

**Modulare Synthese Carbonsäure-terminierter
Phenylen-Ethinylen-Stäbchen zur präorganisierten
Parkettierung von HOPG-Oberflächen**

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Philipp Tirpitz

aus Brühl

Bonn 2025

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Gutachter/Betreuer: Prof. Dr. Sigurd Höger

Gutachter: Prof. Dr. Andreas Gansäuer

Tag der Promotion: 26.11.2025

Erscheinungsjahr: 2025

Die vorliegende Arbeit wurde am *Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie* der *Mathematischen-Naturwissenschaftlichen Fakultät* der *Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn* in der Zeit von November 2021 bis September 2025 unter der Leitung von *Prof. Dr. Sigurd Höger* angefertigt.

Danksagung

Zuerst möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Sigurd Höger für die Übernahme in seinen Arbeitskreis als Doktorand sowie das damit entgegengebrachte Vertrauen bedanken. Das stetige Interesse und den Austausch über meine Ergebnisse, sowie die ermöglichten Freiheiten bei der Bearbeitung der Fragestellung weiß ich sehr zu schätzen. Weiterhin bedanke ich mich für die Möglichkeit meine Forschungsergebnisse auf zahlreichen internationalen Konferenzen präsentieren zu können.

Herrn Prof. Dr. Andreas Gansäuer danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens sowie den Austausch über meinen Forschungsfortschritt im Rahmen der BIGS-Chemistry. Für die Teilnahme an der Prüfungskommission danke ich Herrn Prof. Dr. Thomas Bredow und Frau PD Dr. Christiane Dahl.

Ulrike Blank und Dr. Gabriele Richardt möchte ich für die Hilfe bei organisatorischen Dingen, wie Bestellungen, Verträgen und insbesondere die Realisierung von Konferenzbesuchen danken. Den Mitarbeitern der Universität Bonn in der Zentralanalytik, den Werkstätten, der ZVE, der Glasbläserei und des Einkristallröntgenbeugungsservices danke ich ebenso.

Für die Untersuchung der zahlreichen Moleküle mittels STM, die Beantwortung der damit verbundenen Fragen, das Erstellen von Modellen, sowie die sehr gute Zusammenarbeit am gemeinsamen Thema, möchte ich mich insbesondere bei David Hofmeister bedanken. Ebenso gilt der Dank aber auch Jakob Gabriel und Lars Minke, die eine Vielzahl der Messungen und Modellierungen übernommen haben, sowie Dr. Stefan-Sven Jester für das stetige Interesse im Rahmen der Seminare und Minigruppenseminare.

Für den engen fachlichen Austausch möchte ich mich insbesondere bei Dr. Lucas Rothe bedanken, der immer wieder weitere Ideen zum Thema hatte. Bei Lucas, aber auch allen anderen Laborkollegen, vor allem aber Sophie Schimmelpfennig und Aaron Roth möchte ich mich für die tolle Laboratmosphäre, stets gute Stimmung und den Spaß bei der Arbeit bedanken. Allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeiter*innen der Arbeitsgruppen Höger und Jester danke ich für die gute Atmosphäre und die vielen schönen Erinnerungen innerhalb und außerhalb des Labors, die vor allem bei spannenden Kickerrunden in den Mittagspausen und auf gemeinsamen Konferenzbesuchen entstanden sind.

Dr. Lucas Rothe, David Hofmeister, Andreas Hamm und Hannah Lakatsch möchte ich für das sorgfältige Korrekturlesen, sowie die zahlreichen hilfreichen Verbesserungsvorschläge und das Interesse an meiner Arbeit danken.

Der BIGS-Chemistry und der GDCh danke ich für die finanzielle Unterstützung, die mir eine Teilnahme an der SupraChem 2022 in Mainz, der ISMSC 2023 in Reykjavik, der KOPO 2024 in Bad Honnef, der EuChems 2024 in Dublin, sowie der ESOC 2025 in Kopenhagen ermöglichte.

Meiner Familie und insbesondere meiner Frau Selina Tirpitz möchte ich für die fortwährende außerfachliche Unterstützung im Rahmen des gesamten Studiums und vor allem der Promotion danken.

Kurzfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene säurefunktionalisierte Phenyl-ethinyl-Stäbchen mit unterschiedlichen dendritischen Seitenbausteinen synthetisiert, welche auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) selbstassemblierte Monolagen (SAM) bildeten. Die Unterteilung der Stäbchen in drei Fragmente (Mittelbaustein, dendritischer Baustein und säurefunktionalisierter Seitenbaustein) ermöglichte einen schnellen synthetischen Zugang. Anschließend wurden die Stäbchen mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) auf ihr Interdigitationsverhalten sowie auf einen Isomorphismus zwischen zwei Bindungsmotiven (Butadiinylene und Carbonsäuredimere) untersucht.

Im ersten Teil wurden drei Stäbchen synthetisiert, die den 3,5-Dihexadecyloxybenzyl-Rest, den 3,4,5-Trihexadecyloxybenzyl-Rest, oder den asymmetrischen 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-methoxybenzyl-Rest trugen um intermolekular interdigitierende Blöcke von vier bzw. sechs Alkoxyketten, sog. Quadrupletts und Sextupletts zu erzeugen. Hierbei wurde vor allem der Einfluss der dendritischen Bausteine auf die Monolagen untersucht. Die STM-Untersuchungen zeigten, dass der asymmetrische 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-methoxybenzyl-Rest als einziges zuverlässig Multiplettstrukturen in der Monolage ausbildete. Mittels zweier Testsysteme sollte das Verhalten auf weitere asymmetrische Vertreter, wie den 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-hexyloxybenzyl-Rest ausgeweitet werden, um die vielversprechenden Assemblierungseigenschaften später in größeren Strukturen anzuwenden. Die Untersuchungen mittels STM zeigten, dass beide asymmetrischen Vertreter ähnliche Muster bildeten.

Im zweiten Teil wurden zwei verschiedene butadiinylenverbrückte Carbonsäure-terminierte Oligomere zur weitergehenden Untersuchung des Isomorphismus von Butadiinylene und Carbonsäuredimeren synthetisiert und bis zum Octamer monodispers isoliert. Weiterhin konnten diese der Klasse der semiflexiblen Polymeren zugeordnet werden. Als dendritische Bausteine wurden der 3,4,5-Trihexadecyloxybenzyl-Rest sowie der 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-hexyloxybenzyl-Rest verwendet. STM-Untersuchungen ausgewählter Oligomere konnten den Isomorphismus von Butadiinylene und Carbonsäuredimeren verifizieren. Abschließend wurden ein Isophthalsäure-Derivat und dessen butadiinylenverbrücktes Dimer zur Bestätigung des Isomorphismus in kleinen Systemen synthetisiert, dabei trugen sie den 3,4,5-Tributyloxybenzyl-Rest. Der Isomorphismus konnte mittels STM verifiziert werden.

Themen: Phenylen-Ethynylene, Phenylen-Butadiinylene, Starre Stäbchen, Isomorphismus, Oligomere, Rastertunnelmikroskopie, Selbstassemblierte Monolagen, Alkoxyketten-Multipletts, dendritische Einheiten

Abkürzungsverzeichnis:

°C	Grad Celsius
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
ADIMET	acyclische Diinmetathese
Äq.	Äquivalente
APCI	engl. atmospheric pressure chemical ionization - chemische Ionisation bei Atmosphärendruck
aq.	lat. Aqua - wässrige Lösung
BHT	<i>t</i> -Butylhydroxytoluol
bzw.	Beziehungsweise
CPDiPS	(3-Cyanopropyl)diisopropylsilyl
Cy	Cyclohexan
d	engl. day(s) - Tag(e)
Đ	Polydispersität
d.h.	das heißt
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschicht Chromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DCTB	<i>trans</i> -2-[3-(4- <i>tert</i> -Butylphenyl)-2-methyl-2-propenylidene]malononitrile
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
$E_{conv.}$	Konvergenzenergie
E_h	Hartree Energie
EA	Ethylacetat
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EI	engl. Electron ionization – Elektronenstoßionisation
engl.	englisch
ESI	Elektrospray-Ionisation
<i>et al.</i>	lat.: <i>et alii</i> - und Andere

Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
g/mg	Gramm/Milligramm
GPC	Gel Permeations Chromatographie
h	engl. hour(s) – Stunde(n)
HOMO	engl. Highest Occupied Molecular Orbital – höchstes besetztes Molekülorbital
HOPG	hoch orientierter pyrolytischer Graphit
Hz	Hertz
<i>i</i>	<i>iso</i>
<i>i</i> Pr	<i>i</i> -Propyl
<i>J</i>	Kopplungskonstante
konz.	konzentrierter
lat.	Lateinisch
LUMO	engl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital – niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
<i>m</i>	<i>meta</i>
M	Molar (mol L)
MALDI	engl. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Matrix-unterstützte Laser Desorption/Ionisation
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Verhältnis von Masse zu Ladung
<i>n</i>	normal
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Hexyl
NMR	engl. Nuclear Magnetic Resonance - Kernspinresonanz
<i>o</i>	<i>ortho</i>
OPB	Oligo(<i>p</i> -phenylen-butadiinylen)
OPE	Oligo(<i>p</i> -phenylen-ethinylen)
OS	Octansäure

<i>p</i>	<i>para</i>
PA	Polyacetylen
PE	Polyethylen
PHO	1-Phenyloctan
Pip.	Piperidin
PMMA	Poly(methyl-2-methylpropenoat
PMPI	Poly(<i>m</i> -phenylenisophthalamid
PP	Polypropylen
PPB	Poly(<i>p</i> -phenylen-butadiinylen)
PPE	Poly(<i>p</i> -phenylen-ethinylen)
ppm	engl. Parts per million - Anteile pro Million
PPP	Poly(<i>p</i> -phenylen)
PPV	Poly(<i>p</i> -phenylen-vinylen)
PPTA	Poly(<i>p</i> -phenylenterephthalamid
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
Py.	Pyridin
quant.	Quantitative
recGPC	rezyklisierende Gel Permeations Chromatographie
rel. Int	relative Intensität
R_f	Retentionsfaktor
RT	Raumtemperatur
SAM	Selbst Assemblierte Monolage(n)
SET	engl. single electron transfer – Einelektronentransfer
sog.	sogenannt
STM	engl. Scanning Tunneling Microscope – Rastertunnelmikroskop
<i>t</i>	<i>tert</i>
T	Temperatur
<i>t</i> -Buli	<i>t</i> -Butyllithium
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TCB	1,2,4-Trichlorbenzol
THF	Tetrahydrofuran

TIPS	Triisopropylsilyl
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
TMSE	2-(Trimethylsilyl)ethyl
TMSEOH	2-(Trimethylsilyl)ethanol
TOF	engl.: Time of Flight – Flugzeit
vgl.	Vergleiche
z.B.	zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. OPE und OPB als Vertreter linear konjugierter Polymere	2
1.2. Selbstassemblierte Monolagen	6
1.3. Rastertunnelmikroskopie	8
1.4. Adsorption von Alkoxyketten auf Graphit	10
2. Vorarbeiten	14
3. Zielsetzung	19
4. Quaterphenylen als neuer Mittelbaustein	21
4.1. Synthese verschiedener <i>Percec</i> -Dendronen	22
4.2. Synthese der Acetylene	25
4.3. Synthese verschieden halogener Mittelstücke	31
4.4. Synthese von Phenylen-Ethinylen-Stäbchen	36
4.5. Verknüpfung der Mittelstücke und der Dendronen	36
4.6. <i>Sonogashira</i> -Kreuzkupplung der chlorierten Mittelbausteine 34-36	40
4.7. <i>Sonogashira</i> -Kreuzkupplungen der bromierten Mittelbausteine 37-39	48
5. Asymmetrische Dendronen	60
5.1. Synthese des Methoxy-Dendron basierten Testsystems	61
5.2. Synthese des Hexyloxy-Dendron basierten Testsystems	64
5.3. Komplexere Strukturen zur Multiplettinterdigitation	68
5.4. Synthese des Acetylens	68
5.5. Synthese des Mittelbausteins	71
6. STM-Untersuchung der Stäbchen	80
7. Isomorphismus	91
7.1. Isomorphismus in butadiinylenverbrückten Säure Oligomeren	91
7.2. Synthese und Polymerisation des Triplett-Systems	91
7.3. Synthese und Polymerisation des Dublett-Systems	103
7.4. Wechsel zum Hexyloxy basierten Dendron	110
7.5. Isomorphismus in selbstassemblierten Sechsecken	118
7.5.1. Synthese der butadiinylenverbrückten Disäure	119
7.5.2. Synthese der Disäure	120
7.6. STM-Messungen zur Validierung des Isomorphismus	121
8. Zusammenfassung und Ausblick	137

9. Experimentelles	143
9.1. Allgemeines	143
9.2. Synthese	147
3 PT32	147
8 PT27	148
9 PT28	149
10 PT29	150
11 PT30	151
12 PT31/PT132	152
16 PT60	153
17 PT77	154
18 PT80/PT81/PT86	155
20 PT59	157
22 PT76	158
23 PT-FS-3	159
24 PT-TS-03/PT85	160
25 PT37	161
26 PT70	162
27 PT47	163
30 PT36	164
31 PT48	166
32 PT69	169
34 PT39	171
35 PT41	172
36 PT38	174
37 PT71	175
38 PT65	177
39 PT75	178
41 PT43/PT44/PT45	180
42 PT46	182
43 PT74	182
44 PT68	184
45 PT84	185
46 PT73	187
47 PT66	189
48 PT78	190
49 PT82/PT87	192
50 PT105	193
51 PT94	195
52 PT145	196
54 PT89/PT90/PT103/PT104	197
55 PT106	198

56 PT108	199
57 PT109	200
58 PT136	201
59 PT138	202
60 PT141	203
61 PT144	204
62 PT146	205
63 PT147	206
64 PT148	207
67 PT98/PT100	208
68 PT96	209
70 PT97	210
71 PT99	211
72 PT162	212
74 PT124/PT127	213
76 PT171	214
78 PT165	215
81 PT125	216
83 PT102/PT122/PT163/PT168	216
85 PT166	218
86 PT117	219
89 PT110/PT114/PT150/PT156/PT186/PT189	220
90 PT112	221
91 PT183/PT187	222
92 PT111/PT116	224
93 PT123	226
94 PT115	227
99 PT118	229
100 PT113/PT119/PT126/PT134/PT137/PT139/PT140/PT154	230
102 PT120/PT121/PT143/PT155	234
103 PT161/PT194	236
104 PT160/PT193	237
105 PT149	238
106 PT158/PT188	240
107 PT159/PT191	242
108 PT153/PT177	244
109 PT157/PT190	246
110 PT195	248
111 PT182	249
112 PT179	250
115 PT173	251
116 PT175	252

117 PT178	253
119 PT174	254
9.3. Verbindungsverzeichnis	i
9.4. Spektren index	xi
9.5. Literatur	xvi

1. Einleitung

Unter den vielen Bereichen der Chemie, gehört der Bereich der Polymerchemie zu den wirtschaftlich bedeutendsten. Mit seinen bahnbrechenden Arbeiten legte der spätere Nobelpreisträger *H. Staudinger* in den 1920er-Jahren den Grundstein für ein systematisches Verständnis von Polymeren. Dass sich die Polymerchemie seitdem zu einem akademisch, wie auch technisch-industriell hoch spannendem Forschungsfeld entwickelt hat, zeigt sich unter anderem in den bis heute sieben verliehenen Nobelpreisen.^[1,2,3]

Polymere sind Makromoleküle, die zumeist aus kohlenstoffbasierten Monomereinheiten aufgebaut und bei geringer Anzahl an Wiederholungseinheiten auch als „*Oligomer*“ bezeichnet werden. Nur wenige Bereiche in der Chemie haben so viele Kontaktpunkte zu fast allen anderen Naturwissenschaften, wie die Polymerchemie. Auch die Eigenschaften der makromolekularen Materialien decken eine große Bandbreite ab. So sind bspw. Kunststoffe mit Glasfaserverstärkung *in puncto* Zugfestigkeit vergleichbar mit Stahl, während weichere Polymere wie zum Beispiel Polyurethanschäume (PU) für die Herstellung von Polstern oder Matratzen eingesetzt werden. Verglichen mit herkömmlichen Materialien wie Holz oder Metall finden synthetische Polymere durch die diversen Eigenschaften ein breites Anwendungsspektrum. Sie finden Einsatz als Verpackungsmaterialien (Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Polypropylen (PP)), als Isolation für Stromkabel (PE, Polyvinylchlorid (PVC)), als Sicherheitsglas (Poly(methyl-2-methylpropenoat) (PMMA)), in der Medizin als Prothesen (PMMA) oder als Hochleistungsfasern in kugelsicheren Westen bzw. feuerfesten Schutzanzügen (Poly(*p*-phenylenterephthalamid) (PPTA), Poly(*m*-phenylenisophthalamid) (PMPI)).^[1,4]

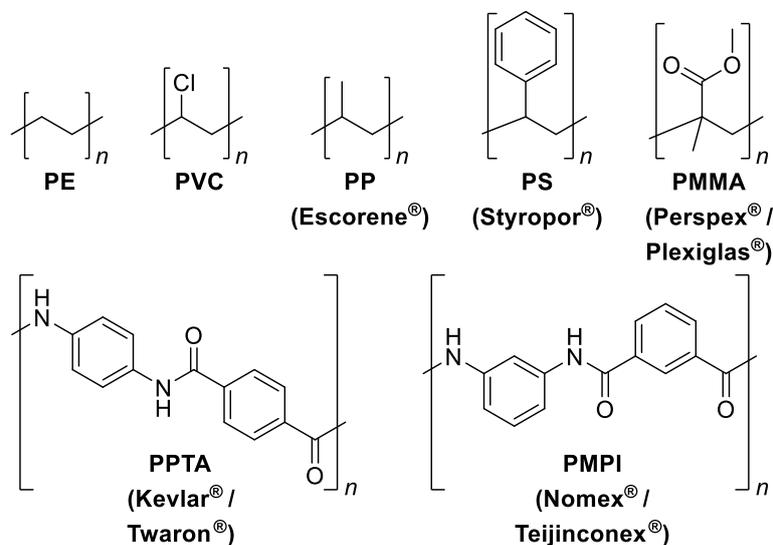


Abbildung 1.1: Strukturformeln, Abkürzungen und Handelsnamen zuvor genannter Polymere.

1.1. OPE und OPB als Vertreter linear konjugierter Polymere

Zumeist weisen Kunststoffe isolierende Eigenschaften auf.^[1] Jedoch können Anpassungen in der Molekülstruktur die physikalischen Eigenschaften des Polymers stark verändern. So gelang es *A. J. Heeger, H. Shirakawa* und *A. G. MacDiarmid* das Polyacetylen (PA) durch Dotierung mit Chlor, Brom, Iod oder Arsenpentafluorid elektrisch leitfähig zu machen,^[5] wofür sie 2000 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden.^[6] Durch den Nachweis der Leitfähigkeit von konjugierten Polymeren in den 1970er Jahren, wie auch der Entdeckung der Elektrolumineszenz des Poly(*p*-phenylenvinylens) (PPV) durch *J. H. Burroughes et al.* 1990, stieg das Interesse an konjugierten Polymeren rasant.^[3,5,7-9] Heutzutage finden konjugierte leitende Polymere unter anderem Anwendung in Leuchtdioden, Sensoren oder organischen Solarzellen (molekulare Elektronik).^[7,10,11]

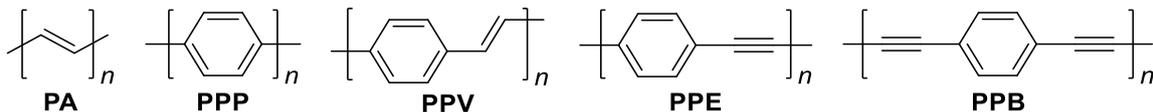


Abbildung 1.2: Strukturformeln und Abkürzungen wichtiger konjugierter Polymere. Von *links* nach *rechts*: Polyacetylen (PA), Poly(*p*-phenylene) (PPP), Poly(*p*-phenylene-vinylene) (PPV), Poly(*p*-phenylene-ethynylene) (PPE) und Poly(*p*-phenylene-butadiinylene) (PPB).

Abbildung 1.2 zeigt wichtige Vertreter rein kohlenwasserstoffbasierter konjugierter Polymere, die alle ein konjugiertes π -System gemein haben, welches durch die lange alternierende Anordnung von Einfach- und Mehrfachbindung entlang ihres quasi eindimensionalen Rückgrates gebildet wird. Dieses ermöglicht die halbleitenden Eigenschaften. Durch die Überlappung der *p*-Orbitale in Ethenfragmenten, kommt es zur Aufspaltung in ein π -bindendes und π^* -antibindendes Orbital. Während das π -Orbital vollständig besetzt ist und das höchste besetzte Molekülorbital bildet (HOMO, engl.: highest occupied molecular orbital), bildet das π^* -Orbital das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO, engl.: lowest unoccupied molecular orbital). Durch die hohe Anzahl an Wiederholungseinheiten liegt eine Vielzahl der aufspaltenden Orbitale in konjugierten Polymeren vor, was zu einer Verschmelzung zu sogenannten Energiebändern führt. Diese lassen sich in ein Valenzband, welches im elektronischen Grundzustand vollständig besetzt vorliegt und ein Leitungsband, welches dem unbesetzten Band entspricht, unterscheiden. Die Bänder sind vergleichbar mit den Bändern von Metallen, jedoch sind sie im Unterschied zu den Metallbändern nicht miteinander verbunden und weisen eine Bandlücke E_g auf, die für halbleitende Materialien

typischerweise unter 3 eV liegt. Die Bandlücke beruht auf den unterschiedlichen Bindungslängen von Einfach- und Mehrfachbindungen (hier Doppelbindungen). Aufgrunddessen ist die π -Elektronendichte nicht über das ganze System identisch, wodurch es zu einer teilweisen Bindungslokalisation kommt. Dieses Phänomen wird auch *Peierls-Instabilität/Verzerrung* bezeichnet. Infolge dieser Unterbrechung können π -Elektronen nicht mehr ungehindert vom Valenzband in das Leitungsband wechseln, sodass konjugierte organische Polymere im Grundzustand in der Regel als Halbleiter vorliegen. Thermisch oder optisch induzierte Anregung führt zur Überwindung der Bandlücke E_g , wodurch das Material leitfähig wird.^[9] Dieses Verhalten ist typisch für Halbleiter, weshalb konjugierte Polymere insbesondere in der Optoelektronik Anwendung finden, da mit einer geringen Anregungsenergie eine Absorption erzeugt wird. Aufgrund der direkten Abhängigkeit der Absorptionswellenlänge von der Bandlücke, lässt sie sich durch Änderungen am π -System justieren.^[12]

Aus der Reihe der in Abbildung 1.2 gezeigten konjugierten Polymere sind für diese Arbeit das Poly(*p*-phenylen-ethinylen) (PPE) und das Poly(*p*-phenylen-butadiinylen) (PPB) von besonderem Interesse. Für eine geringere Anzahl an Wiederholungseinheiten werden diese auch als Oligo(*p*-phenylen-ethinylen) (OPE) und als Oligo(*p*-phenylen-butadiinylen) (OPB) bezeichnet (vgl. Abbildung 1.3).

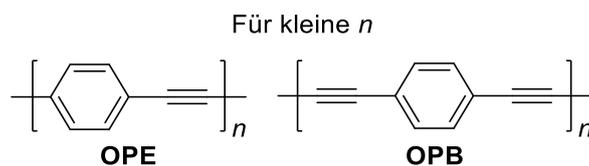


Abbildung 1.3: Chemische Struktur von OPE (*links*) und OPB (*rechts*).

Die Synthese der Phenylen-Ethinylen basierten Oligomersysteme kann über Palladium-vermittelte *Sonogashira*-Kreuzkupplungen erfolgen.^[13–15] Alternative Ansätze machen von einer Wolfram- oder Molybdän-vermittelten acyclischen Diinmetathese (ADIMET) gebrauch.^[16–18] Gegenüber der *Sonogashira*-Kreuzkupplung weist die ADIMET zwar keine Nebenreaktionen wie die Dimerisierung von zwei Ethinylgruppen zum Butadiinylen auf, welche durch die Rückbildung der katalytisch aktiven Pd(0)-Spezies oder in Anwesenheit von Sauerstoff beobachtet wird, besitzt dagegen eine deutlich geringere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.^[16–19,20] Die Toleranz gegenüber funktioneller Gruppen ist jedoch essentiell, um die Löslichkeit der Polymere auch bei höheren Polymerisationsgraden zu

wahren. Während anfänglich nur schwer lösliche oder unlösliche Polymere zugänglich waren, ebnete die Funktionalisierung des Rückgrates mit langkettigen Alkoxyketten durch *R. Giesa et al.* den Weg zu einer besseren Löslichkeit bei höheren Polymerisationsgraden.^[15,21] Phenylen-Butadiinylen basierte Oligomersysteme können über die Kupfer-(I)-iodid vermittelte *Glaser-Hay-* oder *Glaser-Eglinton-*Kupplung erhalten werden.^[11,22–24] Hierbei werden zwei Ethinylgruppen zum Butadiinylen geknüpft. Während dies bei OPEs eine ungewünschte Nebenreaktion ist, sind die Bedingungen und Durchführung an Luft Kern der Reaktion. Neben Homopolymeren können über diesen Ansatz bei Einsatz zweier unterschiedlicher Monomere *A* und *B* auch statistische Copolymere erhalten werden. Weiterhin ist die Vielfalt der zugänglichen Polymere durch Erweiterung des Phenylens hin zu größeren Systemen, wie Biphenyl, Fluoren, Phenanthren, aber auch Heteroaromaten wie Pyridin oder Thiophen, umfassend.^[14,19,21,25]

Im Rahmen dieser Arbeit wird sich weniger auf die elektrisch leitenden Eigenschaften, als vielmehr auf die aus der alternierenden Anordnung der Phenylen- und Ethinylengruppen resultierenden Rigidität fokussiert. In diesem Kontext ist das Verständnis der Selektiven Adsorption von OPB und OPE basierten Molekülen auf hochorientierten pyrolytischen Graphit (HOPG) von großem Interesse. Neben der Oberflächenfunktionalisierung und dem Aufbau großer formstabiler Strukturen, wie molekularen Speichenrädern, finden solche Bausteine auch Anwendung als Abstandhalter für Metallchelatligenanden, Enzymtransporter, in molekularer Elektronik, aber auch in Solarzellen oder Leuchtdioden.^[22,23,26]

Die intermolekularen Interaktionen und Packungsdichte von OPE und OPB basierten Molekülen auf HOPG hängt stark von ihrer Löslichkeit ab. Mit zunehmendem Polymerisationsgrad und somit auch zunehmender Länge der Verbindungen, werden diese in der Regel unlöslicher. Deshalb ist es unerlässlich, löslichkeitsfördernde Gruppen anzubringen. Hierfür können beispielsweise lange oder verzweigte Alkylketten dienen. Diese beeinflussen neben der Löslichkeit auch maßgeblich das Aggregationsverhalten der Moleküle. Es konnte bereits gezeigt werden, dass OPB und OPE durch Anbringen sperriger Seitengruppen oder dendritischer Strukturen viel besser löslich sind. Die angebrachten Seitengruppen begründen zudem auch die Polymere und zwingen sie in eine lineare Anordnung.^[11,24,27–30] Beispielsweise sind OPE mit zwei *tert*-Butylgruppen an jedem Benzolring der Außenschicht besser löslich, als solche mit nur einer Gruppe.^[11] Aufgrund ihrer linearen und rigiden Form, werden OPEs auch als starre Stäbchen (engl.: rigid Rod) bezeichnet.

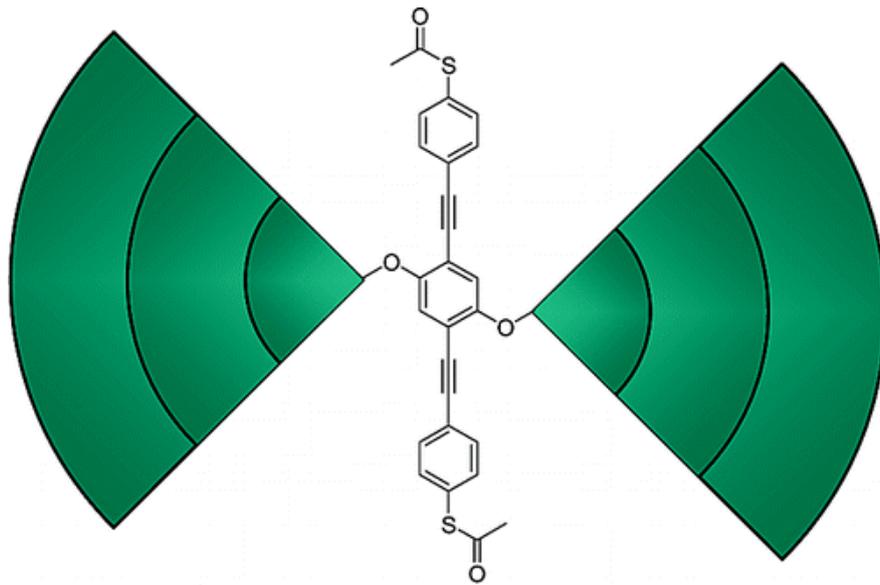


Abbildung 1.4: Modifiziertes Bild von *Zhang et al.*, das den Kern (weiß) und die Dendronhülle (grün) eines OPEs zeigt.^[11]

Die Synthese starrer Stäbchen mit Dendronhüllen, wie in Abbildung 1.4 dargestellt, kann über zwei verschiedene Strategien erfolgen. Die erste Strategie startet mit der Synthese des Rückgrates, ehe es mit den Dendronen über S_N2 Reaktionen verknüpft wird. Die andere Strategie kuppelt zuerst die Dendronen an die Monomere, die anschließend zu den starren Stäbchen umgesetzt werden.^[29]

Letztere Strategie zur Synthese von Stäbchen ist von großem Interesse, da sie eine Funktionalisierung des Kernmoleküls am Ende der Synthese ermöglicht. Generell macht die modulare Synthese somit eine breite Palette von unterschiedlich endfunktionalisierten Oligomeren zugänglich.^[27] Beispiele dafür sind funktionelle Gruppen, wie Carbonsäuren, Amide, Amine oder auch Azine, wie Pyridin. OPEs können für die Erzeugung verschiedenster Molekülformen, wie z.B. Stäbchen, Dreiecke, Vierecke, Sterne, etc. aber auch dreidimensionale Strukturen verwendet werden.^[31] Aufgründessen rückt die Untersuchung der Selbstassemblierungen von OPEs im 3D und 2D-Raum in den Forschungsfokus. Im Rahmen dieser Arbeit wird sich auf den 2D-Raum beschränkt und die Assemblierung von OPEs auf der Oberfläche, auch Parkettierung genannt, genauer untersucht.

Wie *D. A. Hofmeister* in seiner Masterarbeit nachweisen konnte, beeinflusst die Ausbildung von H-Brücken, zum Beispiel zwischen Säuregruppen oder Säuren und Aminen, die Parkettierung maßgeblich.^[32–34] Weiterhin konnte *D. A. Hofmeister* im Rahmen seiner Masterarbeit zeigen, dass die Wechselwirkungen zweier säurefunktionalisierter Monomere über nicht-kovalente Wasserstoffbrückenbindungen isomorph zu der kovalenten Bindung

einer Butadiinylengruppe ist. Die Moleküle für diese Untersuchungen konnte *L. Rothe* während seiner Masterarbeit mit Hilfe von *Glaser*-Kupplungen herstellen.^[32,33]

Dies legte einen der Grundsteine für die vorliegende Arbeit, die sich mit der Synthese von verschiedenen monodispersen Carbonsäure-terminierten Phenylen-Ethinylen- und Phenylen-Butadiinylen-Stäbchen beschäftigt. Durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen, sowie die nicht kovalenten Wechselwirkungen mit dem HOPG können die Stäbchen-Moleküle supramolekulare Polymere auf HOPG bilden. Diese sollen im Hinblick auf die Anordnung ihrer Alkoxyketten, sowie weiterer Wechselwirkungsmotive untersucht werden. Die Untersuchung und Visualisierung der Strukturen erfolgt dabei anhand von selbstassemblierten Monolagen (SAM) auf HOPG.

1.2. Selbstassemblierte Monolagen

Bei der Selbstassemblierung assoziieren Moleküle oder Ionen spontan und reversibel zu komplexeren, supramolekularen, geordneten Strukturen. Dieser Prozess kann in Lösung, sowie an Festkörperoberflächen stattfinden.^[35,36] Die Adsorption von Molekülen (allgemein Adsorbaten) auf eine geeignete Oberfläche (allgemein Substrat) wie Gold oder HOPG kann per Chemisorption oder Physisorption erfolgen. Hierdurch können sich SAMs ausbilden, bei der eine Lage die Schichtdicke des Adsorbates aufweist. Die Bildung der SAMs ist dabei abhängig von der Stärke und Ausprägung der Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten, sowie auch zwischen Substrat und Adsorbat.^[35–37,38,39] Die stärksten Substrat-Adsorbat Wechselwirkungen beschreibt die Adsorption durch Chemisorption. Hierbei kommt es zur Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen Substrat und Adsorbat. Beispielhaft dafür werden bei der Auftragung von Alkanthiolen ($\text{HSC}_n\text{H}_{n+1}$) auf Gold Au-S-Bindungen ausgebildet. Dies erschwert die Desorption der Moleküle von der Substratoberfläche und verändert ihre elektronischen Eigenschaften, sowie chemische Struktur.^[11,35,40] Bei der Physisorption hingegen kommt es zur Bildung schwacher nichtkovalenter Bindungen oder Interaktionen wie π - π - oder *van der Waals*-Wechselwirkungen, wodurch die Moleküle auf dem Substrat weitestgehend mobil und chemisch unverändert vorliegen. Durch Desorption und erneute Adsorption können Defekte der SAM an der Fest-Flüssig-Grenzfläche ausgebessert werden.^[40] Häufig bilden sich auf der Oberfläche mehrere durch das Adsorbat bedeckte Teilbereiche, welche Domänen genannt werden. Sind die einzelnen Moleküle innerhalb einer Domäne periodisch angeordnet und kann deren Lage durch eine Einheitszelle wiedergegeben werden, so bezeichnet man diese als 2D-kristallin. Die kristalline Struktur wird dabei vor allem von der

Konzentration der aufgetragenen Lösung, dem Lösungsmittel, sowie auch der Temperatur beeinflusst. Sind die Einheitszellen zweier Domänen verschieden, so spricht man von unterschiedlichen Polymorphen. Die Größe solcher Domänen liegt zumeist im Bereich von $1 \times 10^2 \text{ nm}^2$ bis $1 \times 10^5 \text{ nm}^2$. Das Verständnis der selektiven Adsorption auf ein Substrat ist heutzutage von großem Interesse und bildet auch die Basis der vorliegenden Arbeit. Dies liegt daran, dass die Eigenschaften der Oberfläche mittels SAM im Nanometerbereich steuerbar sind.^[35,39,41,42]

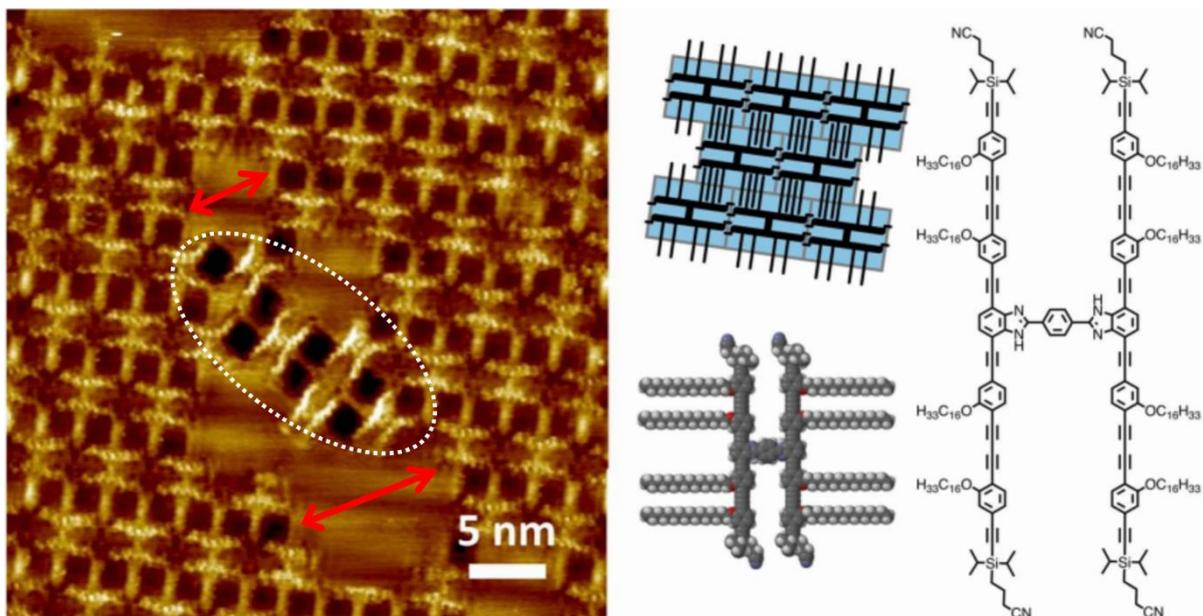


Abbildung 1.5: STM-Bild (*links*) eines aus Phenylen-Ethynylen-Einheiten aufgebauten, H-förmigen Moleküls, Modelle der Assemblierung und des Moleküls (*Mitte*) und seine chemische Struktur (*rechts*) (S. Höger et al. 2018).^[43]

Das STM-Bild in Abbildung 1.5 zeigt beispielhaft eine Aufnahme der Monolage, die das gezeigte H-förmige Molekül an der HOPG/1,2,4-Trichlorbenzol (TCB)-Grenzfläche bildete. In dem Bild sind sowohl die verschiedenen Domänen (*weiße Ellipse* und *rote Pfeile*) gut zu erkennen, sowie auch unbedeckte Bereiche in der Mitte (*innerhalb der roten Pfeile*). Aufgrund der hohen Bedeutung für die vorliegende Arbeit, wird das STM im nachfolgenden Kapitel genauer erläutert.^[44]

1.3. Rastertunnelmikroskopie

Eine der bekanntesten Methoden zur Untersuchung von Oberflächentopographien ist die Rastertunnelmikroskopie, welche 1982 von *G. Binnig* und *H. Rohrer* beschrieben wurde. Sie gehört neben der Rasterkraftmikroskopie (engl.: Atomic Force Microscopy) zu den Techniken der Rastersondenmikroskopie. Für ihre Erfindung wurden *Binnig* und *Rohrer* bereits 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.^[45] Für die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit wird hierbei die zu untersuchende Oberfläche von einer feinen Metallspitze abgerastert und durch die Messapparatur zeitgleich der Tunnelstrom I_t , der zwischen der Spitze und der Oberfläche fließt, aufgezeichnet, sofern eine Spannung angelegt ist.^[46–50]

Der Tunnelstrom I_t hängt bei kleinen Vorspannungen V von dem Abstand d zweier Elektroden (Metallspitze und Oberfläche) und der Austrittsarbeit Φ abhängig (siehe Gleichung (1)).

$$I_t \sim V \cdot e^{-\sqrt{\Phi}d} \quad (1)$$

Um nach Anlegen einer Vorspannung V einen messbaren Tunnelstrom I_t zu erhalten, ist es notwendig, dass die Distanz der Metallspitze zur Oberfläche nur wenige Ångström (Å) beträgt, da nach Gleichung (1) der Tunnelstrom mit steigendem Abstand exponentiell abfällt. Anschließend kann die Spitze in x - und y -Richtung über die Oberfläche geführt werden und sie somit Schritt für Schritt abrastern. Durch Auslenkungen der Metallspitze in z -Richtung durch ein Piezoelement entsteht schließlich eine leitfähigkeitsabhängige, topographische Darstellung der Oberfläche.

Die Rastertunnelmikroskopie bietet zwei verschiedene Messmodi. Zum einen ist es möglich, den Abstand d zwischen Spitze und Oberfläche konstant zu halten. Dieser Modus wird als konstanter Abstand Modus (engl.: *Constant Height Mode*) bezeichnet. Hierbei wird die Variation des Tunnelstroms I_t detektiert. Da der Abstand nicht variiert wird, können Erhebungen auf der Oberfläche nicht überwunden werden. Durch die fehlende Nachregulierung des Abstandes der Spitze ist der Einsatzbereich auf ebene Oberflächen limitiert.

Zum anderen ist es möglich, den Tunnelstrom I_t konstant zu halten. Dieser Modus wird als konstanter Strom Modus (engl.: *Constant Current Mode*) bezeichnet. Hierbei reguliert das Piezoelement den Abstand d zwischen Spitze und Oberfläche bei konstantem Tunnelstrom I_t , wodurch die Abstandsänderung in z -Richtung in Ångström detektiert wird. Da dies die Vermessung von unebenen Oberflächen zugänglich macht, ist dies der bevorzugte Messmodus und wird als Standard für alle nachfolgenden STM-Messungen verwendet.

Um ein gut aufgelöstes Bild zu erhalten, ist der Einsatz einer geeigneten feinen Metallspitze nötig. Diese sollte idealerweise eine sehr feine Spitze haben, d.h. dass ihr Radius an der Messseite möglichst klein ist. Mit zunehmendem Radius sinkt die Auflösung des Bildes und damit einhergehend auch seine Aussagekraft. Ein weiterer Faktor, der die Bildqualität mindert, sind äußere Einwirkungen (z.B. Schall, Vibrationen), die die Messapparatur und Spitze in Schwingung versetzen. Aus diesem Grund erfolgen die Messungen heute in Bereichen, die eine aktive Schwingungs- und Akustikdämpfung besitzen.^[48,50–52]

Anfangs wurde die Rastertunnelmikroskopie vor allem zur Untersuchung von Oberflächen gut geordneter anorganischer Festkörper wie Gold, aber auch von Graphit und Silizium eingesetzt, adsorbierte Moleküle wurden dabei für experimentelle Artefakte gehalten. 1988 berichteten *J. S. Foster* und *J. E. Frommer* über das erste Bild einer flüssigkristallinen organischen Verbindung (4-*n*-Octyl-4'-cyanobiphenyl) auf einem Graphitsubstrat. Das erhaltene Bild in Abbildung 1.6 zeigt breite Reihen, deren Kontrastmerkmale der Form des untersuchten Moleküls ähneln.^[48,49,53]

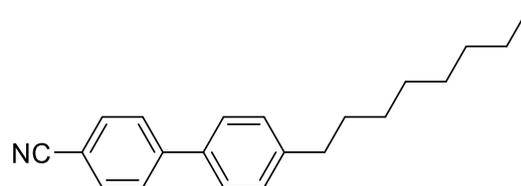
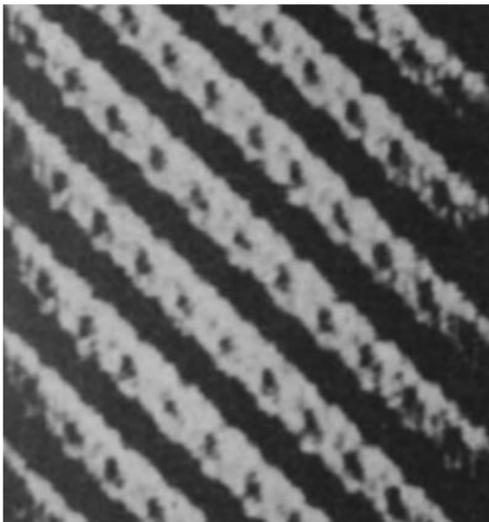


Abbildung 1.6: Erstes STM-Bild einer flüssigkristallinen Verbindung (*links*)^[53] und seine Strukturformel (*rechts*).

Die topographische Beschreibung der erhaltenen Bilder erfolgt durch Verwendung eines hell-dunkel-Kontrastes. Dabei erscheinen höherliegende Bereiche hell und tieferliegende dunkel. Des Weiteren beeinflusst die Polarisierbarkeit der Molekülfragmente den Kontrast, da eine Änderung der Polarisierbarkeit eine Änderung der Austrittsarbeit Φ mit sich bringt. Isolierende Fragmente, wie Alkylketten erscheinen deshalb dunkel, während gut leitende Fragmente wie Phenylringe hell erscheinen.^[51,54]

Später gelang es *J. S. Rabe* und *S. Buchholz* zu zeigen, dass lange Alkylketten, Alkohole, Fettsäuren und ein Dialkylbenzol aus Lösungen wie 1-Phenylloctan (PHO) auf HOPG adsorbieren können.^[40] Dies machte STM zu einer vielversprechenden Methode, um das Assoziationsverhalten und die Anordnung organischer Moleküle auf Oberflächen wie HOPG zu bestimmen.^[46,51]

1.4. Adsorption von Alkoxyketten auf Graphit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Moleküle mit Dendronen mit unterschiedlich langen Alkoxyketten ($-\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$) mittels STM untersucht. Die angebrachten Ketten sollten zum einen die Löslichkeit der Verbindungen erhöhen, zum anderen aber auch die Physisorption auf die HOPG-Oberfläche verstärken. Da die formierten SAMs innerhalb dieser Arbeit neben den H-Brücken zwischen zwei Carbonsäuren vor allem durch Physisorption der angebrachten Ketten auf der HOPG-Oberfläche gelenkt werden sollten, ist ein erweitertes Verständnis der Adsorption von Alkoxyketten auf den HOPG unausweichlich und wird nachfolgend erläutert.

Die Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von Alkanen begannen in den 1970er Jahren, als *A. J. Groszek* die Ausrichtung des all-*trans*-Kohlenstoffrückgrates eines *n*-Alkans koplanar zur *zigzag*-Richtung der Graphitoberfläche vermutete.^[55] Nach Einführung der Rastertunnelmikroskopie trugen vor allem die Arbeiten von *J. P. Rabe et al.* und *G. C. McGonigal et al.* in den 1990er Jahren zu einem erweiterten Verständnis über die Alkanmonolagen bei. Die Ausrichtung des Kohlenstoffrückgrates konnte allerdings nicht vollständig aufgeklärt werden.^[40,56] 2008 konnten *D. Tománek et al.* und *G. W. Flynn et al.* die Ausrichtung der Rückgrate unter Anwendung quantenchemischer Methoden aufklären.^[44,57] So richten sich die Alkane in der all-*trans*-Konfiguration bevorzugt entlang einer *zigzag*-Richtung auf der Graphitoberfläche aus. In der Ausrichtung sind zwei verschiedene Orientierungen der Ketten möglich. Zum einen ist die von *A. J. Groszek* postulierte koplanare (P) Orientierung möglich, zum anderen können die Ketten auch um 90° rotiert orthogonal (S) orientiert zur Substratoberfläche vorliegen.^[44,57]

In der koplanaren P-Orientierung liegen die Alkoxyketten in einer *zigzag*-Anordnung vor, die der Honigwabenstruktur des Substrats folgt. In der orthogonalen S-Orientierung liegen die Ketten von oben betrachtet linear vor. Der Gleichgewichtsabstand zweier benachbarter Ketten der P-Orientierung beträgt 4.26 Å, während die S-Orientierung mit einem Abstand von 3.50 Å engere Packungen auf der HOPG-Oberfläche ermöglicht. Dennoch adsorbieren

Alkoxyketten bevorzugt in der P-Orientierung, da diese im Vergleich zur S-Orientierung energetisch begünstigt ist.^[44,57] Die Ausrichtung der Alkoxyketten in *zigzag*-Richtung (*rot*) ist gegenüber der Ausrichtung entlang der *armchair*-Richtung (*blau*) um 0.08 eV pro CH₂-Einheit bevorzugt, weshalb sie sich entlang einer der HOPG-Hauptachsen ausrichten. Diese werden typischerweise durch einen Stern (*) markiert. Die Bevorzugung der *zigzag*-Ausrichtung hat zur Folge, dass Alkylketten zweier benachbarter Domänen um 60° oder 120° verdreht zueinander vorliegen. Eine Ausrichtung entlang der ungünstigeren *armchair*-Richtung, kann bei räumlich begrenzten Oberflächenregionen vorkommen.^[57] Abbildung 1.7 veranschaulicht die möglichen Anordnungen am Beispiel der in dieser Arbeit verwendeten Hexadecyloxyketten (-OC₁₆H₃₃) auf HOPG.

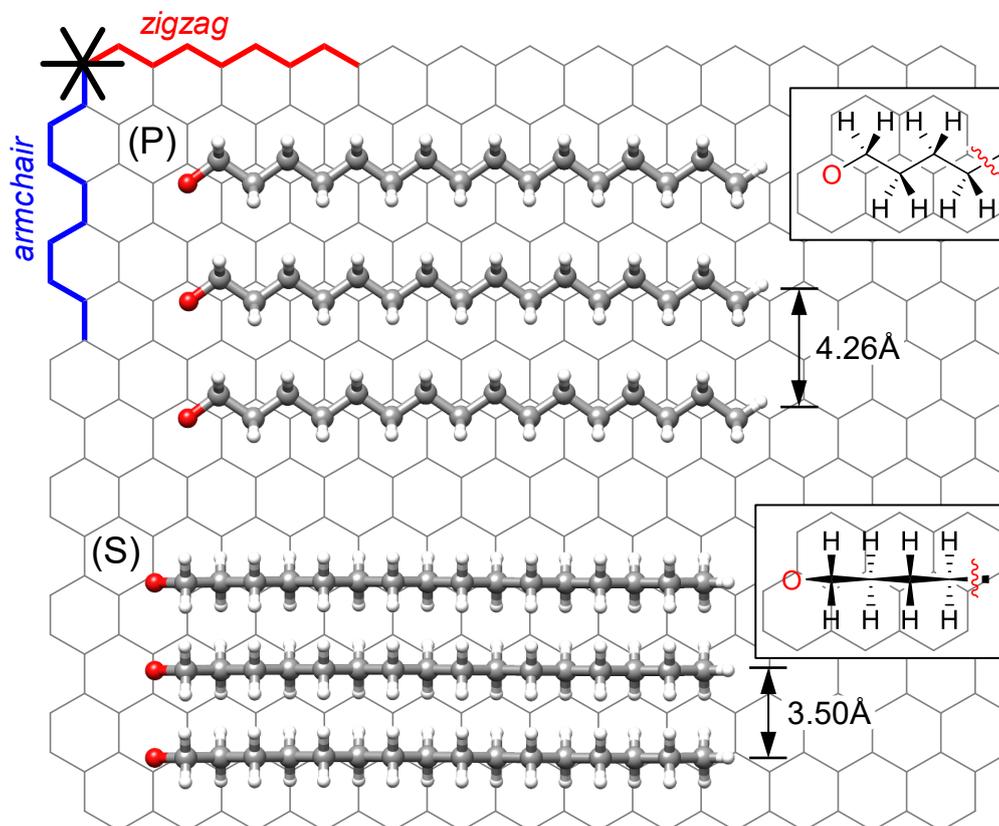
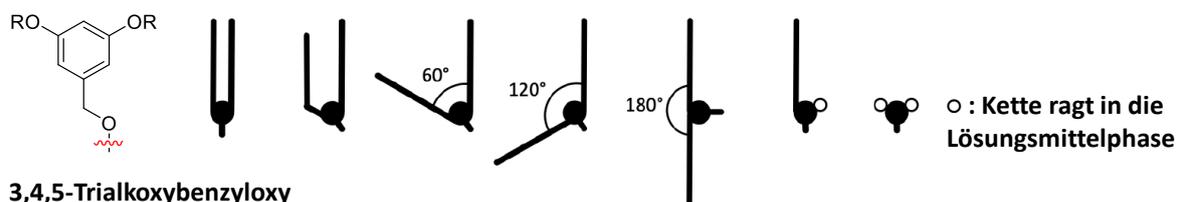


Abbildung 1.7: Schematische Darstellung physisorbierter Hexadecyloxyketten (-OC₁₆H₃₃) in *zigzag*-Ausrichtung auf einer HOPG-Oberfläche. * markiert die HOPG-Hauptachsen. Eine mögliche *zigzag*-Richtung ist in *rot* und eine mögliche *armchair*-Richtung in *blau* dargestellt. **Oben:** Anordnung dreier Alkoxyketten in koplanarer Orientierung (P) des Kohlenstoffrückgrates zur Substratoberfläche, mit beispielhafter Darstellung der Kette in Keilstrichformel (*rechts*). **Unten:** Anordnung dreier Alkoxyketten in orthogonaler Orientierung (S) des Kohlenstoffrückgrates zur Substratoberfläche, mit beispielhafter Darstellung der Kette in Keilstrichformel (*rechts*). Zur Verfügung gestellt von L. Rothe.^[57,58]

Trotz der in der Literatur umfassend veröffentlichten Untersuchungen zur Adsorption von Alkyl- bzw. Alkoxyketten, ist bis heute die Bildung von sogenannten Alkoxykettenmultipletts noch nicht ausreichend aufgeklärt. Multipletts entstehen, wenn Alkoxyketten zweier oder mehrerer Moleküle miteinander interdigitieren. Abgeleitet von den lateinischen Wörtern *inter* (für zwischen) und *digitus* (für Finger) beschreibt die Interdigitation das Ineinandergreifen der Ketten, ähnlich wie die Finger zweier Hände. Die durch die Interdigitationen entstehenden Muster der Alkoxyketten werden durch Zuordnung zu den entsprechenden Molekülen (A oder B) wie folgt benannt: Für eine binäre Mischung mit jeweils einer physisorbierten Kette spricht man von einer AB-Interdigitation, während man eine binäre Mischung mit jeweils drei physisorbierten Ketten in Blöcken als AAABBB-Interdigitation bezeichnet. Mit steigender Anzahl an Alkoxyketten steigt ebenfalls die Anzahl, sowie die Komplexität der möglichen Interdigitationsmustern. Bei einer Verzahnung in Kettenblöcken wie im Beispiel beschrieben, wird von sog. Alkoxykettenmultipletts gesprochen, das AAABBB-Interdigitationsmuster wird somit auch als Tripletts beschrieben. Zur Einführung von zwei Alkoxyketten wurde bisher der 3,5-Dialkoxybenzyloxy-Rest und für drei Alkoxyketten der 3,4,5-Trialkoxybenzyloxy-Rest in der Literatur veröffentlicht.^[27]

Die systematische Untersuchung der beiden o.g. Reste zur Einführung von zwei bzw. drei Alkoxyketten führte bereits zu einer Vielzahl an verschiedenen Anordnungen der Ketten zueinander. Die in diversen STM-Untersuchungen aufgetretenen Ausrichtungen der Ketten sind schematisch in Abbildung 1.8 zusammengefasst dargestellt.^[59,60]

3,5-Dialkoxybenzyloxy



3,4,5-Trialkoxybenzyloxy

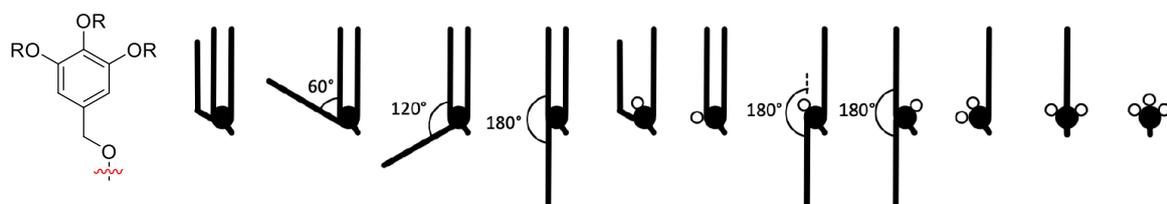


Abbildung 1.8: Strukturformel der 3,5-Dialkoxybenzyloxy- und 3,4,5-Trialkoxybenzyloxy-Reste (*links*) und den zugehörigen schematisch dargestellten, in der Literatur beobachteten Ausrichtungen der Alkoxyketten. Zur Verfügung gestellt von *D. A. Hofmeister*.

Für die Anordnung der Ketten des 3,5-Dialkoxybenzyloxy-Restes sind sieben verschiedene Möglichkeiten dokumentiert, während für den 3,4,5-Trialkoxybenzyloxy-Rest schon elf verschiedene Anordnungen auftraten. Zur Ausbildung von Multipletts wird eine parallele Anordnung der Alkoxyketten benötigt. Daneben können die Ketten auch um 60° , 120° oder 180° relativ zueinander verdreht vorliegen. Weiterhin können Ketten vereinzelt oder auch vollständig desorbiert in die darüberliegende Lösungsmittelphase ragen. Da die parallele Anordnung der Alkoxyketten zur Ausbildung und Untersuchung der Multipletts unerlässlich ist, sind weitergehende Untersuchungen des Einflusses der dendritischen Reste auf die Monolage von großem Interesse und bilden die Grundlage der vorliegenden Arbeit. Die Synthesepfung aller dargestellten Moleküle innerhalb der Arbeit erfolgte nach vorheriger Modellierung unter Berücksichtigung der intramolekularen Abstände der Alkoxyketten, um definierte Interdigitationsmuster auf der Oberfläche zu erhalten.

2. Vorarbeiten

L. Rothe und *D. A. Hofmeister* konnten bereits in ihren Masterarbeiten erste Erkenntnisse zur Bildung von Alkoxykettenmultipletts der Phenylen-Ethinylen-Stäbchen gewinnen.^[33,61] Zur effizienten Darstellung der einzelnen Stäbchen-Moleküle, erarbeitete *L. Rothe* eine effektive Synthesestrategie, die einen modularen Aufbau der Moleküle vorsah. Hierfür wurden die Zielstrukturen in drei Bausteine – Mittelbaustein, dendritischer Baustein, funktionalisierter Seitenbaustein – unterteilt. Die Unterteilung ermöglicht zum einen die parallele Synthese einzelner Bausteine, zum anderen einen schnellen Zugang zu verschiedenen funktionalisierten komplexen Zielstrukturen. Nach erfolgreicher Synthese der einzelnen Bausteine wurden diese sukzessive über eine *Williamson*-Ethersynthese und *Sonogashira*-Kreuzkupplung zu Phenylen-Ethinylen-Stäbchen verknüpft. Verglichen mit einer linearen Synthese konnten durch den modularen Aufbau höhere Gesamtausbeuten erhalten werden.^[33]

Bausteine

1. Mittelbaustein
2. dendritischer Baustein
3. funktionalisierter Seitenbaustein

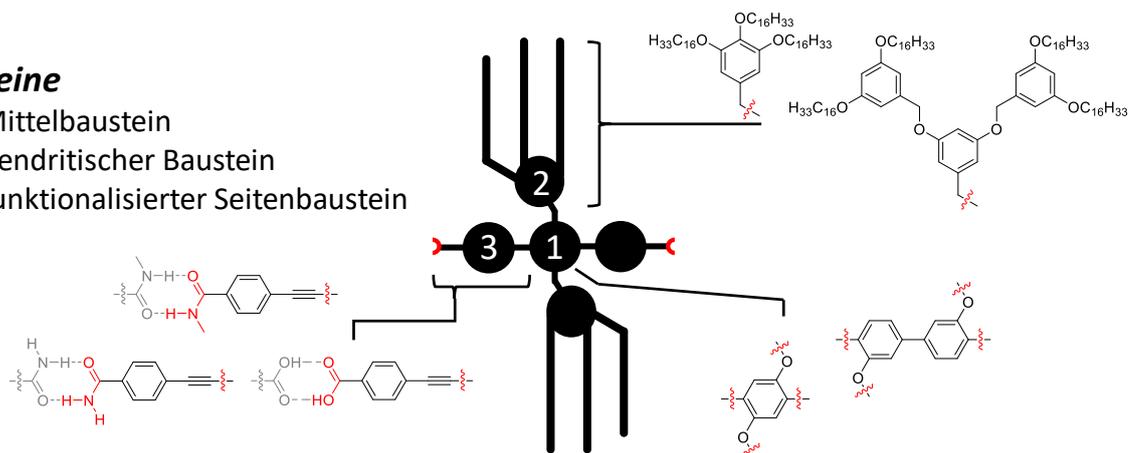


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der modularen Synthesestrategie zur Synthese von Phenylen-Ethinylen-Stäbchen.

Im Rahmen seiner Dissertation fokussierte sich *L. Rothe* weiter auf die Bildung von Alkoxykettenmultipletts von drei und vier Alkoxyketten, sog. Tripletts und Quartetts. Zunächst variierte er die Stäbchenlänge sowie die verwendeten funktionellen Gruppen, was mit einer Variation der Interaktionsenergien E_{int} einhergeht.^[58]

Für die Untersuchung der Tripletts-Strukturen konnte er über die zuvor diskutierte konvergente Synthesestrategie erfolgreich die Carbonsäuren **I** und **II**,^[33] das Carbonsäureamid **III**, sowie die Carbonsäuremethamide **IV** und **V** synthetisieren.^[58] STM-Untersuchungen der Verbindungen zeigten, dass alle Moleküle selbstassemblierte Monolagen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche auf HOPG bildeten (Abbildung 2.2). Die Packungen der untersuchten

Monolagen wiesen deutliche Unterschiede auf. Während bei beiden Carbonsäuren **I** und **II** nur je zwei der drei Ketten pro Dendron adsorbierten, waren es beim Carbonsäureamid **III** immerhin fünf von sechs Ketten zweier Dendronen und bei Carbonsäuremethyleamid **V** schließlich sechs von sechs möglichen Ketten von je zwei Dendronen. Dies konnte auf die Verringerung der Interaktionsenergie der funktionellen Gruppen zurückgeführt werden. Während die Alkoxyketten der Carbonsäure **II** parallel zum Rückgrat ausgerichtete Alkoxykettenblöcke von je zwei Ketten, sog. Dubletts bildeten, konnten bei Carbonsäure **I**, sowie den Carbonsäureamidfunktionalisierten Strukturen **III-V** interdigitierende Alkoxykettenblöcke beobachtet werden.^[33,58]

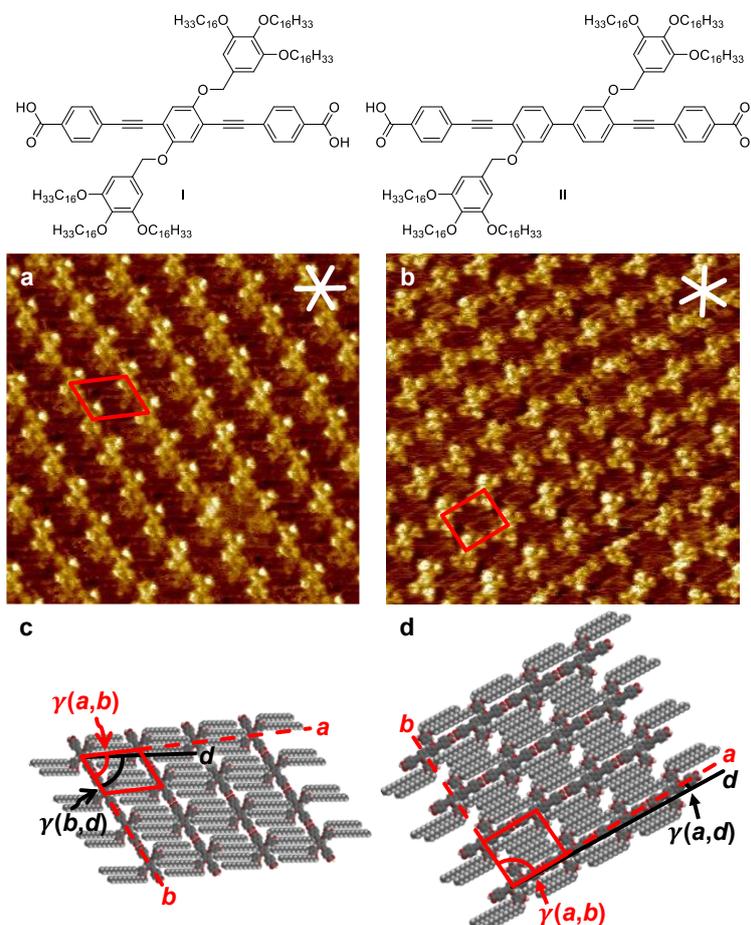


Abbildung 2.2: STM-Aufnahmen der Carbonsäuren **I** und **II** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der jeweiligen Verbindung in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild von **I** – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_s = -1.1 \text{ V}$, $I_t = 42 \text{ pA}$, Bildgröße $19.9 \times 19.9 \text{ nm}^2$. b) Detailbild von **II** – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_s = -0.85 \text{ V}$, $I_t = 55 \text{ pA}$, Bildgröße $18.8 \times 18.8 \text{ nm}^2$, * markiert die HOPG-Hauptachsen. c) Supramolekulares Modell von **I** – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = 3.2(1) \text{ nm}$, $b = 2.3(1) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = 64(2)^\circ$, $\gamma(b,d) = 58(2)^\circ$. d) Supramolekulares Modell von **II** – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = 2.7(1) \text{ nm}$, $b = 2.4(1) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = 87(1)^\circ$, $\gamma(a,d) = 4(1)^\circ$.^[33]

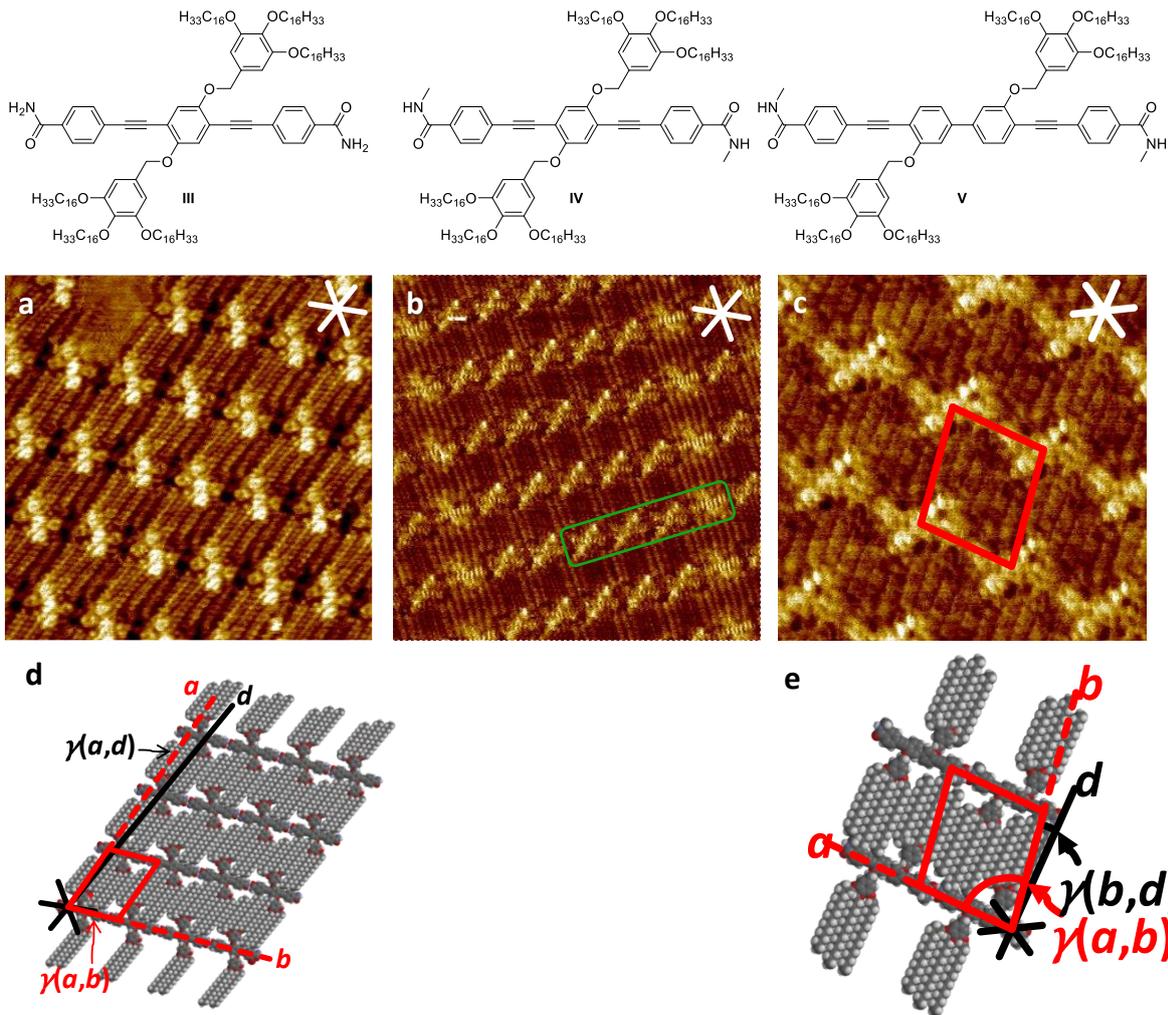


Abbildung 2.3: STM-Aufnahmen des Carbonsäureamids **III** und der Carbonsäuremethamide **IV** und **V** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **III** in TCB bzw. der Carbonsäuremethamide **IV** und **V** in PHO. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild von **III** – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_s = -0.41 \text{ V}$, $I_t = 25 \text{ pA}$, Bildgröße $14 \times 14 \text{ nm}^2$. b) Detailbild von **IV** – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_s = -1.27 \text{ V}$, $I_t = 11 \text{ pA}$, Bildgröße $24.5 \times 24.5 \text{ nm}^2$. c) Detailbild von **V** – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_s = -0.52 \text{ V}$, $I_t = 14 \text{ pA}$, Bildgröße $9.5 \times 9.5 \text{ nm}^2$. * markiert die HOPG-Hauptachsen. d) Supramolekulares Modell von **III** – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = 3.2(2) \text{ nm}$, $b = 2.4(2) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = 70(2)^\circ$, $\gamma(a,d) = 5(2)^\circ$. e) Supramolekulares Modell von **V** – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = 2.6(2) \text{ nm}$, $b = 3.2(2) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = 80(2)^\circ$, $\gamma(b,d) = 9(2)^\circ$.^[58]

Zur Untersuchung der Bildung von Quadrupletts gelang ihm die Synthese der Carbonsäure **VI**, welche mit einem *Percec*-Dendron 1. Generation funktionalisiert wurde. Bei den STM-Untersuchungen der Carbonsäure **VI** konnte erfolgreich eine selbstassemblierte Monolage gebildet werden. Jedoch zeigte diese regelmäßig angeordnete Reihen mit Defekten, was auf die parallele Ausrichtung des verwendeten *Percec*-Dendrons zum Rückgrat zurückzuführen war. Aus diesem Grund bildete sich kein Alkoxykettenmultipllett.^[58]

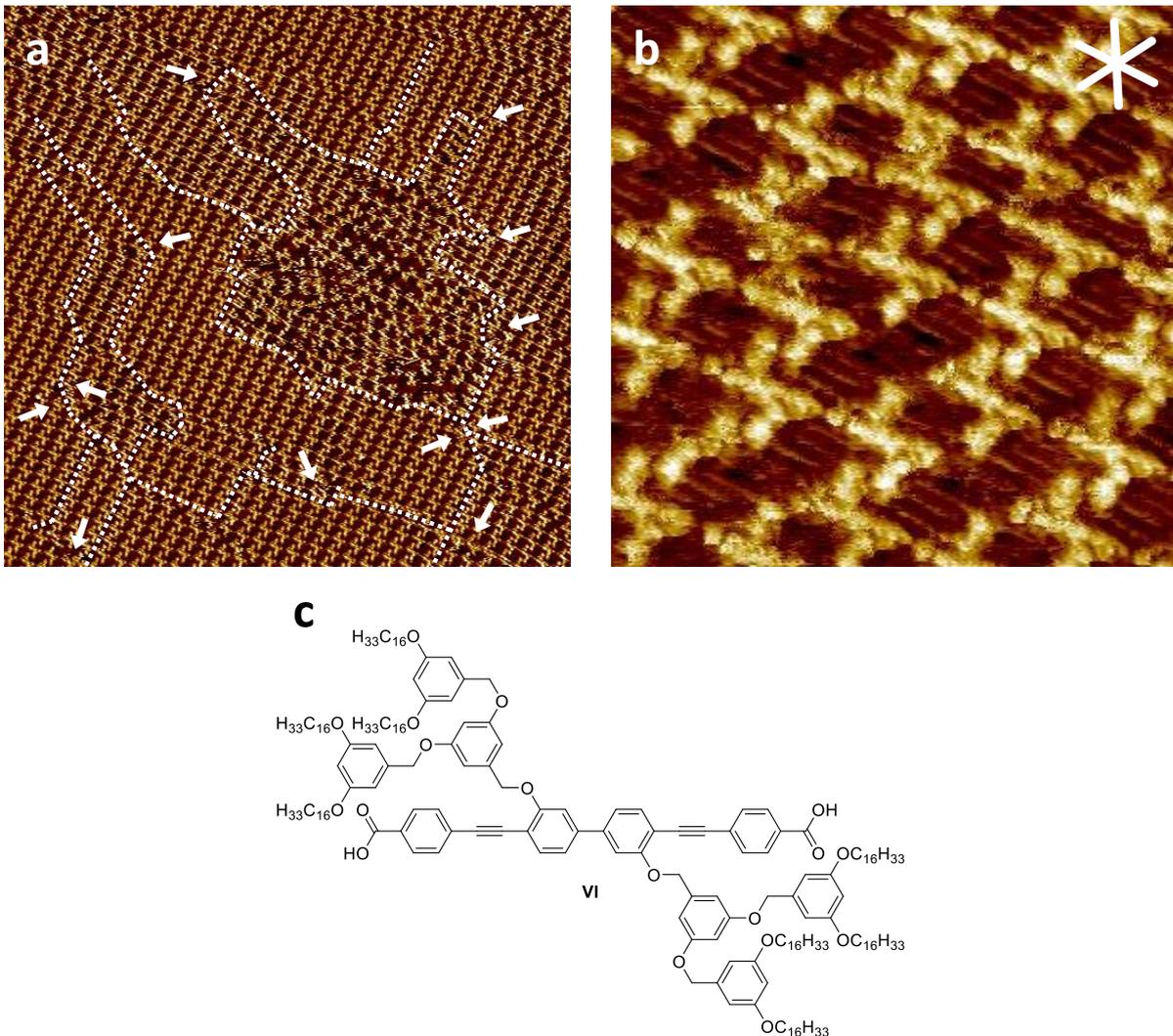


Abbildung 2.4: STM-Aufnahmen von **VI** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **VI** in Octansäure (OS). Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Übersichtsbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = -1.3$ V, $I_t = 17$ pA, Bildgröße 130×130 nm². b) Detailbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = -1.3$ V, $I_t = 17$ pA, Bildgröße 15×15 nm², * markiert die HOPG-Hauptachsen. c) Strukturformel von **VI**.

Im aufgenommenen STM-Bild erfolgte die Zuordnung der Moleküle als heller Strich mit je zwei dazu senkrecht stehenden Ovalen, wobei der Strich dem Rückgrat und die Ovale den Dendronen entsprechen. Ebenso sind im Detailbild parallel zum Rückgrat ausgerichtete Alkoxyketten erkennbar. Die vorliegende Lage der Alkoxyketten, die Verzahnung der einzelnen Reihen über die Dendronen und die parallele Ausrichtung aller Phenyleinheiten zum Rückgrat konnten auf die hohe Anzahl an Freiheitsgraden des verwendeten Dendrons zurückgeführt werden (vgl. Abbildung 2.5). Ebendiese hohe Anzahl an Freiheitsgraden ermöglicht eine Vielzahl an Ausrichtungen, die wiederum in einem komplexen und schwer vorhersagbaren Adsorptionsverhalten resultiert.^[30,58,62]

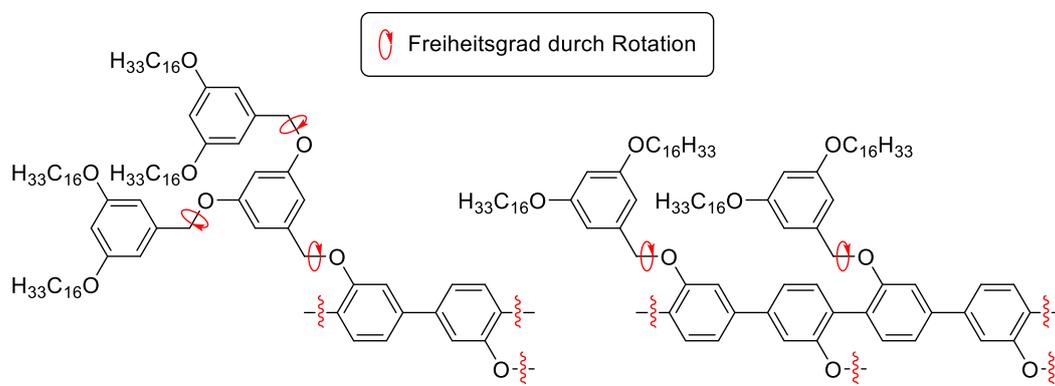


Abbildung 2.5: Vergleich der Freiheitsgrade des *Percec*-Dendrons 1. Generation (*links*) und des Analogen 3,5-Bis(hexadecyloxy)benzyl-Restes (*rechts*).

Weiterhin lieferten diese Ergebnisse die Erkenntnis, dass die Verwendung des *Percec*-Dendrons 1. Generation für die Ausbildung von Alkoxykettenquadrupletts ungeeignet ist. Zudem offenbarten die Untersuchungen eine Abhängigkeit der Packungen von der Länge des Rückgrats, der Wahl des Lösungsmittels, den Interaktionsenergien der funktionalisierten Seitenbausteine und den dendritischen Bausteinen.^[58] Die gewonnenen Erkenntnisse führten zur Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

3. Zielsetzung

Nachdem in den Vorarbeiten der Einfluss der Endfunktionalitäten auf die Bildung der Alkoxykettenmultipletts eingehend untersucht wurde, sollte der Fokus der vorliegenden Arbeit auf die Beschaffenheit des dendritischen Bausteins gelegt werden. So war Ziel dieser Arbeit die Synthese verschiedener Phenylen-Ethinylen basierter, säurefunktionalisierter Stäbchenmoleküle mit unterschiedlichen dendritischen Seitenbausteinen. Anhand der Stäbchenmoleküle sollten im Weiteren Rückschlüsse auf die präorganisierenden Eigenschaften der verschiedenen dendritischen Bausteine gezogen werden. Diese sollten systematisch anhand der ausgebildeten Alkoxykettenmultipletts an der Fest-Flüssig-Grenzfläche mittels Rastertunnelmikroskop (STM) durch die Arbeitsgruppe um Herrn *Dr. S.-S. Jester* untersucht werden.

Der erste Teil knüpft an die Synthese zur Ausbildung von Alkoxykettenquadrupletts an und beschäftigt sich mit der Herstellung von Alkoxykettenquadrupletts und -sextupletts. Durch Verwendung eines Quaterphenylenmittelbausteins soll hierbei im Weiteren insbesondere der Einfluss der Dendronen auf die Bildung der Alkoxykettenmultipletts untersucht werden. Dazu soll neben einem symmetrischen Dendron auch ein asymmetrisches Dendron mit je zwei Hexadecyloxyketten verwendet werden, sowie für eine Sextuplett-Struktur ein Dendron mit drei Hexadecyloxyketten.

Im zweiten Teil soll das von *L. Rothe* und *D. A. Hofmeister* beobachtete, isomorphe Verhalten von Butadiinylene und Carbonsäure-Dimeren auf der Oberfläche anhand von säurefunktionalisierten Phenylen-Butadiinylene-Oligomeren näher untersucht werden. Dabei soll auch untersucht werden, ob eine vollständige Adsorption der Alkoxyketten auf der HOPG-Oberfläche ermöglicht werden kann. Dies soll anhand der Erkenntnisse über die Eigenschaften der Dendronen aus dem ersten Teil geschehen. Weiterhin soll die Synthese eines Isophthalsäurederivats, sowie eines analogen butadiinyleneverbrückten Dimers den Isomorphismus in kleinen Strukturen verifizieren. Zudem soll untersucht werden, ob es möglich ist, die beiden Säuren als isomorphe Hexagone auf der Oberfläche zu adsorbieren.

Alle Stäbchenmoleküle sollten über den etablierten modularen Aufbau synthetisiert werden. Die in der vorliegenden Arbeit synthetisierten Verbindungen und Zwischenstufen sollten, sofern möglich, mittels $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und massenspektrometrischer

Untersuchungen charakterisiert werden. Zusätzlich sollten analytische Gel-Permeation-Chromatographische (GPC) Messungen unterstützend durchgeführt werden. Erhaltene Zielverbindungen sollten zudem mittels STM vermessen werden und auf ihre Eigenschaften an der Fest-Flüssig-Grenzfläche auf dem HOPG untersucht werden.

4. Quaterphenylen als neuer Mittelbaustein

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese von Molekülen, die zur Untersuchung von Alkoxykettenmultipletts auf einer HOPG-Oberfläche genutzt werden sollten. Hierzu wurden verschiedene Systeme modelliert, die im Nachfolgenden diskutiert werden. Um intermolekular interdigitierende Blöcke von vier Alkoxyketten, sogenannten Quadrupletts zu erzeugen, wurde sowohl der 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-methoxybenzyl-, als auch der 3,5-Bis(hexadecyloxy)benzyl-Rest verwendet. Weiterhin sollten durch Verwendung des 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzyl-Restes intermolekular interdigitierende Blöcke von sechs Alkoxyketten, sogenannten Sextupletts, erzeugt werden (vgl. Abbildung 4.1).

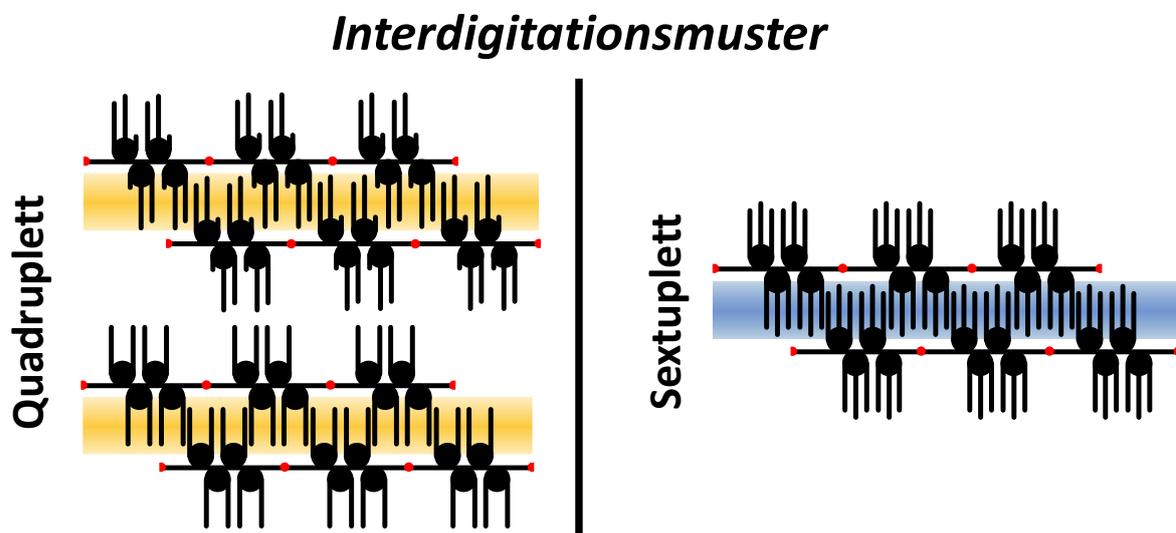


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Interdigitationsmuster von Alkoxykettenmultipletts. **Links:** Quadruplett. **Rechts:** Sextuplett.

Zunächst wurde die Synthese der einzelnen Bausteine durchgeführt. Begonnen wurde mit den verschiedenen Dendronen, gefolgt von den Acetylen-Seitenbausteinen und abschließend wurden die dihalogenierten Quaterphenylen Mittelbausteine synthetisiert. Anschließend sollten die verschiedenen Bausteine über geeignete Kupplungsreaktionen miteinander verknüpft werden, ehe sie mittels STM auf ihre Interdigitations-eigenschaften untersucht wurden.

4.1. Synthese verschiedener *Percec*-Dendronen

Wie bereits in Kapitel 2 erörtert, richtete sich das von *L. Rothe* verwendete *Percec*-Dendron 1. Generation parallel zum Rückgrat aus und bildete somit nicht das gewünschte Quadruplett-Muster. Die Orientierung entlang des Rückgrates resultierte aus der hohen Anzahl an Freiheitsgraden, wodurch das Dendron nicht präorganisierend wirkte und somit keine gute Vorhersagbarkeit für die Selbstassemblierung erreicht werden konnte.^[58]

Der Zugang zu Quadrupletts sollte durch eine Minderung der Freiheitsgrade gewährleistet werden, indem auf Dendronen 0. Generation zurückgegriffen wurde. Insgesamt sind drei verschiedene Dendronen dieser Art synthetisch zugänglich, welche theoretisch zur Bildung von Quadrupletts führen könnten (vgl. Abbildung 4.2).

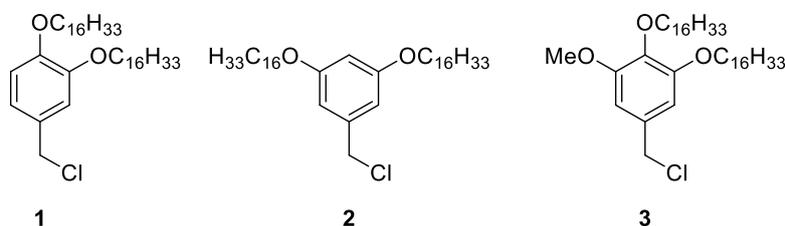


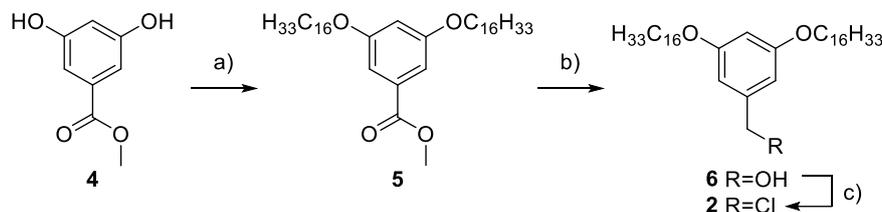
Abbildung 4.2: Drei mögliche Dendronen zur Quadruplett-Interdigitation.

Der in Abbildung 4.2 gezeigte 3,4-Bis(hexadecyloxy)benzyl-Baustein **1** konnte 2005 von *V. Percec et al.* erfolgreich synthetisiert werden.^[63] Erste STM-Untersuchungen konnten 2022 von *A. Lützen et al.* veröffentlicht werden. Dabei zeigte sich jedoch, dass **1** angebracht an ein Terephthalsäure-Rückgrat eine geringe Stabilität aufwies.^[64] Vermutlich kann es durch Oxidation an Luft als Aldehyd abgepalten werden.

Als zweite Möglichkeit lässt sich der 3,5-Bis(hexadecyloxy)benzyl-Baustein **2** verwenden, welcher stabil ist und aus dem Chemikalienvorrat des Arbeitskreises entnommen werden konnte. Die dritte Möglichkeit stellt der 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-methoxybenzyl-Baustein **3** dar, welcher im Vergleich zu **1** durch die Methoxy-Gruppe stabilisiert wird. Zusätzlich könnte die Methoxy-Gruppe die Präorganisation des Bausteins in der Monolage durch eine direktionale Wirkung verstärken. Hinsichtlich der bekannten Instabilität von **1** sollten nur **2** und **3** synthetisiert und nachfolgend diskutiert werden.

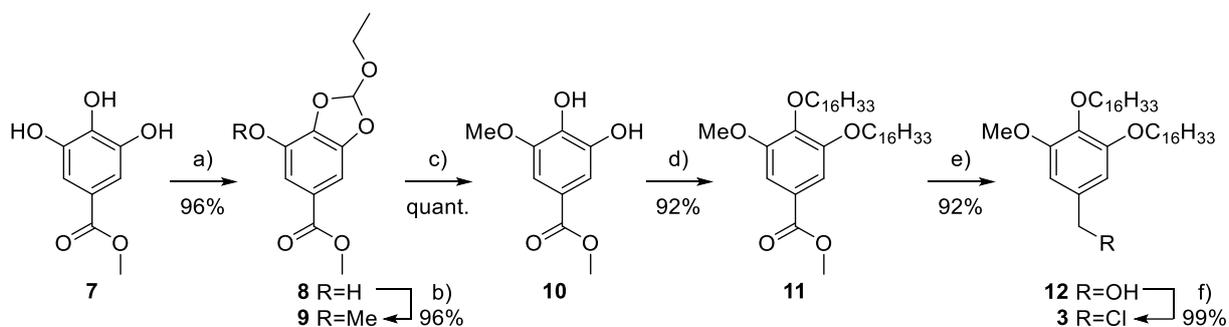
Da 3,5-Bis(hexadecyloxy)benzylchlorid im Chemikalienvorrat des Arbeitskreises vorrätig war und daraus entnommen werden konnte, soll die Synthese hier nur kurz schematisch dargestellt werden. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die von *V. Percec et al.* 2009 veröffentlichte Vorschrift.^[27] Zuerst wird das Diol **4** in einer zweifachen *Williamson*-Ethersynthese mit 1-Iodhexadecan umgesetzt. Anschließend wird der

entstandene Ester **5** zum Alkohol **6** reduziert und abschließend mit Hilfe von Thionylchlorid zum Chlorid **2** umgesetzt (vgl. Schema 4.1).



Schema 4.1: a) *Williamson*-Ethersynthese. b) Reduktion mit LiAlH_4 . c) Chlorierung.

Im Gegensatz zur dreistufigen Synthese von **2** erfolgte die Darstellung von **3** in Anlehnung an die von *V. Percec et al.* 2019 veröffentlichte Vorschrift^[65] über eine sechsstufige Synthese. Wie in Schema 4.2 gezeigt, verläuft die Synthese über die literaturbekannte Acetalschützungsentschützungskaskade.



Schema 4.2: a) Orthoameisensäuretriethylester, Amberlyst®-15(H), Toluol, 80 °C, 25 h, 96%. b) MeI, Cs_2CO_3 , Aceton, 40 °C, 19.5 h, 96%. c) HCl, MeOH, RT, 21 h, quant.. d) $\text{IC}_{16}\text{H}_{33}$, Cs_2CO_3 , Aceton, 40 °C, 16.5 h, 92%. e) LiAlH_4 , THF, 0 °C → RT, 20.5 h, 92%. f) SO_2Cl_2 , Dimethylformamid (DMF), THF, 0 °C → RT, 25.5 h, 99%.

Als erstes wurde eine Schützung zweier benachbarter Hydroxy-Gruppen von 3,4,5-Trihydroxybenzoat (**7**) zum Acetal **8** durchgeführt. Hierzu wurde Orthoameisensäuretriethylester zu einer Lösung von **7** und Amberlyst®-15(H) Katalysator in Toluol gegeben und für 25 h bei 80 °C gerührt. Während der Reaktion entstehendes Ethanol wurde über eine *Dean-Stark*-Falle dem Reaktionsvolumen entzogen, wodurch eine hohe Ausbeute gewährleistet wurde. Im nächsten Schritt wurde die selektive Methylierung der freien äußeren Hydroxy-Gruppe von **8** über eine *Williamson*-Ethersynthese zu **9** vorgenommen, wobei die Bedingungen der klassischen *Williamson*-Ethersynthese etwas modifiziert wurden, um sie für weitere Synthesen zu etablieren. So wurde Aceton anstatt des giftigen DMFs als polares Lösungsmittel eingesetzt, auch wenn bei der vorliegenden Veretherung MeI die giftigste Substanz ist. Zudem wurde als Base auf Cs_2CO_3 anstatt auf K_2CO_3 zurückgegriffen, da es in organischen Lösungsmitteln eine bessere Löslichkeit aufweist. Da die Veretherung

mit den modifizierten Bedingungen zuverlässig ablief, sollten diese fortan für *Williamson*-Ethersynthesen Verwendung finden. Die Acetalschutzgruppe wurde nachfolgend säurevermittelt zu **10** gespalten. Die Kaskade von **10** über eine doppelte *Williamson*-Ethersynthese zu **11** mit anschließender Reduktion des Esters und abschließender Chlorierung zu **3** erfolgte in Anlehnung an die Synthese des symmetrischen Analogons **2**, wodurch Dendron **3** mit einer Gesamtausbeute von 77% über sechs Stufen als farbloser Feststoff erhalten wurde. Im Syntheseverlauf gelang es, einen farblosen Kristall von **12** zu erhalten (vgl. Abbildung 4.3).

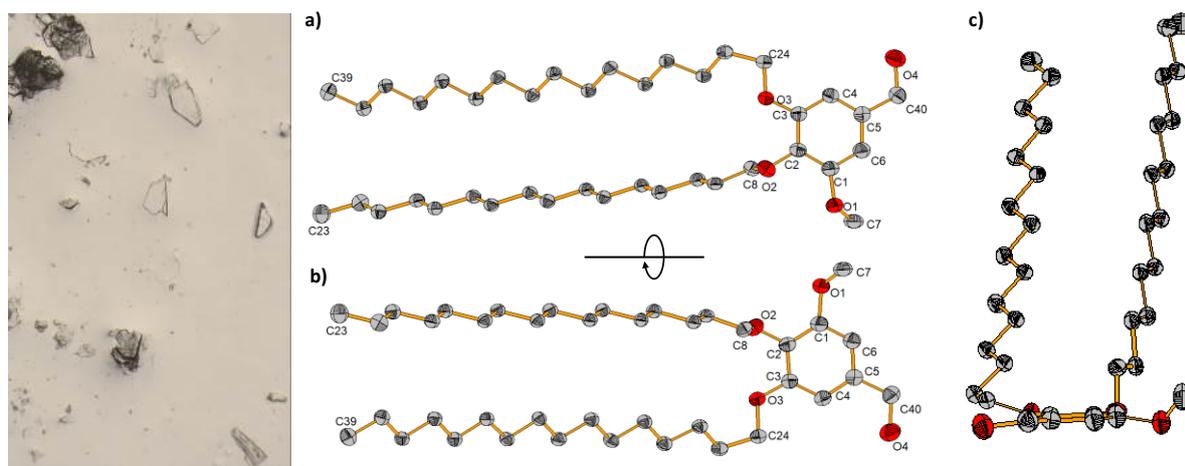
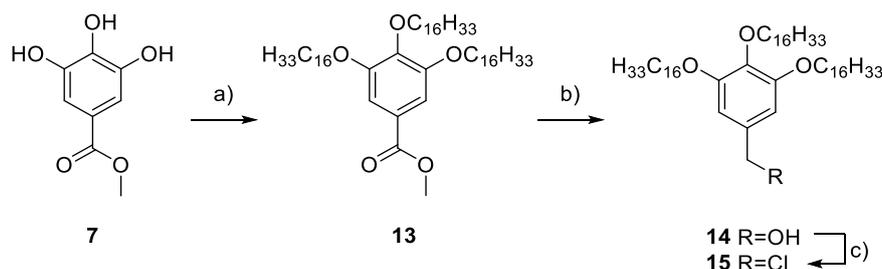


Abbildung 4.3: Links: Aufnahme des vorliegenden Kristalles von **12**. **Rechts:** a) DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **12** im Einkristall bei 103 K. Die Wasserstoffatome sind für die bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. b) Um 180° gedrehte Ansicht der Molekülstruktur von **12**. c) Projektion der Molekülstruktur von **12** mit Blick von C5 auf C3, bzw. C6 auf C2. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: O1-C1 1.362(7), O1-C7 1.439(7), O2-C2 1.388(6), O2-C8 1.443(6), O3-C3 1.373(6), O3-C24 1.435(6), O4-C40 1.356(7), C5-C40 1.504(7); Bindungswinkel [°]: C1-O1-C7 116.5(4), C2-O2-C8 111.2(3), C3-O3-C24 117.1(4), O2-C2-C1 118.9(5), C3-C2-O2 121.2(4), O3-C3-C2 115.4(4), O3-C3-C4 124.0(5), O2-C8-C9 109.7(3).

Der erhaltene Kristall von **12** kristallisierte in einer triklinen Raumgruppe P-1. Abbildung 4.3 zeigt eine Aufnahme des Kristalles (*links*), sowie verschiedene Ansichten der Molekülstruktur (*rechts a-c*). Im Vergleich der C-O-Bindungslängen fällt auf, dass die Bindungen an den Phenylring mit Werten zwischen 1.362(7) Å und 1.388(6) Å in guter Übereinstimmung der nach *P. Pyykkö* ($d(\text{C-O}) = 1.38 \text{ Å}$) berechneten Bindungsradii sind.^[66] Unterdessen weichen die C-O Bindungslängen zu den Alkylketten mit Werten zwischen 1.435(6) Å und 1.443(6) Å bis zu 0.063 Å von den berechneten Radii ab. Deutlich erkennbar ist auch die benzyliche Hydroxygruppe, welche nach der Reduktion des Esters erhalten wurde und mit einer C-O-Bindungslänge von 1.356(7) Å den geringsten Wert aufweist und 0.024 Å kürzer ausfällt, als

erwartet. Auffällig ist auch, dass beide Hexadecyloxyketten zu etwa 38.5° - 40.3° aus der Phenylebene herausstehen. Zudem ist die Hexadecyloxykette an C2 noch in der erwarteten zick-zack-Anordnung angebracht, während die Hexadecyloxykette an C3 zunächst etwas abgeknickt liegt, bevor sie auch im ähnlichen Winkel in eine zick-zack-Anordnung übergeht. Auch die Methoxy-Gruppe liegt mit größtmöglichem Abstand zur Hexadecyloxykette an C2 zur Seite abgeknickt. Die Lage der Ketten in der Kristallstruktur zeigt wie nicht auf der Oberfläche adsorbierte Alkylketten in das Lösungsmittel ragen können.

Nachdem die beiden Dendronen (**2** und **3**) für das Quadruplettsystem erfolgreich synthetisiert wurden, wird nachfolgend die Synthese des 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylchlorids (**15**) für das Sextuplettsystem dargestellt, die in Anlehnung an die von *V. Percec et. al.* 2009 veröffentlichte Vorschrift erfolgt.^[27] Die Synthese von **15** läuft analog zur Synthese von **2** über drei Stufen. Einziger Unterschied ist, dass hier vom Triol **7** ausgegangen wird und die Veretherung entsprechend dreifach erfolgt (vgl. Schema 4.3).



Schema 4.3: a) *Williamson*-Ethersynthese. b) Reduktion mit LiAlH_4 . c) Chlorierung.

Dendron **15** war auch im Chemikalienvorrat des Arbeitskreises vorrätig und konnte ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden.

4.2. Synthese der Acetylene

Dieses Kapitel behandelt die Synthese der Acetylene, die für die geplanten Zielstrukturen benötigt wurden. Die säurefunktionalisierten Seitenbausteine sind maßgebend für die Abstände der Moleküle zueinander und stellen sicher, dass ausreichend große Lücken entstehen, die genügend Platz für die Interdigitation der Alkoxyketten bieten. Aus den von *D. A. Hofmeister* durchgeführten Modellierungen der Zielstrukturen ging hervor, dass für die Quadruplett-Systeme ein säurefunktionalisierter Phenylen-Ethinylen-Seitenbaustein benötigt wird, um die Adsorption aller Alkoxyketten auf das HOPG zu ermöglichen. Unterdessen ist für das Sextuplett-System ein um eine Phenylen-Ethinylen-Einheit

verlängerter säurefunktionalisierter Bis(phenylen-ethynyl)-Seitenbaustein notwendig, um die Adsorption aller sechs Ketten zu ermöglichen (vgl. Abbildung 4.4).

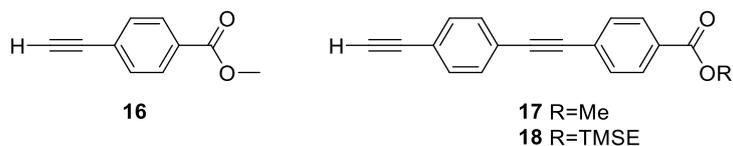
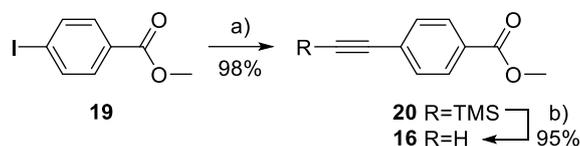


Abbildung 4.4: Links: Acetylen **16** für Quadruplett-Systeme. **Rechts:** Acetylene **17/18** für Sextuplett-System.

Zunächst wurde Acetylen **16** über eine zweistufige Synthese ausgehend vom kommerziell erhältlichen Methyl-4-iodbenzoat (**19**) über eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung und anschließende Desilylierung synthetisiert (vgl. Schema 4.4).



Schema 4.4: a) Trimethylsilyl-Acetylen (TMSA), Pd(PPh₃)₂Cl₂, PPh₃, CuI, THF/Piperidin (Pip.) (9:1), RT, 21 h, 98%. b) K₂CO₃, THF/MeOH (2:1), RT, 70 min, 95%.

Im ersten Schritt wurde TMSA mittels *Sonogashira*-Kreuzkupplung an Methyl-4-iodbenzoat (**19**) gekuppelt. Im Reaktionsverlauf von *Sonogashira*-Kreuzkupplungen an Iodverbindungen färbt sich die Lösung häufig orange oder bei sehr konzentrierten Lösungen auch rot/braun. Zudem weisen die Rohprodukte typischerweise eine bräunliche Färbung auf. Bei der Aufarbeitung solcher Reaktionen bedarf es oft zweifacher säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel, damit die farbgebenden Substanzen von den meist farblosen bis blassgelben Produkten abgetrennt werden können. So konnte **20** erst nach zweifacher säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel in 98% Ausbeute als blassgelber Feststoff isoliert werden. Nach der ersten säulenchromatographischen Aufreinigung der Reaktion von **19** zu **20** konnten kristalline orange Nadeln isoliert werden, die mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurden (vgl. Abbildung 4.5).

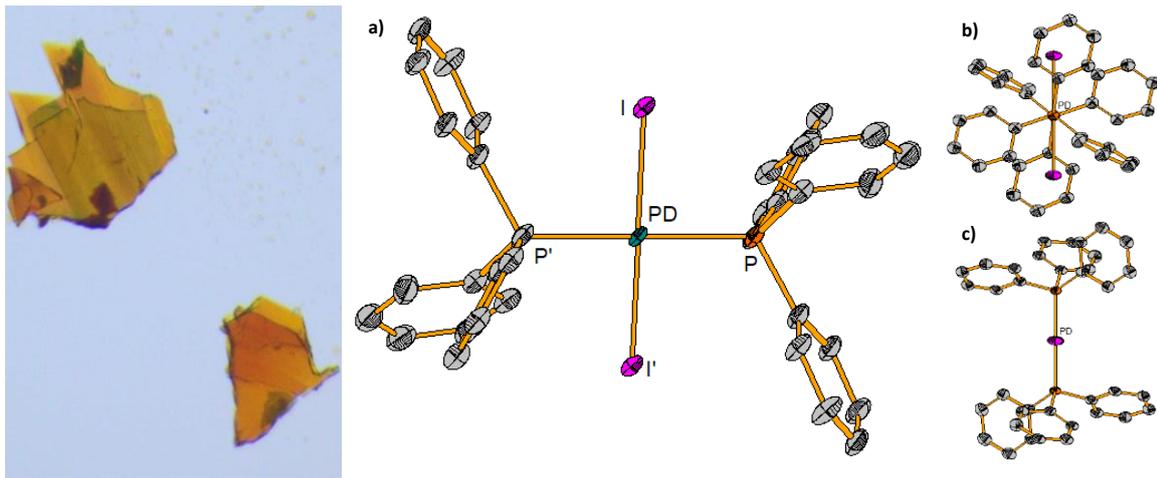


Abbildung 4.5: Links: Aufnahme des vorliegenden Kristalles. **Rechts:** a) DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur des vorliegenden Kristalles im Einkristall bei 100 K. Die Wasserstoffatome sind für die bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. b) Projektion entlang der P-Pd-P Bindungsachse der Molekülstruktur des vorliegenden Kristalles. c) Projektion entlang der I-Pd-I Bindungsachse der Molekülstruktur des vorliegenden Kristalles. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: I-Pd 2.5936(4), Pd-P 2.3335(17); Bindungswinkel [°]: I-Pd-I' 180.0, P-Pd-I 87.73(4), P'-Pd-I 92.27(4), P-Pd-P' 180.0.

