-C(37)	120.0		
O(18)-S(16)-O(17)	120.30(15)	C(36)-C(37)-C(32)	120.0		
O(18)-S(16)-N(1)	106.28(13)	C(33A)-C(32A)-C(37A)	120.0		
O(17)-S(16)-N(1)	106.50(14)	C(33A)-C(32A)-C(31)	123.0(8)		
O(18)-S(16)-C(19)	108.77(15)	C(37A)-C(32A)-C(31)	117.0(8)		
O(17)-S(16)-C(19)	107.13(14)	C(34A)-C(33A)-C(32A)	120.0		
N(1)-S(16)-C(19)	107.20(13)	C(33A)-C(34A)-C(35A)	120.0		
C(20)-C(19)-C(24)	119.7(3)	C(36A)-C(35A)-C(34A)	120.0		
C(20)-C(19)-S(16)	120.3(2)	C(37A)-C(36A)-C(35A)	120.0		
C(24)-C(19)-S(16)	119.9(2)	C(36A)-C(37A)-C(32A)	120.0		
C(19)-C(20)-C(21)	119.5(3)				
C(22)-C(21)-C(20)	121.7(3)				

Tabelle 7.16: Torsionswinke	el [°] 172 .		
C(31)-N(1)-C(2)-O(26)	116.7(3)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	0.6(6)
S(16)-N(1)-C(2)-O(26)	-86.7(3)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	-0.4(6)
C(31)-N(1)-C(2)-C(3)	-62.0(4)	S(16)-C(19)-C(24)-C(23)	-177.2(3)
S(16)-N(1)-C(2)-C(3)	94.6(3)	C(3)-C(2)-O(26)-C(27)	-2.4(6)
O(26)-C(2)-C(3)-C(4)	-179.8(3)	N(1)-C(2)-O(26)-C(27)	178.9(4)
N(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-1.3(6)	C(2)-O(26)-C(27)-C(28A)	151.0(4)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	168(5)	C(2)-O(26)-C(27)-C(28B)	-157.8(4)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	105(10)	O(26)-C(27)-C(28A)-C(29A)	92.9(7)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-77(17)	C(28B)-C(27)-C(28A)-C(29A)	-7.0(6)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	-152(10)	C(27)-C(28A)-C(29A)-C(30)	171.6(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(13)	179(100)	O(26)-C(27)-C(28B)-C(29B)	-95.7(6)

C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	1(9)	C(28A)-C(27)-C(28B)-C(29B)	1.3(6)
C(13)-C(8)-C(9)-C(10)	2.2(7)	C(27)-C(28B)-C(29B)-C(30)	-177.2(5)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-179.6(4)	C(28B)-C(29B)-C(30)-C(29A)	-11.1(6)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-0.1(7)	C(28A)-C(29A)-C(30)-C(29B)	4.1(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	-2.1(7)	C(2)-N(1)-C(31)-C(32A)	-64.9(7)
C(9)-C(10)-C(11)-N(14)	179.2(4)	S(16)-N(1)-C(31)-C(32A)	138.4(7)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	2.0(7)	C(2)-N(1)-C(31)-C(32)	-50.6(4)
N(14)-C(11)-C(12)-C(13)	-179.3(4)	S(16)-N(1)-C(31)-C(32)	152.6(3)
C(11)-C(12)-C(13)-C(8)	0.2(7)	C(32A)-C(31)-C(32)-C(33)	-163(5)
C(9)-C(8)-C(13)-C(12)	-2.3(6)	N(1)-C(31)-C(32)-C(33)	95.8(5)
C(7)-C(8)-C(13)-C(12)	179.6(4)	C(32A)-C(31)-C(32)-C(37)	19(4)
C(12)-C(11)-N(14)-O(15)	2.5(6)	N(1)-C(31)-C(32)-C(37)	-81.9(5)
C(10)-C(11)-N(14)-O(15)	-178.7(4)	C(37)-C(32)-C(33)-C(34)	0.0
C(12)-C(11)-N(14)-O(14)	-174.9(4)	C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-177.7(7)
C(10)-C(11)-N(14)-O(14)	3.8(6)	C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	0.0
C(2)-N(1)-S(16)-O(18)	22.1(2)	C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	0.0
C(31)-N(1)-S(16)-O(18)	178.7(2)	C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	0.0
C(2)-N(1)-S(16)-O(17)	151.5(2)	C(35)-C(36)-C(37)-C(32)	0.0
C(31)-N(1)-S(16)-O(17)	-51.9(2)	C(33)-C(32)-C(37)-C(36)	0.0
C(2)-N(1)-S(16)-C(19)	-94.1(2)	C(31)-C(32)-C(37)-C(36)	177.7(7)
C(31)-N(1)-S(16)-C(19)	62.5(2)	C(32)-C(31)-C(32A)-C(33A)	7(4)
O(18)-S(16)-C(19)-C(20)	161.4(3)	N(1)-C(31)-C(32A)-C(33A)	91.3(9)
O(17)-S(16)-C(19)-C(20)	29.9(3)	C(32)-C(31)-C(32A)-C(37A)	-172(5)
N(1)-S(16)-C(19)-C(20)	-84.1(3)	N(1)-C(31)-C(32A)-C(37A)	-88.1(8)
O(18)-S(16)-C(19)-C(24)	-21.8(3)	C(37A)-C(32A)-C(33A)-C(34A)	0.0
O(17)-S(16)-C(19)-C(24)	-153.3(3)	C(31)-C(32A)-C(33A)-C(34A)	-179.3(15)
N(1)-S(16)-C(19)-C(24)	92.7(3)	C(32A)-C(33A)-C(34A)-C(35A)	0.0
C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	0.1(5)	C(33A)-C(34A)-C(35A)-C(36A)	0.0
S(16)-C(19)-C(20)-C(21)	176.9(3)	C(34A)-C(35A)-C(36A)-C(37A)	0.0
C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.0(6)	C(35A)-C(36A)-C(37A)-C(32A)	0.0
C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.2(6)	C(33A)-C(32A)-C(37A)-C(36A)	0.0
C(20)-C(21)-C(22)-C(25)	-178.6(4)	C(31)-C(32A)-C(37A)-C(36A)	179.3(14)
C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	-0.5(6)		
C(25)-C(22)-C(23)-C(24)	178.3(4)		



Abb. 7-34: Kristallstruktur von **172**.