

Mechanistische Studien der thermischen Cyclisierungsreaktion von mehrfach alkinylierten aromatischen Systemen

Präparative, kinetische und computergestützte
Untersuchungen

Inauguraldissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fachbereiche
(Fachbereich Chemie, Biologie)
der Justus-Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Thomas Eckert
aus Gießen

Gießen 2006

D26

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Junes Ipaktschi

2. Berichterstatter: Prof. Dr. Rainer Askani

Für meine Eltern und meine Freundin Julia

Nichts kann eine Idee aufhalten, deren Zeit gekommen ist!

Das Experiment ist mein Lehrmeister!

Es fordert mich heraus
Es gibt mir Antworten
Es stellt mich vor neue Aufgaben

Inhaltsverzeichnis:

A	Einleitung:	1
1.	Allgemeine Einleitung	1
1.1.	Biochemie / Medizin	2
1.2.	Materialwissenschaft	5
2.	Problemstellung	10
3.	Problemlösung	12
3.1.	Mechanismusaufklärung	12
3.2.	Suche nach neuen ähnlichen Cyclisierungssystemen	13
3.3.	Verringerung der Cyclisierungstemperatur	13
B	Allgemeiner Teil:	14
1.	Mechanismus der Cyclisierungsreaktion	14
1.1.	Synthese der Ausgangsverbindungen	14
1.1.1.	Synthese der benötigten Katalysatoren für die Sonogashira-Reaktion	14
1.1.1.1.	Synthese von Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (26)	14
1.1.1.2.	Synthese von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (27)	15
1.1.2.	Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin (30)	16
1.1.3.	Synthese der terminalen Acetylene	17
1.1.3.1.	Synthese von Trimethylsilylacetylen (33)	17
1.1.3.2.	Synthese von 3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran (34)	17
1.1.3.2.1.	4-Phenyloxazol (36)	19
1.1.3.2.2.	1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-dien (39)	20
1.1.3.2.3.	3-(Trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylethynyl)furan (35)	21
1.1.3.2.4.	3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran (34)	22

1.1.3.3. Synthese von 1-Allyl-2-ethinyl-3-methylbenzol (47)	23
1.1.3.3.1. N-Allyl-2-methylanilin (43)	24
1.1.3.3.2. 2-Allyl-6-methylanilin (44)	24
1.1.3.3.3. 1-Allyl-2-iod-3-methylbenzol (45)	24
1.1.3.3.4. 2-Allyl-6-methyl-1-(trimethylsilylethinyl)benzol (46)	25
1.1.3.3.5. 1-Allyl-2-ethinyl-3-methylbenzol (47)	25
1.1.3.4. Synthese der terminalen Alkine 50a-d	25
1.1.3.4.1. 1-Aryl-2-trimethylsilylacetylene 49a-d	26
1.1.3.4.2. terminale Alkine 50a-d	27
1.1.4. Synthese von symmetrischen 1,8-Diethinylnaphthalinen 21 und 51 a-e	29
1.1.5. Synthese von unsymmetrischen 1,8-Diethinylnaphthalinen 53 a-j	32
1.1.6. Eine neue Synthese von Methyl arylpropiolaten 55a-g und 53g durch	35
Sonogashira-Reaktion zwischen den Aryliodiden 30, 54a-f und 52d	
und dem Methyl propiolat (50g) mit K_2CO_3 als Base	
1.2. Synthese der cyclisierten Verbindungen 23 und 57a-o	42
1.3. Untersuchung des Cyclisierungsmechanismus	46
1.3.1. Untersuchung von drei möglichen Mechanismen (ionisch,	46
radikalisch und synchron konzertiert)	
1.3.2. Auswertung der gemessenen Aktivierungsparameter und ihre	49
Interpretation	
1.3.2.1. Ionischer Mechanismus	49
1.3.2.2. Die Radikalreaktionen und die synchrone konzertierte	53
[4 + 2] Cycloaddition	
1.3.3. Abfangreaktionen der radikalischen Zwischenprodukte	60

1.3.4.	Berechnung der einzelnen Zwischenstufen und Übergangszustände	63
	der synchronen konzertierten [4 + 2] Cycloaddition und der	
	radikalischen Cyclisierungsreaktion sowie der energetische	
	Vergleich zu den gemessenen Aktivierungsenergien	
1.3.5.	Vergleich der Aktivierungsenergien von Bergman- und Meyer-Saito-	73
	Mechanismus mit der hier untersuchten Cyclisierungsreaktion	
2.	Suche nach anderen Systemen mit ähnlicher Cyclisierungsreaktion	75
2.1.	Inden-System	75
2.1.1.	Synthese des Inden-Systems 93.....	75
2.1.2.	Cyclisierungsversuch von dem 3,4-Bis(2-Phenylethynyl)-1 <i>H</i> -inden (93)	80
2.1.3.	Berechnung der Geometrie und Energie des 3,4-Bis(2-Phenylethynyl)-	81
	1 <i>H</i> -inden (93)	
2.2.	Benzofuran-System	84
2.2.1.	Synthese des Benzofuran-Systems 111	84
2.2.2.	Cyclisierungsversuch des Benzofuran-Systems 111	91
2.2.3.	Berechnung der Geometrie und Energie des Benzofuran-Systems 111	92
3.	Verringerung der Cyclisierungstemperatur.....	95
3.1.	Synthese des Benzyl-Systems 119	99
3.2.	Cyclisierungsversuch des Benzyl-Systems 119	102
3.3.	Auswertung der gemessenen Aktivierungsparameter und ihre	104
	Interpretation	
3.4.	Berechnung der Geometrie des Benzylsystems	108
3.5.	Vergleich der nucleophilen Addition von Acetyliden und Alkyliden an	112
	leicht enolisierbaren Ketonen in LiClO ₄ /Diethylether bzw. CeCl ₃ /THF	

C	Zusammenfassung:	120
D	Experimenteller Teil:	126
1.	Allgemeine Hinweise	126
2.	Versuchsdurchführung	133
2.1.	Durchführung und Auswertung der kinetischen Versuche	133
2.2	Synthesevorschriften	178
E	Spektren:	340
F	Literaturverzeichnis:	472
G	Formelverzeichnis:	479
H	Publikationsliste:	491

Abkürzungsverzeichnis:

[A]	molare Konzentration von Stoff A
Abb.	Abbildung
eq.	äquivalent
Å	Angström (10^{-10} m)
AM1	Austin Model 1
ber.	berechnet
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
ca.	zirka
cm	Zentimeter
°C	Grad Celsius
d	Tag(e), Dublett
Δ	Erhitzen, Differenz zwischen End- und Ausgangszustand
dd	Dublett von Dublett
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonucleinsäure
d.h.	das heißt
δ	chemische Verschiebung in ppm
E_A	Aktivierungsenergie
eV	Elektronenvolt
ε	molarer Extinktionskoeffizient
exp.	experimentell
FTIR	Fourier-transformierte Infrarot
Fa.	Firma
g	Gramm
gef.	gefunden
ΔG^\ddagger	freie Aktivierungsenthalpie
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n), Plancksche Konstante ($h = 6.61608 \cdot 10^{-34}$ J s)

ΔH^\ddagger	Aktivierungsenthalpie
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
<i>i</i>	iso
IR	Infrarot
J	Joule
k	Geschwindigkeitskonstante, Kilo, Boltzmannkonstante ($k = 1,38065 \cdot 10^{-23}$ J/K)
K	Kelvin
konz.	konzentrierte(r)
LDA	Lithiumdisopropylamid
Lit.	Literatur
l	Liter
λ_{\max}	Wellenlänge in nm
m	Multipllett
$[M^+]$	Molekülionenpeak
M	Molarität
min	Minute(n)
mg	Milligramm
ml	Milliliter
Me	Methyl
MOPAC	Computerprogramm für semiempirische Berechnungen
MM2	Kraftfeldrechnung
mol	Einheit der Stoffmenge
m/e	Masse pro Ladung
MHz	Megahertz
MS	Massenspektrum
N	Normalität
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl in cm^{-1}
nm	Nanometer
NMR	kernmagnetische Resonanz (N uclear M agnetic R esonance)
NEt ₃	Triethylamin
p	p-Orbitalfunktionen
pK _s	-lg K _s
Ph	Phenylgruppe

ppm	parts per million
R	Rest, Gaskonstante ($R = 8,31441 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$)
RK	Reaktionskoordinate
S	Singulett-Zustand
ΔS^\ddagger	Aktivierungsentropie
S.	Seite
s	Singulett, Sekunde
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
T	Temperatur, Triplett-Zustand
T_g	Glasübergangstemperatur
t	Zeit, Triplett
TBA-F	Tetrabutylammoniumfluorid
TBA-Cl	Triethylbenzylammoniumchlorid
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMS	Tetramethylsilan
TMSI	Trimethylsilyliodid
<i>tert.</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
UBLYP	unrestricted Becke-Lee-Yang-Parr
UV	Ultraviolett
6-31G*	Basissatz
ÜZ	Übergangszustand
X	anderer Rest als R
z. B.	zum Beispiel

A Einleitung:

1. Allgemeine Einleitung

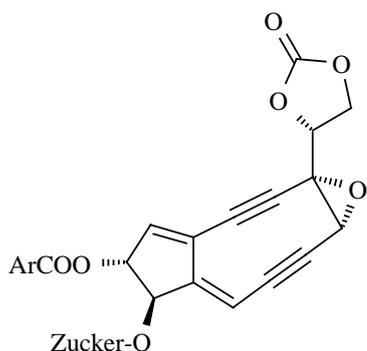
Die CC-Dreifachbindung stellt eine der ältesten und einfachsten funktionellen Gruppen dar. Unter den Kohlenwasserstoffen kommt sie in den Alkinen vor. Diese sind wiederum für den organischen Chemiker von großem synthetischen Interesse. Jedoch hat die Acetylenchemie im Vergleich zur Alkenchemie in der chemischen Großindustrie in den letzten Jahrzehnten an Boden verloren. Dies liegt hauptsächlich in den stark endothermen Darstellungsverfahren des Acetylens (Lichtbogenverfahren,^[1] Sachse-Bartholome-Verfahren^[2,3] und Plasma-Verfahren^[4]) begründet, welche für einen weit höheren Acetylenpreis gegenüber dem Ethenpreis sorgen. Die energieaufwendigen Darstellungsmethoden des Acetylens sind in der großen Speicherkapazität dieser Energie in der Dreifachbindung begründet. Die Bindungsenthalpie einer CC-Dreifachbindung ist mit 835 kJ/mol^[5] erheblich höher als die der CC-Doppelbindung mit 620 kJ/mol.^[5] Diese gespeicherte Energie macht die CC-Dreifachbindung zu der reaktionsfreudigsten funktionellen Gruppe unter den Kohlenwasserstoffen. Wenn die CC-Dreifachbindung einmal die Aktivierungsenergie überschritten hat, geht sie meist irreversibel mit hohen Ausbeuten zu ihren energetisch viel tiefer liegenden Produkten über. Trotz ihrer Reaktionsfreudigkeit stellen die Alkine eine handhabungssichere funktionelle Gruppe dar, die meist bei Raumtemperatur stabil ist, jedoch mit einem Katalysator, milder thermischer Energie oder Lichtenergie leicht zur Reaktion gebracht werden kann. Daraus lässt sich ableiten, dass diese funktionelle Gruppe all das beinhaltet, was einem präparativen organischen Chemiker das Leben angenehm machen kann.

In den letzten 20 Jahren haben sich für die Acetylenchemie neue Betätigungsfelder eröffnet, namentlich sind neue Einsatzgebiete in der Biochemie bzw. in der Medizin und auf dem Gebiet der Materialwissenschaften (material science) zu nennen.

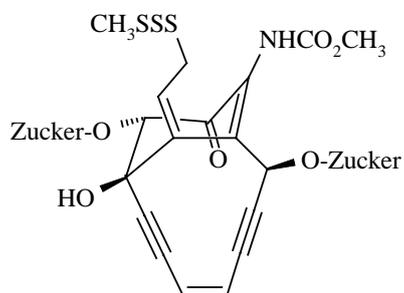
1.1. Biochemie / Medizin

Mitte der Achtziger Jahre gelang es, eine neue Klasse von Antitumorreagenzien zu finden. 1985 wurde die Struktur des Neocarzinostatin-Chromophor **(1)**^[6] veröffentlicht. Dieser Beitrag fand wenig Beachtung, bis 1987 die Strukturen zweier weiterer Naturstofffamilien, die Esperamicine **(2)**^[7,8] und die Calicheamicine **(3)**^[9-11] aufgedeckt wurden. 1989 reihte sich noch das Dynemicin A **(4)**^[12,13] in die Gruppe der Endiin-Cytostatika ein. Auch in den neunziger Jahren ist die Forschung nach neuen Endiin-Cytostatika noch lange nicht abgeschlossen. Neue Systeme wurden 1992 mit dem Kedarcidin-Chromophor **(5)**^[14] und mit dem C-1027 **(6)**^[15,16] sowie 1994 mit dem Maduropeptin **(7)**^[17] entdeckt (Abb. 1). Die zugrundeliegende Struktur der reaktiven Verbindungen ist eine konjugierte Endiin- oder eine konjugierte Cumulenenin-Struktur. Ohne Zweifel werden in den kommenden Jahren noch einige weitere Verbindungen dieser Klasse folgen.

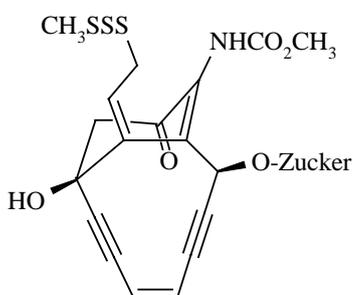
Abb. 1: Strukturen von Neocarzinostatin-Chromophor (1), Esperamicin (2), Calicheamicin (3), Dynemicin A (4), Kedarcidin-Chromophor (5), 1027-Chromophor (6) und Maduropeptin-Chromophor (7)



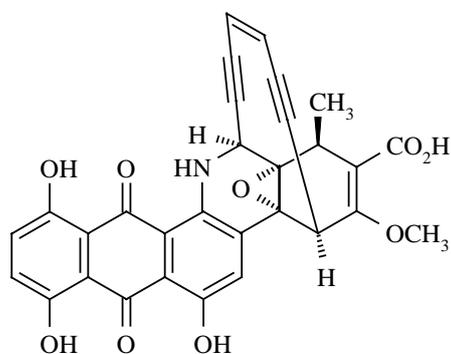
Neocarzinostatin-Chromophor (1)



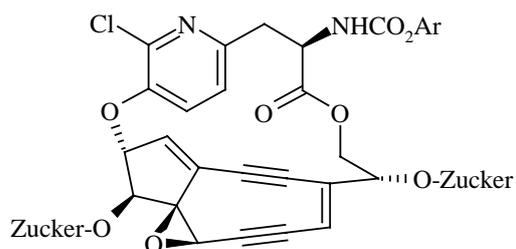
Esperamicin (2)



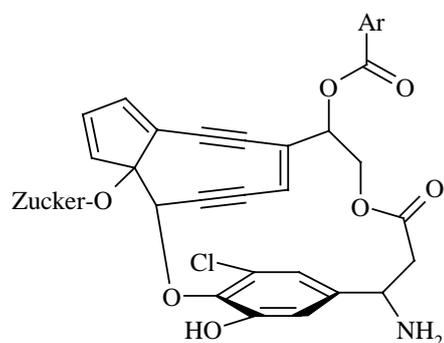
Calicheamicin (3)



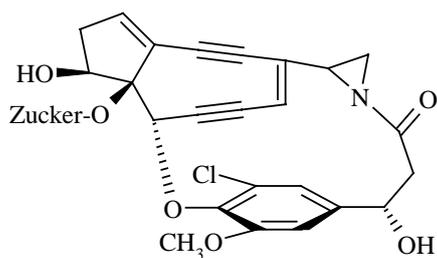
Dynemicin A (4)



Kedarcidin-Chromophor (5)



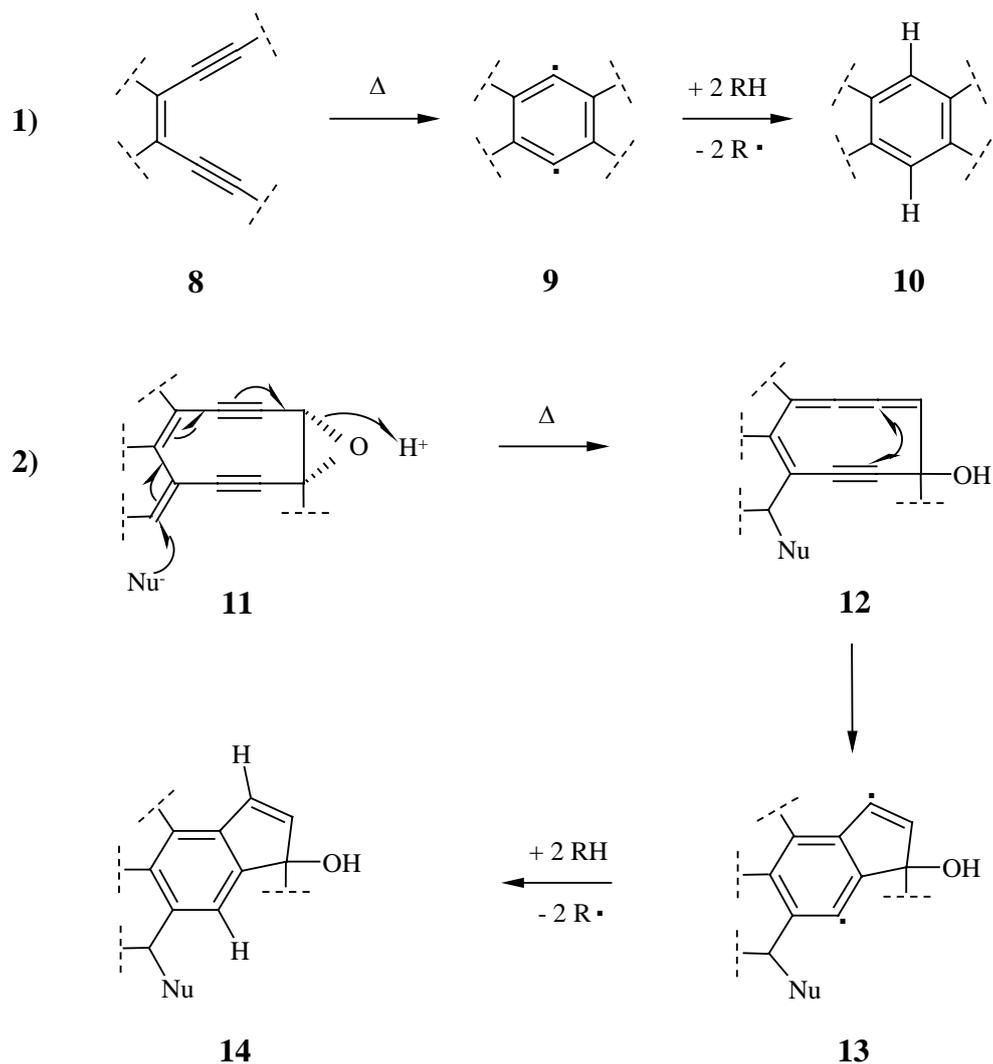
C-1027-Chromophor (6)



Maduropeptin-Chromophor (7)

Alle diese Substanzen reagieren unter Bildung eines Diradikals **9** bzw. **13** zu aromatischen Systemen **10** bzw. **14** (Abb. 2). Die diradikalische Zwischenstufe vermag vornehmlich das Wasserstoffatom am C-5' der DNA-Desoxyribose^[18] zu abstrahieren und somit die unter Sauerstoffbeteiligung eintretende Spaltung der DNA einzuleiten. Der von Bergman 1972,^[19,20] über elegant konzipierte Untersuchungen mit Modellverbindungen der Endiine, aufgedeckte radikalische Cyclisierungsmechanismus fand zu dieser Zeit kaum Beachtung. Erst der Nachweis, dass dieser Mechanismus Grundlage der Wirkungsweise der Cytostatika **2-7** ist, erbrachte den Untersuchungen von Bergman den gebührenden Lohn für seine Arbeit. Etwas anders verhielt es sich bei dem zweiten wichtigen radikalischen Cyclisierungsmechanismus, dessen Ausgangspunkt ein Cumulenenin ist. Der wichtigste Vertreter dieses Mechanismus ist das Neocarzinostatin-Chromophor (**1**),^[6] welches erstmals 1961 aus *Streptomyces carzinostaticus* isoliert, 1965 von Ishida^[21] als 1:1-Komplex eines Proteins und des Neocarzinostatin-Chromophors (**1**) angesprochen und 1985^[6] identifiziert wurde. 1987 wurde der Wirkungsmechanismus von **1** durch Meyer^[22,23] und Saito^[24,25] aufgeklärt und ist seit dieser Zeit unter dem Namen Meyer-Saito-Cyclisierung bekannt.

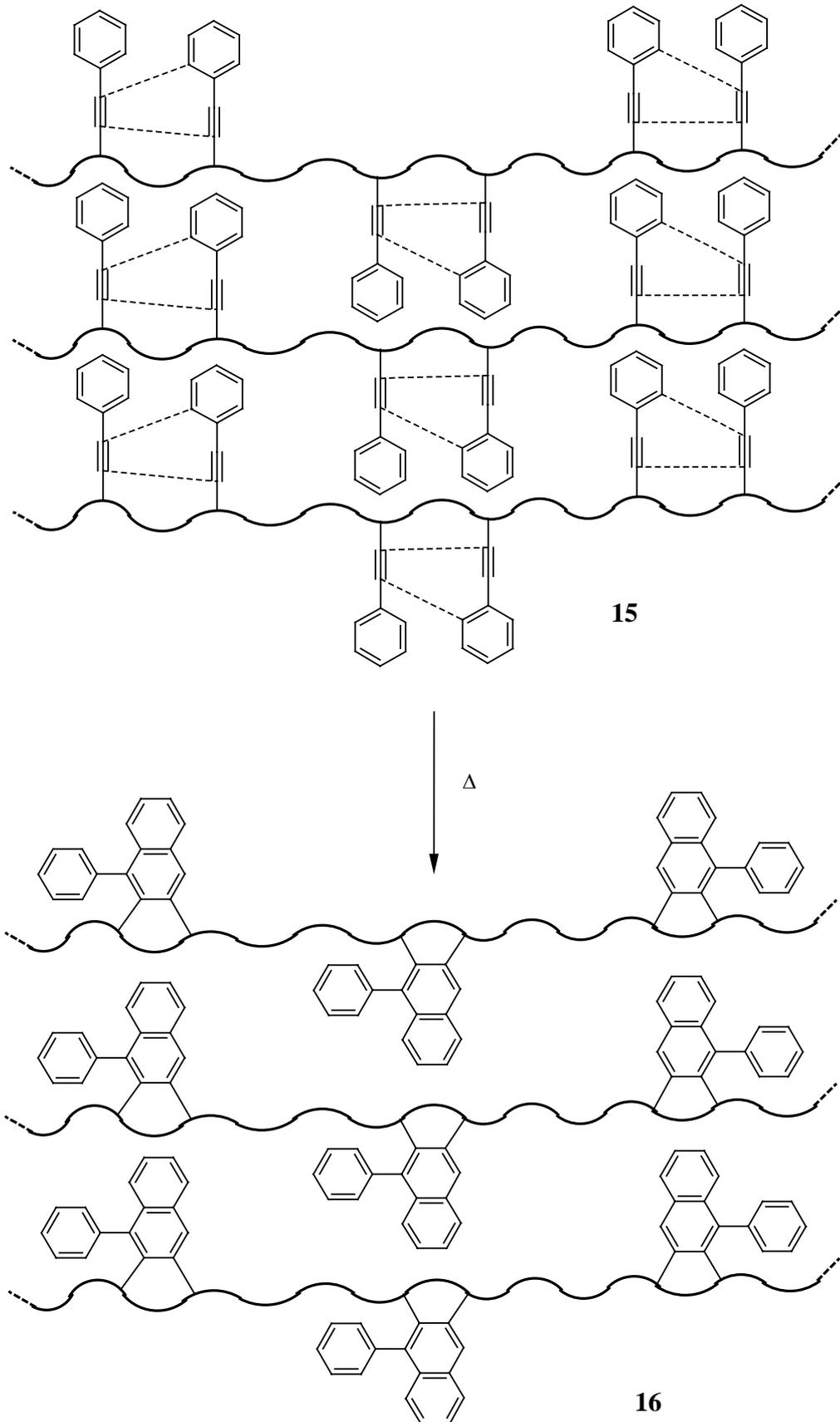
Die Gleichung 1 aus Abbildung 2 zeigt den schon seit Anfang der Siebziger Jahre bekannten Bergman-Mechanismus und Gleichung 2 stellt den Ende der Achtziger Jahre entdeckten Meyer-Saito-Mechanismus dar. Beim Bergman-Mechanismus geht das Endiin **8** über die Diradikalzwischenstufe **9** in den Aromaten **10** über. Dagegen ist beim Meyer-Saito-Mechanismus nicht die Endiinverbindung **11** die cyclisierende Struktur, sondern das durch eine nucleophile Addition entstehende Cumulenenin **12**, das unter Bildung der Diradikalzwischenstufe **13** zur aromatischen Verbindung **14** wird. Dabei folgen die Antitumorreagenzien Esperamicin (**2**), Calicheamicin (**3**), Dynemicin A (**4**), Kedarcidin-Chromophor (**5**), C-1027-Chromophor (**6**) und Maduropeptin (**7**) dem Mechanismus 1, während die Wirkungsweise von Neocarzinostatin-Chromophor (**1**) durch den Mechanismus 2 beschrieben wird (Abb. 2).

Abb. 2: 1) Bergman-Cyclisierung 2) Meyer-Saito-Cyclisierung

1.2. Materialwissenschaft

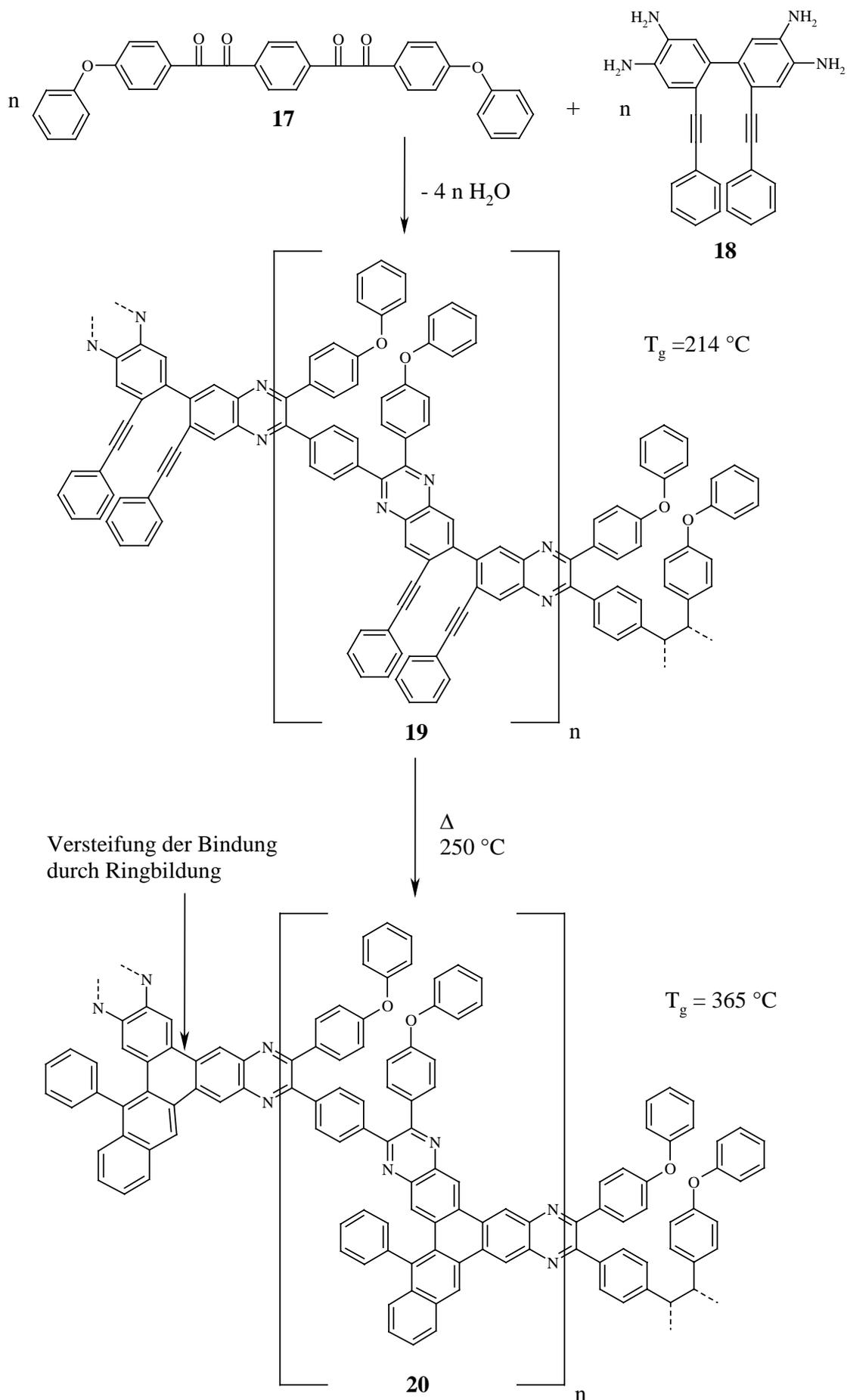
Die Acetylenchemie ist eng mit der Chemie der Polymere verknüpft. Dabei ist das Acetylen Ausgangsmaterial für viele Polymerrohstoffe wie z.B. Vinylchlorid, Acrylnitril, Acrylsäure, Adipinsäure und Hexamethyldiamin (Polyamide). Jedoch ist nach der Polymerisation dieser Verbindungen das Produkt weitgehend nicht mehr veränderbar. Polymere mit einem aliphatischen Skelett besitzen meistens Temperatur-Limits für ihren Gebrauch, aufgrund ihrer schlechten thermooxidativen Stabilität. Einige Polymere mit

aromatischen oder heteroaromatischen Struktursystemen verhalten sich gegenüber Sauerstoff inert, auch bei höheren Temperaturen. Ihre Verarbeitung bereitet jedoch Schwierigkeiten, wegen ihrer geringen Löslichkeit in Standardlösungsmitteln und ihrer schlechten Formbarkeit. Die moderne Polymerchemie sucht nach Polymeren, die sich nach ihrer Herstellung noch in gewünschter Art und Weise verändern lassen und dabei hohe Sauerstoff- und Temperaturstabilität zeigen. Wichtige Beispiele hierfür sind Polymere, die sich aufgrund reiner Temperaturänderung von linearen Polymeren **15**^[26] mit leicht beweglichen Verzweigungen in lineare Polymere **16** mit einem steifen Rückgrat verwandeln lassen (Abb. 3).

Abb. 3: thermische Versteifung von Polymeren

Diese versteiften linearen Polymere haben einen entscheidenden Vorteil gegenüber den Netzwerkpolymeren, denn sie besitzen mit ihrem versteiften Rückgrat eine erhebliche Elastizität gegenüber manch sprödem Netzwerkpolymer. Ein weiterer entscheidender Punkt bei der Versteifungsreaktion ist, dass hierbei keine leichtflüchtigen Stoffe entstehen, wie z.B. H₂O bei Kondensationsreaktionen, die zum „Arbeiten“ des Polymers führen würden. Dies ist z.B. möglich, wenn das lineare Polymer in räumlich enger Nachbarschaft zwei Phenylethynyl-Gruppen trägt. Diese Phenylethynyl-Gruppen können durch Erhitzen eine Cyclisierungsreaktion durchführen, so dass 1-Phenyl-naphthalin-Derivate entstehen, die als steifer aromatischer Seitenarm an dem linearen Polymer hängen. Als lineare Polymere wurden Polyphenylquinoxaline^[27] eingesetzt. Setzt man zur Herstellung dieser Polyphenylquinoxaline 2,2'-Bis(phenylethynyl)-5,5-diaminobenzidine (**17**) mit p,p'-Oxydibenzil (**18**) um, so entsteht Poly[2,2'-(1,4-phenylenoxy-1,4-phenylen)-6,6'-bis(3-phenyl-7-phenylethynylquinoxalin)] (**19**). Es entstehen Polyphenylquinoxaline, die in 2- und 2'-Stellung jeweils eine Phenylethynyl-Gruppe tragen (Abb. 4).

Abb. 4:

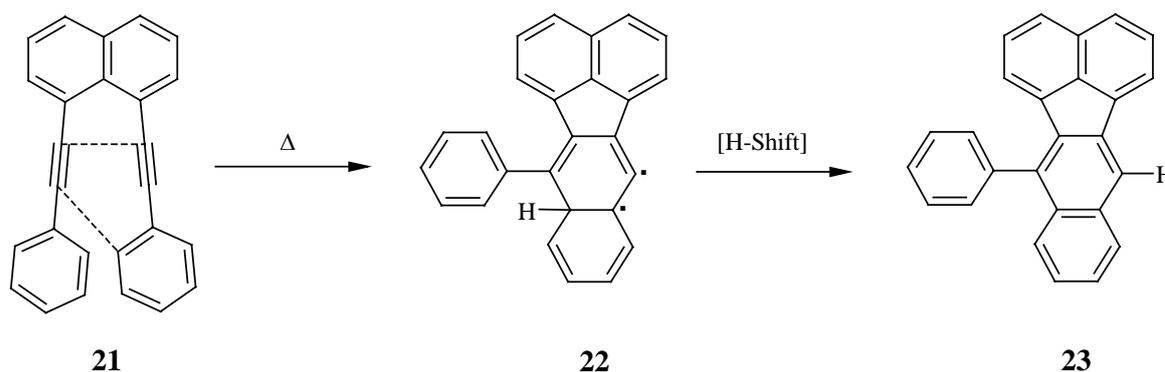


Die Ausgangspolymere besitzen zwischen den Ethinyl-Gruppen eine Einfachbindung (gute Beweglichkeit - T_g von ca. 215 °C), während nach 20 Stunden tempern auf 250 °C aus der Einfachbindung ein starres aromatisches System **20** geworden ist (schlechtere Beweglichkeit - die T_g steigt auf ca. 365 °C). Man erhält einen sehr starken Anstieg von T_g , ohne dass aus dem Polymer leicht flüchtige Substanzen freigesetzt werden. Dies ist auf die saubere intramolekulare Cyclisierungsreaktion zurückzuführen.

2. Problemstellung

Diese beiden doch so unterschiedlichen Gebiete der Biochemie bzw. organischen Chemie haben doch eine Gemeinsamkeit. Es sind nicht nur die Acetylen-Einheiten, die sich in den Strukturen befinden, es ist der Mechanismus der Cyclisierungsreaktionen, der in beiden Gebieten eine erhebliche Übereinstimmung zeigt. In dem Schlusssatz eines Artikels von K. C. Nicolau,^[28] der auf dem Gebiet der Antitumorreagenzien arbeitet, konstatiert er, dass in nächster Zukunft neue radikalische Cyclisierungsmechanismen aufgeklärt werden, die zu neuen Antitumorreagenzien führen.

Unter dem Gesichtspunkt, dass bei diesen Endiin- bzw. Cumulenenin-Cyclisierungen als Zwischenprodukt ein Diradikal entsteht, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres Endiinsystem untersucht, das sehr ähnlich zu dem Beispiel aus der Polymerchemie ist. Bei diesem handelt es sich um das 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin (**21**), welches präparativ^[29,30] leicht zugänglich ist und bei Raumtemperatur eine sehr stabile Verbindung darstellt. Dennoch ist diese Verbindung leicht durch thermische Energie oder Lichtenergie mit hohen Ausbeuten (> 98%) zur Cyclisierungsreaktion zu bringen.^[31-34] Diese Verbindung **21** cyclisiert oberhalb von 120 °C über die Zwischenstufe **22** zum 7-Phenyl-benzo[*k*]fluoranthren (**23**) (Abb. 5).

Abb. 5: thermische Cyclisierung von 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin (**21**)

Eine zu der Reaktion in Abb. 5 ähnliche Reaktion führten bereits BUCHER und MICHAEL^[35] im Jahre 1895 durch, indem sie Phenylpropioisäure erhitzten und daraus über eine Cyclisierungsreaktion das 1-Phenyl-naphthalin-2,3-carbonsäureanhydrid erhielten. BADDAR^[36] beschrieb diese Reaktion über einen ionischen Mechanismus.

Die Palette der vorgeschlagenen Mechanismen reichte vom ionischen bis zum radikalischen Mechanismus und wurde später (1965) nachdem Woodward und Hoffman^[37,38] ihre nach ihnen benannte Theorie aufgestellt hatten als simultane konzertierte [4 + 2]-Cycloaddition bezeichnet, ohne dies experimentell nachzuweisen. Jedoch wurden hin und wieder Abweichungen bei der Cyclisierungsreaktion festgestellt, die sich nicht mit einer simultanen konzertierten [4 + 2]-Cycloaddition erklären ließen, so dass einzelne Autoren^[33,34] auch einen Radikalmechanismus für möglich halten.

- 1) Aufgabe dieser Arbeit war es, diesen Cyclisierungsmechanismus (Abb. 5) zu untersuchen. Dafür wurde das 1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin-System ausgewählt, welches über die Sonogashira-Reaktion^[29,30] leicht zugänglich ist.
- 2) Danach sollte untersucht werden, in wieweit man das Naphthalin-System variieren kann, um auch weiterhin Cyclisierungsreaktionen zu erhalten.
- 3) Sollte diese Reaktion über einen radikalischen Mechanismus ablaufen, besitzen diese 1,8-Bis(diphenylethynyl)naphthalin-Systeme die Möglichkeit zur DNA-Spaltung. Für den Einsatz als Antitumorreagenz ist es jedoch unerlässlich, die Cyclisierungs-

temperatur von bisher 110 °C auf 37 °C zu senken, welches eine weitere Aufgabe dieser Arbeit darstellt.

- 4) Ein weitere wichtige präparative Aufgabe besteht darin, die Edukte und somit die Zwischenstufe **22** aus Abb. 5 so zu gestalten, dass für das 1,8-Bis(phenylethynyl)-naphthalin-System keine Selbststabilisierung über einen H-Shift möglich ist. Eine solche Selbststabilisierung muss unterdrückt werden, da sonst keine H-Abstraktion von der DNA möglich ist.
- 5) Im Hinblick auf die Cyclisierungsreaktion bei den Polymeren war noch zu klären, warum die thermische Cyclisierungsreaktion ausschließlich nur bei Derivaten mit aromatischen Substituenten beobachtet werden kann. Ersetzt man einen der beiden Arylreste durch einen nichtaromatischen Rest, tritt entweder keine Cyclisierung oder Zersetzung ein oder man muss Cyclisierungstemperaturen von weit über 250 °C in Kauf nehmen.
- 6) Die oben genannten Arbeiten, insbesondere die Aufklärung des Cyclisierungsmechanismus soll über computergestützte Rechnungen unterstützt und die experimentellen Ergebnisse mit den Berechnungen verglichen werden.

3. Problemlösung

3.1. Mechanismusaufklärung

Der Mechanismus soll anhand von kinetischen Untersuchungen an 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalinen untersucht werden. Die Aktivierungsparameter sollen Auskünfte über einen radikalischen bzw. einen simultanen konzertierten Cycloadditions-Mechanismus geben. Durch Lösungsmittelvariationen soll festgestellt werden, ob ein ionischer Mechanismus beteiligt ist. Abschließend sollen die Übergangszustände und Zwischenstufen mit Gaussian03

mit UBLYP/6-31G* berechnet werden und mit den experimentellen Werten verglichen werden.

3.2. Suche nach neuen ähnlichen Cyclisierungssystemen

Vom oben genannten Naphthalin-System soll das Naphthalingerüst durch ein Inden- bzw. Benzofuran-Gerüst ausgetauscht werden, um dort die Cyclisierungsreaktion zu studieren und sie mit theoretischen Berechnungen mit Gaussian03^[39] mit UBLYB^[40-42]/6-31G* zu vergleichen.

3.3. Verringerung der Cyclisierungstemperatur

Eine Möglichkeit zur Verringerung der Cyclisierungstemperatur besteht darin, die Ringspannung im Endiin bei der Bergman- und Meyer-Saito-Cyclisierung zu erhöhen.^[43,44] Durch die energetische Erhöhung der Ausgangsverbindung verringert sich die Aktivierungsenergie. Eine andere Möglichkeit besteht darin die Ringspannung im Übergangszustand zu mindern und ihn damit energetisch abzusenken, was wiederum die Aktivierungsenergie und damit die Cyclisierungstemperatur verringert. Dies soll durch Einführen von sp^3 -hybridisierten C-Atomen in den bei der Cyclisierung in Abb. 5 neu entstandenen Fünfring geschehen. Weiterhin scheinen die Reste an den Dreifachbindungen die Cyclisierungstemperatur zu beeinflussen,^[45,46] so dass auch dies studiert werden soll.

B Allgemeiner Teil:

1. Mechanismus der thermischen Cyclisierungsreaktion von 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalinen

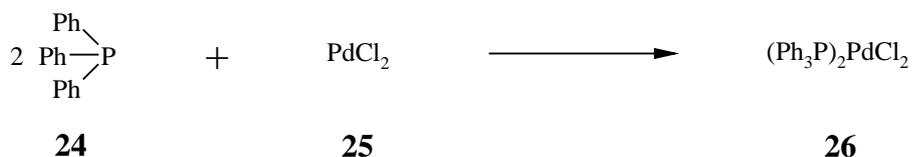
Zur Untersuchung des Mechanismus der thermischen Cyclisierungsreaktion von 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalinen (Abb. 5) wurden die Verbindungen **21**, **51a-e**, **53a-j** und **56** über Sonogashira-Reaktion zwischen den terminalen Acetylenen **33**, **34**, **47** und **50a-g** und 1,8-Diodnaphthalin hergestellt. Nachfolgend wird die Synthese dieser Ausgangsmaterialien beschrieben.

1.1. Synthese der Ausgangsverbindungen

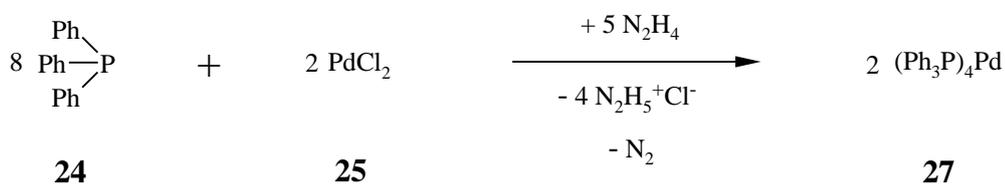
1.1.1. Synthese der benötigten Palladiumkatalysatoren für die Sonogashira-Reaktion

1.1.1.1. Synthese von Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (26**)^[47]**

Zu einer Lösung von einem Äquivalent Palladiumdichlorid (**25**) in Methanol wurden zwei Äquivalente Triphenylphosphin (**24**) gegeben und eine Stunde auf 65 °C erhitzt. Nach Abfiltrieren erhielt man Verbindung **26** in einer Ausbeute von 95% als gelben Feststoff (Abb. 6).

Abb. 6: Darstellung von Katalysator **26****1.1.1.2. Synthese von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (27)**^[48]

Palladiumdichlorid (**25**) und Triphenylphosphin (**24**) wurden im molaren Verhältnis 1 zu 5 in DMSO gegeben und unter Argon bis zur vollständigen Lösung auf 140 °C erhitzt (Abb. 7).

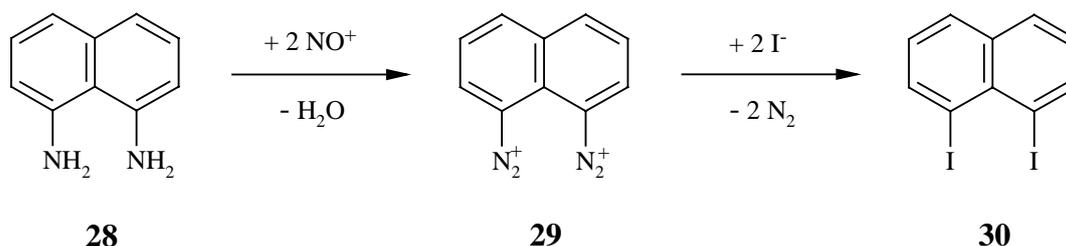
Abb. 7: Darstellung von Katalysator **27**

Zu der langsam abkühlenden Lösung wurde zur Reduktion des Palladiums Hydrazinhydrat zugegeben. Nach dem Abkühlen wurde das gelbe Produkt **27** unter Argon abfiltriert und mit Ethanol und Ether gewaschen. Man erhielt eine Ausbeute von 94,9%. Die Substanz wurde unter Argon aufbewahrt.

1.1.2. Synthese von 1,8-Diiodnaphthalin (**30**)^[49]

1,8-Diiodnaphthalin (**30**) wurde über eine Diazotierungs-Reaktion aus 1,8-Diaminonaphthalin (**28**) hergestellt (Abb. 8).

Abb. 8: Darstellung von 1,8-Diiodnaphthalin (**30**)



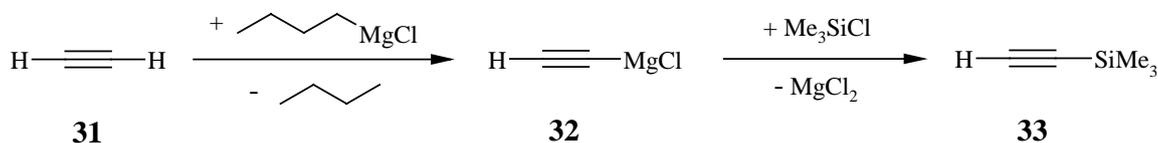
Zuvor erfolgte zur Reinigung eine Destillation von 1,8-Diaminonaphthalin über Zinkstaub. Die weitere, von HOUSE^[49] vorgeschlagene, Reinigung durch Umkristallisieren erwies sich als überflüssig. Die Diazotierung wurde in halbkonzentrierter Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Iodierung mit Kaliumiodid sollte sich möglichst rasch anschließen, da sonst das Diazoniumion **29** mit dem anwesenden Wasser in das 1,8-Dihydroxynaphthalin übergeht, welches oxidationsempfindlich ist und zur Polymerisation neigt. Bei der Aufarbeitung wurde **30** mehrmals mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung gewaschen, um das entstandene Iod zu entfernen. Diese Sorgfalt erwies sich als nötig, da das Iod den Katalysator für die später auszuführende Sonogashira-Reaktion vergiftete. Die sonst üblichen guten Ausbeuten der Sonogashira-Reaktion von mehr als 90% gingen dann auf 20% zurück. Das nach der Aufarbeitung erhaltene 1,8-Diiodnaphthalin wurde nicht wie bei HOUSE^[49] durch Umkristallisation, sondern durch Chromatographie an saurem Al_2O_3 mit Pentan als Laufmittel gereinigt. Die Ausbeute an **30** betrug 51,5%.

1.1.3. Synthese der terminalen Acetylene

1.1.3.1. Synthese von Trimethylsilylacetylen (**33**)^[50]

Trimethylsilylacetylen (**33**) wurde nach einer Mehrstufenreaktion hergestellt^[50] (Abb. 9).

Abb. 9: Darstellung von Trimethylsilylacetylen (**33**)



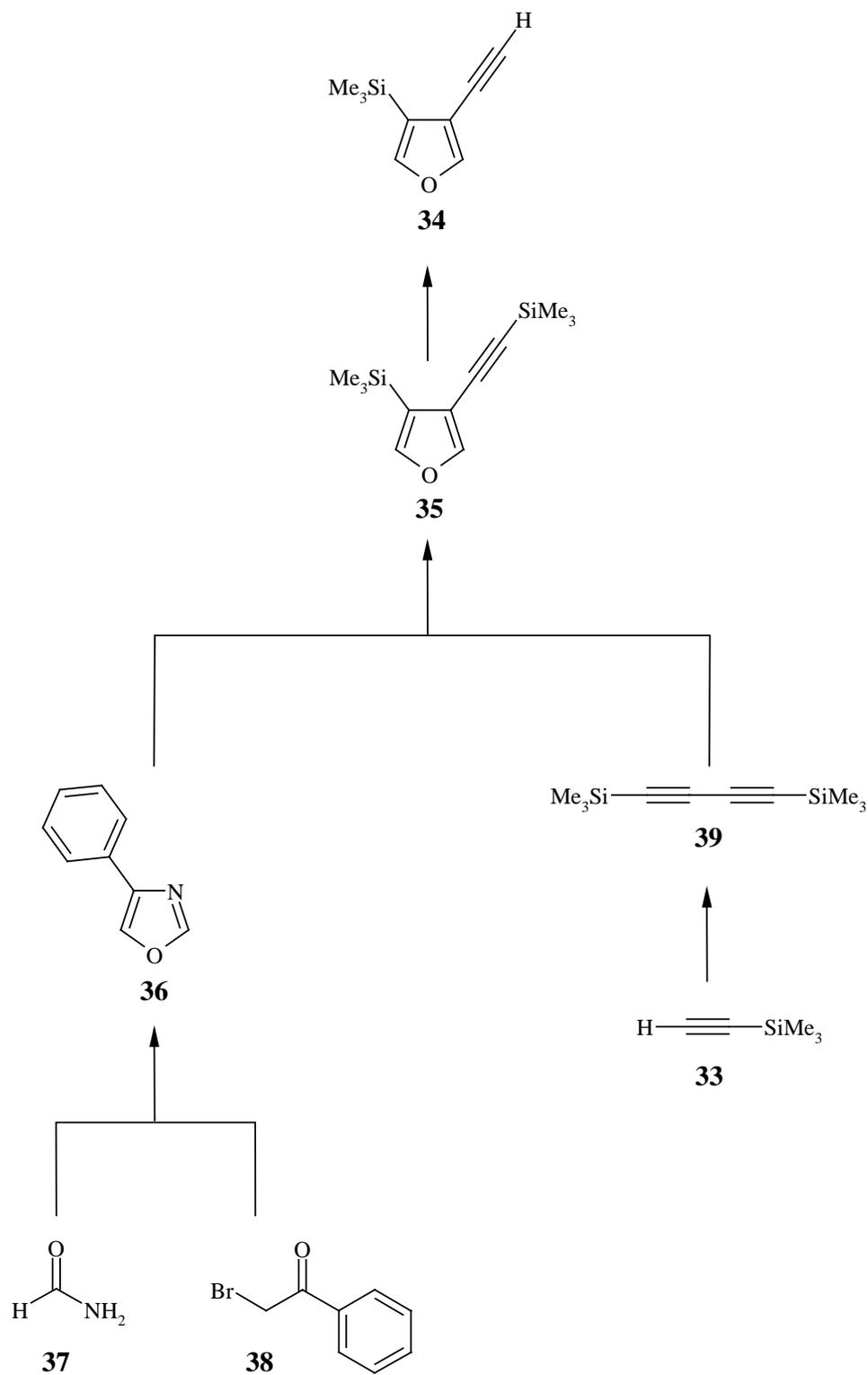
Durch Einleiten von Acetylen (**31**) in eine Lösung von Butylmagnesiumchlorid bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ in THF wurde das Ethynylmagnesiumchlorid (**32**) synthetisiert. Während diesem Wasserstoff-Metall-Austausch durfte die Temperatur nicht über $10\text{ }^\circ\text{C}$ steigen, weil sonst die Disproportionierung^[50] in **31** und Acetylen-bis-magnesiumchlorid eintritt. Zu der Lösung von **32** in THF tropfte man eine Lösung von Trimethylchlorsilan in THF. Nach der Beendigung der Reaktion wurde **33** durch Destillation, Waschen mit Wasser und erneuter Destillation gereinigt. Die Ausbeute von **33** lag bei 64,9%.

1.1.3.2. Synthese von 3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran (**34**)

Über eine Tandem-DIELS-ALDER/retro-DIELS-ALDER-Reaktion zwischen 4-Phenyloxazol (**36**) und 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-dien (**39**) von LIOTTA^[51] können verschiedene an Position 3 substituierte Furane synthetisiert werden, darunter auch der Vorläufer der Verbindung **34**, nämlich das 3-Trimethylsilyl-4-(trimethylsilylethynyl)furan

(35), welches aus 4-Phenyloxazol (36) und 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diin (39) hergestellt wird (Abb. 10).

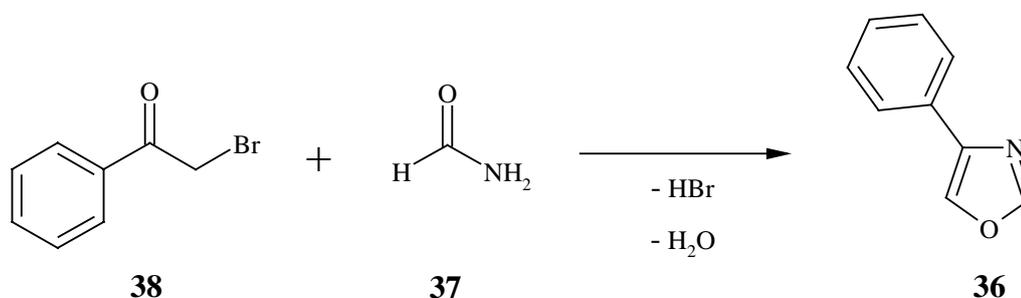
Abb. 10: Darstellung von 3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran (34)



1.1.3.2.1. 4-Phenyloxazol (36)

Die Synthese von Verbindung **36** von BREDERECK und GOMPPER,^[52] die als Ausgangsstoffe 2-Bromacetophenon (**38**) und Ammoniumformiat in Ameisensäure nutzten und dabei Ausbeuten von 49% an **36** erreichten, konnte nicht nachvollzogen werden. Es wurden nur Ausbeuten um 15% erhalten. Durch Erhitzen von Acetophenon **38** und Formamid (**37**) (Abb. 11) erhielt man auch nur an die 20% Ausbeute von **36**.^[53]

Abb. 11: Darstellung von 4-Phenyloxazol (**36**)



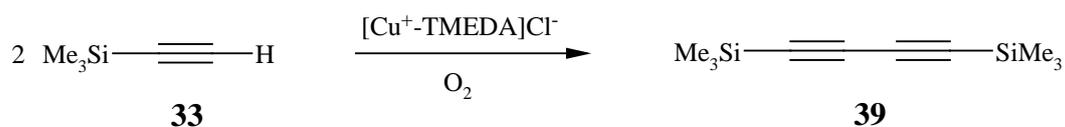
Durch Kombination dieser Synthese mit den Untersuchungen von BREDERECK und GOMPPER,^[52] konnte die Ausbeute von Verbindung **36** auf 38,9% gesteigert werden. Drei Faktoren wirken sich drastisch auf die Ausbeute von **36** aus, nämlich: Temperatur, pH-Wert der Lösung und das Verhältnis **37** zu **38**. Unter 100 °C reagieren die Ausgangsstoffe nicht miteinander. Geht man mit der Temperatur über 140 °C entsteht bei der Reaktion auch 4-Phenylimidazol, welches man ab 180 °C fast ausschließlich erhält. Die Bildung von 4-Phenylimidazol kann man größtenteils unterdrücken, indem man die Temperatur bei 110 °C hält und alle 15 Minuten zwei bis drei Tropfen konzentrierte Schwefelsäure in die Reaktion einspritzt. Aber vor allen Dingen darf das Verhältnis **37** zu **38** von 4:1 nicht überschritten werden. Die Schwefelsäure darf auf keinen Fall zuvor in Formamid gelöst werden, wie es die beiden oben genannten Autoren schreiben. Dieses führt aufgrund des großen Überschuss an

Formamid zur Imidazolbildung. Mit dem von BREDERECK und GOMBERG vorgeschlagenen Mischungsverhältnis von insgesamt zwölf Teilen **37** auf einen Teil **38** wurde eine Ausbeute von 5% von **36** erhalten. Bei einem Mischungsverhältnis **37** zu **38** von 4:1 wurde **36** in 38,9%iger Ausbeute isoliert. Nach einer Reaktionszeit von 1,5 Stunden wurde die Mischung schwach alkalisch gemacht. Direkt aus diesem Gemisch konnte **36** durch Wasserdampfdestillation abgetrennt werden. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether ausgeschüttelt und mit MgSO_4 getrocknet. Nach fraktionierter Destillation wurde **36** als gelbes Öl erhalten.

1.1.3.2.2. 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diin (**39**)^[54]

Die Substanz **39** wurde über eine oxidative Kopplung von **33** dargestellt.^[54] Oxidationsmittel war Sauerstoff, als Katalysator wurde ein Kupfer(I)-TMEDA-Komplex benutzt (Abb. 12).

Abb. 12: Darstellung von 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diin (**39**)



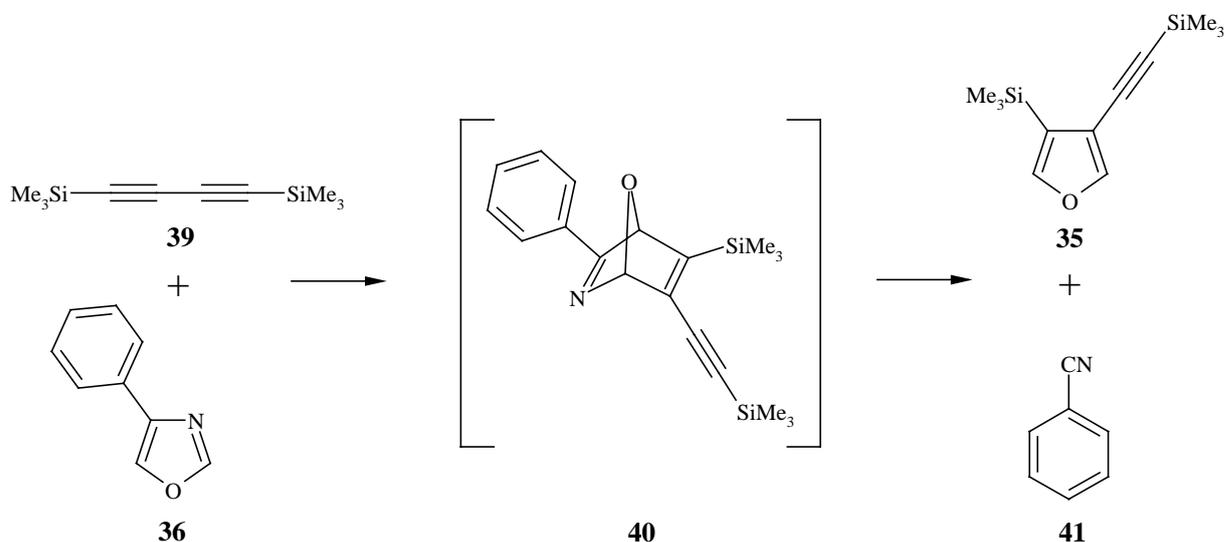
Dieser wurde hergestellt, indem man CuCl und TMEDA in Aceton löste. Die dabei entstandene dunkelgrüne Lösung wurde als Katalysator benutzt. Alkin **33** wurde in Aceton gelöst und dazu der Katalysator langsam zugetropft. Während dieser Zeit wurde Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Die Sauerstoffzufuhr sollte so stark sein, dass die Lösung eine grüne Farbe behält. Die Reaktionstemperatur durfte nicht über $35\text{ }^\circ\text{C}$ steigen. Wegen der starken Flüchtigkeit von **33**, insbesondere mit dem Sauerstoffstrom, musste ein Trockeneis-

kondensator benutzt werden. Die Aufarbeitung erfolgte wesentlich einfacher als bei den Autoren.^[54] Das Lösungsmittel wurde abgezogen und die zurückgebliebene Substanz mit Pentan extrahiert. Der Extrakt wurde eingengt und an einer sauren Al_2O_3 -Säule mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Die Ausbeute an **39** war 68,5%.

1.1.3.2.3. 3-Trimethylsilyl-4-(trimethylsilylethynyl)furan (**35**)^[51]

Bei der Synthese von **35** handelt es sich um eine Tandem-DIELS-ALDER/retro-DIELS-ALDER-Reaktion.^[51] **36** und **39** gehen eine DIELS-ALDER-Reaktion ein, die zum Zwischenprodukt **40** führt. Dieses spaltet in einer retro-DIELS-ALDER-Reaktion Benzonnitril (**41**) ab und **35** bleibt zurück (Abb. 13).

Abb. 13: 3-Trimethylsilyl-4-(trimethylsilylethynyl)furan (**35**)



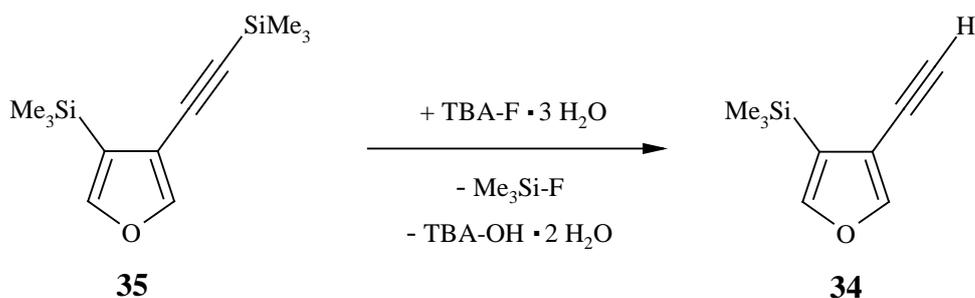
Die Mischung aus **36** und **39** wurde in einem verschlossenen Rohr 48 Stunden auf 210 °C erhitzt. Die von den Autoren vorgeschlagene Reaktionszeit von 16 Stunden führte zu Ausbeuten unter 60%.^[51] Genauere Untersuchungen zeigten, dass bei einem Mischungsverhältnis von **36** und **39** von 1:1 auch noch 30% von 3,3'-Bistrimethylsilyl-2,2'-difuran entstand. Die Bildung dieses Nebenproduktes konnte größtenteils vermieden werden, wenn

man das Verhältnis von **36** und **39** auf 2:1 erhöhte. Das Produktgemisch von **35** und **41** wurde durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule mit Pentan als Laufmittel gereinigt. Von einer vorherigen Destillation^[51] der Produkte ist abzuraten, weil das die Ausbeute um durchschnittlich 25% senkt. Es wurde 80,8% Ausbeute von **35** erhalten.

1.1.3.2.4. 3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran (**34**)^[55]

Die Reaktion zwischen **35** und Tetrabutylammoniumfluorid \cdot $3\text{H}_2\text{O}$ (TBA-F \cdot $3\text{H}_2\text{O}$) als Desilylierungsreagenz^[55] erwies sich als eine selektive Desilylierungsmethode (Abb. 14).

Abb. 14: Darstellung von 3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran (**34**)



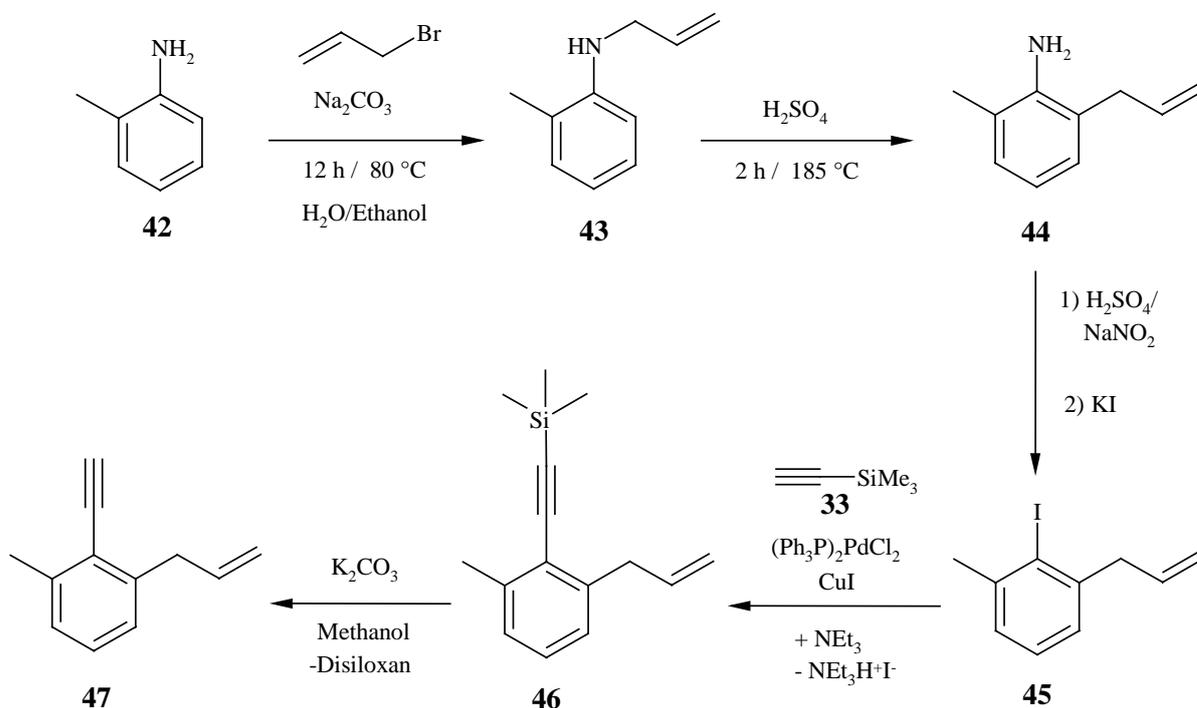
Bei der Suche nach einem Lösungsmittel, das einen niedrigen Siedepunkt hat und geringe Wasserlöslichkeit zeigt, wurde das Dichlormethan gefunden. In Dichlormethan wurde nur die Trimethylsilylgruppe am Acetylen abgespalten, während die Trimethylsilylgruppe am Furanring auch bei längerer Reaktionszeit (48 Stunden) intakt blieb. Dies war wie sich das später im Kapitel über die kinetischen Messungen zeigte wichtig, da die Trimethylsilylgruppe am Furanring als NMR-Sonde für die Kinetik diente. Ganz im Gegensatz dazu wurden an Verbindung **35** bei der Benutzung von THF als Lösungsmittel beide Trimethylsilylgruppen abgespalten. Alkin **35** und TBA-F \cdot $3\text{H}_2\text{O}$ wurden im Verhältnis 1:1 in Dichlormethan gelöst und unter Argon bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ 10 Minuten gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das TBA-F \cdot $3\text{H}_2\text{O}$ mit Wasser ausgeschüttelt und **34** durch Destillation der organischen Phase in 74%iger Ausbeute

erhalten. Erste Desilylierungsversuche mit stark basischen Desilylierungsreagenzien wie z.B. NaOH in H₂O/Acetonitril nach der Methode von ROSER und EBERBACH^[56] führten zu einer Mischung aus 40% 3-Ethynylfuran und 45% **34**. Es konnte kein Ausgangsmaterial isoliert werden. Je nach Reaktionsdauer und Temperatur konnte die Ausbeute von der Verbindung **34** auf diese Art und Weise nur auf 54% gesteigert werden.

1.1.3.3. Synthese von 1-Allyl-2-ethinyl-3-methylbenzol (**47**)

Abb. 15 zeigt den Reaktionsweg ausgehend von o-Toluidin (**42**) über die Verbindungen **43**, **44**, **45**, **46** bis zum 1-Allyl-2-ethinyl-3-methylbenzol (**47**).

Abb. 15: Darstellung von 1-Allyl-2-ethinyl-3-methylbenzol (**47**)



1.1.3.3.1. N-Allyl-2-methylanilin (43)^[57]

o-Toluidin (**42**) wurde mit Allylbromid in Gegenwart von Na_2CO_3 in einem Ethanol/Wasser-Gemisch für 12 Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde der Ethanol abdestilliert, der Rest ausgeethert und die Etherphase mit MgSO_4 getrocknet. Das Produkt **43** wurde an Kieselgel mit einer Pentan/ CH_2Cl_2 -Mischung (5:1) als Laufmittel chromatographiert. Das Allylamin **43** entstand in 52%iger Ausbeute.

1.1.3.3.2. 2-Allyl-6-methylanilin (44)^[58]

Das Allylamin **43** wurde in H_2SO_4 gelöst und 2 Stunden auf 185 °C erhitzt. Die Mischung wurde alkalisch gemacht, ausgeethert und die Etherphase mit MgSO_4 getrocknet. Das erhaltene Öl wurde an Kieselgel mit einer Pentan/ CH_2Cl_2 -Mischung (3:1) als Laufmittel chromatographiert. Das Anilin-Derivat **44** wurde in 53%iger Ausbeute erhalten.

1.1.3.3.3. 1-Allyl-2-iod-3-methylbenzol (45)

Mit dem Anilin-Derivat **44** wurde eine Sandmeyer-Reaktion durchgeführt. Die Verbindung **44** wurde bei 0 °C mit H_2SO_4 versetzt, NaNO_2 -Lösung zugetropft und danach KI-Lösung zugegeben. Nach 15 minütigem Rühren wurde das entstandene Iod mit Na_2SO_3 -Lösung reduziert, die Mischung mit Pentan extrahiert und das Pentan mit MgSO_4 getrocknet. Die Verbindung **45** wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Das Allyliodid **45** entstand in 70%iger Ausbeute.

1.1.3.3.4. 2-Allyl-6-methyl-1-(trimethylsilylethynyl)benzol (46)

Das Allyliodid **45** wurde mit Trimethylsilylacetylen (**33**) in Triethylamin gelöst, das Katalysatorgemisch bestehend aus Palladium-Verbindung **26**/CuI zugegeben und die Mischung 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Triethylamin wurde im Vakuum abgesaugt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und anschließend an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Das Aryltrimethylsilylacetylen **46** wurde in 91%iger Ausbeute erhalten.

1.1.3.3.5. 1-Allyl-2-ethinyl-3-methylbenzol (47)

Das Aryltrimethylsilylacetylen **46** wurde in Methanol mit K_2CO_3 für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wurde mit Pentan extrahiert, mit $MgSO_4$ getrocknet und an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Das terminale Acetylen **47** wurde in 95%iger Ausbeute erhalten.

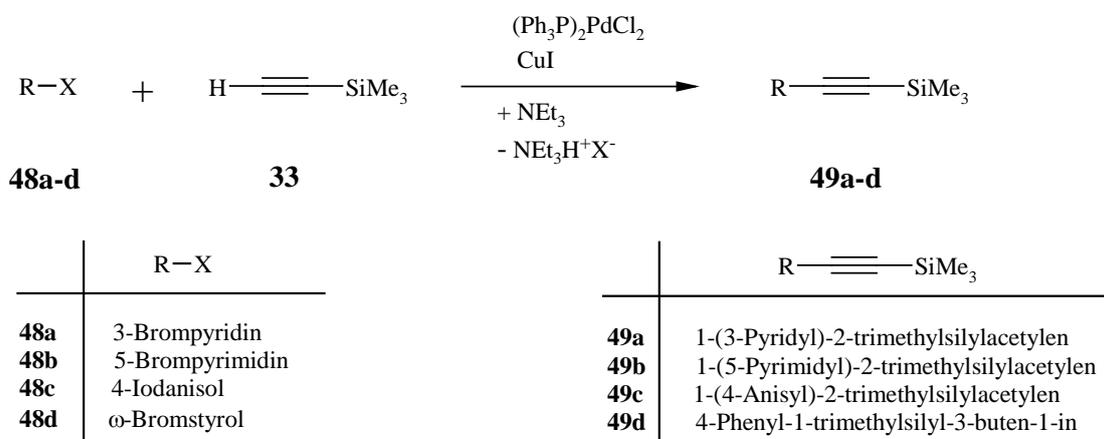
1.1.3.4. Synthese der terminalen Alkine 50a-d

Ausgehend von den Arylhalogeniden 3-Brompyridin (**48a**), 5-Brompyrimidin (**48b**), 4-Iodanisol (**48c**) und (*Z*)- und (*E*)- ω -Bromstyrol (**48d**) (Isomerengemisch (*Z/E*) 15:85) wurden diese mit **33** über eine Sonogashira-Reaktion in die entsprechenden Trimethylsilylacetylen-Derivate **49a-d** überführt. Anschließend wurden die 1-Aryl-2-trimethylsilylacetylene **49a-d** entweder mit Natronlauge oder mit TBA-F zu den terminalen Alkinen **50a-d** desilyliert.

1.1.3.4.1. 1-Aryl-2-trimethylsilylacetylene **49a-d**

Die Arylhalogenide **48a-d** wurden mit Trimethylsilylacetylen (**33**) in Triethylamin gelöst, mit einer Katalysatormischung bestehend aus 2 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ und 4 mol% CuI versetzt und anschließend 1-10 Stunden bei 25 °C gerührt (Abb. 16).

Abb. 16: Darstellung der 1-Aryl-2-trimethylsilylacetylene **49a-d**



Im Falle von **48a** und **48b** wurden die Mischungen in einem verschlossenen Rohr 10 bzw. 2 Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Ether extrahiert. Nach fraktionierter Destillation erhielt man **49a-d** in 88-98%iger Ausbeute. Das nach der Sonogashira-Reaktion entstandene Isomerengemisch aus (*Z*)- und (*E*)-4-Phenyl-1-trimethylsilylbut-3-en-1-in (**49d**) (*Z/E* 15:85) konnte nur auf dieser Stufe durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel getrennt werden. In den weiteren Versuchen wurde nur noch das (*E*)-4-Phenyl-1-trimethylsilyl-3-en-1-in eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1 Synthese der 1-Aryl-2-trimethylsilylacetylene **49a-d** über Sonogashira-Reaktion der Halogenarenen **48a-d** mit Trimethylsilylacetylen^[a]

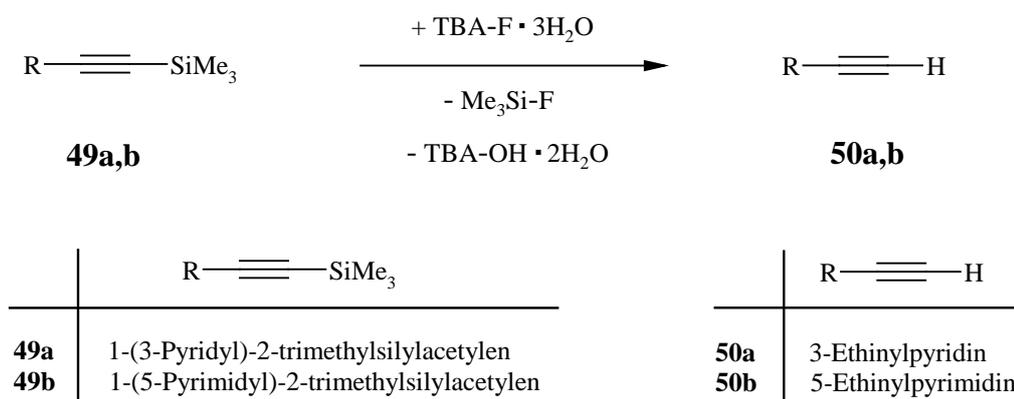
Halogenaren	Zeit (h)	Temperatur (°C)	Produkt	Ausbeute (%)
48a	10	80	49a	93
48b	2	80	49b	98
48c	1	25	49c	91
48d	6	25	49d	88

[a] Alle Reaktionen wurden unter Argon mit 2 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ und 4 mol% CuI als Katalysator durchgeführt.

1.1.3.4.2. Terminale Alkine **50a-d**

Die heteroaromatischen Alkine **49a,b** und **53e** (**53e** wird in Kapitel 1.1.5. synthetisiert) wurden bei 0 °C mit TBA-F als Desilylierungsreagenz in Dichlormethan in die Acetylene **50a,b** und **56** überführt (**49a,b** und **53e** zu TBA-F 1:1) (Abb. 17).

Abb. 17: Darstellung der terminalen Acetylene **50a,b**

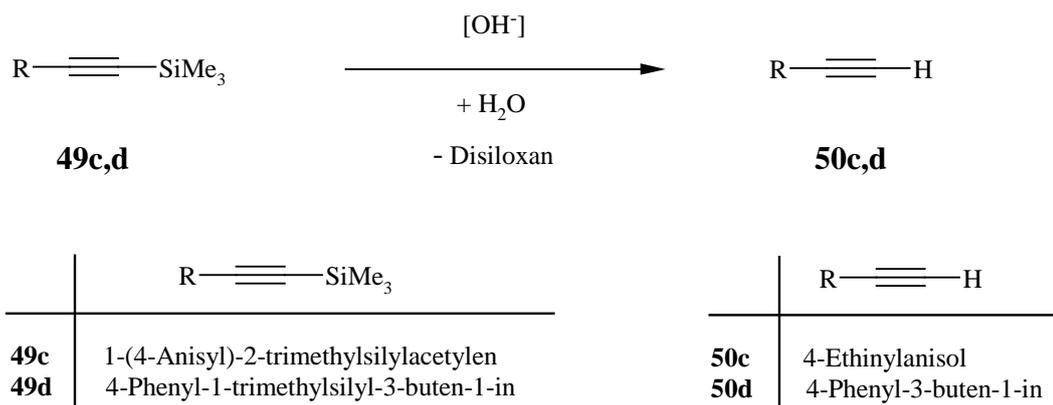


Zur Aufarbeitung wurde das TBA-F · 3H₂O mit Wasser ausgeschüttelt und **50a,b** durch Destillation der organischen Phase in 94%iger und 88%iger Ausbeute erhalten. Die

Verbindung **53e** wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert und in 91%iger Ausbeute erhalten. Andere Desilylierungsreagenzien wie z.B. Kalilauge in Methanol^[59] ergaben für Verbindung **50a** nur Ausbeuten um 50%. Wählte man die Basenkonzentration doppelt so hoch wie in der Literaturvorschrift^[59] konnte man die dort angegebenen 73% Ausbeute erhalten.

Für die nicht heteroaromatischen Alkine **50c,d** (Abb. 18) hat sich eine sehr gute Desilylierungsmethode mit Phasentransferkatalyse nach ROSER und EBERBACH^[56] herauskristallisiert.

Abb. 18: Darstellung der terminalen Acetylene **50c,d**



Hierbei ist das OH⁻-Ion das Desilylierungsreagenz. Die Verbindungen **49c,d** wurden in Acetonitril gelöst und 3,5mol% Triethylbenzylammoniumchlorid (TBA-Cl) hinzugefügt. Zu den auf 0 °C gekühlten Lösungen wurde 50%ige Natronlauge zugegeben. Die Reaktionen waren nach zehnminütigem Rühren beendet. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wurden die Substanz **50c,d** durch Destillation gereinigt. Man erhielt eine Ausbeute an **50c,d** von 92,3% bzw. 74,9%. Die Ergebnisse der Desilylierungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2 Synthese der terminalen Acetylene **50a-d** und **56** durch Desilylierung der 1-Aryl-2-trimethylsilylacetylene **49a-d** und **53e** mit TBA-F oder NaOH

1-Aryl-2-Trimethylsilylacetylen	Desilylierungsreagenz	Zeit (min)	Produkt	Ausbeute (%)
49a ^[a]	TBA-F	5	50a	85
49b ^[a]	TBA-F	5	50b	88
53e ^[a]	TBA-F	5	56	91
49c ^[b]	NaOH	10	50c	92
49d ^[b]	NaOH	10	50d	75

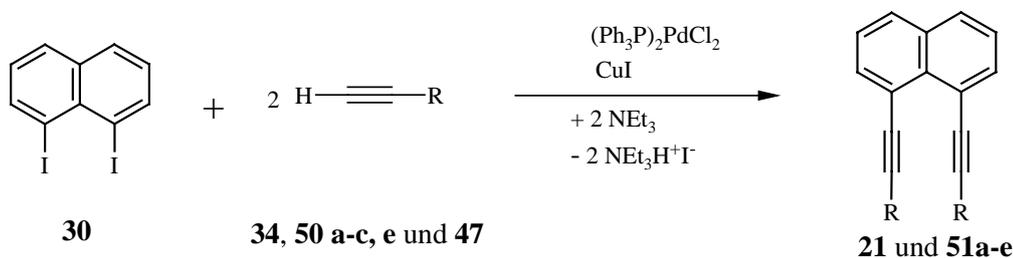
[a] Die Reaktionen wurden in CH₂Cl₂ bei 0°C durchgeführt.

[b] Die Reaktionen wurden in Acetonitril mit 50%iger Natronlauge bei 0°C durchgeführt.

1.1.4. Synthese von symmetrischen 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalinen **21** und **51 a-e**

Zur Untersuchung des thermischen Cyclisierungsmechanismus wurden die in 1,8-Stellung symmetrisch dialkinylierten Naphthaline **21** und **51a-e** über die Sonogashira-Reaktion hergestellt (Abb. 19).

Abb. 19: Darstellung der 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalinen **21** und **51a-e**



	H—C≡C—R		R
34	3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran	51a	3-(4-Trimethylsilylfuranyl)
50a	3-Ethynylpyridin	51b	3-Pyridyl
50b	5-Ethynylpyrimidin	51c	5-Pyrimidyl
50c	4-Ethynylanisol	51d	4-Anisyl
50e	Phenylacetylen	21	Phenyl
47	1-Allyl-2-ethynyl-3-methylbenzol	51e	2-(1-Allyl-3-methylphenyl)

Dazu wurden 2,2 eq. der terminalen Alkine **34**, **50a-c**, **e** und **47** mit 1 eq. 1,8-Diiodnaphthalin (**30**) in Triethylamin gelöst. Anschließend wurde eine Katalysatormischung, bestehend aus 2 mol% **26** und 4 mol% CuI (bezogen auf den Alkineinsatz) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde 48 Stunden unter Argon bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und die zurückgebliebene Substanz mit Diethylether extrahiert. Mit Wasser wurde das verbliebene Triethylamin aus dem Extrakt gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers blieb eine ölige, manchmal auch feste Substanz übrig. Diese wurde an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert. Je nach Reaktionsführung erhält man mono- oder disubstituierte Naphthaline und als Nebenprodukt die bei der Sonogashira-Reaktion üblichen Butadiene (kleiner 5%). Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3 Darstellung von symmetrischen dialkinylierten Naphthalinen über Sonogashira-Reaktion^[a]

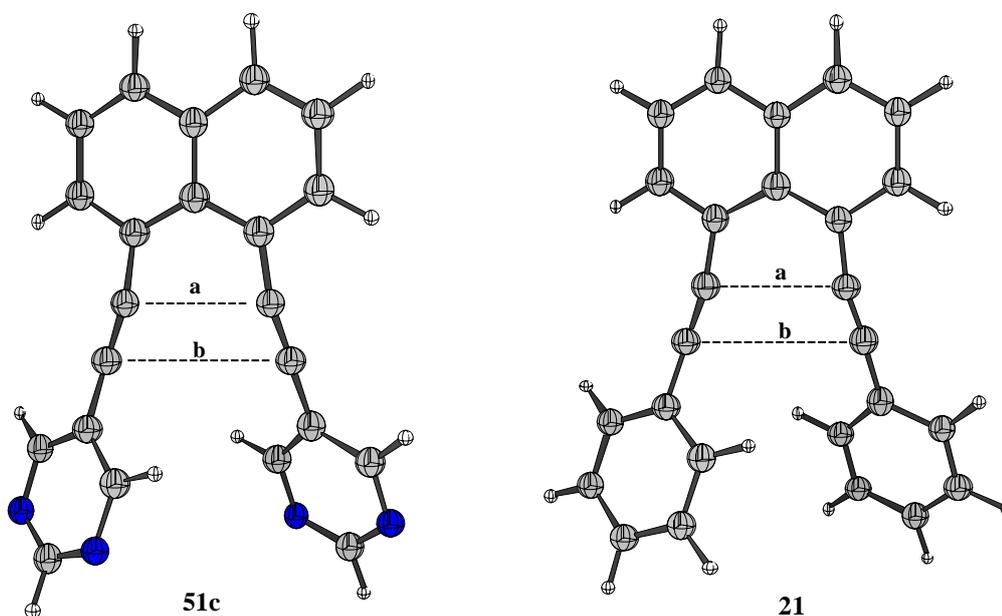
Iodnaphthalin	Alkin	Produkt	Ausbeute (%)
30	3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran	51a	97
30	3-Ethynylpyridin	51b	82
30	5-Ethynylpyrimidin	51c	35
30	4-Ethynylanisol	51d	98
30	Phenylacetylen (50e)	21	98
30	1-Allyl-2-ethynyl-3-methylbenzol	51e	92

^[a] Alle Reaktionen wurden unter Argon bei 25 °C mit 2 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ und 4 mol% CuI (bezogen auf den Alkineinsatz) als Katalysator durchgeführt. Für die Dialkinylierungen wurden 2,2 eq. Alkin und 1 eq. 1,8-Diiodnaphthalin eingesetzt.

Auffallend war, dass bei der Herstellung von 1,8-Bis(5-Pyrimidylethynyl)naphthalin (**51c**) die Ausbeute mit 35% im Vergleich zu den anderen Produkten der Sonogashira-Reaktionen sehr gering war. Dies lag nicht an der geringen Reaktionsfähigkeit des terminalen

Alkins **50b**, da das monosubstituierte Produkt in sehr guten Ausbeuten erhalten werden konnte. Die Berechnung der Struktur von **51c** mit Gaussian03 mit UBLY/6-31G* ergab im Vergleich zu Strukturberechnung von **21** (Abb. 20) keine Auffälligkeiten, die dies begründen könnten.

Abb. 20: Berechnung der Abstände der Dreifachbindungen der Verbindungen **21** und **51c**



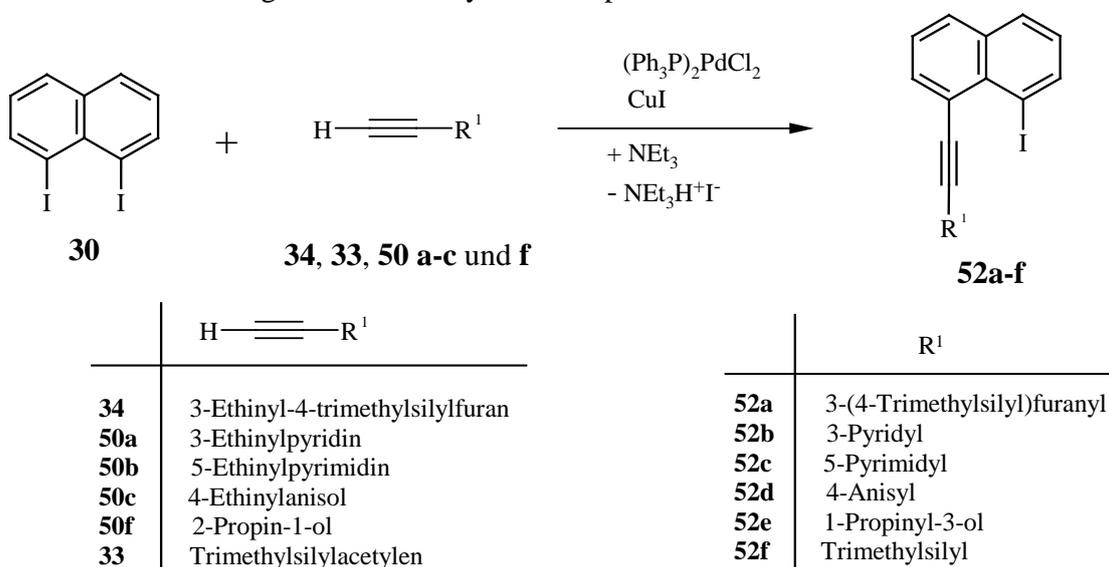
	Atomabstand	
	a	b
51c	2,918 Å	3,681 Å
21	2,923 Å	3,726 Å

Die Abstände der C-Atome zwischen den Dreifachbindungen sind mit $a = 2,918 \text{ \AA}$ (**51c**) bzw. $2,923 \text{ \AA}$ (**21**) und $b = 3,681 \text{ \AA}$ (**51c**) bzw. $3,726 \text{ \AA}$ (**21**) fast gleich groß. Die schlechte Ausbeute von **51c** ist somit wahrscheinlich im Katalysezyklus während der Sonogashira-Reaktion begründet.

1.1.5. Synthese von unsymmetrischen 1,8-Diethinylnaphthalinen 53a-j

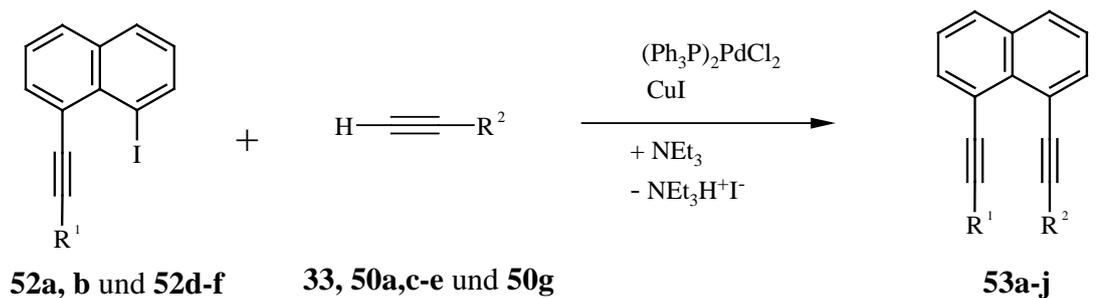
Die unsymmetrisch substituierten Naphthaline **53a-j** wurden über zwei hintereinandergeschalteten Sonogashira-Reaktionen erzeugt. Bei der ersten Kopplungsreaktion (Abb. 21) wurden 1 eq. 1,8-Diodnaphthalin (**30**) mit 1,2 eq. des entsprechenden terminalen Alkins **34**, **33**, **50a-c** und **50f** in Triethylamin gelöst und anschließend eine Katalysatormischung, bestehend aus 2mol% **26** und 4mol% CuI (bezogen auf den Alkineinsatz), hinzugefügt.

Abb. 21: Darstellung der monoalkinylierten Naphthaline **52a-f**



Die Reaktionsmischung wurde unter Argon bei Raumtemperatur für 24-72 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der zurückgebliebene Feststoff mit Diethylether extrahiert und das restliche Triethylamin mit Wasser ausgewaschen. Die nach dem Abdestillieren erhaltenen öligen bzw. festen Substanzen wurden an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert und in einer Ausbeute von 50-71% erhalten.

Die erhaltenen monoalkinylierten Naphthaline **52a-f** wurden noch einmal mit 1,2 eq. des entsprechenden Alkins **33**, **50a**, **50c-e** und **50g** unter den oben genannten Reaktionsbedingungen umgesetzt (Abb. 22).

Abb. 22: Darstellung der dialkinylierten Naphthaline **53a-j**

	H—C≡C—R ²		R ¹	R ²
50a	3-Ethynylpyridin	53a	3-(4-Trimethylsilyl)furanyl	3-Pyridyl
50c	4-Ethynylanisol	53b	3-Pyridyl	4-Anisyl
50d	4-Phenyl-3-buten-1-in	53c	4-Anisyl	Phenyl
50e	Phenylacetylen	53d	4-Anisyl	Phenylethenyl
33	Trimethylsilylacetylen	53e	3-(4-Trimethylsilyl)furanyl	Trimethylsilyl
50g	Methyl propiolat *	53f	3-Pyridyl	Trimethylsilyl
		53g	4-Anisyl	Methyl carboxylat
		53h	1-Propinyl-3-ol	4-Anisyl
		53i	Trimethylsilyl	Phenylethenyl
		53j	Trimethylsilyl	Phenyl

* Bei der Umsetzung von Methyl propiolat darf kein Nucleophil anwesend sein. Daher muss die Reaktion ohne NEt_3 und mit K_2CO_3 als Base ausgeführt werden.

Nach der gleichen Aufarbeitung wie oben wurden die zweifach alkinylierten Naphthaline **53a-j** in Ausbeuten von 35-96% erhalten. Je nach Reaktionsführung erhielt man mono- oder disubstituierte Naphthaline und als Nebenprodukt die bei der Sonogashira-Reaktion üblichen Butadiene (kleiner 5%). Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Darstellung von monoalkinylierten und unsymmetrischen dialkinylierten Naphthalinen über Sonogashira-Reaktion^[a]

Iodnaphthalin	Alkin	Zeit (h)	Produkt	Ausbeute (%)
30	3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran	48	52a	69
30	3-Ethynylpyridin	36	52b	54
30	5-Ethynylpyrimidin	36	52c	83
30	4-Ethynylanisol	72	52d	56
30	2-Propin-1-ol	72	52e	50
30	Trimethylsilylacetylen	72	52f	71
52a	3-Ethynylpyridin	48	53a	86
52b	4-Ethynylanisol	48	53b	89
52d	Phenylacetylen	24	53c	96
52d	4-Phenyl-3-buten-1-in	24	53d	82
52a	Trimethylsilylacetylen	48	53e	95
52b	Trimethylsilylacetylen	36	53f	80
52d	Methyl propiolat	9	53g^[b]	35
52e	4-Ethynylanisol	48	53h	83
52f	4-Phenyl-3-buten-1-in	24	53i	76
52f	Phenylacetylen	24	53j	93

^[a] Alle Reaktionen, bis auf die mit [b] gekennzeichneten Reaktionen, wurden unter Argon bei 25 °C mit 2 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ und 4 mol% CuI (bezogen auf den Alkineinsatz) als Katalysator durchgeführt. Für Monoalkinylierungen wurden 1,2 eq. Alkin und 1 eq. Iodnaphthalin (**30**) eingesetzt.

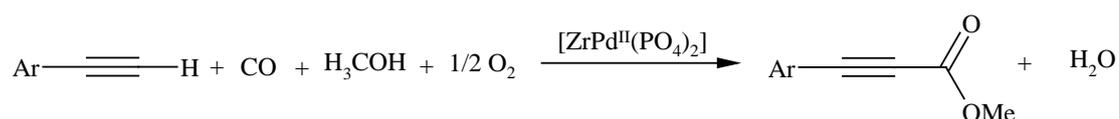
^[b] Als Base wurde K₂CO₃ und als Lösungsmittel THF benutzt.

Bei den Sonogashira-Reaktionen, in denen Methyl propiolat als Alkin eingesetzt wurde, musste eine neue Methode ausgearbeitet werden, um Methyl arylpropiolate herzustellen. Die genauen synthetischen Einzelheiten sind in Kapitel 1.1.6. zusammengefasst.

1.1.6. Eine neue Synthese von Methyl arylpropiolaten 55a-g und 53g durch Sonogashira-Reaktion zwischen den Aryliodiden 30, 54a-f und 52d und dem Methyl propiolat (50g) mit K_2CO_3 als Base^[60]

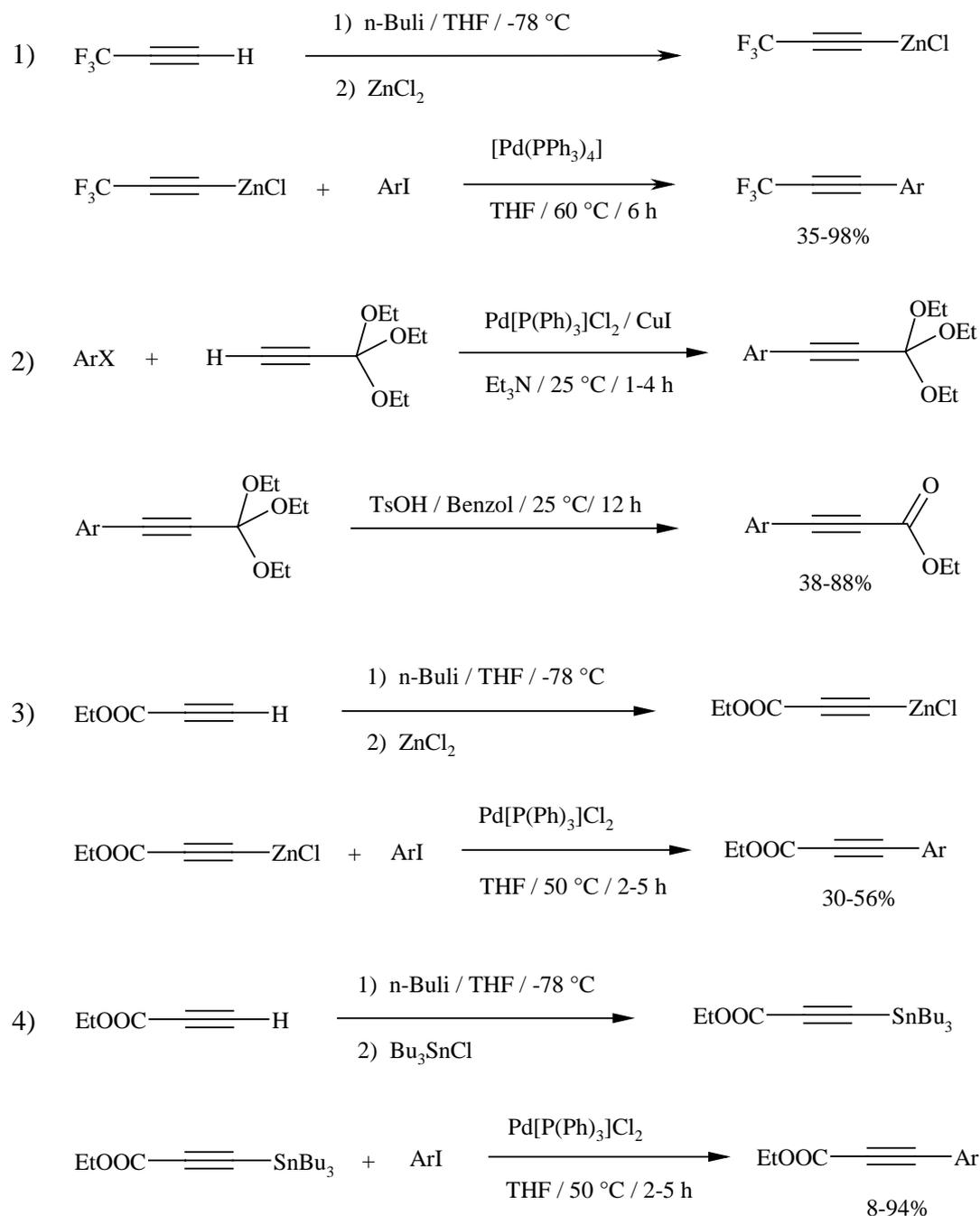
Propargylester kann man auf verschiedenen Wegen herstellen. Ein häufig genutztes Verfahren, ist die Umsetzung von terminalen Alkinen mit Kohlenmonoxid und Methanol in Gegenwart eines Palladium-Katalysators (Abb. 23).^[61] Der Nachteil liegt hier in der Giftigkeit des Kohlenmonoxids.

Abb. 23: Darstellung von Arylpropiolaten



Andere Verfahren, um Methyl propiolat an Aryliodiden zu koppeln, versuchen über „Cross Coupling“ Reaktionen Kopplungen zu erhalten. Dabei müssen die terminalen Alkine erst in Metallacetylide überführt werden und können erst dann über eine „Cross Coupling“ Reaktion mit Aryliodiden zu Methyl arylpropiolaten umgesetzt werden (Abb. 24).^[62,63]

Abb. 24:

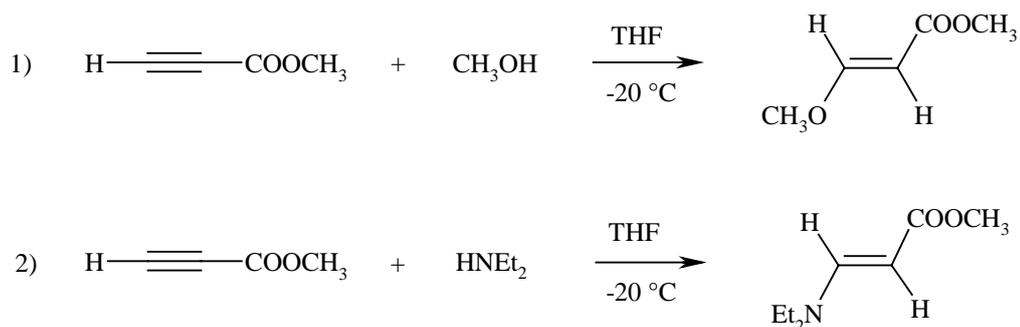


Um eine Sonogashira-Kopplung durchzuführen, durfte man nicht das Methyl propiolat direkt einsetzen, sondern musste den Orthopropiolsäureester verwenden.^[63]

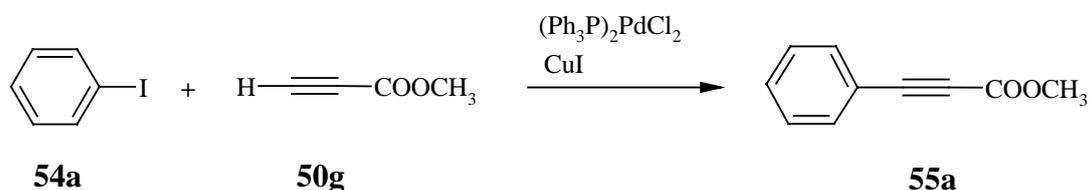
Eine direkte Kopplung von Methyl propiolat mit Aryliodiden und die systematische Untersuchung dieser Reaktion ist bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Es gibt jedoch Erfahrungen über das Reaktionsverhalten von Methyl propiolat und im Allge-

meinen von terminalen Alkinen mit stark elektronenziehenden Substituenten am Acetylen. Acetylene mit elektronenziehenden Substituenten reagieren nur mit geringer Ausbeute unter den Sonogashira-Bedingungen mit Aryliodiden. Zum Beispiel machen Perfluoroalkylacetylene keine Kopplungsprodukte^[64] und Ester der Propiolsäure machen Michaeladdition oder Selbstkondensation.^[65] Eigene Untersuchungen zeigten, dass Methyl propiolat mit Diethylamin oder Methanol schon bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ leicht zu ihren Michaelprodukten führten (Abb.25), während bei der Benutzung von tertiären Aminen, wie z.B. Triethylamin, Selbstkondensation eintrat.

Abb. 25: Michaeladdition an Methyl propiolat



Um diese Addition bzw. Polymerisation zu vermeiden, haben einige Autoren den terminalen Wasserstoff des Alkyl propiolats durch ein Metall ersetzt und anschließend mit dieser Verbindung eine „Cross Coupling“ Reaktion durchgeführt (Abb. 24). Dabei sind bei der doppelten Umsetzung (Abb. 24 Gleichung 1-4) teilweise nur mäßige Ausbeuten erhalten worden. Daraufhin wurde eine neue Methode entwickelt, um Propiolate direkt über die Sonogashira-Reaktion mit Aryliodiden umzusetzen. Die Reaktionsbedingungen wurden an der Reaktion zwischen Iodbenzol (**54a**) und Methyl propiolat (**50g**) zum Methyl arylpropiolat **55a** untersucht (Abb. 26).