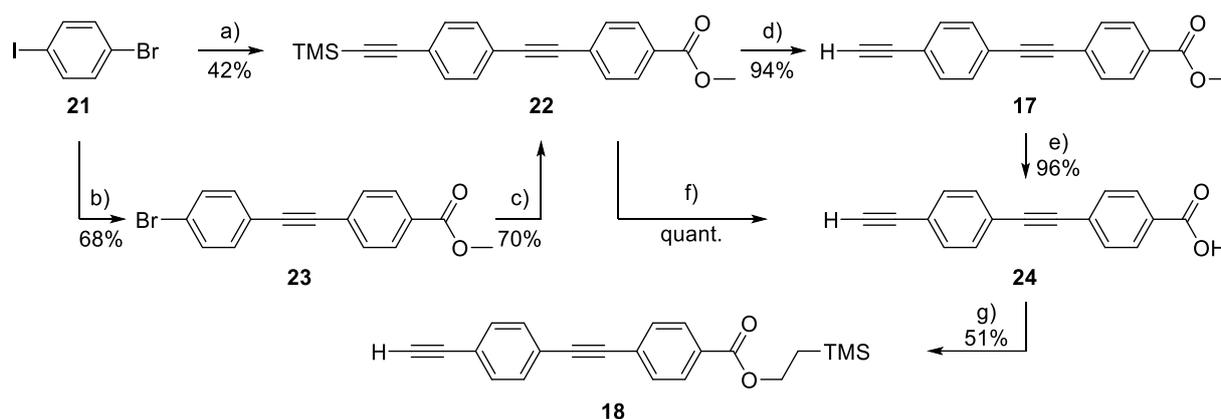
Im Rahmen der Kristallstrukturanalyse konnte die vorliegenden orangen Nadeln als Pd(PPh₃)₂I₂-Komplex identifiziert werden, welcher in einer triklinen Raumgruppe P-1 kristallisierte. Abbildung 4.5 zeigt eine Aufnahme des Kristalles (*links*), sowie verschiedene Ansichten der Molekülstruktur (*rechts a-c*). In der Molekülstruktur weist das Palladium eine quadratisch planare Geometrie auf, was aufgrund bekannter Strukturen von vergleichbaren Palladium-Komplexen auch erwartet wurde.^[67,68] Während die Pd-P Bindungslängen mit 2.3335(17) Å in guter Übereinstimmung mit Literaturbekannten ähnlichen Verbindungen, wie z.B. den analogen Pd(PPh₃)₂Cl₂- (2.343(2) Å) und Pd(PPh₃)₂Br₂-Komplexen (2.336(2) Å) liegt,^[67] weichen sie um 0.023 Å von dem nach *P. Pyykkö* berechneten Bindungsradius ($d(\text{Pd-P}) = 2.31 \text{ Å}$)^[66] ab. Die Bindungslänge der I-Pd-Bindung liegt mit 2.5936(4) Å auch um etwa 0.063 Å über dem nach *P. Pyykkö* berechneten Bindungsradius ($d(\text{I-Pd}) = 2.53 \text{ Å}$).^[66] Die Bindungswinkel der P-Pd-P'- und I-Pd-I'-Bindungen liegen bei 180.0°, während die der P-Pd-I-Bindungen bei 87.73(4)° und die der P'-Pd-I bei 92.27(4)° liegt. Dies entspricht auch den Erwartungen im Vergleich zum Pd(PPh₃)₂Cl₂-Komplex.^[67]

Die Isolation des orangen Komplexes zeigt, dass der oben beschriebene Farbumschlag im Reaktionsverlauf auf die Bildung des gezeigten Pd(PPh₃)₂I₂-Komplexes zurückzuführen ist. Ebenso ist es der Komplex, der sich bei größeren Ansätzen oder sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffverbindungen, vermutlich aufgrund eines geringen Polaritätsunterschiedes

zu den Produkten, meist erst nach der zweiten säulenchromatographischen Aufreinigung vollständig von ebendiesen abtrennen lässt. Bei unpolaren, sauerstofffreien Kohlenwasserstoffverbindungen reicht oftmals die Wahl eines unpolaren Eluenten (z.B. Cyclohexan mit geringen Mengen Dichlormethan) aus, da der Palladium-Komplex erst in mittelpolaren Mischungen gut löslich wird (z.B. Cyclohexan/Dichlormethan 2:1) und über die Säule transportiert wird. Die nachfolgende Desilylierung verlief mit 95% Ausbeute, sodass Seitenbaustein **16** in einer Gesamtausbeute von 93% über zwei Stufen als blassbeiger Feststoff erhalten wurde.

Im Laufe der Synthesen gab es im Arbeitskreis Probleme bei der doppelten Methoxy-Entschützung mit dem Bis(phenylen-ethinylen)-Baustein **17**, wobei die finale Verseifung nicht vollständig verlief. Aus diesem Grund sollte bei der Synthese vorsorglich zusätzlich der Weg über eine *Steglich*-Veresterung mit Trimethylsilylethanol (TMSEOH) hin zur TMSE geschützten Säure **18** in Betracht gezogen werden. Dies sollte eine vollständige Verseifung des Vorläufers der Zielstruktur, im Falle auftretender Probleme bei der Methoxy-Entschützung, ermöglichen.

Die Darstellung der Seitenbausteine **17** und **18** konnte über mehrere unterschiedlich lange Reaktionskaskaden durchgeführt werden, welche in Schema 4.5 dargestellt sind und nachfolgend diskutiert werden.



Schema 4.5: a) I.) TMSA, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, PPh₃, THF/Pip. (9:1), RT, 3.3 h, II.) **16**, 85 °C, 22 h, 42%. b) **16**, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, PPh₃, THF/Pip. (9:1), RT, 20 h, 68%. c) TMSA, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, PPh₃, THF/Pip. (9:1), 80 °C, 23 h, 70%. d) K₂CO₃, THF/MeOH, RT, 1 h, 94%. e) KOH, THF/MeOH/H₂O (5:5:1), 60 °C, 20 h, 96%. f) KOH, THF/MeOH/H₂O (25:1:1), 60 °C, 18 h, quant.. g) TMSE, DMAP, DCC, RT, 20.5 h, 51%.

Zunächst erfolgte die Synthese von **22** in einer *Sonogashira*-Eintopfreaktion ausgehend vom 1,4-Brombenzol (**21**). Hierzu wurde die zuvor hergestellte Reaktionssuspension konsekutiv mit

TMSA und **16** versetzt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel konnte **22** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 42% erhalten werden. Im Vergleich dazu sollte eine zweistufige Synthese zu **22** ausgehend von **21** untersucht werden, um die Ausbeute des Seitenbausteins zu erhöhen. Hierbei wurden die beiden zuvor konsekutiv durchgeführten Reaktionsschritte separiert und unabhängig voneinander durchgeführt. Da die *Sonogashira*-Kreuzkupplung an Iod schneller und bei niedrigeren Temperaturen abläuft wurden die Reaktionsschritte umgedreht. Dazu wurde **21** im Überschuss mit **16** versetzt und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel, konnte **23** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 68% erhalten werden. Typischerweise wird bei *Sonogashira*-Kreuzkupplungen das Acetylen im Überschuss eingesetzt, da es in einer Nebenreaktion anteilig das homogegekuppelte *Glaser*-Nebenprodukt bildet.^[69,70] In der Reaktionsführung wurde jedoch **21** im Überschuss eingesetzt, da es kommerziell erhältlich ist und sichergestellt werden sollte, dass der zuvor synthetisierte Baustein **16** vollständig in der Kreuzkupplung umgesetzt werden kann. Nach erfolgter Aufreinigung war es möglich, einen Kristall von **23** zu erhalten, der anschließend mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurde.

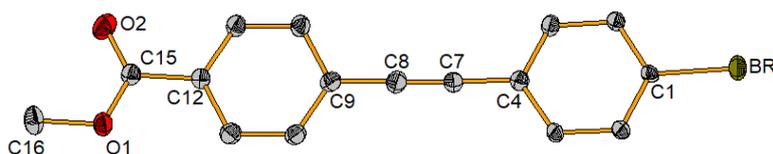


Abbildung 4.6: DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **23** im Einkristall bei 100 K. Die Wasserstoffatome sind für die bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Br-C1 1.882(10), O1-C15 1.286(17), O1-C16 1.479(16), O2-C15 1.238(17), C4-C7 1.414(17), C7-C8 1.217(19), C8-C9 1.428(17); Bindungswinkel [°]: C15-O1-C16 115.2(10), O2-C15-O1 124.9(11), O2-C15-C12 121.3(12), C2-C1-Br 119.2(8), C6-C1-Br 118.6(9), C8-C7-C4 176.2(13), C7-C8-C9 176.1(15).

Abbildung 4.6 zeigt die gelöste Struktur von **23** im Einkristall, welcher in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ kristallisiert. Die Molekülstruktur zeigt, dass die *Sonogashira*-Kreuzkupplung, wie zu erwarten, selektiv am Iodid erfolgte. Die neu geknüpfte Bindung zwischen C4 und C7 weist eine Bindungslänge von 1.414(17) Å auf und ist mit einem Bindungswinkel C8-C7-C4 mit 176.2(13)° linear gebunden. Dies ist in Übereinstimmung mit den Werten vergleichbarer Moleküle.^[71,72] Die C-C-Bindungslänge des Ethynyls beträgt 1.217(19) Å und stimmt damit mit Vergleichsstrukturen überein.^[71,72] Unterdessen weicht sie

um etwa 0.015 Å von dem erwarteten Wert (1.20 Å) nach *P. Pyykkö* ab.^[66] Die Bindungslänge der Br-C1-Bindung beträgt 1.882(10) Å was im Rahmen der Erwartung liegt. Die Bindungslängen der Carboxy-Gruppe liegen für O1-C15 bei 1.286(17) Å und für O2-C15 bei 1.238(17) Å. Dies ist auf die Esterresonanz zurückzuführen (berechneter Wert für C-O-Doppelbindungen: 1.24 Å).^[66]

Im nächsten Schritt wurde **23** mit TMSA versetzt und über Nacht gerührt. Nach erfolgter Aufreinigung wurde **22** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 70% erhalten. Im Vergleich zur Eintopfreaktion (42% Ausbeute), war es möglich, die Ausbeute von **22** über die zweistufige Synthese leicht auf 47.6% zu erhöhen. Trotz der leicht gesteigerten Ausbeute erweist sich die Eintopfreaktion dennoch als bevorzugter Weg, da sie mit einem geringeren Arbeitsaufwand und somit einer enormen Zeitersparnis einhergeht.

Anschließend wurde **22** in einer Ausbeute von 94% zu **17** desilyliert. Die nachfolgende basische Verseifung des Methylesters verlief in einer Ausbeute von 96%. Somit konnte **24** in einer Ausbeute von 90.2% als gelblicher Feststoff über zwei Stufen erhalten werden.

Aufgrund der Labilität beider Schutzgruppen (TMS und Methylester) gegenüber Basen sollte die Synthese auch als simultan ablaufende Reaktion untersucht werden. Dafür wurde **22** in einer Mischung von THF/MeOH/H₂O (25:1:1) suspendiert und bei 60 °C über Nacht gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte **24** in quantitativer Ausbeute als beiger Feststoff erhalten werden. Verglichen mit der zuvor durchgeführten zweistufigen Reaktionskaskade, bietet die simultane Reaktionsführung neben der verbesserten Ausbeute auch eine deutliche Zeitersparnis. Zur Fertigstellung von Seitenbaustein **18** wurde in einer *Steglich*-Veresterung DCC zu einer Suspension aus **24**, TMSEOH und DMAP hinzugegeben und die entstandene orange Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite® und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel konnte **18** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 51% erhalten werden.

Seitenbaustein **18** konnte über verschiedene Reaktionskaskaden mit einer Gesamtausbeute zwischen 19.3% - 24.3% über drei bis fünf Stufen synthetisiert werden, wobei die kürzeste Kaskade über a), f) und g) in einer Ausbeute von 21.4% sicherlich den vielversprechendsten Weg für zukünftige Synthesen darstellt.

4.3. Synthese verschieden halogener Mittelstücke

Nachdem die Synthesen der Seitenbausteine und Dendronen erfolgreich abgeschlossen waren, musste noch der dihalogenierte Quaterphenylen Mittelbaustein synthetisiert werden. Hierzu wurden in einer eingehenden Literaturrecherche mehrere mögliche Wege herausgearbeitet. Im Zuge der Recherche erwiesen sich zwei ähnlich ablaufende Wege als sehr vielversprechend, welche über die chlorierte Verbindung **25** sowie über das bromierte Pendant **26** führen (vgl. Abbildung 4.7).

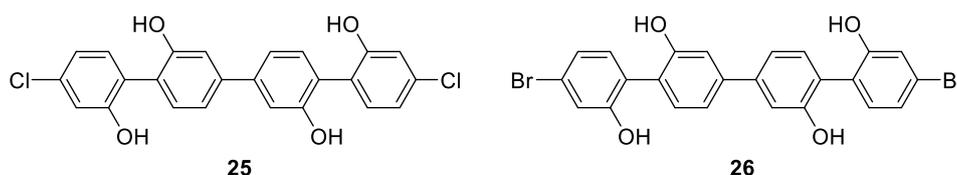
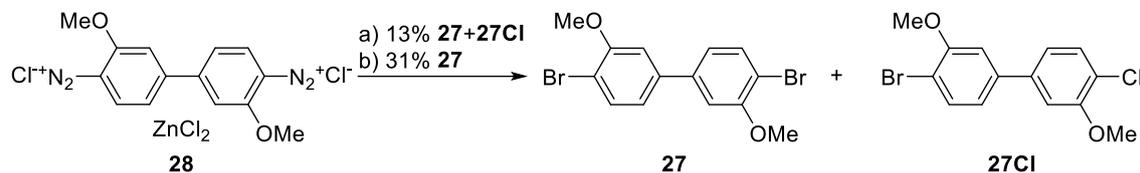


Abbildung 4.7: Links: dichloriertes Quaterphenylen **25**. Rechts: dibromiertes Analogon **26**.

Eine Möglichkeit ist die Synthese des dichlorierten Quaterphenylens **25**. Dieser Weg ist mit Sicherheit ein eher unkonventioneller Weg, da er im weiteren Verlauf der Synthese eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung über eine Chlorverbindung vorsieht. Typischerweise erfolgen *Sonogashira*-Kreuzkupplungen über Brom- oder besser Iod-Verbindungen,^[70] da die C-Cl-Bindung eine höhere Bindungsenergie aufweist als C-Br oder C-I Bindungen¹, was sie ungeeigneter für die oxidative Addition an die Pd(0)-Spezies macht.^[73,74] Vergleichbare Kreuzkupplungen ausgehend von Chlor-Verbindungen hatten *H. Liu et al.* 2008 veröffentlicht. Für die Umsetzung versetzten sie verschieden funktionalisierte Aryl-Chloride mit einem Acetylen, PdCl₂(PPh₃)₂, PtBu₃, 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), Cs₂CO₃ und DMF und rührten die Suspension für 10 min bei 150 °C in der Mikrowelle. Dabei erzielten sie Ausbeuten von bis zu 95%.^[75] Da die Reaktion durch die hohen Ausbeuten und ihre kurze Reaktionszeit, sowie die leichte Zugänglichkeit von **25** über eine kommerziell erhältliche Boronsäure, sehr vielversprechend war, sollte sie zusätzlich zur konventionellen Methode als zweiter Syntheseweg untersucht werden. Der herkömmliche Weg, welcher im weiteren Verlauf eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung über eine Brom-Verbindung vorsieht, führt über Mittelbaustein **26**.

¹D₂₉₈^o(R-X) = ΔfH^o(R)+ΔfH^o(X)-ΔfH^o(RX); für D₂₉₈^o(C₆H₅-X) mit X = H, F, Cl, Br, I: H: 465.9±0.6 kJ/mol, F: 532.0±1.2 kJ/mol, Cl: 406.4±0.8 kJ/mol, Br: 344.2±1.3 kJ/mol, I: 272.0±4.2 kJ/mol.^[73]

Die Syntheseroute beider Mittelbausteine führt über ein dihalogeniertes Biphenylsystem **27**, welches nachfolgend über weitere Reaktionen zum entsprechenden Mittelbaustein umgesetzt werden sollte. **27** konnte über die in Schema 4.6 gezeigte Synthese dargestellt werden.



Schema 4.6: a) CuBr, H₂O, 60 °C, 71 h, 13%. b) CuBr, Acetonitril (MeCN)/H₂O/HBr(40%) (1:1:1), 80 °C, 1 h, 31%.

Zunächst wurden die Diazogruppen des Echtblausalz B (**28**) über eine *Sandmeyer*-Reaktion durch Bromid substituiert. Hierzu wurde in einem ersten Ansatz eine Suspension aus **28** und Kupferbromid in Wasser bei 60 °C für 71 h gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel, wurde der erhaltene farblose Feststoff mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht (vgl. Abbildung 4.8).

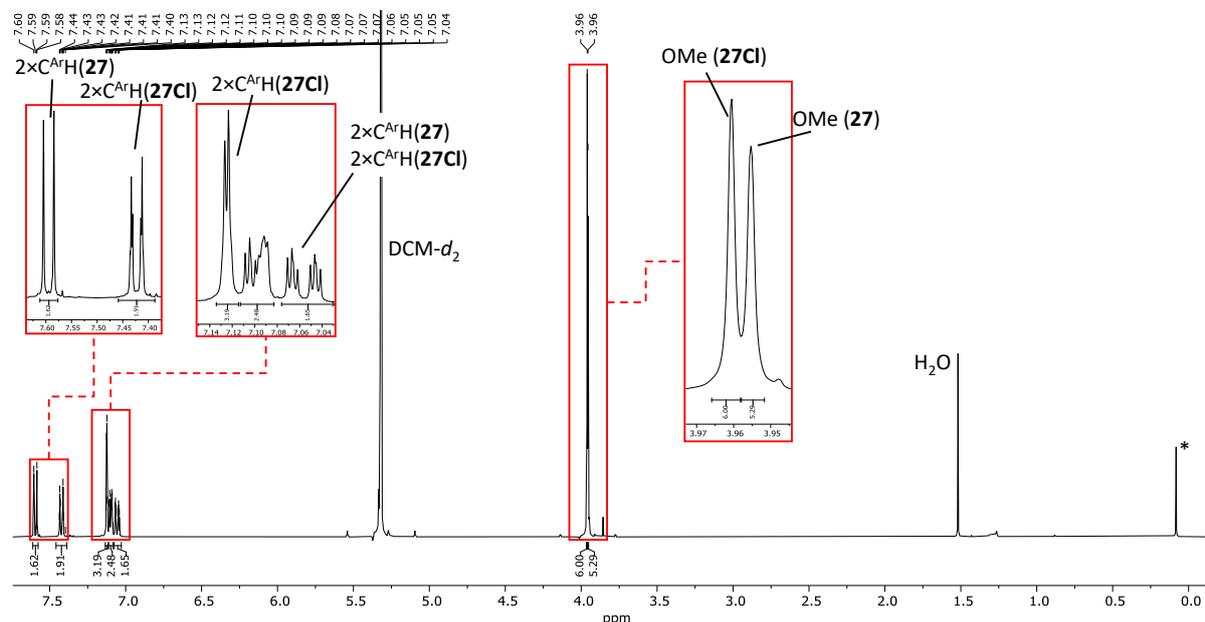


Abbildung 4.8: ¹H-NMR-Spektrum (Ausschnitt, 400.1 MHz, DCM-d₂) der Mischung aus **27** und **27Cl** nach säulenchromatographischer Aufreinigung. * markiert das Signal von Kanülenfett.

Das ¹H-NMR in Abbildung 4.8 zeigt das aufgenommene Spektrum nach Aufarbeitung der Reaktion a) aus Schema 4.6. Für **27** wären insgesamt drei Signale im aromatischen Bereich und ein Signal für die Methoxy-Gruppe um etwa 4 ppm zu erwarten. Das Spektrum zeigt allerdings sechs Signale im aromatischen Bereich und zwei Signale um 4 ppm, was darauf hindeutet, dass

neben **27** ein Nebenprodukt (**27Cl**) entstanden ist. Die Kristallstrukturanalyse eines isolierten Kristalles gab Aufschluss darüber, dass es sich bei dem Nebenprodukt um das einfach chlorierte **27Cl** handelte (vgl. Abbildung 4.9).

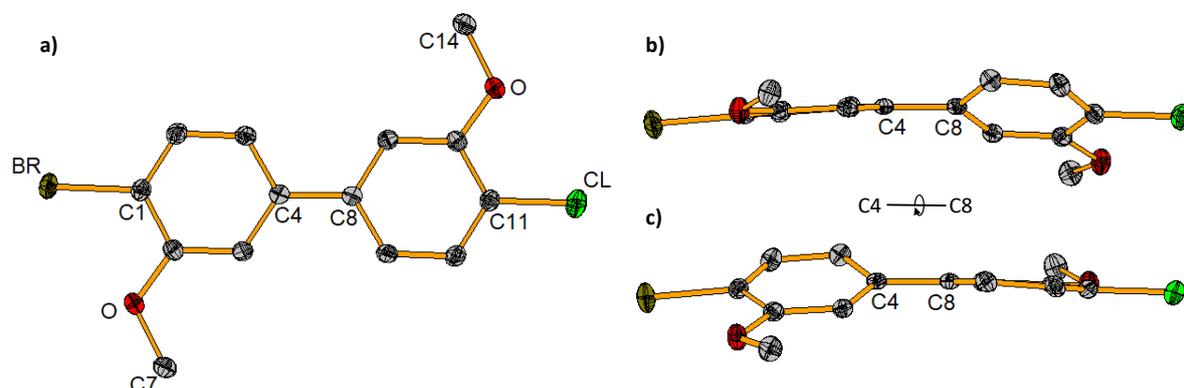
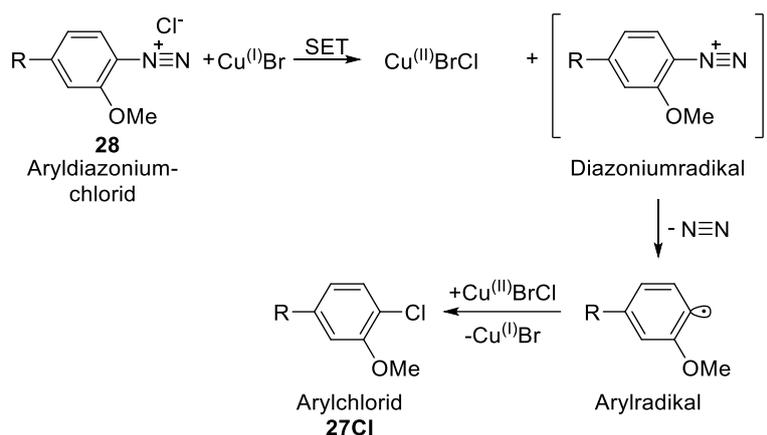


Abbildung 4.9: a) DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **27Cl** im Einkristall bei 100 K. Die Wasserstoffatome sind für die bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. b) Seitenansicht der Molekülstruktur von **27Cl**. c) Um C4-C8-Bindungsachse rotierte Seitenansicht der Molekülstruktur von **27Cl**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: Br-C1 1.867(5), C11-Cl 1.745(12), O-C2 1.360(3), O-C7 1.428(3), C4-C8 1.483(5), O-C13 1.360(3), O-C14 1.428(3); Drehwinkel θ [°]: Ph1–Ph2 27.085(3).

Abbildung 4.9 zeigt die gelöste Molekülstruktur des Einkristalls von **27Cl**, welcher in der orthorhombischen Raumgruppe Pccn kristallisiert. Die Molekülstruktur zeigt, dass die durchgeführte *Sandmeyer*-Reaktion zum einseitig chlorierten Nebenprodukt **27Cl** führte. Die neu gebildete C-Br-Bindung liegt bei 1.867(5) Å, was um etwa 0.023 Å von dem errechneten Wert (1.89 Å) abweicht, während die der gebildeten C-Cl-Bindung mit 1.745(12) Å dem erwarteten Wert entspricht.^[66] Mit einem Drehwinkel von 27.085(3)° entlang der C4-C8-Bindungsachse sind die Phenylringe des Biphenyls zueinander verdreht. *M. Bolte et al.* veröffentlichten 2003 ähnliche Werte für 4,4'-Dibromobiphenyl.^[76] Auch *J. Simpson et al.* berichteten 2015 über eine Verdrehung der beiden Phenylringe von 4,4'-Diethinylbiphenyl.^[77]

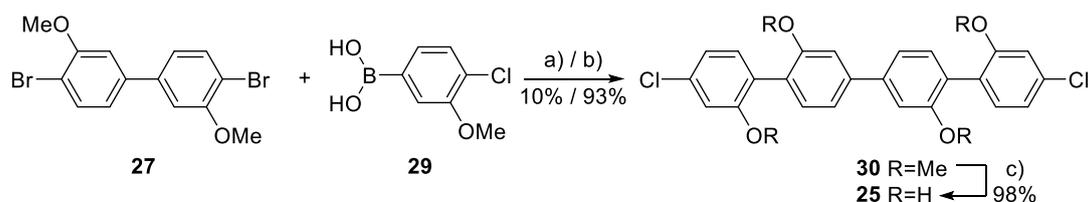
Vermutlich ist die aufgetretene Nebenreaktion zu **27Cl** darauf zurückzuführen, dass das eingesetzte Aryldiazoniumsalz (**28**) Chloride als Gegenionen trägt. Diese können mit Cu(I)Br durch einen SET (engl. single electron transfer – Eielektronentransfer) den oxidierten Komplex Cu(II)BrCl bilden und in einer konkurrierenden *Sandmeyer*-Reaktion mit **28** zum entsprechenden Chlorid reagieren (vgl. Schema 4.7).^[70]



Schema 4.7: Vermuteter Mechanismus für die konkurrierende *Sandmeyer*-Reaktion hin zu **27Cl**.

Um die aufgetretene Nebenreaktion zu **27Cl** zu unterbinden, wurde in einem zweiten Ansatz Bromwasserstoff hinzugefügt. Der Bromwasserstoff sollte für eine ausreichende Konzentration von Bromid-Ionen in der Suspension sorgen, die die Chlorid-Ionen verdrängen und somit die Reaktion zu **27** ermöglicht. Durch die angepassten Reaktionsbedingungen war die Gasentwicklung bereits nach einer Stunde abgeschlossen, wodurch die Reaktionszeit auf einen Bruchteil der zuvor durchgeführten Reaktion reduziert und die Ausbeute auf 31% gesteigert werden konnte.

Im Nachfolgenden soll zunächst der Weg zu Verbindung **25** betrachtet werden (vgl. Schema 4.8).

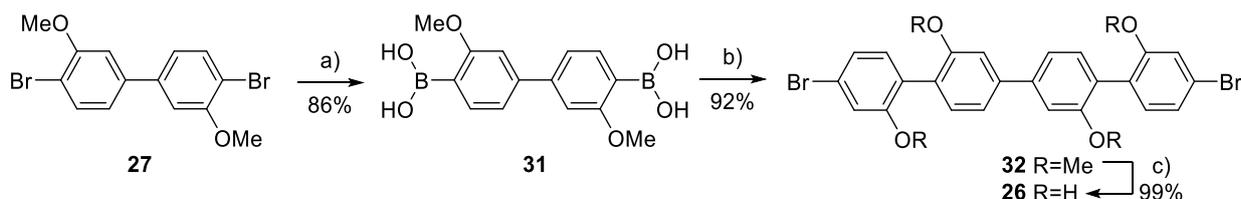


Schema 4.8: a) Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, Toluol/H₂O/EtOH (4:2:1), 85 °C, 20 h, 10%. b) Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, Benzol/H₂O/EtOH (4:2:1), 85 °C, 21.5 h, 93%. c) BBr₃, DCM, 0 °C → RT, 19.5 h, 98%.

Für die Darstellung von **25** wurde **27** zunächst mit der kommerziell erhältlichen Boronsäure **29** in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung, angelehnt an die von *A. Suzuki et al.* 1981 veröffentlichte Vorschrift, umgesetzt.^[78] Das giftige Benzol wurde hierbei jedoch durch Toluol ersetzt. Im ersten Ansatz wurde **27** mit **29**, Pd(PPh₃)₄ und Na₂CO₃ in einer Mischung aus Toluol/H₂O/EtOH (4:2:1) gelöst und bei 85 °C für 20 h gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel konnte **30** in einer Ausbeute von 10% als farbloser Feststoff erhalten werden.

Vermutlich war die Differenz der Siedepunkte² zwischen Toluol und Ethanol zu hoch, sodass sich kein azeotropes Gemisch bildete und Ethanol als einziger Bestandteil siedete und im Laufe der Reaktion verdampfte. Aus diesem Grund sollte in einem neuen Ansatz das Toluol durch Benzol ersetzt werden. Dies konnte die Ausbeute erheblich verbessern, da die Siedepunkte von Benzol und Ethanol deutlich näher beieinander liegen und die Lösung gleichmäßig als azeotropes Gemisch siedete. Dadurch konnte **30** mit einer gesteigerten Ausbeute von 93% erhalten und gute Bedingungen für nachfolgende *Suzuki*-Kreuzkupplungen etabliert werden. Anschließend wurde **30** mit BBr₃ versetzt, um das Tetraol **25** in einer Ausbeute von 98% als farblosen Feststoff zu erhalten. Ausgehend von den kommerziell erhältlichen Bestandteilen, konnte Mittelbaustein **25** in einer Gesamtausbeute von 28% über drei Stufen synthetisiert werden.

Nachfolgend wird die um eine Synthesestufe längere Darstellung des bromierten Analogons **26** diskutiert (vgl. Schema 4.9).



Schema 4.9: a) I.) *n*BuLi, THF, -78 °C, 1.5 h, II.) B(OC₃H₇)₃, -78 °C → RT, 22 h, III.) HCl, H₂O, 86%.
 b) 5-Brom-2-iodanisol (**33**), Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, Benzol/H₂O/MeOH (4:2:1), 80 °C, 22 h, 92%.
 c) BBr₃, DCM, 0 °C → RT, 23 h, 99%.

Da ein mögliches Bromid-Analogon von **29** für die Synthese von **26** aufgrund der fehlenden Selektivität während einer *Suzuki*-Kreuzkupplung ungeeignet war, musste ein weiterer Schritt eingefügt werden, um einen Zugang zu **26** zu erhalten. Aufgrund der sehr guten Ausbeute der *Suzuki*-Kreuzkupplung zu **30**, ausgehend von der freien Boronsäure **29**, fiel auch hier die Wahl auf die Synthese der freien Boronsäure **31**. Dafür wurde **27** bei -78 °C mit *n*BuLi versetzt und für 1.5 h gerührt. Anschließend wurde Borsäuretriisopropylester (B(OC₃H₇)₃) hinzugegeben und die Reaktion langsam auf Raumtemperatur auftauen gelassen. Nach Rühren für 22 h wurde Salzsäure (10%) zugegeben, um die Reaktion zu stoppen. Nach wässriger Aufarbeitung und Ausfällen aus einer Mischung von Cy/DCM (1:1), konnte **31** in einer Ausbeute von 86% als blassgelber Feststoff erhalten werden. Analog zur zuvor diskutierten *Suzuki*-Kreuzkupplung, wurde **31** mit 5-Brom-2-iodanisol (**33**) zu **32** umgesetzt und **32** in einer Ausbeute von 92% als

²T_{Sdp.}(Toluol) = 110.6 °C, T_{Sdp.}(Ethanol) = 78.5 °C, T_{Sdp.}(Benzol) = 80.1 °C.^[79]

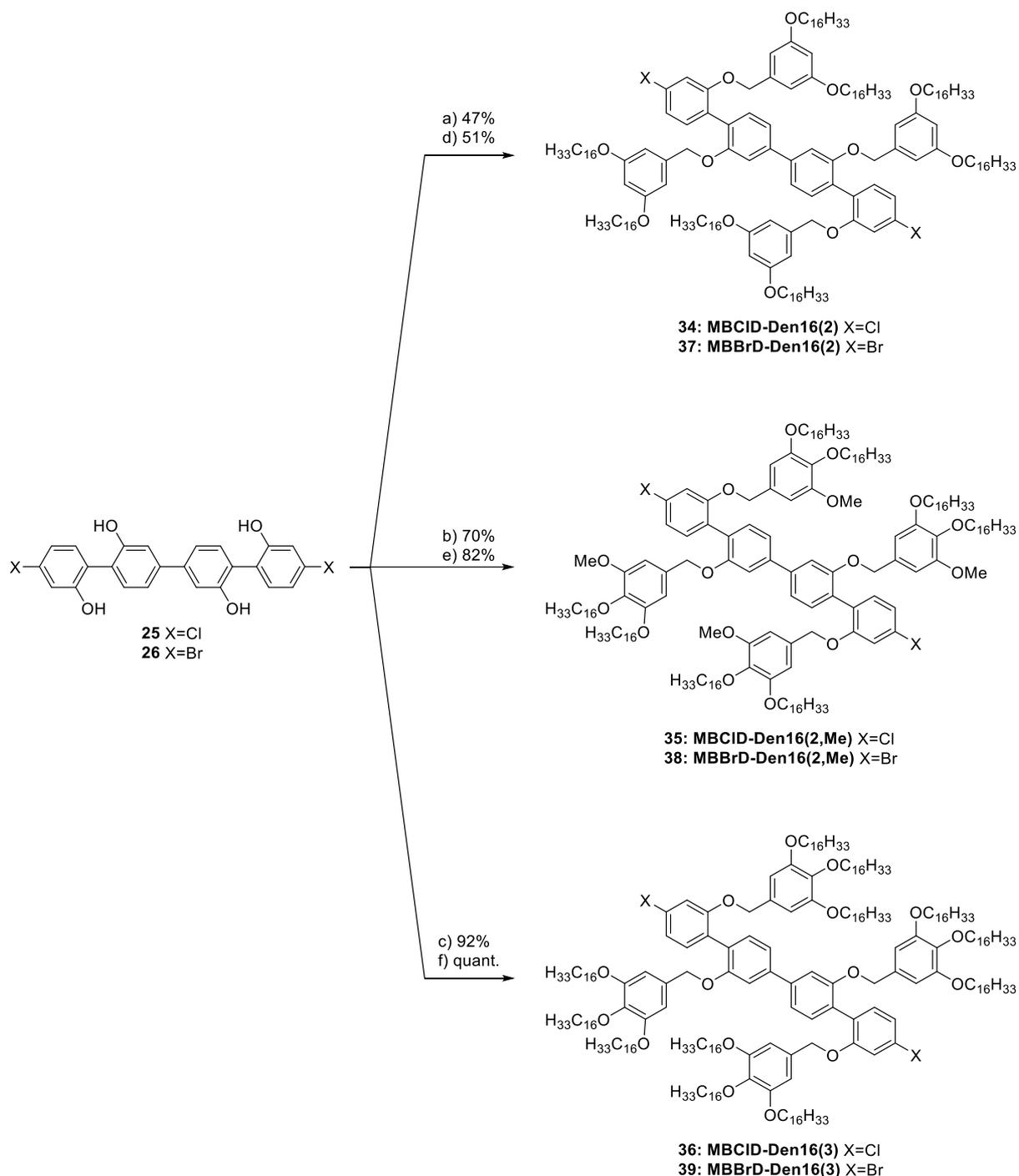
farbloser Feststoff isoliert und anschließend mittels BBr_3 entschützt. Hierbei konnte das dibromierte Tetraol **26** in einer Ausbeute von 99% erhalten werden. Ausgehend von den kommerziell erhältlichen Bestandteilen, konnte Mittelbaustein **26** in einer Gesamtausbeute von 24% über vier Stufen synthetisiert werden. Verglichen zur Synthese von **25** sind die Ausbeuten mit einem Unterschied von vier Prozentpunkten sehr ähnlich und die Synthese des Dichlorids **25** bietet somit den Vorteil durch die kürzere Syntheseroute.

4.4. Synthese von Phenylen-Ethinylen-Stäbchen

Nachdem die einzelnen Bausteine des modularen Baukastensystems erfolgreich synthetisiert werden konnten, behandelt dieses Kapitel die Verknüpfung der Mittelbausteine mit den entsprechenden Dendronen.

4.5. Verknüpfung der Mittelstücke und der Dendronen

Als Kernreaktion wird für alle sechs durchgeführten Verknüpfungen von einer Cs_2CO_3 vermittelten *Williamson*-Ethersynthese in Aceton Gebrauch gemacht. Anschließend sollten noch die verschiedenen Reaktionsbedingungen miteinander verglichen werden, um einen möglichen Trend hinsichtlich des verwendeten Mittelbausteins zu untersuchen. Die durchgeführten Ethersynthesen sind in Schema 4.10 dargestellt.



Schema 4.10: a) **2**, Cs₂CO₃, Aceton, 65 °C, 43 h, 75 °C, 4 d, 47%. b) **3**, Cs₂CO₃, Aceton, 70 °C, 3 d, 70%. c) **15**, Cs₂CO₃, Aceton, 70 °C, 23 h, 92%. d) **2**, Cs₂CO₃, Aceton, 70 °C, 2 d, 51%. e) **3**, Cs₂CO₃, Aceton, 70 °C, 22 h, 82%. f) **15**, Cs₂CO₃, Aceton, 85 °C, 3 d, quant..

Für die Darstellung von **34** wurde **25** mit 3,5-Bis(hexadecyloxy)benzylchlorid (**2**) und Cs₂CO₃ in Aceton suspendiert und für 43 h bei 65 °C gerührt. Eine Reaktionskontrolle mittels Dünnschichtchromatographie (DC) zeigte zu diesem Zeitpunkt keine Produktbildung. Deshalb wurde erneut **2** hinzugegeben und für 4 d bei 75 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und zweifacher säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel, konnte **34** in einer Ausbeute

von 47% als farbloser Feststoff isoliert werden. Für die Synthese von **35** wurde **25** mit 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-methoxybenzylchlorid (**3**) und Cs₂CO₃ in Aceton suspendiert und für 68.5 h bei 70 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Aufreinigung konnte **35** in einer Ausbeute von 70% als gelblicher Feststoff erhalten werden. Die Synthese von **36** erfolgte analog mit 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylchlorid (**15**) und einer Reaktionszeit von 23 h, **36** wurde in einer Ausbeute von 92% als gelblicher Feststoff erhalten.

Nachdem die drei Chlorbausteine (**34-36**) erfolgreich synthetisiert wurden, folgten die drei Brom-Analoga. In einem ersten Ansatz wurde **26** mit 3,5-Bis(hexadecyloxy)benzylchlorid (**2**) und Cs₂CO₃ in einer Suspension in Aceton für 75.5 h bei 70 °C gerührt. Obwohl eine Reaktionskontrolle mittels DC auf die Bildung des Produktes hinwies, konnte **37** nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel nicht isoliert werden. Die Verkürzung der Reaktionszeit auf 48 h und Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 75 °C, führte schließlich zur Bildung von Verbindung **37**, welche in einer Ausbeute von 82% als farbloser Feststoff isoliert wurde. Die Umsetzung von **26** mit 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-methoxybenzylchlorid (**3**) und Cs₂CO₃ über 22 h bei 70 °C resultierte in 82% Ausbeute von **38** als oranger Feststoff. Abschließend wurde **26** mit 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzylchlorid (**15**) und Cs₂CO₃ über 67 h bei 85 °C gerührt. Hierbei konnte **39** quantitativ als gelber Feststoff erhalten werden.

Die Ergebnisse der Umsetzungen zu den sechs verschiedenen Bausteinen (**34-39**) sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst und werden nachfolgend verglichen.

Tabelle 4.1: Vergleich der Ethersynthesen geordnet nach verwendeten Dendronen **2, 3, 15**.

Dendron	Mittelbaustein	Halogen	T [°C]	t [d]	Ausbeute [%]	Zielverbindung
2	25	Cl	65-75	6	47	34
	26	Br	70	2	51	37
3	25	Cl	70	3	70	35
	26	Br	70	1	82	38
15	25	Cl	70	1	92	36
	26	Br	85	3	quant.	39

Beim Vergleich der erhaltenen Ausbeuten lassen sich zwei Trends erkennen. Zum einen resultieren die Veretherungen des Dibromids (**26**) jeweils in höheren Ausbeuten als die des

entsprechenden Dichlorids (**25**). So wurde **37** in 51% Ausbeute erhalten, während **34** nur in 47% Ausbeute erhalten wurde. Der Unterschied der 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-methoxybenzyl-Bausteine ist mit zwölf Prozentpunkten Unterschied am höchsten, so war es möglich **38** in 82% Ausbeute zu isolieren, während **35** in 70% Ausbeute isoliert wurden. Während **39** in quantitativer Ausbeute dargestellt wurde, konnte **36** in 92% Ausbeute dargestellt werden. Vergleicht man zum anderen die Ausbeuten bei gleichbleibendem Mittelbaustein, aber geänderten Dendron, so lässt sich auch hier ein klarer Trend beobachten, der bei beiden Mittelbausteinen nahezu identisch ist. So steigt die Ausbeute mit steigender Kettenanzahl und -länge der jeweiligen Dendronen.

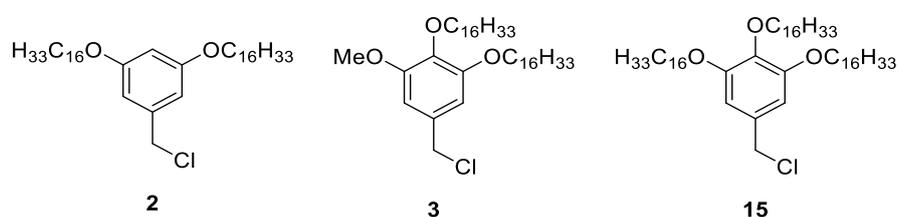
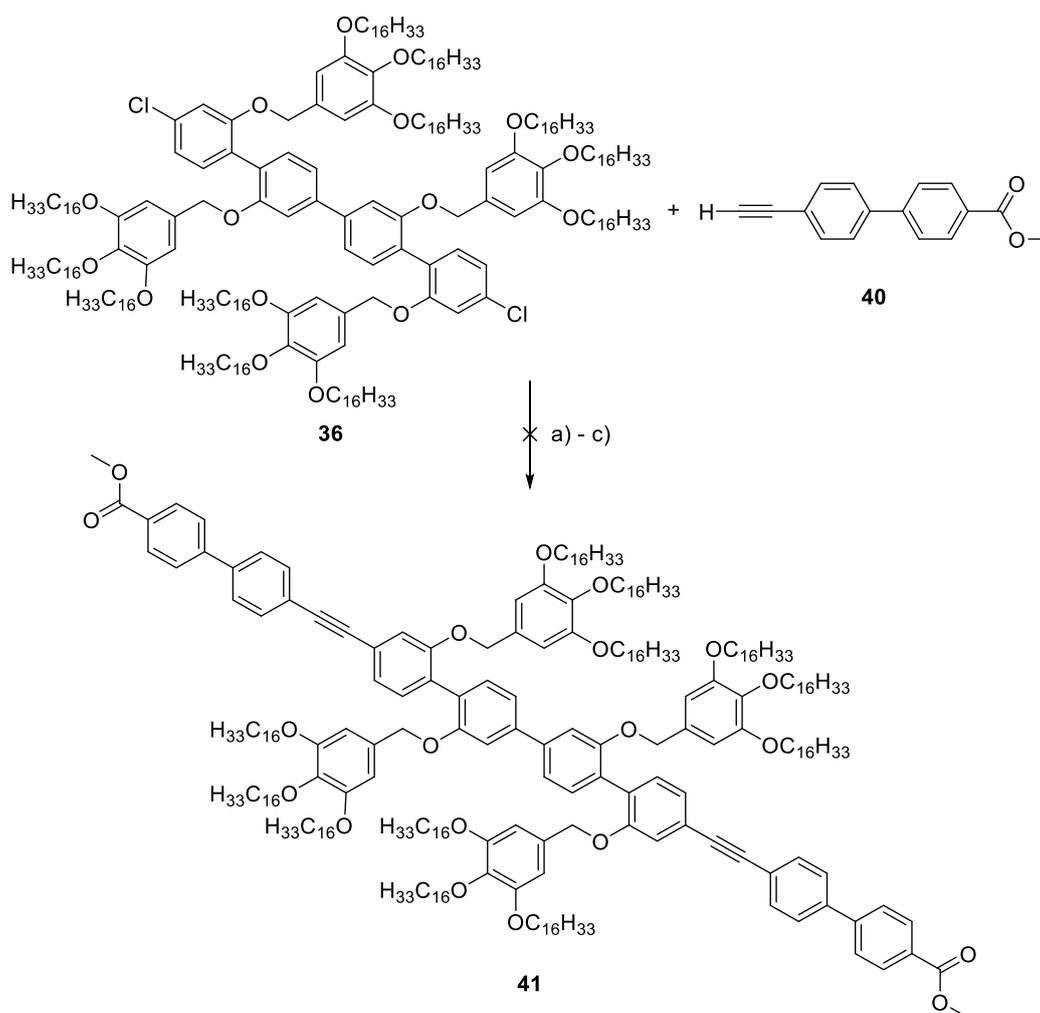


Abbildung 4.10: Gegenüberstellung der drei verwendeten Dendronen. Die Ausbeuten der Veretherungen steigen von *links* nach *rechts*.

Für das Dendron mit nur zwei Seitenketten (**2**) wurden mit 47% (beim Chlorid) und 51% (beim Bromid) die niedrigsten Ausbeuten erzielt. Durch Erweiterung des Dendrons um eine Methoxy-Gruppe zu **3** konnten die Ausbeuten um etwa 20 Prozentpunkte auf 70% (beim Chlorid) und sogar um etwa 30 Prozentpunkte auf 82% (beim Bromid) gesteigert werden. Durch Verlängerung der Methoxy-Kette zu einer Hexadecyloxy-Kette in **15** konnten die Ausbeuten für beide Bausteine um nochmals etwa 20 Prozentpunkte erhöht werden. So erzielte das Chlorid eine Ausbeute von 92%, während das Bromid quantitativ erhalten wurde. Die Ausbeuten steigen somit, ebenso wie die Löslichkeit der einzelnen Dendronen mit zunehmender Kettenanzahl bzw. Kettenlänge. Die Löslichkeit der Dendronen beeinflusst somit die Ausbeuten der jeweiligen Veretherungen maßgeblich.

4.6. Sonogashira-Kreuzkupplung der chlorierten Mittelbausteine 34-36

Nachdem die Ethersynthesen der verschiedenen Dendronen mit den Quaterphenylenen **25** und **26** zu den sechs Bausteinen **34-39** erfolgreich verliefen, sollten die Bausteine nachfolgend mittels *Sonogashira*-Kreuzkupplungen mit den jeweiligen Seitenbausteinen verknüpft werden. Da die *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit den Chlorverbindungen **34-36**, wie bereits erläutert, eine eher untypische Reaktion darstellt, sollten die benötigten Bedingungen zunächst mit den Bausteinen untersucht werden, von denen die größte Menge vorrätig war. Aus diesem Grund wurde die Reaktion zuerst zwischen Baustein **36** und Seitenbaustein **40** untersucht (vgl. Schema 4.11). Seitenbaustein **40** war eigentlich für die Synthese eines größeren Systems vorgesehen, sollte hier aber dennoch zu Testzwecken anstelle von Verbindung **24** genutzt werden. Die detaillierte Synthese von **40** wird nachfolgend in Kapitel 5.4 genauer erörtert.



Schema 4.11: a) Cs_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PtBu_3 , DBU, DMF, 10 min, 150°C , 0%. b) Cs_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PtBu_3 , DBU, DMF, 10 min, 150°C , 0%. c) Cs_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, PtBu_3 , DBU, DMF, 60 min, 150°C , 0%.

In einem ersten Ansatz wurde eine Mischung aus **36**, **40**, Cs_2CO_3 , $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ und PtBu_3 mit DBU und DMF unter Argon für 10 min bei 150 °C in der Mikrowelle gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung entstand ein gelb-oranger Feststoff, der säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt wurde. Der entstandene wachsartige farblose Feststoff wurde mittels ^1H -NMR und MALDI (engl. Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization - Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation) untersucht. Abbildung 4.11 zeigt die Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren des entstandenen farblosen Feststoffes und der beiden Edukte **36** und **40**.

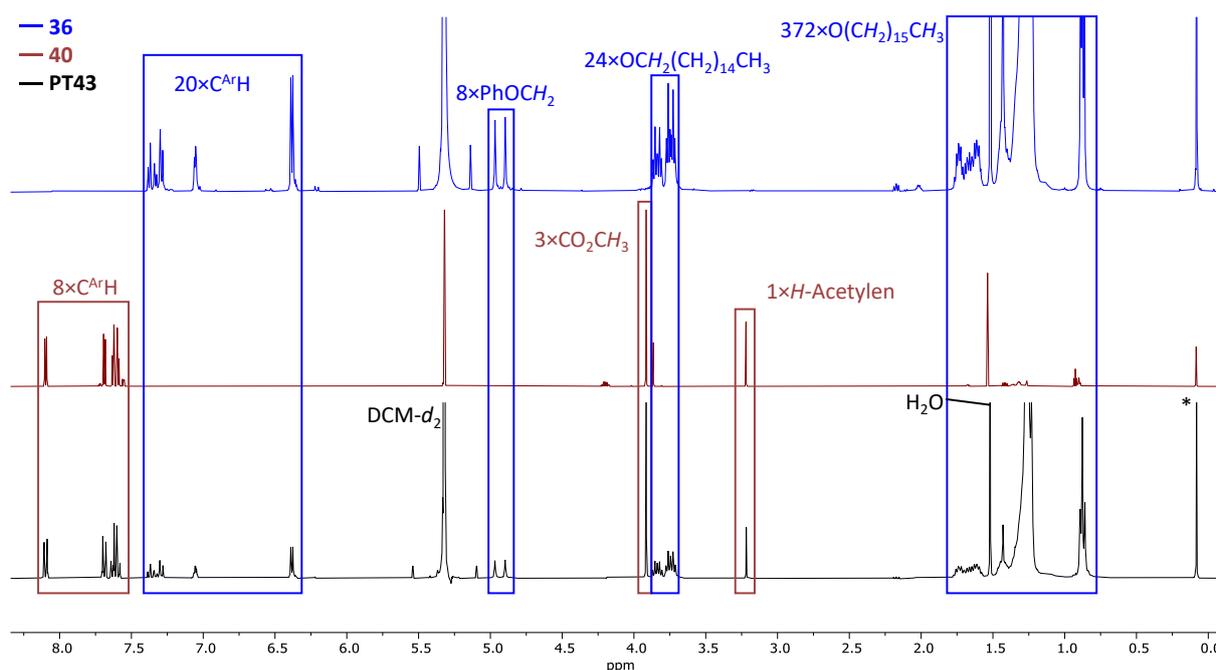


Abbildung 4.11: Überlagerte ^1H -NMR-Spektren (Ausschnitt, 400.1 MHz, DCM-d_2) des chlorierten Mittelbausteins **36**, Seitenbausteins **40** und farblosen Feststoffes **PT43** der Reaktion a) aus Schema 4.11. * markiert das Signal von Kanülenfett.

Die Überlagerung der drei Spektren zeigt, dass Spektrum **PT43** ausschließlich Signale der beiden Edukte **36** und **40** enthält. Die Signale, die zum Mittelbaustein **36** zugeordnet werden können, sind in blau markiert, die Signale, die Seitenbaustein **40** angehören in rot. Bei einer erfolgreichen Umsetzung wäre eine Verschiebung der aromatischen Signale von **36** zu erwarten. Zusätzlich sollte ein Ausbleiben des Acetylen Signals bei etwa 3.2 ppm zu beobachten sein. Das ^1H -NMR lässt darauf schließen, dass die Umsetzung der Edukte nicht erfolgreich war, dies sollte nachfolgend mittels MALDI verifiziert werden (vgl. Abbildung 4.12).

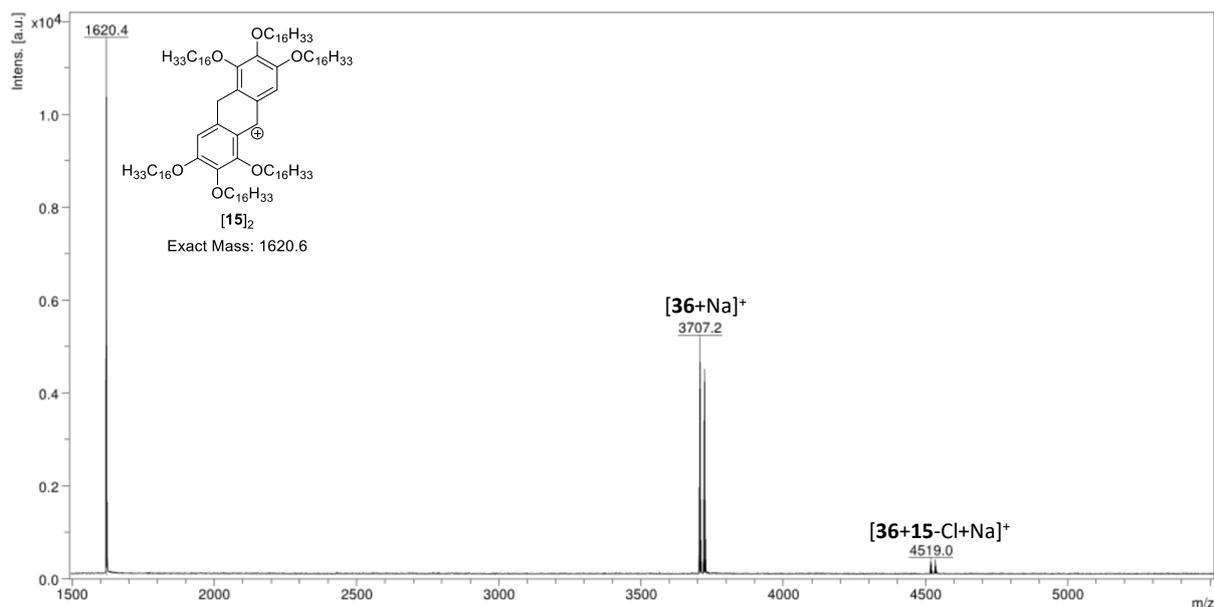


Abbildung 4.12: MALDI-Massenspektrum (DCTB) des entstandenen farblosen Feststoffes von Reaktion a) aus Schema 4.11.

Innerhalb des gemessenen Bereichs konnten drei Signale detektiert werden, wobei das Signal bei $m/z = 1620.4$ der Masse eines dimerisierten Dendrons entspricht. Signale von dimerisierten Dendronen sind typisch für Strukturen, bei denen ein Dendron an das Rückgrat angebracht ist und treten häufig bei MALDI-Spektren auf. Das Signal bei $m/z = 3707.2$ entspricht $[36+Na]^+$, während das bei $m/z = 4519.0$ der Masse von **36** mit einem weiteren angelagerten Dendron entspricht. Keines der drei Signale ist jedoch dem Produkt oder einem möglichen einfach umgesetzten Nebenprodukt zuzuordnen, was die Beobachtungen des 1H -NMRs bestätigt. Folglich sollte die Reaktion nochmal mit modifizierten Bedingungen untersucht werden. So wurde die Menge an Cs_2CO_3 und $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ verdoppelt, während die Menge an zugesetztem Liganden $PtBu_3$ auf etwa ein Viertel reduziert wurde, um die Zugänglichkeit zum Pd-Zentrum zu erhöhen und dadurch die Umsetzung zu ermöglichen. Nach 10 min rühren bei $150\text{ }^\circ C$ in der Mikrowelle, wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel wurde der erhaltene Feststoff mittels 1H -NMR-Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie untersucht. Abbildung 4.13 zeigt die Gegenüberstellung der 1H -NMR-Spektren des erhaltenen Feststoffes und der vorangegangenen Reaktion **PT43**.

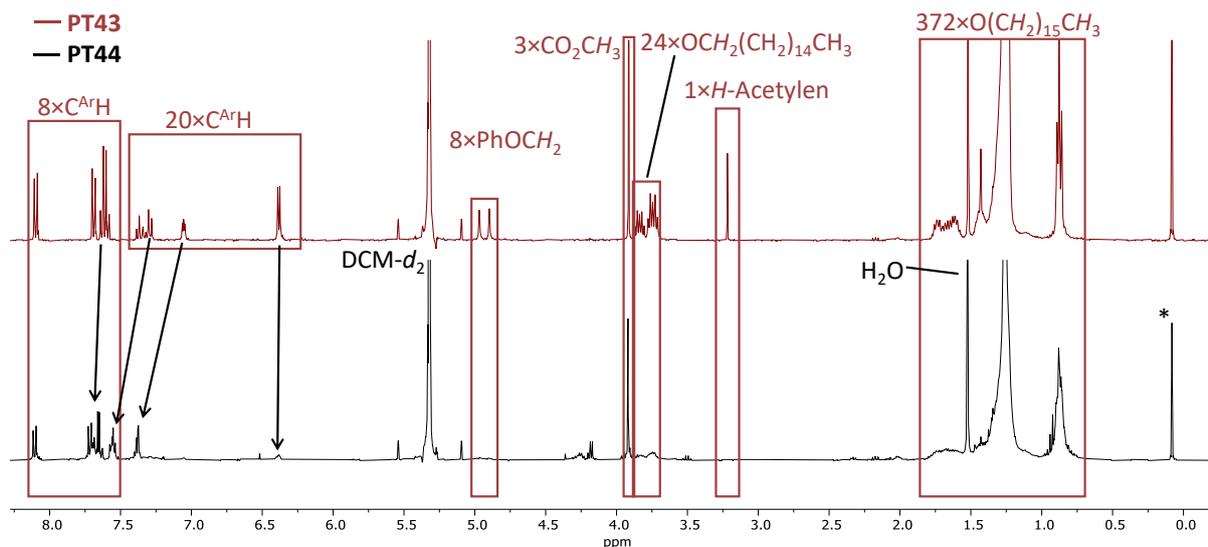


Abbildung 4.13: Überlagerte ^1H -NMR-Spektren (Ausschnitt, 400.1 MHz, DCM-d_2) des farblosen Feststoffes **PT43** der Reaktion a) aus Schema 4.11. und des entstandenen Feststoffes von **PT44** der Reaktion b) aus Schema 4.11. * markiert das Signal von Kanülenfett.

Die aromatischen Signale des Seitenbausteins **40** sind wieder bei etwa 8.1 und 7.7 ppm zu finden, während das aromatische Signal von 7.6 ppm leicht ins Tieffeld verschoben ist. Die aromatischen Signale von **36** hingegen sind stärker ins Tieffeld verschoben und sind jetzt bei 7.5 ppm und 7.4 ppm, anstatt bei 7.3 ppm und 7.1 ppm zu finden. Das aromatische Signal bei 6.4 ppm und die benzylichen Signale bei 4.9 ppm sind unterdessen nahezu verschwunden. Das Signal des Methylesters kann bei etwa 3.9 ppm beobachtet werden, während das Acetylen-Signal bei 3.2 ppm verschwunden ist, was darauf hindeutet, dass das eingesetzte Acetylen **40** umgesetzt wurde. Da die restlichen Signale auch den Signalen ähneln, die im Produkt zu erwarten wären, wurde eine massenspektrometrische Untersuchung mittels MALDI durchgeführt, um ein mögliches Produkt zu identifizieren (vgl. Abbildung 4.14).

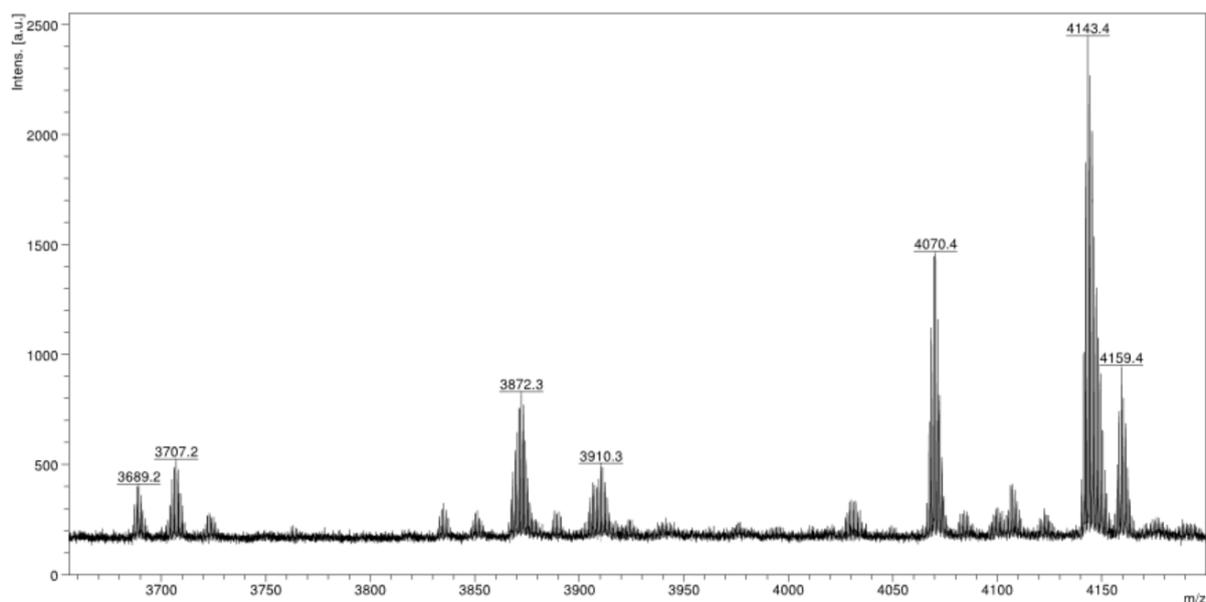


Abbildung 4.14: MALDI-Massenspektrum (DCTB) des entstandenen Feststoffes von Reaktion b) aus Schema 4.11.

Das MALDI der durchgeführten Reaktion gab Aufschluss darüber, dass die Änderungen der Bedingungen nicht zur erfolgreichen Synthese von **41** führten. Jedoch waren neben Spuren von **36** bei $m/z = 3707.2$ weitere Signale zu beobachten, die nicht genauer zugeordnet werden konnten. Diese deuteten jedoch daraufhin, dass eine Reaktion stattfand. Hinsichtlich der ausgebliebenen Umsetzung zu **41** wurde in einer weiteren Reaktion die Reaktionsdauer variiert. Nach einer Reaktionszeit von 60 min bei 150 °C in der Mikrowelle, wurde eine wässrige Aufarbeitung, wie auch zuvor vorgenommen. Um auszuschließen, dass sich das mögliche Produkt während der säulenchromatographischen Aufreinigung an Kieselgel zersetzt, wurde stattdessen eine Umkristallisation aus Acetonitril durchgeführt, nach der ein fluoreszierender gelber Feststoff erhalten wurde. Der erhaltene Feststoff wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie untersucht. Abbildung 4.13 zeigt die Überlagerung der ^1H -NMR-Spektren des fluoreszierenden Feststoffes und der vorangegangenen Reaktion **PT43**.

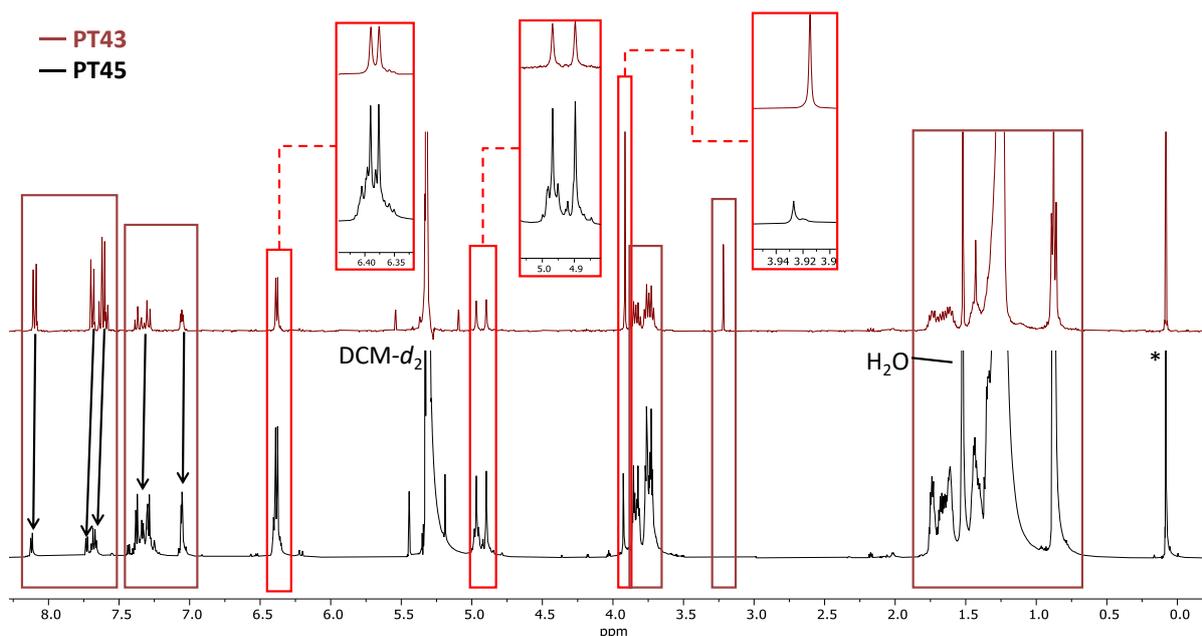


Abbildung 4.15: Überlagerte ^1H -NMR-Spektren (Ausschnitt, 400.1 MHz, DCM-d_2) des farblosen Feststoffes **PT43** der Reaktion a) aus Schema 4.11. und des entstandenen Feststoffes von **PT45** der Reaktion c) aus Schema 4.11. * markiert das Signal von Kanülenfett.

Während die Signale des ^1H -NMR im aliphatischen Bereich nahezu identisch sind, sind die Signale im aromatischen Bereich bei gleicher Multiplizität zwischen 7.0 ppm und 8.3 ppm alle leicht ins Tieffeld verschoben. Das Dublett bei 6.4 ppm ist mit einem weiteren Signal überlagert, welches zuvor nicht zu beobachten war. Auch die benzylicischen Signale bei 4.9 ppm sind mit einem weiteren Signal überlagert. Das Methoxy-Signal bei 3.9 ppm ist ebenso leicht ins Tieffeld verschoben, während das Acetyl-Signal bei 3.2 ppm wie auch in **PT44** verschwunden ist. Das Ausbleiben des Acetylen-Signals, sowie die Verschiebungen zahlreicher Signale ins Tieffeld lässt auf eine erfolgreiche Umsetzung der Edukte schließen. Jedoch deuten die Signalverhältnisse, sowie die beiden zuvor beschriebenen Überlagerungen mit neuen Signalen auf eine einfache Umsetzung, sowie eine Vermischung mit dem Mittelbaustein **36** hin. Diese Beobachtungen sollten mittels Massenspektrometrie verifiziert werden (vgl. Abbildung 4.16).

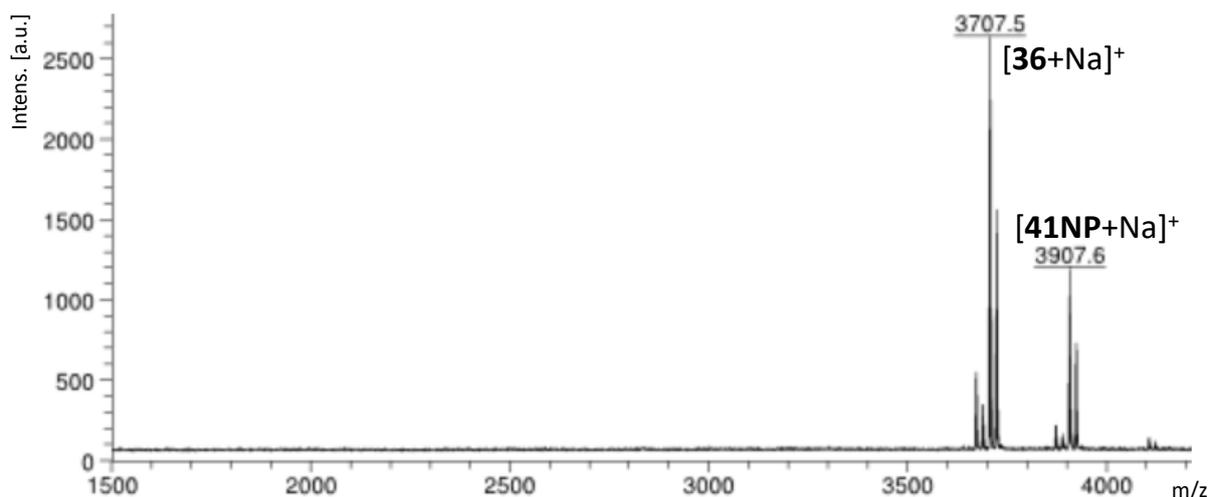
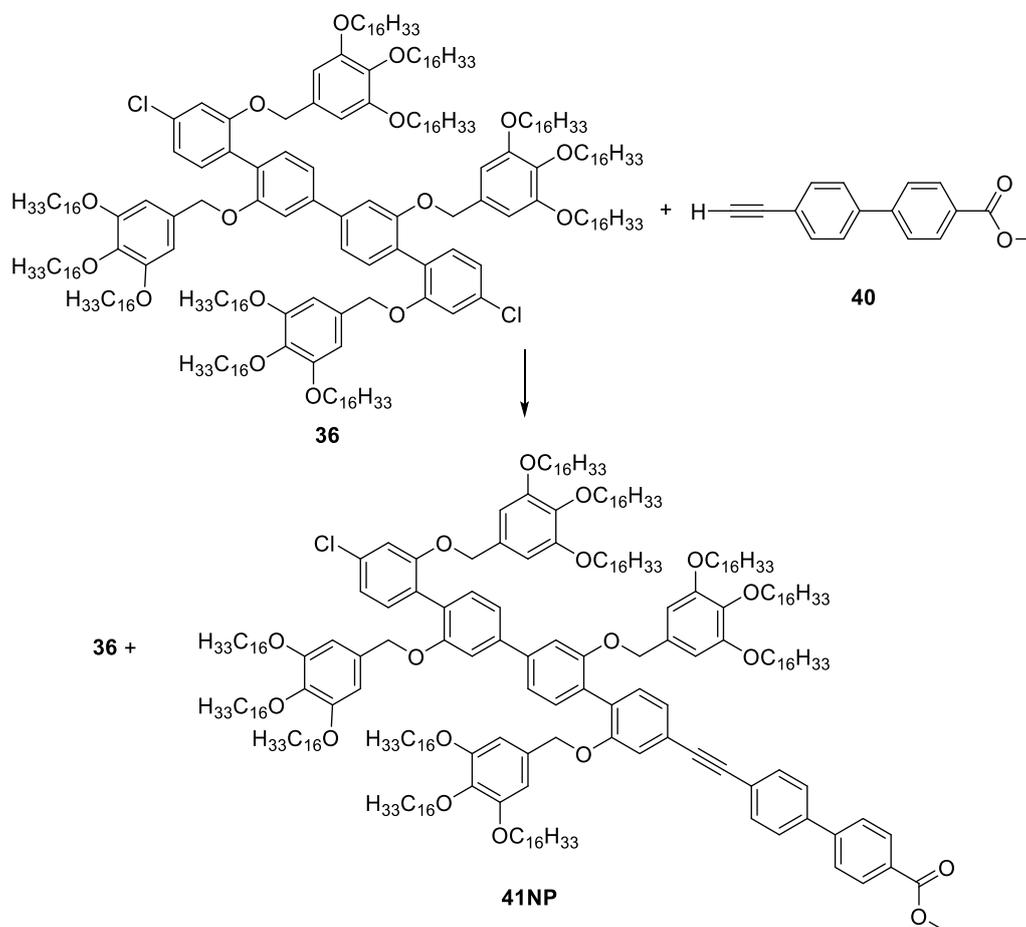


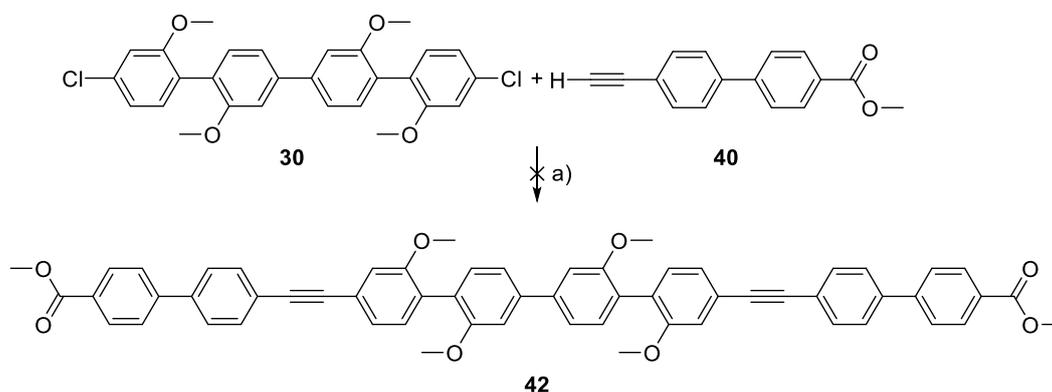
Abbildung 4.16: Ausschnitt des MALDI-Massenspektrum (DCTB) des entstandenen Feststoffes von Reaktion c) aus Schema 4.11.

Wie aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums angenommen, bestätigt die massenspektrometrische Untersuchung die Vermischung des Edukts $[36+\text{Na}]^+$ bei $m/z = 3707.5$ mit dem einfach umgesetzten Nebenprodukt **41NP**, welches dem Signal bei $m/z = 3907.6$ als $[41\text{NP}+\text{Na}]^+$ zuzuordnen ist.



Schema 4.12: Beobachtetes Nebenprodukt bei Reaktionsbedingungen c) aus Schema 4.11.

Auch im dritten Versuch mit angepasster Reaktionszeit konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden (vgl. Schema 4.12). Deshalb sollte untersucht werden, ob eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung ausgehend vom Methyl geschützten Vorläufer **30** mit dem Seitenbaustein **40** den Reaktionspfad zu den Zielverbindungen zugänglich machen kann (vgl. Schema 4.13).



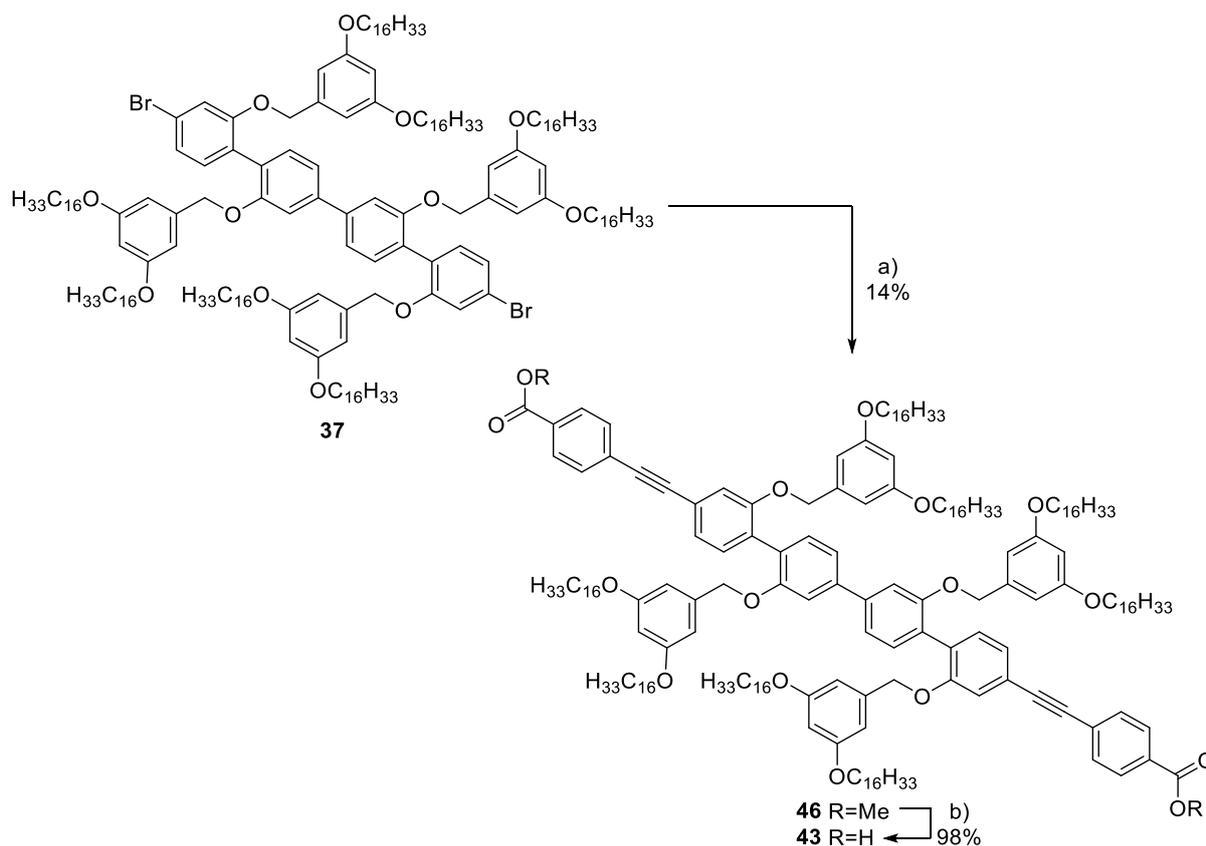
Schema 4.13: a) Cs_2CO_3 , $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, $\text{P}(t\text{Bu})_3$, DBU, DMF, 60 min, 150 °C, 0%.

Ein Vorteil des Vorläufers ist, dass er deutlich kleiner ist als der mit Dendronen verknüpfte Baustein **36**, wodurch die Dendronen als möglicher Störfaktor für die Reaktion ausgeschlossen werden können. Zudem soll so untersucht werden, ob die *Sonogashira*-Kreuzkupplung überhaupt für das System angewendet werden kann. Jedoch war die Synthese auch mit diesem System nicht erfolgreich, sodass im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Aufarbeitung und Aufreinigung keine Produktsignale erhalten werden konnten.

Ursprünglich sollte die *Sonogashira*-Kreuzkupplung der Chlorid-Bausteine **34-36** einen schnellen Zugang zu den Zielstrukturen **43-45** ermöglichen. Da die *Sonogashira*-Kreuzkupplung der Chlorverbindung zu **41** und **42** über verschiedenste Ansätze nicht erfolgreich verlief, wurde von weiteren Versuchen der Darstellung der Zielstrukturen **43-45** abgesehen. Fortan sollten die Zielstrukturen ausschließlich über eine konventionelle *Sonogashira*-Kreuzkupplung der Bromide **37-39** dargestellt werden.

4.7. Sonogashira-Kreuzkupplungen der bromierten Mittelbausteine 37-39

Dieses Kapitel behandelt die Darstellung der Zielstrukturen **43-45** über die herkömmlichen *Sonogashira*-Kreuzkupplungen der Bromide **37-39**. Die Kaskaden zu allen drei Zielstrukturen laufen analog zueinander über eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit anschließender Entschützung der Säure ab. Zunächst wurde die Darstellung von **43** ausgehend von **37** durchgeführt (vgl. Schema 4.14).



Schema 4.14: a) **16**, Pd(PPh₃)₄, CuI, PPh₃, THF/Pip. (9:1), 85 °C, 22 h, 14%. b) KOH, THF/MeOH/H₂O (25:1:1), 60 °C, 20 h, 98%.

Für die *Sonogashira*-Kreuzkupplung wurde ein Gemisch aus **16**, **37** und dem Katalysatorsystem, bestehend aus Pd(PPh₃)₄, CuI und PPh₃, in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1) gelöst und für 22 h bei 80 °C unter Rückfluss gerührt. Da eine Kontrolle *via* DC auf einen unvollständigen Umsatz hindeutete, wurden erneut 2.26 Äquivalente **16** hinzugegeben und für weitere 3 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung wässrig aufgearbeitet und der entstandene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Hierbei konnte **46** nicht isoliert werden, sodass in einem weiteren Ansatz die Reaktionstemperatur auf 85 °C erhöht wurde. Nachdem die Lösung für 22 h bei 85 °C gerührt wurde, deutete die durchgeführte Reaktionskontrolle auf einen vollständigen Umsatz hin. Der nach wässriger Aufarbeitung erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt.

Dabei konnte **46** in 13% Ausbeute als blassgelber Feststoff isoliert wurde. Für die anschließende basische Verseifung wurde **46** mit einem großen Überschuss KOH in einer Mischung von THF/MeOH/H₂O (25:1:1) für 20 h bei 60 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde **43** in einer Ausbeute von 98% als farblos bis blassgelber Feststoff erhalten und mittels ¹H-NMR-Spektrum und MALDI nachgewiesen. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung von **43** ist in Abbildung 4.17 dargestellt.

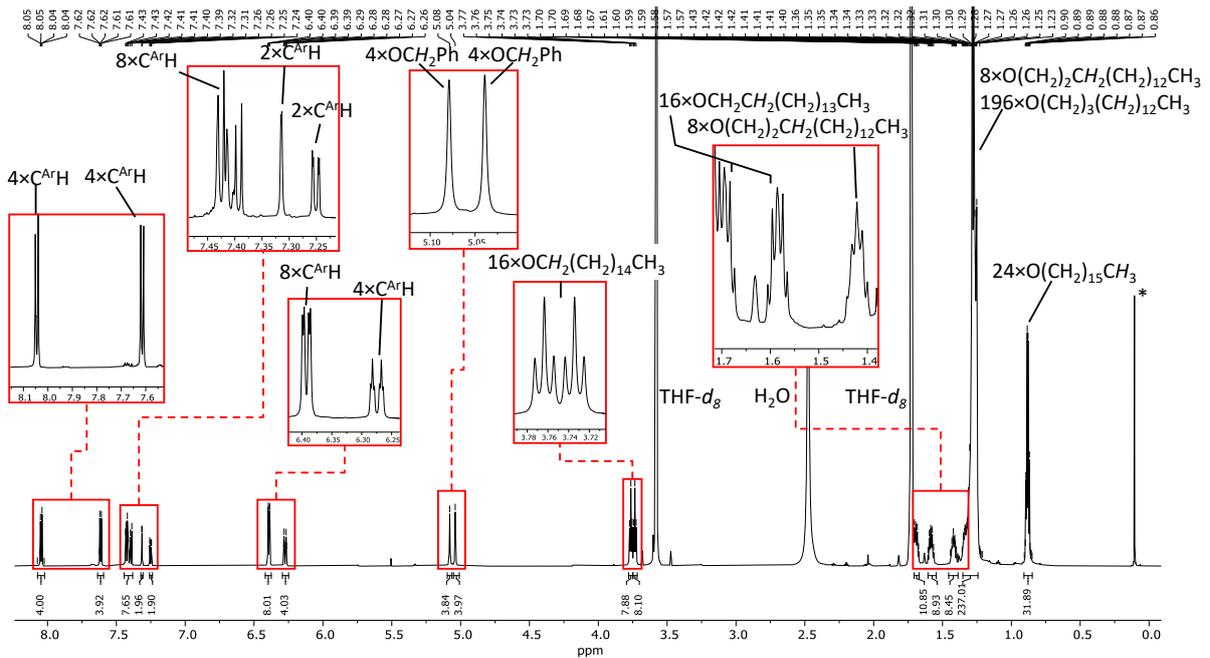


Abbildung 4.17: ¹H-NMR-Spektrum (Ausschnitt, 700.4 MHz, THF-*d*₈) von **43**. * markiert das Signal von Kanülenfett.

Das MALDI-Massenspektrum von **43** zeigt ausschließlich Signale, die der Zielverbindung zuzuordnen sind (vgl. Abbildung 4.18). Demzufolge war die Synthese von **43** erfolgreich.

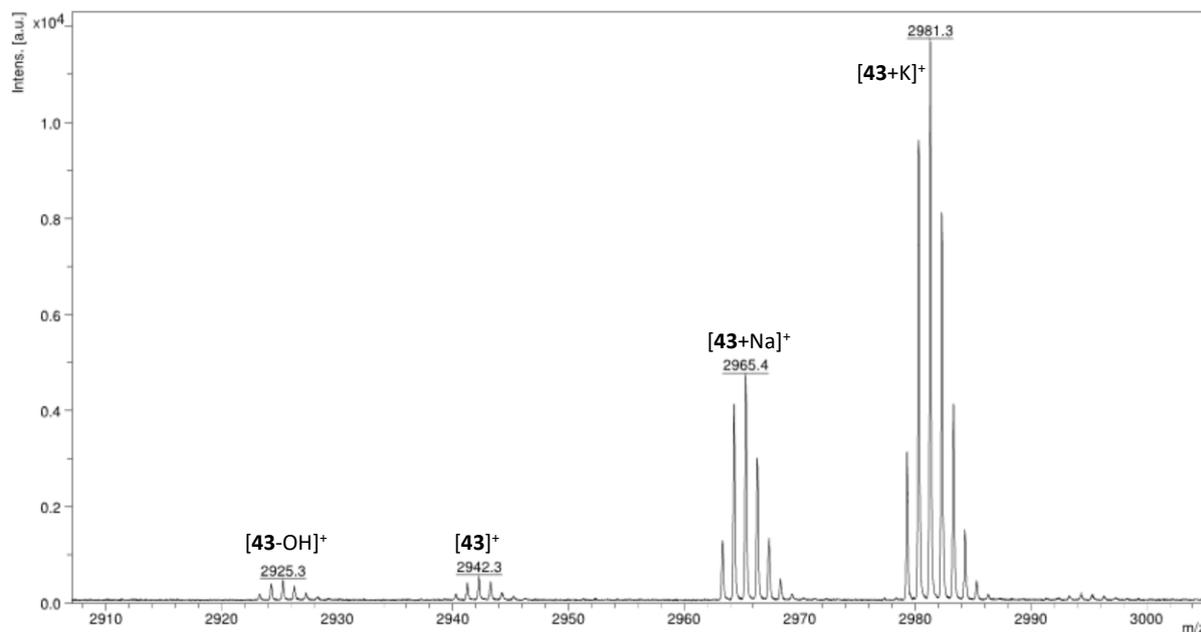
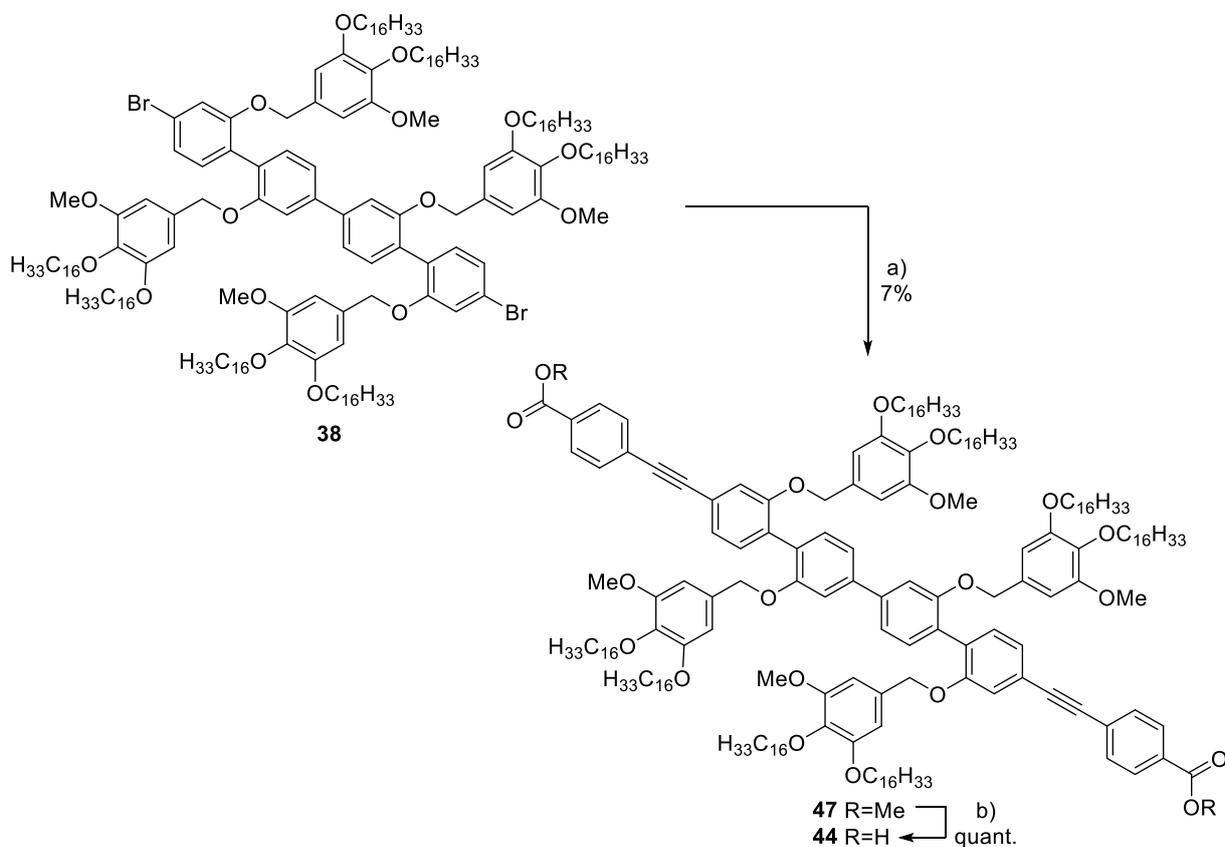


Abbildung 4.18: MALDI-Massenspektrum (DCTB) von **43**.

Nachdem **43** erfolgreich dargestellt wurde, sollte **38** analog zu **44** umgesetzt werden (vgl. Schema 4.15).



Schema 4.15: a) **16**, Pd(PPh₃)₄, CuI, PPh₃, THF/Pip. (9:1), 80 °C, 5.5 h, 7%. b) KOH, THF/MeOH/H₂O (25:1:1), 60 °C, 24 h, quant..

Die Durchführung der *Sonogashira*-Kreuzkupplung von **38** mit **16** zum Ester **47** verlief analog zu Verbindung **46** ab. Nach einer Reaktionsdauer von 5.5 h bei 80 °C konnte bereits ein vollständiger Umsatz von **38** und **16** mittels Reaktionskontrolle nachgewiesen werden. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel wurde der erhaltene orange Feststoff mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht (vgl. Abbildung 4.19).

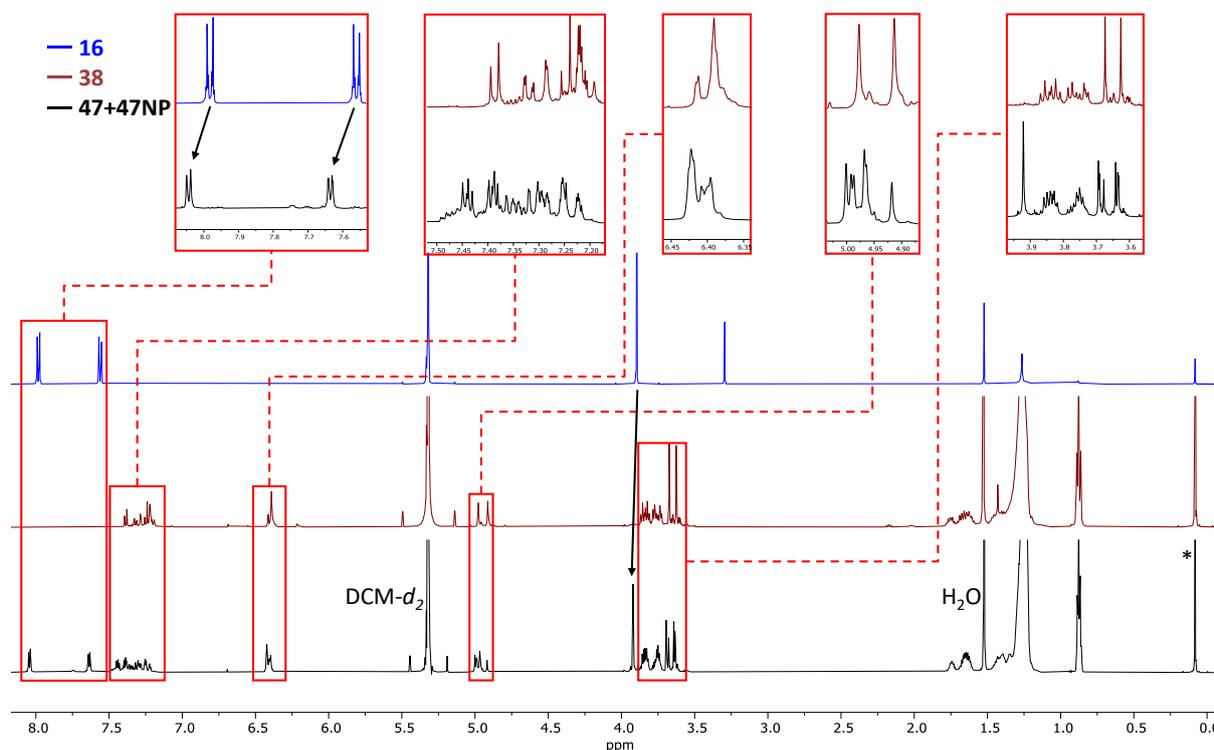


Abbildung 4.19: Überlagerte $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Ausschnitt, 700.4 MHz, DCM-d_2) des nach säulenchromatographischer Aufreinigung von **47** erhaltenen orangenen Feststoffes (**47+47NP**), des Mittelbausteins **38** und des Seitenbausteins **16**. * markiert das Signal von Kanülenfett.

Abbildung 4.19 zeigt die Gegenüberstellung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Edukte **16** und **38** mit dem erhaltenen orangenen Feststoff. Während die Signale im aromatischen Bereich zwischen 7.2 ppm und 8.1 ppm die erwartete leichte Verschiebung ins Tieffeld aufweisen, sind sie insbesondere im Bereich von 7.2 ppm bis 7.5 ppm schlecht aufgelöst, sodass sie keine Aussage über den Erfolg der Reaktion zulassen. Betrachtet man die benzylichen Signale um 5.0 ppm oder die Signale der Methoxy-Gruppen zwischen 3.6 ppm und 3.7 ppm, so fällt auf, dass deutlich mehr Signale detektiert wurden, als erwartet werden. Für **47** wären ebenso wie bei **38** jeweils zwei Singulett für die benzylichen H-Atome, sowie für die der Methoxy-Gruppen zu erwarten. Dies lässt darauf schließen, dass neben **47** ein Nebenprodukt vorliegt, welches säulenchromatographisch nicht abgetrennt werden konnte. Eine massenspektrometrische Untersuchung sollte Aufschluss über das gebildete Nebenprodukt geben (vgl. Abbildung 4.20).

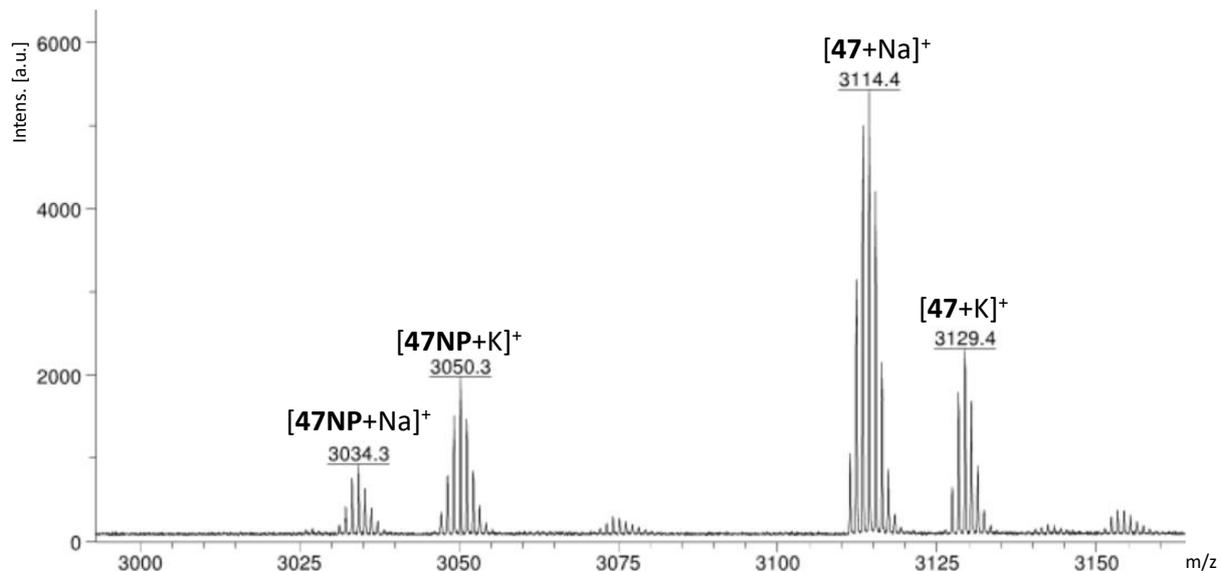


Abbildung 4.20: Ausschnitt des MALDI-Massenspektrums (DCTB) des entstandenen Feststoffes von Reaktion a) aus Schema 4.15.

Wie im MALDI-Spektrum zu sehen, konnte neben **47** ein Nebenprodukt nachgewiesen werden, welches die Signale bei $m/z = 3034.3$ und 3050.3 erzeugt, die dem einfach umgesetzten Nebenprodukt **47NP** zugeordnet werden können. Abbildung 4.21 zeigt die Strukturen von **47** und dem einfach umgesetzten Nebenprodukt **47NP**.

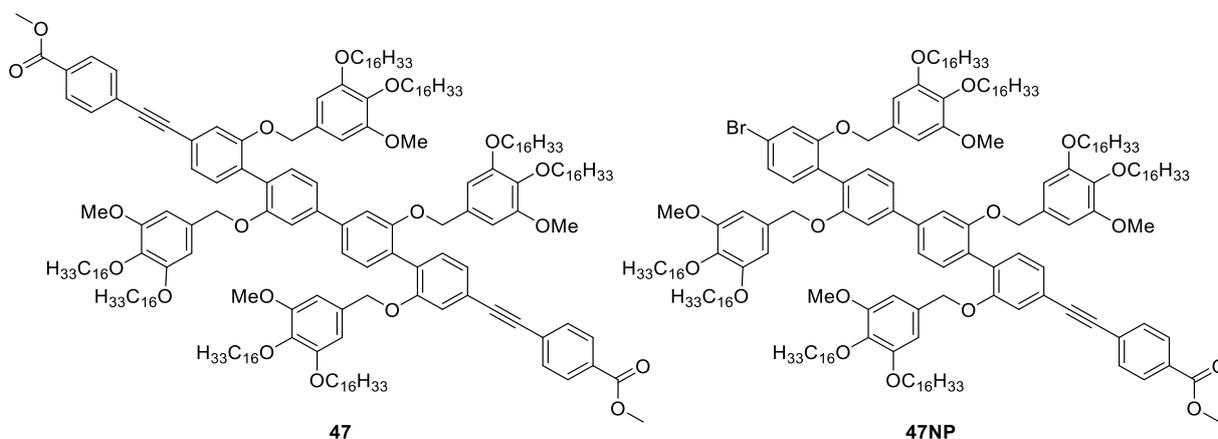


Abbildung 4.21: Links: Struktur von **47**. **Rechts:** Struktur des einfach umgesetzten Nebenprodukts **47NP**.

Aufgrund der Durchmischung von **47** und **47NP** nach der durchgeführten Aufreinigung, wurden die beiden Verbindungen *via* rezyklisierender Gel-Permeations-Chromatographie (recGPC) voneinander getrennt. Die Trennung *via* recGPC erfolgt aufgrund der unterschiedlichen hydrodynamischen Radii der Verbindungen, die voneinander getrennt werden sollen. Dies geschieht, da die Säulen der GPC aus einem porösen Material bestehen, welches unterschiedlich große Poren formt. Die zu trennenden Materialien besetzen im Trennverlauf unterschiedlich viele Poren. Je kleiner das Molekül, desto mehr Poren werden

besetzt. So haben Moleküle mit kleineren hydrodynamischen Radii eine höhere und Moleküle mit größeren Radii eine geringere Retentionszeit.^[80] Da sich die beiden Verbindungen im hydrodynamischen Radius ähneln, trennten sie sich auch *via* recGPC sehr langsam voneinander. So nahm die Trennung einer Einspritzung etwa 30 h in Anspruch, wobei die Signale der Verbindungen vor der vollständigen Trennung wieder begannen zwischen den einzelnen Iterationen zu überlappen. Abbildung 4.22 zeigt ein aufgenommenes Elugramm der recGPC Trennung von **47** und **47NP**. Da eine vollständige Trennung aufgrund der unvermeidbaren Überlappung und zunehmenden Verbreiterung der Signale ausgeschlossen war, wurde die Trennung nach etwa 1800 Minuten abgebrochen.

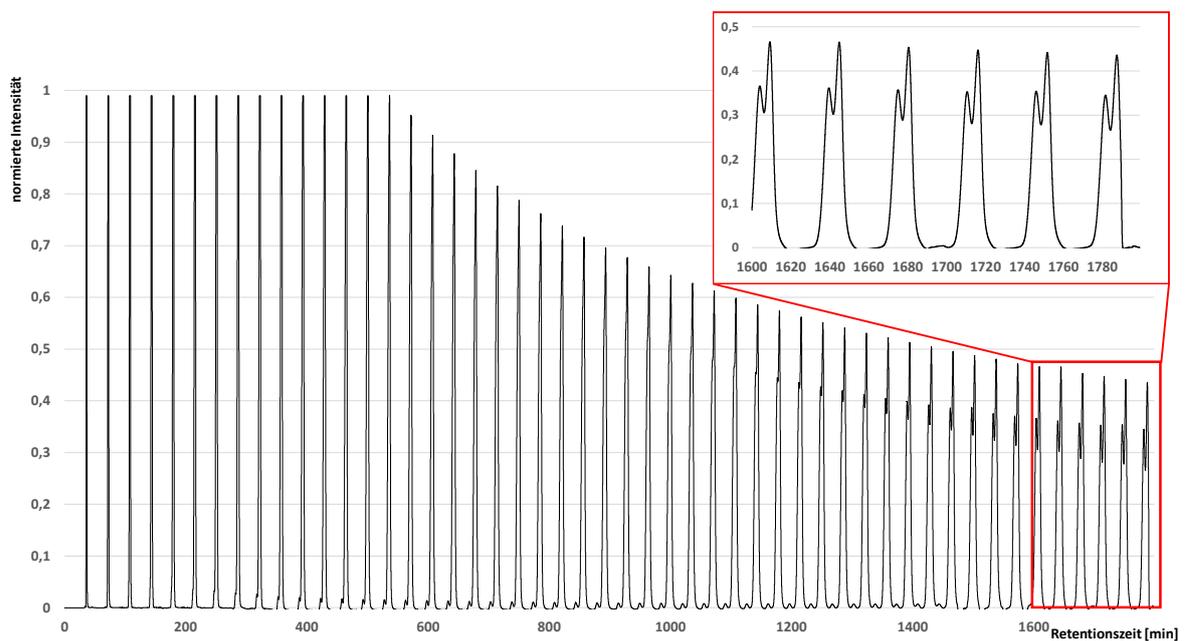


Abbildung 4.22: recGPC-Elugramm der Trennung von **47** und **47NP**.

Um dennoch monodisperse Fraktionen zu erhalten, wurden die Signale in drei separate Bereiche unterteilt. So konnte Verbindung **47** in einer Ausbeute von 7% als farbloser Feststoff isoliert werden. Während etwa 60% einer Mischfraktion aus **47** und **47NP** erhalten wurden, die nicht weiter aufgetrennt wurden. Abbildung 4.23 zeigt einen Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des isolierten Esters **47** und der Mischfraktion von **47** und **47NP**.

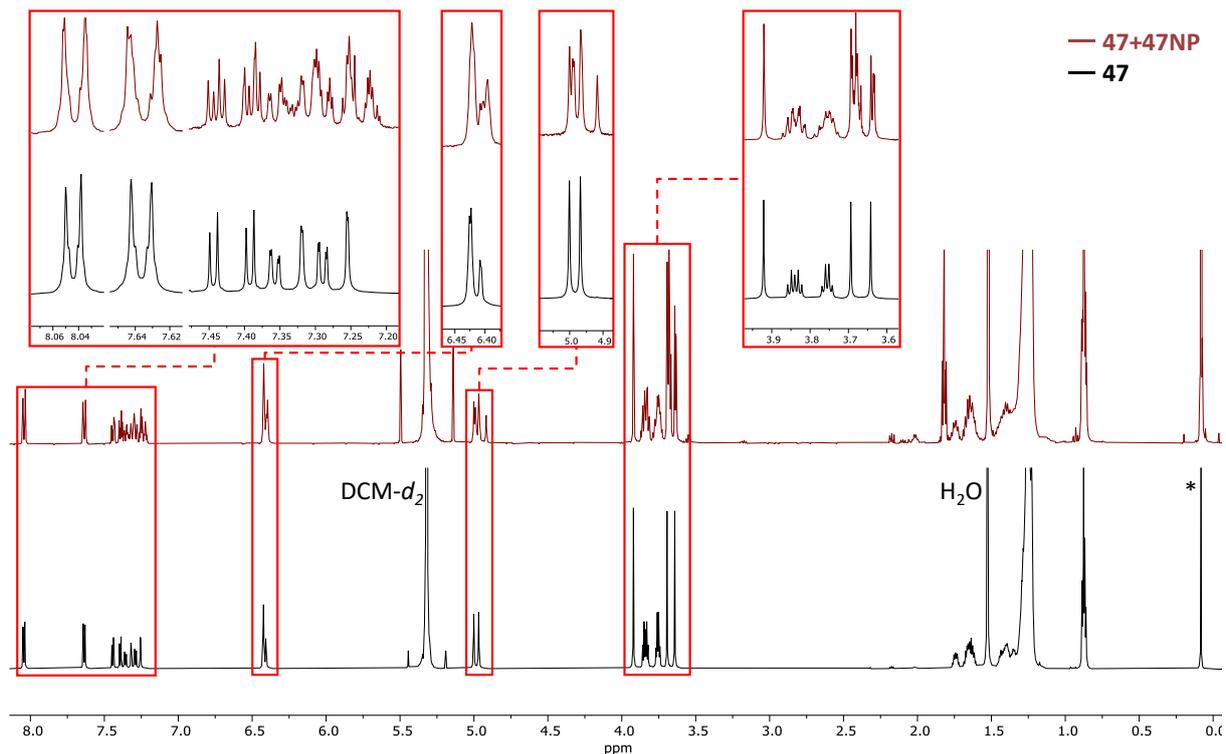


Abbildung 4.23: Überlagerte ^1H -NMR-Spektren (Ausschnitt, 700.4 MHz, DCM-d_2) nach recGPC-Trennung der Mischfraktion **47+47NP** (*oben*) und der sauberen Fraktion **47** (*unten*).

Der Vergleich der beiden ^1H -NMR-Spektren in Abbildung 4.23 zeigt, dass in Bereichen, in denen Überlagerungen von Verbindung **47** und **47NP** beobachtet werden konnten, nun nur noch die erwarteten Signale von **47** zu sehen sind. So kann man im aromatischen Bereich zwischen 7.2 ppm und 7.5 ppm nun die scharfen Signale von **47** erkennen. Des Weiteren zeigen sich bei etwa 5.0 ppm jetzt zwei scharfe Singulets, die den benzylichen Wasserstoffatomen der Dendronen zuzuordnen sind. Zwischen 3.6 ppm und 3.7 ppm sind nun auch zwei scharfe Singulets, die den Wasserstoffatomen der Methoxy-Gruppen an den Dendronen zugeordnet werden können. Somit wurde ein Teil von **47** erfolgreich von **47NP** abgetrennt und isoliert, um schließlich mit einem großen Überschuss an KOH quantitativ zu blassgelbem **44** verseift zu werden. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung von **44** ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Sie zeigt deutlich, dass das Methylestersignal des Eduktes **47** bei etwa 3.9 ppm verschwunden ist und die Verseifung zu **44** erfolgreich war.

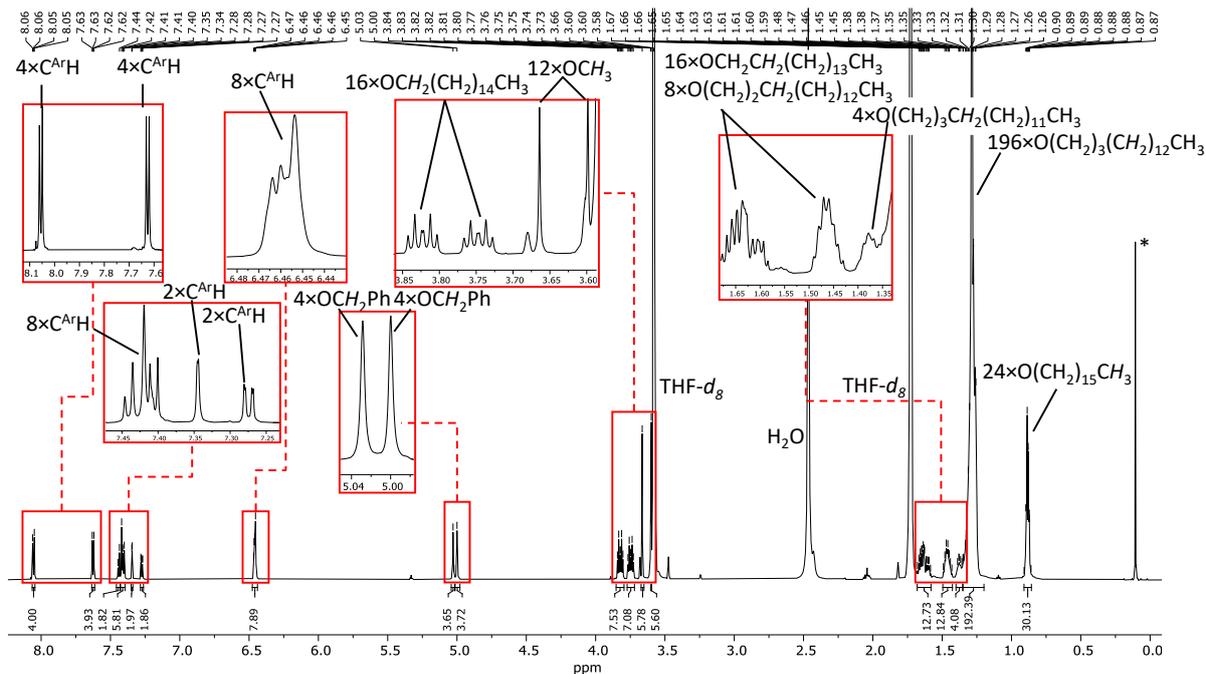


Abbildung 4.24: ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt, 700.4 MHz, THF-d_8) von **44**.

Das MALDI-Massenspektrum bestätigt den Befund der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung, da es ausschließlich Signale der Zielverbindung **44** zeigt (vgl. Abbildung 4.25).

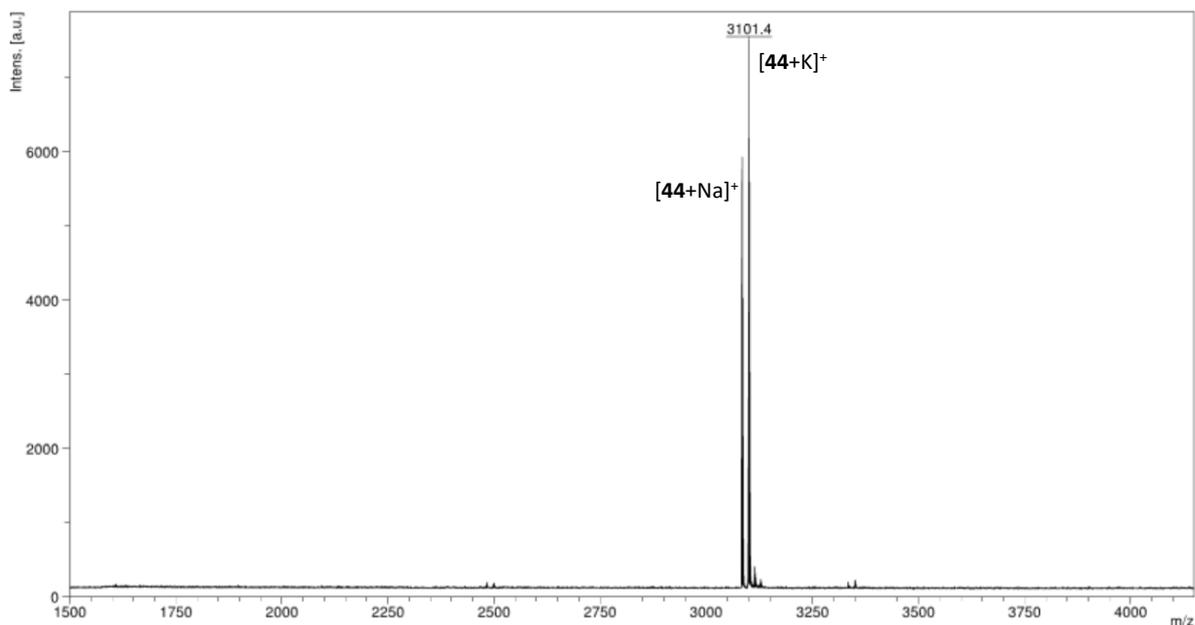
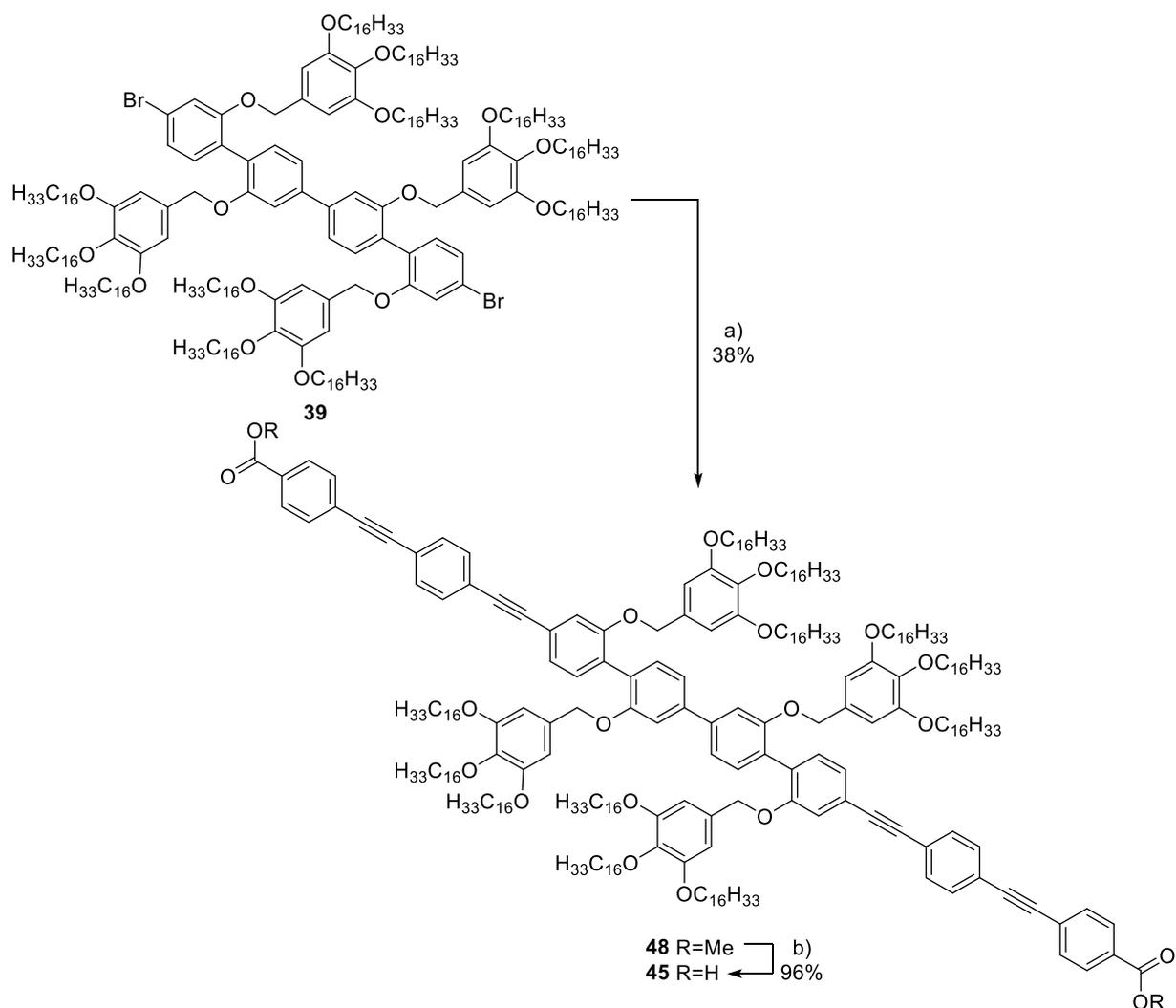


Abbildung 4.25: MALDI-Massenspektrum (DCTB) von **44**.

Nachdem die beiden Zielstrukturen für die Quadruplett-Systeme erfolgreich synthetisiert wurden, wird nachfolgend die Synthese des Quaterphenyls für das Sextuplettsystem **50** diskutiert (vgl. Schema 4.16).



Schema 4.16: a) **17**, Pd(PPh₃)₄, CuI, PPh₃, THF/Pip. (9:1), 85 °C, 22.5 h, 38%. b) KOH, THF/MeOH/H₂O (25:1:1), 60 °C, 24 h, 96%.

In einem ersten Ansatz sollte die *Sonogashira*-Kreuzkupplung von **39** mit dem Methyl ester **17** analog zu den vorherigen Reaktionen durchgeführt werden. Nach Rühren für 22 h bei 85 °C, wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel wurde **48** in einer Ausbeute von 38% als farbloser Feststoff erhalten. Anschließend wurde dieser mit einem großen Überschuss an KOH zu **45** umgesetzt. Hierbei wurde **45** gemischt mit Spuren des einfach verseiften Nebenprodukts **45NP** erhalten (vgl. Abbildung 4.26 und Abbildung 4.27), was die zuvor im Arbeitskreis teilweise aufgetretenen Probleme, während der Entschützung zweier Methyl ester in solchen Strukturen, bestätigte.

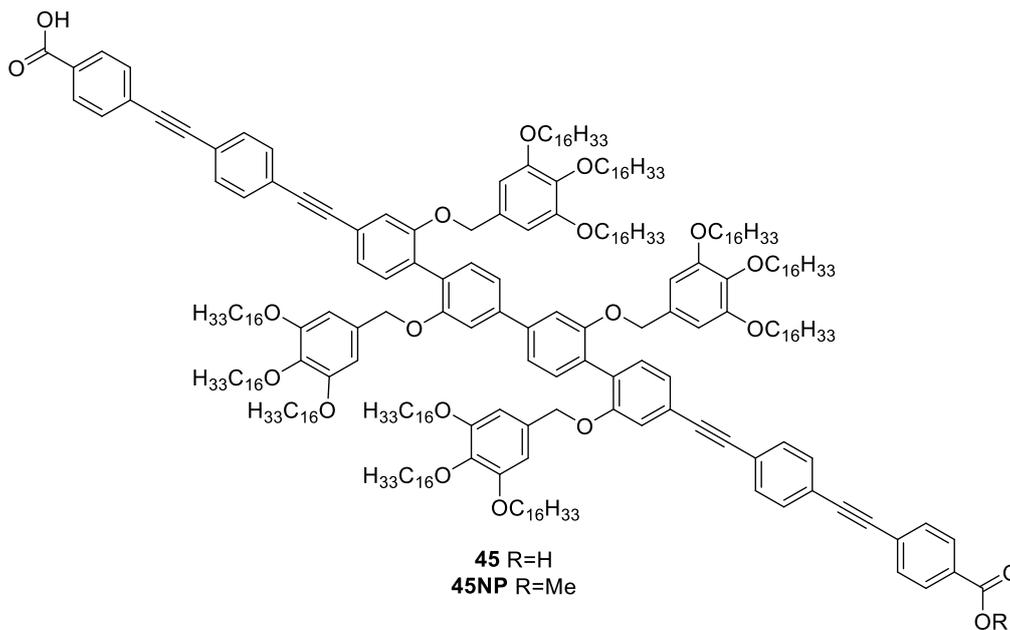


Abbildung 4.26: Strukturen der Zielstruktur **45** und des einfach verseiften Nebenproduktes **45NP**.

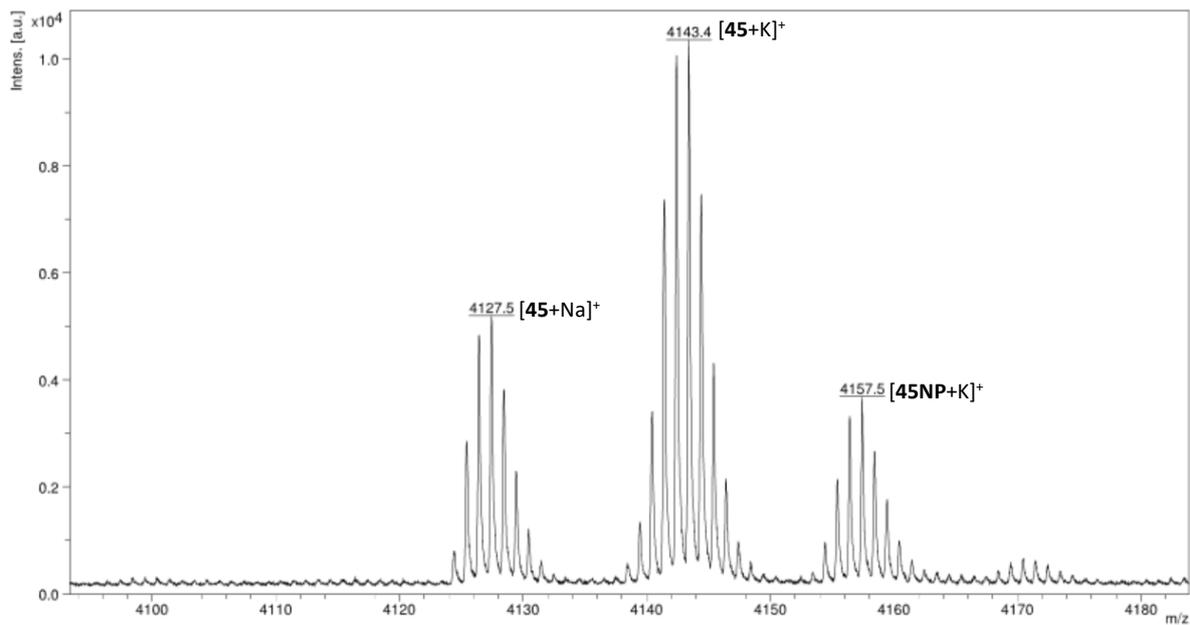
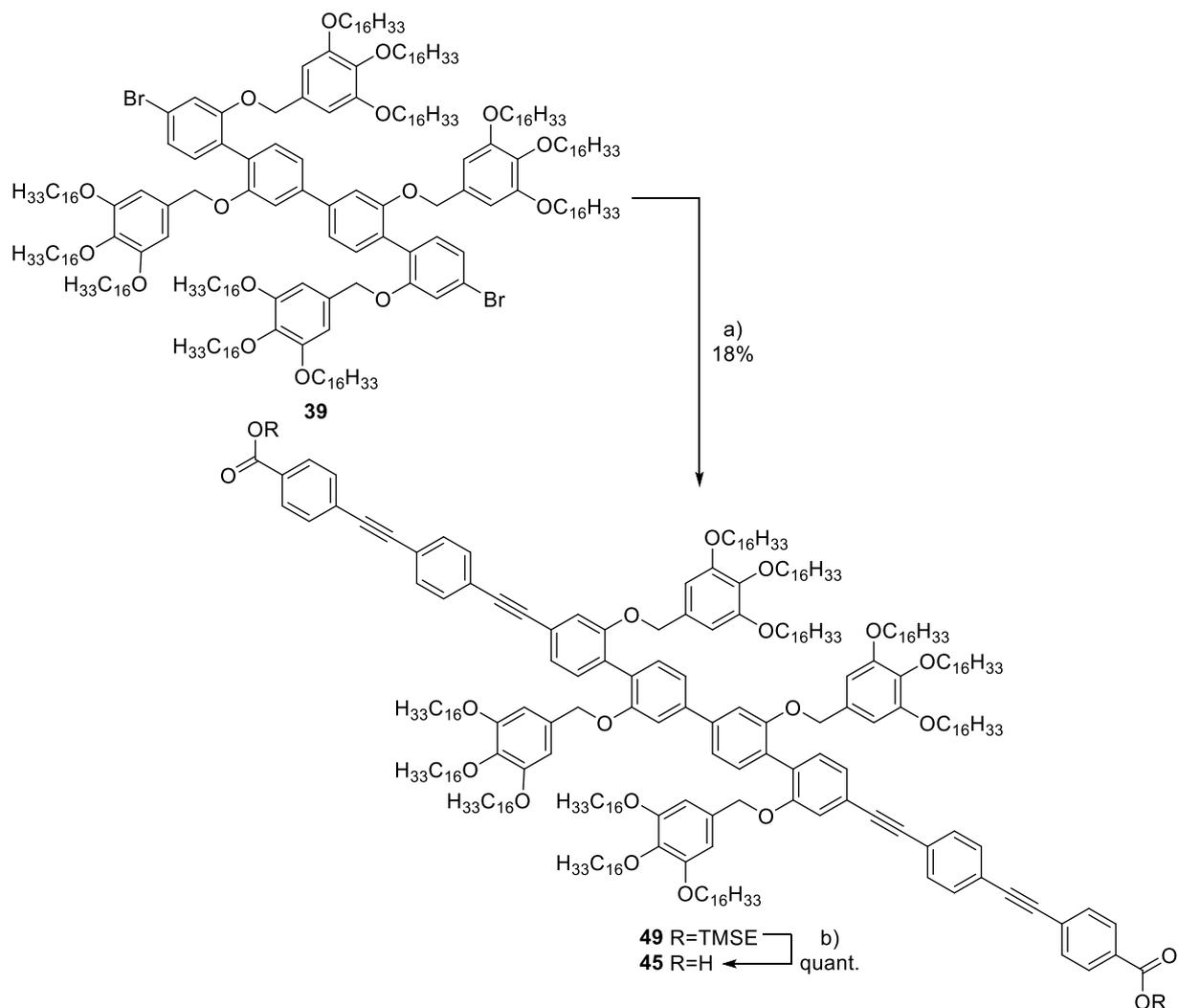


Abbildung 4.27: MALDI-Massenspektrum (DCTB) nach der Verseifung von **48**.

Da der Weg über den Methylester die vermuteten Probleme in der Entschützung bestätigte, sollte nachfolgend die Syntheseroute mit der TMSE-geschützten Säure **18** durchgeführt werden (vgl. Schema 4.17).



Schema 4.17: a) **18**, Pd(PPh₃)₄, CuI, PPh₃, THF/Pip (9:1), 80 °C, 22 h, 18%. b) Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF), THF, RT, 80 min, quant..

Die *Sonogashira*-Kreuzkupplung wurde nun analog zur vorherigen Reaktion mit Seitenbaustein **18** durchgeführt und resultierte in einer Ausbeute von 18% des farblosen TMSE-Esters **49**. Anschließend wurde TBAF zugesetzt und die Lösung für 80 min bei Raumtemperatur gerührt, um die TMSE-Ester zu entschützen. Der nach wässriger Aufarbeitung entstandene gelbliche Feststoff wurde in THF (3 mL) gelöst und anschließend durch Zugabe von MeCN (12 mL) ausgefällt. Nach Filtration wurde **45** in quantitativer Ausbeute als gelblicher Feststoff erhalten. Die ¹H-NMR-Untersuchung ist nachfolgend in Abbildung 4.28 dargestellt.

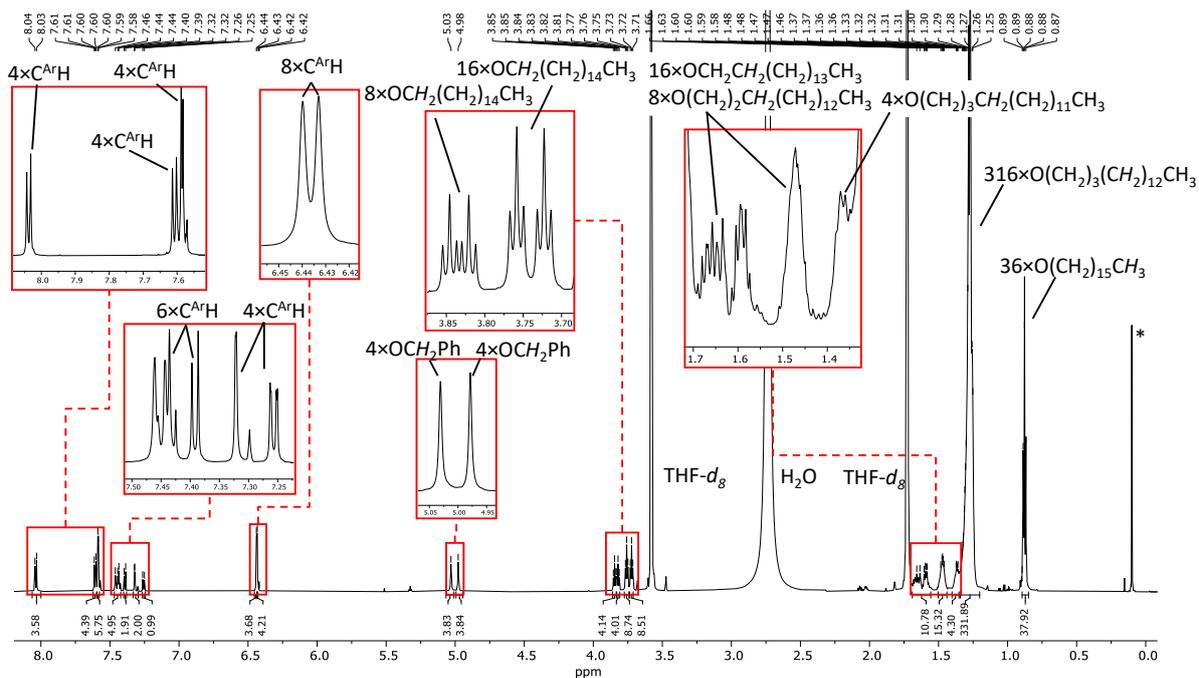


Abbildung 4.28: ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt, 700.4 MHz, THF-d_8) von **45**.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ausschließlich Signale, die der Zielverbindung **45** zuzuordnen sind. Somit war die vollständige Entschützung zu **45** ausgehend von dem TMSE-Ester **49** erfolgreich. Nachfolgend wurde **45** mittels Massenspektrometrie charakterisiert (vgl. Abbildung 4.29).

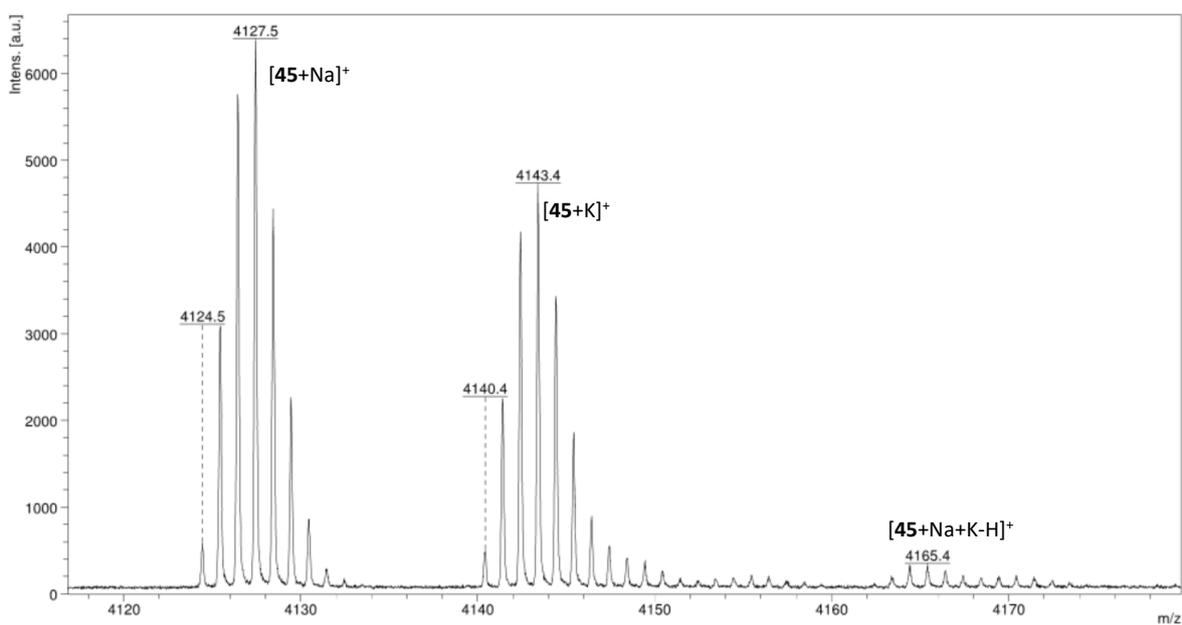


Abbildung 4.29: MALDI-Massenspektrum (DCTB) von **45**.

Die massenspektrometrische Messung zeigt ebenso ausschließlich Signale, die **45** zugeordnet werden können und bestätigt somit die erfolgreiche Synthese der Disäure **45**.

5. Asymmetrische Dendronen

Wie in Kapitel 4 beschrieben, konnte das Methoxy-funktionalisierte Dendron **3** erfolgreich synthetisiert und zur Zielstruktur **44** verknüpft werden. Für eine weitergehende Untersuchung des Ablegeverhaltens von **3** und dessen Einfluss auf die Multipllettinterdigitationen, wurde ein Testsystem modelliert. Dieses sollte aus dem diiodierten Biphenyl-Mittelbaustein **50**, Dendron **3** und dem TMSE-funktionalisierten Seitenbaustein **51** aufgebaut werden (vgl. Abbildung 5.1).

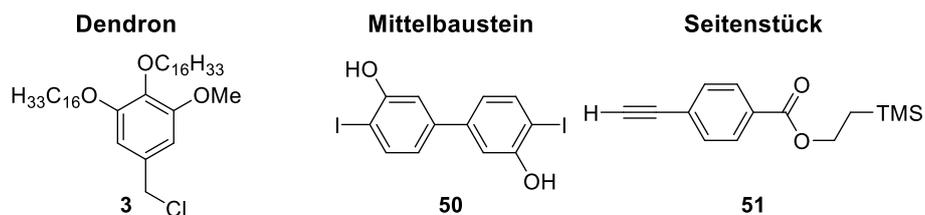


Abbildung 5.1: Verwendete Bausteine für die Darstellung des Biphenyl-Systems.

Es wird erwartet, dass das Dendron in der SAM dieses Systems Dubletts ausbildet. Um durch Analyse der präorganisierenden Eigenschaften Rückschlüsse auf die Anwendbarkeit für komplexere Strukturen ziehen zu können, soll das Molekül mittels STM untersucht werden,

Weiterhin wurde ein zweites Testsystem entworfen, welches eine Variation der Kettenlänge des asymmetrischen Dendrons vorsah. Hierbei wurde die Methoxykette durch eine Hexyloxy-Kette ersetzt (vgl. Abbildung 5.2).

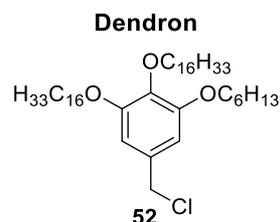


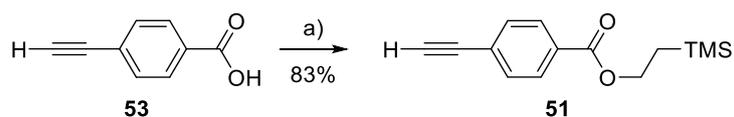
Abbildung 5.2: Dendron mit variiertes Kettenlänge.

Für **52** wird erwartet, dass es ein ähnliches Assemblierungsverhalten aufweist wie **3** und präorganisierend auf die Struktur wirken kann. Der Wechsel zur Hexyloxy-Kette als dritte Kette des Dendrons könnte zudem auch synthetische Vorteile mit sich bringen. So führt die Verlängerung der Methoxy-Kette um fünf CH₂-Gruppen zur Hexyloxy-Kette zu einer erhöhten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was die Synthese des Bausteins, sowie weiterführende Reaktionen erleichtern könnte. Des Weiteren bedeutet eine Kettenverlängerung gleichzeitig eine bessere Haftvermittlung für organische Moleküle auf Graphit als Substrat. Außerdem tragen längere Ketten zur Immobilisierung einzelner Moleküle in einer SAM bei. Diese Annahmen sollten nach erfolgter Synthese mittels STM untersucht

und verifiziert werden. Weiterhin sollte bei den Messungen untersucht werden, ob das neue Dendron in der Zielstruktur die gleichen Packungseigenschaften aufweist, wie der Methoxy-Baustein **3**. Dieses Kapitel beschäftigt sich nun mit der Synthese der Testsysteme.

5.1. Synthese des Methoxy-Dendron basierten Testsystems

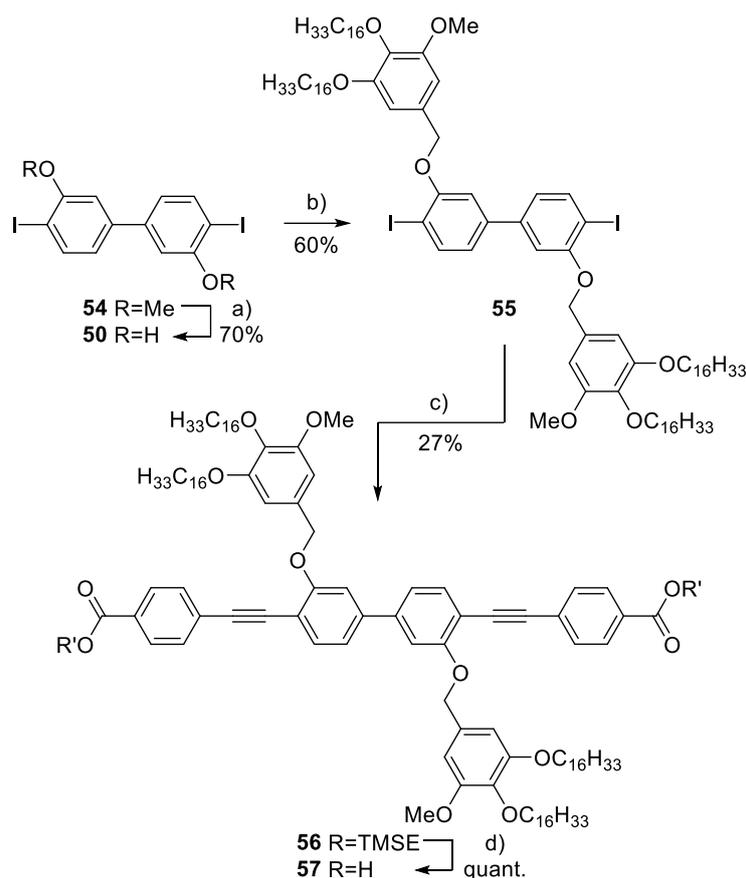
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese der Bausteine des Methoxy-Dendron basierten Testsystems und deren Verknüpfung. Da sich die TMSE-Schutzgruppe als sehr zuverlässig erwies, wurde bei der erneuten Synthese des Seitenbausteins auf die TMSE-Schutzgruppe zurückgegriffen. Ein weiterer Vorteil, der mit der TMSE-Schutzgruppe einhergeht, ist die Entschützung unter milderen Reaktionsbedingungen gegenüber dem Methylester. So findet die Entschützung der TMSE-Schutzgruppe bei Raumtemperatur und unter Verwendung von TBAF statt, während die Entschützung des Methylesters bei 60 °C und mit der starken Base KOH durchgeführt wird. Das TMSE-geschützte Acetylen **51** konnte über einen Reaktionsschritt aus der Säure **53** erhalten werden (vgl. Schema 5.1).



Schema 5.1: a) TMSEOH, DCC, DMAP, DCM, RT, 2.5 h, 83%.

Für die Darstellung von **51** wurde eine zuvor hergestellte Suspension aus **53**, DCC und DMAP in DCM langsam mit TMSEOH versetzt und anschließend für 2.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über Celite® und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel, wurde **51** als blassgelbes Öl in einer Ausbeute von 83% erhalten.

Für die Synthese des Mittelbausteins konnte auf das im Chemikalienvorrat vorhandene Methoxy geschützte Biphenyl **54** zurückgegriffen werden, welches vor der Verknüpfung der drei Bausteine zum Diol **50** entschützt wurde. Die Verknüpfung der drei o.g. Bausteine und die Entschützung von **54** ist in Schema 5.2 dargestellt.



Schema 5.2: a) BBr_3 , DCM, $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, 17 h, 70%. b) **3**, Cs_2CO_3 , Aceton, 75°C , 23.5 h, 60%. c) **51**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI, PPh_3 , THF/Pip. 10:1, RT, 22 h, 27%. d) TBAF, THF, RT, 1.5 h, quant..

Zu Beginn wurde **54** mit BBr_3 umgesetzt, um die Methoxy-Gruppen zu entschützen. **50** wurde als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 70% erhalten. Unter den etablierten Bedingungen wurde das Diol **50** mit **3** in einer *Williamson*-Ethersynthese zum Ether **55** verknüpft. Hierbei wurde **55** als oranger Feststoff in einer Ausbeute von 60% erhalten. Die nachfolgende *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit **51** machte **56** als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 27% zugänglich. Abschließend wurde **56** mit TBAF quantitativ zur Disäure **57** umgesetzt und mit einer Gesamtausbeute von 11.3% über vier Stufen als farbloser Feststoff erhalten. Die Charakterisierung von **57** erfolgte mittels ^1H -NMR-spektroskopischer sowie massenspektrometrischer Untersuchungen, welche in Abbildung 5.3 und Abbildung 5.4 dargestellt sind. Das MALDI-Massenspektrum von **57** zeigt ausschließlich Signale, die der Zielverbindung zuzuordnen sind (vgl. Abbildung 5.4). Demzufolge war die Kaskade über das TMSE-geschützte Acetylen **51** erfolgreich.

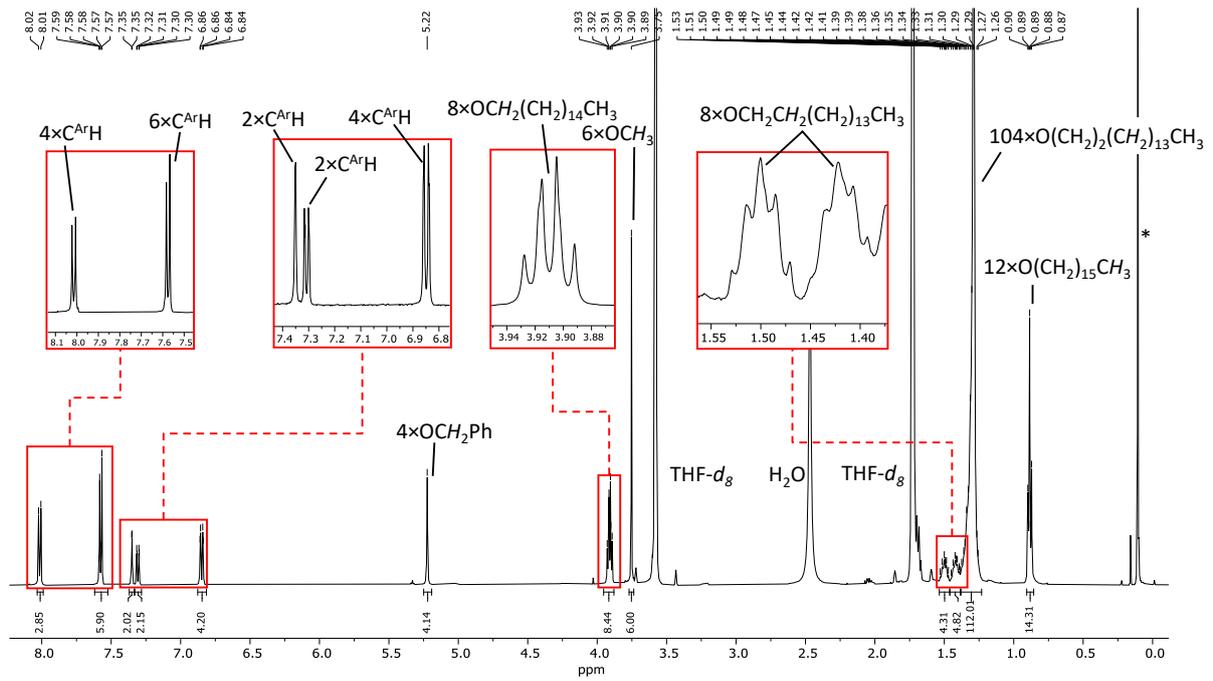


Abbildung 5.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Ausschnitt, 500.2 MHz, THF-d_8) von **57**.

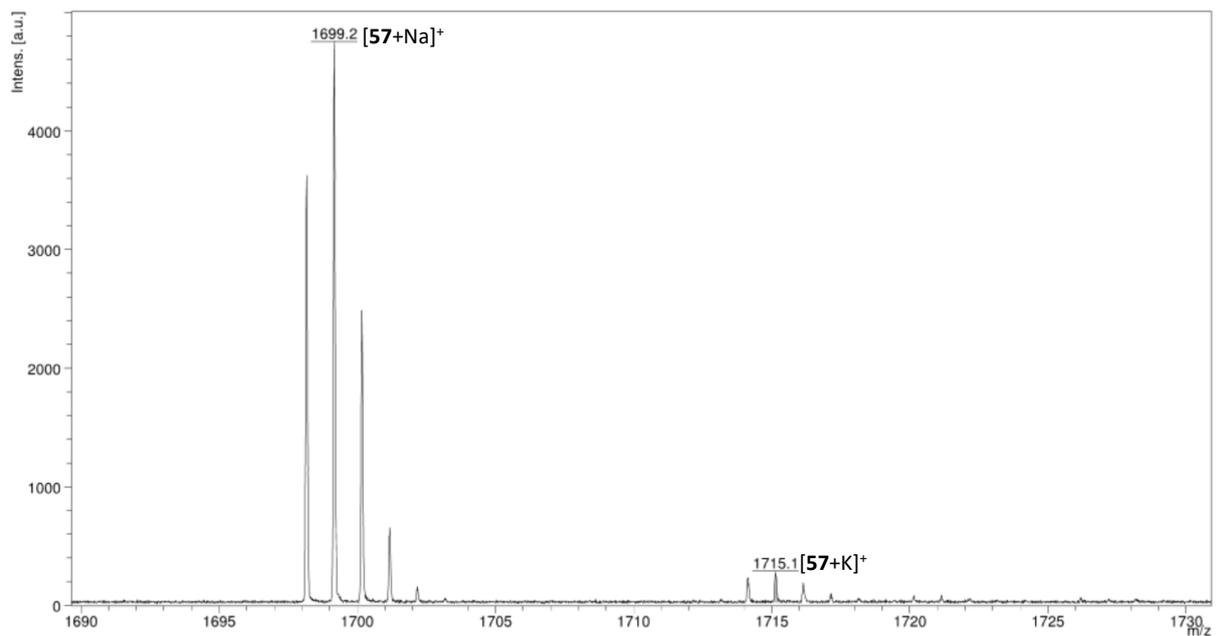
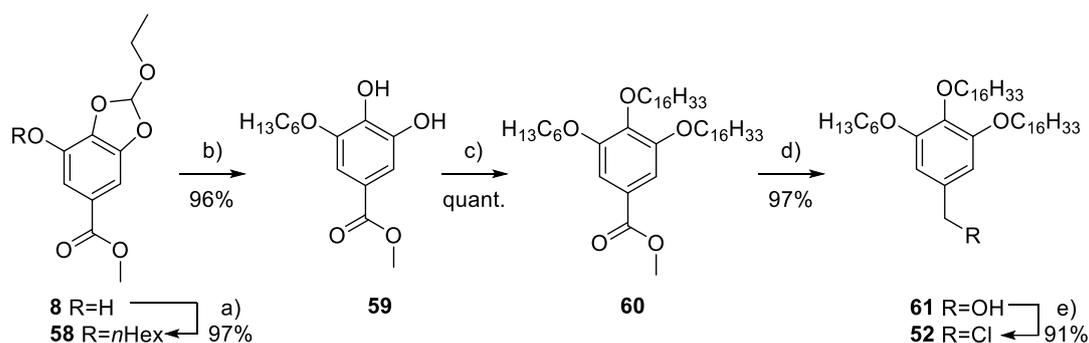


Abbildung 5.4: MALDI-Massenspektrum (DCTB) von **57**.

5.2. Synthese des Hexyloxy-Dendron basierten Testsystems

In diesem Kapitel wird die Synthese des angepassten asymmetrischen Dendrons mit Hexyloxy-Rest und die nachfolgenden Verknüpfungen mit dem Biphenyl-Mittelbaustein und passendem Seitenbaustein zum variierten Testsystem behandelt.

Die Synthese des Hexyloxy-Dendrons **52** erfolgte analog zur Synthese von **3** und ist in Schema 5.3 dargestellt.

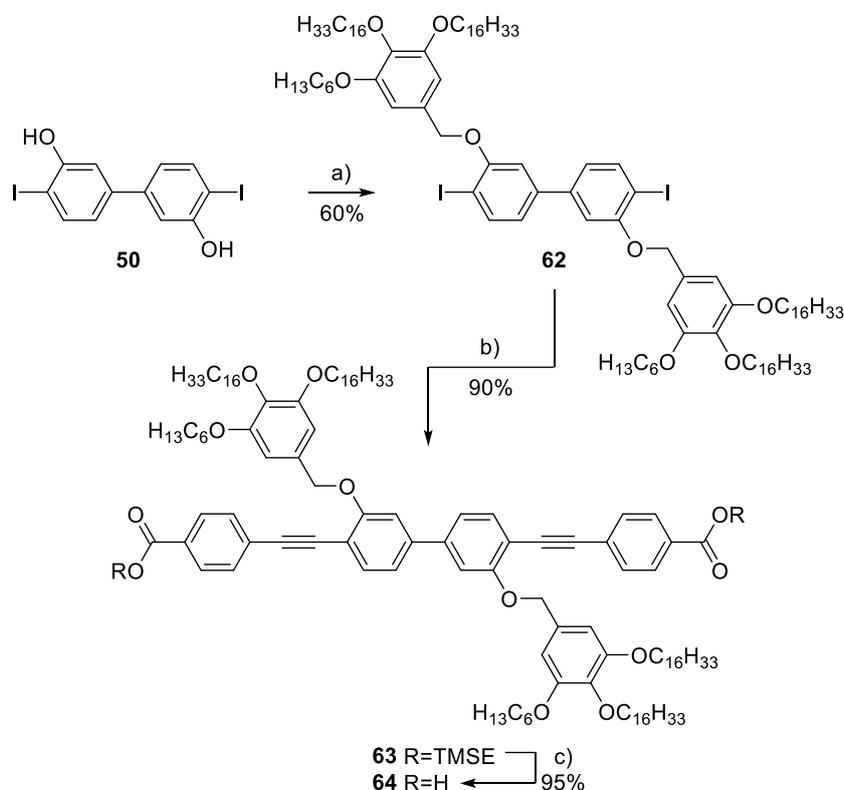


Schema 5.3: a) C_6H_{13} , Cs_2CO_3 , Aceton, 70°C , 23.5 h, 97%. b) HCl, MeOH, RT, 19 h, 96%. c) $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$, Cs_2CO_3 , Aceton, 70°C , 68 h, quant.. d) LiAlH_4 , THF, RT, 19 h, 97%. e) DMF, SOCl_2 , THF, RT, 25 h, 91%.

Da noch eine ausreichende Menge des Acetal-geschützten Bausteins **8** vorhanden war, konnte die Synthese direkt mit der Einführung der Hexylkette starten. Hierfür wurde **8** in einer *Williamson*-Ethersynthese mit C_6H_{13} , bei den zuvor diskutierten Bedingungen umgesetzt und **58** in einer Ausbeute von 97% als gelbes Öl erhalten. Anschließend erfolgte die säurevermittelte Acetalspaltung zum farblosen Feststoff **59** in einer Ausbeute von 96%. Die nachfolgende doppelte *Williamson*-Ethersynthese resultierte in einer quantitativen Ausbeute von **60** als gelblichen Feststoff. Die Reduktion des Esters erfolgte in einer Ausbeute von 97%. Über die abschließende Thionylchlorid vermittelte Chlorierung von **61** konnte farbloses **52** in einer Ausbeute von 91% erhalten werden.

Ähnlich wie auch schon bei Dendron **3**, verliefen alle Synthesestufen mit sehr guten Ausbeuten. Verglichen zu **3**, was mit einer Gesamtausbeute von 77.2% über sechs Stufen erhalten wurde, konnte die Gesamtausbeute zu **52** auf 78.9% über sechs Stufen erhöht werden. Bemerkenswert ist, dass alle sechs Synthesestufen der beiden Dendronen **3** und **52** in Gramm-Ansätzen zwischen 30 mmol und 50 mmol problemlos durchführbar sind und zuverlässig sehr gute Ausbeuten liefern.

Nachdem **52** erfolgreich synthetisiert wurde, sollten die Verknüpfungen, sowie die abschließende Entschützung zur Zielstruktur analog zur Synthese von **57** durchgeführt werden. Die Syntheseschritte sind in Schema 5.4 dargestellt.

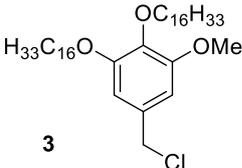
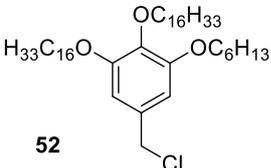


Schema 5.4: a) **52**, Cs_2CO_3 , 70 °C, 69.5 h, 60%. b) **51**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI, PPh_3 , THF/Pip. 9:1, RT, 23 h, 90%. d) TBAF, THF, RT, 21 h, 95%.

Für die *Williamson*-Ethersynthese wurde Dendron **52** mit Mittelbaustein **50** nach der bekannten Vorschrift umgesetzt. Hierbei konnte **62** in einer Ausbeute von 60% als gelblicher Feststoff erhalten werden. Die anschließende *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit **51** erfolgte ohne Probleme in einer Ausbeute von 90% zu gelbem **63**. Abschließend wurde **63** mit TBAF versetzt und über Nacht gerührt, wodurch der gelbe Feststoff **64** in einer Ausbeute von 95% zugänglich gemacht wurde.

Zu Anfang des Kapitels wurde die Vermutung aufgestellt, dass die Hexylkette in **52** die Löslichkeit für die nachfolgenden Kupplungsschritte und damit auch deren Ausbeute steigern könnte. Ein Vergleich der Ausbeuten der Syntheseschritte zu den beiden Zielstrukturen **57** und **64** ist in Tabelle 5.1 dargestellt.

Tabelle 5.1: Vergleich der Ausbeuten der Syntheseschritte zu den Zielstrukturen **57** und **64**.

Verwendetes Dendron	Williamson-Ethersynthese	Sonogashira-Kreuzkupplung	Desilylierung	Gesamtausbeute
 <p>3</p>	60%	27%	quant.	16.2%
 <p>52</p>	60%	90%	95%	51.3%

Der Vergleich der Ausbeuten beider Ethersynthesen von Mittelbaustein **50** und Methoxy-Dendron **3** mit der von Mittelbaustein **50** und Hexyloxy-Dendron **52** zeigt, dass die Ausbeuten mit 60% identisch sind und für diesen Schritt keine Verbesserung der Ausbeute erzielt wurde. Beim Vergleich der beiden nachfolgenden *Sonogashira*-Kreuzkupplungen mit dem Acetylen **51** fällt hingegen auf, dass die Ausbeute erhöht werden konnte. So lag die Ausbeute von **56** noch bei 27%. Während die von **63** bei 90% liegt. Die Ausbeute für die TMSE-Entschützung sank im Vergleich zu **57** von einer quantitativen Ausbeute um knapp fünf Prozentpunkte auf 95% für **64**. Der Vergleich der Gesamtausbeuten über die drei Schritte zeigt, dass die Gesamtausbeute für **64** mit rund 51.3% mehr als dreimal so hoch ist, wie die von **57**, die bei etwa 16.2% liegt. Somit lässt sich die zuvor aufgestellte These, dass die Verlängerung der Kette zu einer besseren Löslichkeit und damit auch zu besseren Ausbeuten führt, bestätigen.

Nachfolgend wurde **64** mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Massenspektrometrie charakterisiert. Die $^1\text{H-NMR}$ spektroskopische Untersuchung von **64** ist in Abbildung 5.5 dargestellt.

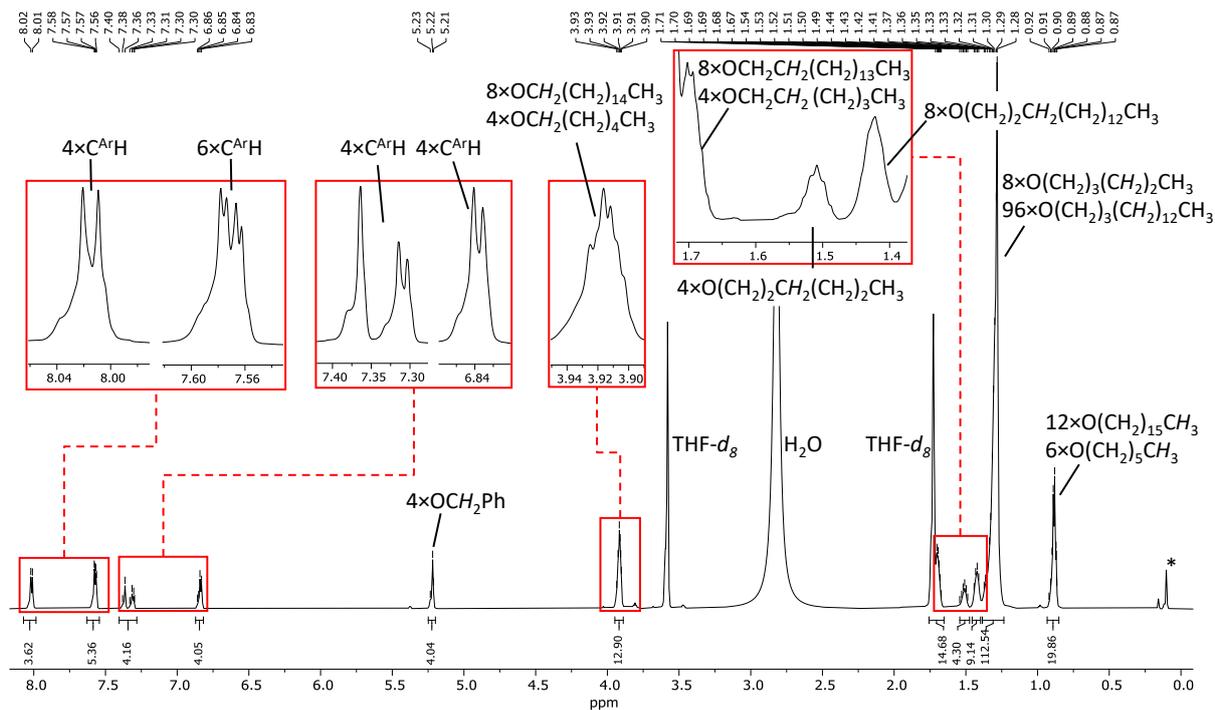


Abbildung 5.5: ^1H -NMR-Spektrum (Ausschnitt, 700.4 MHz, $\text{THF-}d_8$) von **64**. * markiert das Signal von Kanülenfett.

Das MALDI-Massenspektrum von **64** zeigt ausschließlich Signale, die der Zielverbindung zuzuordnen sind (vgl. Abbildung 5.6). Demzufolge war die Synthese von **64** erfolgreich.

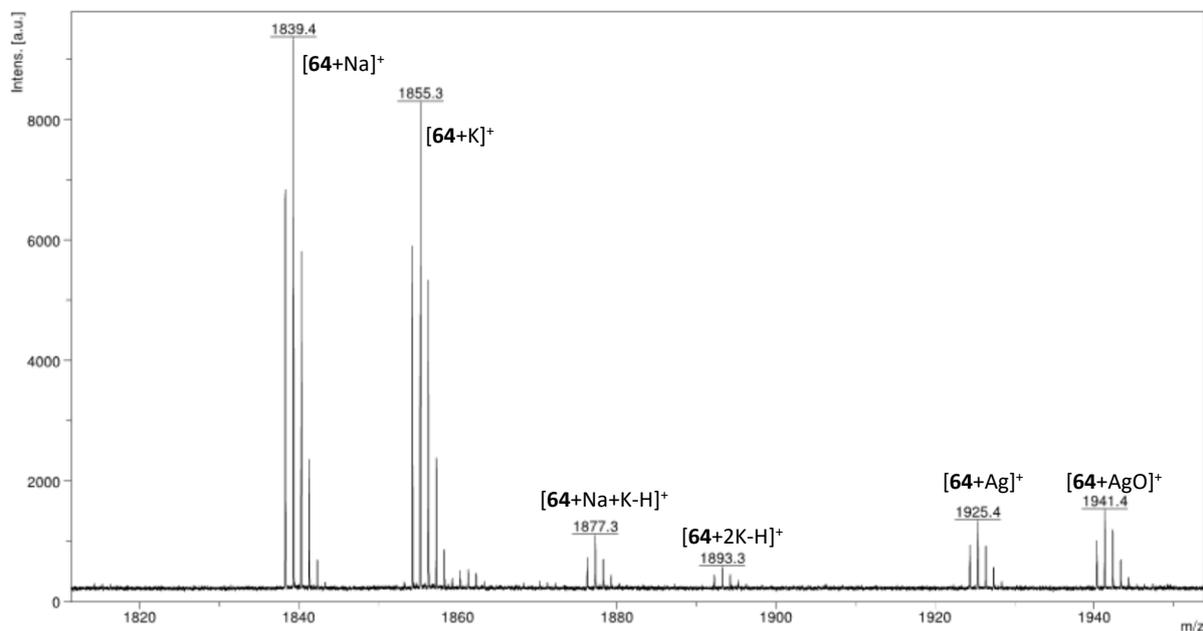


Abbildung 5.6: MALDI-Massenspektrum (DCTB) von **64**.

5.3. Komplexere Strukturen zur Multiplättinterdigitation

Nachdem die Synthesen der Testsysteme, wie in Kapitel 5.1 und 5.2 beschrieben, erfolgreich verliefen, sollten die asymmetrischen Dendronen zu komplexeren Strukturen verknüpft werden, um ihre Eigenschaften im Hinblick auf ihre Multiplättinterdigitationen in größeren Systemen zu untersuchen. Hierzu wurden zwei Zielstrukturen modelliert, die in Abbildung 5.7 gezeigt sind.

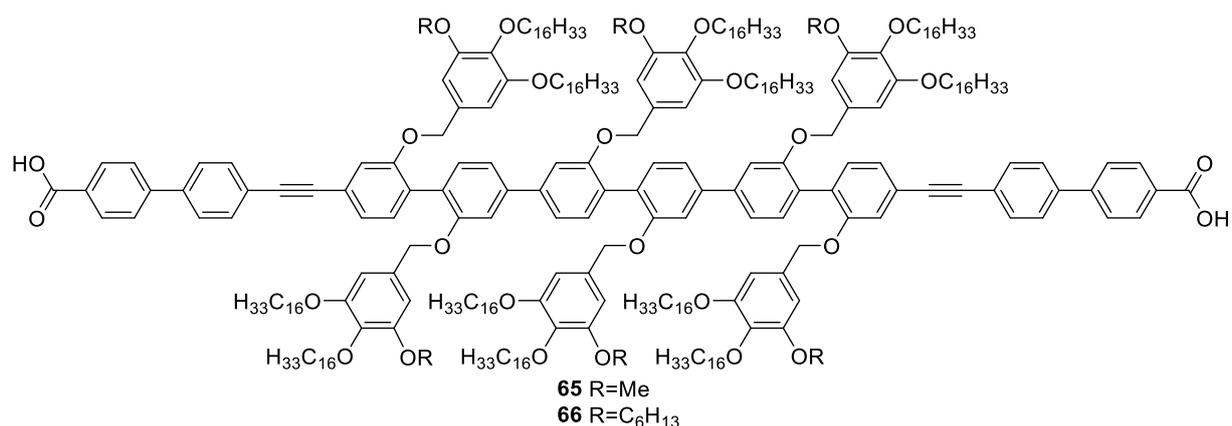


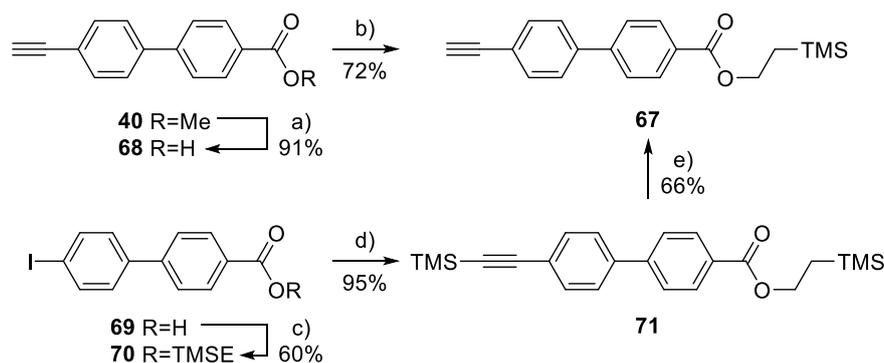
Abbildung 5.7: Geplante Zielstrukturen **65** und **66** für die Untersuchung der Eigenschaften von asymmetrischen Dendron in komplexeren Systemen.

Aufgrund der Modellierung wird erwartet, dass die Zielstrukturen auf der HOPG-Oberfläche SAM mit interdigitierenden Blöcken von sechs Ketten, sog. Sextupletts, ausbilden.

Da die Synthese von Dendron **3** bereits in Kapitel 4.1 und die von Dendron **52** in Kapitel 5.2 beschrieben wurde, soll nachfolgend zunächst die Synthese des Acetylens und anschließend die des Mittelbausteins diskutiert werden.

5.4. Synthese des Acetylens

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese des Acetylens, welches für die geplante Zielstruktur benötigt wird. Da sich TMSE als Schutzgruppe für die Ester bewährte, sollte hierbei nicht auf das im Chemikalienvorrat des Arbeitskreises vorhandene **40** zurückgegriffen werden, sondern auf den entsprechend TMSE-geschützten Seitenbaustein **67**. Schema 5.5 zeigt zwei verschiedene Reaktionskaskaden um **67** zugänglich zu machen, die nachfolgend miteinander verglichen werden, um die bevorzugte Abfolge der Reaktionskaskade zu erörtern.



Schema 5.5: a) KOH, THF/H₂O/MeOH 25:1:1, 60 °C, 23 h, 91%. b) TMSEOH, DCC, DMAP, RT, 5 h, 72%. c) TMSEOH, DCC, DMAP, RT, 3 h, 60%. d) TMSA, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, PPh₃, THF/Pip. 9:1, 80 °C, 25 h, 95%. e) K₂CO₃, THF/MeOH 2:1, RT, 50 min, 66%.

Der erste Syntheseweg startet vom vorrätigen Seitenbaustein **40**, welcher im ersten Schritt mittels KOH basisch zu **68** verseift und in einer Ausbeute von 91% isoliert wurde. Durch die anschließende *Steglich*-Veresterung nach den in Kapitel 4.2 etablierten Bedingungen konnte **67** in einer Ausbeute von 72% als farbloser Feststoff erhalten werden.

Als zweiter Weg sollte die Synthese ausgehend von **69** betrachtet werden, welches im Arbeitskreis vorrätig war und über eine Iodierung der kommerziell erhältlichen Biphenyl-4-carbonsäure zugänglich ist. Im ersten Schritt wurde eine *Steglich*-Veresterung nach den etablierten Bedingungen durchgeführt und **70** in einer Ausbeute von 60% als farbloser Feststoff isoliert. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung war es möglich, einen Kristall von **70** zu erhalten, der mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht wurde. Abbildung 5.8 zeigt die gelöste Struktur von **70** im Einkristall, welcher in der triklinen Raumgruppe P-1 kristallisiert. Die eingeführte TMSE-Schutzgruppe ist mit einer Bindungslänge von 1.459(2) Å über C14 an die Carboxygruppe gebunden. Die C-C-Bindungslänge der beiden Phenylringe beträgt 1.488(2) und liegt im Bereich vergleichbarer Moleküle (1.471 Å-1.49 Å).^[81,82] Entgegen der von *C. Janiak et al.* 2016 veröffentlichten Struktur des analogen Methylesters,^[82] wurde bei der vorliegenden Molekülstruktur von **70** keine planare Anordnung der Phenylringe zueinander beobachtet. Stattdessen sind sie mit einem Drehwinkel von 30.451(7)° zueinander verdreht (vgl. Abbildung 5.8 b) und c)).

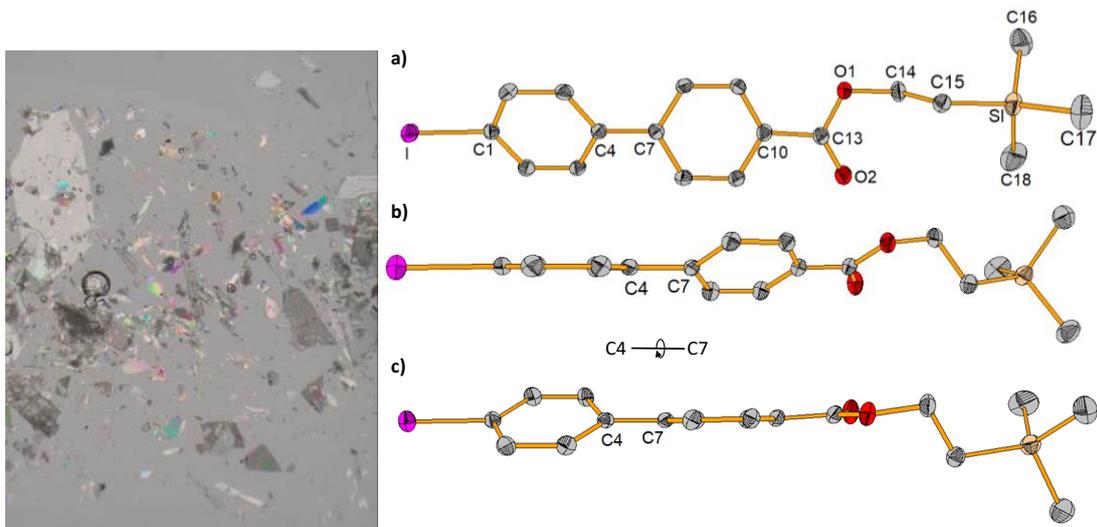


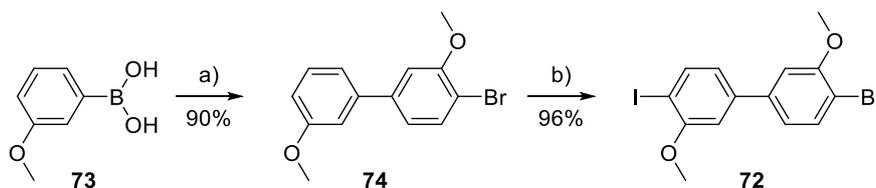
Abbildung 5.8: Links: Aufnahme des Kristalles von **70**. **Rechts:** a) DIAMOND-Darstellung der Molekülstruktur von **70** im Einkristall bei 100 K. Die Wasserstoffatome sind für die bessere Übersichtlichkeit nicht dargestellt. b) Seitenansicht der Molekülstruktur von **70**. c) Um C4-C7-Bindungsachse rotierte Seitenansicht der Molekülstruktur von **70**. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: I-C1 2.1020(18), Si-C15 1.883(2), O1-C13 1.345(2), O1-C14 1.459(2), O2-C13 1.206(2), C4-C7 1.488(2); Drehwinkel θ [°]: Ph1-Ph2 30.451(7).

Anschließend wurde es mit TMSA in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung zu **71** umgesetzt, welches in einer Ausbeute von 95% als gelber Feststoff erhalten wurde. Abschließend wurde das Acetylen durch Zugabe von K_2CO_3 entschützt und **67** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 66% erhalten.

Der Hauptunterschied der beiden Reaktionskaskaden liegt darin, dass in der Kaskade über Reaktion a) und b) aus Schema 5.5 die TMSE-Schutzgruppe im letzten Schritt eingeführt wurde und zuvor die *Sonogashira*-Kreuzkupplung durchgeführt wurde, während die Reihenfolge in der Kaskade über c), d) und e) aus Schema 5.5 umgekehrt ist. Weiterhin erspart die untere Kaskade den Zwischenschritt über die Methoxy-geschützte Säure **40**, wodurch sie für spätere Synthesen den attraktiveren Weg darstellt. Die eher moderate Ausbeute der Entschützung der acetylenständigen TMS-Gruppe in Anwesenheit des TMSE-Esters hin zu **67** ist vermutlich auf eine Nebenreaktion zum entsprechenden Ethylester zurückzuführen. So könnten die Reaktionsbedingungen aufgrund der Labilität der TMS-Gruppe gegenüber Basen und der Oxophilie des Silicium-Atoms zur anteiligen Desilylierung der TMSE-Gruppe führen.^[83] Im Rahmen seiner Dissertation beobachtete *L. Rothe* ein ähnliches Verhalten bei der lösungsmittelabhängigen, selektiven Entschützung von acetylenständigen TMS-Gruppen in Anwesenheit von TMSE-Estern, die er in Anlehnung an die Bedingungen von *J. Zhao et al.* durchgeführt hatte.^[58,84]

5.5. Synthese des Mittelbausteins

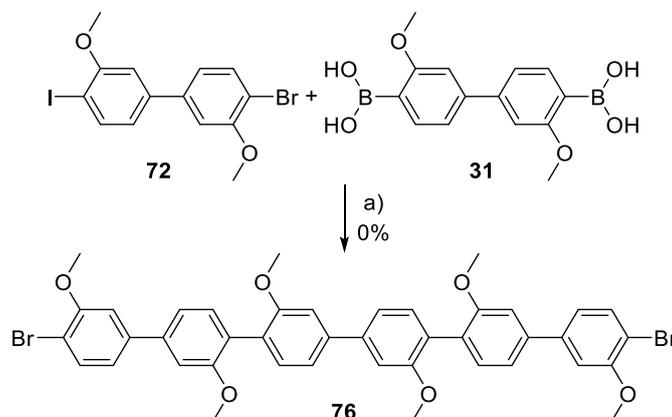
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese des Sesquiphenylen-Mittelbausteins, der für die Synthese der geplanten Zielstrukturen **65** und **66** benötigt wird. Der Aufbau des Mittelbausteins sollte ausgehend von **31** zusammen mit einem Brom-Iod substituierten Biphenylbaustein erfolgen. Derartige gemischt halogenierte funktionalisierte Biphenyle sind in der Literatur bisher nicht beschrieben. Schema 5.6 zeigt die Synthese des neuartigen gemischt halogenierten Bausteins **72**.



Schema 5.6: a) 2-Brom-5-iodanisol (**75**), Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, Benzol/H₂O/EtOH (4:2:1), 80 °C, 21.5 h, 90%. b) ICl, DCM, RT, 21.5 h, 96%.

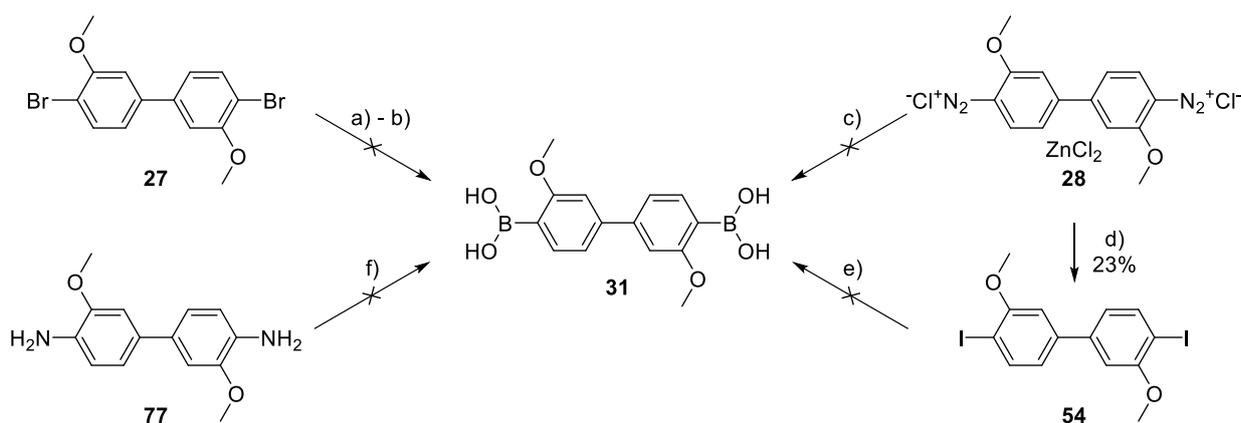
Im ersten Schritt wurde eine *Suzuki*-Kreuzkupplung mit den zuvor etablierten Bedingungen von **73** mit 2-Brom-5-iodanisol (**75**) durchgeführt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel, wurde **74** in einer Ausbeute von 90% als farbloser Feststoff erhalten. Anschließend wurde **74** in einer Lösung in DCM mit ICl für 21.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges ICl wurde durch Zugabe von NaHSO_{3,aq.} neutralisiert. Nach Aufarbeitung mit gesättigter Kochsalzlösung wurde der erhaltene gelbe Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt, wodurch **72** in einer Ausbeute von 96% als farbloser Feststoff isoliert wurde.

Nachdem die beiden Bausteine **31** und **72** erfolgreich synthetisiert wurden, sollten sie in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung miteinander verknüpft werden (vgl. Schema 5.7).



Schema 5.7: a) Pd(PPh₃)₄, Na₂CO₃, Benzol/EtOH/H₂O (4:2:1), 80 °C, 19 h, 0%.

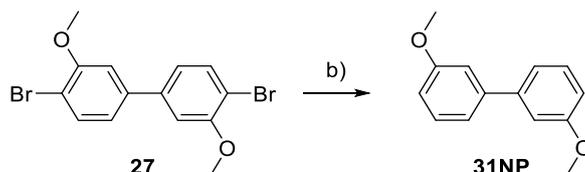
Dazu wurde **31** mit einem Überschuss an **72**, sowie dem etablierten Katalysator und Lösungsmitteln vermischt und die resultierende gelbe Suspension unter Rückfluss gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der erhaltene Feststoff säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Die Untersuchung der erhaltenen Fraktionen mittels $^1\text{H-NMR}$ zeigte ausschließlich Signale, die nicht der Verbindung **76** zuzuordnen waren. Vermutlich kam es bereits vor Reaktionsbeginn zur Zersetzung von Verbindung **31**. Dies legt die beige Verfärbung des einst blassgelben Stoffes nahe. Da der Vorrat von **31** aufgebraucht war, sollte es für eine erneute Durchführung der Kupplung mit **72** frisch synthetisiert werden (vgl. Schema 5.8).



Schema 5.8: a) I.) $n\text{BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h, II.) $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, RT, 20 h, III.) HCl, H_2O , 0%. b) $n\text{BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 1.5 h, II.) $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, RT, 20 h, III.) HCl, H_2O , 0%. c) $\text{B}_2(\text{OH})_4$, NaOAc, H_2O , RT, 20 min, 0%. d) KI, H_2O , RT, 23.5 h, 23%. e) I.) $n\text{BuLi}$, THF, $-78\text{ }^\circ\text{C}$, 2 h, II.) $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, RT, 21 h, III.) HCl, H_2O , 0%. f) I.) HCl, NaNO_2 , H_2O , $0\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, II.) $\text{B}_2(\text{OH})_4$, NaOAc, H_2O , 20 min, 0%.

Zuerst sollte die Synthese von **31** analog zur vorherigen Darstellung ausgehend von **27** durchgeführt werden (vgl. Schema 5.8 a) und b)). Hierzu wurde die zuvor in THF vorbereitete Lösung aus **27** und $n\text{BuLi}$ langsam mit farblosem $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$ versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension mit 10%iger HCl_{aq} versetzt, wässrig aufgearbeitet und der entstandene wachsartige gelbliche Feststoff in einer Mischung aus Cy/DCM (3:1) gelöst. Anschließend wurde das Volumen reduziert, wodurch es zur Präzipitation eines Feststoffes kam, der nach Filtration mittels ESI (Elektrospray-Ionisation) und APCI (engl. atmospheric pressure chemical ionization - chemische Ionisation bei Atmosphärendruck) untersucht wurde. Aufgrund der Abwesenheit von Produktsignalen in beiden Messungen, sollte in einem neuen Ansatz auf frisch geöffnetes $n\text{BuLi}$ und getrocknetes THF aus einer mit Septum verschlossenen Flasche zurückgegriffen werden. Dies sollte eine ausreichende Reaktivität der Base gewährleisten und ausschließen, dass Wasser die Reaktion stört. Zur vorgelegten Lösung aus **27** in THF wurde bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ $n\text{BuLi}$ hinzugetropft, wobei sich

die Lösung über pink hin zu braun färbte. Im weiteren Reaktionsverlauf entfärbte sich die Lösung, was ein Indikator für eine erfolgreiche Lithiierung ist. Anschließend wurde $B(OiPr)_3$ hinzugegeben und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die gelbliche Lösung mit 10%iger $HCl_{aq.}$ versetzt und kurz gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und Umfällung aus Cy/DCM (2:1) wurde der erhaltene Feststoff mittels 1H -NMR untersucht, wobei nur Signale des dehalogenierten Eduktes detektiert wurden (vgl. Schema 5.9).

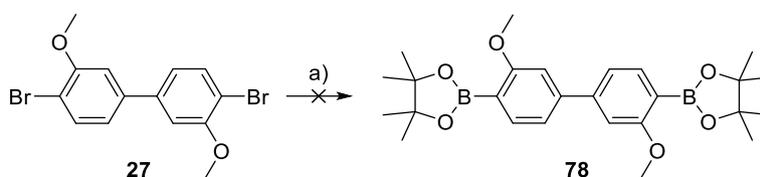


Schema 5.9: Beobachtete Reaktion bei Reaktionsbedingungen b) aus Schema 5.8.^[85]

Über eine ähnliche Reaktion berichteten *G. W. Perold et al.* 1980 und *W. F. Bailey et al.* 1988.^[86] Da die Borylierung von **27** aus unerklärlichen Gründen nicht reproduziert werden konnte, wurden in einer Literaturrecherche weitere Bedingungen zur Synthese von **31** erarbeitet. So sollte zunächst die Direktsynthese ausgehend von dem kommerziell erhältlichen *o*-Dianisidin-bis-diazotiert Zink Doppelsalz (**28**) angelehnt an die von *J. Blanchet et al.* 2014 veröffentlichte Vorschrift durchgeführt werden (vgl. Schema 5.8 c)).^[87] Dafür wurde eine Suspension aus **28**, $B_2(OH)_4$ und NaOAc in H_2O bei Raumtemperatur gerührt, mit EA versetzt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Der isolierte Feststoff wurde mittels EI-Spektroskopie untersucht, wobei ausschließlich Signale detektiert wurden, die nicht der Verbindung **31** zugeordnet werden konnten. Ein weiterer Ansatz sah die zweistufige Darstellung über die diiodierte Verbindung **54** vor (vgl. Schema 5.8 d) und e)). Hierzu wurde **28** zuerst in einer *Sandmeyer*-Reaktion mit KI in H_2O bei Raumtemperatur gerührt, wodurch **54** als gelblicher Feststoff in einer Ausbeute von 23% erhalten werden konnte. Dieser wurde anschließend in THF gelöst und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit *n*BuLi versetzt, wobei sich die Lösung zunächst tieforange färbte, ehe sie sich langsam entfärbte. Nach Zugabe von $B(OiPr)_3$ und Rühren bei Raumtemperatur entstand eine gelbe Suspension, die anschließend mit 10%iger $HCl_{aq.}$ versetzt wurde. Nach wässriger Aufarbeitung wurde ein braunes Öl erhalten, welches mit einer Mischung von Cy/DCM (4:1) verdünnt wurde. Anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen eingeengt, wodurch ein Feststoff präzipitierte. Nach Filtration konnte **31** nicht isoliert werden, weshalb ein weiterer Versuch die Synthese ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Diamin **77**, angelehnt an die von *J. Blanchet et al.* 2014

veröffentlichte Vorschrift, vorsah (vgl. Schema 5.8 f)).^[87] Hierbei sollte **77** zunächst *in situ* diazotiert werden, wozu es mit konz. HCl_{aq} und NaNO_2 in H_2O bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wurde. Anschließend wurden zur entstandenen tiefroten Suspension $\text{B}_2(\text{OH})_4$ und NaOAc hinzugegeben und bei Raumtemperatur gerührt, um die gebildeten Diazo-Gruppen zu borylieren. Nach wässriger Aufarbeitung wurde ein EI-Spektrum des entstandenen Feststoffs aufgenommen, wobei ausschließlich Signale detektiert wurden, die nicht **31** zuzuordnen waren.

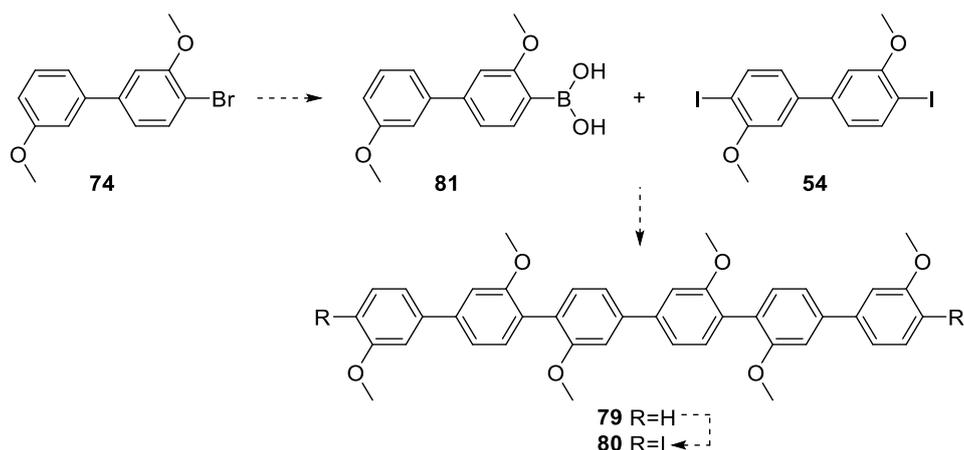
Da die Synthese der freien Boronsäure **31** weder *n*BuLi-vermittelt, noch über eine Borylierung der jeweiligen *in situ* erzeugten Diazo-Verbindung von **28/77** aus zum Erfolg führte, sollte die Darstellung des Pinakolboronsäureesters **78** über eine *Suzuki-Miyaura*-Kupplung, angelehnt an die von *T. Takeuchi et. al.* 2005 veröffentlichte Vorschrift, durchgeführt werden (vgl. Schema 5.10).^[88]



Schema 5.10: a) B_2pin_2 , KOAc , $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$, DMF , $105\text{ }^\circ\text{C}$, 69.5 h, 0%.

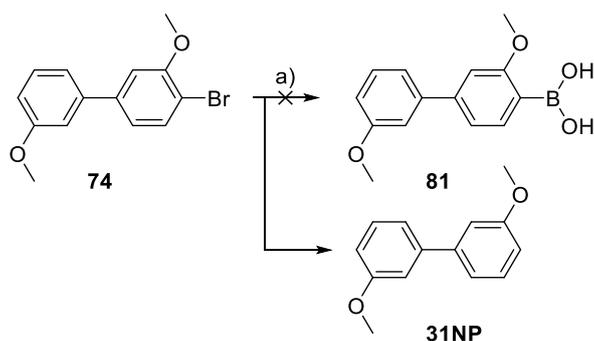
Bei dieser Reaktion wurde **27** mit B_2pin_2 , KOAc und $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ in DMF gelöst und bei $105\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung mit $1\text{ M HCl}_{\text{aq}}$ versetzt und anschließend wässrig aufgearbeitet. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Die Untersuchung der erhaltenen Fraktionen mittels $^1\text{H-NMR}$ zeigte ausschließlich Signale, die nicht zur Verbindung **78** zuzuordnen waren.

Da Verbindung **78** nicht erhalten werden konnte, die selektive Iodierung von **74** zu **72** jedoch zuverlässig war, sollte ein weiterer Syntheseweg durchgeführt werden, um den unhalogenierten Sesquiphenylen-Mittelbaustein **79** zugänglich zu machen. Hierfür sollte Baustein **74** zunächst boryliert werden, um dann in einer *Suzuki*-Kreuzkupplung mit **54** zum Sesquiphenylen **79** umgesetzt zu werden. Der Weg über **79** sieht abschließend eine ICl -vermittelte Iodierung hin zu **80** vor (vgl. Schema 5.11). **80** würde gegenüber **76** zusätzlich den Vorteil bieten, dass die vorgesehene *Sonogashira*-Kreuzkupplung an Iod-Verbindungen bei niedrigeren Temperaturen stattfinden kann und schneller abläuft, als bei Brom-Verbindungen.



Schema 5.11: Geplante angepasste Syntheseroute, um Sesquiphenylen **80** zugänglich zu machen.

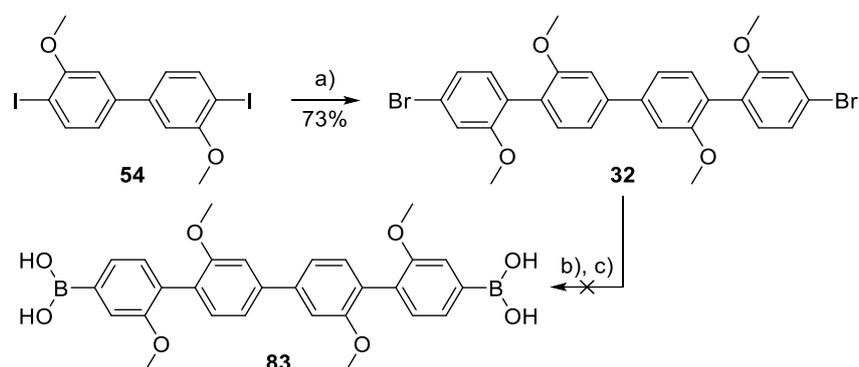
Da in den vorangegangenen Versuchen der Borylierung von Bromverbindungen mittels *n*BuLi das gewünschte Produkt nicht erhalten werden konnte (vgl. Schema 5.8), sollte bei dieser Borylierung auf das deutlich reaktivere *t*BuLi zurückgegriffen werden (vgl. Schema 5.12).



Schema 5.12: a) I.) *t*BuLi, THF, -78 °C, 30 min. II.) B(OC₃H₇)₃, -78 °C, 30 min, RT, 2 h. III.) HCl, H₂O, 0%.

Für die Synthese der Borsäure **81** wurde **74** bei -78 °C langsam mit *t*BuLi versetzt und für 30 min gerührt. Nach Zugabe von B(O*i*Pr)₃ wurde weitere 30 min bei -78 °C und anschließend für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 10%iger HCl_{aq.} und wässriger Aufarbeitung wurde ein ¹H-NMR des Rohproduktes aufgenommen. Hierbei konnte nur dehalogeniertes Nebenprodukt **31NP** detektiert werden, sodass eine neue Kaskade zur Darstellung des Sesquiphenylens erarbeitet werden musste. Dass die Lithium vermittelte Borylierung der Arylbromide nicht erfolgreich verlief, ist darauf zurückzuführen, dass das reaktive Lithiumorganyl in Anwesenheit von Wasser einen Lithium-Wasserstoff-Austausch durchführen kann.^[85,86] Vermutlich war die eingesetzte Borquelle nicht trocken genug, wodurch der Austausch begünstigt wurde. Dieses wurde an Luft gelagert und vor den Reaktionen nicht gesondert getrocknet.

Ein weiteres vielversprechendes Startmolekül, um das Sesquiphenylen zugänglich zu machen, war Baustein **32**, der im Zuge der Quaterphenylen-Moleküle in Kapitel 4.3 bereits synthetisiert wurde. Da der Vorrat an **32** aufgebraucht war, sollte es erneut synthetisiert werden. Die in Kapitel 4.3 beschriebene Synthese führte auch über Baustein **31**, welcher trotz verschiedener zuvor beschriebener Versuche nicht erneut synthetisiert werden konnte (vgl. Schema 5.8). Aus diesem Grund sollte ein neuer Weg zur Darstellung von **32** durchgeführt werden, welcher über eine *Suzuki*-Kreuzkupplung von **54** mit der kommerziell erhältlichen 4-Brom-2-methoxyphenylboronsäure (**82**) führte (vgl. Schema 5.13).

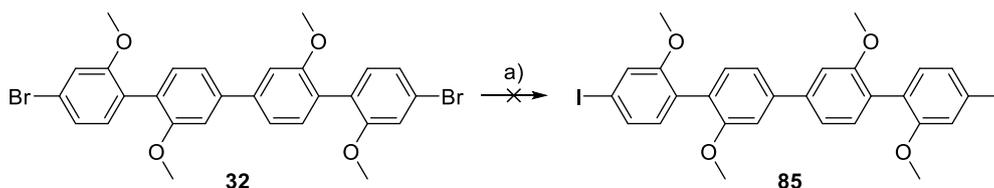


Schema 5.13: a) 4-Brom-2-methoxyphenylboronsäure (**82**), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, Na_2CO_3 , Benzol/ H_2O / EtOH (4:2:1), 80°C , 19 h, 73%. b) I.) $n\text{BuLi}$, THF, -78°C , 1.5 h; II.) $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, RT, 20.25 h; III.) $n\text{BuLi}$, THF, -78°C , 1 h; IV.) $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, RT, 25.25 h; V.) HCl , H_2O , 0%. c) I.) $t\text{BuLi}$, THF, -78°C , 45 min; II.) $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, RT, 20 h; III.) $t\text{BuLi}$, THF, -78°C , 30 min, RT, 30 min; IV.) $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$, RT, 68.5 h; V.) HCl , H_2O , 0%.

Die Borylierung ausgehend von **32** sollte zuerst mit $n\text{BuLi}$ durchgeführt werden. Hierzu wurde **32** in THF gelöst, $n\text{BuLi}$ langsam hinzuge tropft und das Reaktionsgemisch nach Rühren bei -78°C mit $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$ versetzt und bei Raumtemperatur gerührt. Da eine Reaktionskontrolle mittels DC keinen Fortschritt der Reaktion anzeigte, wurde erneut ein Überschuss an $n\text{BuLi}$ bei -78°C hinzuge tropft und für 1 h gerührt. Anschließend wurde $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$ hinzuge tropft und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, ehe die Suspension mit 10%iger HCl_{aq} versetzt wurde. Nach wässriger Aufarbeitung konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ verunreinigtes Produkt detektiert werden, welches über weitere Aufreinigungsversuche nicht isoliert werden konnte. Aus diesem Grund sah ein weiterer Ansatz die Borylierung mit $t\text{BuLi}$ vor. Nachdem $t\text{BuLi}$ bei -78°C langsam zu einer Lösung von **32** in THF gegeben und für 45 min gerührt wurde, wurde $\text{B}(\text{O}i\text{Pr})_3$ hinzuge tropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die durchgeführte Reaktionskontrolle mittels DC zeigte keinen Fortschritt der Reaktion an, sodass erneut bei -78°C $t\text{BuLi}$ hinzuge tropft wurde. Im weiteren Verlauf wurde die Reaktionsmischung jeweils für 30 min bei -78°C sowie bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend erfolgte eine erneute

Zugabe von $B(OiPr)_3$ mit einer Reaktionszeit von weiteren drei Tagen. Nach der Zugabe von 10%iger $HCl_{aq.}$ und anschließender wässriger Aufarbeitung wurde ein ^{11}B -NMR aufgenommen, in dem kein Signal detektiert werden konnte. Darüber hinaus konnten die Signale im aufgenommenen 1H -NMR-Spektrum nicht dem gewünschten Produkt **83** zugeordnet werden. Vielmehr deutete das 1H -NMR-Spektrum auf eine Dehalogenierung hin, die auch schon zuvor in Schema 5.12 beobachtet wurde.

Nachdem die Versuche der Borylierung unterschiedlichster Bausteine nicht erfolgreich verliefen, sollte auf die zuvor beschriebene verwendete *Suzuki*-Kreuzkupplung zurückgegriffen werden. Zur selektiven Darstellung des Sesquiphenylen-Bausteins **76** war es notwendig, den in Schema 5.14 gezeigten Brom-Iod-Austausch an Verbindung **32** durchzuführen. Nach erfolgreichem Halogenaustausch sollte die Verknüpfung von **32** über eine *Suzuki*-Kreuzkupplung mit 4-Brom-3-methoxyphenylboronsäure (**84**) zum neuen Mittelstück führen.



Schema 5.14: a) CuI , NaI , N,N -Dimethylethylendiamin, 1,4-Dioxan, $120\text{ }^\circ C$, 66.5 h, 0%.

Der Halogenaustausch wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *S. L. Buchwald et al.*^[89] durchgeführt, hierzu wurde **32** mit NaI , CuI und N,N -Dimethylethylendiamin in 1,4-Dioxan suspendiert und bei $120\text{ }^\circ C$ für drei Tage gerührt. Da die Polaritäten des Eduktes und Produktes sehr ähnlich sind, wurde die Reaktion ohne Reaktionskontrolle nach Abkühlen wässrig aufgearbeitet und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt. Der entstandene farblose Feststoff wurde mittels 1H -NMR-, ^{13}C -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Die aufgenommenen NMR-Spektren werden nachfolgend in Abbildung 5.9 gezeigt und mit den Spektren des Eduktes **32** verglichen.

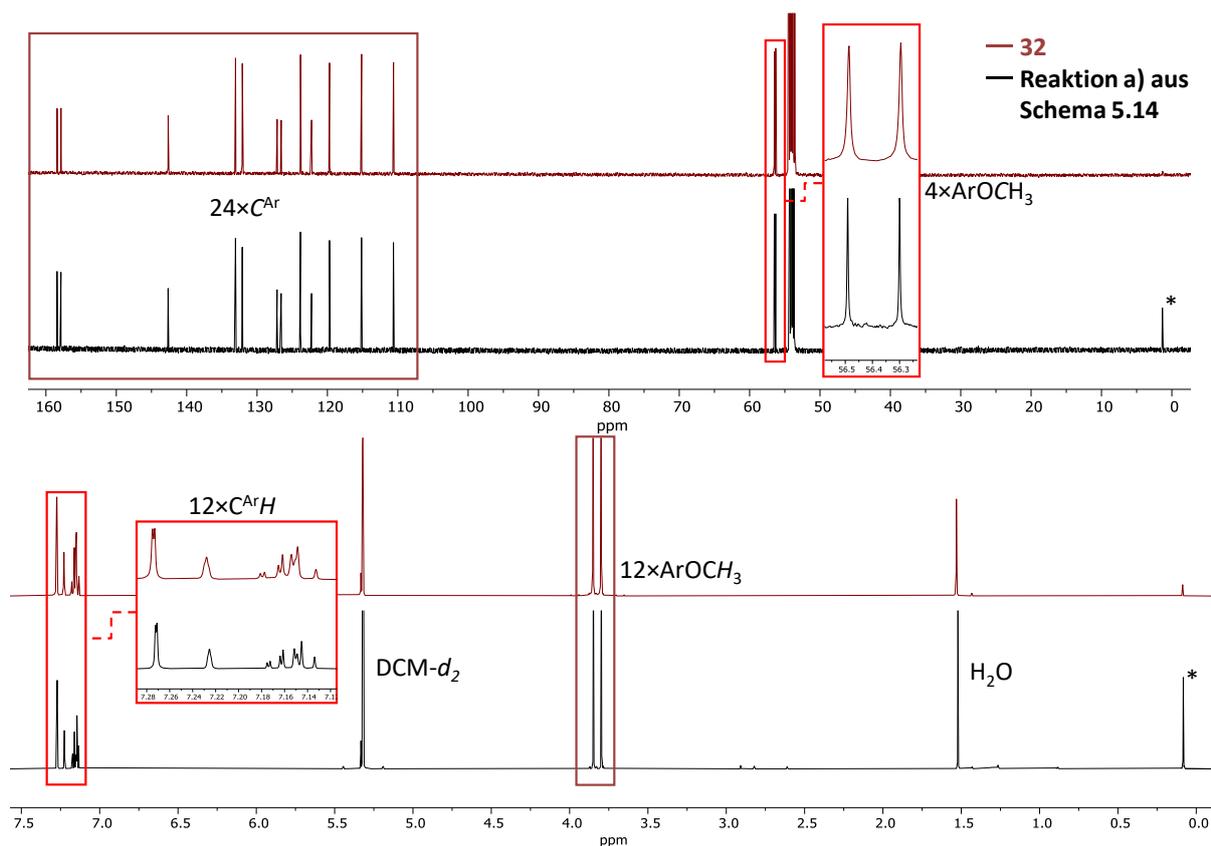


Abbildung 5.9: **Oben:** Überlagerte ^{13}C -NMR-Spektren (Ausschnitt, 176.1 MHz, DCM-d_2)
Unten: Überlagerte ^1H -NMR-Spektren (Ausschnitt, 700.4 MHz, DCM-d_2) des bromierten Mittelbausteins **32** und des Produkts der Reaktion a) aus Schema 5.14. * markiert das Signal von Kanülenfett.

Das obere Bild zeigt die Überlagerung der beiden ^{13}C -NMR-Spektren. Bei etwa 56.5 ppm finden sich die Signale der Methoxy-Gruppen wieder. Im Bereich zwischen 110 ppm und 160 ppm können die Signale der 24 aromatischen C-Atome wiedergefunden werden. Bei einem erfolgreichen Brom-Iod-Austausch von **32** zu **85** wäre eine deutliche Verschiebung ins Hochfeld des Signals von 115 ppm zu 90 ppm zu erwarten.^[90] Im unteren Bild ist die Überlagerung der zugehörigen ^1H -NMR-Spektren zu sehen. Bei etwa 3.8 ppm sind die Signale der Methoxy-Gruppen zu finden, während im Bereich zwischen 7.1 ppm und 7.3 ppm die Signale der zwölf aromatischen H-Atome zu sehen sind. Für die in *ortho*-Stellung zum Halogenid befindlichen H-Atome wäre bei einer erfolgreichen Halogenid-Substitution zum Iodid hin auch eine leichte Verschiebung ins Hochfeld zu erwarten.^[90] Jedoch können die erwarteten Verschiebungen in beiden Spektren nicht beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass die Umsetzung nicht erfolgreich verlief. Die massenspektrometrische Untersuchung mittels EI (engl. electron ionization – Elektronenstoßionisation) bestätigte diese Vermutung. Dass die Funktionalisierung des Quaterphenylen-Bausteins **32** nicht trivial ist,

zeigten auch schon die *Sonogashira*-Kreuzkupplungen in Kapitel 4.7, bei denen die Ausbeuten zwischen 7% und 38% lagen. Die Ausbeuten stiegen dabei mit der Größe der löslichkeitsfördernden Gruppen. Dass sowohl die Borylierung, als auch der Halogenaustausch am Quaterphenylen nicht das gewünschte Produkt lieferten, könnte an einer schlechteren Löslichkeit liegen. Weiterhin wurde schon öfter beobachtet, dass derartige Reaktionen bei größeren Systemen schlechter ablaufen, als bei kleinen, was auch hier die Ursache für das Ausbleiben der Reaktion sein könnte. Da auch dieser Weg nicht das gewünschte Ergebnis erzielte, wurde von weiteren Syntheseversuchen des Sesquiphenylen-Bausteins abgesehen.

6. STM-Untersuchung der Stäbchen

Das folgende Kapitel beschäftigt sich mit den STM-Messungen der in Kapitel 4 und 5 synthetisierten Moleküle für die Multiplettinterdigitationen. Dabei werden zuerst die Messungen der Quaterphenylene **43** und **44** für die Quadruplett-Strukturen diskutiert. Anschließend wird **45** untersucht, welches für das Sextuplettsystem synthetisiert wurde, ehe die beiden Biphenyl basierten Testsysteme **57** und **64** miteinander verglichen werden.

Alle STM-Messungen wurden wie folgt durchgeführt: 3 μL einer Lösung der jeweiligen Substanz im entsprechenden Lösungsmittel wurden auf einen 80 °C heißen HOPG getropft und dort für 20 s bei konstanter Temperatur gehalten. Die anschließende Messung erfolgte erst nach Abkühlen der Probe auf Raumtemperatur. Diese Probenpräparation wird routinemäßig durchgeführt, um die Selbstorganisation und die Packungsordnung zu verbessern. Dabei wird die 2D-Diffusion der Moleküle gefördert, wodurch das Auftreten weniger günstiger Packungen und Unordnung reduziert wird.

Abbildung 6.1 zeigt selbstassemblierte Monolagen von **43** an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Der schiefwinkligen Packung von **43** wird eine Einheitszelle (rot in Abbildung 6.1 a und b), ein Molekül enthaltend, mit den Parametern $a = (3.8 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b = (3.6 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (60 \pm 2)^\circ$ und ein zusätzlicher Packungsparameter $\gamma(a,d_1) = (1 \pm 1)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor b über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine reihenförmige Struktur aus. Entlang Gittervektor a adsorbieren verzahnte Hexadecyloxyketten. Der Bereich adsorbierter Alkoxyketten ist im STM-Bild am dunklen Kontrast erkennbar (vgl. Abbildung 6.1). Die Einheitszelle beinhaltet dabei aufgrund der geringfügigen Breite des Kettenbereichs lediglich vier Alkoxyketten, von denen je zwei Ketten vermutlich von einer Dendroneinheit ausgehen. Daraus ergibt sich ein Interdigitationsmuster von ABAB.

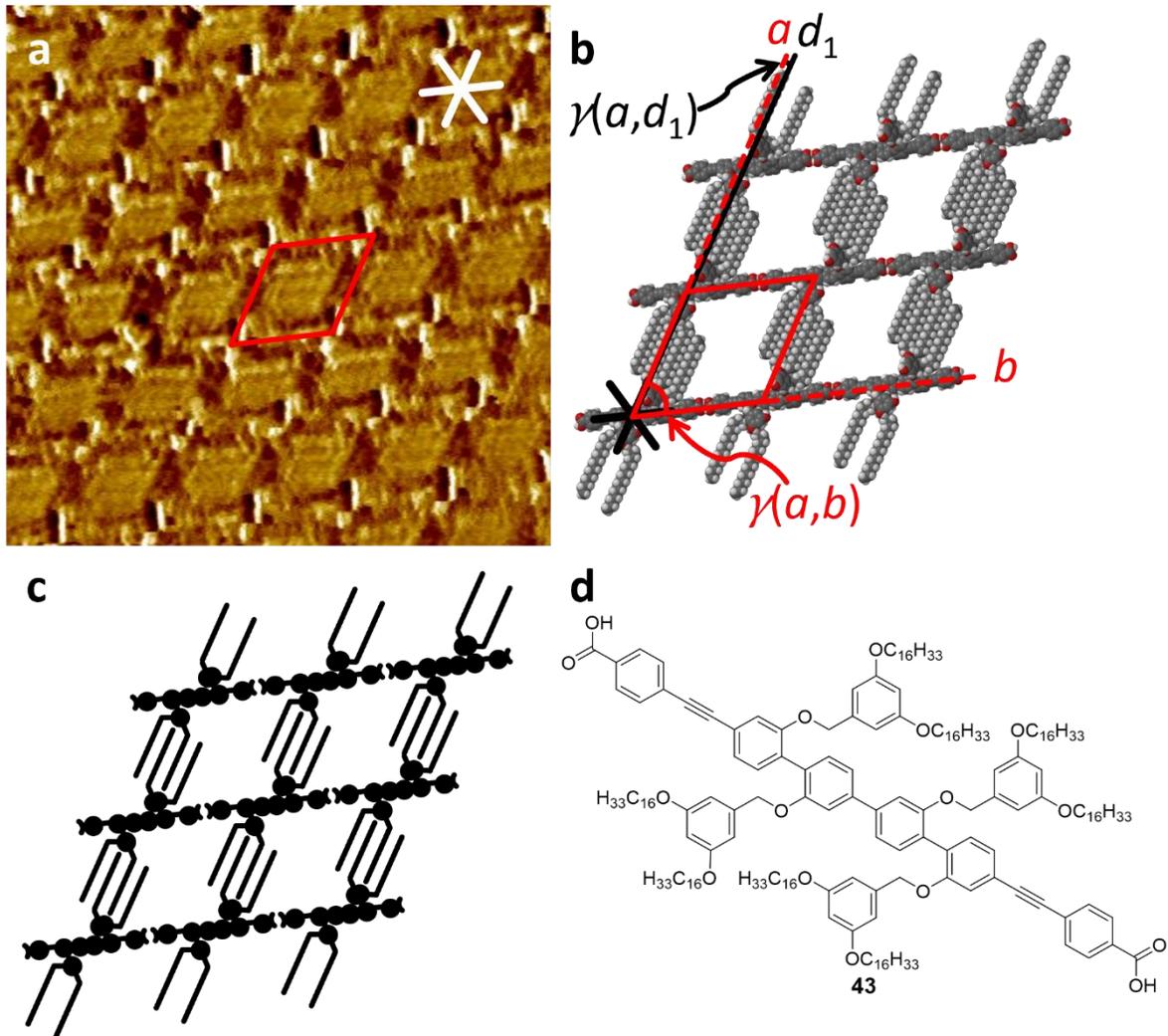


Abbildung 6.1: STM-Aufnahme von **43** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **43** in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = 0.75$ V, $I_t = 67$ pA, Bildgröße 20×20 nm², * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = (3.8 \pm 0.1)$ nm, $b = (3.6 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (60 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d_1) = (1 \pm 1)^\circ$. c) Schematisches Modell von **43**. d) Strukturformel von **43**.

Für die SAM von **43** wurde ein Interdigitationsmuster erwartet, welches acht Alkoxyketten in Form von Alkoxykettenquadrupletts (je vier Ketten) beinhaltet. Dass die Monolage nur vier Ketten und damit zwei Dendronen pro Einheitszelle abbildet ist darauf zurückzuführen, dass das Rückgrat um die C-C-Bindungsachse zwischen den Phenylringen drehbar ist. Durch eine Verdrehung um 180° können sich zwei Phenylringe durch π - π -Wechselwirkungen in Lösung übereinanderlagern. Abbildung 6.2 zeigt eine Geometrieoptimierung von **43** mittels GFN-FF.^[91]

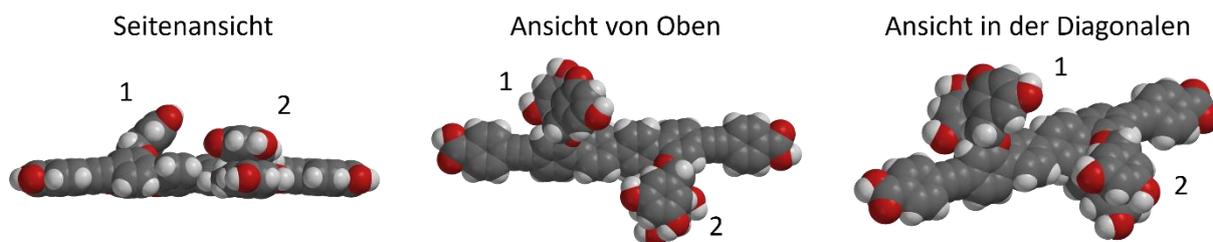


Abbildung 6.2: GFN-FF Geometrieoptimierung der Molekülstruktur von **43** auf HOPG mit eingefrorenen Koordinaten in Gasphase, Konvergenzkriterium $E_{conv.} = 5 \times 10^{-6} E_h$, zur Verfügung gestellt von *L. Minke*. Die Hexadecyl-Reste wurden für eine bessere Übersichtlichkeit weggelassen.