Abb. 26: Darstellung von Methyl phenylpropiolat (**55a**)

Variiert wurden dabei die Lösungsmittel, die Basen und die Katalysatoren. Alle Reaktionen wurden unter Argon durchgeführt. Es zeigte sich, dass bei der Reaktion keine oder nur extrem schwache Nucleophile anwesend sein durften. Selbst, wenn man Hünig-Base als Base einsetzte, erhielt man nur eine polymere schwerlösliche Verbindung. Auch aromatische Basen wie Pyridin ergaben nur das Polymerisationsprodukt. Als Basen wurden einige anorganische nicht nucleophile Basen wie z.B. K_2CO_3 , NaOAc , Ag_2CO_3 , Ag_2O , AgOAc und K_3PO_4 benutzt. Die Silbersalze sollten aufgrund der Affinität zum Iodid die Reaktion auf die Produktseite verschieben helfen. Wahrscheinlich konnten sie jedoch wegen ihrer eigenen Schwerlöslichkeit nicht als Base fungieren, so dass die Ausbeuten mit 10-40% gering blieben. Die besten Ergebnisse zeigte K_2CO_3 als Base, welches bei der oben beschriebenen Sonogashira-Reaktion mit 92% eine hohe Ausbeute lieferte. Eine Steigerung der Basizität, durch Verwendung von K_3PO_4 brachte aufgrund der geringeren Löslichkeit gegenüber K_2CO_3 keine Vorteile, so dass die Ausbeute nur 40% betrug. Als Lösungsmittel konnte nicht das häufig verwendete Dimethylformamid benutzt werden, da auch hier Polymerisation eintrat. Schließlich wurde THF als gutes nicht nucleophiles Lösungsmittel verwandt. Unter dem Gesichtspunkt von Ausbeute und Reaktionszeit wurde die Verwendung der im Kapitel 1.1.1. hergestellten Palladiumkatalysatoren **26** und **27** untersucht. Die Reaktionen mit Katalysator **27** führten maximal zu Ausbeuten von 10%, während die oben beschriebenen Ausbeuten auf den Katalysator **26** zurückzuführen sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 5 Direkte Sonogashira-Kopplung zwischen Iodbenzol (**54a**) und Methyl propiolat (**50g**)^[a]

Zeit (h)	Lösungsmittel	Base	Ausbeute (%)
6	THF	K ₂ CO ₃	92
6	THF	K ₂ CO ₃	10 ^[b]
6	DMF	K ₂ CO ₃	4
3	THF	NaOAc	20
3	THF	Ag ₂ CO ₃	25
1	THF	Ag ₂ O	40
3	THF	AgOAc	10
3	THF	K ₃ PO ₄	40

^[a] Die Reaktionen wurden mit 1 eq. Iodbenzol, 4 eq. Methyl propiolat und 4 eq. Base bei 65 °C mit Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂/CuI als Katalysator durchgeführt.

^[b] Die Reaktionen wurden mit 1 eq. Iodbenzol, 4 eq. Methyl propiolat und 4 eq. Base bei 65 °C mit Pd[P(C₆H₅)₃]₄/CuI als Katalysator durchgeführt.

Aus dem oben gesagten kristallisierten sich folgende Reaktionsbedingungen heraus. Zu 1 eq. Aryliodid wurden 4 eq. Methyl propiolat in THF gegeben. Hierzu wurde eine Katalysatormischung, bestehend aus Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂/CuI und 4 eq. K₂CO₃ als Base, hinzugefügt. Die Mischung wurde zwischen 2 und 12 Stunden auf 65 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether aufgenommen, die etherische Phase mit Wasser ausgewaschen und dann mit MgSO₄ getrocknet. Der nach dem Entfernen des Lösungsmittels übrig gebliebene Rückstand wurde an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert. Um die Allgemeingültigkeit der Untersuchung zu demonstrieren, wurden verschiedene Aryliodide **54a-f**, **30** und **52d** unter der oben genannten Reaktionsbedingung mit Methyl propiolat umgesetzt (Abb. 27).

Beim Einsatz von Aryliodiden **54b** und **54c** mit elektronenziehenden Substituenten wurden sehr hohe Ausbeuten mit 99% bzw. 96% erzielt. Dies steht im Einklang damit, dass Sonogashira-Reaktionen im Allgemeinen an Aromaten mit elektronenziehenden Substituenten mit höherer Ausbeute verlaufen, als bei Aromaten mit elektronendrückenden Substituenten. Aromaten mit weniger stark elektronenziehenden Gruppen wie z.B. **54d** und **54e** zeigten geringere Ausbeute mit 33% bzw. 17%. Das elektronenreiche Aryliodid **54f** wurde wie erwartet nur in geringer Ausbeute mit 5% umgesetzt. Die Umsetzung Aryliodide **30** und **52d** ergaben mittlere Ausbeuten von 35% und 30%. Bei der Kopplungsreaktion von **30** und Methyl propiolat konnte kein zweifach substituiertes Produkt erhalten werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6 zusammengefasst.

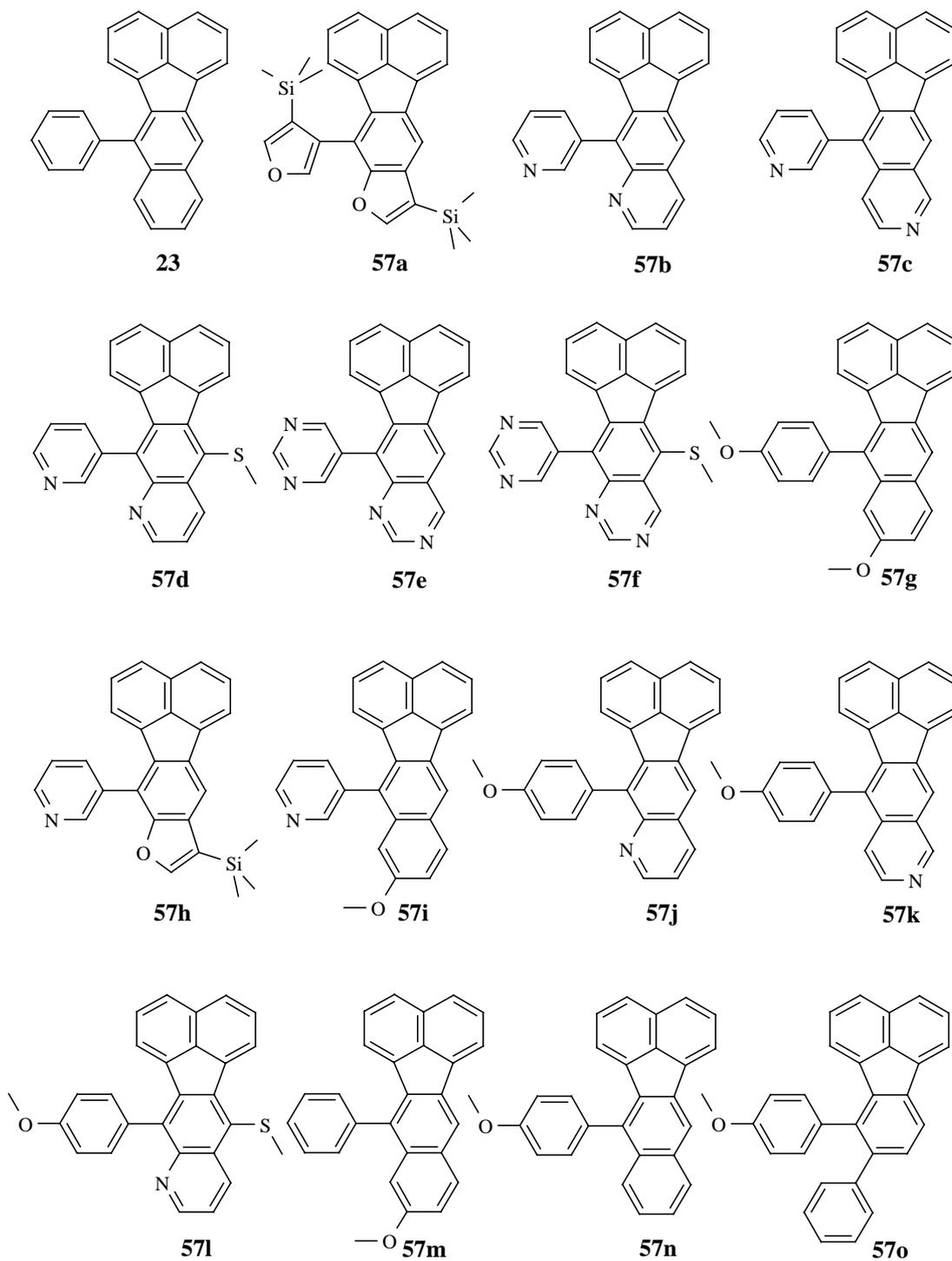
Tabelle 6 Palladiumkatalysierte Reaktion der Aryliodide **30**, **52d** und **54a-f** mit Methyl propiolat **50g**^[a]

Aryliodid	Zeit (h)	Produkt(e)	Ausbeute (%)
54a	6	55a	92
54b	2	55b	99
54c	3	55c	96
54d	9	55d	33
54e	9	55e	17
54f	12	55f	5
30	9	55g	30
52d	9	53g	35

^[a] Alle Reaktionen wurden in THF mit K₂CO₃ als Base und Pd[(P(C₆H₅)₃)₂Cl₂/CuI als Katalysator bei 65 °C durchgeführt.

1.2. **Synthese der cyclisierten Verbindungen 23 und 57a-o**

Die in den Kapiteln 1.1.3.3.2., 1.1.4. und 1.1.5. beschriebenen symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Naphthaline **21**, **51a-e** und **53a-j** und das terminale Alkin **56**, welches durch Desilylierung der Acetylen-Gruppe von **53e** erzeugt wurde, wurden auf ihre Cyclisierungsfähigkeit untersucht. Die Naphthalin-Derivate **21**, **51a-e**, **53a-j** und **56** wurden in DMSO auf Temperaturen zwischen 90 und 185 °C 2,5 bis 24 Stunden erhitzt. Anschließend wurde das DMSO im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether aufgenommen und das restliche DMSO mit Wasser ausgewaschen. Nach Trocknung mit MgSO₄ wurden die erhaltenen Rohprodukte mittels HPLC oder herkömmlicher Säulenchromatographie mit verschiedenen stationären Phasen und Laufmitteln chromatographiert. Bei der Cyclisierungsreaktion der Naphthalin-Derivate **21**, **51a-d** und **53a-d** entstanden unter Ringschluss die Acenaphthen-Derivate **23** und **57a-o** (Abb. 28).

Abb. 28: Durch Ringschluss entstandene Acenaphthen-Derivate **23** und **57a-o**

Außer DMSO konnten auch andere Lösungsmittel wie z.B. Nitrobenzol, Methanol, Cyclohexan und Toluol verwandt werden. Die präparativen Ergebnisse dieser Cyclisierungsreaktion sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7 Thermische Cyclisierungsreaktionen der 1,8-Di(arylethynyl)naphthaline **21**, **51a-d** und **53a-d** zu ihren Acenaphthen-Derivaten und Versuch der thermischen Cyclisierung der 1,8-Diethynyl-naphthalin-Derivate **53e-j** und **56**

1,8-(Arylethynyl)-naphthalin	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Produkt(e) (Ausbeute (%)) ^[a]
21 ^[b]	150	5,5	23 (98)
51a ^[c]	130	2,5	57a (99)
51b	150	4	57b (68), 57c (23), 57d (5)
51c	150	9	57e (92), 57f (5)
51d	135	6	57g (97)
53a	125	2,5	57h (97)
53b	140	7,5	57i (67), 57j (20), 57k (7), 57l (3)
53c	150	3	57m (69), 57n (29)
53d	90	4	57o (40)
53e	185	24	Edukt (99)
53f	185	24	Edukt (99)
53g	90	10	Zersetzung
53h	180	10	Edukt (99)
53i	180	10	Edukt (99)
53j	185	24	Edukt (99)
56	90	10	Zersetzung

^[a] Für die Reaktionen wurde immer DMSO als Lösungsmittel, wenn nicht ausdrücklich auch andere Lösungsmittel erwähnt sind.

^[b] In Toluol dauert die Reaktion 12,5 h

^[c] In Toluol dauert die Reaktion 21 h bei 108 °C, in Cyclohexan 2,5 h und in Nitrobenzol und Methanol 3 h.

Interessanterweise wurde bislang die thermische Cyclisierungsreaktion nur bei Naphthalin-Derivaten mit ausschließlich aromatischen Substituenten beobachtet. Einer der beiden Arylreste wurde durch einen nichtaromatischen Rest ersetzt, um neue Benzo[*k*]fluoranthene aufzubauen und um zu sehen, welche Reste diese Cyclisierungsreaktion toleriert. Die Edukte **53e,f** und **53j** setzten sich trotz einer Temperatur von 185 °C nicht um.

Da dies vielleicht auf die sterische Hinderung der Trimethylsilylgruppe zurückzuführen war, wurden für die Cyclisierungsreaktion der sterisch weniger gehinderte Alkohol **53h** und das terminale Acetylen **56** eingesetzt. Jedoch zersetzte sich das terminale Alkin **56** oberhalb von 90 °C, während der Alkohol **53h** in wasserfreiem Lösungsmittel bei 180 °C unzersetzt aus der Reaktion wieder hervorging. Um einen Aromaten zu ersetzen, wurde dann eine Estergruppe, die ebenfalls elektronenziehend und sp^2 hybridisiert ist, mit dem Propargylester **53g** eingeführt. Ähnlich wie bei Verbindung **56** trat ab 90 °C Zersetzung ein. Mit dem Styrol-Derivat **53d** wurde ein nicht vollständig aromatischer Rest gefunden, der die Cyclisierungsreaktion tolerierte. Aufgrund des erhaltenen Cyclisierungsproduktes **57o**, in dem nicht der Anisylrest, sondern das Alken an der Cyclisierung beteiligt ist, wurde ein erneuter Versuch unternommen die Trimethylsilylgruppe mit der Verbindung **53i** einzuführen. Hier jedoch trat auch bei Temperaturen von 180 °C keine Cyclisierungsreaktion ein.

Diese Ergebnisse ergaben zwei Fragestellungen:

- 1) Warum cyclisieren nur die 1,8-Bis(arylethynyl)naphthaline bzw. das Styrol-Derivat **53d** gut?
- 2) Warum cyclisieren die sterisch wenig anspruchsvollen Naphthalin-Derivate **53h** und **56** nicht?

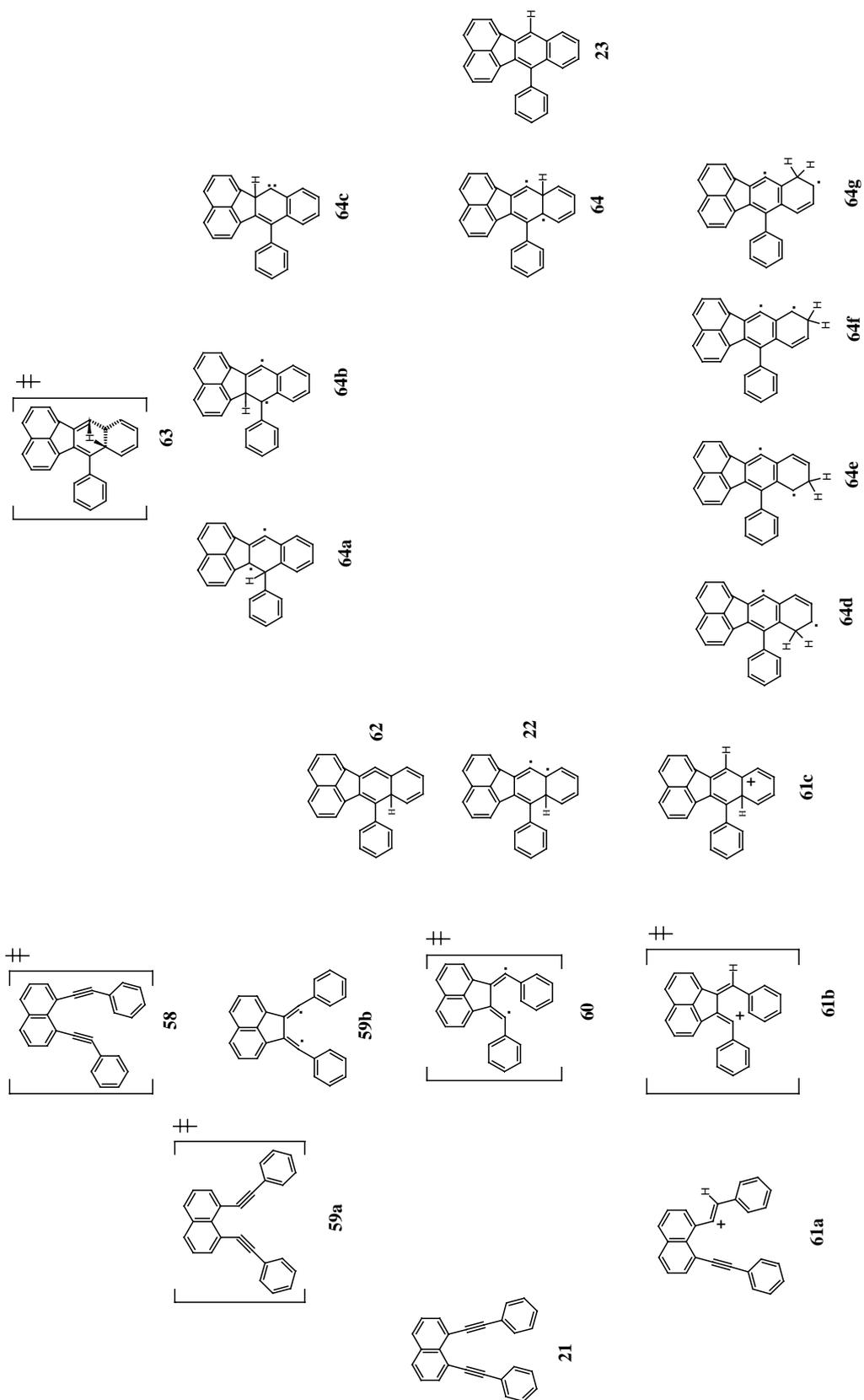
Um diese Fragestellungen zu klären wurden kinetische Messungen und theoretische Berechnungen zu dieser Cyclisierungsreaktion gemacht und in den nächsten Kapiteln diskutiert.

1.3. Untersuchung des Cyclisierungsmechanismus

1.3.1. Untersuchung von drei möglichen Mechanismen (ionisch, radikalisch und synchron konzertiert)

Zur Klärung warum die in 1,8-Position dialkinylierten Naphthaline (Kapitel 1.1.4. und 1.1.5.) fast ausschließlich mit aromatischen oder extrem aromatenähnlichen Substituenten die thermische Cyclisierungsreaktion bis 200 °C eingehen, wurde der Mechanismus der Reaktion untersucht. Grundsätzlich gibt es hierfür drei mögliche Mechanismen: synchron konzertierte [4 + 2]-Cycloaddition, Radikalreaktion und ionische Reaktion. Dies wird anhand von Verbindung **21** durchgespielt (Abb. 29).

Abb. 29: Mögliche Reaktionswege der Cyclisierungsreaktion von Naphthalin-Derivat **21** zum Benzo[k]fluoranthren **23**



Dabei sind zwei Stufen der Reaktion zu unterscheiden. Der erste Abschnitt der Reaktion befasst sich mit der Cyclisierungsreaktion, ausgehend von **21** zum cyclischen Allen **62** bzw. dem cyclischen Diradikal **22** bzw. über den ionischen Cyclus zum kationischen **61c**. Der zweite Abschnitt der Reaktion befasst sich mit der Stabilisierung der oben genannten Zwischenprodukte durch intramolekulare Wasserstoffwanderung bzw. intermolekulare H^+ -Aufnahme mit anschließender H^+ -Abgabe zum Benzo[k]fluoranthen **23**.

1. Reaktionsabschnitt (Cyclisierungsreaktion von **21**):

Ausgehend von Verbindung **21** gibt es verschiedene Möglichkeiten zu den cyclisierten Zwischenprodukten zu gelangen. Über den Übergangszustand **58** verläuft eine synchrone konzertierte [4 + 2]-Cycloaddition direkt zu dem Zwischenprodukt **62** bzw. **22**. Dagegen zeigt der Übergangszustand **59a** eine Möglichkeit über die diradikalische Zwischenstufe **59b** zu **62** bzw. **22** zu gelangen. Die einsamen Elektronen des Diradikals **59b** befinden sich jeweils in einem p-Orbital, welches mit dem Phenylring ein Benzylradikal darstellt. Der Radikalkohlenstoff ist sp-hybridisiert und wird vom Phenylring mesomeriestabilisiert. Ein anderer direkter Weg zu **62** bzw. **22** führt über den diradikalischen Übergangszustand **60**. Hierbei sind die Radikalzentren stärker am Vinylkohlenstoff lokalisiert. Einer der Phenylringe ist schon in Richtung des gegenüberliegenden Vinylradikalkohlenstoffes verschoben. Jedoch gibt es auch hier eine Stabilisierung des Radikals durch den Phenylring. Zuletzt kann man sich die Cyclisierung auch durch H^+ -Ionen eingeleitet vorstellen. Die Cyclisierung verläuft dann über Verbindung **61a** und **61b** zum positiv geladenen Zwischenprodukt **61c**.

2. Reaktionsabschnitt (Stabilisierung der diradikalischen Zwischenstufe **22** durch intra- bzw. intermolekulare Wasserstoffwanderung):

Von der allenischen Struktur **62** bzw. dem diradikalischen Zwischenprodukt **22** kann man über verschiedene intramolekulare Wasserstoffwanderungen zum Endprodukt **23**

gelangen. Mit dem Übergangszustand **63** wird ein sigmatroper [1,5]-H-Shift dargestellt. Weitere drei Möglichkeiten über verschiedene [1,2]-H-Shifts sind in Abb. 29 aufgezeigt. Ausgehend von **62** bzw. **22** kann der Wasserstoff über die diradikalischen Zwischenstufen **64a**, **64b** und **64c** zu seiner Position im Endprodukt **23** wandern. Ein weiterer Weg ist über einen zweimaligen [1,2]-H-Shift über das Diradikal **64** zum Produkt **23**. Der letzte der drei Wasserstoffwanderungswege führt über die diradikalischen Zwischenprodukte **64d**, **64e**, **64f** und **64g** zum Endprodukt **23**. Die Übergangszustände zwischen den diradikalischen Zwischenprodukten sind hier in Abb. 29 nicht dargestellt.

Die Ionische Wasserstoffwanderung ist intermolekularer Natur. Der Protoneneinfang muss nicht wie im Reaktionsabschnitt 1 geschildert schon im Ausgangsmaterial **21** stattfinden, sondern das H^+ -Ion kann auch erst nach der Cyclisierungsreaktion an die Verbindungen **62** bzw. **22** addieren. Das daraus entstehende Kation **61c** kann sich dann durch einfache H^+ -Abstraktion zum Endprodukt **23** stabilisieren.

1.3.2. Auswertung der gemessenen Aktivierungsparameter und ihre Interpretation

1.3.2.1. Ionischer Mechanismus

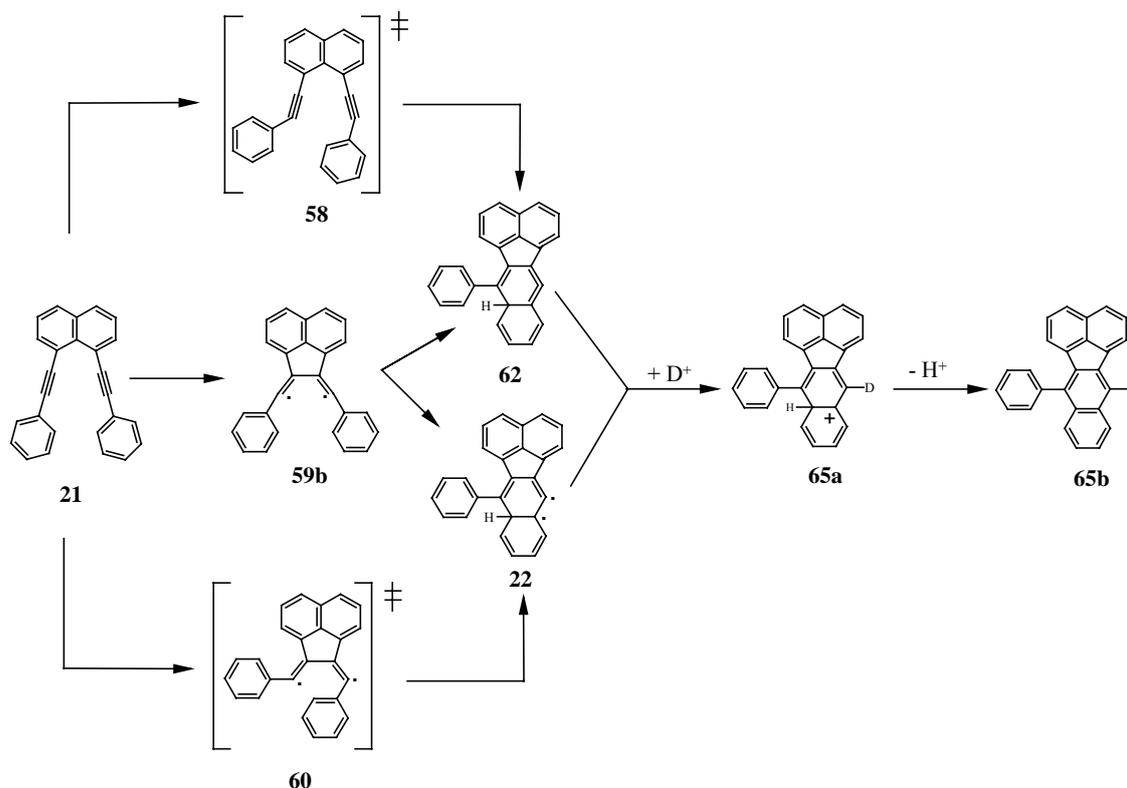
Um die Möglichkeit eines ionischen Mechanismus zu untersuchen, ist die Lösungs- mittelabhängigkeit der Cyclisierungsreaktion von den Verbindungen **21** und **51a** gemessen worden. Dazu wurden E_a , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger der Cyclisierungsreaktion bestimmt. Es zeigte sich, dass alle hier beschriebenen Cyclisierungsreaktionen erster Ordnung sind. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dargestellt. Die Parameter beziehen sich auf Standardbedingungen bei 25 °C.

Tabelle 8 Aktivierungsparameter k , E_a , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger der thermischen Cyclisierungsreaktion der 1,8-Bis(arylethynyl)naphthaline **21** und **51a** bezogen auf Standardbedingungen bei 25 °C in verschiedenen Lösungsmitteln

1,8-Bis(Arylethin-yl)naphthalin	Lösungsmittel	k (s ⁻¹)	E_a (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (j/K·mol)
21	DMSO-d ₆	3,2 · 10 ⁻¹⁰	112,2	109,9	127,1	-57,8
		± 4,0 · 10 ⁻¹⁰	± 2,5	± 2,5	± 3,1	± 13,4
21	Toluol-d ₈	2,2 · 10 ⁻¹⁰	109,2	106,7	128,1	-71,8
		± 4,0 · 10 ⁻¹⁰	± 3,7	± 3,7	± 4,5	± 19,5
21	Essigsäure-d ₄	2,5 · 10 ⁻¹⁰	112,6	110,1	127,7	-59,2
		± 3,7 · 10 ⁻¹⁰	± 3,0	± 3,0	± 3,6	± 15,7
51a	DMSO-d ₆	3,9 · 10 ⁻⁹	111,1	108,6	121,0	-41,5
		± 0,9 · 10 ⁻⁹	± 0,5	± 0,5	± 0,6	± 2,5
51a	Toluol-d ₈	5,6 · 10 ⁻⁹	106,7	104,2	120,0	-53,2
		± 6,7 · 10 ⁻⁸	± 2,3	± 2,3	± 3,0	± 12,6
51a	Cyclohexan-d ₁₂	1,6 · 10 ⁻⁹	115,3	112,8	123,1	-34,5
		± 3,1 · 10 ⁻⁹	± 3,7	± 3,7	± 4,7	± 20,0
51a	Nitrobenzol-d ₅	3,5 · 10 ⁻⁹	111,5	109,0	121,3	-41,0
		± 1,4 · 10 ⁻⁹	± 0,8	± 0,8	± 1,0	± 4,3
51a	Methanol-d ₄	3,4 · 10 ⁻⁹	111,0	108,5	121,3	-42,8
		± 1,7 · 10 ⁻⁹	± 1,0	± 1,0	± 1,2	± 5,2

Die Messungen wurden im Bereich von 88 °C bis 150 °C durchgeführt. Wie man sieht, weichen die Aktivierungsenergien E_a , die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger , die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger und die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger nur geringfügig voneinander ab, d.h. die Reaktion ist weitgehend lösungsmittelunabhängig. Somit treten während des ersten Abschnittes der Cyclisierungsreaktion unter diesen Bedingungen keine Ionen (**61a** und **61b**) auf. Jedoch ist bekannt, dass sich durch Zugabe von starken Elektrophilen wie z.B.

AlCl_3 die Reaktion von **21** zu **23** so stark beschleunigen ließ, dass sie sogar bei 25 °C innerhalb einer Stunde beendet war. Jedoch erhielt man nur 16% Ausbeute an **23** und mehrere andere Nebenprodukte.^[66,67] Um zu untersuchen, ob die Cyclisierungsreaktion bei geeigneter Wahl von Lösungsmittel und Elektrophil ionisch ablaufen konnte, wurde als Lösungsmittel Essigsäure- d_4 benutzt und darin das Naphthalin-Derivat **21** umgesetzt. Dabei entstand nicht die Verbindung **23**, sondern das in Position 12 deuterierte 7-Phenylbenzo[k]fluoranthen (**65b**). Prinzipiell kann man sich den Einbau des Deuteriums über den ionischen Mechanismus vorstellen, jedoch darf dann die Addition von einem H^+ -Ion erst nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, d. h. nach der Cyclisierungsreaktion stattfinden. Dies ist durch eine Mischung aus radikalischem und ionischem Mechanismus erklärbar (Abb. 30). Zuerst muss durch Zuführen von thermischer Energie (ca. 123 kJ/mol) das Alkin **21** entweder über das Zwischenprodukt **59b** oder über den diradikalischen Übergangszustand **60** oder über den Übergangszustand der synchronen konzertierten [4 + 2]-Cycloaddition **58** in die allenische Zwischenstufe **62** bzw. in die diradikalische Zwischenstufe **22** überführt werden. Aus **62** bzw. **22** kann dann das Deuteriumion aus der deuterierten Essigsäure aufgenommen werden. Dies führt zum deuterierten **65a**, welches sich einfach durch Abgabe des ortho-Wasserstoffes als H^+ -Ion stabilisieren kann und somit das in Position 12 deuterierte 7-Phenylbenzo[k]fluoranthen (**65b**) entsteht (Abb. 30).

Abb. 30: Mögliche Wege zum Einführen eines Deuteriums in Verbindung **65b**

Zur Erhöhung der Löslichkeit von Verbindung **21**, um größere Mengen davon umzusetzen, wurden auf vier Teile Essigsäure- d_4 ein Teil DMSO- d_6 gegeben. Die Substanz **21** setzte sich zu 98% um. Dabei entstanden 95% des deuterierten Fluoranthens **65b** und 5% des nicht deuterierten Fluoranthens **23**. Das hier sitzende H-Atom stammte aus einem intramolekularen H-Shift und befand sich im Ausgangsmolekül **21** in ortho-Position am Phenylring. Die Reaktion ohne Essigsäure- d_4 in DMSO- d_6 zeigte keine Deuterierung der 12-Position. Ohne Elektrophilzugabe gab es keine ionische Beteiligung am Mechanismus.

1.3.2.2. Die Radikalreaktionen und die synchrone konzertierte

[4 + 2]-Cycloaddition

Zur Überprüfung, ob auch ein synchroner konzertierter [4 + 2]-Cycloadditionsmechanismus mit dem Übergangszustand **58** oder die Cyclisierungsreaktion über das diradikalische Zwischenprodukt **59b** oder über den diradikalischen Übergangszustand **60** läuft, ist die Variationsbreite der aromatischen Substituenten an der CC-Dreifachbindung vergrößert worden. Tabelle 9 zeigt die Edukte, die Produkte und die Reaktionsbedingungen der Cyclisierungsreaktionen. Zur genaueren Untersuchung wurden auch hier die Aktivierungsparameter E_a , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger bestimmt. Um gleichbleibende Bedingungen zu schaffen, wurde in allen Fällen DMSO- d_6 als Lösungsmittel benutzt. Die hier beschriebenen Cyclisierungsreaktionen sind erster bzw. pseudo-erster Ordnung. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 9. Die Parameter beziehen sich auf Standardbedingungen bei 25 °C.

Tabelle 9 Aktivierungsparameter der thermischen Cyclisierungsreaktion der 1,8-(Arylethynyl)naphthalinen **21**, **51a-d** und **53a-c** in DMSO- d_6 bezogen auf Standardbedingungen bei 25 °C

Edukt	Produkt(e)	k (s^{-1})	E_a (kJ/mol)	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (j/K • mol)
21	23	$3,2 \cdot 10^{-10}$	112,4	109,9	127,1	-57,8
		$\pm 4,0 \cdot 10^{-10}$	$\pm 2,5$	$\pm 2,5$	$\pm 3,1$	$\pm 13,4$
51a	57a	$3,9 \cdot 10^{-9}$	111,1	108,6	121,0	-41,5
		$\pm 0,9 \cdot 10^{-9}$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$	$\pm 0,6$	$\pm 2,5$
51b	57b	$3,1 \cdot 10^{-10}$	110,3	107,9	127,2	-65,0
		$\pm 3,9 \cdot 10^{-10}$	$\pm 2,6$	$\pm 2,6$	$\pm 3,2$	$\pm 13,6$
	57c	$9,1 \cdot 10^{-11}$	111,7	109,3	130,3	-70,5
		$\pm 1,2 \cdot 10^{-10}$	$\pm 2,6$	$\pm 2,6$	$\pm 3,2$	$\pm 14,0$

Fortsetzung Aktivierungsparameter der thermischen Cyclisierungsreaktion der
Tabelle 9 1,8-(Arylethynyl)naphthalinen **21**, **51a-d** und **53a-c** in DMSO bezogen auf
Standardbedingungen bei 25 °C

Edukt	Produkt(e)	k (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	ΔH [‡] (kJ/mol)	ΔG [‡] (kJ/mol)	ΔS [‡] (j/K • mol)
	57d	2,0 • 10 ⁻¹¹ ± 2,8 • 10 ⁻¹¹	110,9 ± 2,8	108,4 ± 2,8	134,0 ± 3,5	-85,9 ± 15,0
51c	57e	2,1 • 10 ⁻¹⁰ ± 6,2 • 10 ⁻¹¹	111,1 ± 5,8	108,5 ± 5,9	128,2 ± 7,2	-65,9 ± 31,3
51d	57g	8,6 • 10 ⁻¹⁰ ± 3,7 • 10 ⁻¹⁰	112,2 ± 0,8	109,7 ± 0,8	124,7 ± 1,1	-50,4 ± 4,6
53a	57h	5,1 • 10 ⁻⁹ ± 4,0 • 10 ⁻⁹	110,2 ± 1,6	107,8 ± 1,6	120,3 ± 2,0	-42,0 ± 8,4
53b	57i	5,7 • 10 ⁻¹⁰ ± 4,0 • 10 ⁻¹⁰	110,9 ± 1,4	108,4 ± 1,4	125,7 ± 1,7	-58,0 ± 7,5
	57j	2,5 • 10 ⁻¹⁰ ± 1,7 • 10 ⁻¹⁰	110,9 ± 1,4	108,4 ± 1,4	127,8 ± 1,7	-65,0 ± 7,5
	57k	7,4 • 10 ⁻¹¹ ± 5,2 • 10 ⁻¹¹	110,9 ± 1,4	108,4 ± 1,4	130,8 ± 1,7	-75,0 ± 7,5
	57l	3,9 • 10 ⁻¹¹ ± 2,8 • 10 ⁻¹¹	110,9 ± 1,4	108,4 ± 1,4	132,4 ± 1,7	-80,3 ± 7,5
53c	57m	4,6 • 10 ⁻¹⁰ ± 2,6 • 10 ⁻¹⁰	111,2 ± 1,2	108,7 ± 1,2	126,3 ± 1,4	-59,0 ± 6,2
	57n	1,9 • 10 ⁻¹⁰ ± 1,1 • 10 ⁻¹⁰	111,1 ± 1,2	108,7 ± 1,2	128,4 ± 1,4	-66,2 ± 6,2

Die im Folgenden beschriebenen Produktverteilungen und kinetischen Messungen deuten auf den Radikalmechanismus hin (Abb. 29).

Es gibt Untersuchungen über die Reaktion von Pyridin mit Radikalen (Phenylradikale).^[68] Diese zeigen, dass die 2-Stellung und die 3-Stellung bevorzugt gegenüber der 4-Stellung angegriffen werden. Dies war auch tatsächlich bei der thermischen Cyclisierungsreaktion von **51b** der Fall. Die 2-Stellung war im Verhältnis 3:1 gegenüber dem Angriff in 4-Stellung bevorzugt, während im Pyridin-Derivat **51b** der Acetylenrest die 3-Stellung belegte. Dieses Verhalten spricht für den Mechanismus über die Benzylradikalstufe (analog zum Benzylradikal **59b**) oder über den diradikalischen Übergangszustand (analog zum Übergangszustand **60**).

In den gemischt aromatischen Verbindungen **53a-d** entschied über das Produktverhältnis, wie leicht sich der Aromat oder die Position am Aromaten von Radikalen angreifen ließ. Da das Benzylradikal als ein elektrophiles Reagenz angesehen werden kann, wurden bei den gemischtaromatischen Verbindungen **51a-d** die elektronenreichen Aromaten bei der Cyclisierungsreaktion bevorzugt angegriffen, so dass als Hauptprodukte die Acenaphthen-Derivate **57h**, **57i** und **57m** und das Fluoranthen-Derivat **57o** erzeugt wurden. Aufgrund des relativ großen Unterschieds im Elektronenreichtum von Furan- und Pyridinring im Alkin **53a** entstand hier nur ausschließlich das Fluoranthenofuran **57h** (97% Ausbeute). Ähnlich erging es dem Alkin **53d**. Hier ist klar, dass sich die Doppelbindung viel leichter radikalisch angreifen lässt als der Aromat. Daher erhielt man als einziges isolierbares Produkt das Fluoranthen **57o** mit einer Ausbeute von 40%. Die Ausbeute war hier nicht nahezu 100%, weil wahrscheinlich aufgrund der Doppelbindung radikalische Oligo- bzw. Polymerisation eintreten kann.

Die E_a der Cyclisierungsreaktion vom Pyridin-Derivat **51b** zu den Produkten **57b,c** im Bereich von 110,3-111,7 kJ/mol und der Werte für ΔH^\ddagger im Bereich von 107,9-109,3 kJ/mol liegen dicht beieinander, so dass sie sich durch eine benzylradikalische Zwischenstufe (analog zu Benzylradikal **59b**) oder durch den diradikalischen Übergangszustand (analog zum

Übergangszustand **60**) erklären ließen. Das gleiche gilt für die Umsetzungen der Verbindungen **53b** und **53c**. Auch hier entstanden aus den entsprechenden benzyradikalischen Zwischenstufen bzw. den diradikalischen Übergangszuständen die verschiedenen Endprodukte **57i-n**. Eindrucksvoll wird dies durch die fast identischen Werte für E_a im Bereich von 110,9-111,1 kJ/mol und der Werte für ΔH^\ddagger im Bereich von 108,4-108,7 kJ/mol dargestellt. Diese Werte beruhen auf dem ersten Aktivierungsschritt, dem Brechen zweier Dreifachbindungen, dem Bilden einer neuen Einfachbindung, der Fünfringentstehung und der Mesomeriestabilisierung der Benzyradikale. Alle diese Stationen muss jede der zu cyclisierenden Verbindungen durchlaufen, so dass es nicht verwunderlich ist, dass die Aktivierungsparameter E_a und ΔH^\ddagger für alle Cyclisierungsreaktionen fast identisch waren.

Es handelt sich hierbei um eine Parallelreaktion, welche auf eine gemeinsame Zwischenstufe, analog zum Radikalmechanismus der Verbindung **59b** oder über den diradikalischen Übergangszustand analog zu Verbindung **60** (Abb. 29) hindeutet.

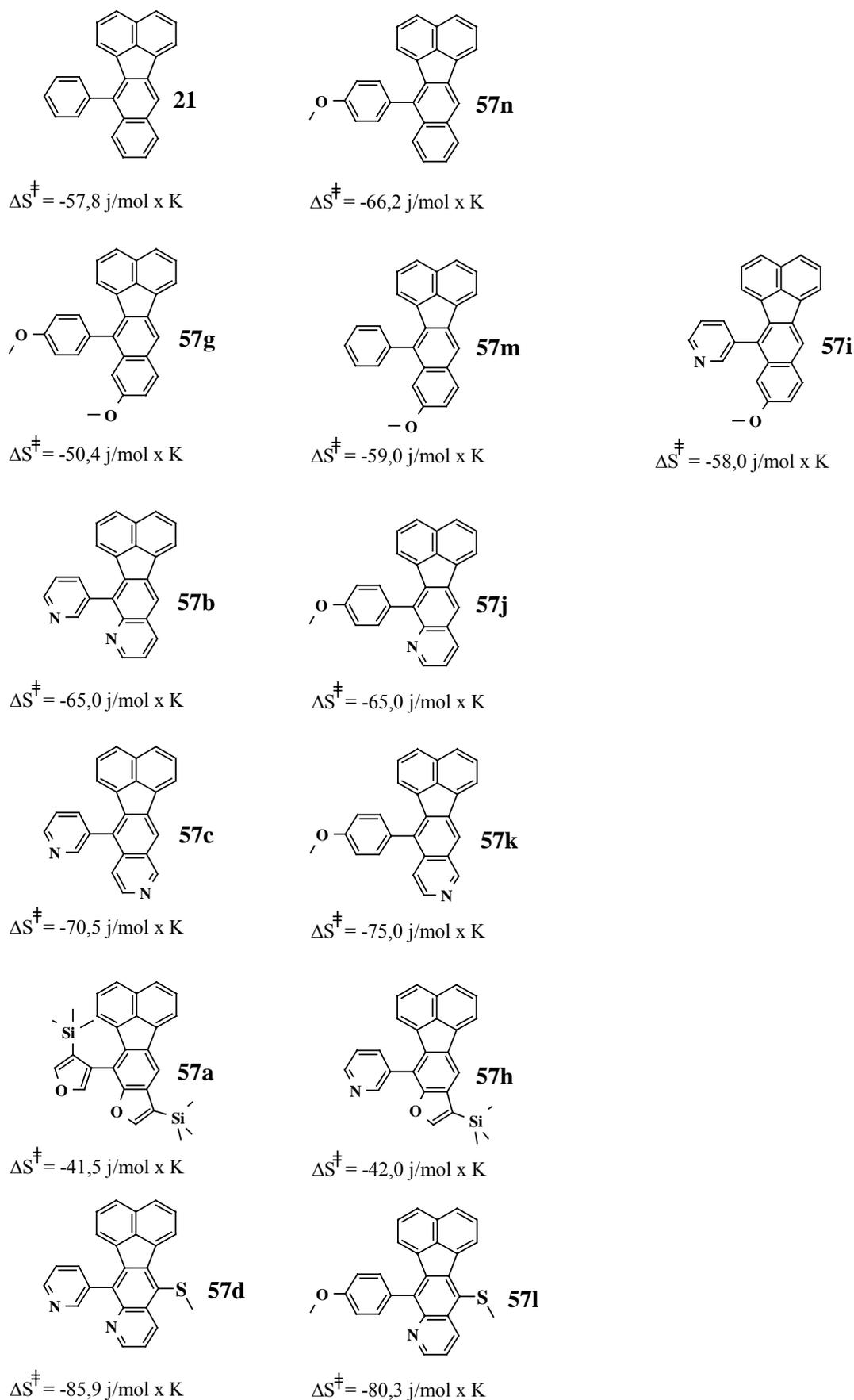
Der synchrone konzertierte [4 + 2]-Cycloadditionsmechanismus erklärt weder die Reaktivität der Edukte, noch die fehlende Reaktionsfreudigkeit der Verbindungen **53e-i** und **56**. Im Gegensatz dazu sollten alle diese Edukte zu den gewünschten Cyclisierungsprodukten führen. Schaut man sich jedoch die Radikalmechanismen an, sieht man, dass sich diese Frage über die Stabilität der diradikalischen Zwischenstufe **59b** bzw. über den diradikalischen Übergangszustand **60** erklären lassen. Durch Mesomeriestabilisierung (Benzyl- bzw. Allylradikal) können sich **59b** bzw. **60** so stark stabilisieren, dass bei einer Temperatur zwischen 90 °C und 150 °C genügend thermische Energie zu deren Erzeugung geliefert werden kann. Vergleicht man die Stabilisierungsenergie von radikalstabilisierenden Substituenten, sollten neben Phenyl- und Vinylresten auch Ethinylreste die diradikalische Zwischenstufe stabilisieren und somit zur Cyclisierungsreaktion führen. Diese Substituenten liegen mit 15-50 kJ/mol^[69] weit über den Stabilisierungsenergien anderer Substituenten. Da Ethinylreste mit 50 kJ/mol die größte Stabilisierungsenergie für Radikale besitzen, sollte sich die Cyclisierungstemperatur mit Ethinylresten noch unter 90 °C absenken lassen. Damit ist

auch geklärt, mit welchen Resten die Cyclisierungsreaktion bei Temperaturen bis zu 180 °C ablaufen kann. Sie müssen vor allen Dingen eine Mesomeriestabilisierung der radikalischen Zwischenstufen bzw. Übergangszustände bewirken. Vornehmlich können das Aryl-, Vinyl- bzw. Ethinylreste sein. Andererseits kann man nicht ausschließen, dass man bei Cyclisierungstemperaturen weit oberhalb von 200 °C auch mit nichtaromatischen Substituenten Cyclisierungsreaktionen bekommen kann. Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger müsste wegen der geringeren Mesomeriestabilisierung des Diradikals um ca. 15-50 kJ/mol höher liegen als bei Reaktionen mit aromatischen Substituenten. Dies bestätigten Versuche von DANHEISER,^[70] der verschiedene Non-1-en-3,8-diine thermisch zu Indan-Derivaten cyclisierte. Hierbei befand sich nur an einem der beiden Alkine ein mesomeriestabilisierender Substituent und somit wurden Cyclisierungstemperaturen von über 250 °C benötigt.^[70]

Der elektrophile Charakter der Diradikale (analog zu **59b** bzw. **60**) zeigte sich in einer Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit für elektronenreiche Aromaten. Dies sieht man im Vergleich der Reaktivitäten der Cyclisierungsreaktionen von **53b** bzw. **53c**. In beiden Fällen überwiegt die Ringbildung mit Hilfe des elektronenreicheren Anisolsrings im Vergleich zum Pyridin- bzw. Phenylring.

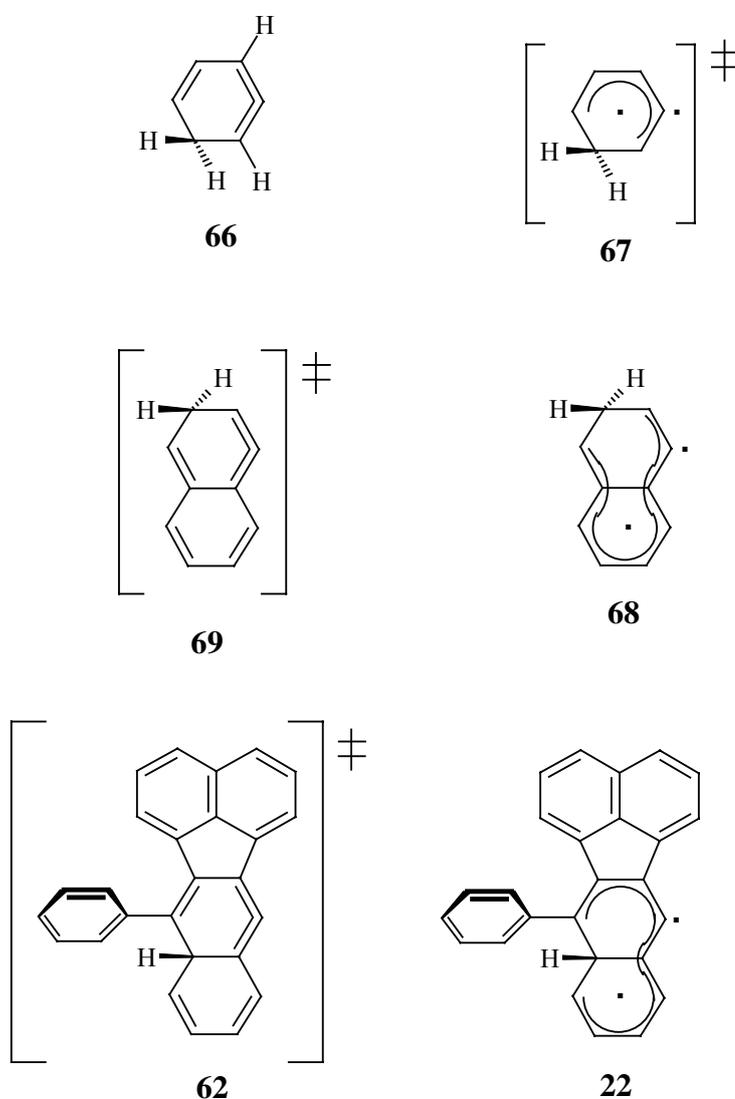
Die Werte für ΔS^\ddagger liegen zwischen -41,5 und -85,9 j/K • mol. Wie bei einer Cyclisierungsreaktion zu erwarten war, handelt es sich dabei um negative Zahlenwerte. Diese streuen jedoch stärker als bei E_a und ΔH^\ddagger , was auf die größere Empfindlichkeit gegenüber von Solvatationseffekten zurückzuführen ist. Vergleicht man die ΔS^\ddagger -Werte -41,5 und -42,0 j/K • mol zur Bildung der Furan-Derivate **57a** und **57h**, erkennt man, dass der Hauptaktivierungsentropieanteil auf den Aromaten entfällt, der an der Cyclisierung beteiligt ist. Analoges ist auch beim Vergleich der Aktivierungsentropien zu den Substanzen **21** und **57n** (-57,8 und -66,2 j/K • mol) bzw. **57g**, **57m** und **57i** (-50,4, -59,0 und -58,0 j/K • mol) bzw. **57b** und **57j** (-65,0 und -65,0 j/K • mol) bzw. **57c** und **57k** (-70,5 und -75,0 j/K • mol) bzw. **57d** und **57l** (-85,9 und -80,3 j/K • mol) festzustellen. Dieser Vergleich wird noch einmal in Abb. 31 dargestellt.

Abb. 31: Vergleich der verschiedenen Aktivierungsentropien



Die thermische Cyclisierung von Verbindung **21** führt über das Allen **62** bzw. über das Diradikal **22**. Es gibt Berechnungen^[71] mit UBLY/6-31G* zu einem ähnlichen cyclischen Allen **66** bzw. Diradikal **67** (Abb. 32), die zeigen, dass das Allen **66** 24,7 kJ/mol stabiler ist als das Diradikal **67**. Berechnungen^[72] mit UBLY/6-31G* zum benzannilierten Diradikal **68** zeigen, dass aufgrund der Mesomeriestabilisierung das Diradikal **68** um 10,5 kJ/mol stabiler als das Allen **69** ist. Auch im vorliegenden Fall ist wohl das Diradikal **22** stabiler als das cyclische Allen **62**.

Abb. 32: Vergleich Allen und Diradikal



Dabei erfährt das π -Radikalelektron aufgrund der Benzannilierung eine größere Delokalisation, während das σ -Radikalelektron in einem sp^2 -hybridisierten Orbital sitzt. Hinweise für diese Diradikalstruktur **22** ergaben sich durch die erhaltenen Produkte **57d,f** und **57l**, die durch Einfangen einer Thiomethyl-Gruppe am sp^2 -Radikalkohlenstoff (analog zum sp^2 -Radikalkohlenstoff im Diradikal **22**) im geringen Umfang erhalten werden konnten, wenn DMSO als Lösungsmittel benutzt wurde.

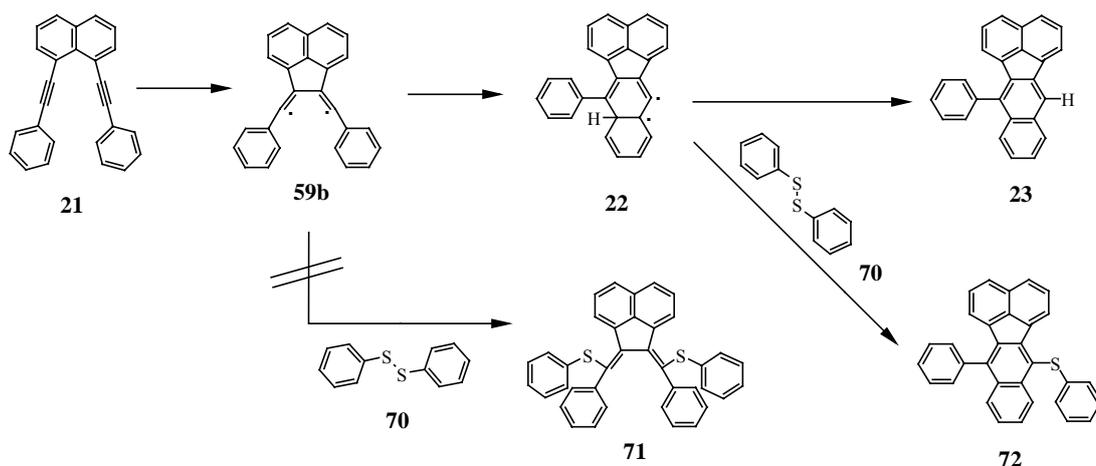
1.3.3. Abfangreaktionen der radikalischen Zwischenprodukte

Aufgrund der Produkte **57d,f** und **57l**, die bei der thermischen Cyclisierungsreaktion von **51b,f** und **53b** auftraten, wurde versucht die bei der Reaktion entstandenen radikalischen Zwischenprodukte auf zwei verschiedenen Wegen abzufangen.

Erster Weg:

Bei dem ersten Weg wurde eine intermolekulare Abfangreaktion durchgeführt. Dazu wurde Diphenyldisulfid (**70**) als Lösungsmittel verwandt. Erst bei 170 °C tritt homolytische Spaltung des Diphenyldisulfides (**70**) ein, welche erst ab 190 °C merklich an Geschwindigkeit zunimmt.^[73] Jedoch hat es die Eigenschaft^[74] schon ab 60 °C mit Radikalen unter Abspaltung eines Phenylthiylradikals bei gleichzeitiger Anlagerung von einer Thiophenyl-Gruppe abzureagieren. Dabei ist es wichtig unterhalb von 170 °C zu bleiben, weil das sonst entstehende Phenylthiylradikal schon mit der Dreifachbindung von Verbindung **21** in Reaktion treten könnte. Abb. 33 zeigt die möglichen radikalischen Zwischenprodukte und die daraus, durch Reaktion mit **70** möglicherweise entstehenden Endprodukte **71** und **72**.

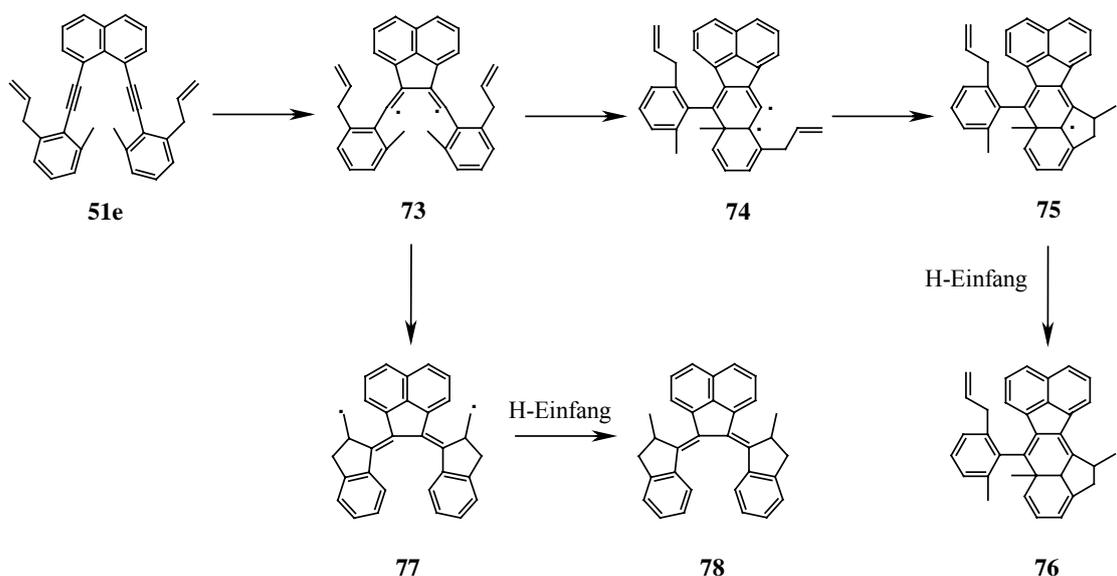
Abb. 33: Mögliche Reaktionswege von Verbindung 21 mit Diphenyldisulfid



Dazu wurde das Naphthalinderivat **21** mit Diphenyldisulfid (**70**) gemischt und die Mischung für 10 Stunden auf 140 °C erhitzt. Anschließend wurde das Diphenyldisulfid im Vakuum abdestilliert und der zurückbleibende Feststoff an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt die Verbindung **72** in 23%iger und die Verbindung **23** in 30%iger Ausbeute. Es war kein Ausgangsmaterial **21** mehr vorhanden. Die restliche Substanz konnte keiner weiteren Verbindung eindeutig zugeordnet werden. Über das Produkt **72** konnte somit eine σ -Radikalspezies wie **22** nachgewiesen werden.

Zweiter Weg:

Da es bei der oben beschriebenen intermolekularen Abfangreaktion nicht gelungen war das möglicherweise entstandene diradikalische Zwischenprodukt **59b** abzufangen, wurde nach einer schnelleren intramolekularen Abfangmethode gesucht. Dazu wurde die schon in Kapitel 1.1.4. synthetisierte Verbindung **51e** in DMSO auf verschiedene Temperaturen erhitzt. Abb. 34 zeigt die möglichen Reaktionswege der Verbindung **51e**.

Abb. 34: Versuch des intramolekularen Radikalabfangs

Zuerst sollte untersucht werden, ob man die diradikalische Zwischenstufe **73** über Diradikale **77** bzw. **74** nachweisen kann. Damit sich **73** nicht schnell zu den sonst üblichen Fluoranthren-Derivaten über Wasserstoffwanderung stabilisieren konnte, wurde jeweils außer dem Allylrest noch eine Methylgruppe in ortho-Position des Phenylringes eingeführt. Sollte sich dieser Cyclisierungsmechanismus über ähnliche Endiine einmal in Antitumoreagenzien zum Einsatz kommen, musste die schnelle intramolekulare Stabilisierung durch Wasserstoffwanderung verhindert werden. Dazu sollten mit Hilfe der mitreagierenden Allylgruppen über die Verbindungen **75** bzw. **77** die Radikalzentren auseinandergedrängt werden, um diese Stabilisierung zu verhindern. Die Diradikale **75** bzw. **77** sollten sich dann über intermolekulare H-Abstraktion in die Endprodukte **76** bzw. **78** umwandeln.

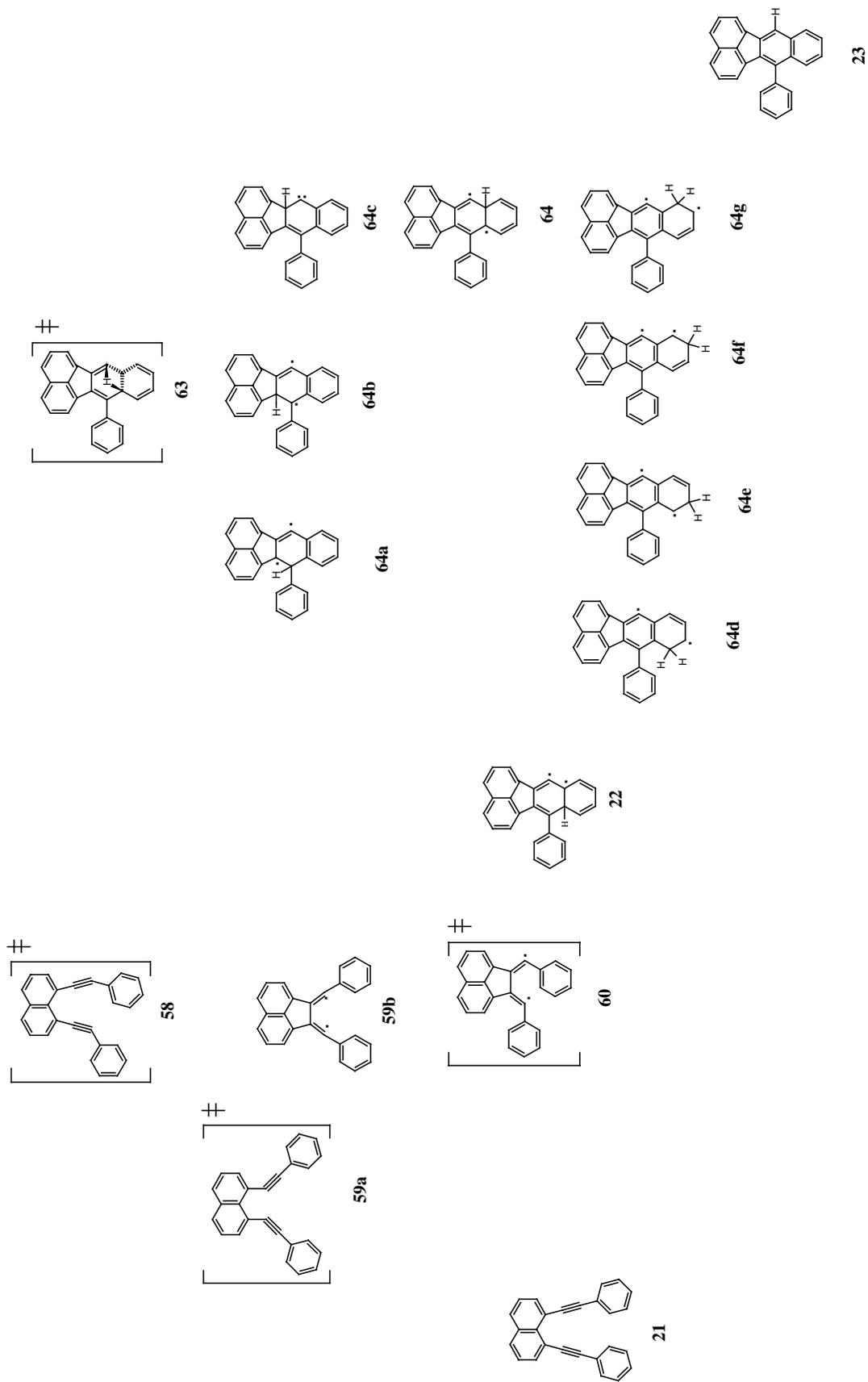
Beim Erhitzen des Naphthalin-Derivat **51e** auf 140 °C in DMSO setzte sich **51e** nicht um. Nach 10 stündigem Erhitzen auf 170 °C waren die NMR-Signale der Ausgangsverbindung **51e** verschwunden. Anschließend wurde das DMSO im Vakuum entfernt, der zurückgebliebene Feststoff mit Diethylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die Etherphase mit MgSO₄ getrocknet. Nach Reinigung über HPLC war das NMR-Spektrum etwas sauberer, jedoch aufgrund der extrem ähnlichen Polaritäten konnte auch mit HPLC

keine wesentliche Reinigung erzielt werden. Aus dem NMR-Spektrum war zu entnehmen, dass kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden war und dass eine Allylgruppe noch intakt war, während die andere Allylgruppe eine Reaktion eingegangen war. Abschließend konnten leider keine Aussagen getroffen werden, welche Zwischenprodukte bzw. Endprodukte entstanden waren.

1.3.4. Berechnung der einzelnen Zwischenstufen und Übergangszustände der synchronen konzertierten [4 + 2]-Cycloaddition und der radikalischen Cyclisierungsreaktion sowie der energetische Vergleich zu den gemessenen Aktivierungsenergien

Die nachfolgenden Berechnungen von Strukturen und Energien wurden mit Mopac2000 (AM1) voroptimiert und abschließend mit Gaussian03 mit UBLYP/6-31G* berechnet. Diese Rechenmethode hat sich in verschiedenen Veröffentlichungen^[75-77] als besonders geeignet für Reaktionen mit Diradikalbeteiligung erwiesen. Sollte eine Rechnung nur auf AM1-Niveau durchgeführt sein, ist dies extra vermerkt. In Abb. 35 sind die verschiedenen Zwischenprodukte und Übergangszustände für die Reaktion von Naphthalin-Derivat **21** zu Fluoranthen-Derivat **23** dargestellt.

Abb. 35: Mögliche Reaktionswege der Cyclisierungsreaktion von Naphthalin-Derivat 21



Die berechneten Energiewerte der Zwischenprodukte und Übergangszustände sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Der Energienullpunkt ist dabei auf das Naphthalin-Derivat **21** gelegt worden. Dabei sind nur die Singulett-Zustände in der Tabelle aufgeführt. Die dazugehörigen Triplett-Zustände sind auch berechnet worden und liegen zwischen 4 kJ/mol und 100 kJ/mol höher als die Singulett-Zustände. Triplett-Zustände sind nur aufgeführt, wenn sich die dazugehörigen Singulett-Zustände mit der oben genannten Methode nicht berechnen ließen.

Tabelle 10 Mit UBLYP/6-31G* berechnete Energien der Zwischenprodukte und Übergangszustände der Reaktion von **21** zu **23** in kJ/mol bezogen auf 25 °C.

Verbindung/ Übergangszustand	$\Delta_R H_{298} / \Delta H_{298}^\ddagger$ (kJ/mol)	Experiment ΔH_{298}^\ddagger (kJ/mol)
21	0	
58 ^[a]	217,3	
59a Triplett	218,1	
59b Triplett	102,5	
60 Singulett	110,2	109,9
22 Singulett	65,2	
63 ^[b]	124,0	
22 Singulett → 64 Singulett	141,0	
64 Singulett	76,0	
64 Singulett → 23 Singulett	72,3	
23	-77,5	
22 Singulett → 64a Singulett	135,9	
64a Singulett	3,7	
64a Singulett → 64b Singulett	123,3	
64b Singulett	32,3	
64b Singulett → 64c Singulett	107,3	
64c Singulett	28,3	
64c Singulett → 23	30,8	

Fortsetzung Mit UBLYP/6-31G* berechnete Energien der Zwischenprodukte und
Tabelle 10 Übergangszustände der Reaktion von **21** zu **23** in kJ/mol bezogen auf 25 °C.

Verbindung/ Übergangszustand	$\Delta_R H_{298} / \Delta H_{298}^\ddagger$ (kJ/mol)	Experiment ΔH_{298}^\ddagger (kJ/mol)
22 Singulett → 64d Singulett	152,6	
64d Singulett	9,7	
64d Singulett → 64e Singulett	143,1	
64e Singulett	29,5	
64e Singulett → 64f Singulett	157,8	
64f Singulett	39,6	
64f Singulett → 64g Singulett	132,2	
64g Singulett	23,7	
64g Singulett → 64 Singulett	128,1	

[a] Der synchrone konzertierte Übergangszustand wurde nur auf AM1-Niveau berechnet

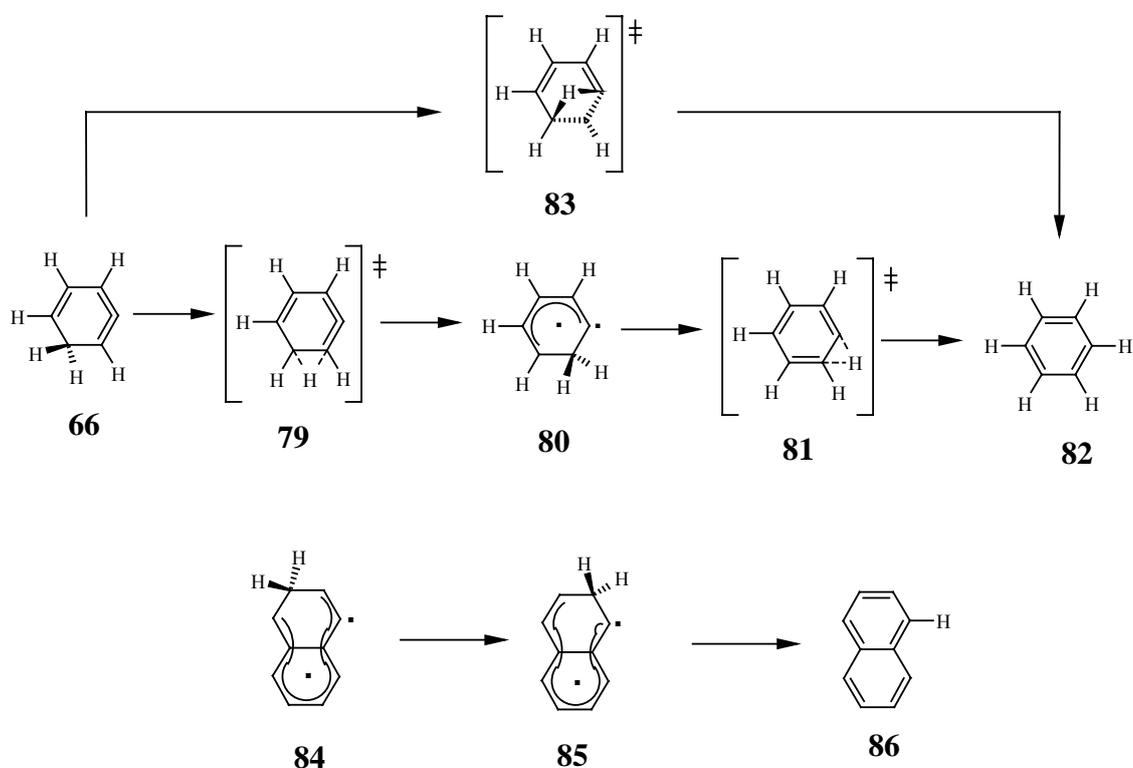
[b] Der Konzertierte Übergangszustand wurde nur auf AM1-Niveau berechnet

Wie man sieht liegt der synchrone konzertierte Übergangszustand der [4 + 2]-Cycloaddition **58** mit 217,3 kJ/mol, auch wenn man die Ungenauigkeit der AM1-Rechnung berücksichtigt, weit über dem experimentell bestimmten Wert von 109,9 kJ/mol. Sehr gute Übereinstimmung zeigen dagegen der experimentelle Wert der Aktivierungsenthalpie von 109,9 kJ/mol und der Aktivierungsenthalpie für den diradikalischen Übergangszustand **60** mit 110,2 kJ/mol. Dem Übergangszustand **60** könnte auch noch Übergangszustand **59a** und das diradikalische Zwischenprodukt **59b** vorgelagert sein. Diese konnten bis jetzt nur in den Triplett-Zuständen berechnet werden und besonders der Übergangszustand **59a** liegt mit 218,1 kJ/mol weit über dem experimentellen Wert. Jedoch liegen die Singulett-Zustände meist wesentlich (bis zu 100 kJ/mol) tiefer als die Triplett-Zustände, wodurch unter diesem Gesichtspunkt die vorgelagerte Reaktion über das diradikalische Zwischenprodukt **59b** denkbar wäre. Bei der Berechnung von **59a** und **59b** für den Singulett-Zustand konnte zwar

keine Konvergenz erhalten werden, jedoch behielten die Strukturen ungefähr die Energie bei, die man für die Singulett-Zustände erwarten würde. Vielleicht befindet sich das Zwischenprodukt **59b** in einem sehr flachen Energietal, so dass die Berechnung erschwert wird. Über den Übergangszustand **60** kommt man dann zum ersten cyclisierten Zwischenprodukt **22** mit einer Reaktionsenthalpie von 65,2 kJ/mol. Ab hier beginnt der zweite Reaktionsschritt, die Wasserstoffwanderung. Wie schon das Experiment gezeigt hat (Kapitel 1.3.2.1.), ist eine inter- und eine intramolekulare Wasserstoffwanderung möglich. Hier soll nun die intramolekulare Wasserstoffwanderung genauer untersucht werden.

Es gibt genaue Untersuchungen, wie das Isobenzol (**66**) zu Benzol (**82**) über Wasserstoffwanderung umlagert.^[78,79] Abb. 36 zeigt dabei die untersuchten Möglichkeiten.

Abb. 36: Wasserstoffwanderung vom Isobenzol (**66**) zu Benzol (**82**) und von Diradikal **84** zum Naphthalin (**86**)



Eine Möglichkeit stellt der [1,5]-H-Shift dar, der durch Übergangszustand **83** gezeigt wird und eine Aktivierungsenthalpie von 244,9 kJ/mol hat. Energetisch günstiger zeigte sich der zweimalige [1,2]-H-Shift über den Übergangszustand **79** zum diradikalischen Zwischenprodukt **80** mit einer Aktivierungsenthalpie von 162,4 kJ/mol und über den zweiten Übergangszustand **81** zum Benzol (**82**). Wegen der entstehenden Aromatisierung ist hierbei die Aktivierungsenthalpie mit 101,3 kJ/mol wesentlich geringer als beim ersten [1,2]-H-Shift. Auch die Wasserstoffumlagerung vom Diradikal **84** über das Diradikal **85** zum Naphthalin (**86**) ist berechnet worden.^[79] Der erste Übergangszustand hat eine Aktivierungsenthalpie von 184,6 kJ/mol, während der zweite Übergangszustand eine wesentlich geringere Aktivierungsenthalpie von 103,8 kJ/mol benötigt. Es hat sich auf jeden Fall herausgestellt, dass in beiden Fällen ein zweimaliger [1,2]-H-Shift energetisch am günstigsten ist.^[79]

In dem hier untersuchten Fall der Wasserstoffwanderung vom Cyclisierungsprodukt **22** stellt sich die Wanderung etwas anders dar. Auch hier sind verschiedene Möglichkeiten untersucht worden (Abb. 37).

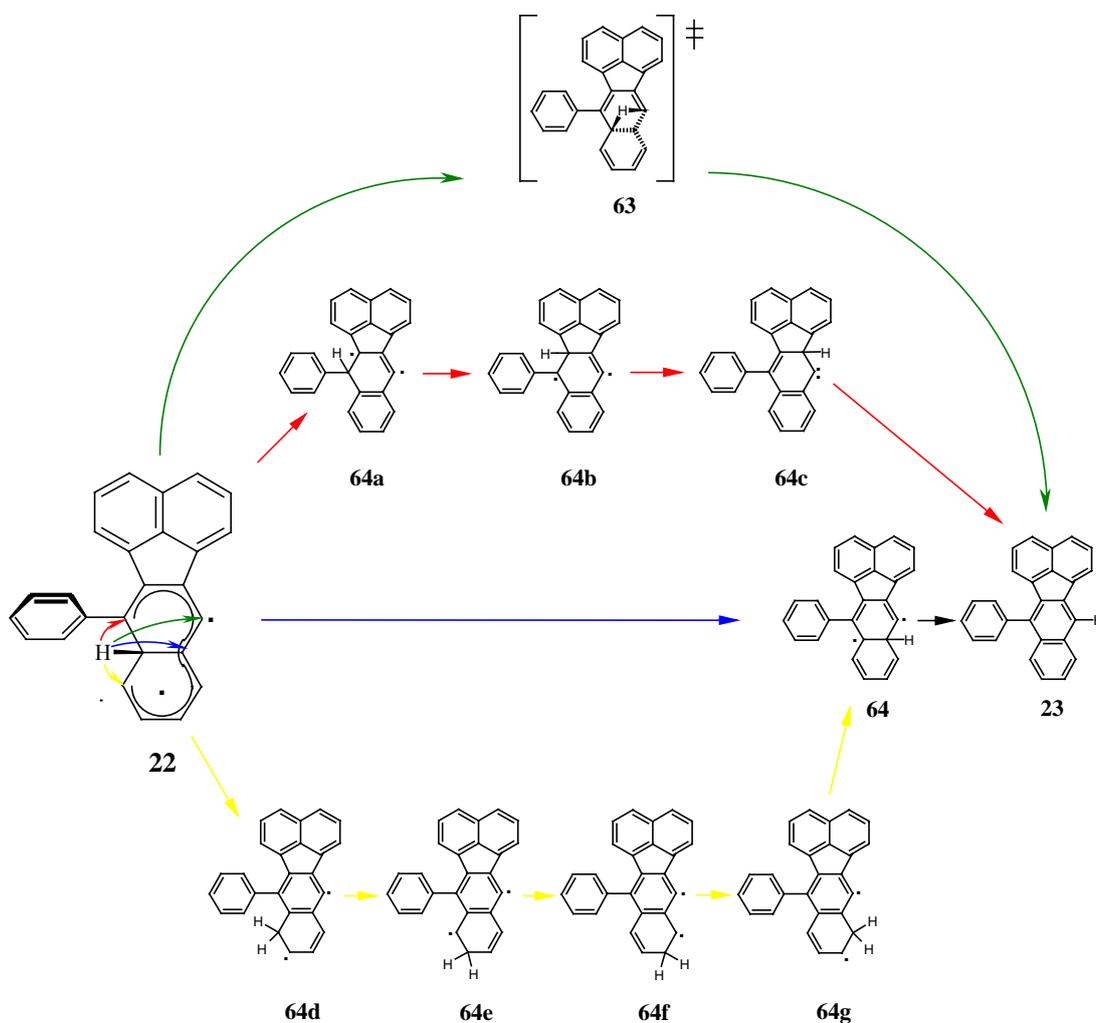
Egal in welche Richtung der erste Schritt der Wanderung stattfindet, alle Möglichkeiten erhöhen den aromatischen Charakter des Übergangszustandes und senken somit die Aktivierungsenthalpie im Vergleich zu den Wasserstoffwanderungen in den Verbindungen **66** bzw. **84** um ca. 30 bzw. 50 kJ/mol.

Der grüne Pfeil stellt den [1,5]-H-Shift dar, welcher in einem Schritt von **22** über den Übergangszustand **63** zum Endprodukt **23** geht. Die Rechnung konnte bisher nur auf AM1-Niveau durchgeführt werden. Es handelt sich um einen sehr frühen Übergangszustand mit einer Aktivierungsenergie von 124 kJ/mol.

Der rote Weg, der mit einem [1,2]-H-Shift über einen Übergangszustand von **22** zu Verbindung **64a** beginnt, hat in diesem Schritt eine Aktivierungsenthalpie von 135,9 kJ/mol. Auch hier haben wir einen frühen Übergangszustand. Die relativ geringe Aktivierungsenthalpie im Vergleich zu den Umlagerungen von **66** bzw. **84** liegt an dem sich

schon ausbildenden aromatischen Zustand im unteren Naphthalinring. Die nachfolgenden [1,2]-H-Shifts von **64a** zu **64b** mit 123,3 kJ/mol, von **64b** zu **64c** mit 107,3 kJ/mol und von **64c** zu **23** mit 30,8 kJ/mol haben eine wesentlich geringere Aktivierungsenthalpie als der Schritt von **22** zu **64a**. Hierbei ist nämlich schon der untere Ring aromatisiert und trägt somit zur Stabilisierung bei. Beim [1,2]-H-Shift von **64c** zu **23** senkt sich nochmals die Aktivierungsenthalpie erheblich ab, weil dort auch schon der zweite Ring zu aromatisieren beginnt.

Abb. 37: Möglichkeiten der Wasserstoffwanderung von Diradikal **22** zu Verbindung **23**



Betrachtet man den blauen Weg, der über einen zweimaligen [1,2]-H-Shift von Verbindung **22** über **64** zum Endprodukt **23** führt, sieht man, dass der erste Schritt wie auch bei den beiden anderen oben genannten Reaktionen (Abb. 36) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Man benötigt eine Aktivierungsenthalpie von 141,0 kJ/mol, während der zweite Schritt aufgrund der zusätzlichen Aromatisierung des zweiten Ringes nur noch eine Aktivierungsenthalpie von 72,3 kJ/mol benötigt.

Der gelbe Reaktionsweg scheint der ungünstigste der intramolekularen Wasserstoffwanderungen zu sein. Der erste [1,2]-H-Shift benötigt schon eine Aktivierungsenthalpie von 152,3 kJ/mol. Die nachfolgenden [1,2]-H-Shifts von **64d** zu **64e** mit 143,1 kJ/mol, von **64e** zu **64f** mit 157,8 kJ/mol, von **64f** zu **64g** mit 132,2 kJ/mol und von **64g** zu **64** mit 30,8 kJ/mol haben bis auf den Schritt von **64e** zu **64f** eine wesentlich geringere Aktivierungsenthalpie als der Schritt von **22** zu **64d**. Der letzte [1,2]-H-Shift ist genau wie beim blauen Weg und kostet nur 72,3 kJ/mol Aktivierungsenthalpie.

Man sieht, dass die hier beschriebenen Wasserstoffwanderungen eine deutlich geringere Aktivierungsenthalpie benötigen als die Systeme aus Abb. 36, jedoch liegen die hier beschriebenen Wege energetisch meist höher als die Aktivierungsenthalpie der Cyclisierungsreaktion. Hierbei sind jedoch nicht die Effekte des Lösungsmittels berücksichtigt, so dass dieses auf die Wasserstoffwanderungen stabilisierend wirken könnten und somit die Aktivierungsenthalpien noch mal gesenkt werden. Um eindrucksvoll die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentellen Aktivierungsparametern der Cyclisierungsreaktion zu demonstrieren, werden in Tabelle 11 die berechneten und die experimentellen Werte für ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger für einige ausgewählte Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 11 Aktivierungsparameter der thermischen Cyclisierungsreaktion der 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalinen **21**, **51d**, **53c** und **53j** in DMSO bezogen auf Standardbedingungen bei 25 °C experimentell bestimmt und berechnet

Edukt	Übergangs- zustand	experimentell/ berechnet	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (j/K • mol)
21	60	experimentell	109,9	127,1	-57,8
		berechnet	110,2	128,1	-60,3
51d	87a	experimentell	109,7	124,7	-50,4
		berechnet	104,4	122,0	-59,1
53c	87b	experimentell	108,7	126,3	-59,0
		berechnet	104,3	124,4	-67,2
	87c	experimentell	108,7	128,4	-66,2
		berechnet	109,0	127,9	-63,5
53j	87d	experimentell	-, -	-, -	-, -
		berechnet	136,6	162,0	-85,6

Man sieht hieran, dass alle drei Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger im experimentellen wie auch im berechneten Fall sehr gut mit den jeweiligen diradikalischen Übergangszuständen der Cyclisierungsreaktion übereinstimmen. Bei Verbindung **53j** mit dem Übergangszustand **87d** sieht man, dass aufgrund der höheren freien Aktivierungsenthalpie von 162,0 kJ/mol eine Reaktion unter 200 °C nicht möglich ist. Die Cyclisierungsreaktion scheint hier gegenüber der Wasserstoffwanderung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein. In Abb. 38 werden die wichtigen Bindungsabstände und Bindungswinkel der Übergangszustände **60**, **87a**, **87b**, **87c** und **87d** dargestellt und in Tabelle 12 aufgelistet.

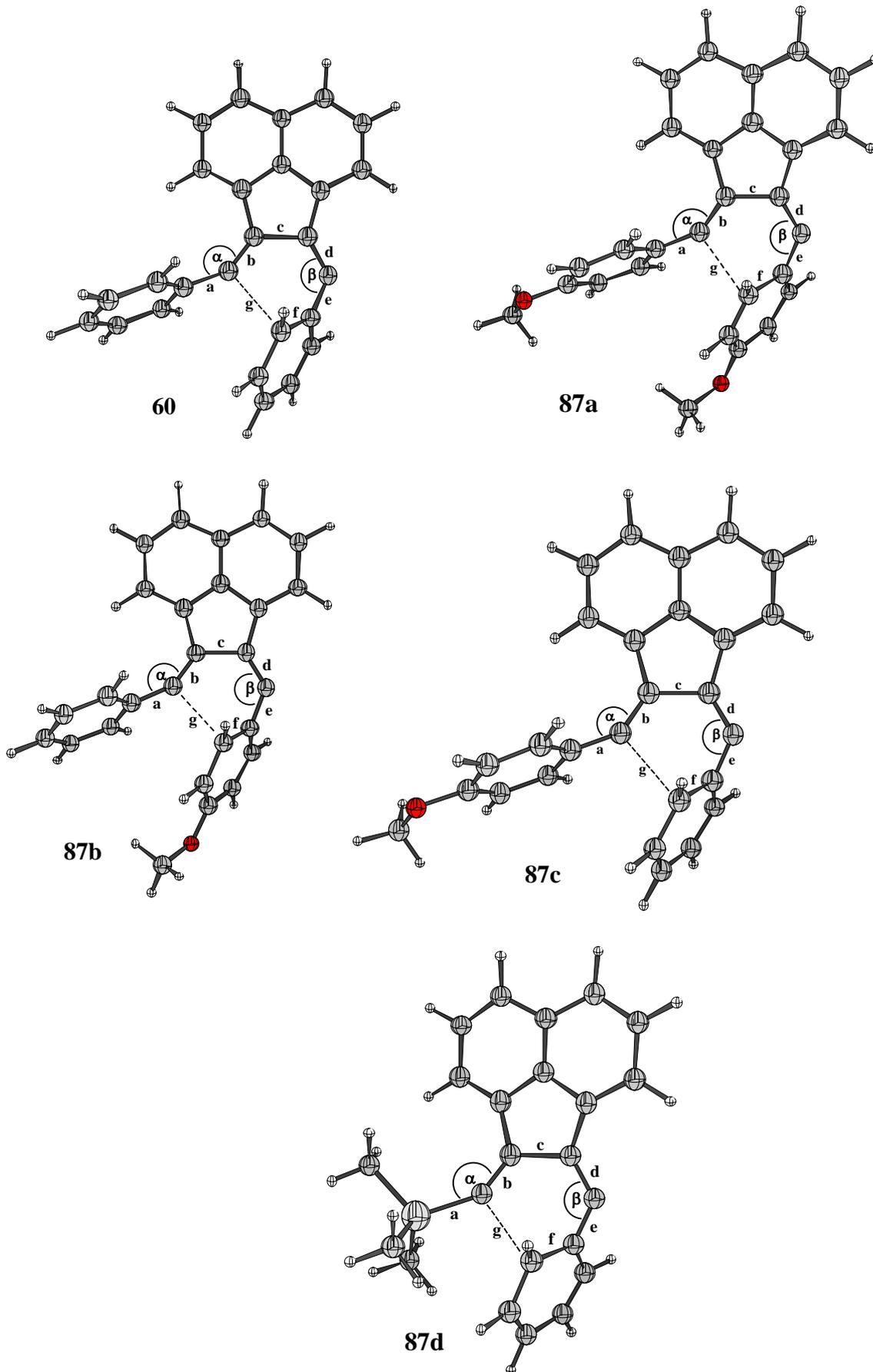
Abb. 38: Geometrien der Übergangszustände **60** und **87a-d**

Tabelle 12 Bindungslängen und Bindungswinkel der Übergangszustände **60** und **87a-c**

Übergangszustand	Bindungslängen/Å	a	b	c	d	e	f	g
	Bindungswinkel/°	α	β					
60		1,4285	1,3135	1,6045	1,3255	1,3975	1,4515	2,386
		146,9	127,9					
87a		1,4265	1,3175	1,5995	1,3295	1,3955	1,4495	2,384
		146,7	128,3					
87b		1,4275	1,3145	1,6025	1,3265	1,3945	1,4495	2,407
		146,7	128,3					
87c		1,4265	1,3165	1,5955	1,3295	1,3985	1,4515	2,373
		146,0	126,8					
87d		1,8735	1,3255	1,6215	1,3215	1,3885	1,4615	2,274
		145,2	128,1					

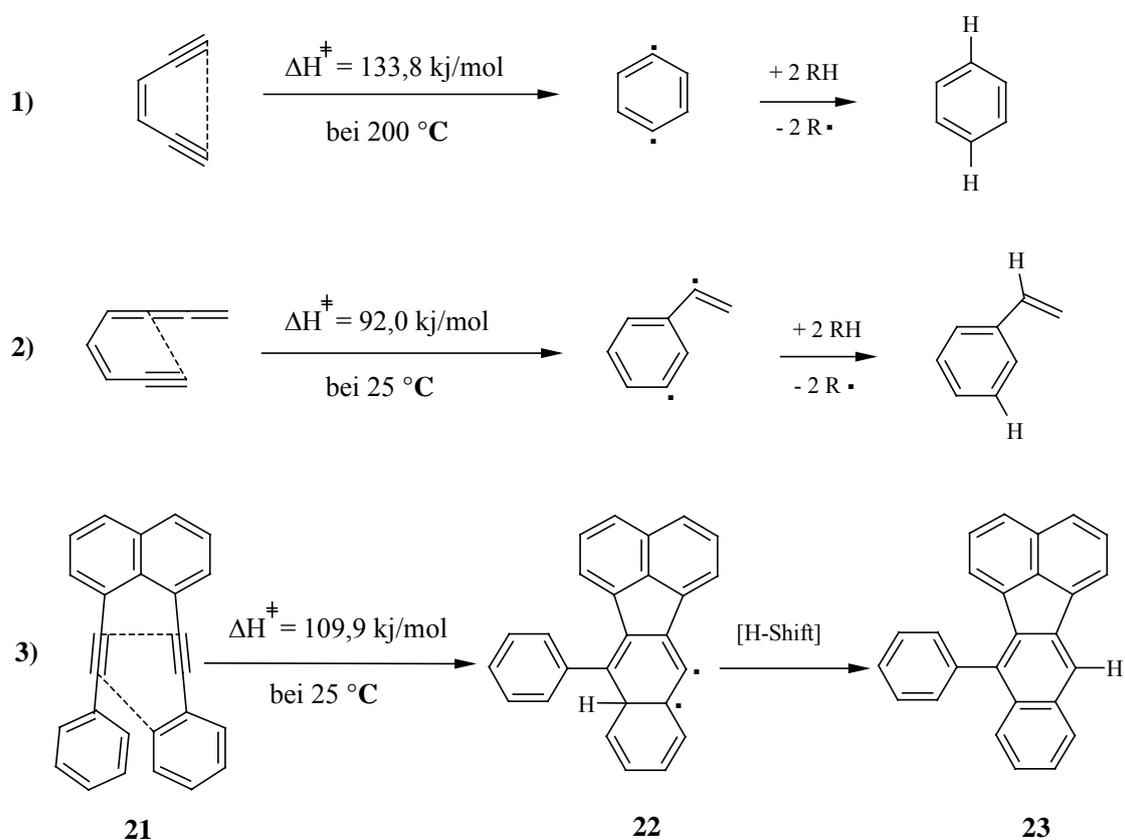
Besonders interessant ist der Atomabstand g in den Übergangszuständen. Man erkennt, je früher der Übergangszustand ist, je größer ist dieser Atomabstand, desto geringer ist die freie Aktivierungsenthalpie.

1.3.4. Vergleich der Aktivierungsenergien von Bergman- und Meyer-Saito-mechanismus mit der hier untersuchten Cyclisierungsreaktion

Von der Bergman-Cyclisierung und der Meyer-Saito-Cyclisierung gibt es gemessene und berechnete thermodynamische Daten (Abb. 39). Vergleicht man ΔH^\ddagger der beiden Reaktionen (Cumulenenin-System Meyer $\Delta H^\ddagger = 92$ kJ/mol bei 25 °C^[80] (Gleichung 1) und Endiin-System Bergman $\Delta H^\ddagger = 133,7$ kJ/mol bei 200 °C^[20] (Gleichung 2)) mit

$\Delta H^\ddagger = 109,9 \text{ kJ/mol}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ des Naphthalin-Systems (Gleichung 3) sieht man, dass energetisch gesehen das Naphthalin-System zwischen dem Meyer-Saito-System und dem Bergman-System liegt, so dass durch geschickte Variation des Naphthalin-Systems, genau wie beim Meyer-Saito- bzw. Bergman-System ein Einsatz bei Raumtemperatur möglich sein sollte (Abb. 39).

Abb. 39: Vergleich Bergman-, Meyer-Saito- und Naphthalin-System



2. Suche nach anderen Systemen mit ähnlicher Cyclisierungsreaktion

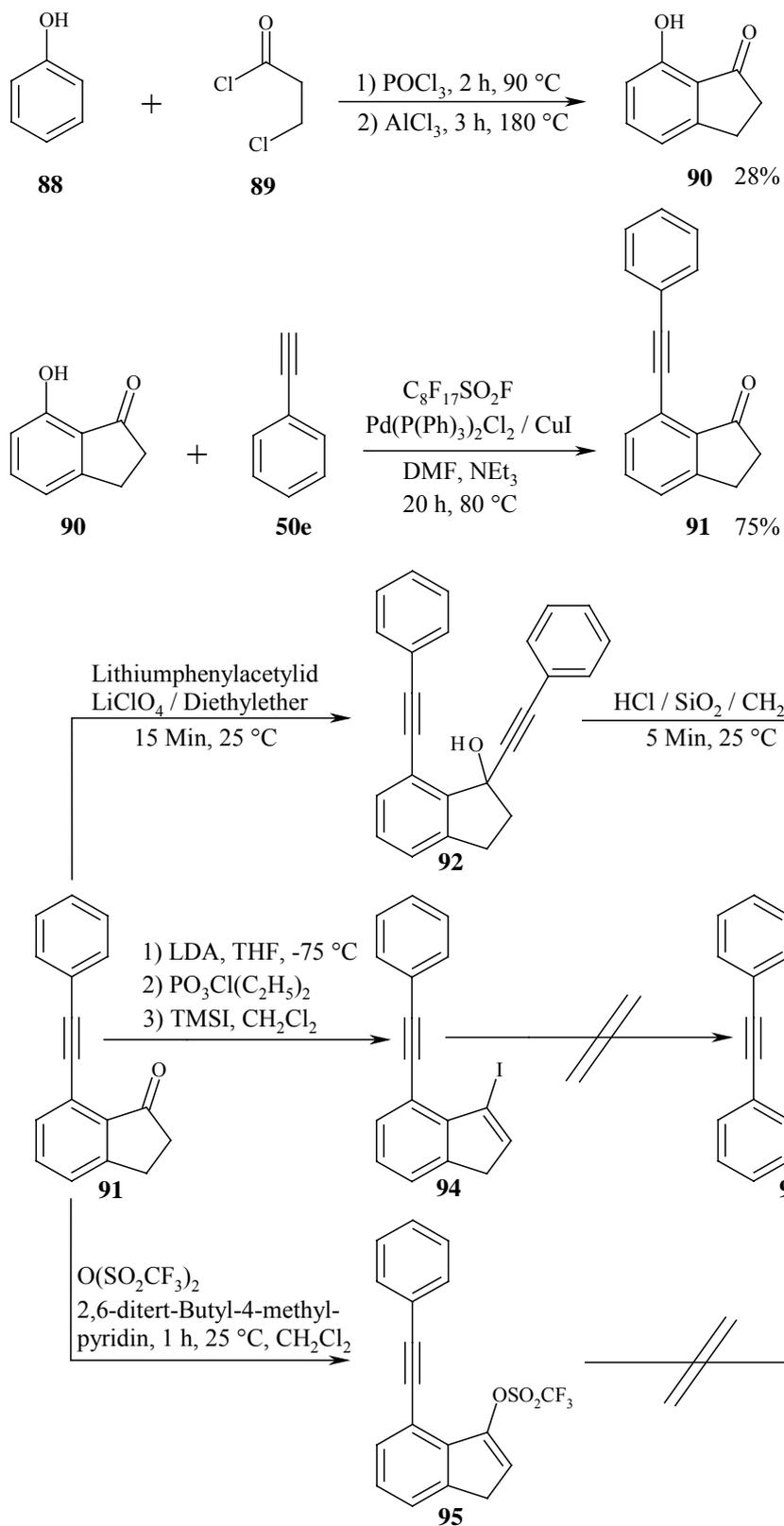
2.1. Inden-System

Um herauszufinden, ob auch andere Systeme die untersuchte Cyclisierungsreaktion eingehen, wurde das Naphthalin-System verändert. Wie schon im Kapitel 1.2. und folgenden Kapiteln gezeigt wurde, sind die Substituenten am Acetylen-C-Atom für die Cyclisierungsreaktion bei ca. 150 °C auf Aryl-, Vinyl- bzw. Ethinylreste beschränkt. Weitere Änderungsmöglichkeiten wurden am Naphthalin-System ausgetestet. Zuerst wurde das Naphthalin-Gerüst durch ein Inden-Gerüst ausgetauscht, um zu sehen, wie stark man den Abstand der Dreifachbindungen erhöhen kann, so dass trotzdem noch die Cyclisierungsreaktion eintritt.

2.1.1. Synthese des Inden-Systems

Abb. 40 zeigt ausgehend von Phenol und β -Chlorpropionylchlorid (**89**) drei Synthesestrategien, um das Inden-Gerüst **93** herzustellen. Bei der Umsetzung von 1 eq. Phenol (**88**) mit 1 eq. β -Chlorpropionylchlorid (**89**) in Gegenwart von POCl_3 bei 90 °C innerhalb von 2 Stunden erhielt man den β -Chlorpropionsäurephenylester. Das überschüssige POCl_3 wurde abdestilliert und zur anschließenden Fries-Umlagerung und Friedel-Crafts-Alkylierung der β -Chlorpropionsäurephenylester mit AlCl_3 versetzt. Die Mischung wurde sukzessive innerhalb von 3 Stunden auf 180 °C erhitzt. Das entstandene 7-Hydroxyindanon (**90**) konnte durch Wasserdampfdestillation abgetrennt und mit anschließender Chromatographie an Kieselgel, mit Pentan/Ether (5:1) als Laufmittel, gereinigt werden. Man erhielt eine Ausbeute von 28% an farblosen Kristallen von 7-Hydroxyindanon (**90**).^[81-83]

Abb. 40: Darstellung von Inden 93



Mit einer elegant konzipierten Reaktion einer chinesischen Arbeitsgruppe^[84] gelang es die OH-Gruppe der Verbindung **90** direkt in einer Reaktion durch eine Phenylethynyl-Gruppe zu ersetzen. Dazu wurde ein eq. Phenol-Derivat **90** und 1,2 eq. C₈F₁₇SO₂F in einer Mischung aus DMF und NEt₃ gelöst und eine Katalysatormischung, bestehend aus 2 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ und 4 mol% CuI, hinzugefügt. Die Mischung wurde für 20 Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel weitgehend abdestilliert, das zurückgebliebene Öl mit Diethylether aufgenommen und die etherische Phase mit verdünnter HCl-Lösung gewaschen. Nach Neutralisation mit K₂CO₃ und Trocknung mit MgSO₄ wurde die Substanz an Kieselgel mit CH₂Cl₂ als Laufmittel chromatographiert. In 75%iger Ausbeute erhielt man 7-(Phenylethynyl)-1-indanon (**91**) mit einem Schmelzpunkt von 67 °C.^[85]

Ausgehend von Verbindung **91** wurden drei Synthesversuche zur Darstellung von 1,3-Bis(Phenylethynyl)inden (**93**) unternommen (Abb. 40).

Die erste Strategie führt über eine nucleophile Addition von Lithiumphenylacetylid am Alkinon **91** zum Alkohol **92**.^[85] Die Reaktion zwischen **91** und Lithiumphenylacetylid erbrachte nur mäßige Ausbeuten von 40%, unabhängig von Temperatur und Lösungsmittel. IMMAMOTO^[86] zeigte Mitte der achtziger Jahre, dass man eine Erhöhung der Ausbeute bei nucleophilen Additionen von Acetyliden an enolisierbaren Ketonen erreichen kann, wenn man einer Lösung in THF trockenes CeCl₃ hinzufügt. Unter dem Gesichtspunkt, dass das CeCl₃ als Lewissäure in THF aktivierend wirkt, wurde hier eine andere starke Lewissäure, nämlich LiClO₄/Diethylether ausprobiert. Beide Methoden (LiClO₄/Diethylether bzw. CeCl₃/THF) erbrachten eine Ausbeuteerhöhung auf 70 bzw. 73%. Eine vergleichende Untersuchung von nucleophilen Additionen von Acetyliden und Alkylden an enolisierbare Ketone mit Hilfe von LiClO₄/Diethylether bzw. CeCl₃/THF als Lewissäuren werden zu einem späteren Zeitpunkt im Kapitel 3.5. genau abgehandelt. An dieser Stelle soll sich nur genauer mit der Synthese des Alkohols **92** beschäftigt werden.

Zu einer Lösung von 1 eq. Keton **91** in 5 M LiClO₄/Diethylether-Lösung wurde bei 20 °C 2 eq. Lithiumphenylacetylid gelöst in 5 M LiClO₄/Diethylether-Lösung hinzuge tropft. Nach 15 Minuten wurde gesättigte NH₄Cl-Lösung hinzugegeben, der Alkohol **92** mit Diethylether extrahiert, die etherische Phase mit NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Man erhielt ein gelbes Öl mit einer Ausbeute von 70%. Ein analoges Ergebnis (73% Ausbeute) erhielt man, wenn man die nucleophile Addition von Lithiumphenylacetylid an Keton **91** mit Hilfe von CeCl₃ als Lewissäure in THF durchführte. Dazu wurden 1 eq. Keton **91** in THF mit trockenem CeCl₃ bei 0 °C vermischt und anschließend 2 eq. Lithiumphenylacetylid in THF hinzugefügt. Nach 30 Minuten wurde die Reaktionsmischung analog zur Darstellung mit LiClO₄/Diethylether aufgearbeitet. Die weitere Reinigung erfolgte über Chromatographie. Je nach stationärer Phase erhielt man verschiedene Produkte. Bei der Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Lösungsmittel erhielt man zwei Produkte, obwohl im Rohproduktspektrum (¹H-NMR) vor der Chromatographie fast ausschließlich nur der Alkohol **92** zu erkennen war. Zuerst kam eine unpolare sehr schnell auf der Säule laufende Substanz, die sich als das gewünschte Inden-Derivat **93** erwies. Als zweite Substanz erhielt man den erwarteten Alkohol **92**. Beide Substanzen wurden im Verhältnis 1:1 erhalten. Da Kieselgel leicht saure Eigenschaften besitzt liegt der Schluss nahe, dass eine E₁-Reaktion stattgefunden hat. Das Inden **93** war im Rohproduktspektrum nicht zu sehen.