Aus der Geometrieoptimierung des Rückgrats von **43** in Abbildung 6.2 geht hervor, dass sich in einem energetisch günstigen Zustand zwei gegenüberliegende Dendronen mittels π -Stapelung übereinander lagern können. Die STM-Aufnahmen in Abbildung 6.1 spiegeln genau dieses Verhalten, wodurch wahrscheinlich nur zwei der vier Dendronen pro Molekül visuell abgebildet werden. Aufgründessen wurde das Substitutionsmuster der Hexadecyloxyketten in **44** angepasst. Da Dendron **1**, wie bereits in Kapitel 4.1 erwähnt nicht stabil ist, sollte die Methoxykette in **3** zur Stabilisierung des Dendrons führen. Weiterhin wird mit der Methoxykette eine dritte Kette eingeführt, was die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Dendronen verhindert. Dies nimmt ihnen die Möglichkeit der Verzahnung und beugt der π -Stapelung vor.

Abbildung 6.3 zeigt selbstassemblierte Monolagen von **44** an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Der schiefwinkligen Packung von **44** wird eine Einheitszelle (rot in Abbildung 6.3 a und b), ein Molekül enthaltend, mit den Parametern $a = (3.7 \pm 0.2) \text{ nm}$, $b = (3.6 \pm 0.2) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (73 \pm 2)^\circ$ und ein zusätzlicher Packungsparameter $\gamma(b,d) = (72 \pm 2)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor b über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine reihenförmige Struktur aus. Entlang Gittervektor a adsorbieren verzahnte Hexadecyloxyketten. Der Ursprung der Alkoxyketten ist aus dem STM-Bild auslesbar, da die einzelnen aromatischen Einheiten der Dendronen als helles Kontrastmerkmal erscheinen und die einzelnen Ketten zählbar sind (vgl. Abbildung 6.3). Die Einheitszelle beinhaltet dabei acht Alkoxyketten, von denen je zwei Ketten von einer Dendroneinheit ausgehen. Daraus ergibt sich ein Interdigitationsmuster von AAAABBBB, welches auch als Interdigitation von Alkoxykettenquadrupletts (je vier Ketten) beschrieben werden kann.

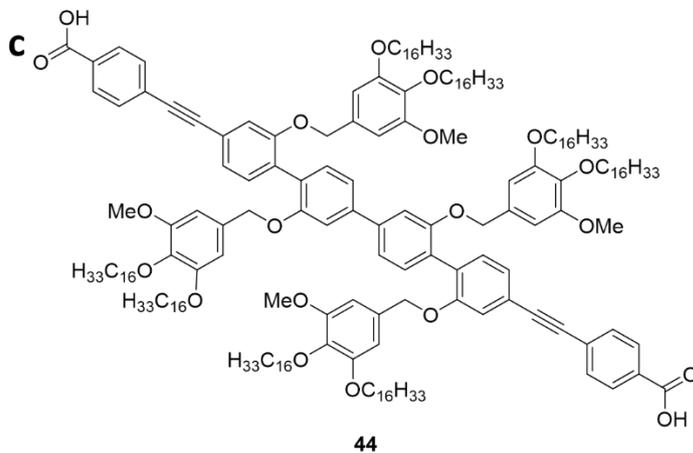
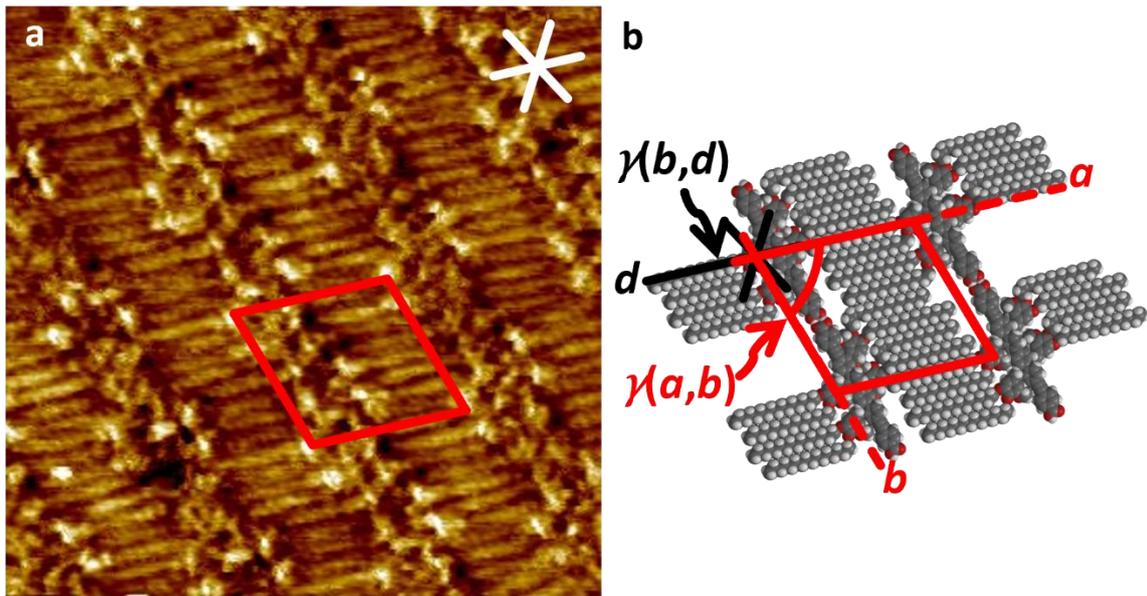


Abbildung 6.3: STM-Aufnahme von **44** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **44** in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = 0.1$ V, $I_t = 24$ pA, Bildgröße 14×14 nm², * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = (3.7 \pm 0.2)$ nm, $b = (3.6 \pm 0.2)$ nm, $\gamma(a,b) = (73 \pm 2)^\circ$, $\gamma(b,d) = (72 \pm 2)^\circ$. c) Strukturformel von **44**.

Das gezeigte Interdigitationsmuster entspricht den Erwartungen und bestätigt die vermutete Präorganisation der zusätzlich Methoxy funktionalisierten dendritischen Bausteine. Durch die Anbringung der beiden Hexadecyloxyketten *ortho* zueinander wird eine Verzahnung, wie sie zuvor bei **43** in Abbildung 6.1 beobachtet wurde, verhindert und das AAAABBBB Muster gleichzeitig begünstigt. Die angebrachte Methoxykette stabilisiert das Molekül und sorgt somit zusätzlich für eine symmetrische Anordnung der einzelnen dendritischen Einheiten.

Abbildung 6.4 zeigt selbstassemblierte Monolagen von **45** an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Das Detailbild zeigt eine Domäne submolekular aufgelöster Moleküle, die zwei parallel zueinander ausgerichtete Reihen bilden (Abbildung 6.4 a) weiß). Die Moleküle weisen eine Länge von 5.0 ± 0.1 nm auf und interagieren entlang einer HOPG-Hauptachse über ihre Carbonsäureendgruppen. Dabei bilden sie eine reihenförmige Struktur aus. Jedes Rückgrat besteht aus hellen punktförmigen Einheiten, die den (oligo-)Phenyleneinheiten des Rückgrats zugeordnet werden können. Weiterhin umgeben weitere vier helle punktförmige Einheiten jedes Rückgrat. Diese können eindeutig den Phenyleneinheiten der Dendronen zugeordnet werden. Da die Auflösung nicht ausreicht, um die Ketten zweifelsfrei zu detektieren handelt es sich bei der Anordnung der Ketten in Abbildung 6.4 b) und c) um eine vermutete Kettenpackung. Es kommt vermutlich zur Adsorption von fünf der möglichen sechs Ketten zweier Dendronen auf das HOPG-Substrat. Dabei adsorbiert zum Beispiel eine der fünf Ketten parallel zum Rückgrat und die anderen vier Ketten entlang einer anderen Hauptachse des HOPG-Substrates, während die sechste Kette in Lösung ragt.

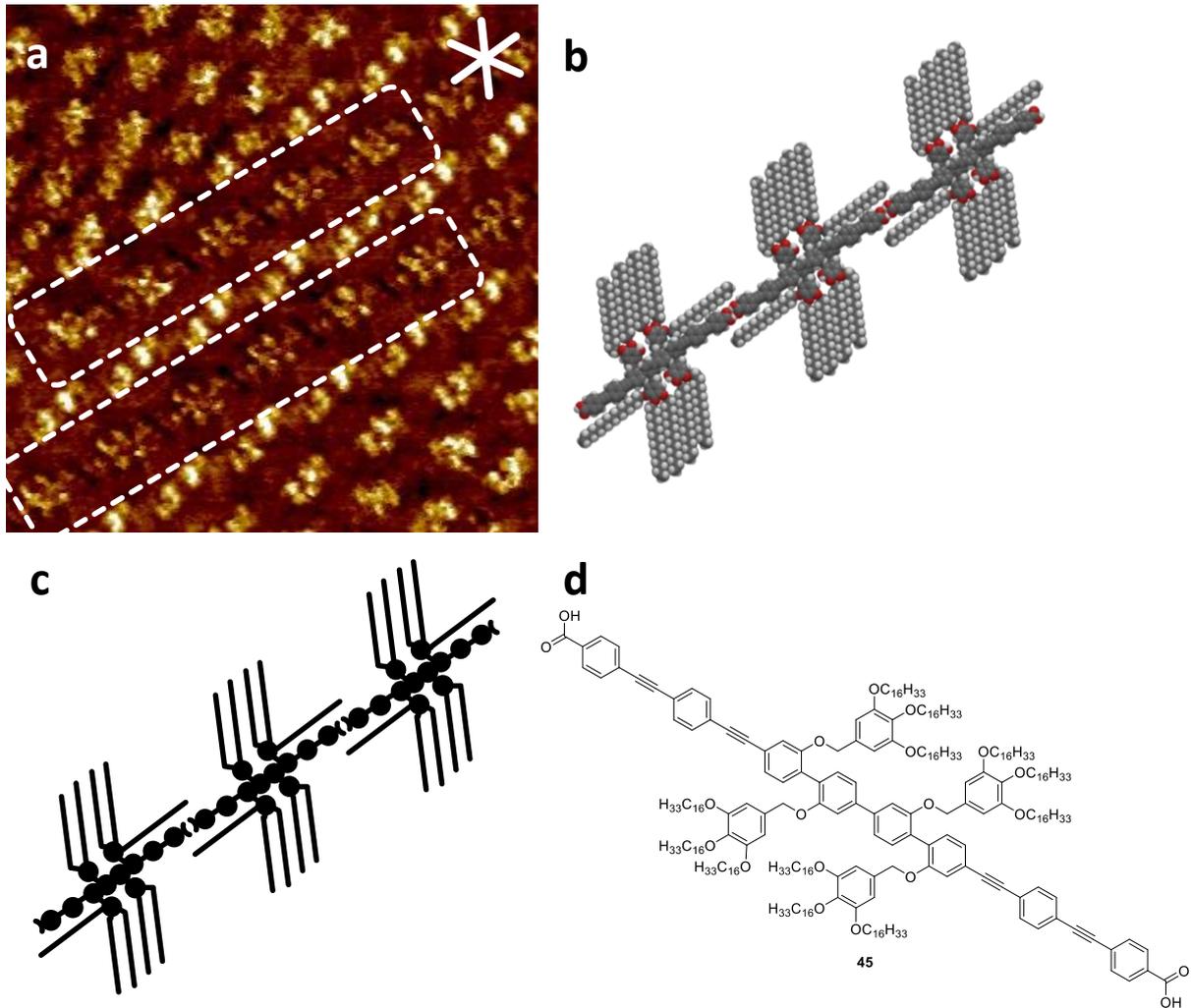


Abbildung 6.4: STM-Aufnahmen von **45** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **45** in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-4}$ M, $V_s = -1.4$ V, $I_t = 5$ pA, Bildgröße 30×30 nm², * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell. c) Schematisches Modell von **45**. d) Strukturformel von **45**.

Da auch die Nebendomänen in Abbildung 6.4 a eine geordnete Struktur aufweisen, wird vermutet, dass neben der in b und c gezeigten Konformation auch deutlich andere Konformationen möglich sind, die zu einer periodischen Anordnung führen. Der Kontrast reicht nicht aus, die Nebendomänen eindeutig aufzulösen. Deshalb wird vermutet, dass **45** in Lösung zur π -Stapelung neigt und auf der HOPG ähnliche Strukturen erzeugt, wie zuvor bei **43** beobachtet wurden. Die Untersuchungen von **45** zeigen, dass die Grenze der Interdigitation und Vorhersagbarkeit hier überschritten wurde. Die Abbildung der erwarteten Sextupletts war nicht möglich, da es nicht zur Interdigitation der Reihen kam.

Es bleibt festzuhalten, dass die Quadruplett-Strukturen sehr vielversprechend sind, da hierbei eine Feinabstimmung der Abstände möglich ist. Gleichzeitig stellen sie für Quaterphenylen basierte Systeme vorerst auch das Limit dar, um vorhersagbare Strukturen in den Monolagen zu erhalten.

Ein Vergleich der STM-Aufnahmen von **43** (Abbildung 6.1) und **44** (Abbildung 6.3) zeigt, dass die Verwendung von asymmetrischen Dendroneinheiten ein interessantes Motiv für die Adsorption, sowie eine gute Vorhersagbarkeit der Parkettierung mit sich bringt. Gleichzeitig verhindert das Methoxy funktionalisierte Dendron **3** die Möglichkeit der π - π -Stapelung zweier Dendronen, wie sie bei **43** in Abbildung 6.1 beobachtet und bei **45** in Abbildung 6.4 vermutet wurde. Dies konnte auf die Anordnung der Ketten jeweils *ortho* zueinander mit der damit verbundenen erhöhten Abstoßung durch die Methoxy-Gruppe zurückgeführt werden. Die Verwendung eines asymmetrischen Dendrons **1** bei dem die Methoxykette weggelassen wird, wurde in Kapitel 4.1 ausgeschlossen. Ein weiterer Vorteil, den Dendron **3** in Zielstruktur **44** mit sich brachte, war eine deutlich einfachere Abbildbarkeit. Dies spiegelt sich auch in der deutlich besseren Auflösung, bei der die einzelnen Ketten eindeutig den Dendroneinheiten zugeordnet werden konnten.

Um die beschriebenen Vorzüge asymmetrischer Dendronen auf andere Systeme auszuweiten, wurde ein Testsystem entworfen, anhand dessen die Eigenschaften von **3** weitergehend untersucht werden sollten. Zudem wurde in einem zweiten Testsystem eine Variation der Kettenlänge der Methoxykette vorgenommen. Mithilfe dessen soll untersucht werden, ob weitere asymmetrische Dendronen ebenso wie **3** eine zuverlässige Vorhersagbarkeit der SAM zulassen.

Testsysteme für asymmetrische Dendronen:

Nachdem die Quaterphenylensysteme **43-45** diskutiert wurden, werden nachfolgend die Messungen der beiden Testsysteme mit asymmetrischen Dendronen diskutiert und miteinander verglichen.

Abbildung 6.5 zeigt selbstassemblierte Monolagen von **57** an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Der schiefwinkligen Packung von **57** wird eine Einheitszelle (rot in Abbildung 6.5 a und b), ein Molekül enthaltend, mit den Parametern $a = (2.7 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b = (2.5 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (66 \pm 1)^\circ$ und ein zusätzlicher Packungsparameter $\gamma(b,d) = (2 \pm 1)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle dimerisieren entlang Gittervektor a über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine reihenförmige Struktur aus. Parallel zum Rückgrat adsorbieren Hexadecyloxyketten. Der Ursprung der Alkoxyketten ist aus dem STM-Bild auslesbar, da die einzelnen aromatischen Einheiten der Dendronen als helles Kontrastmerkmal erscheinen und die einzelnen Ketten zählbar sind (vgl. Abbildung 6.5). Die Einheitszelle beinhaltet dabei vier Alkoxyketten, von denen je zwei Ketten von einer Dendroneinheit ausgehen. Daraus ergibt sich ein Adsorptionsmuster der Ketten von AABB, welches auch als Alkoxykettendublett (je zwei Ketten) beschrieben werden kann.

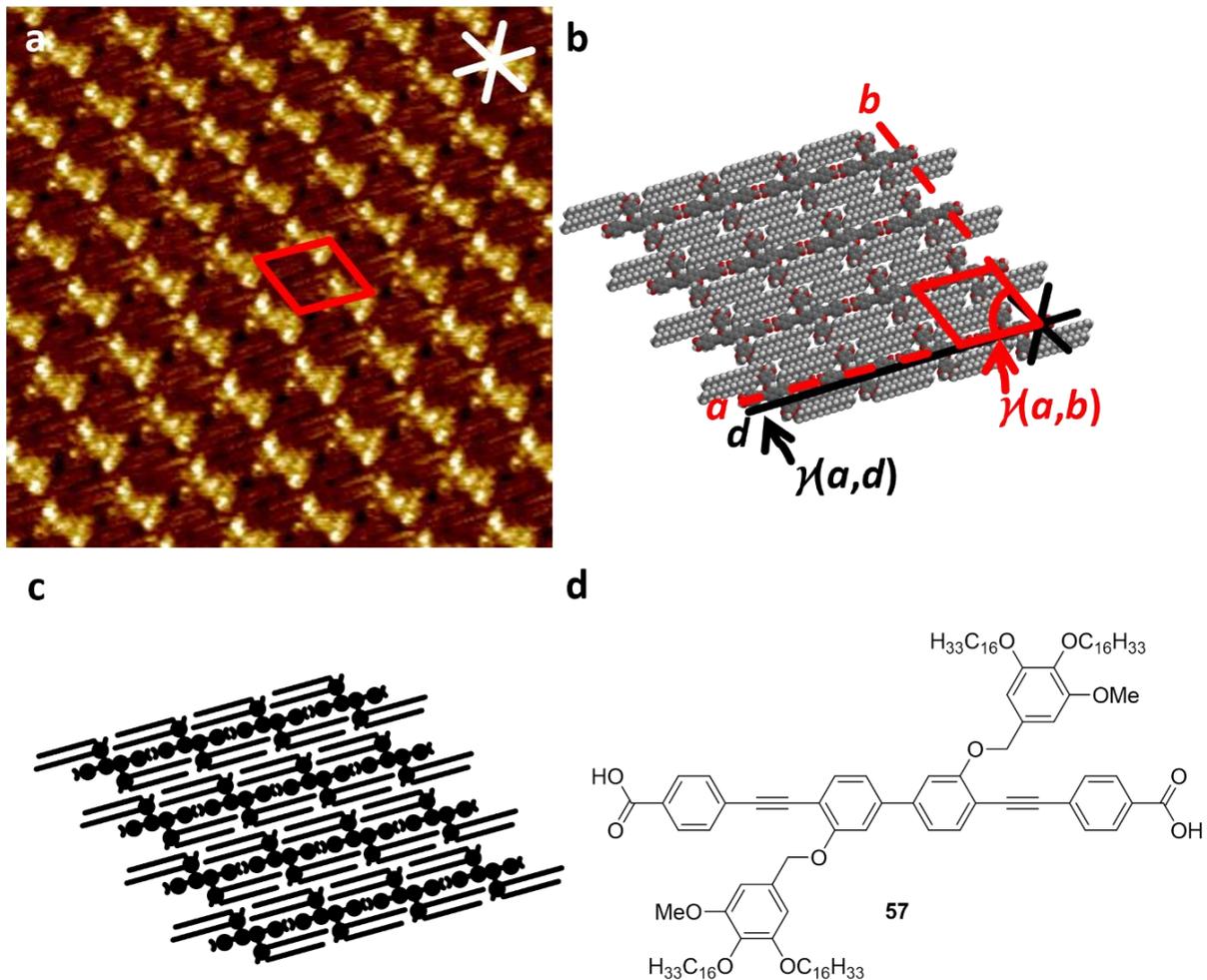


Abbildung 6.5: STM-Aufnahmen von **57** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **57** in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_s = 0.245 \text{ V}$, $I_t = 15 \text{ pA}$, Bildgröße $20 \times 20 \text{ nm}^2$, * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = (2.7 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b = (2.5 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (66 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d) = (2 \pm 1)^\circ$. c) Schematisches Modell von **57**. d) Strukturformel von **57**.

Abbildung 6.6 zeigt selbstassemblierte Monolagen von **64** an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Der schiefwinkligen Packung von **64** wird eine Einheitszelle (rot in Abbildung 6.6 a und b), ein Molekül enthaltend, mit den Parametern $a = (2.8 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b = (2.5 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (79 \pm 1)^\circ$ und ein zusätzlicher Packungsparameter $\gamma(b,d) = (5 \pm 1)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor a über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine reihenförmige Struktur aus. Wie schon bei **57** adsorbieren die Hexadecyloxyketten parallel zum Rückgrat. Der Ursprung der Alkoxyketten ist im STM-Bild erkennbar, da die einzelnen aromatischen Einheiten der Dendronen als helles Kontrastmerkmal erscheinen und die einzelnen Ketten zählbar sind (vgl. Abbildung 6.6). Die Einheitszelle beinhaltet vier Alkoxyketten, davon gehen je zwei Ketten von einer Dendroneinheit aus. Es ergibt sich ein

Adsorptionsmuster von AABB, welches auch als Alkoxykettendublett (je zwei Ketten) bezeichnet wird.

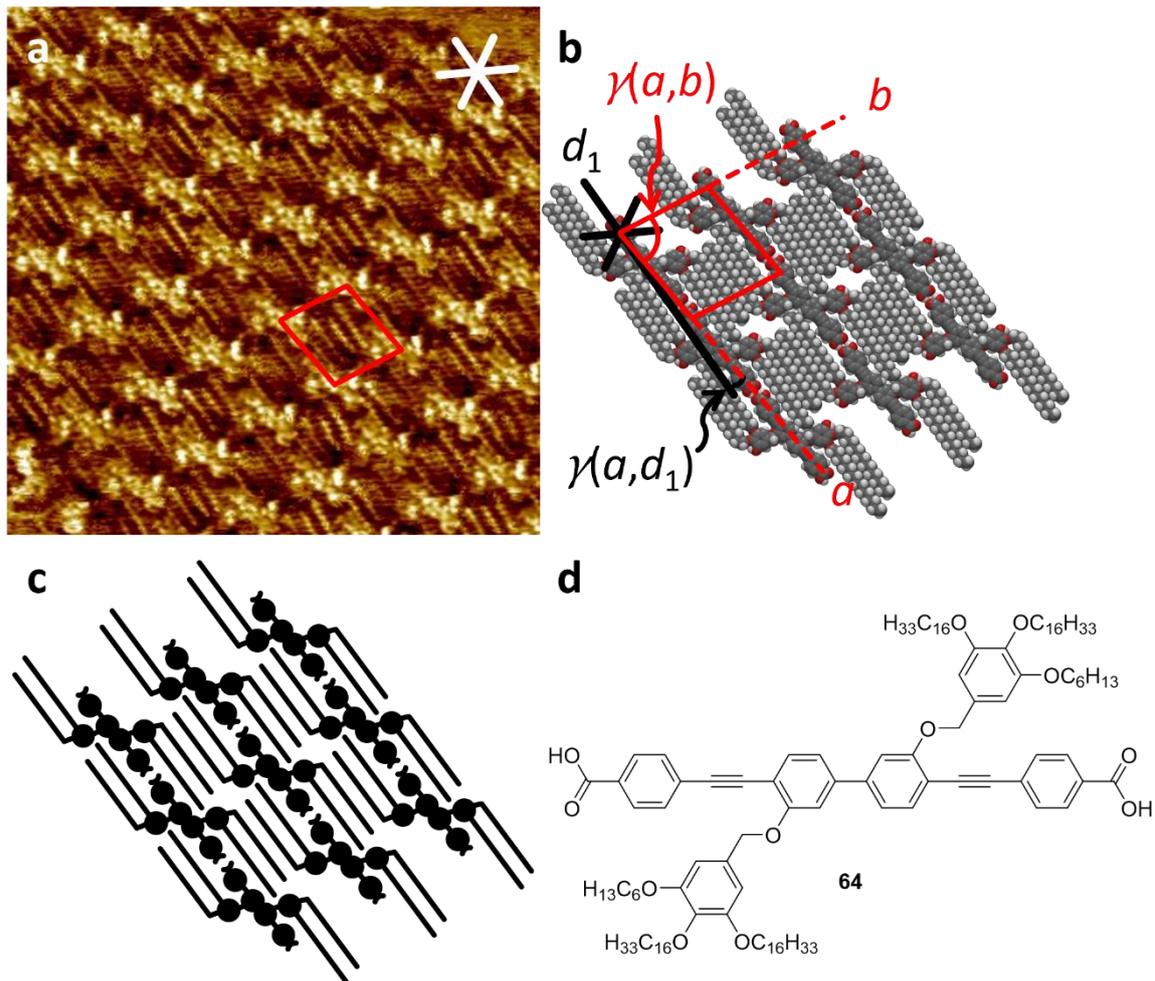
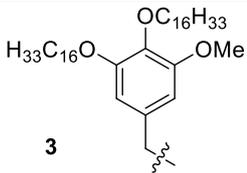
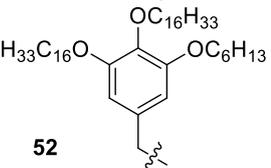
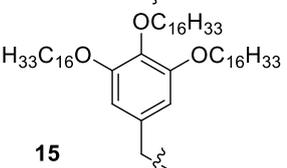


Abbildung 6.6: STM-Aufnahmen von **64** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **64** in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5}$ M, $V_s = 0.45$ V, $I_t = 25$ pA, Bildgröße 18×18 nm², * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = (2.8 \pm 0.1)$ nm, $b = (2.5 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (79 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d_1) = (5 \pm 1)^\circ$. c) Schematisches Modell von **64**. d) Strukturformel von **64**.

Ein Vergleich der Messungen der beiden Testsysteme **57** und **64** zeigt, dass beide Verbindungen eine ähnliche SAM mit einer dichten Packung mit ähnlichen Parametern der Einheitszelle ausbilden. So lagen diese für **57** bei $a = (2.7 \pm 0.1)$ nm, $b = (2.5 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (66 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d) = (2 \pm 1)^\circ$ und für **64** bei $a = (2.8 \pm 0.1)$ nm, $b = (2.5 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (79 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d_1) = (5 \pm 1)^\circ$. Dies zeigt, dass der Tausch der Methoxykette gegen die Hexyloxykette keinen messbaren Einfluss auf das System hat. Trotzdem ist die Einheitszelle von **64** (6.87 nm²) etwas größer, als die von **57** (6.16 nm²), wodurch eine weniger dichte Packung resultiert. Vergleicht man diese nun mit der in den Vorarbeiten erwähnten Messung

von **II**, wo Dendron **15** anstatt der asymmetrischen Analoga (**3/52**) verwendet wurde, fällt auf, dass die Parameter, sowie die SAM auch hier in guter Übereinstimmung sind (vgl. Abbildung 2.2 b) und d)). Für **57** kommt es zur Adsorption aller Ketten, während bei **II** eine Hexadecyloxykette und bei **64** die Hexyloxykette vermutlich in Lösung verbleibt. Dennoch bleibt festzuhalten, dass beide Testsysteme die gute Abbildbarkeit der Monolagen bestätigen konnten, was auch die gute Auflösung der Bilder zeigt. Eine Interdigitation der Ketten konnte nicht beobachtet werden, da sich diese parallel zum Rückgrat anordneten, was aber in Übereinstimmung der zuvor erwähnten Messungen von **II** liegt. Weiterhin ist die Ähnlichkeit in der Parkettierung zwischen **57** und **64** ein gutes Indiz dafür, dass Dendron **52** auch in größeren Systemen ähnliche präorganisierende Eigenschaften und eine gute Vorhersagbarkeit wie **3** aufweisen kann. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Winkel $\gamma(a,b)$ in den gezeigten Strukturen mit zunehmender Kettenlänge der dritten Kette steigt. Diese Eigenschaft ermöglicht Feinjustierungen des Winkels auf der Oberfläche durch Anpassung der Kettenlänge (vgl. Tabelle 6.1).

Tabelle 6.1: Vergleich der Winkel $\gamma(a,b)$ der Biphenylsysteme für die drei Dendronen **3**, **15** und **52**.

Verwendetes Dendron	3. Kette	Winkel $\gamma(a,b)$
 <p>3</p>	Methoxy-	$(66 \pm 1)^\circ$
 <p>52</p>	Hexyloxy-	$(79 \pm 1)^\circ$
 <p>15</p>	Hexadecyloxy-	$(87 \pm 1)^\circ$ ^[33]

7. Isomorphismus

7.1. Isomorphismus in butadiinylenverbrückten Säure Oligomeren

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese und Polymerisation von butadiinylenverbrückten Carbonsäure-terminierten Oligomeren. Durch Verwendung des 3,4,5-Tris(hexadecyl-oxy)benzyl-Restes sollten interdigitierende Blöcke von drei Alkoxyketten, sog. Triplets, erzeugt werden. Weiterhin sollte untersucht werden, ob die Anwendung des 3,4-Bis(hexadecyloxy)-5-methoxybenzyl-Restes zu einer guten Präorganisation führt und interdigitierende Blöcke von zwei Alkoxyketten, sog. Doublets, erzeugt werden.

Zunächst wurde die Synthese der Monomer-Einheit und des Stoppermoleküls für das Triplett-System vorgenommen, ehe die Polymerisation durchgeführt wurde. Daran schloss sich die analoge Synthese des Doublett-Systems an. Nach erfolgter Polymerisation und Auftrennung *via* recGPC sollten die einzelnen Oligomere mittels STM im Hinblick auf ihre Interdigitations-eigenschaften und den Isomorphismus zwischen dem Bisacetylen und den mittels Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Carbonsäuredimeren untersucht werden.

7.2. Synthese und Polymerisation des Triplett-Systems

L. Rothe synthetisierte im Rahmen seiner Masterarbeit bereits ein analoges Polymer unter Verwendung des 3,4,5-Tris(hexadecyloxy)benzyl-Restes und eines 1,3-Di-*tert*-butyl-5-ethynylbenzyl-Bausteines als Stoppermolekül.^[33] Letzteres sorgte in seiner Dissertation mehrfach für Schwierigkeiten in der Zuordnung der Hexadecyloxyketten zu den Rückraten, was auf die sterisch anspruchsvollen *t*Butyl-Gruppen zurückgeführt wurde. Diese verschlechtern möglicherweise die Auflösung der STM-Messungen, da sie die Molekül-Substrat-Wechselwirkung reduzieren und damit die Rückgrate von der Oberfläche entkoppeln.^[58,92] Um die Entkopplung der Rückgrate zu vermeiden und die Molekül-Substrat-Wechselwirkung zu erhöhen, wurde Carbonsäure **86** als Stoppermolekül entworfen, die sich auch isomorph zum verwendeten Monomer **87** verhalten soll (vgl. Abbildung 7.1). Isomorphismus bedeutet in diesem Zusammenhang die Austauschbarkeit von kovalent gebundenen Butadiinylenen durch über Wasserstoffbrückenbindungen gebundene Carbonsäuredimere in 2D-kristallinen Strukturen, wie ihn *L. Rothe* und *D. A. Hofmeister* im Rahmen ihrer Masterarbeiten beobachteten. Dies ist möglich, da die zuvor genannten Struktur motive in der SAM die gleichen Abstände bilden und somit keine Veränderung in der Größe der Einheitszelle hervorrufen.^[32,33]

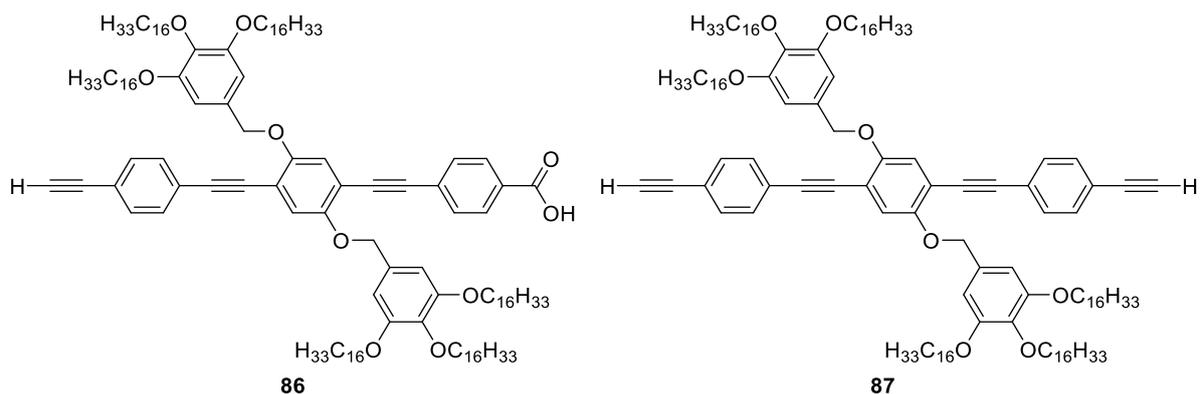
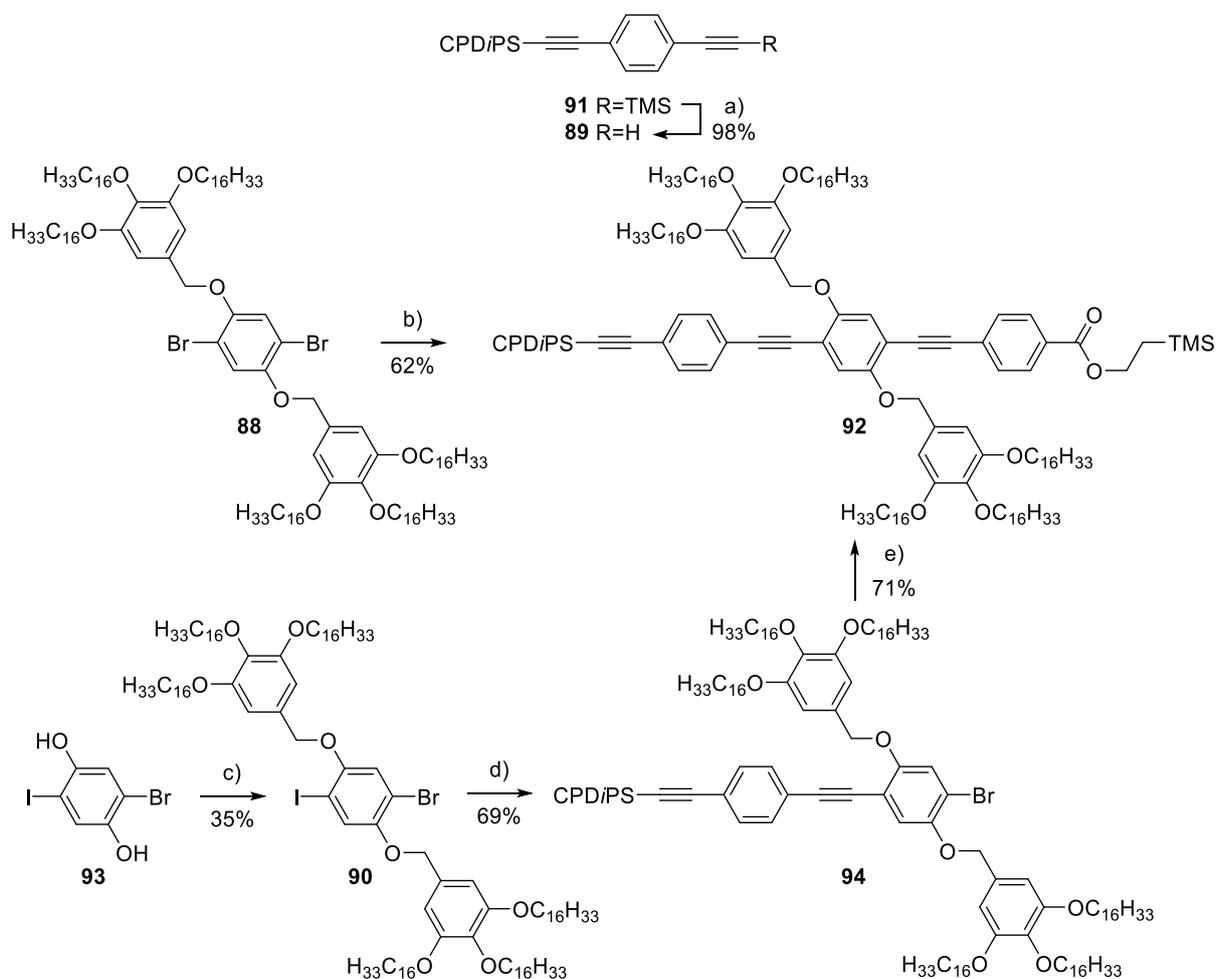


Abbildung 7.1: Strukturformeln des Stoppermoleküls **86** und Monomers **87**.

Da Monomer **87** noch vorrätig war, konnte darauf zurückgegriffen werden und direkt die Synthese des neuen Stoppermoleküls **86** durchgeführt werden. Dieses sollte über zwei verschiedene Reaktionskaskaden zugänglich gemacht werden. Zum einen sollte der Weg über eine konsekutive Eintopf-*Sonogashira*-Kreuzkupplung ausgehend von **88** mit den jeweiligen Acetylenen **89** und **51** mit anschließender Desilylierung durchgeführt werden. Als Variation sollte die zweistufige selektive Synthese ausgehend von **90** vorgenommen werden. Diese sah zuerst eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung am Iod-Atom vor, woran anschließend eine *Sonogashira*-Kreuzkupplung am Brom-Atom mit nachfolgender Desilylierung erfolgen sollte. Für die Seitenbausteine wurde in beiden Kaskaden auf **89** und **51** zurückgegriffen. Ersteres ist über eine basenvermittelte TMS-Entschützung ausgehend von **91** zugänglich, während die Synthese von **51** zuvor in Kapitel 5 dargestellt wurde. Die Verwendung des TMSE-geschützten Seitenbausteins **51** bringt zwei Vorteile mit sich. Zum einen erwies sich die Entschützung als sehr zuverlässig, zum anderen kann über die TBAF-vermittelte Desilylierung des Vorläufers zeitgleich die TMSE- und (3-Cyanopropyl)diisopropylsilyl-Schutzgruppe (CPDiPS) abgespalten werden. Somit wird der sonst zusätzlich anfallende Schritt für die Entschützung der Säure eingespart. Die Synthese des geschützten Vorläufers **92** ist in Schema 7.1 dargestellt.

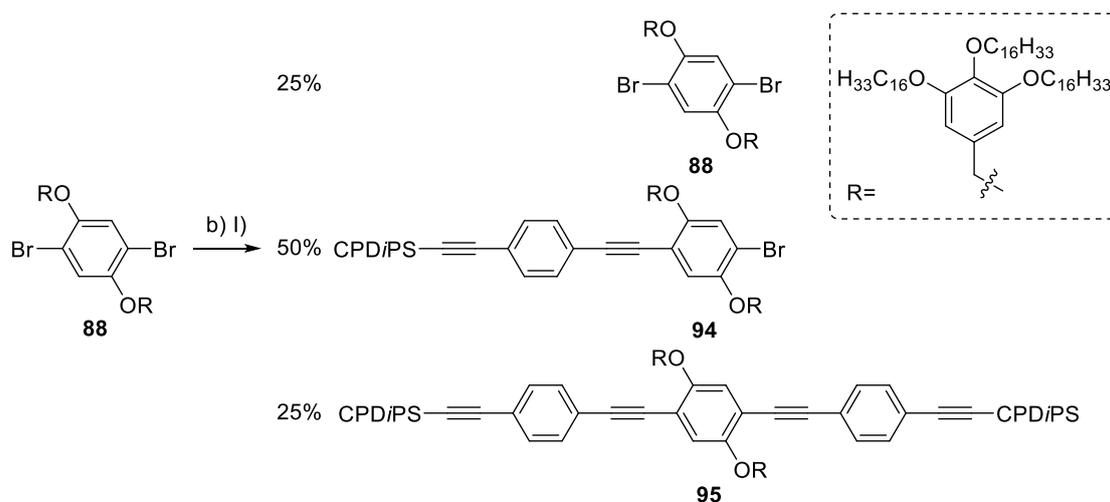


Schema 7.1: a) K₂CO₃, THF/MeOH (2:1), 25 °C, 2 h, 98%. b) I.) **89**, Pd(PPh₃)₄, CuI, PPh₃, THF/Pip. 9:1, 85 °C, 3.3 h; II.) **51**, 85 °C, 20.7 h, 62%. c) **15**, Cs₂CO₃, Aceton, 75 °C, 20 h, 35%. d) **89**, Pd(PPh₃)₄, CuI, PPh₃, THF/Pip. 9:1, 30 °C, 19 h, 69%. e) **51**, Pd(PPh₃)₄, CuI, PPh₃, THF/Pip. 9:1, 80 °C, 22 h, 71%.

Zunächst wurde der vorrätige Baustein **91** mit K₂CO₃ in einer Mischung aus THF/MeOH (2:1) für 2 h bei 25 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde der einseitig entschützte Baustein **89** in einer Ausbeute von 98% als gelbes Öl erhalten und ohne weitere Aufarbeitung direkt mit vorrätigem **88** in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung umgesetzt. Dafür wurde eine Mischung aus **88**, Pd(PPh₃)₄, CuI und PPh₃ in THF/Pip (9:1) gelöst und zuvor in THF gelöstes **89** hinzugegeben. Die resultierende orange Lösung wurde bei 85 °C gerührt. Nach 3.3 h wurde eine Reaktionskontrolle durchgeführt, die bestätigte, dass **88** vollständig umgesetzt war. Anschließend wurde gelbes **51** hinzugegeben und die resultierende rote Lösung für weitere 20.7 h bei 85 °C gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel, konnte **92** in einer Ausbeute von 62% als gelber Feststoff erhalten werden (vgl. Schema 7.1 b)).

Für die zweite Reaktionskaskade wurde zuerst die Veretherung von **93** mit **15** durchgeführt, wodurch **90** in einer Ausbeute von 35% als gelber Feststoff erhalten wurde. **90** wurde in einer ersten *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit zuvor entschütztem **89** unter den etablierten Reaktionsbedingungen bei 30 °C für 19 h gerührt. Die Kupplung fand selektiv am Iod statt und machte **94** in einer Ausbeute von 69% als orangen Feststoff zugänglich. Anschließend wurde **94** in einer zweiten *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit **51** bei 80 °C über 22 h gerührt und **92** nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel in einer Ausbeute von 71% als gelber Feststoff erhalten (vgl. Schema 7.1 c-e)).

Vergleicht man nun die beiden Reaktionskaskaden, so fällt auf, dass die Ausbeute der Eintopf-*Sonogashira* mit 62% über den Erwartungen liegt und durch die zweistufige Synthese mit einer Gesamtausbeute von 49% nicht verbessert werden konnte. Für die erste Reaktion der Eintopfreaktion wäre statistisch gesehen eigentlich eine maximale Ausbeute von 50% zu erwarten, die dann in der Umsetzung mit **51** weiter reagieren könnten (vgl. Schema 7.2).



Schema 7.2: Erwartete statistische Verteilung der ersten Umsetzung von **88** mit **89**.

Dass die Ausbeute der gesamten Umsetzung bei 62% liegt, lässt darauf schließen, dass die erste Reaktion nicht statistisch abläuft, sondern bevorzugt **94** gebildet wird. Nimmt man nun an, dass die Ausbeute der *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit Seitenbaustein **51** sowohl in der Eintopfvariante (Schema 7.1 b II)), als auch in der separat durchgeführten Kreuzkupplung (Schema 7.1 e)) identisch ausfällt, läge die Ausbeute für die zweite Umsetzung der Eintopfvariante bei 71%. Dies hieße für die erste Reaktion der Eintopfvariante, dass die Umsetzung von **88** mit Seitenbaustein **89** zu 87% Verbindung **94** bilden müsste. Wenn man nun noch in Betracht zieht, dass bei der Eintopfreaktion etwa 10% des Eduktes (**88**) zurückgewonnen wurden, so bedeutet dies für Reaktion b) I) aus Schema 7.1, dass die Bildung von **95** nahezu

ausgeschlossen ist und die Bildung von **94** stark bevorzugt wird. So dürfte das Verhältnis von **88** zu **94** zu **95** bei etwa 10/87/3 liegen. Dass das Verhältnis deutlich auf der Seite von **94** liegt, ist vermutlich auf den erhöhten sterischen Anspruch zurückzuführen, wodurch die *Sonogashira*-Kupplung mit **88** stark gegenüber der weiteren *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit **94** bevorzugt wird.

Trotz der besseren Ausbeute von **92** über die Eintopfsynthese verglichen mit der zweistufigen Kaskade, war die Aufreinigung der Reaktion deutlich aufwendiger. Dies liegt daran, dass sowohl die gebildeten Nebenprodukte (**95** und **96**), als auch die jeweiligen *Glaser*-Nebenprodukte (**97** und **98**) der Acetylene vom gewünschten Produkt säulenchromatographisch abgetrennt werden mussten (vgl. Abbildung 7.2). Währenddessen fielen bei der zweischrittigen Synthese zwar zwei säulenchromatographische Aufreinigungen an, bei denen aber jeweils nur das jeweilige Edukt bzw. *Glaser*-Nebenprodukt abgetrennt werden musste.

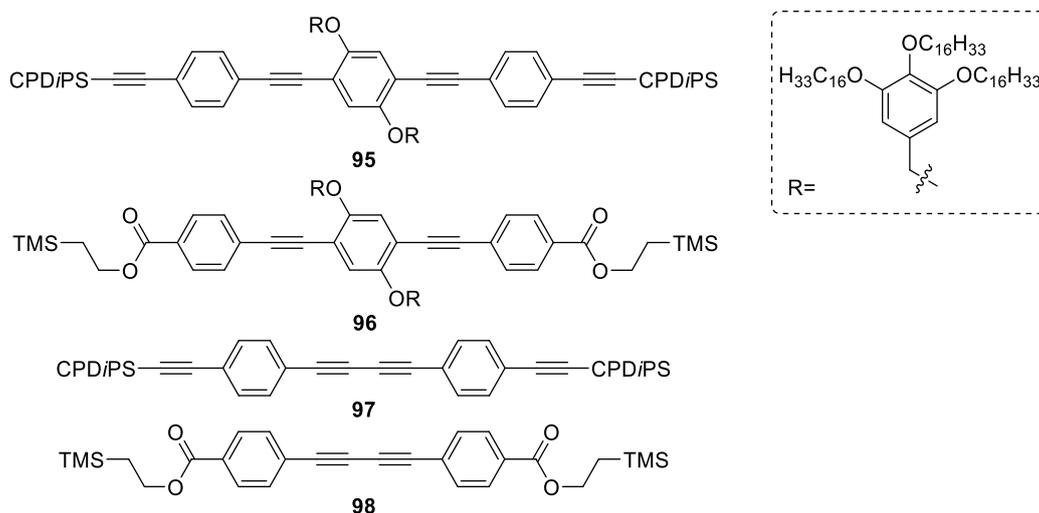
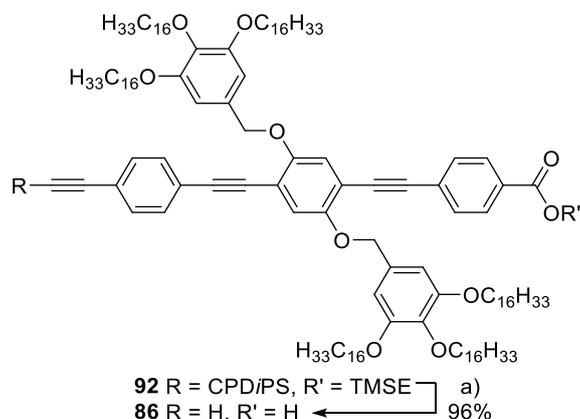


Abbildung 7.2: Erwartete Nebenprodukte in Reaktion b) I) aus Schema 7.1.

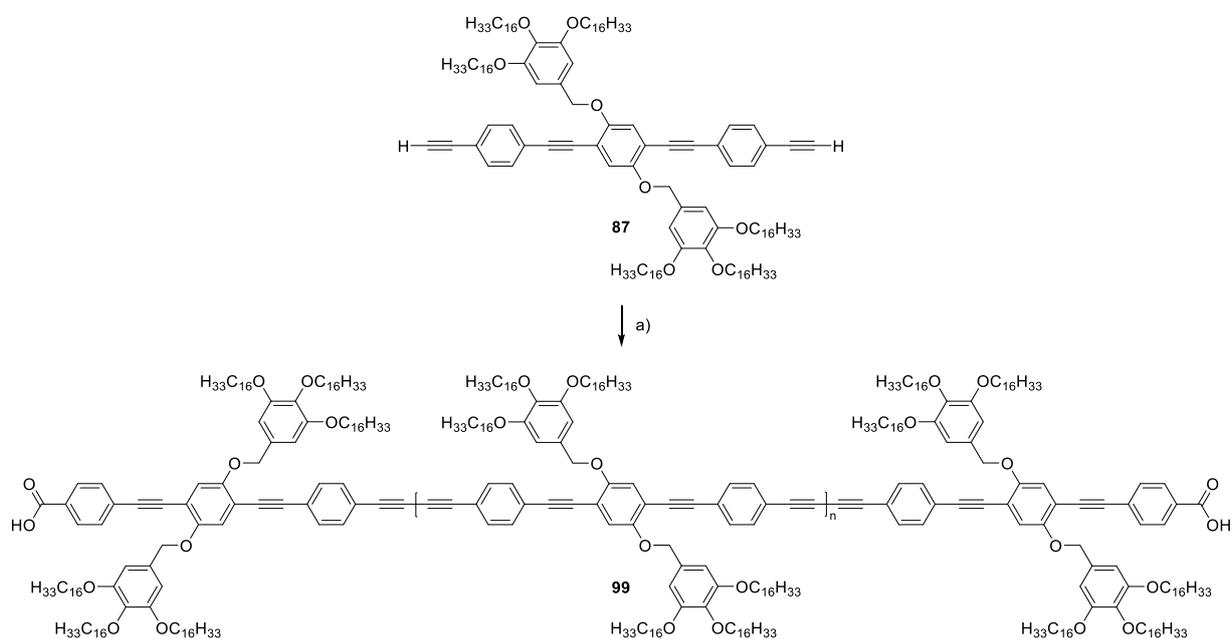
Abschließend wurde **92** TBAF-vermittelt zum Stoppermolekül **86** entschützt (vgl. Schema 7.3).



Schema 7.3: a) TBAF, THF, RT, 1.5 h, 96%.

Das Stoppermolekül **86** konnte nach Umfällung aus THF in 96% Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden. Nachdem sowohl die Monomereinheit **87**, als auch das Stoppermolekül **86** vorlagen, sollte die Polymerisation durchgeführt werden. Da *L. Rothe* bereits in seiner Masterarbeit das gleiche Monomer mit einem anderen Stopper polymerisierte, konnten die Polymerisationsbedingungen übernommen werden.^[33]

Im Unterschied zum von *L. Rothe* verwendeten 1,3-Di-*tert*-butyl-5-ethynylbenzyl-Stoppermolekül,^[33] stellt das hier verwendete Stoppermolekül **86** zugleich auch eine eigene Monomereinheit dar, die sich auf der Oberfläche isomorph zu **87** verhalten soll. Aufgrund dessen ist das kleinste mögliche Oligomer für $n=0$ wiederholende Einheiten von **87** das Dimer. Deshalb erfolgt die Benennung der Oligomere nach $n+2$, wobei „2“ die Einheiten des Stoppermoleküls **86** widerspiegelt. Beinhaltet ein Oligomer nun eine Einheit **87**, handelt es sich gemäß der Benennung um das Trimer ($n+2=3$), bei zwei Einheiten **87** um das Tetramer ($n+2=4$), und so weiter. Unterdessen soll das isomorphe Verhalten im späteren Verlauf auch mittels STM untersucht und verifiziert werden. Die Polymerisationsreaktion von **87** ist in Schema 7.4 dargestellt.



Schema 7.4: a) I.) CuCl, CuCl₂, DCM/Py. 1:1, 25 °C, 40 min, II.) **86**, CuCl, CuCl₂, 25 °C, 21.3 h.

Die Polymerisation von **87** sollte über eine *Glaser-Eglinton*-Kupplung in Anlehnung an die von *L. Rothe*^[33] durchgeführte Polymerisation erfolgen. Hierzu wurde **87** mit einem Überschuss von Kupfer(I)-chlorid (CuCl) und Kupfer(II)-chlorid (CuCl₂) im Verhältnis 10:1 vermengt und in zuvor destilliertem Pyridin (Py) und DCM im Verhältnis 1:1 suspendiert. Die entstandene grüne Suspension wurde für 40 min bei 25 °C gerührt. Um die Polymerisation abubrechen, wurde

ein Überschuss an **86** mit der gleichen Menge CuCl und CuCl₂ hinzugegeben, sodass **86** in einer *Glaser*-Reaktion mit den Oligomeren konkurriert. Anschließend rührte die Suspension für weitere 21.3 h bei 25 °C. Nach wässriger Aufarbeitung erfolgte die präparative Trennung der Oligomere **[99]_{n+2}** mittels recGPC.

Zunächst wurde hierfür eine grobe Trennung der Oligomerfraktionen in Fraktionen von drei bis vier Oligomeren vorgenommen. In weiteren Einspritzungen wurden die groben Fraktionen zu Fraktionen einzelner Oligomere weiter aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen wurden zuletzt noch einmal über einen längeren Zeitraum aufgetrennt, um sie so möglichst monodispers zu erhalten. Unter der Annahme, dass es sich bei den ersten sieben Fraktionen um die Oligomere vom Dimer **[99]₂**, bis hin zum Octamer **[99]₈** handelt, wurden die Fraktionen massenspektrometrisch untersucht. Die Untersuchung mittels MALDI-Spektrometrie konnte den Polymerisationsgrad bis hin zum Pentamer **[99]₅** bestätigen. Während ab dem Hexamer **[99]₆** zu wenig Probe vorlag, um das Ergebnis mittels Massenspektrometrie zu bestätigen, erfolgte die Zuordnung der übrigen Fraktionen über das in Abbildung 7.3 gezeigte Elugramm der isolierten Oligomere.

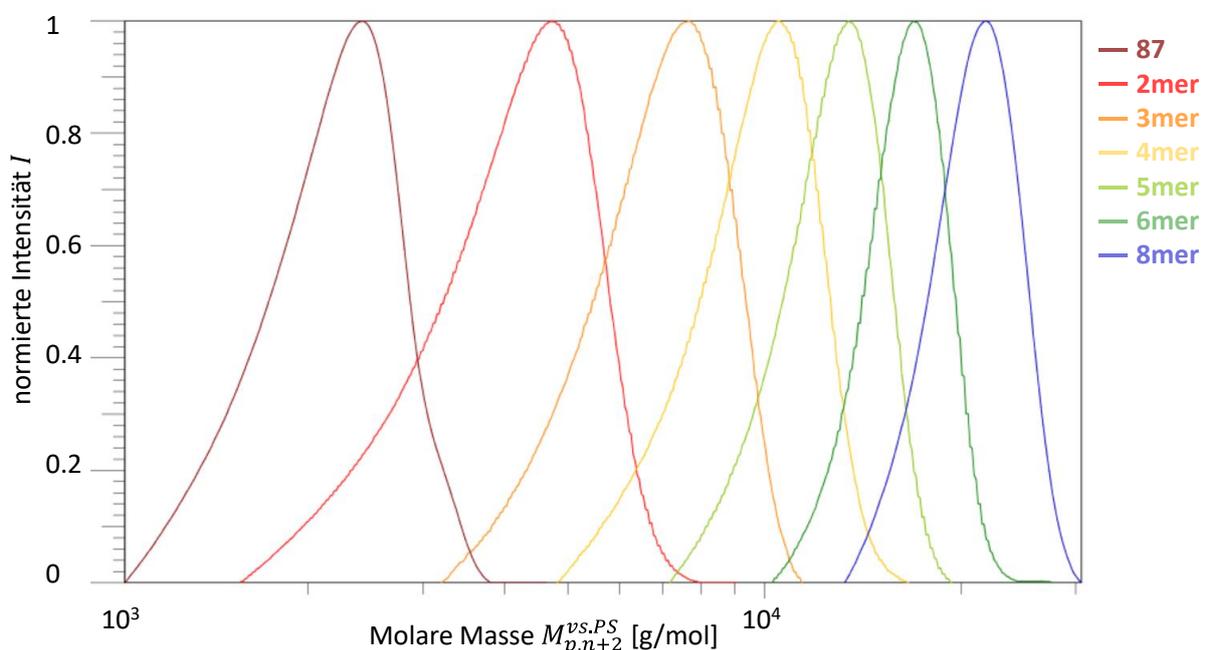


Abbildung 7.3: GPC-Elugramm der isolierten Oligomere **[99]_{n+2}**

Die isolierte Fraktion des Heptamers zeigte nach Analyse mittels analytischer GPC keine Signale, die dem Heptamer zuzuordnen waren, stattdessen zeigte es in mehreren Durchläufen einen Hügel, der sich über den gesamten Oligomerbereich erstreckte, sodass die Fraktion des Heptamers verworfen wurde. Da die Unterschiede in den Retentionszeiten ab dem Nonamer

[99]₉ bereits geringer sind, wurde auf eine weitere Auftrennung der größeren Oligomere verzichtet.

GPC-Untersuchungen der Oligomere

Messungen mittels analytischer GPC ermöglichen es, Aufschluss über das Molekulargewicht eines Polymers zu erhalten. Die Kalibration der GPC erfolgt durch einen Polystyrolstandard, sodass die erhaltenen Molekulargewichte den Werten entsprechen, die eine vergleichbare Polystyrolprobe erzielt hätte. Da Polystyrol (PS) in THF als Knäuel vorliegt, weichen die Werte der eher stäbchenförmigen Moleküle davon ab und werden durch die Annäherung als Kugel überschätzt. Je mehr eine Verbindung von der Kugelform abweicht, desto größer ist die Abweichung von den realen Molekulargewichten. Um dies darzustellen, sollte zunächst der Überschätzungsfaktor f_{∞} bestimmt und anschließend durch die *Mark-Houwink*-Parameter die Form der Phenylen-Ethinylen-Stäbchen in Lösung ermittelt werden.

Bestimmung des Überschätzungsfaktors

Nachfolgend erfolgt die Bestimmung des Überschätzungsfaktors f_{∞} . Hierfür wurden die berechneten Molekulargewichte $M_{ber.,n+2}$ und die erhaltenen Spitzenmolekulargewichte $M_{p,n+2}^{vs.PS}$ in Gleichung (1) eingesetzt, um den Umrechnungsfaktor f_{n+2}^{PS-OPB} zu ermitteln. Die Ergebnisse und verwendeten Werte der Rechnung für die isolierten Oligomere [99]₁₋₈ sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

$$f_{n+2}^{PS-OPB} = \frac{M_{p,n+2}^{vs.PS}}{M_{ber.,n+2}} \quad (1)$$

Tabelle 7.1: Berechnete und erhaltene Molekulargewichte der Oligomere [99]_{n+2} und deren Umrechnungsfaktor.

Verbindung	$n+2$	$M_{ber.,n+2}$ [g/mol]	$M_{p,n+2}^{vs.PS}$ [g/mol]	f_{n+2}^{PS-OPB}
87		1981.23	2420.4	1.22
[99] ₂	2	4000.42	4715.2	1.18
[99] ₃	3	5979.64	7665.2	1.28
[99] ₄	4	7958.85	10548	1.33
[99] ₅	5	9938.07	13469	1.36
[99] ₆	6	11917.29	16905	1.42
[99] ₇	7	13865.02	-	-
[99] ₈	8	15875.72	21772	1.37

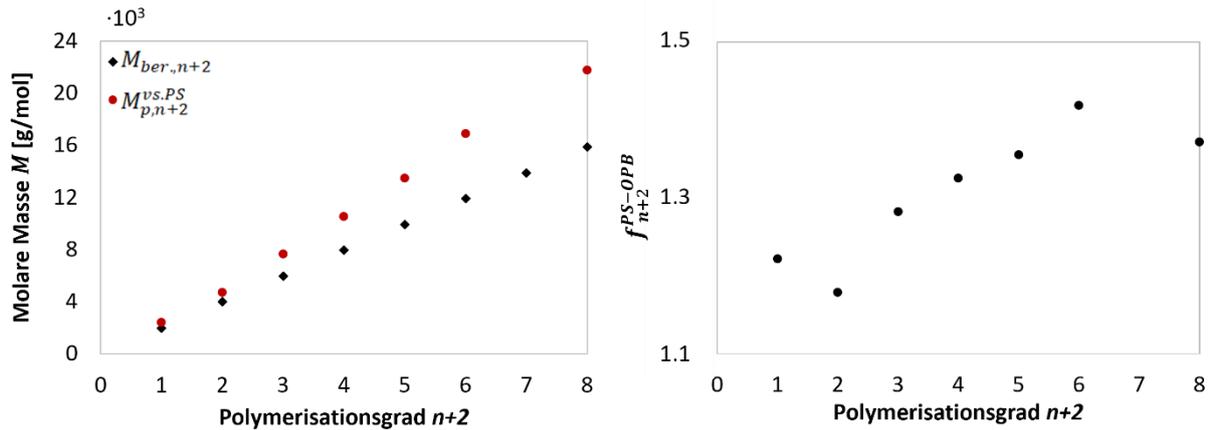


Abbildung 7.4: Links: Vergleich der berechneten und gemessenen Molekulargewichte. **Rechts:** Auftragung des Umrechnungsfaktors in Abhängigkeit des Polymerisationsgrads.

Abbildung 7.4 zeigt den Vergleich der Molekulargewichte $M_{ber,n+2}$ und $M_{p,n+2}^{vs.PS}$ in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades $n+2$. Die Lücke zwischen den beiden Werten steigt mit zunehmendem Polymerisationsgrad $n+2$, was an der zuvor erwähnten Gewichtsüberschätzung liegt. Des Weiteren ist die Überschätzung in der stetigen Steigung der Auftragung des Umrechnungsfaktors f_{n+2}^{PS-OPB} gegen $n+2$ zu erkennen. Nachfolgend konnte der Überschätzungsfaktor f_{∞} mit den unten dargestellten Werten über eine exponentielle Regression der Gleichung (2) an den Umrechnungsfaktor f_{n+2}^{PS-OPB} bestimmt werden.^[22,24]

$$f(n+2) = f_{n+2}^{PS-OPB} = f_{\infty} - a \cdot e^{-\frac{n+2}{b}} \quad (2)$$

$$f_{\infty} = 1.463 \pm 0.1654 \quad a = 0.3488 \pm 0.1187 \quad b = 4.452 \pm 0.2544$$

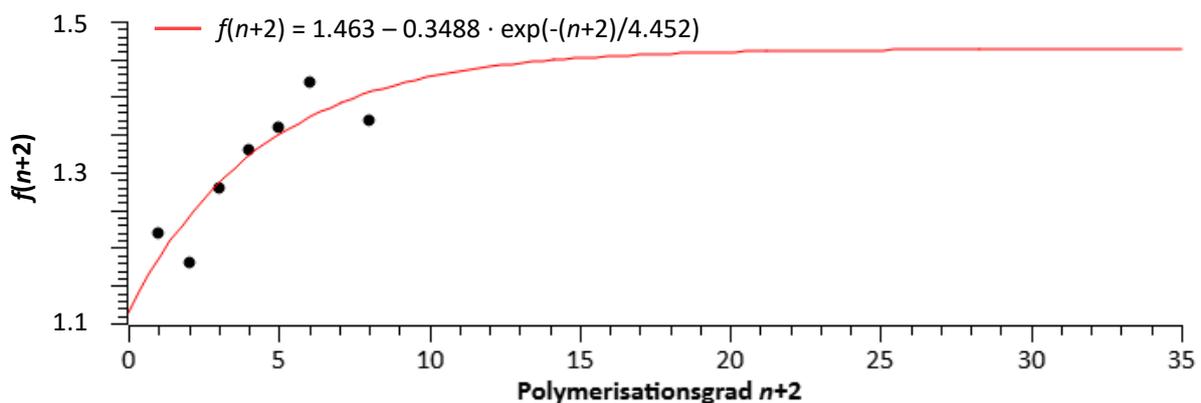


Abbildung 7.5: Exponentielle Regression zur Bestimmung des Überschätzungsfaktors f_{∞} .

Die erhaltene Kurve in Abbildung 7.5 verliert für höhere Oligomere an Genauigkeit, da die Datenpunkte kein asymptotisches Verhalten aufweisen. Um dieses zu erhalten und damit die Genauigkeit der Werte für f_{∞} zu erhöhen, müssten Oligomere mit $n+2 \geq 9$ vermessen werden. Die Isolation und Vermessung von Oligomeren höherer Polymerisationsgrade waren im

Rahmen dieser Arbeit nicht vorgesehen. Dies liegt unter anderem an den geringen Unterschieden der Retentionszeiten ab $n+2 = 8$. Die weitergehende Erforschung der Oligomersysteme höherer Polymerisationsgrade könnte zukünftig über eine zweistufige Polymerisationskaskade verlaufen. Hierbei würden im ersten Polymerisationsschritt zuerst kleinere ungeschützte Oligomere (bspw. $n = 2, 3, 4$) isoliert, die dann in einem zweiten Schritt durch Polymerisation Vielfache des eingesetzten monodispersen Oligomers bilden (für $n = 4$ würden nur Oligomere mit dem Polymerisationsgrad $n = 4, 8, 12, \dots$ entstehen). Die Retentionszeiten der Vielfachen weisen eine größere Differenz auf, wodurch eine einfachere Trennung höherer Polymerisationsgrade n ermöglicht werden könnte.^[22,24]

Der Überschätzungsfaktor $f_\infty = 1.463$ ist etwas niedriger als der von *L. Rothe* im Rahmen seiner Masterarbeit erhaltene Faktor ($f_\infty = 1.607$) für ein analoges Oligomer, bei dem 1,3-Di-*tert*-butyl-5-ethynylbenzol als Stopperereinheit eingesetzt wurde.^[33] Dass der Überschätzungsfaktor für **[99]_{n+2}** leicht niedriger ausfällt ist auf den Einsatz des Stoppermoleküls zurückzuführen. Hierbei wurde das von *L. Rothe* eingesetzte 1,3-Di-*tert*-butyl-5-ethynylbenzol durch eine zum Monomer isomorphe Carbonsäure **86** ersetzt. Auch wenn das Stäbchenrückgrat eine starre, unveränderliche Form vorgibt, haben die löslichkeitsfördernden dendritischen Einheiten einen signifikanten Einfluss auf das hydrodynamische Volumen V_h . Mit größerem sterischem Anspruch nähert sich V_h dem Kugelvolumen der Polystyrol-Knäuel mehr an, wodurch der Überschätzungsfaktor f_∞ kleiner ausfällt. Diese Annahme wird durch die Differenz der beiden o.g. Werte bestätigt.

Bestimmung der Mark-Houwink-Parameter

Die Proportionalität zwischen dem hydrodynamischen Volumen V_h und dem Produkt aus molarer Masse M und Grenzviskosität $[\eta]$ sind Basis der Kalibrierung der GPC (Gleichung 3).

$$V_h \propto [\eta] \cdot M \quad (3)$$

Aus Gleichung (3) ist ersichtlich, dass das hydrodynamische Volumen unabhängig von den chemischen Eigenschaften des Moleküls in Lösung ist. Entsprechend muss für zwei Polymerproben mit gleichem hydrodynamischen Volumen Gleichung (4) gelten.

$$[\eta]_{STD} \cdot M_{STD} = [\eta]_{PR} \cdot M_{PR} \quad (4)$$

Die Grenzviskosität $[\eta]$ wird durch die *Mark-Houwink*-Gleichung (5) berechnet, wobei K und α polymerspezifische Konstanten sind. α beschreibt die dreidimensionale Form des Polymers in Lösung. Hierdurch kann später eine Klassifizierung des Polymers vorgenommen werden.^[93]

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (5)$$

Setzt man Gleichung (5) nun in Gleichung (4) ein, so erhält man Gleichung (6):

$$K_{STD} \cdot M_{STD}^{\alpha+1} = K_{PR} \cdot M_{PR}^{\alpha+1} \quad (6)$$

Die Umformungen der Gleichung (6) zu Gleichung (9) ermöglichen eine Ermittlung der *Mark-Houwink*-Parameter α_{PR} und K_{PR} mittels linearer Regression (Gleichung 14).

$$\log(K_{STD}) + \log(M_{STD}^{\alpha+1}) = \log(K_{PR}) + \log(M_{PR}^{\alpha+1}) \quad (7)$$

$$\log(K_{STD}) + (\alpha_{STD} + 1) \cdot \log(M_{STD}) = \log(K_{PR}) + (\alpha_{PR} + 1) \cdot \log(M_{PR}) \quad (8)$$

$$(\alpha_{STD} + 1) \cdot \log(M_{STD}) = (\alpha_{PR} + 1) \cdot \log(M_{PR}) + \log\left(\frac{K_{PR}}{K_{STD}}\right) \quad (9)$$

$$\alpha_{PR} = m - 1 \quad K_{PR} = K_{STD} \cdot 10^b \quad (10)$$

Für die Regression wurden die literaturbekannten Werte des Polystyrolstandards $\alpha_{STD} = 0.714$ und $K_{STD} = 0.01363$ mL/g, sowie $M_{STD} = M_{p,n+2}^{vs. PS}$ und $M_{STD} = M_{ber.,n+2}$ mit den Werten aus Tabelle 7.1 verwendet.^[94]

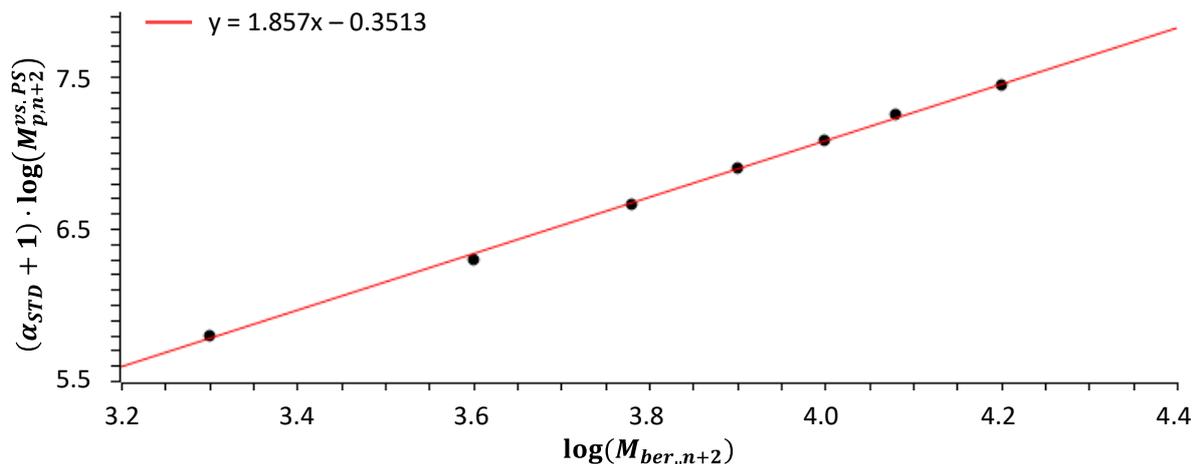


Abbildung 7.6: Lineare Regression zur Bestimmung der *Mark-Houwink*-Parameter.

Aus der linearen Regression in Abbildung 7.6 konnten die Steigung $m = 1.857 \pm 0.02969$, sowie der y-Achsenabschnitt $b = -0.3513 \pm 0.1143$ erhalten werden. Durch Einsetzen der so bestimmten Werte in die Gleichungen (10), konnten die folgenden Parameter für

[99]_{n+2} ermittelt werden. Die Parameter ergaben sich zu: $\alpha_{PR} = 0.857 \pm 0.02969$ und $K_{PR} = 0.009592 \pm 0.001096$ mL/g.

Die Klassifizierung der Oligomere [99]_{n+2} erfolgt durch Einordnung von α_{PR} in die in Abbildung 7.7 dargestellten Klassifizierungsbereiche von Polymeren. Die idealen Bedingungen für die Messungen liegen bei einer Temperatur vor, bei der das Polymerknäuel in Lösung unverändert vorliegt. Unter diesen sogenannten θ -Bedingungen ($\alpha = 0.5$) kompensieren sich sowohl die Wechselwirkungen der Polymersegmente untereinander, als auch die Knäuel-Lösungsmittel-Wechselwirkungen. Da es in der Praxis nicht möglich ist, diese Bedingungen *a priori* zu bestimmen, treten immer Lösungsmittel-Interaktionen auf, wodurch das Knäuel kontrahieren ($\alpha < 0.5$) oder quellen ($\alpha > 0.5$) kann.^[93,95]

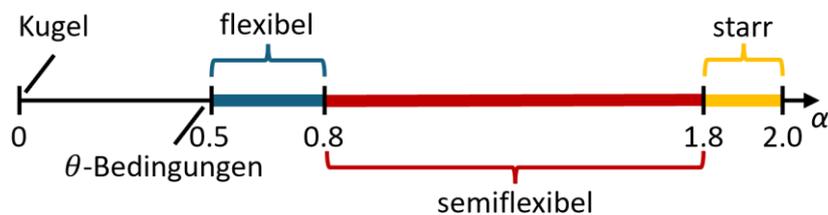


Abbildung 7.7: Klassifizierungsbereiche von Polymeren.

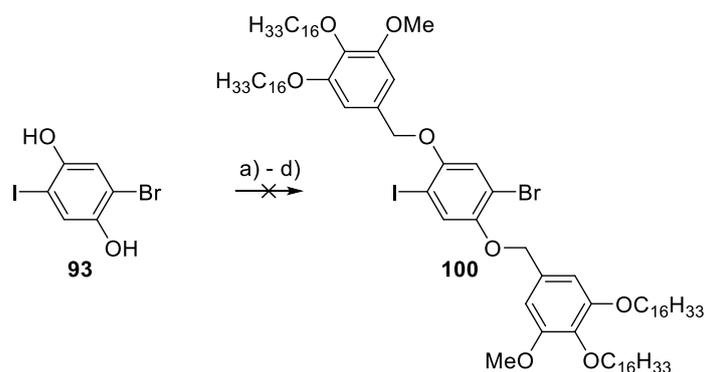
Ist das Lösungsmittel vollends ungeeignet, führt dies zur Kontraktion des Knäuels zur Kugel ($\alpha = 0$) und schließlich zur Präzipitation. Die typischen Wertebereiche von α liegen für flexible Polymere bei $0.5 < \alpha \leq 0.8$, für semiflexible bei $0.8 < \alpha \leq 1.8$ und für starre Stäbchen bei $1.8 < \alpha \leq 2.0$. Ist das Lösungsmittel bei starren Verbindungen ungeeignet, so führt dies lediglich zur Fällung, nicht aber zur Kontraktion. Auch wenn ohne θ -Bedingungen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel auftreten können, ist eine Klassifizierung und ein Vergleich der Oligomere anhand der zuvor in Abbildung 7.7 dargestellten Bereiche möglich.^[93,95]

Hierdurch konnte [99]_{n+2} den semiflexiblen Polymeren zugeordnet werden. Dies zeigt, dass ein gewisses Maß an Flexibilität vorliegen muss, obwohl das Phenylen-Ethynlen-Rückgrat als starr gilt. Die Messungen in den Vorarbeiten von L. Rothe zeigten, dass sich das analoge Polymer ab dem Hexamer bereits wellenförmig auf der HOPG-Oberfläche ablegt.^[61]

7.3. Synthese und Polymerisation des Dublett-Systems

Nachdem die Polymerisation des Triplett-Systems in Kapitel 7.2 erfolgreich verlief, behandelt dieses Kapitel die Synthese und Polymerisation des Dublett-Systems. Während für das Triplett-System ähnliche Interdigitationsseigenschaften erwartet werden, wie sie *L. Rothe* bei den Oligomeren mit 1,3-Di-*tert*-butyl-5-ethynylbenzyl-Rest als Stoppermolekül im Rahmen seiner Masterarbeit^[33] beobachtete, soll die Reduktion auf zwei Hexadecyloxy-Ketten je Dendron im Dublett-System ermöglichen, dass die Ketten der Moleküle vollständig auf dem HOPG adsorbieren und keine Kette in Lösung verbleibt. Zusätzlich sollte das Methoxy funktionalisierte Dendron **3** auch in diesem System zu einer guten Vorhersagbarkeit der Monolage beitragen und mittels STM untersucht werden.

Die beiden für die Polymerisation benötigten Bausteine sollten analog zur Synthese von **86** und **87** erfolgen. Zunächst wurde vorrätiges **93** mit **3** über eine *Williamson*-Ethersynthese zu **100** verknüpft.



Schema 7.5: a) **3**, Cs₂CO₃, Aceton, 85 °C, 22.5 h, 0%. b) **3**, Cs₂CO₃, Aceton, 70 °C, 22.5 h, 0%. c) **3**, Cs₂CO₃, Aceton, 70 °C, 24 h, 0%. d) **3**, K₂CO₃, 18-Krone-6, Aceton, 70 °C, 22 h, 0%. e) **3**, K₂CO₃, 18-Krone-6, Aceton, 70 °C, 21.5 h, 0%. f) **3**, Cs₂CO₃, Dibenzo-24-Krone-8, Aceton, 70 °C, 21.5 h, 0%.

Die vorgelegte Suspension wurde bei 85 °C über Nacht gerührt, wobei sie sich von gelb über grün hin zu braun färbte (vgl. Schema 7.5 a)). Nach wässriger Aufarbeitung mit anschließender zweifacher säulenchromatographischen Aufreinigung, konnte **100** in der durchgeführten ¹H-NMR spektroskopischen Untersuchung nicht detektiert werden. Da vermutet wurde, dass **3** im Laufe der Reaktion durch einen zu hohen Wasseranteil zu **12** hydrolysieren könnte und somit nicht mehr an der Veretherung teilnehmen kann, sollte ein weiterer Ansatz unter Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt werden. Die vorgelegte Suspension wurde bei 70 °C über Nacht gerührt, wobei sie sich von gelb über grün hin zu braun färbte (vgl. Schema 7.5 b)). Über

diesen Ansatz wurde nach säulenchromatographischer Aufreinigung ein blassgelber Feststoff erhalten, welcher mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie untersucht wurde. Bei letzterer konnte ausschließlich dimerisiertes Dendron detektiert werden (vgl. Abbildung 7.8).

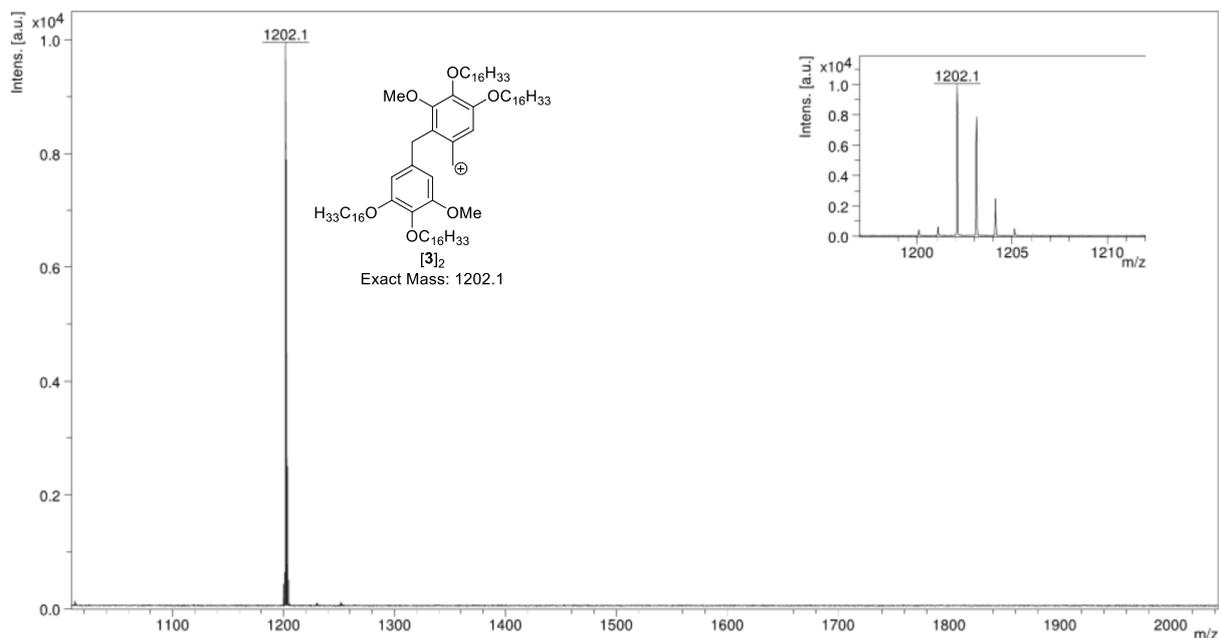


Abbildung 7.8: MALDI-Massenspektrum (DCTB) des entstandenen blassgelben Feststoffes von Reaktion b) aus Schema 7.5.

Da das erhaltene MALDI-Spektrum die Vermutung nahelegte, dass **3** bereits vor der Reaktion zu **12** hydrolysiert war, sollte in einem neuen Ansatz auf unmittelbar zuvor hergestelltes **3** und auch **93** zurückgegriffen werden. Hierdurch wurde sichergestellt, dass das Ausbleiben der Reaktion nicht an der Qualität bzw. dem Alter der verwendeten Edukte lag. Zudem wurde die Reaktion unter Argon durchgeführt und extra trockenes Aceton verwendet, um eine Hydrolyse im Reaktionsverlauf auszuschließen (vgl. Schema 7.5 c)). Die massenspektrometrische Analyse des nach der säulenchromatographischen Aufreinigung erhaltenen gelben Feststoffes zeigte keine Veränderung im Vergleich mit der zuvor durchgeführten Reaktion und lieferte ausschließlich Signale, die zu $[\mathbf{3}]_2$ zuzuordnen sind. Dies legte die Vermutung nahe, dass die Dimerisierung von **3** schneller abläuft als die eigentliche Veretherung. Aus diesem Grund sollten die Bedingungen für die Veretherung verbessert werden und angelehnt an die 2018 von *S. Thayumanavan et. al.* veröffentlichte Vorschrift^[96] mit K_2CO_3 und 18-Krone-6 durchgeführt werden. Das Additiv 18-Krone-6 sorgt dafür, dass die Kaliumkationen chelatisiert werden und erhöht somit die Löslichkeit des K_2CO_3 , wodurch die Reaktivität des Carbonats verbessert wird. Des Weiteren wurde das Verhältnis zwischen **93**, **3** und dem verwendeten

Carbonat auf 1/2/2 angepasst. Die vorgelegte orange Suspension wurde bei 70 °C über Nacht gerührt (vgl. Schema 7.5 d)), wobei sie sich braun färbte. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der anschließend mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht wurde. Während das $^1\text{H-NMR}$ keine Veränderungen im Vergleich zu den zuvor durchgeführten Reaktionen zeigte, wurde **100** im APCI-Massenspektrum nachgewiesen (vgl. Abbildung 7.9).

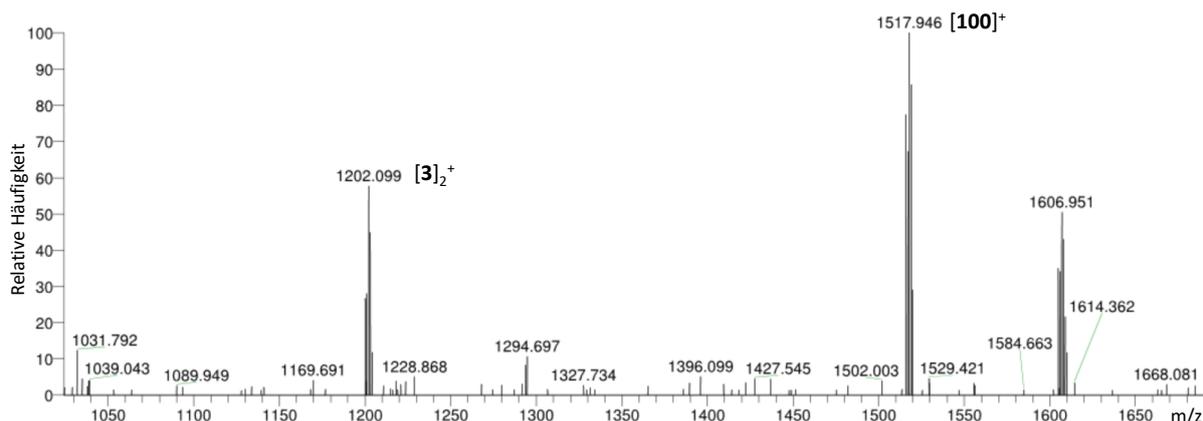


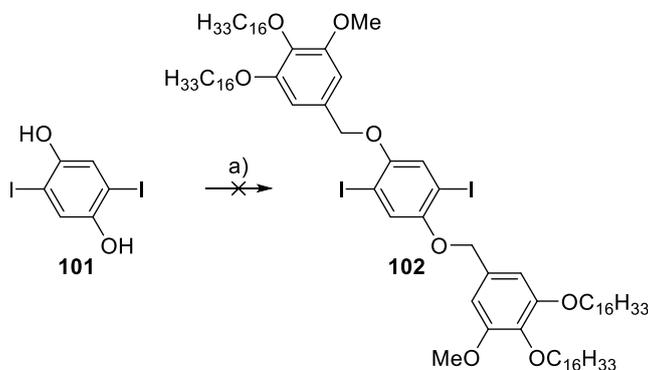
Abbildung 7.9: APCI-Massenspektrum des entstandenen farblosen Feststoffes von Reaktion d) aus Schema 7.5.

Das APCI-Spektrum des farblosen Feststoffes in Abbildung 7.9 zeigt neben **100** auch weiterhin ein Signal, welches $[\mathbf{3}]_2$ zuzuordnen ist, sowie einige weitere Signale, die nicht weiter zugeordnet werden konnten. Da **100** nicht von den Verunreinigungen isoliert werden konnte, sollte in einem weiteren Versuch das Verhältnis von **93**, **3** und der Base auf 1/4/4 angepasst werden (vgl. Schema 7.5 e)). Da auch dieser Ansatz nicht zur Isolation von **100** führte, sollte als nächstes C_2CO_3 als Base und Dibenzo-24-Krone-8 als Additiv verwendet werden (vgl. Schema 7.5 f)). Jedoch konnte **100** auch nach dieser Anpassung nicht isoliert werden, weshalb von weiteren Versuchen zur Darstellung von **100** abgesehen wurde. Die verschiedenen Bedingungen und Anpassungen der sechs durchgeführten Ethersynthesen sind nachfolgend in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Tabelle 7.2: Vergleich der Ethersynthesen aus Schema 7.5. Alle sechs Reaktionen wurden in Aceton durchgeführt. Das Additiv wurde immer im Verhältnis 1/10 zur Base eingesetzt.

Rx	Base	Verhältnis (93/3/Base)	Additiv	T[°C]	t[h]	Argon	Produkte
a)	Cs ₂ CO ₃	1/3/4	-	85	22.5	Nein	[3] ₂
b)	Cs ₂ CO ₃	1/3/4	-	70	22.5	Ja	
c)	Cs ₂ CO ₃	1/3/4	-	70	24	Ja	
d)	K ₂ CO ₃	1/2/2	18-Krone-6	70	22	Nein	100 , [3] ₂
d)	K ₂ CO ₃	1/4/4	18-Krone-6	70	22	Nein	
f)	Cs ₂ CO ₃	1/4/4	Dibenzo-24-Krone-8	70	22	Nein	

Da die Darstellung von **100** nicht erfolgreich war, sollte das Dublett-System ausgehend von dem diiodierten Baustein **101** zugänglich gemacht werden. Hierbei ist für das Stoppermolekül nach der Veretherung eine statistische *Sonogashira*-Kreuzkupplung analog zur Synthese von **93** zu **92** vorgesehen und für das Monomer eine zweifache *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit Seitenbaustein **89**. Die durchgeführten *Williamson*-Ethersynthesen von **101** zu **102** sind in Schema 7.6 dargestellt.



Schema 7.6: a) **3**, Cs₂CO₃, Aceton, 85 °C, 22.5 h, 0%. b) **3**, Cs₂CO₃, DMF, 110 °C, 20 h, 0%. c) **3**, K₂CO₃, 18-Krone-6, Aceton, 70 °C, 20 h, 0%.

Zunächst wurde die *Williamson*-Ethersynthese bei den etablierten Bedingungen durchgeführt. Die vorgelegte braune Suspension wurde bei 85 °C über Nacht gerührt (vgl. Schema 7.6 a)). Nach wässriger Aufarbeitung mit anschließender säulenchromatographischer Aufreinigung, wurde ein oranges Öl erhalten, welches mittels ¹H-NMR-Spektroskopie und MALDI-Massenspektrometrie untersucht wurde. Hierbei konnte erneut ausschließlich ein Signal des dimerisierten Dendrons [3]₂ detektiert werden. Der Wechsel des Lösungsmittels zu DMF ermöglichte eine höhere Reaktionstemperatur von 110 °C (vgl. Schema 7.6 b)). Doch auch

über diesen Ansatz konnte **102** nach den durchgeführten Aufreinigungsschritten nicht erhalten werden. Deshalb wurde eine K_2CO_3 -vermittelte Synthese mit zugesetztem 18-Krone-6 und variiertem Verhältnis von **102**, **3** und dem Carbonat auf 1/2/2 durchgeführt (vgl. Schema 7.6 c)). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der mittels 1H -NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht wurde. Während das 1H -NMR keine Veränderungen im Vergleich zu den zuvor durchgeführten Reaktionen detektieren konnte, wurde **102** im APCI-Massenspektrum nachgewiesen (vgl. Abbildung 7.10).

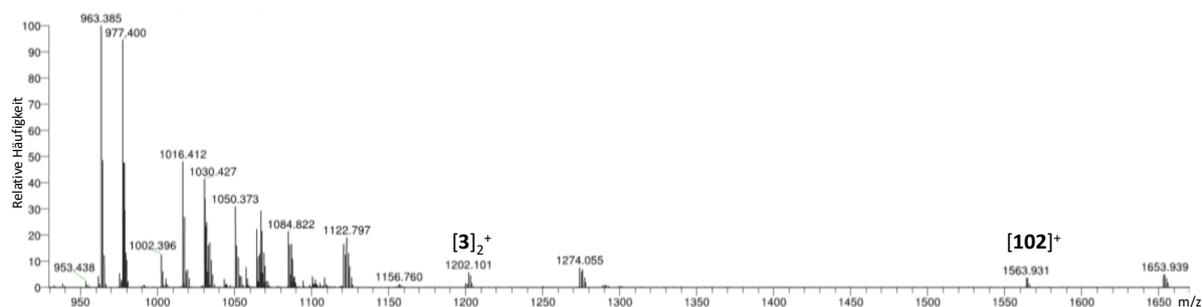


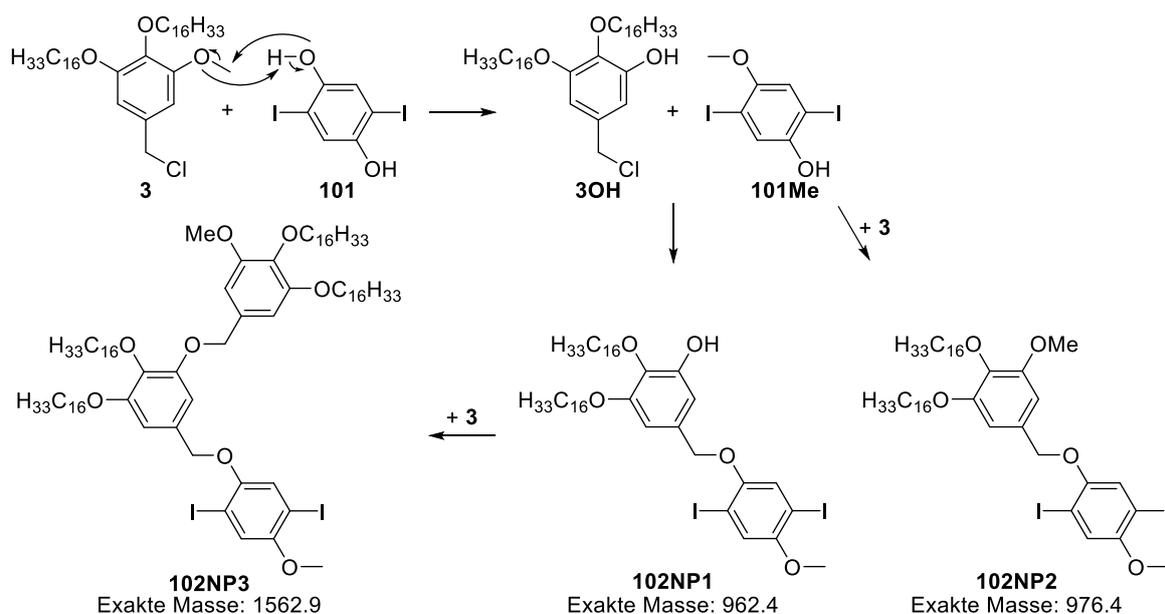
Abbildung 7.10: APCI-Massenspektrum des entstandenen farblosen Feststoffes von Reaktion c) aus Schema 7.6.

Das APCI-Spektrum des farblosen Feststoffes in Abbildung 7.10 zeigt neben **102** auch weiterhin ein Signal, welches $[3]_2$ zuzuordnen ist, sowie einige weitere Signale, die nicht weiter zugeordnet werden konnten. Da **102** nicht von den Verunreinigungen isoliert werden konnte, wurde von weiteren Versuchen der Darstellung von **102** abgesehen. Die verschiedenen Bedingungen und Anpassungen der drei durchgeführten Ethersynthesen sind nachfolgend in Tabelle 7.3 dargestellt.

Tabelle 7.3: Vergleich der Ethersynthesen aus Schema 7.6. Das Additiv wurde im Verhältnis 1/10 zur Base eingesetzt.

Rx	Base	LM	Verhältnis (101/3/Base)	Additiv	T[°C]	t[h]	Produkte
a)	Cs_2CO_3	Aceton	1/3/4	-	85	22.5	$[3]_2$
b)	Cs_2CO_3	DMF	1/3/4	-	110	20	
c)	K_2CO_3	Aceton	1/2/2	18-Krone-6	70	20	102 , $[3]_2$

Das Ausbleiben der Veretherung über die zuvor in Tabelle 7.2 und 7.3 beschriebenen Ansätze, sowie das gezeigte APCI-Massenspektrum in Abbildung 7.10 legen die Vermutung nahe, dass eine Nebenreaktion stattfindet. Diese muss bevorzugt ablaufen und bringt die Reaktion vor Umsetzung zum gewünschten Produkt zum Erliegen. Da die Veretherungen im Triplet-System sowohl zu **88**, als auch zu **90** ohne Probleme verliefen, muss die anwesende Methoxy-Gruppe an der Nebenreaktion beteiligt sein. Schema 7.7 zeigt den postulierten Mechanismus hin zu den Nebenprodukten **102NP1**, **102NP2** und **102NP3**, welche den Signalen bei $m/z = 963.4$, 977.4 und 1563.9 zugeordnet werden können. Hierbei greift das Hydrochinon **101** zuerst die Methoxy-Gruppe des Dendrons **3** nukleophil an, durch einen anschließenden Protonen-Shift werden **3OH** und **101Me** gebildet. Diese können anschließend in einer Veretherung zu **102NP1** reagieren, ehe die freie Methoxy-Gruppe mit einem weiteren Dendron (**3**) **102NP3** bildet. **101Me** kann anstatt mit **3OH** auch mit **3** in einer Veretherung reagieren, wodurch **102NP1** entsteht.



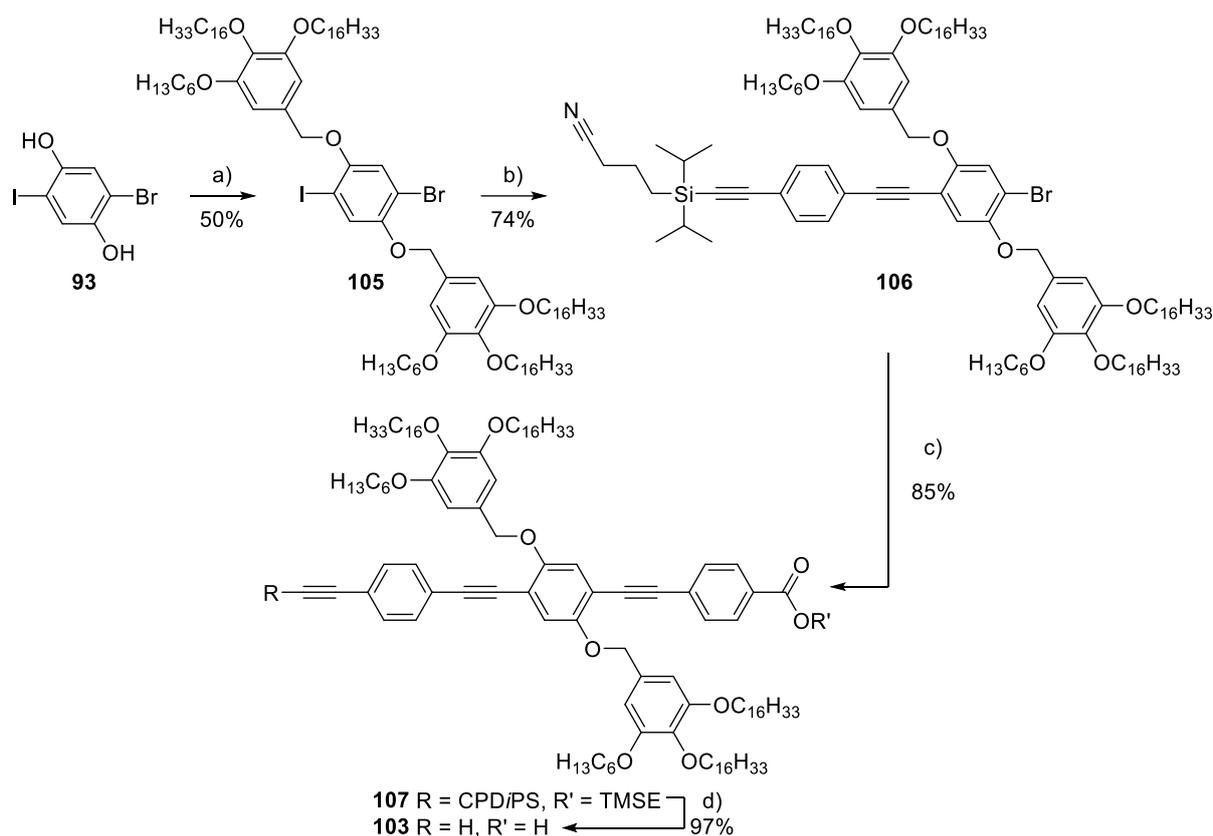
Schema 7.7: Postulierter Mechanismus zur Umetherung von **101** zu **101Me** mit anschließenden Veretherungen zu den Nebenprodukten **102NP1-102NP3**.

Nachdem die Synthese des Dublett-Systems über das methoxyfunktionalisierte Dendron **3** nicht möglich war, sollte **3** durch das Hexyloxy-funktionalisierte Dendron **52** ersetzt werden. Im Vergleich zu **3** besitzt **52** eine Hexyloxy-Kette, wodurch die Möglichkeit der Umetherung wie in Schema 7.7 ausgeschlossen wird und die Darstellung ermöglicht werden sollte. Zudem sollte die Verwendung von **52** sicherstellen, dass alle am Dendron angebrachten Ketten in der Monolage interdigitieren können. Pro Wiederholungseinheit interdigitierten bei dem von *L. Rothe* im Rahmen seiner Masterarbeit synthetisierten Oligomer insgesamt maximal fünf von

sechs Hexadecyloxyketten von zwei Molekülen pro Einheit, während die sechste Kette in Lösung stand.^[61] Durch die Verwendung der Hexyloxykette verringert sich die Anzahl der Hexadecyloxyketten, die in einer Lücke interdigitieren auf vier, wobei die weniger als halb so große Hexyloxykette dann noch zweimal Platz finden könnte.

7.4. Wechsel zum Hexyloxy basierten Dendron

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Synthese des Stoppermoleküls **103** und Monomers **104** für das angepasste Dublett-System, sowie dessen Polymerisation. Zunächst sollte das Stoppermolekül über die sukzessive Verknüpfung der Bausteine **93**, **52**, **89** und **51** analog zu **86** dargestellt werden. Die erfolgreiche Syntheseroute zum Stoppermolekül **103** wird in Schema 7.8 gezeigt.

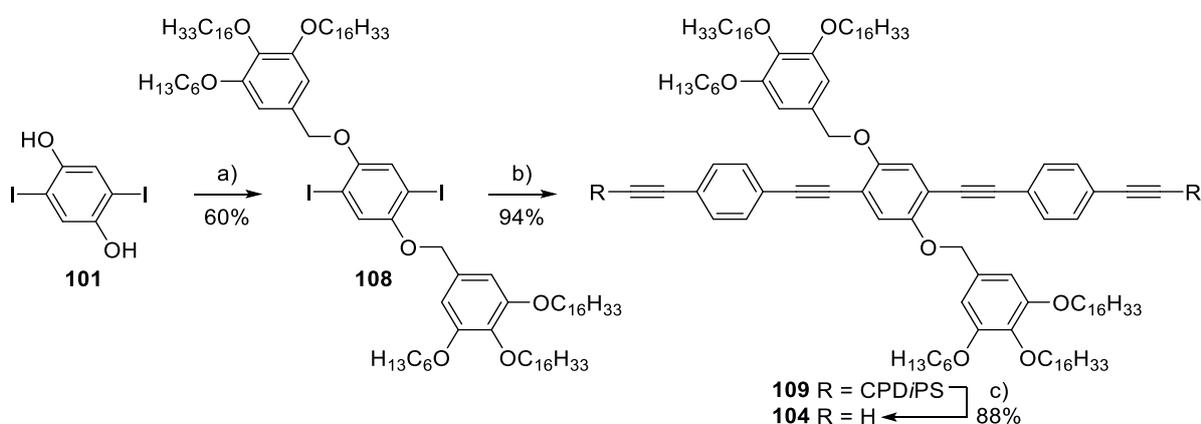


Schema 7.8: a) **52**, K_2CO_3 , 18-Krone-6, Aceton, $70^\circ C$, 18 h, 50%. b) **89**, $Pd(PPh_3)_4$, CuI, PPh_3 , THF/Pip. (9:1), RT, 21 h, 74%. c) **51**, $Pd(PPh_3)_4$, CuI, PPh_3 , THF/Pip. (9:1), RT, 21 h, 85%. d) TBAF (1 M in THF), THF, RT, 1.75 h, 97%.

Zunächst wurde vorrätiges Diol **93** in einer *Williamson*-Ethersynthese mit angepassten Bedingungen mit **52** verknüpft. Als Base wurde K_2CO_3 eingesetzt, zudem wurde 18-Krone-6 zugesetzt, wodurch das Kalium komplexiert wurde und das Carbonat durch die erhöhte Löslichkeit **93** leichter deprotonierte. Die vorbereitete Suspension in Aceton wurde bei $70^\circ C$ für 18 h gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel konnte **105** in einer Ausbeute von 50% als farbloser Feststoff isoliert werden. Auch bei dieser Reaktionsführung wurden etwa 30% von **52** zum entsprechenden Dimerisationsprodukt umgesetzt. Da die Reaktion aber mit einer zufriedenstellenden Ausbeute von 50% verlief, wurden keine weiteren Optimierungen der Bedingungen

vorgenommen. **105** wurde anschließend mit frisch entschütztem **89** in einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung umgesetzt, wobei **106** in einer Ausbeute von 74% als farbloser Feststoff erhalten und nachfolgend in einer weiteren *Sonogashira*-Kreuzkupplung unter den gleichen Bedingungen mit **51** umgesetzt wurde. Nach wässriger Aufarbeitung und säulenchromatographischer Vorreinigung, erfolgte die Isolation des geschützten Vorläufers **107** mittels recGPC. So gelang es, Verbindung **107** als gelben Feststoff in einer Ausbeute von 85% zu erhalten. Abschließend wurde **107** in THF gelöst, mit TBAF versetzt und für 1.75 h bei Raumtemperatur gerührt, wodurch **103** als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 97% zugänglich wurde. Verglichen mit den Ausbeuten von **86** konnte die Ausbeute dieser Kaskade in jedem einzelnen Syntheseschritt verbessert werden. Dies resultiert in einer Gesamtausbeute für **103** von 30.5% über vier Schritte, während **86** über die gleichen Reaktionsschritte nur mit einer etwa halb so großen Gesamtausbeute von 16.5% erhalten werden konnte.

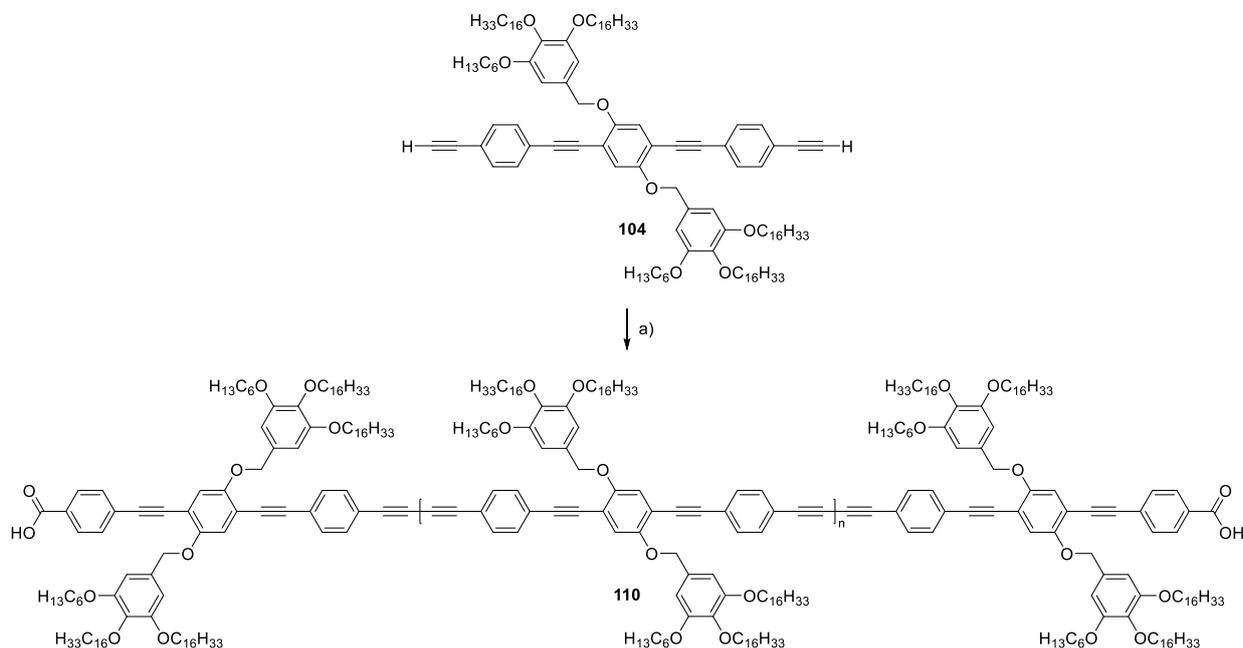
Nachdem das Stoppermolekül **103** erfolgreich synthetisiert wurde, wurde die Synthese des Monomers **104** durchgeführt. Die Synthese des Monomers **104** ist in Schema 7.9 dargestellt.



Schema 7.9: a) **52**, K_2CO_3 , 18-Krone-6, Aceton, 70 °C, 23.5 h, 60%. b) **89**, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, CuI, PPh_3 , THF/Pip. (9:1), RT, 19 h, 94%. c) TBAF (1 M in THF), THF, RT, 1.5 h, 88%.

Die Reaktionskaskade von **104** erfolgte analog zur Synthese von **87** über eine Veretherung, gefolgt von einer *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit anschließender Desilylierung. Ausgehend von 2,5-Diiodbenzol-1,4-diol (**101**), wurde **108** in einer Ausbeute von 60% über eine *Williamson*-Ethersynthese mit **52** erhalten. Die darauffolgende doppelte *Sonogashira*-Kreuzkupplung mit zuvor hergestelltem **89** machte **109** in einer Ausbeute von 94% als gelben Feststoff zugänglich. Die abschließende Desilylierung mit TBAF verlief in einer Ausbeute von 88%. Dennoch wurde **104** in einer zufriedenstellenden Gesamtausbeute von 50% über drei Schritte erhalten. Nachdem das Monomer **104** und Stoppermolekül **103** erfolgreich dargestellt

wurden, sollte die Polymerisation zum Dublett-System **[110]_{n+2}** durchgeführt werden. Hierfür wurden die Bedingungen der Polymerisation zu **[99]_{n+2}** übernommen (vgl. Schema 7.10).



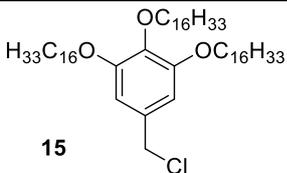
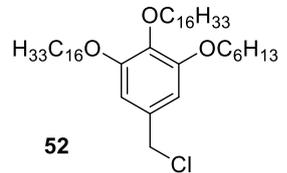
Schema 7.10: a) I.) CuCl, CuCl₂, Py:DCM (1:1), 25 °C, 40 min, II.) **103**, CuCl, CuCl₂, 25 °C, 22.75 h.

Die Polymerisation von **110** wurde analog zum Triplet-System aus Kapitel 7.2 über eine *Glaser-Eglinton*-Kupplung durchgeführt. Hierzu wurde **104** mit einem Überschuss von CuCl und CuCl₂ im Verhältnis 10:1 vermischt und in zuvor destilliertem Pyridin (Py) und DCM im Verhältnis 1:1 suspendiert. Die entstandene grüne Suspension wurde für 40 min bei 25 °C gerührt. Zum Polymerisationsabbruch wurde ein Überschuss von **103** mit nochmal der gleichen Menge CuCl und CuCl₂ hinzugegeben, sodass **103** in einer konkurrierenden *Glaser*-Reaktion mit den Oligomeren reagiert. Anschließend rührte die Suspension für etwa 23 h bei 25 °C. Nach wässriger Aufarbeitung erfolgte die präparative Trennung der Oligomere **[110]_{n+2}** mittels recGPC.

Zunächst wurde hierfür eine grobe Trennung der Oligomerfraktionen in Fraktionen von zwei bis drei Oligomeren vorgenommen. In weiteren Einspritzungen wurden die groben Fraktionen zu Fraktionen einzelner Oligomere weiter aufgetrennt. Die einzelnen Fraktionen wurden zuletzt noch einmal über einen längeren Zeitraum aufgetrennt, um sie so möglichst monodispers zu erhalten. Unter der Annahme, dass es sich bei den ersten sieben Fraktionen um die Oligomere vom Dimer **[110]₂**, bis hin zum Octamer **[110]₈** handelt, wurden die Fraktionen massenspektrometrisch untersucht. Die Untersuchung mittels MALDI-Spektrometrie konnte den Polymerisationsgrad bis hin zum Hexamer **[110]₆** bestätigen. Da ab dem Heptamer **[110]₇** zu wenig Probe vorlag, um das Ergebnis mittels

Massenspektrometrie zu bestätigen, erfolgte die Zuordnung über das erhaltene Spektrum mittels analytischer GPC-Messung. Da die Unterschiede in den Retentionszeiten ab dem Nonamer **[110]₉** bereits geringer sind, wurde auf eine weitere Auftrennung der größeren Oligomere verzichtet. Bemerkenswert ist, dass die Trennzeiten zur Trennung der einzelnen Oligomere voneinander bei **[110]_{n+2}** durchweg deutlich geringer ausfielen als noch bei **[99]_{n+2}**. Dies muss auf die Beschaffenheit der angebrachten Dendronen **52** zurückzuführen sein. Auch war es die Beschaffenheit des Dendrons **52**, die die Synthese der Dublett-Systeme des Oligomers überhaupt erst ermöglichte. Beim Vergleich der Ausbeuten der einzelnen Schritte zur Synthese des Stoppermoleküls **103** mit **86** fällt auf, dass diese mit Dendron **52** alle höher ausfielen als mit Dendron **15** (vgl. Tabelle 7.4).

Tabelle 7.4: Vergleich der Ausbeuten der Syntheseschritte zu den Stoppermolekülen **86** (*oben*) und **103** (*unten*).

Verwendetes Dendron	Williamson-Ethersynthese	Sonogashira-Kreuzkupplungen	Desilylierung	Gesamtausbeute
 <p>15</p>	35%	69% (Iod) 71% (Brom)	96%	16.5%
 <p>52</p>	50%	74% (Iod) 85% (Brom)	97%	30.5%

Neben der Verkürzung der Trennzeiten *via* recGPC führt Dendron **52** in Summe auch fast zur Verdopplung der Gesamtausbeute des Stoppermolekül **103** im Vergleich zu Dendron **15** in Stoppermolekül **86**. Auch in Kapitel 5.2 konnte eine ähnliche Verbesserung der Ausbeuten im Vergleich zum Methoxy basierten Analogon beobachtet werden (vgl. Tabelle 5.1). Es scheint so, dass Dendron **52** das Optimum beider trisubstituierter Dendronen **3** und **15** vereint. So kommt es den löslichkeitsfördernden Eigenschaften von **15** durch die Hexyloxykette näher als **3**, ist gleichzeitig aber sterisch weniger anspruchsvoll als **15**, wodurch es in den Assemblierungseigenschaften eher **3** ähnelt. In **15** können sich die drei Hexadecyloxyketten in Lösung um das Molekül legen und damit die Zugänglichkeit der reaktiven Stellen verringern. Durch die Verkürzung einer der Hexadecyloxyketten zur Hexyloxykette in **52** wird diese

Möglichkeit eingeschränkt und die Zugänglichkeit der reaktiven Zentren somit erhöht, was durch die Beobachtungen in Tabelle 5.1 und zuletzt Tabelle 7.4 belegt wurde.

Abbildung 7.11 zeigt die Massenverteilung der mittels analytischer GPC untersuchten Oligomerfraktionen. Auffällig ist, dass bereits ab dem Hexamer die Überschneidungen der einzelnen Oligomerpeaks steigen, was auch die geringeren Unterschiede in der Retentionszeit widerspiegelt.

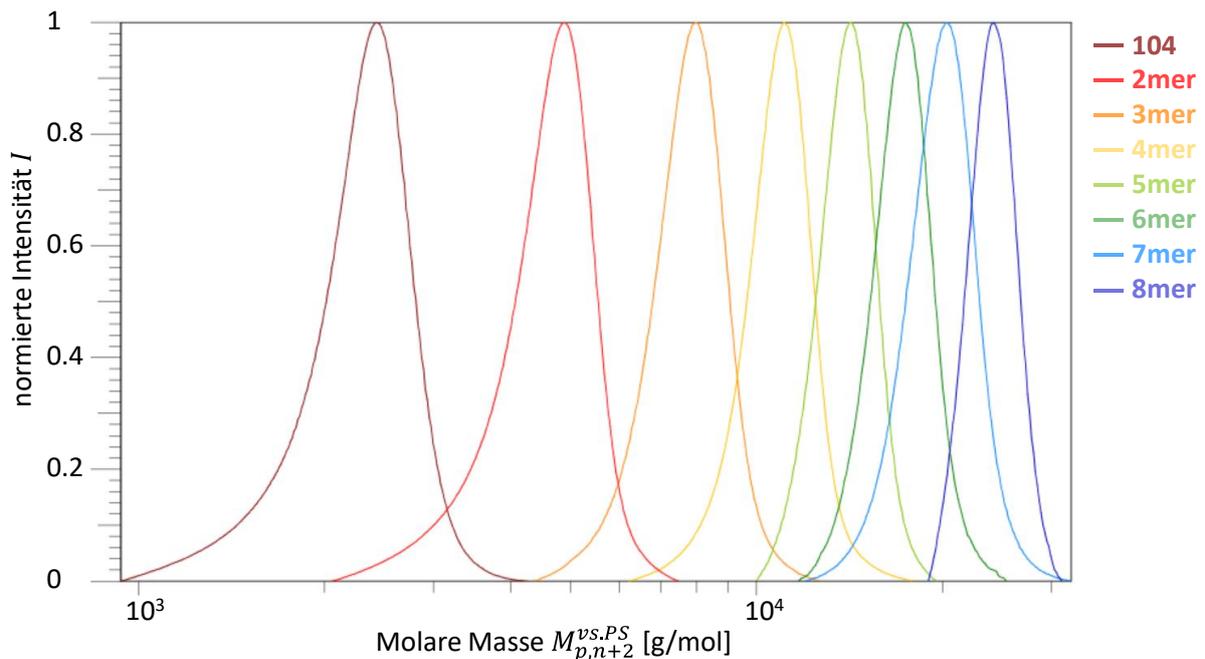


Abbildung 7.11: GPC-Eluogramm der isolierten Oligomere $[110]_{n+2}$.

GPC-Untersuchungen der Oligomere

Nachfolgend werden der Überschätzungsfaktor und die *Mark-Houwink*-Parameter für $[110]_{n+2}$ analog zu $[99]_{n+2}$ in Kapitel 7.2 bestimmt.

Bestimmung des Überschätzungsfaktors

Nachfolgend wird der Überschätzungsfaktors f_{∞} bestimmt. Hierfür wurden die berechneten Molekulargewichte $M_{ber.,n+2}$ und die erhaltenen Spitzenmolekulargewichte $M_{p,n+2}^{vs.PS}$ in Gleichung (1) eingesetzt, um darüber den Umrechnungsfaktor f_{n+2}^{PS-OPB} zu ermitteln. Die Ergebnisse und verwendeten Werte der Rechnung für die isolierten Oligomere $[110]_{1-8}$ sind in Tabelle 7.5 zusammengefasst.

Tabelle 7.5: Berechnete und erhaltene Molekulargewichte der Oligomere $[110]_{n+2}$ und deren Umrechnungsfaktor.

Verbindung	$n+2$	$M_{ber.,n+2}$ [g/mol]	$M_{p,n+2}^{vs.PS}$ [g/mol]	f_{n+2}^{PS-OPB}
104		1700.69	2434.5	1.43
$[110]_2$	2	3439.34	4902.7	1.43
$[110]_3$	3	5138.02	7977.1	1.55
$[110]_4$	4	6836.69	11090	1.62
$[110]_5$	5	8535.37	14240	1.67
$[110]_6$	6	10234.05	17459	1.71
$[110]_7$	7	11932.72	20339	1.70
$[110]_8$	8	13631.40	24153	1.77

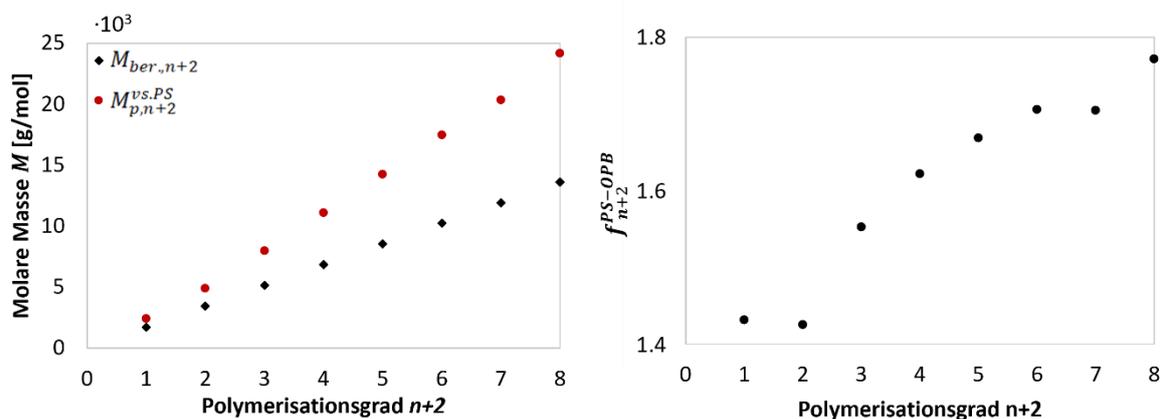


Abbildung 7.12: Links: Vergleich der berechneten und gemessenen Molekulargewichte. **Rechts:** Auftragung des Umrechnungsfaktors in Abhängigkeit zum Polymerisationsgrad.

Abbildung 7.12 zeigt den Vergleich der Molekulargewichte $M_{ber.,n+2}$ und $M_{p,n+2}^{vs.PS}$ in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades $n+2$. Die Lücke zwischen den beiden Werten steigt mit zunehmendem Polymerisationsgrad $n+2$, ebenso wie zuvor in Kapitel 7.2. Anschließend konnte der Überschätzungsfaktor f_∞ mit folgenden Werten über eine exponentielle Regression der Gleichung (2) an den Umrechnungsfaktor f_{n+2}^{PS-OPB} bestimmt werden.^[22,24]

$$f_\infty = 1.954 \pm 0.2236 \quad a = 0.6406 \pm 0.1841 \quad b = 6.621 \pm 0.09939$$

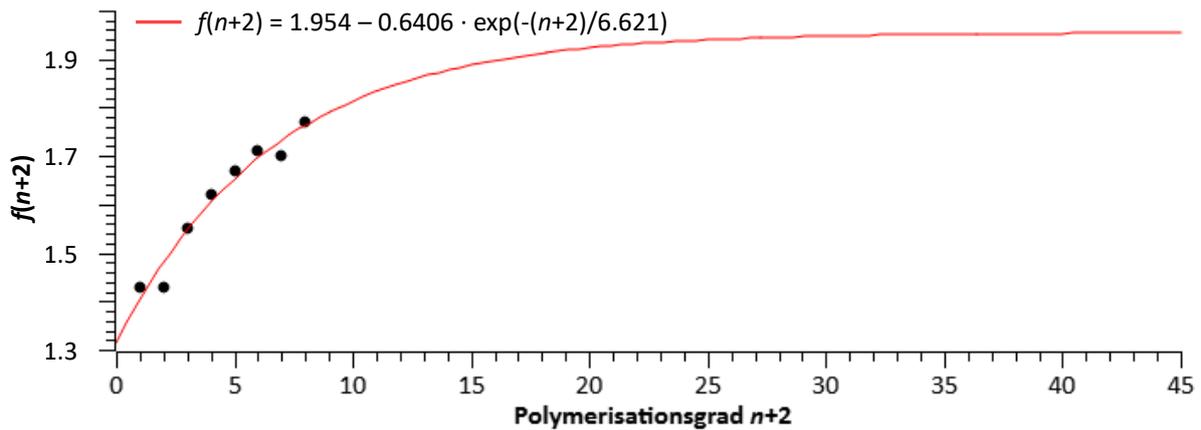


Abbildung 7.13: Exponentielle Regression zur Bestimmung des Überschätzungsfaktors f_{∞} .

Ebenso wie in Kapitel 7.2 verliert auch die Kurve in Abbildung 7.13 für höhere Oligomere an Genauigkeit, da die Datenpunkte kein asymptotisches Verhalten aufweisen.

Bestimmung der *Mark-Houwink*-Parameter

Für die Regression wurden die literaturbekannten Werte des Polystyrolstandards $\alpha_{STD} = 0.714$ und $K_{STD} = 0.01363$ mL/g, sowie $M_{STD} = M_{p,n+2}^{vs. PS}$ und $M_{STD} = M_{ber.,n+2}$ mit den Werten aus Tabelle 7.5 verwendet.^[94]

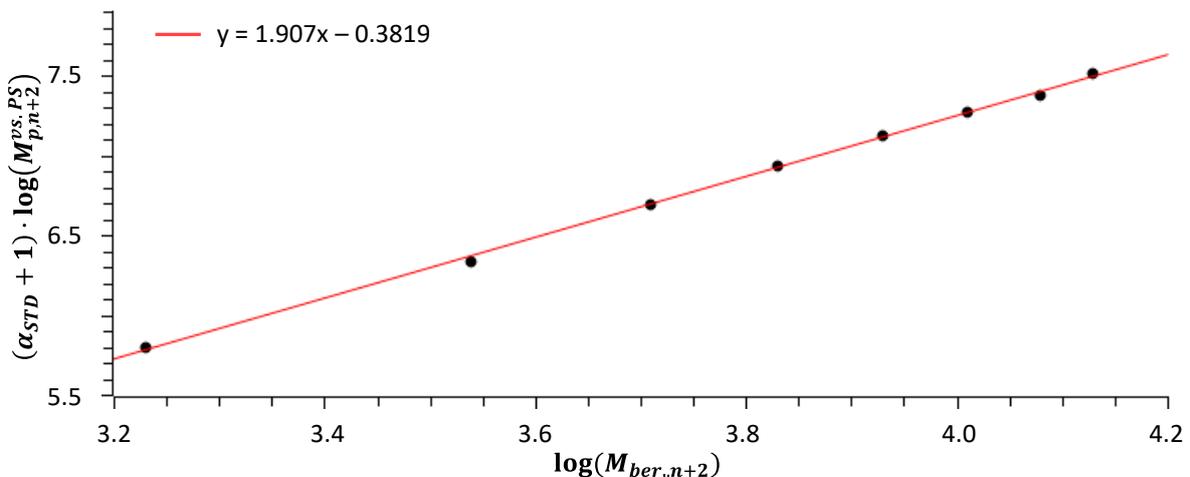


Abbildung 7.14: Lineare Regression zur Bestimmung der *Mark-Houwink*-Parameter.

Aus der linearen Regression in Abbildung 7.14 konnten die Steigung $m = 1.907 \pm 0.02664$, sowie der y-Achsenabschnitt $b = -0.3819 \pm 0.1017$ erhalten werden. Durch Einsetzen der bestimmten Werte in die Gleichungen (10), konnten die Parameter für **[110]_{n+2}** ermittelt werden. Die Parameter ergaben sich zu: $\alpha_{PR} = 0.907 \pm 0.02664$ und $K_{PR} = 0.009303 \pm 0.0009461$ mL/g.

Die Klassifizierung der Oligomere **[110]_{n+2}** erfolgt durch Einordnung von α_{PR} in die in Abbildung 7.7 dargestellten Klassifizierungsbereiche von Polymeren. Hierdurch konnte **[110]_{n+2}** ebenfalls den semiflexiblen Polymeren zugeordnet werden. Dies war im Hinblick auf die Einordnung von **[99]_{n+2}** zu erwarten. Dies ist in Übereinstimmung mit der Struktur der Moleküle und bestätigt die These, dass sich mit steigendem sterischem Anspruch und damit steigendem hydrodynamischem Volumen V_h das hydrodynamische Volumen mehr dem einer Kugel annähert. Durch Verkürzung einer der Ketten am angebrachten Dendron von **[99]_{n+2}** hin zu **[110]_{n+2}** nimmt das hydrodynamische Volumen ab, wodurch es weniger einer Kugel ähnelt und α_{PR} steigt.

7.5. Isomorphismus in selbstassemblierten Sechsecken

In diesem Kapitel soll überprüft werden, ob die vorherigen Beobachtungen der Austauschbarkeit von kovalent gebundenen Butadiinylenen durch über Wasserstoffbrückenbindungen gebundene Carbonsäuredimere in 2D-kristallinen Strukturen auch bei kleinen zweidimensionalen Systemen mit anderen Symmetrien beobachtet werden können. Um dies hinreichend zu untersuchen, wurden zwei Disäuren modelliert (vgl. Abbildung 7.15), an denen das Verhalten nachfolgend im zweidimensionalen Kristall mittels STM untersucht und verglichen werden soll, um den Isomorphismus zu verifizieren.

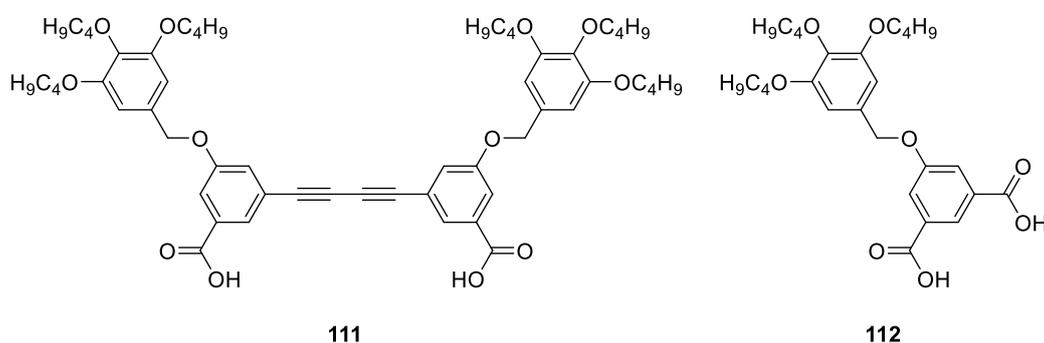


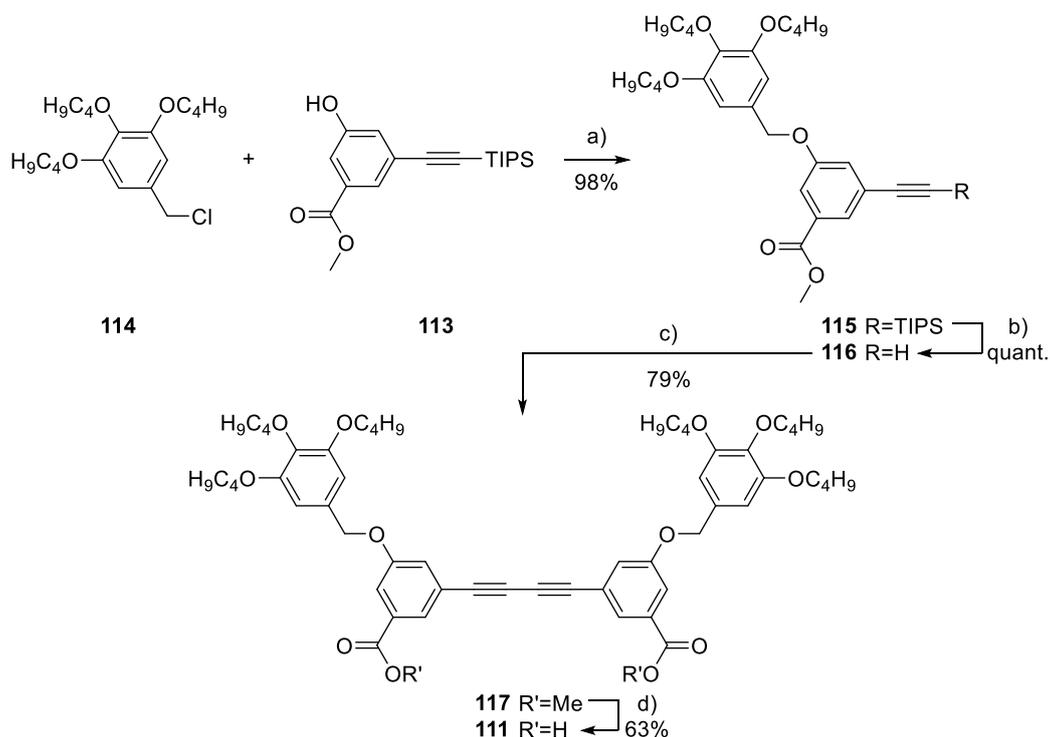
Abbildung 7.15: Links: Butadiinylenverbrückte Disäure **111**. **Rechts:** Disäure **112**.

Durch die Annahme des Isomorphismus lässt sich die butadiinylenverbrückte Disäure **111** durch Wasserstoffverbrückung zweier Moleküle der Disäure **112** ersetzen. Im Weiteren wird angenommen, dass die Moleküle jeweils ebenso wie das im Rahmen meiner Masterarbeit synthetisierte butadiinylenverbrückte Analogon^[97] selbstassemblierte Sechsecke bilden können, die *L. Minke* im Rahmen seiner Bachelorarbeit beobachtet hatte.^[98] Das im Rahmen der Masterarbeit synthetisierte Molekül wurde dabei in Mischungsexperimenten mit einer Templatoberfläche bestehend aus Makrozyklen, die *E. Sigmund*^[99] synthetisierte, untersucht. Hierbei formten sich in den von den Makrozyklen gebildeten Poren die oben genannten selbstassemblierten Sechsecke. Weiterhin erfolgte im Rahmen meiner Masterarbeit die Synthese einer weiteren analogen Disäure zu **111**, bei der Dendron **15** verwendet wurde und es somit Hexadecyloxyketten, anstatt von Butyloxyketten trug. Für die ausführliche Synthese wird auf die Masterarbeit verwiesen.^[97] *L. Rothe* konnte im Rahmen seiner Dissertation bereits den Isomorphismus bei dem zuvor genannten System bestätigen.^[58] Isophthalsäure-Derivate wurden bereits ausgiebig hinsichtlich ihres Selbstassemblierungsverhaltens auf der HOPG-Oberfläche untersucht. Hierbei konnte in erster Linie ein Zusammenhang zwischen der Struktur der SAM in Abhängigkeit zum Substituenten beobachtet werden. Während bei langen linearen Alkylketten die *van der Waals*-Wechselwirkungen zwischen Kette und HOPG-

Oberfläche gegenüber der Wasserstoffbrückenbindung dominieren, nimmt dieser Trend mit einer Verkürzung der Kettenlänge oder bei großen Substituenten ab und die Wasserstoffbrücken dominieren das Muster. Für stärkere *van der Waals*-Wechselwirkungen werden Lamellenstrukturen ausgebildet, sobald die Wechselwirkung der Wasserstoffbrückenbindungen dominieren, konnten hexagonale Strukturen beobachtet werden.^[37,42,60,100] Nachfolgend wird die Synthese der beiden Disäuren diskutiert. Anschließend sollte untersucht werden, ob die vermuteten Eigenschaften beobachtet werden können und, ob sich **112** durch Verbrückung über Wasserstoffbrückenbindungen isomorph zu **111** verhält.

7.5.1. Synthese der butadiinylenverbrückten Disäure

Zuerst sollte die butadiinylenverbrückte Disäure **111** über eine vierstufige Synthese ausgehend von **113** dargestellt werden (vgl. Schema 7.11). **114** und **113** waren im Rahmen meiner Masterarbeit^[97] synthetisiert worden und noch in ausreichender Menge für die Durchführung der Reaktion vorrätig.



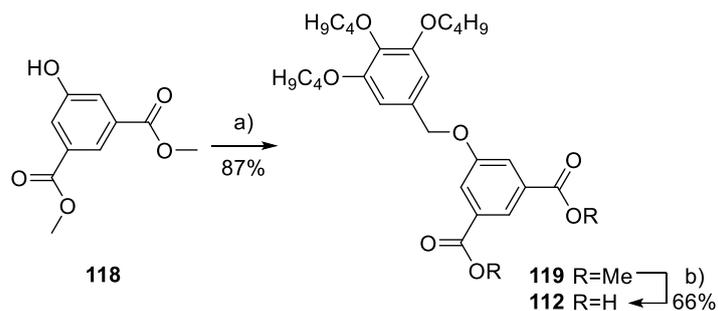
Schema 7.11: a) Cs_2CO_3 , Aceton, 70°C , 21.5 h, 98%. b) TBAF, THF, RT, 1 h, quant.. c) CuCl , CuCl_2 , THF/Py 1:1, 40°C , 23.5 h, 79%. d) TBAOH, THF, 50°C , 4 h, 63%.

Zunächst wurde **113** mit **114** über eine *Williamson*-Ethersynthese verknüpft, anschließend folgte die Desilylierung des Acetylen zu **116**. Nachdem **116** erfolgreich in einer *Glaser*-Kupplung dimerisiert wurde, erfolgte die basische Verseifung des Methylesters **117**.

Nach Aufreinigung *via* recGPC wurde **111** in einer Gesamtausbeute von 49% über vier Stufen als farbloser Feststoff erhalten.

7.5.2. Synthese der Disäure

Nachfolgend sollte die Disäure **112** ausgehend von dem kommerziell erhältlichen Dimethyl-5-hydroxyisophthalat **118** in einer zweistufigen Synthese dargestellt werden (vgl. Schema 7.12).



Schema 7.12: a) **114**, Cs₂CO₃, Aceton, 70 °C, 43 h, 87%. b) TBAOH, THF, 50 °C, 4 h, 66%.

Im ersten Schritt wurde **118** mit **114** in einer *Williamson*-Ethersynthese nach der bekannten Vorschrift umgesetzt. Hierbei wurde **119** in einer Ausbeute von 87% erhalten und anschließend durch Zugabe von TBAOH in THF zur Disäure **112** umgesetzt. **112** wurde in einer Gesamtausbeute von 57.4% über zwei Stufen als gelber Feststoff erhalten.

7.6. STM-Messungen zur Validierung des Isomorphismus

Im folgenden Kapitel werden zunächst die Oligomersysteme $[99]_{n+2}$ und $[110]_{n+2}$ systematisch mittels STM vermessen, um den beschriebenen Isomorphismus in großen Systemen weiter zu untersuchen und bestätigen. Abschließend sollen die kleinen Disäuren **111** und **112** im Hinblick auf ihre SAM miteinander verglichen werden und den Isomorphismus verifizieren.

Da $[99]_2$ bereits im Rahmen der Dissertation von *L. Rothe* synthetisiert und mittels STM das isomorphe Verhalten untersucht wurde, zeigt Abbildung 7.16 die Aufnahme von $[99]_2$ an der HOPG-TCB-Grenzfläche für Vergleichszwecke der Packungsparameter. Für die ausführliche Diskussion des Isomorphismus wird auf die zitierte Dissertation verwiesen.^[58]

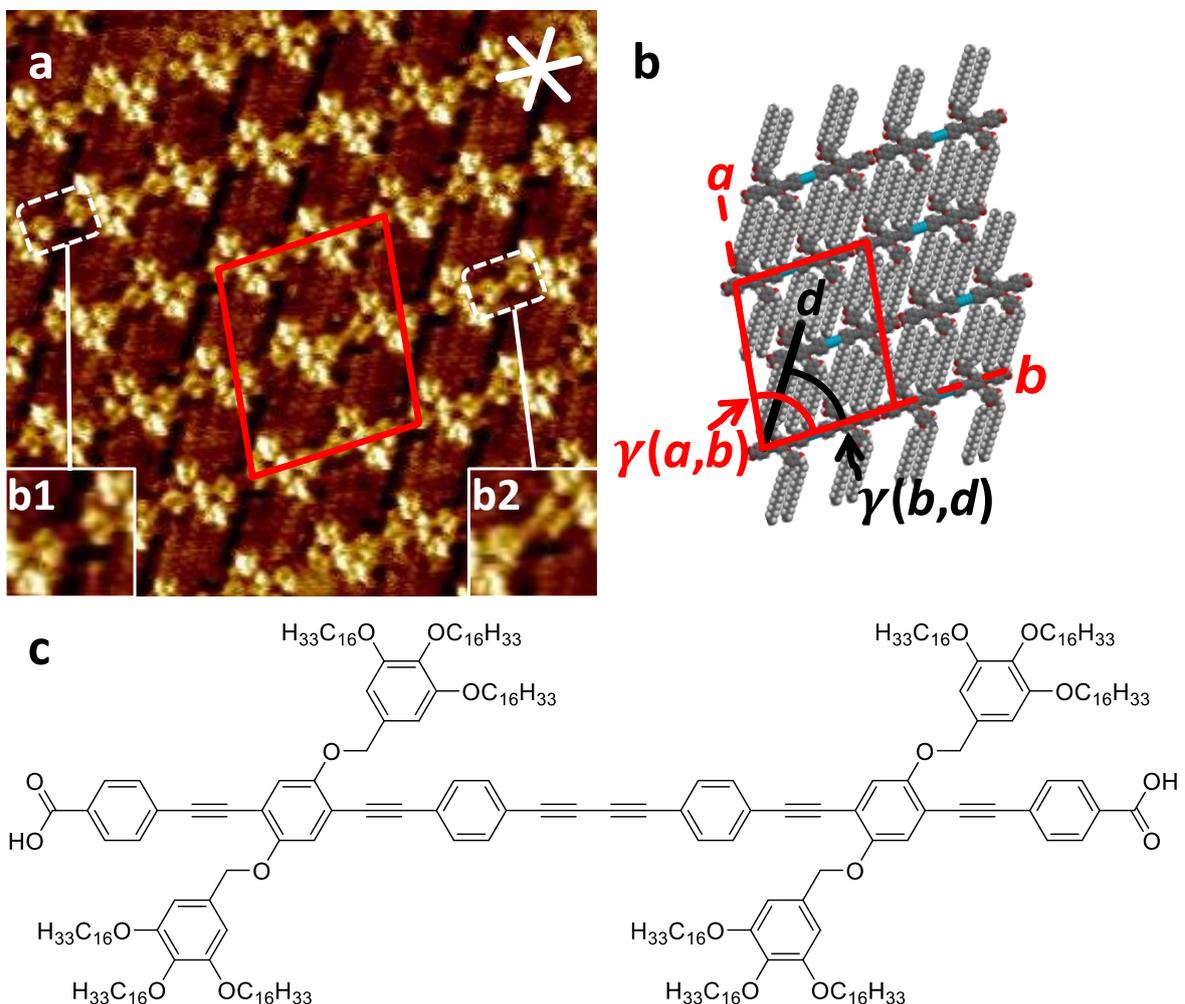


Abbildung 7.16: STM-Aufnahmen von $[99]_2$ an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von $[99]_2$ in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 5 \times 10^{-6} \text{ M}$, $V_s = -0.40 \text{ V}$, $I_t = 38 \text{ pA}$, Bildgröße $16 \times 16 \text{ nm}^2$, * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = (5.6 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b = (4.6 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (81 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d) = (55 \pm 1)^\circ$, Butadiinylene sind blau eingefärbt, Carbonsäuren rot, c) Strukturformel von $[99]_2$.^[58]

Abbildung 7.17 zeigt selbstassemblierte Monolagen von $[99]_3$ an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Da im aufgenommenen Bild keine Periodizität der Verteilung der Carbonsäuregruppen vorliegt (vgl. weiße Kästen in Abbildung 7.17 a), kann keine Einheitszelle für das Packungsmuster angegeben werden. Aufgrund des Isomorphismus zweier Carbonsäureendgruppen mit einer Butadiinyleneinheit sind diese gegeneinander austauschbar, wodurch der schiefwinkligen Packung von $[99]_3$ anstelle einer Einheitszelle eine Zelle für die Wiederholungseinheit (rot in Abbildung 7.17 a und b) mit den Parametern $a' = (2.9 \pm 0.1)$ nm, $b' = (2.3 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a', b') = (66 \pm 1)^\circ$ und ein zusätzlicher Parameter $\gamma(a', d_1') = (7 \pm 1)^\circ$ zugeordnet werden kann. Dies erfolgt auch bei der Beschreibung nachfolgender STM-Bilder, sofern diese ein regelmäßiges Muster, mit unregelmäßiger Verteilung der Carbonsäuredimere aufweisen. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor b' über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine reihenförmige Struktur aus. Die Abstände der einzelnen Reihen sind durch die Kettenlänge der Hexadecyloxyketten definiert. Der Ursprung der Alkoxyketten ist aus dem STM-Bild auslesbar, da die einzelnen aromatischen Einheiten der Dendronen als helles Kontrastmerkmal erscheinen und die einzelnen Ketten zählbar sind (vgl. Abbildung 7.17). Die Zelle für die Wiederholungseinheit beinhaltet dabei vier der möglichen sechs Alkoxyketten, von denen je zwei Ketten von einer Dendroneinheit ausgehen. Die übrigen zwei Alkoxyketten verbleiben in Lösung. Daraus ergibt sich ein Interdigitationsmuster von AABB, welches auch als Interdigitation von Alkoxykettendoublets (je zwei Ketten) beschrieben werden kann.

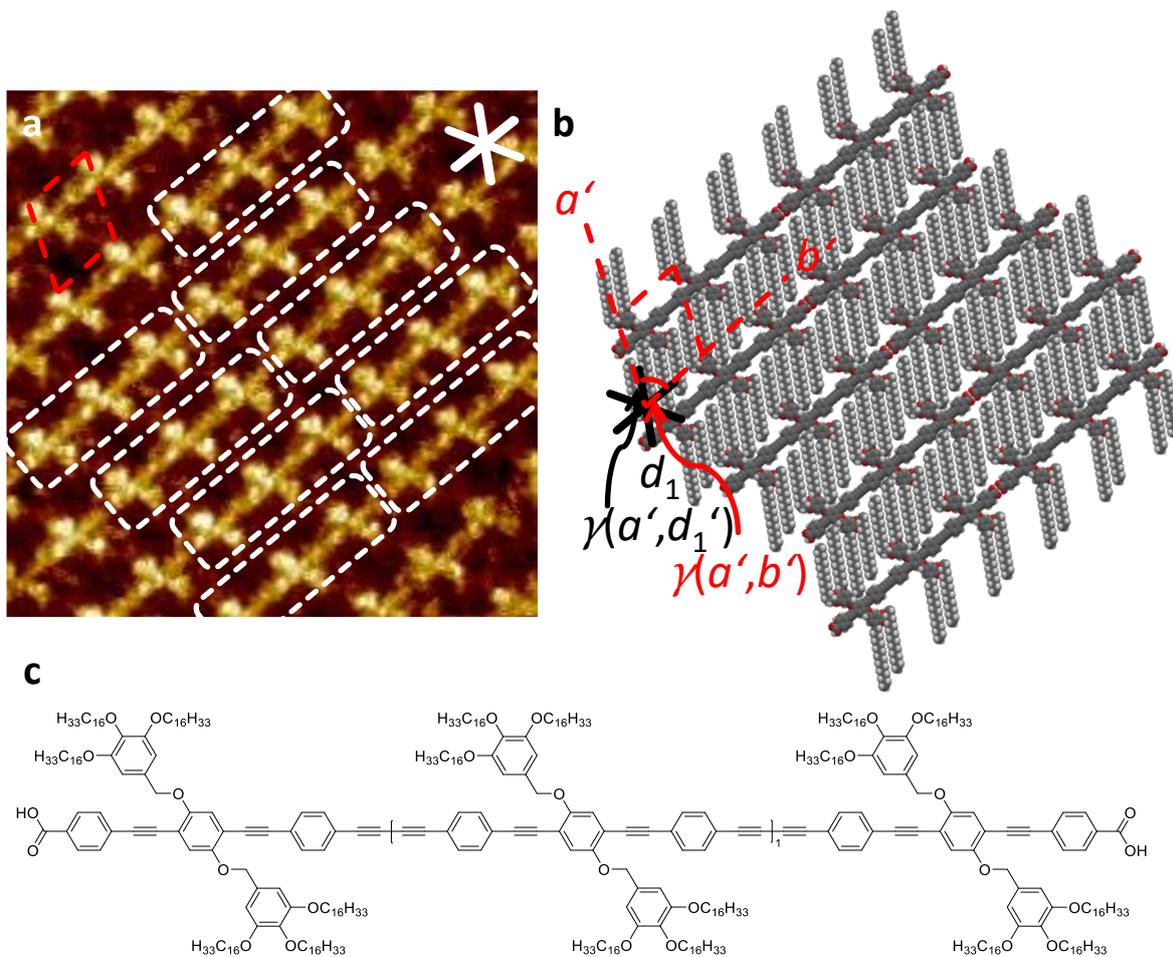


Abbildung 7.17: STM-Aufnahmen von $[99]_3$ an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von $[99]_3$ in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_s = -0.41 \text{ V}$, $I_t = 20 \text{ pA}$, Bildgröße $16 \times 16 \text{ nm}^2$, * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Zelle für die Wiederholungseinheit und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a' = (2.9 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b' = (2.3 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a', b') = (66 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a', d_1') = (7 \pm 1)^\circ$. c) Strukturformel von $[99]_3$.

Abbildung 7.18 zeigt selbstassemblierte Monolagen von $[99]_4$ an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Da im aufgenommenen Bild keine Periodizität der Verteilung der Carbonsäuregruppen vorliegt (vgl. weiße Kästen in Abbildung 7.18 a), kann keine Einheitszelle für das Packungsmuster angegeben werden. Durch den Isomorphismus zweier Carbonsäureendgruppen mit einer Butadiinyleneinheit sind diese gegeneinander austauschbar. Der schiefwinkligen Packung von $[99]_4$ wird eine Zelle für die Wiederholungseinheit (rot in Abbildung 7.18 a und b) mit den Parametern $a' = (3.3 \pm 0.1)$ nm, $b' = (2.3 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a', b') = (73 \pm 1)^\circ$ und ein zusätzlicher Parameter $\gamma(a', d_1') = (4 \pm 1)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor b' über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine reihenförmige Struktur aus. Die Abstände der einzelnen Reihen sind durch die Kettenlänge der Hexadecyloxyketten definiert. Der Ursprung der Alkoxyketten ist aus dem STM-Bild auslesbar, da die einzelnen aromatischen Einheiten der Dendronen als helles Kontrastmerkmal erscheinen und die einzelnen Ketten zählbar sind (vgl. Abbildung 7.18). Die Zelle für die Wiederholungseinheit beinhaltet dabei vier der möglichen sechs Alkoxyketten, von denen je zwei Ketten von einer Dendroneinheit ausgehen. Die übrigen zwei Alkoxyketten verbleiben in Lösung. Daraus ergibt sich ein Interdigitationsmuster von AABB, welches auch als Interdigitation von Alkoxykettendubletts (je zwei Ketten) beschrieben werden kann.

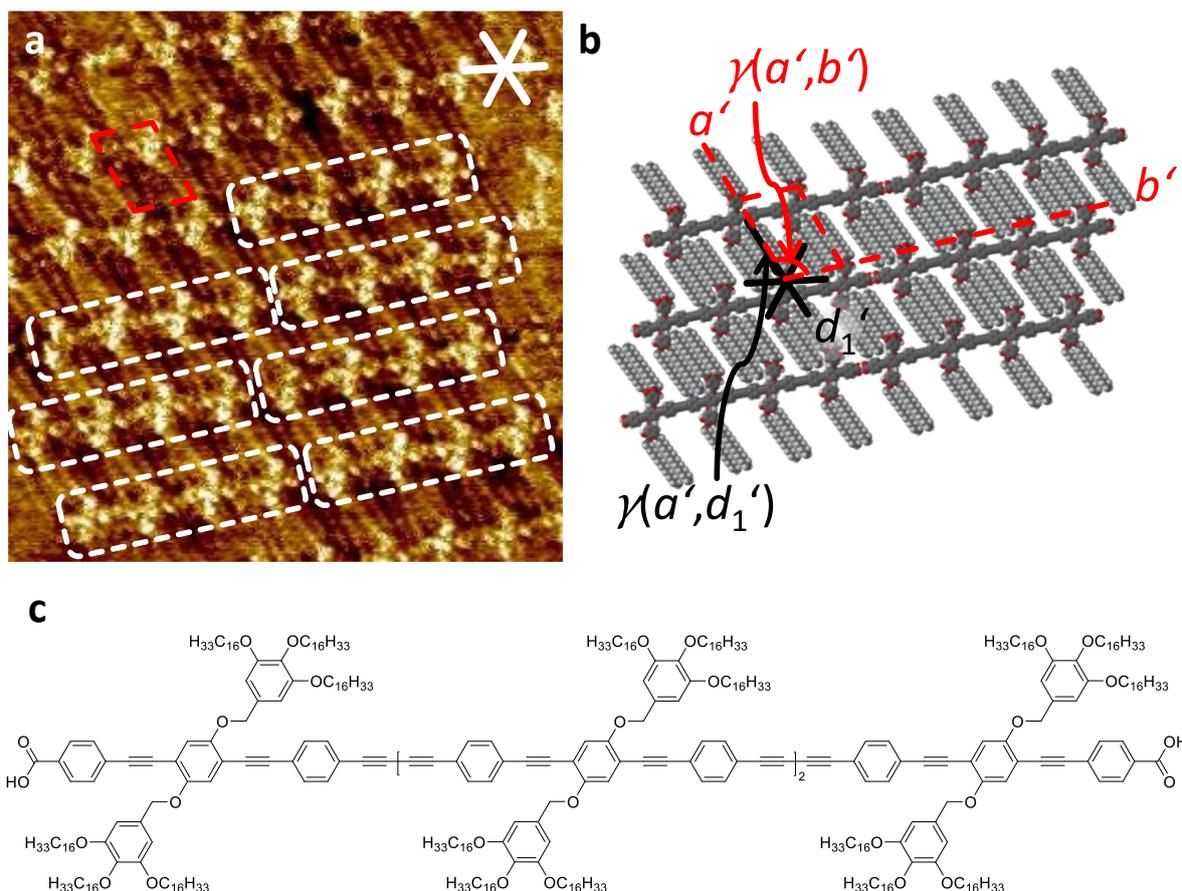


Abbildung 7.18: STM-Aufnahmen von $[99]_4$ an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von $[99]_4$ in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-6}$ M, $V_s = -0.7$ V, $I_t = 45$ pA, Bildgröße 20×20 nm², * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Zelle für die Wiederholungseinheit und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a' = (3.3 \pm 0.1)$ nm, $b' = (2.3 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a', b') = (72 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a', d_1') = (4 \pm 1)^\circ$. c) Strukturformel von $[99]_4$.

Um den beschriebenen Isomorphismus in großen Systemen zu untersuchen, wurden in den STM-Aufnahmen des Trimers $[99]_3$ und Tetramers $[99]_4$ Abstandsmessungen zwischen zwei Dendronen, die als helle Kontrastmerkmale erscheinen, durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in den nachfolgenden Histogrammen zusammengefasst (vgl. Abbildung 7.19). Die Histogramme zur Abstandsverteilung wurden wie folgt erstellt: 30 Abstände wurden aus einem kalibrierten STM-Detailbild ermittelt, die einzelnen Abstände dreimal gemessen und anschließend gemittelt, um den Messfehler zu minimieren. Die gemittelten Abstände wurden Werten in einem Intervall (in nm) von [2.2, 2.3, 2.4] zugeordnet. Das Intervall stellt einen angemessenen Messfehlerbereich von ± 0.1 nm für ermittelte Gittervektoren dar. Schließlich wurden die Abstandswerte des Intervalls gegen die Häufigkeit aufgetragen.

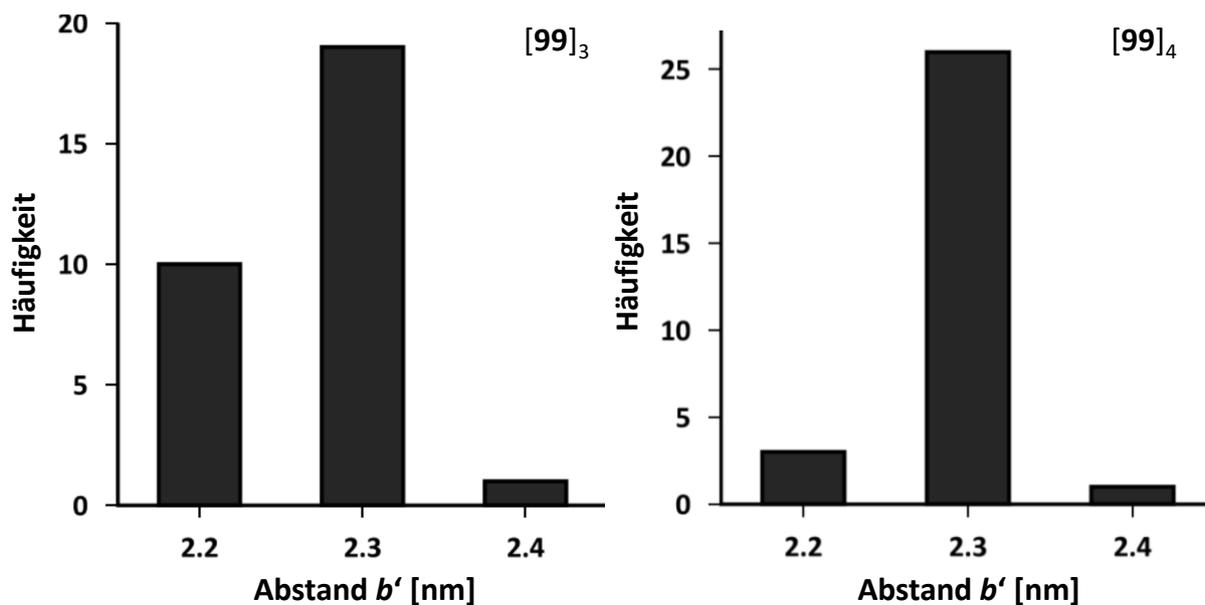


Abbildung 7.19: *Links:* Abstandsmessungen des Trimers $[99]_3$. *Rechts:* Abstandsmessungen des Tetramers $[99]_4$.

Die Abstands-Mittelwerte der in Abbildung 7.19 gezeigten Histogramme liegen bei 2.3 nm, was in guter Übereinstimmung mit den von *L. Rothe* und *D. A. Hofmeister* durchgeführten Abstandsuntersuchungen kleinerer Stäbchen ist.^[32,33] Somit bleibt festzuhalten, dass die Raumforderung der beiden Bindungsmotive entlang der Rückgratausrichtung isomorph zueinander und unabhängig von der Gesamtlänge des Stäbchens ist.

Abbildung 7.20 zeigt selbstassemblierte Monolagen von $[99]_6$ an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Im Bild sind verschiedene Domänen zu erkennen, die entsprechend der HOPG-Achsen ausgerichtet sind und gegeneinander verdreht vorliegen (vgl. Abbildung 7.20 a). In dem Bild ist auch zu erkennen, dass das Hexamer, entgegen der Messung *via* analytischer GPC, nicht ideal monodispers vorliegt. Die Carbonsäureendgruppen sind als dunkle Kontrastmerkmale zwischen den hellen Rückgraten abgebildet, wodurch die Länge der vorliegenden Spezies abgezählt werden kann. Neben Hexameren konnten im STM-Bild aus unerklärlichen Gründen trotz mehrfacher Reinigung *via* recGPC auch Tetramere, Trimere und Dimere identifiziert werden (vgl. weiße Kästen in Abbildung 7.20 b). Der Kontrast reicht nicht aus, um die Parkettierung eindeutig aufzuklären und somit Messungen zum Isomorphismus vorzunehmen. Das Vorliegen verschiedener Oligomerspezies in einer SAM zeigt aber, dass die einzelnen Molekülfragmente gegeneinander austauschbar sind und dennoch eine dichte Packung bilden, was den Isomorphismus in diesen Systemen untermauert. Weiterhin eröffnet das Vorliegen mehrerer Spezies in einer Monolage die Frage, wie sich definierte Mischungen

verschiedener Oligomere in der Monolage anordnen. Diese Fragestellung konnte im Rahmen der Arbeit noch nicht geklärt werden.

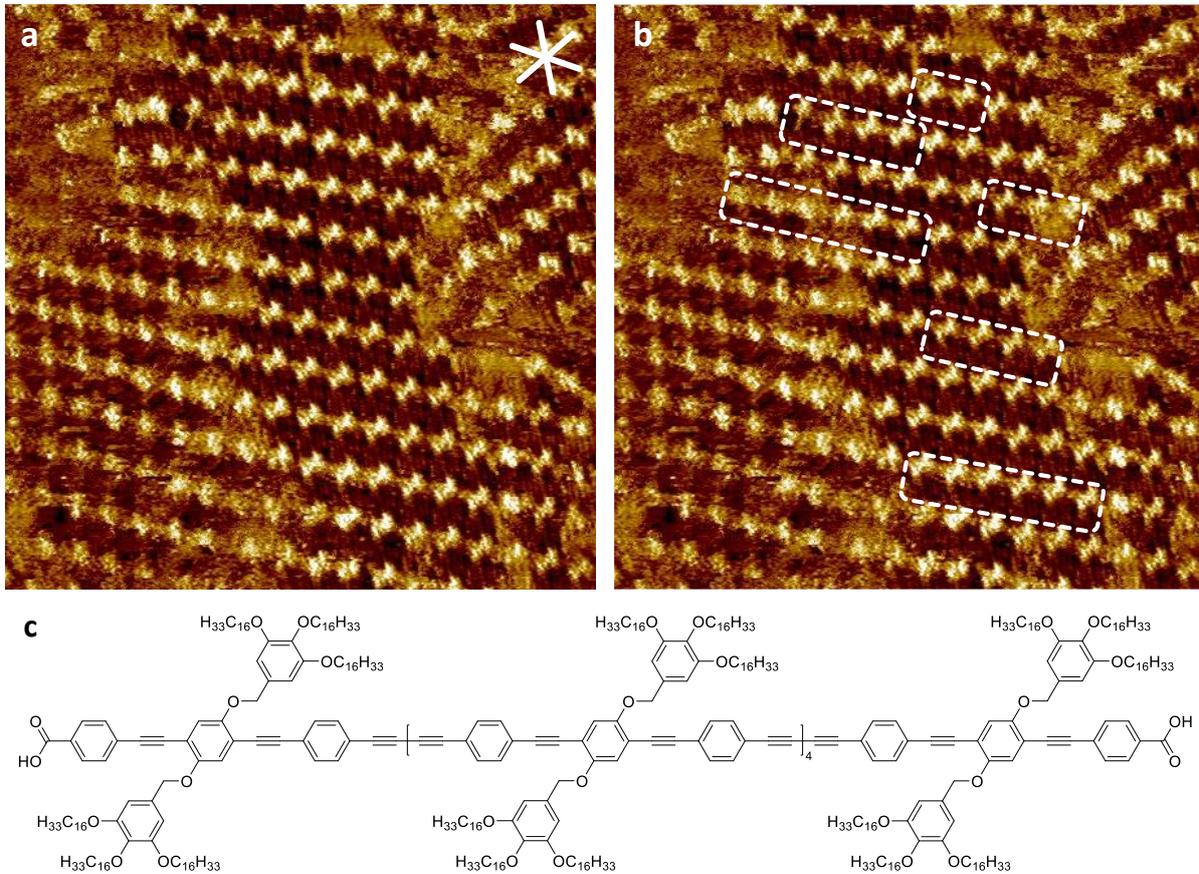


Abbildung 7.20: STM-Aufnahmen von $[99]_6$ an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von $[99]_6$ in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Übersichtsbild – Bildparameter: $c = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_s = -0.455 \text{ V}$, $I_t = 17 \text{ pA}$, Bildgröße $40 \times 40 \text{ nm}^2$, * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Übersichtsbild mit markierten Oligomeren (weiß). c) Strukturformel von $[99]_6$.

Nachfolgend sollte untersucht werden, wie sich die Änderung des Dendrons auf die assemblierten Monolagen auswirkt. Hierzu wurde Dendron **52** anstatt von **3** in der Synthese der Oligomere eingesetzt. Vorangegangene Messungen des Testsystems zeigten, dass damit eine Verkleinerung des Winkels $\gamma(a,b)$ um 8° herbeigeführt werden konnte (vgl. Tabelle 6.1). Die Messungen von $[\mathbf{110}]_{n+2}$ sollen nun zeigen, ob dieses Verhalten auch hier beobachtet werden kann.

Abbildung 7.21 zeigt selbstassemblierte Monolagen von $[\mathbf{110}]_2$ an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Der schiefwinkligen Packung von $[\mathbf{110}]_2$ wird eine Einheitszelle (rot in Abbildung 7.21 a und b) mit den Parametern $a = (4.7 \pm 0.1)$ nm, $b = (3.2 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (72 \pm 1)^\circ$ und ein zusätzlicher Parameter $\gamma(a,d_1) = (51 \pm 1)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor a über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine reihenförmige Struktur aus. Die Abstände der einzelnen Reihen sind durch die Kettenlänge der Hexadecyloxyketten definiert. Der Ursprung der Alkoxyketten ist aus dem STM-Bild auslesbar, da die einzelnen aromatischen Einheiten der Dendronen als helles Kontrastmerkmal erscheinen und die einzelnen Ketten zählbar sind (vgl. Abbildung 7.21). Die Einheitszelle beinhaltet dabei acht Hexadecyloxyketten, von denen je zwei Ketten von einer Dendroneinheit ausgehen. Daraus ergibt sich ein Interdigitationsmuster von AABB zwischen zwei Kettenblöcken, welches auch als Interdigitation von Alkoxykettendubletts (je zwei Ketten) beschrieben werden kann. Um die Lage der Hexyloxyketten eindeutig zu identifizieren, reicht der Kontrast nicht aus. Da der Platz zwischen den geformten Dubletts in dieser Packung nicht ausreicht, wird angenommen, dass die Ketten parallel zum Rückgrat adsorbieren (vgl. Abbildung 7.21 b).

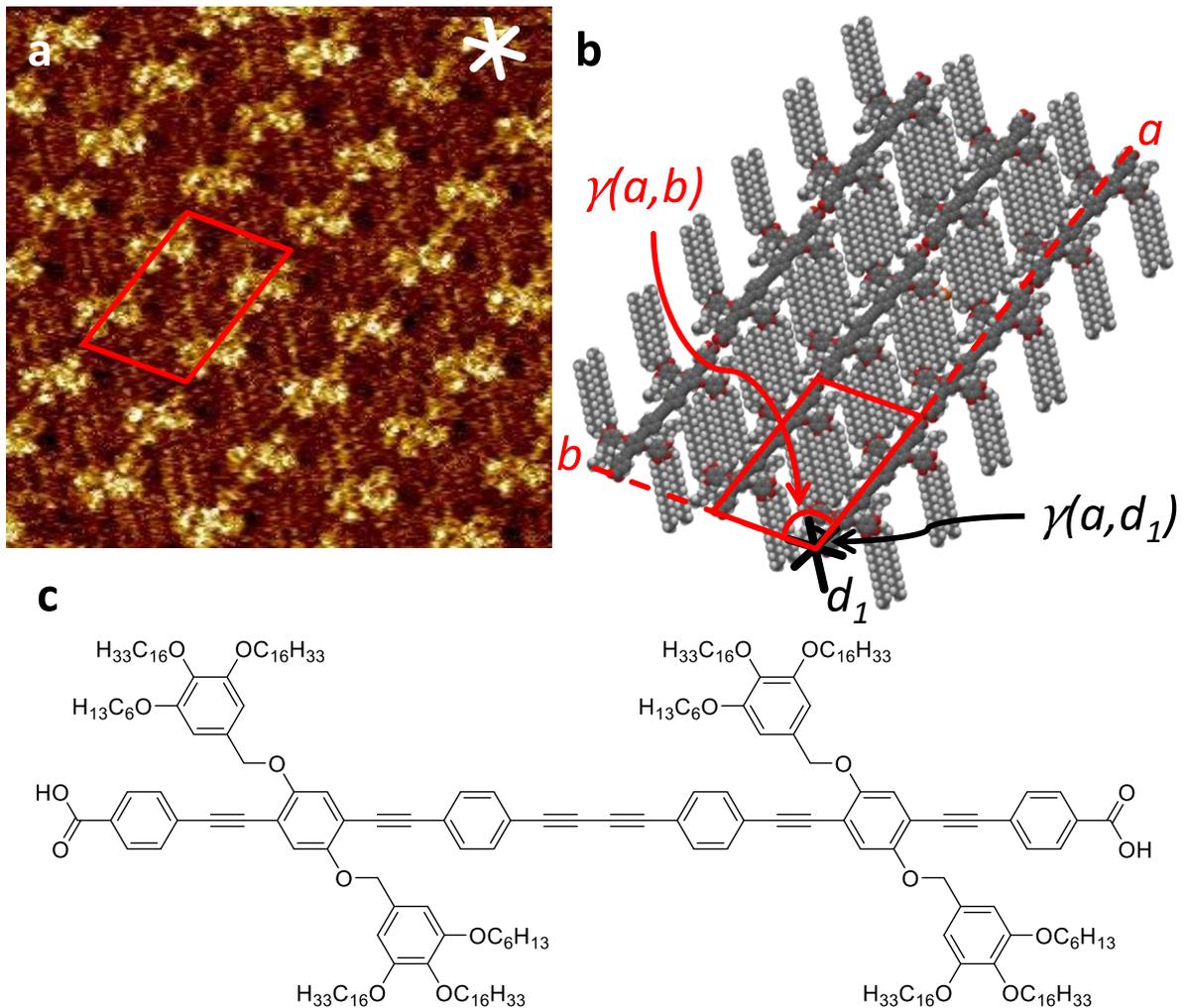


Abbildung 7.21: STM-Aufnahmen von $[110]_2$ an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von $[110]_2$ in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $V_s = -0.25 \text{ V}$, $I_t = 30 \text{ pA}$, Bildgröße $15 \times 15 \text{ nm}^2$, * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = (4.7 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b = (3.2 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a,b) = (72 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d_1) = (51 \pm 1)^\circ$. c) Strukturformel von $[110]_2$.

Abbildung 7.22 zeigt selbstassemblierte Monolagen von $[110]_3$ an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Da im aufgenommenen Bild keine Periodizität der Verteilung der Carbonsäuregruppen vorliegt, kann keine Einheitszelle für das Packungsmuster angegeben werden. Durch den Isomorphismus zweier Carbonsäureendgruppen mit einer Butadiinyleneinheit sind diese gegeneinander austauschbar. Der schiefwinkligen Packung von $[110]_3$ wird eine Zelle für die Wiederholungseinheit (rot in Abbildung 7.22 a und b) mit den Parametern $a' = (3.6 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b' = (2.3 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a',b') = (60 \pm 1)^\circ$ und ein zusätzlicher Parameter $\gamma(a',d_1') = (9 \pm 1)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor b' über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine reihenförmige Struktur aus. Die Abstände der einzelnen Reihen sind durch die Kettenlänge der Hexadecyloxyketten definiert. Der Ursprung der Alkoxyketten

ist aus dem STM-Bild auslesbar, da die einzelnen aromatischen Einheiten der Dendronen als helles Kontrastmerkmal erscheinen und die einzelnen Ketten zählbar sind (vgl. Abbildung 7.22). Die Zelle für die Wiederholungseinheit beinhaltet dabei vier Alkoxyketten, von denen je zwei Ketten von einer Dendroneinheit ausgehen. Daraus ergibt sich ein Interdigitationsmuster von AABB, welches auch als Interdigitation von Alkoxykettendoublets (je zwei Ketten) beschrieben werden kann. Um die Lage der Hexyloxyketten eindeutig zu identifizieren, reicht der Kontrast nicht aus. Da der Platz zwischen den geformten Doublets in dieser Packung nicht ausreicht, wird angenommen, dass die Ketten parallel zum Rückgrat adsorbieren (vgl. Abbildung 7.22 b).

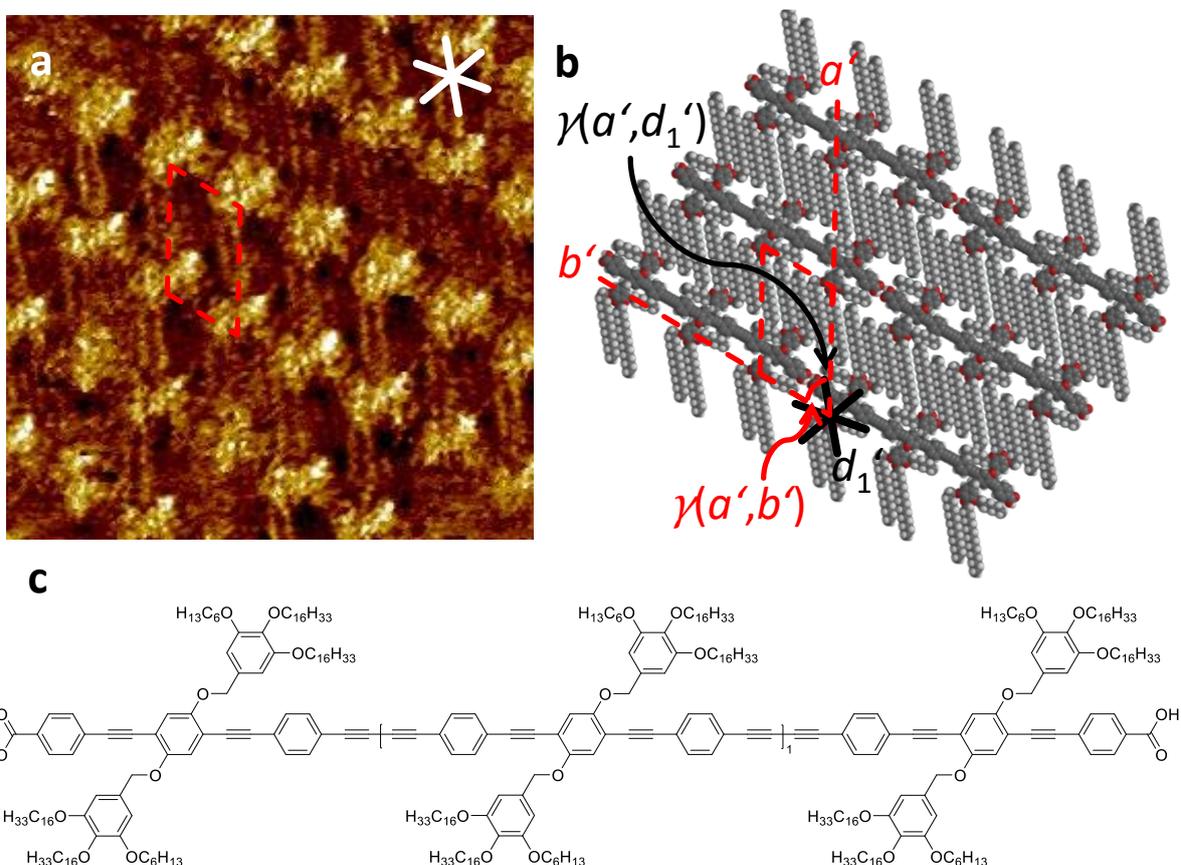


Abbildung 7.22: STM-Aufnahmen von $[110]_3$ an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von $[110]_3$ in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 2 \times 10^{-4} M$, $V_s = -0.212 V$, $I_t = 9 pA$, Bildgröße $15 \times 15 nm^2$, * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Zelle für die Wiederholungseinheit und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a' = (3.6 \pm 0.1) nm$, $b' = (2.3 \pm 0.1) nm$, $\gamma(a', b') = (60 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a', d_1') = (9 \pm 1)^\circ$. c) Strukturformel von $[110]_3$.

Abbildung 7.23 zeigt selbstassemblierte Monolagen von $[\mathbf{110}]_4$ an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Da im aufgenommenen Bild keine Periodizität der Verteilung der Carbonsäuregruppen vorliegt, kann keine Einheitszelle für das Packungsmuster angegeben werden. Durch den Isomorphismus zweier Carbonsäureendgruppen mit einer Butadiinyleneinheit sind diese gegeneinander austauschbar. Der schiefwinkligen Packung von $[\mathbf{110}]_4$ wird eine Zelle für die Wiederholungseinheit (rot in Abbildung 7.23 a und b), mit den Parametern $a' = (3.6 \pm 0.1) \text{ nm}$, $b' = (2.3 \pm 0.1) \text{ nm}$, $\gamma(a', b') = (64 \pm 1)^\circ$ und ein zusätzlicher Packungsparameter $\gamma(a', d_1') = (14 \pm 1)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor b' über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine reihenförmige Struktur aus. Die Abstände der einzelnen Reihen sind durch die Kettenlänge der Hexadecyloxyketten definiert. Der Ursprung der Alkoxyketten ist aus dem STM-Bild auslesbar, da die einzelnen aromatischen Einheiten der Dendronen als helles Kontrastmerkmal erscheinen und die einzelnen Ketten zählbar sind (vgl. Abbildung 7.23). Die Zelle für die Wiederholungseinheit beinhaltet dabei vier Alkoxyketten, von denen je zwei Ketten von einer Dendroneinheit ausgehen. Daraus ergibt sich ein Interdigitationsmuster von AABB, welches auch als Interdigitation von Alkoxykettendoublets (je zwei Ketten) beschrieben werden kann. Um die Lage der Hexyloxyketten eindeutig zu identifizieren, reicht der Kontrast nicht aus. Da der Platz zwischen den geformten Doublets in dieser Packung nicht ausreicht, wird angenommen, dass die Ketten parallel zum Rückgrat adsorbieren (vgl. Abbildung 7.23 b).

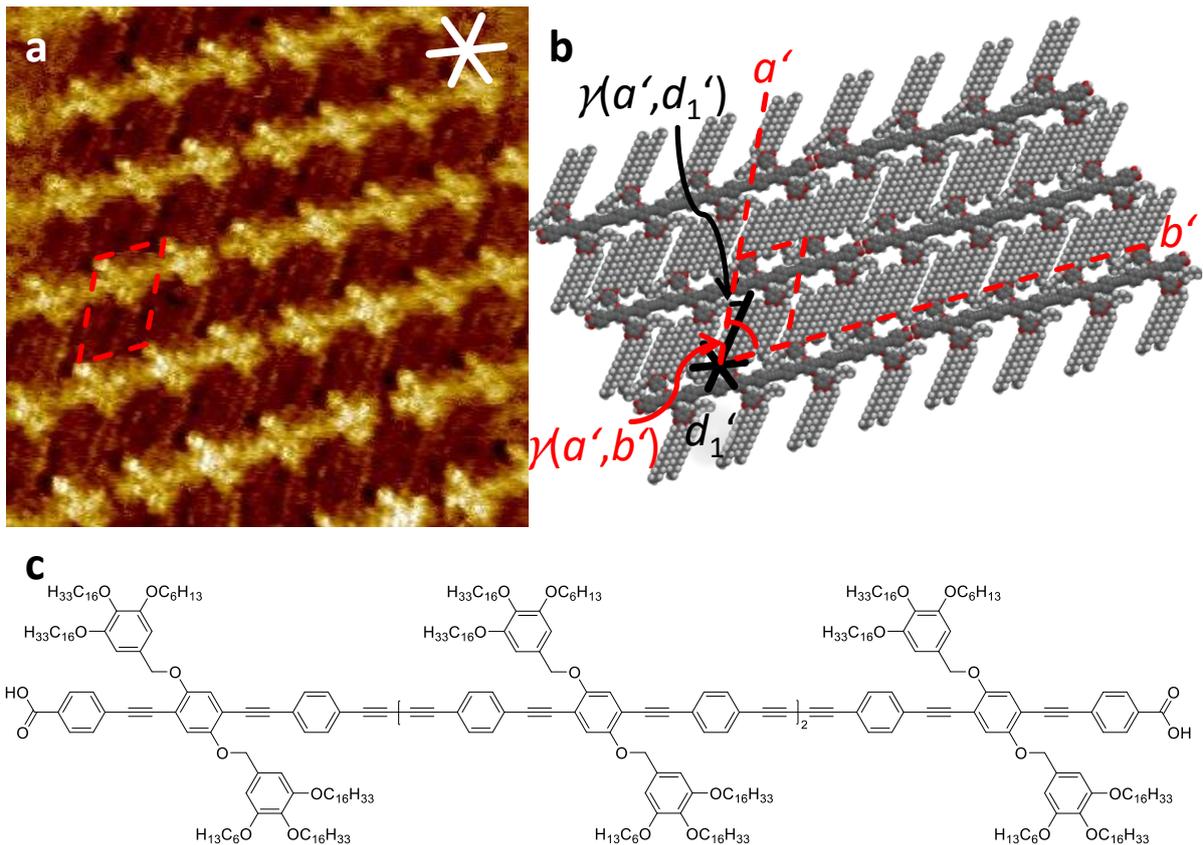
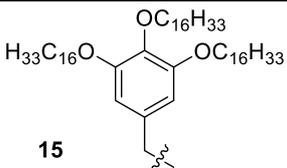
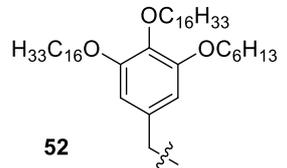


Abbildung 7.23: STM-Aufnahmen von $[110]_4$ an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von $[110]_4$ in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 2 \times 10^{-5}\text{ M}$, $V_s = -0.290\text{ V}$, $I_t = 9\text{ pA}$, Bildgröße $17 \times 17\text{ nm}^2$, * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Zelle für die Wiederholungseinheit und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a' = (3.6 \pm 0.1)\text{ nm}$, $b' = (2.3 \pm 0.1)\text{ nm}$, $\gamma(a', b') = (64 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a', d_1') = (14 \pm 1)^\circ$. c) Strukturformel von $[110]_4$.

Da die Oligomere von $[99]_{n+2}$ ab dem Hexamer auf der HOPG-Oberfläche bereits nicht mehr monodispers vorlagen, wurde von Vermessungen der größeren Oligomere von $[110]_{n+2}$ abgesehen.

Nachdem die ausgewählten Oligomere erfolgreich mittels STM untersucht werden konnten, sollen anschließend die Parameter der erhaltenen Zellen für die Wiederholungseinheiten miteinander verglichen werden (vgl. Tabelle 7.6).

Tabelle 7.6: Vergleich der Wiederholungseinheiten ausgewählter Oligomere von $[99]_{n+2}$ und $[110]_{n+2}$.

Verwendetes Dendron	Oligomer	a' [nm]	b' [nm]	Winkel $\gamma(a',b')$
 15	$[99]_3$	2.9 ± 1	2.3 ± 1	$(66 \pm 1)^\circ$
	$[99]_4$	3.3 ± 1	2.3 ± 1	$(72 \pm 1)^\circ$
 52	$[110]_3$	3.6 ± 1	2.3 ± 1	$(60 \pm 1)^\circ$
	$[110]_4$	3.6 ± 1	2.3 ± 1	$(64 \pm 1)^\circ$

Der Vergleich der Parameter der Wiederholungseinheiten zeigt, dass die Größe der Einheitszellen über die verschiedenen Oligomere in Richtung der Rückgrate (vgl. Parameter b' in Tabelle 7.6) unverändert bleibt, wodurch der Isomorphismus der intermolekularen Verbrückungsabstände über alle Messungen bestätigt wurde. Dies ist auch in Übereinstimmung mit den in Abbildung 2.2 erhaltenen Parametern des Carbonsäure-terminierten Monomers I, an welches Dendron **15** angebracht war ($a=3.2$ nm, $b=2.3$ nm, $\gamma(a,b)=64^\circ$). Weiterhin untermauert der Vergleich der erhaltenen Winkel $\gamma(a',b')$ auch den im Testsystem beobachteten Trend der kleineren Winkel bei kürzerer Kettenlänge. So ist $\gamma(a',b')$ bei $[110]_3$ um 6° kleiner, als bei $[99]_3$ und bei $[110]_4$ um 8° kleiner, als bei $[99]_4$. Somit bleibt festzuhalten, dass die Kettenlängenvariation der dritten Kette im Dendron keine Änderung in der Parkettierung entlang der Rückgratrichtung b' herbeiführt. Während bei dem symmetrischen Dendron nicht vorgegeben war, welche der äußeren Hexadecyloxyketten in Lösung verbleibt, liefert die kürzere Hexyloxykette geplante, vorhersagbare Strukturen, da hier festgelegt ist, dass mit ihr die kürzeste Kette in Lösung verbleibt, während die beiden Hexadecyloxyketten zur Parkettierung beitragen. Ist die Lage der einzelnen assemblierten Reihen zueinander wichtig, ist über die Variation des Dendrons weiterhin eine Feinjustierung des Winkels $\gamma(a',b')$ möglich.

Isomorphe Strukturen kleiner Disäuren

Abbildung 7.24 zeigt selbstassemblierte Monolagen von **111** an der PHO-HOPG-Grenzfläche. Der schiefwinkligen Packung von **111** wird eine Einheitszelle (rot in Abbildung 7.24 a und b), ein Molekül enthaltend, mit den Parametern $a = (1.8 \pm 0.1)$ nm, $b = (1.6 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 1)^\circ$ und ein zusätzlicher Packungsparameter $\gamma(a,d_1) = (20 \pm 1)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor b über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine lamellenartige Struktur aus. Die Abstände der einzelnen Lamellen sind vermutlich durch die Kettenlänge adsorbierter Butyloxyketten definiert. Um den Ursprung der Alkoxyketten eindeutig zu identifizieren, reicht der Kontrast nicht aus. Die Einheitszelle beinhaltet – falls alle Ketten adsorbieren – sechs Alkoxyketten von zwei Dendronen gegenüberliegender Lamellen.

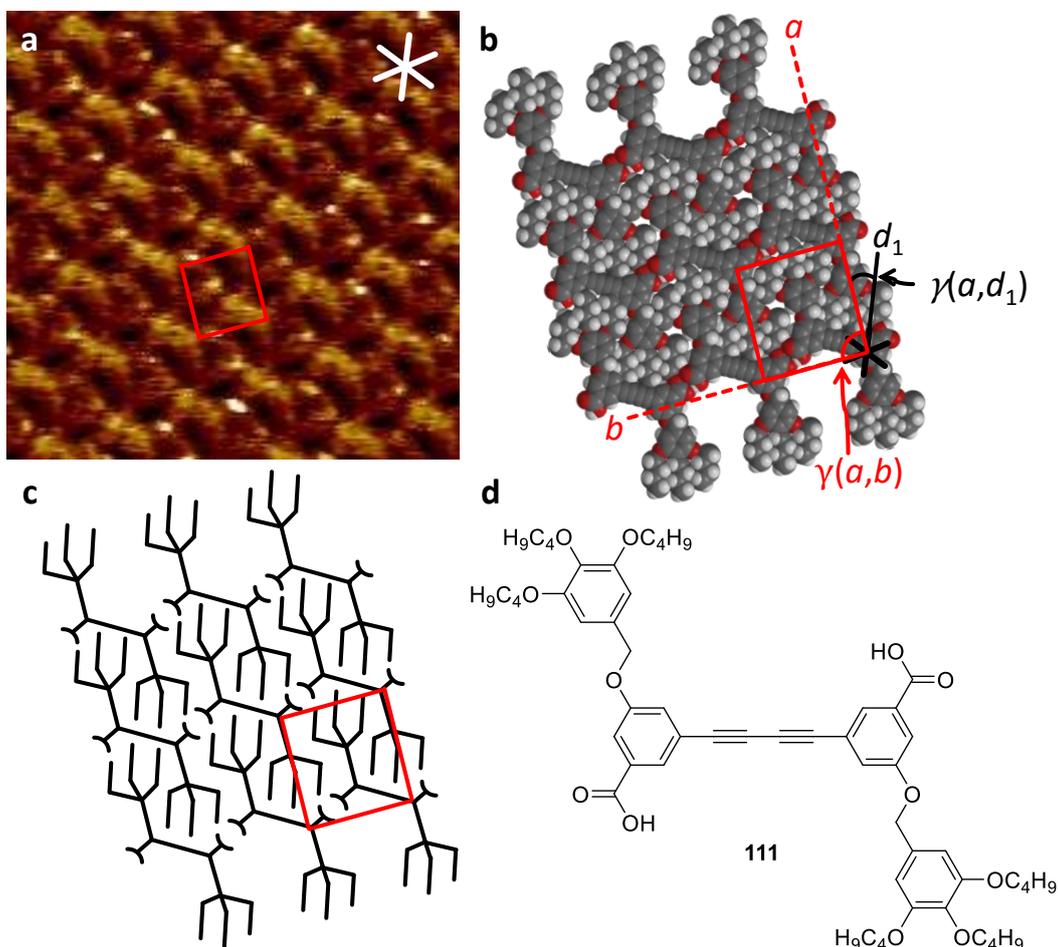


Abbildung 7.24: STM-Aufnahmen von **111** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **111** in PHO. Alle Proben wurden für 30 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 2 \times 10^{-3}$ M, $V_s = -0.92$ V, $I_t = 6$ pA, Bildgröße 10×10 nm², * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = (1.8 \pm 0.1)$ nm, $b = (1.6 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d_1) = (20 \pm 1)^\circ$. c) Schematisches Modell von **111**. d) Strukturformel von **111**.

Abbildung 7.25 zeigt selbstassemblierte Monolagen von **112** an der TCB-HOPG-Grenzfläche. Der schiefwinkligen Packung von **112** wird eine Einheitszelle (rot in Abbildung 7.25 a und b), ein Molekül enthaltend, mit den Parametern $a = (2.7 \pm 0.1)$ nm, $b = (1.6 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 1)^\circ$ und ein zusätzlicher Packungsparameter $\gamma(a,d_1) = (22 \pm 1)^\circ$ zugeordnet. Die Moleküle interagieren entlang Gittervektor b über ihre Carbonsäureendgruppen und bilden dabei eine lamellenartige Struktur aus. Die Abstände der einzelnen Lamellen sind durch die Kettenlänge der Butyloxyketten definiert. Um den Ursprung der Alkoxyketten eindeutig zu identifizieren, reicht der Kontrast nicht aus. Die Einheitszelle beinhaltet womöglich sechs Alkoxyketten von zwei Dendronen gegenüberliegender Lamellen. Diese Kettenadsorption wird durch den großen intermolekularen Abstand entlang Vektor a impliziert.

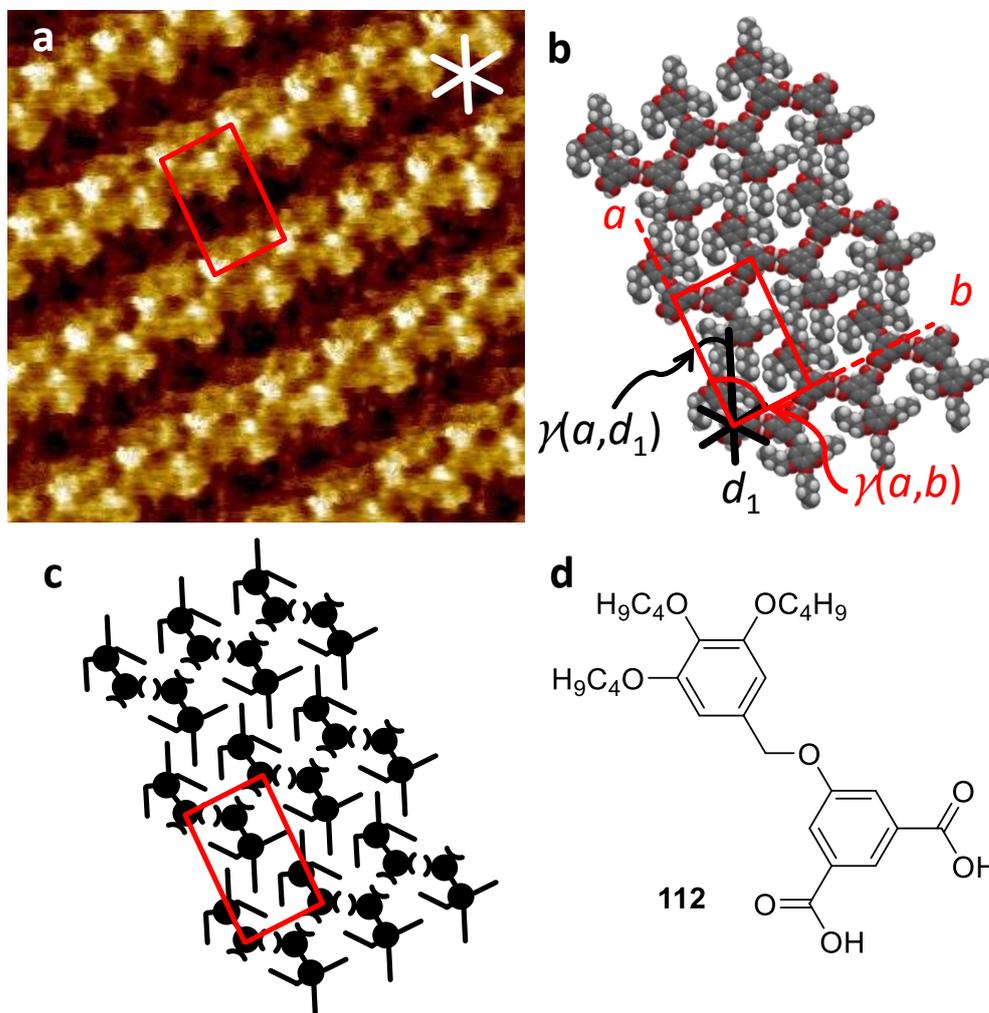


Abbildung 7.25: STM-Aufnahmen von **112** an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung von **112** in TCB. Alle Proben wurden für 20 s bei 80 °C getempert. a) Detailbild – Bildparameter: $c = 5 \times 10^{-4}$ M, $V_s = -0.8$ V, $I_t = 35$ pA, Bildgröße 11×11 nm², * markiert die HOPG-Hauptachsen. b) Supramolekulares Modell – Einheitszelle und zusätzliche Parameter zur Beschreibung der Monolage: $a = (2.7 \pm 0.1)$ nm, $b = (1.6 \pm 0.1)$ nm, $\gamma(a,b) = (88 \pm 1)^\circ$, $\gamma(a,d_1) = (22 \pm 1)^\circ$. c) Schematisches Modell von **112**. d) Strukturformel von **112**.

Der Vergleich der STM-Aufnahmen von **111** und **112** zeigt, dass die Einheitszellen mit der Abweichung in allen Parametern, außer in Parameter a übereinstimmen (vgl. Abbildung 7.24 und Abbildung 7.25). Während für **111** ein Parameter von $a = (1.8 \pm 0.1)$ nm erhalten wurde, lieferte **112** eine aufgeweitete Packung mit $a = (2.7 \pm 0.1)$ nm. Dieses Verhalten ist darauf zurückzuführen, dass das Adsorptionsverhalten der kurzen Butyloxyketten nicht planbar ist und sie oftmals willkürliche Adsorptionsrichtungen annehmen (im Rahmen der HOPG-Hauptachsen). Zudem ist die Auflösung der Aufnahme in Abbildung 7.24 etwas schlechter, sodass die Packungsparameter stärker fehlerbehaftet sein können. Dennoch bleibt festzuhalten, dass der b -Parameter entlang der Lamellen übereinstimmt, was das isomorphe Verhalten der zwei über Carbonsäureendgruppen verbrückten Molekülen mit den Butadiinyleneinheiten bestätigt.

8. Zusammenfassung und Ausblick

Alkoxykettenmultipllett-Systeme

Ziel des ersten Teils der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung verschiedener, säurefunktionalisierter Phenylen-Ethynylen-Stäbchen mit unterschiedlichen dendritischen Seitenbausteinen. Diese sollten auf einem HOPG-Substrat selbstassemblierte Monolagen ausbilden und dabei Zugang zu interdigitieren Blöcken von vier bzw. sechs Alkoxyketten, sog. Quadrupletts und Sextupletts ermöglichen. Anhand derer sollte der Einfluss der dendritischen Bausteine auf die Packungsgebung und damit Organisation, sowie Vorhersagbarkeit der Monolagen untersucht werden.

Über den etablierten modularen Aufbau durch Unterteilung der Moleküle in einen Mittelbaustein, dendritischen Baustein und einen funktionalisierten Seitenbaustein konnte ein schneller Zugang zu den komplexen Zielstrukturen erhalten werden. Hierüber wurden die beiden Verbindungen **43** und **44** für die Erzeugung von Quadrupletts, sowie Verbindung **45** für die Sextuplett-Struktur zugänglich (vgl. Abbildung 8.1).

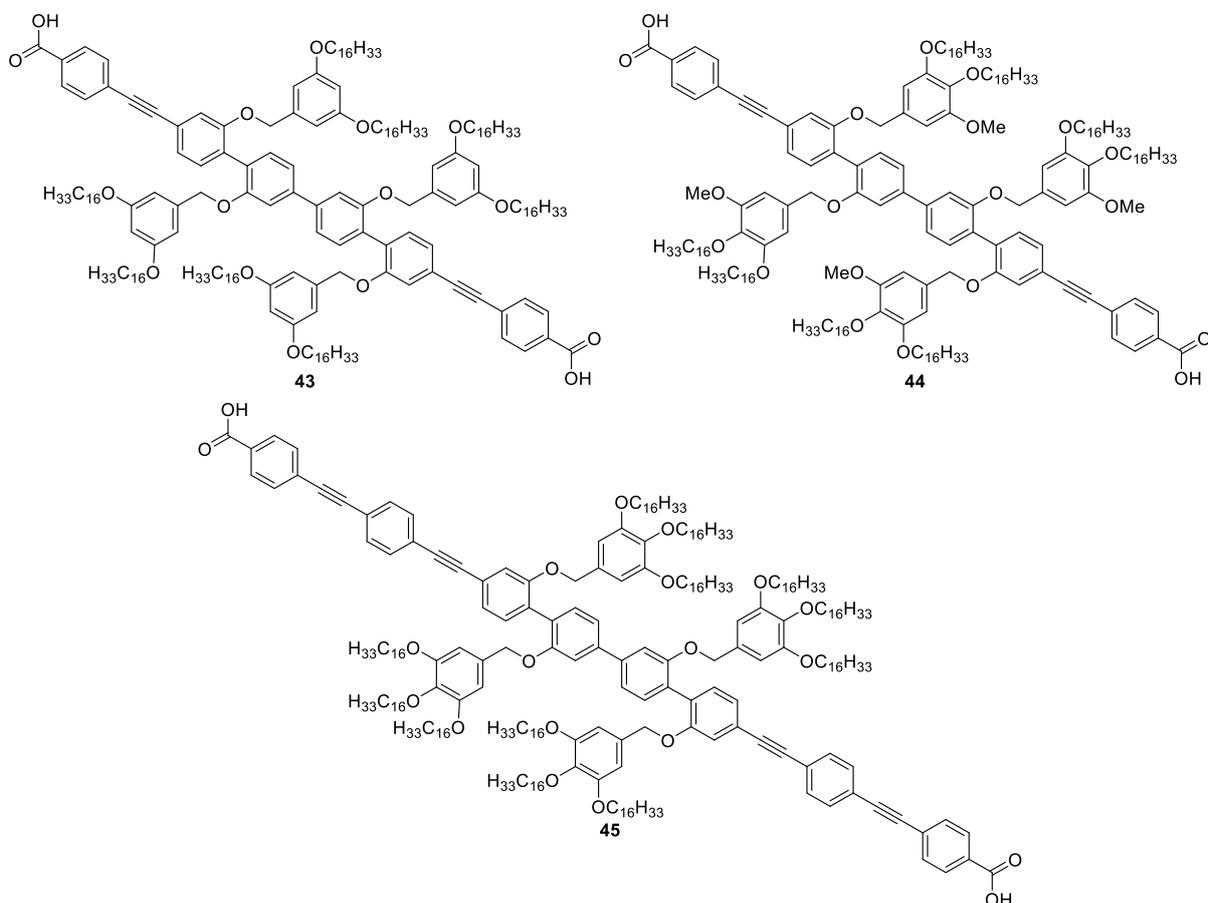


Abbildung 8.1: Strukturformeln der erfolgreich synthetisierten Zielstrukturen **43-45**.

Die STM-Untersuchungen der erhaltenen Moleküle zeigten, dass alle drei Disäuren selbstassemblierte Monolagen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche von HOPG und einer Lösung der jeweiligen Verbindung in TCB ausbildeten. Dabei kam es bei Verbindung **43** durch Rotation des Rückgrates in Lösung zu einer π - π -Stapelung der dendritischen Einheiten, wodurch auf der HOPG-Oberfläche nicht die gewünschten Quadrupletts erzeugt wurden und sich eine ABAB-Struktur bildete.

Verbindung **44** erzeugte 2D-kristalline Monolagen, welche interdigitierende Blöcke von je vier Alkoxyketten, sog. Quadrupletts mit dem Interdigitationsmuster AAAABBBB aufwies. Hierbei erzielte die Änderung des Substitutionsmusters im Dendron im Vergleich zu **43** eine Assemblierung in den eingangs modellierten Interdigitationsmotiven. Weiterhin stellte die Einführung der Methoxy-Gruppe eine hinreichende Stabilisierung des Dendrons im Vergleich zum literaturbekannten asymmetrischen Analogon **1** sicher.^[64] Zudem verhinderte die Methoxy-Gruppe auch die Möglichkeit der π - π -Stapelung, die zuvor bei **43** zu ungewünschten Strukturen führte.

Verbindung **45** war für die Ausbildung von Sextupletts vorgesehen. Hierbei konnten zwei parallel zueinander ausgerichtete kristalline Reihen erhalten werden, die jedoch nicht die gewünschten Sextuplett-Strukturen ausbildeten. Aufgrund einer geringen Ordnung auf der Oberfläche konnte die Lage der Hexadecyloxyketten nicht final bestimmt werden. Es wurde vermutet, dass vier der sechs Ketten orthogonal zum Rückgrat ausgerichtet sind, während sich die anderen beiden Ketten parallel zum Rückgrat ausrichteten. Zudem konnten weitere Konformationen des Moleküls auf der HOPG beobachtet werden, die nicht näher aufgeklärt werden konnten. Auch hier wird eine π - π -Stapelung der dendritischen Einheiten vermutet. Dies zeigte, dass die Grenze der erzeugbaren Alkoxykettenmultipletts mit Quaterphenyl-mittelbaustein überschritten wurde.

Festzuhalten bleibt, dass das asymmetrische Dendron **3** in Verbindung **44** als einziges eine vorhersagbare Struktur in der Monolage lieferte. Um die Eigenschaften der asymmetrischen Dendronen weiter zu untersuchen, wurden zwei Testsysteme entworfen. Hierbei wurde als Mittelbaustein ein Biphenyl-Derivat eingesetzt. Das erste Testsystem sah die Verwendung von Dendron **3** vor, während im zweiten Testsystem die Methoxykette durch eine Hexyloxykette ersetzt wurde. Hierdurch sollte untersucht werden, ob die Eigenschaften auch in weiteren asymmetrischen Vertretern beobachtet werden. Die Synthese der beiden Testsysteme

erfolgte analog zueinander. Über den modularen Aufbau konnten so Verbindung **57** und **64** erhalten werden (vgl. Abbildung 8.2).

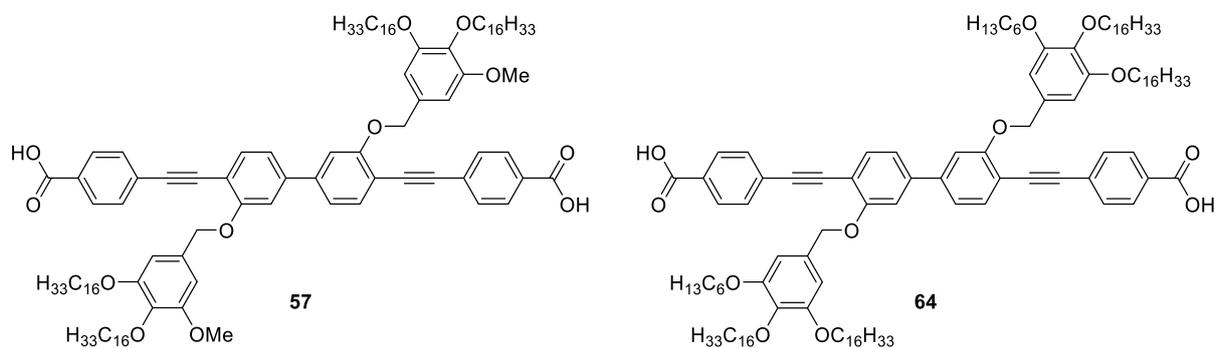


Abbildung 8.2: Strukturformeln der erfolgreich synthetisierten Testsysteme **57** und **64**.

STM-Messungen der Testsysteme zeigten, dass beide Verbindungen SAMs mit einer dichten Packung und ähnlichen Parametern der Einheitszelle bildeten. Entgegen den Erwartungen kam es nicht zur Interdigitation der Ketten. Diese bildeten ähnlich wie schon Verbindung **II** im Rahmen der Masterarbeit von *L. Rothe* parallel zum Rückgrat ausgerichtete Dubletts aus. Hierbei konnte im Vergleich mit Verbindung **II** eine Abhängigkeit des Winkels $\gamma(a,b)$ zur Kettenlänge der dritten angebrachten Kette beobachtet werden (vgl. Tabelle 6.1).^[33] Die Ähnlichkeit der Packung ist dennoch ein vielversprechendes Ergebnis, welches ähnliche Eigenschaften in weiteren asymmetrischen Dendronen verspricht. Die Abhängigkeit des Winkels von der Kettenlänge der dritten Kette ermöglicht dabei die Feinabstimmung der Reihen zueinander.

Nachdem die Eigenschaften der Dendronen im Testsystem untersucht wurden, sollten sie Anwendung in einem Sesquiphenylen basierten System finden (vgl. Abbildung 8.3).

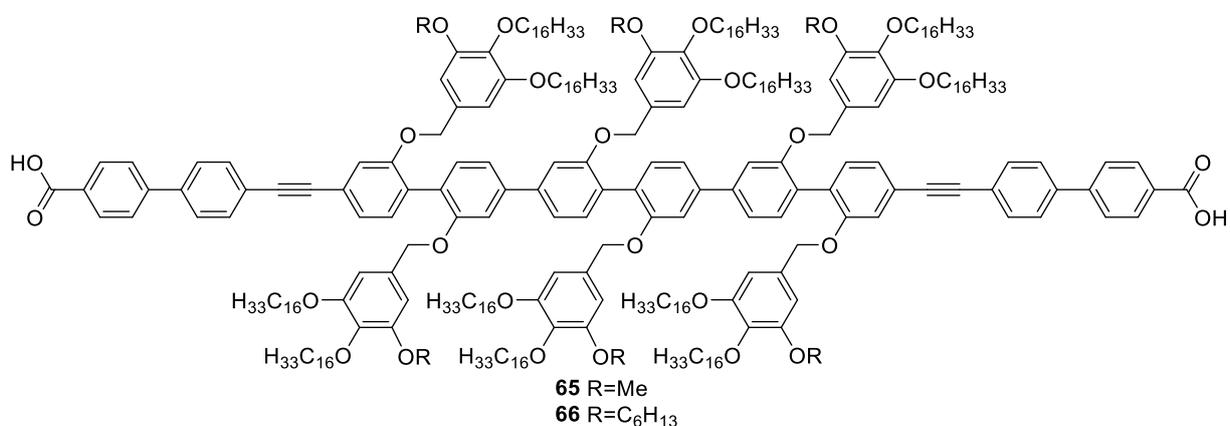


Abbildung 8.3: Strukturformeln der Sesquiphenylen basierten Systeme **65** und **66**.

Für die Synthese der in Abbildung 8.3 gezeigten Strukturen **65** und **66** konnten drei der vier nötigen Bausteine (Acetylen **67**, sowie Dendron **3** und **52**) erfolgreich synthetisiert werden. Jedoch konnte die Synthese, der für das Sesquiphenylen benötigten Boronsäure **31** aus unerklärlichen Gründen nicht reproduziert werden. Dennoch stellt die beschriebene Syntheseroute einen vielversprechenden Weg dar, um das Sesquiphenylen-System zugänglich zu machen. Sobald die Darstellung von Baustein **31** reproduziert wurde, kann dieser über die etablierten Bedingungen mit **72** selektiv zu **76** umgesetzt werden (vgl. Schema 5.7) und mit den vorhandenen Dendronen **3** und **52**, sowie Acetylen **67** weiter zu **65** bzw. **66** verknüpft werden.

Isomorphe Strukturen

Ziel des zweiten Teils der vorliegenden Arbeit war die Synthese zweier butadiinylenverbrückter Carbonsäure-terminierter Oligomere zur weitergehenden Untersuchung des Isomorphismus von Butadiinylenen und Carbonsäuredimeren. In diesem Zusammenhang gelten die Bindungsmotive kovalent gebundener Butadiinylene und über Wasserstoffbrückenbindungen verbrückte Carbonsäuredimere als isomorph, wenn diese in 2D kristallinen Strukturen austauschbar sind, ohne eine Veränderung der Einheitszelle hervorzurufen.

Zunächst erfolgte die Synthese von Oligomer $[99]_{n+2}$, welches bis zum Octamer ($n+2=8$) monodispers isoliert werden konnte. Über die Bestimmung des Überschätzungsfaktors f_∞ sowie der *Mark-Houwink*-Parameter wurde $[99]_{n+2}$ den semiflexiblen Polymeren zugeordnet. Dies ist ungewöhnlich und zeigt die Grenzen des berechneten α -Wertes, die im Zusammenhang mit der Rigidität von Polymeren steht, da die Phenylen-Ethinylen-Rückgrate als rigide gelten.

Anschließend wurde das Oligomersystem mit asymmetrischen Dendronen synthetisiert. Hierzu war zuerst das Methoxy-Dendron **3** vorgesehen, welches in der Veretherung mit **93** jedoch nicht das gewünschte Produkt erzielte. Durch Anpassung des Dendrons auf **52** konnten die Vorzüge der beiden Dendronen **3** und **15** kombiniert, und $[110]_{n+2}$ erfolgreich synthetisiert werden. So ähnelt **52** in der Löslichkeit eher **15**, während es ebenso wie **3** eine asymmetrische Kettensubstitution aufweist, die für die STM-Untersuchung von Vorteil sind. Ebenso wie sein symmetrisches Analogon, konnte $[110]_{n+2}$ bis zum Octamer ($n+2=8$) monodispers isoliert und anschließend der Klasse der semiflexiblen Polymere zugeordnet werden. Abbildung 8.4 zeigt die Strukturformeln der beiden erhaltenen Oligomersysteme.