Das Rohprodukt **92** konnte direkt, ohne weitere Reinigung, fast quantitativ in das Inden-Derivat **93** überführt werden. Der Alkohol **92** wurde in CH₂CL₂ gelöst und etwas Kieselgel hinzugefügt. Danach leitete man für eine Minute trockenes HCl-Gas ein. Die leicht braun gefärbte Mischung wurde am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel und vom überschüssigem HCl im Vakuum befreit. Das zurückbleibende braune Pulver wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Als einzigstes Produkt erhielt man das Inden-Derivat **93** in 79%iger Ausbeute. Wenn man nur den Alkohol **92** erhalten möchte, muss

man an neutralem Al_2O_3 mit CH_2Cl_2 /Pentan (10:1) als Laufmittel chromatographieren. Man erhielt das ölige Produkt **92** in 70%iger Ausbeute.

Zwei weitere Synthesestrategien beschäftigten sich mit der Umsetzung des Ketons **91** in ein Vinyljodid **94** bzw. Vinyltriflat **95**. Mit diesen sollte dann über eine Sonogashira-Reaktion das Inden-Derivat **93** zugänglich sein.

Zur Herstellung des Vinyltriflates **95** wurde das Keton **91** mit 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylpyridin (als Base) in CH_2Cl_2 aufgelöst und anschließend bei 25 °C unter Argon Trifluorsulfonsäureanhydrid hinzugegeben. Die Mischung wurde eine Stunde gerührt, das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether/Pentan (1:1) aufgenommen und mit HCl-Lösung ausgewaschen. Nach Trocknung mit MgSO_4 wurde die Substanz an Kieselgel mit Dichlormethan/Pentan (2:1) als Laufmittel chromatographiert. Die Ausbeute des Triflats **95** betrug 81%.

Zur Herstellung des Vinyljodides **94** wurde aus dem Keton **91** in THF bei -78 °C mit LDA das Enolat gemacht. Dieses wurde dann mit Phosphorsäurechloriddiethylester zum Phosphorsäuretriester innerhalb von 15 Minuten umgesetzt. Die Lösung wurde mit Diethylether verdünnt, mit NH_4Cl -Lösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Zur Reinigung wurde der Triester an Kieselgel chromatographiert. Die Ausbeute an Triester betrug 50%.

Der Triester wurde in CH_2Cl_2 gelöst und tropfenweise TMSI hinzugefügt. Nach 15 Minuten wurde die Lösung mit NaHCO_3 gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Das Vinyljodid **94** wurde zur Reinigung an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Die Ausbeute betrug 50%.

Die Verbindungen **94** und **95** sollten über die Sonogashira-Reaktion in das Inden-Derivat **93** umgesetzt werden. Dazu wurde 1 eq. **94** bzw. **95** und 1,2 eq. Phenylacetylen (**50e**) in einer Mischung aus DMF und NEt_3 gelöst. Zu dieser Lösung wurde der Katalysator, bestehend aus 2mol% $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2\text{Cl}_2$ und 4mol% CuI , gegeben. Die Mischung wurde bei

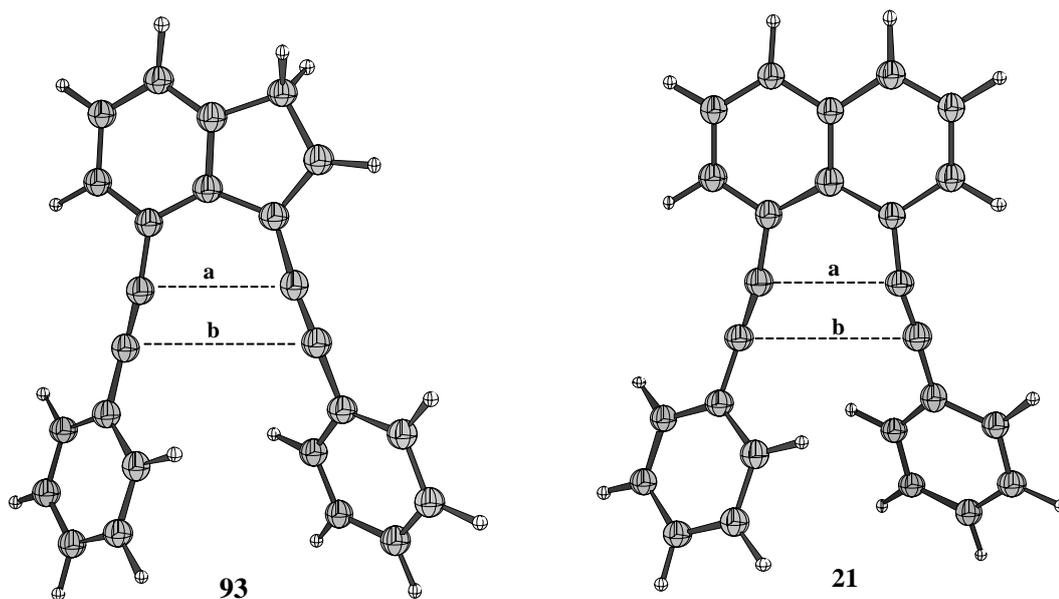
25 °C 2 Stunden gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der zurückgebliebene Feststoff mit CDCl₃ aufgenommen. Im ¹H-NMR-Spektrum konnte kein Inden **93** und kein Ausgangsmaterial (**94** bzw. **95**) gesehen werden.

Das nach der Synthesestrategie 1 hergestellte Inden-Derivat **93** bildete ohne Lösungsmittel ein hellgelbes Öl, welches innerhalb von drei Stunden zu einem glasartigen Feststoff polymerisierte. In Lösung lies es sich bei –30 °C mehrere Monate unter langsamer Polymerisation aufbewahren. Im basischen Medium erfolgte auch im Lösungsmittel rasche Polymerisation. Mit dem hier festgestellten ist klar, warum die Synthesestrategien 2 und 3 nicht funktionierten, da das Inden **93** im Basischen polymerisierte.

2.1.2. Cyclisierungsversuch von dem 3,4-Bis(2-phenylethynyl)-1H-inden (**93**)

Nach der Berechnung (UBLYP/6-31G*) der Geometrie des Inden-Derivates **93** konnte man sehen, dass die Abstände der C-Atome zwischen den Dreifachbindungen mit $a = 3,241 \text{ \AA}$ für **93** bzw. $2,923 \text{ \AA}$ für **21** und $b = 4,007 \text{ \AA}$ für **93** bzw. $3,726 \text{ \AA}$ für **21** im Inden-Derivat **93** größer sind als im Naphthalin-Gerüst der Verbindung **21** (Abb. 41).

Von anderen Endiin-Systemen (Meyer-Saito- und Bergman-Systeme) weiß man, dass mit zunehmenden Bindungsabstand der Dreifachbindungen die Cyclisierungstemperatur steigt.^[87,88] Analog dazu müsste auch hier die Cyclisierungstemperatur des Inden-Systems höher liegen als im Naphthalin-System. Da das Naphthalin-System seine Cyclisierung erst bei 120 °C begann, liegt die Cyclisierungstemperatur im Inden-System höher als 120 °C. Leider liegt diese Temperatur weit über dem Punkt, an dem das Inden **93** zu polymerisieren (Kapitel 2.1.1.) begann, so dass dies experimentell nicht zu überprüfen war.

Abb. 41: Abstände der Dreifachbindungen in Verbindung **21** und **93**

	Atomabstand	
	a	b
93	3,241 Å	4,007 Å
21	2,923 Å	3,726 Å

2.1.3. Berechnung der Geometrie und Energie des 3,4-Bis(2-phenylethynyl)-1H-inden (**93**)

Die nachfolgenden Berechnungen von Strukturen und Energien wurden mit Mopac2000 (AM1) voroptimiert und abschließend mit Gaussian03 mit UBLYP/6-31G* berechnet. In Abb. 42 wird der energetische Verlauf der Cyclisierungsreaktion des Inden-Derivates **93** nur bis zum ersten diradikalischen Zwischenprodukt beschrieben. Dieser Schritt sollte hier gegenüber der Wasserstoffwanderung der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt sein, da im Vergleich zum Naphthalin-Derivat **21**, aufgrund der Aufweitung des Abstandes der Dreifachbindungen, die Aktivierungsenthalpie erhöht sein sollte. Bei der

Berechnung wurde Inden **93** gleich Null gesetzt und die Aktivierungsenthalpien von **96a,b** bzw. die Reaktionsenthalpien von **97a,b** relativ dazu für 25 °C bestimmt (Abb. 42).

Die berechneten Enthalpien sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Abb. 42: Berechnete (UBLYB/6-31G*) energetische Verhältnisse der Cyclisierungsreaktion von **93**

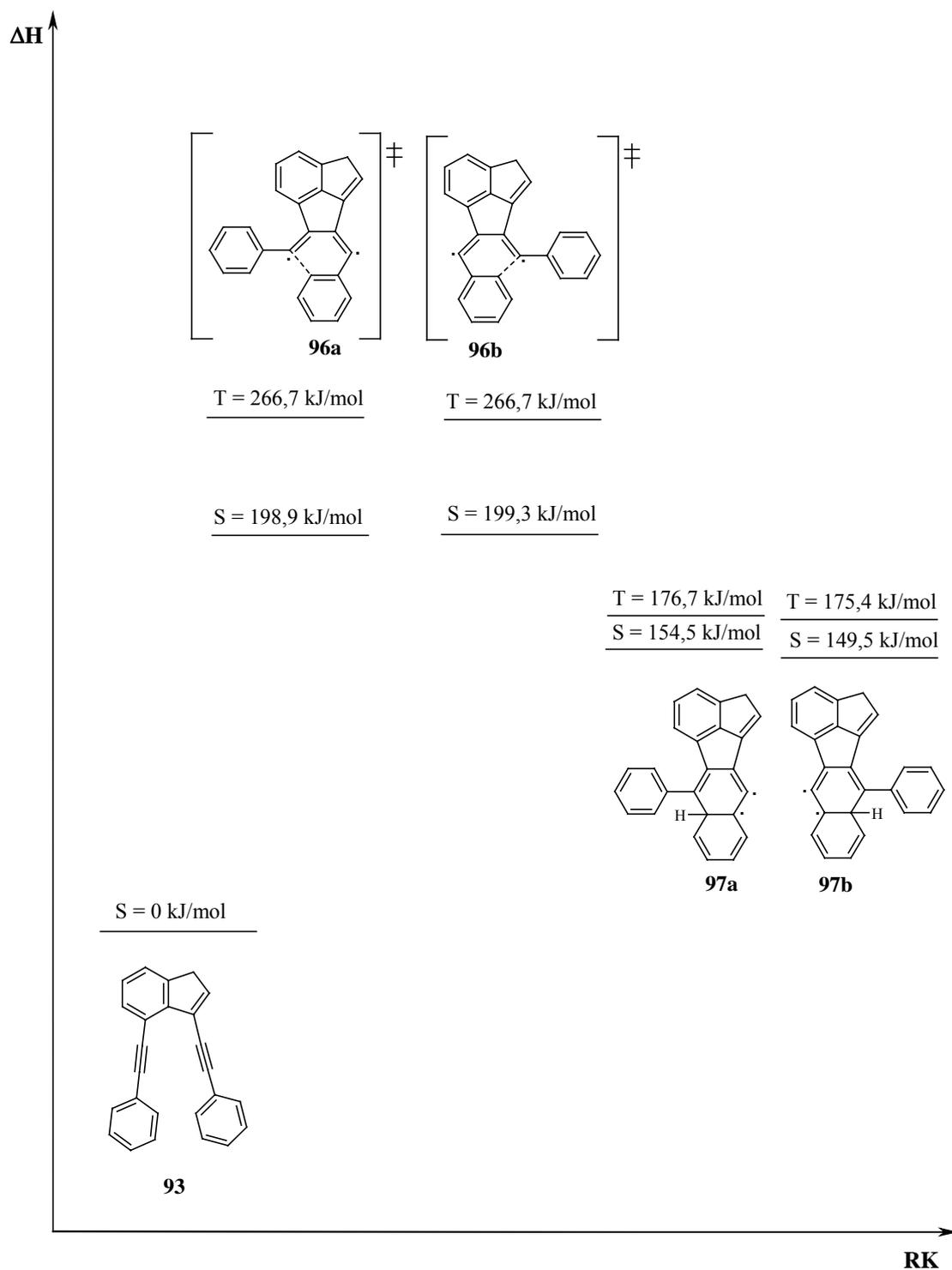


Tabelle 13 Mit UBLYP/6-31G* berechnete Enthalpien der Zwischenprodukte und Übergangszustände der Cyclisierungsreaktion von **93** in kJ/mol bezogen auf 25 °C.

Verbindung/ Übergangszustand	$\Delta_{\text{R}}H_{298}/\Delta H_{298}^{\ddagger}$ (Singulett) (kJ/mol)	$\Delta_{\text{R}}H_{298}/\Delta H_{298}^{\ddagger}$ (Triplett) (kJ/mol)
93	0	--
96a	198,9	266,7
96b	199,3	266,7
97a	154,5	176,7
97b	149,5	175,4

Bei der thermischen Cyclisierungsreaktion von **93** benötigt man Aktivierungsenthalpien von 198,9 kJ/mol bzw. 199,3 kJ/mol. Im Vergleich zur thermischen Cyclisierung von Naphthalin-Derivat **21**, welches nur eine Aktivierungsenthalpie von 109,9 kJ/mol benötigt, erkennt man, dass die Cyclisierungsreaktion von **93** bei Temperaturen von weit über 150 °C stattfinden sollte. Leider polymerisierte das Inden **93** schon bei Raumtemperatur merklich, während bei 90 °C innerhalb von 10 Stunden kein Ausgangsmaterial und auch sonst keine definierte Verbindung aus dem Reaktionskolben isoliert werden konnte. Selbst die Reaktionsenthalpien der diradikalischen Zwischenprodukte **97a,b** mit 154,5 kJ/mol bzw. 149,5 kJ/mol liegen mit ihrer Enthalpie noch höher als die Aktivierungsenthalpie von 109,9 kJ/mol der Cyclisierung von Verbindung **21**.

2.2. Benzfuran-System

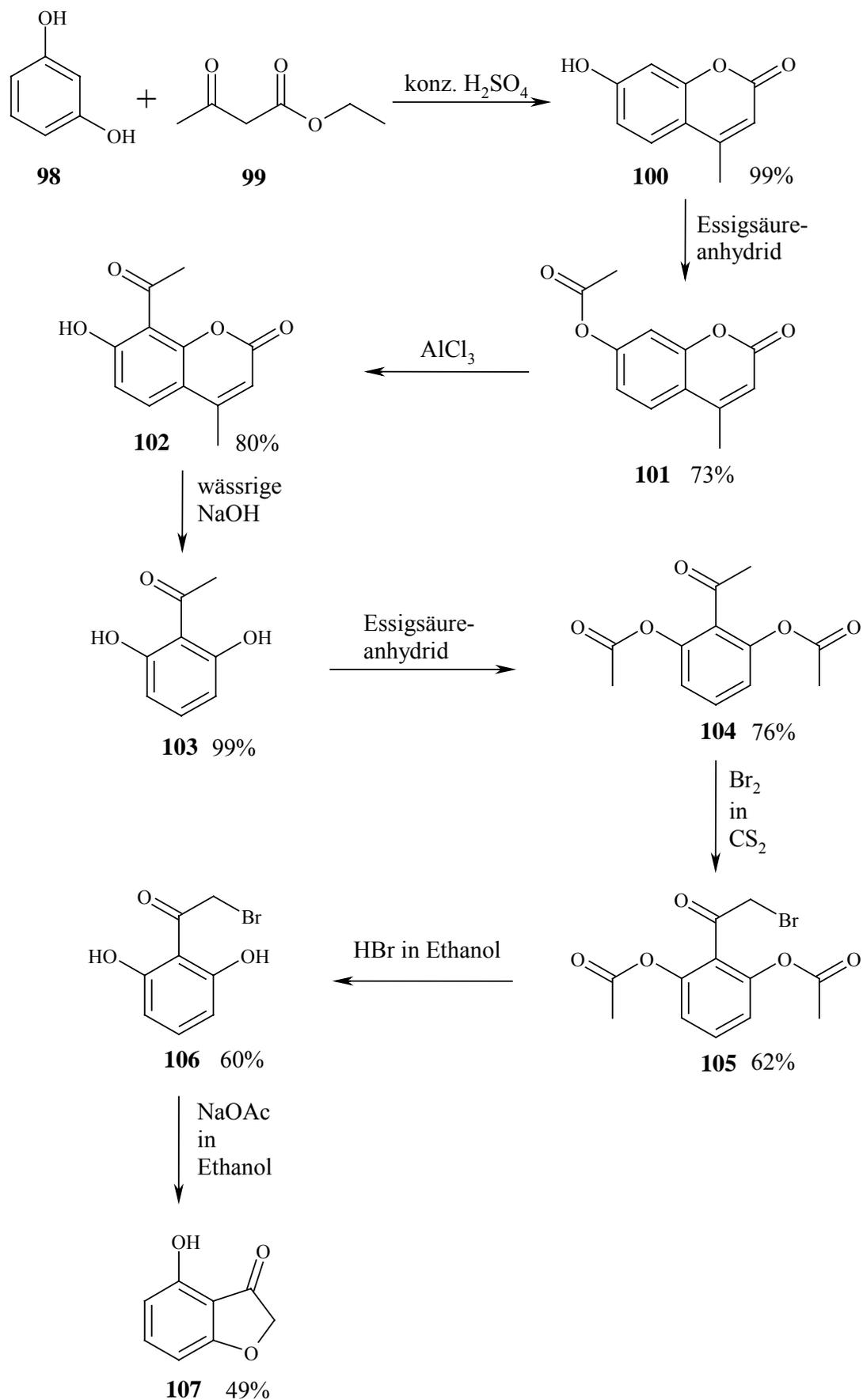
Das Inden-System zeigte, wie in Kapitel 2.1. beschrieben, eine thermische Instabilität, so dass man experimentell die Cyclisierungstemperatur nicht erfassen konnte. Daher wurde dieses System so modifiziert, dass der Abstand zwischen den CC-Dreifachbindungen mit dem Inden-System ungefähr vergleichbar sein sollte, aber die Stabilität zunehmen sollte. Zur Erhöhung der Stabilität wurde der Fünfring aromatisiert, in dem man anstatt der CH₂-Gruppe ein Sauerstoffatom eingeführte. So entstand das Benzfuran-System **111**, welches ähnliche geometrische Eigenschaften, aber aufgrund der aromatischen Grundstruktur eine wesentlich größere thermische Stabilität aufweisen sollte.

2.2.1. Synthese des Benzfuran-Systems 111

Das Syntheschema (Abb. 43) zeigt die Herstellung des 4-Hydroxycumarin-3-on (**107**)^[89-91] eines der Vorläufermoleküle des 3,4-Bis(2-phenylethynyl)benzfuran (**111**).

Ausgehend von 1 eq. Resorcin (**98**) und 1 eq. Acetessigester (**99**) wurde in konzentrierter H₂SO₄ bei 25 °C innerhalb von 12 Stunden eine Umesterung mit anschließender S_E am Aromaten durchgeführt. Die Mischung wurde auf Eis geschüttet und der Niederschlag abgesaugt. Nach Umkristallisation in Ethanol erhielt man das rosafarbene 7-Hydroxy-4-methylcumarin (**100**) in 99%iger Ausbeute.

Das 7-Hydroxy-4-Methylcumarin (**100**) wurde mit Essigsäureanhydrid bei 140 °C innerhalb von 2 Stunden verestert. Die Mischung wurde in kaltes Wasser geschüttet, der Niederschlag abfiltriert und in Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute an 7-Acetoxy-4-methylcumarin (**101**) betrug 73%.

Abb. 43: Darstellung von 4-Hydroxycumaran-3-on (**107**)

Die Acetyl-Gruppe von **101** wurde über eine Fries-Umlagerung mit AlCl_3 als Lewis-Säure durch sukzessives Erhitzen von $125\text{ }^\circ\text{C}$ auf $170\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von $2\frac{1}{2}$ Stunden auf die Position 8 des Kohlenstoffgerüsts verschoben. Die Mischung wurde auf Eis gegeben, der Niederschlag abfiltriert und der Feststoff in Ethanol umkristallisiert. Die Ausbeute an 8-Acetyl-7-hydroxy-4-methylcumarin (**102**) betrug 80%.

Die in der ersten Reaktion, der Umsetzung von Resorcin mit Acetessigester, eingeführte Schutzgruppe wurde mit Hilfe von 20%iger Natronlauge bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 5 Stunden von der Verbindung **102** abgespalten. Nach der Neutralisation wurde die ausgefallene Substanz in Wasser umkristallisiert. Das 2,6-Dihydroxyacetophenon (**103**) wurde in 99%iger Ausbeute erhalten.

Das Acetophenon-Derivat **103** wurde mit Essigsäureanhydrid bei $140\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von 5 Stunden verestert, anschließend das Produkt auf Eis gegeben und ausgeethert. Nach Chromatographie an Kieselgel erhielt man das 2,6-Diacethoxyacetophenon (**104**) als braunes Öl in 76%iger Ausbeute.

Das Acetophenon-Derivat **104** wurde in CS_2 mit Brom innerhalb von 5 Stunden bei $25\text{ }^\circ\text{C}$ bromiert. Die nach dem Abdestillieren erhaltenen gelben Kristalle wurden in Isopropanol umkristallisiert. Die Ausbeute an 2,6-Diacetoxy- α -bromacetophenon (**105**) betrug 62%.

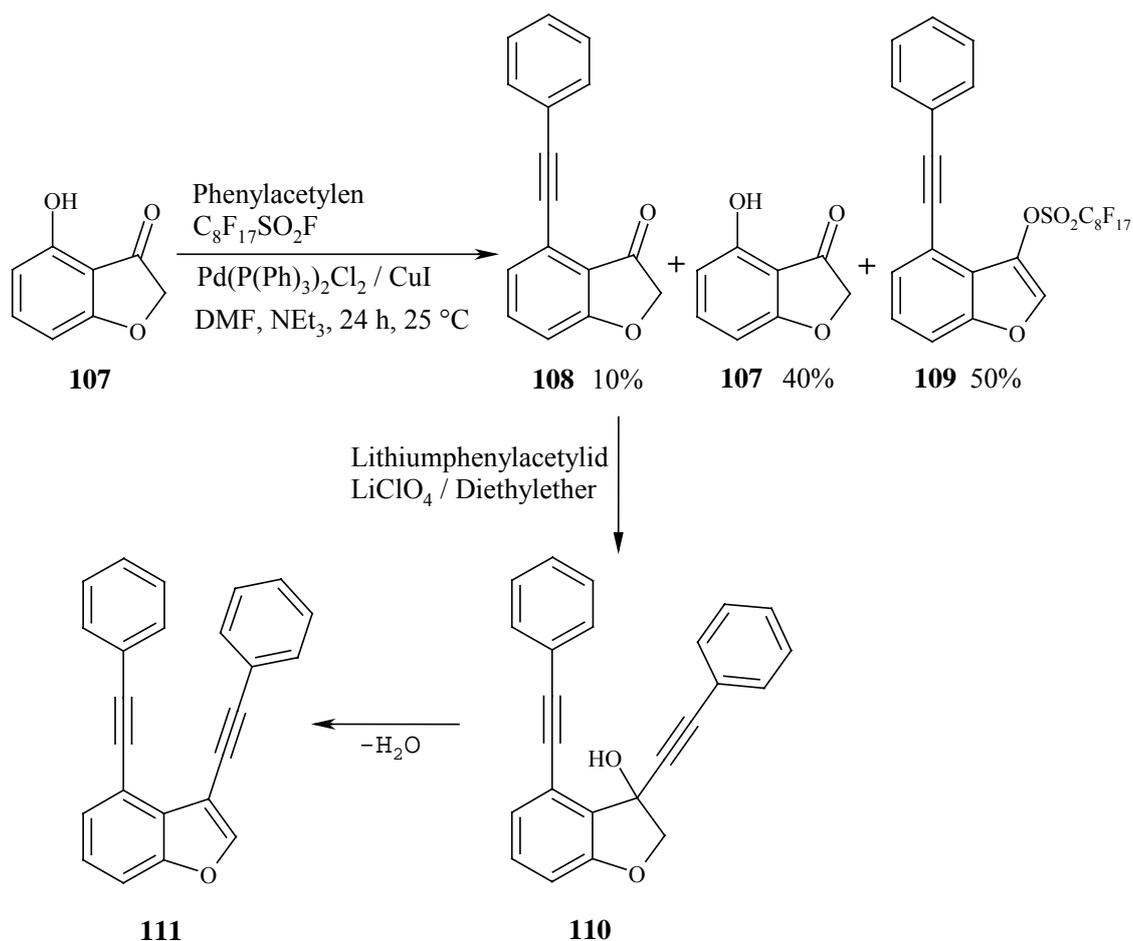
Anschließend wurden die Acetylschutzgruppen von **105** durch saure Esterhydrolyse mit HBr in Ethanol bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ während einer Stunde abgespalten. Der Ethanol wurde abdestilliert und das Produkt an Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Die hellgelben Kristalle von 2,6-Dihydroxy- α -bromacetophenon (**106**) wurden in 60%iger Ausbeute erhalten.

Das Acetophenon-Derivat **106** wurde in Ethanol eine Stunde mit Natriumacetat als Base auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. dabei trat eine intramolekulare Cyclisierungsreaktion ein. Nach dem Abdestillieren des Ethanols wurde das Produkt in Petrolether (Sdp. $120\text{ }^\circ\text{C}$) umkristallisiert

und anschließend an Kieselgel mit CH_2Cl_2 als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt das gelbe 4-Hydroxycumaran-3-on (**107**) in 49%iger Ausbeute.

In Anlehnung an die Synthesestrategie des Inden-Derivates **93** aus Kapitel 2.1.1. sollte durch den Umsatz von 1 eq. 4-Hydroxycumaran-3-on (**107**) mit 1,2 eq. Phenylacetylen (**50e**) mittels einer Sonogashira-Reaktion nur das 4-(Phenylethynyl)-1-benzofuran-3(2*H*)-on (**108**) entstehen (Abb. 44). Das Keton **108** sollte anschließend mit Lithiumphenylacetylid zum Alkohol **110** umgesetzt werden, welcher durch Eliminierung von Wasser in das gewünschte Benzofuran-Derivat **111** übergehen sollte.

Abb. 44: Versuch zur Darstellung des Benzofuran-System **111**



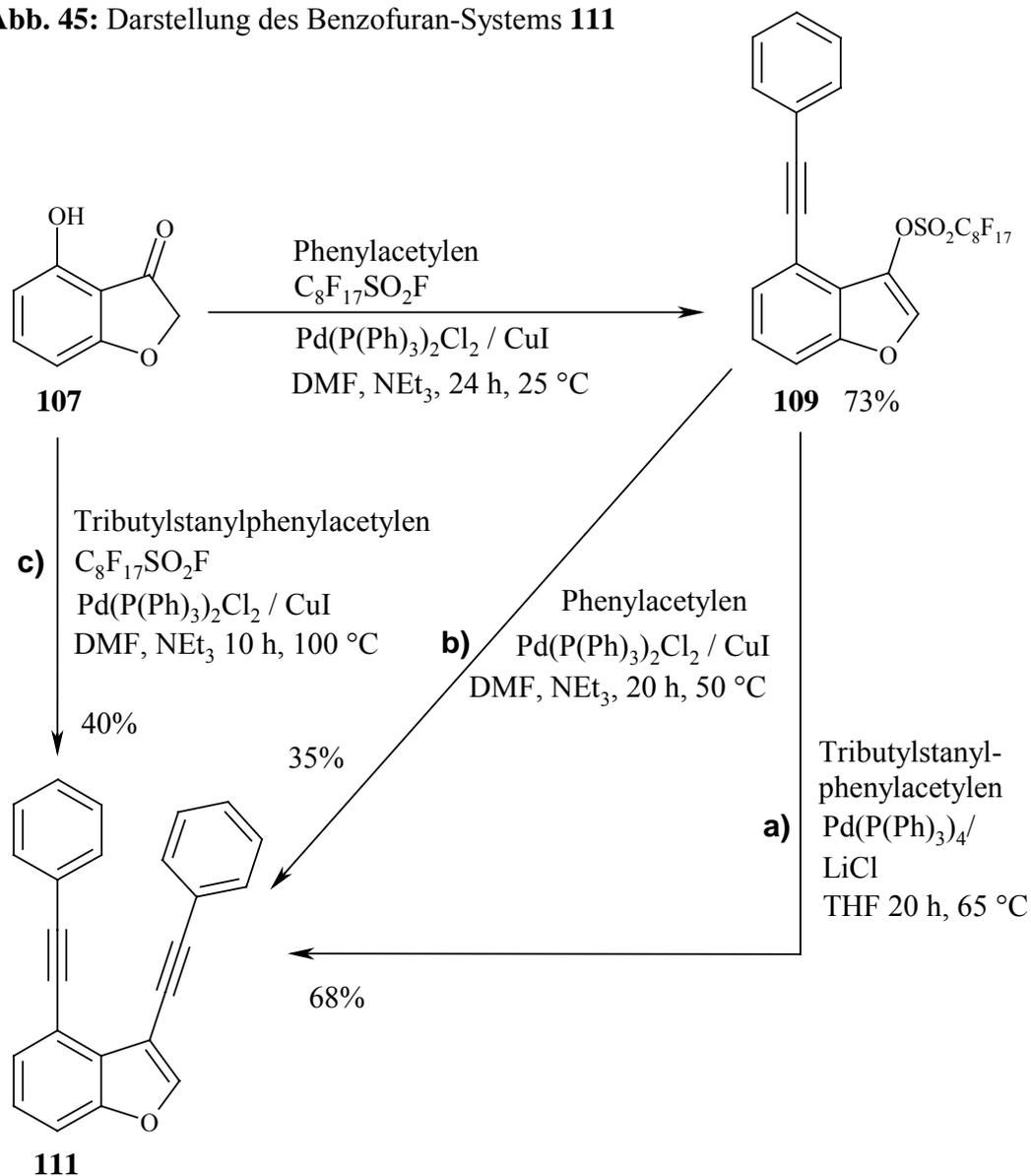
Bei der Darstellung des Benzofuran-Derivates **108** konnten nur 10% dieses Ketons erhalten werden, das Ausgangsmaterial **107** wurde zu 40% zurückgewonnen. Außerdem wurde noch in 50%iger Ausbeute eine Substanz, die im hochaufgelösten Massenspektrum einen Molionenpeak von 715,9950 zeigte, welche sich später als Sulfonsäureester **109** herausstellte, isoliert. Aufgrund der leichten Enolisierbarkeit und somit der leichten Aromatisierbarkeit des Cumaron-Derivates **107**, im Basischen mit Sulfonylfluorid, zum Benzofuran **109**, konnte nur eine geringe Ausbeute an dem erwarteten 4-(Phenylethynyl)-1-benzofuran-3(2H)-on (**108**) erhalten werden. Daher wurde versucht durch eine Konzentrationserhöhung von Sulfonylfluorid und Phenylacetylen eine höhere Ausbeute an Sulfonsäureester **109** zu erhalten. Die Reaktion bedurfte keiner Erwärmung, was darauf schließen lies, dass zuerst das Phenol-Derivat **107** zweifach mit $C_8F_{17}SO_2F$ verestert wurde und das Produkt mit der stark elektronenziehenden Sulfonsäureester-Gruppe die anschließende Sonogashira-Reaktion schon bei 25 °C ablaufen ließ. Andere Kopplungsreaktionen von Phenolsulfonsäureestern benötigen normalerweise Temperaturen um die 90 °C.^[92,93] Aufgrund der niedrigen Ausbeute von Keton **108** wurde der Reaktionsweg über den Alkohol **110** zum Benzofuran **111** nicht weiter untersucht. Stattdessen, wurde versucht die Ausbeute des Enolesters **109** durch Konzentrationserhöhung von Phenylacetylen und $C_8F_{17}SO_2F$ zu steigern.

Zur Darstellung des Sulfonsäureesters wurde 1 eq. Cumaron-Derivat **107** mit 2,2 eq. Phenylacetylen und 2,2 eq. Sulfonylfluorid in einer Mischung aus NEt_3 und DMF gelöst und anschließend eine Katalysatormischung, bestehend aus 2 mol% $Pd[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2$ und 4 mol% CuI , hinzugefügt. Die Mischung wurde einen Tag bei 25 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum weitgehend abgesaugt und dann das zurückgebliebene Öl mit Diethylether aufgenommen. Die etherische Phase wurde mit verdünnter HCl -Lösung gewaschen, anschließend mit K_2CO_3 neutralisiert und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nach Chromatographie an

Kieselgel mit Pentan/CH₂Cl₂ (10:1) erhielt man den Sulfonsäureester **109** in 73%iger Ausbeute.

Zur Synthese des Benzofuran-Systems **111** ausgehend vom Cumaron **107** wurden drei verschiedene Wege mit unterschiedlichem Ergebnis erprobt (Abb. 45).

Abb. 45: Darstellung des Benzofuran-Systems **111**



Für zwei dieser Wege wurde wie oben beschrieben der Sulfonsäureester **109** hergestellt. Im ersten Weg wurde 1 eq. Sulfonsäureester **109** und 1,2 eq. Phenylacetylen in einer Mischung aus NEt₃/DMF (1:1) gelöst und anschließend eine Katalysatormischung,

bestehend aus 2 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ und 4 mol% CuI, hinzugefügt. Die Mischung wurde 4 Stunden auf 50 °C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei der Darstellung des Sulfonsäureesters **109**. Es wurde nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan (6:1) als Laufmittel das Benzofuran **111** als hellgelbes Öl in 35%iger Ausbeute erhalten.

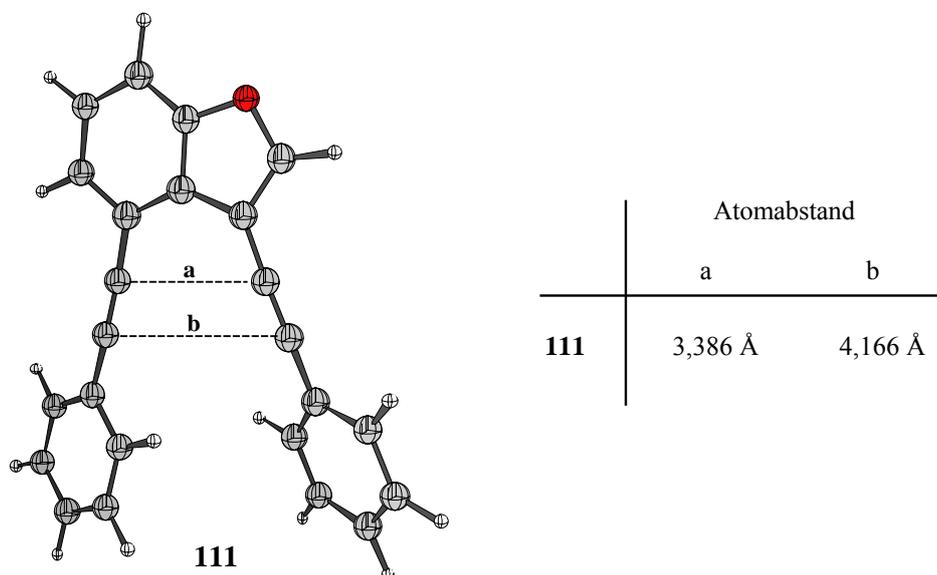
Eine weitere Methode zur Erzeugung des Benzofurans **111** geht auch vom Sulfonsäureester **109** aus. 1 eq. Sulfonsäureester **109** und 2 eq. Tributylstanylphenylacetylen wurden in THF gelöst und 3 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₄ und 0,5 eq. LiCl hinzugefügt. Die Mischung wurde 20 Stunden auf 65 °C erhitzt. Danach wurde der Rückstand mit 10%iger NaOH/Ethanol-Lösung auf 50 °C erhitzt, um den überschüssigen Ester zu hydrolisieren. Dies ist wichtig, da Ester **109** und Produkt **111** beim Chromatographieren gleich schnell auf der Säule wanderten. Anschließend wurde mit Diethylether aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan (6:1) als Laufmittel erhielt man das Benzofuran **111** in 68%iger Ausbeute.

Die dritte Methode geht direkt vom 4-Hydroxycumaran-3-on (**107**) aus. 1 eq. **107**, 1,2 eq. Tributylstanylphenylacetylen und 2.2 eq. Sulfonylfluorid wurden in einer Mischung aus DMF und NEt₃ gelöst. Anschließend wurde eine Katalysatormischung, bestehend aus 2 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ und 4 mol% CuI, hinzugefügt. Die Mischung wurde 10 Stunden auf 100 °C erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wie im vorhergehenden Versuch. Die Ausbeute am Benzofuran-Derivat **111** war 40%. Entscheidend für die Wahl der Methode ist die Höhe der Ausbeute bzw. der Zeitaufwand. Bei Methode a) hat man wegen der zwei Reaktionsschritte einen erheblichen Zeitaufwand jedoch über die beiden Reaktionen eine Gesamtausbeute von 50%. Methode c) gestaltet sich am einfachsten hat aber nur 40% Ausbeute. Methode b) ist aufgrund des hohen Zeitaufwandes und der geringen Gesamtausbeute von 25% nicht zu empfehlen.

2.2.2. Cyclisierungsversuch des Benzofuran-Systems **111**

Nach der Berechnung (UBLYP/6-31G*) der Geometrie des Benzofuran-Derivates **111** konnte man sehen, dass die Abstände der C-Atome zwischen den Dreifachbindungen mit $a = 3,386 \text{ \AA}$ und $b = 4,166 \text{ \AA}$ ungefähr den Abständen im Inden-Derivat **93** (Kapitel 2.1.2.) ähneln (Abb. 46).

Abb. 46: Abstände der Dreifachbindungen im Benzofuran-Derivat **111**



Beide Bindungsabstände sind somit größer als der Abstand der CC-Dreifachbindungen im Naphthalin-Derivat **21** (Kapitel 2.1.2.). Von anderen Endiin-Systemen (Meyer-Saito- und Bergman-Systeme) weiß man, dass mit zunehmenden Bindungsabstand der Dreifachbindungen die Cyclisierungstemperatur steigt.^[87,88] Analog dazu musste auch hier die Cyclisierungstemperatur des Benzofuran-Derivates **111** höher liegen als im Naphthalin-System **21**. Da das Naphthalin-System seine Cyclisierung erst bei 120 °C begann, muss die Cyclisierungstemperatur des Benzofuran-Derivates **111** höher als 120 °C liegen. Das Inden-System **93** aus Kapitel 2.1.1. zeigte sich thermolabil und neigte schon bei Raumtemperatur zur Polymerisation. Das Benzofuran-Derivat **111** zeigte sich aufgrund der Aromatisierung des

Fünfringes thermisch wesentlich stabiler als das Inden-Derivat **93**. Man konnte das Benzofuran-Derivat **111** in DMSO ohne Zersetzung bis auf 150 °C erhitzen. Bei weiterer Temperaturerhöhung entstanden dunkle Polymerisate. Auch hier konnte wegen des erweiterten Abstandes der CC-Dreifachbindungen keine Cyclisierungsreaktion stattfinden.

2.2.3. Berechnung der Geometrie und Energie des Benzofuran-Systems 111

Die nachfolgenden Berechnungen von Strukturen und Energien wurden mit Mopac2000 (AM1) voroptimiert und abschließend mit Gaussian03 mit UBLYP/6-31G* berechnet. In Abb. 47 wird der energetische Verlauf der Cyclisierungsreaktion des Benzofuran-Derivates **111** nur bis zum ersten diradikalischen Zwischenprodukt beschrieben. Dieser Schritt sollte hier gegenüber der Wasserstoffwanderung der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt sein, da im Vergleich zum Naphthalin-Derivat **21**, aufgrund der Aufweitung des Abstandes der Dreifachbindungen, sich die Aktivierungsenthalpie erhöhen sollte. Bei der Berechnung wurden die Aktivierungsenthalpien von **112a,b** bzw. die Reaktionsenthalpien von **113a,b** relativ zum Benzofuran **111** für 25 °C bestimmt.

Die berechneten Enthalpien sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

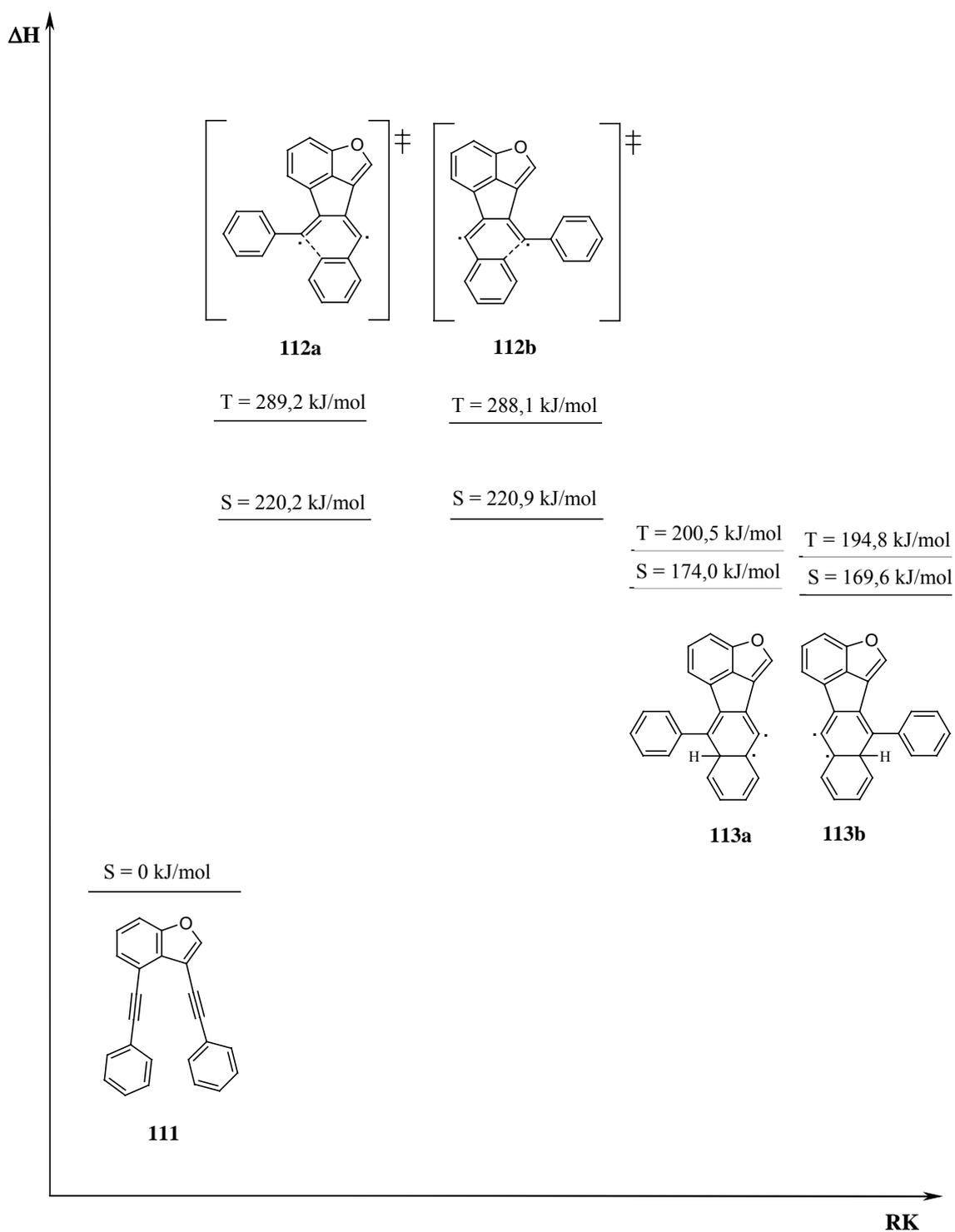
Abb. 47: Berechnete (UBLYB/6-31G*) energetische Verhältnisse der Cyclisierungsreaktion von **111**

Tabelle 14 Mit UBLYP/6-31G* berechnete Enthalpien der Zwischenprodukte und Übergangszustände der Cyclisierungsreaktion von **111** in kJ/mol bezogen auf 25 °C.

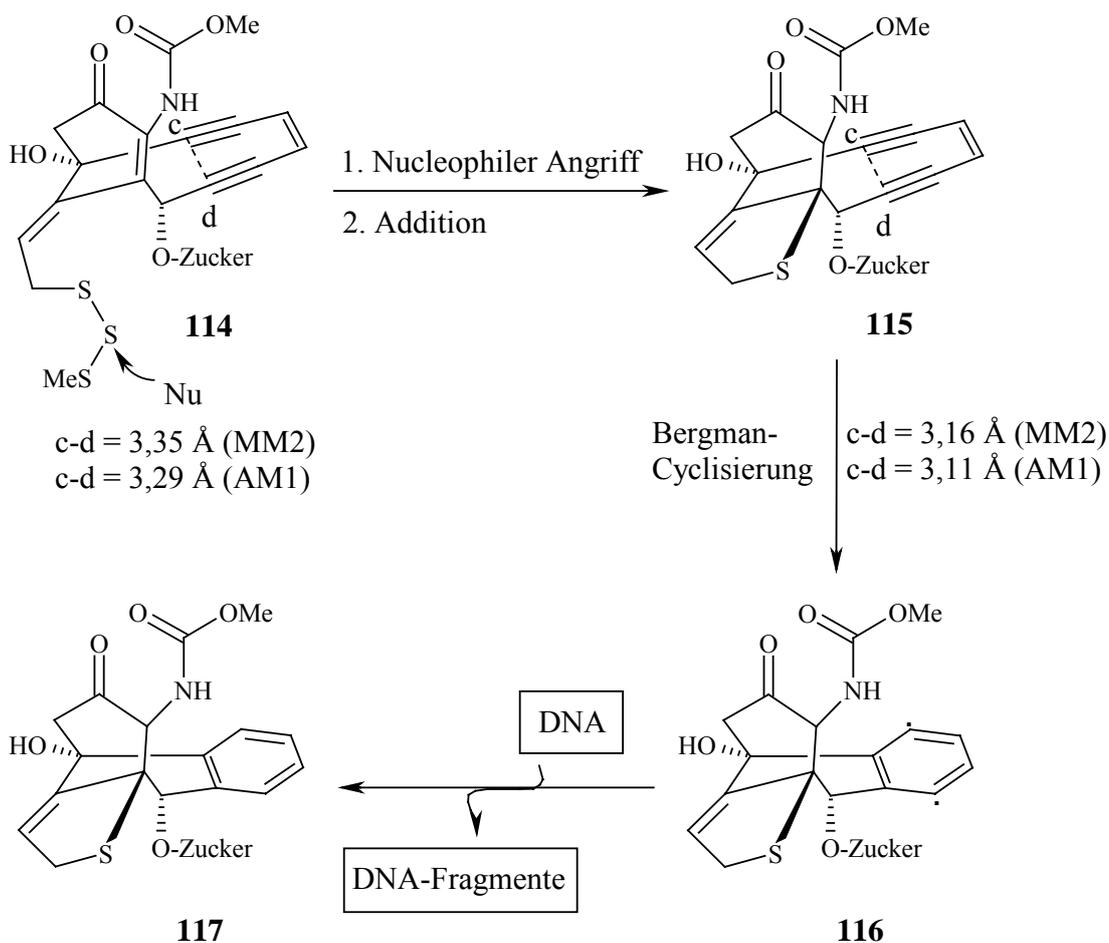
Verbindung/ Übergangszustand	$\Delta_{\text{R}}H_{298}/\Delta H_{298}^{\ddagger}$ (Singulett) (kJ/mol)	$\Delta_{\text{R}}H_{298}/\Delta H_{298}^{\ddagger}$ (Triplett) (kJ/mol)
111	0	--
112a	220,2	289,2
112b	220,9	288,1
113a	174,0	200,5
113b	169,6	194,8

Bei der thermischen Cyclisierungsreaktion von **113** benötigt man Aktivierungsenthalpien von 220,2 bzw. 220,9 kJ/mol. Das ist im Vergleich zu den Aktivierungsenthalpien von **96a** bzw. **96b** mit 198,9 kJ/mol bzw. 199,3 kJ/mol bei der Cyclisierungsreaktion des Inden-Derivates **93** eine um ca. 20 kJ/mol höhere Aktivierungsenthalpie. Das wird auch klar, wenn man die Abstände zwischen den Dreifachbindungen der Edukte **93** bzw. **111** betrachtet. Die Abstände der Dreifachbindungen (Kapitel 2.1.2. und 2.2.2.) sind in Verbindung **111** ca. 0,15 Å größer als in Verbindung **93**. Im Vergleich zur thermischen Cyclisierung von Naphthalin-Derivat **21**, welches nur eine Aktivierungsenthalpie von 109,9 kJ/mol benötigte, erkennt man, dass die Cyclisierungsreaktion von **111** bei Temperaturen von weit über 150 °C stattfinden sollte. Das Benzofuran **111** ist zwar stabiler als das Inden **93**, jedoch bildet es ab 150 °C auch Polymerisate. Aus dem Reaktionskolben konnte bei höheren Temperaturen keine definierte Verbindung isoliert werden.

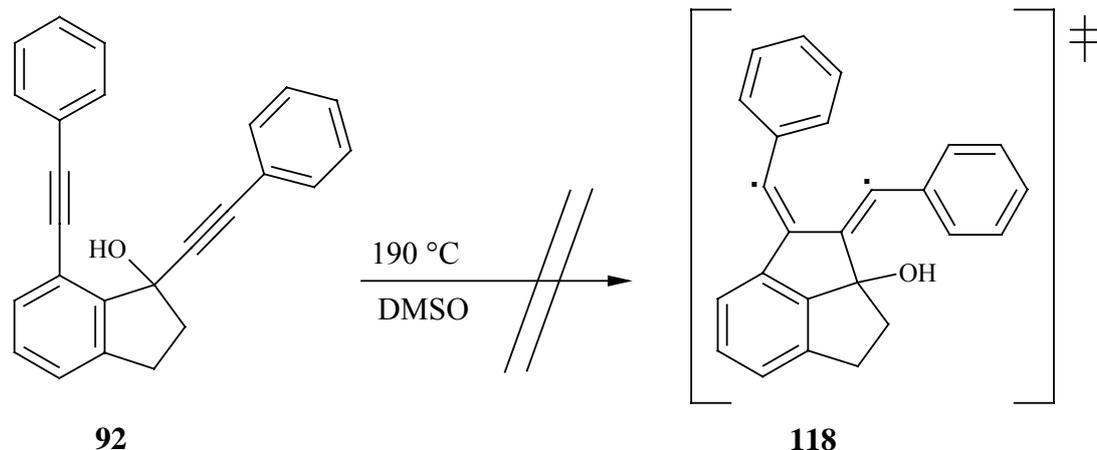
3. Verringerung der Cyclisierungstemperatur

Aus verschiedenen Veröffentlichungen, die die Verringerung der Cyclisierungstemperatur zum Thema hatten, hat sich eine Methode herauskristallisiert, um die Cyclisierungstemperatur auf das gewünschte Niveau (ca. 40 °C) zu senken.^[94,95] Bei den Bergman-Systemen mit zehngliedrigen Endiiringsystemen wurde durch Umhybridisierung eines sp^2 -C-Atoms in ein sp^3 -C-Atom die Ringspannung im Zehnring erhöht, wodurch der Abstand zwischen den CC-Dreifachbindungen verringert und dadurch die Cyclisierungstemperatur herabgesenkt wurde (Abb. 48).

Abb. 48: Verringerung der Cyclisierungstemperatur bei der Bergman-Cyclisierung



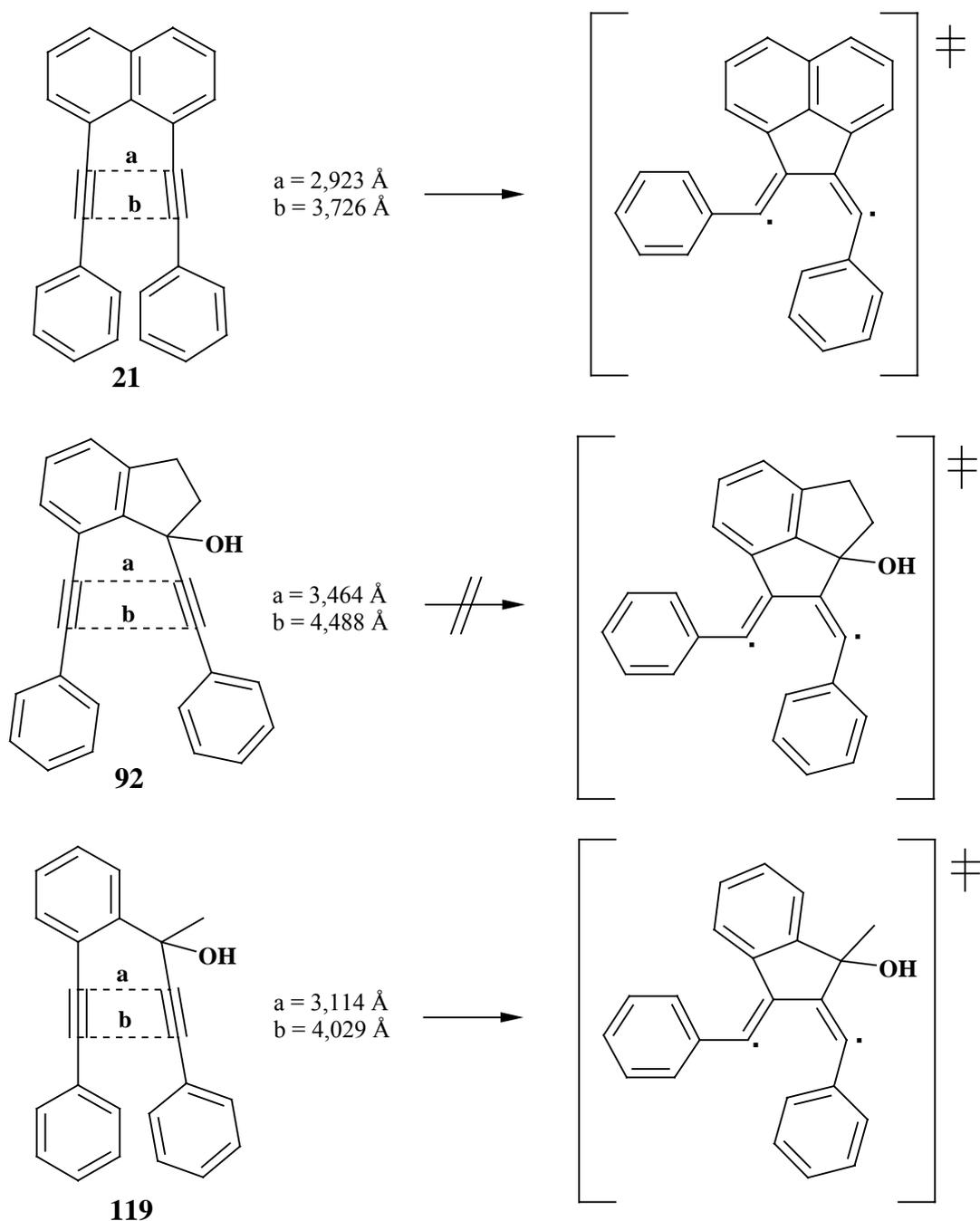
Verbindung **114** besteht aus einem leicht gespannten Zehnring mit einer Endiin-Einheit. Der Bindungsabstand der Dreifachbindungen beträgt 3,35 Å (mit MM2 bestimmter Abstand zwischen den C-Atomen c und d)^[94,95] bzw. 3,29 Å (AM1).^[96] Durch einen nuclephilen Angriff mit gleichzeitiger Reduktion wird aus dem Trisulfid eine Thioleinheit freigesetzt, welche durch die Addition an das Michael-System zum Endiin **115** führt. Der Bindungsabstand der Dreifachbindungen im Endiin **115** beträgt 3,16 Å (mit MM2 bestimmter Abstand zwischen den C-Atomen c und d)^[94,95] bzw. 3,11 Å (AM1).^[96] Die durch Umhybridisierung erhöhte Ringspannung führt zu einer Annäherung der CC-Dreifachbindungen von 3,35 Å bzw. 3,29 Å auf 3,16 Å bzw. 3,11 Å. Die Aktivierungsenergie der Cyclisierungsreaktion wird so stark herabgesetzt, dass das benzoide Diradikal **116** entstehen kann. Dieses ist zu einer Wasserstoffabstraktion (z.B. von der DNA) befähigt und wird dann zur aromatischen Verbindung **117**. Analog zu diesen Betrachtungen wurde eines der drei sp²-hybridisierten C-Atome zwischen den Acetyleneinheiten durch einen sp³-Kohlenstoff ausgetauscht. Dazu wurde zuerst eine Vorläuferverbindung zu Inden-System, nämlich der Alkohol **92** untersucht. Abb. 49 zeigt den Alkohol **92** und den dazugehörigen Übergangszustand **118**. Der im Übergangszustand neu gebildete Fünfring sollte aufgrund des eingeführten sp³-C-Atoms eine geringere Ringspannung besitzen, als im Übergangszustand **60** des Naphthalin-Systems bzw. in den Übergangszuständen **112a,b** des Benzofuran-Systems. Jedoch trat beim Erhitzen von **92** in DMSO auf 190 °C keine Cyclisierungsreaktion ein.

Abb. 49: Cyclisierungsversuch von Alkohol **92**

Nach der Berechnung (UBLYP/6-31G*) der Geometrie des Alkohols **92** konnte man sehen, dass die Abstände der C-Atome zwischen den Dreifachbindungen mit $a = 3,464\text{ \AA}$ und $b = 4,488\text{ \AA}$ noch mal etwas größer sind als im Benzofuran-Derivat **111** mit $a = 3,386\text{ \AA}$ und $b = 4,166\text{ \AA}$ (Abb. 46). Zwar sollte eine Annäherung der Dreifachbindungen aufgrund der sp^3 -Hybridisierung stattfinden, jedoch ist der Fünfring in **92** nicht planar, so dass die Dreifachbindung am Fünfring deutlich aus der Ebenen der Dreifachbindung am Benzolring herausgedrängt wird.

Betrachtet man den Übergangszustand **118** und den Übergangszustand **60** des Naphthalin-Systems (Abb. 50), kann man folgendes erkennen. Im Übergangszustand **118** mit zwei Fünfringen nebeneinander ist die Ringspannung im Vergleich zu Übergangszustand **60** des Naphthalin-Systems erhöht. Daher ist es verständlich, dass auch die Verbindung **92** eine höhere Aktivierungsenergie benötigte und bei Temperaturen von $190\text{ }^\circ\text{C}$ keine Cyclisierung eintrat.

Abb. 50:



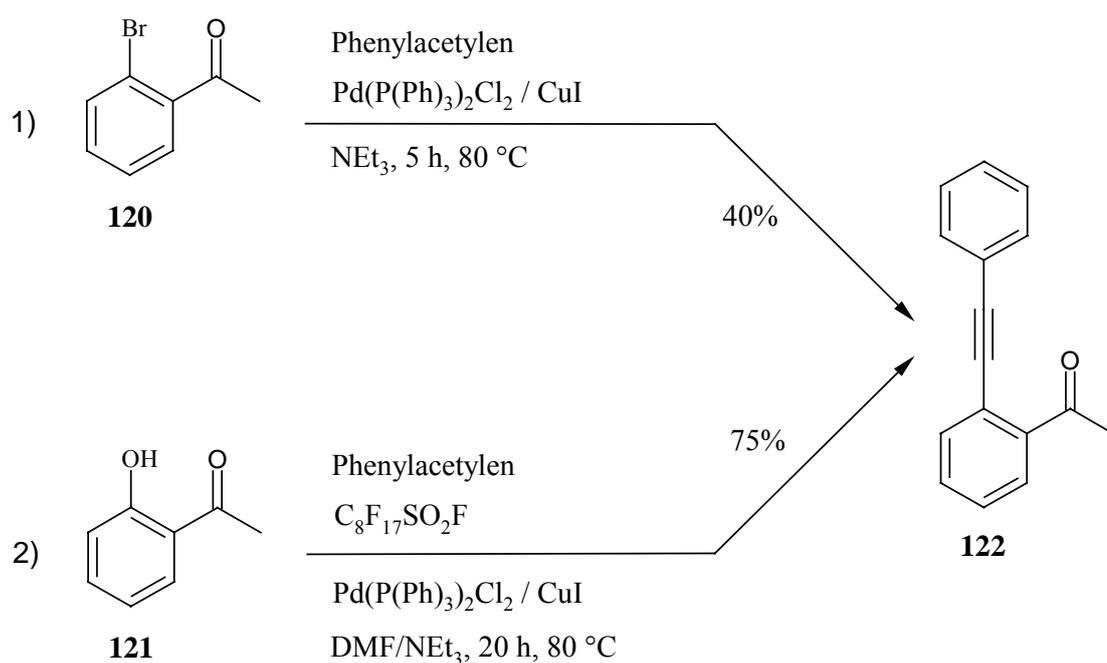
Zur Verkleinerung der beiden oben genannten Problematiken, d.h. zum einen den Abstand der Acetylen-Gruppen im Edukt zu verringern und zum anderen die Ringspannung des im Übergangszustand neugebildeten Fünfringes zu vermindern, wurde vom cyclischen Alkohol **92** auf das offene Benzyl-System **119** (Abb. 50) übergegangen. Vergleicht man die Bindungsabstände der Acetylene der Edukte **21**, **92** und **119**, ist klar die Verbindung **21** mit

a = 2,923 Å und b = 3,726 Å gegenüber **119** mit a = 3,114 Å und b = 4,029 Å bzw. **92** mit a = 3,464 Å und b = 4,488 Å bevorzugt. Bei den Übergangszuständen sind jedoch die Übergangszustände **127a,b** (Kapitel 3.3 und 3.4) mit dem etwas entspannteren neugebildeten Fünfring gegenüber Übergangszustand **60** bzw. Übergangszustand **118** bevorzugt. Wie die nachfolgenden Experimente und die Berechnungen der Cyclisierungsreaktion von Alkohol **119** (Kapitel 3.2-3.4) zeigen hat die Ringspannung im Übergangszustand wohl hier einen etwas größeren Einfluss als die Abstände der Acetylen-Einheiten in den Verbindungen **21**, **92** bzw. **119**.

3.1. Synthese des Benzyl-Systems **119**

Ausgehend vom 2-Bromacetophenon (**120**) bzw. 2-Hydroxyacetophenon (**121**) wurde über zwei verschiedene Synthesen das 2-(Phenylethynyl)acetophenon (**122**) erzeugt (Abb. 51), welches wiederum für die Synthese von dem Benzyl-System **119** verwendet wurde.

Abb. 51: Synthesestrategien von 2-(Phenylethynyl)acetophenon (**122**)



1. Synthese von Keton **122** über das Bromacetophenon **120**:

1 eq. 2-Bromacetophenon (**120**) wurde mit 1,2 eq. Phenylacetylen in Triethylamin gelöst, anschließend wurde die Katalysatormischung, bestehend aus 2 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl und 4 mol% CuI, hinzugefügt. Die Mischung wurde 5 Stunden bei 80 °C gerührt. Danach wurde das NEt₃ abdestilliert und die zurückgebliebene Substanz an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Nach mehrmaliger Chromatographie erhielt man das 2-(Phenylethynyl)acetophenon (**122**) als hellgelbes Öl in 40%iger Ausbeute.

2. Synthese von Keton **122** über das Hydroxyacetophenon **121**.^[85]

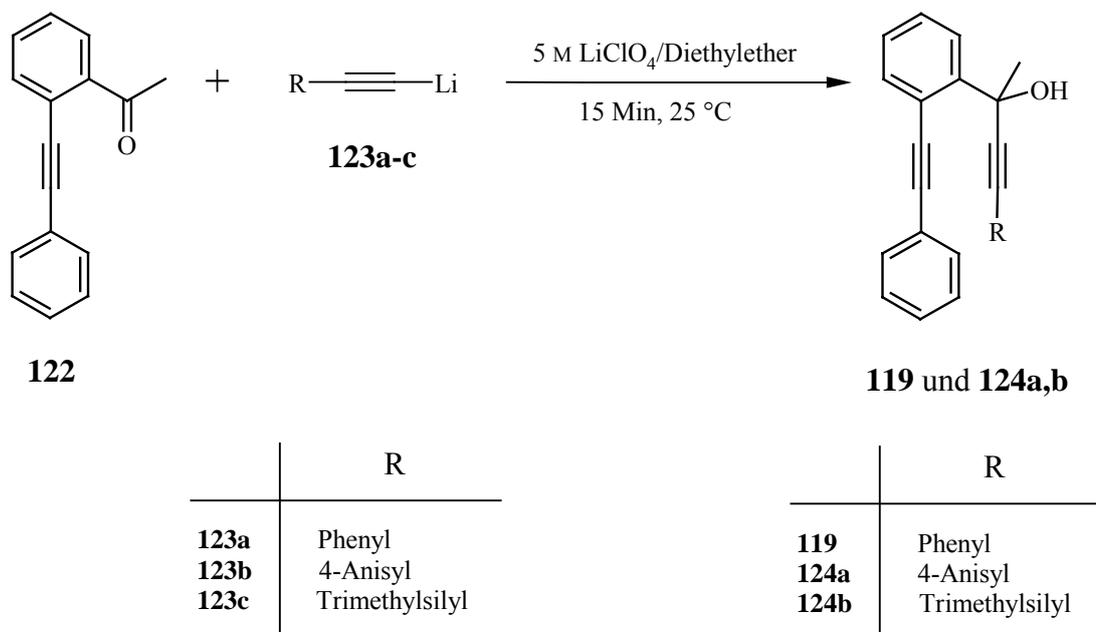
1 eq. 2-Hydroxyacetophenon (**121**), 1,2 eq. Phenylacetylen und 1,1 eq. Perfluor-1-octansulphonylfluorid, 2 mol% Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl und 4 mol% CuI wurden in einer Mischung aus NEt₃ und DMF 20 Stunden auf 80 °C erhitzt. Dann wurde das NEt₃ abdestilliert und der Rest mit Diethylether aufgenommen, mit verdünnter HCl-Lösung ausgewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Das Keton **122** wurde nach Abdestillieren des Diethylethers an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Man erhielt das reine Keton **122** in 75%iger Ausbeute.

Im Rohprodukt von Synthese 1 über das Bromacetophenon **120** konnte ein wesentlich höherer Anteil am Keton **122** mittels ¹H-NMR nachgewiesen werden (80%) als tatsächlich isoliert werden konnte (40%). Dies kam aufgrund der schlechten chromatographischen Trennbarkeit von Acetophenon **120** und dem Keton **122** zustande.

Die Synthese 2 über das Hydroxyacetophenon **121** zeigte zwar eine etwas geringere Ausbeute an Rohprodukt **122** (78%), jedoch lies sich das Ausgangsmaterial **121** durch Ausschütteln im basisch-wässrigen Milieu leicht vom Rohprodukt **122** abtrennen. Durch einmalige Chromatographie konnte man reines 2-(Phenylethynyl)acetophenon (**122**) in 75%iger Ausbeute erhalten.

Ausgehend vom Keton **122** sollten über eine nucleophile Addition mit den Acetylenen **123a-c** mit anschließender Hydrolyse die Alkohole **119** und **124a,b** erzeugt werden (Abb 52).

Abb. 52: Darstellung der Alkinole **119** und **124a,b**



Anfängliche Versuche die nucleophile Addition in reinem Diethylether bzw. in reinem THF durchzuführen erbrachten nur schlechte bis mäßige Ausbeuten (30-66%). Die Aktivität des Ketons konnte durch Zugabe einer Lewis-Säure (LiClO₄ in Diethylether) erheblich gesteigert werden. Genauere Untersuchungen zu diesem Thema und ein Vergleich zu einer anderen für diese Zwecke guten Lewis-Säure (CeCl₃ in THF)^[85] wird in Kapitel 3.5. diskutiert. Im folgenden werden die Synthesen von **119** und **124a,b** in einer 5 M LiClO₄/Diethylether-Lösung beschrieben.

Zu einer Lösung aus 1 eq. Keton **122** in 5 M LiClO₄/Diethylether wurde bei 20 °C und unter Argonatmosphäre 2 eq. Acetylid **123a-c**, ebenfalls gelöst in 5 M LiClO₄/Diethylether, hinzugefügt. Nach 15 Minuten wurde eine NH₄Cl-Lösung hinzugegeben. Der Alkohol **119** bzw. **124a,b** wurde mit Diethylether extrahiert. Nach Trocknung mit MgSO₄ wurde an Kieselgel mit wechselnden Mischungen von Pentan und Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15 Addition von Lithiumacetylid **123a-c** an das Keton **122** in 5 M LiClO₄/Diethylether^[a]

Keton	Lithiumacetylid	Zeit (min)	Temperatur (°C)	Produkt	Ausbeute (%)
122	123a	15	20	119	97
122	123b	15	20	124a	97
122	123c	15	20	124b	70

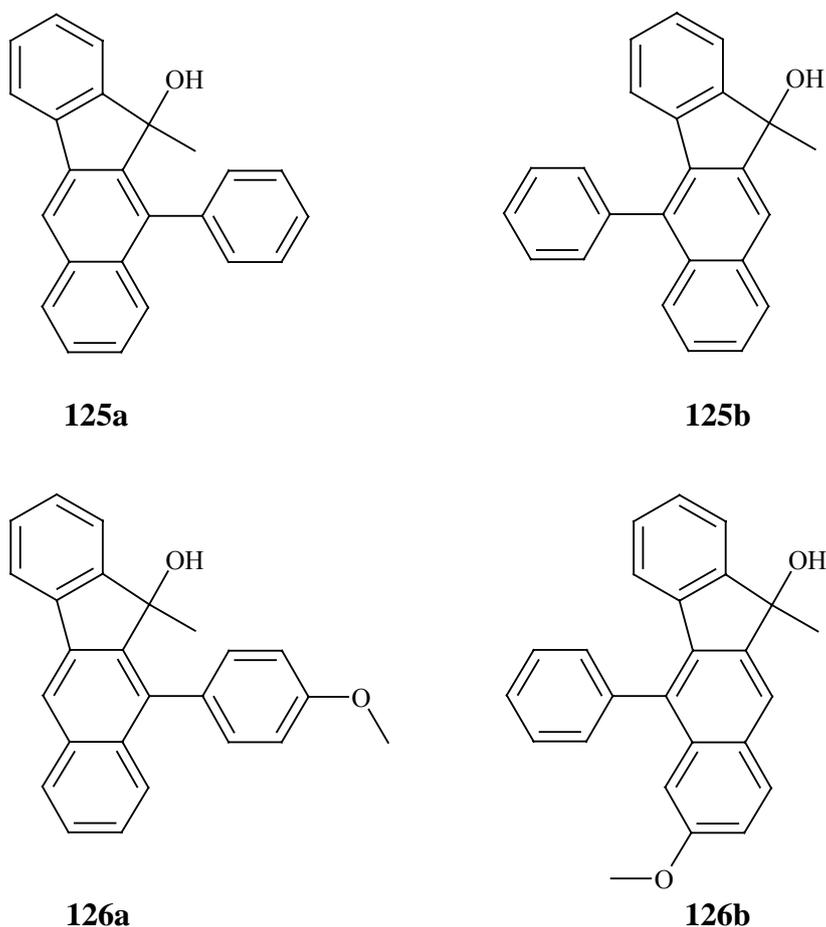
^[a] Alle Reaktionen wurden unter Argon mit ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt

3.2. Cyclisierungsversuch des Benzyl-Systems **119**

Um die Cyclisierungsreaktion des Benzyl-Systems **119** zu untersuchen, wurden die in den Kapiteln 2.1.1. und 3.1. synthetisierten Alkohole **92** und **119** und **124a,b** in DMSO erhitzt. Wie schon in Kapitel 3. gezeigt, konnte das Indanol-Derivat **92** auch bei Temperaturen von 190 °C nicht zur Cyclisierung gebracht werden. Der Fünfring verhindert eine leichte Annäherung der CC-Dreifachbindungen, so dass die Aktivierungsenergie weit über der des Naphthalin-Systems lag. Die Benzylalkohole **119** und **124a** konnten in DMSO schon bei Temperaturen von 80 °C bzw. 85 °C zur Ringbildung angeregt werden. Für sie ergab sich eine wesentlich niedrigere Aktivierungsenergie (Kapitel 3.3 und 3.4) als für das Naphthalin-Derivat **21** (Kapitel 1.3.4.).

Um die Alkohole **119** und **124a** vollständig abreagieren zu lassen, wurden die Verbindungen 7 bzw. 6 Stunden auf 100 °C in DMSO erhitzt. Anschließend wurde das DMSO im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether aufgenommen und das restliche DMSO mit Wasser ausgewaschen. Nach Trocknung mit MgSO₄ wurden die erhaltenen Rohprodukte mittels HPLC gereinigt. Bei der Cyclisierungsreaktion der Alkohole **119** und **124a** entstanden unter Ringschluss die Benzo[b]fluorene **125a,b** und **126a,b** (Abb. 53).

Abb. 53: Benzo[b]fluorene **125a,b** und **126a,b**



Die präparativen Ergebnisse dieser Cyclisierungsreaktion sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16 Thermische Cyclisierungsreaktionen der Alkohole **119** und **124a** zu ihren Benzo[b]fluorenolen **125a,b** und **126a,b** und Versuch der thermischen Cyclisierung des Alkohols **124b**

Alkohol	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Produkt(e) (Ausbeute)
119	100	7	125a (83,5), 125b (13,6)
124a	100	6	126a (63), 126b (34)
124b	190	10	Edukt (99)

Der Alkohol **124b** konnte, wie schon bei Verbindung **53j** beim Naphthalin-System vorhergesagt, aufgrund der geringen radikalstabilisierenden Wirkung der Trimethylsilyl-Gruppe, auch bei 190 °C für 10 Stunden nicht zur Reaktion gebracht werden.

3.3. Auswertung der gemessenen Aktivierungsparameter und ihre Interpretation

Zur Überprüfung, ob die Cyclisierungsreaktion von **119** und **124a**, ähnlich wie beim Naphthalin-System **21**, über einen diradikalischen Übergangszustand zu einem diradikalischen Zwischenprodukt mit anschließender stabilisierender Wasserstoffwanderung zum Endprodukt führt, wurden die Aktivierungsparameter: die Aktivierungsenergien E_a , die Aktivierungsenthalpien ΔH^\ddagger , die freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger und die Aktivierungsentropien ΔS^\ddagger der Cyclisierungsreaktion von Alkohol **119** und **124a**, bestimmt. Die Messungen wurden im Bereich von 80 °C bis 105 °C durchgeführt. In Tabelle 17 sind dazu die Edukte, die Produkte mit den dazugehörigen Aktivierungsparametern E_a , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger der Cyclisierungsreaktionen dargestellt. Um gleichbleibende Bedingungen zu schaffen, wurde in allen Fällen DMSO- d_6 als Lösungsmittel benutzt. Die hier beschriebenen Cyclisierungsreaktionen sind erster Ordnung. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 17. Die Parameter beziehen sich auf Standardbedingungen bei 25 °C.

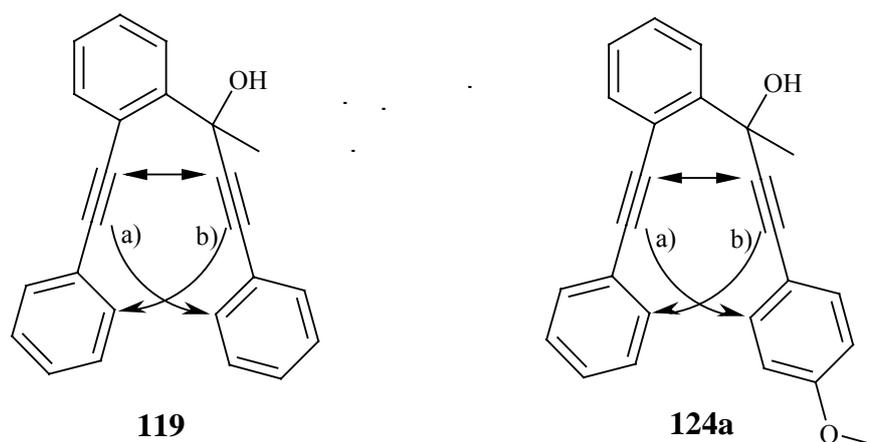
Tabelle 17 Aktivierungsparameter der thermischen Cyclisierungsreaktion der Alkohole **119** und **124a** in DMSO bezogen auf Standardbedingungen bei 25 °C

Edukt	Produkt(e)	k (s ⁻¹)	E _a (kJ/mol)	ΔH [‡] (kJ/mol)	ΔG [‡] (kJ/mol)	ΔS [‡] (j/K • mol)
119	125a	1,5 • 10 ⁻⁸	109,6	107,1	117,5	-34,8
		± 1,5 • 10 ⁻⁸	± 1,9	± 1,9	± 2,5	± 10,5
	125b	2,3 • 10 ⁻⁹	110,6	108,2	122,2	-47,3
		± 2,2 • 10 ⁻⁹	± 1,8	± 1,8	± 2,3	± 9,8
124a	126a	2,3 • 10 ⁻⁸	104,4	101,9	116,5	-48,9
		± 1,6 • 10 ⁻⁸	± 1,3	± 1,3	± 1,7	± 7,0
	126b	1,1 • 10 ⁻⁸	105,5	103,0	118,4	-51,7
		± 1,1 • 10 ⁻⁸	± 1,8	± 1,8	± 2,4	± 10,4

Die im Folgenden beschriebenen Produktverteilungen und kinetischen Messungen deuten auf den Radikalmechanismus, analog zum Radikalmechanismus des Naphthalin-Derivates **21** hin. Dieser wurde in den Kapiteln 1.3.2.-1.3.4. genau beschrieben und in Abb. 35 dargestellt.

In Alkohol **119** sind die beiden Substituenten an den beiden Acetyleneinheiten mit dem Phenylring identisch, d.h. das unterschiedliche Cyclisierungsverhalten zu den Benzo[b]fluorenolen **125a,b** ist nur davon abhängig, wie die anderen Substituenten an den Acetyleneinheiten die Reaktion beeinflussen. Die eine Seite trägt auch einen Phenylring, während die andere Seite ein Alkylolrest darstellt.

In Abb. 54 sind die Möglichkeiten des Ringschlusses dargestellt.

Abb. 54: Möglichkeiten des Ringschlusses von Alkinol **119** und **124a**

Dabei trat der Phenylring, der über die Acetyleneinheit mit einem weiteren Phenylring (Reaktionsweg b) verbunden war, wesentlich leichter in die Cyclisierungsreaktion ein, als der Phenylring, der über die Acetyleneinheit mit dem Alkylgerüst (Reaktionsweg a) verbunden war. Durch die unterschiedliche Umgebung der beiden Phenylacetylen-Reste in Verbindung **119** entstanden in den Übergangszuständen **127a,b** unterschiedliche Ringspannungen in den neugebildeten Fünfringen.

Dies sieht man an dem Unterschied der freien Aktivierungsenthalpien mit 117,5 kJ/mol für **127a** bzw. 122,2 kJ/mol für **127b**. Es ergab sich daraus auch ein deutlicher Ausbeuteunterschied von 83,5% für **125a** bzw. 13,3% für **125b**.

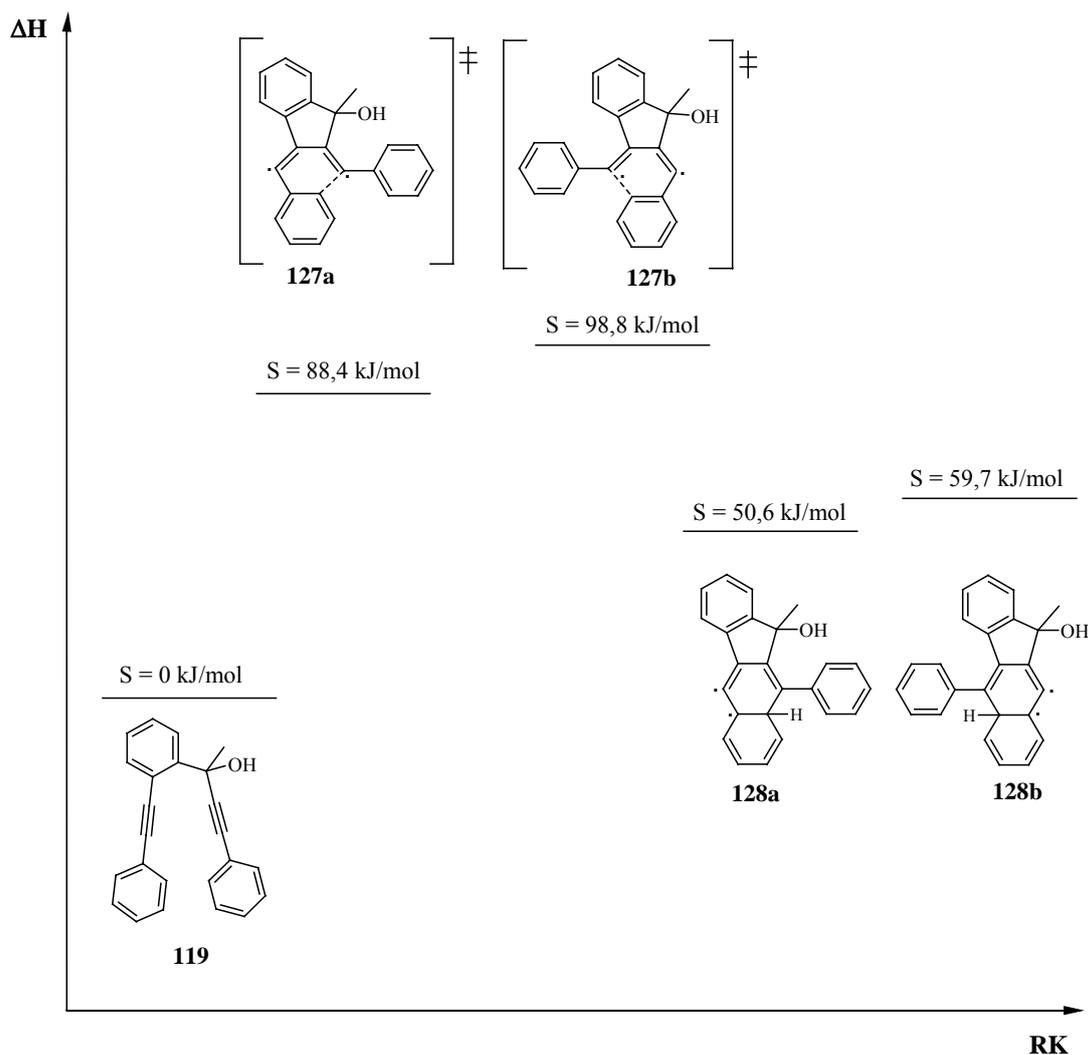
Um zu studieren wie sich die Reaktivität und das Produktverhältnis veränderte, wurde der Phenylring, der an der Acetyleneinheit mit Alkylgerüst saß, durch einen Anisylrest ersetzt. Mit den bisher aus den Naphthalin-Derivaten gewonnenen Erkenntnissen sollte sich nun die Seite des Alkylgerüsts stärker an der Cyclisierungsreaktion beteiligen. Tatsächlich beteiligte sich der Anisylring (Reaktionsweg a) stärker an der Cyclisierungsreaktion als der ersetzte Phenylring in Verbindung **119**. Das Produktverhältnis blieb zwar für **126a** und **126b** mit 63,1% zu 34% stärker auf der Seite des Benzo[b]fluorens **126a**, jedoch sieht man, dass mit Eintritt des Anisylringes die Ausbeute an Benzo[b]fluorenol **126b** zunahm. Dabei

beschleunigte der Anisylring nicht nur seine eigene Ringbildung, sondern auch die Cyclisierungsreaktion des benachbarten Phenylrings. Das wurde eindrucksvoll durch die bei 70 °C beginnende Cyclisierungsreaktion von **124a** im Vergleich zu 75 °C bei Verbindung **119** demonstriert. Daher war die freie Aktivierungsenthalpie von 116,5 kJ/mol bei der Bildung von **126a** auch die geringste gemessene freie Aktivierungsenthalpie. Genau wie beim Naphthalin-System wurde auch im Verhältnis der Anisylring stärker in die Cyclisierungsreaktion einbezogen als der Phenylring. In der gemischtaromatischen Verbindung **124a** entschied über das Produktverhältnis zum einen, wie leicht sich der Aromat sich von Radikalen angreifen ließ. Da das Benzylradikal als Elektrophil angesehen werden kann, wurde bei der gemischtaromatischen Verbindung **124a** der elektronenreichere Anisylring stärker angegriffen als der Phenylring der Verbindung **119**. Zum anderen war die Ringspannung in den Übergangszuständen **140a** bzw. **140b** entscheidend. Beide Effekte zusammen bewirkten, dass das Produktverhältnis für **126a** und **126b** 63,1% zu 34% betrug. Die Werte für ΔH^\ddagger lagen im Bereich von 101,9–108,2 kJ/mol dicht bei einander, so dass sie sich durch einen diradikalischen Übergangszustand (analog zum Übergangszustand **60**) (Abb. 35) erklären ließen. Die Werte für ΔS^\ddagger lagen zwischen -34,8 und -51,7 j/K • mol. Wie bei einer Cyclisierungsreaktion zu erwarten war, handelte es sich dabei um negative Zahlenwerte. Da das Benzyl-System im Vergleich zum Naphthalin-System unsymmetrisch gebaut ist, kann man hier die Entropieänderung aufgrund der aromatischen Sublicituenten nicht so einfach diskutieren.

3.4. Berechnung der Geometrie des Benzylsystems

Die nachfolgenden Berechnungen von Strukturen und Energien wurden mit Mopac2000 (AM1) voroptimiert und abschließend mit Gaussian03 mit UBLYP/6-31G* berechnet. In Abb. 55 wird der energetische Verlauf der Cyclisierungsreaktion des Alkohols **119** nur bis zum ersten diradikalischen Zwischenprodukt beschrieben, da dieser Schritt wie beim Naphthalin-Derivat **21** der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt sein sollte. Es wurden die Aktivierungsenthalpien von **127a** und **127b** bzw. die Reaktionsenthalpien von **128a** und **128b** relativ zu Alkohol **119** bei 25 °C berechnet.

Abb. 55: Berechnete (UBLYB/6-31G*) energetische Verhältnisse der Cyclisierungsreaktion von **119**



Ein Vergleich der berechneten Aktivierungsparameter und der Ergebnisse der kinetischen Messungen ist in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18 Experimentelle und berechnete Bestimmung der Aktivierungsparameter der thermischen Cyclisierungsreaktion der Alkohole **119** und **124a** in DMSO bezogen auf Standardbedingungen bei 25 °C

Edukt	Übergangs- zustand	experimentell/ berechnet	ΔH^\ddagger (kJ/mol)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	ΔS^\ddagger (j/K • mol)
119	127a	experimentell	107,1	117,5	-34,8
		berechnet	88,4	109,5	-70,7
	127b	experimentell	108,2	122,2	-47,3
		berechnet	98,8	117,4	-62,6
124a	129a	experimentell	101,9	116,5	-48,9
		berechnet	86,9	110,3	-78,7
	129b	experimentell	103,0	118,4	-51,7
		berechnet	92,8	114,6	-72,8

Man sieht hieran, dass alle drei Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger im experimentellen wie auch im berechneten Fall mit den jeweiligen diradikalischen Übergangszuständen der Cyclisierungsreaktion übereinstimmen. Diese werden nochmals in Abb. 56 dargestellt. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Berechnung ist nicht ganz so gut wie beim Naphthalin-Derivat **21**. Die Abweichung der ΔH^\ddagger -Werte zwischen Experiment und Rechnung ist für den Übergangszustand **127a** mit 18,7 kJ/mol am größten, während die Abweichung für den Übergangszustand **127b** mit 9,4 kJ/mol am geringsten ist. Die für die Reaktionsgeschwindigkeit wichtigen ΔG^\ddagger -Werte liegen in Experiment und Berechnung gut beieinander. Die Abweichungen streuen hier nur im Bereich 8 kJ/mol für Übergangszustand **127a** bis zu nur 3,8 kJ/mol für Übergangszustand **129b**. In den Alkoholen **119** und **124a** steckt eine wesentlich größere Beweglichkeit als in Verbindung **21**, welche sich auch in der schwierigeren und langwierigeren Berechnung von Struktur und Energie widerspiegelt.

In Abb. 56 werden die wichtigen Bindungsabstände und Bindungswinkel der Übergangszustände **127a**, **127b**, **129a** und **129b** dargestellt und in Tabelle 19 aufgelistet.

Abb. 56: Geometrien der Übergangszustände **127a,b** und **129a,b**

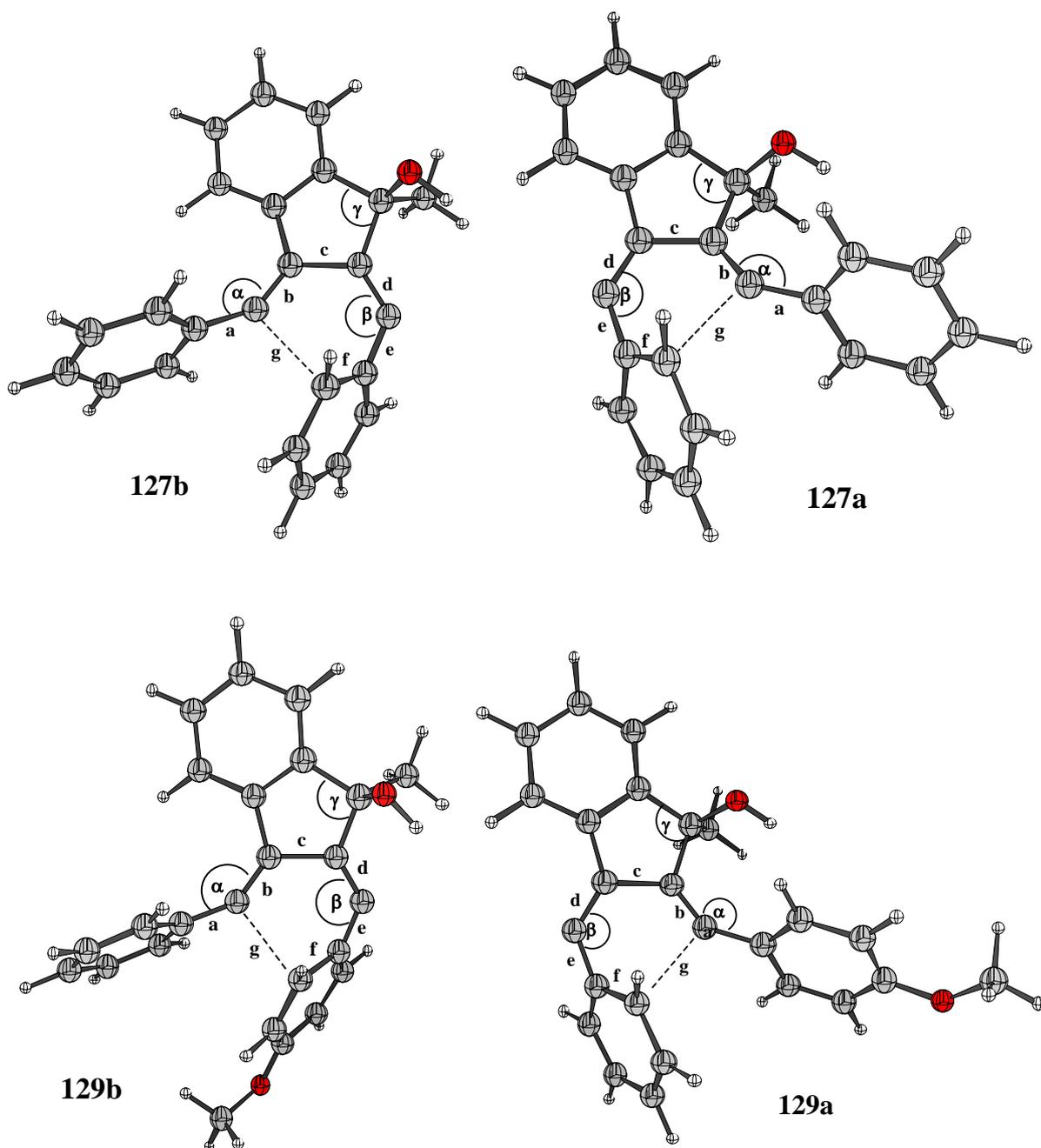


Tabelle 19 Bindungslängen und Bindungswinkel der Übergangszustände **127a,b** und **129a,b**

Übergangszustand	Bindungslängen/Å	a	b	c	d	e	f	g
		α	β	γ				
127a		1,4295	1,3075	1,5645	1,3285	1,3995	1,4495	2,428
		145,5	128,0	102,7				
127b		1,4285	1,3165	1,5665	1,3225	1,4005	1,4505	2,371
		146,7	127,0	102,6				
129a		1,4285	1,3095	1,5585	1,3315	1,4005	1,4505	2,395
		144,8	126,9	102,5				
129b		1,4285	1,3175	1,5645	1,3235	1,3975	1,4495	2,377
		146,4	127,3	102,6				

Besonders interessant an den Übergangszuständen ist der Winkel γ mit durchschnittlich 102,6 °. Dieser Winkel stimmt viel besser mit einem sp^3 -hybridisierten C-Atom überein, als mit einem sp^2 -hybridisierten C-Atom, aus dem Übergangszustand **60** des Naphthalin-Systems. Daher kam auch die Absenkung der Cyclisierungstemperatur um ca. 30 °C im Vergleich zum Naphthalin-System. Weiterhin ist der Atomabstand g zu erwähnen. Man erkennt, je früher der Übergangszustand ist, je größer der Atomabstand in den Übergangszuständen **127a** und **127b** bzw. **129a** und **129b** ist, desto geringer ist die freie Aktivierungsenthalpie.

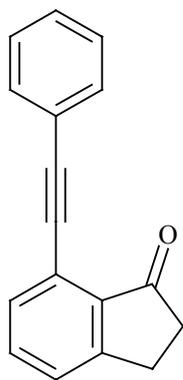
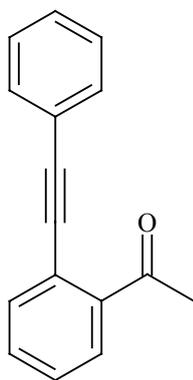
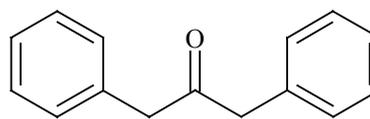
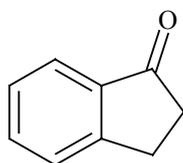
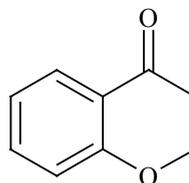
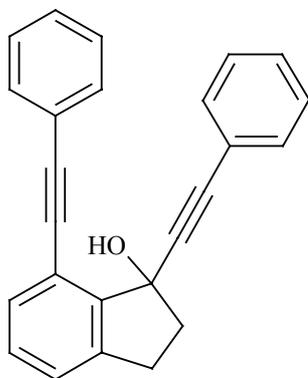
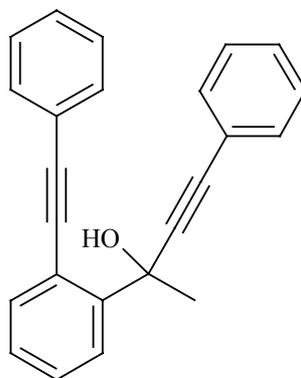
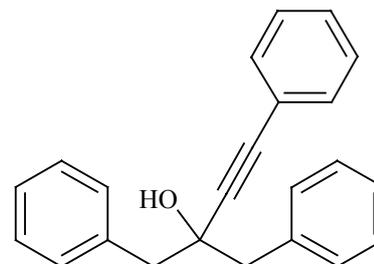
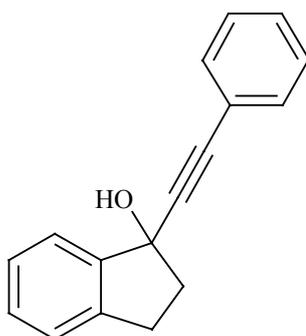
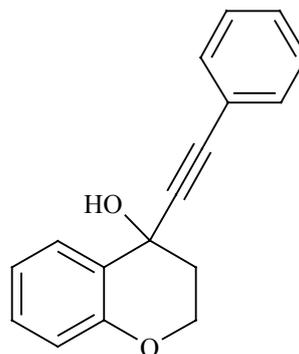
3.5. Vergleich der nucleophilen Addition von Acetyliden und Alkyliden an leicht enolisierbaren Ketonen in $\text{LiClO}_4/\text{Diethylether}$ bzw. CeCl_3/THF ^[85]

Bei der Addition von Grignard-Reagenzien bzw. Lithiumorganyle an Ketone können Enolisierung, Aldolkondensation und Reduktion^[97-100] die eigentliche Addition in den Hintergrund drängen. Um dies zu vermeiden sind die Ketone für die Addition durch verschiedene Lewis-Säuren aktiviert worden.^[101] Als besonders wirksam hat sich eine Suspension aus wasserfreiem CeCl_3 in THF bzw. 1,2-Dimethoxyethan herausgestellt.^[101] Bei der Wirkungsweise werden zwei verschiedene Sachverhalte diskutiert. Zum Einen ist postuliert worden, dass das CeCl_3 eine Verbindung mit dem Grignard-Reagenz bzw. mit dem Lithiumorganyl eingeht. Dazu sind verschiedene Vorschläge gemacht worden. Zum Beispiel könnte eine σ -Bindung (R-CeCl_2) ausgebildet werden bzw. ein Komplex ($[\text{RCeCl}_3]$) entstehen. Eine andere Möglichkeit beinhaltet einen schwachen assoziierten Komplex ($\text{RLi} \cdot \text{CeCl}_3$) oder Komplex ($\text{RMgX} \cdot \text{CeCl}_3$).^[97,102-106] Zum Anderen könnte das CeCl_3 als starke oxophile Lewis-Säure sich an die Keto-Gruppe koordinieren, so dass die Nebenreaktionen gegenüber der Additionsreaktion zurückgedrängt werden.^[101,107,108] Es konnte gezeigt werden, dass mit 1,3-Diketonen, die mit CeCl_3 aktiviert wurden, mit Grignard-Reagenzien die korrespondierenden β -Hydroxyketone in guter Ausbeute erhalten wurden. Lässt man jedoch das CeCl_3 zuerst mit den Grignard-Reagenzien reagieren, erhält man in den meisten Experimenten nur das Ausgangsmaterial zurück.^[107] Diese Experimente sprechen eher dafür, dass CeCl_3 als sehr gute Lewis-Säure die Keto-Gruppe aktiviert. Aus vorhergehenden Arbeiten unserer und anderer Arbeitsgruppen^[109-111] war bekannt, dass ein weiteres sehr stark oxophiles Reagenz eine 5 M Lösung von LiClO_4 in Diethylether darstellt. Dies ist ein exzellentes Medium für polare Reaktionen, welches bei Additionsreaktionen mit

verschiedenen nucleophilen Reagenzien wie z.B. Ketenacetale,^[112,113] Allylstanane,^[109,114,115] und Trimethylsilylcyanid^[112,113,116] an Carbonylverbindungen zum Einsatz gekommen ist. Um mehr über die Rolle von CeCl_3 und über die Effizienz von 5 M Lösung von LiClO_4 in Diethylether bei nucleophilen Additionen von Acetyliden und Alkyliden an enolisierbaren Ketonen zu erfahren, wurde vergleichend die nucleophile Addition von Acetyliden und Alkyliden an enolisierbaren Ketonen in 5 M LiClO_4 /Diethylether, mit CeCl_3 in THF und in reinem THF studiert.^[85]

In Abb. 57 sind die Ketone **91**, **122** und **130a-c** und die bei der nucleophilen Addition entstehenden korrespondierenden Alkohole **92**, **119** und **131a-c** dargestellt.

Abb. 57: Die Ketone **91**, **122** und **130a-c** und die bei der nuclephilen Addition entstehenden korrespondierenden Alkohole **92**, **119** und **131a-c**

**91****122****130a****130b****130c****92****119****131a****131b****131c**

Die Additionsreaktion von Lithiumphenylacetylid mit den Ketonen **91**, **122** und **130a,b** in 5 M LiClO₄/Diethylether erbrachte hohe Ausbeuten an den korrespondierenden Alkoholen **92**, **119** und **131a,b**. Ähnlich gute Ergebnisse erhielt man, wenn der Versuch mit wasserfreiem CeCl₃ in THF durchgeführt wurde. Dagegen sank die Ausbeute an den Alkoholen **92**, **119** und **130a,b** stark ab, wenn man die Reaktion ohne Aktivator in reinem THF ausführte. Auch mit dem Keton **130c** erhielt man mit 5 M LiClO₄/Diethylether bzw. CeCl₃ in THF noch mittlere Ausbeuten vom Alkohol **131c**, während in reinem THF nur 16% des Alkohols **131c** entstande. Die Ausbeute an den Alkoholen **92**, **119** und **131a-c** waren stark von der Acidität der Ausgangsketone **91**, **122** und **130a-c** abhängig. In reinem THF korrelierten die Ausbeuten mit dem pK_s-Wert des jeweiligen Ketons (pK_s-Werte für das α-H folgender Ketone in DMSO gemessen: 1,3-Diphenylaceton = 18,7; 1-Idanon = 23; Acetophenon = 24).^[117] Die prozentual höchsten Ausbeutesteigerungen erzeugte man bei der Reaktion der sauren Ketone **130a** bzw. **130c** in 5 M LiClO₄/Diethylether bzw. CeCl₃/THF. Hier konnten die Ausbeuten verdreifacht werden. Bei den weniger sauren Ketonen **91**, **122** bzw. **130b** wurden die Ausbeuten verzweifacht. Die Nebenreaktion der Enolisierung war nicht nur von der Acidität der Ketone abhängig, sondern auch von der Basizität des Acetylides. Dies ist sehr schön an den Ergebnissen in Tabelle 15 aus Kapitel 3.1 zu erkennen. Das etwas basischere Lithiumtrimethylsilylacetylid (**123c**) ergab eine etwas geringere Ausbeute mit 70% als die beiden Lithiumarylacetylde **123a** bzw. **123b** mit 97%.

Die Ergebnisse der nucleophilen Addition von Lithiumphenylacetylid an die Ketone **91**, **122** und **130a-c** sind in Tabelle 20 zusammengefasst.

Tabelle 20 Addition von Lithiumphenylacetylid (**123a**) an die Ketone **91**, **122** und **130a-c**

Keton	Medium	Zeit (min)	Temperatur (°C)	Produkt	Ausbeute (%)
122	LiClO ₄ /Ether	15	20	119	97
122	CeCl ₃ /THF	30	0	119	99
122	THF	120	0	119	66
130a	LiClO ₄ /Ether	15	20	131a	99
130a	CeCl ₃ /THF	30	0	131a	98
130a	THF	120	0	131a	29
91	LiClO ₄ /Ether	15	20	92	70
91	CeCl ₃ /THF	30	0	92	73
91	THF	120	0	92	45
130b	LiClO ₄ /Ether	15	20	131b	71
130b	CeCl ₃ /THF	30	0	131b	77
130b	THF	120	0	131b	40
130c	LiClO ₄ /Ether	15	20	131c	42
130c	CeCl ₃ /THF	30	0	131c	44
130c	THF	120	0	131c	16

[a] Alle Reaktionen wurden unter Argon mit ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt

Um zu untersuchen, welche Auswirkung die Basizität und die sterische Hinderung des Nucleophils und die sterische Hinderung des Ketons auf die Additionsreaktion mit und ohne Aktivatoren haben, wurden einige sterisch gehinderte Ketone mit verschiedenen Grignard-Reagenzien umgesetzt. Bei der Umsetzung von 1,3-Diphenylaceton (**130a**) mit *n*-Butylmagnesiumbromid in reinem THF erhielt man das 2-Benzyl-1-phenyl-2-hexanol (**132**) in 20%iger Ausbeute. Wurde die Addition in LiClO₄/Diethylether bzw. CeCl₃/THF durchgeführt, war eine deutliche Erhöhung der Ausbeute auf 74% bzw. 82% zu erkennen. Die

Ausbeute der Additionsreaktion ohne Lewis-Säure war aufgrund des etwas basischeren *n*-Butylmagnesiumbromids im Vergleich zur Addition des Acetylids **123a** um ein Drittel gesunken. Eine Ausbeuteverringerng um ein Fünftel, im Vergleich zur Addition des Acetylids **123a** an das Keton **130a**, erhielt man, wenn man die Reaktion in LiClO₄/Diethylether bzw. CeCl₃/THF ablaufen lies. Auch die Reaktionen in LiClO₄/Diethylether bzw. CeCl₃/THF von 3,4-Dihydronaphthalin-2(1*H*)-on (**133**) bzw. Cyclohexanon (**134**) mit *n*-Butylmagnesiumbromid bzw. *iso*-Propylmagnesiumchlorid führten zu den entsprechenden Alkoholen 2-Butyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-ol (**135**) bzw. 1-*iso*-Propylcyclohexanol (**136**) in guten Ausbeuten. Lag die sterische Hinderung entweder auf der Seite des Ketons (2,4-Dimethyl-3-pentanon (**137**) reagierte mit *n*-Propylmagnesium-bromid) oder auf der Seite des Alkylides (Cyclohexanon (**134**) reagierte mit *iso*-Propylmagnesiumchlorid), so sah man trotz der Hinderung in LiClO₄/Diethylether bzw. CeCl₃/THF eine Verdoppelung der Ausbeute an den nach der Addition entstandenen Alkoholen **136** bzw. 3-*iso*-Propyl-2-methyl-3-hexanol (**138**) gegenüber der Reaktionen in reinem THF. Wurde bei der Additionsreaktion ein sterisch gehindertes Ketone wie z.B. **137** eingesetzt, so erhielt man auch das Reduktionsprodukt 2,4-Dimethyl-3-pentanol (**139**). Bei der Reaktion von einem sterisch gehinderten Keton **137** mit einem sterisch gehinderten *iso*-Propylmagnesiumchlorid entstand neben dem gewünschten Additionsprodukt (3-*iso*-Propyl-2,4-dimethyl-3-pentanol (**139**)) auch das Reduktionsprodukt (2,4-Dimethyl-3-pentanol (**139**)). Auch hier vermochte CeCl₃/THF die Nebenreaktion (Reduktion) zurückzudrängen. LiClO₄/Diethylether gilt jedoch selbst als sterisch gehinderter Aktivator,^[118] so dass hier die Aktivierung ausblieb und die Reaktion mit dem Ergebnis in reinem THF übereinstimmte, so dass die Reduktion zur Hauptreaktion wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengefasst.

Tabelle 21 Addition von verschiedenen Grignard-Reagenzien an die Ketone **130a**, **133**, **134** und **137**

Ketone	Grignard	Medium	Temperatur (°C)	Zeit (min)	Produkt(e)	Ausbeute (%)
130a	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	LiClO ₄ /Et ₂ O	20	15	132 ^{a)}	74
130a	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	CeCl ₃ /THF	0	30	132 ^{a)}	82
130a	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	THF ^[14]	0	120	132 ^{a)}	20
133	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	LiClO ₄ /Et ₂ O	20	15	135 ^{a)}	37
133	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	CeCl ₃ /THF	0	30	135 ^{a)}	75
133	<i>n</i> -C ₄ H ₉ MgBr	THF ^[14]	0	120	135 ^{a)}	6
134	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ MgCl	LiClO ₄ /Et ₂ O	20	15	136 ^{b)}	63
134	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ MgCl	CeCl ₃ /THF ^[2]	0	30	136 ^{b)}	72
134	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ MgCl	THF ^[2]	0	120	136 ^{b)}	30
137	<i>n</i> -C ₃ H ₇ MgBr	LiClO ₄ /Et ₂ O	20	15	138 ^{b)}	71
					139 ^{b)}	29
137	<i>n</i> -C ₃ H ₇ MgBr	CeCl ₃ /THF	0	30	138 ^{b)}	67
					139 ^{b)}	29
137	<i>n</i> -C ₃ H ₇ MgBr	THF	0	120	138 ^{b)}	35
					139 ^{b)}	65
137	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ MgCl	LiClO ₄ /Et ₂ O	20	15	140 ^{b)}	9
					139 ^{b)}	56
137	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ MgCl	CeCl ₃ /THF ^[2]	0	30	140 ^{b)}	52
					139 ^{b)}	31
137	<i>iso</i> -C ₃ H ₇ MgCl	THF ^[2]	0	120	140 ^{b)}	3
					139 ^{b)}	58

[a] Isolierte Ausbeute.

[b] Die Ausbeute wurde mit ¹H-NMR und GC-MS bestimmt.

Zur Untersuchung des obigen Sachverhaltes wurden in den Versuchen drei verschiedene Reaktionsbedingungen ausgetestet.

Additionsreaktion in 5 M LiClO₄/Diethylether:

Zu einer Lösung von 1 eq. Keton **91**, **122**, **130a-c**, **133**, **134** bzw. **137** in 5 M LiClO₄/Diethylether wurde bei 25 °C unter Argon eine Lösung von 2 eq. des Acetylides bzw. des Alkylides in 5 M LiClO₄/Diethylether hinzugegeben. Nach 15 Minuten wurde die Reaktion mit NH₄Cl-Lösung gestoppt. Das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert und der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach der Trocknung mit MgSO₄ erfolgte die Endreinigung durch Chromatographie.

Additionsreaktion in THF mit trockenem CeCl₃:

2 eq. CeCl₃ wurde im Vakuum bei 140 °C getrocknet und dann mit trockenem THF bei 0 °C für 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde 1 eq. des Ketones **91**, **122**, **130a-c**, **133**, **134** bzw. **137** hinzugefügt und für weitere 2 Stunden gerührt. Nach der Zugabe von 2 eq. des Acetylides bzw. des Alkylides wurde die Reaktion nach 30 Minuten mit NH₄Cl-Lösung abgebrochen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben.

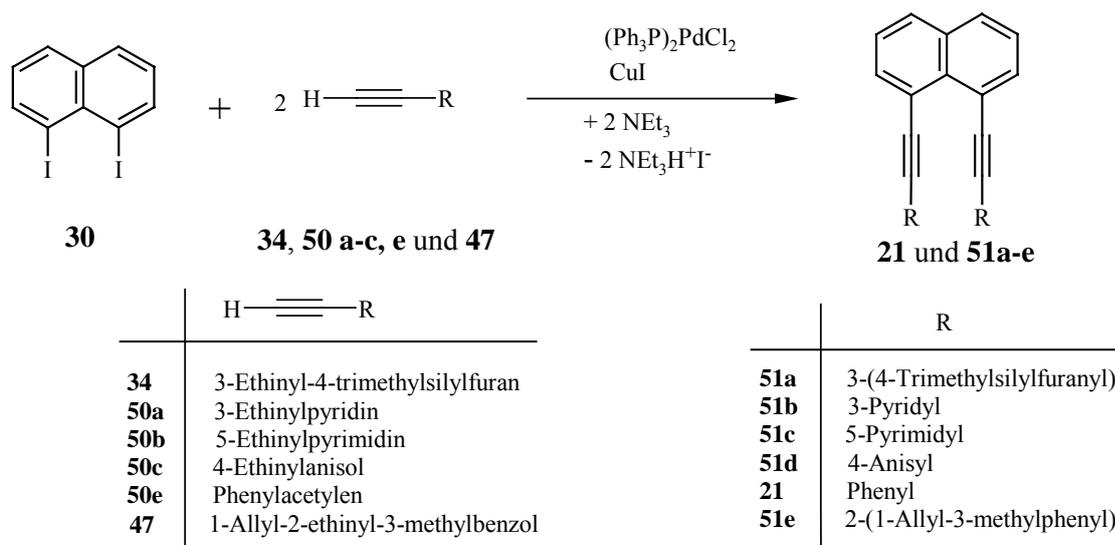
Additionsreaktion in THF ohne Lewis-Säure:

Zu 1 eq. des in THF gelösten Ketones **91**, **122**, **130a-c**, **133**, **134** bzw. **137** wurde bei 0 °C unter Argon eine Lösung des Acetylides bzw. Alkylides in THF hinzugesetzt. Nach 2 Stunden wurde die Reaktion mit NH₄Cl-Lösung abgebrochen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie oben.

C Zusammenfassung:

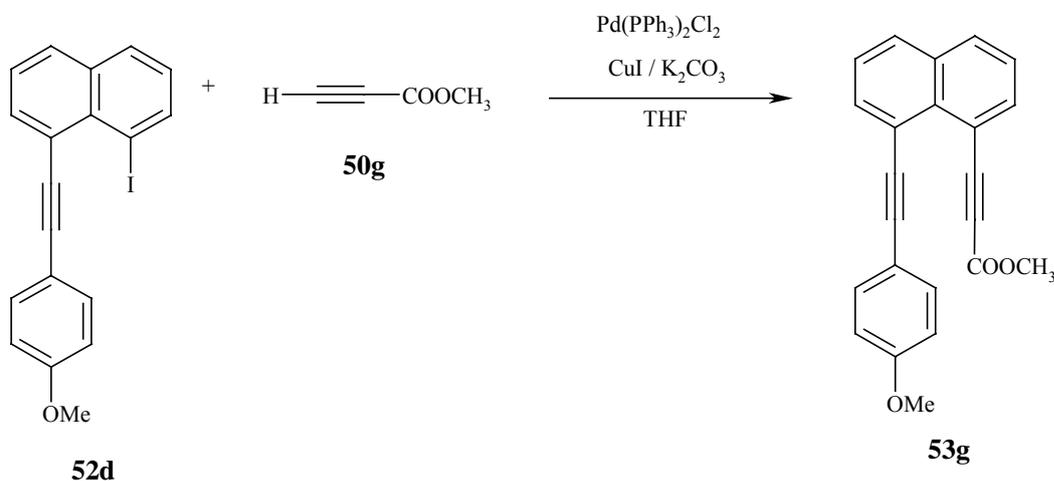
Ausgehend von 1,8-Diodnaphthalin (**30**) und den Arylacetylenen **34**, **50a-c**, **e** und **47** wurden die 1,8-Bis(arylethynyl)naphthaline **21** und **51a-e** synthetisiert (Abb. 19).

Abb. 19: Darstellung der 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalinen **21** und **51a-e**



Während der Synthese von 1-(Arylethynyl)-8-(methyl propionat)naphthalin **53g** wurde eine neue Methode zur Synthese von Propargylestern über eine Sonogashira-Kopplung entwickelt.

Abb. 58: Sonogashira-Reaktion zwischen Aryliodid **52d** und Methyl propiolat (**50g**)



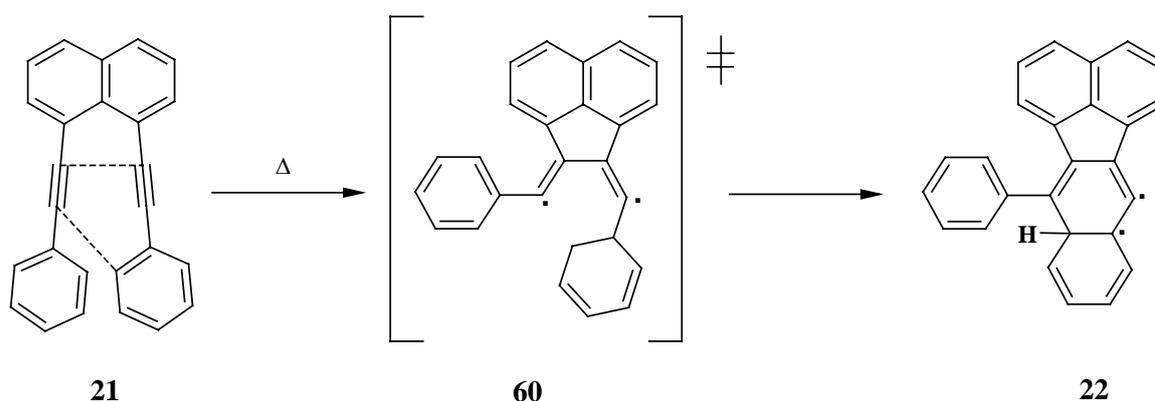
Beste Reaktionsbedingungen wurden mit THF als Lösungsmittel, K_2CO_3 als Base und $Pd[P(C_6H_5)_3]_2Cl_2/CuI$ als Katalysator erzielt (Abb. 58).

Die 1,8-Bis(arylethynyl)naphthaline können thermisch eine Cyclisierungsreaktion eingehen und als Endprodukte Benzo[k]fluoranthene aufbauen. Der Mechanismus dieser Cyclisierungsreaktion wurde kinetisch und mit computergestützten Rechnungen untersucht. Der Mechanismus der Cyclisierungsreaktion teilt sich in zwei Schritte.

Schritt 1

Die Reaktion beginnt bei thermischer Anregung von **21** bei 110 °C mit einem Cyclisierungsschritt, welcher über den diradikalischen Übergangszustand **60** zu einem Diradikal **22** führt (Abb. 59). Dieser Schritt ist der geschwindigkeitsbestimmende Reaktionsschritt. Die Ergebnisse der kinetischen Messungen und der mit Gaussian03 mit UBLYB/6-31G* berechneten Energiewerte ΔH^\ddagger (exp. = 109,9 kJ/mol / ber. = 110,2 kJ/mol), ΔG^\ddagger (exp. = 126,9 kJ/mol / ber. = 128,1 kJ/mol) und ΔS^\ddagger (exp. = -59,7 J/K • mol / ber. = -60,3 J/K • mol) stimmen mit dem Übergangszustand **60** sehr gut überein.

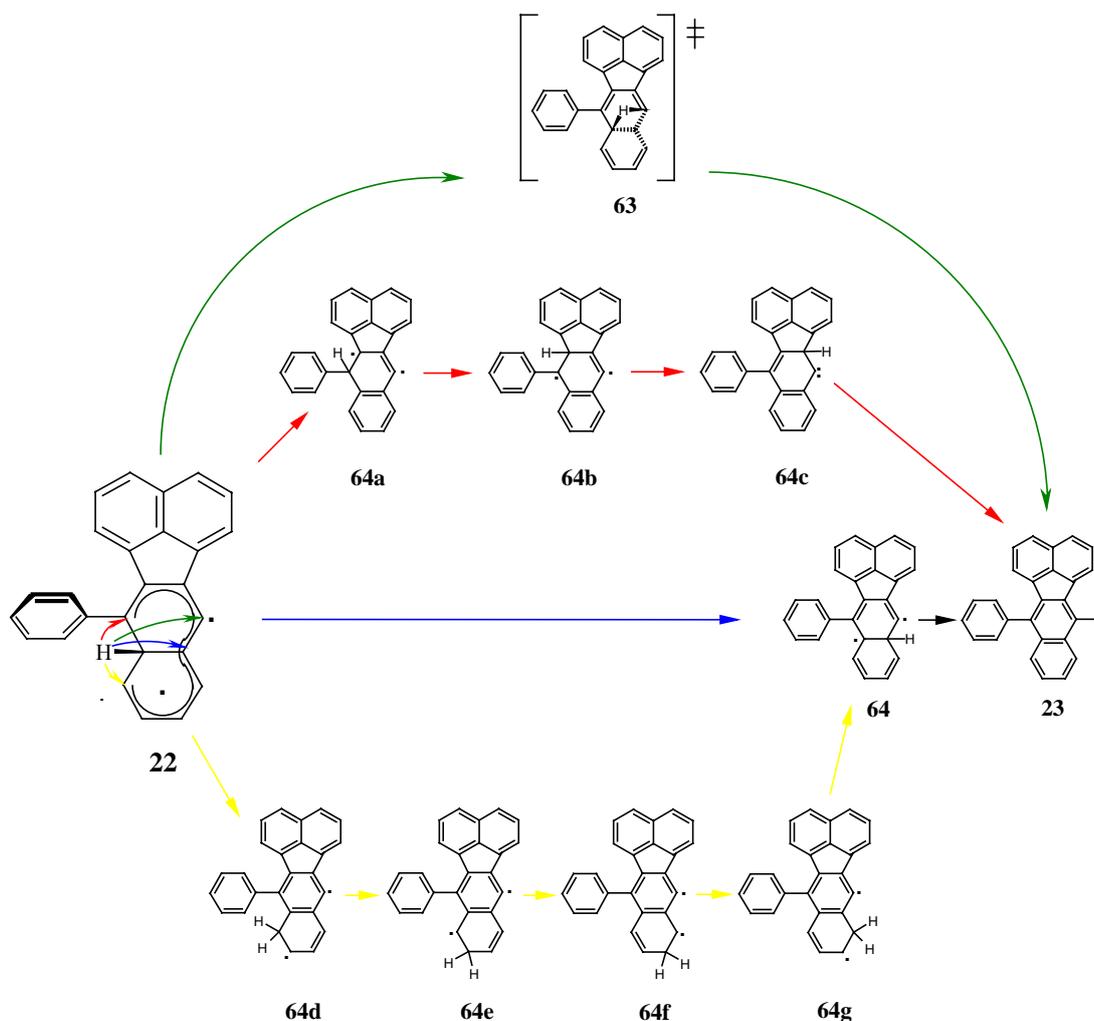
Abb. 59: Cyclisierungsschritt von Verbindung **21**



Schritt 2

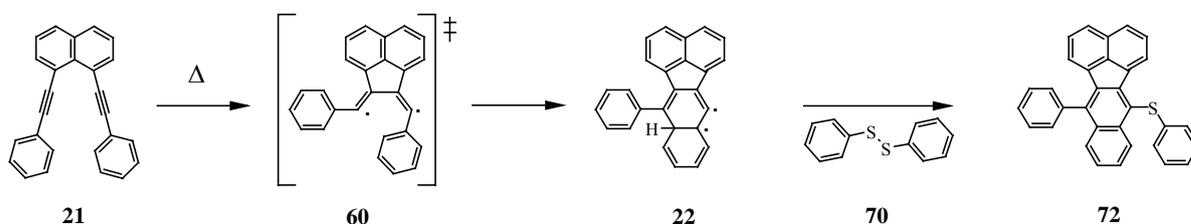
Im zweiten Teil der Reaktion wandert ein Wasserstoffatom in seine endgültige Position im Endgerüst des Benzo[k]fluoranthens **23**. Intramolekular gibt es dazu vier verschiedene Möglichkeiten (Abb. 37). Diese Reaktionswege wurden mit Gaussian03 mit UBLYB/6-31G* bzw. AM1 berechnet. Der Übergangszustand **63** war hierbei die günstigste Variante, jedoch konnte sie nur mit AM1 berechnet werden. Die günstigste Variante, die mit UBLYB/6-31G* berechnet wurde, ist der viermalige [1,2]-H-Shift (roter Weg) über die diradikalischen Zwischenprodukte **64a-c** (Abb. 37).

Abb. 37: Möglichkeiten der Wasserstoffwanderung von Diradikal **22** zu Verbindung **23**



Führte man die Reaktion in radikalspendenden Lösungsmitteln durch, wurden die Radikale in Position 12 von Verbindung **23** eingebaut (Abb. 60).

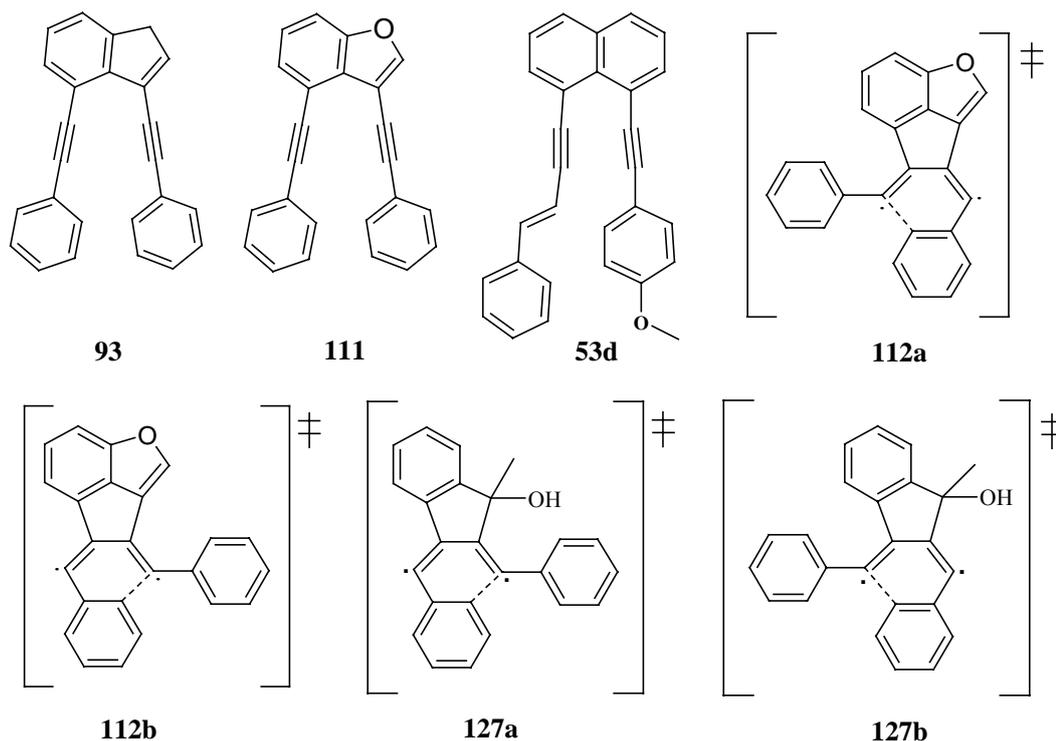
Abb. 60: Cyclisierungsreaktion von Naphthalin-Derivat **21** mit Diphenyldisulfid



Um Cyclisierungsprodukte zu erhalten, haben sich Reste bewährt, die über die Möglichkeit einer Mesomeriestabilisierung verfügen. Dies sind namentlich Aryl-, Ethenyl- und Ethinyl-Reste.

Weiter wurde untersucht, wie weit man das Naphthalin-System **21** verändern konnte, so dass noch Cyclisierungsreaktionen stattfinden konnten. Dazu wurden das Inden-System **93** und das Benzofuran-System **111** synthetisiert (Abb. 61).

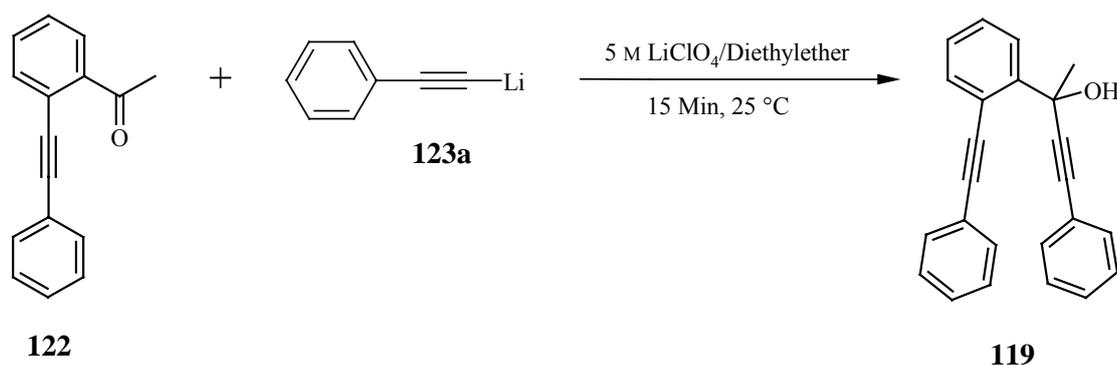
Abb. 61:



Das Inden **93** war leider thermolabil, so dass es schon bei Raumtemperatur zur Polymerisation neigte und es zu keiner Cyclisierungsreaktion kam. Daher wurde der Fünfring mit dem Benzofuran-System **111** aromatisiert um mehr thermische Stabilität zu erhalten. Die Verbindung **111** zeigte sich bis 150 °C stabil. Berechnungen zeigten zum einen, dass der Fünfring in Benzofuran **111** die Dreifachbindungen zu einem größeren Abstand als im Naphthalin-System **21** zwang und zum anderen, dass in den Übergangszuständen **112a,b** die zwei benachbarten Fünfringe die Ringspannung erhöhten.

Um eine Senkung der Cyclisierungstemperatur zu erreichen wurde das offene Benzyl-System **119** synthetisiert. Ausgehend von Keton **122** wurde **119** über eine Grignard-Reaktion dargestellt. Wegen der Enolisierbarkeit von **122** wurde eine neue Methode der Grignard-Reaktion in 5 M LiClO₄ in Diethylether ausgetestet (Abb. 62) und mit einer schon etablierten Methode in THF mit CeCl₃ als Lewis-Säure verglichen. Beide Methoden zeigten ähnlich sehr gute Ergebnisse mit fast vollständiger Unterdrückung der Enolisierbarkeit.

Abb. 62: Darstellung des Alkinol **119** in 5 M LiClO₄/Diethylether



Wie erwartet konnte das Benzyl-System **119** schon bei niedriger Temperatur (75 °C) zur thermischen Cyclisierungsreaktion angeregt werden. Auch hier wurden wie beim Naphthalin-System kinetische Messungen und Berechnungen durchgeführt. Ein Vergleich der experimentellen und der berechneten Werte für die Aktivierungsparameter erbrachte hier die

zwei Übergangszustände **127a,b** (Abb. 61), die zum Übergangszustand **60** analog waren. Die kinetischen Messungen und die Berechnung mit Gaussian03 mit UBLYB/6-31G* zeigten gute Übereinstimmung.

Eine weitere Möglichkeit zur Senkung der Cyclisierungstemperatur zeigte sich in Verbindung **53d** (Abb. 61). Ihre größere Konjugation stabilisiert den Übergangszustand analog zu **60** besser und senkte somit die Aktivierungsenergie. Die Cyclisierung begann hier schon bei 80 °C, eine eigentlich für das Naphthalin-System sehr niedrige Temperatur.

D Experimenteller Teil:

1. Allgemeine Hinweise zum experimentellen Teil

Kinetik: Thermostat mgw Lauda Modell NBD8/17

Spektrometer:

¹H-NMR: Varian T-60, Bruker AM-400

¹³C-NMR: Bruker AM-400

IR: Beckman IR 4250

Brucker FT-IFS 85

UV: Beckman Spektrometer Acta M VII

Hewlett-Packard 8452A Dioden Array

Spektrometer

MS: Varian MAT 311-A, Varian MAT 111

Hinweise zu den Sepktren:

¹H-NMR: Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich, sofern nichts anderes vermerkt ist, auf TMS (0 ppm) als inneren Standard. Die Angabe der Messwerte geschieht folgendermaßen:

Verschiebung (Multiplizität, Protonenzahl, Zuordnung)

^{13}C -NMR:	Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Wenn nicht etwas anderes vermerkt ist, beziehen sich die Werte auf TMS (0 ppm) als inneren Standard. Die Messwerte werden folgendermaßen angegeben: Verschiebung (Zuordnung)
IR:	Wellenzahl in cm^{-1} (Zuordnung)
UV:	Wellenlänge in nm (molarer Extinktionskoeffizient in $\log(\epsilon)$)
Ms:	m/e (rel. Intensitäten)

Analysen, Schmelzpunkte:

Elementaranalyse:	Carlo-Erba-Elementaranalyse Modell 1104
Schmelzpunktbestimmung:	Büchi SMP-20 nach Dr. Tottoli Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Chromatographiematerialien:

DC, analytisch:	POLYGRAM SIL G/UV ₂₅₄ der Firma MACHERY-NAGEL
Säulenchromatographie:	Kieselgel S (0,063-0,2 mm Korngröße), Riedel-deHaën, Aluminiumoxid, aktiviert, sauer (50-200 micron) und Aluminiumoxid, aktiviert, basisch (50-200 micron) der Firma JANSSEN-CHIMICA

Lösungsmittel, Reagentien und Gase:

Die Reinigung der Lösungsmittel und Gase wurde wie nachfolgend beschrieben durchgeführt:

Argon:	diente als Schutzgas ohne weitere Trocknung (99,996%, Fa. MESSER-GRIESHEIM)
Sauerstoff:	diente als Oxidationsmittel ohne weitere Trocknung (99,9% Fa. MESSER-GRIESHEIM)
Acetylen:	Durchleiten durch eine auf -78°C gekühlte Kühlfalle, konzentrierte Schwefelsäure und festes KOH
HCl-Gas:	dargestellt aus NaCl mit konzentrierter H ₂ SO ₄
HCl-Lösung:	ACROS ORGANICS, 37%
HBr-Lösung:	ACROS ORGANICS, 49%
konz. H ₂ SO ₄ :	ACROS ORGANICS, 98%
CDCl ₃ :	DEUTERO GmbH, 99,9%, Trocknung mit Molsieb 4 Å
DMSO-d ₆ :	DEUTERO GmbH, 99,9%, Trocknung mit Molsieb 4 Å
Toluol-d ₈ :	DEUTERO GmbH, 99,5%, Trocknung mit Molsieb 4 Å
Essigsäure-d ₄ :	DEUTERO GmbH, 99,9%, Trocknung mit Molsieb 4 Å
Cyclohexan-d ₁₂ :	DEUTERO GmbH, 99,6%, Trocknung mit Molsieb 4 Å
Nitrobenzol-d ₅ :	DEUTERO GmbH, 99,5%, Trocknung mit Molsieb 4 Å
Methanol-d ₄ :	DEUTERO GmbH, 99,8%, Trocknung mit Molsieb 4 Å
Aceton:	Destillation über P ₂ O ₅ , Aufbewahren über Molsieb 3 Å
Acetonitril:	keine Aufbereitung
Dichlormethan:	Destillation über P ₂ O ₅ , Aufbewahren über Molsieb 3 Å
Diethylether:	Trocknung über MgSO ₄ bzw. über KOH und anschließend Na

DMSO:	Trocknung über CaH_2 , anschließend Destillation
DMF:	Destillation
Formamid:	Trocknung über Na_2SO_4
Hexan:	Destillation über P_2O_5
Ethanol:	keine weitere Trocknung
Methanol:	keine weitere Trocknung
Isopropanol:	keine weitere Trocknung
Pentan:	Destillation über P_2O_5
Tetrahydrofuran:	Destillation über KOH , anschließend über Natrium
Toluol:	Trocknung Molsieb 3 Å
Triethylamin:	Destillation über KOH , anschließend über CaH_2
Diisopropylamin	Destillation über KOH
Essigsäureanhydrid:	Reinigung durch Destillation
Acetessigsäureethylester:	Reinigung durch Destillation
1-Chlorbutan:	Filtration über eine basische Aluminiumoxid-Säule (Abtrennung Butanol)
1-Brombutan:	Filtration über eine basische Aluminiumoxid-Säule (Abtrennung Butanol)
1-Brompropan:	Filtration über eine basische Aluminiumoxid-Säule (Abtrennung 1-Propanol)
2-Chlorpropan:	Filtration über eine basische Aluminiumoxid-Säule (Abtrennung 2-Propanol)
Allylbromid:	ALDRICH, 99%
<i>n</i> -BuLi inHexan:	ALDRICH, 1,6 molar
Trifluormethansulfonsäure-: anhydrid	3M, 97%

3-Chlorpropionylchlorid:	ALDRICH, 98%
Trimethylsilyliodid:	ACROS ORGANICS, 96%
Chlorphosphorsäure-: diethylester	ACROS ORGANICS, 95%
Methyl propiolat	ACROS ORGANICS 98%
Phenylacetylen:	ACROS ORGANICS 98%
Phenol:	ACROS ORGANICS 99%
Resorcin:	ACROS ORGANICS 98%
<i>o</i> -Toluidin:	ALDRICH, 98%
1,8-Diaminonaphthalin:	JANSSEN-CHIMICA 97%
2-Bromacetophenon:	ALDRICH, 99%
2-Hydroxyacetophenon:	ALDRICH, 99%
3-Brompyridin:	ALDRICH, 99%
5-Brompyrimidin:	ACROS ORGANICS, 98%
4-Iodanisol:	ALDRICH, 98%
(<i>Z/E</i>)- ω -Bromstyrol:	Fluka, 96%, Isomerengemisch: 15% (<i>Z</i>) / 85% (<i>E</i>)
2-Iodbenzaldehyd:	ALDRICH, 97%
3-Bromiodbenzol:	ALDRICH, 98%
4-Iodnitrobenzol:	ALDRICH, 97%
Iodbenzol:	ALDRICH, 98%
Diphenyldisulfid:	ALDRICH, 99%
2,6-Di- <i>tert.</i> -Butyl-4-: methylpyridin	ALDRICH, 98%
Tributylchlorstanan:	ALDRICH, 96%
Perfluoro-1-octan- sulfonsäurefluorid:	ALDRICH, 98%

Trimethylchlorsilan:	Destillation über CaH_2
1,3-Diphenylaceton:	ALDRICH, 98%
4-Chromanon:	ALDRICH, 97%
1-Indanon:	ALDRICH, 99%
Cyclohexanon:	ALDRICH, 99%
3,4-Dihydronaphthalin-: 2(1 <i>H</i>)-on	ALDRICH, 98%
2,4-Dimethyl-3-pentanon:	ALDRICH, 98%
PdCl_2 :	Degussa 99,7%
CuI :	JANSSEN-CHIMICA 97%
LiCl :	ACROS ORGANICS 99%
LiClO_4 :	ACROS ORGANICS 99%
$\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:	ACROS ORGANICS 99%
CuCl :	JANSSEN-CHIMICA 99%
NaOH :	JANSSEN-CHIMICA 98%
KOH :	JANSSEN-CHIMICA 98%
POCl_3 :	Destillation
AlCl_3 :	wasserfrei, ACROS ORGANICS 98,5%
Mg :	Fluka, Späne, 99,5%
MgSO_4 :	Fluka, wasserfrei, 98%
Zn :	Fluka, Pulver, 99%
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:	Fluka, 99,5%
I_2 :	Fluka, 99,8%
Hydrazin-Monohydrat:	Fluka, 99%
CS_2 :	Fluka, 99,5%
Br_2 :	Fluka, 99,5%

Natriumacetat:	Fluka, 99,5%
NH ₄ Cl:	Fluka, 99,5%
KI:	Fluka, 99%
Na ₂ CO ₃ :	Fluka, 99%
Na ₂ SO ₃ :	Fluka, 98%
Na ₂ SO ₄ :	Fluka, 99%
TBAF · 3H ₂ O:	Fluka, 97%
TBA-Cl	Aldrich, 98%
TMEDA:	Aldrich, 99,5%
Triphenylphosphin:	Fluka, 98,5%

2. Versuchsdurchführung

2.1. Durchführung und Auswertung der kinetischen Versuche

Die kinetischen Experimente wurden in dem Thermostat mgw Lauda Modell NBD8/17 durchgeführt. Dazu wurden die gemessenen Substanzen in einem abschmelzbaren NMR-Rohr in dem gewünschten deuterierten Lösungsmittel gelöst. Die Lösungen wurden dreimal entgast, bevor das NMR-Rohr abgeschmolzen wurde. Wie sich herausstellte handelte es sich bei der Cyclisierungsreaktion um eine Reaktion erster Ordnung bzw. pseudo-erster Ordnung. Es musste keine genaue Einwaage der einzelnen zu cyclisierenden Substanzen vorgenommen werden, weil bei einer Reaktion erster Ordnung die Geschwindigkeitskonstante k_1 unabhängig von der absoluten Konzentration ist. Es spielt nur die relative Konzentrationsänderung eine Rolle. Aus der Messung der Konzentrationsänderung mit der Zeit, wurden die verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten für Messungen in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt. Als deuterierte Lösungsmittel wurden DMSO- d_6 , Toluol- d_8 , Essigsäure- d_4 , Cyclohexan- d_{12} , Nitrobenzol- d_5 und Methanol- d_4 verwendet.

Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten k_1 erster Ordnung erfolgt nach Gleichung 2, die aus Gleichung 1 durch bestimmte Integration hervorgeht.

1) Reaktionsgeschwindigkeit einer Reaktion erster Ordnung:^[119]

$$-d[A] / dt = k_1 \cdot [A]$$

[A]: Konzentration der zu cyclisierenden Verbindung
zur Zeit t in mm Integrationshöhe

k_1 : Geschwindigkeitskonstante in s^{-1}

2) Bestimmte Integration der Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung:

$$\ln[A] = -k_1 \cdot t + \ln[A_0]$$

[A]: Konzentration der zu cyclisierenden Verbindung
zur Zeit t in mm Integrationshöhe

[A₀]: Konzentration der zu cyclisierenden Verbindung
zur Zeit t = 0 in mm Integrationshöhe

k₁: Geschwindigkeitskonstante in s⁻¹

Gleichung 2 ist eine lineare Geradengleichung: $Y = m \cdot X + C$. Aus der Steigung m kann die Geschwindigkeitskonstante k₁ berechnet werden: $k_1 = -m$. In den folgenden Tabellen 22-26, 28-32, 34-38, 40-44, 46-51, 53-57, 59-63, 65-69, 71-75, 77-82 und 84-88 sind die Werte zur Berechnung von k₁ für die verschiedenen Lösungsmitteln und die dafür vorgesehenen Temperaturen angegeben und diese sind auch in den Graphen 1-5, 7-11, 13-17, 19-23, 25-30, 32-36, 38-42, 44-48, 50-54, 56-61 und 63-67 dargestellt.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k₁ kann mit der Arrhenius-Gleichung die Aktivierungsenergie E_a bestimmt werden. Durch bestimmte Integration erhält man Gleichung 3.^[120,121]

3) Bestimmte Integration der Arrhenius-Gleichung:

$$\ln k_1 = -E_a / R \cdot T + \ln A$$

k₁: Geschwindigkeitskonstante in s⁻¹

E_a: Aktivierungsenergie in j • mol⁻¹

R: Gaskonstante = 8,31441 j • mol⁻¹ • K⁻¹

Gleichung 3 ist eine lineare Geradengleichung: $Y = m \cdot X + C$. Aus der Steigung m der Geraden kann E_a berechnet werden: $E_a = -m \cdot R$. In den nachfolgenden Tabellen 27, 33, 39, 45, 52, 58, 64, 70, 76, 83 und 89 werden die Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten und ihre zugehörigen reziproken Temperaturen aufgelistet. Anschließend ist das in den Graphen 6, 12, 18, 24, 31, 37, 43, 49, 55, 62 und 68 dargestellt.

Um vergleichbare Werte für die Aktivierungsparameter zu erhalten, wurden die Aktivierungsparameter auf 25 °C mit dem Programm Thermo Changer normiert. Das Programm wurde im Rahmen dieser Dissertation konzipiert und programmiert. Es kann mit Hilfe der Steigung und des Ordinatenabschnittes des Arrhenius-Plottes E_a , ΔH^\ddagger , ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger inklusive ihrer Fehler für eine bestimmte Temperatur berechnen. Folgende Gleichungen sind in dem Programm Thermo Changer integriert:

Für die Berechnung der aktivierten Parameter wurde die Eyring-Gleichung mit der Arrhenius-Gleichung verknüpft. Hierbei wurde die Annahme gemacht, dass der Transmissionskoeffizient in der Eyring-Gleichung^[120,121] gleich eins ist und dass für Reaktionen in Lösungen $E_a = \Delta H^\ddagger + R \cdot T$ gilt.

ΔH^\ddagger erhält man aus der Gleichung $\Delta H^\ddagger = E_a - R \cdot T$

ΔG^\ddagger bekommt man aus der Eyring-Gleichung, mit der Annahme, dass der Transmissionskoeffizient gleich eins ist: $k_1 = (k \cdot T / h) \cdot \exp(-\Delta G^\ddagger / R \cdot T)$.

Daraus folgt: $\Delta G^\ddagger = -R \cdot T \cdot \ln(k_1 \cdot h / k \cdot T)$.

ΔS^\ddagger erhält man aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung:^[120,121] $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T \Delta S^\ddagger$

Daraus folgt: $\Delta S^\ddagger = (\Delta H^\ddagger - \Delta G^\ddagger) / T$.

Graph 1: Bestimmung von k_1 bei
150 °C in DMSO-d₆ für **21**

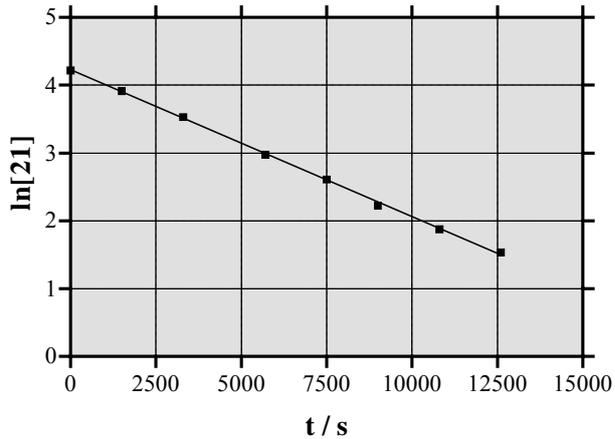


Tabelle 22:

ln[21]	t / s
4,219508	0,0
3,912023	1500,0
3,529550	3300,0
2,974713	5700,0
2,610070	7500,0
2,225105	9000,0
1,875000	10800,0
1,530608	12600,0

$$k_1 = 0,0002168 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000024 \text{ s}^{-1}$$

Graph 2: Bestimmung von k_1 bei
145 °C in DMSO-d₆ für **21**

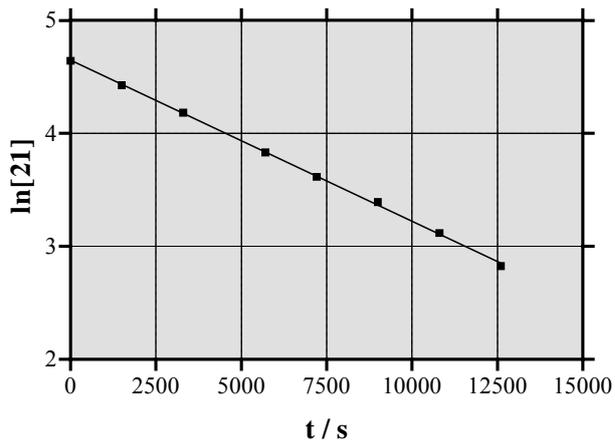


Tabelle 23:

ln[21]	t / s
4,644391	0,0
4,424847	1500,0
4,184049	3300,0
3,831804	5700,0
3,615676	7200,0
3,392468	9000,0
3,118092	10800,0
2,826830	12600,0

$$k_1 = 0,0001425 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000014 \text{ s}^{-1}$$

Graph 3: Bestimmung von k_1 bei
140 °C in DMSO-d₆ für **21**

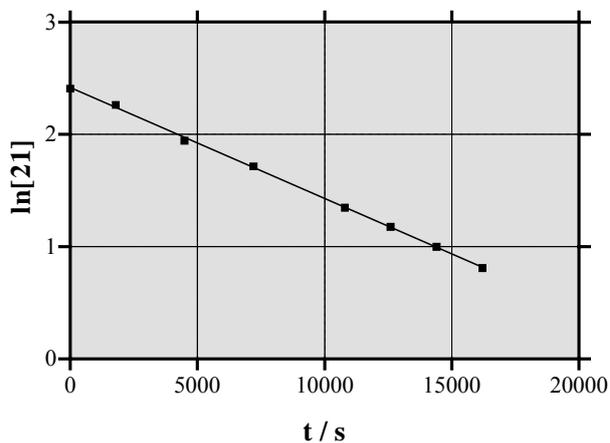


Tabelle 24:

ln[21]	t / s
2,407032	0,0
2,264364	1800,0
1,945997	4500,0
1,716090	7200,0
1,348425	10800,0
1,176547	12600,0
0,998765	14400,0
0,808502	16200,0

$$k_1 = 0,00009885 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000105 \text{ s}^{-1}$$

Graph 4: Bestimmung von k_1 bei
135 °C in DMSO-d₆ für 21

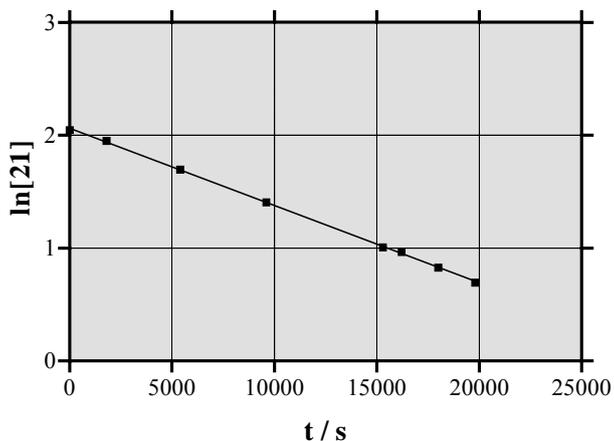


Tabelle 25:

ln[21]	t / s
2,044786	0,0
1,951390	1800,0
1,694800	5400,0
1,404529	9600,0
1,007262	15300,0
0,965146	16200,0
0,827009	18000,0
0,693877	19800,0

$$k_1 = 0,00006856 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000057 \text{ s}^{-1}$$

Graph 5: Bestimmung von k_1 bei
130 °C in DMSO-d₆ für 21

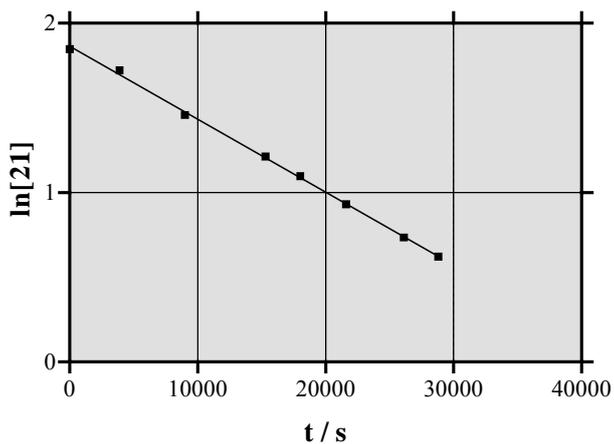


Tabelle 26:

ln[21]	t / s
1,847631	0,0
1,721650	3900,0
1,457865	9000,0
1,213673	15300,0
1,096790	18000,0
0,931002	21600,0
0,734934	26100,0
0,621154	28800,0

$$k_1 = 0,00004308 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000057 \text{ s}^{-1}$$

Graph 6: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a

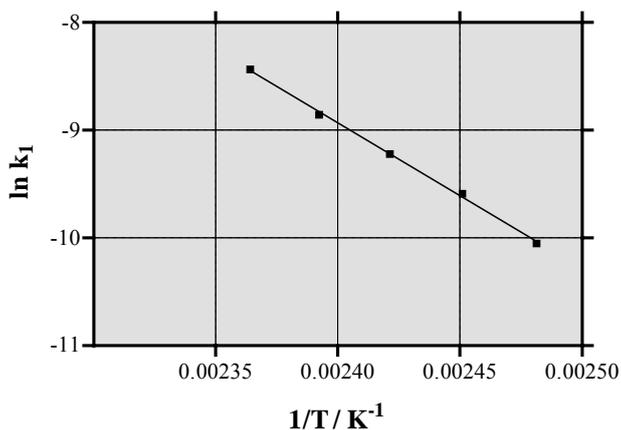


Tabelle 27:

ln k ₁	1/T / K ⁻¹
-8,436535	0,002364
-8,856169	0,002392
-9,221907	0,002421
-9,587801	0,002451
-10,052450	0,002481

$$E_a = 112411 \text{ J / mol} \pm 2514 \text{ J / mol}$$

Graph 7: Bestimmung von k_1 bei
150 °C in Toluol-d₈ für **21**

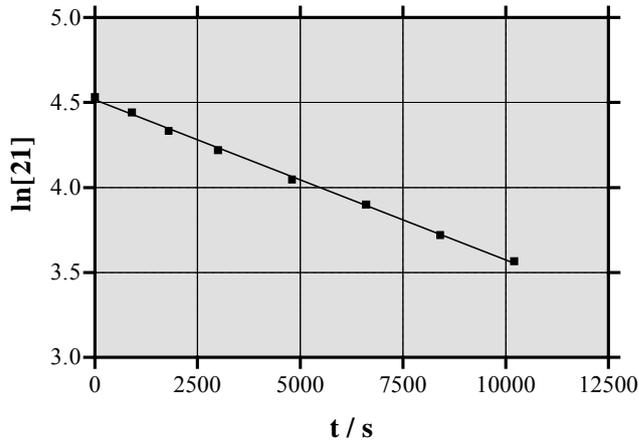


Tabelle 28:

ln[21]	t / s
4,532599	0,0
4,442651	1200,0
4,333362	2400,0
4,220466	3600,0
4,047091	5400,0
3,899900	7200,0
3,721009	9000,0
3,565769	10800,0

$$k_1 = 0,00009066 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000083 \text{ s}^{-1}$$

Graph 8: Bestimmung von k_1 bei
145 °C in Toluol-d₈ für **21**

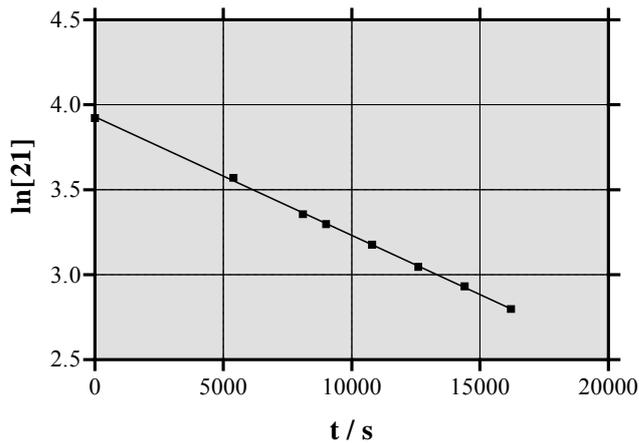


Tabelle 29:

ln[21]	t / s
3,921973	0,0
3,569533	5400,0
3,356659	8100,0
3,297819	9000,0
3,176183	10800,0
3,046759	12600,0
2,931000	14400,0
2,798000	16200,0

$$k_1 = 0,00006963 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000064 \text{ s}^{-1}$$

Graph 9: Bestimmung von k_1 bei
140 °C in Toluol-d₈ für **21**

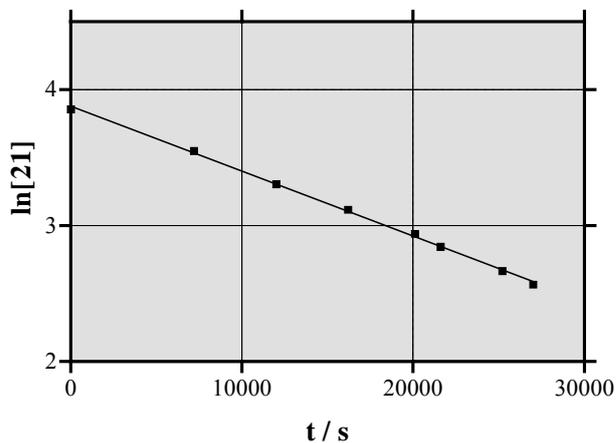


Tabelle 30:

ln[21]	t / s
3,855453	0,0
3,548180	7200,0
3,304622	10800,0
3,116093	14400,0
2,939162	18000,0
2,843790	19800,0
2,665426	23400,0
2,565432	25200,0

$$k_1 = 0,00005194 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000096 \text{ s}^{-1}$$

Graph 10: Bestimmung von k_1 bei
135 °C in Toluol-d₈ für **21**

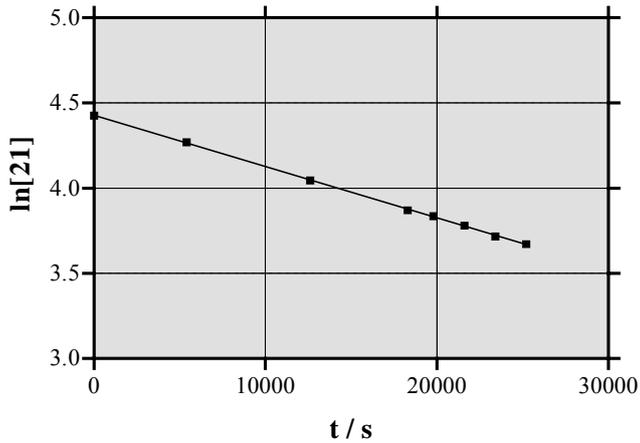


Tabelle 31:

ln[21]	t / s
4,424847	0,0
4,269698	5400,0
4,045357	12600,0
3,869850	18288,0
3,837060	19800,0
3,780000	21600,0
3,716000	23400,0
3,670986	25200,0

$$k_1 = 0,00003012 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000023 \text{ s}^{-1}$$

Graph 11: Bestimmung von k_1 bei
130 °C in Toluol-d₈ für **21**

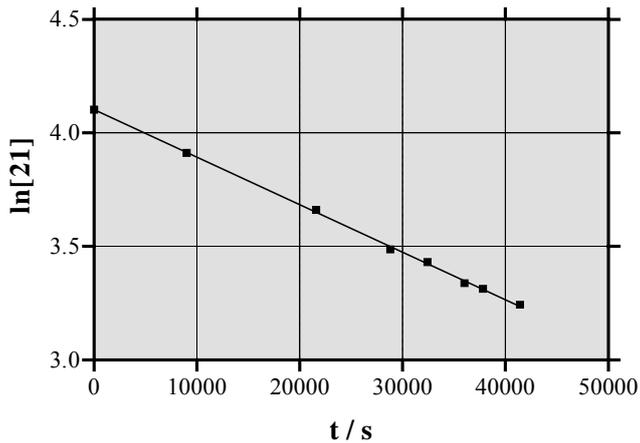


Tabelle 32:

ln[21]	t / s
4,102643	0,0
3,912023	9000,0
3,660811	21600,0
3,486880	28800,0
3,431050	32400,0
3,338000	36000,0
3,314000	37800,0
3,243000	41400,0

$$k_1 = 0,00002092 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000023 \text{ s}^{-1}$$

Graph 12: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a

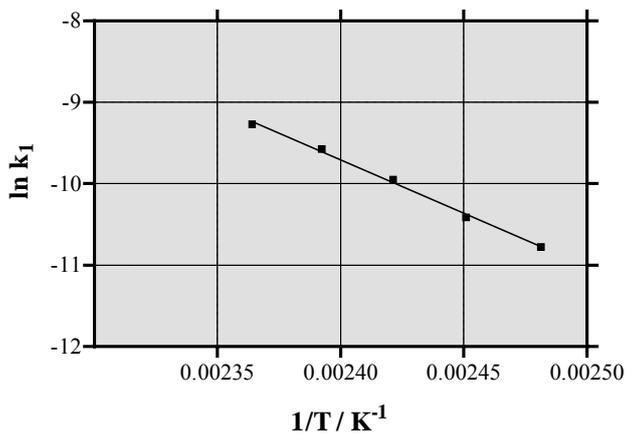


Tabelle 33:

ln k ₁	1/T / K ⁻¹
-9,264669	0,002364
-9,572322	0,002392
-9,980492	0,002421
-10,414800	0,002451
-10,775010	0,002481

$$E_a = 109584 \text{ J / mol} \pm 3034 \text{ J / mol}$$

Graph 13: Bestimmung von k_1 bei
150 °C in Essigsäure-d₄
für **21**

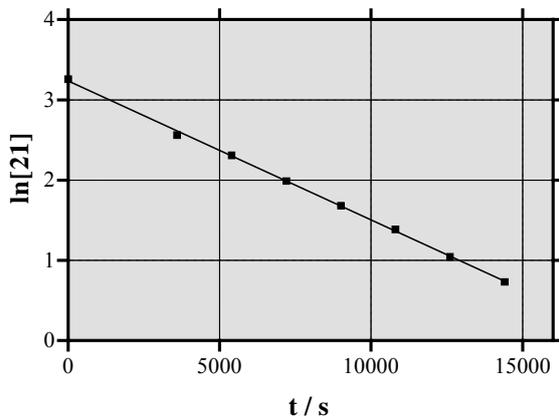


Tabelle 34:

ln[21]	t / s
3,258096	0,0
2,564949	3600,0
2,309498	5400,0
1,989263	7200,0
1,684591	9000,0
1,386421	10800,0
1,044206	12600,0
0,732045	14400,0

$$k_1 = 0,0001734 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000019 \text{ s}^{-1}$$

Graph 14: Bestimmung von k_1 bei
145 °C in Essigsäure-d₄
für **21**

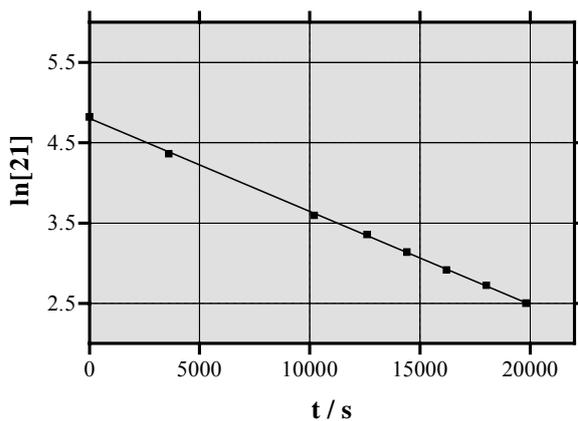


Tabelle 35:

ln[21]	t / s
4,824306	0,0
4,363099	3600,0
3,597312	10200,0
3,360876	12600,0
3,137907	14400,0
2,914578	16200,0
2,724689	18000,0
2,503579	19800,0

$$k_1 = 0,0001160 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000010 \text{ s}^{-1}$$

Graph 15: Bestimmung von k_1 bei
140 °C in Essigsäure-d₄
für **21**

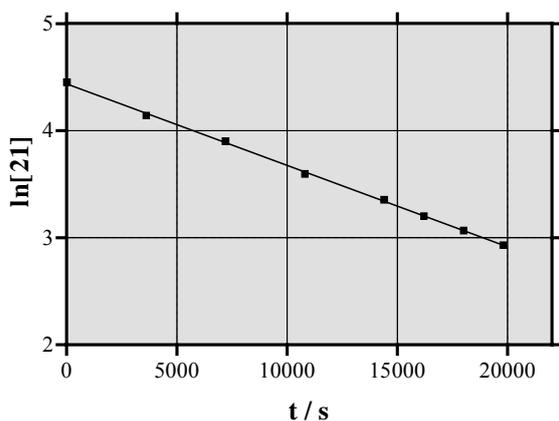


Tabelle 36:

ln[21]	t / s
4,454347	0,0
4,143135	3600,0
3,902279	7200,0
3,597875	10800,0
3,355735	14400,0
3,203137	16200,0
3,066760	18000,0
2,932687	19800,0

$$k_1 = 0,00007618 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000080 \text{ s}^{-1}$$

Graph 16: Bestimmung von k_1 bei 135 °C in Essigsäure-d₄ für **21**

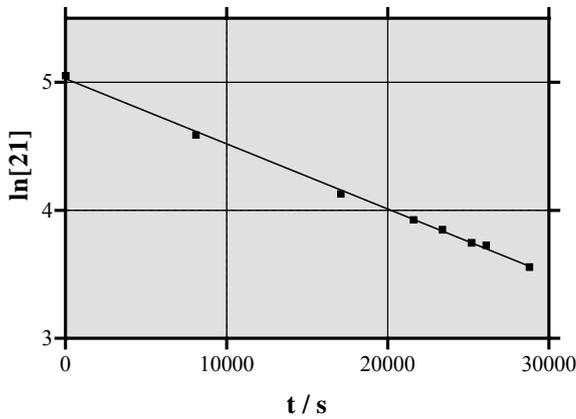


Tabelle 37:

ln[21]	t / s
5,053056	0,0
4,590056	8100,0
4,129892	17100,0
3,927323	21600,0
3,850000	23400,0
3,746757	25200,0
3,727193	26100,0
3,556760	28800,0

$$k_1 = 0,00005081 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000085 \text{ s}^{-1}$$

Graph 17: Bestimmung von k_1 bei 130 °C in Essigsäure-d₄ für **21**

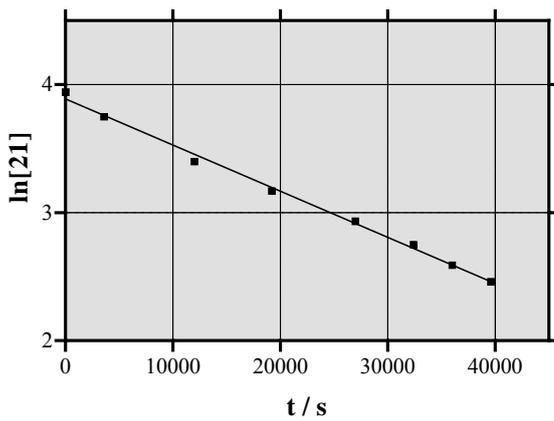


Tabelle 38:

ln[21]	t / s
3,941582	0,0
3,749504	3600,0
3,400211	12000,0
3,170877	19200,0
2,933121	27000,0
2,750912	32400,0
2,591636	36000,0
2,460146	39600,0

$$k_1 = 0,00003602 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000092 \text{ s}^{-1}$$

Graph 18: Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a

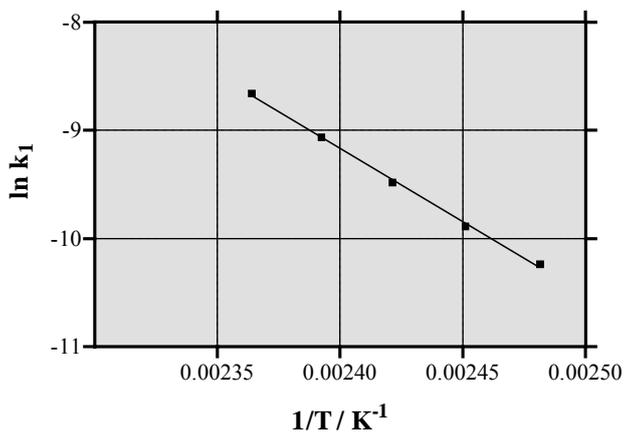


Tabelle 39:

ln k_1	1/T / K ⁻¹
-8,659909	0,002364
-9,061920	0,002392
-9,482411	0,002421
-9,887418	0,002451
-10,234420	0,002481

$$E_a = 112577 \text{ J / mol} \pm 2952 \text{ J / mol}$$

Graph 19: Bestimmung von k_1 bei
130 °C in DMSO-d₆
für **51a**

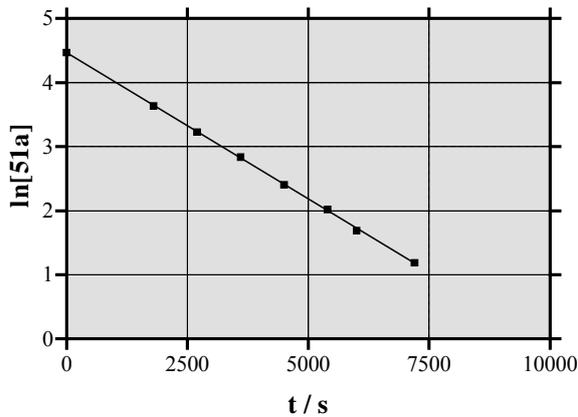


Tabelle 40:

ln[51a]	t / s
4,471639	0,0
3,637586	1800,0
3,230606	2700,0
2,836448	3600,0
2,406839	4500,0
2,021371	5400,0
1,689250	6000,0
1,192342	7200,0

$$k_1 = 0,0004569 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000031 \text{ s}^{-1}$$

Graph 20: Bestimmung von k_1 bei
120 °C in DMSO-d₆
für **51a**

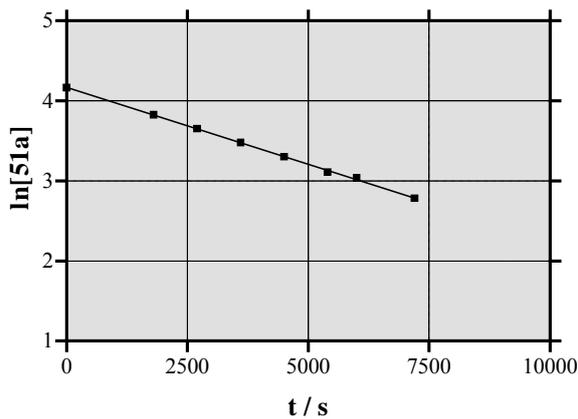


Tabelle 41:

ln[51a]	t / s
4,166665	0,0
3,828641	1800,0
3,653212	2700,0
3,479238	3600,0
3,303980	4500,0
3,112100	5400,0
3,040127	6000,0
2,784938	7200,0

$$k_1 = 0,0001918 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000020 \text{ s}^{-1}$$

Graph 21: Bestimmung von k_1 bei
110 °C in DMSO-d₆
für **51a**

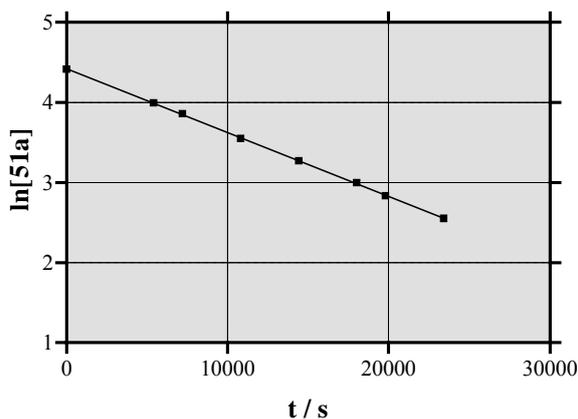


Tabelle 42:

ln[51a]	t / s
4,418840	0,0
3,998201	5400,0
3,859225	7200,0
3,552601	10800,0
3,273708	14400,0
3,000000	18000,0
2,836000	19800,0
2,551754	23400,0

$$k_1 = 0,00007992 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000042 \text{ s}^{-1}$$

Graph 22: Bestimmung von k_1 bei
100 °C in DMSO-d₆
für **51a**

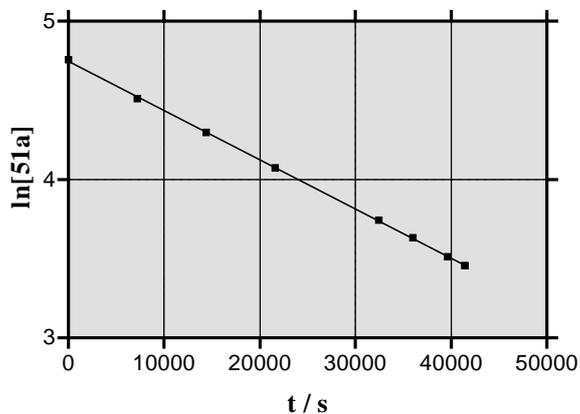


Tabelle 43:

ln[51a]	t / s
4,757891	0,0
4,510859	7200,0
4,296856	14400,0
4,073713	21600,0
3,744076	32400,0
3,632394	36000,0
3,513454	39600,0
3,458603	41400,0

$$k_1 = 0,0003109 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000018 \text{ s}^{-1}$$

Graph 23: Bestimmung von k_1 bei
90 °C in DMSO-d₆
für **51a**

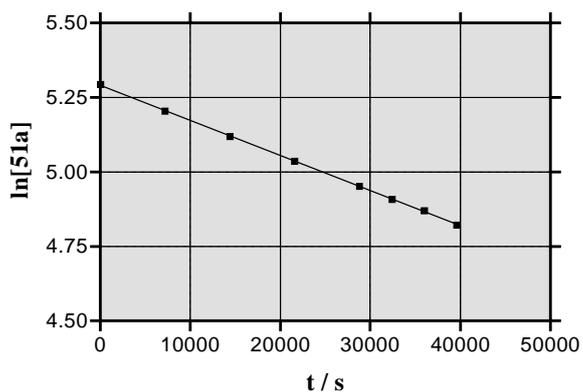


Tabelle 44:

ln[51a]	t / s
5,293305	0,0
5,204007	7200,0
5,119399	14400,0
5,036082	21600,0
4,952701	28800,0
4,908600	32400,0
4,869716	36000,0
4,821521	39600,0

$$k_1 = 0,0001179 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000006 \text{ s}^{-1}$$

Graph 24: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a

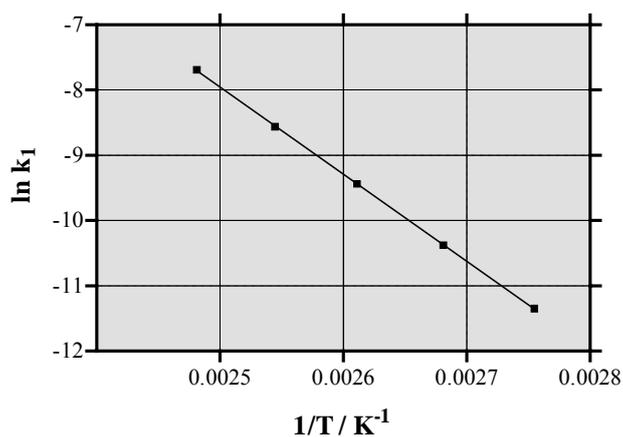


Tabelle 45:

lnk ₁	1/T / K ⁻¹
-7,691046	0,002481
-8,558536	0,002544
-9,434484	0,002611
-10,378620	0,002681
-11,348260	0,002755

$$E_a = 111081 \text{ J / mol} \\ \pm 457 \text{ J / mol}$$

Graph 25: Bestimmung von k_1 bei
108 °C in Toluol-d₈
für 51a

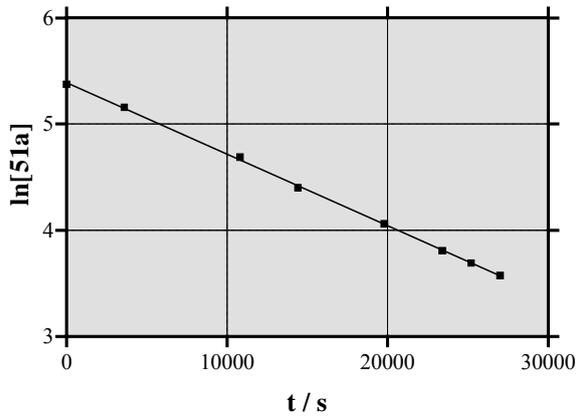


Tabelle 46:

ln[51a]	t / s
5,375278	0,0
5,159055	3600,0
4,690499	10800,0
4,402292	14400,0
4,061555	19800,0
3,810292	23400,0
3,692503	25200,0
3,574211	27000,0

$$k_1 = 0,00006735 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000059 \text{ s}^{-1}$$

Graph 26: Bestimmung von k_1 bei
104 °C in Toluol-d₈
für 51a

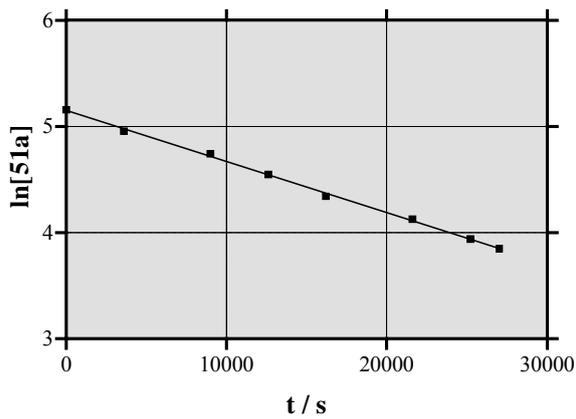


Tabelle 47:

ln[51a]	t / s
5,159055	0,0
4,955827	3600,0
4,741671	9000,0
4,547674	12600,0
4,343087	16200,0
4,128300	21600,0
3,940249	25200,0
3,849504	27000,0

$$k_1 = 0,00004805 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000073 \text{ s}^{-1}$$

Graph 27: Bestimmung von k_1 bei
100 °C in Toluol-d₈
für 51a

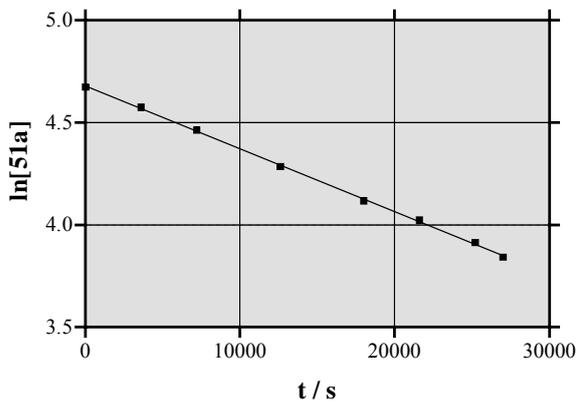


Tabelle 48:

ln[51a]	t / s
4,672829	0,0
4,574711	3600,0
4,463108	7200,0
4,285236	12600,0
4,117153	18000,0
4,023167	21600,0
3,913124	25200,0
3,842421	27000,0

$$k_1 = 0,00003070 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000031 \text{ s}^{-1}$$

Graph 28: Bestimmung von k_1 bei
96 °C in Toluol-d₈
für **51a**

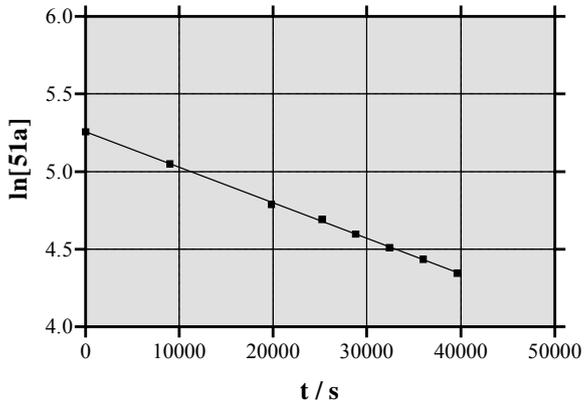


Tabelle 49:

ln[51a]	t / s
5,257495	0,0
5,049856	9000,0
4,787492	19800,0
4,692182	25200,0
4,598250	28800,0
4,510281	32400,0
4,434851	36000,0
4,345860	39600,0

$$k_1 = 0,00002289 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000024 \text{ s}^{-1}$$

Graph 29: Bestimmung von k_1 bei
92 °C in Toluol-d₈
für **51a**

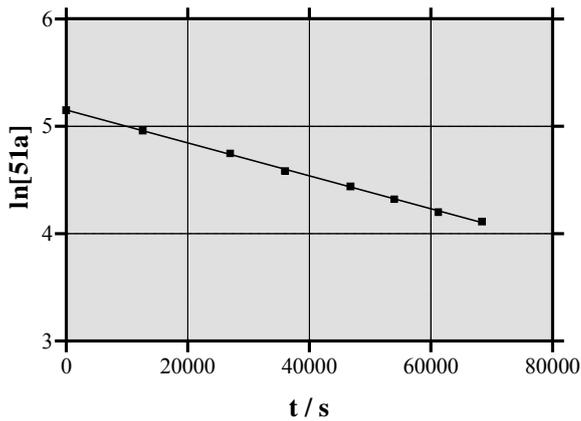


Tabelle 50:

ln[51a]	t / s
5,150397	0,0
4,959342	12600,0
4,746653	12700,0
4,584673	36000,0
4,440171	46800,0
4,323023	54000,0
4,200200	61200,0
4,112011	68400,0

$$k_1 = 0,00001534 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000016 \text{ s}^{-1}$$

Graph 30: Bestimmung von k_1 bei
88 °C in Toluol-d₈
für **51a**

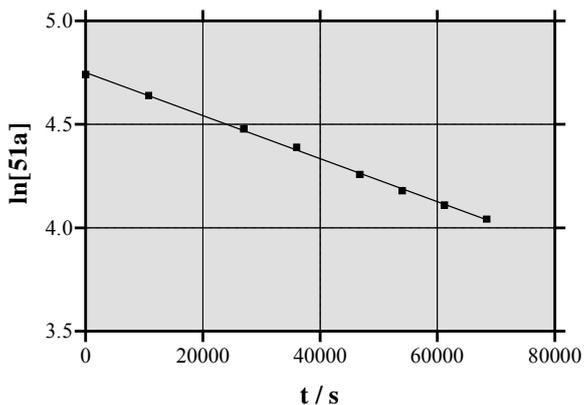


Tabelle 51:

ln[51a]	t / s
4,740575	0,0
4,639572	10800,0
4,477284	27000,0
4,389177	36000,0
4,257459	46800,0
4,179739	54000,0
4,109500	61200,0
4,042100	68400,0

$$k_1 = 0,00001040 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000014 \text{ s}^{-1}$$

Graph 31: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a

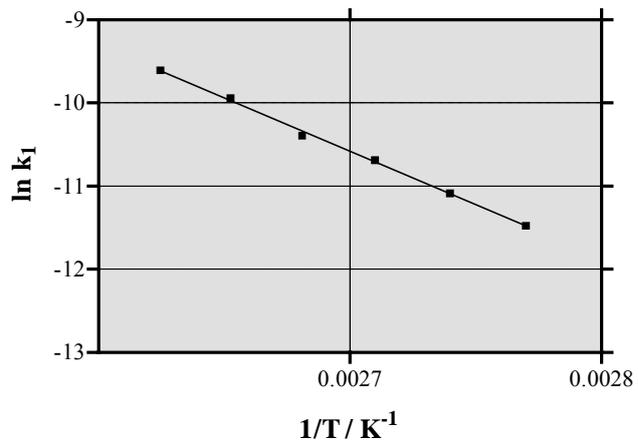


Tabelle 52:

$\ln k_1$	$1/T / K^{-1}$
-9,605608	0,002625
-9,943268	0,002653
-10,391250	0,002681
-10,684810	0,002710
-11,085050	0,002740
-11,473710	0,002770

$$E_a = 106673 \text{ J / mol}$$

$$\pm 2301 \text{ J / mol}$$

Graph 32: Bestimmung von k_1 bei
130 °C in Cyclohexan-d₁₂
für **51a**

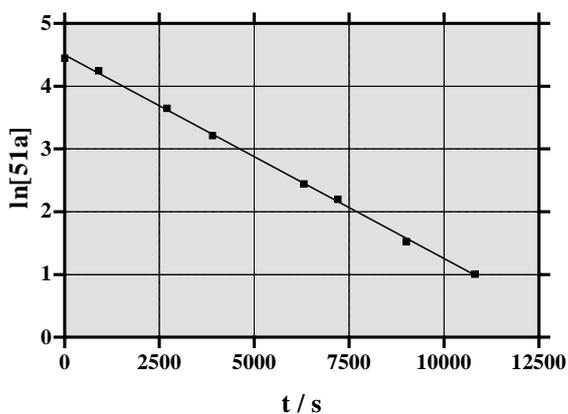


Tabelle 53:

ln[51a]	t / s
4,448516	0,0
4,248495	900,0
3,654115	2700,0
3,215247	3900,0
2,441982	6300,0
2,201164	7200,0
1,526864	9000,0
1,010235	10800,0

$$k_1 = 0,0003246 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000040 \text{ s}^{-1}$$

Graph 33: Bestimmung von k_1 bei
120 °C in Cyclohexan-d₁₂
für **51a**

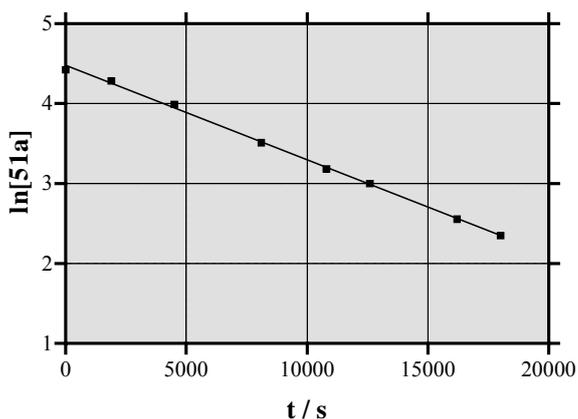


Tabelle 54:

ln[51a]	t / s
4,424847	0,0
4,283587	1900,0
3,990632	4500,0
3,510559	8100,0
3,182340	10800,0
3,000000	12600,0
2,557890	16200,0
2,348405	18000,0

$$k_1 = 0,0001181 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000019 \text{ s}^{-1}$$

Graph 34: Bestimmung von k_1 bei
110 °C in Cyclohexan-d₁₂
für **51a**

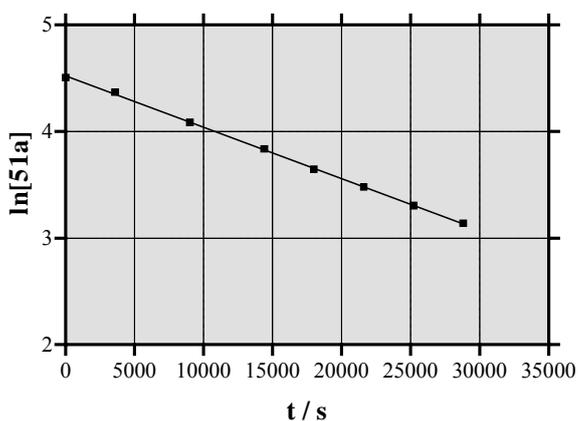


Tabelle 55:

ln[51a]	t / s
4,505350	0,0
4,369448	3600,0
4,084500	9000,0
3,837100	14400,0
3,647123	18000,0
3,479907	21600,0
3,304813	25200,0
3,140394	28800,0

$$k_1 = 0,00004811 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,00000045 \text{ s}^{-1}$$

Graph 35: Bestimmung von k_1 bei
100 °C in Cyclohexan-d₁₂
für **51a**

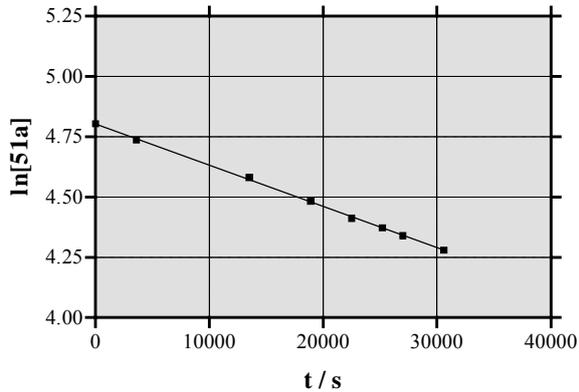


Tabelle 56:

ln[51a]	t / s
4,804021	0,0
4,736198	3600,0
4,580877	13500,0
4,483278	18900,0
4,410978	22500,0
4,372469	25200,0
4,340380	27000,0
4,280013	30600,0

$$k_1 = 0,00001712 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000018 \text{ s}^{-1}$$

Graph 36: Bestimmung von k_1 bei
90 °C in Cyclohexan-d₁₂
für **51a**

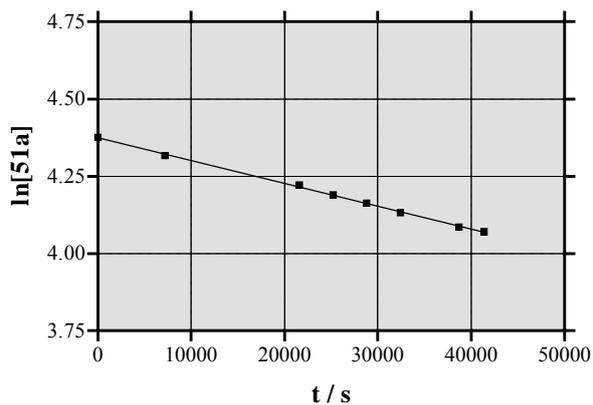


Tabelle 57:

ln[51a]	t / s
4,375757	0,0
4,317488	7200,0
4,222247	21600,0
4,190000	25200,0
4,163196	28800,0
4,132760	32400,0
4,085447	38700,0
4,070409	41400,0

$$k_1 = 0,000007396 \text{ s}^{-1} \pm 0,000000101 \text{ s}^{-1}$$

Graph 37: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a

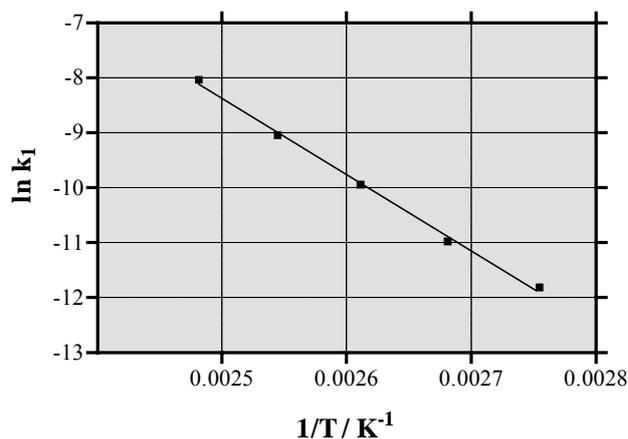


Tabelle 58:

ln k ₁	1/T / K ⁻¹
-8,032917	0,002481
-9,043979	0,002544
-9,942021	0,002611
-10,975260	0,002681
-11,814570	0,002755

$$E_a = 115321 \text{ J / mol} \pm 3688 \text{ J / mol}$$

Graph 38: Bestimmung von k_1 bei
130 °C in Nitrobenzol-d₅
für **51a**

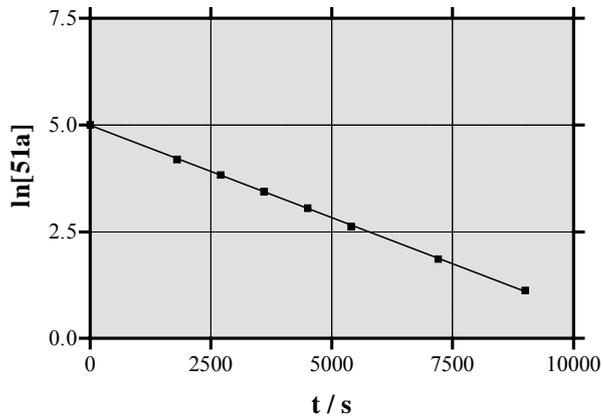


Tabelle 59:

ln[51a]	t / s
5,007297	0,0
4,197202	1800,0
3,832311	2700,0
3,445649	3600,0
3,053993	4500,0
2,621028	5400,0
1,860584	7200,0
1,129761	9000,0

$$k_1 = 0,0004323 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000030 \text{ s}^{-1}$$

Graph 39: Bestimmung von k_1 bei
120 °C in Nitrobenzol-d₅
für **51a**

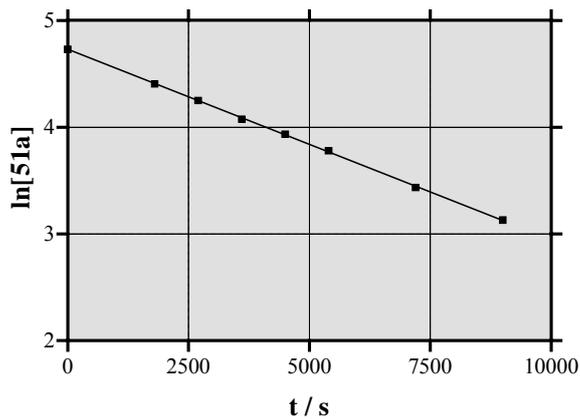


Tabelle 60:

ln[51a]	t / s
4,731803	0,0
4,406719	1800,0
4,250952	2700,0
4,074588	3600,0
3,936590	4500,0
3,780500	5400,0
3,434244	7200,0
3,129102	9000,0

$$k_1 = 0,0001782 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000013 \text{ s}^{-1}$$

Graph 40: Bestimmung von k_1 bei
110 °C in Nitrobenzol-d₅
für **51a**

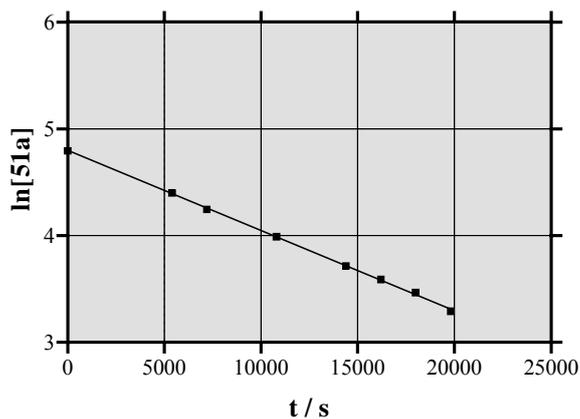


Tabelle 61:

ln[51a]	t / s
4,795791	0,0
4,400603	5400,0
4,244143	7200,0
3,990526	10800,0
3,716106	14400,0
3,589961	16200,0
3,466769	18000,0
3,290522	19800,0

$$k_1 = 0,00007500 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,00000077 \text{ s}^{-1}$$

Graph 41: Bestimmung von k_1 bei
100 °C in Nitrobenzol-d₅
für **51a**

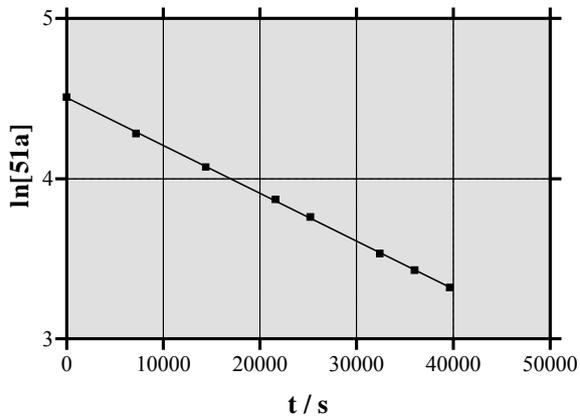


Tabelle 62:

ln[51a]	t / s
4,510851	0,0
4,283587	7200,0
4,073646	14400,0
3,871201	21600,0
3,761650	25200,0
3,533769	32400,0
3,430000	36000,0
3,321000	39600,0

$$k_1 = 0,00002991 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000018 \text{ s}^{-1}$$

Graph 42: Bestimmung von k_1 bei
90 °C in Nitrobenzol-d₅
für **51a**

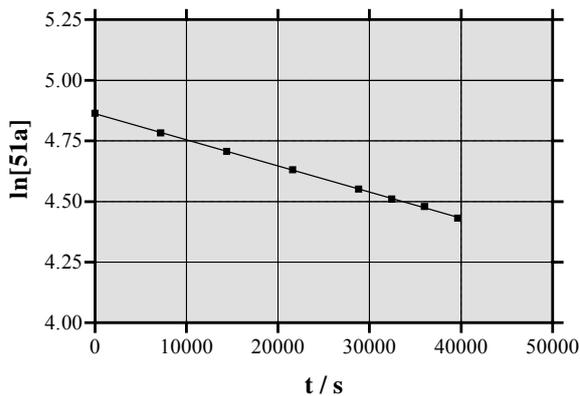


Tabelle 63:

ln[51a]	t / s
4,863681	0,0
4,783317	7200,0
4,707229	14400,0
4,630876	21600,0
4,551131	28800,0
4,510050	32400,0
4,478761	36000,0
4,432523	39600,0

$$k_1 = 0,00001080 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000007 \text{ s}^{-1}$$

Graph 43: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a

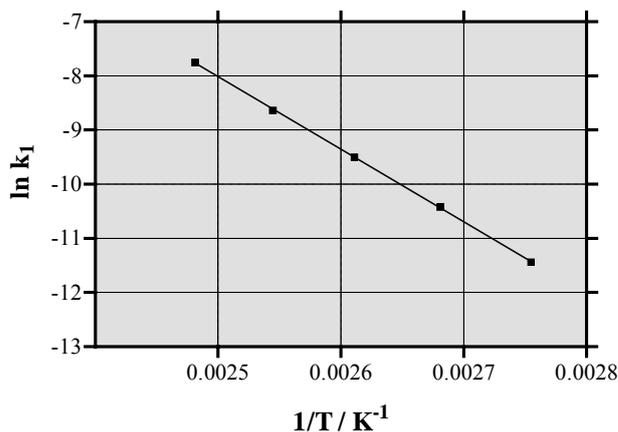


Tabelle 64:

ln k ₁	1/T / K ⁻¹
-7,746391	0,002481
-8,632604	0,002544
-9,498022	0,002611
-10,417320	0,002681
-11,435960	0,002755

$$E_a = 111496 \text{ J / mol} \pm 801 \text{ J / mol}$$

Graph 44: Bestimmung von k_1 bei
130 °C in Methanol-d₄
für **51a**

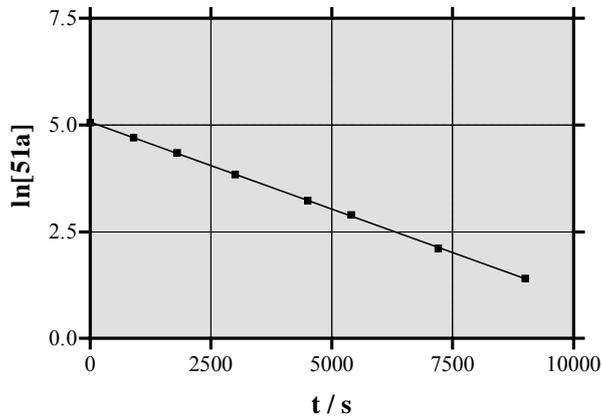


Tabelle 65:

ln[51a]	t / s
5,059425	0,0
4,709530	900,0
4,348367	1800,0
3,841550	3000,0
3,231298	4500,0
2,900000	5400,0
2,112314	7200,0
1,401586	9000,0

$$k_1 = 0,0004080 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000021 \text{ s}^{-1}$$

Graph 45: Bestimmung von k_1 bei
120 °C in Methanol-d₄
für **51a**

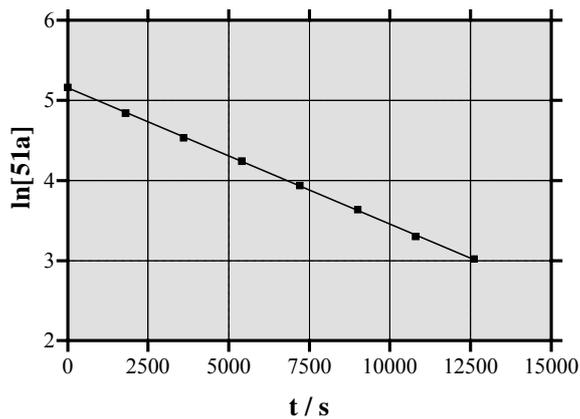


Tabelle 66:

ln[51a]	t / s
5,164786	0,0
4,844187	1800,0
4,533711	3600,0
4,242303	5400,0
3,935909	7200,0
3,636084	9000,0
3,302329	10800,0
3,023400	12600,0

$$k_1 = 0,0001700 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000010 \text{ s}^{-1}$$

Graph 46: Bestimmung von k_1 bei
110 °C in Methanol-d₄
für **51a**

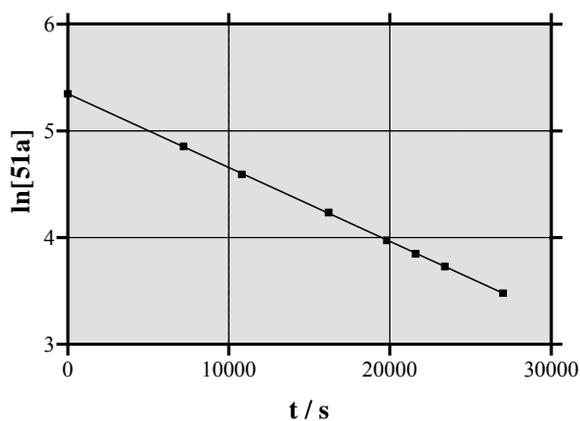


Tabelle 67:

ln[51a]	t / s
5,347107	0,0
4,855929	7200,0
4,592267	10800,0
4,234017	16200,0
3,974058	19800,0
3,850000	21600,0
3,730592	23400,0
3,479038	27000,0

$$k_1 = 0,0006924 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000023 \text{ s}^{-1}$$

Graph 47: Bestimmung von k_1 bei
100 °C in Methanol-d₄
für 51a

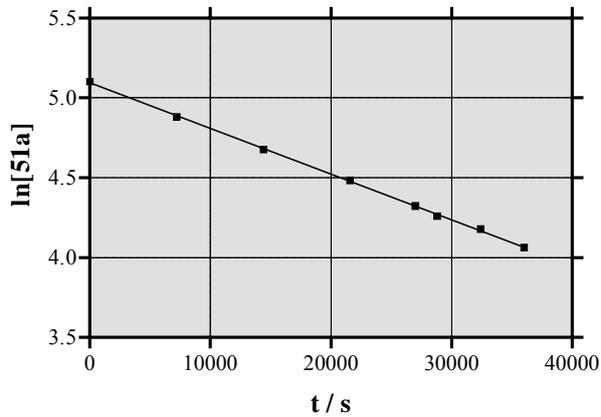


Tabelle 68:

ln[51a]	t / s
5,102911	0,0
4,882802	7200,0
4,676265	14400,0
4,483871	21600,0
4,323032	27000,0
4,259513	28800,0
4,177828	32400,0
4,063198	36000,0

$$k_1 = 0,00002864 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000025 \text{ s}^{-1}$$

Graph 48: Bestimmung von k_1 bei
90 °C in Methanol-d₄
für 51a

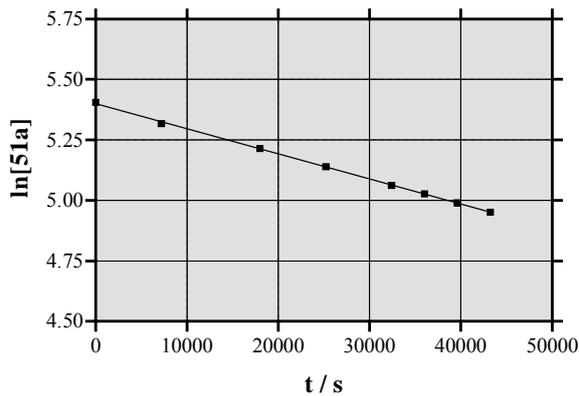


Tabelle 69:

ln[51a]	t / s
5,404927	0,0
5,318120	7200,0
5,214307	18000,0
5,140000	25200,0
5,062555	32400,0
5,028479	36000,0
4,990613	39600,0
4,951032	43200,0

$$k_1 = 0,00001037 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000009 \text{ s}^{-1}$$

Graph 49: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a

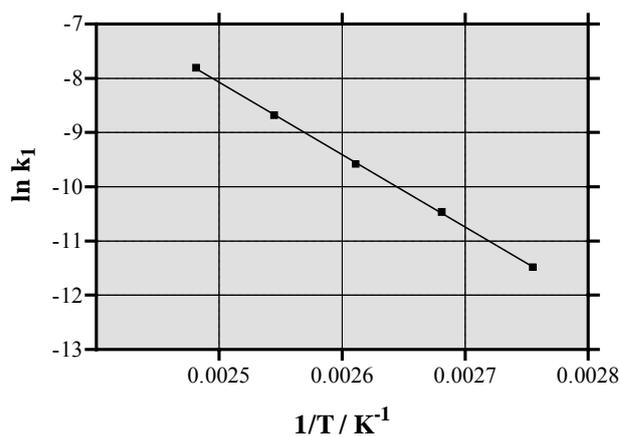


Tabelle 70:

lnk ₁	1/T / K ⁻¹
-7,804243	0,002481
-8,679712	0,002544
-9,577932	0,002611
-10,460710	0,002681
-11,476590	0,002755

$$E_a = 110997 \text{ J / mol} \pm 958 \text{ J / mol}$$

Graph 50: Bestimmung von k_1 bei
150 °C in DMSO-d₆
für **51c**

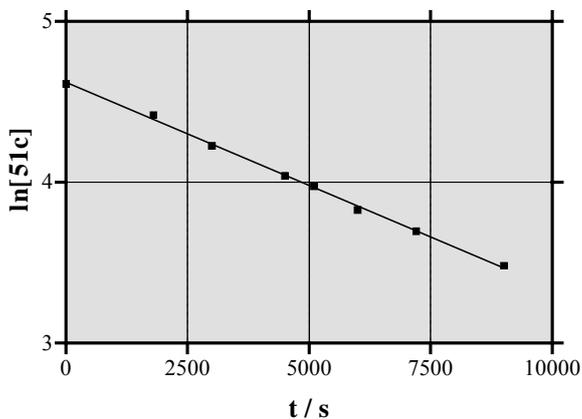


Tabelle 71:

$\ln[51c]$	t / s
4,612642	0,0
4,418840	1800,0
4,226813	3000,0
4,040123	4500,0
3,974555	5100,0
3,827890	6000,0
3,697016	7200,0
3,481350	9000,0

$$k_1 = 0,0001281 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000023 \text{ s}^{-1}$$

Graph 51: Bestimmung von k_1 bei
145 °C in DMSO-d₆
für **51c**

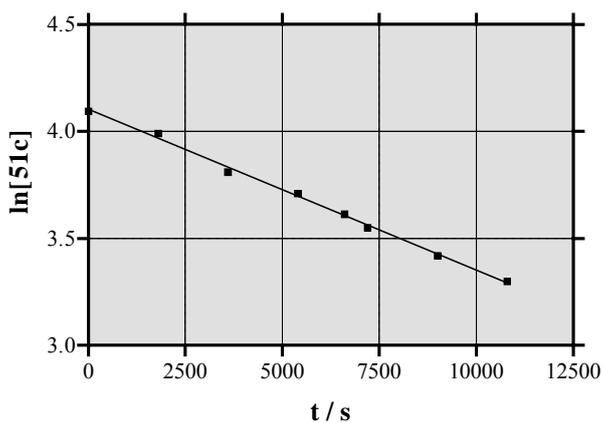


Tabelle 72:

$\ln[51c]$	t / s
4,094345	0,0
3,990073	1800,0
3,810058	3600,0
3,709933	5400,0
3,611762	6600,0
3,550116	7200,0
3,418011	9000,0
3,298131	10800,0

$$k_1 = 0,00007518 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000166 \text{ s}^{-1}$$

Graph 52: Bestimmung von k_1 bei
140 °C in DMSO-d₆
für **51c**

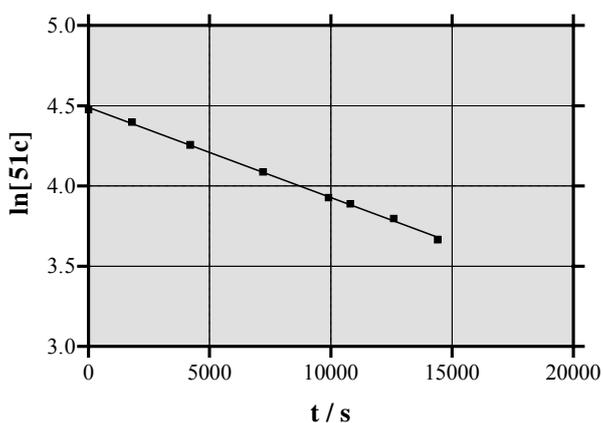


Tabelle 73:

$\ln[51c]$	t / s
4,477337	0,0
4,399445	1800,0
4,257477	4200,0
4,087620	7200,0
3,928360	9900,0
3,890117	10800,0
3,798012	12600,0
3,666406	14400,0

$$k_1 = 0,00005612 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000085 \text{ s}^{-1}$$

Graph 53: Bestimmung von k_1 bei
135 °C in DMSO-d₆
für 51c

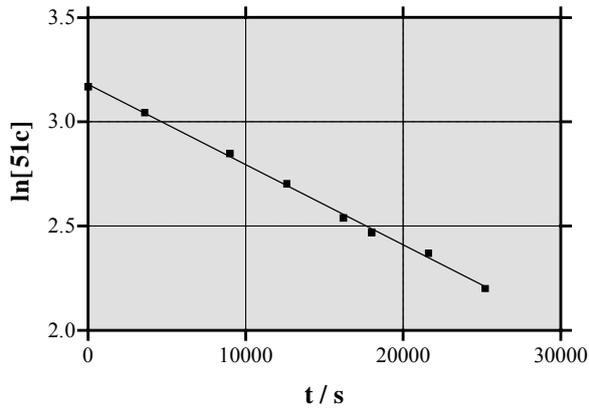


Tabelle 74:

ln[51c]	t / s
3,167583	0,0
3,044522	3600,0
2,847196	9000,0
2,703277	12600,0
2,539969	16200,0
2,469541	18000,0
2,369715	21600,0
2,201053	25200,0

$$k_1 = 0,00003847 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000069 \text{ s}^{-1}$$

Graph 54: Bestimmung von k_1 bei
130 °C in DMSO-d₆
für 51c

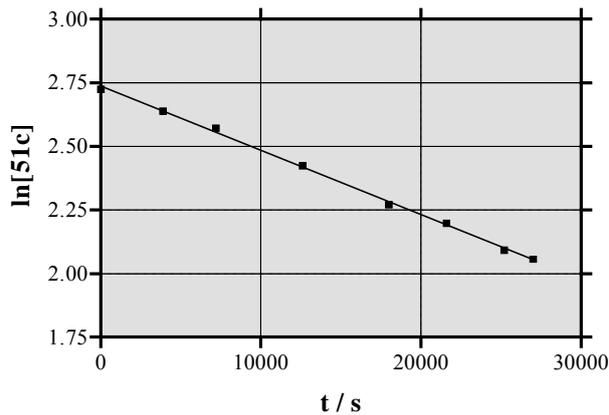


Tabelle 75:

ln[51c]	t / s
2,724580	0,0
2,639057	3900,0
2,572082	7200,0
2,424475	12600,0
2,271105	18000,0
2,198201	21600,0
2,092765	25200,0
2,056895	27000,0

$$k_1 = 0,00002527 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000041 \text{ s}^{-1}$$

Graph 55: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a

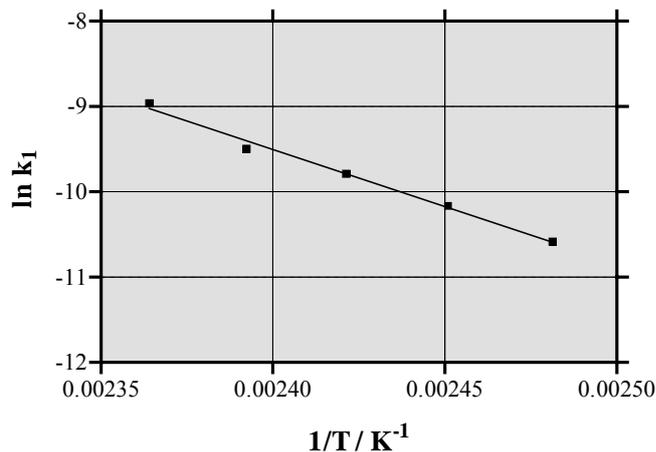


Tabelle 76:

lnk ₁	1/T / K ⁻¹
-8,962699	0,002364
-9,495625	0,002392
-9,788013	0,002421
-10,165630	0,002451
-10,585890	0,002481

$$E_a = 110997 \text{ J / mol} \pm 5878 \text{ J / mol}$$

Graph 56: Bestimmung von k_1 bei
135 °C in DMSO-d₆
für **51d**

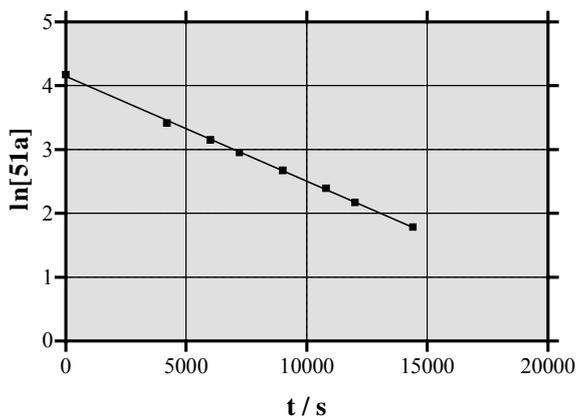


Tabelle 77:

ln[51d]	t / s
4,174387	0,0
3,417727	4200,0
3,155933	6000,0
2,955435	7200,0
2,675800	9000,0
2,394039	10800,0
2,172300	12000,0
1,787901	14400,0

$$k_1 = 0,0001640 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000018 \text{ s}^{-1}$$

Graph 57: Bestimmung von k_1 bei
130 °C in DMSO-d₆
für **51d**

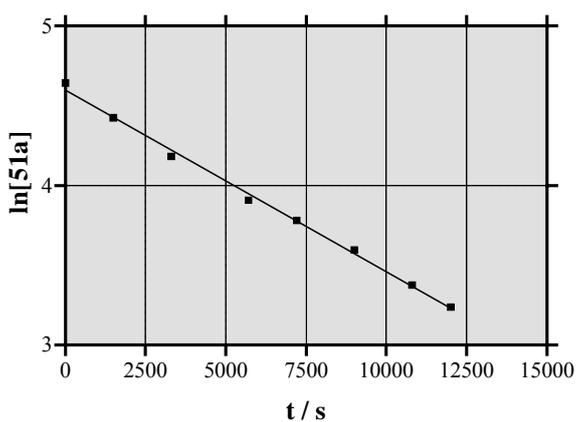


Tabelle 78:

ln[51d]	t / s
4,644391	0,0
4,424847	1500,0
4,184049	3300,0
3,908983	5700,0
3,781016	7200,0
3,596010	9000,0
3,375830	10800,0
3,236943	12000,0

$$k_1 = 0,0001140 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000027 \text{ s}^{-1}$$

Graph 58: Bestimmung von k_1 bei
125 °C in DMSO-d₆
für **51d**

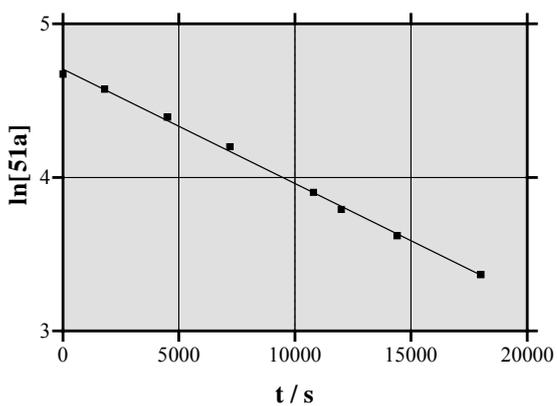


Tabelle 79:

ln[51d]	t / s
4,672901	0,0
4,574629	1800,0
4,394163	4500,0
4,200185	7200,0
3,902817	10800,0
3,790883	12000,0
3,621079	14400,0
3,368041	18000,0

$$k_1 = 0,00007444 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000139 \text{ s}^{-1}$$

Graph 59: Bestimmung von k_1 bei
120 °C in DMSO-d₆
für **51d**

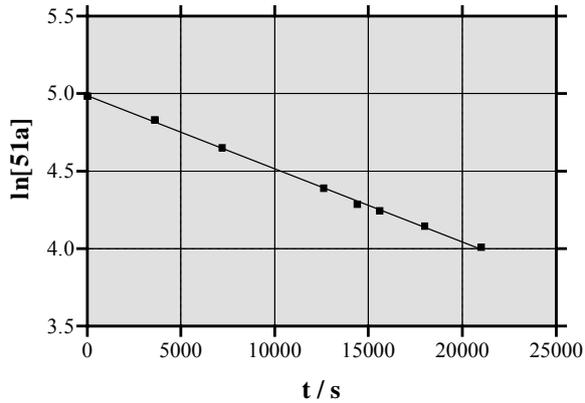


Tabelle 80:

ln[51d]	t / s
4,984478	0,0
4,830011	3600,0
4,650016	7200,0
4,390102	12000,0
4,286003	14400,0
4,245198	15600,0
4,145171	18000,0
4,010012	21000,0

$$k_1 = 0,00004717 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000065 \text{ s}^{-1}$$

Graph 60: Bestimmung von k_1 bei
115 °C in DMSO-d₆
für **51d**

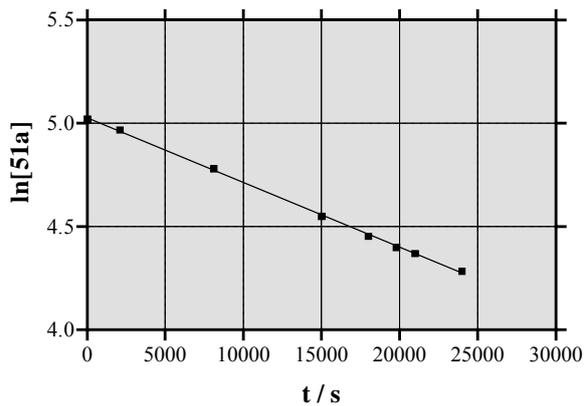


Tabelle 81:

ln[51d]	t / s
5,019920	0,0
4,968110	2100,0
4,780591	8100,0
4,550011	15000,0
4,454017	18000,0
4,399823	19800,0
4,369891	21000,0
4,284018	24000,0

$$k_1 = 0,00003136 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000034 \text{ s}^{-1}$$

Graph 61: Bestimmung von k_1 bei
110 °C in DMSO-d₆
für **51d**

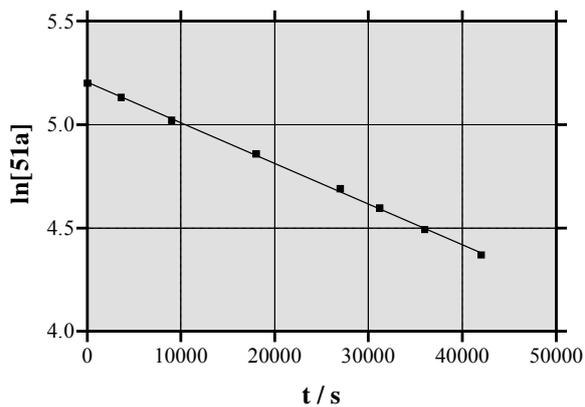


Tabelle 82:

ln[51d]	t / s
5,199850	0,0
5,132129	3600,0
5,020014	9000,0
4,859039	18000,0
4,689726	27000,0
4,596012	31200,0
4,492109	36000,0
4,370281	42000,0

$$k_1 = 0,00001961 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000023 \text{ s}^{-1}$$

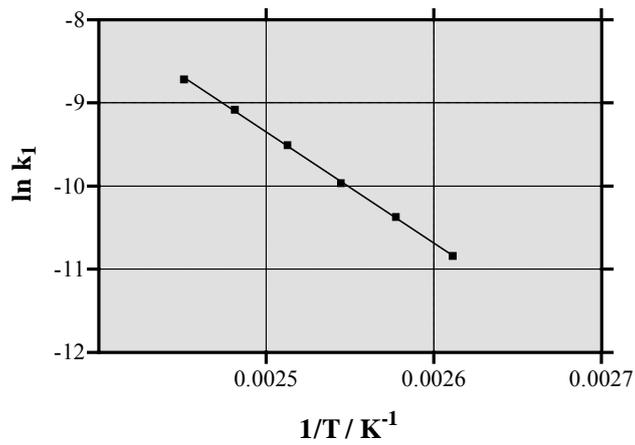
Graph 62: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a 

Tabelle 83:

$\ln k_1$	$1/T / \text{K}^{-1}$
-8,715644	0,002451
-9,079312	0,002481
-9,505517	0,002513
-9,961753	0,002544
-10,369980	0,002577
-10,839470	0,002611

$$E_a = 110914 \text{ J/mol}$$
$$\pm 1222 \text{ J/mol}$$

Graph 63: Bestimmung von k_1 bei
125 °C in DMSO-d₆
für **53a**

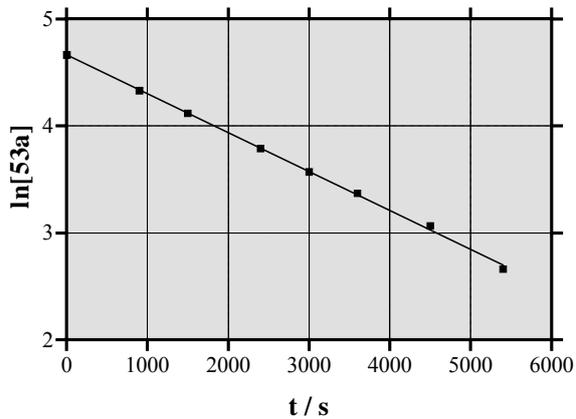


Tabelle 84:

ln[53a]	t / s
4,663439	0,0
4,330733	900,0
4,119037	1500,0
3,787013	2400,0
3,570398	3000,0
3,369730	3600,0
3,064568	4500,0
2,662106	5400,0

$$k_1 = 0,0003641 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000047 \text{ s}^{-1}$$

Graph 64: Bestimmung von k_1 bei
120 °C in DMSO-d₆
für **53a**

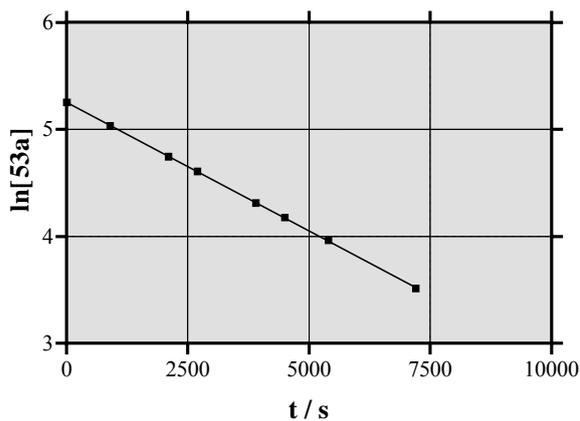


Tabelle 85:

ln[53a]	t / s
5,252274	0,0
5,033700	900,0
4,744083	2100,0
4,608295	2700,0
4,312266	3900,0
4,176011	4500,0
3,965004	5400,0
3,514030	7200,0

$$k_1 = 0,0002403 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000010 \text{ s}^{-1}$$

Graph 65: Bestimmung von k_1 bei
115 °C in DMSO-d₆
für **53a**

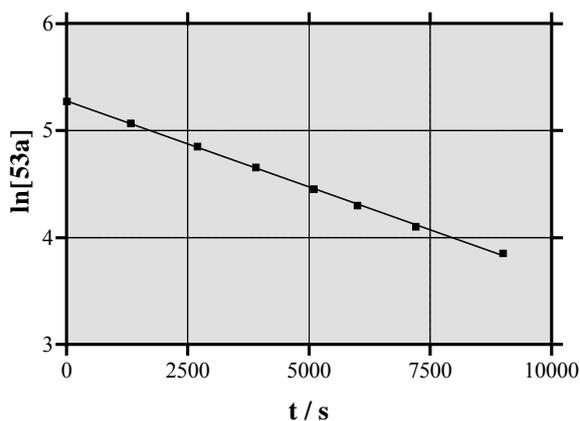


Tabelle 86:

ln[53a]	t / s
5,273000	0,0
5,068904	1320,0
4,849469	2700,0
4,655076	3900,0
4,452960	5100,0
4,300100	6000,0
4,101022	7200,0
3,851359	9000,0

$$k_1 = 0,0001606 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000017 \text{ s}^{-1}$$

Graph 66: Bestimmung von k_1 bei
110 °C in DMSO-d₆
für 53a

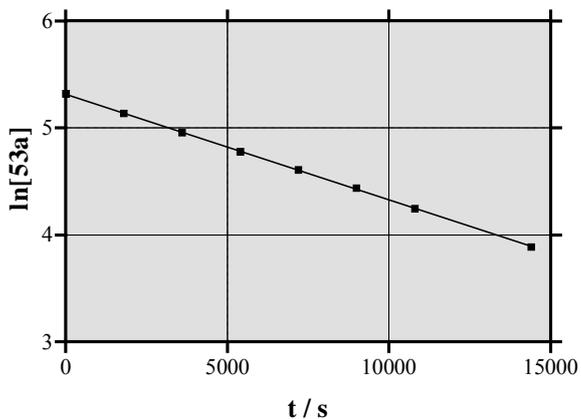


Tabelle 87:

ln[53a]	t / s
5,318120	0,0
5,135798	1800,0
4,956458	3600,0
4,776989	5400,0
4,607062	7200,0
4,437246	9000,0
4,245260	10800,0
3,887025	14400,0

$$k_1 = 0,00009894 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000047 \text{ s}^{-1}$$

Graph 67: Bestimmung von k_1 bei
105 °C in DMSO-d₆
für 53a

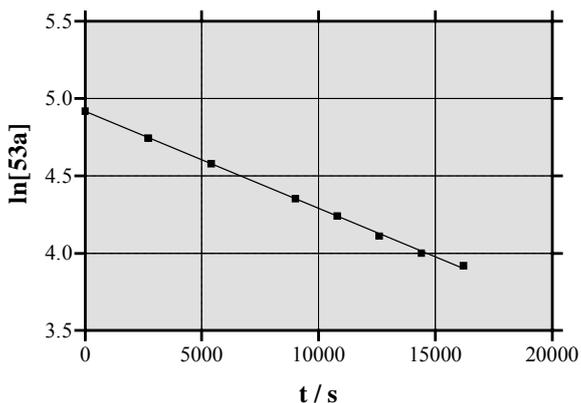


Tabelle 88:

ln[53a]	t / s
4,919981	0,0
4,744932	2700,0
4,579853	5400,0
4,353934	9000,0
4,240919	10800,0
4,111368	12600,0
4,001873	14400,0
3,920330	16200,0

$$k_1 = 0,00006269 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000075 \text{ s}^{-1}$$

Graph 68: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a

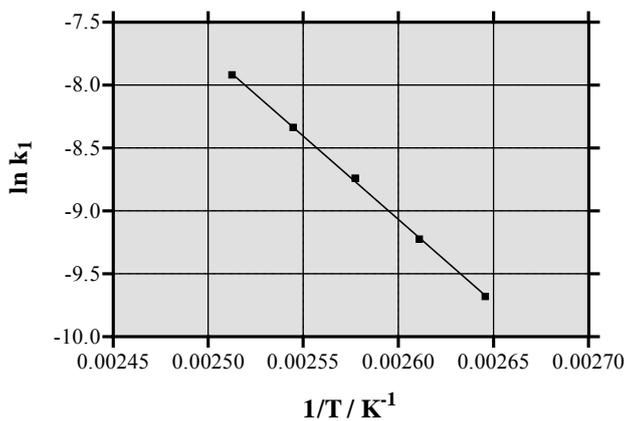


Tabelle 89:

ln k ₁	1/T / K ⁻¹
-7,918066	0,002512
-8,333559	0,002544
-8,736324	0,002577
-9,220994	0,002611
-9,677344	0,002646

$$E_a = 110249 \text{ J / mol} \pm 1555 \text{ J / mol}$$

Die Cyclisierungsreaktionen von den Verbindungen **51b**, **53b**, **53c**, **119** und **124a** führen zu mehreren Produkten.



usw.

Bei diesen Reaktionen handelt es sich um Parallelreaktionen erster Ordnung.^[122] Dieser Reaktionstyp ist dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrationsverhältnis der Produkte während der Reaktion konstant bleibt, d.h. das Konzentrationsverhältnis ist unabhängig von der Zeit t und von der Ausgangskonzentration des Eduktes.

$$\text{Es gilt daher: } [B] : [C] = k_{11} : k_{12}$$

und weiterhin:

$$k_{1\text{ges}} = k_{11} + k_{12}$$

Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter wird hier wie folgt vorgegangen: Zuerst wird wie oben beschrieben über Gleichung 2 eine Gesamtgeschwindigkeitskonstante $k_{1\text{ges}}$ bestimmt.

$$\ln[A] = -k_{1\text{ges}} \cdot t + \ln[A_0]$$

[A]: Konzentration der zu cyclisierenden Verbindung
zur Zeit t in mm Integrationshöhe

[A₀]: Konzentration der zu cyclisierenden Verbindung
zur Zeit t = 0 in mm Integrationshöhe

k_{1ges}: Geschwindigkeitskonstante in s⁻¹

Dabei ist $k_{1\text{ges}} = k_{11} + k_{12}$

k₁₁: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung
der ersten Teilreaktion in s⁻¹

k₁₂: Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung
der zweiten Teilreaktion in s⁻¹

Die Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen erhält man dann über:

$$k_{11} = k_{1\text{ges}} \cdot [B] / ([B] + [C]) \text{ bzw.}$$

$$k_{12} = k_{1\text{ges}} \cdot [C] / ([B] + [C])$$

Analog geht man vor, wenn man mehr als zwei Parallelreaktionen hat. Aus den erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k₁₁ bzw. k₁₂ werden dann wie unter Gleichung 3) beschrieben die Aktivierungsparameter E_a, ΔH[‡], ΔG[‡] und ΔS[‡] bestimmt.

Graph 69: Bestimmung von k_{1ges}
bei 150 °C in DMSO-d₆
für **51b**

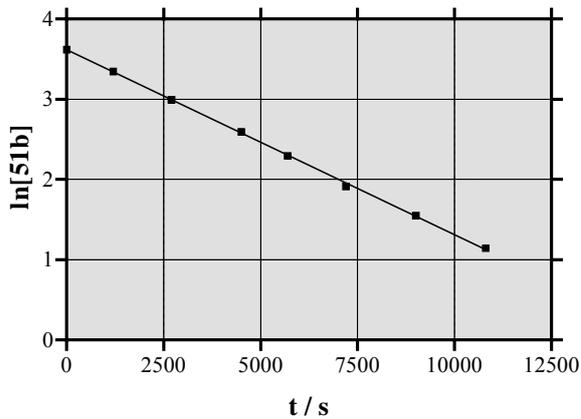


Tabelle 90:

ln[51b]	t / s
3,617652	0,0
3,346155	1200,0
2,994778	2700,0
2,592952	4500,0
2,297204	5700,0
1,912657	7200,0
1,549217	9000,0
1,141127	10800,0

$$k_{1ges} = 0,0002308 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000020 \text{ s}^{-1}$$

Graph 70: Bestimmung von k_{1ges}
bei 145 °C in DMSO-d₆
für **51b**

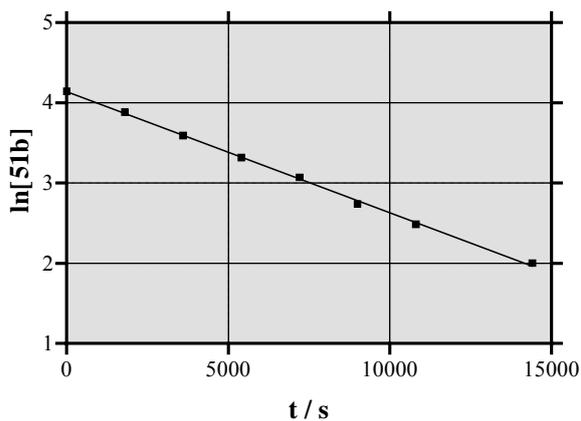


Tabelle 91:

ln[51b]	t / s
4,143135	0,0
3,883572	3600,0
3,593776	10200,0
3,317389	12600,0
3,069003	14400,0
2,738813	16200,0
2,485286	18000,0
2,003572	19800,0

$$k_{1ges} = 0,0001508 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000023 \text{ s}^{-1}$$

Graph 71: Bestimmung von k_{1ges}
bei 140 °C in DMSO-d₆
für **51b**

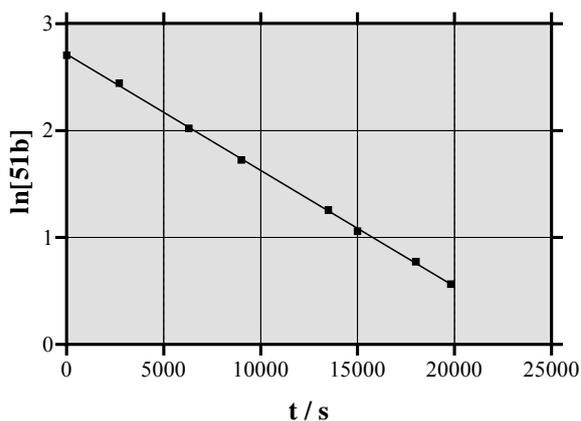


Tabelle 92:

ln[51b]	t / s
2,704711	0,0
2,444037	2700,0
2,023170	6300,0
1,724757	9000,0
1,256259	13500,0
1,059468	15000,0
0,774213	18000,0
0,565322	19800,0

$$k_{1ges} = 0,0001086 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000009 \text{ s}^{-1}$$

Graph 72: Bestimmung von k_{1ges}
bei 135 °C in DMSO-d₆
für 51b

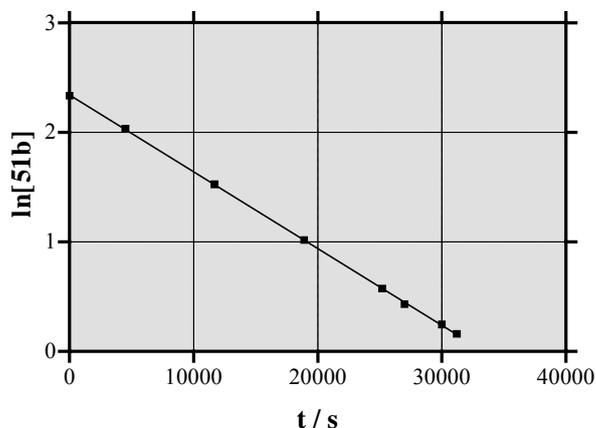


Tabelle 93:

ln[51b]	t / s
2,333357	0,0
2,032676	4500,0
1,524899	11700,0
1,015937	18900,0
0,573055	25200,0
0,431040	27000,0
0,246373	30000,0
0,160387	31200,0

$$k_{1ges} = 0,00007006 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000030 \text{ s}^{-1}$$

Graph 73: Bestimmung von k_{1ges}
bei 130 °C in DMSO-d₆
für 51b

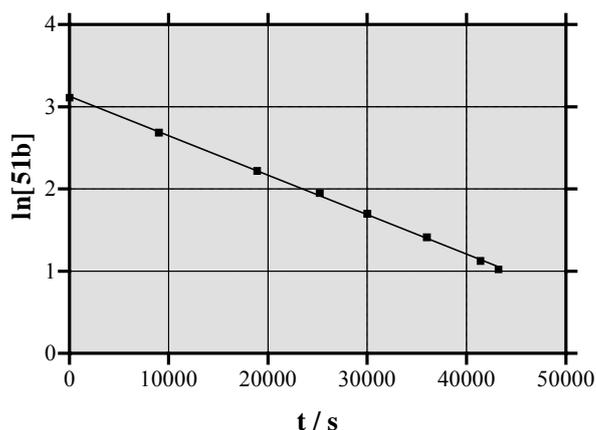


Tabelle 94:

ln[51b]	t / s
3,110773	0,0
2,688294	9000,0
2,219311	18900,0
1,948390	25200,0
1,700112	30000,0
1,411264	36000,0
1,124831	41400,0
1,022938	43200,0

$$k_{1ges} = 0,00004804 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000052 \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 95:

T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{1ges}	[B]/([B]+[C]+[D])	k ₁₁ / s ⁻¹	Δk ₁₁ / s ⁻¹	lnk ₁₁
150	0,002354	-8,373950	0,7023959	0,0001621	±0,0000018	-8,727441
145	0,002392	-8,799556	0,7068852	0,0001066	±0,0000017	-9,146111
140	0,002421	-9,127839	0,7090148	0,00007698	±0,0000010	-9,471998
135	0,002451	-9,566158	0,7051898	0,00004942	±0,0000009	-9,915143
130	0,002481	-9,943477	0,7079216	0,00003401	±0,0000008	-10,288958

Tabelle 96:

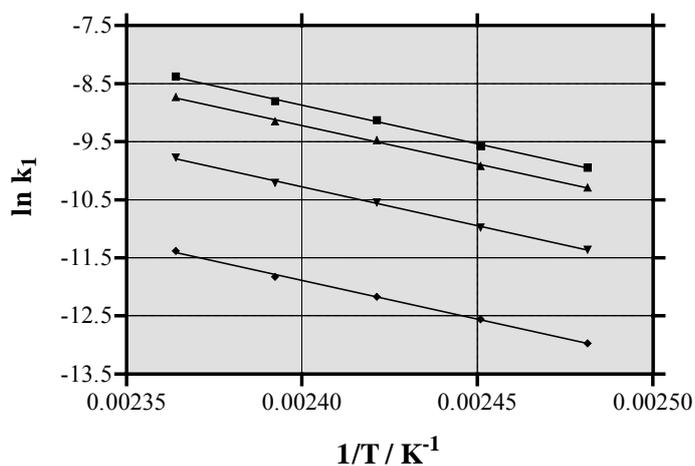
T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{1ges}	[C]/([B]+[C]+[D])	k ₁₂ / s ⁻¹	Δk ₁₂ / s ⁻¹	lnk ₁₂
150	0,002354	-8,373950	0,2481134	0,00005726	±0,0000022	-9,767918
145	0,002392	-8,799556	0,2455840	0,00003688	±0,0000016	-10,207706
140	0,002421	-9,127839	0,2431539	0,00002640	±0,0000006	-10,542019
135	0,002451	-9,566158	0,2447188	0,00001715	±0,0000005	-10,973619
130	0,002481	-9,943477	0,2435367	0,00001170	±0,0000003	-11,355616

Tabelle 97:

T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{1ges}	[D]/([B]+[C]+[D])	k ₁₃ / s ⁻¹	Δk ₁₃ / s ⁻¹	lnk ₁₃
150	0,002354	-8,373950	0,0496140	0,00001145	±0,0000012	-11,377908
145	0,002392	-8,799556	0,0482750	0,00000728	±0,0000009	-11,829855
140	0,002421	-9,127839	0,0478019	0,00000519	±0,0000007	-12,168333
135	0,002451	-9,566158	0,0500853	0,00000351	±0,0000003	-12,559428
130	0,002481	-9,943477	0,0484991	0,00000233	±0,0000005	-12,968811

Mit [B] = [57b], [C] = [57c], [D] = [57d]

Graph 74: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a



$$E_{a1ges} = 110748 \text{ J/mol} \pm 2536 \text{ J/mol}$$

$$E_{a11} = 110332 \text{ J/mol} \pm 2553 \text{ J/mol}$$

$$E_{a12} = 111746 \text{ J/mol} \pm 2627 \text{ J/mol}$$

$$E_{a13} = 110914 \text{ J/mol} \pm 2819 \text{ J/mol}$$

Graph 75: Bestimmung von k_{Iges} bei
140 °C in DMSO-d₆
für **53b**

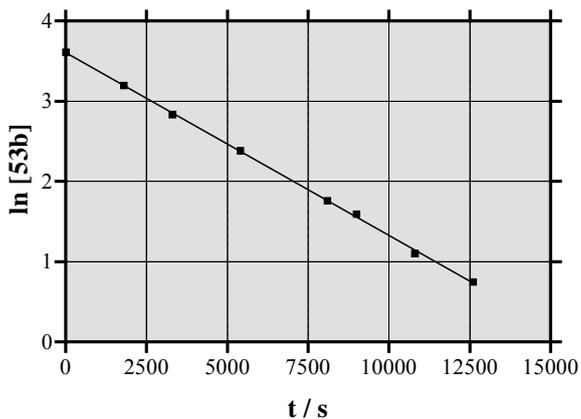


Tabelle 98:

ln[53b]	t / s
3,610918	0,0
3,198673	1800,0
2,832708	3300,0
2,382527	5400,0
1,760622	8100,0
1,592638	9000,0
1,101324	10800,0
0,745986	12600,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,0002279 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000022 \text{ s}^{-1}$$

Graph 76: Bestimmung von k_{Iges} bei
135 °C in DMSO-d₆
für **53b**

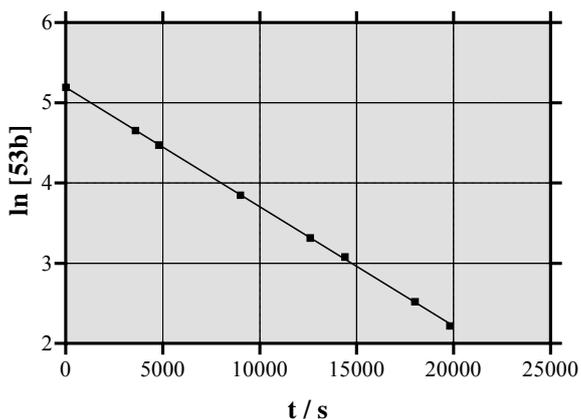


Tabelle 99:

ln[53b]	t / s
5,192957	0,0
4,653960	3600,0
4,474563	4800,0
3,851114	9000,0
3,315255	12600,0
3,078844	14400,0
2,521933	18000,0
2,219753	19800,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,0001489 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000009 \text{ s}^{-1}$$

Graph 77: Bestimmung von k_{Iges} bei
130 °C in DMSO-d₆
für **53b**

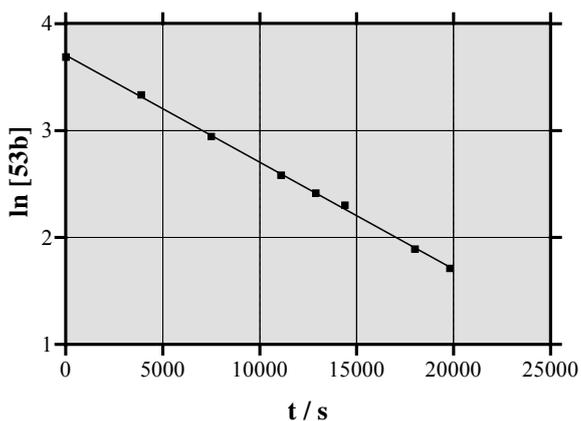


Tabelle 100:

ln[53b]	t / s
3,688879	0,0
3,332205	3900,0
2,941665	7500,0
2,582968	11100,0
2,415326	12900,0
2,301137	14400,0
1,891986	18000,0
1,712432	19800,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,00009993 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000113 \text{ s}^{-1}$$

Graph 78: Bestimmung von k_{Iges} bei
125 °C in DMSO-d₆
für **53b**

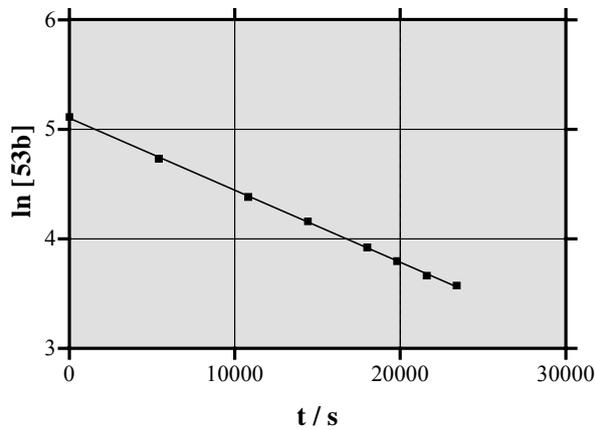


Tabelle 101:

ln[53b]	t / s
5,111988	0,0
4,731803	5400,0
4,382109	10800,0
4,158883	14400,0
3,921002	18000,0
3,798000	19800,0
3,664321	21600,0
3,574135	23400,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,00006577 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000054 \text{ s}^{-1}$$

Graph 79: Bestimmung von k_{Iges} bei
120 °C in DMSO-d₆
für **53b**

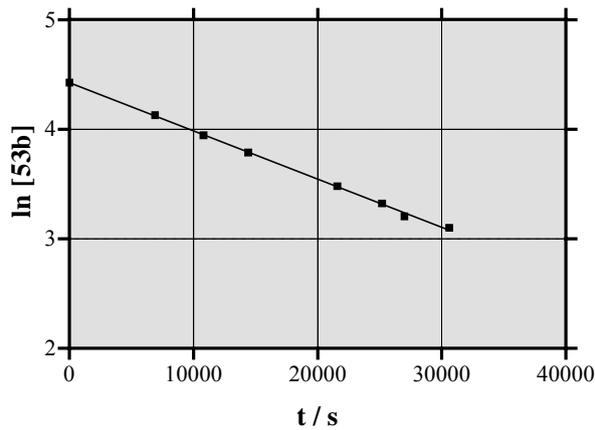


Tabelle 102:

ln[53b]	t / s
4,424847	0,0
4,127134	6900,0
3,944675	10800,0
3,788452	14400,0
3,478814	21600,0
3,321693	25200,0
3,204753	27000,0
3,101538	30600,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,00004395 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000059 \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 103:

T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{Iges}	[B]/ ([B]+[C]+[D]+[E])	k ₁₁ / s ⁻¹	Δk ₁₁ / s ⁻¹	lnk ₁₁
140	0,002421	-8,386604	0,6594998	0,0001503	±0,0000011	-8,802625
135	0,002451	-8,812236	0,6598388	0,00009825	±0,0000007	-9,227994
130	0,002481	-9,211041	0,6596617	0,00006592	±0,0000007	-9,627042
125	0,002513	-9,629364	0,6597233	0,00004339	±0,0000006	-10,045380
120	0,002545	-10,032460	0,6596132	0,00002899	±0,0000005	-10,448610

Tabelle 104:

T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{1ges}	[C]/ ([B]+[C]+[D]+[E])	k ₁₂ / s ⁻¹	Δk ₁₂ / s ⁻¹	lnk ₁₂
140	0,002421	-8,386604	0,2848178	0,00006492	±0,0000015	-9,642340
135	0,002451	-8,812236	0,2849563	0,00004243	±0,0000010	-10,067710
130	0,002481	-9,211041	0,2848994	0,00002847	±0,0000007	-10,466761
125	0,002513	-9,629364	0,2849323	0,00001874	±0,0000004	-10,885090
120	0,002545	-10,032460	0,2848692	0,00001252	±0,0000006	-11,288330

Tabelle 105:

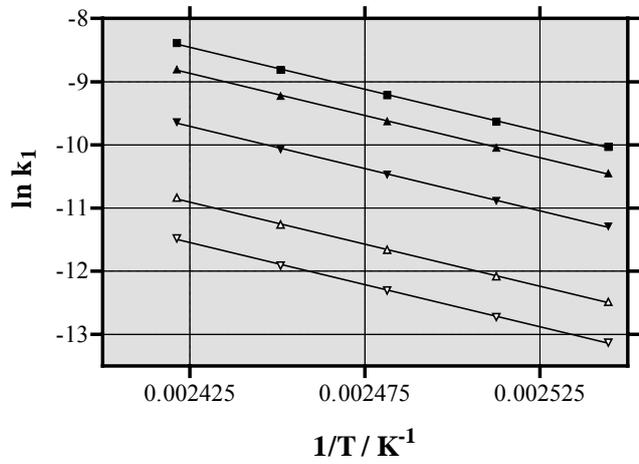
T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{1ges}	[D]/ ([B]+[C]+[D]+[E])	k ₁₃ / s ⁻¹	Δk ₁₃ / s ⁻¹	lnk ₁₃
140	0,002421	-8,386604	0,0862659	0,00001966	±0,0000009	-10,836880
135	0,002451	-8,812236	0,0862995	0,00001285	±0,0000009	-11,262250
130	0,002481	-9,211041	0,0862604	0,00000862	±0,0000008	-11,661300
125	0,002513	-9,629364	0,0862095	0,00000567	±0,0000007	-12,079630
120	0,002545	-10,032460	0,0862344	0,00000379	±0,0000006	-12,482860

Tabelle 106:

T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{1ges}	[E]/ ([B]+[C]+[D]+[E])	k ₁₄ / s ⁻¹	Δk ₁₄ / s ⁻¹	lnk ₁₄
140	0,002421	-8,386604	0,0453269	0,00001033	±0,0000011	-11,480270
135	0,002451	-8,812236	0,0453324	0,00000675	±0,0000008	-11,905640
130	0,002481	-9,211041	0,0453317	0,00000453	±0,0000003	-12,304690
125	0,002513	-9,629364	0,0453094	0,00000298	±0,0000003	-12,723020
120	0,002545	-10,032460	0,0452787	0,00000199	±0,0000004	-13,126250

Mit [B] = [57i], [C] = [57j], [D] = [57k], [E] = [57l]

Graph 80: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a



- $\ln k_{1\text{ges}}$
- ▲ $\ln k_{11}$
- ▼ $\ln k_{12}$
- △ $\ln k_{13}$
- ▽ $\ln k_{14}$

$$E_{a1\text{ges}} = 110914 \text{ J/mol} \\ \pm 1413 \text{ J/mol}$$

$$E_{a11} = 110914 \text{ J/mol} \\ \pm 1405 \text{ J/mol}$$

$$E_{a12} = 110914 \text{ J/mol} \\ \pm 1405 \text{ J/mol}$$

$$E_{a13} = 110914 \text{ J/mol} \\ \pm 1405 \text{ J/mol}$$

$$E_{a14} = 110914 \text{ J/mol} \\ \pm 1405 \text{ J/mol}$$

Graph 81: Bestimmung von k_{lges} bei
150 °C in DMSO-d₆
für **53c**

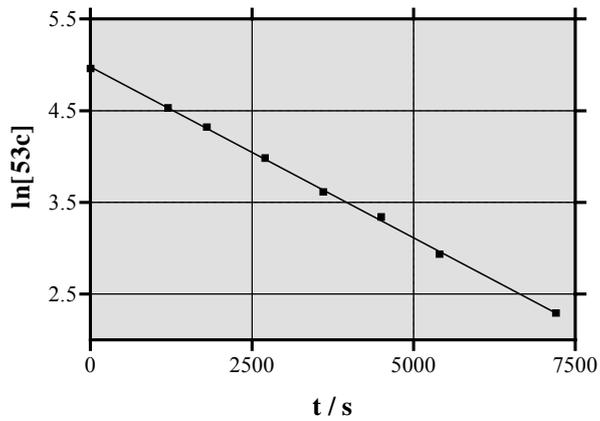


Tabelle 107:

ln[53c]	t / s
4,962844	0,0
4,532599	1200,0
4,322341	1800,0
3,983152	2700,0
3,614420	3600,0
3,340012	4500,0
2,935027	5400,0
2,293416	7200,0

$$k_{lges} = 0,0003730 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000039 \text{ s}^{-1}$$

Graph 82: Bestimmung von k_{lges} bei
145 °C in DMSO-d₆
für **53c**

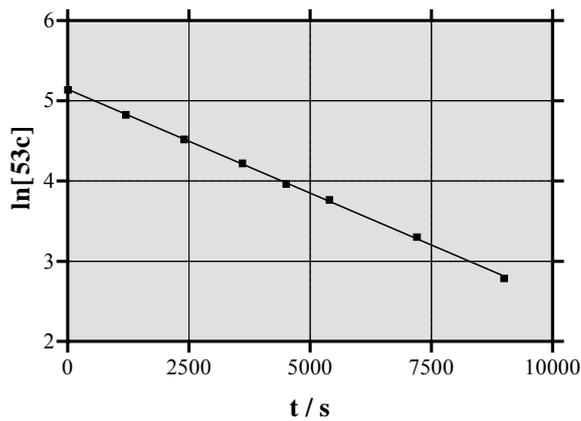


Tabelle 108:

ln[53c]	t / s
5,135798	0,0
4,828314	1200,0
4,520753	2400,0
4,219508	3600,0
3,962188	4500,0
3,767898	5400,0
3,302458	7200,0
2,784503	9000,0

$$k_{lges} = 0,0002590 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000024 \text{ s}^{-1}$$

Graph 83: Bestimmung von k_{lges} bei
140 °C in DMSO-d₆
für **53c**

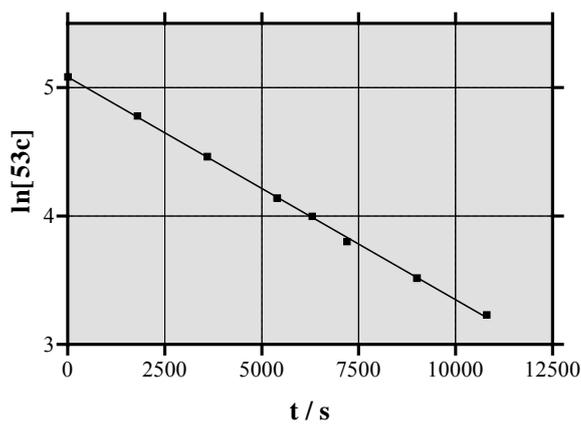


Tabelle 109:

ln[53c]	t / s
5,084505	0,0
4,779123	1800,0
4,462967	3600,0
4,142462	5400,0
3,997555	6300,0
3,801175	7200,0
3,516113	9000,0
3,230026	10800,0

$$k_{lges} = 0,0001736 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000018 \text{ s}^{-1}$$

Graph 84: Bestimmung von k_{Iges} bei
135 °C in DMSO-d₆
für **53c**

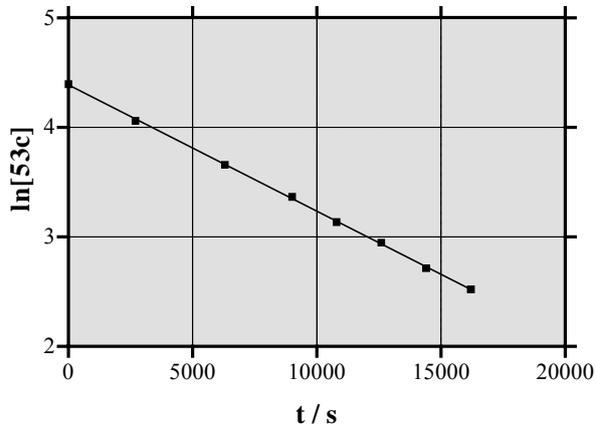


Tabelle 110:

ln[53c]	t / s
4,394449	0,0
4,060443	2700,0
3,656585	6300,0
3,363948	9000,0
3,133868	10800,0
2,946790	12600,0
2,713568	14400,0
2,522451	16200,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,0001152 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000008 \text{ s}^{-1}$$

Graph 85: Bestimmung von k_{Iges} bei
130 °C in DMSO-d₆
für **53c**

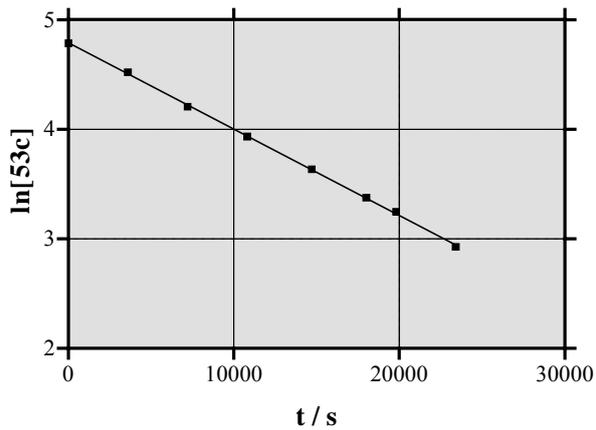


Tabelle 111:

ln[53c]	t / s
4,783317	0,0
4,521789	3600,0
4,204897	7200,0
3,932453	10800,0
3,635914	14700,0
3,375379	18000,0
3,246793	19800,0
2,928014	23400,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,00007879 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000067 \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 112:

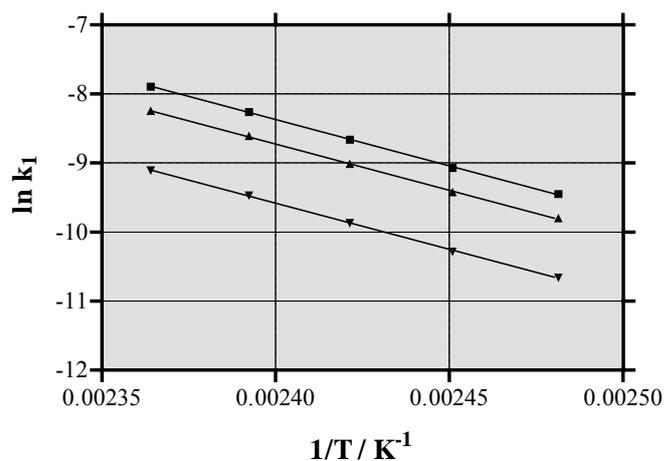
T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{Iges}	[B]/([B]+[C])	k _{I1} / s ⁻¹	Δk _{I1} / s ⁻¹	lnk _{I1}
150	0,002364	-7,893885	0,7021448	0,0002619	±0,0000021	-8,247609
145	0,002392	-8,258503	0,7023166	0,0001819	±0,0000017	-8,612227
140	0,002421	-8,658624	0,7010369	0,0001290	±0,0000011	-9,013952
135	0,002451	-9,068994	0,7019965	0,00008087	±0,0000009	-9,422718
130	0,002481	-9,448762	0,7019926	0,00005531	±0,0000006	-9,802487

Tabelle 113:

T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{1ges}	[C]/([B]+[C])	k ₁₂ / s ⁻¹	Δk ₁₂ / s ⁻¹	lnk ₁₂
150	0,002364	-7,893885	0,2978552	0,0001111	±0,0000019	-9,104955
145	0,002392	-8,258503	0,2979151	0,00007716	±0,0000015	-9,469573
140	0,002421	-8,658624	0,2979263	0,00005172	±0,0000008	-9,869693
135	0,002451	-9,068994	0,2978299	0,00003431	±0,0000004	-10,280060
130	0,002481	-9,448762	0,2978804	0,00002347	±0,0000003	-10,659830

Mit [B] = [57m], [C] = [57n]

Graph 86: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a



- lnk_{1ges}
- ▲ lnk₁₁
- ▼ lnk₁₂

$$E_{a1ges} = 111164 \text{ J/mol} \\ \pm 1156 \text{ J/mol}$$

$$E_{a11} = 111164 \text{ J/mol} \\ \pm 1164 \text{ J/mol}$$

$$E_{a12} = 111164 \text{ J/mol} \\ \pm 1156 \text{ J/mol}$$

Graph 87: Bestimmung von k_{Iges} bei
105 °C in DMSO-d₆
für **119**

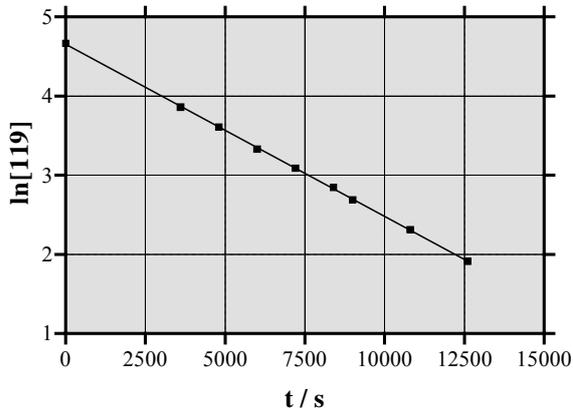


Tabelle 114:

ln[119]	t / s
4,668145	0,0
3,860730	3600,0
3,612092	4800,0
3,328997	6000,0
3,088659	7200,0
2,847812	8400,0
2,689282	9000,0
2,312445	10800,0
1,912257	12600,0

$$k_1 = 0,0002176 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000012 \text{ s}^{-1}$$

Graph 88: Bestimmung von k_{Iges} bei
100 °C in DMSO-d₆
für **119**

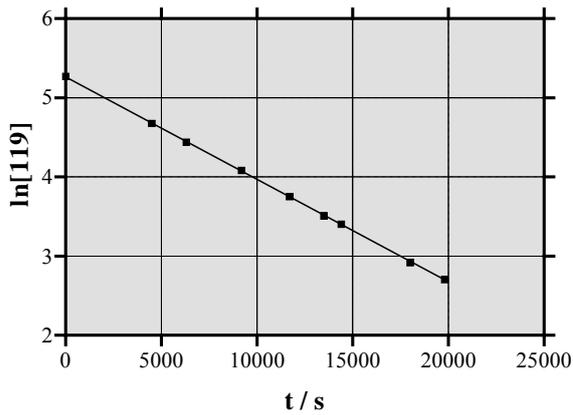


Tabelle 115:

ln[119]	t / s
5,270432	0,0
4,677491	4500,0
4,438841	6300,0
4,084114	9180,0
3,754520	11700,0
3,509444	13500,0
3,401274	14400,0
2,920246	18000,0
2,705311	19800,0

$$k_1 = 0,0001297 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,0000005 \text{ s}^{-1}$$

Graph 89: Bestimmung von k_{Iges} bei
95 °C in DMSO-d₆
für **119**

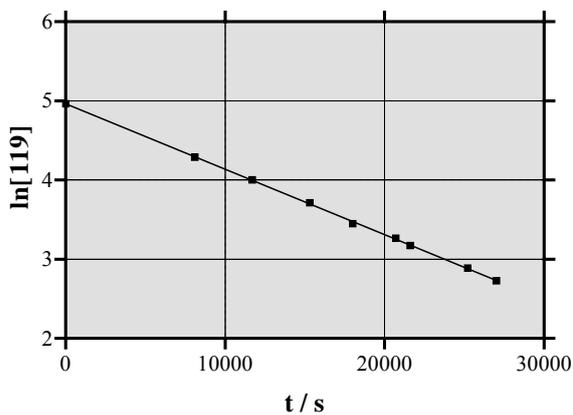


Tabelle 116:

ln[119]	t / s
4,962844	0,0
4,290460	8100,0
4,001950	11700,0
3,71259	15300,0
3,448241	18000,0
3,265495	20700,0
3,172110	21600,0
2,889463	25200,0
2,728798	27000,0

$$k_1 = 0,00008261 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,00000055 \text{ s}^{-1}$$

Graph 90: Bestimmung von k_{Iges} bei
90 °C in DMSO-d₆
für **119**

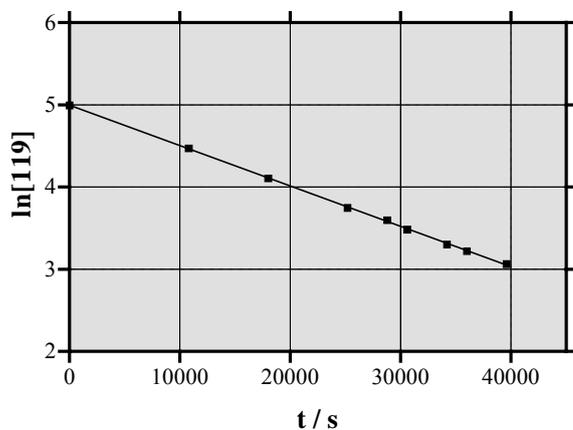


Tabelle 117:

ln[119]	t / s
4,993828	0,0
4,471639	10800,0
4,105114	18000,0
3,746370	25200,0
3,597171	28800,0
3,484474	30600,0
3,301215	34200,0
3,218311	36000,0
3,063058	39600,0

$$k_1 = 0,00004915 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,00000032 \text{ s}^{-1}$$

Graph 91: Bestimmung von k_{Iges} bei
85 °C in DMSO-d₆
für **119**

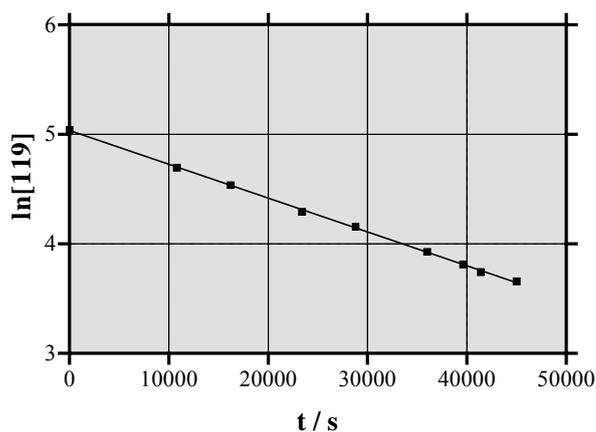


Tabelle 118:

ln[119]	t / s
5,040194	0,0
4,695925	10800,0
4,536114	16200,0
4,291374	23400,0
4,157805	28800,0
3,926017	36000,0
3,811279	39600,0
3,742029	41400,0
3,657082	45000,0

$$k_1 = 0,00003086 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,00000027 \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 119:

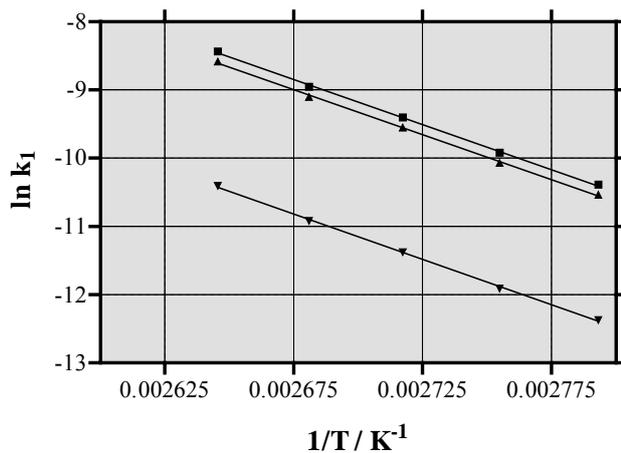
T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{Iges}	[B]/([B]+[C])	k ₁₁ / s ⁻¹	Δk ₁₁ / s ⁻¹	lnk ₁₁
105	0,002646	-8,432840	0,86121324	0,0001874	±0,0000023	-8,582388
100	0,002681	-8,950272	0,86044719	0,0001116	±0,0000019	-9,100558
95	0,002717	-9,401393	0,86139693	0,00007116	±0,0000017	-9,550534
90	0,002755	-9,920685	0,86266531	0,00004240	±0,0000009	-10,068470
85	0,002793	-10,386040	0,86260531	0,00002662	±0,0000008	-10,533740

Tabelle 120:

T / °C	1/T / K ⁻¹	ln k _{1ges}	[C]/([B]+[C])	k ₁₂ / s ⁻¹	Δk ₁₂ / s ⁻¹	ln k ₁₂
105	0,002646	-8,432840	0,1389246	0,00003023	±0,0000018	-10,406820
100	0,002681	-8,950272	0,1395528	0,00001810	±0,0000021	-10,919680
95	0,002717	-9,401393	0,1386031	0,00001145	±0,0000011	-11,377900
90	0,002755	-9,920685	0,1373347	0,00000675	±0,0000011	-11,905670
85	0,002793	-10,386040	0,1373947	0,00000424	±0,0000010	-12,371580

Mit [B] = [125a], [C] = [125b]

Graph 92: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a



- ln k_{1ges}
- ▲ ln k₁₁
- ▼ ln k₁₂

$$E_{a1ges} = 109750 \text{ J/mol} \\ \pm 1898 \text{ J/mol}$$

$$E_{a11} = 109583 \text{ J/mol} \\ \pm 1917 \text{ J/mol}$$

$$E_{a12} = 1110665 \text{ J/mol} \\ \pm 1799 \text{ J/mol}$$

Graph 93: Bestimmung von k_{Iges} bei
100 °C in DMSO-d₆
für **124a**

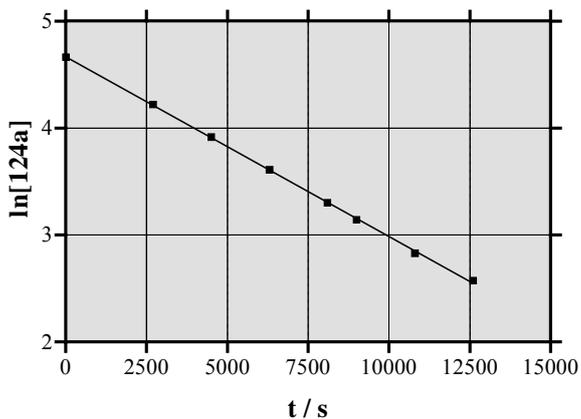


Tabelle 121:

ln[124a]	t / s
4,663439	0,0
4,219508	2700,0
3,915232	4500,0
3,610918	6300,0
3,301960	8100,0
3,141140	9000,0
2,828305	10800,0
2,573468	12600,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,0001681 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000014 \text{ s}^{-1}$$

Graph 94: Bestimmung von k_{Iges} bei
95 °C in DMSO-d₆
für **124a**

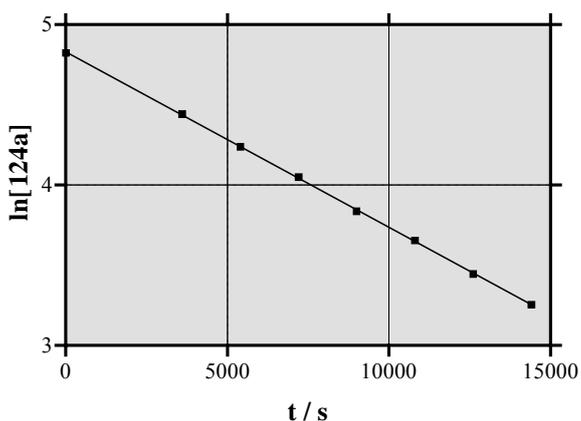


Tabelle 122:

ln[124a]	t / s
4,824306	0,0
4,442651	3600,0
4,238131	5400,0
4,049480	7200,0
3,836235	9000,0
3,654321	10800,0
3,446833	12600,0
3,254961	14400,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,0001094 \text{ s}^{-1} \pm 0,0000005 \text{ s}^{-1}$$

Graph 95: Bestimmung von k_{Iges} bei
90 °C in DMSO-d₆
für **124a**

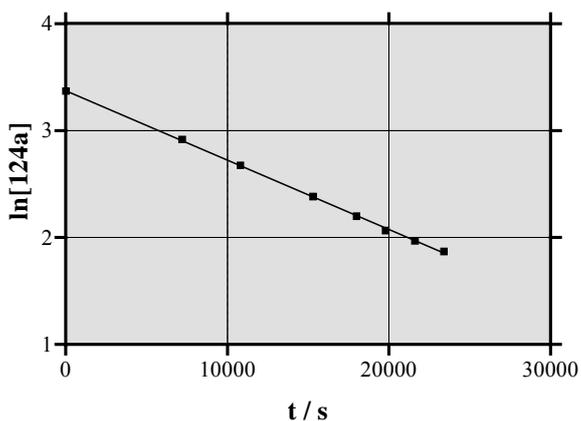


Tabelle 123:

ln[124a]	t / s
3,367296	0,0
2,917771	7200,0
2,674149	10800,0
2,381479	15300,0
2,199691	18000,0
2,065312	19800,0
1,970129	21600,0
1,869484	23400,0

$$k_{\text{Iges}} = 0,00006495 \text{ s}^{-1} \pm 0,00000060 \text{ s}^{-1}$$

Graph 96: Bestimmung von k_{1ges} bei
85 °C in DMSO-d₆
für 124a

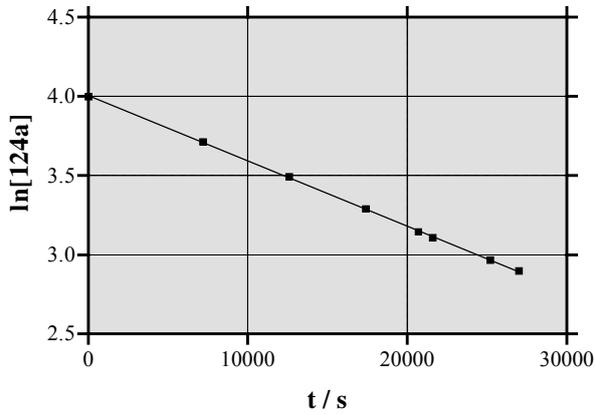


Tabelle 124:

ln[124a]	t / s
3,998201	0,0
3,713572	7200,0
3,493796	12600,0
3,290455	17400,0
3,144711	20700,0
3,108766	21600,0
2,966744	25200,0
2,897543	27000,0

$$k_{1ges} = 0,00004116 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,00000027 \text{ s}^{-1}$$

Graph 97: Bestimmung von k_{1ges} bei
80 °C in DMSO-d₆
für 124a

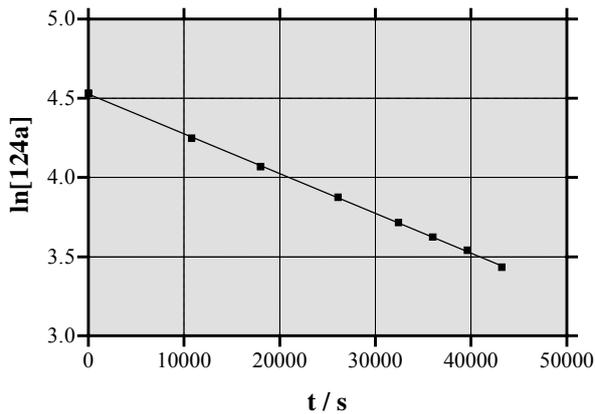


Tabelle 125:

ln[124a]	t / s
4,532599	0,0
4,248495	10800,0
4,068762	18000,0
3,874544	26100,0
3,717113	32400,0
3,624279	36000,0
3,542040	39600,0
3,435050	43200,0

$$k_{1ges} = 0,00002507 \text{ s}^{-1} \\ \pm 0,00000017 \text{ s}^{-1}$$

Tabelle 126:

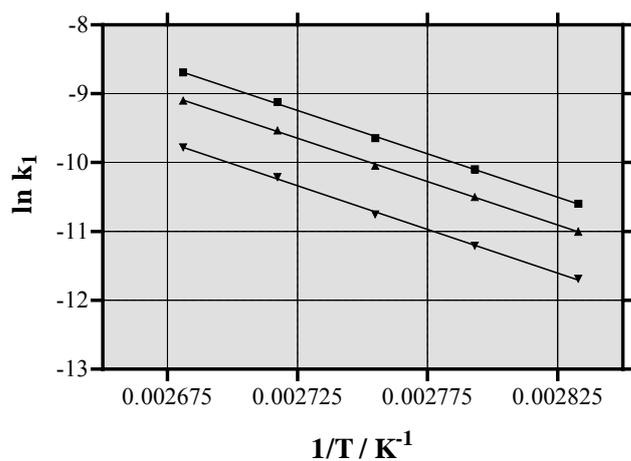
T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{1ges}	[B]/([B]+[C])	k ₁₁ / s ⁻¹	Δk ₁₁ / s ⁻¹	lnk ₁₁
100	0,002681	-8,690952	0,6621059	0,0001113	±0,0000017	-9,103354
95	0,002717	-9,120500	0,6644424	0,00007269	±0,0000016	-9,529367
90	0,002755	-9,641893	0,6692841	0,00004347	±0,0000010	-10,043380
85	0,002793	-10,098044	0,6695821	0,00002756	±0,0000008	-10,498850
80	0,002833	-10,593839	0,6645393	0,00001666	±0,0000007	-11,002140

Tabelle 127:

T / °C	1/T / K ⁻¹	lnk _{1ges}	[C]/([B]+[C])	k ₁₂ / s ⁻¹	Δk ₁₂ / s ⁻¹	lnk ₁₂
100	0,002681	-8,690952	0,3381321	0,00005684	±0,0000020	-9,775283
95	0,002717	-9,120500	0,3359232	0,00003675	±0,0000017	-10,211280
90	0,002755	-9,641893	0,3305620	0,00002147	±0,0000017	-10,748640
85	0,002793	-10,098044	0,3304179	0,00001360	±0,0000012	-11,205700
80	0,002833	-10,593839	0,3350618	0,00000840	±0,0000007	-11,687140

Mit [B] = [126a], [C] = [126b]

Graph 98: Bestimmung der
Aktivierungsenergie E_a



- ln k_{1ges}
- ▲ ln k₁₁
- ▼ ln k₁₂

$$E_{a1ges} = 104762 \text{ J/mol} \\ \pm 1428 \text{ J/mol}$$

$$E_{a11} = 104429 \text{ J/mol} \\ \pm 1281 \text{ J/mol}$$

$$E_{a12} = 105510 \text{ J/mol} \\ \pm 1887 \text{ J/mol}$$

2.2 Synthesevorschriften

2.2.1 Synthesen der verwendeten Sonogashira-Katalysatoren

2.2.1.1. Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (**26**)^[47]

0,893 g (0,005 mol) Palladiumdichlorid und 0,429 g (0,01 mol) Lithiumchlorid wurden in Methanol gelöst. Nach Zugabe von 2,768 g (0,0105 mol) Triphenylphosphin wurde die Mischung eine Stunde lang auf 65 °C erhitzt. Das gelbe Produkt wurde abfiltriert, mit 20 ml Methanol gewaschen und anschließend trocken gesaugt. Die Substanz schmolz bei 260 °C (Lit.^[47]: Smp.: > 250 °C). Die Ausbeute betrug 3,341 g (0,0046 mol = 95,2%) (Lit.^[47]: 95,0%).

Spektrum von **26**:

IR (KBr):

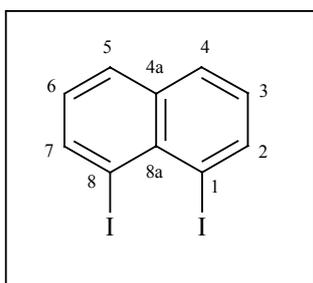
$\tilde{\nu} = 3070$ (Aryl-H) cm^{-1} , 1490 (C=C); 1445 (Aryl-P); 750, 700 (Aryl).

2.2.1.2. Tetrakis(triphenylphosphin)palladium (**27**)^[48]

1,772 g (0,01 mol) Palladiumdichlorid und 13,1 g (0,05 mol) Triphenylphosphin wurden mit 120 ml DMSO gemischt. Die Reaktion wurde unter Argon durchgeführt. Die Mischung wurde auf 140 °C erhitzt bis eine klare Lösung entstanden war. Die Lösung wurde ohne weitere Wärmezufuhr für 15 Minuten gerührt. Innerhalb einer Minute wurden dann 2,0 g (0,04 mol) Hydrazinhydrat hinzugefügt. Die Reaktion wurde mit einem Wasserbad gekühlt. Ab einer Temperatur von 120 °C wurde das Wasserbad wieder entfernt. Bei Raumtemperatur

wurden die entstandenen Kristalle unter Argon abfiltriert, zweimal mit 10 ml Ethanol, zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend getrocknet. Die Substanz wurde unter Argon aufbewahrt. Die Substanz **27** schmolz bei 114 °C (Lit.^[48]: Smp.: 116 °C). Die Ausbeute betrug 11,0 g (0,0095 mol = 94,9%) (Lit.^[48]: 94,0%).

2.2.2. 1,8-Diiodnaphthalin (**30**)^[49]



Vor Reaktionsbeginn musste das 1,8-Diaminonaphthalin (**28**) von Oxidationsprodukten gereinigt werden. Dazu wurden 50 g (0,32 mol) **28** mit 2,5 g Zinkpulver gemischt und **28** bei 180 °C und 3 Torr abdestilliert. Es wurden 42,6 g (0,27 mol) **28** isoliert. Der Schmelzpunkt betrug 65 °C (Lit.^[49]: Smp.: 63-65,5 °C). Dieses **28** wurde in 475 ml halbkonzentrierter Schwefelsäure eingerührt. Diese Suspension wurde mit einer Mischung aus Methanol/Trockeneis auf -20 °C gekühlt. Dann wurde unter starkem Rühren innerhalb einer Stunde eine Lösung von 55 g (0,81 mol) NaNO₂ in 100 ml Wasser zu der gekühlten Suspension getropft. Dabei wurde die Temperatur zwischen -22 °C und -15 °C gehalten. Anschließend wurde zu dieser Mischung eine Lösung von 250 g (1,5 mol) KI in 250 ml Wasser tropfenweise hinzugefügt, wobei die Temperatur weiterhin zwischen -22 °C und -15 °C lag. Während dem Zutropfen entwickelten sich unter starkem Aufschäumen nitrose Gase. Danach wurde das Kältebad entfernt und durch ein Wasserbad ersetzt. Die braun gefärbte Lösung wurde vorsichtig auf 80 °C erhitzt, während eine starke Gasentwicklung

auftrat. Nachdem die Gasentwicklung abgeklungen war, wurde die Mischung auf 20 °C gekühlt und anschließend mit festem KOH alkalisch gemacht. Ein fester brauner Rückstand wurde abfiltriert und dann in einer Soxhletapparatur, die mit 1,5 l Diethylether gefüllt war, extrahiert. Der Extrakt wurde nacheinander mit 10%iger wässriger HCl, gesättigter Thiosulfatlösung und mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Die etherische Lösung wurde mit MgSO₄ getrocknet, von demselben abfiltriert und anschließend der Diethylether abdestilliert. Zurück blieb ein brauner Feststoff. Dieser wurde an saurem Aluminiumoxid mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Es wurden fast farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 108 °C (Lit.^[49]: Smp.: 108-110 °C) isoliert. Die Ausbeute von 1,8-Diiodnaphthalin war 61,8 g (0,163 mol = 51,5%) (Lit.^[49]: 63%).

Spektren von **30**.^[49]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.07$ (t, 2 H, H-3/H-6), 7.81 (dd, 2 H, H-4/H-5), 8.40 (dd, 2 H, H-2/H-7).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 95.99$ (2 x C, C-1/C-8), 126.89 (2 x CH, C-3/C-6), 130.97 (2 x CH, C-4/C-5),

135.73 (C, C-4a), 132.06 (C, C-8a) 143.98 (2 x CH, C-2/C-7).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3050$ (Aryl-H) cm⁻¹, 1530 (C=C), 1130 (Aryl-I).

UV (Ethanol):

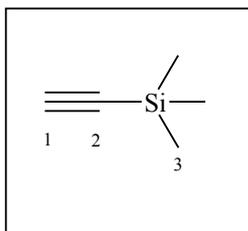
λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (4.53), 298 (3.77), 310 (3.83), 322 (3.72).

MS (70 eV):

m/z (%) = 380 (87.9) [M⁺], 253 (47.3), 126 (100).

2.2.3. Synthese der terminalen Acetylene 33, 34, 47, 51a-d und 56

2.2.3.1. Trimethylsilylacetylen (33)^[50]



n-Butylmagnesiumchlorid:

Alle folgenden Reaktionsschritte wurden unter Argon durchgeführt. 40,1 g (1,65 mol) Magnesium wurden mit 150 ml trockenem THF gemischt. Zu der auf 66 °C erhitzten Mischung wurde ein Iodkristall und 15 ml (0,16 mol) gereinigtes *n*-Butylchlorid gegeben. Nachdem die Grignard-Reaktion angesprungen war, wurde die Heizung entfernt und 400 ml trockenes THF hinzugefügt. Danach wurden die restlichen 137,7 ml (1,45 mol) *n*-Butylchlorid so zugegeben, dass die Lösung schwach siedete. Die Reaktionsmischung wurde so lange erhitzt, bis sich alles Magnesium aufgelöst hatte.

Ethynylmagnesiumchlorid:

500 ml absolutiertes THF wurden eine Stunde lang mit Acetylen gesättigt. Dann wurde die Lösung auf -5 °C gekühlt und *n*-Butylmagnesiumchlorid-Lösung innerhalb einer Stunde zugetropft, während weiterhin Acetylen durch die Lösung geleitet wurde. Dabei durfte sich die Mischung nicht über 15 °C erwärmen. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch eine halbe Stunde Acetylen eingeleitet. Während dieser Zeit sollte die Temperatur in der Lösung 5 °C betragen. Dann wurde das Acetylen durch Argon ersetzt. Zu der auf 20 °C gehaltenen Mischung wurde innerhalb von 20 Minuten eine Lösung von 130 g (1,2 mol) Trimethylchlorosilan in 100 ml THF zugetropft. Dann wurde die Lösung eine Stunde lang unter Rückfluss gekocht. Danach wurden 800 ml eines Azeotropes von Trimethylsilylacetylen und

THF abdestilliert. Das Destillat wurde 10 mal mit 500 ml Eiswasser gewaschen, bis das THF aus dem Destillat entfernt war. Es wurde erneut eine Destillation durchgeführt. Dabei wurden 76,3 g (0,78 mol = 64,9%) der farblosen, bei 53 °C siedenden (Lit.^[50]: Sdp.: 52-54 °C) Flüssigkeit **37** erhalten.

Spektren von **33**:^[50]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.20$ (s, 9 H, H-3), 2.37 (s, 1 H, H-1).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = -0.40$ (3 x CH₃, C-3), 90.10 (C, C-2), 92.90 (CH, C-1).

IR (Film):

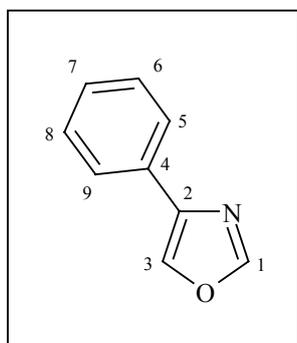
$\tilde{\nu} = 3300$ (Acetylen-H) cm⁻¹, 2980, 2910 (Methyl-H), 2050 (C≡C), 1260 (C-Si).

MS (70 eV):

m/z (%) = 98 (28.6) [M⁺], 83 (100).

2.2.3.2. 3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran (34)

2.2.3.2.1 4-Phenyloxazol (36)^[52,53]



39,81 g (0,2 mol) 2-Bromacetophenon (**38**) wurden in 39,95 g (0,887 mol) Formamid gelöst. Die Lösung wurde für eineinhalb Stunden auf 110 °C erhitzt. Während dieser Zeit wurden alle 15 Minuten drei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugetropft. Es schied sich NH_4Br ab. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Mischung mit 100 g Eis versetzt und anschließend mit 4 N Kalilauge alkalisch gemacht. Mit dieser Mischung wurde eine Wasserdampfdestillation durchgeführt. Die organische Phase wurde durch Ausschütteln mit Diethylether abgetrennt, wobei dieser Vorgang dreimal wiederholt wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und anschließend das Trocknungsmittel durch Filtration entfernt. Der Diethylether wurde abgezogen und **36** durch eine Destillation an der Drehbandkolonne bei 90 °C und 10 Torr gereinigt (Lit.^[123]: Sdp.: 60.61 °C bei 0,1 Torr). Es wurden 11,294 g (0,077 mol = 38,9%) des öligen **36** ausgewogen.

Spektren von **36**:^[123]

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

$\delta = 7.33$ (tt, 1 H, H-7), 7.42 (dt, 2 H, H-6/H-8), 7.75 (dd, 2 H, H-5/H-9),
7.94 (s, 2 H, H-1/H-3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 125.56$ (2 x CH, C-6/C-8), 128.16 (CH, C-7), 128.74 (2 x CH, C-5/c-9),
130.80 (C, C-4), 133.70 (CH, C-3) 140.40 (C, C-2), 151.30 (CH, C-1).

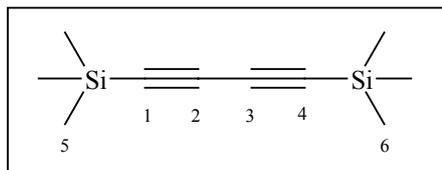
IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3180$ (Aryl-H) cm^{-1} , 1620, 1590, 1520 (C=C/C=N), 750, 700 (Aryl).

MS (70 eV):

m/z (%) = 145 (100) [M^+], 117 (78,5), 89 (96,4).

2.2.3.2.2. 1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diin (**39**)^[54]



CuCl-TMEDA-Komplex (Katalysator):

5 g (0,05 mol) CuCl und 3 ml (0,02 mol) TMEDA wurden in 70 ml Aceton gegeben.

Die Mischung wurde unter Argon 30 Minuten lang gerührt. Die grünblaue Lösung wurde zur Katalyse der nachfolgenden Reaktion benutzt.

1,4-Bis(trimethylsilyl)buta-1,3-diin:

25 g (0,255 mol) **33** wurden in 200 ml Aceton gelöst. Zu dieser Lösung wurde in 5 ml-Portionen die Katalysator-Lösung hinzugefügt. Während dieser Zeit wurde Sauerstoff durch die Lösung geleitet und darauf geachtet, dass die Temperatur 25 °C betrug. Dann wurde die Sauerstoffzufuhr noch 4 Stunden lang durchgeführt. Danach wurde die Lösung noch 6 Stunden ohne Sauerstoffzufuhr gerührt. Anschließend wurde das Aceton im Vakuum abgezogen, der zurückgebliebene Feststoff mit Pentan aufgenommen und an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 16,94 g (0,087 mol = 68,5%) farbloses bei 110 °C schmelzendes (Lit.^[54]: Smp.: 111,5 °C) **39** isoliert.

Spektren von **39**^[54]:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.18 (s, 18 H, H-5/H-6).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = -0.52 (6 x CH₃, C-5/C-6), 85.81 (2 x C, C-1/C-4), 88.02 (2 x C, C-2/C-3).

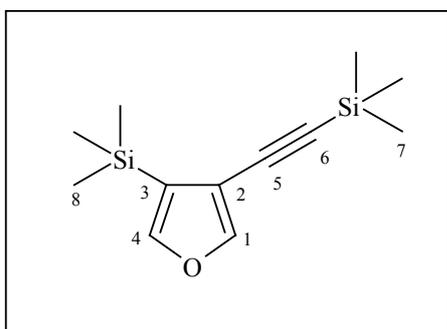
IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$, 2910 (Methyl-H), 2070 (C≡C), 1250 (C-Si).

MS (70 eV):

m/z (%) = 194 (43.8) [M^+], 179 (100), 164 (3.5), 149 (6.5), 134 (2), 121 (15.1) 73 (6.5).

2.2.3.2.3. 3-(Trimethylsilyl)-4-(trimethylsilylethynyl)furan (**35**)^[51]



9,72 g (0,05 mol) **39** und 7,26 g (0,05 mol) **36** wurden in einem verschließbaren Rohr zusammengemischt und 48 Stunden auf 210 °C erhitzt. Die erhaltene Substanz wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Pentans wurden 7,9 g (0,033 mol = 66,8%) des bei 92 °C und 3 Torr siedenden (Lit.^[51]: Sdp.: 90 °C und 3 Torr) **35** als farbloses Öl erhalten.

Spektren von **35**^[51]:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.24$ (s, 9 H, H-7), 0.29 (s, 9 H, H-8), 7.21 (d, 1 H, H-4), 7.68 (d, 1 H, H-1).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = -1.27$ (3 x CH₃, C-7), -0.17 (3 x CH₃, C-8), 97.31 (C, C-6), 97.68 (C, C-5),

111.25 (C, C-3), 121.41 (C, C-2), 146.80 (CH, C-4) 147.19 (CH, C-1).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3150$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2950, 2900 (M3ethyl-H), 2170 (C \equiv C), 1510 (C=C), 1250 (C-Si).

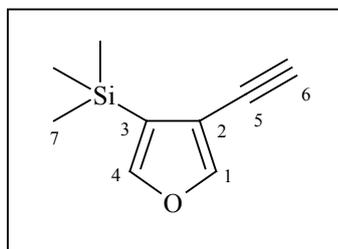
UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 246 \text{ nm} (4.17), 272 (3.67), 278 (3.67), 286 (3.54).$

MS (70 eV):

$m/z (\%) = 236 (32.9) [\text{M}^+], 221 (100), 193 (13.5), 73 (52.4).$

2.2.3.2.4. 3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran (**34**)^[55]



In 100 ml Dichlormethan wurden unter Argon und bei 0 °C 7,9 g (0,033 mol) **35** und 10,71 g (0,034 mol) TBA-F·3H₂O gelöst. Die Mischung wurde 10 Minuten bei 0 °C und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das TBA-F·3H₂O wurde durch viermaliges Ausschütteln mit jeweils 100 ml Wasser abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Die erhaltene Substanz **34** wurde zur Reinigung bei 90 °C und 15 Torr destilliert. Es wurden 4,06 g (0,025 mol = 74,0%) der leicht beweglichen Flüssigkeit **34** erhalten.

Spektren von **34**^[55]:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.29$ (s, 9 H, H-7), 3.07 (s, 1 H, H-6), 7.22 (d, 1 H, H-4), 7.69 (d, 1 H, H-1).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = -1.23$ (3 x CH_3 , C-7), 76.33 (C, C-5), 79.95 (CH, C-6), 110.07 (C, C-3),
121.19 (C, C-2), 147.29 (CH, C-4) 147.51 (CH, C-1).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3320$ (Acetylen-H) cm^{-1} , 3150 (Aryl-H), 2960, 2900 (Methyl-H), 2110 ($\text{C}\equiv\text{C}$),
1250 (C-Si).

UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 nm (3.72), 226 (3.62).

MS (70 eV):

m/z (%) = 164 (26.9) [M^+], 149 (100).

HRMS $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OSi}$:

M^+ = ber.: 164.06573; gef.: 164.0658.

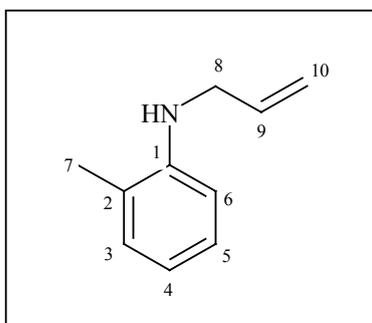
$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{OSi}$ (176.30):

ber.: C 65.80%; H 7.36%

gef.: C 65.52%; H 7.55%.

2.2.3.3. 1-Allyl-2-ethinyl-3-methylbenzol (47)

2.2.3.3.1. N-Allyl-2-methylanilin (43)^[57]



53,5 g (0,5 mol) o-Toluidin (**42**), 60,5 g (0,5 mol) Allylbromid und 35 g (0,33 mol) Na₂CO₃ wurden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (200 ml/50 ml) gelöst und für 12 Stunden auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde der Ethanol abdestilliert, die restliche wässrige Mischung ausgeethert und die Etherphase mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers wurde das Gemisch an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 38 g (0,258 mol = 51,7%) hellgelbes, bei 100 °C bei 0,2 Torr siedendes Öl **43** isoliert.

Spektren von **43**:^[124]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.12 (s, 3 H, H-7), 3.60 (s, 1 H, NH), 3.81 (d, 2 H, H-8), 5.17 (dd, 1 H, H-10),
5.27 (dd, 1 H, H-10), 5.99 (ddt, 1 H, H-9), 6.60 (d, 1 H, H-6), 6.66 (ddd, 1 H, H-4),
7.05 (d, 1 H, H-3), 7.09 (ddd, 1 H, H-5).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 17.40 (CH₃, C-7), 46.52 (CH₂, C-8), 110.06 (CH, C-6), 116.16 (CH, C-4),
117.12 (CH₂, C-10), 121.97 (C, C-2), 127.07 (CH, C-5), 130.06 (CH, C-3),
135.60 (CH, C-9), 145.95 (C, C-1).

IR (Film):

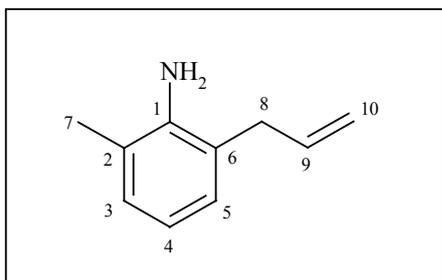
$\tilde{\nu}$ = 3435 (N-H) cm⁻¹, 3074, 3014 (Aryl-H), 2974, 2915, 2850 (Alkyl-H),
1644, 1606, 1587 (C=C), 1476, 1448, 1379 (Alkyl-H), 747 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ε) = 209 nm (4.05), 244 (3.94), 292 (3.25).

MS (70 eV):

m/z (%) = 147 (100) [M⁺], 132 (19.3), 120 (79.2), 106 (40.4), 91 (29.5), 77 (19.6), 65
(18.6).

2.2.3.3.2. 2-Allyl-6-methylanilin (44)^[58]

14,7 g (0,1 mol) Allylamin **43** wurde in 1,5 l 0,2 m H₂SO₄ gelöst und 2 Stunden in einem Glasautoklaven auf 185 °C erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Mischung mit Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeethert, die Etherphase gründlich mit Wasser gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Der Diethylether wurde abdestilliert. Das erhaltene Öl wurde an Kieselgel mit einer Pentan/CH₂Cl₂-Mischung (3:1) chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 7,8 g (0,053 mol = 53,1%) hellgelbes, bei 105 °C und 0,2 Torr siedendes Öl **44** isoliert.

Spektren von **44**:^[125]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.15 (s, 3 H, H-7), 3.30 (dt, 2 H, H-8), 3.62 (s, 2 H, NH₂), 5.05 (ddd, 1 H, H-10),

5.12-5.16 (m, 1 H, H-10), 5.92 (ddt, 1 H, H-9), 6.66 (t, 1 H, H-4),

6.89-7.00 (m, 2 H, H-3, H-5).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 17.48 (CH₃, C-7), 36.67 (CH₂, C-8), 115.96 (CH₂, C-10), 118.21 (CH, C-4),

122.33 (C, C-2), 123.45 (C, C-6), 127.98 (CH, C-3), 128.80 (CH, C-5),

136.16 (CH, C-9), 142.94 (C, C-1).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3463, 3385$ (N-H) cm^{-1} , $3076, 3022$ (Aryl-H), $2975, 2898, 2855$ (Alkyl-H),
 1630 (C=C), $1470, 1433$ (Alkyl-H).

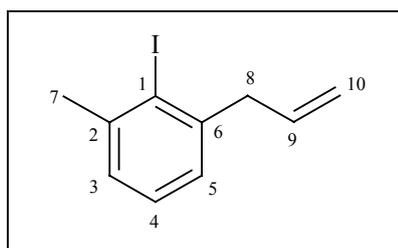
UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 213 nm (4.02), 235 (3.85), 286 (3.35).

MS (70 eV):

m/z (%) = 147 (100) [M^+], 132 (68.7), 120 (27.4), 106 (24.4), 91 (11.3), 77 (16.4), 65
(8.6).

2.2.3.3.3. 1-Allyl-2-iod-3-methylbenzol (45)



$7,35$ g ($0,05$ mol) Anilin-Derivat **44** wurden in einer Mischung aus 50 ml Wasser und $12,5$ ml konzentrierter H_2SO_4 gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dazu wurde innerhalb von 5 Minuten eine Lösung, bestehend aus $3,54$ g ($0,05$ mol) NaNO_2 in 10 ml Wasser, zugetropft und nach weiteren 5 minütigem Rühren eine Lösung bestehend aus $8,5$ g ($0,05$ mol) KI in 13 ml Wasser hinzugegeben. Die Mischung wurde nun ohne weitere Kühlung für 10 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Mischung für 15 Minuten auf 50 °C erhitzt. Das entstandene Iod wurde mit Na_2SO_3 -Lösung reduziert, die Mischung mit Pentan extrahiert und das Pentan mit MgSO_4 getrocknet. Die Verbindung **45** wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden $9,03$ g ($0,035$ mol = 70%) hellgelbes, bei 125 °C und $0,2$ Torr siedendes Öl **45** isoliert.

Spektren von **45**:

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

$\delta = 2.48$ (s, 3 H, H-7), 3.56 (d, 2 H, H-8), 5.03-5.15 (m, 2 H, H-10), 5.97 (ddt, 1 H, H-9),
7.01 (d, 1 H, H-3), 7.08 (d, 1 H, H-5), 7.15 (t, 1 H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 29.98$ (CH_3 , C-7), 46.12 (CH_2 , C-8), 108.08 (C, C-1), 116.48 (CH_2 , C-10),
126.73 (CH, C-4), 127.58 (CH, C-3) 127.78 (CH, C-5), 136.01 (CH, C-9),
142.40 (C, C-2), 143.44 (C, C-6).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3077, 3048$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2977, 2947, 2915, 2852 (Alkyl-H), 1638, 1579 (C=C), 1459,
1446, 1435, 1379 (Alkyl-H), 1007 (C-I).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 228 \text{ nm} (3.98), 254 (2.82)$.

MS (70 eV):

m/z (%) = 258 (100) [M^+], 243 (1.3), 231 (3.3), 218 (8.4), 131 (29.8), 115 (33.6), 103 (6.9),
91 (29.7), 77 (8.7).

HRMS $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{I}$:

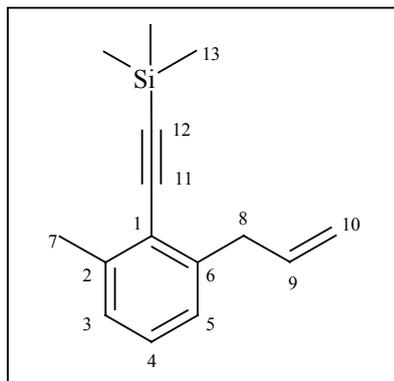
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 257.9905; \text{gef.}: 257.9904$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{I}$ (258.10):

ber.: C 46.72%; H 4.09%

gef.: C 46.54%; H 4.30%.

2.2.3.3.4. 2-Allyl-6-methyl-1-(trimethylsilylethynyl)benzol (46)



6,45 g (0,025 mol) Allyliodid **45** und 2,548 g (0,026 mol) Trimethylsilylacetylen (**33**) wurden in 70 ml Triethylamin gelöst, das Katalysatorgemisch, bestehend aus 351 mg (2 mol%) $\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_2\text{Cl}_2$ und 190 mg (4 mol%) CuI , zugegeben und die Mischung 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Triethylamin wurde im Vakuum abgesaugt, der Rückstand mit Pentan extrahiert und anschließend an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 5,204 g (0,0228 mol = 91,3%) farbloses, bei 100 °C und 0,2 Torr siedendes Öl **46** isoliert.

Spektren von **46**:

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

$\delta = 0.27$ (s, 9 H, H-13), 2.44 (s, 3 H, H-7), 3.57 (d, 2 H, H-8), 5.02-5.15 (m, 2 H, H-10),
5.98 (ddt, 1 H, H-9), 7.04 (t, 2 H, H-3/H-5) 7.14 (t, 1 H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.80$ (3 x CH_3 , C-13), 21.06 (CH_3 , C-7), 39.13 (CH_2 , C-8), 102.37 (C, C-11),
102.92 (C, C-12), 115.77 (CH_2 , C-10), 122.56 (C, C-1), 125.89 (CH, C-3),
127.11 (CH, C-5), 128.07 (CH, C-4), 136.70 (CH, C-9), 140.96 (C), 142.51 (C).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3065, 3007$ (Aryl-H) cm^{-1} , $2960, 2900$ (Alkyl-H), 2152 ($\text{C}\equiv\text{C}$), $1639, 1575$ ($\text{C}=\text{C}$),
 $1465, 1431, 1408, 1379$ (Alkyl-H), 1250 (C-Si).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 216 \text{ nm} (4.45), 253 (4.27), 264 (4.21)$.

MS (70 eV):

m/z (%) = $228 (48.8) [\text{M}^+]$, $213 (15.8)$, $197 (20.7)$, $155 (16.7)$, $99 (13.9)$, $73 (100)$.

HRMS $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Si}$:

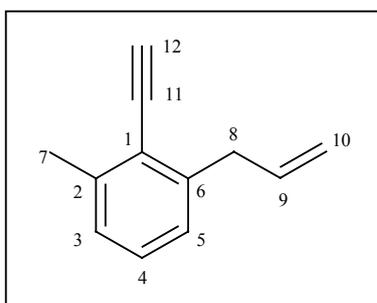
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 228.13345; \text{gef.}: 228.13355$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{Si}$ (228.41):

ber.: C 78.88%; H 8.83%

gef.: C 78.69%; H 9.01%.

2.2.3.3.5. 1-Allyl-2-ethinyl-3-methylbenzol (47)



4,56 g (0,02 mol) Aryltrimethylsilylacetylen **46** wurde in 100 ml Methanol mit 3 g (0,022 mol) K_2CO_3 für 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Mischung 10 ml Wasser hinzugefügt und die Mischung mit Pentan extrahiert und das Pentan mit MgSO_4 getrocknet. Die Substanz **47** wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden 2,964 g (0,019 mol = 95%) farbloses bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ bei 4 Torr siedendes Öl **47** isoliert.

Spektren von **47**:

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

$\delta = 2.47$ (s, 3 H, H-7), 3.47 (s, 1 H, H-12), 3.58 (d, 2 H, H-8), 5.02-5.11 (m, 2 H, H-10),
5.99 (ddt, 1 H, H-9), 7.05 (t, 2 H, H-3/H-5), 7.16 (t, 1 H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 21.04$ (CH_3 , C-2), 38.88 (CH_2 , C-8), 80.81 (C, C-11), 85.37 (CH, C-12),
115.86 (CH_2 , C-10), 121.57 (C, C-1), 126.02 (CH, C-3), 127.20 (CH, C-5),
128.34 (CH, C-4), 136.59 (CH, C-9), 141.26 (C, C-2), 142.79 (C, C-6).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3295$ (Acetylen-H) cm^{-1} , 3066, 3007 (Aryl-H), 2980, 2948, 2916 (Alkyl-H),
2100 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1638, 1595, 1575 ($\text{C}=\text{C}$), 1467, 1434 (Alkyl-H), 779, 752 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 214 nm (4.28), 242 (4.07), 250 (3.99).

MS (70 eV):

m/z (%) = 156 (95.3) [M^+], 141 (100), 128 (25.3), 115 (29.4), 91 (5.1), 77 (12.4).

HRMS $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$:

M^+ = ber.: 156.0939; gef.: 156.0936.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Si}$ (156.23):

ber.: C 92.26%; H 7.74%

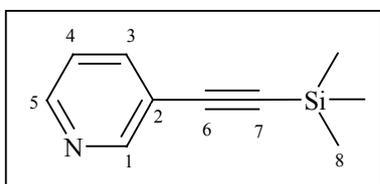
gef.: C 92.01%; H 7.70%.

2.2.3.4. Die terminalen Alkine 50a-d

2.2.3.4.1. 1-Aryl-2-trimethylsilylacetylene 49a-d

0,02 mol Arylhalogenid (3,16g 3-Brompyridin (**48a**), 3,18 g 5-Brompyrimidin (**48b**), 4,68 g 4-Iodlanisol (**48c**) bzw. 3,67 g (*Z*)- und (*E*)- ω -Bromstyrol (**48d**) (Isomerengemisch (*Z/E*) 15:85)) wurden mit 0,021 mol (2,063 g) Trimethylsilylacetylen (**33**) in 50 ml Triethylamin gelöst, mit einer Katalysatormischung, bestehend aus 281 mg (2 mol%) Pd[P(C₆H₅)₃]₂Cl₂ und 152 mg (4 mol%) CuI, versetzt und anschließend für **48a** 10 Stunden bei 80 °C, für **48b** 2 Stunden bei 80 °C, für **48c** 1 Stunde bei 25 °C bzw. für **48d** 6 Stunden bei 25 °C gerührt. Im Falle von **48a** und **48b** wurden die Mischungen in einem verschlossenen Rohr auf 80 °C erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Ether extrahiert. Nach fraktionierter Destillation erhielt man **49a-d** in 88-98%iger Ausbeute. Das nach der Sonogashira-Reaktion entstandene Isomerengemisch aus (*Z*)- und (*E*)-4-Phenyl-1-trimethylsilylbut-3-en-1-in (**49d**) (*Z/E* 15:85) konnte nur auf dieser Stufe durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel getrennt werden. In den weiteren Versuchen wurde nur noch das (*E*)-4-Phenyl-1-trimethylsilyl-3-en-1-in eingesetzt.

1-(3-Pyridyl)-2-trimethylsilylacetylen (**49a**)^[59]



Von dem erhaltenen farblosen Öl mit einem Siedepunkt von 100 °C bei 6 Torr wurden 3,265 g (0,0175 mol = 93,1% **49a**) isoliert.