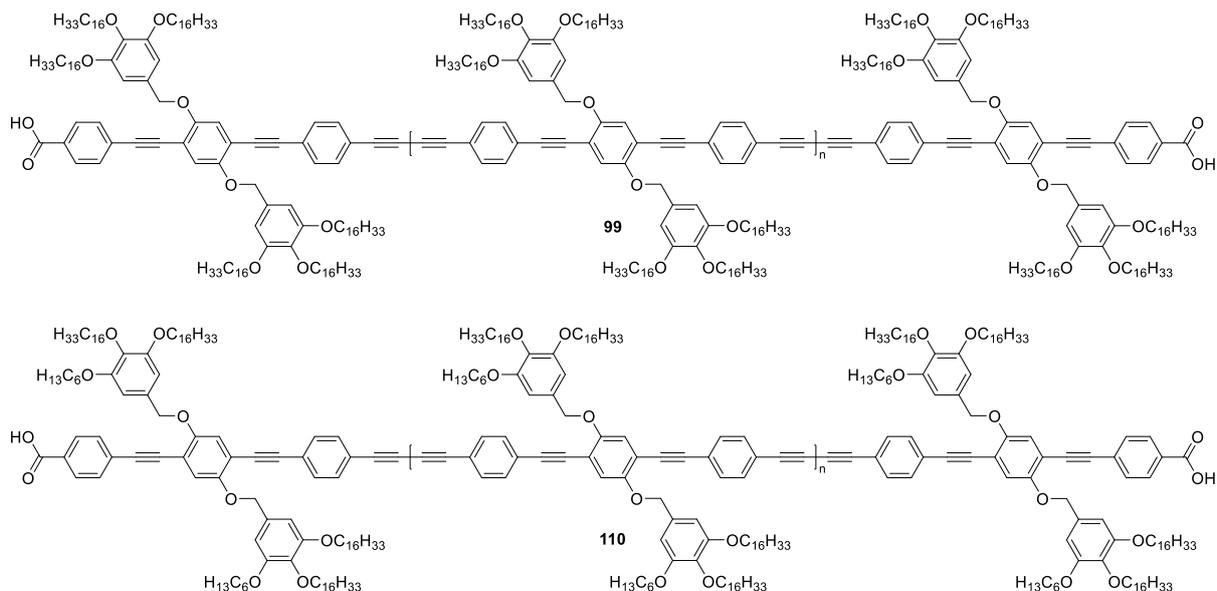


Abbildung 8.4: Strukturformeln der erfolgreich synthetisierten Oligomersysteme **[99]_{n+2}** und **[110]_{n+2}**.

STM-Untersuchungen ausgewählter Oligomere konnten den Isomorphismus von Butadiinylene und Carbonsäuredimeren erfolgreich verifizieren. Weiterhin konnte eine Kettenlängenabhängigkeit des Winkels $\gamma(a', b')$, den die Zelle der Wiederholungseinheit mit den Parametern a' und b' aufspannt von der kürzesten Kette des Dendrons festgestellt werden. Je näher der Winkel $\gamma(a', b')$ an 90° liegt, desto rechtwinkliger ist die Zelle. Der Winkel $\gamma(a', b')$ stieg mit zunehmender Kettenlänge an, wodurch die Variation der Länge der kürzesten Kette eine einfache Feinjustierung ebendieses Winkels $\gamma(a', b')$ ermöglicht. Weiterhin konnten in den durchgeführten STM-Untersuchungen ausschließlich Alkoxyketten-Dubletts erhalten werden, wodurch je eine Kette pro Dendron nicht an der Interdigitation teilnimmt. Während bei dem symmetrischen Dendron nicht vorgegeben war, welche der äußeren Hexadecyloxyketten in Lösung verblieb, lieferte der Wechsel zu asymmetrischen Dendronen eine geplante Assemblierung. So nimmt die kürzeste Kette nicht an der Ketteninterdigitation teil, sondern optimiert die Dichte der selbstassemblierten Struktur, da sie womöglich nicht bei der Ausbildung der Kettenpackung interveniert.

Die Untersuchung des Hexamers **[99]₆** lieferte erste Einblicke in Mischungsexperimente, da neben dem Hexamer auf dem HOPG auch weitere kleinere Oligomere detektiert werden konnten. Weitergehende Untersuchungen könnten sich mit Mischungsexperimenten definierter Oligomermischungen auseinandersetzen. Hier könnte Gegenstand der Untersuchungen sein, ob sich die Bindungsmotive im 2D-Kristallgitter statistisch mischen und eine vollständige Parkettierung der Domänen erfolgt, oder ob hierbei Defekte erzeugt

werden. Weiterhin wäre interessant zu erfahren, ob sich durch die Vermischung größerer Oligomere mit kleinen die Flexibilität der Packung steuern lässt. Da bisher ausschließlich Dubletts erhalten wurden, bei denen eine Kette in Lösung verblieb, könnten sich weitergehende Untersuchungen den Bedingungen zur vollständigen Adsorption aller Ketten der asymmetrischen Dendronen widmen. Messungen der Vorarbeiten zeigten bereits, dass eine Adsorption von fünf der sechs Alkoxyketten in einzelnen Domänen möglich war. Durch Verkürzung einer der Hexadecyloxykette, auf die Hexyloxykette, wäre ausreichend Platz für die vollständige Adsorption.

Abschließend wurde das isomorphe Verhalten in kleinen Systemen weiter verifiziert. Hierzu konnten das Isophthalsäure-Derivat **112** und das zugehörige butadiinylverbrückte Dimer **111** erfolgreich synthetisiert werden (vgl. Abbildung 8.5).

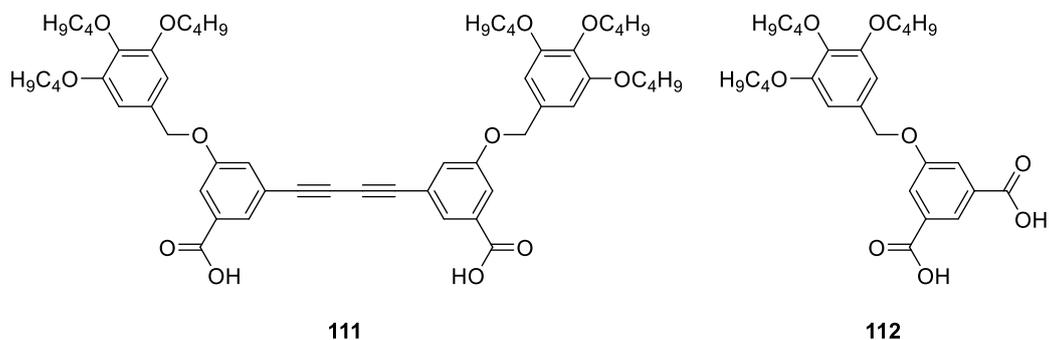


Abbildung 8.5: Strukturformeln der erfolgreich synthetisierten Dicarbonsäuren **111** und **112**.

Beide Moleküle erzeugten SAMs mit lamellenartiger Struktur. Hierbei konnte der Isomorphismus entlang der Lamellen verifiziert werden, da die Packungsparameter übereinstimmten. **112** lieferte eine aufgeweitete Packung gegenüber **111**. Dies konnte auf die oftmals willkürliche Adsorptionsrichtung (im Rahmen der HOPG-Hauptachsen) der Butyloxyketten zurückgeführt werden.

Weitere Untersuchungen könnten sich mit einer Konzentrationsabhängigkeit der Monolagen beschäftigen und ob es durch Anpassung der Konzentration möglich ist supramolekulare Hexagone zu erzeugen. Zudem könnten Mischungsexperimente definierter Mischungen der beiden Säuren durchgeführt werden, um die Austauschbarkeit der isomorphen Molekülfragmente innerhalb einer Messung nachzuweisen und die Verteilung der Bindungsmotive auf der Oberfläche zu untersuchen.

9. Experimentelles

9.1. Allgemeines

Generelles Vorgehen:

Sauerstoff-/feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter Argonschutzgas-Atmosphäre (Argon: 99.995%, kommerziell erhalten von *Sigma-Aldrich*®) in trockenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Kolben wurden mit einem Vollgummiseptum verschlossen und Reaktanden unter modernen Schlenk-Techniken behandelt. Für Reaktionen, die bei 0 °C stattfanden, wurde ein Eisbad verwendet. Reaktionen, die bei -78 °C stattfanden, wurde ein Kühlbad aus Aceton/Trockeneis verwendet. Für Reaktionen die bei >40 °C stattfanden wurde ein Hochleistungskühler *Findenser*TM der Firma *Heidolph* zur passiven Kühlung mit einer Teflonmanschette der Firma *Carl Roth*® angebracht und mit einem Vollgummiseptum verschlossen, um das Eindringen von Sauerstoff und Feuchtigkeit während der Reaktion zu verhindern. Daran wurde ein mit Marlotherm® gefülltes Überdruckventil angeschlossen.

Kommerziell erhältliche Chemikalien und Lösungsmittel mit p.a. Qualität wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. (Stabilisierte) Lösungsmittel mit geringerer Qualität (Cy, DCM, EA, THF) wurden mittels Destillation aufgereinigt. Trockene Lösungsmittel (THF, DCM, Dimethylformamid (DMF)) wurden von einer Lösungsmitteltrocknungsanlage MB SPS-800 (*mBraun*) bezogen. Piperidin und Pyridin wurden über CaH₂ getrocknet und unter Argonatmosphäre refluxiert und destilliert. Für Reaktionen, die unter Argon stattfanden, wurden die verwendeten Lösungsmittel zuvor über 60 min mit Argon gesättigt.

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Für die präparative Trennung wurde eine rezyklisierende GPC der Firma *Shimadzu* mit den folgenden Konfigurationen verwendet.

Pumpe:	LC-20 AD
Degasser:	DGU-20 A3
Autosampler:	SIL-20 A HAT
UV-Detektor:	SPD-20 A
Säulen Ofen:	CTO-20 A
Fraktionssammler:	FRC-10 A
Umschaltventile:	FCV-20 AH2

Säulen: 3 Säulen-Set, *PPS Polymer Standard Service GmbH* linearS, 5 μm , 20 mm \times 300 mm, mit angeschlossener Vorsäule

Die Flussrate wurde während den Messungen auf 5 mL min⁻¹ eingestellt. Als Lösungsmittel wurde über *t*-Butylhydroxytoluol (BHT) stabilisiertes THF mit HPLC-grade von *Fischer* destilliert und anschließend verwendet.

Für die Analyse mittels GPC wurde eine analytische GPC der Firma *Agilent Technologies* mit den folgenden Konfigurationen verwendet.

Pumpe: IsoPump G1310A

Autosampler: ALS G1329A

UV-Detektor: VWD G1314B

RI-Detektor: RID G1362A

Säulen: 4 Säulen-Set, *PPS Polymer Standard Service GmbH*, Mainz, stationäre Phase: Polystyrol, Kalibrierung: Polystyrolstandard, 10² Å, 10³ Å, 10⁵ Å, 10⁶ Å, 8 mm \times 300 mm, mit angeschlossener Vorsäule

Die Flussrate wurde während den Messungen auf 1 mL min⁻¹ eingestellt. Als Lösungsmittel wurde über *t*-Butylhydroxytoluol (BHT) stabilisiertes THF mit HPLC-grade von *Fischer* verwendet.

Chromatographie:

Dünnschichtchromatographische (DC) Untersuchungen wurden mittels kieselgelbeschichteter Aluminiumplatten mit Fluoreszenzindikator (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Firma *Merck KGaA* durchgeführt. Die Detektion der Substanzflecken erfolgte entweder durch Fluoreszenzlöschung des Indikators bei $\lambda = 254$ nm, oder durch die Eigenfluoreszenz der Substanzen bei $\lambda = 366$ nm.

Zur Aufreinigung mittels händischer Flash-Chromatographie (im Folgenden Säulenchromatographie genannt) wurden Glassäulen mit eingesetzter Glasfritte verschiedener Durchmesser ($\varnothing = 2.3 - 9.5$ cm) benutzt. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60A (0.04 – 0.06 mm) der Firma *Acros Organics* eingesetzt. Um der Austrocknung vorzubeugen, wurde nach Auftragung der Substanz eine Seesandschicht (etwa 2 cm) der Firma *VWR Chemicals* aufgeschichtet. Der benötigte Druck wurde mittels Handgebläse geregelt.

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

Die Messungen wurden vom NMR-Serviceteam der Zentralanalytik der Universität Bonn unter der Leitung von *Dr. S. Nozinovic* durchgeführt.

Die Präparation der Proben erfolgte unter Raumbedingungen. Alle NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur an den folgenden Spektrometern der Universität Bonn aufgenommen: Bruker Avance I (300 MHz, 400 MHz, 500 MHz), Bruker Avance III HD (500 MHz) Prodigy, sowie Bruker Avance III HD (700 MHz) Cryo der Firma *Bruker*. Die Auswertung und Visualisierung der Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova 14.2.2 der Firma *Mestrelab Research S.L.U.*[©]. Deuterierte Lösungsmittel wurden von den Firmen *Deutero GmbH*, *VWR Chemicals* und *Sigma Aldrich* erworben und ohne weitere Aufarbeitung genutzt. Die Kalibration der ¹H- und ¹³C-NMR Spektren erfolgte gegen Tetrametylsilan. Referenzsignale der verwendeten Lösungsmittel: ¹H/¹³C-NMR [ppm]: 5.32 (t)/54.00 (quint) (DCM-*d*₂), 1.73 (br)/25.31 (quint) (THF-*d*₈), 2.50 (quint)/39.52 (quint) (DMSO-*d*₆).

Folgende Abkürzungen wurden zur Beschreibung der Multiplizität *M* der Signale verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), p (Pentett), dd (Dublett vom Dublett), dt (Dublett vom Triplet). Unzureichend aufgelöste oder überlappende Signale wurden als m (Multipllett) angegeben.

Massenspektrometrie:

Massenspektrometrische Messungen wurden vom MS-Serviceteam der Zentralanalytik der Universität Bonn unter der Leitung von *Dr. M. Engeser* an den nachfolgenden Spektrometern durchgeführt.

APCI: Orbitrap XL Massenspektrometer (*Thermo Fisher Scientific*)

EI: MAT 90 Sektorfeldgerät (*Thermo Finnigan*); MAT 95 XL Sektorfeldgerät (*Thermo Finnigan*)

ESI(±): micrOTOF-Q Flugzeitspektrometer (*Bruker Daltonik*); Orbitrap XL Massenspektrometer (*Thermo Fisher Scientific*)

MALDI(±): autoflex II TOF/TOF Flugzeitspektrometer (*Bruker Daltonik*); ultrafleXtreme TOF/TOF Flugzeitspektrometer (*Bruker Daltonik*)

Röntgenkristallstrukturanalyse (X-Ray)

X-Ray-Messungen so wie die Strukturaufklärung wurden von *C. Rödde* und *Dr. G. Schnakenburg* im Einkristallröntgenbeugungsservice der Universität Bonn durchgeführt.

Geeignete Einkristalle wurden durch Benetzung mit Fomblin®, einem perfluorierten Polyether, vor Feuchtigkeit und Sauerstoff geschützt. Die präparierten Einkristalle wurden auf einem Glasfaden angebracht und anschließend auf dem Goniometerkopf befestigt. Die Messungen erfolgten am Bruker D8-Venture mit Mo-K_α-Strahlung der Firma *Bruker*, sowie am Zweikreisdriffraktometer STOE IPDS-2T mit Mo-K_α und Cu-K_α Strahlung der Firma *STOE & Cie GmbH*. Während der Messungen erfolgte eine Kühlung der Kristalle durch den Cryostream 800 bzw. 700 der Firma *Oxford Cryosystems Ltd.*. Die Strukturaufklärung wurde über die *Patterson*-Methode, sowie eine Strukturverfeinerung durch die Differenz-Fourier-Analyse gegen F₀² durchgeführt. Visualisiert wurden die Kristallstrukturen mit den Programmen *Diamond 4.6.8* der Firma *Crystal Impact* und *OLEX* der Firma *Olexsys Ltd.*.

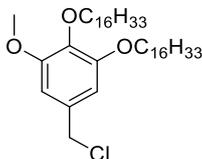
Rastertunnelmikroskopie (STM)

STM-Messungen, Modellierungen und Auswertungen wurden im *AK Jester* von *Dr. S.-S. Jester*, *D. A. Hofmeister*, *J. Gabriel* und *L. Minke* durchgeführt.

Zur Probenpräparation wurde eine geringe Menge der zu vermessenden Verbindung (<0.1 mg) in einem geeigneten Lösungsmittel(gemisch) (OS, PHO, TCB, THF) aufgelöst. Wenn nötig, wurde die Suspension zum vollständigen Lösen der Substanz erwärmt. Aus der entstandenen Lösung wurde eine Verdünnungsreihe hergestellt (von 1×10⁻³ bis 1×10⁻⁶ M). Vor den Messungen wurde hochorientierte pyrolytischer Graphit (HOPG, ZYB Qualität) der Firma *TipsNano* mittels Tesa®-Film gespalten bis eine unkontaminierte Oberfläche mit atomar flachen Terrassen vorlag. Zur Vermessung wurden 3 µL der hergestellten Probenlösung mit einer *Eppendorf*-Pipette auf ein 80 °C heißes HOPG-Substrat aufgetragen, für 20 s bei der Temperatur gehalten und anschließend auf Raumtemperatur abkühlen gelassen. Die Messspitze wurde aus einem Pt-Ir-Draht mit einer Schere spitz zugeschnitten und im Scanner befestigt. Beides wurde in den Messaufbau des Agilent 5500 Systems der Firma *Agilent Technologies* eingebaut. Zur Schall- und Schwingungsdämpfung, befindet sich der STM-Körper in einer selbstgebauten Box auf einem aktiv gedämpften Tisch (Halcyonics Workstation) der Firma *Accurion*.

9.2. Synthese

3 PT32



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 250 mL Rundkolben wurde farbloses **12** (5.00 g, 8.08 mmol, 1.00 Äq.) in THF (65 mL) gelöst und mit DMF (2.2 mL, 28.6 mmol, $\rho = 0.95 \text{ g cm}^{-3}$, 2.07 g, 3.54 Äq.) versetzt. Die Mischung wurde auf 0°C gekühlt und Thionylchlorid (2.2 mL, 28.1 mmol, $\rho = 1.518 \text{ g cm}^{-3}$, 3.36 g, 3.47 Äq.) wurde hinzugegeben. Die Lösung färbte sich gelb. Nach 25 min wurde das Eisbad entfernt und die Mischung für 25 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (30 mL) bei 0°C gestoppt. Die Mischung wurde nacheinander mit je 25 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (20 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **3** wurde als farbloser Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute:	5.08 g (7.96 mmol, 99%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	$\text{C}_{40}\text{H}_{73}\text{ClO}_3$
Molekulargewicht:	$637.47 \text{ g mol}^{-1}$
R_f:	0.50 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

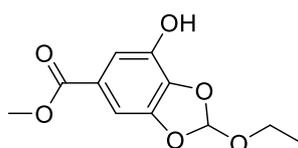
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 153.9 (100) $[\text{M}-2(\text{C}_{16}\text{H}_{33}), -\text{Cl}, +2\text{H}]^+$, 187.9 (26) $[\text{M}-2(\text{C}_{16}\text{H}_{33}), +\text{H}]^+$, 378.2 (59) $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{32}, -\text{Cl}, +\text{H}]^+$, 412.2 (22) $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{32}]^+$, 602.6 (57) $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}]^+$, 636.6 (20) $[\text{M}]^{++}$, berechnet: 636.5.

$^1\text{H-NMR}$ (499.1 MHz, $\text{DCM-}d_2$): δ (ppm): 6.59 (q, $^4J = 2.0 \text{ Hz}$, 2 H), 4.54 (s, 2 H), 3.96 (t, $^3J = 6.5 \text{ Hz}$, 2 H), 3.91 (t, $^3J = 6.7 \text{ Hz}$, 2 H), 3.82 (s, 3 H), 1.84 – 1.75 (m, 2 H), 1.74 – 1.65 (m, 2 H), 1.52 – 1.39 (m, 2 H), 1.37 – 1.20 (m, 50 H), 0.88 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.5 MHz, $\text{DCM-}d_2$): δ (ppm): 154.24, 153.71, 138.33, 133.16, 107.44, 106.24, 73.92, 69.56, 56.62, 47.64, 32.52, 30.83, 30.31, 30.30, 30.29, 30.27, 30.25, 30.24, 30.12, 30.01, 29.99, 29.95, 26.71, 26.61, 23.28, 14.46.

8 PT27



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 500 mL Rundkolben wurde farbloses Methyl-3,4,5-trihydroxybenzoat (**7**) (10.0 g, 54.3 mmol, 1.00 Äq.) und grauer Amberlyst® 15(H) Katalysator (270.2 mg, 0.859 mmol, 0.02 Äq.) in Toluol (220 mL) gelöst. Nach Zugabe von farblosem Triethylorthoformat (27.0 mL, 163 mmol, $\rho = 0.895 \text{ g cm}^{-3}$, 24.2 g, 3.00 Äq.), wurde die Lösung für 25 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Es wurde eine *Dean-Stark*-Falle genutzt, um entstehendes Ethanol aufzufangen. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch über Celite® filtriert und mit Toluol (50 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 9.5 \text{ cm}$, 11.5 cm SiO₂, DCM/EA 20:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde **8** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute:	12.5 g (52.0 mmol, 96%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM, THF.
Summenformel:	C ₁₁ H ₁₂ O ₆
Molekulargewicht:	240.211 g mol ⁻¹
R_f:	0.40 (mobile Phase: DCM/EA = 20:1)

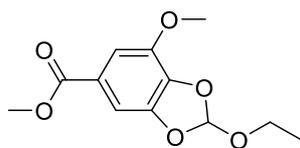
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 125.0 (13) [M-CHOC₂H₄, -CO₂Me, +H]⁺, 153.0 (100) [M-OMe, -CHOC₂H₄, +H]⁺, 184.0 (55) [M-CHOC₂H₄, +H]⁺, 195.0 (35) [M-OEt]⁺, 209.0 (10) [M-OMe]⁺, 212.0 (2) [M-C₂H₄]⁺, 240.0 (34) [M]⁺, berechnet: 240.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.32 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.17 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 6.95 (s, 1 H), 5.58 (s, 1 H), 3.85 (s, 3 H), 3.75 (qd, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 2.8 Hz, 2 H), 1.25 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.68, 147.61, 138.90, 137.30, 124.93, 120.65, 113.93, 103.03, 60.41, 52.51, 15.03.

9 PT28



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 500 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **8** (12.1 g, 50.3 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (41.0 g, 126 mmol, 2.50 Äq.) in Aceton (200 mL) suspendiert. Nach Zugabe von farblosem Methyljodid (6.5 mL, 104 mmol, $\rho = 2.28 \text{ g cm}^{-3}$, 14.8 g, 2.08 Äq.) wurde die Suspension für 19.5 h bei 40 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit Aceton (50 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde auf etwa die Hälfte eingeeengt und nacheinander mit Wasser (50 mL) und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (25 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 9.5 \text{ cm}$, 12.5 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **9** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 12.3 g (48.4 mmol, 96%)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM, MeOH.

Summenformel: C₁₂H₁₄O₆

Molekulargewicht: 254.24 g mol⁻¹

R_f: 0.20 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

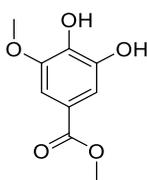
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 59.0 (3) [COOMe]⁺, 139.0 (8) [M-COEt, -COOMe, +H]⁺, 167.0 (100) [M-COEt, -COMe, +H]⁺, 198.0 (100) [M-COEt, -OMe, +H]⁺, 209.0 (53) [M-OEt]⁺, 223.0 (16) [M-OMe]⁺, 254.1 (66) [M]⁺, berechnet: 254.1.

¹H-NMR (499.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.34 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.22 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 6.94 (s, 1 H), 3.93 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H), 3.74 (qd, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 1.9 Hz, 2 H), 1.25 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.5 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.73, 147.61, 143.42, 138.44, 125.02, 120.74, 110.26, 103.77, 60.49, 57.15, 52.59, 15.21.

10 PT29



In einem 250 mL Rundkolben wurde blassgelbes **9** (12.2 g, 48.1 mmol, 1.00 Äq.) in MeOH (30 mL) gelöst und 37% HCl_{aq.} (12.0 mL, 145 mmol, $c = 12.08 \text{ molL}^{-1}$, 3.02 Äq.) wurde langsam hinzugegeben. Die blassgelbe Reaktionslösung wurde für 21 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch mit 25% NH_{3,aq.} (25 mL, bis pH>7) versetzt. Während der Zugabe entstand ein farbloser Niederschlag, der sich bei pH>7 wieder löste, es entstand eine dunkelviolette Lösung. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die wässrige Phase mit EA (3×150 mL) und DCM (3×50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **10** wurde als blassbeiger Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 9.53 g (48.1 mmol, quant.)

Eigenschaften: blassbeiger Feststoff, löslich in EA, THF, mäßig löslich in DCM.

Summenformel: C₉H₁₀O₅

Molekulargewicht: 198.17 g mol⁻¹

R_f: 0.10 (mobile Phase: DCM)

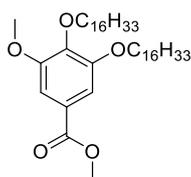
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 127.0 (4) [M-COMe, -CO]⁺, 139.0 (17) [M-COOMe]⁺, 155.0 (3) [M-COMe]⁺, 167.0 (100) [M-OMe]⁺, 183.0 (5) [M-CH₃]⁺, 198.0 (67) [M]⁺, berechnet: 198.1.

¹H-NMR (499.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 8.43 (s, 1 H), 7.96 (s, 1 H), 7.13 (q, ⁴J = 2.0 Hz, 2 H), 3.85 (s, 3 H), 3.77 (s, 3 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.5 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 167.20, 148.58, 146.60, 139.98, 121.61, 112.00, 105.35, 56.55, 51.81.

11 PT30



In einem 500 mL Rundkolben wurde eine Mischung von blassbeigem **10** (9.03 g, 45.6 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem Cs_2CO_3 (29.7 g, 91.2 mmol, 2.00 Äq.) in Aceton (200 mL) suspendiert. Nach Zugabe von 1-Iodhexadecan (47.8 g, 136 mmol, 2.98 Äq.) wurde das Gemisch für 16.5 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit DCM (200 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck auf etwa die Hälfte des Volumens eingeeengt. Die organische Phase wurde nacheinander mit je 100 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (25 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde aus Aceton umkristallisiert. **6** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 27.2 g (42.0 mmol, 92%)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: $\text{C}_{41}\text{H}_{74}\text{O}_5$

Molekulargewicht: $647.04 \text{ g mol}^{-1}$

R_f : 0.66 (mobile Phase: DCM)

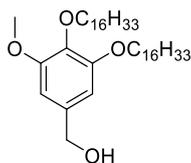
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 166.9 (12) $[\text{M}-2(\text{C}_{16}\text{H}_{32}), -\text{OMe}]^+$, 198.0 (100) $[\text{M}-2(\text{C}_{16}\text{H}_{32})]^+$, 422.3 (46) $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{32}]^+$, 615.6 (2) $[\text{M}-\text{OMe}]^+$, 646.6 (32) $[\text{M}]^{*+}$, berechnet: 646.6.

$^1\text{H-NMR}$ (500.0 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 7.26 (q, $^4J = 1.9 \text{ Hz}$, 2 H), 3.99 (dt, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, $^4J = 9.9 \text{ Hz}$, 4 H), 3.86 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H), 1.85 – 1.77 (m, 2 H), 1.76 – 1.66 (m, 2 H), 1.52 – 1.40 (m, 2 H), 1.40 – 1.20 (m, 50 H), 0.88 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 167.19, 153.93, 153.38, 142.42, 125.46, 108.32, 107.09, 73.98, 69.67, 56.69, 52.52, 32.52, 30.83, 30.30, 30.27, 30.25, 30.08, 30.00, 29.95, 29.93, 26.70, 26.55, 23.28, 14.46.

12 PT31/PT132



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 250 mL Rundkolben wurde farbloses **11** (27.2 g, 42.0 mmol, 1.00 Äq.) in THF (120 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und mit LiAlH₄ (25.2 mL, 50.4 mmol, 2 M in THF, 1.20 Äq.) versetzt und gerührt. Nach 30 min wurde das Eisbad entfernt und die Mischung für 20 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von Wasser (40 mL) bei 0 °C gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **12** wurde als farbloser Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 250 mL Rundkolben wurde farbloses **11** (53.6 g, 82.8 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (100 mL) gelöst. Die Reaktionslösung wurde bei 0 °C über einen Zeitraum von 60 min langsam mit LiAlH₄ (42.0 mL, 100.8 mmol, 2 M in THF, 1.22 Äq.) versetzt. Anschließend wurde das Wasserbad entfernt und die Mischung für 23 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch auf 100 mL Eiswasser gegossen. Der erhaltene Feststoff wurde abfiltriert und dreimal mit warmem DCM und THF gespült. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **12** als farbloser Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

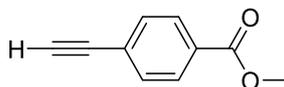
Ausbeute für A:	23.8 g (38.5 mmol, 92%)
Ausbeute für B:	48.3 g (78.1 mmol, 94%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₄₀ H ₇₄ O ₄
Molekulargewicht:	619.03 g mol ⁻¹
R_f:	0.18 (mobile Phase: DCM)

Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 153.9 (50) $[M-2(C_{16}H_{32}), -OH]^+$, 169.9 (26) $[M-2(C_{16}H_{32})]^+$, 226.2 (3) $[C_{16}H_{34}]^+$, 378.3 (30) $[M-OC_{16}H_{32}]^+$, 394.3 (32) $[M-C_{16}H_{32}]^+$, 602.6 (30) $[M-OH+H]^+$, 618.6 (40) $[M]^+$, berechnet: 618.6.

1H -NMR (500.0 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 6.57 (s, 2 H), 4.57 (d, $^4J = 6.0$ Hz, 2 H), 3.96 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H), 3.89 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H), 3.81 (s, 3 H), 1.79 (dq, $^3J = 8.3, 6.5$ Hz, 2 H), 1.73 – 1.66 (m, 2 H), 1.54 (s, 1 H), 1.52 – 1.40 (m, 4 H), 1.39 – 1.20 (m, 48 H), 0.88 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 6 H).

$^{13}C\{H\}$ -NMR (125.8 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 154.26, 153.73, 137.43, 137.10, 105.52, 104.31, 73.86, 69.48, 65.90, 56.57, 32.52, 30.84, 30.32, 30.31, 30.28, 30.26, 30.24, 30.15, 30.05, 30.03, 29.96, 26.74, 26.64, 23.28, 14.46.

16 PT60

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus gelb-orangem **20** (2614.8 mg, 11.3 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem K_2CO_3 (7776.3 mg, 56.3 mmol, 5.00 Äq.) in einer Mischung aus THF/Methanol (2:1, 40 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für 70 min bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 20 mL 10% $HCl_{aq.}$, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene rotbraune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5$ cm, 17 cm SiO_2 , Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **16** als blassbeiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1705.8 mg (10.6 mmol, 95%)

Eigenschaften: blassbeiger Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: $C_{10}H_8O_2$

Molekulargewicht: 160.172 g mol $^{-1}$

R_f : 0.36 (mobile Phase: Cy/DCM = 2:1)

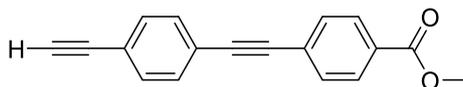
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 75.0 (22) $[M - CO_2Me, -C_2H_2]^+$, 101.0 (46) $[M - CO_2Me]^+$, 129.0 (100) $[M - OMe]^+$, 160.1 (58) $[M]^+$, berechnet: 160.1.

¹H-NMR (499.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.02 – 7.94 (m, 2 H), 7.59 – 7.53 (m, 2 H), 3.90 (s, 3 H), 3.29 (s, 1 H).

¹³C{H}-NMR (125.5 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.59, 132.47, 130.79, 129.77, 127.00, 83.01, 80.25, 52.55.

17 PT77



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **22** (315.9 mg, 0.950 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem K₂CO₃ (656.3 mg, 4.75 mmol, 5.00 Äq.) in einer Mischung aus THF/Methanol (2:1, 30 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für 60 min bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (φ = 3.5 cm, 16 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **17** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 233.2 mg (1.49 mmol, 94%)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₁₈H₁₂O₂

Molekulargewicht: 260.292 g mol⁻¹

R_f: 0.43 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

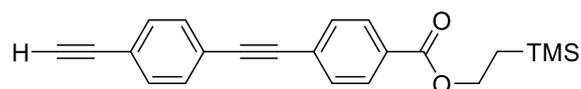
Analytik:

EI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 100.0 (21) [M – CO₂Me]²⁺, 114.5 (15) [M – OMe]²⁺, 200.0 (55) [M – CO₂Me]⁺, 229.0 (80) [M – OMe]⁺, 260.0 (100) [M]⁺, berechnet: 260.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.05 – 7.99 (m, 2 H), 7.64 – 7.58 (m, 2 H), 7.55 – 7.47 (m, 4 H), 3.91 (s, 3 H), 3.26 (s, 1 H).

¹³C{H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.67, 132.55, 132.03, 131.94, 130.39, 129.87, 127.88, 123.59, 122.82, 91.82, 90.79, 83.33, 79.50, 52.54.

18 PT80/PT81/PT86



Variation A

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus braunem **24** (225.0 mg, 0.914 mmol, 13.1 Äq.), farblosem DCC (195.8 mg, 0.949 mmol, 13.6 Äq.) und farblosem DMAP (8.6 mg, 0.0704 mmol, 1.01 Äq.) in THF (25 mL) suspendiert. Farbloses TMSEOH (0.01 mL, 0.0698 mmol, $\rho = 0.825 \text{ g cm}^{-3}$, 8.31 mg, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Die rotbraune Suspension wurde für 20.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelborange Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5 \text{ cm}$, 16 cm SiO_2 , Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **18** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation B

In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus braunem **24** (99.7 mg, 0.405 mmol, 1.29 Äq.), farblosem DCC (86.7 mg, 0.420 mmol, 1.34 Äq.) und farblosem DMAP (3.8 mg, 0.0311 mmol, 0.0991 Äq.) in THF (20 mL) suspendiert. Farbloses TMSEOH (0.045 mL, 0.314 mmol, $\rho = 0.825 \text{ g cm}^{-3}$, 37.1 mg, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Die rotbraune Suspension wurde für 24 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelborange Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5 \text{ cm}$, 16 cm SiO_2 , Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **18** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation C

In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus braunem **24** (129.2 mg, 0.525 mmol, 1.00 Äq.), farblosem TMSEOH (0.045 mL, 0.314 mmol, $\rho = 0.825 \text{ g cm}^{-3}$, 37.1 mg, 1.00 Äq.) und farblosem DMAP (6.5 mg, 0.0532 mmol, 0.101 Äq.) in THF (20 mL) suspendiert. Farbloses DCC (108.5 mg, 0.526 mmol, 1.00 Äq.) wurde hinzugegeben. Die orange Suspension wurde für 20.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension über Celite® filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5 \text{ cm}$, 20 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **18** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute für A:	17.2 mg (0.0496 mmol, 71%)
Ausbeute für B:	17.3 mg (0.0499 mmol, 16%)
Ausbeute für C:	93.3 mg (0.269 mmol, 51%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₂₂ H ₂₂ O ₂ Si
Molekulargewicht:	346.501 g mol ⁻¹
R_f:	0.56 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

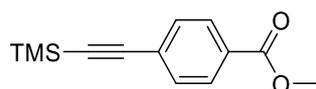
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 73.2 (56) [SiMe₃]⁺, 100.6 (5) [M - CO₂CH₂CH₂TMS]²⁺, 200.1 (34) [M - HCO₂CH₂CH₂TMS]⁺, 229.1 (48) [M - OCH₂CH₂TMS]⁺, 246.1 (19) [M - CH₂CH₂TMS, + H]⁺, 259.2 (25) [M - CH₂TMS]⁺, 303.1 (100) [M - CO₂, + H]⁺, 318.2 (48) [M - CO]⁺, 346.2 (34) [M]⁺⁺, berechnet: 346.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.04 – 7.99 (m, 2 H), 7.63 – 7.57 (m, 2 H), 7.56 – 7.47 (m, 4 H), 4.44 – 4.39 (m, 2 H), 3.26 (s, 1 H), 1.19 – 1.11 (m, 2 H), 0.10 (s, 9 H).

¹³C{H}-NMR (125.7 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.29, 132.54, 132.02, 131.90, 130.93, 129.80, 127.67, 123.63, 122.80, 91.71, 90.87, 83.35, 79.51, 63.84, 17.70, -1.39.

20 PT59



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus orangem **19** (3.00 g, 11.5 mmol, 1.00 Äq.), gelbem PdCl₂(PPh₃)₂ (402.3 mg, 0.573 mmol, 0.05 Äq.), grauem CuI (219.4 mg, 1.15 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh₃ (301.2 mg, 1.15 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 60 mL) gelöst. Zur tieforangenen Lösung wurde TMS-Acetylen (4.00 mL, 28.9 mmol, $\rho = 0.71 \text{ g cm}^{-3}$, 2.84 g, 2.52 Äq.) hinzugegeben. Die resultierende gelbe Suspension wurde für 20.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Es erfolgte ein Farbumschlag hin zu einer orangenen Suspension. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 9.5 \text{ cm}$, 12 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1; $\varnothing = 7 \text{ cm}$, 21 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **20** als blassgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.6178 g (11.3 mmol, 98%)

Eigenschaften: blassgelber Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₁₃H₁₆O₂Si

Molekulargewicht: 232.354 g mol⁻¹

R_f: 0.37 (mobile Phase: Cy/DCM = 2:1)

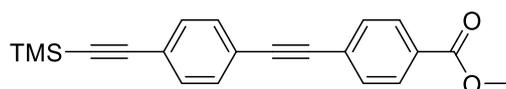
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 143.0 (6) [M - CO₂Me, -2×Me]⁺, 158.1 (5) [M - CO₂Me, -Me]⁺, 201.1 (4) [M - OMe]⁺, 217.0 (100) [M - Me]⁺, 232.1 (21) [M]⁺⁺, berechnet: 232.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.97 – 7.93 (m, 2 H), 7.53 – 7.49 (m, 2 H), 3.89 (s, 3 H), 0.26 (s, 9 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.81, 132.32, 130.49, 129.87, 98.17, 54.00, 52.66, 0.03.

22 PT76



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **21** (1000.2 mg, 3.54 mmol, 1.00 Äq.), gelbem PdCl₂(PPh₃)₂ (124.5 mg, 0.177 mmol, 0.05 Äq.), grauem CuI (67.0 mg, 0.352 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh₃ (93.0 mg, 0.355 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 20 mL) gelöst. Zur orangen Lösung wurde TMS-Acetylen (0.54 mL, 3.90 mmol, $\rho = 0.71 \text{ gcm}^{-3}$, 383.4 mg, 1.10 Äq.) hinzugegeben, wobei sich die Lösung entfärbte. Die Reaktion wurde für 3.3 h bei RT gerührt, wobei sich eine gelbe Suspension bildete. Es wurde oranges **16** (849.9 mg, 5.31 mmol, 1.50 Äq.) hinzugegeben. Die resultierende orange Suspension wurde für 22 h bei 85 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5 \text{ cm}$, 18 cm SiO₂, Cy/DCM 7:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **22** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **23** (238.1 g, 0.755 mmol, 1.00 Äq.), gelbem PdCl₂(PPh₃)₂ (26.7 mg, 0.0380 mmol, 0.05 Äq.), grauem CuI (14.5 mg, 0.0761 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh₃ (19.9 mg, 0.0759 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 20 mL) gelöst. Zur farblosen Lösung wurde TMS-Acetylen (0.26 mL, 1.88 mmol, $\rho = 0.71 \text{ gcm}^{-3}$, 185.5 mg, 2.49 Äq.) hinzugegeben, wobei sich die Suspension gelb färbte. Die Reaktion wurde für 21 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Es bildete sich eine gelbe Suspension. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in DCM (10 mL) gelöst und nacheinander mit je 10 mL 0.1 M Na₂EDTA_{aq.}, 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch

an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5$ cm, 19 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **22** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute für A:	0.4967 g (1.49 mmol, 42%)
Ausbeute für B:	175.3 mg (0.527 mmol, 70%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₂₁ H ₂₀ O ₂ Si
Molekulargewicht:	332.474 g mol ⁻¹
R_f:	0.40 (mobile Phase: Cy/DCM = 2:1)

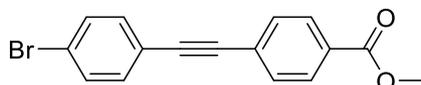
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 129.0 (9) [M - HSiMe₃]²⁺, 143.0 (17) [M - OMe, - Me]²⁺, 258.0 (6) [M - HSiMe₃]⁺, 274.0 (3) [M - CO₂Me]⁺, 301.0 (4) [M - OMe]⁺, 317.0 (100) [M - Me]⁺, 332.0 (50) [M]⁺, berechnet: 332.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.05 – 7.98 (m, 2 H), 7.64 – 7.56 (m, 2 H), 7.52 – 7.41 (m, 4 H), 3.90 (s, 3 H), 0.26 (s, 9 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.68, 132.28, 131.98, 131.92, 130.33, 129.86, 127.94, 123.93, 123.15, 104.64, 97.07, 92.01, 90.74, 52.53, -0.08.

23 PT-FS-3



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus orangegelbem **16** (2144.0 mg, 13.4 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **21** (4165 mg, 14.7 mmol, 1.10 Äq.), gelbem PdCl₂(PPh₃)₂ (470.0 mg, 0.670 mmol, 0.05 Äq.), grauem CuI (255.0 mg, 1.34 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh₃ (351.0 mg, 1.34 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 30 mL) gelöst. Die resultierende bräunliche Suspension wurde für 20 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 40 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (40 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.3$ cm, 17 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **23** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2854.0 mg (9.05 mmol, 68%)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₁₉H₁₁O₂Si
Molekulargewicht: 315.17 g mol⁻¹
R_f: 0.33 (mobile Phase: Cy/DCM = 2:1)

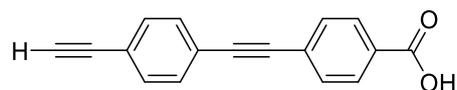
Analytik:

EI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 75.2 (10) [M – CO₂Me, - Br, - C₂H₂]²⁺, 88.2 (18) [M – CO₂Me, - Br]²⁺, 127.6 (8) [M – CO₂Me]²⁺, 142.6 (10) [M - OMe]²⁺, 150.2 (16) [M - CO₂Me, - Br, - C₂H₂]⁺, 176.2 (82) [M – CO₂Me, - Br]⁺, 255.2 (70) [M - OMe]⁺, 314.2 (100) [M]⁺, berechnet: 314.0.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.04 – 7.97 (m, 2 H), 7.66 – 7.58 (m, 2 H), 7.57 – 7.50 (m, 2 H), 7.46 – 7.42 (m, 2 H), 3,90 (s, 3 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.68, 133.56, 132.17, 131.89, 130.36, 129.87, 127.88, 123.41, 122.12, 91.36, 89.97, 52.53.

24 PT-TS-03/PT85



Variation A

In einem 100 mL Rundkolben wurde ein Gemisch aus farblosem **17** (669.8 mg, 2.57 mmol, 1.00 Äq.) und KOH (1734.5 mg, 30.9 mmol, 12.0 Äq.) in einem Gemisch aus THF/MeOH/H₂O (5:5:1, 33 mL) suspendiert. Die Suspension wurde 20 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Gemisch mit 10% HCl_{aq.} versetzt, bis ein pH-Wert von 1 erreicht wurde und die Suspension anschließend filtriert. Der gelbliche Feststoff wurde mit Acetonitril gewaschen und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. **24** wurde als gelblicher Feststoff erhalten.

Variation B

In einem 50 mL Rundkolben wurde ein Gemisch aus farblosem **22** (175.3 mg, 0.527 mmol, 1.00 Äq.) und KOH (1483.0 mg, 26.4 mmol, 50.1 Äq.) in einem Gemisch aus THF/MeOH/H₂O (25:1:1, 27 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 18 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet

und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **24** wurde als beiger Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

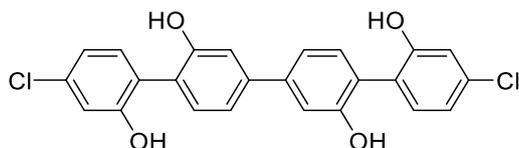
Ausbeute für A: 611.0 mg (2.45 mmol, 96%)
Ausbeute für B: 129.8 mg (0.527 mmol, quant.)
Eigenschaften: beiger/gelblicher Feststoff, löslich in THF.
Summenformel: C₁₇H₁₀O₂
Molekulargewicht: 246.27 g mol⁻¹

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 100.0 (8) [M – H₂O, - CO]²⁺, 200.0 (32) [M – H₂O, - CO]⁺, 229.0 (27) [M – OH]⁺, 246.0 (100) [M]⁺, berechnet: 246.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.98 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H), 7.68 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 7.60 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 7.54 (d, ³J = 8.2 Hz, 2 H), 4.38 (s, 1 H).

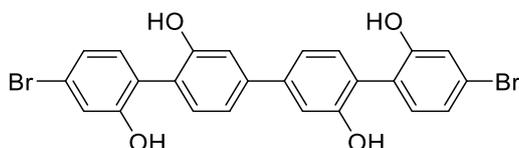
¹³C{H}-NMR (125.7 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.70, 132.13, 131.83, 131.66, 130.83, 129.63, 126.28, 122.39, 122.25, 91.29, 90.53, 83.16, 82.96.

25 PT37



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde farbloses **30** (99.2 mg, 0.200 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (15 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde gelbliches BBr₃ (2.0 mL, 1 M in DCM, ρ = 2.64 g cm⁻³, 10.0 Äq.) langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **25** wurde als beiger Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

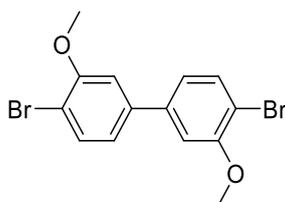
Ausbeute: 86.3 mg (0.196 mmol, 98%)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in EA, schwer löslich in DCM.
Summenformel: C₂₄H₁₆Cl₂O₄
Molekulargewicht: 439.288 g mol⁻¹
R_f: 0.13 (mobile Phase: DCM/EA = 9:1)

Analytik:**MALDI-TOF:** m/z (rel. Int. [%], DCTB) = 438.0 (100) $[M]^+$, berechnet: 438.0. **$^1\text{H-NMR}$** (499.1 MHz, THF- d_8): δ (ppm): 8.53 (s, 2 H), 8.48 (s, 2 H), 7.29 (d, $^4J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.26 – 7.22 (m, 2 H), 7.19 (dd, $^3J = 1.9$ Hz, $^4J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.16 (d, $^3J = 1.7$ Hz, 2 H), 6.95 – 6.89 (m, 4 H). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.5 MHz, THF- d_8): δ (ppm): 156.63, 155.74, 142.67, 134.42, 133.60, 133.03, 125.99, 125.27, 120.84, 119.50, 117.62, 115.48.**26 PT70**

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde farbloses **32** (156.0 mg, 0.267 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (35 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde gelbliches BBr_3 (2.67 mL, 1 M in DCM, $\rho = 2.64 \text{ g cm}^{-3}$, 10.0 Äq.) langsam hinzuge tropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 23 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM/EA (2:1, 10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **26** wurde als farbloser Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 139.8 mg (0.265 mmol, 99%)**Eigenschaften:** farbloser Feststoff, löslich in EA, schwer löslich in DCM.**Summenformel:** $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{O}_4$ **Molekulargewicht:** $528.196 \text{ g mol}^{-1}$ **Analytik:****EI:** m/z (rel. Int. [%]) = 264.0 (5) $[M]^{2+}$, 500.0 (4) $[M-\text{CO}]^{+}$, 528.0 (100) $[M]^{+}$, berechnet: 527.9. **$^1\text{H-NMR}$** (500.0 MHz, THF- d_8): δ (ppm): 8.54 (s, 2 H), 8.49 (s, 2 H), 7.29 (d, $^4J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.21 – 7.15 (m, 6 H), 7.07 – 7.04 (d, $^4J = 7.7$ Hz, 4 H). **$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$** (125.8 MHz, THF- d_8): δ (ppm): 156.76, 155.72, 142.69, 133.90, 132.97, 126.43, 125.28, 123.80, 122.29, 120.58, 119.49, 115.48.

27 PT47^[101]



Variation A

In einem 250 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus dunkelgrünem *o*-Dianisidin-bis-diazotiertem Zink Doppelsalz (auch bekannt als Echtblausalz B, **28**) (3247.7 mg, 6.83 mmol, 1.00 Äq.) und grünlichem Kupfer(I)bromid (2959.5 mg, 20.6 mmol, 3.02 Äq.) in Wasser (100 mL) suspendiert. Die rotbraune Suspension wurde für 71 h bei 60 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Die Suspension färbte sich blau und ein brauner Feststoff präzipitierte. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch auf RT abkühlen gelassen und mit EA (40 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit je 40 mL 10% NaOH_{aq.}, 40% NaHSO_{3, aq.}, 10% HCl_{aq.} und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit EA (30 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5$ cm, 17 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1; $\varnothing = 4.5$ cm, 14 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **27** unrein erhalten. Nach Umkristallisation aus Cy wurde **27** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation B

In einem 250 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus dunkelgrünem *o*-Dianisidin-bis-diazotiertem Zink Doppelsalz (auch bekannt als Echtblausalz B, **28**) (5.18 mg, 10.89 mmol, 1.00 Äq.) und grünlichem Kupfer(I)bromid (3.44 g, 23.98 mmol, 2.20 Äq.) in einem Gemisch aus Wasser/MeCN/HBr_{aq.}(40%) (1:1:1, 90 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 1 h bei 80 °C gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wurde. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch bei 200 mbar auf etwa ein Viertel eingeeengt. Das Gemisch wurde mit DCM (50 mL) verdünnt und anschließend nacheinander mit je 20 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5$ cm, 16.5 cm SiO₂,

Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde **27** als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute für A:	326.7 mg (0.88 mmol, 13%)
Ausbeute für B:	1.24 g (3.36 mmol, 31%)
Eigenschaften:	gelblicher Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₁₄ H ₁₂ Br ₂ O ₂
Molekulargewicht:	369.92 g mol ⁻¹
R_f:	0.55 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

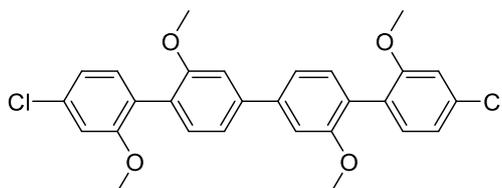
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 328.9 (20) [M-COMe+H]⁺, 371.9 (100) [M]^{•+}, berechnet: 371.9.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.59 (d, ⁴J = 8.1 Hz, 2 H), 7.09 (d, ³J = 2.0 Hz, 2 H), 7.06 (d, ³J = 2.0 Hz, ⁴J = 8.1 Hz, 2 H), 3.96 (s, 6 H).

¹³C{H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 156.80, 141.81, 134.05, 120.99, 111.38, 56.88.

30 PT36^[78]



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **27** (80.1 mg, 0.217 mmol, 1.00 Äq.), farblosem Na₂CO₃ (91.7 mg, 0.865 mmol, 4.00 Äq.) und gelbem Pd(PPh₃)₄ (15.4 mg, 0.0133 mmol, 0.06 Äq.) in 18 mL einer Mischung aus Toluol/H₂O (2:1) gelöst. **29** (88.8 mg, 0.476 mmol, 2.20 Äq.) wurde in Ethanol (3 mL) gelöst und tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3 cm, 29 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **30** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **27** (80.0 mg, 0.216 mmol, 1.00 Äq.), farblosem Na₂CO₃ (93.5 mg, 0.882 mmol, 4.08 Äq.) und gelbem Pd(PPh₃)₄ (15.0 mg, 0.013 mmol, 0.06 Äq.) in einer Mischung aus Benzol/H₂O (2:1, 18 mL) gelöst. **29** (88.8 mg, 0.476 mmol, 2.20 Äq.) wurde in Ethanol (3 mL) gelöst und tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 21.5 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz und Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3 cm, 25 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **30** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute für A:	11.0 mg (0.0222 mmol, 10%)
Ausbeute für B:	99.2 mg (0.200 mmol, 93%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₂₈ H ₂₄ Cl ₂ O ₄
Molekulargewicht:	495.396 g mol ⁻¹
R_f:	0.36 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

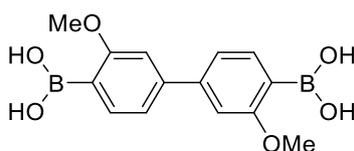
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 494.1 (100) [M]⁺, berechnet: 494.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.28 (d, ³*J* = 1.0 Hz, 4 H), 7.23 (m, 2 H), 7.21 – 7.19 (m, 2 H), 7.04 – 7.00 (m, 4 H), 3.85 (s, 6 H), 3.80 (s, 6 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 158.38, 157.94, 142.63, 134.39, 132.73, 132.19, 126.67, 126.57, 120.80, 119.71, 112.27, 110.62, 56.46, 56.30.

31 PT48



Variation A PT48

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde gelbliches **27** (1231.5 mg, 3.33 mmol, 1.00 Äq.) in THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und über einen Zeitraum von 2 min langsam mit *n*-BuLi (4.2 mL, 1.6 M in Hexan, 6.72 mmol, 2.02 Äq.) versetzt, wobei die Lösung von pink hin zu braun färbte. Anschließend wurde die Lösung für 1.5 h bei -78 °C gerührt. Es entstand eine blassbeige Suspension, zu der B(OC₃H₇)₃ (4.6 mL, $\rho = 0.814 \text{ g cm}^{-3}$, 19.9 mmol, 5.98 Äq.) langsam hinzugetropft wurde. Die erhaltene gelbe Lösung wurde für 22 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von 10% HCl_{aq.} (30 mL) gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit je 20 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit einer Mischung aus Cy/DCM (1:1, 5 mL) verdünnt und anschließend für 15 min bei vermindertem Druck eingeeengt, um DCM zu entfernen. Beim Abkühlen formte sich ein Niederschlag, der filtriert wurde. Nachdem zweifacher Wiederholung des Vorgehens, wurde **31** als blassgelber Feststoff erhalten.

Variation B PT88

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde gelbliches **27** (424.4 mg, 1.15 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und über einen Zeitraum von 2 min langsam mit *n*-BuLi (0.92 mL, 2.5 M in Hexan, 2.30 mmol, 2.00 Äq.) versetzt, wobei sich die Lösung von pink hin zu braun färbte. Anschließend wurde die Lösung für 1.5 h bei -78 °C gerührt. Es entstand eine bräunliche Suspension, zu der B(OC₃H₇)₃ (1.6 mL, $\rho = 0.814 \text{ g cm}^{-3}$, 6.92 mmol, 6.04 Äq.) langsam hinzugetropft wurde. Die erhaltene farblose Suspension wurde für 20 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von 10% HCl_{aq.} (15 mL) gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit je 15 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im

Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit einer Mischung aus Cy/DCM (3:1, 20 mL) verdünnt und anschließend für 15 min bei vermindertem Druck eingeeengt, um DCM zu entfernen. Beim Abkühlen formte sich ein Niederschlag, der filtriert wurde. Nachdem das Vorgehen dreimal wiederholt wurde, konnte **31** nicht isoliert werden. Der Ansatz wurde verworfen.

Variation C PT91

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde gelbliches **54** (2215.3 mg, 4.75 mmol, 1.00 Äq.) in THF (25 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und über einen Zeitraum von 2 min langsam mit *n*-BuLi (4.2 mL, 2.5 M in Hexan, 10.5 mmol, 2.21 Äq.) versetzt, wobei sich die Lösung von orange färbte. Anschließend wurde die Lösung für 2 h bei -78 °C gerührt und nachfolgend mit B(OC₃H₇)₃ (6.5 mL, ρ = 0.814 g cm⁻³, 28.1 mmol, 5.92 Äq.) versetzt. Die erhaltene gelbliche Suspension wurde für 21 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von 10% HCl_{aq.} (20 mL) gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit je 20 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde mit einer Mischung aus Cy/DCM (4:1, 5 mL) verdünnt und anschließend für 10 min bei vermindertem Druck eingeeengt, um DCM zu entfernen. Nach Abkühlen konnte **31** nicht isoliert werden. Der Ansatz wurde verworfen.

Variation D PT93^[87]

In einem 50 mL Rundkolben wurde gelbliches **28** (503.3 mg, 1.06 mmol, 1.00 Äq.) in H₂O (20 mL) gelöst und anschließend mit NaOAc (173.7 mg, 2.12 mmol, 2.00 Äq.) und B₂(OH)₄ (189.8 mg, 2.12 mmol, 2.00 Äq.) versetzt. Die erhaltene bräunliche Lösung wurde für 20 min bei RT gerührt. Die entstandene braune Suspension wurde mit EA (20 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und anschließend nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, 0.1 M Na₂EDTA_{aq.}-Lösung, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene orange Feststoff wurde mittels EI-Massenspektrometrie untersucht, wobei **31** nicht detektiert werden konnte. Der Ansatz wurde verworfen.

Variation E PT95^[87]

In einem 50 mL Rundkolben wurde beiges **77** (500.0 mg, 2.05 mmol, 1.00 Äq.) in H₂O (5 mL) suspendiert, mit 37% HCl_{aq.} (0.85 mL, $\rho = 1.18 \text{ g cm}^{-3}$, 10.2 mmol, 4.99 Äq.) versetzt und 1 min bei RT gerührt. Die Lösung wurde auf 0 °C gekühlt und NaNO₂ (338.9 mg, 4.91 mmol, 2.40 Äq.) gelöst in 2 mL H₂O hinzugegeben. Die tiefrote Suspension wurde für 15 min gerührt und nach Auftauen auf RT mit farblosem NaOAc (734.2 mg, 8.19 mmol, 4.00 Äq.) und B₂(OH)₄ (671.6 mg, 8.19 mmol, 4.00 Äq.) gelöst in 6 mL H₂O versetzt. Die resultierende braune Suspension wurde für 20 min gerührt und anschließend mit EA (10 mL) und 1 M Na₂CO_{3, aq.} (30 mL) verdünnt. Nach Rühren für 3 min wurde die Suspension nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde mittels EI-Massenspektrometrie untersucht, wobei **31** nicht detektiert werden konnte. Der Ansatz wurde verworfen.

Variation F PT167

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkkolben wurde farbloses **27** (251.0 mg, 0.679 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und *n*-BuLi (0.55 mL, 2.5 M in Hexan, 1.38 mmol, 2.03 Äq.) über einen Zeitraum von 2 min langsam hinzuge tropft. Während der Zugabe änderte sich die Farbe der Lösung von pink zu braun. Die Mischung wurde für 60 min bei -78 °C gerührt, es entstand eine farblose bis beige Suspension, zu der B(OC₃H₇)₃ (0.94 mL, $\rho = 0.814 \text{ g cm}^{-3}$, 4.07 mmol, 5.99 Äq.) langsam hinzuge tropft wurde. Die erhaltene gelbe Lösung wurde für 20 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von 10% HCl_{aq.} (30 mL) gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit je 20 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 10 mL DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mit 8 mL einer Mischung aus Cy/DCM (5:3) verdünnt und anschließend für 15 min bei vermindertem Druck eingeeengt, um DCM zu entfernen. Beim Abkühlen der verbleibenden Lösung formte sich ein Niederschlag, der filtriert wurde. Eine ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung konnte **31** weder im Filtrat, noch im Filterkuchen detektieren. Der Ansatz wurde verworfen.

Ausbeute für Variation A: 580.2 mg (2.86 mmol, 58%)

Ausbeute für Variation B-F: 0.0 mg (0.0 mmol, 0%)

Eigenschaften: blassgelber Feststoff, löslich in DCM, unlöslich in Cy.

Summenformel: C₁₄H₁₆B₂O₆

Molekulargewicht: 301.896 g mol⁻¹

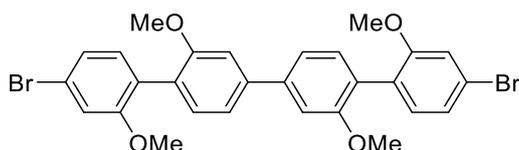
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 214.1 (19) [M-2×B(OH)₂, +2H]⁺, 258.1 (16) [M-B(OH)₂, +H]⁺, 302.1 (100) [M]⁺, berechnet 302.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.89 (d, ⁴J = 8.0 Hz, 2 H), 7.35 – 7.31 (m, 4 H), 7.05 (s, 4 H), 4.05 (s, 6 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.19, 145.98, 138.02, 120.49, 110.01, 56.14.

32 PT69



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Schlenkcolben, wurde eine Mischung aus blassgelbem **31** (102.0 mg, 0.338 mmol, 1.00 Äq.), farblosem Na₂CO₃ (144.5 mg, 1.36 mmol, 4.04 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (23.0 mg, 0.0199 mmol, 0.06 Äq.) und farblosem 5-Brom-2-Iodanisol (233.0 mg, 0.745 mmol, 2.20 Äq.) in einer Mischung aus Benzol/H₂O/EtOH (4:2:1, 21 mL) gelöst. Die Mischung wurde für 22.5 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene bräunliche Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3.5 cm, 15 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **32** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkkolben, wurde eine Mischung aus blassgelbem **31** (275.9 mg, 0.914 mmol, 1.00 Äq.), farblosem Na₂CO₃ (389.4 mg, 3.67 mmol, 4.02 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (127.0 mg, 0.110 mmol, 0.12 Äq.) und farblosem 5-Brom-2-iodanisol (636.2 mg, 2.03 mmol, 2.22 Äq.) in einer Mischung aus Benzol/H₂O/EtOH (4:2:1, 50 mL) gelöst. Die Mischung wurde für 22 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 5.5 cm, 21 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **32** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation C

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkkolben, wurde eine Mischung aus blassgelbem **31** (89.2 mg, 0.295 mmol, 1.00 Äq.), farblosem Na₂CO₃ (126.6 mg, 1.19 mmol, 4.04 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (21.0 mg, 0.0182 mmol, 0.06 Äq.) und farblosem 5-Brom-2-iodanisol (279.0 mg, 0.892 mmol, 3.02 Äq.) in einer Mischung aus Benzol/H₂O/EtOH (4:2:1, 30 mL) gelöst. Die Mischung wurde für 21.5 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 10 mL DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3.5 cm, 19 cm SiO₂, Cy/DCM 3:2). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **32** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute für A:	47.1 mg (0.0806 mmol, 24%)
Ausbeute für B:	489.5 mg (0.838 mmol, 92%)
Ausbeute für C:	157.2 mg (0.269 mmol, 91%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₂₈ H ₂₄ Br ₂ O ₄

Molekulargewicht: 584.304 g mol⁻¹

R_f: 0.50 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

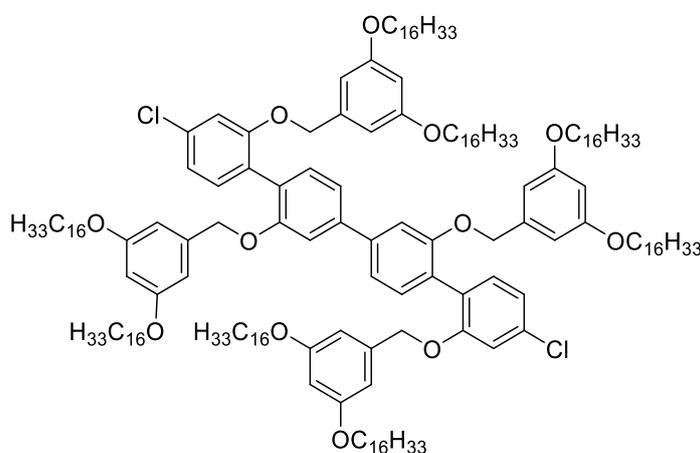
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 584.0 (100) [M]⁺, berechnet: 584.0.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.27 (d, ³*J* = 1.0 Hz, 4 H), 7.23 – 7.21 (m, 2 H), 7.18 – 7.16 (m, 2 H), 7.15 – 7.13 (m, 4 H), 3.85 (s, 6 H), 3.80 (s, 6 H).

¹³C{H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 158.42, 157.86, 142.64, 133.06, 132.09, 127.15, 126.57, 123.82, 122.25, 119.70, 115.14, 110.61, 56.49, 56.30.

34 PT39



In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **25** (20.6 mg, 0.0469 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **2** (170.9 mg, 0.281 mmol, 6.00 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (170.9 mg, 0.281 mmol, 6.00 Äq.) in Aceton (60 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 43 h bei 65 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Es konnte kein Produkt detektiert werden, weshalb die Mischung weitere 2 h bei 75 °C gerührt wurde. Anschließend wurden erneut farbloser **2** (161.2 mg, 0.265 mmol, 5.66 Äq.) und farbloser Cs₂CO₃ (129.5 mg, 0.396 mmol, 8.48 Äq.) hinzugefügt und für weitere 4 Tage bei 75 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (20 mL) gelöst und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3.5 cm, 17.5 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1; ∅ = 3.5 cm, 19 cm SiO₂, Cy/DCM 3:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **34** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 60.2 mg (0.0221 mmol, 47%)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₁₈₀H₂₉₆Cl₂O₁₂
Molekulargewicht: 2723.236 g mol⁻¹
R_f: 0.75 (mobile Phase: Cy/DCM 2:1)

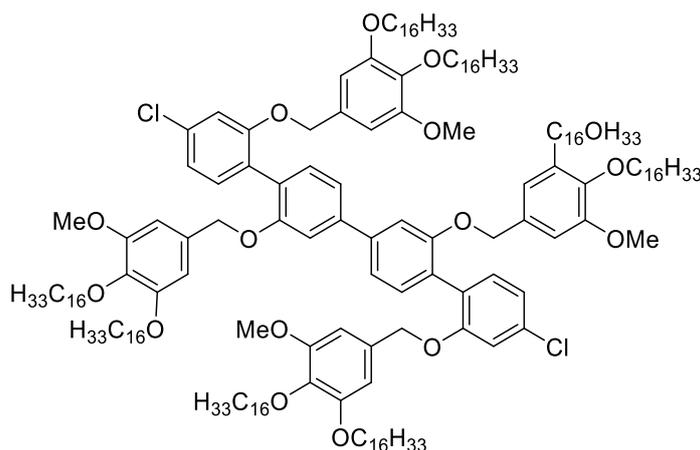
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 1142.1 (100) [((C₁₆H₃₃O)₂C₆H₃CH)₂]⁺, 2745.2 (6) [M+Na]⁺, 2761.2 (2) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 2745.2.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.36 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.31 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.28 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.25 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.05 – 7.02 (m, 4 H), 6.36 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 4 H), 6.35 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 4 H), 6.29 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2 H), 6.28 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2 H), 5.02 (s, 4 H), 4.96 (s, 4 H), 3.77 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 8 H), 3.74 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 8 H), 1.69 (p, ³*J* = 6.7 Hz, 8 H), 1.64 – 1.57 (m, 8 H), 1.45 – 1.36 (m, 8 H), 1.35 – 1.14 (m, 200 H), 0.88 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 24 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 161.04, 157.06, 142.19, 139.95, 139.45, 134.34, 132.88, 132.33, 127.43, 127.37, 121.25, 119.90, 113.76, 112.00, 105.18, 105.16, 101.21, 101.20, 70.91, 70.78, 68.57, 32.52, 30.32, 30.32, 30.31, 30.30, 30.27, 30.27, 30.26, 30.25, 30.23, 30.22, 30.17, 30.08, 30.05, 29.97, 29.96, 29.94, 29.91, 29.90, 29.84, 26.67, 26.65, 23.28, 14.46.

35 PT41



In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **25** (27.0 mg, 0.0615 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (237.9 mg, 0.373 mmol, 6.07 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (160.6 mg, 0.493 mmol, 8.02 Äq.) in Aceton (60 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 68.5 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (20 mL) gelöst

und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3.5 cm, 19 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **35** als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 122.1 mg (0.0429 mmol, 70%)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₁₈₄H₃₀₄Cl₂O₁₆

Molekulargewicht: 2843.34 g mol⁻¹

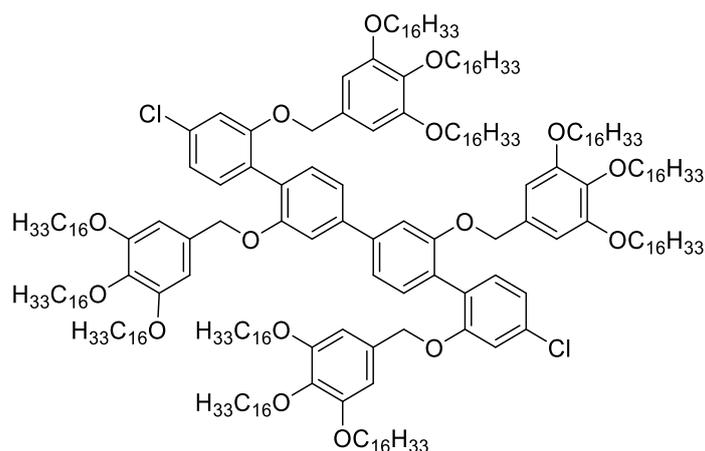
R_f: 0.60 (mobile Phase: DCM)

Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 2866.3 (100) [M+Na]⁺, 2882.2 (39) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 2866.2.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.39 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.33 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.32 – 7.29 (m, 2 H), 7.29 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.09 – 7.04 (m, 4 H), 6.43 – 6.37 (m, 8 H), 4.98 (s, 4 H), 4.92 (s, 4 H), 3.86 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 4 H), 3.82 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 4 H), 3.79 – 3.72 (m, 8 H), 3.67 (s, 6 H), 3.63 (s, 6 H), 1.78 – 1.71 (m, 4 H), 1.71 – 1.58 (m, 12 H), 1.49 – 1.37 (m, 4 H), 1.36 – 1.20 (m, 204 H), 0.90 – 0.85 (m, 24 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 157.52, 157.19, 154.17, 154.14, 153.68, 153.66, 142.21, 137.50, 137.41, 134.43, 132.87, 132.78, 132.34, 132.30, 127.63, 127.48, 121.37, 120.04, 113.96, 112.15, 105.14, 105.02, 103.98, 103.87, 73.85, 73.82, 71.16, 71.03, 69.37, 56.42, 56.40, 32.53, 30.88, 30.86, 30.36, 30.35, 30.33, 30.32, 30.30, 30.28, 30.26, 30.19, 30.17, 30.14, 30.13, 30.05, 29.97, 29.96, 29.66, 26.85, 26.83, 26.66, 26.64, 23.28, 14.46.



In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **25** (20.7 mg, 0.0471 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **15** (232.0 mg, 0.274 mmol, 5.81 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (123.0 mg, 0.378 mmol, 8.01 Äq.) in Aceton (25 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 23 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (10 mL) gelöst und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5$ cm, 17.5 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **36** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 159.6 mg (0.04 mmol, 92%)
Eigenschaften: gelblicher Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₂₄₄H₄₂₄Cl₂O₁₆
Molekulargewicht: 3684.96 g mol⁻¹
R_f: 0.21 (mobile Phase: Cy/DCM 2:1)

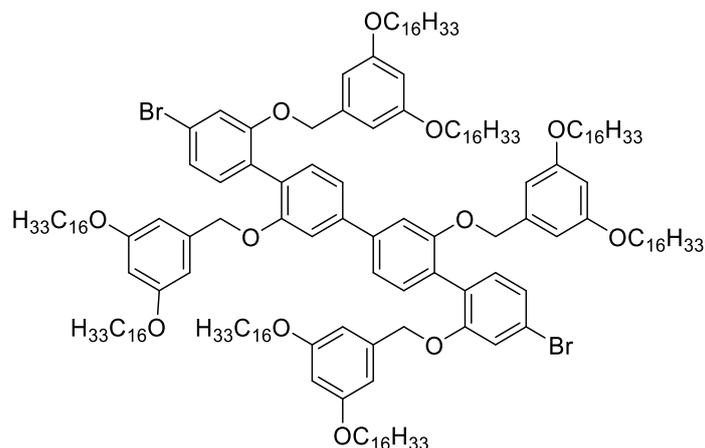
Analytik:

MALDI-TOF: m/z (rel. Int. [%], DCTB) = 1621.8 (100) [((C₁₆H₃₃O)₃C₆H₂CH)₂]⁺, 3707.2 (6) [M+Na]⁺, 3723.2 (4) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 3707.2.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.38 (d, ³J = 7.7 Hz, 2 H), 7.33 (dd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.5 Hz, 2 H), 7.29 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 3.1 Hz, 4 H), 7.07 – 7.04 (m, 4 H), 6.38 (d, ³J = 7.0 Hz, 2 H), 4.97 (s, 4 H), 4.90 (s, 4 H), 3.88 – 3.80 (m, 8 H), 3.80 – 3.68 (m, 16 H), 1.80 – 1.72 (m, 8 H), 1.72 – 1.57 (m, 16 H), 1.49 – 1.39 (m, 24 H), 1.38 – 1.17 (m, 288 H), 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 36 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 157.53, 157.21, 153.72, 142.11, 137.80, 137.72, 134.40, 132.64, 132.22, 127.59, 121.35, 119.96, 113.94, 112.21, 105.05, 104.96, 73.85, 73.82, 71.18, 69.41, 32.53, 30.98, 30.95, 30.40, 30.38, 30.36, 30.34, 30.31, 30.29, 30.28, 30.25, 30.16, 30.14, 30.05, 29.98, 29.97, 27.50, 26.84, 26.81, 26.78, 26.76, 23.28, 14.46.

37 PT71



Variation A

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **26** (14.0 mg, 0.0265 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **2** (96.5 mg, 0.159 mmol, 5.99 Äq.) und farblosem Cs_2CO_3 (69.4 mg, 0.213 mmol, 8.04 Äq.) in Aceton (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 75.5 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (20 mL) gelöst und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 2.3$ cm, 25 cm SiO_2 , Cy/DCM 3:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **37** nicht sauber erhalten werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Variation B

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **26** (70.5 mg, 0.133 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **2** (486.5 mg, 0.801 mmol, 6.00 Äq.) und farblosem Cs_2CO_3 (348.5 mg, 1.07 mmol, 8.01 Äq.) in Aceton (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 48 h bei 75 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (10 mL) gelöst und nacheinander

mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 4.5$ cm, 18 cm SiO₂, Cy/DCM 3:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **37** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute für A: 0.0 mg (0.0 mmol, 0%)
Ausbeute für B: 494.9 mg (0.169 mmol, 82%)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₁₈₀H₂₉₆Br₂O₁₂
Molekulargewicht: 2812.144 g mol⁻¹
R_f: 0.43 (mobile Phase: Cy:DCM 2:1)

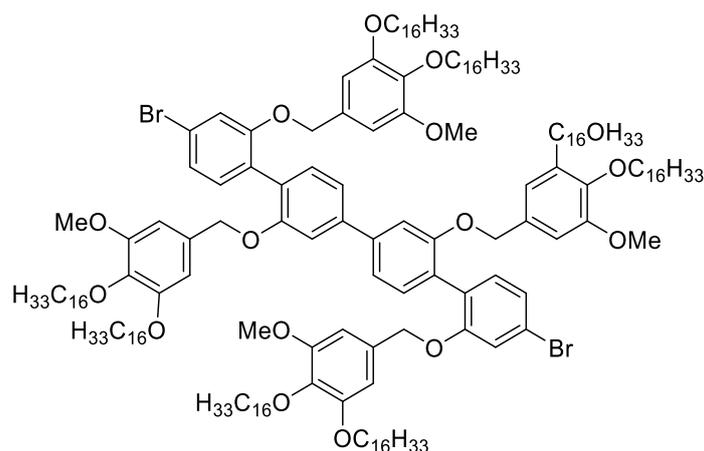
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 2835.1 (46) [M+Na]⁺, 2851.1 (100) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 2835.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.36 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.31 (d, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.25 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.23 (d, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H), 7.21 – 7.17 (m, 4 H), 6.38 – 6.32 (m, 8 H), 6.32 – 6.26 (m, 4 H), 5.02 (s, 4 H), 4.96 (s, 4 H), 3.80 – 3.70 (m, 16 H), 1.74 – 1.65 (m, 8 H), 1.65 – 1.57 (m, 8 H), 1.45 – 1.37 (m, 12 H), 1.36 – 1.20 (m, 192 H), 0.88 (t, *J* = 6.9 Hz, 24 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 160.86, 157.36, 156.83, 142.03, 139.77, 139.26, 133.05, 132.10, 127.75, 127.21, 124.12, 122.04, 119.73, 116.48, 111.82, 105.02, 104.99, 101.07, 101.05, 70.78, 70.62, 68.42, 32.37, 30.16, 30.12, 30.11, 30.08, 30.07, 30.04, 30.02, 29.93, 29.90, 29.86, 29.81, 29.77, 29.69, 27.34, 26.54, 26.49, 23.13, 14.31.

38 PT65



Variation A

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **26** (16.5 mg, 0.0312 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (119.1 mg, 0.187 mmol, 5.98 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (81.1 mg, 0.249 mmol, 7.97 Äq.) in Aceton (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 73.5 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (20 mL) gelöst und nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3.5 cm, 17 cm SiO₂, Cy/DCM 1:2; ∅ = 2.5 cm, 21 cm SiO₂, DCM). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **38** als oranger Feststoff erhalten.

Variation B

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **26** (108.5 mg, 0.205 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (786.3 mg, 1.23 mmol, 6.00 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (537.7 mg, 1.65 mmol, 8.03 Äq.) in Aceton (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 22 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (20 mL) gelöst und nacheinander mit je 30 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (20 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 4.5 cm, 17 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **38** als oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute für A: 51.4 mg (0.02 mmol, 56%)
Ausbeute für B: 494.9 mg (0.169 mmol, 82%)
Eigenschaften: oranger Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₁₈₄H₃₀₄Br₂O₁₆
Molekulargewicht: 2932.248 g mol⁻¹
R_f: 0.59 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

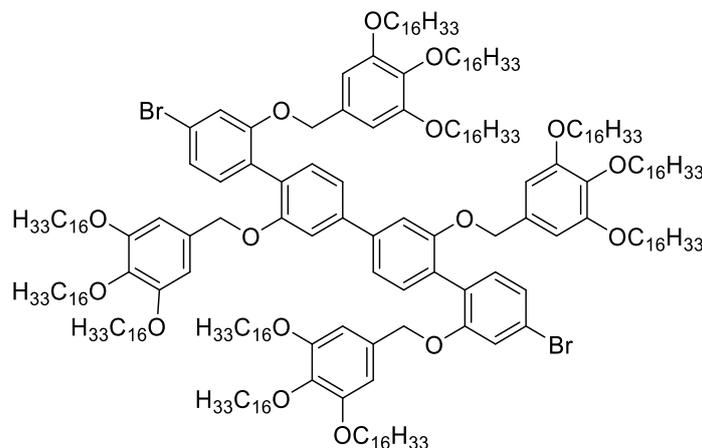
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 1800.6 (5) [((C₁₆H₃₃O)₂(MeO)C₆H₂CH)₃-H]⁺, 2955.1 (47) [M+Na]⁺, 2971.0 (100) [M+K]⁺, 3556.8 (15) [M+(C₁₆H₃₃O)₂(MeO)C₆H₂CH₂+Na]⁺, 3572.7 (30) [M+(C₁₆H₃₃O)₂(MeO)C₆H₂CH₂+K]⁺, 4157.4 (2) [M+2×((C₁₆H₃₃O)₂(MeO)C₆H₂CH₂+Na)]⁺, 4173.4 (4) [M+2×((C₁₆H₃₃O)₂(MeO)C₆H₂CH₂+K)]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 2955.1.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.39 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.32 (d, ³*J* = 7.8 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.29 (d, ⁴*J* = 1.8 Hz, 2 H), 7.25 (d, ³*J* = 8.4 Hz, 2 H), 7.23 – 7.20 (m, 4 H), 6.43 – 6.38 (m, 8 H), 4.98 (s, 4 H), 4.91 (s, 4 H), 3.89 – 3.80 (m, 8 H), 3.80 – 3.71 (m, 8 H), 3.67 (s, 6 H), 3.63 (s, 6 H), 1.82 – 1.72 (m, 6 H), 1.72 – 1.56 (m, 6 H), 1.50 – 1.37 (m, 4 H), 1.36 – 1.20 (m, 208 H), 0.91 – 0.84 (m, 24 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 157.43, 156.96, 153.99, 153.52, 142.06, 137.33, 137.23, 133.05, 132.61, 132.16, 127.81, 127.47, 124.23, 122.11, 119.89, 116.70, 111.96, 104.99, 104.83, 103.68, 73.68, 71.04, 69.20, 56.25, 32.36, 30.71, 30.69, 30.20, 30.18, 30.16, 30.15, 30.11, 30.09, 30.02, 29.99, 29.79, 27.33, 26.66, 26.49, 26.47, 23.11, 14.29.

39 PT75



In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **26** (66.5 mg, 0.126 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **15** (640.5 mg, 0.755 mmol, 6.00 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (329.9 mg, 1.01 mmol, 8.04 Äq.) in Aceton (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 67 h bei 85 °C

gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (20 mL) gelöst und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 4.5$ cm, 17 cm SiO₂, Cy/DCM 3:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **39** als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 475.1 mg (0.126 mmol, quant.)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₂₄₄H₄₂₄Br₂O_{16f}

Molekulargewicht: 3773.868 g mol⁻¹

R_f: 0.17 (mobile Phase: Cy:DCM 2:1)

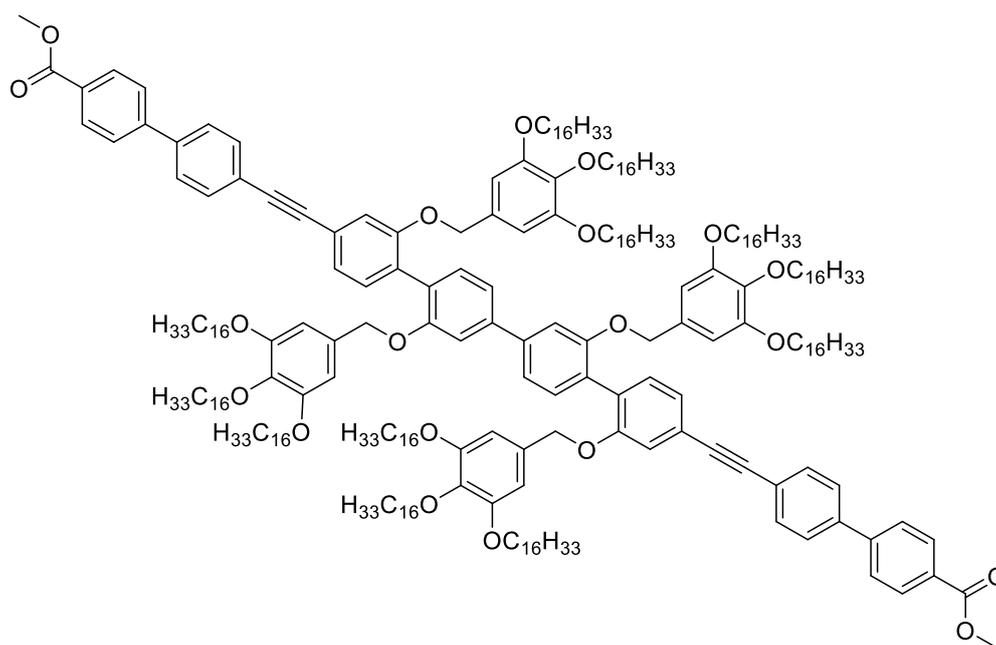
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 3796.1 (100) [M+Na]⁺, 3813.1 (91) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 3796.1.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.37 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H), 7.33 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.30 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.23 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 2 H), 7.22 – 7.19 (m, 4 H), 6.39 (s, 4 H), 6.37 (s, 4 H), 4.97 (s, 4 H), 4.89 (s, 4 H), 3.85 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4 H), 3.82 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4 H), 3.77 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 8 H), 3.73 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 8 H), 1.77 – 1.71 (m, 8 H), 1.70 – 1.57 (m, 12 H), 1.48 – 1.37 (m, 12 H), 1.37 – 1.20 (m, 304 H), 0.91 – 0.85 (m, 36 H).

¹³C{H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 157.43, 156.99, 153.55, 141.95, 137.64, 137.56, 133.00, 132.46, 132.09, 132.03, 127.84, 127.42, 124.21, 122.08, 119.79, 116.69, 111.77, 104.90, 104.80, 73.69, 73.65, 71.06, 70.83, 69.25, 69.24, 32.37, 32.36, 30.81, 30.78, 30.24, 30.22, 30.21, 30.20, 30.18, 30.17, 30.16, 30.14, 30.13, 30.11, 30.10, 30.08, 30.04, 30.00, 29.97, 29.89, 29.82, 29.81, 29.79, 29.78, 26.70, 26.65, 26.62, 26.59, 23.12, 14.30.

41 PT43/PT44/PT45



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem Mikrowellenröhrchen wurden gelbliches **36** (15.4 mg, 4.2 μmol , 1.00 Äq.), **40** (3.4 mg, 14.5 μmol , 3.46 Äq.), gelbes $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.2 mg, 0.3 μmol , 0.06 Äq.), farbloses Cs_2CO_3 (1.75 mg, 5.4 μmol , 1.29 Äq.), $\text{P}(\text{tBu})_3$ (1.7 mg, 8.4 μmol , 2.01 Äq.), DBU (0.1 mL, 670 μmol , $\rho = 1.02 \text{ g cm}^{-3}$, 102 mg, 160 Äq.) vermischt und in DMF (4 mL) gelöst. Das Gefäß wurde verschlossen und die Mischung für 10 min bei 150 °C in der Mikrowelle gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (5 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelb-orange Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 2.3 \text{ cm}$, 29 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:2). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **41** weder mittels $^1\text{H-NMR}$ noch MALDI nachgewiesen werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem Mikrowellenröhrchen wurden gelbliches **36** (20.0 mg, 5.4 μmol , 1.00 Äq.), **40** (3.2 mg, 13.6 μmol , 2.50 Äq.), gelbes $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.2 mg, 0.3 μmol , 0.05 Äq.), farbloses Cs_2CO_3 (4.4 mg, 13.6 μmol , 2.50 Äq.), $\text{P}(\text{tBu})_3$ (0.1 mg, 0.5 μmol , 0.10 Äq.), DBU (0.2 μL , 1.4 μmol , $\rho = 1.02 \text{ g cm}^{-3}$, 0.207 mg, 0.25 Äq.) vermischt und in DMF (2.5 mL) gelöst. Das Gefäß wurde verschlossen und die Mischung für

10 min bei RT und anschließend für 10 min bei 150 °C in der Mikrowelle gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (15 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 2.3 cm, 21.5 cm SiO₂, Cy/DCM 1:2). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **41** weder mittels ¹H-NMR noch MALDI nachgewiesen werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Variation C

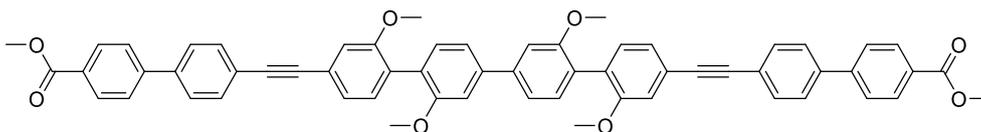
Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem Mikrowellenröhrchen wurden gelbliches **36** (21.1 mg, 0.0057 mmol, 1.00 Äq.), **40** (3.7 mg, 0.0157 mmol, 2.75 Äq.), gelbes PdCl₂(PPh₃)₂ (0.5 mg, 0.0007 mmol, 0.12 Äq.), farbloses Cs₂CO₃ (5.0 mg, 0.0153 mmol, 2.68 Äq.), P(*t*Bu)₃ (0.4 mg, 0.0020 mmol, 0.35 Äq.), DBU (0.4 µL, 0.0023 mmol, ρ = 1.02 g cm⁻³, 0.408 mg, 0.47 Äq.) und DMF (2 mL) vermischt. Das Gefäß wurde verschlossen und die Mischung für 60 min bei 150 °C in der Mikrowelle gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (15 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde aus MeCN umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten, welcher mittels ¹H-NMR und MALDI-Massenspektroskopie untersucht wurde. Die erhaltenen Signale konnten nicht dem gewünschten Produkt zugeordnet werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Ausbeute für A-C: 0 mg (0.00 mmol, 0%)

Summenformel: C₂₇₆H₄₄₆O₂₀

Molekulargewicht: 4084.584 g mol⁻¹

42 PT46



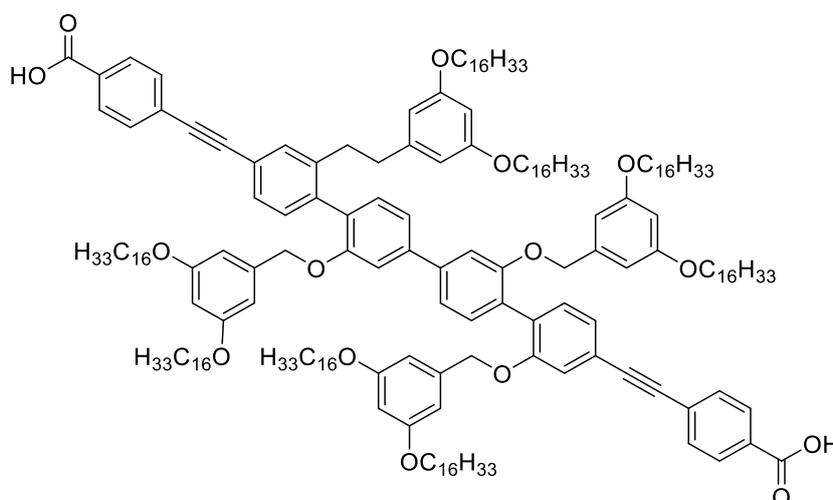
Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem Mikrowellenröhrchen wurden farbloses **30** (20.4 mg, 41.2 μmol , 1.00 Äq.), **40** (25.2 mg, 107 μmol , 2.60 Äq.), gelbes $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (2.9 mg, 4.1 μmol , 0.10 Äq.), farbloses Cs_2CO_3 (34.5 mg, 105 μmol , 2.57 Äq.), $\text{P}(\text{tBu})_3$ (2.0 mg, 99.0 μmol , 0.24 Äq.), DBU (3.25 μL , 20.6 μmol , $\rho = 1.02 \text{ g cm}^{-3}$, 3.13 mg, 0.50 Äq.) vermischt und in DMF (3 mL) gelöst. Das Gefäß wurde verschlossen und die Mischung für 60 min bei 150 °C in der Mikrowelle gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (5 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 2.5 \text{ cm}$, 31 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **42** mittels $^1\text{H-NMR}$ nicht nachgewiesen werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Ausbeute: 0 mg (0.00 mmol, 0%)

Summenformel: $\text{C}_{60}\text{H}_{46}\text{O}_8$

Molekulargewicht: 895.02 g mol^{-1}

43 PT74



In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus blassgelbem **46** (11.6 mg, 0.0039 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem KOH (10.7 mg, 0.191 mmol, 48.8 Äq.) in einer Mischung aus

THF/MeOH/H₂O (25:1:1, 27 mL) gelöst. Die farblose Lösung wurde für 20 h bei 60 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung auf RT gekühlt und anschließend nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (5 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **43** wurde als farbloser bis blassgelber Feststoff erhalten und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute: 11.3 mg (0.00384 mmol, 98%)

Eigenschaften: farbloser bis blassgelber Feststoff, löslich in THF.

Summenformel: C₁₉₈H₃₀₆O₁₆

Molekulargewicht: 2942.61 g mol⁻¹

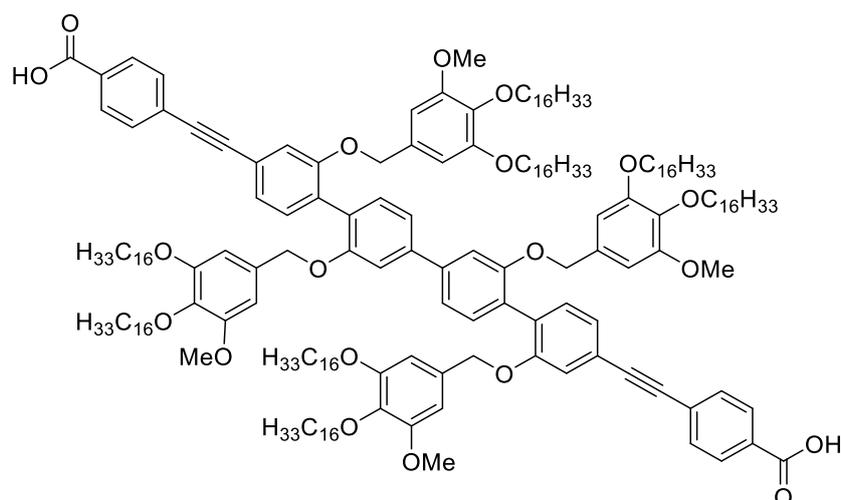
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 2942.3 (5) [M]⁺, 2965.4 (40) [M+Na]⁺, 2981.3 (100) [M+K]⁺, berechnet für [M]⁺: 2942.3.

MALDI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 2970.3 (22) [M]⁺, 2993.3 (100) [M+Na]⁺, 3009.3 (83) [M+K]⁺, berechnet: 2968.3.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.05 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 4 H), 7.61 (d, ³*J* = 8.1 Hz, 4 H), 7.44 - 7.38 (m, 8 H), 7.32 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H), 7.25 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H), 6.39 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 8 H), 6.29 – 6.27 (m, 2 H), 6.27 (t, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2 H), 5.08 (s, 4 H), 5.04 (s, 4 H), 3.76 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 8 H), 3.73 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 8 H), 1.72 – 1.66 (m, 8 H), 1.61 – 1.53 (m, 8 H), 1.47 – 1.37 (m, 8 H), 1.37 – 1.18 (m, 200 H), 0.91 – 0.85 (m, 24 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 167.14, 161.57, 161.56, 157.83, 157.52, 142.65, 140.75, 140.50, 132.31, 130.75, 128.71, 128.37, 123.87, 105.31, 105.22, 71.05, 71.02, 71.01, 33.07, 33.06, 30.90, 30.89, 30.89, 30.88, 30.86, 30.85, 30.82, 30.80, 30.72, 30.68, 30.58, 30.51, 30.50, 30.49, 27.34, 27.31, 25.94, 25.82, 23.74, 14.63, 14.62.

44 PT68

In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **47** (8.2 mg, 0.0027 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem KOH (7.4 mg, 0.132 mmol, 49.7 Äq.) in einer Mischung aus THF/MeOH/H₂O (25:1:1, 27 mL) gelöst. Die farblose Lösung wurde für 24 h bei 60 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung auf RT gekühlt und anschließend nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (5 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **44** wurde als farbloser bis blassgelber Feststoff erhalten und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

Ausbeute: 8.1 mg (0.00265 mmol, quant.)

Eigenschaften: farbloser bis blassgelber Feststoff, löslich in THF.

Summenformel: C₂₀₂H₃₁₄O₂₀

Molekulargewicht: 3062.714 g mol⁻¹

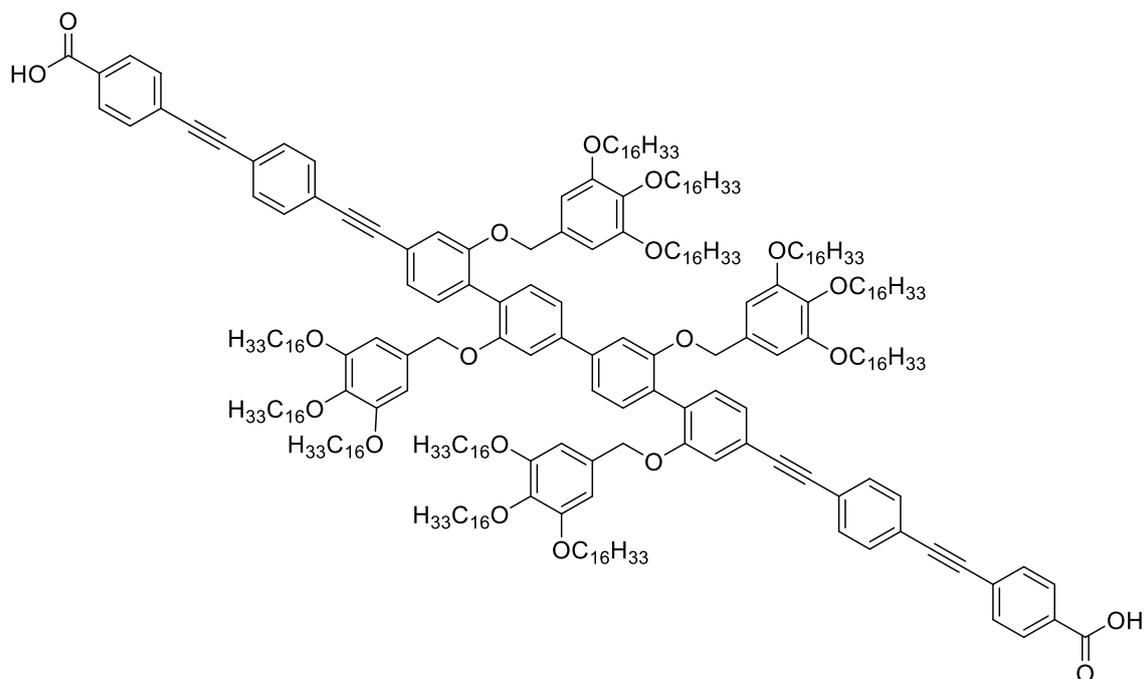
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 3085.4 (78) [M+Na]⁺, 3101.4 (100) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 3085.4.

¹H-NMR (700.4 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 8.06 – 8.04 (m, 4 H), 7.64 – 7.61 (m, 4 H), 7.46 – 7.43 (m, 2 H), 7.43 – 7.40 (m, 6 H), 7.35 – 7.34 (m, 2H), 7.27 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H), 6.48 – 6.44 (m, 8 H), 5.03 (s, 4 H), 5.00 (s, 4 H), 3.85 – 3.80 (m, 8 H), 3.77 – 3.72 (m, 8 H), 3.68 (s, 2 H), 3.66 (s, 6 H), 3.60 (s, 6 H), 1.68 – 1.58 (m, 12 H), 1.50 – 1.43 (m, 12 H), 1.40 – 1.35 (m, 4 H), 1.35 – 1.20 (m, 196 H), 0.91 – 0.86 (m, 24H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (175.1 MHz, THF- d_8): δ (ppm): 165.99, 156.82, 156.59, 153.77, 153.53, 137.32, 132.39, 132.15, 130.74, 129.80, 129.57, 127.45, 123.93, 122.75, 118.99, 104.43, 103.25, 91.97, 88.45, 72.47, 70.12, 31.83, 30.42, 29.71, 26.42, 26.19, 22.66, 13.50.

45 PT84



Variation A

In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **48** (12.7 mg, 3.1 μmol , 1.00 Äq.) und farblosem KOH (9.7 mg, 173 μmol , 56.3 Äq.) in einer Mischung aus THF/MeOH/H₂O (25:1:1, 27 mL) gelöst. Die farblose Lösung wurde für 24 h bei 60 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung auf RT gekühlt und anschließend nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **45** wurde als farbloser bis blassgelber Feststoff erhalten und ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Neben **45** lagen auch Spuren vom einfach verseiften Nebenprodukt **45NP** vor.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 25 mL Rundkolben wurde farbloses **49** (10.8 mg, 0.0025 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) gelöst und anschließend TBAF (0.01 mL, 1 M in THF, 3.99 Äq.) hinzugegeben. Die rotorange Lösung wurde für 80 min bei RT gerührt und

mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbliche Feststoff wurde in THF (3 mL) gelöst und mit MeCN (12 mL) ausgefällt. Nach Abfiltrieren wurde **45** als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute für A: 12.1 mg (2.95 μ mmol, 96%)

Ausbeute für B: 10.3 mg (2.51 μ mol, quant.)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff, löslich in THF.

Summenformel: C₂₇₈H₄₄₂O₂₀

Molekulargewicht: 4104.574 g mol⁻¹

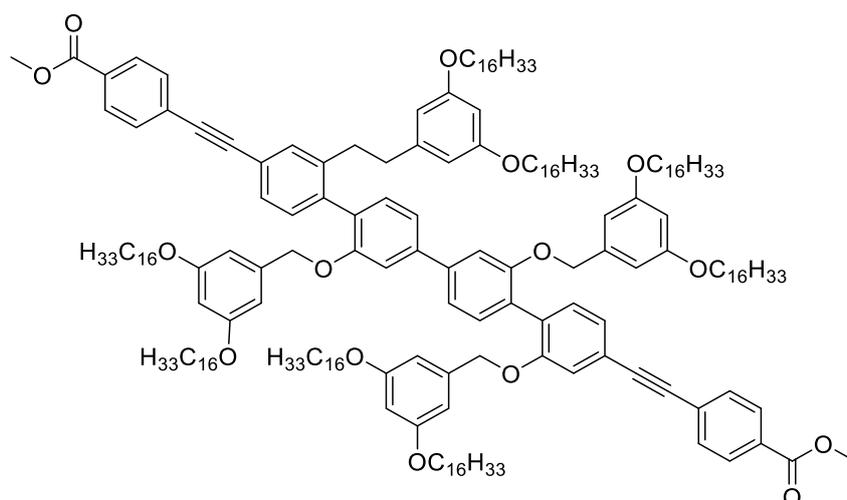
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 4127.5 (100) [M+Na]⁺, 4143.4 (74) [M+K]⁺, 4165.4 (4) [M-H+K+Na]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 4127.5.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.04 (d, ³*J* = 8.2 Hz, 4 H), 7.61 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.7 Hz, 4 H), 7.59 (d, ⁴*J* = 3.6 Hz, 4 H), 7.47 – 7.42 (m, 4 H), 7.39 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H), 7.33 – 7.30 (m, 2 H), 7.26 (d, ³*J* = 8.8 Hz, 2 H), 6.44 (s, 4 H), 6.43 (s, 4 H), 5.03 (s, 4 H), 4.98 (s, 4 H), 3.85 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 4 H), 3.82 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 4 H), 3.76 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 8 H), 3.72 (t, ³*J* = 6.2 Hz, 8 H), 1.69 – 1.56 (m, 8 H), 1.50 – 1.44 (m, 16 H), 1.40 – 1.35 (m, 4 H), 1.34 – 1.20 (m, 316 H), 0.88 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 36 H).

¹³C{H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 157.99, 157.60, 154.25, 138.55, 132.76, 132.59, 132.33, 130.73, 33.07, 33.05, 33.04, 31.63, 31.60, 31.02, 31.00, 30.98, 30.97, 30.95, 30.93, 30.92, 30.91, 30.90, 30.88, 30.88, 30.87, 30.86, 30.84, 30.82, 30.81, 30.81, 30.80, 30.75, 30.52, 30.50, 30.49, 27.51, 27.44, 27.43, 27.41, 25.91, 25.80, 23.72, 14.62.

46 PT73



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus gelblichem **37** (71.4 mg, 0.0254 mmol, 1.00 Äq.), blassbeigem **16** (14.3 mg, 0.0893 mmol, 3.52 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (3.0 mg, 0.0026 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (0.6 mg, 0.0032 mmol, 0.12 Äq.) und farblosem PPh₃ (0.8 mg, 0.0031 mmol, 0.12 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 35 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wurde für 22 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Aufgrund eines unvollständigen Umsatzes wurde **16** (9.2 mg, 0.0574 mmol, 2.26 Äq.) hinzugegeben und die Reaktionslösung weitere 3 h bei 80 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (∅ = 3.5 cm, 21 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **46** nicht isoliert werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus gelblichem **37** (118.7 mg, 0.0422 mmol, 1.00 Äq.), orangem **16** (20.9 mg, 0.130 mmol, 3.09 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (4.9 mg, 0.0042 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (1.0 mg, 0.0053 mmol, 0.12 Äq.) und farblosem PPh₃ (1.2 mg, 0.0046 mmol, 0.11 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 40 mL) gelöst. Die blassgelbe Lösung wurde für 22 h bei 85 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT

abgekühlt und anschließend nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel ($\varnothing = 3.5$ cm, 20 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **46** als farbloser bis blassgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute für A: 0.0 mg (0.00 mmol, 0%)

Ausbeute für B: 16.9 mg (0.00568 mmol, 13%)

Eigenschaften: farbloser bis blassgelber Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₂₀₀H₃₁₀O₁₆

Molekulargewicht: 2970.664 g mol⁻¹

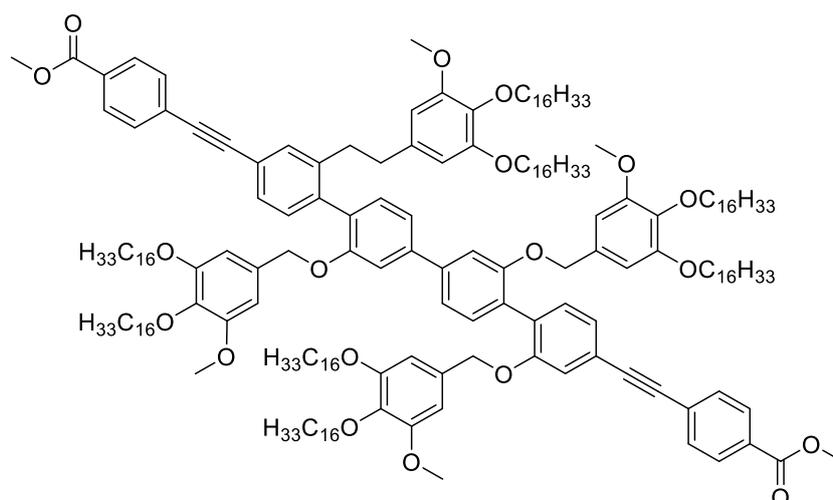
R_f: 0.18 (mobile Phase: Cy:DCM 2:1)

Analytik:

MALDI: m/z (rel. Int. [%]) = 2970.3 (22) [M]⁺, 2993.3 (100) [M+Na]⁺, 3009.3 (83) [M+K]⁺, berechnet: 2968.3.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.06 – 8.01 (m, 4 H), 7.65 – 7.60 (m, 4 H), 7.42 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.38 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.35 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.30 – 7.25 (m, 4 H), 7.22 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H), 6.39 – 6.35 (m, 8 H), 6.31 – 6.27 (m, 4 H), 5.04 (s, 4 H), 5.01 (s, 4 H), 3.92 (s, 6 H), 3.80 – 3.72 (m, 16 H), 1.72 – 1.66 (m, 8 H), 1.64 – 1.57 (m, 8 H), 1.43 – 1.36 (m, 8 H), 1.35 – 1.17 (m, 200 H), 0.91 – 0.83 (m, 24 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.69, 160.86, 160.84, 156.89, 156.55, 142.07, 139.82, 139.55, 132.14, 132.08, 131.91, 130.15, 129.88, 129.84, 128.28, 127.60, 124.77, 123.20, 119.77, 115.91, 111.86, 105.01, 104.89, 101.12, 101.00, 92.76, 89.01, 70.62, 68.44, 68.42, 52.50, 32.36, 32.36, 30.17, 30.16, 30.16, 30.15, 30.14, 30.12, 30.11, 30.10, 30.08, 30.07, 30.03, 29.94, 29.93, 29.90, 29.80, 29.79, 29.78, 29.70, 26.54, 26.50, 23.11, 14.30.