Spektren von **49a**:^[59,126]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.27$ (s, 9 H, H-8), 7.23 (dd, 1 H, H-4), 7.73 (dt, 1 H, H-3), 8.52 (dd, 1 H, H-5),
8.69 (d, 1 H, H-1).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = -0.23$ (3 x CH₃, C-8), 98.19 (C, C-7), 101.44 (C, C-6), 120.27 (C, C-2),
122.80 (CH, C-4), 138.73 (CH, C-3) 148.67 (CH, C-5), 152.61 (CH, C-1).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3060$ (Aryl-H) cm⁻¹, 2980, 2910 (Alkyl-H), 2170, 2080 (C≡C),
1590, 1560, 1480 (C=C/C=N), 1260 (C-Si).

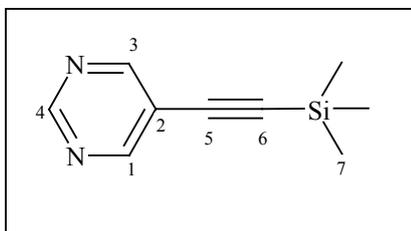
UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 246 nm (4.17), 272 (3.67), 278 (3.67), 286 (3.54).

MS (70 eV):

m/z (%) = 175 (23.7) [M⁺], 161 (100).

1-(5-Pyrimidyl)-2-trimethylsilylacetylen (49b)^[55]



Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Siedepunkt von 65 °C bei 5 Torr und einem Schmelzpunkt von 33 °C wurden 3,279 g (0,0186 mol = 98%) **49b** isoliert.

Spektren von **49b**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.25$ (s, 9 H, H-7), 8.75 (s, 2 H, H-1/H-3), 9.10 (s, 1 H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = -0.40$ (3 x CH₃, C-7), 97.60 (C, C-6), 102.75 (C, C-5), 119.71 (C, C-2),
156.73 (CH, C-4), 158.99 (2 x CH, C-1/C-3).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3042$ (Aryl-H) cm⁻¹, 2960, 2900 (Alkyl-H), 2166 (C≡C), 1571, 1543 (C=C),
1250 (C-Si), 864, 845 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 240 nm (4.16), 250 (4.26), 258 (4.11).

MS (70 eV):

m/z (%) = 176 (28) [M⁺], 161 (100).

HRMS C₉H₁₂N₂Si:

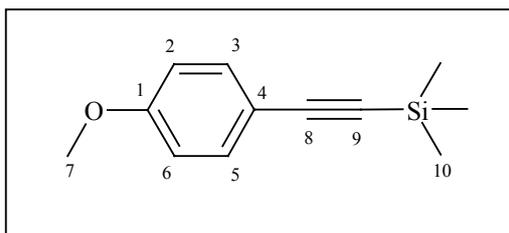
M⁺ = ber.: 176.0770; gef.: 176.0775.

C₉H₁₂N₂Si (176.30):

ber.: C 61.32%; H 6.86%; N 15.89%

gef.: C 61.28%; H 6.64%; N 15.87%.

1-(4-Anisyl)-2-trimethylsilylacetylen (49c)



Von dem erhaltenen farblosen Öl mit einen Siedepunkt von 160 °C bei 4 Torr wurden 3,719 g (0,0182 mol = 91%) **49c** isoliert.

Spektren von **49c**:^[126,127]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.24$ (s, 9 H, H-10), 3.78 (s, 3 H, H-7), 6.80 (dt, 2 H, H-2/H-6), 7.39 (dt, 2 H, H-3/H-5).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.02$ (3 x CH₃, C-10), 55.10 (CH₃, C-7), 92.30 (C, C-9), 105.20 (C, C-8),
113.70 (2 x CH, C-2/C-6), 115.20 (C, C-4), 133.40 (2 x CH, C-3/C-5),
159.70 (C, C-1).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3020$ (Aryl-H) cm⁻¹, 2970, 2910 (Methyl-H), 2850 (Methoxy-H), 2160 (C≡C),
1610, 1570, 1510 (C=C), 1255 (C-Si), 850 (Aryl).

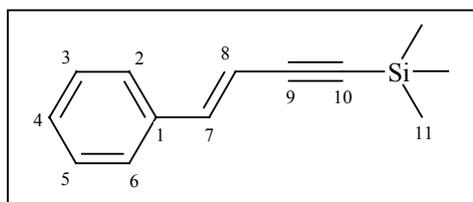
UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 261 nm (4.42), 297 (3.19).

MS (70 eV):

m/z (%) = 204 (33.8) [M⁺], 189 (100), 174 (5.8).

(E)-4-Phenyl-1-trimethylsilylbut-3-en-1-in (49d)



Von dem erhaltenen farblosen Öl mit einen Siedepunkt von 60 °C bei 0,03 Torr wurden 3,526 g (0,0176 mol = 88%) **49d** isoliert.

Spektren von **49d**:^[128]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.24 (s, 9 H, H-11), 6.17 (d, 1 H, H-8), 6.99 (d, 1 H, H-7),
7.23-7.38 (m, 5 H, H-2/H-3/H-4/H-5/H-6).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = -0.05 (3 x CH₃, C-11), 96.85 (C, C-10), 104.41 (C, C-9), 108.07 (CH, C-8),
126.29 (2 x CH, C-2/C-6), 128.70 (CH, C-4), 128.73 (2 x CH, C-3/C-5),
136.15 (C, C-1), 142.35 (CH, C-7).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3061, 3030 (Aryl-H) cm⁻¹, 2959, 2898 (Alkyl-H), 2169, 2120 (C≡C),
1598, 1575 (C=C), 1491, 1448, 1409 (Alkyl-H), 1250(C-Si), 953 (Alken-H),
747, 690 (Aryl).

UV (Ethanol):

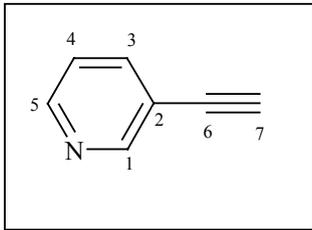
λ_{\max} (lg ϵ) = 224 nm (3.94), 230 (3.83), 288 (4.28), 308 (4.09).

MS (70 eV):

m/z (%) = 200 (40.6) [M⁺], 185 (100).

2.2.3.4.2. Die terminalen Alkine **50a** und **50b**

In 50 ml Dichlormethan wurden unter Argon und bei 0 °C 0,02 mol des heteroaromatischen Alkins (3,506 g **49a** bzw. 3,526g **49b**) und 6,615 g (0,021 mol) TBA-F·3H₂O gelöst. Die Mischung wurde 10 Minuten bei 0 °C und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das TBA-F·3H₂O wurde durch viermaliges Ausschütteln mit jeweils 100 ml Wasser abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel abdestilliert und die terminalen Alkine **50a** und **50b** durch Destillation gereinigt.

3-Ethynylpyridin (50a)

Von dem erhaltenen farblosen Öl mit einem Siedepunkt von 73 °C bei 22 Torr (Lit.^[129]: Sdp.: 68 °C bei 22 Torr) und einem Schmelzpunkt von 37 °C wurden 1,754 g (0,017 mol = 85%) **50a** isoliert.

Spektren von **50a**.^[59]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.21 (s, 1 H, H-7), 7.21 (dd, 1 H, H-4), 7.78 (dt, 1 H, H-3), 8.56 (dd, 1 H, H-5),
8.71 (d, 1 H, H-1).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 80.57 (CH, C-7), 80.32 (C, C-6), 119.25 (C, C-2), 122.93 (CH, C-4),
139.01 (CH, C-3), 149.13 (CH, C-5), 152.79 (CH, C-1).

IR (Film):

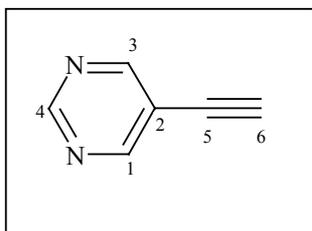
$\tilde{\nu}$ = 3300 (Acetylen-H) cm⁻¹, 3060 (Aryl-H), 2110 (C≡C), 1590, 1570, 1480 (C=C/C=N).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 234 nm (3.89), 270 (3.29), 276 (3.34), 282 (3.20).

MS (70 eV):

m/z (%) = 103 (100) [M⁺], 76 (62.5).

5-Ethynylpyrimidin (50b)^[55]

Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Siedepunkt von 100 °C bei 100 Torr und einem Schmelzpunkt von 79,5 °C wurden 1,832 g (0,0176 mol = 88%) **50b** isoliert.

Spektren von **50b**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.45 (s, 1 H, H-6), 8.84 (s, 2 H, H-1/H-3), 9.20 (s, 1 H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 76.87 (C, C-5), 84.39 (CH, C-6), 118.71 (C, C-2), 157.21 (CH, C-4),

159.27 (2 x CH, C-1/C-3).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3323 (Acetylen-H) cm⁻¹, 3169 (Aryl-H), 2104 (C≡C), 1577, 1546 (C=C),

1224, 1178, 718 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (3.98).

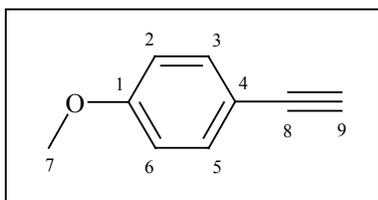
MS (70 eV):

m/z (%) = 104 (49) [M⁺], 77 (11), 49 (100).

2.2.3.4.3. Die terminale Alkine **50c** und **50d**

In 200 ml Acetonitril wurden 0,02 mol (4,1 g) 1-(4-Anisyl)-2-trimethylsilylacetylen (**49c**) bzw. (4,007 g) (*E*)-4-Phenyl-1-trimethylsilylbut-3-en-1-in (**49d**) und 0,005 mol (0,113 g) TBA-Cl gelöst. Nach Abkühlung der Lösung auf 0 °C wurden 150 ml einer 50%igen Natronlauge hinzugefügt. Anschließend wurde die organische Phase drei mal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die Etherphase wurde mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittel erhielt man die terminalen Alkine **50c** und **50d**.

4-Ethynylanisol (**50c**)



Von dem erhaltenen farblosen Öl mit einen Siedepunkt von 60 °C bei 8 Torr wurden 2,432 g **50c** isoliert.

Spektren von **50c**:^[130]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 3.00$ (s, 1 H, H-9), 3.80 (s, 3 H, H-7), 6.83 (dt, 2 H, H-2/H-6), 7.41 (dt, 2 H, H-3/H-5).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 55.30$ (CH₃, C-7), 75.80 (CH, C-9), 83.70 (C, C-8), 114.00 (2 x CH, C-2/C-6), 114.20 (C, C-4), 133.60 (2 x CH, C-3/C-5), 160.00 (C, C-1).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3300$ (Acetylen-H) cm⁻¹, 3020 (Aryl-H), 2990, 2910, 2850 (Methoxy-H),
2120 (C≡C), 1630, 1580, 1530 (C=C), 840 (Aryl).

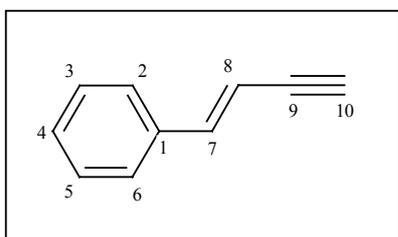
UV (Ethanol):

$$\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 250 \text{ nm (4.26), 283 (3.18), 294 (3.03)}.$$

MS (70 eV):

$$m/z (\%) = 132 (100) [M^+], 117 (30.2), 101 (35).$$

(E)-4-Phenylbut-3-en-1-in (50d)



Von dem erhaltenen dünnflüssigen farblosen Öl mit einem Siedepunkt von 60 °C bei 1 Torr (Lit.^[131]: Sdp.: 67 °C bei 25 Torr) wurden 1,923 g (0,015 mol = 75%) **50d** isoliert.

Spektren von **50d**:^[132]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$$\delta = 3.05 \text{ (d, 1 H, H-10), 6.13 (dd, 1 H, H-8), 7.04 (d, 1 H, H-7),}$$

$$7.28\text{-}7.41 \text{ (m, 5 H, H-2/H-3/H-4/H-5/H-6)}.$$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$$\delta = 79.17 \text{ (CH, C-10), 82.90 (C, C-9), 107.01 (CH, C-8), 126.29 (2 x CH, C-2/C-6),}$$

$$128.69 \text{ (2 x CH, C-3/C-5), 128.90 (CH, C-4), 135.88 (C, C-1), 143.14 (CH, C-7)}.$$

IR (Film):

$$\tilde{\nu} = 3293 \text{ (Acetylen-H) cm}^{-1}, 3060, 3033 \text{ (Aryl-H), 2098 (C}\equiv\text{C), 1613, 1575 (C=C),}$$

$$956 \text{ (Alken-H), 749, 690 (Aryl)}.$$

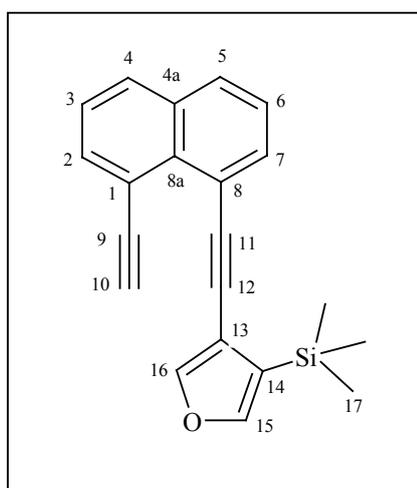
UV (Ethanol):

$$\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 216 \text{ nm} (3.96), 222 (3.99), 228 (3.87), 275 (4.23), 305 (3.71).$$

MS (70 eV):

$$m/z (\%) = 128 (100) [M^+], 102 (14.5).$$

2.2.3.5. 1-Ethynyl-8-[(4-trimethylsilyl)-3-furanylethynyl]naphthalin (**56**)^[55]



In 20 ml Dichlormethan wurden unter Argon und bei 0 °C 0,002 mol (0,773 g) des heteroaromatischen Alkins **53e** (die Synthese von **53e** wird in Kapitel 2.2.5. beschrieben) und 0,662 g (0,0021 mol) TBA-F·3H₂O gelöst. Die Mischung wurde 10 Minuten bei 0 °C und 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das TBA-F·3H₂O wurde durch viermaliges Ausschütteln mit jeweils 50 ml Wasser abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach der Filtration wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das Alkin **56** durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel gereinigt. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,597 g (0,0019 mol = 95%) **56** isoliert.

Spektren von **56**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.35 (s, 9 H, H-17), 3.45 (s, 1 H, H-10), 7.31 (d, 1 H, H-15), 7.41 (t, 1 H, H-3),
7.43 (t, 1 H, H-6), 7.73-7.85 (m, 5 H, H-2/H-4/H-5/H-7/H-16).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = -0.93 (3 x CH₃, C-17), 83.71 (C, C-9), 83.90 (CH, C-10), 89.30 (C, C-12),
91.81 (C, C-11), 112.10 (C, C-14), 119.73 (C, C-1), 120.86 (C, C-8),
121.08 (C, C-13), 125.44 (CH, C-3), 125.65 (CH, C-6), 129.48 (CH, C-5),
130.14 (CH, C-4), 131.70 (C, C-8a), 133.85 (CH, C-7), 134.05 (C, C-4a),
135.87 (CH, C-2), 145.60 (CH, C-15), 147.46 (CH, C-16).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3296 (Acetylen-H) cm⁻¹, 3090 (Aryl-H), 2955, 2897 (Alkyl-H), 2166 (C≡C),
1572, 1511, 1501 (C=C), 1249 (C-Si), 842, 826, 766 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 208 (4.17), 236 nm (4.28), 286 (3.42), 324 (3.75), 336 (3.79), 346 (3.67).

MS (70 eV):

m/z (%) = 314 (53) [M⁺], 299 (100), 239 (91), 73 (87).

HRMS C₂₁H₁₈OSi:

M⁺ = ber.: 314.1127; gef.: 314.1102.

C₂₁H₁₈OSi (314.46):

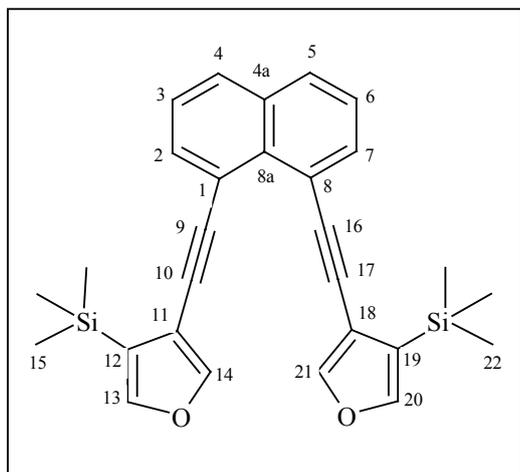
ber.: C 80.21%; H 5.77%

gef.: C 80.43%; H 5.87%.

2.2.4. Synthese der symmetrischen 1,8-Diethynyl-naphthaline **21** und **51a-e**

Zu einer Lösung, bestehend aus 0,01 mol (3,8 g) 1,8-Diiodnaphthalin (**30**) und 0,021 mol der terminalen Alkine **34**, **50a-e** bzw. **47** (3,450 g **34**, 2,166 g **50a**, 2,186 g **50b**, 2,775 g **50c**, 2,145 g **50e** bzw. 9,169 g **47**) in 50 ml Triethylamin, wurde eine Katalysatormischung, bestehend aus 2 mol% (0,28 g) **26** und 4 mol% (0,152 g) CuI, hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon bei 25 °C für 48 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Triethylamin im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase schließlich mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers wurde die erhaltene Substanz an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln chromatografiert.

1,8-Bis[(4-trimethylsilyl)-3-furanylethynyl]naphthalin (**51a**)^[55]



Die Substanz **51a** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 10:1 als Laufmittel chromatografiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 68 °C wurden 4,466 g (0,0097 mol = 97%) **51a** isoliert.

Spektren von **51a**:^[55]¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.32 (s, 18 H, H-15/H-22), 7.25 (d, 2 H, H-13/H-20), 7.27 (d, 2 H, H-14/H-21),
7.45 (t, 2 H, H-3/H-6), 7.78 (dd, 2 H, H-4/H-5), 7.81 (dd, 2 H, H-3/H-6).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = -1.01 (6 x CH₃, C-15/C-22), 89.10 (2 x C, C-10/C-17), 91.89 (2 x C, C-9/C-16),
111.92 (2 x C, C-12/C-19), 121.09 (2 x C, C-1/C-8), 121.18 (2 x C, C-11/C-18),
125.61 (2 x CH, C-3/C-6), 129.38 (2 x CH, C-4/C-5), 131.13 (C, C-8a),
134.15 (C, C-4a), 134.23 (2 x CH, C-2/C-7), 146.56 (2 x CH, C-13/C-20),
147.28 (2 x CH, C-14/C-21).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3060 (Aryl-H) cm⁻¹, 2970, 2900 (Alkyl-H), 2220 (C≡C), 1575, 1510 (C=C),
1260 (C-Si), 950, 800, 760 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 240 nm (4.23), 284 (3.59), 336 (3.78), 352 (3.75).

MS (70 eV):

m/z (%) = 452 (21) [M⁺], 437 (7), 73 (100).

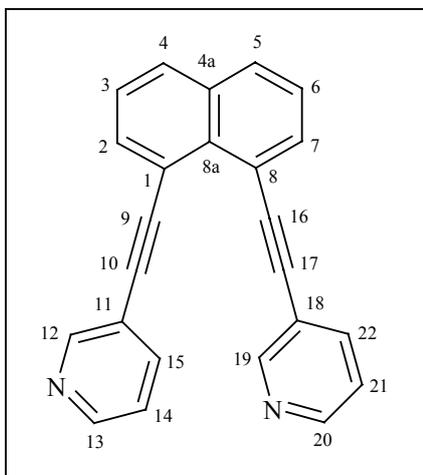
HRMS C₂₈H₂₈O₂Si₂:

M⁺ = ber.: 452.1628; gef.: 452.1641.

C₂₈H₂₈O₂Si₂ (452.70):

ber.: C 74.29%; H 6.23%

gef.: C 74.33%; H 6.04%.

1,8-Bis(3-pyridylethynyl)naphthalin (51b)^[55]

Die Substanz **51b** wurde an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 123,5 °C wurden 2,709 g (0,0082 mol = 82%) **51b** isoliert.

Spektren von **51b**.^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.02$ (ddd, 2 H, H-14/H-21), 7.45-7.50 (m, 2 H, H-3/H-6),

7.51-7.56 (m, 2 H, H-15/H-22), 7.84-7.89 (m, 4 H, H-2/H-4/H-5/H-7),

8.40 (dd, 2 H, H-13/H-20), 8.60 (m, 2 H, H-12/H-19).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 92.80$ (2 x C, C-10/C-17), 92.94 (2 x C, C-9/C-16), 119.83 (2 x C, C-1/C-8),

120.63 (2 x C, C-11/C-18), 122.63 (2 x CH, C-14/C-21), 125.65 (2 x CH, C-3/C-6),

130.22 (2 x CH, C-4/C-5), 131.34 (C, C-8a), 133.98 (C, C-4a),

135.03 (2 x CH, C-2/C-7), 137.94 (2 x CH, C-15/C-22), 148.28 (2 x CH, C-13/C-20)

151.82 (2 x CH, C-12/C-19).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3060$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2220 (C \equiv C), 1590, 1565, 1485 (C=C), 810, 780, 710 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 240 nm (4.45), 262 (4.15), 340 (4.24).

MS (70 eV):

m/z (%) = 330 (81) [M^+], 329 (94), 45 (100).

HRMS $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2$:

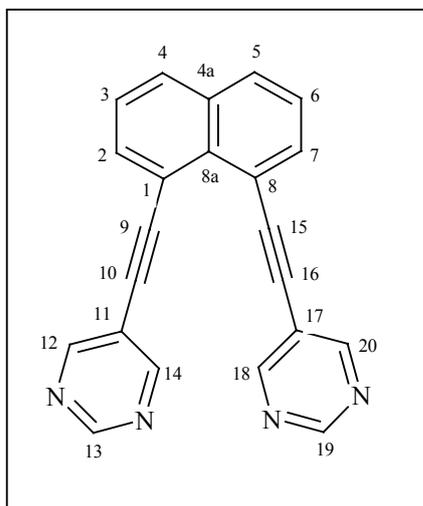
M^+ = ber.: 330.1153; gef.: 330.1106.

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (330.39):

ber.: C 87.25%; H 4.27%, N 8.48%

gef.: C 87.19%; H 4.11%, N 8.51%.

1,8-Bis(5-pyrimidylethynyl)naphthalin (51c)^[55]



Die Substanz **51c** wurde an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 195 °C wurden 1,163 g (0,0035 mol = 35%) **51c** isoliert.

Spektren von **51c**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.53$ (t, 2 H, H-3/H-6), 7.92 (dd, 2 H, H-4/H-5), 7.97 (dd, 2 H, H-2/H-7),
 8.66 (s, 4 H, H-2/H-14/H-18/H-20), 9.03 (s, 2 H, H-13/H-19).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 89.31$ (2 x C, C-10/C-16), 96.51 (2 x C, C-9/C-15), 119.02 (2 x C, C-11/C-17),
 119.93 (2 x C, C-1/C-8), 125.89 (2 x CH, C-3/C-6), 130.98 (2 x CH, C-4/C-5),
 131.11 (C, C-8a), 134.01 (C, C-4a), 135.55 (2 x CH, C-2/C-7),
 156.73 (2 x CH, C-13/C-19), 158.08 (4 x CH, C-12/C-14/C-18/C-20).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3027$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2208 (C \equiv C), 1542 (C=C), 829 , 764 , 723 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 238 nm (4.67), 263 (4.28), 340 (4.29).

MS (70 eV):

m/z (%) = 332 (14) [M^+], 304 (7), 277 (41), 206 (59), 152 (57), 98 (100).

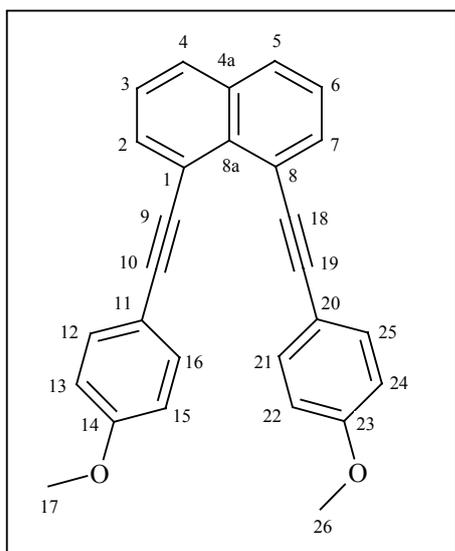
HRMS C₂₂H₁₂N₄:

$\text{M}^+ = \text{ber.}: 332.1062$; $\text{gef.}: 332.0990$.

C₂₂H₁₂N₄ (332.34):

$\text{ber.}: \text{C } 79.50\%$; $\text{H } 3.64\%$, $\text{N } 16.86\%$

$\text{gef.}: \text{C } 79.80\%$; $\text{H } 3.34\%$, $\text{N } 16.86\%$.

1,8-Bis(4-anisylethynyl)naphthalin (51d)

Die Substanz **51d** wurde an Kieselgel mit Diethylether/Pentan 2:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 143 °C wurden 3,807 g (0,0098 mol = 98%) **51d** isoliert.

Spektren von 51d:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.77 (s, 6 H, H-17/H-26), 6.66 (dt, 4 H, H-13/H-15/H-22/H-24),

7.29 (dt, 4 H, H-12/H-16/H-21/H-25), 7.44 (t, 2 H, H-3/H-6), 7.80 (dd, 2 H, H-4/H-5),

7.84 (dd, 2H, H-2/H-7).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 55.25 (2 x CH₃, C-17/C-26), 88.66 (2 x C, C-10/C-19), 96.75 (2 x C, C-9/C-18),

113.68 (4 x CH, C-13/C-15/C-22/C-24), 116.32 (2 x C, C-11/C-20),

121.42 (2 x C, C-1/C-8), 125.51 (2 x CH, C-3/C-6), 129.22 (2 x CH, C-4/C-5),

131.65 (C, C-8a), 133.08 (4 x CH, C-12/C-16/C-21/C-25), 134.29 (C, C-4a),

134.57 (2 x CH, C-2/C-7), 159.46 (2 x C, C-14/C-23).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3009$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2954, 2835 (Methoxy-H), 2207 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1605, 1566, 1508 ($\text{C}=\text{C}$), 1248, 1032 (Arylether C-O), 830, 770 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 nm (4.47), 242 (4.50), 270 (4.22), 346 (4.19).

MS (70 eV):

m/z (%) = 332 (14) [M^+], 304 (7), 277 (41), 206 (59), 152 (57), 98 (100).

HRMS $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$:

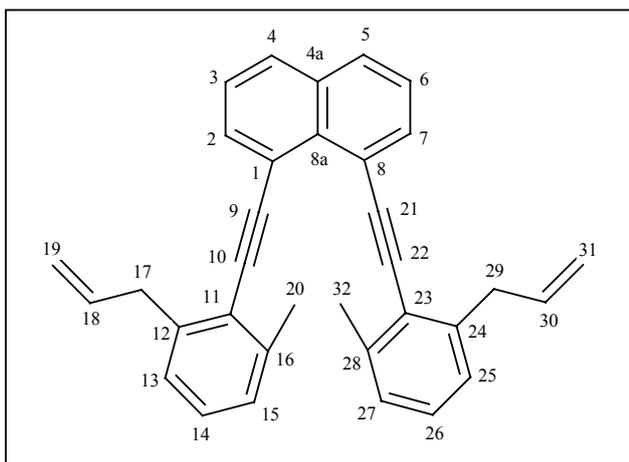
M^+ = ber.: 388.1463; gef.: 388.1430.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (388.47):

ber.: C 86.57%; H 5.19%

gef.: C 86.27%; H 4.91%.

1,8-Bis[(2-allyl-6-methylphenyl)ethynyl]naphthalin (**51e**)



Die Substanz **51e** wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert.

Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 72 °C wurden 4,017 g (0,0092 mol = 92%) **51e** isoliert.

Spektren von **51e**:¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.33 (s, 6 H, H-20/H-32), 3.47 (d, 4 H, H-17/H-29), 4.93-5.03 (m, 4 H, H-19/H-31),
5.75-5.88 (m, 2 H, H-18/H-30), 6.82 (d, 2 H, H-15/H-27), 6.85 (d, 2 H, H-13/H-25),
6.99 (t, 2H, H-14/H-26), 7.47 (t, 2 H, H-3/H-6), 7.83 (d, 2 H, H-4/H-5),
7.84 (d, 2H, H-2/H-7).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 20.90 (2 x CH₃, C-20/C-32), 38.89 (2 x CH₂, C-17/C-29), 94.85 (2 x C, C-10/C-22),
97.89 (2 x C, C-9/C-21), 115.69 (2 x CH₂, C-19/C-31), 121.39 (2 x C, C-1/C-8),
123.16 (2 x C, C-11/C-23), 125.38 (2 x CH, C-15/C-27), 125.59 (2 x CH, C-3/C-6),
126.79 (2 x CH, C-13/C-25), 127.64 (2 x CH, C-14/C-26), 129.44 (2 x CH, C-4/C-5),
130.96 (C, C-8a), 134.22 (C, C-4a), 134.82 (2 x CH, C-2/C-7),
136.93 (2 x CH, C-18/C-30), 140.53 (2 x C, C-16/C-28), 142.13 (2 x C, C-12/C-24).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3057, 3005 (Aryl-H) cm⁻¹, 2976, 2943, 2914 (Alkyl-H), 2207 (C≡C), 1637, 1567
(C=C), 1462, 1428, 1375 (Alkyl-H), 767 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 212 nm (4.69), 216 (4.70), 240 (4.65), 270 (4.27), 341 (4.31).

MS (70 eV):

m/z (%) = 436 (53) [M⁺], 421 (100), 407 (22.8), 392 (23.2), 377 (23.3), 363 (13.3),
289 (35).

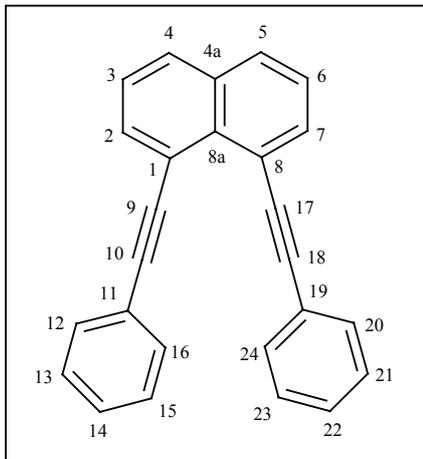
HRMS C₃₄H₂₈:

M⁺ = ber.: 436.2191; gef.: 436.2198.

C₃₄H₂₈ (436.60):

ber.: C 93.54%; H 6.46%

gef.: C 93.65%; H 6.21%.

1,8-Bis(phenylethynyl)naphthalin (21)

Die Substanz **21** wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 111 °C (Lit.^[32]:Smp.: 100 °C) wurden 3,219 g (0,0098 mol = 98%) **21** isoliert.

Spektren von **21**.^[32,133]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 7.11 (t, 4 H, H-13/H-15/H-21/H-23), 7.19 (tt, 2 H, H-14/H-22),

7.35 (dd, 4 H, H-12/H-16/H-20/H-24), 7.45 (t, 2 H, H-3/H-6), 7.82 (dd, 2 H, H-4/H-5),

7.86 (dd, 2H, H-2/H-7),

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 89.72 (2 x C, C-10/C-18), 96.65 (2 x C, C-9/C-17), 120.86 (2 x C, C-1/C-8),

123.76 (2 x C, C-11/C-19), 125.55 (2 x CH, C-3/C-6), 127.83 (2 x CH, C-14/C-22),

127.89 (4 x CH, C-13/C-15/C-21/C-23), 129.58 (2 x CH, C-4/C-5), 131.44 (C, C-8a),

131.56 (4 x CH, C-12/C-16/C-20/C-24), 134.12 (C, C-4a), 134.89 (2 x CH, C-2/C-7).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3048 (Aryl-H) cm⁻¹, 2204 (C≡C), 1596, 1542, 1487 (C=C), 826, 762 (Aryl).

UV (Ethanol):

$$\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 245 \text{ nm (4.69)}, 266 \text{ (4.33)}, 342 \text{ (4.36)}.$$

MS (70 eV):

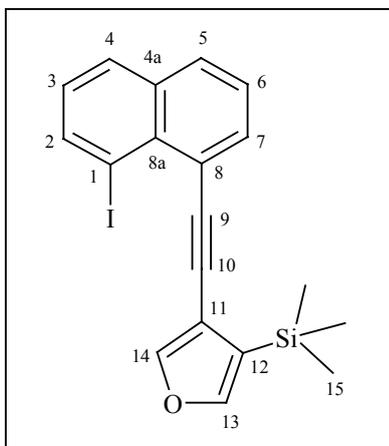
$$m/z (\%) = 328 \text{ (100) } [M^+], 300 \text{ (5)}, 163 \text{ (28)}.$$

2.2.5. **Synthese der unsymmetrischen 1,8-Diethylnaphthaline 53a-f und 53h-j**

2.2.5.1. **Die 1-Iod-8-arylethinylnaphthaline 52a-f**

Zu einer Lösung, bestehend aus 0,01 mol (3,8 g) 1,8-Diiodnaphthalin (**30**) und 0,011 mol der terminalen Alkine **34** bzw. **50a-c,f** bzw. **33** (1,807 g **34**, 1,135 g **50a**, 1,145 g **50b**, 1,454 g **50c**, 0,617 g **50f** bzw. 1,08 g **33**) in 50 ml Triethylamin, wurde eine Katalysatormischung aus 2 mol% (0,14 g) **26** und 4 mol% (0,076 g) CuI hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon bei 25 °C für Alkin **34** 48 Stunden, für die Alkine **50a,b** 36 Stunden und für die Alkine **50c,f** und **33** 72 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Triethylamin im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase schließlich mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers wurde die erhaltene Substanz an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert.

1-Iod-8-[(4-Trimethylsilyl)-3-furanylethynyl]naphthalin (52a**)^[55]**



Die Substanz **52a** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 50:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 64 °C wurden 2,873 g (0,0069 mol = 69%) **51a** isoliert.

Spektren von **52a**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.36 (s, 9 H, H-15), 7.03 (t, 1 H, H-3), 7.31 (d, 1 H, H-13), 7.37 (t, 1 H, H-6),
 7.70-7.78 (m, 2 H, H-4/H-5), 7.82 (dd, 1 H, H-7), 7.87 (d, 1 H, H-14),
 8.25 (dd, 1 H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = -0.84 (3 x CH₃, C-15), 91.06 (C, C-10), 92.89 (C, C-1), 94.34 (C, C-9),
 112.05 (C, C-12), 120.85 (C, C-11), 122.97 (C, C-8), 125.40 (CH, C-6),
 127.00 (CH, C-3), 130.04 (CH, C-5), 130.13 (CH, C-4), 131.62 (C, C-8a),
 134.80 (C, C-4a), 135.13 (CH, C-7), 142.57 (CH, C-2), 145.73 (CH, C-13),
 147.44 (CH, C-14).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3070$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2960, 2900 (Alkyl-H), 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1600, 1565, 1520 ($\text{C}=\text{C}$),
1135 (C-Si), 1070 (Aryl-I), 860, 820, 770 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 238 nm (4.51), 334 (4.12), 344 (4.03).

MS (70 eV):

m/z (%) = 416 (100) [M^+], 401 (7), 274 (45), 259 (62), 73 (74).

HRMS $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{IOSi}$:

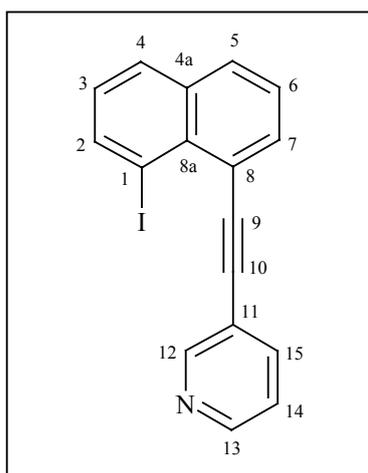
M^+ = ber.: 416.0093; gef.: 416.0076.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{IOSi}$ (416.33):

ber.: C 54.81%; H 4.11%

gef.: C 54.51%; H 3.91%.

1-Iod-8-(3-pyridylethynyl)naphthalin (**52b**)^[55]



Die Substanz **52b** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 60 °C wurden 1,918 g (0,0054 mol = 54%) **52b** isoliert.

Spektren von **52b**.^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 7.11 (t, 1 H, H-3), 7.31 (ddd, 1 H, H-14), 7.46 (t, 1 H, H-6),
7.82-7.85 (m, 2 H, H-4/H-5), 7.91-7.94 (m, 2 H, H-7/H-15), 8.30 (dd, 1 H, H-2),
8.58 (dd, 1 H, H-13), 8.89 (d, 1 H, H-12).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 92.45 (C, C-10), 92.74 (C, C-1), 97.37 (C, C-9), 121.10 (C, C-11), 122.06 (C, C-8),
123.11 (CH, C-14), 125.43 (CH, C-6), 127.23 (CH, C-3), 130.21 (CH, C-5),
130.97 (CH, C-4), 131.92 (C, C-8a), 134.91 (C, C-4a), 136.23 (CH, C-7),
137.59 (CH, C-15), 142.82 (CH, C-2), 148.66 (CH, C-13), 151.55 (CH, C-12).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3070 (Aryl-H) cm⁻¹, 2000 (C≡C), 1585, 1550, 1480 (C=C/C=N), 1030 (Aryl-I),
860, 820, 770 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 240 nm (4.35), 278 (3.74), 336 (4.07), 352 (4.01).

MS (70 eV):

m/z (%) = 355 (100) [M⁺], 228 (46), 227 (62), 201 (39), 200 (46).

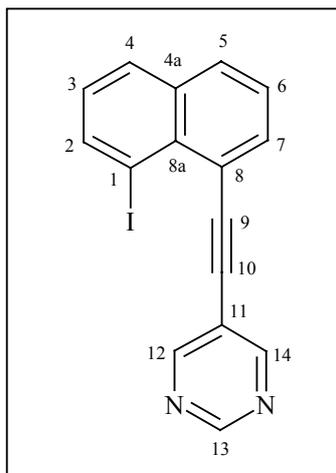
HRMS C₁₇H₁₀IN:

M⁺ = ber.: 354.9869; gef.: 354.9871.

C₁₇H₁₀IN (355.18):

ber.: C 57.49%; H 2.84%; N 3.94%

gef.: C 57.31%; H 2.62%; N 4.04%.

1-Iod-8-(5-pyrimidylethynyl)naphthalin (52c)

Die Substanz **52c** wurde an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 170,5 °C wurden 2,956 g (0,0083 mol = 83%) **52c** isoliert.

Spektren von **52c**:

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

$\delta = 7.16$ (t, 1 H, H-3), 7.49 (t, 1 H, H-6), 7.86 (dd, 1 H, H-5), 7.88 (dd, 1 H, H-4),
7.96 (dd, 1 H, H-7), 8.32 (dd, 1 H, H-2), 8.97 (s, 2 H, H-12/H-14), 9.18 (s, 1 H, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 92.62$ (C, C-1), 93.76 (C, C-10), 96.08 (C, C-9), 120.45 (C, C-11), 121.31 (C, C-8),
125.42 (CH, C-6), 127.40 (CH, C-3), 130.30 (CH, C-5), 131.57 (CH, C-4),
131.92 (C, C-8a), 134.92 (C, C-4a), 136.51 (CH, C-7), 142.97 (CH, C-2),
156.79 (CH, C-13), 157.87 (2 x CH, C-12/C-14).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3035$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2195 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1544 ($\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$), 1012 (Aryl-I) 817, 755, 715
(Aryl).

UV (Ethanol):

$$\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 240 \text{ nm} (4.57), 267 (4.01), 320 (4.15), 338 (4.20), 354 (4.26).$$

MS (70 eV):

$$m/z (\%) = 356 (100) [M^+], 230 (23), 201 (58.3), 176 (39), 149 (15).$$

HRMS $C_{16}H_9IN_2$:

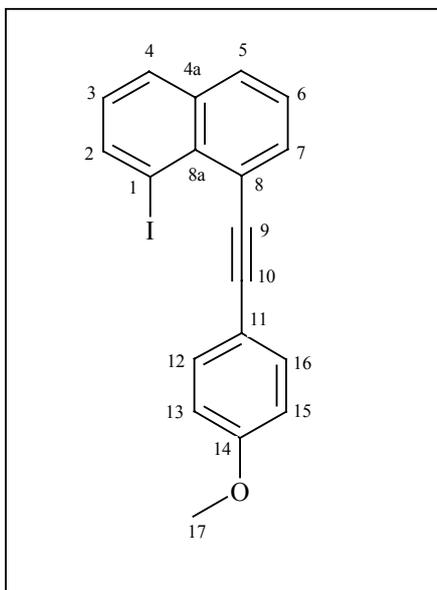
$$M^+ = \text{ber.: } 355.9809; \text{ gef.: } 355.9861.$$

$C_{16}H_9IN_2$ (356.17):

$$\text{ber.: C } 53.96\%; \text{ H } 2.54\%; \text{ N } 7.87\%$$

$$\text{gef.: C } 54.16\%; \text{ H } 2.29\%; \text{ N } 7.65\%.$$

1-(4-Anisylethynyl)-8-iodnaphthalin (**52d**)^[55]



Die Substanz **52d** wurde an Kieselgel mit Diethylether/Pentan 2:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 89,5 °C wurden 2,152 g (0,0056 mol = 56%) **52d** isoliert.

Spektren von **52d**:^[55]¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.83 (s, 3 H, H-17), 6.90 (dt, 2 H, H-13/H-15), 7.07 (t, 1 H, H-3), 7.41 (t, 1 H, H-6),
7.60 (dt, 2 H, H-12/H-16), 7.77 (d, 1 H, H-5), 7.80 (d, 1 H, H-4), 7.89 (dd, 1 H, H-7),
8.28 (dd, 1 H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 55.32 (CH₃, C-17), 87.95 (C, C-10), 92.94 (C, C-1), 100.97 (C, C-9),
114.15 (2 x CH, C-13/C-15), 116.26 (C, C-11), 123.18 (C, C-8), 125.46 (CH, C-6),
127.02 (CH, C-3), 130.01 (CH, C-5), 130.11 (CH, C-4), 131.84 (C, C-8a),
132.28 (2 x CH, C-12/C-16), 134.93 (C, C-4a), 135.61 (CH, C-7), 142.58 (CH, C-2),
159.83 (C, C-14).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3009 (Aryl-H) cm⁻¹, 2954, 2831 (Methoxy-H), 2202 (C≡C),
1603, 1551, 1508 (C=C/C=N), 1248 (Arylether C-O), 1032 (Aryl-I),
831, 821, 760 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 240 nm (4.26), 272 (3.80), 342 (4.01), 356 (3.95).

MS (70 eV):

m/z (%) = 384 (100) [M⁺], 369 (20), 242 (7), 213 (14.8).

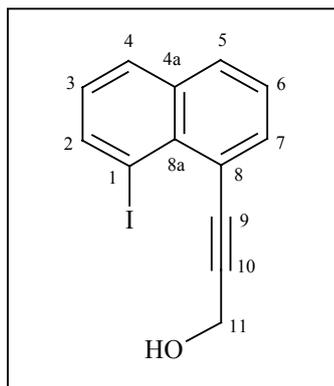
HRMS C₁₉H₁₃IO:

M⁺ = ber.: 384.0011; gef.: 383.9892.

C₁₉H₁₃IO (384.22):

ber.: C 59.40%; H 3.41%

gef.: C 59.30%; H 3.28%.

1-(3-Hydroxy-1-propinyl)-8-iodnaphthalin (52e)

Die Substanz **52e** wurde an Kieselgel mit Diethylether/Pentan 2:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 101 °C wurden 1,541 g (0,0050 mol = 50%) **52e** isoliert.

Spektren von **52e**:

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

$\delta = 1.82$ (t, 1 H, O-H), 4.62 (d, 2 H, H-11), 7.08 (t, 1 H, H-3), 7.40 (t, 1 H, H-6),
7.76-7.84 (m, 3 H, H-4/H-5/H-7), 8.27 (dd, 1 H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 52.69$ (CH_2 , C-11), 85.33 (C, C-10), 92.61 (C, C-1), 98.95 (C, C-9), 121.84 (C, C-8),
125.34 (CH, C-6), 127.09 (CH, C-3), 130.19 (CH, C-5), 130.71 (CH, C-4),
131.93 (C, C-8a), 134.81 (C, C-4a), 136.04 (CH, C-7), 142.76 (CH, C-2).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3206$ (O-H) cm^{-1} , 3045 (Aryl-H), 2937, 2900, 2852 (Alkyl-H), 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$),
1552, 1500 ($\text{C}=\text{C}$), 1360 (O-H), 1035 (Aryl-I) 1012 (C-O) 818, 762, 712 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 239 nm (4.39), 317 (3.84), 335 (3.78).

MS (70 eV):

m/z (%) = 308 (47.8) [M^+], 181 (10.9), 152 (52.7), 91 (47.1), 76 (100) 63 (52.6).

HRMS $C_{13}H_9IO$:

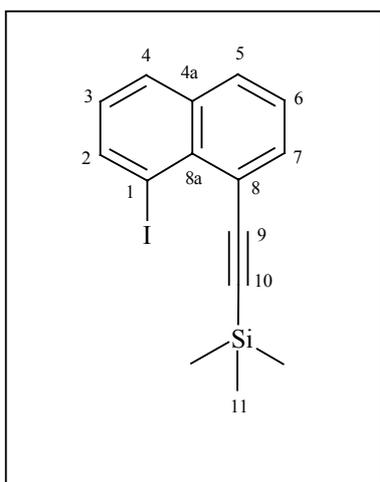
M^+ = ber.: 307.9690; gef.: 307.9698.

$C_{13}H_9IO$ (308.12):

ber.: C 50.68%; H 2.94%

gef.: C 50.82%; H 2.79%.

1-Iod-8-(trimethylsilylethynyl)naphthalin (52f)



Die Substanz **52f** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 10:1 als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 2,487 g (0,0071 mol = 71%) **52f** isoliert.

Spektren von **52f**:^[134]

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.32 (s, 9 H, H-11), 7.07 (t, 1 H, H-3), 7.38 (t, 1 H, H-6), 7.78(dd, 1 H, H-5),

7.80 (dd, 1 H, H-4), 7.87 (dd, 1 H, H-7), 8.26 (dd, 1 H, H-2).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = -0.50$ (3 x CH_3 , C-11), 93.10 (C, C-1), 104.20 (C, C-10), 107.60 (C, C-9),
122.80 (C, C-8), 125.30 (CH, C-6), 127.00 (CH, C-3), 130.10 (CH, C-5),
130.60 (CH, C-4), 131.90 (C, C-8a), 134.80 (C, C-4a), 137.20 (CH, C-7),
142.80 (CH, C-2).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3070$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2970, 2919 (Alkyl-H), 2150 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1560, 1500 ($\text{C}=\text{C}$),
1255 (C-Si), 1205 (Aryl-I), 850, 820 (Aryl).

UV (Ethanol):

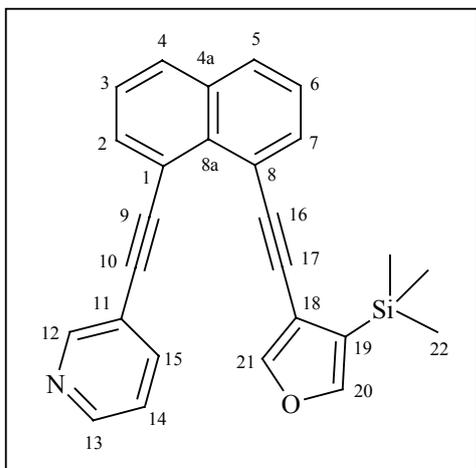
λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 238 nm (4.60), 322 (4.08), 338 (4.08).

MS (70 eV):

m/z (%) = 350 (100) [M^+], 335 (48), 208 (10).

2.2.5.2. Die unsymmetrischen 1,8-Diethylnaphthaline **53a-f** und **53h-j**

Zu einer Lösung, bestehend aus 0,01 mol 1-Iod-8-ethylnaphthaline (**52a-f**) und 0,011 mol der terminalen Alkine **33** bzw. **50a,c-e** in 50 ml Triethylamin, wurde eine Katalysatormischung aus 2 mol% (0,14 g) **26** und 4 mol% (0,076 g) CuI hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon bei 25 °C für die Synthese von **53a,b,e,h** 48 Stunden, für die Synthese von **53f** 36 Stunden und für die Synthese von **53c,d,i,j** 24 Stunden gerührt. Anschließend wurde das Triethylamin im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase schließlich mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers wurde die erhaltene Substanz an Kieselgel mit verschiedenen Laufmittel chromatographiert.

1-(3-Pyridylethynyl)-8-[(4-trimethylsilyl)-3-furanylethynyl]naphthalin (53a)^[55]

Für die Synthese von **53a** wurden 0,01 mol (4,1633 g) **52a** und 0,011 mol (1,134 g) **50a** eingesetzt. Die Substanz **53a** wurde an Kieselgel mit Diethylether/Pentan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 110 °C wurden 3,367 g (0,0086 mol = 86%) **53a** isoliert.

Spektren von **53a**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.16 (s, 9 H, H-22), 6.92 (dd, 1 H, H-14), 7.07 (d, 1 H, H-20), 7.11 (d, 1 H, H-21),
7.36 (t, 2 H, H-3/H-6), 7.45 (dt, 1 H, H-15), 7.62-7.71 (m, 4 H, H-2/H-4/H-5/H-7),
8.28 (dd, 1 H, H-13), 8.48 (d, 1 H, H-12).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = -1.03 (3 x CH₃, C-22), 89.18 (C, C-17), 91.83 (C, C-16), 93.12 (C, C-10),
93.20 (C, C-9), 111.88 (C, C-19), 120.75 (C, C-1), 121.01 (C, C-11),
121.05 (2 x C, C-8/C-18), 122.49 (CH, C-14), 125.53 (CH, C-6), 125.73 (CH, C-3),
129.55 (CH, C-5), 130.11 (CH, C-4), 131.43 (C, C-8a), 134.20 (C, C-4a),

134.50 (CH, C-7), 135.05 (CH, C-2), 139.25 (CH, C-15), 146.25 (CH, C-20),
147.42 (CH, C-21), 148.22 (CH, C-13), 150.15 (CH, C-12).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3049$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2953 (Alkyl-H), 2190 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1560, 1507 ($\text{C}=\text{C}$), 1249 (C-Si),
843, 827, 788, 769 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 240 nm (4.67), 338 (4.28), 353 (4.18).

MS (70 eV):

m/z (%) = 391 (41) [M^+], 376 (37), 316 (11), 73 (37), 38 (100).

HRMS $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NOSi}$:

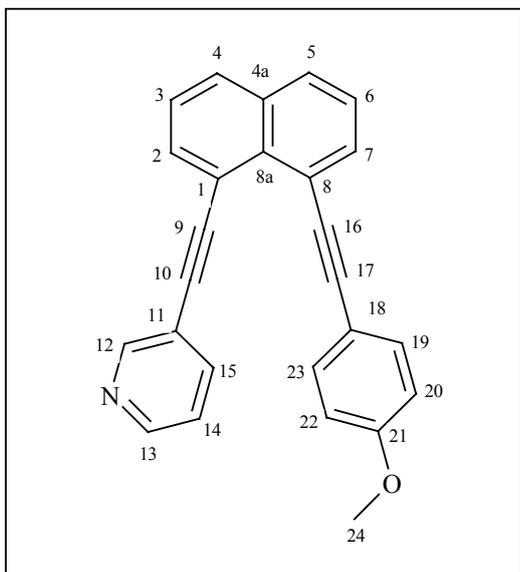
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 391.1392$; $\text{gef.}: 391.1416$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (391.55):

$\text{ber.}: \text{C } 79.75\%$; $\text{H } 5.40\%$, $\text{N } 3.58\%$

$\text{gef.}: \text{C } 79.55\%$; $\text{H } 5.37\%$, $\text{N } 3.46\%$.

1-(4-Anisylethynyl)-8-(3-pyridylethynyl)naphthalin (53b)^[55]



Für die Synthese von **53b** wurden 0,01 mol (3,552 g) **52b** und 0,011 mol (1,453 g) **50c** eingesetzt. Die Substanz **53b** wurde an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 93 °C wurden 3,199 g (0,0089 mol = 89%) **53b** isoliert.

Spektren von **53b**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.76 (s, 3 H, H-24), 6.66 (dt, 2 H, H-20/H-22), 6.99 (ddd, 1 H, H-14),
7.28 (dt, 2 H, H-19/H-23), 7.44-7.53 (m, 3 H, H-3/H-6/H-15),
7.80-7.88 (m, 4 H, H-2/H-4/H-5/H-7), 8.39 (dd, 1 H, H-13), 8.64 (d, 1 H, H-12).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 55.24 (CH₃, C-24), 88.25 (C, C-17), 92.96 (C, C-10), 93.12 (C, C-9), 96.73 (C, C-16),
113.74 (2 x CH, C-20/C-22), 115.73 (C, C-18), 120.12 (C, C-1), 121.00 (C, C-11),
121.03 (C, C-8), 122.53 (CH, C-14), 125.49 (CH, C-6), 125.72 (CH, C-3),
129.37 (CH, C-5), 130.15 (CH, C-4), 131.50 (C, C-8a), 132.86 (2 x CH, C-19/C-23),
134.11 (C, C-4a), 134.56 (CH, C-7), 135.03 (CH, C-2), 138.24 (CH, C-15),
147.98 (CH, C-13), 151.97 (CH, C-12), 159.47 (C, C-21).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3100, 3010 (Aryl-H) cm⁻¹, 2970, 2950, 2920, 2850 (Methoxy-H), 2210 (C≡C),
1610, 1575, 1520 (C=C), 830, 815, 775, 710 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (4.48), 266 (3.61), 326 (4.00), 342 (4.00).

MS (70 eV):

m/z (%) = 359 (100) [M⁺], 344 (22), 315 (36), 158 (38).

HRMS C₂₆H₁₇NO:

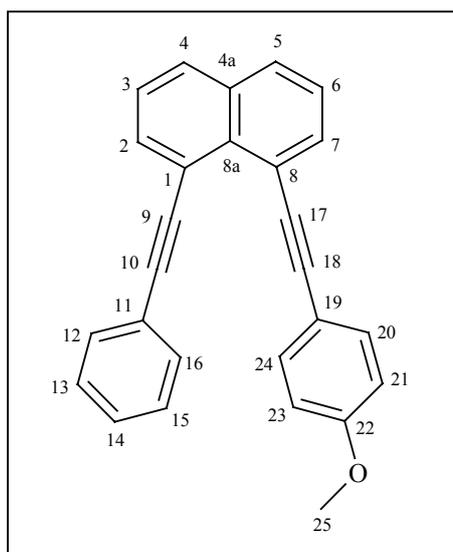
M⁺ = ber.: 359.1310; gef.: 359.1310.

$C_{26}H_{17}NO$ (359.42):

ber.: C 86.89%; H 4.77%, N 3.90%

gef.: C 86.96%; H 4.64%, N 4.06%.

1-(4-Anisylethynyl)-8-(phenylethynyl)naphthalin (53c)



Für die Synthese von **53c** wurden 0,01 mol (3,84 g) **52d** und 0,011 mol (1,124 g) **50e** eingesetzt. Die Substanz **53c** wurde an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 111 °C wurden 3,441 g (0,0096 mol = 96%) **53c** isoliert.

Spektren von **53c**:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 3.75 (s, 3 H, H-25), 6.63 (dt, 2 H, H-21/H-23), 7.10-7.16 (m, 2 H, H-13/H-15),

7.17-7.23 (m, 1 H, H-14), 7.26 (dt, 2 H, H-20/H-24), 7.34-7.39 (m, 2 H, H-12/H-16),

7.43 (t, 2 H, H-3/H-6), 7.77-7.98 (m, 4 H, H-2/H-4/H-5/H-7).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 55.24$ (CH_3 , C-25), 88.44 (C, C-18), 89.90 (C, C-10), 96.59 (C, C-9), 96.76 (C, C-17),
113.59 (2 x CH, C-21/C-23), 116.05 (C, C-19), 120.93 (C, C-1), 121.23 (C, C-8),
123.92 (C, C-11), 125.49 (CH, C-6), 125.56 (CH, C-3), 127.76 (CH, C-14),
127.91 (2 x CH, C-13/C-15), 129.24 (CH, C-5), 129.56 (CH, C-4), 131.49 (C, C-8a),
131.59 (2 x CH, C-12/C-16), 133.05 (2 x CH, C-20/C-24), 134.18 (C, C-4a),
134.61 (CH, C-7), 134.84 (CH, C-2), 159.36 (C, C-22).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3051, 3000$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2949, 2931, 2833 (Methoxy-H), 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$),
1603, 1566, 1508 ($\text{C}=\text{C}$), 1247 (Arylether C-O), 830, 770, 751 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 241 \text{ nm} (4.77), 268 (4.44), 342 (4.41)$.

MS (70 eV):

m/z (%) = 358 (100) [M^+], 343 (12.5), 313 (61.3), 262 (46.2), 247 (20.5), 157 (36.9).

HRMS $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$:

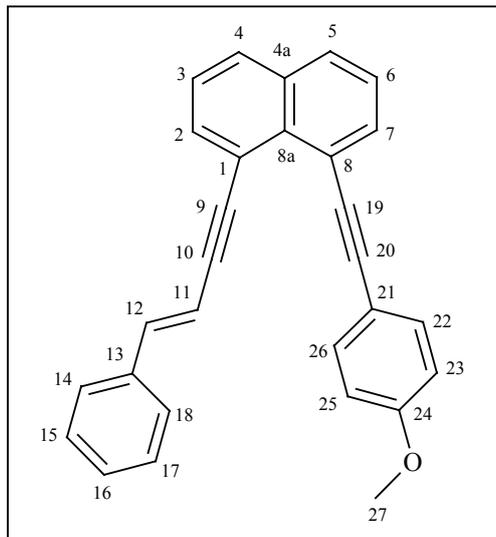
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 358.1357; \text{gef.}: 358.1340$.

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$ (358.44):

ber.: C 90.47%; H 5.06%

gef.: C 90.47%; H 5.13%.

1-(4-Anisylethynyl)-8-[(*E*)-4-phenylbut-3-en-1-ynyl]naphthalin (53d**)**



Für die Synthese von **53d** wurden 0,01 mol (3,842 g) **52d** und 0,011 mol (1,41 g) **50d** eingesetzt. Die Substanz **53d** wurde an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 117 °C wurden 3,152 g (0,0082 mol = 82%) **53d** isoliert.

Spektren von **53d**:

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

$\delta = 3.73$ (s, 3 H, H-27), 6.23 (d, 1 H, H-11), 6.74 (d, 1 H, H-12), 6.81 (dt, 2 H, H-23/H-25),
 7.09-7.15 (m, 2 H, H-14/H-18), 7.22-7.29 (m, 3 H, H-15/H-16/H-17),
 7.41-7.48 (m, 2 H, H-3/H-6), 7.57 (dt, 2 H, H-22/H-26),
 7.76-7.86 (m, 4 H, H-2/H-4/H-5/H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 55.21$ (CH_3 , C-27), 88.47 (C, C-20), 92.55 (C, C-9), 96.33 (C, C-10), 96.48 (C, C-19),
 109.09 (CH, C-11), 113.93 (2 x CH, C-23/C-25), 116.26 (C, C-21),
 121.05 (2 x C, C-1/C-8), 125.51 (CH, C-6), 125.56 (CH, C-3),
 126.20 (2 x CH, C-14/C-18), 128.27 (CH, C-16), 128.47 (2 x CH, C-15/C-17),

129.37 (CH, C-5), 129.51 (CH, C-4), 131.51 (C, C-8a), 133.18 (2 x CH, C-22/C-26),
 134.15 (C, C-4a), 134.42 (CH, C-7), 134.55 (CH, C-2), 136.48 (C, C-13),
 140.37 (CH, C-12), 159.55 (C, C-24).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3058, 3023$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2932, 2835 (Methoxy-H), 2210 (C≡C),

1602, 1564, 1507 (C=C), 1247 (Arylether C-O), 955, 830, 815, 775, 710 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 222 nm (4.25), 246 (4.39), 280 (4.11), 358 (4.20), 376 (4.12).

MS (70 eV):

m/z (%) = 384 (66.9) [M^+], 369 (5.4), 353 (17.5), 339 (29.5), 192 (19.5), 169 (32.6),
 38 (100).

HRMS $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$:

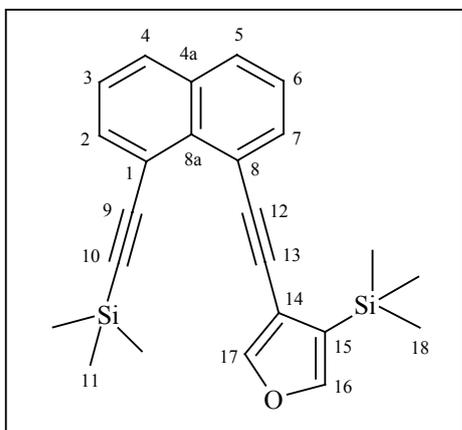
M^+ = ber.: 384.1514; gef.: 384.1590.

$\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}$ (384.48):

ber.: C 90.60%; H 5.24%

gef.: C 90.42%; H 5.22%.

1-Trimethylsilylethynyl-8-[(4-trimethylsilyl)-3-furanylethynyl]naphthalin (53e)^[55]



Für die Synthese von **53e** wurden 0,01 mol (4,163 g) **52a** und 0,011 mol (1,08 g) **33** eingesetzt. Die Substanz **53e** wurde an Kieselgel mit Pentan/Diethylether 5:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 90,5 °C wurden 3,673 g (0,0095 mol = 95%) **53e** isoliert.

Spektren von **57e**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.07 (s, 9 H, H-11), 0.33 (s, 9 H, H-15), 7.29 (d, 1 H, H-16),
7.37-7.44 (m, 2 H, H-3/H-6), 7.73-7.82 (m, 5 H, H-2/H-4/H-5/H-7/H-17).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = -0.96 (3 x CH₃, C-18), -0.02 (3 x CH₃, C-11), 89.44 (C, C-13), 91.73 (C, C-12),
102.37 (C, C-10), 104.83 (C, C-9), 112.23 (C, C-15), 120.86 (C, C-8),
120.93 (C, C-1), 121.36 (C, C-14), 125.44 (CH, C-3), 125.53 (CH, C-6),
129.45 (CH, C-5), 129.67 (CH, C-4), 131.37 (C, C-8a), 134.01 (C, C-4a),
134.35 (CH, C-7), 136.50 (CH, C-2), 145.91 (CH, C-16), 147.37 (CH, C-17).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3140, 3070 (Aryl-H) cm⁻¹, 2970, 2910 (Alkyl-H), 2220, 2140 (C≡C),
1630, 1570, 1520 (C=C), 1255 (C-Si), 850, 770 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 238 nm (4.42), 269 (3.51), 326 (3.89), 342 (3.89).

MS (70 eV):

m/z (%) = 386 (31) [M⁺], 371 (45), 355 (26), 314 (76), 298 (55), 283 (29), 239 (46),
142 (64), 73 (100).

HRMS C₂₄H₂₆OSi₂:

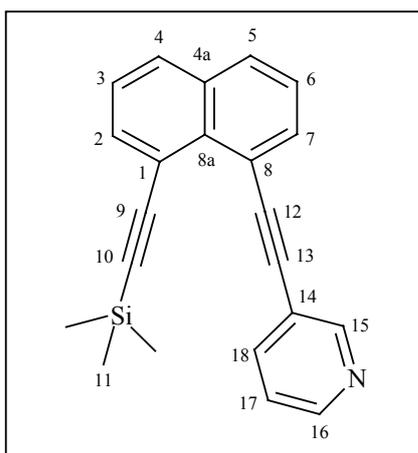
M⁺ = ber.: 386.1522; gef.: 386.1523.

$C_{24}H_{26}OSi_2$ (386.64):

ber.: C 74.56%; H 6.78%

gef.: C 74.55%; H 6.81%.

1-(3-Pyridylethynyl)-8-(trimethylsilylethynyl)naphthalin (53f)^[55]



Für die Synthese von **53f** wurden 0,01 mol (3,552 g) **52b** und 0,011 mol (1,08 g) **33** eingesetzt. Die Substanz **53f** wurde an Kieselgel mit Pentan/Diethylether 5:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 54,5 °C wurden 2,604 g (0,0080 mol = 80%) **53f** isoliert.

Spektren von **53f**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = -0.01 (s, 9 H, H-11), 7.28 (dd, 1 H, H-17), 7.40 (t, 1 H, H-3), 7.42 (t, 1 H, H-6),

7.77-7.89 (m, 4 H, H-2/H-4/H-5/H-7), 7.86 (dt, 1 H, H-18), 8.55 (dd, 1 H, H-16),

8.83 (d, 1 H, H-15).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = -0.23$ (3 x CH_3 C-11), 92.87 (C, C-13), 93.30 (C, C-12), 102.52 (C, C-10),
104.99 (C, C-9), 119.93 (C, C-8), 120.65 (C, C-1), 121.32 (C, C-14),
123.01 (CH, C-17), 125.48 (CH, C-3), 125.60 (CH, C-6), 129.83 (CH, C-4),
130.12 (CH, C-5), 131.23 (C, C-8a), 133.93 (C, C-4a), 134.74 (CH, C-2),
136.75 (CH, C-7), 138.31 (CH, C-18), 148.51 (CH, C-16), 152.22 (CH, C-15).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3070$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2970, 2910 (Alkyl-H), 2220 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1590, 1575, 1490 ($\text{C}=\text{C}$),
1260 (C-Si), 870, 770, 710 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 240 nm (4.70), 328 (4.24), 340 (4.26).

MS (70 eV):

m/z (%) = 325 (100) [M^+], 310 (66), 295 (8), 280 (15), 73 (21).

HRMS $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NSi}$:

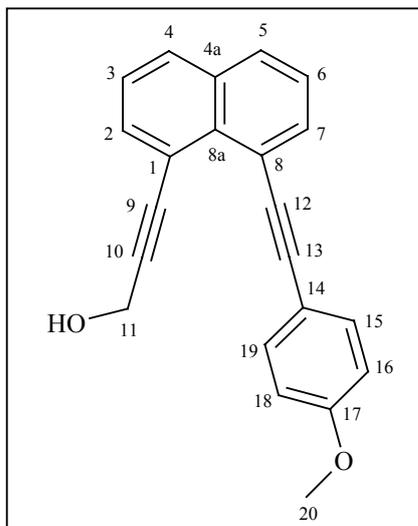
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 325.1288$; $\text{gef.}: 325.1295$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{NSi}$ (325.49):

$\text{ber.}: \text{C } 81.18\%$; $\text{H } 5.88\%$, $\text{N } 4.30\%$

$\text{gef.}: \text{C } 80.98\%$; $\text{H } 5.67\%$, $\text{N } 4.57\%$.

1-(4-Anisylethynyl)-8-(3-hydroxy-1-propynyl)naphthalin (53h)



Für die Synthese von **53h** wurden 0,01 mol (3,081 g) **52e** und 0,011 mol (1,454 g) **50c** eingesetzt. Die Substanz **53h** wurde an Kieselgel mit Diethylether/Pentan 5:1 als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 2,593 g (0,0083 mol = 83%) **53h** isoliert.

Spektren von **53h**:

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

$\delta = 1.37$ (s, 1 H, O-H), 3.82 (s, 3 H, 3.82), 4.30 (s, 2 H, H-11), 6.91 (dt, 2 H, H-16/H-18),
7.40 (t, 1 H, H-3), 7.42 (t, 1 H, H-6), 7.55 (dt, 2 H, H-15/H-19), 7.74 (dd 1 H, H-2),
7.77-7.84 (m, 3 H, H-4/H-5/H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 52.11$ (CH_2 , C-11), 52.34 (CH_3 , C-20), 85.40 (C, C-10), 88.10 (C, C-13),
94.70 (C, C-9), 96.27 (C, C-12), 114.37 (2 x CH, C-16/C-18), 116.22 (C, C-14),
120.35 (C, C-1), 120.97 (C, C-8), 125.46 (CH, C-3), 125.57 (CH, C-6),
129.45 (CH, C-5), 129.80 (CH, C-4), 131.37 (C, C-8a), 132.45 (2 x CH, C-15/C-19),
134.22 (C, C-4a), 134.42 (CH, C-7), 134.99 (CH, C-2), 159.95 (C, C-17).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3415$ (O-H) cm^{-1} , 3056 (Aryl-H), 2933, 2837 (Alkyl-H), 2210 (C≡C),
1604, 1568, 1511 (C=C), 1463, 1440, 1375 (C-H), 1250 (O-H), 1030 (C-O),
828, 767, (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 208 nm (4.24), 238 (4.28), 296 (3.66), 326 (3.83), 340 (3.89), 358 (3.73).

MS (70 eV):

m/z (%) = 312 (100) [M^+], 295 (31.5), 283 (43.6), 268 (24.7), 252 (62.6), 239 (68.4),
152 (28.1), 135 (54.9), 119 (32.2).

HRMS $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$:

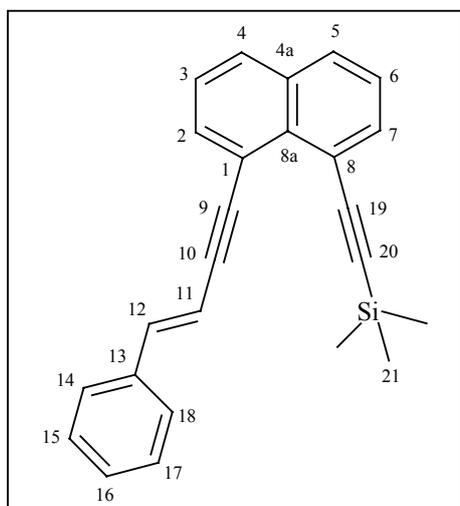
M^+ = ber.: 312.1150; gef.: 312.1158.

$\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (312.37):

ber.: C 84.46%; H 5.16%

gef.: C 84.26%; H 5.20%.

1-[(E)-Phenylbut-3-en-1-ynyl]-8-(trimethylsilylethynyl)naphthalin (53i)



Für die Synthese von **53i** wurden 0,01 mol (3,503 g) **52f** und 0,011 mol (1,41 g) **50d** eingesetzt. Die Substanz **53i** wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 91,5 °C wurden 2,664 g (0,0076 mol = 76%) **53i** isoliert.

Spektren von **53i**:

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

$\delta = 0.24$ (s, 9 H, H-21), 6.57 (d, 1 H, H-11), 7.09 (d, 1 H, H-12),
7.34-7.57 (m, 7 H, H-3/H-6/H-14/H-15/H-6/H-17/H-18),
7.80-7.94 (m, 4 H, H-2/H-4/H-5/H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.25$ (3 x CH_3 , C-21), 92.29 (C, C-9), 96.61 (C, C-10), 102.28 (C, C-20),
105.10 (C, C-19), 109.24 (CH), 120.67 (C, C-1), 120.91 (C, C-8), 125.44 (CH, C-6),
125.52 (CH, C-3), 126.25 (2 x CH, C-14/C-18), 128.51 (CH, C-16),
128.80 (2 x CH, C-15/C-17), 129.48 (CH, C-4), 129.83 (CH, C-5), 131.26 (C, C-8a),
134.12 (C, C-4a), 134.53 (CH, C-2), 136.42 (CH, C-7), 136.50 (C, C-13),
140.62 (CH, C-12).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3022$ (Aryl-H) cm^{-1} , 29751, 2918, 2885 (Alkyl-H), 2142 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1566, 1490 ($\text{C}=\text{C}$),
1246 (C-Si), 842, 767 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 208 nm (4.24), 238 (4.33), 300 (3.87), 312 (3.98), 348 (4.13), 370 (4.00).

MS (70 eV):

m/z (%) = 350 (83.9) [M^+], 335 (83.7), 319 (43.2), 305 (18), 289 (56), 277 (84.9),
252 (85.5), 73 (100).

HRMS $C_{25}H_{22}Si$:

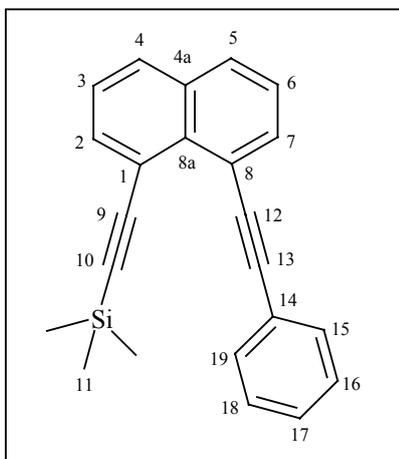
M^+ = ber.: 350.1491; gef.: 350.1554.

$C_{25}H_{22}Si$ (350.54):

ber.: C 85.66%; H 6.33%

gef.: C 85.75%; H 6.60%.

1-(Phenylethynyl)-8-(trimethylsilylethynyl)naphthalin (**53j**)



Für die Synthese von **53j** wurden 0,01 mol (3,503 g) **52f** und 0,011 mol (1,124 g) **50e** eingesetzt. Die Substanz **53j** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 10:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 78 °C wurden 3,018 g (0,0093 mol = 93%) **53j** isoliert.

Spektren von **53j**:

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 0.01 (s, 9 H, H-11), 7.28-7.48 (m, 5 H, H-15/H-16/H-17/H-18/H-19),

7.57-7.65 (m, 2 H, H-3/H-6), 7.76-7.86 (m, 4 H, H-2/H-4/H-5/H-7).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = -0.30$ (3 x CH_3 , C-11), 89.60 (C, C-13), 96.60 (C, C-12), 102.30 (C, C-10),
105.00 (C, C-9), 120.60 (C, C-1), 120.70 (C, C-8), 124.10 (C, C-14),
125.41 (CH, C-3), 125.44 (CH, C-6), 128.10 (CH, C-17), 128.30 (2 x CH, C-16/C-18),
129.50 (CH, C-4), 129.70 (CH, C-5), 131.30 (C, C-8a), 131.50 (2 x CH, C-15/C-19),
133.90 (C, C-4a), 134.40 (CH, C-7), 136.50 (CH, C-2).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3080$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2970, 2900 (Alkyl-H), 2150 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1605, 1570 ($\text{C}=\text{C}$),
1255 (C-Si), 820, 770 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 242 nm (4.85), 284 (3.94), 296 (4.05), 328 (4.36), 342 (4.40).

MS (70 eV):

m/z (%) = 324 (100) [M^+], 309 (54).

HRMS $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Si}$:

M^+ = ber.: 324.1334; gef.: 324.1326.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{Si}$ (324.50):

ber.: C 85.13%; H 6.21%

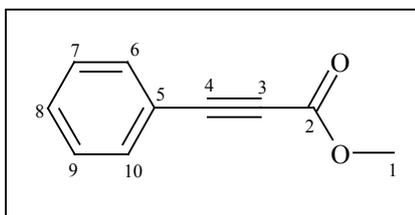
gef.: C 85.01%; H 6.10%.

2.2.6. Synthese der Methyl arylpropiolate 55a-g und 53g

Zu einer Lösung, bestehend aus 0,01 mol Aryliodid (3,8 g **30**, 3,842 g **52d**, 2,04 g **54a**, 2,49 g **54b**, 2,32 g **54c**, 2,829 g **54d**, 3,299 g **54e**, bzw. 2,34 g **54f**) und 0,04 mol (3,363 g) Methyl propiolat **50g** in 30 ml THF, wurde eine Katalysatormischung aus 2 mol% (0,14 g) **26** und 4 mol% (0,076 g) CuI hinzugefügt. Als Base wurden 0,02 mol (2,8 g) K_2CO_3 hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon bei 65 °C für die Synthese von

55b 2 Stunden, für **55c** 3 Stunden, für **55a** 6 Stunden, für **55d,e,g** und **53g** 9 Stunden und für **55f** 12 Stunden gerührt. Anschließend wurde das THF im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase schließlich mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers wurde die erhaltene Substanz an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert.

Methyl 3-phenylpropiolat (55a)^[60]



Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 25 °C und einem Siedepunkt von 100 °C bei 5 Torr (Lit.^[135]: Sdp.: 130 °C bei 3 Torr) wurden 1,474 g (0,0092 mol = 92%) **55a** isoliert.

Spektren von **55a**:^[134]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 3.76$ (s, 3 H, H-1), 7.32-7.40 (m, 2 H, H-7/H-9), 7.42-7.47 (m, 1 H, H-8),

7.55-7.59 (m, 2 H, H-6/H-10).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 52.54$ (CH_3 , C-1), 80.41 (C, C-3), 86.40 (C, C-4), 119.63 (C, C-5),

128.51 (2 x CH, C-6/C-10), 130.55 (CH, C-8), 132.53 (2 x CH, C-7/C-9),

154.32 (CO, C-2).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3060, 3036, 3001$ (Aryl-H) cm^{-1} , $2952, 2842$ (Alkyl-H), 2226 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1715 ($\text{C}=\text{O}$),
 $1595, 1574$ ($\text{C}=\text{C}$), $1490, 1443, 1434$ (Alkyl-H), 1288 ($\text{C}-\text{O}$), 757 (Aryl).

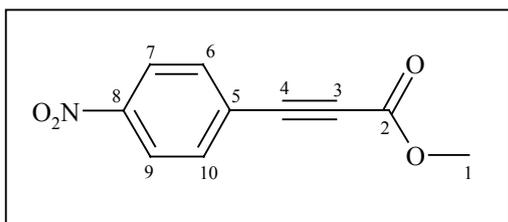
UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 202 \text{ nm} (4.28), 260 (4.19), 306 (3.46), 326 (3.41)$.

MS (70 eV):

$m/z (\%) = 160 (32.7) [\text{M}^+], 129 (100), 102 (65), 75 (44.5)$.

Methyl 3-(4-nitrophenyl)propiolat (**55b**)^[60]



Die Substanz **55b** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 110 °C (Lit.^[136]: Smp.: 110 °C) wurden $2,031\text{ g}$ ($0,0099\text{ mol} = 99\%$) **55b** isoliert.

Spektren von **55b**:^[136]

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

$\delta = 3.84$ (s, 3 H, H-1), 7.69 (dt, 2 H, H-6/H-10), 8.21 (dt, 2 H, H-7/H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 53.00$ (CH_3 , C-1), 93.14 (C, C-3), 93.94 (C, C-4), 123.75 (2 x CH, C-7/C-9),

126.28 (C, C-5), 133.67 (2 x CH, C-6/C-10), 148.72 (C, C-8), 153.65 (CO, C-2).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3108, 3082, 3053, 3038$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2954, 2857 (Alkyl-H), 2229 ($\text{C}\equiv\text{C}$),
1708 ($\text{C}=\text{O}$), 1601, 1593 ($\text{C}=\text{C}$), 1521 ($\text{N}=\text{O}$), 1434 (Alkyl-H), 1347 ($\text{N}=\text{O}$),
1284 ($\text{C}-\text{O}$), 860, 749 (Aryl).

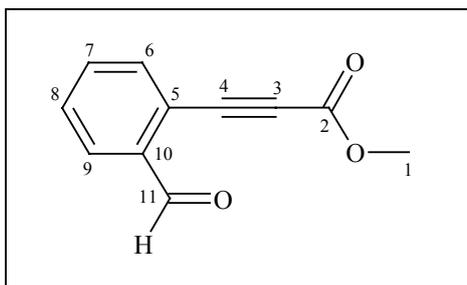
UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 202 \text{ nm} (4.29), 217 (4.04), 286 (4.31)$.

MS (70 eV):

m/z (%) = 205 (55.9) [M^+], 174 (100), 147 (44.5), 128 (58), 116 (35.2).

Methyl 3-(2-formylphenyl)propiolat (**55c**)^[60]



Die Substanz **55c** wurde an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 42 °C wurden 1,807 g (0,0096 mol = 96%) **55c** isoliert.

Spektren von **55c**:^[60]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 3.89$ (s, 3 H, H-1), 7.57-7.68 (m, 2 H, H-7/H-8), 7.72 (d, 1 H, H-6) 7.99 (d, 1 H, H-9),
10.51 (s, 1 H, H-11).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 53.01$ (CH_3 , C-1), 81.51 (C, C-3), 86.12 (C, C-4), 122.46 (C, C-5), 127.87 (CH, C-8),
 130.94 (CH, C-9), 133.78 (CH, C-6), 134.51 (CH, C-7), 137.26 (C, C-10),
 153.81 (CO, C-2), 190.17 (CO, C-11).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3065$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2999 , 2842 (Alkyl-H), 2224 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1701 ($\text{C}=\text{O}$),
 1640 , 1592 ($\text{C}=\text{C}$), 1466 , 1435 (Alkyl-H), 1289 (C-O), 768 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 232 nm (4.13), 238 (4.09), 258 (3.87), 270 (3.87), 274 (3.88), 302 (3.77).

MS (70 eV):

m/z (%) = 189 (4.7) [M^+], 173 (5.9), 157 (100), 130 (100), 101 (82) 75 (46.8).

HRMS $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$:

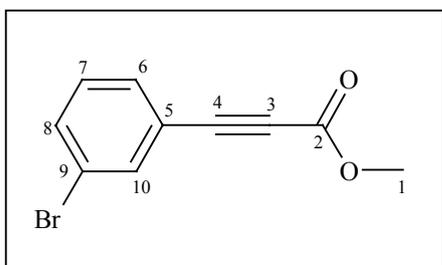
M^+ = ber.: 189.0552 ; gef.: 189.0542 .

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_3$ (188.18):

ber.: C 70.21%; H 4.28%

gef.: C 70.05%; H 4.03%.

Methyl 3-(3-bromphenyl)propiolat (55d)^[60]



Die Substanz **55d** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 50 °C wurden 0,789 g (0,0033 mol = 33%) **55d** isoliert.

Spektren von **55d**.^[60]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.85 (s, 3 H, H-1), 7.25 (dt, 1 H, H-7), 7.52 (ddd, 1 H, H-8) 7.58 (ddd, 1 H, H-6),
7.73 (dt, 1 H, H-10).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 52.77 (CH₃, C-1), 81.31 (C, C-3), 84.39 (C, C-4), 121.71 (C, C-5), 122.41 (C, C-9),
130.01 (CH, C-7), 131.41 (CH, C-8), 133.63 (CH, C-6), 135.54 (CH, C-10),
154.04 (CO, C-2).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3061 (Aryl-H) cm⁻¹, 2960 (Alkyl-H), 2231 (C≡C), 1716 (C=O),
1594, 1557 (C=C), 1474, 1432 (Alkyl-H), 1200 (C-O), 1077 (Aryl-Br),
884, 786, 745 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 209 nm (4.35), 255 (4.10).

MS (70 eV):

m/z (%) = 240 (14.2) [M⁺], 238 (15.5), 209 (44.3), 207 (46.5), 182 (21) 180 (22.5),
128 (43.1), 98 (34.4), 74 (100).

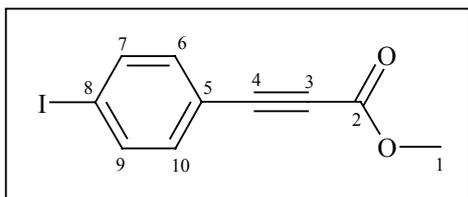
HRMS C₁₀H₇BrO₂:

M⁺ = ber.: 237.9630; gef.: 237.9602.

C₁₀H₇BrO₂ (239.07):

ber.: C 50.24%; H 2.95%

gef.: C 50.28%; H 2.80%.

Methyl 3-(4-iodphenyl)propiolat (55e)^[60]

Die Substanz **55e** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 110 °C wurden 0,486 g (0,0017 mol = 17%) **55e** isoliert.

Spektren von **55e**:^[60]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.81 (s, 3 H, H-1), 7.22 (d, 2 H, H-6/H-10), 7.68 (d, 2 H, H-7/H-9).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 52.87 (CH₃, C-1), 81.47 (C, C-3), 85.34 (C, C-4), 97.45 (C, C-8), 119.01 (C, C-5),

134.17 (2 x CH, C-6/C-10), 137.91 (2 x CH, C-7/C-9), 154.21 (CO, C-2).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3061 (Aryl-H) cm⁻¹, 2959, 2930, 2859 (Alkyl-H), 2225 (C≡C), 1720 (C=O),

1578 (C=C), 1484, 1437 (Alkyl-H), 1292 (C-O), 1070 (Aryl-I), 882, 745 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 277 nm (3.90).

MS (70 eV):

m/z (%) = 286 (94.6) [M⁺], 255 (100), 228 (84.3), 203 (19.7), 128 (77.3).

HRMS C₁₀H₇IO₂:

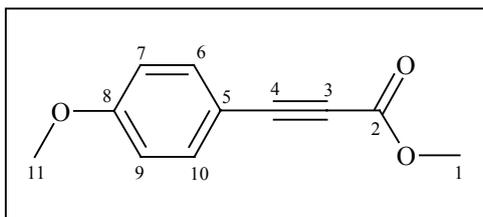
M⁺ = ber.: 285.9491; gef.: 285.9476.

$C_{10}H_7IO_2$ (286.07):

ber.: C 41.98%; H 2.46%

gef.: C 41.68%; H 2.34%.

Methyl 3-(4-anisyl)propiolat (55f)^[60]



Die Substanz **55f** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 41 °C (Lit.^[137]: Smp.: 42 °C) wurden 0,095 g (0,0005 mol = 5%) **55f** isoliert.

Spektren von **55f**:^[137]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 3.77$ (s, 6 H, H-1/H-11), 6.85 (dt, 2 H, H-7/H-9), 7.51 (dt 2 H, H-6/H-10).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 52.49$ (CH₃, C-1), 55.38 (CH₃, C-11), 79.90 (C, C-3), 87.32 (C, C-4), 111.51 (C, C-5),

114.37 (2 x CH, C-7/C-9), 134.89 (2 x CH, C-6/C-10), 154.66 (CO, C-2),

161.65 (C, C-8).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3004$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2953, 2840 (Alkyl-H), 2220 (C≡C), 1710 (C=O),

1604, 1510 (C=C), 1458, 1434 (Alkyl-H), 1253, 1165 (C-O), 833 (Aryl).

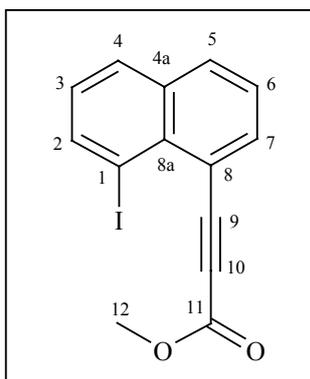
UV (Ethanol):

$$\lambda_{\max} (\lg \epsilon) = 202 \text{ nm (4.24)}, 283 \text{ (4.23)}, 339 \text{ (3.28)}.$$

MS (70 eV):

$$m/z (\%) = 190 (34.2) [M^+], 159 (77.8), 144 (17.2), 132 (100).$$

1-Iod-8-(methyl propinat)naphthalin (55g)^[60]



Die Substanz **55g** wurde an Kieselgel mit Pentan/Diethylether 10:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 57,5 °C wurden 1,008 g (0,003 mol = 30%) **55g** isoliert.

Spektren von **55g**:^[60]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$$\delta = 3.86 \text{ (s, 3 H, H-11)}, 7.14 \text{ (t, 1 H, H-3)}, 7.45 \text{ (t, 1 H, H-6)}, 7.84 \text{ (d, 1 H, H-7)},$$

$$7.90 \text{ (dd, 1 H, H-2)}, 7.98 \text{ (dd, 1 H, H-2)}, 8.30 \text{ (dd, 1 H, H-2)}.$$

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$$\delta = 52.67 \text{ (CH}_3\text{, C-1)}, 85.92 \text{ (C, C-10)}, 92.02 \text{ (C, C-9)}, 92.66 \text{ (C, C-1)}, 119.34 \text{ (C, C-8)},$$

$$125.32 \text{ (CH, C-6)}, 127.55 \text{ (CH)}, 130.21 \text{ (CH, C-5)}, 132.78 \text{ (C, C-8a)},$$

$$132.95 \text{ (CH, C-4)}, 134.81 \text{ (C, C-4a)}, 138.72 \text{ (CH, C-7)}, 143.22 \text{ (CH, C-2)},$$

$$155.00 \text{ (CO, C-11)}.$$

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3070$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2991 (Alkyl-H), 2210 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1719 ($\text{C}=\text{O}$),
1590, 1551 ($\text{C}=\text{C}$), 1427, 1363 (Alkyl-H), 1294, 1216 ($\text{C}-\text{O}$), 1079 (Aryl-I),
819, 744 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 228 \text{ nm} (4.32), 332 (3.82)$.

MS (70 eV):

m/z (%) = 336 (100) [M^+], 305 (39.8), 278 (55.1), 246 (16.2), 150 (61).

HRMS $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{IO}_2$:

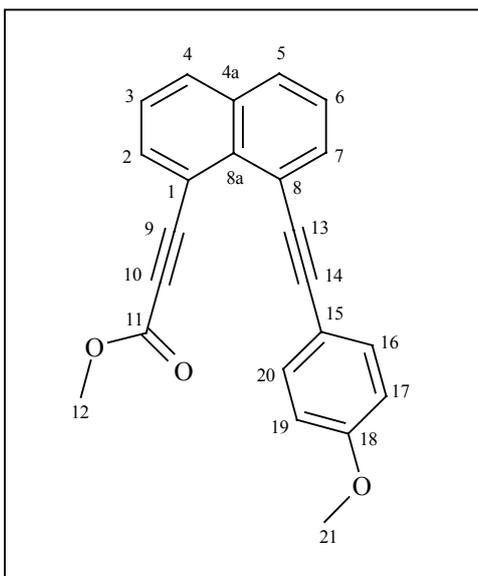
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 335.9673; \text{gef.}: 335.9680$.

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{IO}_2$ (336.13):

ber.: C 50.03%; H 2.70%

gef.: C 50.06%; H 2.50%.

1-(4-Anisylethinyl)-8-(methyl propinat)naphthalin (53g)^[60]



Die Substanz **53g** wurde an Kieselgel mit Pentan/Diethylether 10:1 als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 1,191 g (0,0035 mol = 35%) **53g** isoliert.

Spektren von **53g**:^[60]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.50 (s, 3 H, H-12), 3.83 (s, 3 H, H-21), 6.88 (dt, 2 H, H-17/H-19), 7.45 (t, 1 H, H-6),
7.48 (t, 1 H, H-3), 7.54 (dt, 2 H, H-16/H-20), 7.79-7.86 (m, 2 H, H-4/H-5),
7.88-7.98 (m, 2 H, H-2/H-7).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 52.24 (CH₃, C-12), 55.30 (CH₃, C-21), 86.82 (C, C-10), 86.87 (C, C-14),
87.54 (C, C-9), 97.43 (C, C-13), 113.78 (2 x CH, C-1/C-19), 115.94 (C, C-15),
117.22 (C, C-1), 120.92 (C, C-8), 125.36 (CH, C-6), 126.06 (CH, C-3),
129.31 (CH, C-5), 131.75 (C, C-8a), 131.82 (CH, C-4), 133.08 (2 x CH, C-16/C-20),
133.87 (C, C-4a), 134.71 (CH, C-7), 136.87 (CH, C-2), 154.70 (CO, C-11),
159.66 (C, C-18).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3070 (Aryl-H) cm⁻¹, 2990, 2850 (Alkyl-H), 2209 (C≡C), 1709 (C=O),
1604, 1569, 1512 (C=C), 1434, 1363 (Alkyl-H), 1289, 1218 (C-O), 828, 766 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 231 nm (4.03), 288 (3.76), 300 (3.58), 318 (3.56), 340 (3.55).

MS (70 eV):

m/z (%) = 340 (100) [M⁺], 326 (26.8), 311 (73.1), 297 (16.3), 281 (28.4), 269 (25.6),
252 (20.1), 237 (70.1), 135 (67.3), 119 (71.7).

HRMS C₂₃H₁₆O₃:

M⁺ = ber.: 340.1099; gef.: 340.1100.

$C_{23}H_{16}O_3$ (340.38):

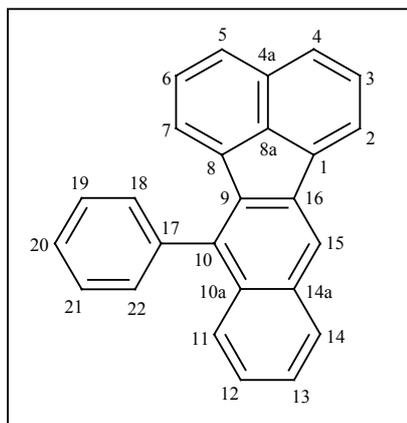
ber.: C 81.16%; H 4.74%

gef.: C 81.00%; H 4.71%.

2.2.7. Synthese der Cyclisierten Verbindungen **23** und **57a-o**

0,005 mol der Naphthalin-Derivate **21**, **51a-d** und **53a-d** wurden unter Argon in 20 ml DMSO gelöst und zwischen 2,5 und 9 Stunden auf 90 °C bis 150 °C erhitzt (Tabelle 7, siehe S. 44). Danach wurden zu der Lösung 200 ml Diethylether hinzugefügt und das DMSO mit viermaligen Waschen mit 200 ml Wasser entfernt. Die organische Phase wurde mit $MgSO_4$ getrocknet und anschließend der Diethylether abdestilliert. Die Rohprodukte wurden durch Chromatographie an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln oder über HPLC getrennt.

7-Phenyl-Benzo[k]fluoranthen (**23**)^[31-34]



Für die Synthese von **23** wurden 0,005 mol (1,642 g) **21** eingesetzt. Die Substanz **23** wurde an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 157 °C (Lit.^[31-34]: Smp.: 157-167 °C) wurden 1,609 g (0,0049 mol = 98%) **23** isoliert.

Spektren von **23**:^[31-34]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 6.69 (d, 1 H, H-7), 7.33 (t, 1 H, H-6), 7.39 (t, 1 H, H-13),
7.46-7.54 (m, 3 H, H-12/H-18/H-22), 7.57-7.68 (m, 5 H, H-3/H-11/H-19/H-20/H-21),
7.72 (d, 1 H, H-5), 7.81 (d, 1 H, H-4), 7.98 (d, 1 H, H-14), 8.05 (d, 1 H, H-2),
8.36 (s, 1 H, H-15).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 118.97 (CH, C-2), 119.79 (CH, C-15), 122.14 (CH, C-7), 125.87 (CH, C-12),
125.90 (CH, C-13), 125.92 (CH, C-11), 126.23 (CH, C-5), 126.84 (CH, C-4),
127.92 (2 x CH, C-14/C-20), 128.11 (CH, C-3), 128.67 (CH, C-6),
129.12 (2 x CH, C-18/C-22), 130.00 (2 x CH, C-19/C-21), 130.45 (C, C-4a),
133.15 (C, C-10a), 133.41 (C, C-14a), 135.30 (C, C-8), 135.41 (C, C-8a),
135.54 (C, C-1), 136.59 (C, C-10), 137.12 (C, C-9), 137.48 (C, C-16),
138.81 (C, C-17).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3058 (Aryl-H) cm⁻¹, 1608, 1506, 1498 (C=C), 823, 774, 750 (Aryl).

UV (Ethanol):

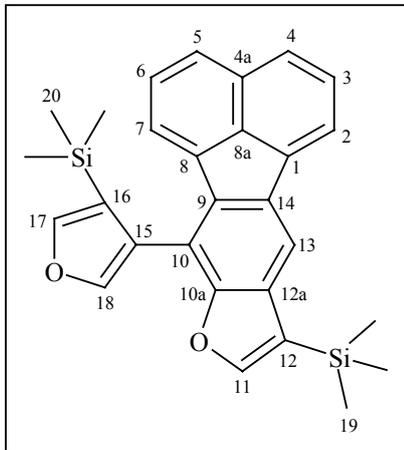
λ_{\max} (lg ϵ) = 202 nm (4.52), 216 (4.57), 240 (4.64), 245 (4.65), 248 (4.66), 269 (4.26),
298 (4.50), 308 (4.60), 326 (3.87), 337 (3.74), 363 (3.74), 382 (4.00),
403 (4.03).

MS (70 eV):

m/z (%) = 328 (100) [M⁺], 163 (30.8).

7-[(4-Trimethylsilyl)-3-furanyl]-10-trimethylfluorantheno[8,9-b]furan

(57a)^[55]



Für die Synthese von **57a** wurden 0,005 mol (2,264 g) **51a** eingesetzt. Die Substanz **57a** wurde an Kieselgel mit Diethylether/Pentan 5:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 62 °C wurden 2,241 g (0,00495 mol = 99%) **57a** isoliert.

Spektren von **57a**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = -0.17$ (s, 9 H, H-20), 0.44 (s, 9 H, H-19), 7.31 (d, 1 H, H-7), 7.58 (dd, 1 H, H-6),
7.65 (s, 1 H, H-11), 7.79 (dd, 1 H, H-3), 7.84 (s, 2 H, H-17/H-18), 7.90 (d, 1 H, H-5),
7.95 (d, 1 H, H-4), 8.15 (d, 1 H, H-2), 8.24 (s, 1 H, H-13).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = -0.97$ (3 x CH₃, C-20), -0.68 (3 x CH₃, C-19), 113.98 (CH, C-13), 114.82 (C, C-16),
115.93 (C, C-12), 118.89 (CH, C-2), 120.24 (C, C-10), 122.27 (CH, C-7),
122.34 (C, C-15), 125.87 (CH, C-4), 126.04 (CH, C-5), 127.75 (CH, C-6),
127.93 (CH, C-3), 129.93 (C, C-12a), 130.49 (C, C-4a), 133.65 (C, C-1),

135.29 (C, C-8a), 136.18 (C, C-8), 136.73 (C, C-14), 137.06 (C, C-9),

141.05 (CH, C-17), 148.96 (CH, C-18), 150.36 (CH, C-11), 155.43 (C, C-10a).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3070$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2960, 2900 (Alkyl-H), 1620, 1510 (C=C), 1255 (C-Si),

823, 774, 750 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 234 nm (4.56), 260 (3.95), 292 (4.48), 302 (4.64), 328 (3.75),

358 (3.77), 374 (3.79).

MS (70 eV):

m/z (%) = 452 (49) [M^+], 437 (5), 349 (9), 73 (100).

HRMS $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$:

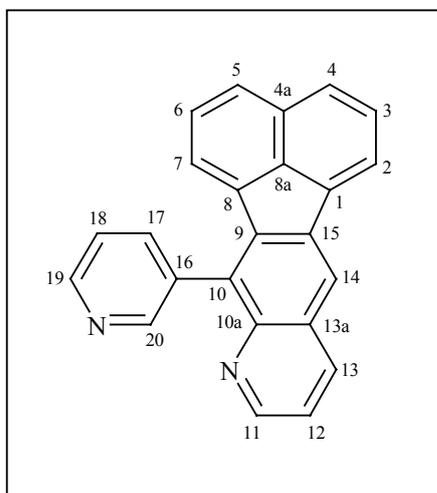
M^+ = ber.: 452.1628; gef.: 452.1659.

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Si}_2$ (452.70):

ber.: C 74.29%; H 6.23%

gef.: C 74.37%; H 6.34%.

7-(3-Pyridyl)acenaphtho[1,2-g]chinolin (57b)^[55]



Für die Synthese von **57b** wurden 0,005 mol (1,652 g) **51b** eingesetzt. Die Substanz **57b** wurde durch HPLC (SiO₂-100, *tert.*-Butylmethylether/Acetonitril 19:1) gereinigt. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 211 °C wurden 1,123 g (0,0034 mol = 68%) **57b** isoliert.

Spektren von **57b**.^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 6.85 (d, 1 H, H-7), 7.34-7.40 (m, 2 H, H-6/H-12), 7.55 (dd, 1 H, H-18),
7.65 (dd, 1 H, H-H-3), 7.78 (d, 1 H, H-5), 7.84 (d, 1 H, H-4), 7.90 (dt, 1 H, H-17),
8.03 (d, 1 H, H-2), 8.22 (dd, 1 H, H-13), 8.29 (s, 1 H, H-14),
8.82-8.86 (m, 3 H, H-11/H-19/H-20).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 119.53 (CH, C-2), 119.64 (CH, C-12), 120.89 (CH, C-14), 122.91 (CH, C-7),
123.53 (CH, C-18), 126.82 (CH, C-5), 126.93 (CH, C-4), 128.06 (CH, C-6),
128.07 (2 x C, C-13a/C-16), 128.18 (CH, C-3), 130.34 (C, C-4a), 32.69 (C, C-10),
133.86 (C, C-8), 135.42 (C, C-8a), 136.00 (C, C-1), 136.27 (CH, C-13),
137.97 (C, 15), 138.11 (CH, C-17), 139.18 (C, C-9), 147.36 (C, C-10a),
148.99 (CH, C-19), 149.90 (CH, C-11), 150.94 (CH, 20).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3025 (Aryl-H) cm⁻¹, 1594, 1571, 1495 (C=C), 882, 827, 775, 713 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 214 nm (4.37), 242 (4.48), 298 (4.35), 312 (4.55), 340 (3.77), 352 (3.65),
372 (3.73), 392 (3.64).

MS (70 eV):

m/z (%) = 330 (50) [M⁺], 329 (100), 302 (12).

HRMS $C_{24}H_{14}N_2$:

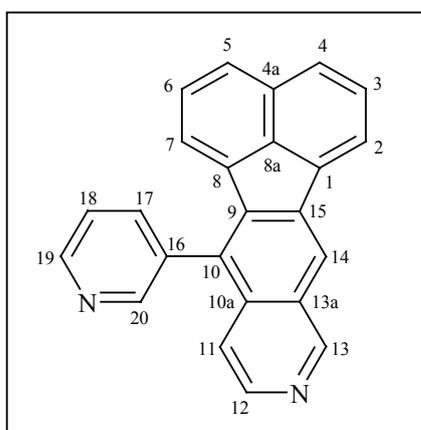
M^+ = ber.: 330.1157; gef.: 330.1142.

$C_{24}H_{14}N_2$ (330.39):

ber.: C 87.25%; H 4.27%, N 8.48%

gef.: C 87.20%; H 4.03%, N 8.41%.