47 PT66

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus orangem **38** (200.7 mg, 0.0684 mmol, 1.00 Äq.), blassbeigem **16** (31.5 mg, 0.197 mmol, 2.87 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (8.1 mg, 0.0070 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (1.2 mg, 0.0063 mmol, 0.09 Äq.) und farblosem PPh₃ (1.9 mg, 0.0072 mmol, 0.11 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 25 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wurde für 5.5 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT abgekühlt und anschließend nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (∅ = 3.5 cm, 21 cm SiO₂, Cy/DCM 1:2) vorgereinigt und *via* recGPC aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **47** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 14.1 mg (0.0046 mmol, 7%)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₂₀₄H₃₁₈O₂₀
Molekulargewicht: 3090.768 g mol⁻¹
R_f: 0.52 (mobile Phase: DCM: Cy 3:1)

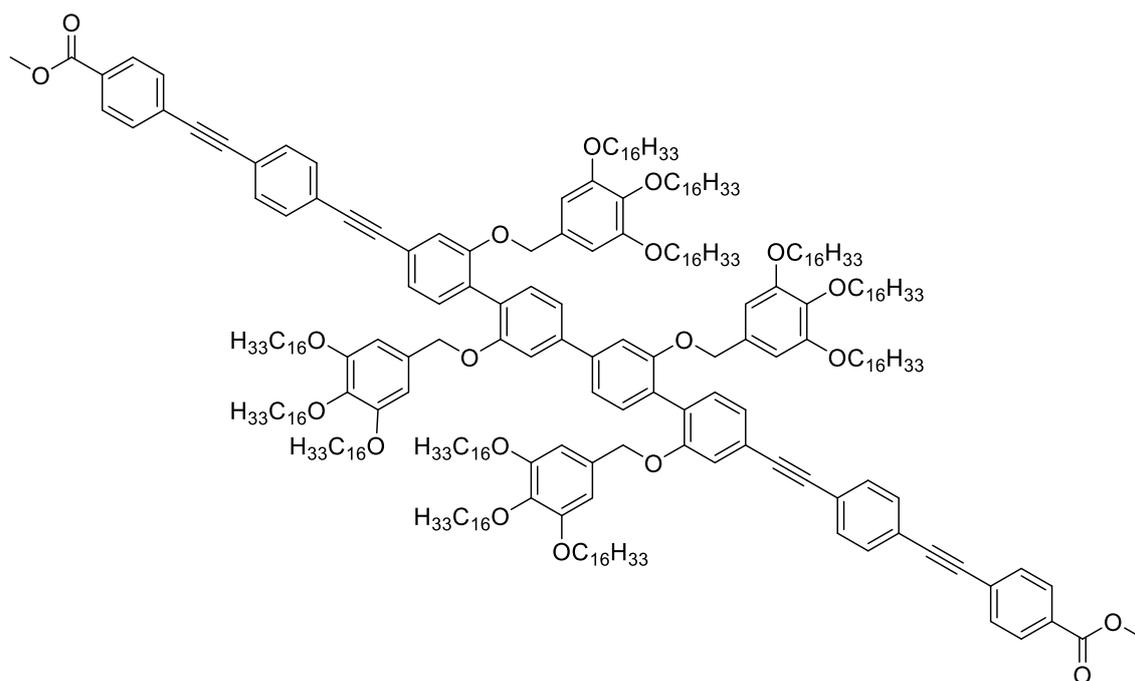
Analytik:

MALDI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 3113.4 (72) [M+Na]⁺, 3129.4 (100) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 3113.4.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.06 – 8.02 (m, 4 H), 7.65 – 7.62 (m, 4 H), 7.44 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.39 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.36 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.32 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.29 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H), 7.25 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H), 6.44 – 6.39 (m, 8 H), 5.00 (s, 4 H), 4.97 (s, 4 H), 3.92 (s, 6 H), 3.87 – 3.81 (m, 8 H), 3.76 (q, ³*J* = 6.3 Hz, 8 H), 3.69 (s, 6 H), 3.64 (s, 6 H), 1.78 – 1.71 (m, 4 H), 1.69 – 1.60 (m, 12 H), 1.47 – 1.37 (m, 6 H), 1.37 – 1.32 (m, 2 H), 1.32 – 1.18 (m, 200 H) 0.90 – 0.84 (m, 24 H).

¹³C{H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.68, 157.03, 156.62, 153.98, 153.94, 153.54, 153.49, 142.07, 137.28, 137.18, 132.65, 132.44, 132.06, 131.91, 130.22, 129.90, 129.84, 128.19, 127.85, 124.82, 123.32, 116.12, 104.98, 104.78, 103.83, 103.65, 73.67, 73.66, 70.87, 69.22, 69.21, 32.36, 32.35, 30.70, 30.20, 30.19, 30.18, 30.16, 30.14, 30.12, 30.11, 30.08, 30.03, 30.01, 30.00, 29.98, 29.96, 29.89, 29.81, 29.79, 29.79, 26.75, 26.68, 26.49, 26.48, 23.11, 14.29.

48 PT78



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus gelblichem **39** (201.5 mg, 53.4 μmol, 1.00 Äq.), farblosem **17** (69.6 mg, 267 μmol, 5.01 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (12.3 mg, 10.6 μmol, 0.20 Äq.), grauem CuI (2.0 mg, 1.1 μmol, 0.20 Äq.) und farblosem PPh₃ (3.0 mg, 1.1 μmol, 0.21 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 35 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wurde für 22 h bei 85 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT abgekühlt und anschließend nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen

wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel ($\varnothing = 3.5$ cm, 19 cm SiO₂, Cy/DCM 3:2) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **48** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute:	83.6 mg (0.0202 mmol, 38%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₂₈₀ H ₄₄₆ O ₂₀
Molekulargewicht:	4132.628 g mol ⁻¹
R_f:	0.25 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

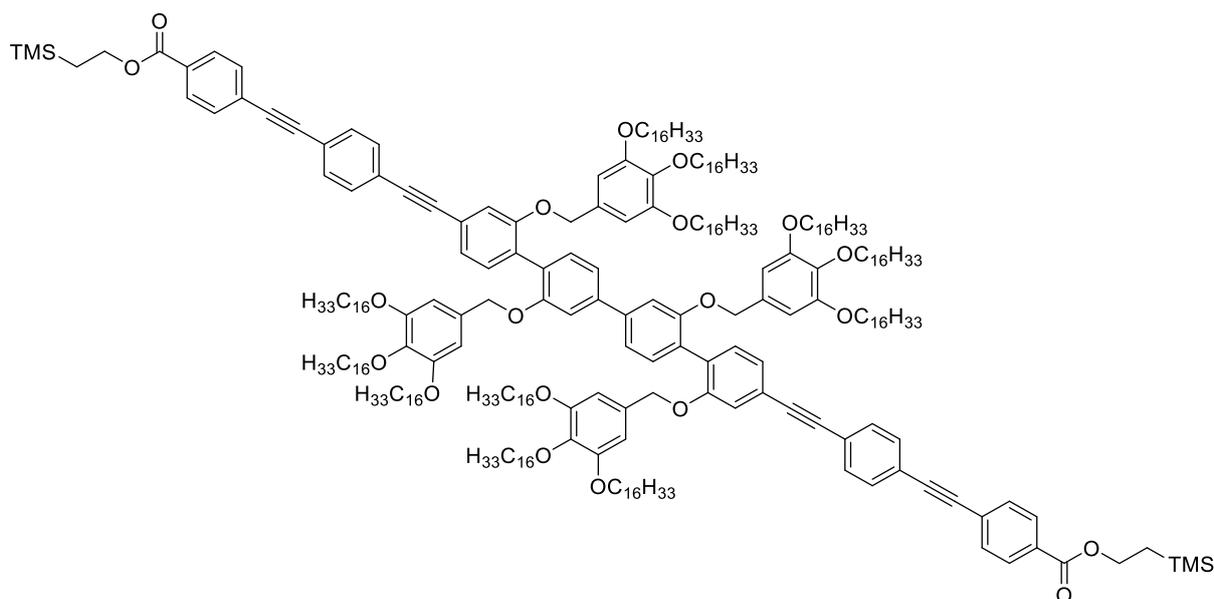
Analytik:

MALDI-TOF: m/z (rel. Int. [%], DCTB) = 4135.5 (100) [M]⁺, berechnet 4132.5.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.08 – 7.95 (m, 4 H), 7.64 – 7.61 (m, 4 H), 7.57 (s, 8 H), 7.44 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.38 (d, ³*J* = 7.5 Hz, 4 H), 7.34 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.28 (dd, ³*J* = 7.5 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H), 7.24 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H), 6.41 (s, 4 H), 6.40 (s, 4 H), 5.00 (s, 3 H), 4.95 (s, 3 H), 3.92 (s, 6 H), 3.88 – 3.81 (m, 8 H), 3.79 – 3.71 (m, 16 H), 1.78 – 1.71 (m, 8 H), 1.71 – 1.59 (m, 16 H), 1.48 – 1.39 (m, 12 H), 1.38 – 1.32 (m, 4 H), 1.32 – 1.21 (m, 298 H), 0.90 – 0.85 (m, 36 H).

¹³C{H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.68, 157.07, 156.64, 153.55, 141.98, 137.59, 137.43, 132.55, 132.36, 132.15, 132.06, 132.01, 131.93, 130.33, 129.88, 129.69, 128.04, 127.91, 124.74, 124.03, 123.54, 123.06, 119.85, 116.05, 111.84, 104.94, 104.62, 92.18, 92.00, 90.80, 89.50, 73.68, 73.66, 70.90, 70.78, 69.29, 69.25, 32.38, 32.37, 32.35, 30.82, 30.80, 30.25, 30.23, 30.22, 30.20, 30.19, 30.18, 30.17, 30.14, 30.13, 30.11, 30.09, 30.07, 30.05, 29.99, 29.91, 29.83, 29.81, 29.80, 26.76, 26.68, 26.62, 26.61, 23.13, 23.12, 14.31, 14.30.

49 PT82/PT87



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus gelblichem **39** (67.3 mg, 0.0178 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **18** (30.4 mg, 0.0877 mmol, 4.92 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (4.2 mg, 0.0036 mmol, 0.20 Äq.), grauem CuI (0.7 mg, 0.00368 mmol, 0.21 Äq.) und farblosem PPh₃ (1.0 mg, 0.00381 mmol, 0.21 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 15 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wurde für 22 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT abgekühlt und anschließend nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel ($\varnothing = 3.5$ cm, 19 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1) und *via* recGPC aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **49** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus gelblichem **39** (78.9 mg, 0.0209 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **18** (35.9 mg, 0.104 mmol, 4.96 Äq.), dunkelviolettem Pd₂(dba)₃ (1.5 mg, 0.0016 mmol, 0.08 Äq.), grauem CuI (0.5 mg, 0.0026 mmol, 0.13 Äq.) und farblosem XPhos (0.9 mg, 0.0019 mmol, 0.09 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 25 mL) gelöst. Die dunkelbraune Lösung wurde für 19.5 h bei 85 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung

auf RT abgekühlt und anschließend nacheinander mit je 10 mL 0.1 M Na₂EDTA_{aq.}, 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel ($\varnothing = 3.5$ cm, 18 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte eine Mischfraktion aus **49** und dem einfach umgesetzten Nebenprodukt **49NP** als farbloser Feststoff erhalten werden. Eine weitere Aufreinigung wurde nicht vorgenommen.

Ausbeute für A:	13.8 mg (0.0032 mmol, 18%)
Ausbeute für B:	14.5 mg (0.0034 mmol, 16% 49+49NP):
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₂₈₈ H ₄₆₆ O ₂₀ Si ₂
Molekulargewicht:	4305.046 g mol ⁻¹
R_f:	0.22 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

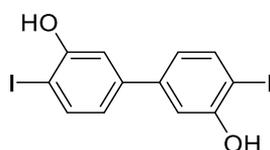
Analytik:

MALDI: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 1622.6 (100) [((C₁₆H₃₃O)₃C₆H₂CH)₂]⁺, 4343.5 (15) [M+K]⁺, berechnet für [M+K]⁺: 4343.5.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.06 – 8.01 (m, 4 H), 7.63 – 7.60 (m, 4 H), 7.57 (s, 8 H), 7.44 (d, ³*J* = 7.6 Hz, 2 H), 7.38 (dd, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 4 H), 7.34 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 7.27 (dd, ³*J* = 7.5, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H), 7.24 (d, ⁴*J* = 1.5 Hz, 2 H), 6.40 (d, ³*J* = 6.4 Hz, 8 H), 4.99 (s, 4 H), 4.95 (s, 4 H), 4.45 – 4.40 (m, 4 H), 3.87 – 3.81 (m, 8 H), 3.79 – 3.72 (m, 16 H), 1.78 – 1.71 (m, 8 H), 1.71 – 1.59 (m, 16 H), 1.47 – 1.37 (m, 12 H), 1.37 – 1.19 (m, 300 H), 1.18 – 1.13 (m, 4 H), 0.91 – 0.84 (m, 36 H), 0.10 (s, 18 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.30, 157.06, 156.62, 153.54, 137.57, 137.41, 132.13, 132.00, 131.88, 129.81, 73.68, 69.29, 69.25, 63.83, 32.37, 32.36, 32.35, 30.81, 30.79, 30.24, 30.23, 30.22, 30.21, 30.20, 30.19, 30.18, 30.17, 30.16, 30.13, 30.12, 30.11, 30.10, 30.09, 30.06, 30.05, 29.98, 29.90, 29.82, 29.80, 26.75, 26.67, 26.61, 26.60, 23.12, 23.11, 17.71, 14.30, 14.29.

50 PT105



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde farbloses **54** (151.0 mg, 0.324 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (20 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde farbloses BBr₃ (1.60 mL, 1 M in DCM, 4.03 Äq.) langsam hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit einem Gemisch aus DCM/EA (9:1, 10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das bräunliche Rohprodukt wurde in einer Mischung aus Cy/EA (12 mL, 5:1) gelöst und anschließend bei vermindertem Druck über 20 min auf etwa ein Drittel eingeeengt und abgekühlt. Der erhaltene Feststoff wurde filtriert. **50** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 100.0 mg (0.228 mmol, 70%)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in EA, schwer löslich in DCM, unlöslich in Cy.

Summenformel: C₁₂H₈I₂O₂

Molekulargewicht: 438.003 g mol⁻¹

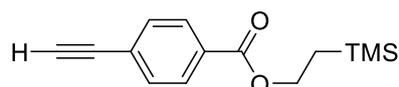
Analytik:

EI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 282.9 (2) [M-I-CO]⁺, 218.9 (6) [M]²⁺, 311.9 (8) [M-I+H]⁺, 437.8 (100) [M]⁺, berechnet: 437.9.

¹H-NMR (499.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.77 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, 2 H), 7.23 (dd, ⁴*J* = 2.1 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, 2 H), 6.96 (ddd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, 2 H), 5.54 (d, ⁵*J* = 0.9 Hz, 2 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.5 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 155.77, 142.47, 139.18, 121.34, 113.71, 85.02.

51 PT94



In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus rotem **53** (500.0 mg, 3.42 mmol, 1.00 Äq.), farblosem DCC (706.5 mg, 3.42 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem DMAP (41.8 mg, 0.432 mmol, 0.10 Äq.) evakuiert und mit Argon belüftet. Anschließend wurde die Mischung in DCM (40 mL) suspendiert und farbloses TMSEOH (1.50 mL, 10.47 mmol, $\rho = 0.825 \text{ g cm}^{-3}$, 1237.5 mg, 3.06 Äq.) hinzugegeben. Die Suspension wurde für 2.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension über Celite® filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5 \text{ cm}$, 16 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **51** als blassgelbes Öl erhalten.

Ausbeute:	699.3 mg (2.84 mmol, 83%)
Eigenschaften:	blassgelbes Öl, löslich in DCM.
Summenformel:	$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{Si}$
Molekulargewicht:	$246.38 \text{ g mol}^{-1}$
R_f:	0.59 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

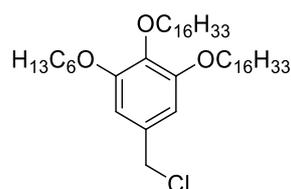
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 73.2 (25) $[\text{SiMe}_3]^+$, 101.1 (19) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Si}]^+$, 129.2 (44) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{13}\text{OSi}]^+$, 146.2 (4) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{12}\text{Si}]^+$, 159.2 (21) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_{11}\text{Si}]^+$, 203.2 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 218.2 (4) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 231.3 (3) $[\text{M}-\text{CH}_2]^+$, 245.3 (4) $[\text{M}]^{++}$, berechnet: 246.1.

¹H-NMR (500.1 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 8.00 – 7.95 (m, 2 H), 7.59 – 7.52 (m, 2 H), 4.45 – 4.36 (m, 2 H), 3.29 (s, 1 H), 1.18 – 1.08 (m, 2 H), 0.09 (s, 9 H).

¹³C{H}-NMR (125.8 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 166.21, 132.42, 131.33, 129.70, 126.80, 83.08, 80.13, 63.86, 17.67, -1.40.

52 PT145



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 250 mL Rundkolben wurde farbloses **61** (27.5 g, 39.9 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (150 mL) gelöst und mit DMF (11.0 mL, 143 mmol, $\rho = 0.95 \text{ gcm}^{-3}$, 10.3 g, 3.60 Äq.) versetzt. Unter Wasserkühlung wurde zu der Mischung Thionylchlorid (11.0 mL, 140 mmol, $\rho = 1.518 \text{ gcm}^{-3}$, 16.7 g, 3.51 Äq.) getropft. Das Wasserbad wurde entfernt und die gelbe Lösung für 25 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (20 mL) unter Kühlung im Wasserbad gestoppt und nacheinander mit je 30 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (20 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 9.5 \text{ cm}$, 8.5 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **52** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute:	25.7656 g (36.4 mmol, 91%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	$\text{C}_{45}\text{H}_{83}\text{ClO}_3$
Molekulargewicht:	$707.606 \text{ g mol}^{-1}$
R_f:	0.77 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

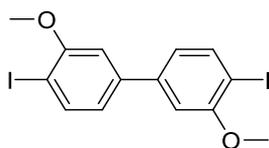
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 448.3 (30) $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{32}, -\text{Cl}, +\text{H}]^+$, 460.8 (39) $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{31}, -\text{Cl}]^+$, 482.3 (12) $[\text{M}-\text{C}_{16}\text{H}_{32}]^+$, 672.5 (100) $[\text{M}-\text{Cl}+\text{H}]^+$, 706.5 (47) $[\text{M}]^{*+}$, berechnet: 706.6.

$^1\text{H-NMR}$ (700.4 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 6.58 (s, 2 H), 4.53 (s, 2 H), 3.97 – 3.94 (m, 4 H), 3.91 (t, $^3J = 6.6 \text{ Hz}$, 2 H), 1.82 – 1.76 (m, 4 H), 1.75 – 1.66 (m, 2 H), 1.51 – 1.41 (m, 6 H), 1.39 – 1.34 (m, 4 H), 1.33 – 1.22 (m, 48 H), 0.92 – 0.90 (m, 3 H), 0.88 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 6 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (176.1 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 153.63, 153.62, 138.50, 132.91, 107.24, 107.23, 73.77, 69.45, 69.44, 47.52, 47.51, 32.36, 32.35, 32.01, 30.74, 30.20, 30.17, 30.16, 30.14, 30.11, 30.09, 30.07, 30.05, 30.03, 30.01, 29.84, 29.82, 29.79, 29.77, 27.34, 26.53, 26.18, 23.12, 23.06, 14.29, 14.23.

54 PT89/PT90/PT103/PT104



In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus gelblichem *o*-Dianisidin-bis-diazotiertem Zink Doppelsalz (auch bekannt als Echtblausalz B, **28**) (10.0 g, 21.1 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem Kaliumiodid (35.0 g, 211 mmol, 10.0 Äq.) in Wasser (100 mL) suspendiert. Die rotbraune Suspension wurde für 71.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurden dem Reaktionsgemisch EA (50 mL) hinzugefügt und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde mit je 30 mL 10% NaOH_{aq.}, 10% Na₂SO_{3, aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene orangebraune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 9.5$ cm, 10 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **54** als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute:	2218.9 mg (4.76 mmol, 23%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₁₄ H ₁₂ I ₂ O ₂
Molekulargewicht:	466.06 g mol ⁻¹
R_f:	0.50 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

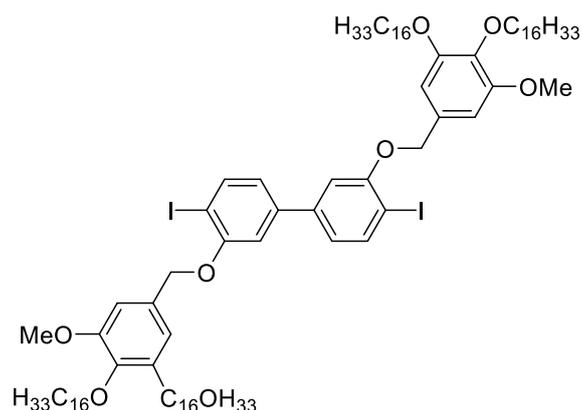
Analytik:

APCI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 198.1 (22) [M-2I-CH₃+H]⁺, 340.0 (100) [M-I]⁺, 465.9 (18) [M]⁺, berechnet: 465.9.

¹H-NMR (500.0 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.83 (d, ⁴*J* = 8.1 Hz, 2 H), 7.02 (d, ³*J* = 2.0 Hz, 2 H), 6.95 (d, ³*J* = 2.0 Hz, ⁴*J* = 8.1 Hz, 2 H), 3.94 (s, 6 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.7 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 158.99, 142.71, 140.10, 121.55, 110.16, 85.53, 56.83.

55 PT106



In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **50** (98.5 mg, 0.225 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (430.0 mg, 0.675 mmol, 3.00 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (295.3 mg, 0.91 mmol, 4.03 Äq.) in Aceton (40 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 23.5 h bei 75 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (20 mL) gelöst und nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 5.5 cm, 17 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **55** als oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 220.9 mg (0.135 mmol, 60%)

Eigenschaften: oranger Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₉₂H₁₅₂I₂O₈

Molekulargewicht: 1640.029 g mol⁻¹

R_f: 0.24 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

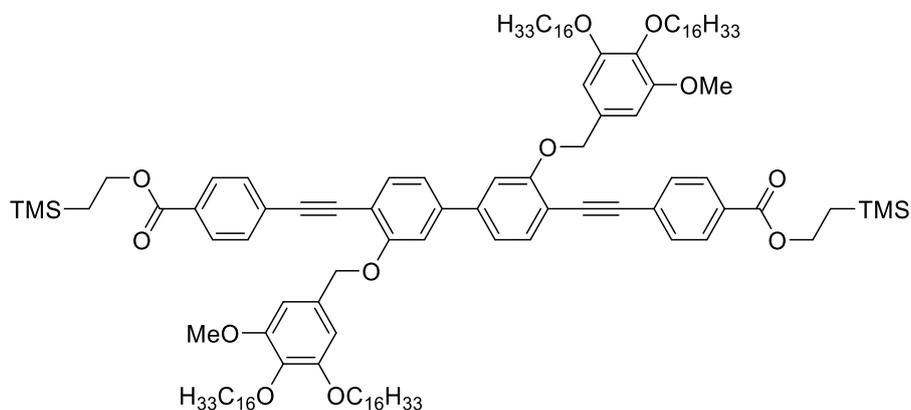
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 1202.1 (100) [(C₄₀H₇₂O₃)₂+H]⁺, 1639.0 (<1) [M]⁺, 1663.0 (15) [M+Na]⁺, 1677.9 (6) [M+K]⁺, 2263.5 (14) [M+C₄₀H₇₂O₃+Na]⁺, 2279.5 (9) [M+C₄₀H₇₂O₃+K]⁺, 2864.1 (2) [M+(C₄₀H₇₂O₃)₂+Na], berechnet für [M]⁺: 1639.0.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.87 – 7.83 (m, 2 H), 7.03 (d, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H), 6.94 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H), 6.77 (s, 4 H), 5.12 (s, 4 H), 3.99 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4 H), 3.93 – 3.90 (m, 4 H), 3.84 (s, 6 H), 1.82 – 1.76 (m, 4 H), 1.72 – 1.68 (m, 4 H), 1.51 – 1.41 (m, 8 H), 1.38 – 1.20 (m, 96 H), 0.90 – 0.86 (m, 12 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (176.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 158.06, 154.19, 153.63, 142.46, 140.12, 137.64, 131.92, 121.84, 111.94, 105.77, 104.56, 86.43, 73.74, 71.56, 69.41, 56.51, 32.35, 30.68, 30.15, 30.14, 30.13, 30.11, 30.10, 30.08, 29.98, 29.88, 29.84, 29.78, 27.33, 26.59, 26.46, 23.11, 14.29.

56 PT108



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Schlenkkolben, wurde eine Mischung aus orangem **55** (103.0 mg, 0.0628 mmol, 1.00 Äq.), grauem CuI (1.2 mg, 0.0063 mmol, 0.10 Äq.), farblosem PPh₃ (1.8 mg, 0.0069 mmol, 0.11 Äq.) und gelbem Pd(PPh₃)₄ (7.2 mg, 0.0062 mmol, 0.10 Äq.) vorgelegt. Dazu wurde gelbliches **51** (0.54 mL, 0.251 mmol, $\rho = 0.115 \text{ g cm}^{-3}$ (573.1 mg in 5 mL THF gelöst), 4.00 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (10:1, 10 mL) hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 22 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene orange Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel ($\varnothing = 3.5 \text{ cm}$, 20 cm SiO₂, Cy/DCM 2:3) und *via* recGPC aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **56** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute:	31.9 mg (0.0170 mmol, 27%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₁₂₀ H ₁₈₆ O ₁₂ Si ₂
Molekulargewicht:	1876.966 g mol ⁻¹
R_f:	0.20 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

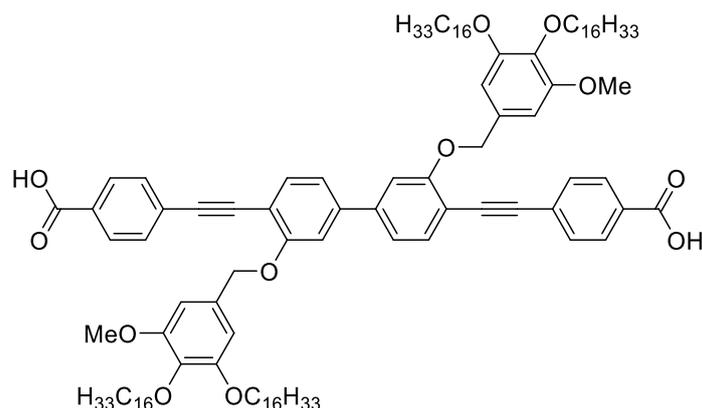
Analytik:

MALDI: m/z (rel. Int. [%], DCTB) = 1899.3 (100) $[M+Na]^+$, 1915.3 (13) $[M+K]^+$, 2149.5 (15) $[M+Na+DCTB]^+$, berechnet für $[M+Na]^+$: 1899.3.

1H -NMR (500.2 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 8.03 – 7.97 (m, 4 H), 7.60 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H), 7.59 – 7.56 (m, 4 H), 7.24 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2 H), 7.20 (d, $^4J = 1.7$ Hz, 2 H), 6.81 – 6.74 (m, 4 H), 5.19 (s, 4 H), 4.46 - 4.39 (m, 4 H), 3.91 (q, $^3J = 6.6$ Hz, 8 H), 3.77 (s, 6 H), 1.75 – 1.66 (m, 8 H), 1.49 – 1.35 (m, 4 H), 1.34 – 1.21 (m, 100 H), 1.19 – 1.12 (m, 4 H), 0.91 – 0.84 (m, 12 H), 0.10 (s, 18 H).

$^{13}C\{H\}$ -NMR (125.8 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 166.26, 160.17, 154.21, 153.72, 142.76, 137.76, 134.14, 132.33, 131.73, 130.68, 129.81, 128.25, 120.22, 112.83, 112.15, 105.82, 104.64, 94.12, 89.04, 73.75, 71.44, 69.40, 63.79, 56.48, 32.35, 30.70, 30.16, 30.15, 30.11, 30.09, 30.00, 29.89, 29.85, 29.79, 26.58, 26.48, 23.11, 17.74, 14.30, -1.38.

57 PT109



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 25 mL Rundkolben wurde farbloses **56** (24.0 mg, 12.8 μmol , 1.00 Äq.) in THF (10 mL) gelöst und anschließend TBAF (0.04 mL, 40 μmol , 1 M in THF, 3.13 Äq.) hinzugegeben. Die farblose Lösung wurde für 1.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (5 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbliche Feststoff wurde in THF (3 mL) gelöst und mit MeCN (10 mL) ausgefällt. Nach Abfiltrieren wurde **57** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 21.4 mg (12.8 μmol , quant.)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in THF.
Summenformel: $\text{C}_{110}\text{H}_{162}\text{O}_{12}$
Molekulargewicht: $1676.494 \text{ g mol}^{-1}$

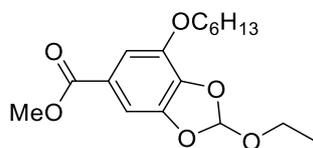
Analytik:

MALDI-TOF: m/z (rel. Int. [%], DCTB) = 1699.2 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1715.1 (5) $[\text{M}+\text{K}]^+$, berechnet für $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 1699.2.

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ (ppm): 8.04 – 7.99 (m, 4 H), 7.58 (d, $^3J = 8.1 \text{ Hz}$, 6 H), 7.35 (d, $^4J = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H), 7.31 (dd, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J = 1.6 \text{ Hz}$, 2 H), 6.87 – 6.82 (m, 4 H), 5.22 (s, 4 H), 3.95 – 3.87 (m, 8 H), 3.75 (s, 6 H), 1.54 – 1.46 (m, 4 H), 1.45 – 1.38 (m, 4 H), 1.36 – 1.22 (m, 104 H), 0.92 – 0.85 (m, 12 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, $\text{THF-}d_8$): δ (ppm): 164.93, 161.20, 155.10, 154.51, 143.38, 139.01, 134.46, 133.30, 132.23, 130.71, 106.72, 73.74, 56.66, 33.06, 31.52, 30.94, 30.91, 30.88, 30.86, 30.80, 30.76, 30.69, 30.64, 30.50, 27.34, 27.28, 23.74, 14.61.

58 PT136



In einem 250 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **8** (11.7 g, 48.9 mmol, 1.00 Äq.), farblosem Cs_2CO_3 (39.8 g, 122 mmol, 2.50 Äq.) und gelblichem 1-Iodhexan (14.5 mL, 98.3 mmol, $\rho = 1.437 \text{ g cm}^{-3}$, 2.01 Äq.) in Aceton (100 mL) suspendiert. Die pinke Suspension wurde für 23.5 h bei 70°C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit DCM ($3 \times 20 \text{ mL}$) ausgeschüttelt. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 25 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (15 mL) gewaschen und die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 9.5 \text{ cm}$, 11 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **58** als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 15.3168 g (47.2 mmol, 97%)
Eigenschaften: gelbes Öl, löslich in DCM.
Summenformel: $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_6$

Molekulargewicht: 324.373 g mol⁻¹

R_f: 0.54 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:2)

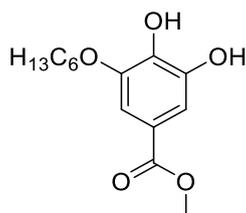
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 184.0 (100) [M-C₆H₁₂, -COEt]⁺, 195.0 (5) [M-COEt, -COOMe]⁺, 279.1 (16) [M-OEt]⁺, 293.1 (6) [M-OMe]⁺, 324.2 (40) [M]^{•+}, berechnet: 324.2.

¹H-NMR (499.1 MHz, DCM-d₂): δ (ppm): 7.33 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.20 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 6.93 (s, 1 H), 4.11 (t, ³J = 6.7 Hz, 2 H), 3.85 (s, 3 H), 3.74 (qd, ³J = 7.1 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, 2 H), 1.84 – 1.75 (m, 2 H), 1.52 – 1.41 (m, 2 H), 1.41 – 1.30 (m, 4 H), 1.25 (t, ³J = 7.1 Hz, 3 H), 0.96 – 0.86 (m, 3 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.5 MHz, DCM-d₂): δ (ppm): 166.76, 147.64, 142.83, 138.61, 124.95, 120.62, 111.57, 103.54, 70.32, 60.45, 54.00, 52.56, 32.11, 29.77, 26.10, 23.17, 15.21, 14.36.

59 PT138



In einem 250 mL Rundkolben wurde gelbes **58** (15.3056 g, 47.2 mmol, 1.0 Äq.) in MeOH (25 mL) gelöst und HCl_{aq.} (12 mL, 145 mmol, c = 12.08 molL⁻¹, 3.07 Äq.) wurde langsam hinzugegeben. Die farblose Suspension wurde für 19 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch mit 25% NH_{3, aq.} (25 mL, bis pH>7) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit DCM (2× 50 mL) und EA (5× 50 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **59** wurde als farbloser Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 12.2016 g (45.5 mmol, 96%)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in EA, THF, mäßig löslich in DCM.

Summenformel: C₁₄H₂₀O₅

Molekulargewicht: 268.309 g mol⁻¹

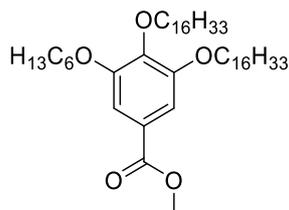
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 184.0 (100) [M-C₆H₁₂]⁺, 237.1 (8) [M-OMe]⁺, 268.1 (28) [M]^{•+}, berechnet: 268.1.

¹H-NMR (500.2 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.26 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 1 H), 7.20 (t, ⁴*J* = 2.3 Hz, 1 H), 4.10 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2 H), 3.84 (s, 3 H), 1.87 – 1.76 (m, 2 H), 1.51 – 1.42 (m, 2 H), 1.40 – 1.29 (m, 4 H), 0.94 – 0.86 (m, 3 H).

¹³C{H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 167.18, 146.67, 144.05, 137.61, 122.57, 111.03, 106.22, 70.22, 54.00, 52.43, 32.13, 29.72, 26.20, 23.18, 14.36.

60 PT141



In einem 250 mL Rundkolben wurde eine Mischung von farblosem **59** (12.2 g, 45.5 mmol, 1.00 Äq.), 1-Iodhexadecan (48.0 g, 136 mmol, 3.00 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (29.6 g, 90.9 mmol, 2.00 Äq.) in Aceton (80 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für 68 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit DCM (4× 50 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum auf etwa die Hälfte eingengt und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (20 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde das Rohprodukt zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 9.5 cm, 12.5 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1; ∅ = 9.5 cm, 13.5 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **60** als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute: 32.4581 g (45.3 mmol, 100%)
Eigenschaften: gelblicher Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₄₆H₈₄O₅
Molekulargewicht: 717.173 g mol⁻¹
R_f: 0.4 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

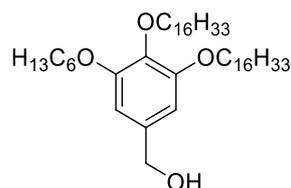
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 183.9 (100) [M-2(C₁₆H₃₂), -OC₆H₁₂]⁺, 268.0 (26) [M-2(C₁₆H₃₂)]⁺, 407.9 (8) [M-C₁₆H₃₂, -C₆H₁₂]⁺, 492.2 (67) [M-C₁₆H₃₂]⁺, 576.2 (4) [M-C₁₀H₂₀]⁺, 685.3 (2) [M-OMe]⁺, 716.1 (85) [M]⁺, berechnet: 716.6.

¹H-NMR (499.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.24 (s, 2 H), 4.03 – 3.96 (m, 6 H), 3.85 (s, 3 H), 1.85 – 1.76 (m, 4 H), 1.74 – 1.67 (m, 2 H), 1.52 – 1.42 (m, 6 H), 1.39 – 1.33 (m, 4 H), 1.33 – 1.23 (m, 51 H), 0.94 – 0.86 (m, 6 H).

¹³C{H}-NMR (125.5 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 167.09, 153.29, 142.59, 125.21, 108.08, 108.06, 73.82, 69.54, 52.32, 32.36, 32.00, 30.74, 30.16, 30.15, 30.14, 30.09, 30.07, 29.97, 29.83, 29.79, 29.77, 29.72, 26.52, 26.48, 26.17, 23.12, 23.05, 14.29, 14.22.

61 PT144



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 250 mL Rundkolben wurde farbloses **60** (29.7 g, 41.4 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem THF (100 mL) gelöst. Zur Lösung wurde unter Kühlung im Wasserbad LiAlH₄ (21.0 mL, 50.4 mmol, 2 M in THF, 1.22 Äq.) mit Hilfe eines Tropftrichters über 15 min zugetropft und gerührt. Anschließend wurde das Wasserbad entfernt und die Mischung für 18.8 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (50 mL) unter Kühlung im Wasserbad gestoppt. Der erhaltene Feststoff wurde filtriert und mit warmem DCM (3× 50 mL) und THF (50 mL) ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **61** als farbloser Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 27.5993 g (40.0 mmol, 97%)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₄₅H₈₄O₄

Molekulargewicht: 689.163 g mol⁻¹

R_f: 0.11 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

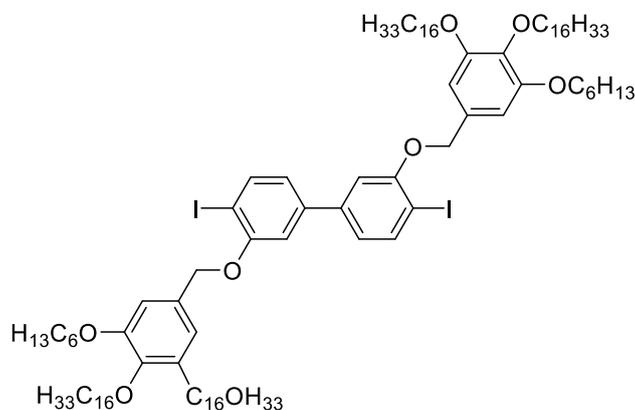
Analytik:

APCI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 689.6 (100) [M]⁺, berechnet: 689.6.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 6.55 (s, 2 H), 4.55 (d, ³J = 5.8 Hz, 2 H), 3.98 – 3.93 (m, 4 H), 3.91 – 3.87 (m, 2 H), 1.83 – 1.75 (m, 4 H), 1.73 – 1.66 (m, 2 H), 1.50 – 1.41 (m, 6 H), 1.40 – 1.22 (m, 52 H), 0.93 – 0.90 (m, 3 H), 0.90 – 0.86 (m, 6 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (176.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 153.62, 137.62, 136.82, 105.36, 105.35, 73.70, 69.38, 69.37, 65.75, 32.35, 32.02, 30.74, 30.40, 30.17, 30.15, 30.13, 30.08, 30.07, 30.06, 30.02, 29.99, 29.87, 29.85, 29.82, 29.78, 29.73, 26.56, 26.54, 26.19, 23.11, 23.06, 14.28, 14.22.

62 PT146



In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **50** (500.0 mg, 1.14 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **52** (2423.3 mg, 3.42 mmol, 3.00 Äq.) und farblosem Cs_2CO_3 (1489.6 mg, 4.57 mmol, 4.00 Äq.) in Aceton (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 69.5 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Reaktionsgemisch filtriert und mit DCM (2× 25 mL) ausgeschüttelt. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5$ cm, 21 cm SiO_2 , Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, konnte **62** als gelblicher Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 1226.7 mg (0.689 mmol, 60%)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: $\text{C}_{102}\text{H}_{172}\text{I}_2\text{O}_8$

Molekulargewicht: 1780.299 g mol $^{-1}$

R_f: 0.25 (mobile Phase: Cy:DCM 2:1)

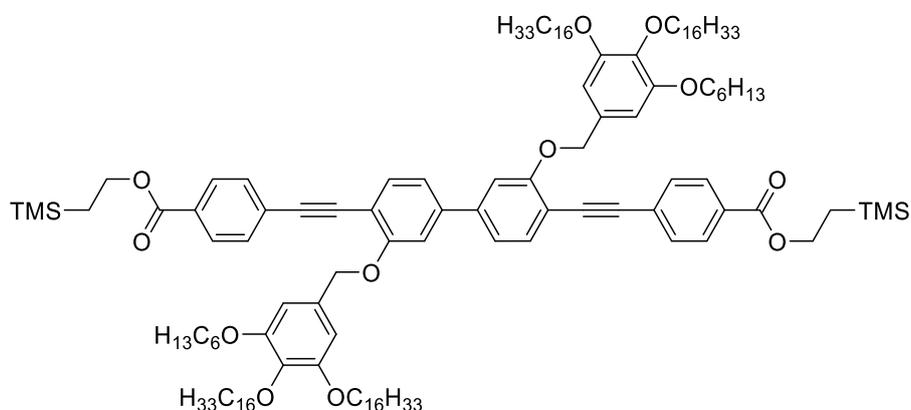
Analytik:

ESI(+): m/z (rel. Int. [%]) = 1780.1 (100) $[\text{M}]^+$, 1798.2 (60) $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, 1812.1 (52) $[\text{M}+\text{O}_2]^+$, berechnet: 1780.1.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.84 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H), 7.03 (d, ⁴*J* = 2.3 Hz, 2 H), 6.93 (dd, ³*J* = 8.1 Hz, ⁴*J* = 2.2 Hz, 2 H), 6.75 (s, 4 H), 5.10 (s, 4 H), 3.99 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 8 H), 3.95 – 3.89 (m, 4 H), 1.79 (p, ³*J* = 6.9 Hz, 8 H), 1.71 (p, ³*J* = 6.8 Hz, 4 H), 1.51 – 1.42 (m, 12 H), 1.40 – 1.21 (m, 104 H), 0.93 – 0.86 (m, 18 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 158.08, 153.69, 142.46, 140.11, 138.01, 131.80, 121.82, 111.97, 105.79, 86.44, 73.75, 71.61, 69.48, 69.47, 32.36, 32.05, 30.76, 30.18, 30.16, 30.14, 30.10, 30.09, 30.03, 30.03, 29.88, 29.84, 29.79, 26.58, 26.56, 26.22, 23.11, 23.07, 14.29, 14.25.

63 PT147



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Schlenkkolben, wurde eine Mischung aus gelblichem **62** (150.5 mg, 0.0845 mmol, 1.00 Äq.), grauem CuI (3.5 mg, 0.0184 mmol, 0.22 Äq.), farblosem PPh₃ (4.3 mg, 0.0164 mmol, 0.19 Äq.) und gelbem Pd(PPh₃)₄ (19.5 mg, 0.0169 mmol, 0.20 Äq.) vorgelegt. Dazu wurde gelbliches **50** (0.90 mL, ρ = 0.092 gcm⁻³ (460.0 mg gelöst in THF(5 mL)), 0.336 mmol, 3.98 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 20 mL) hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 23 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene orange Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (∅ = 3.5 cm, 19 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **63** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 153.6 mg (0.0761 mmol, 90%)
Eigenschaften: gelber Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₁₃₀H₂₀₆O₁₂Si₂
Molekulargewicht: 2017.236 g mol⁻¹
R_f: 0.35 (mobile Phase: Cy:DCM 1:2)

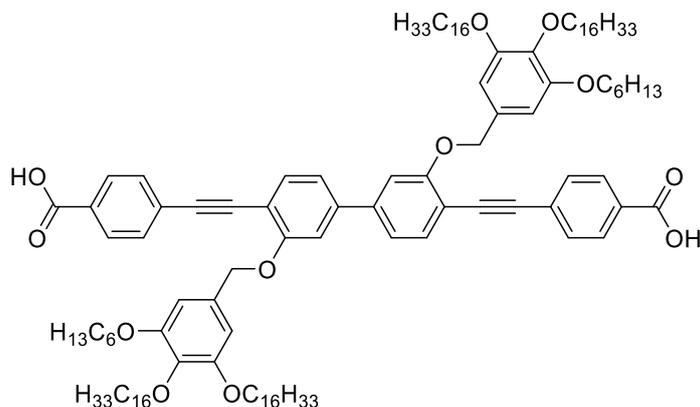
Analytik:

APCI: m/z (rel. Int. [%]) = 2017.5 (100) [M]⁺, berechnet: 2017.5.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.02 – 7.98 (m, 4 H), 7.60 (d, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H), 7.58 – 7.55 (m, 4 H), 7.23 (dd, ³*J* = 7.9 Hz, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 7.20 (d, ⁴*J* = 1.6 Hz, 2 H), 6.76 (q, ⁴*J* = 1.8 Hz, 4 H), 5.18 (s, 4 H), 4.44 – 4.39 (m, 4 H), 3.93 – 3.89 (m, 12 H), 1.74 – 1.67 (m, 12 H), 1.48 – 1.42 (m, 4 H), 1.40 – 1.36 (m, 8 H), 1.36 – 1.21 (m, 104 H), 1.17 – 1.12 (m, 4 H), 0.90 – 0.85 (m, 18 H), 0.10 (s, 18 H).

¹³C{H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.25, 160.17, 153.76, 153.75, 138.08, 131.74, 130.66, 129.82, 112.84, 112.17, 105.79, 73.75, 71.46, 69.47, 63.78, 32.35, 32.03, 30.77, 30.18, 30.16, 30.14, 30.10, 30.09, 30.05, 30.05, 29.88, 29.86, 29.81, 29.78, 26.57, 26.56, 26.50, 26.20, 23.11, 23.04, 17.75, 14.29, 14.24, -1.39.

64 PT148



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 25 mL Rundkolben wurde gelbes **63** (148.8 mg, 0.0738 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) gelöst und anschließend TBAF (0.30 mL, 1 M in THF, $\rho = 0.903 \text{ g cm}^{-3}$, 4.07 Äq.) hinzuge tropft. Die bräunliche Lösung wurde für 2.3 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Da noch Edukt vorhanden war, wurde erneut TBAF (0.30 mL, 1 M in THF, $\rho = 0.903 \text{ g cm}^{-3}$, 4.07 Äq.) hinzuge tropft wurde. Die Reaktion wurde weitere 18.8 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (5 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über

MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbliche Feststoff wurde in THF (3 mL) gelöst und mit MeCN (12 mL) ausgefällt. Nach Abfiltrieren wurde **64** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 127.7 mg (0.0703 mmol, 95%)

Eigenschaften: gelber Feststoff, löslich in THF.

Summenformel: C₁₂₀H₁₈₂O₁₂

Molekulargewicht: 1816.764 g mol⁻¹

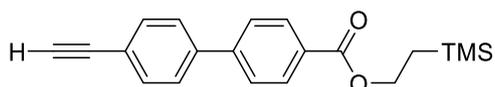
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 1839.4 (100) [M+Na]⁺, 1855.3 (87) [M+K]⁺, 1877.3 (9) [M+K+Na-H]⁺, 1893.3 (4) [M+2K-H]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 1839.4.

¹H-NMR (700.4 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 8.06 – 7.98 (m, 4 H), 7.61 – 7.54 (m, 6 H), 7.39 – 7.26 (m, 4 H), 6.86 – 6.82 (m, 4 H), 5.24 – 5.20 (m, 4 H), 3.95 – 3.87 (m, 12 H), 1.72 – 1.66 (m, 12 H), 1.51 (p, ³*J* = 7.3 Hz, 4 H), 1.43 (q, ³*J* = 7.4 Hz, 8 H), 1.39 – 1.23 (m, 104 H), 0.92 – 0.85 (m, 18 H).

¹³C{H}-NMR (176.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 167.30, 161.17, 154.50, 154.48, 143.34, 139.20, 134.45, 133.26, 132.20, 131.74, 130.70, 128.98, 120.44, 113.48, 112.52, 106.68, 94.63, 33.03, 32.75, 31.56, 30.94, 30.91, 30.90, 30.87, 30.86, 30.83, 30.78, 30.77, 30.66, 30.60, 30.47, 23.71, 23.70, 14.60.

67 PT98/PT100



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus blassgelbem **68** (300.0 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äq.), farblosem DCC (279.0 mg, 1.35 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem DMAP (16.5 mg, 0.135 mmol, 0.10 Äq.). Anschließend wurde die Mischung in DCM (30 mL) suspendiert und farbloses TMSEOH (0.58 mL, 4.05 mmol, ρ = 0.825 gcm⁻³, 478.5 mg, 3.00 Äq.) hinzugegeben. Die farblose Suspension wurde für 5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension über Celite® filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 5.5 cm, 15.5 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **67** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **71** (2497.9 mg, 6.33 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem K_2CO_3 (4376.8 mg, 31.7 mmol, 5.00 Äq.) in einer Mischung aus THF/Methanol (2:1, 30 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für 50 min bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 20 mL 10% $HCl_{aq.}$, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5$ cm, 18 cm SiO_2 , Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **67** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute für A:	314.1 mg (0.974 mmol, 72%)
Ausbeute für B:	1349.3 mg (4.18 mmol, 66%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	$C_{20}H_{22}O_2Si$
Molekulargewicht:	322.479 g mol ⁻¹
R_f:	0.57 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

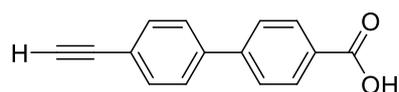
Analytik:

APCI: m/z (rel. Int. [%]) = 323.1 (100) $[M+H]^+$, 324.2 (15) $[M+2H]^+$, berechnet: 323.1.

¹H-NMR (500.2 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 8.11 – 8.08 (m, 2 H), 7.70 – 7.67 (m, 2 H), 7.64 – 7.58 (m, 2 H), 7.42 – 7.37 (m, 2 H), 4.45 – 4.41 (m, 2 H), 3.22 (s, 1 H), 1.18 – 1.13 (m, 2 H), 0.10 (s, 9 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 166.65, 144.63, 140.76, 133.03, 130.45, 130.37, 127.57, 127.31, 122.23, 83.53, 78.53, 63.66, 17.70, -1.38.

68 PT96



In einem 50 mL Rundkolben wurde ein Gemisch aus gelblichem **40** (355.1 mg, 1.50 mmol, 1.00 Äq.) und KOH (4224.5 mg, 75.3 mmol, 50.1 Äq.) in einem Gemisch aus THF/MeOH/H₂O (25:1:1, 27 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 23 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit 40 mL 10% $HCl_{aq.}$ und je 20 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase

wurde mit DCM (20 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **68** wurde als beiger Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 302.7 mg (1.36 mmol, 90%)

Eigenschaften: beiger Feststoff, löslich in THF.

Summenformel: C₁₅H₁₀O₂

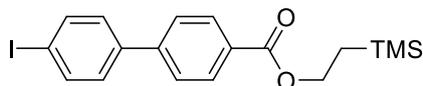
Molekulargewicht: 222.243 g mol⁻¹

EI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 151.2 (10) [M – H₂O, - CO, -C₂H]⁺, 176.2 (28) [M – H₂O, - CO]⁺, 205.2 (32) [M – OH]⁺, 222.2 (100) [M]⁺⁺, berechnet: 222.1.

¹H-NMR (500.2 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.17 – 8.13 (m, 2 H), 7.74 – 7.70 (m, 2 H), 7.66 – 7.59 (m, 4H), 3.23 (s, 1 H).

¹³C{H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 168.3, 133.07, 131.04, 128.58, 127.64, 127.51, 122.44, 83.5, 78.65.

70 PT97



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus rosanem **69** (5442.3 mg, 16.8 mmol, 1.00 Äq.), farblosem DCC (3465.5 mg, 16.8 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem DMAP (205.8 mg, 1.68 mmol, 0.10 Äq.) vorgelegt. Anschließend wurde die Mischung in DCM (40 mL) suspendiert und farbloses TMSEOH (7.2 mL, 50.2 mmol, ρ = 0.825 gcm⁻³, 5940.0 mg, 2.99 Äq.) hinzugegeben. Die farblose Suspension wurde für 3 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 9.5 cm, 9 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **70** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 4295.2 mg (10.1 mmol, 60%)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₁₈H₂₁IO₂Si

Molekulargewicht: 424.353 g mol⁻¹

R_f: 0.56 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

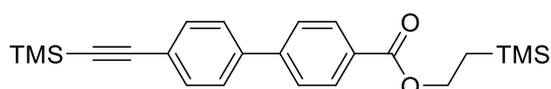
Analytik:

El: m/z (rel. Int. [%]) = 73.2 (91) $[\text{SiMe}_3]^+$, 152.2 (83) $[\text{C}_2\text{HI}]^+$, 255.2 (7) $[\text{M-C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Si}]^+$, 279.1 (2) $[\text{M-C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Si}]^+$, 307.1 (49) $[\text{M-C}_5\text{H}_{13}\text{OSi}]^+$, 324.1 (17) $[\text{M-C}_5\text{H}_{12}\text{Si}]^+$, 337.1 (30) $[\text{M-C}_4\text{H}_{11}\text{Si}]^+$, 381.1 (100) $[\text{M-C}_3\text{H}_7]^+$, 396.2 (11) $[\text{M-C}_2\text{H}_4]^+$, 409.2 (3) $[\text{M-CH}_3]^+$, 424.2 (12) $[\text{M}]^{*+}$, berechnet: 424.0.

$^1\text{H-NMR}$ (700.4 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 8.10 – 8.07 (m, 2 H), 7.83 – 7.80 (m, 2 H), 7.66 – 7.64 (m, 2 H), 7.41 – 7.38 (m, 2 H), 4.45 – 4.40 (m, 2 H), 1.17 – 1.13 (m, 2 H), 0.10 (s, 9 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (176.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 166.63, 144.49, 139.94, 138.45, 130.44, 130.40, 129.44, 127.14, 94.33, 63.66, 17.70, -1.38.

71 PT99



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenk Kolben wurde eine Mischung aus farblosem **70** (2989.8 mg, 7.05 mmol, 1.00 Äq.), gelbem $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (247.7 mg, 0.353 mmol, 0.05 Äq.), grauem CuI (134.1 mg, 0.704 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh_3 (185.0 mg, 0.705 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 20 mL) gelöst. Zur roten Lösung wurde TMS-Acetylen (2.45 mL, 17.7 mmol, $\rho = 0.71 \text{ g cm}^{-3}$, 1.74 g, 2.51 Äq.) hinzugegeben und die resultierende gelbe Lösung für 25 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung nacheinander mit je 20 mL 0.1 M $\text{Na}_2\text{EDTA}_{\text{aq}}$, 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5 \text{ cm}$, 18 cm SiO_2 , Cy/DCM 3:2; $\varnothing = 5.5 \text{ cm}$, 18 cm SiO_2 , Cy/DCM 3:2). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **71** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2655.2 mg (6.73 mmol, 95%)

Eigenschaften: gelber Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Si}_2$

Molekulargewicht: $394.661 \text{ g mol}^{-1}$

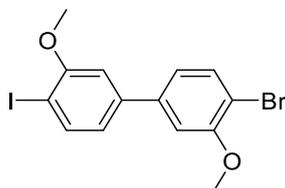
R_f: 0.52 (mobile Phase: Cy:DCM 3:2)

Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 149.0 (80) $[\text{C}_9\text{H}_{13}\text{Si}]^+$, 200.1 (36) $[\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{Si}]^+$, 231.1 (24) $[\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{Si}]^+$, 261.1 (82) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OSi}]$, 279.1 (34) $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Si}]^+$, 295.1 (7) $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Si}]^+$, 351.1 (100) $[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7]^+$, 366.1 (20) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 379.1 (10) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 394.2 (18) $[\text{M}]^{*+}$, berechnet: 394.2.

$^1\text{H-NMR}$ (700.4 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 8.10 – 8.08 (m, 2 H), 7.69 – 7.67 (m, 2 H), 7.62 – 7.60 (m, 2 H), 7.56 – 7.53 (m, 2 H), 4.44 – 4.41 (m, 2 H), 1.17 – 1.14 (m, 2 H), 0.26 (s, 9 H), 0.10 (s, 9 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (176.1 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 166.66, 144.69, 140.34, 132.77, 130.37, 130.36, 127.49, 127.26, 123.34, 104.90, 95.87, 63.64, 27.33, 17.71, -0.01, -1.37.

72 PT162

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Kolben wurde eine Mischung aus gelbem **74** (502.0 mg, 1.71 mmol, 1.00 Äq.) und braunem ICl (1.72 mL, 1 M in DCM, 1.72 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (20 mL) gelöst. Die Mischung wurde für 21.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion mit 39% $\text{NaHSO}_3, \text{aq.}$ (5 mL) versetzt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 4.5$ cm, 17.5 cm SiO_2 , Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wurde **72** in einer 3:1 Mischung mit **74** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 687.2 mg (2.34 mmol, 96% \cong 72% **72** + 24% **74**)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrIO}_2$

Molekulargewicht: 419.056 g mol⁻¹

R_f: 0.59 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

Analytik:

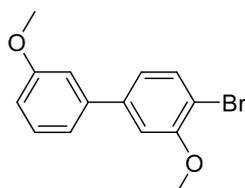
EI: m/z (rel. Int. [%]) = 327.9 (49) $[\text{M}-\text{CBr}+\text{H}]^+$, 374.8 (3) $[\text{M}-\text{COMe}]^+$, 417.8 (100) $[\text{M}]^{*+}$, berechnet: 176.0.

¹H-NMR (500.2 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.85 – 7.79 (m, 1 H), 7.61 – 7.53 (m, 1 H), 7.12 – 6.99 (m, 2 H), 6.96 – 6.63 (m, 2 H), 3.95 (s, 3 H), 3.94 (s, 3 H), 3.91 (s, 1 H), 3.80 (s, 1 H).

Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt eine 3.1:1 Mischung von **72/74**.

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 159.07, 156.73, 142.79, 141.79, 140.66, 140.20, 134.01, 133.22, 123.08, 121.70, 120.92, 116.48, 115.82, 113.93, 111.68, 111.27, 110.28, 85.61, 56.96, 56.84, 56.82, 56.02.

74 PT124/PT127



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkkolben wurde eine Mischung aus farblosem **73** (501.4 mg, 3.30 mmol, 1.00 Äq.), grauem 2-Brom-5-iodanisol (**75**) (1136.6 mg, 3.63 mmol, 1.10 Äq.), farblosem Na₂CO₃ (1399.5 mg, 13.2 mmol, 4.00 Äq.) und gelbem Pd(PPh₃)₄ (457.5 mg, 0.396 mmol, 0.12 Äq.) in einer Mischung aus Benzol/H₂O/EtOH (4:2:1, 70 mL) gelöst. Die Mischung wurde für 21.5 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 5.5 cm, 23.5 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **74** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 250 mL Schlenkkolben wurde eine Mischung aus farblosem **73** (2500.0 mg, 16.5 mmol, 1.00 Äq.), grauem 2-Brom-5-iodanisol (**75**) (5663.1 mg, 18.1 mmol, 1.10 Äq.), farblosem Na₂CO₃ (6975.3 mg, 65.8 mmol, 4.00 Äq.) und gelbem Pd(PPh₃)₄ (1140.0 mg, 0.987 mmol, 0.06 Äq.) in einer Mischung aus Benzol/H₂O/EtOH (4:2:1, 140 mL) gelöst. Die Mischung wurde für 17.5 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 30 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung

gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 8.5$ cm, 25 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **74** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute für A: 871.2 mg (2.97 mmol, 90%)
Ausbeute für B: 3996.1 mg (13.6 mmol, 83%)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₁₄H₁₃BrO₂
Molekulargewicht: 293.16 g mol⁻¹
R_f: 0.52 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

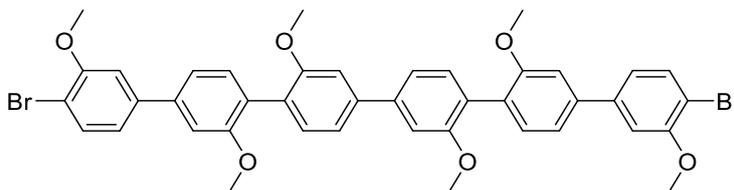
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 198.1 (11) [M-CH₃Br]⁺, 249.0 (16) [M-C₂H₃O]⁺, 292.0 (100) [M]⁺, berechnet: 292.0.

¹H-NMR (499.10 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.58 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H), 7.37 (t, ³J = 8.0 Hz, 1 H), 7.17 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.8 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 7.12 (d, ³J = 2.0 Hz, 1 H), 7.11 (dd, ⁴J = 2.6 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 1 H), 7.07 (dd, ³J = 8.1 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 1 H), 6.92 (ddd, ³J = 8.2 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, ⁴J = 0.9 Hz, 1 H), 3.95 (s, 3 H), 3.86 (s, 3 H).

¹³C{H}-NMR (125.5 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 160.48, 156.48, 142.31, 142.13, 133.71, 130.26, 120.87, 119.76, 113.28, 113.25, 111.30, 111.10, 56.63, 55.70.

76 PT171



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkkolben wurde eine Mischung aus beigem **31** (82.1 mg, 0.272 mmol, 1.00 Äq.), farblosem Na₂CO₃ (115.8 mg, 1.09 mmol, 4.02 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (37.7 mg, 0.0326 mmol, 0.11 Äq.) und gelblichem **72** (251.0 mg, 0.599 mmol, 2.20 Äq.) in einer Mischung aus Benzol/H₂O/EtOH (4:2:1, 35 mL) gelöst. Die Mischung wurde für 19 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase

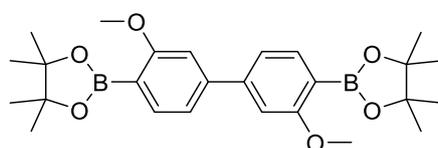
wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3.5 cm, 22 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **76** nicht erhalten werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Ausbeute: 0.0 mg (0.0 mmol, 0%)

Summenformel: C₄₂H₃₆Br₂O₆

Molekulargewicht: 796.55 g mol⁻¹

78 PT165



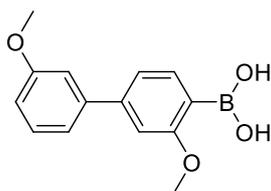
Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkkolben, wurde farbloses **27** (501.5 mg, 1.36 mmol, 1.00 Äq.), farbloses B₂pin₂ (759.6 mg, 2.99 mmol, 2.21 Äq.), rotes Pd(dppf)Cl₂ (50.1 mg, 0.0685 mmol, 0.05 Äq.) und farbloses KOAc (797.6 mg, 8.13 mmol., 5.99 Äq.) in DMF (20 mL) gelöst und für 69.5 h bei 105 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung auf RT abgekühlt und mit 1 M HCl_{aq.} (10 mL) versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3 cm, 26 cm SiO₂, Cy/DCM 1:2). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte **78** nicht isoliert werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Ausbeute: 0.0 mg (0.0 mmol, 0%)

Summenformel: C₂₆H₃₆B₂O₆

Molekulargewicht: 466.188 g mol⁻¹

81 PT125



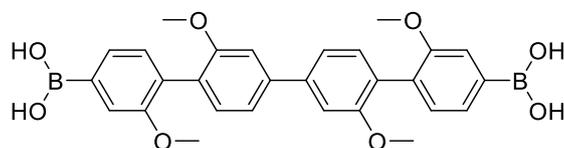
Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde farbloses **74** (251.2 mg, 0.857 mmol, 1.00 Äq.) in THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und farbloses *t*-BuLi (0.54 mL, 1.9 M in Pentan, 1.03 mmol, 1.20 Äq.) langsam hinzugegeben. Die Mischung wurde für 30 min bei -78 °C gerührt. Es entstand eine gelb/orange Lösung, zu der B(OC₃H₇)₃ (0.59 mL, $\rho = 0.814 \text{ g cm}^{-3}$, 2.55 mmol, 2.98 Äq.) langsam hinzugegeben wurde. Nach 30 min wurde die Kühlung entfernt und für weitere 2 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von 10% HCl_{aq} (10 mL) gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit je 15 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als farbloser Feststoff erhalten. Das gewünschte Produkt konnte weder im Roh-NMR, noch im EI detektiert werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Ausbeute: 0.0 mg (0.0 mmol, 0%)

Summenformel: C₁₄H₁₅BO₄

Molekulargewicht: 258.08 g mol⁻¹

83 PT102/PT122/PT163/PT168



Variation A PT102

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde gelbliches **32** (365.9 mg, 0.626 mmol, 1.00 Äq.) in THF (35 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und *n*-BuLi (0.5 mL, 1.25 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.00 Äq.) über einen Zeitraum von 1 min langsam hinzugegeben. Die Mischung wurde für 90 min bei -78 °C gerührt, es entstand eine farblose milchige Suspension, zu der B(OC₃H₇)₃ (0.87 mL, 3.77 mmol, $\rho = 0.814 \text{ g cm}^{-3}$, 708.2 mg, 6.01 Äq.) langsam hinzugegeben wurde. Die erhaltene pinke Lösung wurde für

22.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Es wurde erneut *n*-BuLi (1.5 mL, 3.75 mmol, 2.5 M in Hexan, 5.99 Äq.) langsam hinzuge tropft. Nach 60 min Rühren bei RT wurde B(OC₃H₇)₃ (1.60 mL, 6.93 mmol, $\rho = 0.814 \text{ g cm}^{-3}$, 1302.4 mg, 11.1 Äq.) langsam hinzuge tropft. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von 10% HCl_{aq.} (20 mL) gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit je 20 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als beiger Feststoff erhalten. Das gewünschte Produkt konnte weder mittels Roh-NMR, noch im EI-MS detektiert werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Variation B PT122

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde gelbliches **32** (100.0 mg, 0.171 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C gekühlt und *t*-BuLi (0.3 mL, 0.570 mmol, 1.9 M in Pentan, 3.33 Äq.) langsam hinzuge tropft. Die Mischung wurde für 45 min bei -78 °C gerührt, es entstand eine farblose milchige Suspension, zu der B(OC₃H₇)₃ (0.24 mL, 1.04 mmol, $\rho = 0.814 \text{ g cm}^{-3}$, 195.4 mg, 6.07 Äq.) langsam hinzuge tropft wurde. Die erhaltene gelbe Mischung wurde für 19.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Es wurde erneut *t*-BuLi (1.2 mL, 2.28 mmol, 1.9 M in Pentan, 13.3 Äq.) bei -78 °C langsam hinzuge tropft. Nach 30 min wurde die Kühlung entfernt und weitere 30 min bei RT gerührt. B(OC₃H₇)₃ (0.50 mL, 2.28 mmol, $\rho = 0.814 \text{ g cm}^{-3}$, 407.0 mg, 12.6 Äq.) wurde langsam hinzuge tropft und für weitere 69 h bei RT gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von 10% HCl_{aq.} (15 mL) gestoppt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit je 15 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als gelblicher Feststoff erhalten. Das gewünschte Produkt konnte weder mittels Roh-NMR, noch im EI-MS detektiert werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Variation C PT163

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Schlenkkolben, wurde farbloses **32** (202.3 mg, 0.346 mmol, 1.00 Äq.) in THF (20 mL) gelöst. Die Lösung wurde

auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *n*-BuLi (0.52 mL, 0.832 mmol, 1.6 M in Hexan, 2.40 Äq.) langsam hinzuge tropft. Die Mischung wurde für 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, es entstand eine farblose milchige Suspension, zu der $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (0.48 mL, 2.08 mmol, $\rho = 0.814\text{ g cm}^{-3}$, 390.7 mg, 6.00 Äq.) langsam hinzuge tropft wurde. Die Mischung wurde für 20 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Es konnte keine Änderung zu den Edukten beobachtet werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Variation D PT168

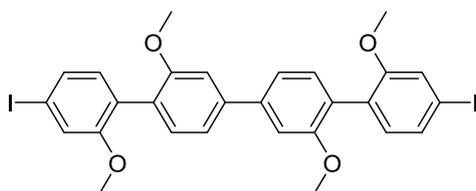
Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Rundkolben wurde farbloses **32** (127.6 mg, 0.218 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) gelöst. Die Lösung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt und *n*-BuLi (0.18 mL, 0.450 mmol, 2.5 M in Hexan, 2.06 Äq.) über 1 min hinzuge tropft. Die Mischung wurde für 60 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, es entstand eine farblose milchige Suspension, zu der $\text{B}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ (0.30 mL, 1.30 mmol, $\rho = 0.814\text{ g cm}^{-3}$, 244.2 mg, 5.95 Äq.) langsam hinzuge tropft wurde. Die Mischung wurde für 22.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die trübe Lösung mit 10% HCl_{aq} . (10 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde als farbloser Feststoff erhalten. Das gewünschte Produkt konnte weder mittels Roh-NMR, noch EI detektiert werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Ausbeute für A-D: 0 mg (0.00 mmol, 0%)

Summenformel: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{B}_2\text{O}_8$

Molekulargewicht: 514.14 g mol^{-1}

85 PT166



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **32** (150.5 mg, 0.258 mmol, 1.00 Äq.), farblosem NaI (193.0 mg, 1.29 mmol, 5.00 Äq.), grauem CuI (6.0 mg, 0.0315 mmol, 0.12 Äq.) und farblosem *N,N*-Dimethylethylendiamin (0.01 mL, 0.0929 mmol, 0.36 Äq.) in Dioxan (10 mL) suspendiert. Die gelbe Suspension wurde für 66.5 h bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Anschließend wurde sie mit

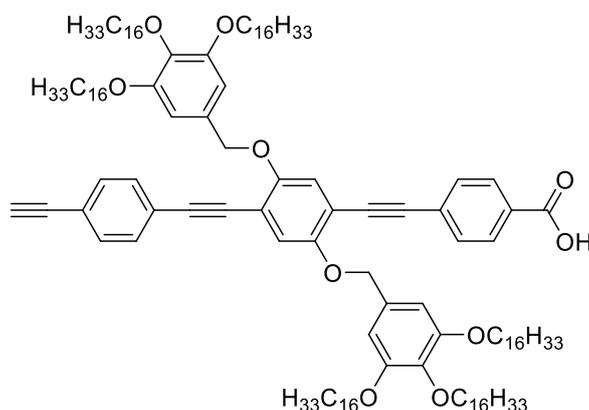
0.1 M EDTA_{aq.} (10 mL) versetzt und mit DCM (10 mL) verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene beige Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5$ cm, 18 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, konnte nur **32** isoliert werden, sodass der Ansatz verworfen wurde.

Ausbeute: 0.0 mg (0.0 mmol, 0%)

Summenformel: C₂₈H₂₄I₂O₄

Molekulargewicht: 678.365 g mol⁻¹

86 PT117



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 25 mL Rundkolben wurde farbloses **92** (57.9 mg, 0.0254 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) gelöst und anschließend TBAF (0.16 mL, 1 M in THF, $\rho = 0.903$ gcm⁻³, 6.31 Äq.) hinzugegeben. Die tiefviolette Lösung wurde für 1.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (5 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck auf etwa 5 mL eingengt. Es wurde MeCN (10 mL) zugetropft, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Nach Abfiltrieren wurde **86** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 48.8 mg (0.0244 mmol, 96%)

Eigenschaften: gelber Feststoff, löslich in THF.

Summenformel: C₁₃₅H₂₁₈O₁₀

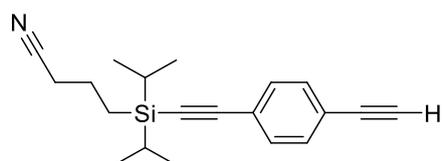
Molekulargewicht: 2001.219 g mol⁻¹

Analytik:

MALDI-TOF: m/z (rel. Int. [%], DCTB) = 1999.7 (6) $[M]^+$, 2023.6 (100) $[M+Na]^+$, 2039.6 (14) $[M+K]^+$, berechnet: 1999.7.

1H -NMR (700.4 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 8.03 – 8.00 (m, 2 H), 7.58 – 7.54 (m, 2 H), 7.46 (s, 4 H), 7.25 (s, 1 H), 7.24 (s, 1 H), 6.78 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 4 H), 5.09 (d, $^4J = 3.3$ Hz, 4 H), 3.93 – 3.88 (m, 12 H), 3.69 (s, 1 H), 1.54 – 1.49 (m, 4 H), 1.46 – 1.40 (m, 8 H), 1.38 – 1.23 (m, 156 H), 0.89 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 18 H).

$^{13}C\{H\}$ -NMR (176.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 154.46, 154.45, 139.27, 139.23, 133.22, 133.20, 133.08, 132.41, 132.26, 130.76, 124.86, 123.73, 118.48, 115.70, 115.29, 106.69, 106.65, 67.57, 33.06, 30.99, 30.96, 30.95, 30.93, 30.92, 30.91, 30.89, 30.88, 30.87, 30.85, 30.82, 30.81, 30.69, 30.51, 23.74, 14.62.

89 PT189

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Schlenkkolben wurde eine Mischung aus braunem **91** (351.3 mg, 0.925 mmol, 1.00 Äq.) und farblosem K_2CO_3 (639.2 mg, 4.63 mmol, 5.00 Äq.) in einer Mischung aus THF/Methanol (2:1, 15 mL) suspendiert. Die farblose Suspension wurde für 1 h bei 25 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 20 mL 10% $HCl_{aq.}$, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **89** als farbloses Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Ausbeute: 281.5 mg (0.915 mmol, 99%)

Eigenschaften: farbloses Öl, löslich in DCM.

Summenformel: $C_{20}H_{25}NSi$

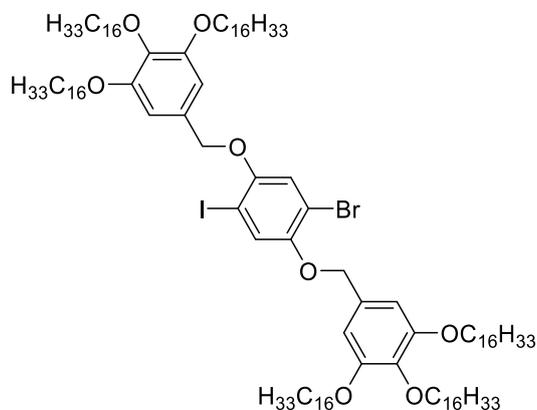
Molekulargewicht: 307.512 g mol $^{-1}$

R_f : 0.43 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

1H -NMR (499.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 7.44 (s, 4 H), 3.24 (s, 1 H), 2.42 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2 H), 1.90 – 1.80 (m, 2 H), 1.15 – 1.04 (m, 14 H), 0.87 – 0.80 (m, 2 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (125.8 MHz, DCM- d_2): 132.38, 132.31, 123.94, 122.69, 120.15, 107.32, 92.37, 83.34, 79.39, 21.72, 21.09, 18.35, 18.12, 12.13, 9.99.

90 PT112



In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **93** (50.1 mg, 0.160 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **15** (406.6 mg, 0.480 mmol, 3.00 Äq.) und farblosem Cs_2CO_3 (210.4 mg, 0.646 mmol, 4.04 Äq.) in Aceton (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 20 h bei 75 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Niederschlag filtriert und das Filtrat nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5$ cm, 17.5 cm SiO_2 , Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **90** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 108.2 mg (0.0558 mmol, 35%)

Eigenschaften: gelber Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: $\text{C}_{116}\text{H}_{208}\text{BrIO}_8$

Molekulargewicht: 1937.74 g mol^{-1}

R_f : 0.55 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

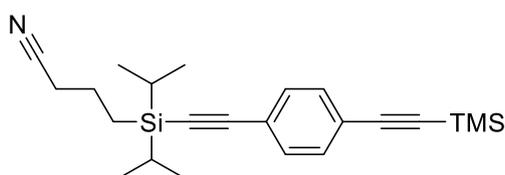
Analytik:

MALDI-TOF: m/z (rel. Int. [%], DCTB) = 1960.4 (100) $[\text{M}+\text{Na}]^+$, 1976.4 (18) $[\text{M}+\text{K}]^+$, berechnet für $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 1958.4.

^1H -NMR (500.2 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 7.41 (s, 1 H), 7.12 (s, 1 H), 6.69 (s, 2 H), 6.66 (s, 2 H), 4.96 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 4 H), 4.01 – 3.95 (m, 8 H), 3.92 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 4 H), 1.83 – 1.76 (m, 8 H), 1.71 (p, $^3J = 6.8$ Hz, 4 H), 1.50 – 1.42 (m, 24 H), 1.40 – 1.20 (m, 132 H), 0.91 – 0.85 (m, 18 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR (176.1 MHz, DCM- d_2): δ (ppm): 153.66, 152.42, 153.12, 150.32, 150.08, 137.69, 137.45, 131.14, 118.18, 112.90, 112.66, 106.10, 105.64, 105.41, 73.73, 72.20, 71.97, 69.43, 68.93, 32.35, 31.97, 31.74, 30.76, 30.17, 30.14, 30.10, 30.09, 30.04, 29.86, 29.83, 29.79, 29.63, 29.40, 29.17, 26.56, 25.89, 23.11, 22.62, 22.38, 14.29.

91 PT183/PT187



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 50 mL Schlenkcolben wurde eine Mischung aus farblosem 1-Brom-4-iodbenzol (752.0 mg, 2.66 mmol, 1.00 Äq.), gelbem $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (93.8 mg, 0.134 mmol, 0.05 Äq.), grauem CuI (51.0 mg, 0.101 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh_3 (69.7 mg, 0.266 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 30 mL) gelöst. Zur orangenen Lösung wurde TMS-Acetylen (1.16 mL, 8.39 mmol, $\rho = 0.71 \text{ g cm}^{-3}$, 3.15 Äq.) hinzuge tropft, wobei sich eine milchige Lösung bildete, die sich nach 10 min wieder gelb färbte. Die Reaktion wurde für 4.5 h bei 25 °C gerührt. Es wurde farbloses CPDiPS-Acetylen (826.3 mg, 3.98 mmol, 1.50 Äq.) hinzuge tropft. Die resultierende orangene Lösung wurde für 17.5 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5 \text{ cm}$, 21 cm SiO_2 , Cy/DCM 4:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **91** als gelbes Öl erhalten werden.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkkolben wurde eine Mischung aus farblosem 1-Brom-4-iodbenzol (1500.0 mg, 5.30 mmol, 1.00 Äq.), gelbem $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (185.9 mg, 0.265 mmol, 0.05 Äq.), grauem CuI (101.2 mg, 0.531 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh_3 (139.9 mg, 0.533 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 40 mL) gelöst. Zur orangen Lösung wurde TMS-Acetylen (0.80 mL, 5.78 mmol, $\rho = 0.71 \text{ g cm}^{-3}$, 1.09 Äq.) hinzugegeben, wobei sich eine gelbe Suspension bildete. Die Reaktion wurde für 4 h bei 25 °C gerührt. Es wurde farbloses CPDiPS-Acetylen (1649.5 mg, 7.95 mmol, 1.50 Äq.) hinzugegeben. Die resultierende orangene Lösung wurde für 19.5 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 5.5 \text{ cm}$, 20.5 cm SiO_2 , Cy/DCM 3:2, $\varnothing = 4.5 \text{ cm}$, 23 cm SiO_2 , Cy, Cy/DCM 4:1, 3:1, 5:2). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **91** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute für A: 249.9 g (0.658 mmol, 25%)

Eigenschaften von A: gelbes Öl, löslich in DCM.

Ausbeute für B: 1136.1 mg (2.99 mmol, 56%)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{NSi}_2$

Molekulargewicht: $379.694 \text{ g mol}^{-1}$

R_f: 0.31 (mobile Phase: Cy/DCM = 3:2)

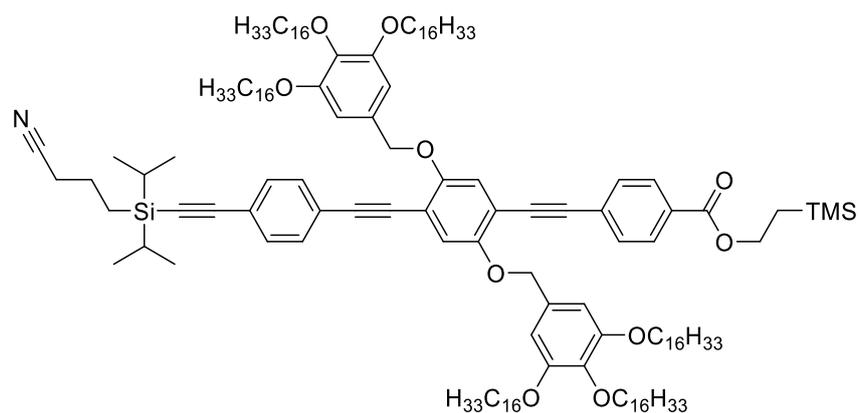
Analytik:

APCI: m/z (rel. Int. [%]) = 380.2 (100) $[\text{M}]^+$, berechnet: 380.2.

$^1\text{H-NMR}$ (500.2 MHz, $\text{DCM-}d_2$): δ (ppm): 7.43 – 7.37 (m, 4 H), 2.42 (t, $^3J = 7.0 \text{ Hz}$, 2 H), 1.90 – 1.80 (m, 2 H), 1.15 – 1.06 (m, 14 H), 0.87 – 0.80 (m, 2 H), 0.25 (s, 9 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, $\text{DCM-}d_2$): δ (ppm): 132.27, 132.14, 123.83, 123.54, 107.54, 104.69, 96.93, 92.24, 21.75, 21.10, 18.37, 18.14, 12.17, 10.04, -0.05.

92 PT111/PT116



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkkolben wurde eine Mischung aus farblosem **88** (441.5 mg, 0.234 mmol, 1.00 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (27.0 mg, 0.0234 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (8.9 mg, 0.0467 mmol, 0.20 Äq.) und farblosem PPh₃ (6.3 mg, 0.0240 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 20 mL) gelöst. Dazu wurde braunes **89** (79.0 mg, 0.257 mmol, 1.10 Äq.), gelöst in THF (5 mL), zugetropft. Die orange Lösung wurde bei 85 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach 200 min war **88** vollständig umgesetzt. Gelbes **51** (112.1 mg, 0.455 mmol, 1.95 Äq.) wurde der Mischung zugetropft. Die rote Lösung wurde für 20.7 h bei 85 °C gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (∅ = 5.5 cm, 23cm SiO₂, Cy/DCM 2:3) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **92** als gelber Feststoff erhalten.

Variation B

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 25 mL Schlenkkolben wurde eine Mischung aus braunem **94** (77.7 mg, 0.0367 mmol, 1.00 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (4.3 mg, 0.0037 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (0.71 mg, 0.0037 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh₃ (1.06 mg, 0.0040 mmol, 0.11 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 10 mL) gelöst. Zur gelben Mischung wurde eine Lösung aus gelbem **51** (0.14 mL, 0.0733 mmol, c = 0.523 mol/L, 2.00 Äq.) in THF hinzugegeben. Die orange Lösung wurde für 19 h bei 80 °C gerührt. Der Lösung wurde erneut eine Lösung aus gelbem **51** (1.00 mL, 0.103 mmol, c = 0.103 mol/L, 2.82 Äq.) in

THF hinzuge tropft. Die Lösung wurde weitere 3 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT abgekühlt und anschließend nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (ø = 3.5 cm, 22 cm SiO₂, Cy/DCM 2:3) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **92** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute für A:	329.0 mg (0.144 mmol, 62%)
Ausbeute für B:	59.7 mg (0.0262 mmol, 71%)
Eigenschaften:	gelber Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₁₅₀ H ₂₄₉ NO ₁₀ Si ₂
Molekulargewicht:	2282.809 g mol ⁻¹
R_f:	0.30 (mobile Phase: Cy:DCM 2:3)

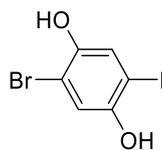
Analytik:

MALDI: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 2304.8 (100) [M+Na]⁺, 2320.8 (36) [M+K]⁺, 2555.0 (16) [M+DCTB+Na]⁺, 2572.0 (8) [M+DCTB+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 2304.8.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.01 – 7.97 (m, 2 H), 7.58 – 7.52 (m, 2 H), 7.45 (s, 4 H), 7.15 (d, ⁴*J* = 3.3 Hz, 2 H), 6.70 (d, ⁴*J* = 2.2 Hz, 4 H), 5.06 (s, 4 H), 4.44 – 4.39 (m, 2 H), 3.93 – 3.87 (m, 12 H), 2.43 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 1.88 – 1.82 (m, 2 H), 1.75 – 1.67 (m, 12 H), 1.49 – 1.42 (m, 8 H), 1.42 – 1.36 (m, 4 H), 1.34 – 1.20 (m, 146 H), 1.16 – 1.07 (m, 16 H), 0.91 – 0.86 (m, 18 H), 0.10 (s, 9 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.17, 153.69, 132.42, 131.80, 129.84, 115.18, 105.81, 73.73, 69.43, 69.42, 54.19, 54.15, 54.04, 53.99, 53.99, 53.89, 53.84, 53.83, 53.74, 53.69, 53.68, 53.53, 32.35, 30.78, 30.20, 30.18, 30.16, 30.14, 30.09, 30.07, 30.05, 29.86, 29.85, 29.84, 29.79, 29.75, 27.33, 26.58, 26.54, 26.53, 23.11, 21.72, 21.11, 18.38, 18.14, 17.76, 14.29, 12.14, 9.99, 1.17, -1.38.

93 PT123



Variation A

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 500 mL Schlenkcolben wurde farbloses **120** (10283.6 mg, 21.3 mmol, 1.00 Äq.) in trockenem DCM (250 mL) gelöst. Bei 0 °C wurde gelbliches BBr₃ (85.0 mL, 1 M in DCM, $\rho = 2.64 \text{ g cm}^{-3}$, 3.99 Äq.) langsam hinzuge tropft. Die bräunliche Lösung wurde für 24 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (50 mL) gestoppt und anschließend nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. **93** wurde als farbloser Feststoff erhalten und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Variation B PT184

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 250 mL Rundkolben wurde bei 0 °C zu gelbem **121** (8943.4 mg, 26.1 mmol, 1.00 Äq.) farbloses BBr₃ (104.3 mL, 1 M in DCM, $\rho = 2.64 \text{ g cm}^{-3}$, 3.26 Äq.) langsam hinzuge tropft. Die gelbe Suspension wurde für 18.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag. Nach vollständigem Umsatz wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser (100 mL) bei 0 °C gestoppt und anschließend nacheinander mit je 50 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (20 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in Et₂O (50 mL) gelöst und mit Cy (30 mL) versetzt. Das Gemisch wurde für 20 min bei 400 mbar eingeengt und der erhaltene Feststoff filtriert und getrocknet. **93** wurde als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute für A: 2708.3 mg (8.63 mmol, 41%)

Ausbeute für B: 7795.7 mg (24.76 mmol, 95%)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in EA, Et₂O, schwer löslich in DCM.

Summenformel: C₆H₄BrIO₂

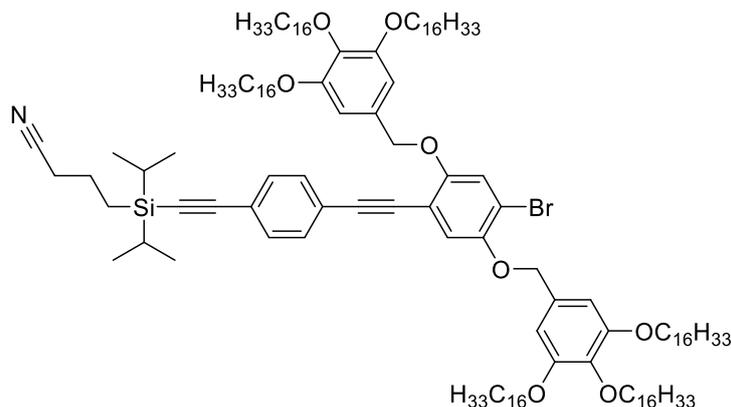
Molekulargewicht: 313.844 g mol⁻¹

Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 313.8 (100) [M]^{•+}, berechnet: 313.8.

¹H-NMR (500.2 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm): 9.87 (s, 1 H), 9.71 (s, 1 H), 7.25 (s, 1 H), 6.98 (s, 1 H).

¹³C{H}-NMR (125.8 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm): 150.04, 147.58, 125.06, 117.95, 109.17, 83.20.

94 PT115

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkkolben wurde eine Mischung aus gelblichem **90** (106.6 mg, 0.0550 mmol, 1.00 Äq.), gelbem **89** (20.4 mg, 0.0663 mmol, 1.21 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (6.4 mg, 0.0055 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (1.0 mg, 0.0053 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh₃ (1.4 mg, 0.0053 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 5 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wurde für 19 h bei 30 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (∅ = 3.5 cm, 18 cm SiO₂, Cy/DCM 2:3) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **94** als oranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 80.6 mg (0.0381 mmol, 69%)

Eigenschaften: oranger Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₁₃₆H₂₃₂BrNO₈Si

Molekulargewicht: 2117.34 g mol⁻¹

R_f: 0.23 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

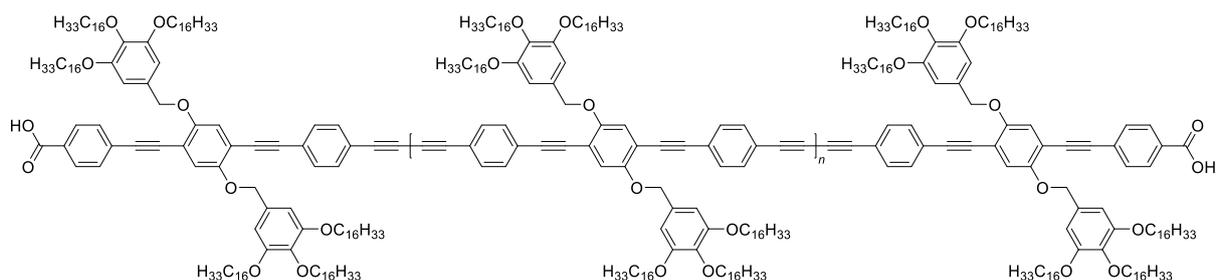
Analytik:

MALDI: m/z (rel. Int. [%], DCTB) = 2036.8 (100) [M-Br+H]⁺, 2072.6 (77) [M-*i*Pr+H]⁺, 2115.7 (8) [M]⁺, 2139.7 (32) [M+Na]⁺, 2156.6 (4) [M+K]⁺, 2178.5 (2) [M+K+Na-H]⁺, berechnet für [M]⁺: 2115.7.

¹H-NMR (500.2 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.43 (s, 4 H), 7.24 (s, 1 H), 7.13 (s, 1 H), 6.68 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 4 H), 5.03 (s, 2 H), 4.99 (s, 2 H), 3.98 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 4 H), 3.94 – 3.86 (m, 8 H), 2.42 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H), 1.89 – 1.82 (m, 2 H), 1.82 – 1.75 (m, 4 H), 1.74 – 1.67 (m, 8 H), 1.50 – 1.38 (m, 12 H), 1.38 – 1.20 (m, 146 H), 1.14 – 1.08 (m, 14 H), 0.91 – 0.85 (m, 18 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 153.84, 153.81, 132.56, 132.16, 131.89, 123.67, 119.60, 114.32, 113.53, 106.16, 105.95, 87.79, 73.89, 72.58, 69.58, 69.56, 54.00, 32.51, 30.93, 30.35, 30.34, 30.32, 30.30, 30.25, 30.20, 30.02, 30.00, 29.99, 29.95, 29.69, 27.49, 26.72, 26.69, 23.27, 21.87, 21.27, 18.54, 18.30, 14.46, 12.30, 10.15, 1.33.

99 PT118



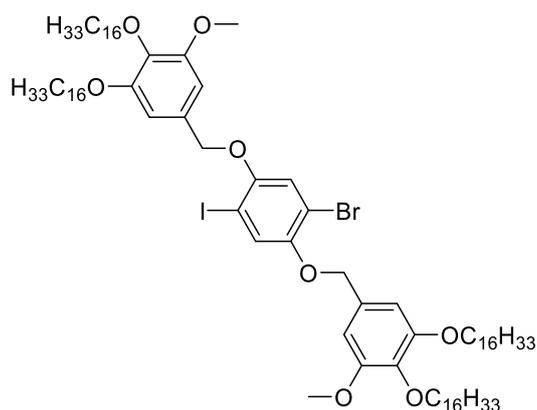
Polymerisation: In einem 50 mL Rundkolben wurde ein Gemenge aus gelbem **87** (30.0 mg, 0.0151 mmol, 1.00 Äq.), grünem CuCl (150.0 mg, 1.52 mmol, 100.1 Äq.) und grün-orangem CuCl₂ (21.0 mg, 0.152 mmol, 10.3 Äq.) in einer Mischung aus DCM/Pyridin (1:1, 30 mL) suspendiert. Die grüne Suspension wurde für 40 min bei 25 °C gerührt. Nach Zugabe von gelbem **86** (44.8 mg, 0.0224 mmol, 1.48 Äq.), grünem CuCl (150.0 mg, 1.52 mmol, 100.1 Äq.) und grün-orangem CuCl₂ (21.0 mg, 0.152 mmol, 10.3 Äq.) wurde die Suspension für weitere 21.3 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde 25% NH_{3,aq.} (20 mL) zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und anschließend nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit THF und DCM (je 50 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde mittels recGPC gereinigt und die Oligomere isoliert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Oligomere **[99]_{n+2}** für 0 ≤ n ≤ 6, n ≠ 5 erhalten.

Eigenschaften von **[99]_{n+2}:** Gelber Feststoff. Gut löslich in THF.

Oligomer	n	Summenformel	Berechnet	GPC		Massenspektrometrie
			M[g/mol]	M[g/mol]	Đ	m/z (rel. Int. [%], DCTB)
[99]₂	0	C ₂₇₀ H ₄₃₄ O ₂₀	4000.42	2420.4	1.09	4023.3 [M+Na] ⁺
[99]₃	1	C ₄₀₆ H ₆₅₀ O ₂₈	5796.38	4715.2	1.06	6003 [M+Na] ⁺
[99]₄	2	C ₅₄₂ H ₈₆₆ O ₃₆	7958.85	7665.2	1.05	7998 [M+K] ⁺
[99]₅	3	C ₆₇₈ H ₁₀₈₂ O ₄₄	11917.29	10548	1.03	10236 [M+K+DCTB] ⁺
[99]₆	4	C ₈₁₄ H ₁₂₉₈ O ₅₂	13865.02	16905	1.02	
[99]₈	6	C ₁₀₈₆ H ₁₇₃₀ O ₆₈	15875.72	21772	1.02	

¹H-NMR (**[99]₂**) (500.2 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 8.02 (d, ³J = 8.0 Hz, 4 H), 7.59 – 7.53 (m, 8 H), 7.51 (d, ³J = 8.0 Hz, 4 H), 7.25 (s, 2 H), 7.25 (s, 2 H), 6.78 (s, 8 H), 5.12 – 5.08 (m, 8 H), 3.95 – 3.85 (m, 24 H), 1.57 – 1.48 (m, 8 H), 1.48 – 1.41 (m, 16 H), 1.40 – 1.19 (m, 312 H), 0.92 – 0.83 (m, 36 H).

100 PT113/PT119/PT126/PT134/PT137/PT139/PT140/PT154



Variation A PT113

In einem 250 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus grauem **93** (500.1 mg, 1.59 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (3047.6 mg, 4.78 mmol, 3.00 Äq.) und farblosem Cs_2CO_3 (2079.2 mg, 6.38 mmol, 4.00 Äq.) in Aceton (100 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 23 h bei 75 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2×30 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 30 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 8.5$ cm, 18 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nur **[3]₂** als gelblicher Feststoff erhalten.

Variation B PT119

In einem 250 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus grauem **93** (500.7 mg, 1.60 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (3048.9 mg, 4.78 mmol, 3.00 Äq.) und farblosem Cs_2CO_3 (2077.0 mg, 6.37 mmol, 4.00 Äq.) in Aceton (100 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 22.5 h bei 85 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2× 30 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde zweimal säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 9$ cm, 12.5 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1; $\varnothing = 5.5$ cm, 22 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nur **[3]₂** als gelblicher Feststoff erhalten.

Variation C PT126

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus grauem **93** (500.1 mg, 1.59 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (2995.6 mg, 4.70 mmol, 2.95 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (2077.3 mg, 6.38 mmol, 4.00 Äq.) in Aceton (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 22 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2× 30 mL) und Aceton (30 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 5.5 cm, 25 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nur **[3]₂** als gelblicher Feststoff erhalten.

Variation D PT134

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem zuvor ausgeheizten 100 mL Schlenkkolben, wurde eine Mischung aus grauem **93** (100.1 mg, 0.319 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (610.2 mg, 0.957 mmol, 3.00 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (417.3 mg, 1.28 mmol, 4.02 Äq.) in trockenem Aceton (50 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 24 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2×30 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 5.5 cm, 19 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nur **[3]₂** als gelblicher Feststoff erhalten.

Variation E PT137

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus grauem **93** (103.9 mg, 0.331 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (424.9 mg, 0.667 mmol, 2.01 Äq.), farblosem K₂CO₃ (92.1 mg, 0.666 mmol, 2.01 Äq.) und farblosem 18-Krone-6 (17.5 mg, 0.0662 mmol, 0.20 Äq.) in Aceton (40 mL) suspendiert. Die orange Suspension wurde für 22 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2×20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und

gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5$ cm, 21.5 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **100** als farbloser Feststoff erhalten, jedoch nicht von den Verunreinigungen befreit.

Variation F PT139

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus grauem **93** (100.9 mg, 0.321 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (820.2 mg, 1.29 mmol, 4.00 Äq.), farblosem K_2CO_3 (178.1 mg, 1.29 mmol, 4.01 Äq.) und farblosem 18-Krone-6 (35.6 mg, 0.135 mmol, 0.419 Äq.) in Aceton (40 mL) suspendiert. Die orange Suspension wurde für 21.5 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2×20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5$ cm, 21 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nur **[3]₂** als gelblicher Feststoff erhalten.

Variation G PT140

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus grauem **93** (102.6 mg, 0.327 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (834.9 mg, 1.31 mmol, 4.01 Äq.), farblosem Cs_2CO_3 (426.3 mg, 1.31 mmol, 4.00 Äq.) und farblosem Dibenzo-24-Krone-8 (58.6 mg, 0.131 mmol, 0.40 Äq.) in trockenem Aceton (40 mL) suspendiert. Die orange Suspension wurde für 21.5 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2×20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 4.5$ cm, 19 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nur **[3]₂** als gelblicher Feststoff erhalten.

Variation H PT154

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus beigem **93** (101.5 mg, 0.323 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (414.4 mg, 0.65 mmol, 2.01 Äq.), farblosem K₂CO₃ (90.0 mg, 0.65 mmol, 2.01 Äq.) und farblosem 18-Krone-6 (17.5 mg, 0.0662 mmol, 0.20 Äq.) in Aceton (40 mL) suspendiert. Die orange Lösung wurde für 20.5 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2×20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3.5 cm, 18 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nur [**3**]₂ als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute für A – D, F – H:	0.0 mg (0.0 mmol, 0%)
Ausbeute für E:	107.0 mg (0.0705 mmol, 21%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₈₆ H ₁₄₈ BrIO ₈
Molekulargewicht:	1516.93 g mol ⁻¹
R_f:	0.42 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

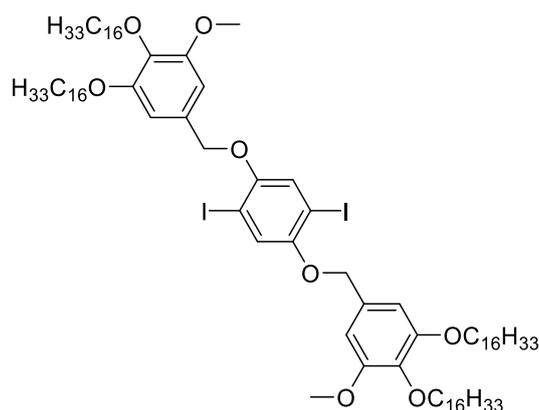
Analytik:

APCI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 1517.9 (100) [M]⁺, berechnet: 1517.9.

¹H-NMR (400.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.70 (s, 0.4 H), 7.56 – 7.52 (m, 0.4 H), 7.44 – 7.39 (m, 0.4 H), 7.30 – 7.25 (m, 0.2 H), 7.17 – 7.07 (m, 0.4 H), 7.05 – 6.94 (m, 0.5 H), 6.90 (s, 0.2 H), 6.79 – 6.62 (m, 2 H), 6.32 – 6.21 (m, 1 H), 5.00 – 4.90 (m, 2 H), 4.89 – 4.81 (m, 1 H), 4.04 – 3.95 (m, 4 H), 3.94 – 3.89 (m, 2 H), 3.86 – 3.78 (m, 5 H), 3.70 – 3.67 (m, 1 H), 1.86 – 1.74 (m, 4 H), 1.74 – 1.63 (m, 4 H), 1.51 – 1.39 (m, 22 H), 1.39 – 1.20 (m, 98 H), 0.91 – 0.84 (m, 12 H).

Das erhaltene NMR-Spektrum liefert zu viele Signale, die nicht zum Produkt zugeordnet werden konnten. Deshalb ist das ¹H-NMR dargestellt, wobei das Signal um 0.90 ppm auf 12 H-Atome referenziert wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum gleicht den Spektren der anderen Variationen der Reaktion, weshalb die Reaktion trotz Detektion von **100** im APCI verworfen wurde.

102 PT120/PT121/PT143/PT155



Variation A PT120

In einem 250 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **101** (502.2 mg, 1.39 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (2655.5 mg, 4.17 mmol, 3.00 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (1809.5 mg, 5.55 mmol, 4.00 Äq.) in Aceton (100 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 22.5 h bei 85 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2×20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 5.5 cm, 17 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nur **[3]₂** als gelblicher Feststoff erhalten.

Variation B PT121

In einem 500 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **101** (501.3 mg, 1.39 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (2649.8 mg, 4.16 mmol, 3.00 Äq.) und farblosem Cs₂CO₃ (1806.4 mg, 5.54 mmol, 4.00 Äq.) in DMF (200 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 20 h bei 110 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in DCM (30 mL) gelöst und nacheinander mit je 30 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (15 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 9.5 cm, 12.5 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1).

Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde nur **[3]₂** als gelblicher Feststoff erhalten.

Variation C PT143

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus beigem **101** (109.0 mg, 0.301 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (386.4 mg, 0.606 mmol, 2.01 Äq.), farblosem K₂CO₃ (84.9 mg, 0.614 mmol, 2.04 Äq.) und farblosem 18-Krone-6 (16.4 mg, 0.0620 mmol, 0.206 Äq.) in Aceton (40 mL) suspendiert. Die orange Suspension wurde für 20 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2×15 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 10 mL DCM ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3.5 cm, 20 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **102** als farbloser Feststoff erhalten, jedoch nicht von den Verunreinigungen befreit.

Variation D PT155

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus beigem **101** (103.1 mg, 0.285 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **3** (367.5 mg, 0.576 mmol, 2.02 Äq.), farblosem K₂CO₃ (79.1 mg, 0.572 mmol, 2.01 Äq.) und farblosem 18-Krone-6 (16.0 mg, 0.0605 mmol, 0.21 Äq.) in Aceton (40 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 18 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde der Feststoff abfiltriert und mit DCM (2×20 mL) gewaschen. Das Filtrat wurde nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (∅ = 3.5 cm, 18 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **[3]₂** als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute für A-B, D:	0.0 mg (0.0 mmol, 0%)
Ausbeute für C:	114.1 mg (0.0730 mmol, 24%)
Eigenschaften:	farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₈₆ H ₁₄₈ I ₂ O ₈

Molekulargewicht: 1563.93 g mol⁻¹

R_f: 0.22 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

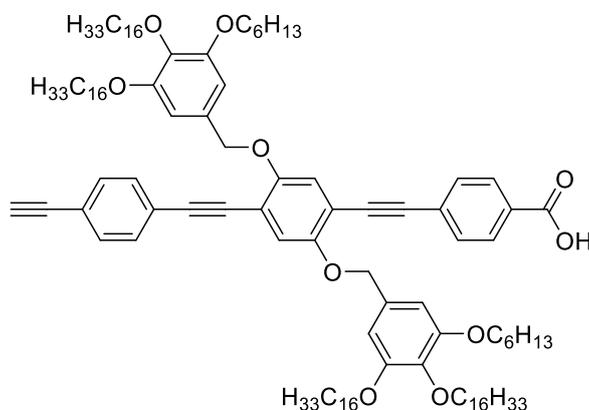
Analytik:

APCI: *m/z* (rel. Int. [%]) = 1563.9 (100) [M]⁺, berechnet: 1563.9.