12-(3-Pyridyl)acenaphtho[1,2-g]isochinolin (57c**)**^[55]



Für die Synthese von **57c** wurden 0,005 mol (1,652 g) **51b** eingesetzt. Die Substanz **57c** wurde durch HPLC (SiO_2 -100, *tert.*-Butylmethylether/Acetonitril 19:1) gereinigt. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 93 °C wurden 0,380 g (0,00115 mol = 23%) **57c** isoliert.

Spektren von **57c**:^[55]

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 6.78 (d, 1 H, H-7), 7.33 (d, 1 H, H-11), 7.41 (dd, 1 H, H-6), 7.63 (ddd, 1 H, H-18),

7.73 (dd, 1 H, H-3), 7.83-7.88 (m, 2 H, H-5/H-17), 7.91 (d, 1 H, H-4),

8.14 (d, 1 H, H-2), 8.48 (d, 1 H, H-12), 8.53 (s, 1 H, H-14), 8.79 (d, 1 H, H-20),
8.93 (dd, 1 H, H-19), 9.39 (s, 1 H, H-13).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 118.59$ (CH, C-14), 119.64 (CH, C-2), 119.93 (CH, C-11), 123.18 (CH, C-7),
124.05 (CH, C-18), 127.09 (CH, C-4), 127.48 (CH, C-5), 128.15 (C, C-13a),
128.33 (CH, C-3), 128.88 (CH, C-6), 129.85 (C, C-16), 130.41 (C, C-4a),
133.13 (C, C-10), 135.32 (C, C-8a), 135.47 (C, C-1), 135.54 (C, C-10a),
135.66 (C, C-8), 137.75 (CH, C-17), 138.66 (C, C-15), 139.63 (C, C-9),
143.89 (CH, C-12), 149.89 (CH, C-19), 150.78 (CH, C-20), 152.82 (CH, C-13).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3027$ (Aryl-H) cm^{-1} , 1592 (C=C/C=N), 825, 775, 715 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 246 \text{ nm} (4.75)$, 296 (4.52), 308 (4.63), 342 (3.88), 360 (3.85), 380 (4.07),
402 (4.08).

MS (70 eV):

m/z (%) = 330 (100) [M^+], 329 (28), 301 (7).

HRMS $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2$:

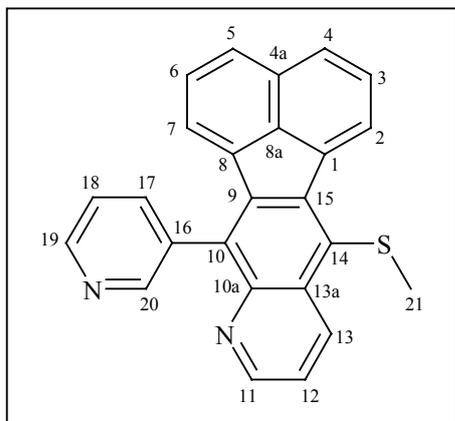
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 330.1157$; $\text{gef.}: 330.1180$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (330.39):

$\text{ber.}: \text{C } 87.25\%$; $\text{H } 4.27\%$, $\text{N } 8.48\%$

$\text{gef.}: \text{C } 87.44\%$; $\text{H } 4.02\%$, $\text{N } 8.69\%$.

12-Methylthio-7-(3-pyridyl)acenaphtho[1,2-g]chinolin (57d)^[55]



Für die Synthese von **57d** wurden 0,005 mol (1,651 g) **51b** eingesetzt. Die Substanz **57d** wurde durch HPLC (SiO₂-100, *tert.*-Butylmethylether/Acetonitril 19:1) gereinigt. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 233 °C wurden 0,094 g (0,00025 mol = 5%) **57d** isoliert.

Spektren von **57d**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.53 (s, 3 H, H-21), 6.77 (d, 1 H, H-7), 7.39 (dd, 1 H, H-6), 7.53 (dd, 1 H, H-12),
 7.59 (dd, 1 H, H-18), 7.78 (dd, 1 H, H-3), 7.84 (d, 1 H, H-5), 7.91 (dt, 1 H, H-17),
 7.94 (d, 1H, H-4), 8.78-8.90 (m, 3 H, H-11/H-19/H-20), 9.14 (d, 1 H, H-2),
 9.20 (dd, 1 H, H-13).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 19.06 (CH₃, C-21), 121.39 (CH, C-12), 123.03 (CH, C-7), 123.62 (CH, C-18),
 125.41 (CH, C-2), 127.20 (CH, C-5), 127.42 (CH, C-4), 127.89 (CH, C-3),
 128.46 (CH, C-6), 129.48 (C, C-16), 130.11 (C, C-13a), 130.22 (C, C-4a),
 133.70 (C, C-10), 133.93 (C, C-8), 134.53 (CH, C-13), 135.42 (C, C-8a),
 135.74 (C, C-1), 135.76 (C, C-9), 137.96 (CH, C-17), 139.52 (C, C-15),

141.14 (C, C-14), 147.69 (C, C-10a), 149.18 (CH, C-19), 149.88 (CH, C-11),
150.88 (CH, C-20).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3044$ (Aryl-H) cm^{-1} , 1580, 1569, 1552 (C=C/C=N), 1428 (C-S), 825, 811, 775, 720
(Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 246 nm (4.49), 306 (4.37), 318 (4.58), 344 (3.81), 376 (3.64), 398 (3.61).

MS (70 eV):

m/z (%) = 376 (72) [M^+], 376 (72), 375 (100), 360 (33).

HRMS $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$:

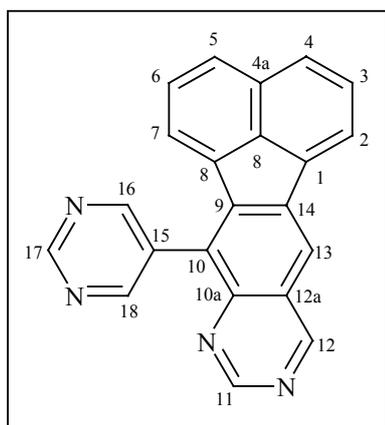
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 376.1034$; $\text{gef.}: 376.0960$.

$\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{S}$ (376.48):

$\text{ber.}: \text{C } 79.76\%$; $\text{H } 4.29\%$, $\text{N } 7.44\%$

$\text{gef.}: \text{C } 79.49\%$; $\text{H } 4.69\%$, $\text{N } 4.69\%$.

7-(5-Pyrimidyl)acenaphtho[1,2-g]chinazolin (**57e**)^[55]



Für die Synthese von **57e** wurden 0,005 mol (1,662 g) **51c** eingesetzt. Die Substanz **57e** wurde durch HPLC (NH_2 -Phase, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 7:3) gereinigt. Von den

erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 232 °C wurden 1,529 g (0,0046 mol = 92%) **57e** isoliert.

Spektren von **57e**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 7.19 (d, 1 H, H-7), 7.52 (dd, 1 H, H-6), 7.79 (dd, 1 H, H-3), 7.95 (d, 1 H, H-5),
7.97 (d, 1 H, H-4), 8.18 (d, 1 H, H-2), 8.48 (s, 1 H, H-13), 9.05 (s, 2 H, H-16/H-18),
9.28 (s, 1 H, H-12), 9.52 (s, 1 H, H-17), 9.54 (s, 1 H, H-11).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 119.01 (CH, C-2), 120.51 (CH, C-13), 123.91 (CH, C-7), 124.50 (C, C-12a),
127.74 (CH, C-4), 128.35 (C, C-15), 128.35 (CH, C-5), 128.51 (CH, C-3),
128.61 (CH, C-6), 130.26 (C, C-4a), 130.44 (C, C-10), 134.31 (C, C-1),
134.56 (C, C-8), 135.51 (C, C-8a), 139.35 (C, C-14), 143.23 (C, C-9),
149.04 (C, C-10a), 155.24 (CH, C-12), 158.34 (2 x CH, C-16/C-18),
158.52 (CH, C-17), 159.95 (CH, C-11).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3044 (Aryl-H) cm⁻¹, 1580, 1569, 1552 (C=C/C=N), 1437, 1414, 1395, 813, 767, 726 .

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 244 nm (4.61), 312 (4.61), 344 (3.82), 377 (3.79), 386 (3.76).

MS (70 eV):

m/z (%) = 332 (92) [M⁺], 331 (100), 304 (38).

HRMS C₂₂H₁₂N₄:

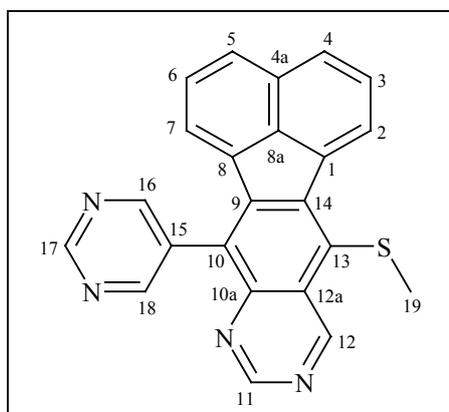
M⁺ = ber.: 331.0984; gef.: 331.0989.

C₂₂H₁₂N₄ (332.37):

ber.: C 79.50%; H 3.64%, N 16.86%

gef.: C 79.37%; H 3.44%, N 17.05%.

12-Methylthio-7-(5-pyrimidyl)acenaphtho[1,2-g]chinazolin (**57f**)^[55]



Für die Synthese von **57f** wurden 0,005 mol (1,662 g) **51c** eingesetzt. Die Substanz **57f** wurde durch HPLC (NH₂-Phase, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 7:3) gereinigt. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 310 °C wurden 0,095 g (0,00025 mol = 5%) **57f** isoliert.

Spektren von **57f**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.43 (s, 3 H, H-19), 7.11 (d, 1 H, H-7), 7.53 (dd, 1 H, H-6), 7.89 (dd, 1 H, H-3),
 8.01 (d, 1 H, H-5), 8.06 (d, 1 H, H-4), 9.03 (s, 2 H, H-16/H-18), 9.22 (d, 1 H, H-2),
 9.34 (s, 1 H, H-12), 9.54 (s, 1 H, H-17), 10.35 (s, 1 H, H-11).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 19.53 (CH₃, C-19), 123.97 (CH, C-7), 126.18 (CH, C-2), 127.00 (C, C-12a),
 128.06 (CH, C-4), 128.24 (CH, C-5), 128.35 (C, C-15), 128.87 (CH, C-3),
 128.89 (CH, C-6), 130.35 (2 x C, C-4a/C-10), 134.06 (C, C-1), 134.69 (C, C-8),
 135.51 (C, C-8a), 135.99 (C, C-14), 142.16 (C, C-13), 143.77 (C, C-9),

149.85 (C, C-10a), 155.23 (CH, C-12), 158.30 (2 x CH, C-16/C-18),
158.51 (CH, C-17), 158.88 (CH, C-11).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3046$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2919, 2849 (Alkyl-H), 1573, 1558 (C=C/C=N), 1430, 1411, 1366,
828, 778, 727.

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 241 \text{ nm} (4.04), 317 (3.93)$.

MS (70 eV):

$m/z (\%) = 378 (8) [\text{M}^+]$.

HRMS $\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$:

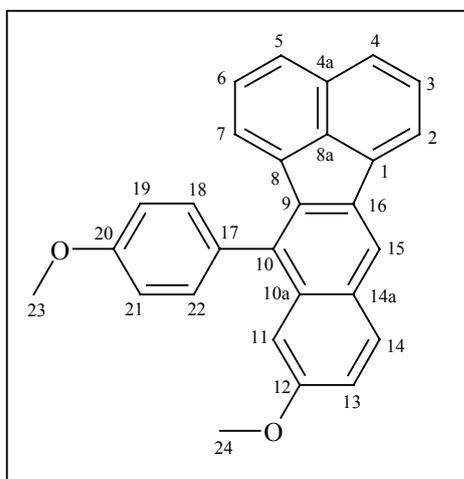
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 378.0939; \text{gef.}: 378.0922$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{S}$ (378.48):

ber.: C 72.99%; H 3.73%, N 14.80%

gef.: C 73.20%; H 3.64%, N 14.66%.

7-(4-Anisyl)-9-methoxybenzo[k]fluoranthen (57g)^[32]



Für die Synthese von **57g** wurden 0,005 mol (1,942 g) **51d** eingesetzt. Die Substanz **57g** wurde an Kieselgel mit Diethylether/Pentan 5:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 200 °C (Lit.^[32]: Smp.: 185-200 °C) wurden 1,884 g (0,00485 mol = 97%) **57g** isoliert.

Spektren von **57g**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.65 (s, 3 H, H-24), 3.90 (s, 3 H, H-23), 6.63 (d, 1 H, H-7), 6.88 (d, 1 H, H-11),
7.05-7.13 (m, 3 H, H-13/H-19/H-21), 7.27 (t, 1 H, H-6), 7.33 (dt, 2 H, H-18/H-22),
7.57 (t, 1 H, H-3), 7.64 (d, 1 H, H-5), 7.70 (d, 1 H, H-4), 7.80 (d, 1 H, H-14),
7.92 (d, 1 H, H-2), 8.20 (s, 1 H, H-15).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 55.22 (CH₃, C-24), 55.36 (CH₃, C-23), 106.23 (CH, C-11),
114.66 (2 x CH, C-19/C-21), 117.64 (CH, C-13), 118.52 (CH, C-2),
119.56 (CH, C-15), 122.15 (CH, C-7), 125.77 (CH, C-4), 125.85 (CH, C-5),
127.92 (CH, C-3), 128.03 (CH, C-6), 128.65 (C, C-14a), 130.08 (CH, C-14),
130.32 (C, C-4a), 130.94 (C, C-17), 131.00 (2 x CH, C-18/C-22), 134.10 (C, C-10a),
134.69 (C, C-8), 135.19 (C, C-8a), 135.43 (C, C-1), 136.15 (C, C-10),
136.81 (C, C-16), 137.29 (C, C-9), 157.87 (C, C-12), 159.30 (C, C-20).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3045 (Aryl-H) cm⁻¹, 2964, 2833 (Methoxy-H) 1683, 1505 (C=C),
1261, 1099, 1023 (Arylether C-O), 801 (Aryl).

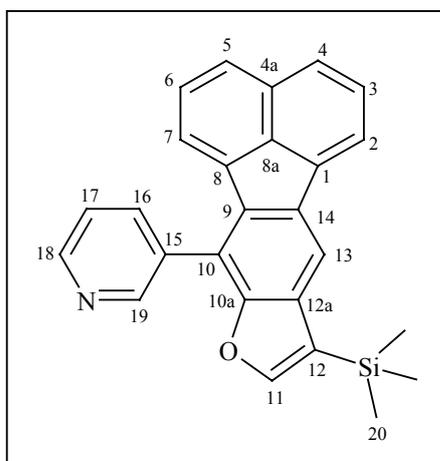
UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 220 nm (4.51), 245 (4.51), 273 (4.18), 314 (4.50), 390 (3.70).

MS (70 eV):

m/z (%) = 388 (38.6) [M⁺], 358 (9), 149 (100).

7-(3-Pyridyl)-10-trimethylsilylfluorantheno[8,9-b]furan (57h)^[55]



Für die Synthese von **57h** wurden 0,005 mol (1,958 g) **53a** eingesetzt. Die Substanz **57h** wurde Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 92 °C wurden 1,899 g (0,00485 mol = 97%) **57h** isoliert.

Spektren von **57h**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.45 (s, 9 H, H-21), 7.12 (d, 1 H, H-7), 7.35 (dd, 1 H, H-6), 7.48 (s, 1 H, H-11),
 7.51-7.59 (m, 1 H, H-17), 7.64 (dd, 1 H, H-3), 7.74 (d, 1 H, H-5), 7.79 (d, 1 H, H-4),
 7.99-8.06 (m, 2 H, H-2/H-16), 8.10 (s, 1 H, H-13), 8.78-8.84 (m, 1 H, H-18),
 8.93-9,01 (m, 1 H, H-19).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = -0.68 (3 x CH₃, C-20), 114.26 (CH, C-13), 115.97 (C, C-12), 119.11 (CH, C-2),
 119.17 (C, C-15), 119.70 (C, C-10), 121.79 (CH, C-7), 123.78 (CH, C-17),
 126.11 (CH, C-4), 126.43 (CH, C-5), 127.85 (CH, C-6), 127.91 (CH, C-3),

130.04 (C, C-12a), 130.98 (C, C-4a), 133.65 (C, C-1), 134.36 (C, C-8a),
 136.00 (C, C-8), 136.40 (C, C-14), 136.45 (C, C-9), 137.49 (CH, C-16),
 149.45 (CH, C-18), 150.70 (CH, C-19), 150.76 (CH, C-11), 154.38 (C, C-10a).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3043$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2953, 2895 (Alkyl-H), 1610, 1566, 1516 (C=C/C=N), 1254 (C-Si),

840, 822, 773 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 207 nm (4.57), 236 (4.67), 302 (4.58), 328 (3.87), 373 (3.87).

MS (70 eV):

m/z (%) = 391 (100) [M^+], 376 (60), 73 (14).

HRMS $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NOSi}$:

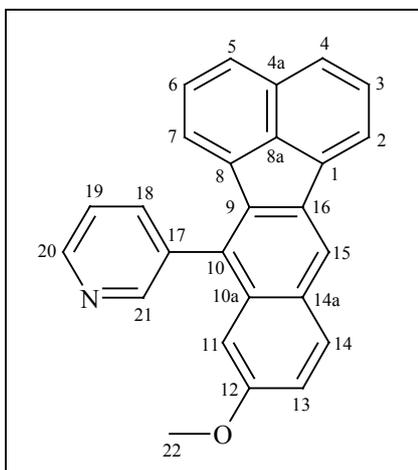
M^+ = ber.: 391.1392; gef.: 391.1401 .

$\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{NOSi}$ (391.55):

ber.: C 79.75%; H 5.40%, N 3.58%

gef.: C 79.45%; H 5.10%, N 3.49%.

9-Methoxy-7-(3-pyridyl)benzo[k]fluoranthen (57i)^[55]



Für die Synthese von **57i** wurden 0,005 mol (1,797 g) **53b** eingesetzt. Die Substanz **57i** wurde durch HPLC (SiO₂-100, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 3:7) gereinigt. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 105 °C wurden 1,204 g (0,00335 mol = 67%) **57i** isoliert.

Spektren von **57i**.^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.75 (s, 3 H, H-22), 6.58 (d, 1 H, H-7), 6.80 (d, 1 H, H-11), 7.19 (dd, 1 H, H-13),
7.34 (t, 1 H, H-6), 7.60 (dd, 1 H, H-19), 7.65 (dd, 1 H, H-3), 7.74 (d, 1 H, H-5),
7.81 (d, 1 H, H-4), 7.85 (dt, 1 H, H-18), 7.90 (d, 1 H, H-14), 8.01 (d, 1 H, H-2),
8.32 (s, 1 H, H-15), 8.79 (d, 1 H, H-21), 8.89 (dd, 1 H, H-20).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 55.23 (CH₃, C-22), 105.60 (CH, C-11), 117.92 (CH, C-13), 118.79 (CH, C-2),
120.38 (CH, C-15), 121.97 (CH, C-7), 124.05 (CH, C-19), 126.00 (CH, C-4),
126.36 (CH, C-5), 127.97 (CH, C-3), 128.11 (CH, C-6), 128.56 (C, C-14a),
130.05 (C, C-17), 130.32 (CH, C-14), 130.38 (C, C-4a), 134.11 (C, C-10a),
134.75 (C, C-8), 135.12 (C, C-8a), 135.43 (C, C-1), 136.43 (C, C-10),
136.57 (C, C-16), 136.65 (C, C-9), 137.89 (CH, C-18), 149.40 (CH, C-20),
150.96 (CH, C-21), 158.19 (C, C-12).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3040 (Aryl-H) cm⁻¹, 2932, 2828 (Methoxy-H), 1615, 1562, 1506 (C=C),
1430, 1406 (Alkyl-H), 1228, 1220 (C-O), 825, 773 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 220 nm (4.63), 240 (4.73), 274 (4.35), 288 (4.29), 315 (4.75), 390 (3.88),
410 (3.87).

MS (70 eV):

m/z (%) = 359 (100) [M^+], 344 (23), 157 (21), 84 (52).

HRMS $C_{26}H_{17}NO$:

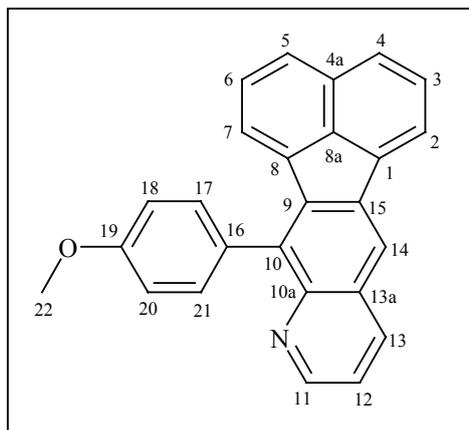
M^+ = ber.: 359.1310; gef.: 359.1370.

$C_{26}H_{17}NO$ (359.42):

ber.: C 86.89%; H 4.77%, N 3.90%

gef.: C 87.06%; H 4.44%, N 3.73%.

7-(4-Anisyl)acenaphtho[1,2-g]chinolin (57j**)**^[55]



Für die Synthese von **57j** wurden 0,005 mol (1,797 g) **53b** eingesetzt. Die Substanz **57j** wurde durch HPLC (SiO_2 -100, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 3:7) gereinigt. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 185 °C wurden 0,399 g (0,001 mol = 20%) **57j** isoliert.

Spektren von **57j**:^[55]

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$):

δ = 3.98 (s, 3 H, H-22), 6.93 (d, 1 H, H-7), 7.19 (dt, 2 H, H-18/H-20), 7.37 (t, 1 H, H-12),

7.40 (t, 1 H, H-6), 7.49 (dt, 2 H, H-17/H-21), 7.69 (dd, 1 H, H-3), 7.80 (d, 1 H, H-5),
7.88 (d, 1 H, H-4), 8.07 (d, 1 H, H-2), 8.25 (dd, 1 H, H-13), 8.30 (s, 1 H, H-14),
8.91 (dd, 1 H, H-11).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 55.28$ (CH_3 , C-22), 114.37 (2 x CH, C-18/C-20), 118.93 (CH, C-2),
119.30 (CH, C-12), 120.59 (CH, C-14), 123.14 (CH, C-7), 126.44 (CH, C-5),
126.82 (CH, C-4), 127.91 (CH, C-6), 128.21 (C, C-13a), 128.25 (CH, C-3),
130.17 (C, C-16), 130.30 (C, C-4a), 131.11 (2 x CH, C-17/C-21), 135.48 (C, C-8a),
135.80 (C, C-8), 136.26 (CH, C-13), 136.46 (C, C-1), 136.69 (C, C-10),
137.91 (C, C-15), 139.07 (C, C-9), 147.91 (C, C-10a), 149.89 (CH, C-11),
159.24 (C, C-19).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3041$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2996, 2952, 2832 (Methoxy-H), 1609, 1514, 1491 (C=C),
1437 (Alkyl-H), 1243 (C-O), 826, 811, 775 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 216 nm (4.68), 243 (4.72), 270 (4.11), 312 (4.74), 340 (3.99), 352 (3.90),
372 (3.89), 392 (3.91).

MS (70 eV):

m/z (%) = 359 (99) [M^+], 358 (100), 344 (12), 315 (27), 158 (36).

HRMS $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{NO}$:

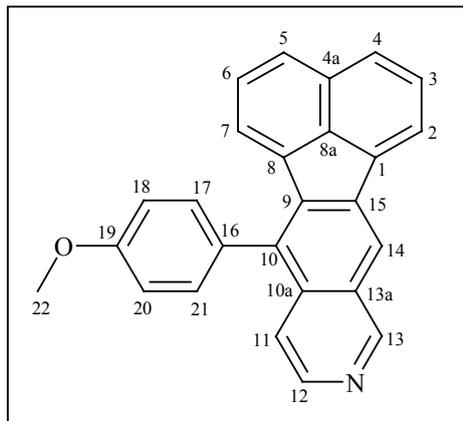
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 359.1310$; $\text{gef.}: 359.1348$.

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{NO}$ (359.42):

$\text{ber.}: \text{C } 86.89\%$; $\text{H } 4.77\%$, $\text{N } 3.90\%$

$\text{gef.}: \text{C } 86.92\%$; $\text{H } 4.43\%$, $\text{N } 3.84\%$.

12-(4-Anisyl)acenaphtho[1,2-g]isochinolin (**57k**)^[55]



Für die Synthese von **57k** wurden 0,005 mol (1,797 g) **53b** eingesetzt. Die Substanz **57k** wurde durch HPLC (SiO₂-100, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 3:7) gereinigt. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 187 °C wurden 0,126 g (0,00035 mol = 7%) **57k** isoliert.

Spektren von **57k**.^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.93 (s, 3 H, H-22), 6.89 (d, 1 H, H-7), 7.18 (dt, 2 H, H-18/H-20),

7.35-7.48 (m, 4 H, H-6/H-11/H-17/H-21), 7.70 (dd, 1 H, H-3), 7.81 (d, 1 H, H-5),

7.88 (d, 1 H, H-4), 8.10 (d, 1 H, H-2), 8.40-8.50 (m, 2 H, H-12/H-14),

9.34 (s, 1 H, H-13).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 55.43 (CH₃, C-22), 114.73 (2 x CH, C-18/C-20), 118.80 (CH, C-14),

119.34 (CH, C-11), 119.62 (CH, C-2), 123.33 (CH, C-7), 126.83 (CH, C-4),

126.93 (CH, C-5), 128.12 (CH, C-3), 128.21 (CH, C-6), 128.34 (C, C-13a),

129.17 (C, C-16), 130.35 (C, C-4a), 130.99 (2 x CH, C-17/C-21), 133.82 (C, C-10),

135.51 (C, C-8a), 135.69 (C, C-1), 136.17 (C, C-10a), 136.23 (C, C-8),
138.64 (C, C-15) 139.21 (C, C-9), 143.44 (CH, C-12), 152.60 (CH, C-13),
159.72 (C, C-19).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3060, 3033$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2992, 2958, 2916, 2830 (Methoxy-H),
1612, 1594, 1514 (C=C), 1437 (Alkyl-H), 1250 (C-O), 823, 775 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 213 \text{ nm} (4.49), 247 (4.64), 283 (4.20), 297 (4.39), 308 (4.49), 342 (3.77),$
 $360 (3.76), 380 (3.98), 401 (4.00).$

MS (70 eV):

$m/z (\%) = 359 (99) [\text{M}^+], 358 (66), 344 (4), 315 (16), 57 (100).$

HRMS $\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{NO}$:

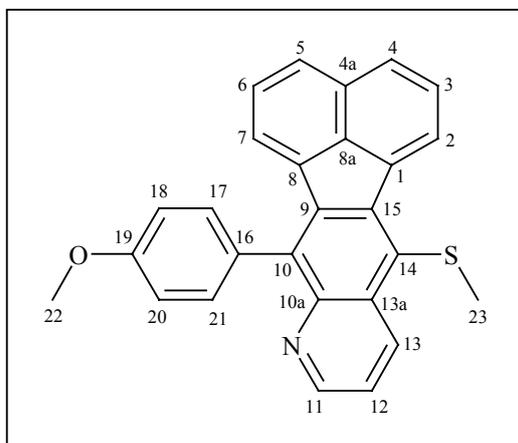
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 359.1310; \text{gef.}: 359.1286.$

$\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{NO}$ (359.42):

ber.: C 86.89%; H 4.77%, N 3.90%

gef.: C 86.37%; H 4.48%, N 4.05%.

7-(4-Anisyl)-12-methylthioacenaphtho[1,2-g]chinolin (571)^[55]



Für die Synthese von **57I** wurden 0,005 mol (1,797 g) **53b** eingesetzt. Die Substanz **57I** wurde durch HPLC (SiO₂-100, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 3:7) gereinigt. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 192 °C wurden 0,061 g (0,00015 mol = 3%) **57I** isoliert.

Spektren von **57I**:^[55]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.50 (s, 3 H, H-23), 3.96 (s, 3 H, H-), 6.80 (d, 1 H, H-7), 7.17 (dt, 2 H, H-18/H-20),
7.38 (t, 1 H, H-6), 7.42 (dt, 2 H, H-17/H-21), 7.51 (dd, 1 H, H-12), 7.75 (t, 1 H, H-3),
7.80 (d, 1 H, H-5), 7.91 (d, 1 H, H-4), 8.92 (dd, 1 H, H-13), 9.11 (d, 1 H, H-2),
9.19 (dd, 1 H, H-11).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 19.02 (CH₃, C-23), 55.32 (CH₃, C-22), 114.49 (2 x CH, C-18/C-20),
121.07 (CH, C-12), 123.29 (CH, C-7), 125.20 (CH, C-2), 126.75 (CH, C-5),
127.25 (CH, C-4), 127.94 (CH, C-3), 128.28 (CH, C-6), 128.46 (C, C-16),
130.15 (C, C-13a), 130.16 (C, C-4a), 131.00 (2 x CH, C-17/C-21),
134.59 (2 x C, C-8/C-8a), 135.78 (C, C-1), 136.01 (CH, C-13), 136.01 (C, C-9),
137.34 (C, C-10), 139.49 (C, C-15), 141.15 (C, C-14), 148.07 (C, C-10a),
149.80 (CH, C-11), 159.35 (C, C-19).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3062 (Aryl-H) cm⁻¹, 2923, 2855, 2836 (Methoxy/Thiomethoxy-H),
1612, 1515, 1486 (C=C), 1245, 1174 (C-O), 909 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 219 nm (4.26), 245 (4.30), 307 (4.14), 317 (4.32), 344 (3.58), 360 (3.54),
375 (3.44), 397 (3.36).

MS (70 eV):

m/z (%) = 405 (100) [M^+], 404 (77), 374 (19).

HRMS $C_{27}H_{19}ONS$:

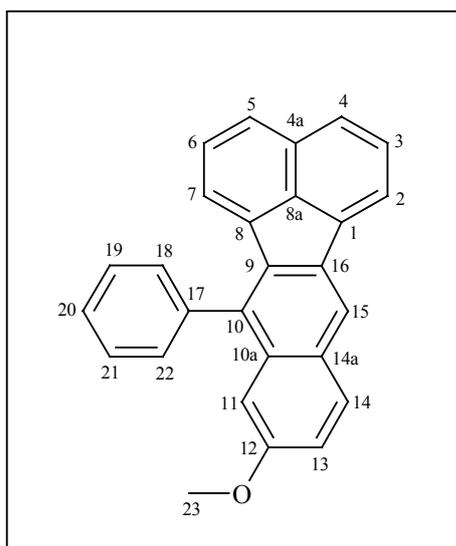
M^+ = ber.: 404.1109; gef.: 404.1140.

$C_{27}H_{19}ONS$ (405.52):

ber.: C 79.97%; H 4.72%, N 3.45%

gef.: C 79.64%; H 4.60%, N 3.66%.

9-Methoxy-7-phenylbenzo[k]fluoranthen (**57m**)



Für die Synthese von **57m** wurden 0,005 mol (1,792 g) **53c** eingesetzt. Die Substanz **57m** wurde durch HPLC (NH_2 -Phase, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 5:95) gereinigt. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 75 °C wurden 1,237 g (0,00345 mol = 69%) **57m** isoliert.

Spektren von **57m**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 3.74$ (s, 3 H, H-23), 6.58 (d, 1 H, H-7), 6.90 (d, 1 H, H-11), 7.16 (dd, 1 H, H-13),
7.31 (t, 1 H, H-6), 7.47-7.54 (m, 2 H, H-18/H-22),
7.56-7.67 (m, 4 H, H-3/H-19/H-20/H-21), 7.70 (d, 1 H, H-5), 7.77 (d, 1 H, H-4),
7.88 (d, 1 H, H-14), 7.99 (d, 1 H, H-2), 8.28 (s, 1 H, H-15).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 55.18$ (CH_3 , C-23), 106.20 (CH, C-11), 117.66 (CH, C-13), 118.56 (CH, C-2),
119.65 (CH, C-15), 122.12 (CH, C-7), 125.80 (CH, C-4), 125.90 (CH, C-5),
127.90 (CH, C-20), 127.93 (CH, C-3), 128.03 (CH, C-6), 128.59 (C, C-14a),
129.22 (2 x CH, C-18/C-22), 129.65 (2 x CH, C-19/C-21), 130.08 (CH, C-14),
130.30 (C, C-4a), 134.26 (C, C-10a), 134.33 (C, C-8), 135.18 (C, C-8a),
135.42 (C, C-1), 135.78 (C, C-10), 136.72 (C, C-16), 137.12 (C, C-9),
138.82 (C, C-17), 157.86 (C, C-12).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3052$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2951, 2827 (Methoxy-H) 1610, 1505, 1493 (C=C),
1429 (Alkyl-H), 1228, 1218, 1035 (Arylether C-O), 825, 773 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 219 nm (4.41), 243 (4.48), 273 (4.48), 389 (3.70), 410 (3.70).

MS (70 eV):

m/z (%) = 358 (100) [M^+], 342 (10.6), 326 (11.2), 313 (32).

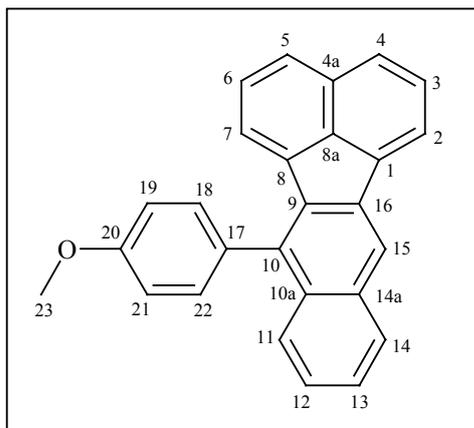
HRMS $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$:

$\text{M}^+ = \text{ber.}: 358.1358; \text{gef.}: 358.1351.$

 $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$ (358.44):

ber.: C 90.47%; H 4.46%

gef.: C 90.38%; H 4.56%.

7-(4-Anisyl)benzo[k]fluoranthren (57n)

Für die Synthese von **57n** wurden 0,005 mol (1,792 g) **53c** eingesetzt. Die Substanz **57n** wurde durch HPLC (NH₂-Phase, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 5:95) gereinigt. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 161 °C wurden 0,52 g (0,00145 mol = 29%) **57n** isoliert.

Spektren von **57n**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.97 (s, 3 H, H-23), 6.74 (d, 1 H, H-7), 7.16 (dt, 2 H, H-19/H-21),
7.32-7.44 (m, 4 H, H-6/H-13/H-18/H-22), 7.48 (t, 1 H, H-12),
7.61-7.78 (m, 2 H, H-3/H-11), 7.73 (d, 1 H, H-5), 7.81 (d, 1 H, H-4),
7.97 (d, 1 H, H-14), 8.05 (d, 1 H, H-2), 8.35 (s, 1 H, H-15).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 55.38 (CH₃, C-23), 114.54 (2 x CH, C-19/C-21), 118.96 (CH, C-2),
119.69 (CH, C-15), 122.13 (CH, C-7), 125.81 (CH, C-11),
125.84 (2 x CH, C-12/C-13), 126.19 (CH, C-5), 126.84 (CH, C-4), 127.91 (CH, C-14),
128.12 (CH, C-6), 128.64 (CH, C-3), 130.34 (C, C-4a), 130.76 (C, C-17),

131.04 (2 x CH, C-18/C-22), 133.33 (C, C-10a), 133.43 (C, C-14a), 135.10 (C, C-8),
 135.40 (C, C-8a), 135.57 (C, C-1), 136.56 (C, C-10), 137.17 (C, C-9),
 137.38 (C, C-16), 159.34 (C, C-20).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3035$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2959, 2834 (Methoxy-H) 1605, 1570, 1513, 1499 (C=C),
 1437, 1429 (Alkyl-H), 1241, 1176 (Arylether C-O), 833, 823, 749 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 218 nm (4.62), 242 (4.66), 249 (4.67), 270 (4.30), 298 (4.51), 308 (4.63),
 364 (3.68), 383 (3.96), 405 (4.01).

MS (70 eV):

m/z (%) = 358 (32.9) [M^+], 313 (5.8), 280 (32.2), 167 (35.8), 149 (100).

HRMS $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$:

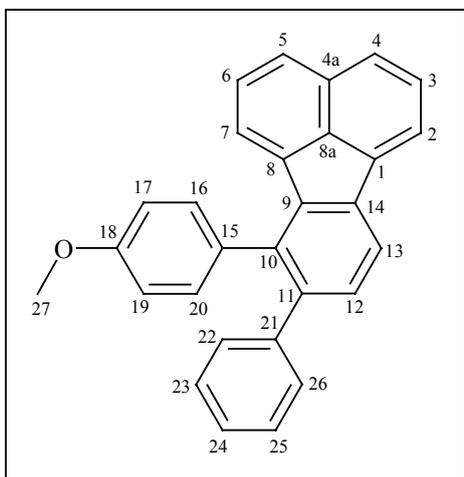
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 358.1358; \text{gef.}: 358.1349.$

$\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}$ (358.44):

ber.: C 90.47%; H 4.46%

gef.: C 90.45%; H 4.42%.

7-(4-Anisyl)-8-phenylfluoranthen (57o)



Für die Synthese von **57o** wurden 0,005 mol (1,922 g) **53d** eingesetzt. Die Substanz **57o** wurde an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 65 °C wurden 0,768 g (0,002 mol = 40%) **57o** isoliert.

Spektren von **57o**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.84 (s, 3 H, H-27), 6.79 (d, 1 H, H-7), 6.89 (dt, 2 H, H-17/H-19),
7.14-7.22 (m, 7 H, H-16/H-20/H-22/H-23/H-24/H-25/H-26), 7.31 (dd, 1 H, H-6),
7.42 (d, 1 H, H-12), 7.63 (dd, 1 H, H-3), 7.72 (d, 1 H, H-5), 7.81 (d, 1 H, H-4),
7.95 (d, 1 H, H-13), 7.98 (d, 1 H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 55.21 (CH₃, C-27), 113.81 (2 x CH, C-17/C-19), 119.84 (CH, C-13),
120.31 (CH, C-2), 123.27 (CH, C-7), 126.18 (CH, C-5), 126.43 (CH, C-4),
126.74 (CH, C-24), 127.57 (2 x CH, C-22/C-26), 127.73 (CH, C-6), 127.91 (CH, C-3),
129.40 (CH, C-12), 129.87 (C, C-4a), 130.00 (2 x CH, C-23/C-25),
131.29 (2 x CH, C-16/C-20), 131.64 (C, C-15), 132.95 (C, C-8a), 136.33 (C, C-10),
136.97 (C, C-1), 137.22 (C, C-8), 138.23 (C, C-11), 138.76 (C, C-21),
141.42 (C, C-14), 141.54 (C, C-9), 159.34 (C, C-18).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3047 (Aryl-H) cm⁻¹, 2893, 2821 (Methoxy-H) 1610, 1516 (C=C),
1429 (Alkyl-H), 1244, 1031 (Arylether C-O), 820, 775, 747 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 214 nm (4.58), 240 (4.65), 292 (4.47), 312 (4.12), 326 (3.97), 354 (3.89),
370 (3.89).

MS (70 eV):

m/z (%) = 384 (100) [M^+], 368 (8.4), 352 (7), 339 (16.2).

HRMS $C_{29}H_{20}O$:

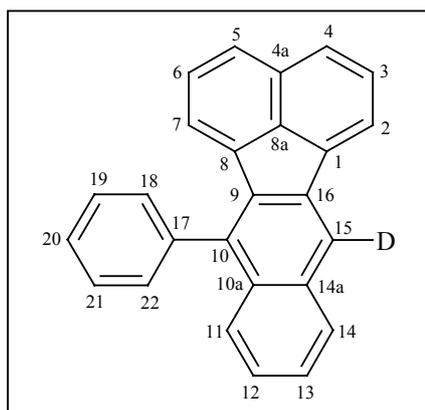
M^+ = ber.: 384.1514; gef.: 384.1507.

$C_{29}H_{20}O$ (384.48):

ber.: C 90.60%; H 5.24%

gef.: C 90.56%; H 5.05%.

2.2.8. Synthese von 12-Deutero-7-phenylbenzo[k]fluoranthen (**65b**)



0,0005 mol (0,164 g) des Naphthalin-Derivats **21** wurden unter Argon in 2 ml Essigsäure- d_4 gelöst und für 5,5 Stunden in einem Glasautoklaven auf 150 °C erhitzt. Danach wurde die Essigsäure abdestilliert und zu dem Feststoff 50 ml Diethylether hinzugefügt. Die restliche Essigsäure wurde durch einmaliges Waschen mit 50 ml verdünnter Natronlauge und dreimaligem Waschen mit 50 ml Wasser entfernt. Die organische Phase wurde mit $MgSO_4$ getrocknet und anschließend der Diethylether abdestilliert. Die Rohprodukte wurden durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 99 °C wurden 0,156 g (0,000475 mol = 95%) **65b** isoliert.

Spektren von **65b**:¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 6.63 (d, 1 H, H-7), 7.33 (t, 1 H, H-6), 7.39 (t, 1 H, H-13),
7.46-7.54 (m, 3 H, H-12/H-18/H-22), 7.57-7.69 (m, 5 H, H-3/H-11/H-19/H-20/H-21),
7.73 (d, 1 H, H-5), 7.81 (d, 1 H, H-4), 7.98 (d, 1 H, H-14), 8.05 (d, 1 H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 119.02 (CH, C-2), 119.48 (t, CD, C-15), 122.11 (CH, C-7), 125.86 (CH, C-12),
125.89 (CH, C-13), 125.91 (CH, C-11), 126.22 (CH, C-5), 126.82 (CH, C-4),
127.90 (CH, C-20), 127.93 (CH, C-14), 128.10 (CH, C-3), 128.60 (CH, C-6),
129.12 (2 x CH, C-18/C-22), 129.92 (2 x CH, C-19/C-21), 130.35 (C, C-4a),
133.04 (C, C-10a), 133.24 (C, C-14a), 135.23 (C, C-8), 135.34 (C, C-8a),
135.44 (C, C-1), 136.48 (C, C-10), 137.05 (C, C-9), 137.30 (C, C-16),
138.71 (C, C-17).

IR (KBr):

 $\tilde{\nu}$ = 3056 (Aryl-H) cm⁻¹, 2246 (C-D), 1608, 1508, 1487 (C=C), 827, 777, 728 (Aryl).

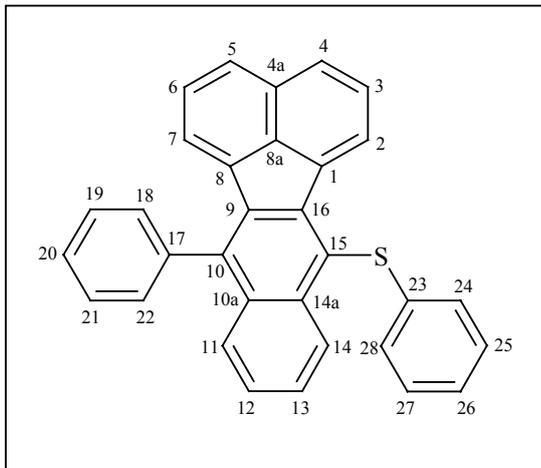
UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 215 (4.29), 243 (4.37), 249 (4.37), 269 (3.40), 297 (4.22), 308 (4.34),
326 (3.54), 338 (3.43), 362 (3.41), 382 (3.70), 404 (3.74).

MS (70 eV):

 m/z (%) = 329 (100) [M⁺], 164 (23.2), 84 (25.6).HRMS C₂₆H₁₅D:M⁺ = ber.: 329.1315; gef.: 329.1301.

2.2.9. Synthese von 7-Phenyl-12-thiophenoxybenzo[k]fluoranthen (72)



0,001 mol (0,328 g) des Naphthalin-Derivates **21** wurde unter Argon mit 10 g Diphenyldisulfid (**70**) gemischt und die Mischung 10 Stunden auf 140 °C erhitzt. Danach wurde das Diphenyldisulfid im Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende Feststoff wurde durch Chromatographie an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel gereinigt. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 184 °C wurden 0,144 g (0,00033 mol = 33%) **72** isoliert.

Spektren von **72**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 6.55 (d, 1 H, H-7), 6.99-7.05 (m, 1 H, H-26), 7.07-7.15 (m, 2 H, H-25/H-27),
 7.16-7.21 (m, 2 H, H-24/H-28), 7.29 (t, 1 H, H-6), 7.35-7.42 (m, 1 H, H-13),
 7.46-7.53 (m, 3 H, H-12/H-18/H-22), 7.56-7.68 (m, 5 H, H-3/H-11/H-19/H-20/H-21),
 7.71 (d, 1 H, H-5), 7.79 (d, 1 H, H-4), 8.77 (d, 1 H, H-14), 8.94 (d, 1 H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 122.28 (CH, C-7), 123.50 (C, C-15), 125.11 (CH, C-2), 125.40 (CH, C-11),
 126.21 (CH, C-13), 126.26 (CH, C-12), 126.43 (2 x CH, C-18/C-22),

126.59 (CH, C-14), 126.94 (CH, C-5), 127.06 (CH, C-4), 127.24 (CH, C-26),
127.72 (CH, C-20), 128.14 (CH, C-3), 128.27 (CH, C-6), 129.04 (2 x CH, C-24/C-28),
129.23 (2 x CH, C-19/C-21), 129.76 (2 x CH, C-25/C-27), 130.02 (C, C-4a),
133.54 (C, C-8a), 135.10 (C, C-8), 135.60 (C, C-1), 135.70 (C, C-10a),
135.99 (C, C-14a), 136.29 (C, C-10), 137.35 (2 x C, C-9/C-16), 138.38 (C, C-17),
142.48 (C, C-23).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3058$ (Aryl-H) cm^{-1} , 1582, 1489 (C=C), 907 (C-S), 827, 777, 764, 736 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 252 nm (4.37), 301 (4.16), 312 (4.30), 336 (3.61), 385 (3.57), 407 (3.59).

MS (70 eV):

m/z (%) = 436 (100) [M^+], 403 (5.3), 358 (8), 326 (21).

HRMS $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{S}$:

M^+ = ber.: 436.1286; gef.: 436.1270.

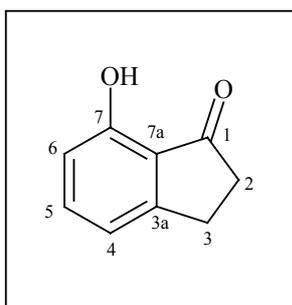
$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{S}$ (436.57):

ber.: C 88.04%; H 4.62%

gef.: C 87.80%; H 4.30%.

2.2.10. Synthese des 3,4-Bis(phenylethynyl)-1*H*-inden (93)

2.2.10.1. 7-Hydroxyindanon (90)^[81-83]



0,2 mol (18,8 g) Phenol, 0,2 mol (25,38 g) 3-Chlorpropionylchlorid und 10 ml POCl₃ wurden 2 Stunden auf 90 °C erhitzt. Danach wurde das überschüssige POCl₃ bei 105 °C abdestilliert. Zum Rückstand wurde 100 g AlCl₃ hinzugefügt und 1 Stunde auf 120 °C, 2 Stunden auf 160 °C und 5 Minuten auf 180 °C erhitzt. Vorsichtig wurde nach dem Abkühlen der festen Masse Eiswasser zugegeben. Das Produkt **90** wurde über Wasserdampfdestillation abgetrennt und anschließend an Kieselgel mit Diethylether/Pentan 1:5 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 110 °C (Lit.^[81]: Smp.: 111 °C) wurden 8,297 g (0,056 mol = 28%) **90** isoliert.

Spektren von **90**:^[138]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.68-2.79 (m, 2 H, H-2), 3.10 (t, 2 H, H-3), 6.75 (d, 1 H, H-4), 6.94 (d, 1 H, H-6),
7.46 (t, 1 H, H-5), 9.06 (s, 1 H, O-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 25.80 (CH₂, C-3), 35.92 (CH₂, C-2), 113.39 (CH, C-6), 117.36 (CH, C-4),
122.63 (C, C-7a), 137.53 (CH, C-5), 155.19 (C, C-3a), 157.48 (C, C-7),
209.97 (CO, C-1).

IR (KBr):

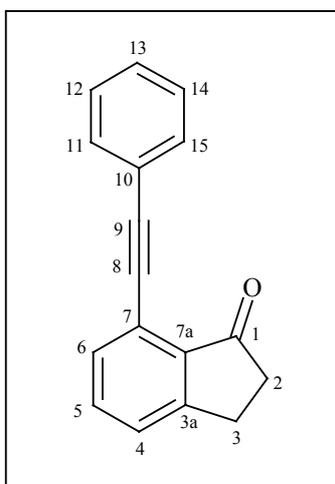
$\tilde{\nu}$ = 3360 (O-H) cm⁻¹, 3035 (Aryl-H), 2924 (Alkyl-H), 1676 (C=O), 1617, 1599 (C=C),
1465, 1433 (Alkyl-H), 1201, 1175, 1161 (C-O), 830, 781 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 222 nm (3.28), 256 (2.98), 316 (2.48).

MS (70 eV):

m/z (%) = 148 (100) [M⁺], 120 (31), 91 (22.9), 326 (21).

2.2.10.2. 7-Phenylethynyl-1-indanon (91)^[85]

0,05 mol (7,408 g) **90**, 0,055 mol (27,615 g) Perfluoro-1-octansulfonsäurefluorid und 0,06 mol (4,8 g) Phenylacetylen wurden in einer Mischung aus 50 ml DMF und 50 ml NEt₃ aufgelöst und eine Katalysatormischung aus 2 mol% (0,25 g) **26** und 4 mol% (0,136 g) CuI hinzugefügt. Die Mischung wurde unter Argon 20 Stunden auf 80 °C erhitzt. Das Triethylamin wurde anschließend im Vakuum abdestilliert und dem Rest 600 ml 0,5 N HCl zugegeben. Die wässrige Phase wurde 6 mal mit 500 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und nach Filtration der Diethylether abdestilliert. Anschließend wurde **91** an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 67 °C wurden 8,711 g (0,0375 mol = 75%) **91** isoliert.

Spektren von **91**:^[85]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.66-2.7 (m, 2 H, H-2), 3.05-3.10 (m, 2 H, H-3), 7.31-7.36 (m, 3 H, H-12/H-13/H-14),

7.38 (d, 1 H, H-4), 7.46 (d, 1 H, H-6), 7.49 (dd, 1 H, H-5),

7.62-7.65 (m, 2 H, H-11/H-15).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 25.28$ (CH_2 , C-3), 36.44 (CH_2 , C-3), 86.64 (C, C-8), 95.47 (C, C-9), 120.33 (C, C-7),
 123.14 (C, C-10), 126.26 (CH, C-4), 128.27 (2 x CH, C-12/C-14), 128.62 (CH, C-13),
 131.55 (CH, C-5), 132.05 (2 x CH, C-11/C-15), 133.64 (CH, C-6), 136.36 (C, C-7a),
 155.69 (C, C-3a), 204.61 (C=O, C-1).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (Aryl-H), 2978 (Alkyl-H), 2209 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1714 (C=O), 1597 , 1582 (C=C),
 1491 (Alkyl-H), 779 , 763 , 693 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 230 \text{ nm} (4.26)$, $246 (4.33)$, $280 (4.00)$, $288 (4.04)$, $296 (4.17)$, $332 (4.09)$.

MS (70 eV):

m/z (%) = 232 (100) [M^+], 202 (41).

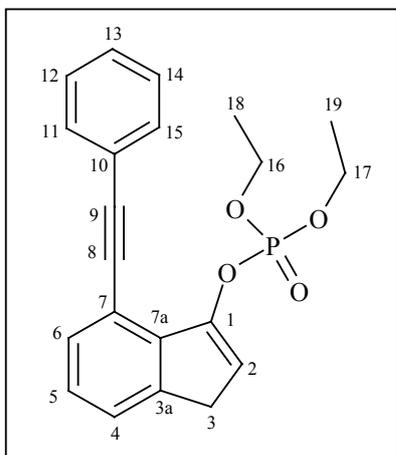
HRMS $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$:

$\text{M}^+ = \text{ber.}: 232.0900$; $\text{gef.}: 232.0875$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}$ (232.28):

$\text{ber.}: \text{C } 87.90\%$; $\text{H } 5.21\%$

$\text{gef.}: \text{C } 88.20\%$; $\text{H } 5.16\%$.

2.2.10.3. 3-Iod-4-phenylethynyl-1H inden (94)**2.2.10.3.1. Diethyl 4-phenylethynyl-1H inden-3-yl phosphat**

2,4 ml (0,003366 mol) *n*-Butyllithium in Hexan wurde zu 3 ml THF bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ gegeben. Zu dieser Mischung fügte man 0,00346 mol (0,35 g) Diisopropylamin hinzu und rührte die Mischung 15 Minuten. Danach wurde die Mischung auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und 0,0033 mol (0,731 g) **91**, gelöst in 5 ml THF, hinzugefügt. Nach einer halben Stunde setzte man 0,0034 mol (0,59 g) Phosphorsäurechloriddiethylester zu. Die Mischung wurde während 90 Minuten langsam auf $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht. Die Reaktion wurde mit gesättigter NH_4Cl -Lösung abgebrochen und die wässrige Phase 3 mal mit 50 ml Diethylether extrahiert. Der Diethylether wurde mit MgSO_4 getrocknet und anschließend der Diethylether abdestilliert. Der erhaltene Phosphorsäureester wurde an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,601 g (0,00163 mol = 49,4%) Diethyl 4-phenylethynyl-1H inden-3-yl phosphat isoliert.

Spektren von **Diethyl 4-phenylethynyl-1*H* inden-3-yl phosphat**:¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.23-1.29 (m, 6 H, H-18/H-19), 3.37 (s, 2 H, H-3), 4.15-4.31 (m, 4 H, H-16/H-17),
6.31 (s, 1 H, H-2), 7.23 (t, 1 H, H-5), 7.30-7.40 (m, 4 H, H-4/H-12/H-13/H-14),
7.47 (d, 1 H, H-6), 7.60-7.65 (m, 2 H, H-11/H-15).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 15.94 (d, 2 x CH₃, C-18/C-19), 34.12 (CH₂, C-3), 64.62 (d, 2 x CH₂, C-16/C-17),
87.33 (C, C-8), 92.52 (C, C-9), 113.02 (d, C, C-2), 114.44 (C, C-7), 123.69 (C, C-10),
124.08 (CH, C-4), 125.67 (CH, C-5), 128.13 (CH, C-13), 128.25 (2 x CH, C-12/C-14),
131.32 (CH, C-6), 131.62 (2 x CH, C-11/C-15), 138.58 (d, C, C-7a), 142.77 (C, C-3a),
149.09 (d, C, C-1).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3057 cm⁻¹ (Aryl-H), 2984, 2910 (Alkyl-H), 2211 (C≡C),
1769, 1729, 1609, 1586 (C=C), 1493 (Alkyl-H), 1221, 1037 (P=O).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 220 nm (4.25), 248 (4.28), 298 (4.22), 314 (4.07), 324 (3.84).

MS (70 eV):

m/z (%) = 368 (38.2) [M⁺], 231 (100).

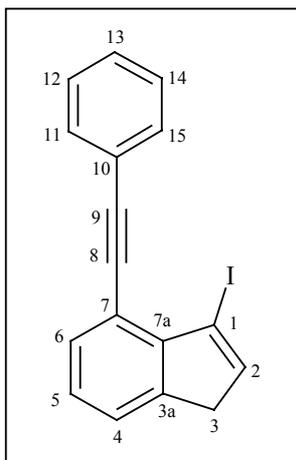
HRMS C₂₁H₂₁O₄P:

M⁺ = ber.: 368.1202; gef.: 368.1210.

C₂₁H₂₁O₄P (368.37):

ber.: C 68.47%; H 5.75%

gef.: C 68.26%; H 5.46%.

2.2.10.3.2. 3-Iod-4-phenylethynyl-1*H* inden (94)

0,00136 mol (0,5 g) Diethyl 4-phenylethynyl-1*H* inden-3-yl phosphat wurden in 2,5 ml trockenem Dichlormethan gelöst. Nach tropfenweiser Zugabe von 0,004 mol (0,8 g) Trimethylsilyliodid ließ man die Reaktionsmischung 15 Minuten bei 25 °C rühren. Die Reaktion wurde mit NaHCO₃- und Na₂SO₃-Lösung abgebrochen und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Das Dichlormethan wurde nach Trocknung mit MgSO₄ abdestilliert. Anschließend wurde **94** an Kieselgel mit Pentan als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen farblosen Öl wurden 0,235 g (0,0006868 mol = 50,5%) **94** isoliert.

Spektren von **94**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.40 (d, 2 H, H-3), 7.05 (t, 1 H, H-2), 7.21 (t, 1 H, H-5),

7.31-7.39 (m, 3 H, H-12/H-13/H-14), 7.42 (d, 1 H, H-4), 7.50 (d, 1 H, H-6),

7.61-7.67 (m, 2 H, H-11/H-15).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 41.17$ (CH_2 , C-3), 86.55 (C, C-8), 90.31 (C, C-1), 95.88 (C, C-9), 117.26 (C, C-7),
 123.51 (CH, C-4), 123.73 (C, C-10), 125.43 (CH, C-5), 128.26 (CH, C-13),
 128.32 (2 x CH, C-12/C-14), 131.18 (2 x CH, C-11/C-15), 132.28 (CH, C-6),
 141.61 (C, C-3a), 142.14 (C, C-7a), 144.65 (CH, C-2).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3022 \text{ cm}^{-1}$ (Aryl-H), 2880, 2826 (Alkyl-H), 2207 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1587, 1579, 1535 ($\text{C}=\text{C}$),
 1481, 1379 (Alkyl-H), 917, 909, 769, 761, 742 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 228 nm (4.12), 264 (4.15), 298 (4.30), 318 (4.17).

MS (70 eV):

m/z (%) = 342 (65) [M^+], 254 (13.9), 215 (100).

HRMS $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{I}$:

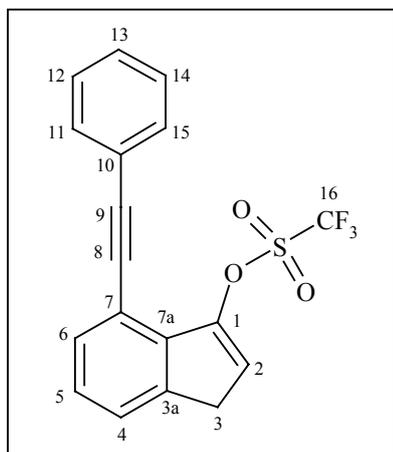
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 341.9889$; $\text{gef.}: 341.9904$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{I}$ (342.18):

$\text{ber.}: \text{C } 59.67\%$; $\text{H } 3.24\%$

$\text{gef.}: \text{C } 59.84\%$; $\text{H } 3.05\%$.

2.2.10.4. Trifluormethansulfonsäure 7-phenyl-1*H* inden-3-yl ester (95)



0,0017 mol (0,4 g) **91**, 0,0022 mol (0,451 g) 2,6-Di-*tert.*-butyl-4-methylpyridin und 0,0026 mol (0,65 g) Trifluormethansulfonsäureanhydrid wurden in 15 ml Dichlormethan gelöst und eine Stunde unter Argon bei 25 °C gerührt. Das Dichlormethan wurde im Vakuum abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether/Pentan 1:1 aufgenommen, die organische Phase mit 1 M HCl und anschließend mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der hellgelbe Feststoff an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 1:2 als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen hellgelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 53 °C wurden 0,499 g (0,00013685 mol = 80,5%) **95** isoliert.

Spektren von **95**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.46 (d, 2 H, H-3), 6.47 (t, 1 H, H-2), 7.29 (t, 1 H, H-5),
7.32-7.38 (m, 3 H, H-12/H-13/H-14), 7.41 (d, 1 H, H-4), 7.53 (d, 1 H, H-6),
7.59-7.64 (m, 2 H, H-11/H-15).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 34.42 (CH₂, C-3), 85.81 (C, C-8), 94.12 (C, C-9), 115.07 (C, C-7),
118.80 (q, CF₃, C-16), 118.99 (CH, C-2), 123.15 (C, C-10), 124.23 (CH, C-4),
126.67 (CH, C-5), 128.25 (2 x CH, C-12/C-14), 128.41 (CH, C-13),
131.75 (2 x CH, C-11/C-15), 131.95 (CH, C-6), 136.35 (C, C-3a), 141.90 (C, C-7a),
148.45 (C, C-1).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3022 cm⁻¹ (Aryl-H), 2880, 2826 (Alkyl-H), 2207 (C≡C), 1612, 1493 (C=C),
1424 (Alkyl-H), 1244, 1221, 1209, 1138 (C-F/S=O) 866, 794, 781, 757 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 222 nm (4.17), 226 (4.17), 258 (4.30), 294 (4.44), 312 (4.34).

MS (70 eV):

m/z (%) = 364 (35.2) [M^+], 231 (100), 202 (48).

HRMS $C_{18}H_{11}F_3O_3S$:

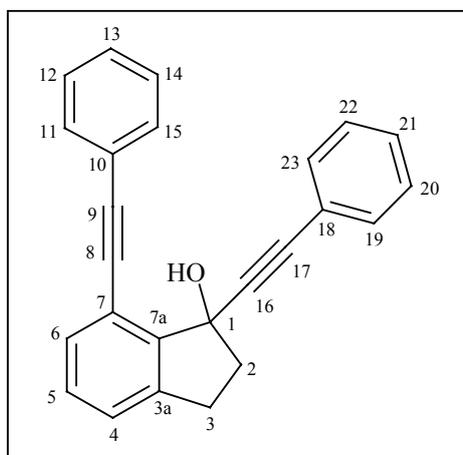
M^+ = ber.: 364.0381; gef.: 364.0384.

$C_{18}H_{11}F_3O_3S$ (364.35):

ber.: C 59.34%; H 3.04%

gef.: C 59.64%; H 2.88%.

2.2.10.5. 1,7-Bis(phenylethynyl)-1-indanol (**92**)^[85]



0,008 mol (0,815 g) Phenylacetylen wurden in 10 ml Pentan gelöst und bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon 6,3 ml 1,273 M Butyllithium in Hexan hinzugefügt. Man ließ die Mischung für 15 Minuten rühren und anschließend das entstandene Salz absetzen. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde abgesaugt und das weiße Acetylid 2 mal mit 10 ml Pentan gewaschen. Das Acetylid wurde in 16 ml 5 M LiClO_4 /Diethylether aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 0,004 mol (0,933 g) **91** in 20 ml 5 M LiClO_4 /Diethylether gegeben. Nach 15

minütigem Rühren bei 25 °C wurden 200 ml gesättigte NH₄Cl-Lösung hinzugegeben, das Produkt mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Öl an neutralem Aluminiumoxid mit Dichlormethan/Pentan 10:1 als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,936 g (0,0028 mol = 70%) **92** isoliert.

Spektren von **92**:^[85]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.50-2.60 (m, 1 H, H-2), 2.77-2.86 (m, 1 H, H-2), 2.96-3.13 (m, 2 H, H-3),
3.52 (s, 1 H, O-H), 7.18-7.33 (m, 8 H, H-4/H-5/H-12/H-13/H-14/H-20/H-21/H-22),
7.34-7.39 (m, 2 H, H-19/H-23), 7.43 (d, 1 H, H-6), 7.50-7.55 (m, 2 H, H-11/H-15).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 29.32 (CH₂, C-3), 42.11 (CH₂, C-2), 76.95 (C, C-1), 85.37 (C, C-16), 86.16 (C, C-8),
91.00 (C, C-17), 95.58 (C, C-9), 118.38 (C, C-7), 122.79 (C, C-18), 122.89 (C, C-10),
125.47 (CH, C-5), 128.10 (2 x CH, C-20/C-22), 128.17 (2 x CH, C-12/C-14),
128.37 (CH, C-21), 128.60 (CH, C-13), 128.75 (CH, C-4), 130.83 (CH, C-6),
131.59 (2 x CH, C-19/C-23), 131.76 (2 x CH, C-11/C-15), 143.14 (C, C-3a),
146.38 (C, C-7a).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3550, 3440 cm⁻¹ (O-H), 3054 (Aryl-H), 2946 (Alkyl-H), 2210 (C≡C), 1599 (C=C),
1491, 1443 (Alkyl-H), 1070 (C-O), 755 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 205 nm (4.57), 226 (4.49), 248 (4.34), 274 (4.14), 288 (4.29), 296 (4.17),
306 (4.25).

MS (70 eV):

m/z (%) = 334 (100) [M^+], 315 (63).

HRMS $C_{25}H_{18}O$:

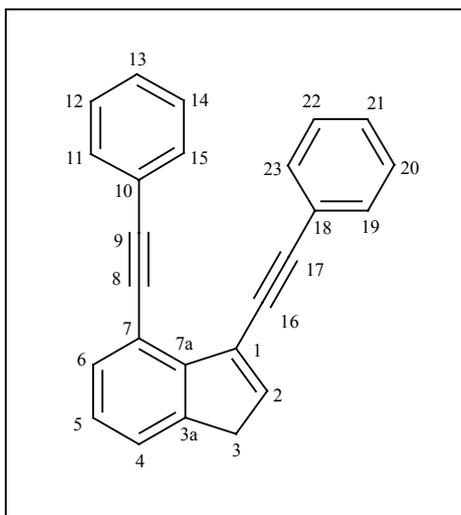
M^+ = ber.: 334.1357; gef.: 334.1348.

$C_{25}H_{18}O$ (334.42):

ber.: C 89.79%; H 5.42%

gef.: C 89.99%; H 5.52%.

2.2.10.6. 3,4-Bis(phenylethynyl)-1*H*-inden (**93**)



In eine Mischung von 0,002 mol (0,669 g) **92** und 10 g Kieselgel in 50 ml Dichlormethan wurde eine Minute trockenes HCl-Gas eingeleitet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Das zurückgebliebene trockene Kieselgel wurde auf eine Chromatographiesäule mit Kieselgel als stationäre und Pentan als mobile Phase gegeben. Nach Abdestillieren des Pentans erhielt man 0,5 g (0,00158 mol = 79%) **93** als hellgelbes Öl.

Spektren von **93**:¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 3.41 (d, 2 H, H-3), 6.87 (t, 1 H, H-2), 6.99-7.08 (m, 4 H, H-12/H-14/H-20/H-22),
7.09-7.17 (m, 3 H, H-5/H-13/H-21), 7.20-7.36 (m, 5 H, H-4/H-11/H-15/H-19/H-23),
7.43 (d, 1 H, H-6).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 38.38 (CH₂, C-3), 84.55 (C, C-16), 87.36 (C, C-8), 93.24 (C, C-17), 93.49 (C, C-9),
116.52 (C, C-7), 123.32 (C, C-18), 123.55 (C, C-10), 123.84 (CH, C-4),
125.32 (CH, C-5), 126.64 (C, C-1), 127.85 (2 x CH, C-20/C-22),
127.94 (2 x CH, C-12/C-14), 127.97 (2 x CH, C-13/C-21),
131.71 (2 x CH, C-19/C-23), 131.73 (2 x CH, C-11/C-15), 131.77 (CH, C-6),
141.43 (CH, C-2), 142.51 (C, C-7a), 143.63 (C, C-3a).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3053 cm⁻¹ (Aryl-H), 2924 (Alkyl-H), 2211 (C≡C), 1599 (C=C),
1488, 1466, 1442 (Alkyl-H), 783, 751 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 220 nm (4.51), 254 (4.46), 260 (4.48), 290 (4.35), 298 (4.36), 316 (4.11).

MS (70 eV):

m/z (%) = 316 (98.5) [M⁺], 315 (100), 287 (9.1), 239 (61), 156 (24).

HRMS C₂₅H₁₆:

M⁺-H = ber.: 315.1174; gef.: 315.1146.

C₂₅H₁₆ (316.41):

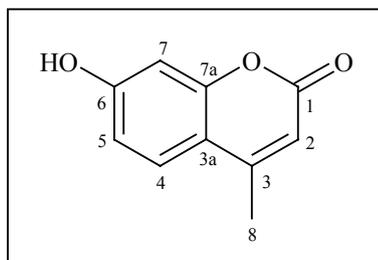
ber.: C 94.90%; H 5.10%

gef.: C 94.71%; H 5.03%.

2.2.11. Synthese des 3,4-Bis(phenylethynyl)benzofuran (111)

2.2.11.1. 4-Hydroxycumaran-3-on (107)

2.2.11.1.1. 7-Hydroxy- 4-methylcumarin (100)^[89,90]



Unter Kühlung wurde zu 1 l konz. H_2SO_4 eine Mischung aus 2 mol (220,22 g) Resorcin und 2 mol (260,28 g) Acetessigsäureethylester gegeben. Danach ließ man die Mischung 12 Stunden bei 25 °C stehen. Die Mischung wurde auf 6 kg Eis gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Nach Umkristallisation in Ethanol und Waschen mit Diethylether erhielt man rosa Kristalle von **100** mit einem Schmelzpunkt von 184 °C (Lit.^[90]: Smp.: 185 °C) in 99%iger (348,817 g = 1,98 mol) Ausbeute (Lit.^[90]: 90%).

Spektren von **100**:^[139]

¹H-NMR (200 MHz, DMSO- d_6):

$\delta = 2.36$ (s, 3 H, H-8), 3.49 (s, 1 H, O-H), 6.12 (s, 1 H, H-2), 6.71 (d, 1 H, H-7),
6.81 (dd, 1 H, H-5), 7.59 (d, 1 H, H-4).

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO- d_6):

$\delta = 18.09$ (CH_3 , C-8), 102.33 (CH, C-7), 110.36 (CH, C-2), 112.16 (C, C-3a),
112.96 (CH, C-5), 126.55 (CH, C-4), 153.45 (C, C-3), 154.99 (C, C-7a),
160.34 (C, C-1), 161.27 (C, C-6).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3499$ (O-H) cm^{-1} , 3113 (Aryl-H), 2818 (Alkyl-H), 1670 (C=O), 1607 (C=C),
1471, 1395 (Alkyl-H), 1137, 1076 (C-O), 849, 807 (Aryl).

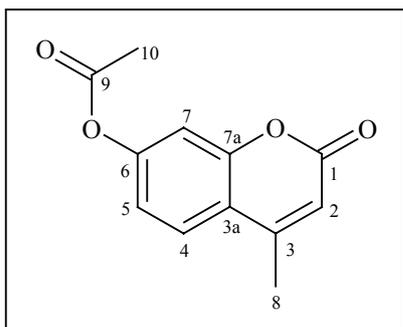
UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 220 nm (4.04), 255 (3.19), 324 (4.01).

MS (70 eV):

m/z (%) = 176 (100) [M^+], 148 (75.5).

2.2.11.1.2. 7-Acetoxy-4-methylcumarin (**101**)^[90]



2 mol (352,34 g) 7-Hydroxy-4-methylcumarin (**100**) wurden mit 7 mol (714,63 g) Essigsäureanhydrid bei 140 °C innerhalb von 2 h verestert. Die Mischung wurde in kaltes Wasser geschüttet, der Niederschlag abfiltriert und in Ethanol umkristallisiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 150 °C (Lit.^[90]: Smp.: 151 °C) wurden 318,587 g (1,46 mol = 73%) (Lit.^[90]: 90%) **101** isoliert.

Spektren von **101**:^[140]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 2.37$ (s, 3 H, H-10), 2.42 (s, 3 H, H-8), 6.22 (s, 1 H, H-2), 7.05-7.20 (m, 2 H, H-5/H-7),
7.62 (dd, 1 H, H-4).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3):

$\delta = 18.53$ (CH_3 , C-8), 20.99 (CH_3 , C-10), 110.39 (CH, C-2), 114.51 (CH, C-7),
 114.71 (C, C-3a), 117.98 (CH, C-5), 125.33 (CH, C-4), 151.76 (C, C-6),
 153.19 (C, C-3), 154.27 (C, C-7a), 160.32 (C, C-1), 168.51 (CO, C-9).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3054$ (Aryl-H) cm^{-1} , 2938 (Alkyl-H), 1767 , 1725 (C=O), 1627 , 1567 (C=C),
 1447 , 1417 , 1394 , 1374 (Alkyl-H), 1199 , 1131 (C-O), 904 , 881 , 859 , 850 (Aryl).

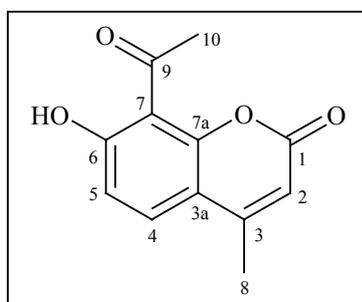
UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 212 nm (4.16), 274 (3.80), 312 (3.76).

MS (70 eV):

m/z (%) = 218 (12.2) [M^+], 176 (100), 148 (71).

2.2.11.1.3. 8-Acetyl-7-hydroxy-4-methylcumarin (**102**)^[90]



1,4 mol (305,494 g) **101** und 5,6 mol (746,704 g) AlCl_3 wurden gemischt und auf 125 °C und anschließend für 2,5 Stunden auf 170 °C erhitzt. Die Mischung wurde abgekühlt und innerhalb von 3 Stunden 3 l verdünnte HCl hinzugefügt. Nach Erhitzen der Mischung auf 100 °C für eine halbe Stunde, wurde die Substanz **102** abfiltriert, in Ethanol umkristallisiert und mit Diethylether gewaschen. Von den erhaltenen gelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 160 °C (Lit.^[90]: Smp.: 162 °C) wurden $244,395$ g (1,12 mol = 80%) (Lit.^[90]): 75%) **102** isoliert.

Spektren von **102**:^[141]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.44 (s, 3 H, H-8), 2.94 (s, 3 H, H-10), 6.17 (s, 1 H, H-2), 6.91 (d, 1 H, H-5),
7.69 (d, 1 H, H-4), 13.55 (s, 1 H, O-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 19.15 (CH₃, C-8), 33.89 (CH₃, C-10), 109.39 (C, C-7), 111.09 (CH, C-2),
111.91 (C, C-3a), 115.11 (CH, C-5), 131.23 (CH, C-4), 152.96 (C, C-3),
155.23 (C, C-7a), 159.33 (C, C-1), 166.67 (C, C-6), 204.38 (CO, C-9).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3109 (Aryl-H) cm⁻¹, 2978 (Alkyl-H), 2750, 2685 (O-H/ β -Keto), 1739 (C=O),
1635, 1596, 1568 (C=C), 1487, 1390, 1370 (Alkyl-H), 1233 (O-H), 1167, 1088 (C-O),
899, 848, 834 (Aryl).

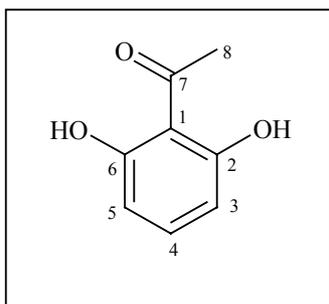
UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 212 nm (4.41), 238 (4.01), 270 (4.03), 312 (4.06), 336 (4.02).

MS (70 eV):

m/z (%) = 218 (100) [M⁺], 203 (95.1), 190 (54.4), 175 (72.4).

2.2.11.1.4. 2,6-Dihydroxyacetophenon (**103**)^[90]



1 mol (218,21 g) **102** wurden in 700 ml Wasser gegeben. Dazu wurde unter Argon eine Lösung aus 4 mol (160 g) NaOH in 650 ml Wasser hinzugegeben und anschließend diese Mischung für 5 Stunden auf 100 °C erhitzt. Die Mischung wurde mit verdünnter H₂SO₄ neutralisiert, die Fällung abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Nach Umkristallisation in Wasser wurden 150,629 g (0,99 mol = 99%) (Lit.^[90]: 95%) **103** mit einem Schmelzpunkt von 152 °C (Lit.^[90]: Smp.: 154 °C) isoliert.

Spektren von **103**:^[142,143]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.75 (s, 3 H, H-8), 6.41 (d, 2 H, H-3/H-5), 7.22 (t, 1 H, H-4), 9.51 (s, 2 H, 2 x O-H).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 33.39 (CH₃, C-8), 108.38 (2 x CH, C-3/C-5), 110.26 (C, C-1), 136.01 (CH, C-4),
161.24 (2 x C, C-2/C-6), 205.17 (CO, C-7).

IR (KBr):

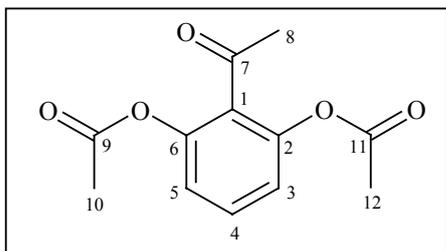
$\tilde{\nu}$ = 3293 (O-H) cm⁻¹, 3022 (Aryl-H), 2946 (Alkyl-H), 1636, 1586 (C=O), 1516 (C=C),
1453, 1369, 1345 (Alkyl-H), 1247 (O-H), 1039 (C-O), 795, 731 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 224 nm (4.07), 270 (4.04), 342 (3.52).

MS (70 eV):

m/z (%) = 152 (36.1) [M⁺], 137 (100).

2.2.11.1.5. 2,6-Diacetoxyacetophenon (104)^[91]

0,95 mol (144,543 g) **103** wurden in 500 ml Essigsäureanhydrid gegeben und für 5 Stunden auf 140 °C erhitzt. Danach wurde die Mischung auf Eis gegeben, das Produkt mit Diethylether extrahiert und der Extrakt mit MgSO₄ getrocknet. Die entstandene Verbindung **104** wurde an Kieselgel mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Nach Abdestillieren des Diethylethers erhielt man 170,558 g (0,722 mol = 76%) (Lit.^[91]: 81,6%) **104** als hellgelbes Öl.

Spektren von **104**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 2.29$ (s, 6 H, H-10/H-12), 2.45 (s, 3 H, H-8), 7.03 (d, 2 H, H-3/H-5), 7.41 (t, 1 H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 20.68$ (2 x CH₃, C-10/C-12), 20.90 (CH₃, C-8), 120.21 (2 x CH, C-3/C-5),

127.60 (C, C-1), 130.61 (CH, C-4), 147.57 (2 x C, C-2/C-6),

168.47 (2 x CO, C-9/C-11), 199.16 (CO, C-7).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3082$ (Aryl-H) cm⁻¹, 2939 (Alkyl-H), 1772, 1701 (C=O), 1609 (C=C),

1459, 1370 (Alkyl-H), 1252 (O-H), 1186, 1040 (C-O).

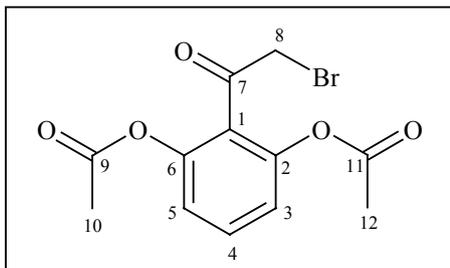
UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 206 nm (4.17), 210 (4.18), 234 (3.79), 276 (3.15).

MS (70 eV):

m/z (%) = 237 (13.2) $[M^+ + H]$, 195 (13.4), 152 (77.5), 137 (100).

2.2.11.1.6. 2,6-Diacetoxy- α -bromacetophenon (**105**)^[91]



0,5 mol (118,115 g) **104** wurden in 2 l CS₂ gelöst. Zu dieser Lösung tropfte man innerhalb von 5 Stunden 0,51 mol (81,5 g) Br₂ in 500 ml CS₂ hinzu. Zum Start der Reaktion wurde leicht erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert und das zurückgebliebene **105** in *iso*-Propanol umkristallisiert. Von den erhaltenen gelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 107 °C (Lit.^[91]: Smp.: 112 °C) wurden 97,697 g (0,31 mol = 62%) **105** isoliert.

Spektren von **105**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.29 (s, 6 H, H-10/H-12), 4.36 (s, 2 H, H-8), 7.10 (d, 2 H, H-3/H-5), 7.49 (t, 1 H, H-4).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 20.94 (2 x CH₃, C-10/C-12), 35.15 (CH₂, C-8), 120.34 (2 x CH, C-3/C-5),

124.75 (C, C-1), 131.71 (CH, C-4), 148.06 (2 x C, C-2/C-6),

168.41 (2 x CO, C-9/C-11), 191.67 (CO, C-7).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3087(\text{Aryl-H}) \text{ cm}^{-1}$, 2978, 2935 (Alkyl-H), 1772, 1726 (C=O), 1607, 1572 (C=C),
1460, 1372 (Alkyl-H), 1188 (C-O) 903, 822, 767 (Aryl-H).

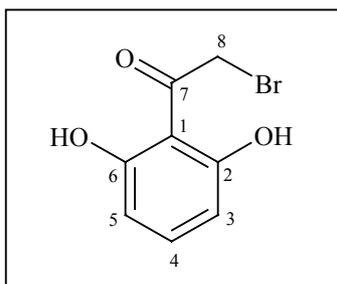
UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 244 \text{ nm} (3.54)$, 276 (3.07).

MS (70 eV):

$m/z (\%) = 316 (4.3) [\text{M}^+]$, 274 (79), 272 (83.2), 232 (100), 230 (100), 137 (100).

2.2.11.1.7. 2,6-Dihydroxy- α -bromacetophenon (**106**)^[91]



0,3 mol (94,545 g) **105**, 2,2 l 60%iger Ethanol und 0,55 l 40%ige HBr-Lösung wurden gemischt und eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Anschließend wurde der Ethanol abdestilliert, der Feststoff abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Verbindung **106** wurde in Dichlormethan gelöst und mit MgSO₄ getrocknet. Die entstandene Verbindung **106** wurde an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 137 °C (Lit.^[91]: Smp.: 140 °C) wurden 41,589 g (0,18 mol = 60%) **106** isoliert.

Spektren von **106**:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6):

$\delta = 4.61$ (s, 2 H, H-8), 5.00 (s, 2 H, 2 x OH), 6.37 (d, 2 H, H-3/H-5), 7.23 (t, 1 H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6):

$\delta = 45.59$ (CH_2 , C-8), 107.17 (2 x CH, C-3/C-5), 108.91 (C, C-1), 135.82 (CH, C-4),

161.52 (2 x C, C-2/C-6), 195.38 (CO, C-7).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3399$ (O-H) cm^{-1} , 3020 (Aryl-H), 2970 (Alkyl-H), 1631, 1602 (C=O), 1581 (C=C),

1457, 1376 (Alkyl-H), 1222 (O-H), 1182, 1041 (C-O) 881, 799 (Aryl-H) 525 (C-Br).

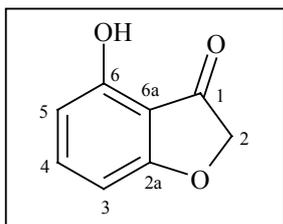
UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 226 nm (4.00), 276 (3.97), 349 (3.40).

MS (70 eV):

m/z (%) = 232 (19.8) [M^+H], 230 (20.9), 196 (28.7), 150 (35.9), 137 (100).

2.2.11.1.8. 4-Hydroxycoumaran-3-on (**107**)^[91]



0,18 mol (41,589 g) **106** wurden mit 0,2 mol (16,4 g) Natriumacetat in 2 l Ethanol gelöst und 2 Stunden auf 80 °C erhitzt. Der Ethanol wurde abdestilliert, **107** in Petrolether (120 °C) umkristallisiert und anschließend an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen gelben Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 119 °C (Lit.^[91]: Smp.: 120 °C) wurden 13,242 g (0,0882 mol = 49%) **107** isoliert.

Spektren von **107**:^[144,145]

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆):

δ = 4.65 (s, 2 H, H-2), 6.48 (d, 1 H, H-5), 6.61 (d, 1 H, H-3), 7.48 (t, 1 H, H-4),
14.04 (s, 1 H, O-H).

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆):

δ = 74.46 (CH₂, C-2), 104.10 (CH, C-3), 107.97 (CH, C-5), 109.30 (C, C-6a),
140.47 (CH, C-4), 156.30 (C, C-6), 172.94 (C, C-2a), 200.90 (CO, C-1).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3416 (O-H) cm⁻¹, 3033 (Aryl-H), 2957 (Alkyl-H), 1685 (C=O), 1627, 1608 (C=C),
1490, 1461, 1311 (Alkyl-H), 1215 (O-H), 1181, 1145 (C-O) 810, 788 (Aryl-H).

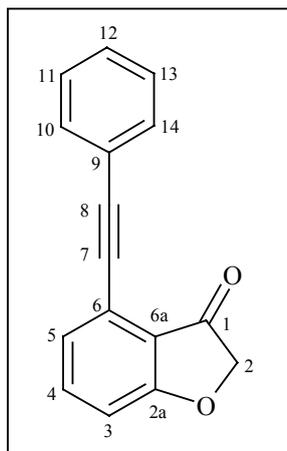
UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 222 nm (3.90), 266 (3.89), 334 (3.46).

MS (70 eV):

m/z (%) = 150 (100) [M⁺+H], 121 (82.3), 92 (36).

2.2.11.2. 4-(Phenylethynyl)-1-benzofuran-3(2H)-on (**108**)



0,01 mol (1,501 g) **107**, 0,011 mol (5,523 g) Perfluoro-1-octansulfonsäurefluorid und 0,012 mol (0,96 g) Phenylacetylen wurden in einer Mischung aus 10 ml DMF und 10 ml NEt_3 aufgelöst und eine Katalysatormischung aus 2 mol% (0,05 g) **26** und 4 mol% (0,027 g) CuI hinzugefügt. Die Mischung wurde unter Argon 20 Stunden bei 25 °C gerührt. Das Triethylamin wurde anschließend im Vakuum abgesaugt und dem Rest 100 ml 0,5 N HCl zugegeben. Die wässrige Phase wurde 6 mal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und nach Filtration der Diethylether abdestilliert. Anschließend wurde **108** an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 103 °C wurden 0,234 g (0,001 mol = 10%) **108** isoliert.

Spektren von **108**:

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

$\delta = 4.66$ (s, 2 H, H-2), 7.09 (d, 1 H, H-3), 7.21 (d, 1 H, H-5),

7.35-7.41 (m, 3 H, H-11/H-12/H-13), 7.55 (t, 1 H, H-4),

7.63-7.69 (m, 2 H, H-10/H-14).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 74.72$ (CH_2 , C-2), 85.52 (C, C-7), 96.33 (C, C-8), 113.28 (CH, C-3), 120.60 (C, C-6a),
 120.76 (C, C-6), 122.67 (C, C-9), 125.99 (CH, C-4), 128.37 (2 x CH, C-11/C-13),
 128.99 (CH, C-12), 132.16 (2 x CH, C-10/C-14), 137.00 (CH, C-5), 173.90 (C, C-2a),
 197.67 (C=O, C-1).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3065 \text{ cm}^{-1}$ (Aryl-H), 2913 (Alkyl-H), 2207 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1706 (C=O), 1592 (C=C), 1495 ,
 1481 , 1323 (Alkyl-H), 1255 , 1014 (C-O), 799 , 761 , 692 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 246 nm (4.17), 300 (3.85), 310 (3.92), 354 (3.93).

MS (70 eV):

m/z (%) = 234 (100) [M^+], 205 (50.2), 176 (54.1), 150 (25.1).

HRMS $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$:

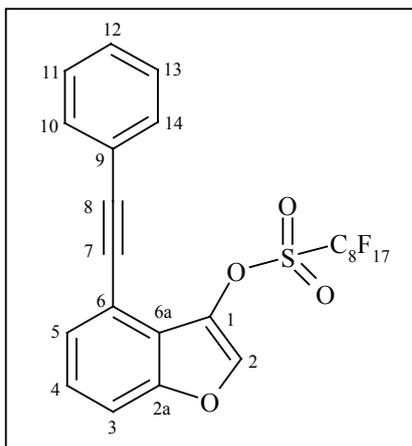
M^+ = ber.: 234.0681; gef.: 234.0666.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2$ (234.26):

ber.: C 82.04%; H 4.30%

gef.: C 81.84%; H 4.39%.

2.2.11.3. 4-(Phenylethynyl)benzofuran-3-yl perfluorooctansulfonat (109)



0,01 mol (1,501 g) **107**, 0,022 mol (11,046 g) Perfluoro-1-octansulfonsäurefluorid, 0,022 mol (1,76 g) Phenylacetylen wurden in einer Mischung aus 10 ml DMF und 10 ml NEt₃ aufgelöst und eine Katalysatormischung aus 2 mol% (0,05 g) **26** und 4 mol% (0,027 g) CuI hinzugefügt. Die Mischung wurde unter Argon 20 Stunden bei 25 °C gerührt. Das Triethylamin wurde anschließend im Vakuum abdestilliert und dem Rest 100 ml 0,5 N HCl zugegeben. Die wässrige Phase wurde 6 mal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und nach Filtration der Diethylether abdestilliert. Anschließend wurde **109** an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 10:1 als Laufmittel chromatographiert. Von den farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 122 °C wurden 5,244 g (0,0073 mol = 73%) **109** isoliert.

Spektren von **109**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 7.26 (d, 1 H, H-3), 7.32-7.42 (m, 4 H, H-4/H-11/H-12/H-13), 7.55 (d, 1 H, H-5),
7.59-7.65 (m, 2 H, H-10/H-14), 7.95 (s, 1 H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 94.76 (C, C-8), 102.94 (C, C-7), 112.25 (CH, C-3), 115.99 (CH, C-4), 121.01 (C, C-6),
122.76 (C, C-9), 125.55 (CH, C-5), 128.00 (2 x CH, C-11/C-13), 128.57 (CH, C-12),
131.67 (2 x CH, C-10/C-14), 143.19 (C, C-6a), 149.40 (CH, C-2), 149.40 (C, C-1),
156.17 (C, C-2a).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3152 cm⁻¹ (Aryl-H), 2207 (C≡C), 1625, 1586 (C=C), 1432 (S=O), 1218 (C-F),
1149(S-O), 1005 (C-O) 760 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 218 nm (4.44), 275 (4.36).

MS (70 eV):

m/z (%) = 716 (34.2) [M^+], 233 (100) 176 (13.8).

HRMS $C_{24}H_9O_4SF_{17}$:

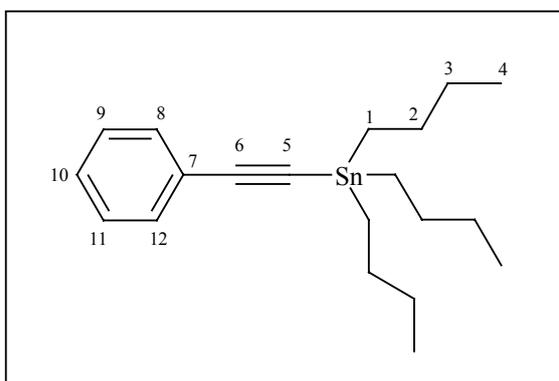
M^+ = ber.: 715.9950; gef.: 715.9923.

$C_{24}H_9O_4SF_{17}$ (716.37):

ber.: C 40.24%; H 1.27%

gef.: C 40.33%; H 1.16%.

2.2.11.4. Tributylstanylphenylacetylen^[146]



0,02 mol (2,04 g) Phenylacetylen wurden in 5 ml trockenem Pentan gelöst und bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 15 ml einer 1,7 M *n*-Butyllithium-Lösung in Hexan unter Argon hinzuge tropft. Nach 30 Minuten wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Man gab 5 ml trockenes THF hinzu, kühlte auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ab und fügte 0,02 mol (6,5 g) Tributylchlorstanan gelöst in 5 ml THF hinzu. Die Lösung wurde 2 Stunden gerührt. Anschließend wurden zur Lösung 50 ml Wasser hinzugegeben, das Tributylstanylphenylacetylen dreimal mit Diethylether extrahiert und die Etherphase mit $MgSO_4$ getrocknet. Zur Reinigung wurde das Tributylstanylphenylacetylen bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und 0,2 Torr (Lit.^[146]: Sdp.: $116\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei 0,18 Torr) destilliert. Es wurden 7,041 g (0,018 mol = 90%) Tributylstanylphenylacetylen isoliert.

Spektren von **Tributylstanylphenylacetylen**.^[146]¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 0.85$ (t, 9 H, H-4), 0.98 (t, 6 H, H-1), 1.24 - 1.36 (m, 6 H, H-3), 1.50 - 1.60 (m, 6 H, H-2),
 7.16 - 7.23 (m, 3 H, H-9/H-10/H-11), 7.34 - 7.40 (m, 2 H, H-8/H-12).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 11.18$ (3 x CH₂, C-1), 13.65 (3 x CH₃, C-4), 26.96 (3 x CH₂, C-3), 28.90 (3 x CH₂, C-3),
 93.20 (C, C-5), 110.06 (C, C-6), 124.08 (C, C-7), 127.78 (CH, C-10),
 128.10 (2 x CH, C-9/C-11), 131.92 (2 x CH, C-8/C-12).

IR (Film):

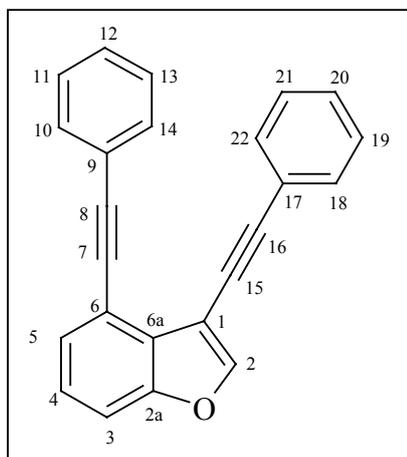
$\tilde{\nu} = 3080$ cm⁻¹ (Aryl-H), 2956, 2920, 2870, 2851 (Alkyl-H), 2135 (C≡C),
 1598, 1572 (C=C), 1488, 1464, 1376 (Alkyl-H), 756, 690 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.39), 237 (4.09), 246 (4.14), 262 (3.89).

MS (70 eV):

m/z (%) = 391 (1.6) [M⁺], 335 (78.8) 279 (18.9), 221 (100).

2.2.11.5. 3,4-Bis(phenylethynyl)benzofuran (111)

Methode a)

0,001 mol (0,716 g) **109** und 0,0011 mol (0,43 g) Tributylstanylphenylacetylen wurden in 10 ml THF gelöst und in eine Mischung aus 1 g LiCl und 3 mol% (0,027 g) **27** in 10 ml THF gegeben. Die entstandene Mischung wurde für 20 Stunden unter Argon auf 65 °C erhitzt. Danach wurde das THF im Vakuum abdestilliert und noch nicht abreagiertes **109** mit einer Mischung aus 20 ml Ethanol und 5 ml 10%ige KOH-Lösung für 4 Stunden bei 50 °C hydrolysiert. Die ethanolische Mischung wurde mit 200 ml Diethylether aufgenommen und 4 mal mit 200 ml Wasser Sulfonat- und OH⁻-frei gewaschen. Die Etherphase wurde mit MgSO₄ getrocknet und nach Filtration der Diethylether abdestilliert. Anschließend wurde **111** an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 6:1 als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,216 g (0,00068 mol = 68%) **111** isoliert.

Methode b)

0,001 mol (0,716 g) **109**, 0,0011 mol (0,112 g) Phenylacetylen und die Katalysatormischung, bestehend aus 2 mol% (0,014 g) **26** und 4 mol% (0,008 g) CuI, wurden in eine Mischung aus 5 ml DMF und 5 ml NEt₃ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon bei 50 °C für 20 Stunden erhitzt. Anschließend wurde das DMF und das NEt₃ im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die organische Phase schließlich mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Diethylethers wurde die erhaltene Substanz **111** wie bei Methode a) chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,111 g (0,00035 mol = 35%) **111** isoliert.

Methode c)

0,001 mol (0,15 g) **107**, 0,0022 mol (0,86 g) Tributylstanylphenylacetylen, 0,0022 mol (1,105 g) Perfluoro-1-octansulfonsäurefluorid und die Katalysatormischung, bestehend aus

2 mol% (0,028 g) **26** und 4 mol% (0,015 g) CuI, wurden in eine Mischung aus 10 ml DMF und 10 ml NEt₃ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon bei 100 °C für 10 Stunden erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand wie bei Methode b) weiter aufgearbeitet. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,127 g (0,00040 mol = 40%) **111** isoliert.

Spektren von **111**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 7.06-7.16 (m, 4 H, H-11/H-13/H-19/H-21), 7.17-7.22 (m, 2 H, H-12/H-20),
7.25 (t, 1 H, H-4), 7.29-7.32 (m, 2 H, H-10/H-14), 7.33-7.39 (m, 2 H, H-18/H-22),
7.40-7.46 (m, 2 H, H-3/H-5) 7.89 (s, 1 H, H-2).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 79.08 (C, C-15), 86.22 (C, C-7), 93.89 (C, C-8), 93.99 (C, C-16), 104.96 (C, C-1),
112.06 (CH, C-3), 116.70 (C, C-6), 123.15 (2 x C, C-9/C-17), 124.98 (CH, C-4),
126.81 (C, C-6a), 128.08 (3 x CH, C-5/C-12/C-20), 128.17 (2 x CH, C-19/C-21),
128.21 (2 x CH, C-11/C-13), 131.76 (2 x CH, C-18/C-22),
131.83 (2 x CH, C-10/C-14), 148.96 (CH, C-2), 154.74 (C, C-2a).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3137, 3079 cm⁻¹ (Aryl-H), 2223 (C≡C), 1607, 1596, 1487 (C=C), 1235, 1120 (C-O),
787, 756, 743, 689 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 202 nm (4.63), 228 (4.51), 252 (4.34), 297 (4.34), 326 (4.15).

MS (70 eV):

m/z (%) = 318 (75.4) [M⁺], 289 (100) 261 (6.3), 144 (22.2).

HRMS C₂₄H₁₄O:

M⁺ - CO, - H = ber.: 289.0560; gef.: 289.0558.

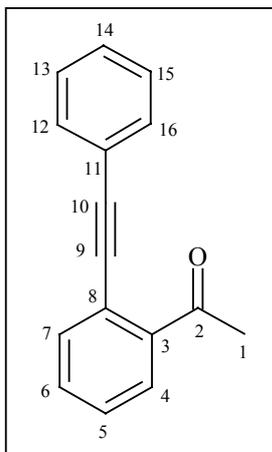
C₂₄H₁₄O (318.38):

ber.: C 90.54%; H 4.43%

gef.: C 90.53%; H 4.52%.

2.2.12. Synthese der 4-Aryl-2-(2-(phenylethynyl)phenyl)but-3-in-2-ole **119 und **124a** und des 4-Trimethylsilyl-2-(2-(phenylethynyl)phenyl)but-3-in-2-ols (**124b**)**

2.2.12.1. 2-Phenylethynylacetophenon (122**)**^[85]



Synthese 1

0,01 mol (1,99 g) 2-Bromacetophenon (**120**), 0,011 mol (1,123 g) Phenylacetylen und eine Katalysatormischung, bestehend aus 2 mol% (0,14 g) **26** und 4 mol% (0,076 g) CuI, wurden in 20 ml NEt₃ gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Argon bei 100 °C für 10 Stunden erhitzt. Anschließend wurde das NEt₃ im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde dreimal mit Wasser gewaschen und die

organische Phase schließlich mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration wurde der Diethylether abdestilliert. Anschließend wurde Verbindung **122** an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,881 g (0,004 mol = 40%) **122** isoliert.

Synthese 2

0,05 mol (6,808 g) **121**, 0,055 mol (27,615 g) Perfluoro-1-octansulfonsäurefluorid, 0,06 mol (4,8 g) Phenylacetylen wurden in einer Mischung aus 50 ml DMF und 50 ml NEt_3 aufgelöst und eine Katalysatormischung aus 2 mol% (0,25 g) **26** und 4 mol% (0,136 g) CuI hinzugefügt. Die Mischung wurde unter Argon 20 Stunden auf 80 °C erhitzt. Das Triethylamin wurde anschließend im Vakuum abgesaugt und dem Rest 600 ml 0,5 N HCl zugegeben. Die wässrige Phase wurde 6 mal mit 500 ml Diethylether extrahiert. Der Extrakt wurde zur Abtrennung von **121** noch 2 mal mit 300 ml verdünnter NaOH-Lösung und anschließend 2 mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit MgSO_4 getrocknet und nach Filtration der Diethylether abdestilliert. Anschließend wurde **122** an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 8,26 g (0,0375 mol = 75%) **122** isoliert.

Spektren von **122**.^[85]

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

$\delta = 2.79$ (s, 3 H, H-1), 7.33-7.38 (m, 3 H, H-13/H-14/H-15), 7.39 (ddd, 1 H, H-5),

7.46 (ddd, 1 H, H-6), 7.51-7.58 (m, 2 H, H-12/H-16), 7.62 (dd, 1 H, H-7),

7.75 (dd, 1 H, H-4).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 29.94$ (CH_3 , C-1), 88.46 (C, C-9), 95.01 (C, C-10), 121.67 (C, C-8), 122.88 (C, C-11),
 128.24 (CH, C-4), 128.43 (CH, C-5), 128.65 (2 x CH, C-13/C-15), 128.72 (CH, C-14),
 131.24 (CH, C-6), 131.49 (2 x CH, C-12/C-16), 133.84 (CH, C-7), 140.79 (C, C-3),
 200.26 (C=O, C-2).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ (Aryl-H), 2932 (Alkyl-H), 2215 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1686 (C=O), 1592 (C=C),
 1491 , 1357 (Alkyl-H), 757 , 681 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 204 \text{ nm}$ (4.37), 222 (4.28), 248 (4.27), 290 (4.20), 308 (3.96).

MS (70 eV):

m/z (%) = 220 (83) [M^+], 205 (100), 176 (40).

HRMS $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$:

$\text{M}^+ = \text{ber.}: 220.0888$; $\text{gef.}: 220.0877$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}$ (220.27):

ber.: C 87.25%; H 5.49%

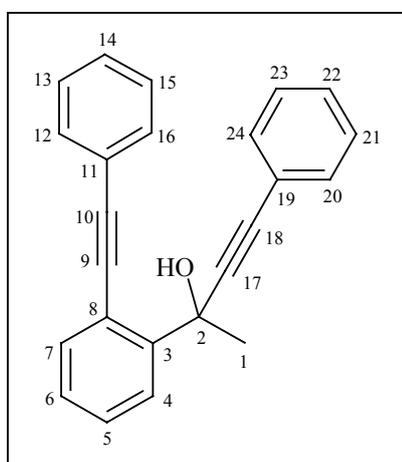
gef.: C 87.05%; H 5.21%.