¹H-NMR (400.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.34 – 7.29 (m, 0.7 H), 7.17 (s, 0.3 H), 7.00 – 6.97 (m, 0.4 H), 6.73 – 6.70 (m, 2 H), 6.61 – 6.58 (m, 0.2 H), 6.32 – 6.24 (m, 1 H), 4.99 – 4.94 (m, 2 H), 4.86 – 4.80 (m, 1 H), 4.54 (s, 0.2 H), 4.05 – 3.96 (m, 5 H), 3.94 – 3.88 (m, 2 H), 3.85 – 3.83 (m, 3 H), 3.82 – 3.79 (m, 3 H), 3.69 (s, 1 H), 1.85 – 1.75 (m, 4 H), 1.75 – 1.62 (m, 4 H), 1.51 – 1.38 (m, 15 H), 1.38 – 1.18 (m, 96 H), 0.91 – 0.84 (m, 12 H).

Das erhaltene NMR-Spektrum liefert zu viele Signale, die nicht zum Produkt zugeordnet werden konnten. Deshalb ist das ¹H-NMR dargestellt, wobei das Signal um 0.90 ppm auf 12 H-Atome referenziert wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum gleicht den Spektren der anderen Variationen der Reaktion, weshalb die Reaktion trotz Detektion von **102** im APCI verworfen wurde.

103 PT161/PT194



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 25 mL Rundkolben wurde gelbes **107** (56.6 mg, 0.0283 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) gelöst und anschließend TBAF (0.17 mL, 1 M in THF, ρ = 0.903 gcm⁻³, 6.01 Äq.) hinzugegeben. Die tieforange Lösung wurde für 1.8 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (5 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in THF (2 mL) gelöst und durch Zugabe von MeCN (12 mL) ausgefällt. Nach Filtrieren und Trocknen konnte **103** als gelber Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: 47.0 mg (0.0273 mmol, 97%)

Eigenschaften: gelber Feststoff, löslich in THF.

Summenformel: C₁₁₅H₁₇₈O₁₀

Molekulargewicht: 1720.679 g mol⁻¹

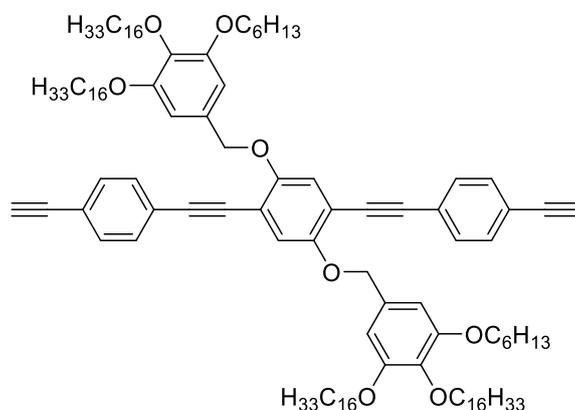
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 1743.4 (100) [M+Na]⁺, 1759.4 (75) [M+K]⁺, berechnet: 1719.3.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 8.08 – 8.02 (m, 2 H), 7.60 – 7.56 (m, 2 H), 7.48 – 7.43 (m, 4 H), 7.18 – 7.14 (m, 2 H), 6.73 – 6.69 (m, 4 H), 5.07 (s, 2 H), 5.06 (s, 2 H), 3.93 – 3.88 (m, 12 H), 3.25 (s, 1 H), 1.74 – 1.68 (m, 12 H), 1.48 – 1.43 (m, 4 H), 1.43 – 1.37 (m, 8 H), 1.38 – 1.23 (m, 104 H), 0.91 – 0.83 (m, 18 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 154.29, 154.17, 153.85, 153.83, 138.24, 138.20, 132.69, 132.38, 132.36, 132.04, 131.99, 130.59, 108.53, 106.01, 105.98, 105.97, 89.59, 73.91, 73.89, 72.32, 69.61, 69.60, 69.59, 68.18, 32.51, 32.50, 32.19, 32.17, 30.93, 30.43, 30.34, 30.32, 30.31, 30.30, 30.25, 30.23, 30.20, 30.08, 30.04, 30.03, 30.02, 29.97, 29.95, 29.92, 29.89, 29.81, 29.66, 26.73, 26.71, 26.37, 26.35, 24.48, 23.27, 23.22, 23.20, 14.46, 14.40, 14.38.

104 PT160/PT193



Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 25 mL Rundkolben wurde gelbes **109** (194.8 mg, 0.0944 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) gelöst und anschließend TBAF (0.56 mL, 1 M in THF, ρ = 0.903 gcm⁻³, 5.93 Äq.) hinzugegeben. Die braune Lösung wurde für 1.3 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 5 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (5 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene braune Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (ϕ = 3.5 cm,

19 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **104** als rotoranger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 89.1 mg (0.0524 mmol, 55%)
Eigenschaften: rotoranger Feststoff, löslich in THF.
Summenformel: C₁₁₆H₁₇₈O₈
Molekulargewicht: 1700.692 g mol⁻¹
R_f: 0.35 (mobile Phase: Cy/DCM = 1:1)

Analytik:

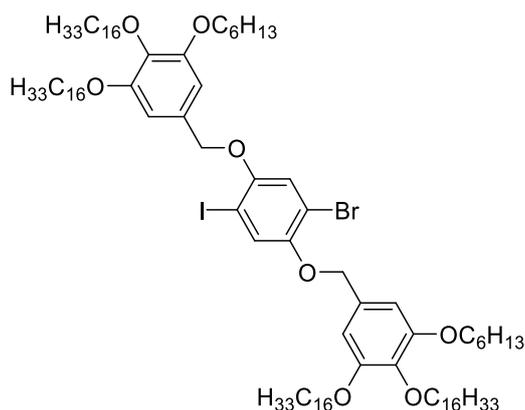
MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 1723.4 (100) [M+Na]⁺, 1739.4 (9) [M+K]⁺, berechnet: 1699.4.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm):

7.48 – 7.44 (m, 8 H), 7.14 (s, 2 H), 6.70 (s, 4 H), 5.06 (s, 4 H), 3.93 – 3.86 (m, 12 H), 3.24 (s, 1 H), 1.74 – 1.68 (m, 12 H), 1.48 – 1.42 (m, 4 H), 1.42 – 1.36 (m, 8 H), 1.36 – 1.21 (m, 104 H), 0.91 – 0.85 (m, 18 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 154.18, 153.83, 138.19, 132.68, 132.68, 132.40, 131.98, 124.16, 122.78, 118.36, 115.05, 105.98, 105.97, 95.14, 88.26, 83.50, 79.60, 73.89, 72.31, 69.60, 69.58, 32.51, 32.18, 30.92, 30.34, 30.32, 30.30, 30.25, 30.24, 30.20, 30.20, 30.04, 30.02, 29.97, 29.95, 29.90, 26.72, 26.36, 23.27, 23.22, 14.46, 14.40.

105 PT149



In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus grauem **93** (102.0 mg, 0.325 mmol, 1.00 Äq.), farblosem **52** (461.5 mg, 0.652 mmol, 2.01 Äq.), farblosem K₂CO₃ (90.5 mg, 0.655 mmol, 2.01 Äq.) und farblosem 18-Krone-6 (17.3 mg, 0.0655 mmol, 0.201 Äq.) in Aceton (50 mL) suspendiert. Die orange Suspension wurde für 18 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase

wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene beige Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5$ cm, 22 cm SiO₂, Cy/DCM 2:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **105** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 270.5 mg (0.163 mmol, 50%)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₉₆H₁₆₈BrIO₈
Molekulargewicht: 1657.2 g mol⁻¹
R_f: 0.21 (mobile Phase: Cy:DCM 2:1)

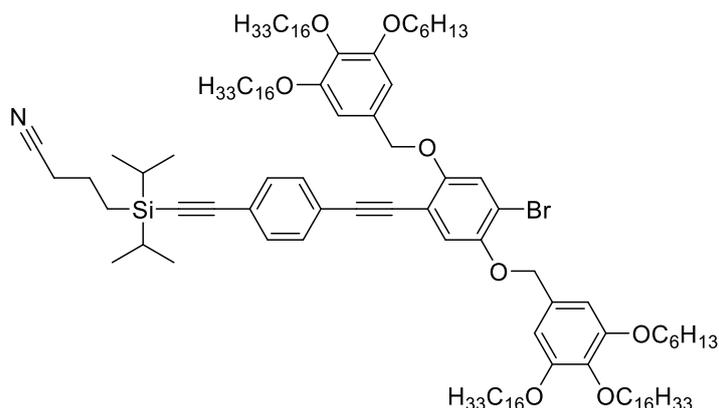
Analytik:

MALDI: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 1656.1 (8) [M]⁺, 1680.1 (42) [M+Na]⁺, 1696.1 (100) [M+K]⁺, berechnet: 1655.1.

¹H-NMR (500.2 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.42 (s, 1 H), 7.12 (s, 1 H), 6.70 (s, 2 H), 6.66 (s, 2 H), 4.98 – 4.93 (m, 4 H), 4.02 – 3.95 (m, 8 H), 3.93 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4 H), 1.83 – 1.76 (m, 8 H), 1.75 - 1.67 (m, 4 H), 1.51 – 1.41 (m, 8 H), 1.40 – 1.33 (m, 4 H), 1.32 – 1.23 (m, 104 H), 0.93 - 0.86 (m, 18 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 153.72, 153.00, 150.81, 131.68, 131.61, 125.60, 118.31, 106.27, 106.07, 73.78, 72.82, 72.64, 69.54, 32.38, 32.07, 30.80, 30.20, 30.18, 30.17, 30.12, 30.05, 29.89, 29.84, 29.81, 26.59, 26.24, 23.14, 23.10, 14.30, 14.26.

106 PT158/PT188



Variation A PT158

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkcolben, wurde eine Mischung aus gelblichem **105** (201.4 mg, 0.122 mmol, 1.00 Äq.), gelbem **89** (51.2 mg, 0.166 mmol, 1.37 Äq.) gelöst in THF (1 mL), gelbem Pd(PPh₃)₄ (14.0 mg, 0.0121 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (2.3 mg, 0.0121 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh₃ (3.2 mg, 0.0122 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 20 mL) gelöst. Die orange Lösung wurde für 18.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (15 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (∅ = 3.5 cm, 29 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **106** als farbloser Feststoff erhalten.

Variation B PT188

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkcolben, wurde eine Mischung aus farblosem **105** (676.4 mg, 0.408 mmol, 1.00 Äq.), blassgelbem **89** (186.5 mg, 0.606 mmol, 1.49 Äq.) gelöst in THF (5 mL), gelbem Pd(PPh₃)₄ (47.6 mg, 0.0412 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (7.8 mg, 0.0410 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh₃ (11.0 mg, 0.0419 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (31:4, 35 mL) gelöst. Die gelbe Lösung wurde für 20 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (∅ = 4.5 cm,

17 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1, 1:2, DCM) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **106** als gelblicher Feststoff erhalten.

Ausbeute für A: 145.8 mg (0.0794 mmol, 65%)

Ausbeute für B: 556.7 mg (0.303 mmol, 74%)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₁₁₆H₁₉₂BrNO₈Si

Molekulargewicht: 1836.8 g mol⁻¹

Rf: 0.25 (mobile Phase: Cy:DCM 1:2)

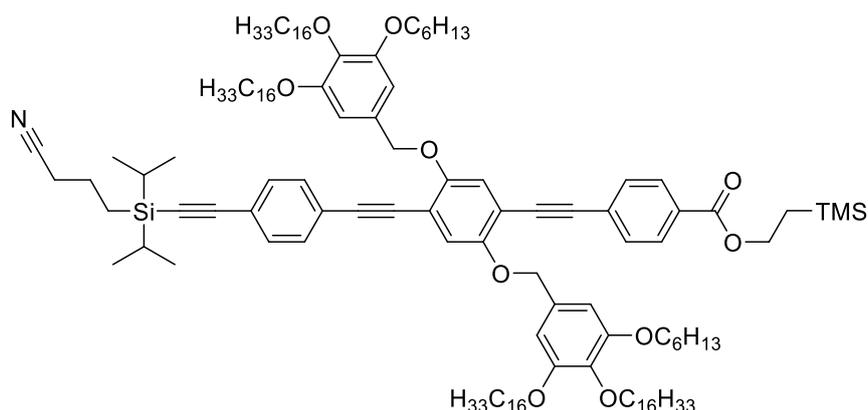
Analytik:

MALDI: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 1859.4 (8) [M+Na]⁺, 1875.3 (100) [M+K]⁺, berechnet für [M+K]⁺: 1875.3.

¹H-NMR (400.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.43 (s, 4H), 7.24 (s, 1H), 7.13 (s, 1H), 6.68 (d, J = 3.5 Hz, 4H), 5.03 (s, 2H), 5.00 (s, 2H), 4.02 – 3.96 (m, 4H), 3.95 – 3.85 (m, 10H), 2.42 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.91 – 1.81 (m, 2H), 1.81 – 1.75 (m, 4H), 1.75 – 1.66 (m, 8H), 1.51 – 1.39 (m, 8H), 1.38 – 1.21 (m, 108H), 1.15 – 1.08 (m, 14H), 0.91 – 0.85 (m, 18H).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 153.67, 132.40, 131.73, 113.37, 72.51, 69.48, 69.43, 69.40, 32.35, 32.03, 30.29, 30.26, 30.23, 30.19, 30.17, 30.16, 30.14, 30.08, 30.02, 30.00, 29.98, 29.84, 29.78, 29.76, 29.73, 29.70, 29.66, 26.55, 26.52, 23.11, 23.06, 23.04, 23.01, 21.10, 18.36, 18.13, 14.29, 14.24, 12.13.

107 PT159/PT191



Variation A PT159

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenk Kolben wurde eine Mischung aus farblosem **106** (110.9 mg, 0.0604 mmol, 1.00 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (7.0 mg, 0.0061 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (1.2 mg, 0.0063 mmol, 0.10 Äq.) und farblosem PPh₃ (1.6 mg, 0.0061 mmol, 0.10 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 20 mL) gelöst. Zur gelben Mischung wurde eine Lösung aus gelbem **51** (0.80 mL, 0.243 mmol, c = 0.304 mol/L, 4.03 Äq.) in THF hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 21 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (∅ = 3.5 cm, 20 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **107** als gelber Feststoff erhalten.

Variation B PT191

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenk Kolben wurde eine Mischung aus farblosem **106** (413.6 mg, 0.225 mmol, 1.00 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (27.0 mg, 0.0233 mmol, 0.10 Äq.), grauem CuI (5.2 mg, 0.0273 mmol, 0.12 Äq.) und farblosem PPh₃ (7.2 mg, 0.0275 mmol, 0.12 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 20 mL) gelöst. Zur gelben Mischung wurde eine Lösung aus gelbem **51** (2.60 mL, 0.669 mmol, c = 0.257 mol/L, 2.97 Äq.) in THF hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 19 h bei 80 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung auf RT abgekühlt und nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige

Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene orange Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel ($\varnothing = 4.5$ cm, 19 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1, 1:3, 1:4, DCM) und *via* recGPC aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **107** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute für A:	65.8 mg (0.0329 mmol, 54%)
Ausbeute für B:	381.7 mg (0.191 mmol, 85%)
Eigenschaften:	gelber bis oranger Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel:	C ₁₃₀ H ₂₀₉ NO ₁₀ Si ₂
Molekulargewicht:	2002.269 g mol ⁻¹
R_f:	0.13 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1) 0.16 (mobile Phase: Cy:DCM 1:2)

Analytik:

MALDI: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 2024.5 (50) [M+Na]⁺, 2040.5 (100) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 2024.5.

¹H-NMR (700.4 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 8.04 – 7.96 (m, 2 H), 7.58 – 7.55 (m, 2 H), 7.47 (s, 4 H), 7.24 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 2 H), 6.81 – 6.74 (m, 4 H), 5.09 (d, ⁴*J* = 1.7 Hz, 4 H), 4.46 – 4.39 (m, 2 H), 3.93 – 3.88 (m, 12 H), 2.46 – 2.44 (m, 2 H), 1.87 – 1.82 (m, 2 H), 1.71 – 1.68 (m, 12 H), 1.55 – 1.49 (m, 4 H), 1.47 – 1.40 (m, 8H), 1.39 – 1.23 (m, 108 H), 1.18 – 1.12 (m, 14 H), 0.93 – 0.86 (m, 18 H), 0.12 – 0.09 (m, 9H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 166.11, 155.04, 154.90, 154.50, 154.48, 154.46, 139.36, 139.33, 133.08, 132.39, 132.35, 130.44, 128.94, 124.96, 124.08, 119.98, 106.80, 33.04, 30.95, 30.94, 30.91, 30.90, 30.88, 30.87, 30.86, 30.85, 30.84, 30.83, 30.82, 30.79, 30.78, 30.48, 30.48, 27.38, 27.31, 26.96, 26.94, 23.72, 23.71, 23.70, 23.68, 23.67, 22.52, 20.99, 18.78, 18.53, 14.59, 14.59, 12.85, 10.52, -1.23.

Ausbeute für A: 230.6 mg (0.163 mmol, 48%)
Ausbeute für B: 1054.4 mg (0.619 mmol, 60%)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: $C_{96}H_{168}I_2O_8$
Molekulargewicht: 1704.2 g mol⁻¹
R_f: 0.23 (mobile Phase: Cy:DCM 2:1)
R_f: 0.45 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

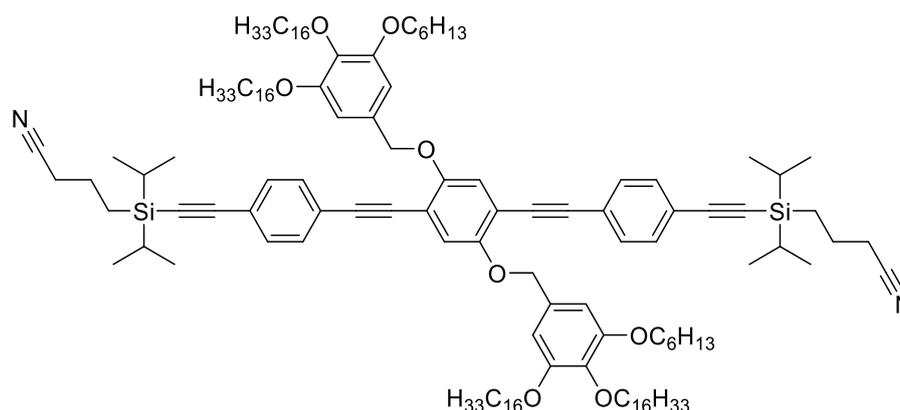
Analytik:

MALDI: m/z (rel. Int. [%], DCTB) = 1727.0 (100) [M+Na]⁺, 1743.0 (35) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 1727.0.

¹H-NMR (700.4 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.31 (s, 2 H), 6.69 (s, 4 H), 4.96 (s, 4 H), 4.00 – 3.96 (m, 8 H), 3.92 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4 H), 1.83 – 1.76 (m, 8 H), 1.73 – 1.68 (m, 4 H), 1.51 – 1.42 (m, 12 H), 1.39 – 1.33 (m, 12 H), 1.33 – 1.22 (m, 92 H), 0.92 – 0.89 (m, 6 H), 0.89 – 0.85 (m, 12 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 153.77, 153.75, 153.74, 153.25, 138.08, 131.75, 124.03, 105.97, 86.96, 73.85, 72.70, 69.62, 69.53, 69.52, 32.50, 32.18, 30.89, 30.42, 30.32, 30.30, 30.29, 30.23, 30.21, 30.16, 30.13, 30.01, 29.96, 29.94, 29.91, 29.87, 29.81, 26.71, 26.69, 26.35, 23.26, 23.22, 14.45, 14.41.

109 PT157/PT190



Variation A PT157

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkcolben wurde eine Mischung aus farblosem **108** (180.0 mg, 0.106 mmol, 1.00 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (24.4 mg, 0.0211 mmol, 0.20 Äq.), grauem CuI (4.3 mg, 0.0226 mmol, 0.21 Äq.) und farblosem PPh₃ (5.5 mg, 0.0210 mmol, 0.20 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (9:1, 20 mL) gelöst. Zur gelben Mischung wurde eine Lösung aus rotem **89** (102.4 mg, 0.333 mmol, 3.15 Äq.) gelöst in THF (2 mL) hinzugegeben. Die orange Lösung wurde für 18 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung nacheinander mit je 15 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (ø = 3.5 cm, 20 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1) aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **109** als gelber Feststoff erhalten.

Variation B PT190

Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. In einem 100 mL Schlenkcolben wurde eine Mischung aus farblosem **108** (503.0 mg, 0.295 mmol, 1.00 Äq.), gelbem Pd(PPh₃)₄ (69.0 mg, 0.0597 mmol, 0.20 Äq.), grauem CuI (11.4 mg, 0.0599 mmol, 0.20 Äq.) und farblosem PPh₃ (15.4 mg, 0.0587 mmol, 0.20 Äq.) in einer Mischung aus THF/Pip. (13:2, 15 mL) gelöst. Zur gelben Mischung wurde eine Lösung aus blassgelbem **89** (279.3 mg, 0.908 mmol, 3.08 Äq.) gelöst in THF (5 mL) hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 19 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Lösung nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene orange Feststoff wurde

säulenchromatographisch an Kieselgel ($\varnothing = 4.5$ cm, 16 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1, 1:3, 1:4, DCM) und *via* recGPC aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **109** als gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute für A: 198.0 mg (0.0960 mmol, 91%)

Ausbeute für B: 573.0 mg (0.278 mmol, 94%)

Eigenschaften: gelber Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₁₃₆H₂₁₆N₂O₈Si₂

Molekulargewicht: 2063.4 g mol⁻¹

R_f: 0.10 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1),

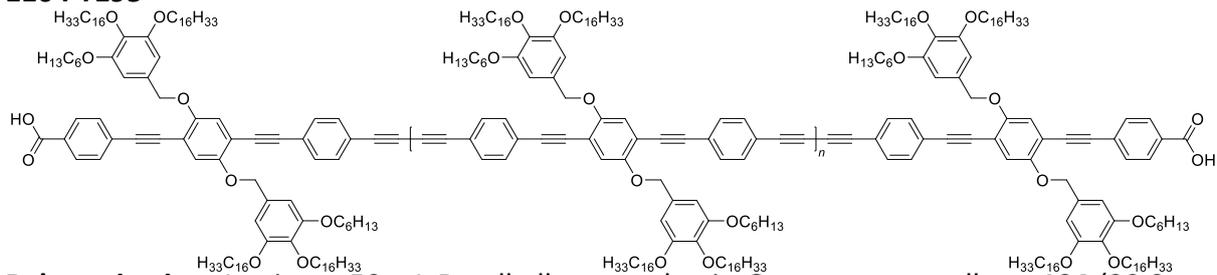
0.15 (mobile Phase: Cy:DCM 1:2)

Analytik:

MALDI: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 2062.6 (4) [M]⁺, 2085.6 (85) [M+Na]⁺, 2101.6 (100) [M+K]⁺, berechnet für [M]⁺: 2062.6.

¹H-NMR (700.4 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 7.46 (s, 8 H), 7.23 (s, 2 H), 6.79 – 6.74 (m, 4 H), 5.08 (s, 4 H), 3.93 – 3.88 (m, 12 H), 2.45 (d, ³*J* = 6.9 Hz, 4 H), 1.86 – 1.80 (m, 4 H), 1.72 – 1.68 (m, 12 H), 1.54 – 1.49 (m, 4 H), 1.47 – 1.39 (m, 8 H), 1.39 – 1.24 (m, 108 H), 1.17 – 1.08 (m, 28 H), 0.93 – 0.86 (m, 18 H).

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 154.92, 154.49, 154.46, 139.32, 133.23, 133.10, 133.07, 132.38, 132.36, 124.99, 124.05, 119.98, 118.48, 115.54, 106.74, 33.04, 32.77, 32.76, 31.60, 31.59, 30.94, 30.90, 30.88, 30.86, 30.85, 30.84, 30.83, 30.82, 30.79, 30.78, 30.68, 30.63, 30.60, 30.48, 27.38, 27.31, 26.94, 26.55, 23.72, 23.71, 22.52, 20.99, 18.78, 18.53, 18.52, 14.62, 14.60, 14.59, 12.85, 10.52.

110 PT195

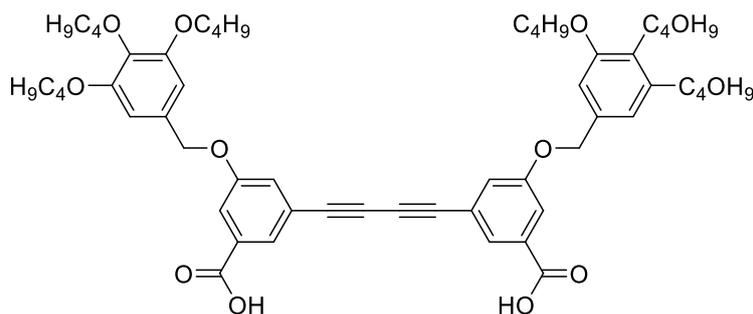
Polymerisation: In einem 50 mL Rundkolben wurde ein Gemenge aus gelbem **104** (30.0 mg, 0.0176 mmol, 1.00 Äq.), grünem CuCl (174.8 mg, 1.77 mmol, 100.1 Äq.) und grün-orangem CuCl₂ (23.8 mg, 0.177 mmol, 10.0 Äq.) in einer Mischung aus DCM/Pyridin (1:1, 35 mL) suspendiert. Die grüne Suspension wurde für 40 min bei 25 °C gerührt. Nach Zugabe von gelbem **103** (44.3 mg, 0.0257 mmol, 1.46 Äq.), grünem CuCl (174.8 mg, 1.77 mmol, 100.1 Äq.) und grün-orangem CuCl₂ (23.8 mg, 0.177 mmol, 10.0 Äq.) wurde die Suspension für weitere 20.3 h gerührt. Nach vollständigem Umsatz wurde 25% NH_{3,aq.} (30 mL) zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und anschließend nacheinander mit je 20 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit einer Mischung aus DCM/THF (4:1, 50 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde mittels recGPC gereinigt und die Oligomere isoliert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurden die Oligomere **[110]_{n+2}** für 0 ≤ n ≤ 6 erhalten.

Eigenschaften von [110]_{n+2}: Gelber Feststoff. Gut löslich in THF.

Oligomer	n	Summenformel	Berechnet	GPC		Massenspektrometrie
			M[g/mol]	M[g/mol]	Đ	m/z (rel. Int. [%], DCTB)
[110]₂	0	C ₂₃₀ H ₃₅₄ O ₂₀	3439.34	4902.7	1.04	3461.8 [M+Na] ⁺
[110]₃	1	C ₃₄₆ H ₅₃₆ O ₂₈	5138.02	7977.1	1.02	5160.3 [M+Na] ⁺
[110]₄	2	C ₄₂₆ H ₇₀₆ O ₃₆	6836.69	11090	1.02	6859 [M+Na] ⁺
[110]₅	3	C ₅₇₈ H ₈₈₂ O ₄₄	8535.37	14240	1.01	
[110]₆	4	C ₆₉₄ H ₁₀₅₈ O ₅₂	10234.05	17459	1.01	10265 [M+Na] ⁺
[110]₇	5	C ₈₁₀ H ₁₂₃₄ O ₅₂	11932.72	20339	1.02	
[110]₈	6	C ₉₂₆ H ₁₄₁₀ O ₆₈	13631.40	24153	1.01	

¹H-NMR (**[110]₂**) (700.4 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 8.03 – 8.00 (m, 4 H), 7.58 – 7.54 (m, 8 H), 7.51 (d, ³J = 8.0 Hz, 4 H), 7.26 (s, 2 H), 7.25 (s, 2 H), 6.79 – 6.77 (m, 8 H), 5.11 – 5.09 (m, 8 H), 3.93 – 3.89 (m, 24 H), 1.55 – 1.49 (m, 8 H), 1.47 – 1.41 (m, 16 H), 1.39 – 1.26 (m, 232 H), 0.93 – 0.86 (m, 36 H).

111 PT182



In einem 25 mL Rundkolben wurde farbloses **117** (23.5 mg, 0.0244 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) gelöst und TBAOH (0.11 mL, 0.11 mmol, 1 M in MeOH, 4.51 Äq.) hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde für 4 h bei 50 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in DCM (2 mL) gelöst und durch Zugabe von Cy (10 mL) ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wurde *via* recGPC aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **111** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 14.3 mg (0.0153 mmol, 63%)

Eigenschaften: gelber Feststoff, löslich in DCM.

Summenformel: C₅₆H₇₀O₁₂

Molekulargewicht: 935.164 g mol⁻¹

Analytik:

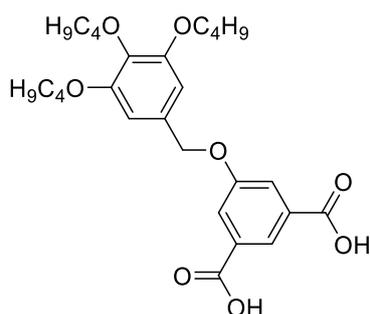
MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 957.5 (73) [M+Na]⁺, 973.4 (17) [M+K]⁺, 989.5 (100) [M+Na+O₂]⁺, 1005.5 (53) [M+K+O₂]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 957.5.

¹H-NMR (700.4 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 7.77 – 7.76 (m, 2 H), 7.69 – 7.68 (m, 2 H), 7.37 – 7.35 (m, 2 H), 6.71 (s, 4 H), 5.04 (s, 4 H), 3.98 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 8 H), 3.92 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 4 H), 1.79 – 1.74 (m, 8 H), 1.71 – 1.65 (m, 4 H), 1.56 – 1.49 (m, 12 H), 1.00 – 0.94 (m, 18 H).

Das ¹H-NMR beinhaltet viele Verunreinigungen von dem verunreinigten THF-*d*₈

¹³C{¹H}-NMR (176.1 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 166.60, 164.05, 160.14, 154.50, 154.47, 139.57, 134.06, 132.85, 132.76, 132.51, 127.06, 123.68, 123.24, 107.47, 107.44, 74.68, 73.33, 71.58, 71.47, 69.63, 33.60, 32.75, 32.74, 20.36, 20.33, 14.47, 14.37.

112 PT179



In einem 25 mL Rundkolben wurde farbloses **119** (43.1 mg, 0.0834 mmol, 1.00 Äq.) in THF (5 mL) gelöst und TBAOH (0.38 mL, 0.38 mmol, 1 M in MeOH, 4.55 Äq.) hinzugegeben. Die Lösung wurde für 4 h bei 50 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in DCM (2 mL) gelöst und durch Zugabe von Cy (10 mL) ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wurde *via* recGPC aufgereinigt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum **112** als farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 26.8 mg (0.0549 mmol, 66%)
Eigenschaften: farbloser Feststoff, löslich in DCM.
Summenformel: C₂₇H₃₆O₈
Molekulargewicht: 488.577 g mol⁻¹

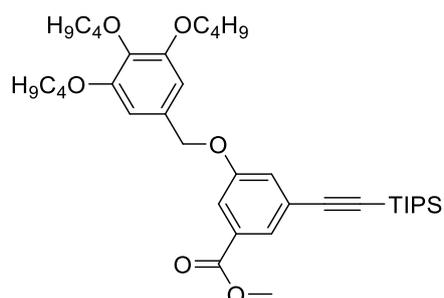
Analytik:

ESI(+): m/z (rel. Int. [%]) = 511.2 (100) [M]⁺, berechnet: 511.2.

¹H-NMR (500.2 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 8.26 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.82 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 2 H), 6.72 (s, 2 H), 5.07 (s, 2 H), 3.98 (t, ³J = 6.4 Hz, 4 H), 3.92 (t, ³J = 6.3 Hz, 2 H), 2.51 (s, 2 H), 1.79 – 1.63 (m, 6 H), 1.59 – 1.48 (m, 6 H), 1.01 – 0.93 (m, 9 H).

¹³C{H}-NMR (125.8 MHz, THF-*d*₈): δ (ppm): 154.49, 139.51, 132.67, 107.45, 73.32, 71.53, 69.61, 33.59, 32.74, 20.35, 20.32, 14.46, 14.35.

115 PT173



In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus braunem **113** (199.2 mg, 0.599 mmol, 1.00 Äq.), orangem **114** (409.1 mg, 1.19 mmol, 1.99 Äq.) und farblosem Cs_2CO_3 (488.0 mg, 1.50 mmol, 2.50 Äq.) in Aceton (30 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 21.5 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension auf RT gekühlt und anschließend mit je 10 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.0$ cm, 29 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **115** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 374.7 mg (0.586 mmol, 98%)

Eigenschaften: farbloses Öl, löslich in DCM.

Summenformel: $\text{C}_{38}\text{H}_{58}\text{O}_6\text{Si}$

Molekulargewicht: $638.961 \text{ g mol}^{-1}$

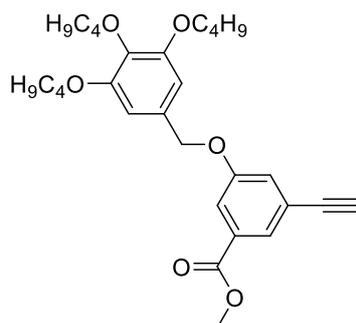
R_f: 0.22 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 57.1 (24) $[\text{C}_2\text{O}_2\text{H}]^+$, 139.0 (24) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3]^+$, 219.0 (27) $[\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{Si}]^+$, 251.2 (51) $[\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3]^+$, 289.1 (44) $[\text{C}_{14}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{Si}]^+$, 307.2 (100) $[\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_3]^+$, 638.4 (8) $[\text{M}]^{*+}$, berechnet für $[\text{M}]^{*+}$: 638.4.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DCM-d_2): δ (ppm): 7.71 (t, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H), 7.59 (dd, $^4J = 2.6, 1.4$ Hz, 1 H), 7.26 (dd, $^4J = 2.6, 1.4$ Hz, 1 H), 6.63 (s, 2 H), 5.00 (s, 2 H), 3.97 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 4 H), 3.94 (s, 2 H), 3.89 (s, 3 H), 1.82 – 1.73 (m, 4 H), 1.73 – 1.64 (m, 2 H), 1.56 – 1.44 (m, 9 H), 1.17 – 1.11 (m, 18 H), 1.02 – 0.94 (m, 9 H).

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}\text{-NMR}$ (125.8 MHz, DCM-d_2): δ (ppm): 166.46, 159.06, 153.79, 153.34, 138.39, 132.27, 131.80, 126.03, 125.29, 123.08, 116.30, 106.97, 106.44, 106.19, 92.20, 73.40, 71.19, 69.23, 68.93, 52.62, 32.81, 31.93, 19.74, 19.69, 19.67, 18.85, 14.12, 14.04, 11.76.

116 PT175

In einem 50 mL Rundkolben wurde farbloses **115** (370.3 mg, 0.580 mmol, 1.00 Äq.) in THF (10 mL) gelöst. Nach Zugabe von TBAF (1.16 mL, 1.16 mmol, 1 M in THF, 2.00 Äq.) wurde die Lösung für 1 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Mischung mit je 10 mL 10% HCl_{aq.}, Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene orange Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5$ cm, 13 cm SiO₂, Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **116** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 279.6 mg (0.579 mmol, quant.)

Eigenschaften: farbloses Öl, löslich in DCM.

Summenformel: C₂₉H₃₈O₆

Molekulargewicht: 482.617 g mol⁻¹

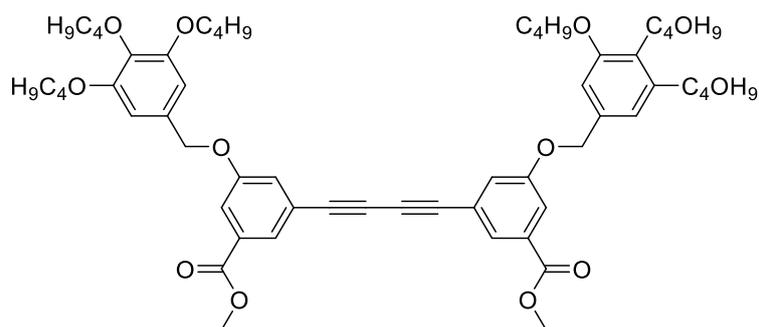
R_f: 0.14 (mobile Phase: Cy:DCM 1:1)

Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 57.1 (4) [C₂O₂H]⁺, 139.0 (17) [C₇H₇O₃]⁺, 251.1 (70) [C₁₅H₂₃O₃]⁺, 307.2 (100) [C₁₉H₃₁O₃]⁺, 482.3 (16) [M]^{•+}, berechnet für [M]^{•+}: 482.3.

¹H-NMR (499.1 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.75 (t, ⁴J = 1.4 Hz, 1 H), 7.63 (dd, ⁴J = 2.6, 1.4 Hz, 1 H), 7.27 (dd, ⁴J = 2.6, 1.4 Hz, 1 H), 6.63 (s, 2 H), 4.99 (s, 2 H), 3.97 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H), 3.93 (t, ³J = 6.5 Hz, 2 H), 3.89 (s, 3 H), 3.17 (s, 1 H), 1.81 – 1.75 (m, 4 H), 1.73 – 1.66 (m, 2 H), 1.54 – 1.47 (m, 6 H), 1.00 – 0.95 (m, 9 H).

¹³C{H}-NMR (125.5 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.29, 159.06, 153.75, 138.30, 132.37, 131.63, 126.16, 123.84, 123.10, 116.76, 106.36, 82.73, 78.23, 73.36, 71.16, 69.16, 52.66, 32.77, 31.88, 19.70, 19.67, 19.64, 14.10, 14.02.

117 PT178

In einem 100 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **116** (103.2 mg, 0.214 mmol, 1.00 Äq.), grünem CuCl (1355.5 mg, 13.7 mmol, 64.0 Äq.) und grünbraunem CuCl₂ (184.6 mg, 1.37 mmol, 6.42 Äq.) in einem Gemisch aus THF/Py (1:1, 40 mL) suspendiert und für 23.5 h bei RT gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension mit 25% NH_{3, aq.} (20 mL) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und nacheinander mit 50 mL 10% HCl_{aq.} und je 20 mL Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Öl wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5$ cm, 12 cm SiO₂, Cy/DCM 1:3). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **117** als gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 81.5 mg (0.0846 mmol, 79%)

Eigenschaften: gelbes Öl, löslich in DCM.

Summenformel: C₅₈H₇₄O₁₂

Molekulargewicht: 963.218 g mol⁻¹

R_f: 0.08 (mobile Phase: Cy:DCM 1:3)

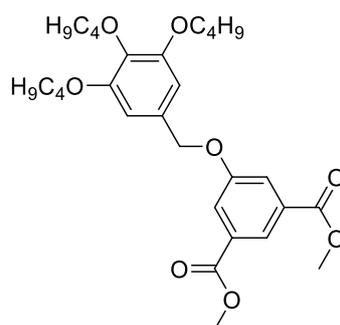
Analytik:

MALDI-TOF: *m/z* (rel. Int. [%], DCTB) = 985.5 (100) [M+Na]⁺, 1001.5 (89) [M+K]⁺, berechnet für [M+Na]⁺: 985.5.

¹H-NMR (500.2 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 7.80 (t, ⁴*J* = 1.4 Hz, 2 H), 7.67 (dd, ⁴*J* = 2.6, 1.4 Hz, 2 H), 7.31 (dd, ⁴*J* = 2.6, 1.4 Hz, 2 H), 6.63 (s, 4 H), 5.01 (s, 4 H), 3.98 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 8 H), 3.94 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 4 H), 3.90 (s, 6 H), 1.83 – 1.74 (m, 8H), 1.73 – 1.66 (m, 4 H), 1.56 – 1.46 (m, 12 H), 1.00 – 0.94 (m, 18 H).

¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, DCM-*d*₂): δ (ppm): 166.16, 159.17, 153.81, 138.46, 132.63, 131.55, 126.64, 123.23, 117.60, 106.48, 74.40, 73.40, 71.28, 69.25, 52.74, 32.81, 31.92, 19.73, 19.66, 14.11, 14.04.

119 PT174



In einem 50 mL Rundkolben wurde eine Mischung aus farblosem **118** (30.3 mg, 0.144 mmol, 1.00 Äq.), orangem **114** (100.6 mg, 0.293 mmol, 2.04 Äq.) und farblosem Cs_2CO_3 (118.2 mg, 0.363 mmol, 2.52 Äq.) in Aceton (25 mL) suspendiert. Die Suspension wurde für 43 h bei 70 °C gerührt und mittels DC kontrolliert. Nach vollständigem Umsatz wurde die Suspension auf RT gekühlt und anschließend nacheinander mit je 10 mL 10% HCl_{aq} , Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit DCM (10 mL) ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt ($\varnothing = 3.5$ cm, 18 cm SiO_2 , Cy/DCM 1:1). Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde **119** als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 64.7 mg (0.125 mmol, 87%)

Eigenschaften: farbloses Öl, löslich in DCM.

Summenformel: $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_8$

Molekulargewicht: 516.631 g mol⁻¹

R_f: 0.57 (mobile Phase: DCM)

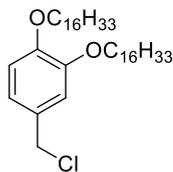
Analytik:

EI: m/z (rel. Int. [%]) = 57.1 (13) [$\text{C}_2\text{O}_2\text{H}$]⁺, 139.0 (47) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3$]⁺, 151.0 (14) [$\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_3, -\text{OMe}, -\text{CO}, +\text{H}$]⁺, 179.0 (33) [$\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_3, -\text{OMe}, +\text{H}$]⁺, 210.1 (15) [$\text{M}-\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_3, +\text{H}$]⁺, 251.2 (99) [$\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_3$]⁺, 307.2 (100) [$\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{O}_3$]⁺, 516.3 (15) [M]^{•+}, berechnet für [M]^{•+}: 516.3.

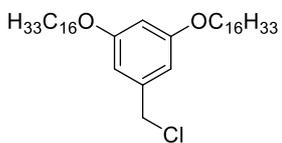
¹H-NMR (700.4 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 8.24 (t, ⁴J = 1.5 Hz, 1 H), 7.82 (d, ⁴J = 1.4 Hz, 2 H), 6.65 (s, 2 H), 5.05 (s, 2 H), 3.98 (t, ³J = 6.5 Hz, 4 H), 3.93 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H), 3.92 (s, 6 H), 1.82 – 1.75 (m, 4 H), 1.73 – 1.66 (m, 2 H), 1.53 – 1.47 (m, 6 H), 1.00 – 0.94 (m, 9 H).

¹³C{H}-NMR (176.1 MHz, $\text{DCM}-d_2$): δ (ppm): 166.36, 159.32, 153.79, 132.45, 131.63, 123.33, 120.44, 106.46, 73.38, 71.30, 69.22, 68.19, 32.80, 31.91, 31.90, 19.72, 19.66, 14.10, 14.03.

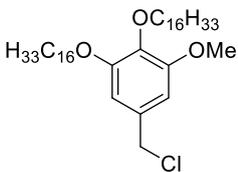
9.3. Verbindungsverzeichnis



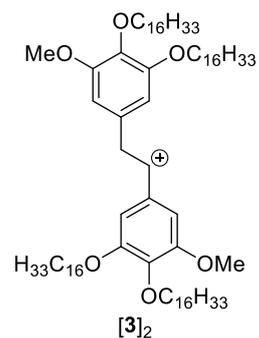
1



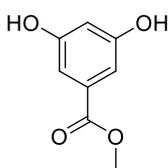
2



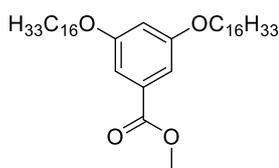
3



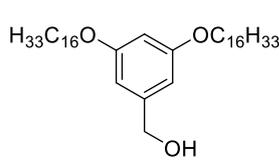
[3]₂



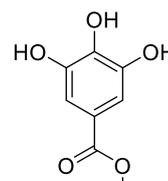
4



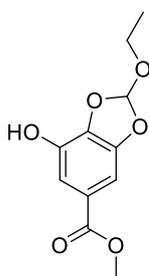
5



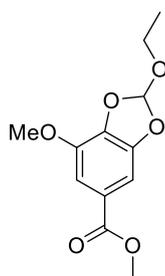
6



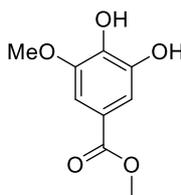
7



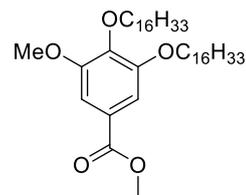
8



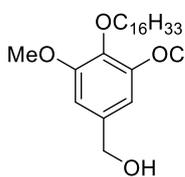
9



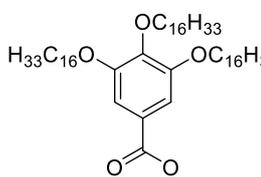
10



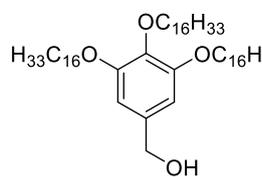
11



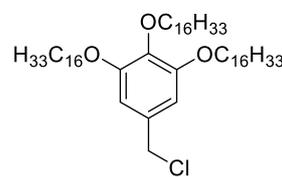
12



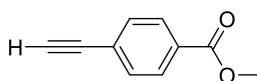
13



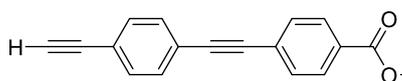
14



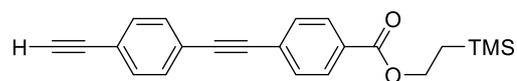
15



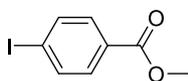
16



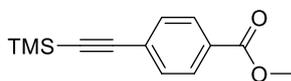
17



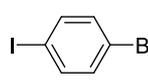
18



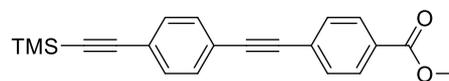
19



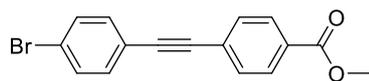
20



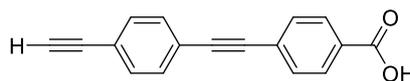
21



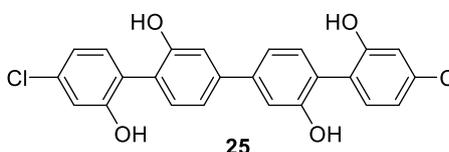
22



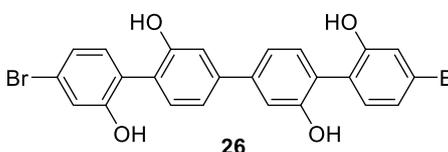
23



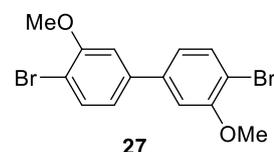
24



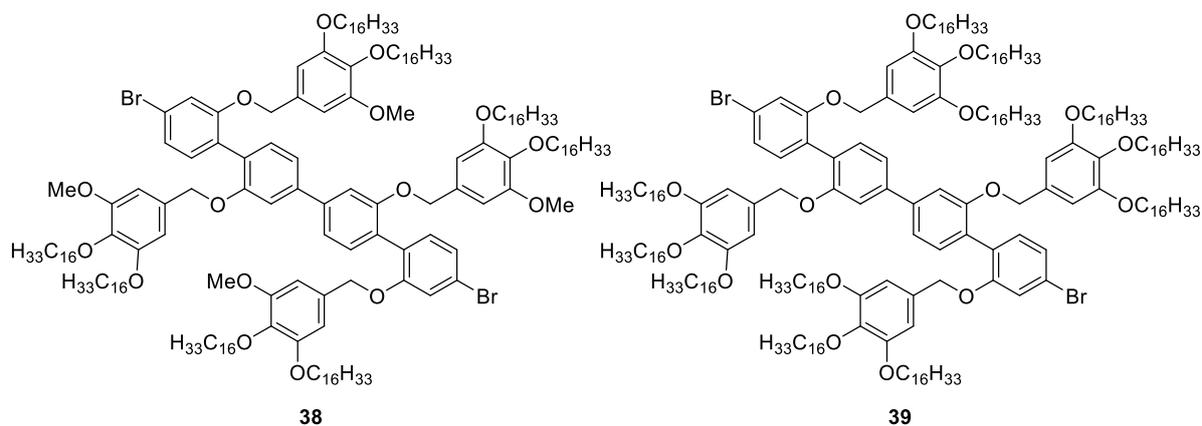
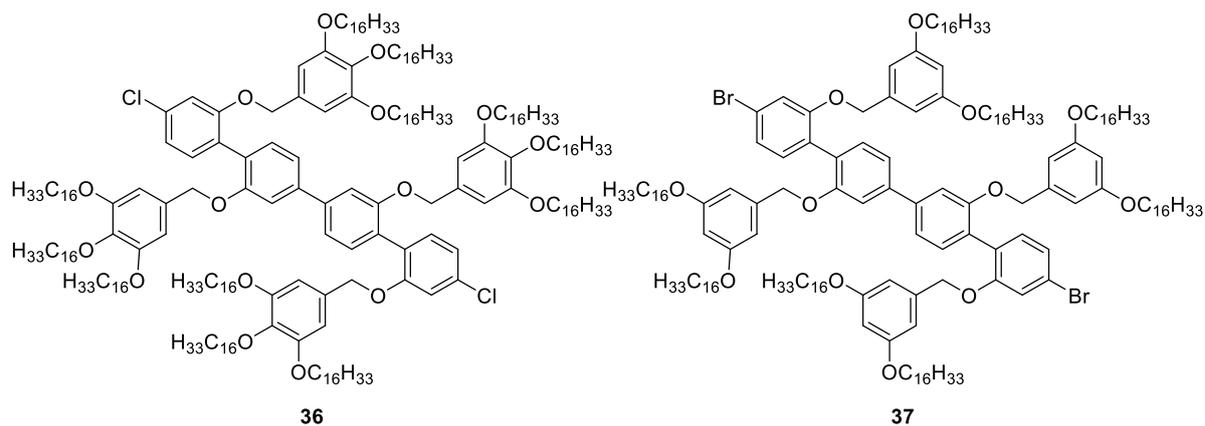
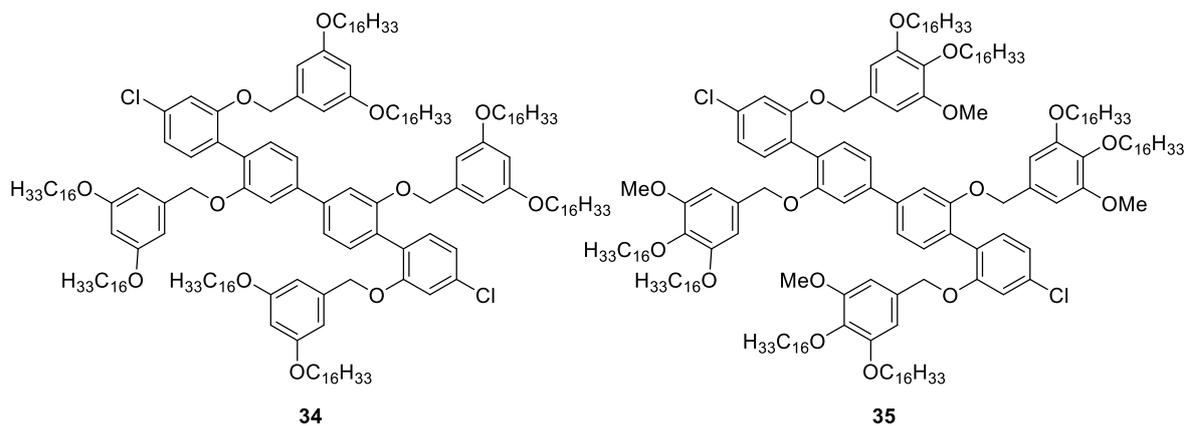
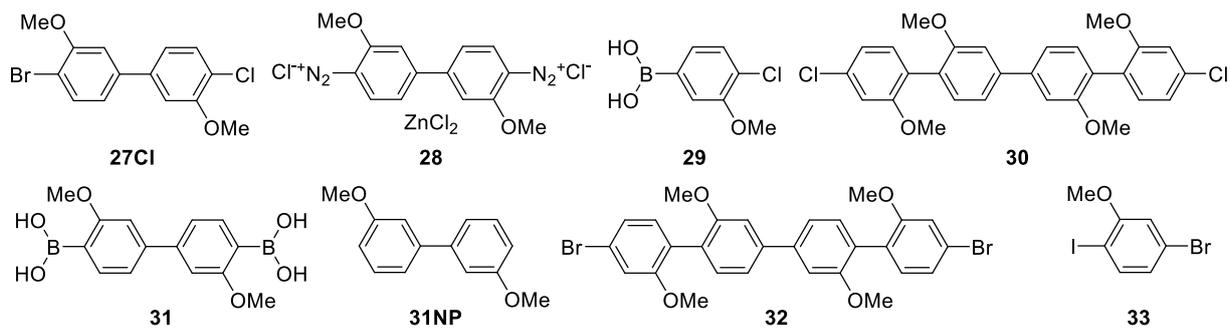
25

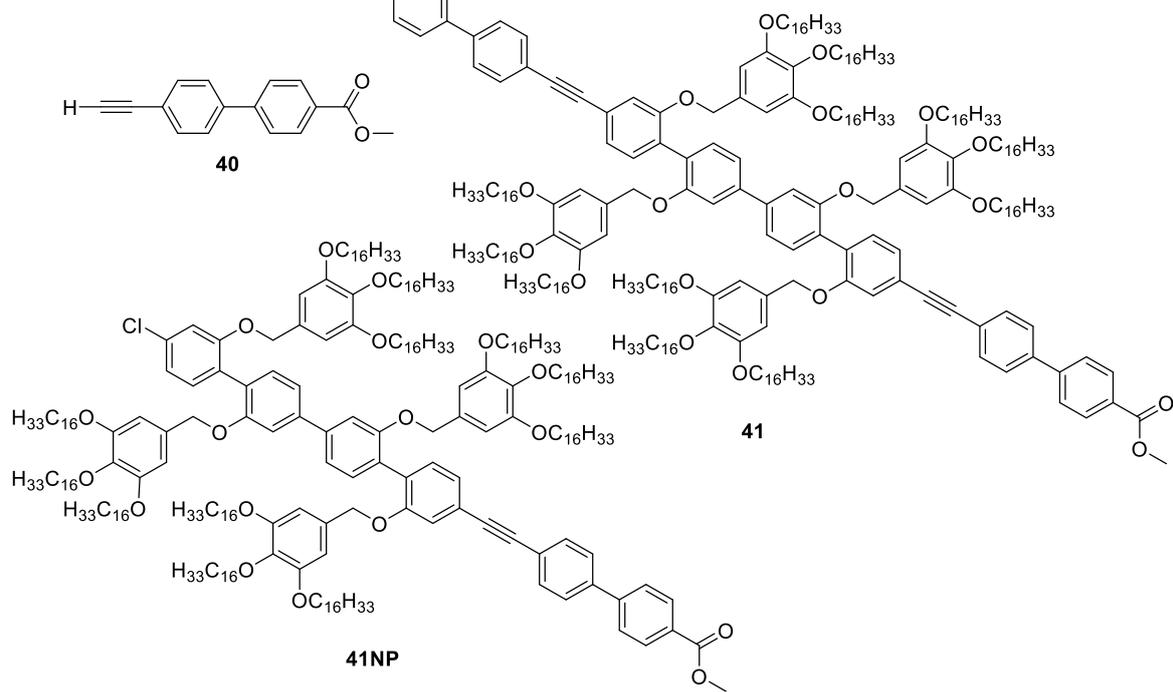
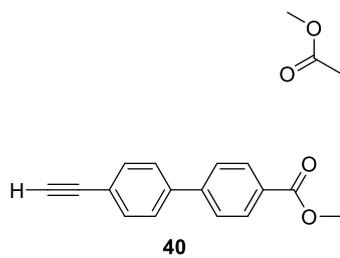


26

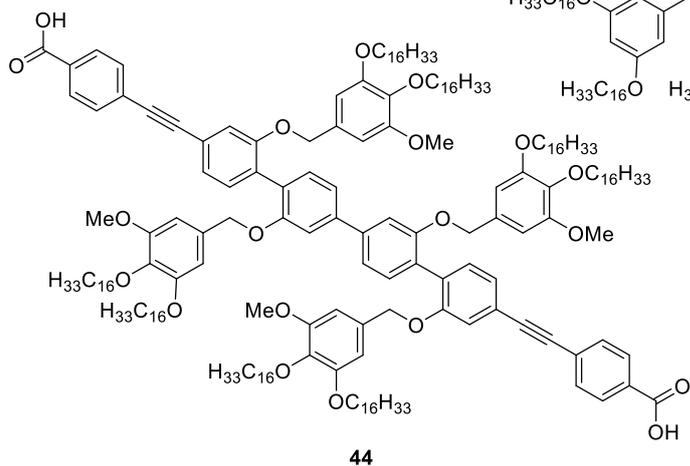
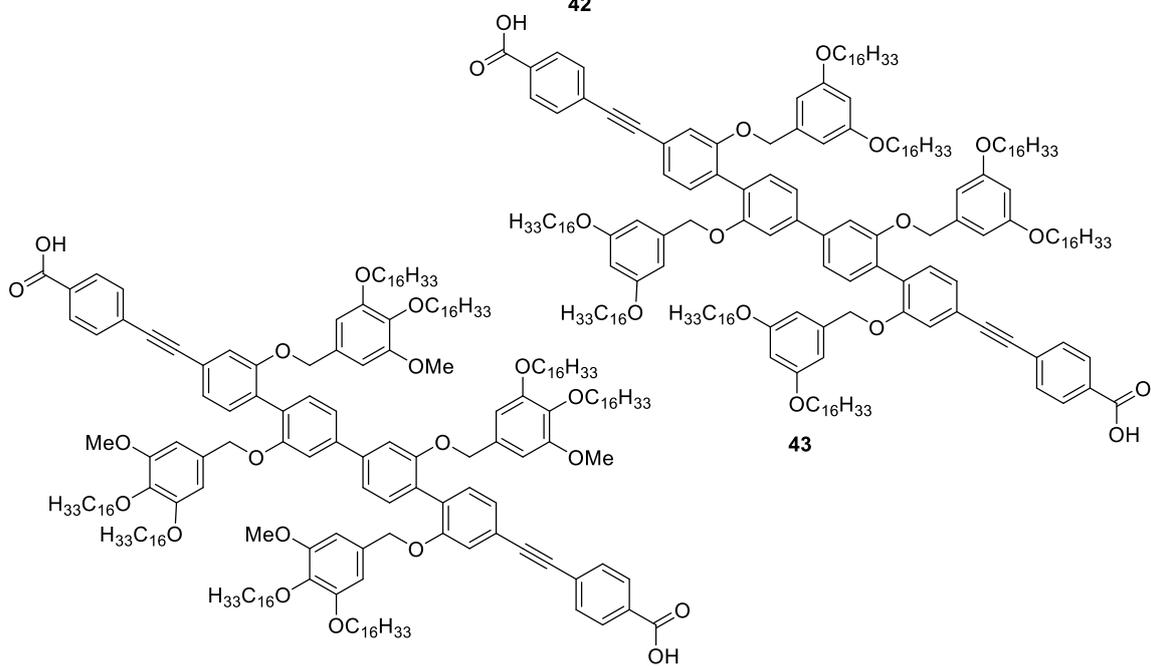
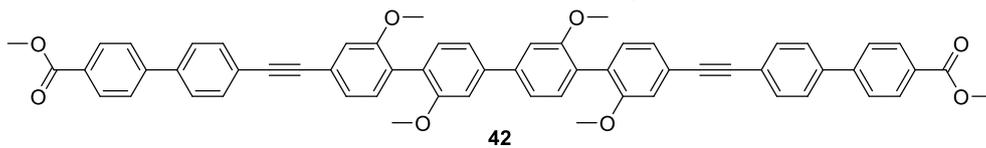


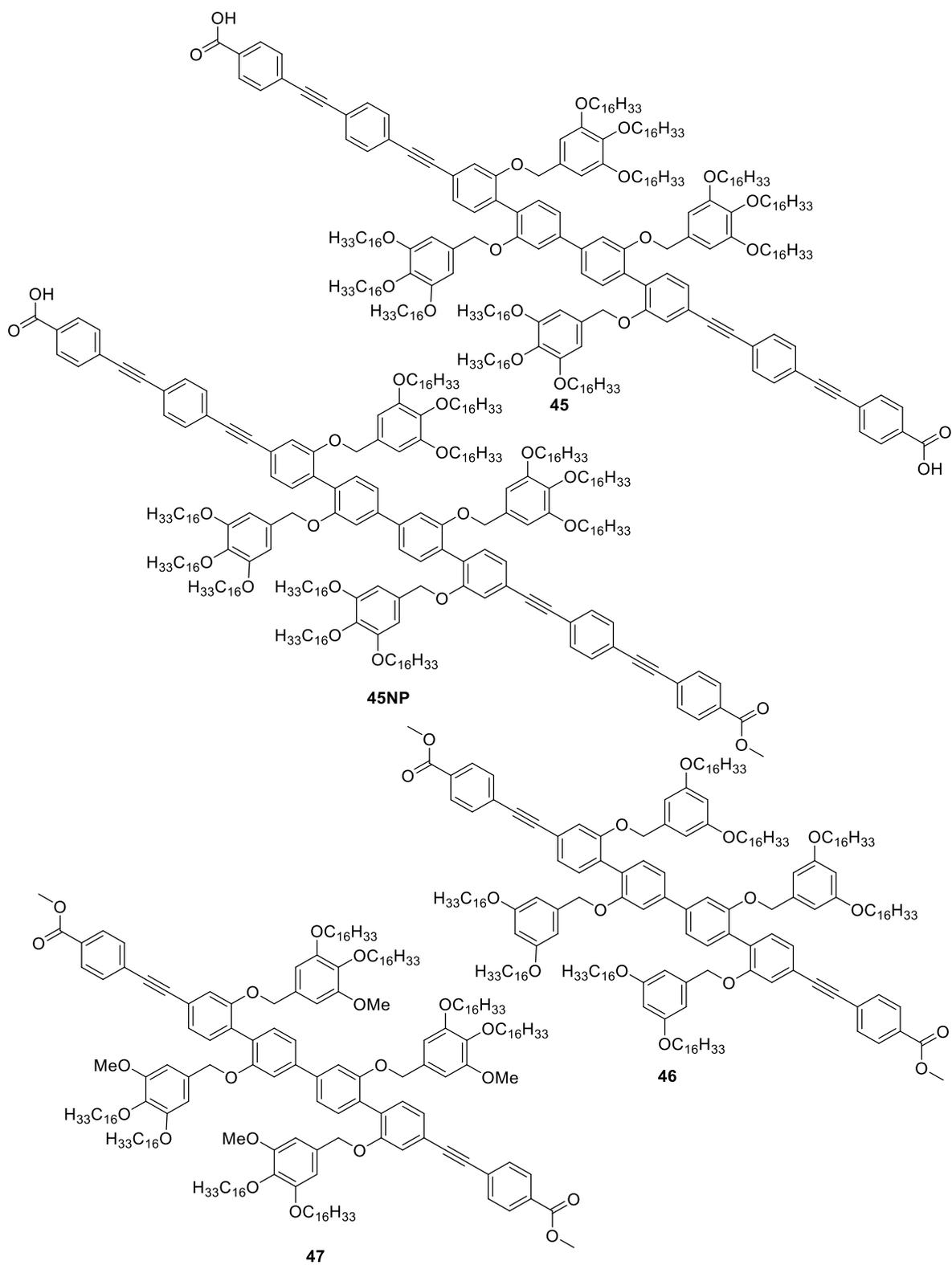
27

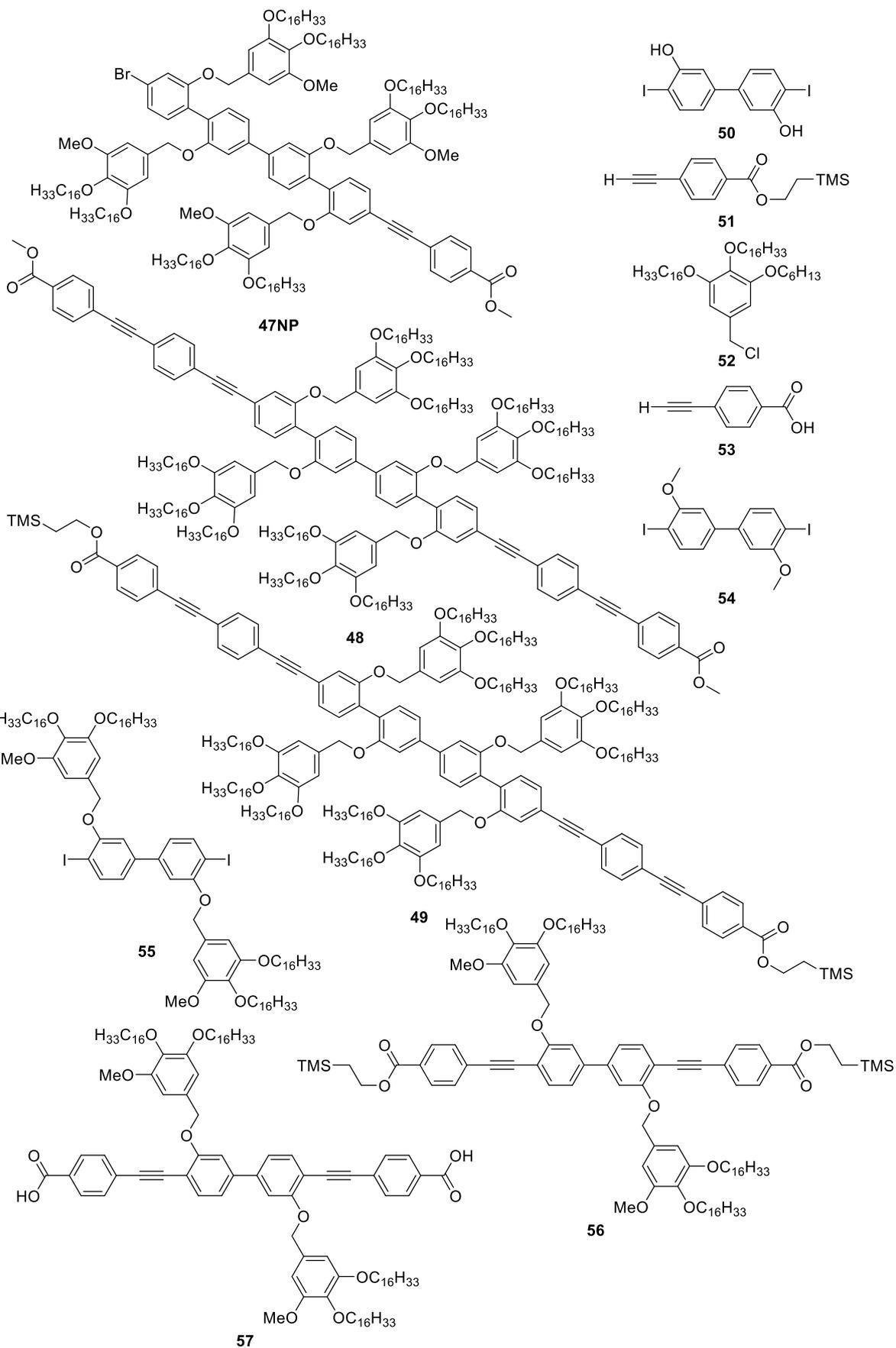


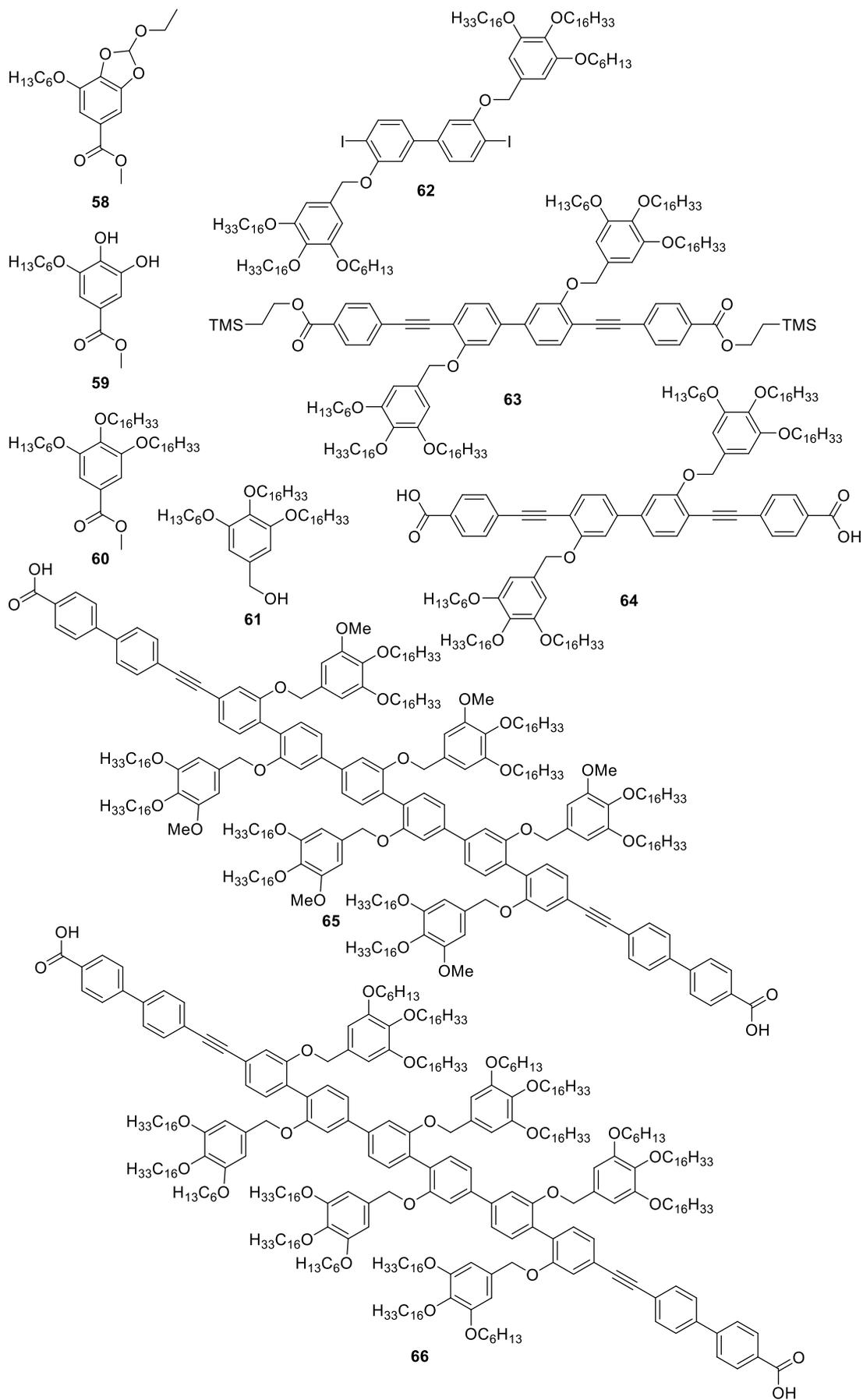


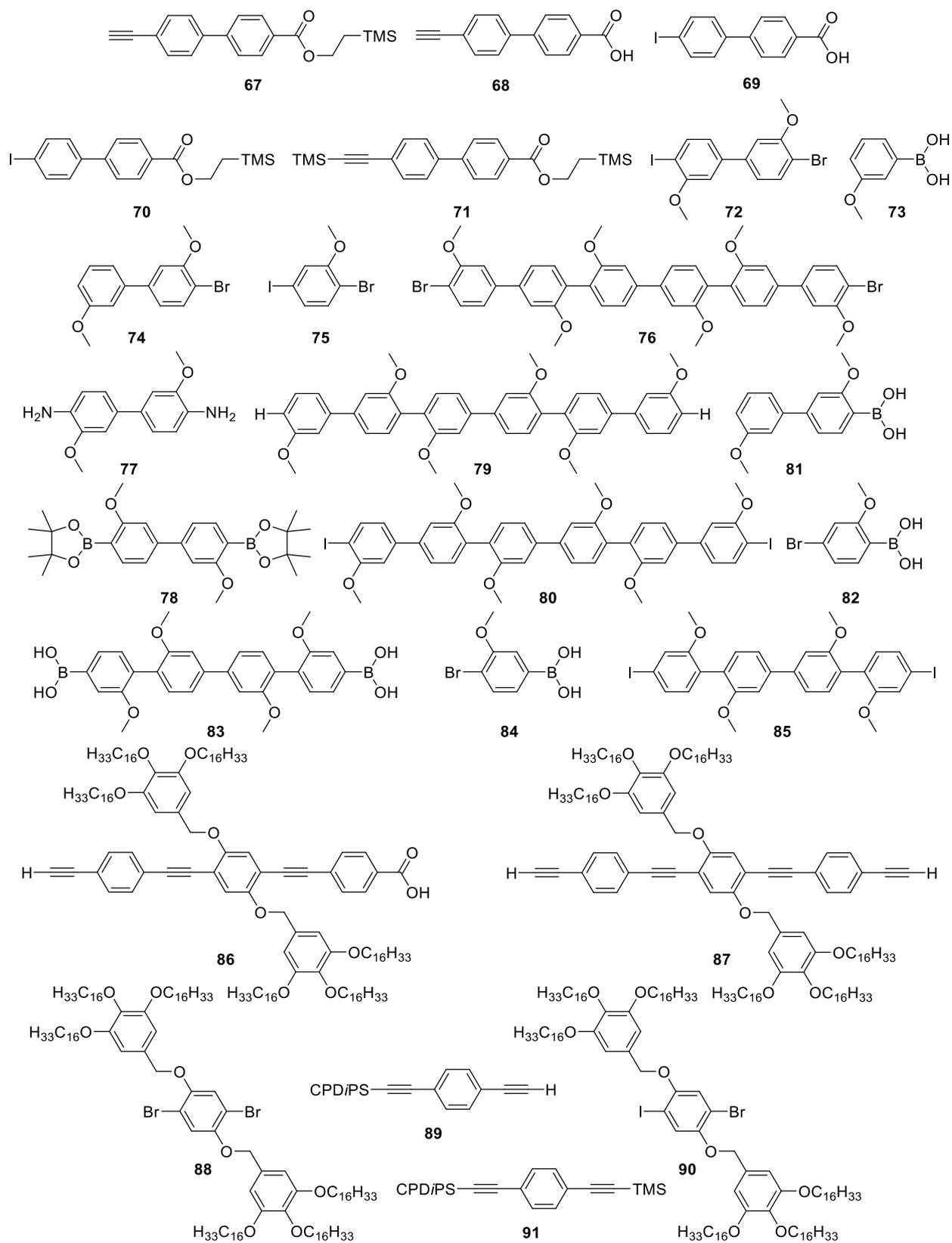
41NP

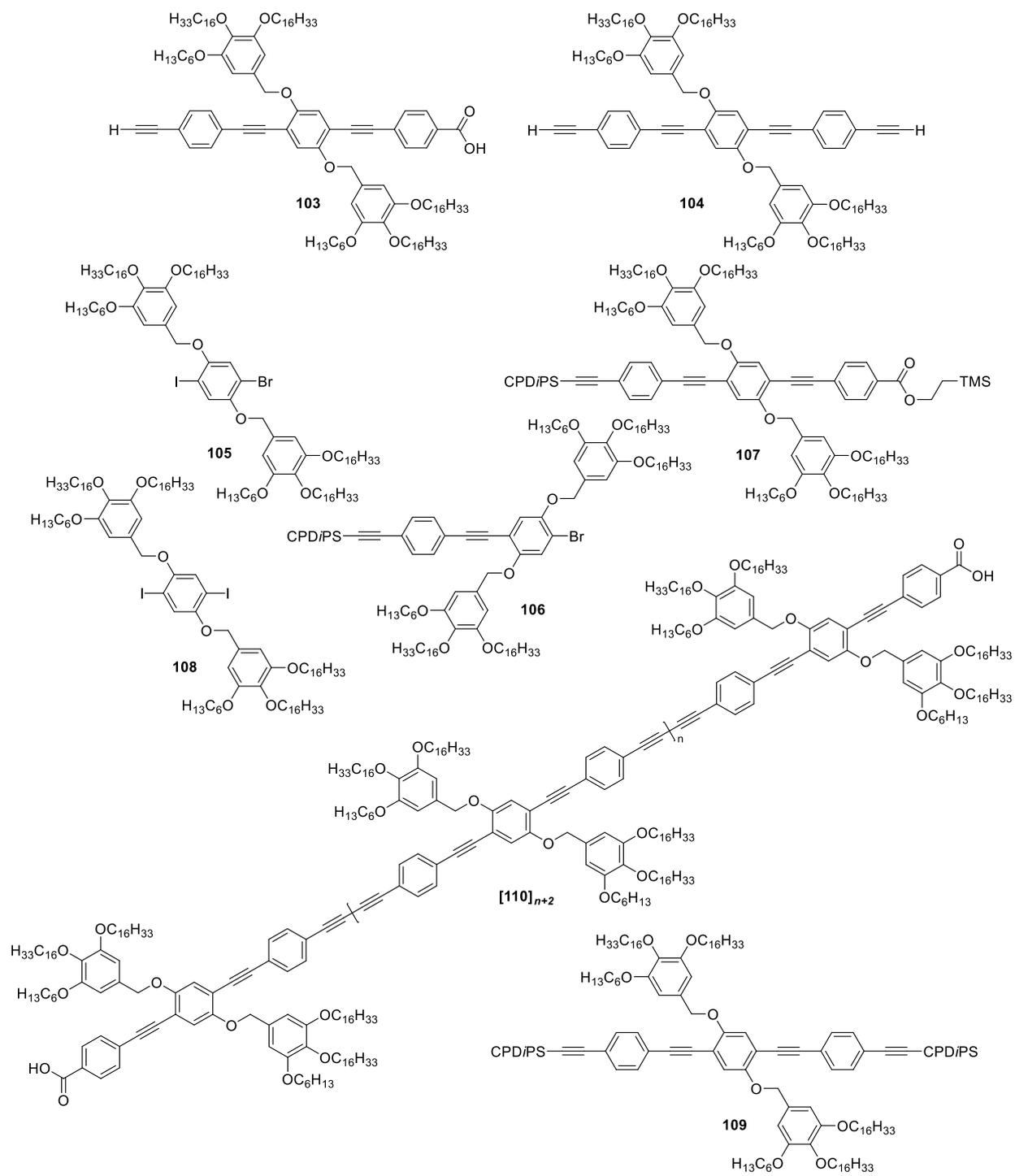


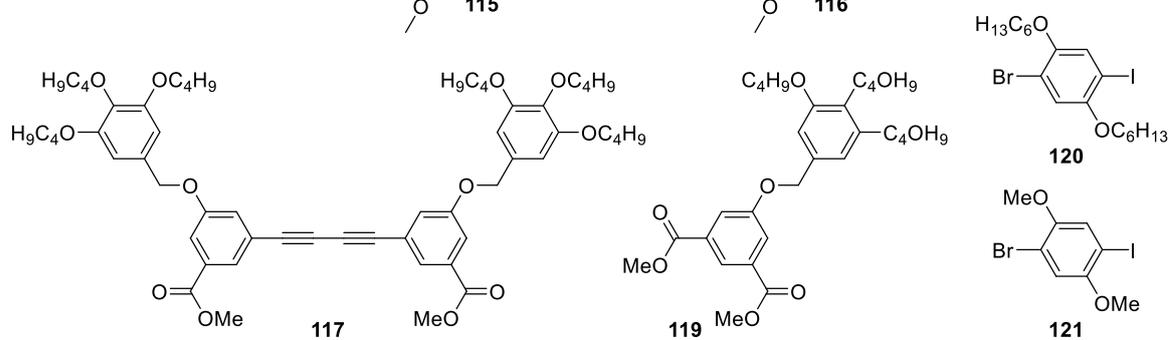
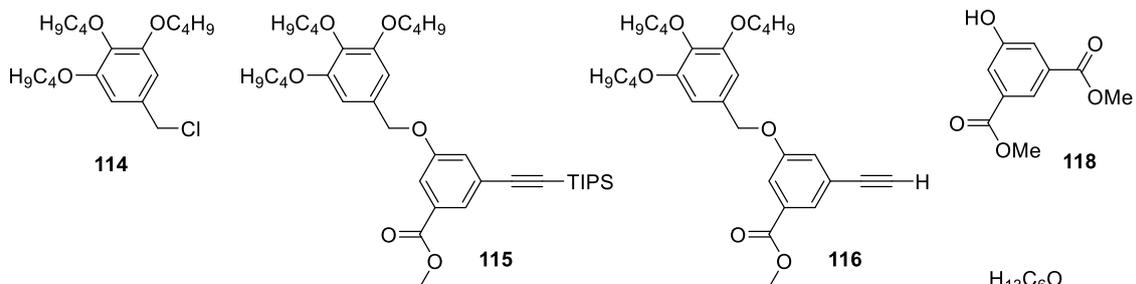
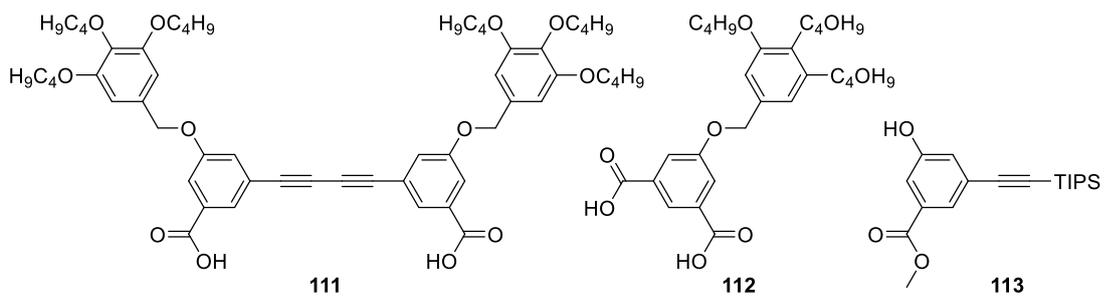












9.4. Spektren Index

Table 7.1: Verwendete NMR-Spektren.

Verbindung	Reaktionsnummer	Spektrum	Messungen	Lösungsmittel
3	PT32	02c5a016.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
8	PT27	50p5a030.21	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
9	PT28	51c5a017.21	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
10	PT29	51c5a011.21	¹ H, ¹³ C	THF- <i>d</i> ₈
11	PT30	51c5b009.21	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
12	PT31	02p5a013.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
16	PT60	PTI230126c5b033	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
17	PT77	PTI230223p5a030	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
18	PT80	PTI230804p5a019	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
20	PT59	37p5a036.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
22	PT76	PTI230222p5a023	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
23	PT-FS-3	PTI230814p5a019	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
24	PT-TS-03	PTI230512p5a022	¹ H, ¹³ C	DMSO- <i>d</i> ₆
25	PT37	07c5b015.22	¹ H, ¹³ C	THF- <i>d</i> ₈
26	PT70	PTI230124p5a031	¹ H, ¹³ C	THF- <i>d</i> ₈
27	PT47	17p5a021.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
30	PT36	07p5a033.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
31	PT48	19p5a035.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
32	PT69	PTI230120p5a054/	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
34	PT39	09s7a020.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
35	PT41	10p5a008.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
36	PT38	08p5a016.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
37	PT71	PTI230130p5a007	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
38	PT65	43p5b021.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
39	PT75	PTI230224s7a022	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
43	PT74	PTI230208s7b001	¹ H, ¹³ C	THF- <i>d</i> ₈
44	PT68	PTI230118s7a021	¹ H, ¹³ C	THF- <i>d</i> ₈
45	PT84	PTI230823t4a029	¹ H, ¹³ C	THF- <i>d</i> ₈
46	PT73	PTI230206s7a006	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
47	PT66	51s7a011.22	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
48	PT78	PTI230308s7a008	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
49	PT82	PTI230822s7a016	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
50	PT105	PTI231102c5a007	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
51	PT94	PTI230922p5a030	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
52	PT145	PTI240619s7a014	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
54	PT89	PTI230913p5a045	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂
55	PT106	PTI231107s7a012	¹ H, ¹³ C	DCM- <i>d</i> ₂

56	PT108	PTI231109p5a011	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
57	PT109	PTI231113p5a020	^1H , ^{13}C	THF- d_8
58	PT136	PTi240605c5a046	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
59	PT138	PTi240607p5a018	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
60	PT141	PTI240614c5a044	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
61	PT144	PTI240617s7a003	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
62	PT146	PTI240627s7a016	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
63	PT147	PTI240627s7a017	^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC	DCM- d_2
64	PT148	PTI240702s7a012	^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC	THF- d_8
67	PT98/PT100	PTI230929p5a048/	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
68	PT96	PTI231220p5a011	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
70	PT97	PTI230927s7a021	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
71	PT99	PTI231016s7a001	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
72	PT162	PTI240829p5b040	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
74	PT124/127	PTI240221c5a009	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
86	PT117	PTI240104s7a008	^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC	DCM- d_2
89	PT189	PTI241206c5a4	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
90	PT112	PTI231206p5a050	^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC	DCM- d_2
91	PT187	PTI241205p5a005	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
92	PT116	PTi231219s7a012	^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC	DCM- d_2
93	PT184	PTI241125p5a023	^1H , ^{13}C	DMSO- d_6
94	PT115	PTI231211p5a016	^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC	DCM- d_2
99	PT118	PTI240112s7a016	^1H	THF- d_8
100	PT137	PTi240605t4a068	^1H	DCM- d_2
102	PT143	PTi240613t4a072	^1H	DCM- d_2
103	PT194	PTI250128s7a010	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
104	PT193	PTI250123s7a011	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
105	PT149	PTi240806p5a048	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
106	PT188	PTi241203t4a007	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
107	PT191	PTI241211s7a018	^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC	THF- d_8
108	PT177	PTI241219s7a004	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
109	PT190	PTI241211s7a017	^1H , ^{13}C , HSQC, HMBC	THF- d_8
110	PT195	PTI250210s7a009	^1H	THF- d_8
111	PT182	PTI241118s7a001	^1H , ^{13}C	THF- d_8
112	PT179	PTI241114p5a008	^1H , ^{13}C	THF- d_8
115	PT173	PTI241022t4a014	^1H	DCM- d_2
115	PT173	PTI241024p5a011	^{13}C	DCM- d_2
116	PT175	241219c5a39	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
117	PT178	PTI241113p5a037	^1H , ^{13}C	DCM- d_2
119	PT174	PTi241111s7a006	^1H , ^{13}C	DCM- d_2

Table 7.2: Verwendete Massenspektren.

Verbindung	Reaktionsnummer	Spektrum	Messungen
3	PT32	505fj	EI
8	PT27	360fj	EI
9	PT28	425fj	EI
10	PT29	436fj	EI
11	PT30	444fj	EI
12	PT31	477fj	EI
16	PT60	267fl	EI
17	PT77	318fm	EI
18	PT80	561fn	EI
20	PT59	252fl	EI
22	PT76	306fm	EI
23	PT-FS-3	633fn	EI
24	PT-TS-03	979fm	EI
25	PT37	775fj	MALDI(+)
26	PT70	105fm	EI
27	PT47	186fk	EI
30	PT36	746FJ	MALDI(+)
31	PT48	274fk	EI
32	PT69	077FM	MALDI(+)
34	PT39	815FJ	MALDI(+)
35	PT41	850FJ	MALDI(+)
36	PT38	783FJ	MALDI(+)
37	PT71	140FM	MALDI(+)
38	PT65	525FL	MALDI(+)
39	PT75	259FM	MALDI(+)
43	PT74	249FM	MALDI(+)
44	PT68	840fl	MALDI(+)
45	PT84	741FN	MALDI(+)
46	PT73	195FM	MALDI(+)
47	PT66	813FL	MALDI(+)
48	PT78	626FM	MALDI(+)
49	PT82	676FN	MALDI(+)
50	PT105	338fo	EI
51	PT94	024fo	EI
52	PT145	097FS	EI
54	PT89	936FN	APCI
55	PT106	445FO	MALDI(+)
56	PT108	444FO	MALDI(+)
57	PT109	718FO	MALDI(+)

58	PT136	050fq	EI
59	PT138	076fq	EI
60	PT141	147fq	EI
61	PT144	168FQ	APCI
62	PT146	241FQ	ESI(+)
63	PT147	295FQ	APCI
64	PT148	431fq	MALDI(+)
67	PT98/PT100	093FO/220FO	APCI
68	PT96	047fo	EI
70	PT97	046fo	EI
71	PT99	249fo	EI
72	PT162	005fr	EI
74	PT124	089fp	EI
86	PT117	736FO	MALDI(+)
90	PT112	647FO	MALDI(+)
91	PT183/PT187	902fr/899fr	APCI
92	PT116	706fo	MALDI(+)
93	PT184	901fr	EI
94	PT115	669FO	MALDI(+)
[99] ₂	PT118	808FO5	MALDI(+)
[99] ₃	PT118	851FO	MALDI(+)
[99] ₄	PT118	850FO	MALDI(+)
[99] ₅	PT118	849FO	MALDI(+)
100	PT137	062fq	APCI
102	PT143	155FQ	APCI
103	PT194	331FS	MALDI(+)
104	PT160	333FS2	MALDI(+)
105	PT149	736FQ	MALDI(+)
106	PT158	898fr	MALDI(+)
107	PT191	979fr	MALDI(+)
108	PT177	779FQ	MALDI(+)
109	PT190	978fr	MALDI(+)
[110] ₂	PT195	480FS	MALDI(+)
[110] ₃	PT195	481FS	MALDI(+)
[110] ₄	PT195	475FS	MALDI(+)
[110] ₆	PT195	477FS	MALDI(+)
111	PT182	762FR3	MALDI(+)
112	PT179	761fr	ESI(+)
115	PT173	597fr	EI
116	PT175	614fr	EI
117	PT178	726fr	MALDI(+)
119	PT174	614fr	EI

9.5. Literatur

- [1] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2024**.
- [2] a) Nobel Media AB 2025, "The Nobel Prize in Chemistry 1953", www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1953/summary/, 2025, aufgerufen am 22.07.2025; b) Nobel Media AB 2025, "The Nobel Prize in Chemistry 1963", www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1963/summary/, 2025, aufgerufen am 22.07.2025; c) Nobel Media AB 2025, "The Nobel Prize in Chemistry 1974", www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1974/summary/, 2025, aufgerufen am 22.07.2025; d) Nobel Media AB 2025, "The Nobel Prize in Chemistry 1991", www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1991/summary/, 2025, aufgerufen am 22.07.2025; e) Nobel Media AB 2025, "The Nobel Prize in Chemistry 2002", www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2002/summary/, 2025, aufgerufen am 22.07.2025; f) Nobel Media AB 2025, "The Nobel Prize in Chemistry 2005", www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2005/summary/, 2025, aufgerufen am 22.07.2025.
- [3] Nobel Media AB 2025, "The Nobel Prize in Chemistry 2000", www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2000/summary/, 2025, aufgerufen am 22.07.2025.
- [4] a) M. S. Zafar, *Polymers* **2020**, *12*; b) J. W. S. Hearle, *High-performance fibres*, 1. Aufl., Woodhead Publishing Ltd., **2001**.
- [5] C. K. Chiang, C. R. Fincher, JR., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, Alan G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 1098.
- [6] a) A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581; b) A. J. Heeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591; c) H. Shirakawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574.
- [7] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, M. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, *Nature* **1990**, 539.
- [8] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc.* **1977**, 578.
- [9] M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 18.
- [10] a) R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, 121; b) C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913; c) S. W. Thomas, G. D. Joly, T. M. Swager, Timothy M., *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 1339; d) J. M. Tour, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 791; e) C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 541.
- [11] Z.-F. Shi, L.-J. Wang, H. Wang, X.-P. Cao, H.-L. Zhang, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 595.
- [12] a) D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, Klaus, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 336; b) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 402.
- [13] K. Sanechika, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 752.
- [14] H. Wettach, F. Pasker, S. Höger, *Macromolecules* **2008**, 9513.
- [15] R. Giesa, R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 857.
- [16] K. Weiss, A. Michel, E.-M. Auth, U. H. F. Bunz, T. Mangel, K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 506.
- [17] L. Kloppenburg, D. Song, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 7973.
- [18] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 998.
- [19] U. H. F. Bunz, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 772.
- [20] a) P. Nguyen, Z. Yuan, L. Agocs, G. Lesley, T. B. Marder, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 289; b) F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 12441.

- [21] R. Giesa, *J. M. S. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *36*, 631.
- [22] D. Mössinger, S.-S. Jester, E. Sigmund, U. Müller, S. Höger, *Macromolecules* **2009**, *42*, 7974.
- [23] F.-T. L. C. Xue, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 6285.
- [24] F. Hinderer, R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *Macromolecules* **2016**, *49*, 1816.
- [25] a) U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1605; b) N. G. Pschirer, M. E. Vaughn, Y. B. Dong, H.-C. zur Loye, U. H. F. Bunz, *Chem. Commun.* **2000**, 85; c) T. Y. A. Tanimoto, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1818.
- [26] a) A. Khatyr, R. Ziessel, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3126; b) K. Malolanarasimhan, N. Keddi, D. M. Sigano, J. A. Kelley, C. C. Lai, N. E. Lewin, R. J. Surawski, V. A. Pavlyukovets, S. H. Garfield, S. Wincovitch, P. M. Blumberg, V. E. Marquez, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 962; c) E. G. Q. Wei, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 8497; d) W.-S. Li, D.-L. Jiang, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2943; e) A. González-Cabello, P. Vázquez, T. Torres, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 637-639, 751; f) C. Wang, L.-O. Pålsson, A. S. Batsanov, M. R. Bryce, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 3789; g) M. Wielopolski, C. Atienza, T. Clark, D. M. Guldi, N. Martín, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 6379; h) C. A. Johnson, Y. Lu, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3725.
- [27] V. Percec, M. Peterca, Y. Tsuda, B. M. Rosen, S. Uchida, M. R. Imam, G. Ungar, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 8994.
- [28] R. May, S.-S. Jester, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 16732.
- [29] A. Zhang, L. Shu, Z. Bo, A. D. Schlüter, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 328.
- [30] A.-M. Stadler, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 5050.
- [31] Z. Fernández, L. Sánchez, S. Santhosh Babu, G. Fernández, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*.
- [32] D. A. Hofmeister, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2019**.
- [33] L. Rothe, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2019**.
- [34] J.-F. Zhao, Y.-B. Li, Z.-Q. Lin, L.-H. Xie, N.-E. Shi, X.-K. Wu, C. Wang, W. Huang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9931.
- [35] F. Schreiber, *Prog. Surf. Sci.* **2000**, 151.
- [36] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, **2009**.
- [37] P. N. Dickerson, A. M. Hibberd, N. Oncel, S. L. Bernasek, *Langmuir* **2010**, *26*, 18155.
- [38] a) Q. Ferreira, C. L. Delfino, J. Morgado, L. Alcácer, *Materials* **2019**, *12*, 382; b) S. U. M. Kunitake, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 565.
- [39] S. de Feyter, F. C. de Schryver, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4290.
- [40] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, *253*, 424.
- [41] a) L. Sosa-Vargas, E. Kim, A.-J. Attias, *Mater. Horiz.* **2017**, *4*, 570; b) K. Tahara, A. Noguchi, R. Nakayama, E. Ghijssens, S. de Feyter, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7733; c) S. Henzel, S. Becker, D. Hennen, T. J. Keller, J. Bahr, S.-S. Jester, S. Höger, *ChemPlusChem* **2021**, *86*, 803; d) G. Poluektov, T. J. Keller, A. Jochemich, A. Krönert, U. Müller, S. Spicher, S. Grimme, S.-S. Jester, S. Höger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 27264; e) D. Kalle, J. Bahr, T. J. Keller, J. B. Kleine Büning, S. Grimme, M. Bursch, S.-S. Jester, S. Höger, *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302662.
- [42] S. De Feyter, A. Gesquière, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 1485.
- [43] M. Hündgen, K. A. Maier, S. Höger, S.-S. Jester, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 10558.
- [44] G. W. Flynn, B. Ilan, G. M. Florio, M. S. Hybertsen, B. J. Berne, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 3160.
- [45] Nobel Media AB 2025, "The Nobel Prize in Physics 1986", www.nobelprize.org/prizes/physics/1986/summary/, 2025, aufgerufen am 22.07.2025.
- [46] G. Binnig, H. Rohrer, *Surf. Sci.* **1983**, 236.
- [47] H. R. G. Binnig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1987**, *26*, 606.

- [48] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178.
- [49] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, 120.
- [50] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, 57.
- [51] J. K. Spong, H. A. Mizes, L. J. LaComb Jr, M. M. Dovek, J. E. Frommer, J. S. Foster, *Nature* **1989**, *338*, 137.
- [52] A. Engstfeld, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry. „Atomic Scale STM Imaging of Alloy Surfaces With Chemical Resolution“*, Elsevier, **2018**.
- [53] J. S. Foster, J. E. Frommer, *Nature* **1988**, *333*, 542.
- [54] D. P. E. Smith, J. K. H. Hörber, G. Binnig, H. Nejh, *Nature* **1990**, 641.
- [55] A. J. Groszek, *Proc. R. Soc. London A* **1970**, *314*, 473.
- [56] a) L. Eng, H. Fuchs, S. Buchholz, J. Rabe, *Ultramicroscopy* **1992**, 1059; b) G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57*, 28.
- [57] T. Yang, S. Berber, J.-F. Liu, G. P. Miller, D. Tománek, David, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 124709.
- [58] L. Rothe, *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2024**.
- [59] a) J.-R. Gong, S.-B. Lei, L.-J. Wan, G.-J. Deng, Q.-H. Fan, C.-L. Bai, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 3098; b) P. Wu, Q. Fan, G. Deng, Q. Zeng, C. Wang, C. Bai, *Langmuir* **2002**, *18*, 4342; c) L. J. Scherer, L. Merz, E. C. Constable, C. E. Housecroft, M. Neuburger, B. A. Hermann, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 4033; d) X. Zhang, T. Chen, H.-J. Yan, D. Wang, Q.-H. Fan, L.-J. Wan, K. Ghosh, H.-B. Yang, P. J. Stang, *Langmuir* **2011**, *27*, 1292; e) T. Kudernac, N. Shabelina, W. Mamdouh, S. Höger, S. De Feyter, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 674; f) H. Wettach, S. Höger, D. Chaudhuri, J. M. Lupton, F. Liu, E. M. Lupton, S. Tretiak, G. Wang, M. Li, S. De Feyter, S. Fischer, S. Förster, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1404; g) Y. Kikkawa, M. Nagasaki, E. Koyama, S. Tsuzuki, K. Hiratani, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 3955; h) S.-Y. Li, X.-Q. Yang, T. Chen, D. Wang, G.-S. Zhu, L.-J. Wan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 17846.
- [60] X. Zhang, Q. Chen, G.-J. Deng, Q.-H. Fan, L.-J. Wan, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 16193.
- [61] L. Rothe, *Vertieferprotokoll*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2019**.
- [62] a) A.-M. Stadler, L. Brelot, *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 2285; b) A.-M. Stadler, *J. Math. Chem.* **2010**, *48*, 566.
- [63] V. Percec, J. G. Rudick, M. Peterca, M. Wagner, M. Obata, C. M. Mitchell, W.-D. Cho, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15257.
- [64] A.-S. Jenniches, J. Bahr, D. Püschner, T. J. Keller, S. Hütgens, K. Gratzfeld, F. Spahlholz, A. Eslam, A. Lützen, *Langmuir* **2022**, *38*, 6602.
- [65] B. E. Partridge, L. Wang, D. Sahoo, J. T. Olsen, P. Leowanawat, C. Roche, H. Ferreira, K. J. Reilly, X. Zeng, G. Ungar, P. A. Heiney, R. Graf, H. W. Spiess, V. Percec, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 15761.
- [66] P. Pyykkö, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 2326.
- [67] J. L. Stark, K. H. Whitmire., *Acta Crystallogr. C* **1997**, *53*, IUC9700007.
- [68] a) E. Bosch, *Acta Crystallogr. E* **2025**, *81*, 492; b) A. K. Kakkar, M. S. Khan, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *124*, 1.
- [69] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Elsevier, München, **2004**.
- [70] B. C. L. Kürti, *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*, Elsevier, Pennsylvania, **2005**.
- [71] M.-J. Yang, J. Men, X.-Y. Ma, S.-X. Yi, G.-W. Gao, *Acta Crystallogr. E* **2008**, *64*, o2193.
- [72] N. Ž. Knežević, S. B. Novaković, G. A. Bogdanović, *Acta Crystallogr. C* **2014**, *70*, 937.
- [73] J. R. Rumble, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 98. Aufl., CRC Press Taylor and Francis Group, Boca Raton, Florida, **2017**.

- [74] J. Singh, N. Singh, A. Sharma, *Adv. Synth. Catal.* **2024**, *366*, 1719.
- [75] H. Huang, H. Liu, H. Jiang, K. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6037.
- [76] A. K. Mohamed, N. Auner, M. Bolte, *Acta Crystallogr. E* **2003**, *59*, o476-o477.
- [77] T. Tagg, C. J. McAdam, B. H. Robinson, J. Simpson, *Acta Crystallogr. E* **2015**, *71*, 816.
- [78] N. Miyaura., T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, *11*, 513.
- [79] "Siedepunkte Benzol, Ethanol, Toluol", zu finden unter <https://www.spektrum.de/lexikon/chemie/loesungsmittel/5430>, aufgerufen am 22.07.2025.
- [80] a) J. C. Moore, *J. Polym. Sci.* **1964**, 835; b) G. Gellerstedt, *Methods in Lignin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1992**; c) J. F. Johnson, R. S. Porter, *Gel permeation chromatography*, **1970**.
- [81] a) H. H. Sutherland, M. J. Mottram, *Acta Cryst. B* **1972**, 2212; b) H. H. Sutherland, A. Rawas, *Acta Cryst. C* **1983**, 1568; c) C. Pratt Brock, J. R. Blackburn, K. L. Haller, *Acta Cryst. B* **1984**, 493; d) R. Ardeleanu, A. Dascălu, S. Shova, A. Nicolescu, I. Roșca, B.-I. Bratanovici, V. Lozan, G. Roman, *J. Mol. Struct.* **2018**, *1173*, 63.
- [82] C. Heering, B. Francis, B. Nateghi, G. Makhlofi, S. Lüdeke, C. Janiak, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 5209.
- [83] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's protective groups in organic synthesis*, 4. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
- [84] Z. B. J. Zhao, *Synth. Commun.* **2005**, *35*, 1391.
- [85] W. F. Bailey, J. J. Patricia, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 1.
- [86] P. A. Huddle, G. W. Perold, *J. Chem. Soc.* **1980**, 2617.
- [87] W. Erb, A. Hellal, M. Albin, J. Rouden, J. Blanchet, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 6608.
- [88] M. Takase, A. Nakajima, T. Takeuchi, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1739.
- [89] A. Klapars, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14844.
- [90] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2012**.
- [91] C. Bannwarth, E. Caldeweyher, S. Ehlert, A. Hansen, P. Pracht, J. Seibert, S. Spicher, S. Grimme, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2021**, *11*.
- [92] M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 38301.
- [93] S. Koltzenburg, M. Maskos, O. Nuyken, *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*, 1. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, **2014**.
- [94] E. A. G. J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 4. Aufl., Wiley, **1999**.
- [95] C. E. Carraher, *Carraher's Polymer Chemistry*, 10. Aufl., CRC Press, **2018**.
- [96] J. Zhuang, H. Seçinti, B. Zhao, S. Thayumanavan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 7111.
- [97] P. Tirpitz, *Masterarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2021**.
- [98] L. Minke, *Bachelorarbeit*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn, **2022**.
- [99] S.-S. Jester, E. Sigmund, S. Höger, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11062.
- [100] a) A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, F. C. de Schryver, M. Sieffert, K. Müllen, *Langmuir* **1999**, *15*, 6821; b) A. Gesquière, M. M. Abdel-Mottaleb, S. De Feyter, F. C. De Schryver, M. Sieffert, K. Müllen, A. Calderone, R. Lazzaroni, J.-L. Brédas, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3739; c) A. Miura, S. de Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, A. Gesquière, P. C. M. Grim, G. Moessner, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, F. C. de Schryver, *Langmuir* **2003**, *19*, 6474; d) K.-W. Park, J. Adisojoso, J. Plas, J. Hong, K. Müllen, S. de Feyter, *Langmuir* **2014**, *30*, 15206; e) P. Vanoppen, P. C. Grim, M. Rücker, S. De Feyter, G. Moessner, S. Valiyaveetil, *J. Phys. Chem. C* **1996**, *100*, 19636; f) M. Lackinger, S. Griessl, T. Markert, F. Jamitzky, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13652.

[101] R.-F. Chen, Q.-L. Fan, C. Zheng, W. Huang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 203.