2.2.12.2. Butinole 119, 124a und 124b

0,008 mol des terminalen Acetylen (0,815 g Phenylacetylen, 1,057 g 4-Ethynylanisol bzw. 0,787 g Trimethylsilylacetylen) wurden in 10 ml Pentan gelöst und bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ unter Argon 6,3 ml 1,273 M *n*-Butyllithium in Hexan hinzugefügt. Man ließ die Mischung für 15 Minuten rühren und anschließend das entstandene Salz absetzen. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde abgesaugt und das weiße Acetylid 2 mal mit 10 ml Pentan gewaschen. Das Acetylid wurde in 16 ml 5 M LiClO_4 /Diethylether aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde eine

Lösung von 0,004 mol (0,881 g) **122** in 20 ml 5 M LiClO₄/Diethylether gegeben. Nach 15 minütigem Rühren bei 25 °C wurden 200 ml gesättigte NH₄Cl-Lösung hinzugegeben, das Produkt mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Produkt (**119**, **124a** bzw. **124b**) an Kieselgel mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert.

4-Phenyl-2-[2-phenylethynyl]phenyl]but-3-in-2-ol (119**)**^[85]



Die Substanz **119** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 1:1 als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 1,251 g (0,00388 mol = 97%) **119** isoliert.

Spektren von **119**:^[85]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.01 (s, 3 H, H-1), 3.59 (s, 1 H, O-H), 7.05-7.13 (m, 3 H, H-21/H-22/H-23),

7.13-7.21 (m, 4 H, H-5/H-13/H-14/H-15), 7.22 (dd, 1 H, H-6),

7.25-7.29 (m, 2 H, H-20/H-24), 7.39-7.44 (m, 2 H, H-12/H-16), 7.51 (dd, 1 H, H-7),

7.68 (dd, 1 H, H-4).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 30.12$ (CH_3 , C-1), 69.84 (C, C-2), 84.50 (C, C-17), 88.47 (C, C-9), 92.41 (C, C-18),
96.59 (C, C-10), 120.25 (C, C-8), 122.73 (C, C-11), 123.02 (C, C-19),
124.75 (CH, C-4), 127.48 (CH, C-6), 128.10 (2 x CH, C-21/C-23),
128.20 (2 x CH, C-13/C-15), 128.37 (2 x CH, C-5/C-14), 128.51 (CH, C-22),
131.36 (2 x CH, C-12/C-16), 131.71 (2 x CH, C-20/C-24), 134.13 (CH, C-7),
146.37 (C, C-3).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3416 \text{ cm}^{-1}$ (O-H), 3057 (Aryl-H), 2981, 2931 (Alkyl-H), 2232 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1598 ($\text{C}=\text{C}$),
1491, 1442 (Alkyl-H), 1069 (C-O), 755, 690 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 222 \text{ nm} (4.13)$, 244 (4.17), 254 (4.17), 272 (4.00), 286 (4.17), 294 (4.03),
304 (4.15).

MS (70 eV):

m/z (%) = 322 (43) [M^+], 321 (100), 307 (78).

HRMS $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}$:

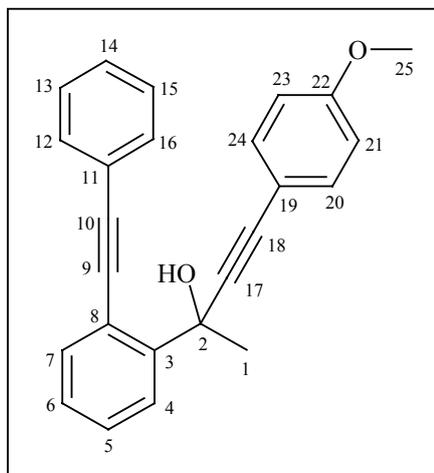
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 322.1358$; gef.: 322.1325.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}$ (322.41):

ber.: C 89.41%; H 5.63%

gef.: C 89.17%; H 5.33%.

4-(4-Anisyl)-2-[2-(phenylethynyl)phenyl]but-3-in-2-ol (124a)



Die Substanz **124a** wurde an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel chromatographiert. Von dem hellgelben Öl wurden 1,367 g (0,00388 mol = 97%) **124a** isoliert.

Spektren von **124a**:

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

$\delta = 2.09$ (s, 3 H, H-1), 3.61 (s, 1 H, O-H), 3.76 (s, 3 H, H-25), 6.74 (dt, 2 H, H-21/H-23),
7.26-7.33 (m, 6 H, H-5/H-13/H-14/H-15/H-20/H-24), 7.36 (ddd, 1 H, H-6),
7.50-7.55 (m, 2 H, H-12/H-16), 7.62 (dd, 1 H, H-7), 7.79 (dd, 1 H, H-4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = 30.20$ (CH_3 , C-1), 55.21 (CH_3 , C-25), 69.88 (C, C-2), 84.44 (C, C-17), 88.53 (C, C-9),
90.99 (C, C-18), 96.52 (C, C-10), 113.76 (2 x CH, C-21/C-23), 114.90 (C, C-19),
120.22 (C, C-8), 123.06 (C, C-11), 124.76 (CH, C-4), 127.42 (CH, C-6),
128.38 (2 x CH, C-13/C-15), 128.49 (2 x CH, C-5/C-14),
131.37 (2 x CH, C-12/C-16), 133.16 (2 x CH, C-20/C-24), 134.11 (CH, C-7),
146.58 (C, C-3), 159.54 (C, C-22).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3441 \text{ cm}^{-1}$ (O-H), 3060 (Aryl-H), 2980, 2934, 2837 (Alkyl-H), 2230 (C \equiv C),

1606, 1570, 1510 (C=C), 1442 (Alkyl-H), 1248, 1032 (C-O), 832, 788, 691 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 203 nm (4.50), 258 (4.31), 286 (4.21), 294 (4.06), 304 (4.14).

MS (70 eV):

m/z (%) = 352 (10.2) [M^+], 351 (12.9), 337 (13.5), 289 (15.9), 135 (25.3), 84 (100).

HRMS C₂₅H₂₀O₂:

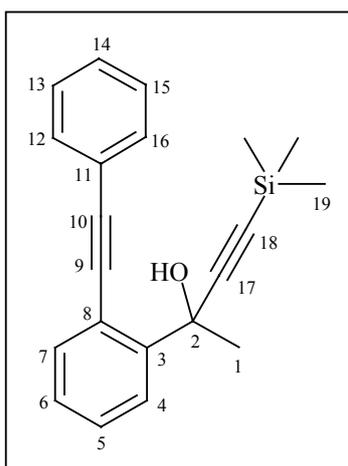
M^+ = ber.: 352.1463; gef.: 352.1421.

C₂₅H₂₀O₂ (352.44):

ber.: C 85.20%; H 5.72%

gef.: C 85.46%; H 5.81%.

2-[2-(Phenylethynyl)phenyl]-4-(trimethylsilyl)-but-3-in-2-ol (**124b**)



Die Substanz **124b** wurde an Kieselgel mit Pentan/Dichlormethan 4:1 als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,892 g (0,0028 mol = 70%) **124b** isoliert.

Spektren von **124b**: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = -0.03$ (s, 9 H, H-19), 1.88 (s, 3 H, H-1), 3.46 (s, 1 H, O-H), 7.28 (ddd, 1 H, H-5),
7.31 (ddd, 1 H, H-6), 7.32-7.39 (m, 3 H, H-3/H-14/H-15),
7.52-7.60 (m, 3 H, H-4/H-12/H-16), 7.72 (dd, 1 H, H-7).

 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3):

$\delta = -0.22$ (3 x CH_3 , C-19), 30.13 (CH_3 , C-1), 69.81 (C, C-2), 88.54 (C, C-9),
88.84 (C, C-18), 96.57 (C, C-10), 108.38 (C, C-17), 120.16 (C, C-8),
123.13 (C, C-11), 124.87 (CH, C-4), 127.47 (CH, C-6), 128.38 (2 x CH, C-13/C-15),
128.41 (CH, C-5), 128.54 (CH, C-14), 131.34 (2 x CH, C-12/C-16),
133.98 (CH, C-7), 144.90 (C, C-3).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3533, 3440 \text{ cm}^{-1}$ (O-H), 3062, 3021 (Aryl-H), 2960, 2898 (Alkyl-H), 2168 ($\text{C}\equiv\text{C}$),
1600, 1571, 1493 ($\text{C}=\text{C}$), 1443 (Alkyl-H), 1250 (C-Si) 1032 (C-O), 844, 757 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{max} (lg ϵ) = 201 nm (4.48), 218 (4.24), 270 (4.20), 286 (4.40), 294 (4.25), 303 (4.36).

MS (70 eV):

m/z (%) = 318 (23) [M^+], 303 (35.5), 245 (42.5), 73 (100).

HRMS $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OSi}$:

$\text{M}^+ = \text{ber.}: 318.1440; \text{gef.}: 318.1458.$

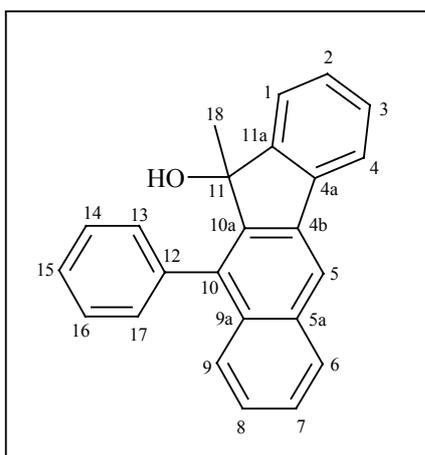
 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{OSi}$ (318.49):

ber.: C 79.20%; H 6.96%

gef.: C 79.23%; H 7.00%.

2.2.13. Synthese der Cyclisierten Verbindungen 125a,b und 126a,b

0,005 mol des Butinol-Derivates **119** bzw. **124a** wurden unter Argon in 20 ml DMSO gelöst und 7 bzw. 6 Stunden auf 100 °C erhitzt. Danach wurden zur Lösung 200 ml Diethylether hinzugefügt und das DMSO durch viermaliges Waschen mit 200 ml Wasser entfernt. Die organische Phase wurde mit MgSO₄ getrocknet und anschließend der Diethylether abdestilliert. Die Rohprodukte wurden über HPLC getrennt.

11-Methyl-10-phenyl-11H-benzo[*b*]fluoren-11-ol (125a)

Für die Synthese von **125a** wurden 0,005 mol (1,612 g) **119** eingesetzt. Die Substanz **125a** wurde durch HPLC (SiO₂-100, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 1:9) gereinigt. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 182 °C wurden 1,346 g (0,004175 mol = 83,5%) **125a** isoliert.

Spektren von **125a**:¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

$\delta = 1.44$ (s, 3 H, H-18), 2.08 (s, 1 H, O-H),
7.26-7.55 (m, 11 H, H-2/H-3/H-4/H-6/H-7/H-8/H-9/H-13/H-14/H-15/H-16/H-17),
7.79 (d, 1 H, H-1), 7.89 (d, 1 H, H-4),
8.06 (s, 1 H, H-5).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

$\delta = 26.86$ (CH₃, C-18), 80.56 (C, C-11), 118.00 (CH, C-5), 120.38 (CH, C-4),
123.32 (CH, C-1), 125.72 (CH, C-9), 126.14 (CH, C-7), 126.65 (CH, C-8),
127.78 (CH, C-13), 127.86 (CH, C-17), 128.13 (CH, C-6), 128.34 (CH, C-15),
128.78 (CH, C-3), 129.02 (CH, C-2), 130.92 (CH, C-14), 131.07 (CH, C-16),
133.80 (C, C-9a), 134.18 (C, C-5a), 136.80 (C, C-10), 137.36 (2 x C, C-4a/C-4b),
138.07 (C, C-12), 143.94 (C, C-10a), 150.51 (C, C-11a).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3569, 3460$ (O-H) cm⁻¹, $3046, 3024$ (Aryl-H), $2971, 2925$ (Alkyl-H),
1575, 1506, 1492 (C=C), 1438, 1343 (Alkyl-H), 1085 (C-O),
885, 856, 801, 755 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 208 nm (4.39), 252 (4.39), 264 (4.38), 272 (4.41), 288 (3.96), 302 (4.07),
316 (4.10), 330 (3.12), 348 (2.99).

MS (70 eV):

m/z (%) = 322 (6.6) [M⁺], 304 (100), 289 (10.3), 276 (11.1), 150 (27.6), 40 (78.9).

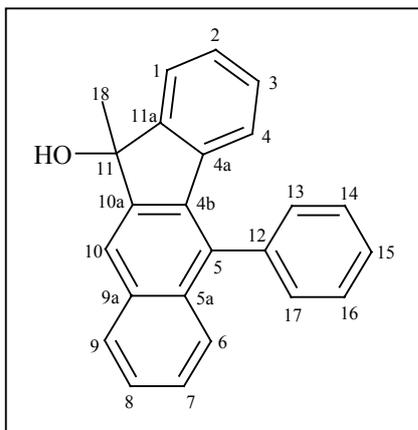
HRMS C₂₄H₁₈O:

M⁺ = ber.: 322.1358; gef.: 322.1350.

C₂₄H₁₈O (322.41):

ber.: C 89.41%; H 5.63%

gef.: C 89.14%; H 5.92%.

11-Methyl-5-phenyl-11H-benzo[*b*]fluoren-11-ol (125b)

Für die Synthese von **125b** wurden 0,005 mol (1,612 g) **119** eingesetzt. Die Substanz **125b** wurde durch HPLC (SiO₂-100, *tert.*-Butylmethylether/Hexan 1:9) gereinigt. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 80 °C wurden 0,219 g (0,00068 mol = 13,6%) **125b** isoliert.

Spektren von **125b**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.85 (s, 3 H, H-18), 2.17 (s, 1 H, O-H), 6.35 (d, 1 H, H-4), 7.02 (dt, 1 H, H-2),
7.23 (dt, 1 H, H-3), 7.30-7.45 (m, 5 H, H-6/H-7/H-8/H-13/H-17),
7.52-7.62 (m, 4 H, H-9/H-14/H-15/H-16) 7.89 (d, 1 H, H-1), 8.03 (s, 1 H, H-10).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 27.39 (CH₃, C-18), 78.68 (C, C-11), 121.86 (CH, C-4), 123.28 (CH, C-10),
123.66 (CH, C-1), 125.86 (CH, C-6), 126.16 (CH, C-8), 126.51 (CH, C-7),
127.92 (CH, C-15), 128.27 (2 x CH, C-13/C-17), 128.61 (CH, C-9),
129.10 (2 x CH, C-14/C-16), 129.94 (CH, C-3), 130.13 (CH, C-2), 131.65 (C, C-5a),
133.50 (C, C-9a), 134.11 (C, C-5), 134.32 (C, C-4b), 138.66 (2 x C, C-4a/C-12),
148.12 (C, C-10a), 150.80 (C, C-11a).

IR (KBr):

$\tilde{\nu} = 3537, 3355$ (O-H) cm^{-1} , 3056 (Aryl-H), 2972, 2923 (Alkyl-H),
1601, 1507, 1494 (C=C), 1441, 1410, 1368 (Alkyl-H), 1087 (C-O),
894, 856, 760, 702 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 245 \text{ nm} (4.34), 252 (4.45), 262 (4.41), 272 (4.44), 290 (4.00), 302 (4.08),$
314 (4.12), 330 (3.30), 346 (3.11).

MS (70 eV):

m/z (%) = 322 (48.6) [M^+], 307 (100), 304 (90.4), 289 (7.1), 277 (8.8), 145 (42.5).

HRMS $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}$:

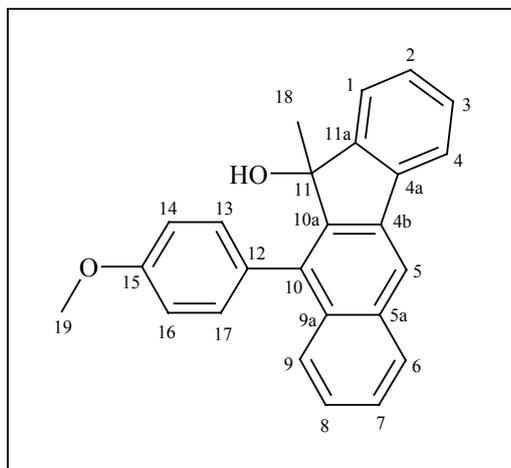
$\text{M}^+ = \text{ber.}: 322.1358; \text{gef.}: 322.1371.$

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}$ (322.41):

ber.: C 89.41%; H 5.63%

gef.: C 89.16%; H 5.92%.

10-(4-Anisyl)-11-methyl-11H-benzo[*b*]fluoren-11-ol (126a)



Für die Synthese von **126a** wurden 0,005 mol (1,762 g) **124a** eingesetzt. Die Substanz **126a** wurde durch HPLC (RP-18, Acetonitril/Wasser 9:1) gereinigt. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 209 °C wurden 1,112 g (0,003155 mol = 63,1%) **126a** isoliert.

Spektren von **126a**:

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.41 (s, 3 H, H-18), 2.09 (s, 1 H, O-H), 3.91 (s, 3 H, H-19), 7.06 (d, 2 H, H-14/H-16),
7.26-7.53 (m, 8 H, H-2/H-3/H-6/H-7/H-8/H-9/H-13/H-17), 7.79 (d, 1 H, H-1),
7.88 (d, 1 H, H-4), 8.06 (s, 1 H, H-5).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 26.75 (CH₃, C-18), 55.30 (CH₃, C-19), 80.52 (C, C-11), 113.38 (CH, C-13),
113.74 (CH, C-17), 117.86 (CH, C-5), 120.32 (CH, C-4), 123.31 (CH, C-1),
125.64 (CH, C-9), 126.08 (CH, C-7), 126.61 (CH, C-8), 128.09 (CH, C-6),
128.73 (CH, C-3), 128.99 (CH, C-2), 129.19 (C, C-12), 131.90 (CH, C-13),
132.09 (CH, C-17), 134.08 (2 x C, C-5a/C-9a), 136.52 (C, C-10), 137.32 (C, C-4b),
138.04 (C, C-4a), 144.16 (C, C-10a), 150.32 (C, C-11a), 159.19 (C, C-15).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3560, 3446 (O-H) cm⁻¹, 3080, 3008 (Aryl-H), 2983, 2953, 2932, 2835 (Alkyl-H),
1608, 1513, 1500 (C=C), 1464, 1316 (Alkyl-H), 1242 (O-H), 1176 (C-O),
829, 762 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 216 nm (4.58), 252 (4.54), 271 (4.56), 303 (4.22), 316 (4.25), 332 (3.44),
348 (3.26).

MS (70 eV):

m/z (%) = 352 (33) [M^+], 337 (100), 334 (83), 319 (6.8), 303 (43.3), 289 (22.5).

HRMS $C_{25}H_{20}O_2$:

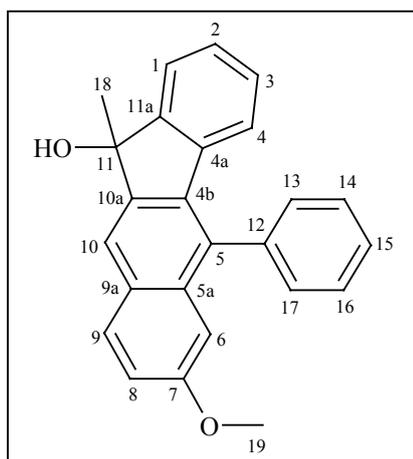
M^+ = ber.: 352.1463; gef.: 352.1463.

$C_{25}H_{20}O_2$ (352.44):

ber.: C 85.20%; H 5.72%

gef.: C 85.12%; H 5.91%.

7-Methoxy-11-methyl-5-phenyl-11H-benzo[*b*]fluoren-11-ol (**126b**)



Für die Synthese von **126b** wurden 0,005 mol (1,762 g) **124a** eingesetzt. Die Substanz **126b** wurde durch HPLC (RP-18, Acetonitril/Wasser 9:1) gereinigt. Von den erhaltenen farblosen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von 93 °C wurden 0,6 g (0,0017 mol = 34%) **126b** isoliert.

Spektren von **126b**:¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 1.85 (s, 3 H, H-18), 2.20 (s, 1 H, O-H), 3.68 (s, 3 H, H-19), 6.32 (d, 1 H, H-4),
6.78 (d, 1 H, H-6), 7.01 (dt, 1 H, H-2), 7.12 (dd, 1 H, H-8), 7.22 (dt, 1 H, H-3),
7.33-43 (m, 2 H, H-13/H-17), 7.50-7.63 (m, 4 H, H-9/H-14/H-15/H-16),
7.79 (d, 1 H, H-1), 7.95 (s, 1 H, H-10).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 27.23 (CH₃, C-18), 55.09 (CH₃, C-19), 78.54 (C, C-11), 105.66 (CH, C-6),
117.76 (CH, C-8), 121.59 (CH, C-4), 123.23 (CH, C-10), 123.51 (CH, C-1),
127.98 (CH, C-15), 128.17 (CH, C-9), 128.68 (CH, C-13), 128.72 (CH, C-17),
129.17 (CH, C-14), 129.23 (CH, C-16), 129.68 (C, C-9a), 129.76 (CH, C-3),
129.98 (CH, C-2), 132.91 (C, C-5a), 134.71 (C, C-4b), 135.18 (C, C-5),
138.66 (C, C-12), 138.68 (C, C-4a), 145.75 (C, C-10a), 150.84 (C, C-11a),
157.89 (C, C-7).

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3387 (O-H) cm⁻¹, 3054 (Aryl-H), 2964, 2927 (Alkyl-H), 1617, 1507, 1496 (C=C),
1465, 1420 (Alkyl-H), 1224 (O-H), 1088, 1034 (C-O), 758, 738, 702 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 263 nm (4.17), 274 (4.17), 290 (3.74), 302 (3.71), 314 (3.74), 339 (3.15),
356 (3.15).

MS (70 eV):

m/z (%) = 352 (45.2) [M⁺], 337 (100), 334 (93.4), 321 (10.9), 305 (7.5), 289 (16.1).

HRMS C₂₅H₂₀O₂:

M⁺ = ber.: 352.1463; gef.: 352.1467.

C₂₅H₂₀O₂ (352.44):

ber.: C 85.20%; H 5.72%

gef.: C 84.97%; H 5.83%.

2.2.14. Synthese der Alkinole 92, 119 und 131a-c über nucleophile Addition von Acetylid 123a an den Ketonen 91, 122 und 130a-c in verschiedenen Reaktionsmedien

2.2.14.1. Die Alkinole 131a-c in 5 M LiClO₄/Diethylether

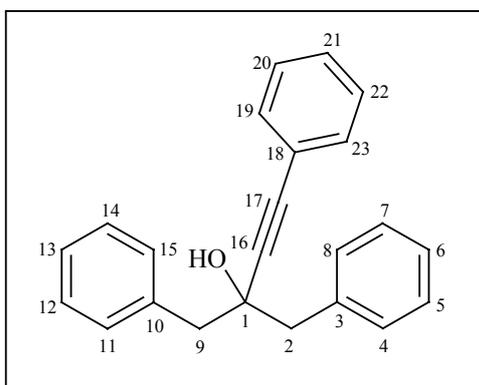
0,008 mol (0,815 g) Phenylacetylen wurden in 10 ml Pentan gelöst und bei –20 °C unter Argon 6,3 ml 1,273 M *n*-Butyllithium in Hexan hinzugefügt. Man ließ die Mischung für 15 Minuten rühren und anschließend das entstandene Salz absetzen. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde abgesaugt und das weiße Acetylid 2 mal mit 10 ml Pentan gewaschen. Das Acetylid wurde in 16 ml 5 M LiClO₄/Diethylether aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 0,004 mol Keton (0,929 g **91**, 0,881 g **122**, 0,841 g **130a**, 0,529 g **130b** bzw. 0,593 g **130c**) in 20 ml 5 M LiClO₄/Diethylether gegeben. Nach 15 minütigem Rühren bei 25 °C wurden 200 ml gesättigte NH₄Cl-Lösung hinzugegeben, das Produkt mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Alkohol (**131a**, **131b** bzw. **131c**) an neutralem Aluminiumoxid mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert.

1,7-Bis(phenylethynyl)-1-indanol (92)^[85]

Ausbeute 70%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.10.5.

4-Phenyl-2-(2-(phenylethynyl)phenyl)but-3-in-2-ol (119)^[85]

Ausbeute 97%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.12.2.

1,3-Diphenyl-2-phenylethynyl-2-propanol (131a)^[85]

Die Substanz **131a** wurde an neutralem Aluminiumoxid mit Diethylether/Pentan 3:1 als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 1,237 g (0,00396 mol = 99%) **131a** isoliert.

Spektren von **131a**:^[85]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.13 (s, 1 H, O-H), 3.10 (s, 4 H, H-2/H-9),

7.26-7.36 (m, 11 H, H-4/H-5/H-6/H-7/H-8/H-11/H-12/H-13/H-14/H-15/H-21),

7.39-7.43 (m, 4 H, H-19/H-20/H-22/H-23).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 48.23 (2 x CH₂, C-2/C-9), 71.52 (C, C-1), 87.10 (C, C-16), 91.15 (C, C-17),

122.70 (C, C-18), 126.94 (2 x CH, C-6/C-C-13),

128.03 (4 x CH, C-5/C-7/C-12/C-14), 182.22 (2 x CH, C-20/C-22),

128.32 (CH, C-21), 130.97 (4 x CH, C-4/C-8/C-11/C-15),

131.47 (2 x CH, C-19/C-23), 136.28 (2 x C, C-3/C-10).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3441 \text{ cm}^{-1}$ (O-H), 3061, 3029 (Aryl-H), 2921 (Alkyl-H), 2228 (C≡C),
1599, 1494 (C=C), 1454 (Alkyl-H), 1085 (C-O), 756, 701 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 210 \text{ nm} (4.41), 244 (4.25), 254 (4.18)$.

MS (70 eV):

$m/z (\%) = 312 (3) [M^+], 294 (6), 221 (80), 129 (46), 91 (100)$.

HRMS $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$:

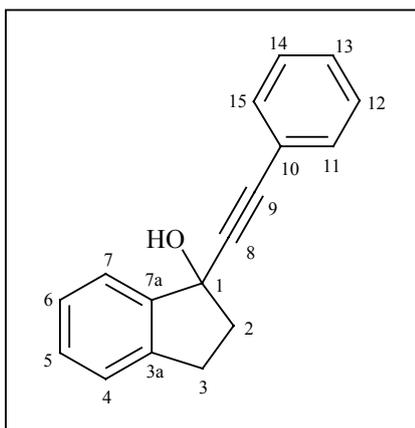
$M^+ = \text{ber.: } 312.1514; \text{gef.: } 312.1508$.

$\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}$ (312.42):

ber.: C 88.42%; H 6.45%

gef.: C 88.15%; H 6.19%.

1-Phenylethynyl-1-indanol (**131b**)^[85]



Die Substanz **131b** wurde an neutralem Aluminiumoxid mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,665 g (0,00284 mol = 71%) **131b** isoliert.

Spektren von **131b**:^[85]¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.33 (s, 1 H, O-H), 2.49-2.56 (m, 1 H, H-2), 2.61-2.70 (m, 1 H, H-2),
2.91-3.00 (m, 1 H, H-3), 3.11-3.21 (m, 1 H, H-3),
7.26-7.32 (m, 6 H, H-4/H-5/H-6/H-12/H-13/H-14),
7.42-7.46 (m, 2 H, H-11/H-15), 7.56-7.62 (m 1 H, H-7).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 29.64 (CH₂, C-3), 43.27 (CH₂, C-2), 76.79 (C, C-1), 84.91 (C, C-8), 91.06 (C, C-9),
122.66 (C, C-10), 123.28 (CH, C-7), 125.08 (CH, C-4), 127.13 (CH, C-6),
128.23 (CH, C-13), 128.38 (2 x CH, C-12/C-14), 129.02 (CH, C-5),
131.72 (2 x CH, C-11/C-15), 143.08 (C, C-3a), 145.78 (C, C-7a).

IR (Film):

$\tilde{\nu}$ = 3372 cm⁻¹ (O-H), 3068 (Aryl-H), 2974, 2935 (Alkyl-H), 2226 (C≡C), 1598, 1490
(C=C), 1070, 1039 (C-O), 944, 757, 691 (Aryl).

UV (Ethanol):

λ_{\max} (lg ϵ) = 204 nm (4.35), 244 (4.21), 254 (4.14), 272 (3.10).

MS (70 eV):

m/z (%) = 234 (4) [M⁺], 233 (7), 215 (83), 312 (3).

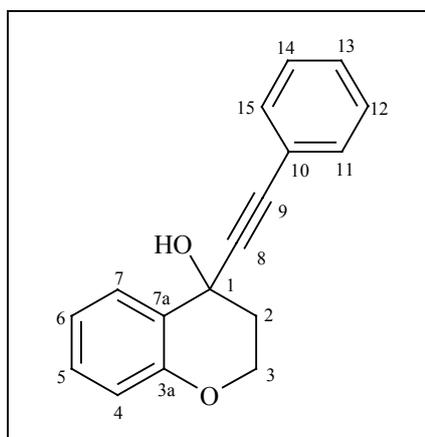
HRMS C₁₇H₁₄O:

M⁺ = ber.: 234.1045; gef.: 234.1031.

C₁₇H₁₄O (234.30):

ber.: C 87.15%; H 6.02%

gef.: C 86.99%; H 5.85%.

4-Phenylethynyl-4-chromanol (131c)^[85]

Die Substanz **131c** wurde an neutralem Aluminiumoxid mit Diethylether als Laufmittel chromatographiert. Von dem erhaltenen hellgelben Öl wurden 0,421 g (0,00168 mol = 42%) **131c** isoliert.

Spektren von **131c**:^[85]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 2.24-2.40 (m, 2 H, H-2), 2.50 (s, 1 H, O-H), 4.24-4.35 (m, 2 H, H-3),
 6.75 (dd, 1 H, H-4), 6.85 (ddd, 1 H, H-6), 7.15 (ddd, 1 H, H-5),
 7.17-7.22 (m, 3 H, H-12/H-13/H-14), 7.31-7.36 (m, 2 H, H-11/H-15),
 7.63 (dd, 1 H, H-7).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃):

δ = 37.26 (CH₂, C-2), 62.41 (CH₂, C-3), 64.20 (C, C-1), 84.85 (C, C-8), 91.53 (C, C-9),
 117.30 (CH, C-4), 120.85 (CH, C-6), 122.35 (C, C-10), 125.25 (C, C-7a),
 128.29 (3 x CH, C-12/C-13/C-14), 128.59 (CH, C-7), 130.14 (CH, C-5),
 131.72 (2 x CH, C-11/C-15), 153.52 (C).

IR (Film):

$\tilde{\nu} = 3448 \text{ cm}^{-1}$ (O-H), 3060 (Aryl-H), 2965, 2928 (Alkyl-H), 2216 (C≡C), 1607, 1582 (C=C), 1488, 1452 (Alkyl-H), 1224, 1107, 1053 (C-O), 756, 691 (Aryl).

UV (Ethanol):

$\lambda_{\text{max}} (\lg \epsilon) = 206 \text{ nm} (4.67), 244 (4.43), 252 (4.40), 278 (3.77), 284 (3.71).$

MS (70 eV):

$m/z (\%) = 250 (15) [M^+], 232 (100).$

HRMS $C_{17}H_{14}O_2$:

$M^+ = \text{ber.: } 250.0994; \text{gef.: } 250.0984.$

$C_{17}H_{14}O_2$ (250.30):

ber.: C 81.58%; H 5.64%

gef.: C 81.45%; H 5.51%.

2.2.14.2. Die Alkinole **92**, **119** und **131a-c** in $CeCl_3/THF$

0,008 mol (2,98 g) $CeCl_3 \cdot 7 H_2O$ wurden bei $140^\circ C$ und 0,5 Torr für 4 Stunden getrocknet, auf 0° abgekühlt und mit 16 ml THF unter Argon für 12 Stunden gerührt. Zu dieser Suspension wurden 0,004 mol Keton (0,929 g **91**, 0,881 g **122**, 0,841 g **130a**, 0,529 g **130b** bzw. 0,593 g **130c**) in 8 ml THF gegeben und die Mischung für 2 Stunden gerührt. Anschließend wurden 0,008 mol (0,815 g) Phenylacetylen in 10 ml Pentan gelöst und bei $-20^\circ C$ unter Argon 6,3 ml 1,273 M *n*-Butyllithium in Hexan hinzugefügt. Man ließ die Mischung für 15 Minuten rühren und das entstandene Salz absetzen. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde abgesaugt und das weiße Acetylid 2 mal mit 10 ml Pentan gewaschen. Das Acetylid wurde in 8 ml trockenem THF aufgelöst. Diese Acetylid-Lösung wurde in die oben beschriebene $CeCl_3$ -Suspension gegeben. Nach 30 minütigem Rühren bei $25^\circ C$ wurden 200 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung hinzugegeben, das Produkt mit Diethylether extrahiert, der

Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Alkohol (**131a**, **131b** bzw. **131c**) an neutralem Aluminiumoxid mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert.

1,7-Bis(phenylethynyl)-1-indanol (92)^[85]

Ausbeute 73%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.10.5.

4-Phenyl-2-(2-(phenylethynyl)phenyl)but-3-in-2-ol (119)^[85]

Ausbeute 99%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.12.2.

1,3-Diphenyl-2-phenylethynyl-2-propanol (131a)^[85]

Ausbeute 98%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.14.1.

1-Phenylethynyl-1-indanol (131b)^[85]

Ausbeute 77%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.14.1.

4-Phenylethynyl-4-chromanol (131c)^[85]

Ausbeute 44%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.14.1.

2.2.14.3. Die Alkinole **92**, **119** und **131a-c** in THF ohne Lewis-Säure als Aktivator

0,008 mol (0,815 g) Phenylacetylen wurden in 10 ml Pentan gelöst und bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argon 6,3 ml 1,273 M *n*-Butyllithium in Hexan hinzugefügt. Man ließ die Mischung für 15 Minuten rühren und das entstandene Salz absetzen. Die überstehende klare Flüssigkeit wurde abgesaugt und das weiße Acetylid 2 mal mit 10 ml Pentan gewaschen. Das Acetylid wurde in 8 ml trockenem THF aufgelöst. Diese Acetylid-Lösung wurde zu einer Lösung aus 0,004 mol Keton (0,929 g **91**, 0,881 g **122**, 0,841 g **130a**, 0,529 g **130b** bzw. 0,593 g **130c**) in 20 ml trockenem THF bei 0°C gegeben. Nach 2 stündigem Rühren bei $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden 200 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung hinzugegeben, das Produkt mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Alkohol (**131a**, **131b** bzw. **131c**) an neutralem Aluminiumoxid mit verschiedenen Laufmitteln chromatographiert.

1,7-Bis(phenylethynyl)-1-indanol (92)^[85]

Ausbeute 45%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.10.5.

4-Phenyl-2-(2-(phenylethynyl)phenyl)but-3-in-2-ol (119)^[85]

Ausbeute 66%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.12.2.

1,3-Diphenyl-2-phenylethynyl-2-propanol (131a)^[85]

Ausbeute 29%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.14.1.

1-Phenylethinyl-1-indanol (131b)^[85]

Ausbeute 40%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.14.1.

4-Phenylethinyl-4-chromanol (131c)^[85]

Ausbeute 16%. Aufarbeitung und Spektren unter 2.2.14.1.

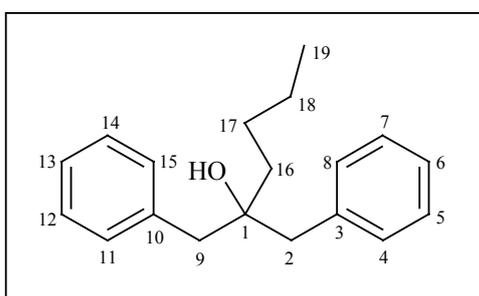
**2.2.15. Synthese der Alkohole 132, 135, 136, 138 und 140 über nucleophile
Addition bzw. 139 über Reduktion an den Ketonen 130a, 133, 134 und 137
in verschiedenen Reaktionsmedien**

**2.2.15.1. Die Alkinole 132, 135, 136, 138, 139 und 140 in 5 M
LiClO₄/Diethylether**

0,0082 mol (2 g) Magnesiumspäne wurden für 15 Minuten trocken mit einem Iod-Kristall gerührt, mit 2 ml trockenem Diethylether versetzt und ein paar Tropfen Halogenalkan (1-Brombutan, 2-Chlorpropan bzw. 1-Brompropan) unter Argon hinzugegeben. Nach dem Anspringen der Reaktion wurden noch 20 ml trockener Diethylether hinzugefügt und insgesamt 0,008 mol Halogenalkan (1,096 g 1-Brombutan, 0,628 g 2-Chlorpropan bzw. 0,984 g 1-Brompropan) hinzugegeben. Die Mischung wurde solange auf 36 °C erhitzt, bis das Magnesium abreagiert hatte. Der Diethylether wurde im Vakuum abdestilliert. Das Grignard-Reagenz wurde in 16 ml 5 M LiClO₄/Diethylether aufgelöst. Zu dieser Lösung wurde eine Lösung von 0,004 mol Keton (0,841 g **130a**, 0,585 g **133**, 0,393 g **134** bzw. 0,457 g **137**) in 20 ml 5 M LiClO₄/Diethylether gegeben. Nach 15 minütigem Rühren bei 25 °C wurden

200 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung hinzugegeben, das Produkt mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Alkohol (**132**, **135**, **136**, **138**, **139** bzw. **140**) mittels GC/MS und $^1\text{H-NMR}$ analysiert.

2-Benzyl-1-phenyl-2-hexanol (132)^[147]



Ausbeute 74%.

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

$\delta = 0.85$ (t, 3 H, H-19), 1.24-1.36 (m, 4 H, H-17/H-18), 1.48 (t, 2 H, H-16),

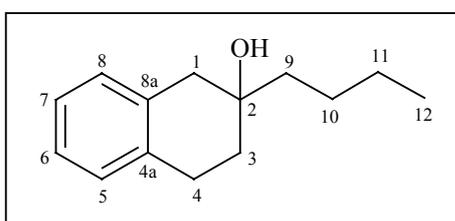
2.00 (s, 1 H, O-H), 2.85 (s, 4 H, H-2/H-9),

7.00-7.13 (m, 10 H, H-4/H-5/H-6/H-7/H-8/H-11/H-12/H-13/H-14/H-15).

MS (70 eV):

m/z (%) = 268 (1) [M^+], 250 (24.3), 193 (29.6), 177 (66.5), 117 (40.8), 91 (100) .

2-Butyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-ol (135)^[147]



Ausbeute 37%.

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

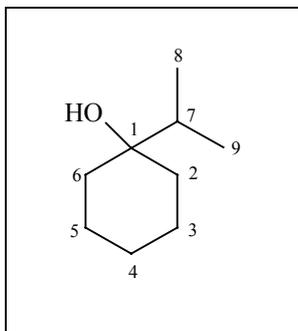
$\delta = 0.85$ (t, 3 H, H-19), 1.21-1.53 (m, 8 H, H-3/H-9/H-10/H-11), 2.35 (s, 1 H, O-H),

2.71-2.95 (m, 4 H, H-1/H-4), 6.91-7.15 (m, 4 H, H-5/H-6/H-7/H-8).

MS (70 eV):

m/z (%) = 204 (2.6) [M^+], 187 (10.9), 148 (38.5), 91 (100).

1-iso-Propylcyclohexanol (136)^[148]



Ausbeute 63%.

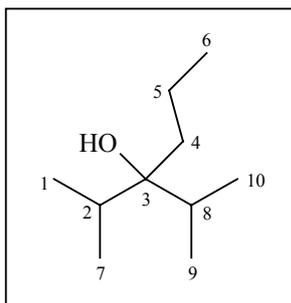
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.91$ (d, 6 H, H-8/H-9), 1.11-1.26 (m, 1 H, H-7), 1.31-1.66 (m, 10 H, H-2/H-3/H-4/H-

5/H-6), 2.15 (s, 1 H, O-H).

MS (70 eV):

m/z (%) = 142 (3) [M^+], 125 (29.7), 99 (84), 81 (100).

3-iso-Propyl-2-methyl-3-hexanol (138)

Ausbeute 71%.

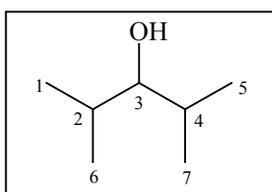
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.87\text{-}0.95$ (m, 15 H, H-1/H-6/H-7/H-9/H-10), $1.10\text{-}1.25$ (m, 2 H, H-5),

1.49 (t, 2 H, H-4), 1.82 (sept, 2 H, H-2/H-8), 2.21 (s, 1 H, O-H).

MS (70 eV):

m/z (%) = 158 (1.5) [M^+], 115 (22.3), 97 (2.1), 85 (14.1), 71 (100), 55 (32.6).

2,4-Dimethyl-3-pentanol (139)^[149]

Ausbeute 29 bzw. 56% (Tabelle 21).

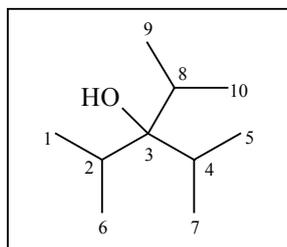
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3):

$\delta = 0.92$ (d, 12 H, H-1/H-5/H-6/H-7), 1.43 (d, 1 H, O-H), $1.66\text{-}1.83$ (m, 2 H, H-2/H-4),

$2.96\text{-}3.05$ (m, 1 H, H-3).

MS (70 eV):

m/z (%) = 116 (1.2) [M^+], 115 (26), 97 (3.7), 85 (7.4), 71 (100), 55 (37).

3-iso-Propyl-2,4-dimethyl-3-pentanol (140)^[150]

Ausbeute 9%.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

δ = 0.96 (d, 18 HH-1/H-5/H-6/H-7/H-9/H-10), 1.50 (sept, 3 H, H-2/H-4/H-8),
3.27 (s, 1 H, O-H).

MS (70 eV):

m/z (%) = 159 (1.2) [M⁺+H], 115 (25), 97 (3.5), 85 (17.5), 71 (100), 55 (40.7).

2.2.15.2. Die Alkinole 132, 135, 136, 138, 139 und 140 in CeCl₃/THF

0,008 mol (2,98 g) CeCl₃ · 7 H₂O wurden bei 140°C und 0,5 Torr für 4 Stunden getrocknet, auf 0° abgekühlt und mit 16 ml THF unter Argon für 12 Stunden gerührt. Zu dieser Suspension wurden 0,004 mol Keton (0,841 g **130a**, 0,585 g **133**, 0,393 g **134** bzw. 0,457 g **137**) in 8 ml THF gegeben und die Mischung für 2 Stunden gerührt. Anschließend wurden 0,0082 mol (2 g) Magnesiumspäne für 15 Minuten trocken mit einem Iod-Kristall gerührt, mit 2 ml trockenem Diethylether versetzt und ein paar Tropfen Halogenalkan (1-Brombutan, 2-Chlorpropan bzw. 1-Brompropan) unter Argon hinzuge tropft. Nach dem Anspringen der Reaktion wurden noch 20 ml trockener Diethylether hinzugefügt und insgesamt 0,008 mol Halogenalkan (1,096 g 1-Brombutan, 0,628 g 2-Chlorpropan bzw. 0,984 g 1-Brompropan) hinzugegeben. Die Mischung wurde solange auf 36 °C erhitzt, bis das

Magnesium abreagiert hatte. Der Diethylether wurde im Vakuum abdestilliert. Das Grignard-Reagenz wurde in 8 ml trockenem THF aufgelöst. Diese Lösung wurde in die oben beschriebene CeCl_3 -Suspension gegeben. Nach 30 minütigem Rühren bei 25 °C wurden 200 ml gesättigte NH_4Cl -Lösung hinzugegeben, das Produkt mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Alkohol (**132**, **135**, **136**, **138**, **139** bzw. **140**) mittels GC/MS und ^1H -NMR analysiert.

2-Benzyl-1-phenyl-2-hexanol (132)^[147]

Ausbeute 82%. Spektren unter 2.2.15.1.

2-Butyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-ol (135)^[147]

Ausbeute 75%. Spektren unter 2.2.15.1.

1-iso-Propylcyclohexanol (136)^[148]

Ausbeute 72%. Spektren unter 2.2.15.1.

3-iso-Propyl-2-methyl-3-hexanol (138)

Ausbeute 67%. Spektren unter 2.2.15.1.

2,4-Dimethyl-3-pentanol (139)^[149]

Ausbeute 29 bzw. 31% (Tabelle 21). Spektren unter 2.2.15.1.

3-iso-Propyl-2,4-dimethyl-3-pentanol (140)^[150]

Ausbeute 52%. Spektren unter 2.2.15.1.

2.2.15.2. Die Alkinole 132, 135, 136, 138, 139 und 140 in THF ohne Lewis-Säure als Aktivator

0,0082 mol (2 g) Magnesiumspäne wurden für 15 Minuten trocken mit einem Iod-Kristall gerührt, mit 2 ml trockenem Diethylether versetzt und ein paar Tropfen Halogenalkan (1-Brombutan, 2-Chlorpropan bzw. 1-Brompropan) unter Argon hinzuge tropft. Nach dem Anspringen der Reaktion wurden noch 20 ml trockener Diethylether hinzugefügt und insgesamt 0,008 mol Halogenalkan (1,096 g 1-Brombutan, 0,628 g 2-Chlorpropan bzw. 0,984 g 1-Brompropan) hinzugegeben. Die Mischung wurde solange auf 36 °C erhitzt, bis das Magnesium abreagiert hatte. Der Diethylether wurde im Vakuum abdestilliert. Das Grignard-Reagenz wurde in 8 ml trockenem THF aufgelöst. Diese Lösung wurde zu einer Lösung aus 0,004 mol Keton (0,841 g **130a**, 0,585 g **133**, 0,393 g **134** bzw. 0,457 g **137**) in 20 ml trockenem THF bei 0°C gegeben. Nach 2 stündigem Rühren bei 25 °C wurden 200 ml gesättigte NH₄Cl-Lösung hinzugegeben, das Produkt mit Diethylether extrahiert, der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und anschließend mit MgSO₄ getrocknet. Nach Filtration und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Alkohol (**132**, **135**, **136**, **138**, **139** bzw. **140**) mittels GC/MS und ¹H-NMR analysiert.

2-Benzyl-1-phenyl-2-hexanol (132)^[147]

Ausbeute 20%. Spektren unter 2.2.15.1.

2-Butyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-ol (135)^[147]

Ausbeute 6%. Spektren unter 2.2.15.1.

1-*iso*-Propylcyclohexanol (136)^[148]

Ausbeute 30%. Spektren unter 2.2.15.1.

3-*iso*-Propyl-2-methyl-3-hexanol (138)

Ausbeute 35%. Spektren unter 2.2.15.1.

2,4-Dimethyl-3-pentanol (139)^[149]

Ausbeute 65 bzw. 58% (Tabelle 21). Spektren unter 2.2.15.1.

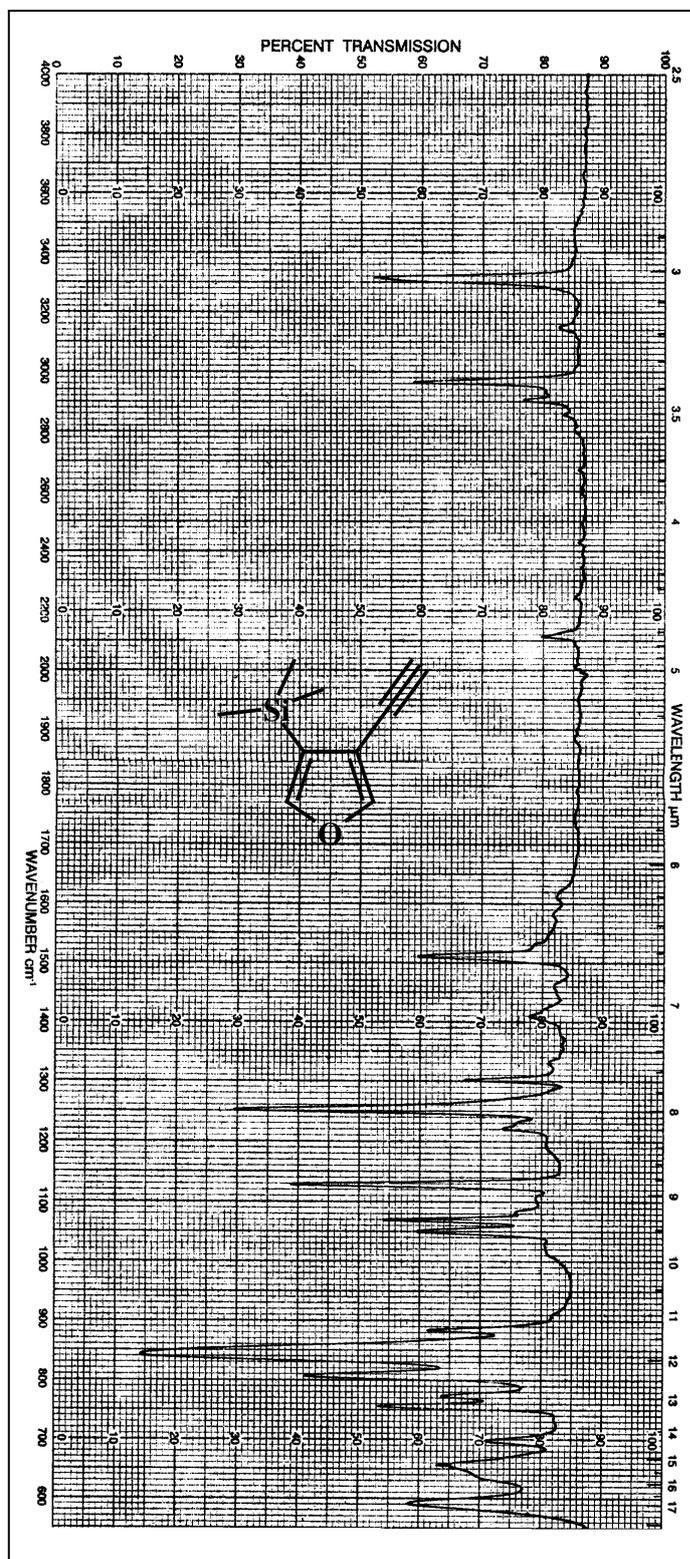
3-*iso*-Propyl-2,4-dimethyl-3-pentanol (140)^[150]

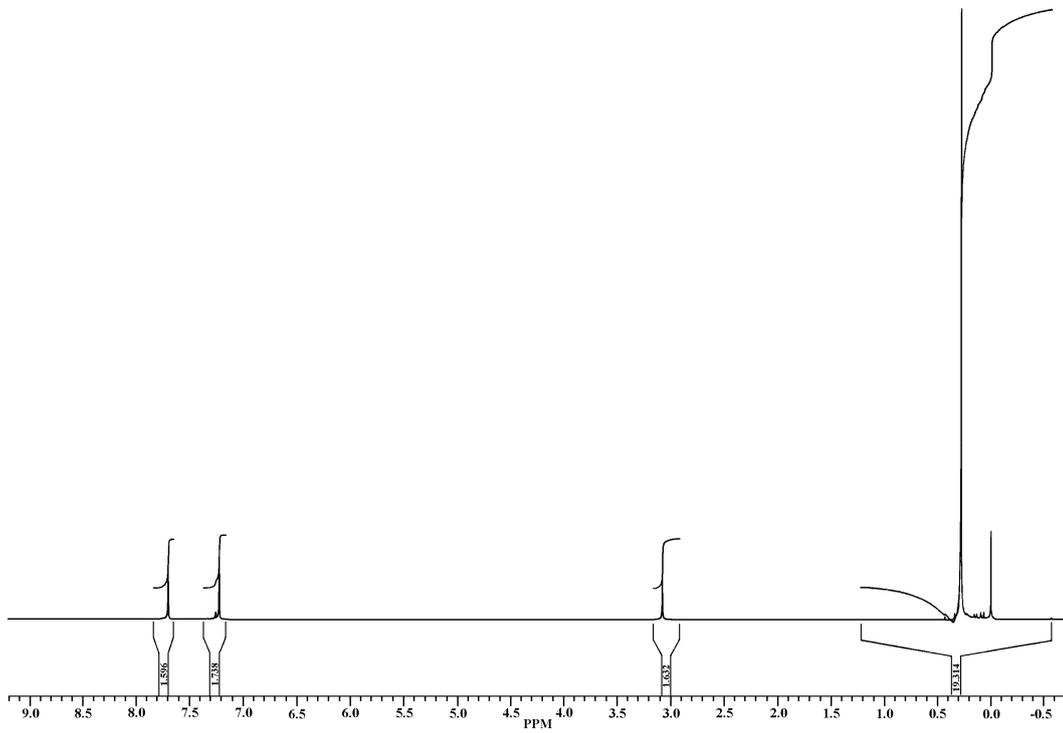
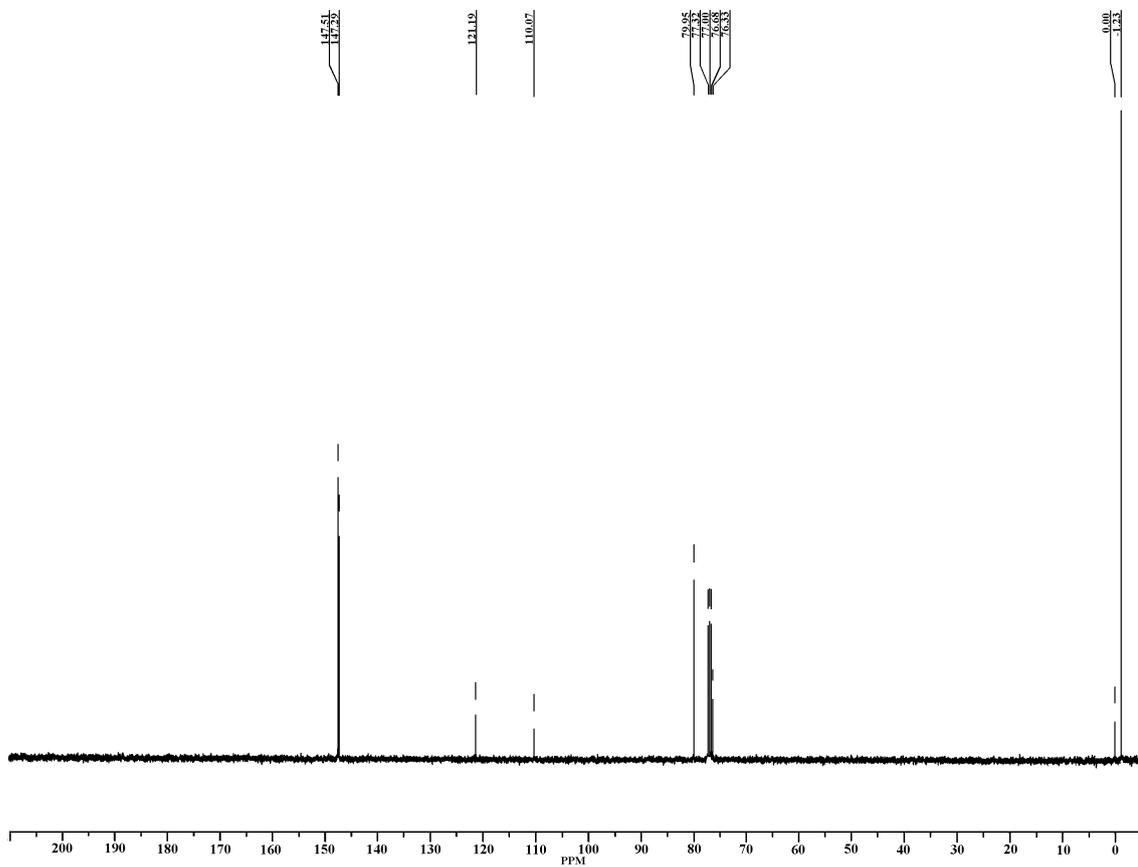
Ausbeute 3%. Spektren unter 2.2.15.1.

E Spektren:

1. Spektren von 3-Ethynyl-4-trimethylsilylfuran (34)

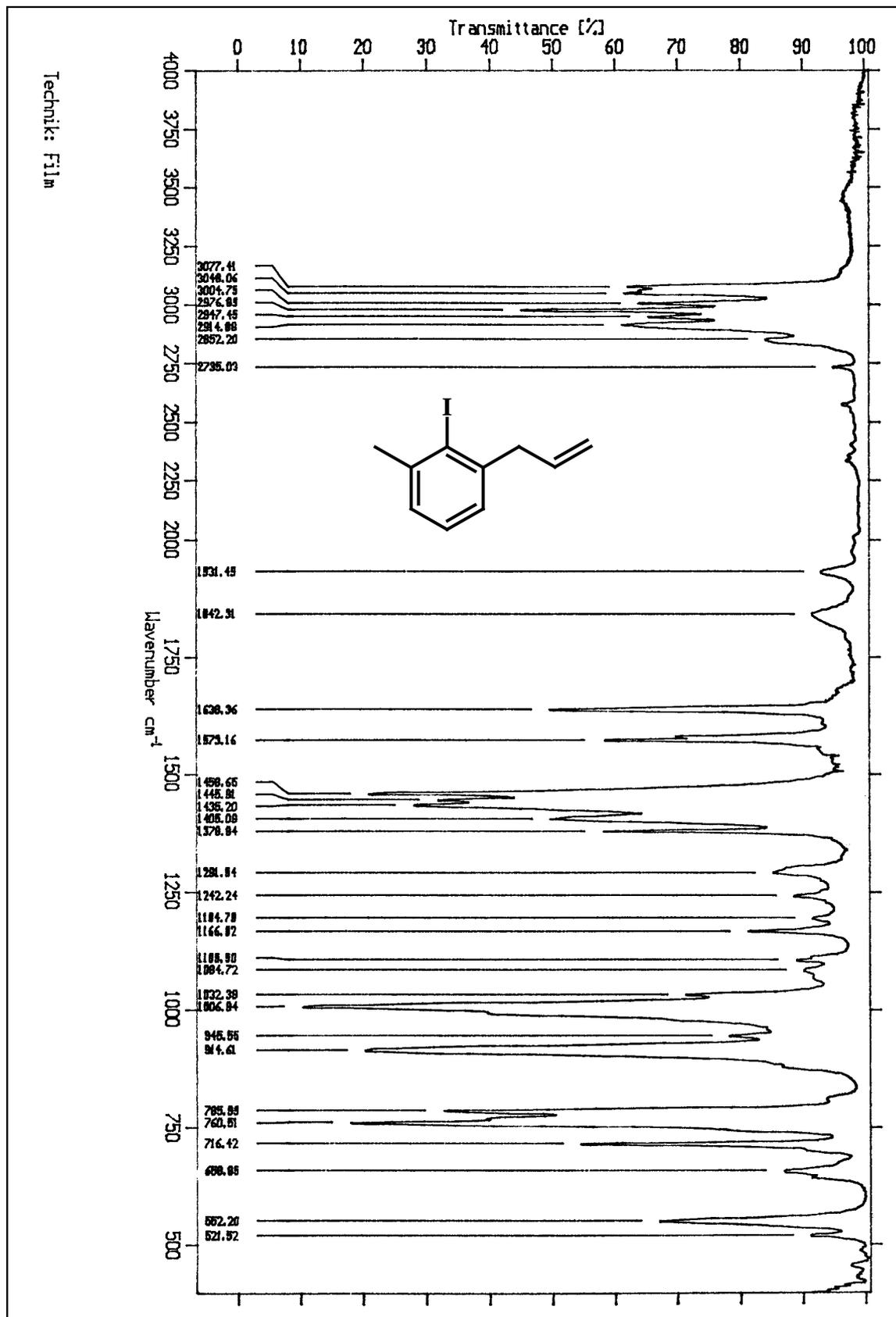
1.1. Abb. 63: IR-Spektrum von Verbindung 34

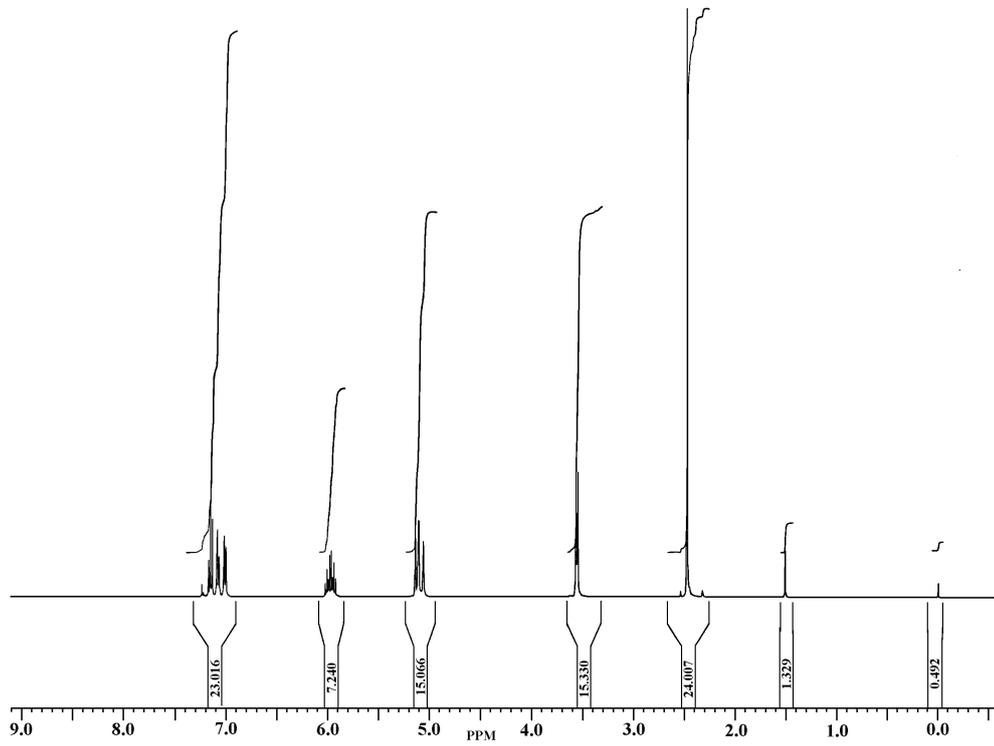
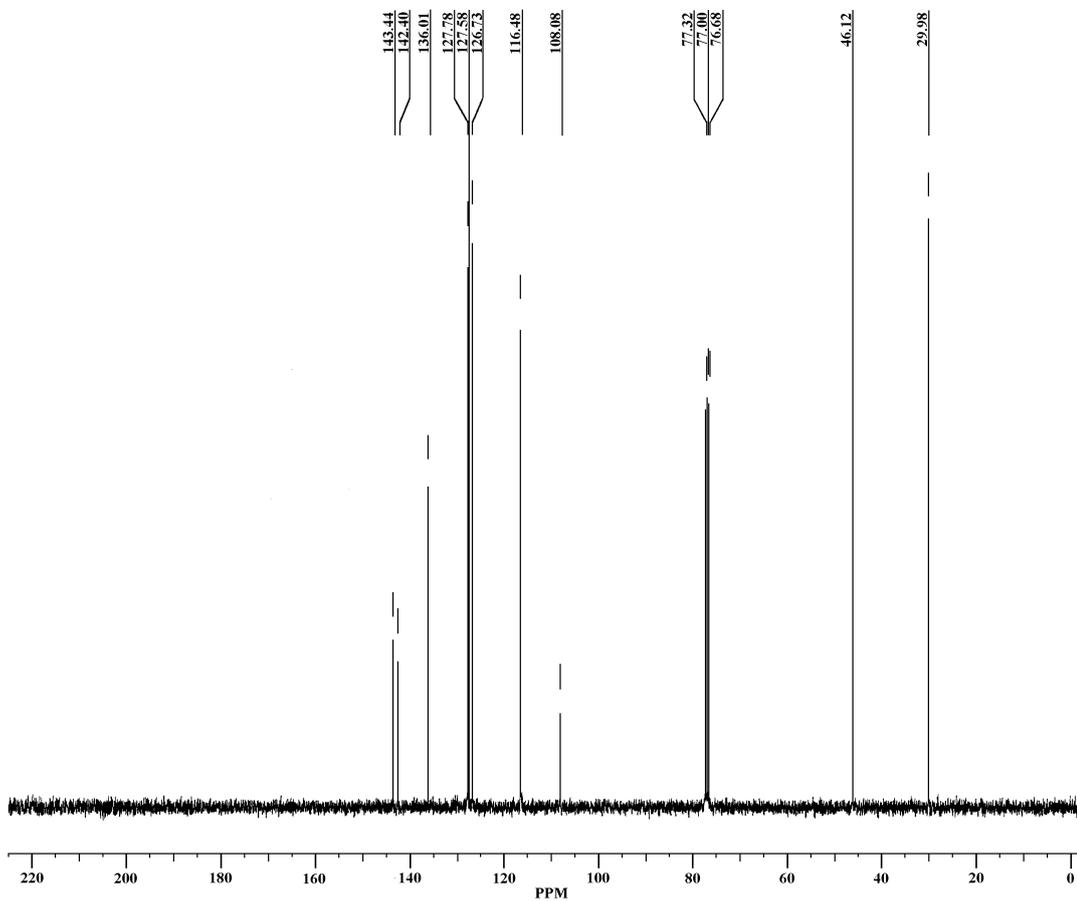


1.2. Abb. 64: ^1H -NMR von Verbindung 34**1.3. Abb. 65: ^{13}C -NMR von Verbindung 34**

2. Spektren von 1-Allyl-2-iod-3-methylbenzol (45)

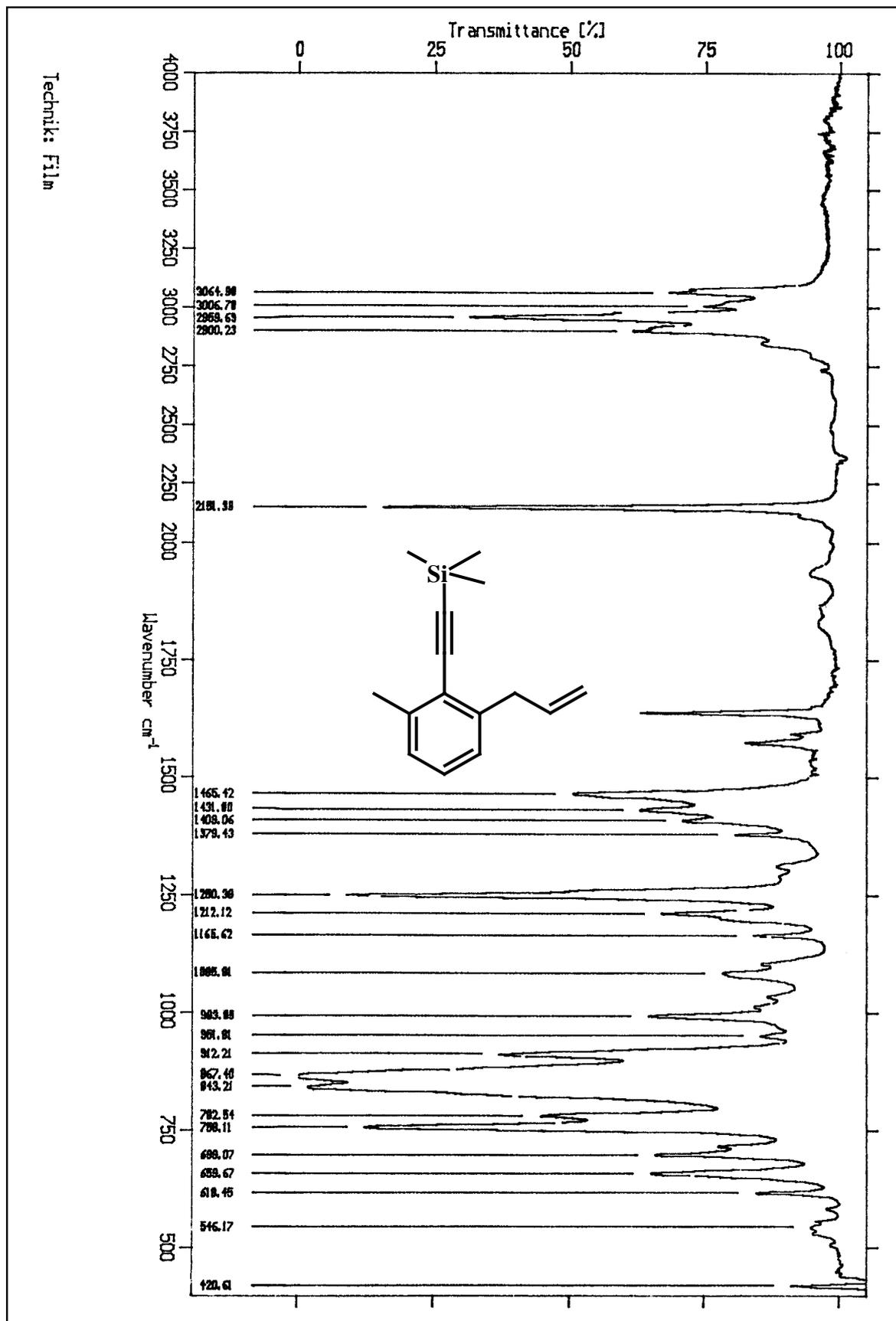
2.1. Abb. 66: IR-Spektrum von Verbindung 45

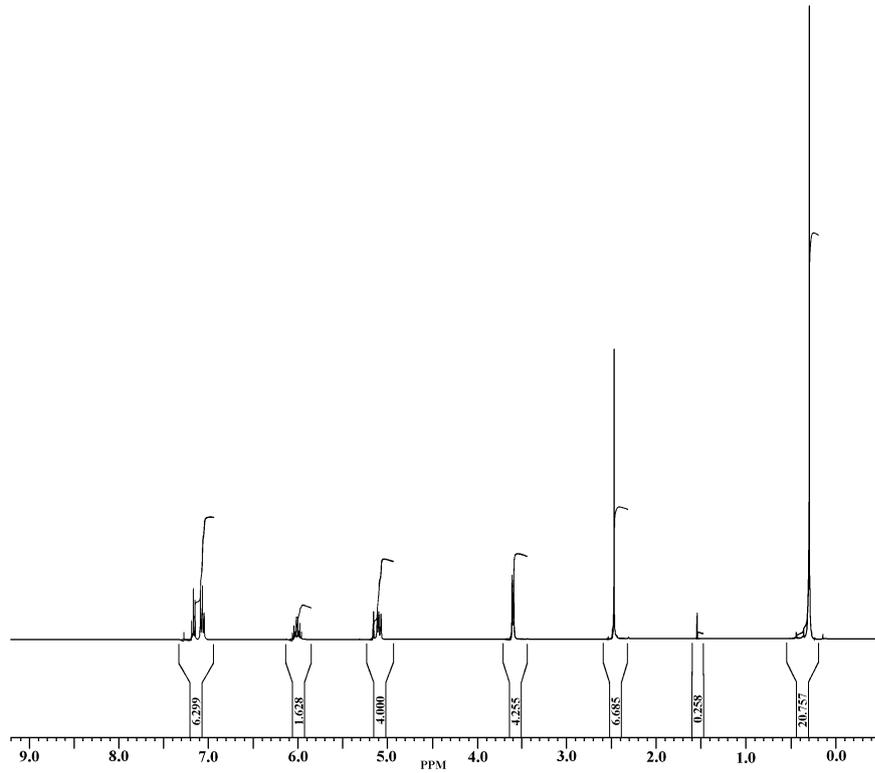
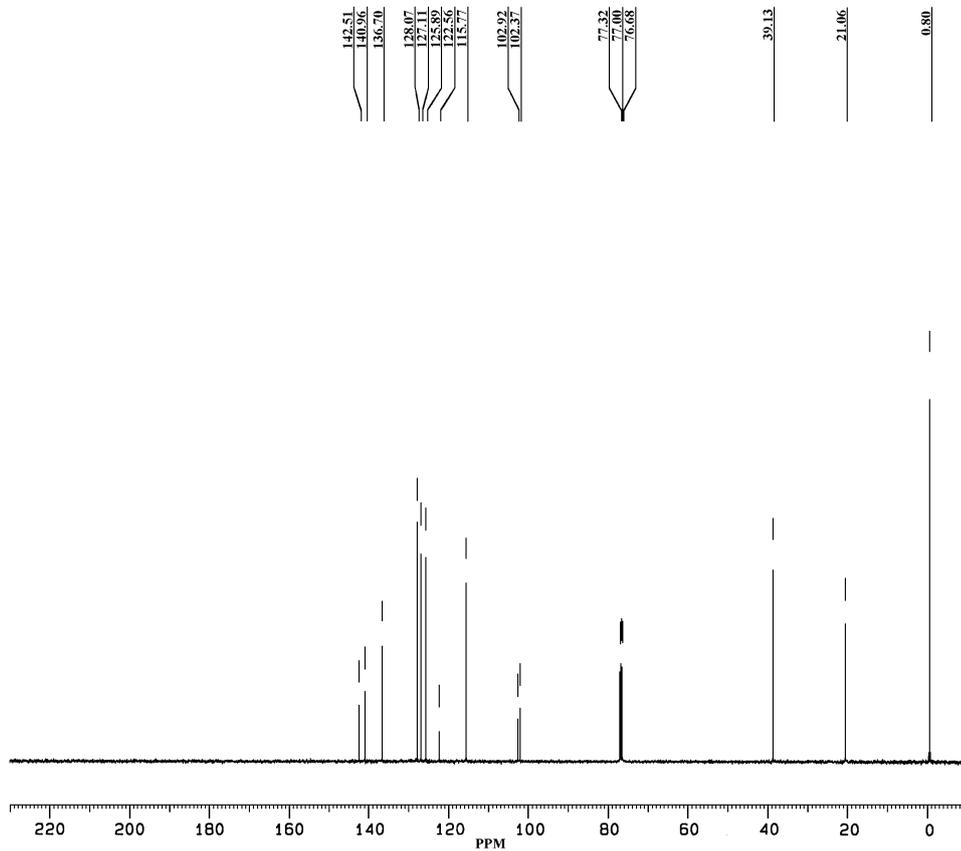


2.2. Abb. 67: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 45**2.3. Abb. 68: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 45**

3. Spektren von 2-Allyl-6-methyl-1-(trimethylsilyl)ethinylbenzol (46)

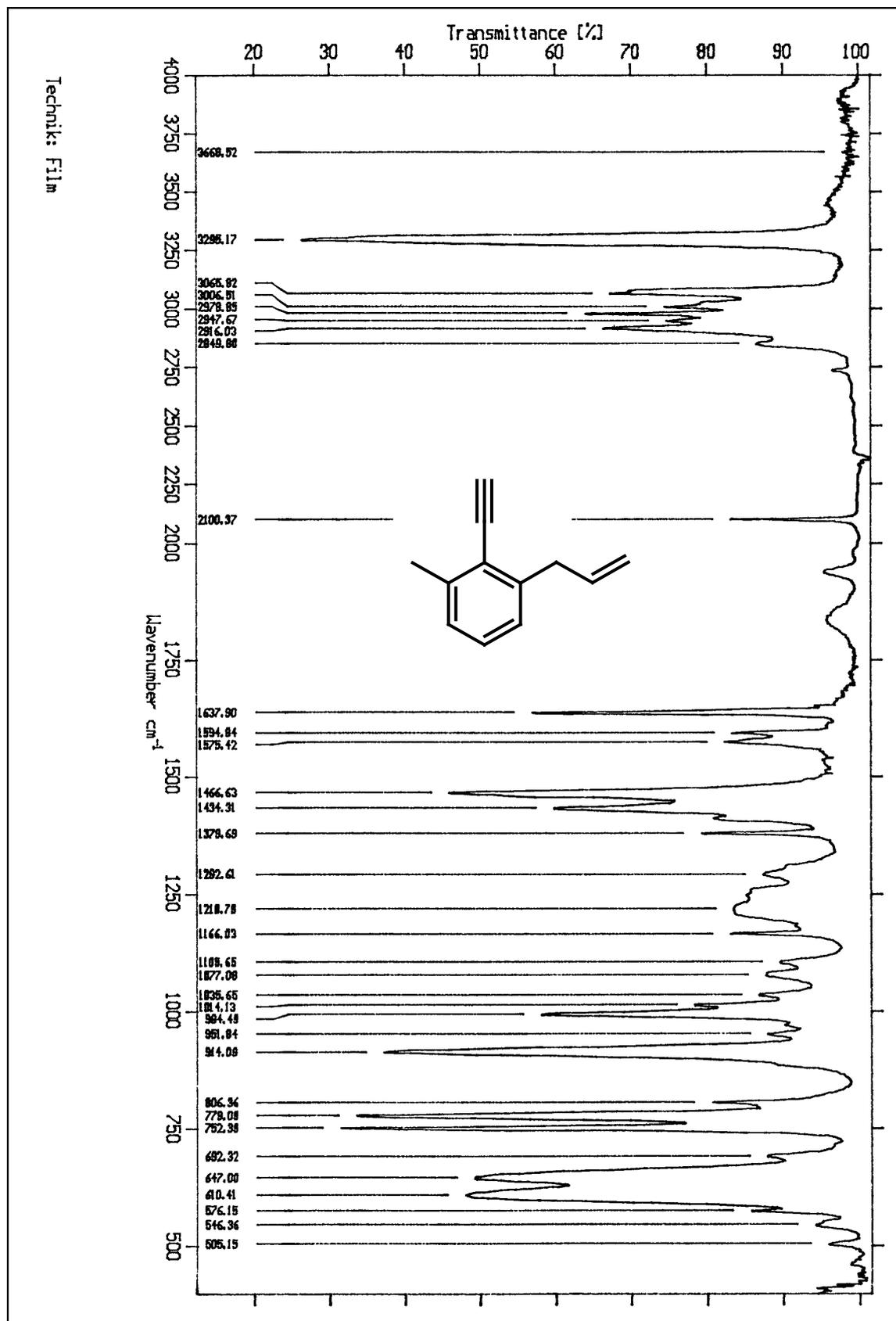
3.1. Abb. 69: IR-Spektrum von Verbindung 46

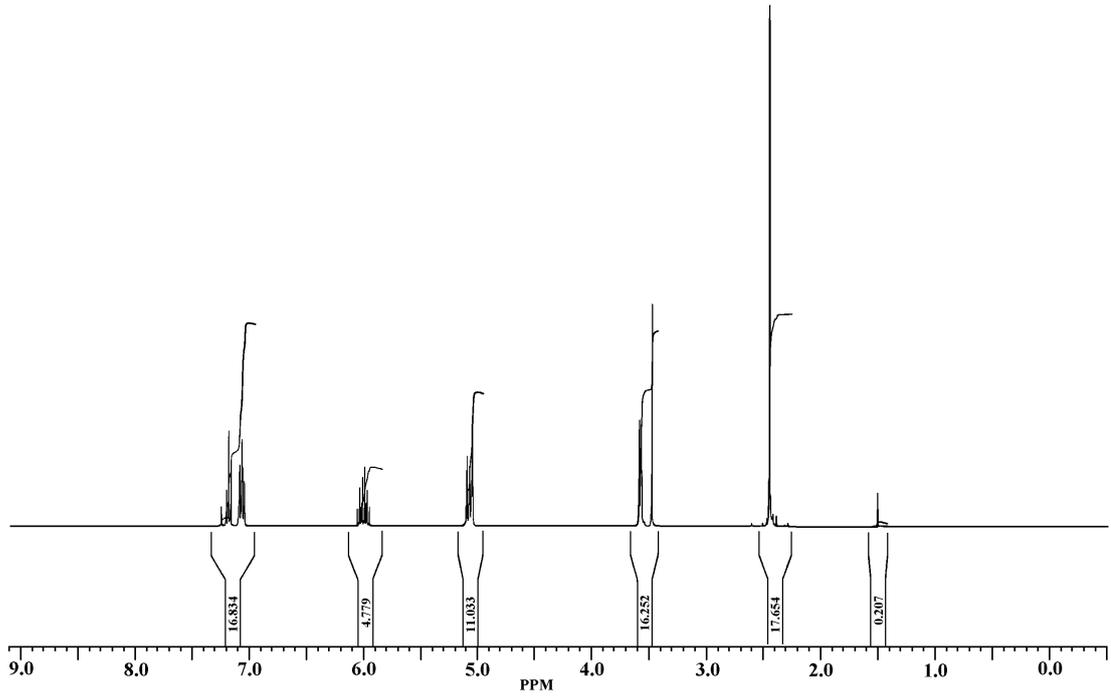
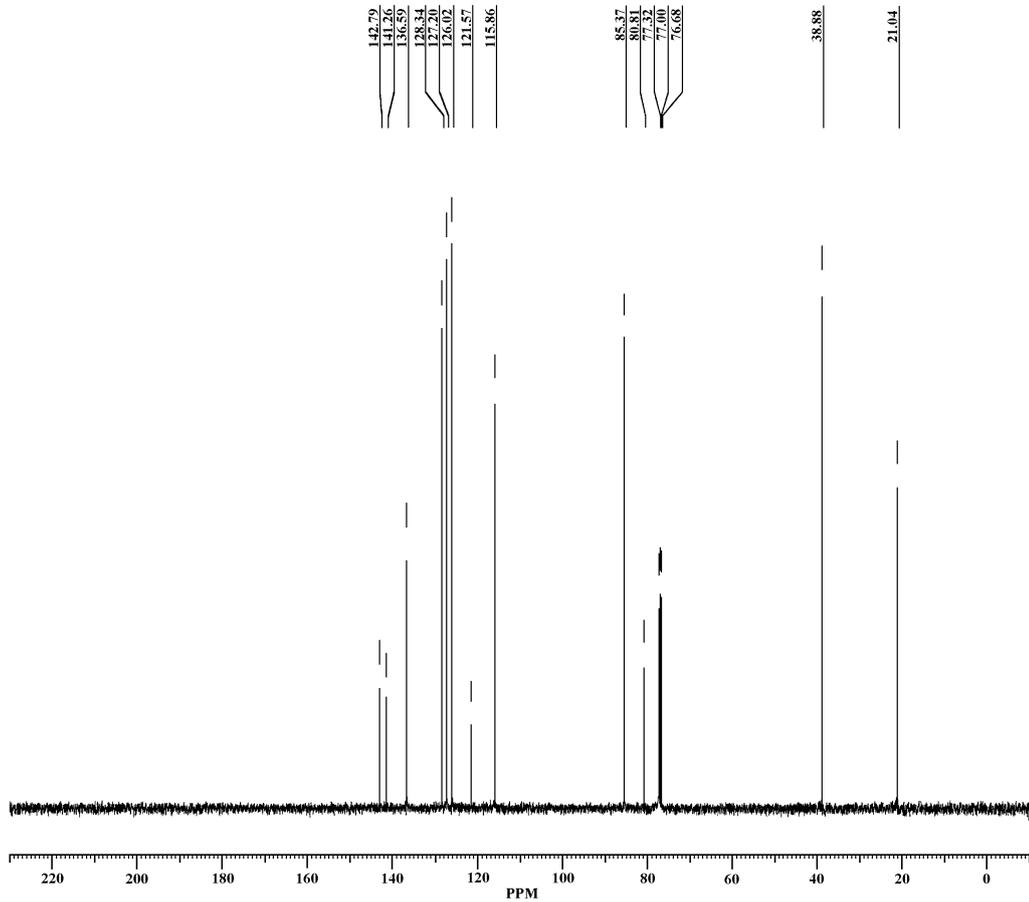


3.2. Abb. 70: ^1H -NMR von Verbindung 46**3.3. Abb. 71: ^{13}C -NMR von Verbindung 46**

4. Spektren von 1-Allyl-2-ethinyl-3-methylbenzol (47)

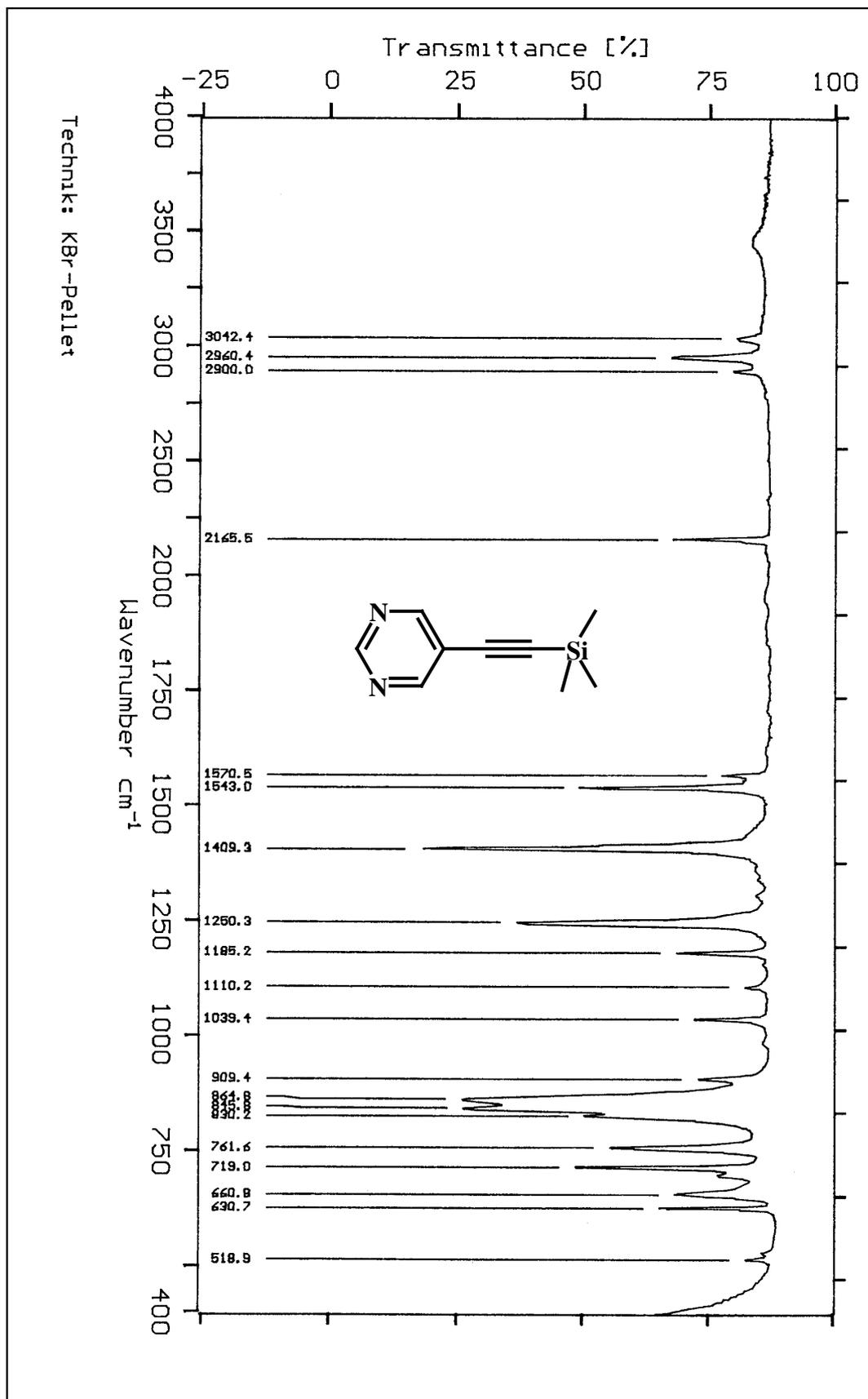
4.1. Abb. 72: IR-Spektrum von Verbindung 47

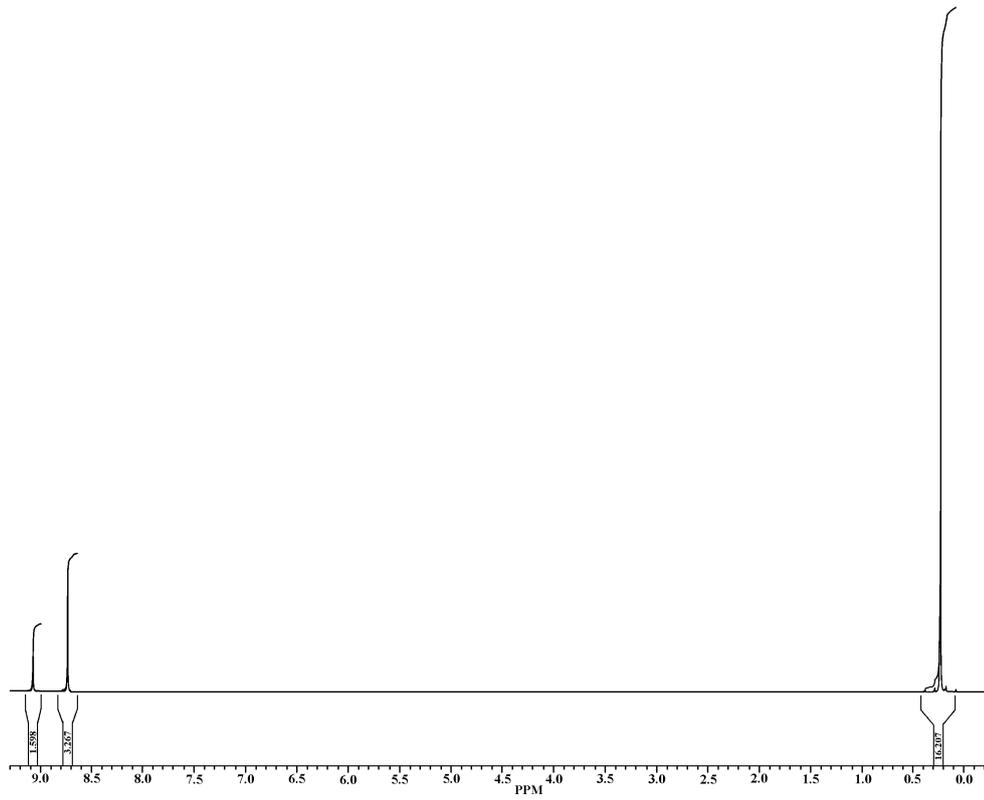
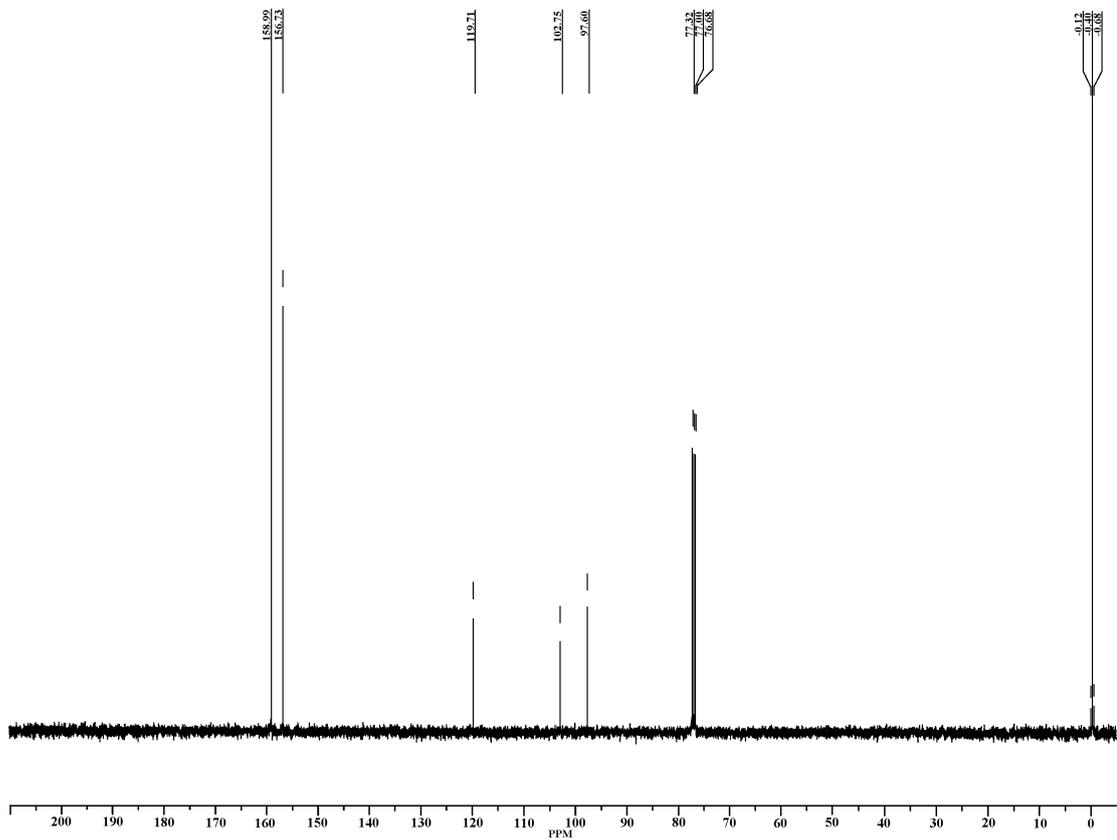


4.2. Abb. 73: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 474.3. Abb. 74: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 47

5. Spektren von 1-(5-Pyrimidyl)-2-trimethylsilylacetylen (49b)

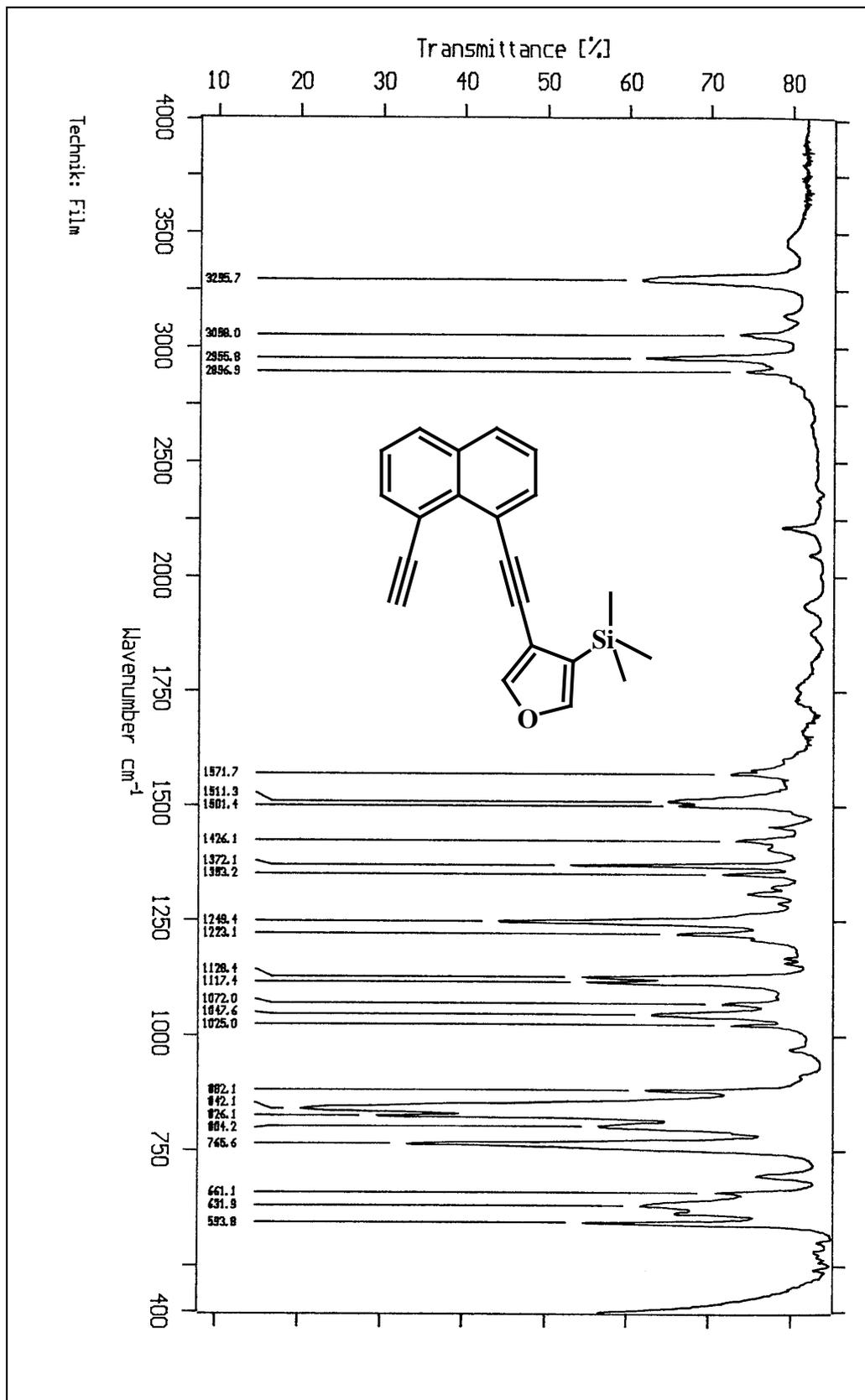
5.1. Abb. 75: IR-Spektrum von Verbindung 49b

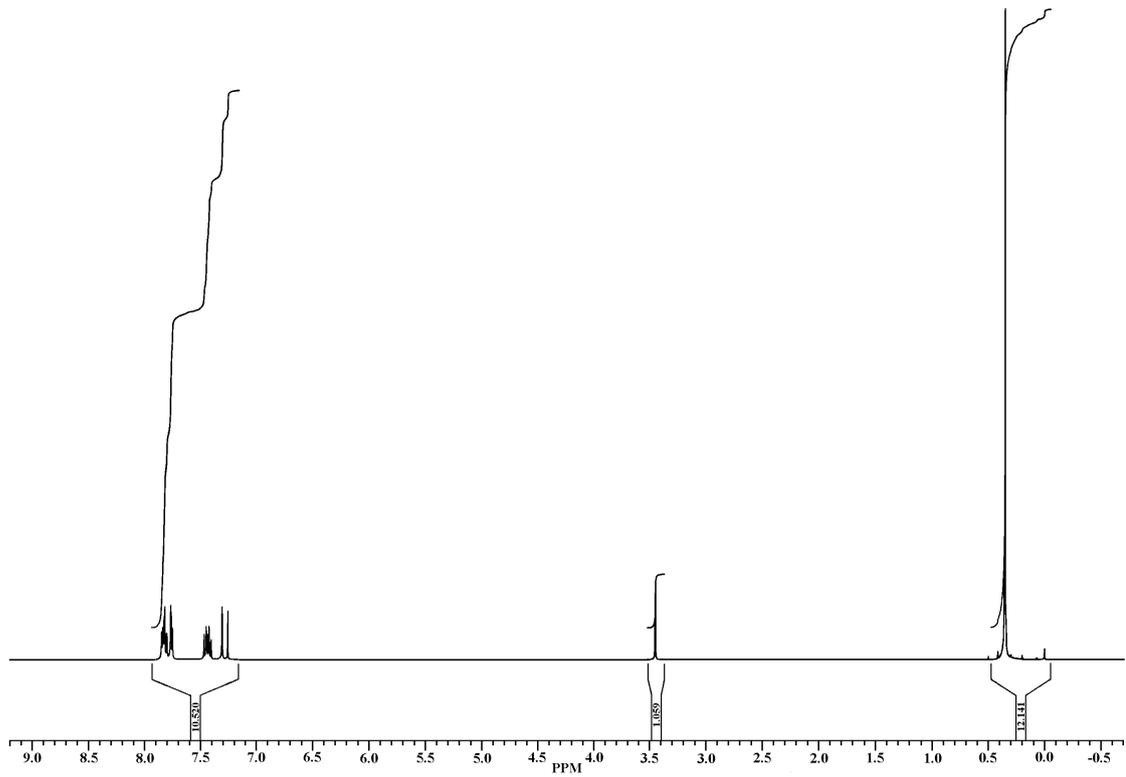
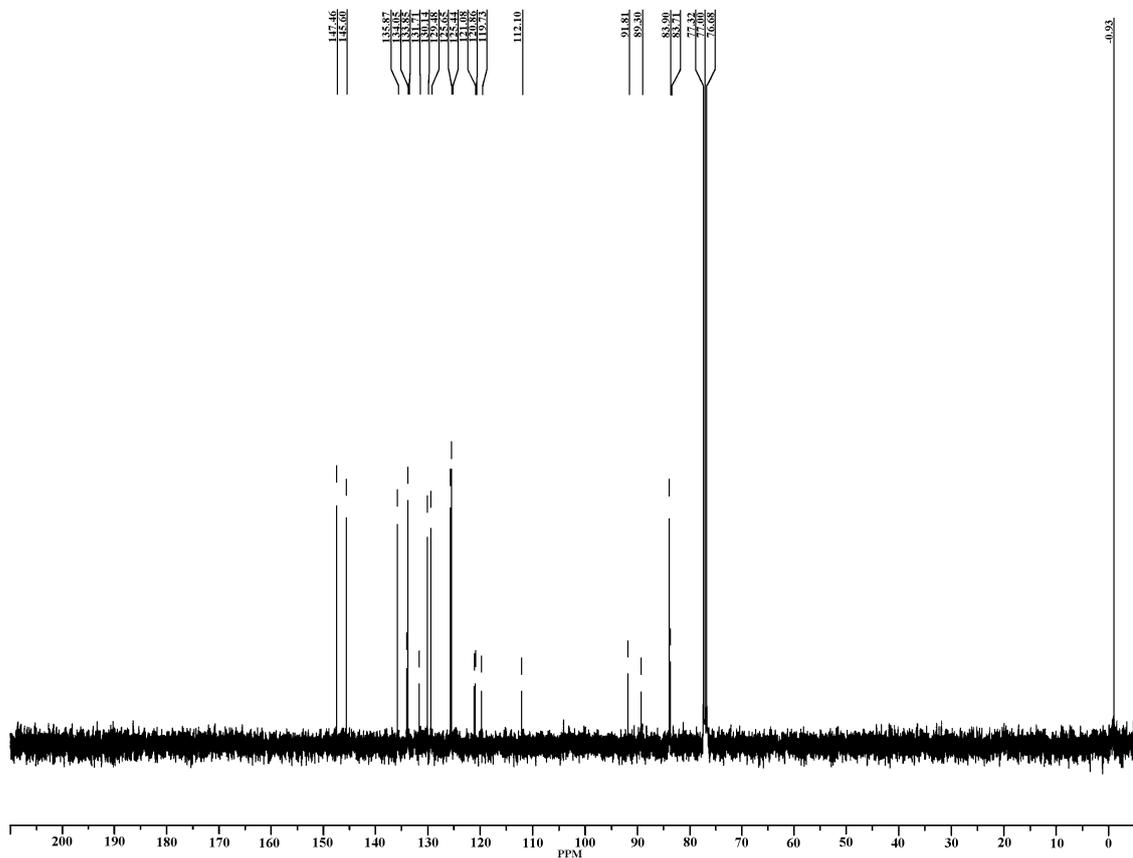


5.2. Abb. 76: ^1H -NMR-Spektrum von Verbindung 49b**5.3. Abb. 77: ^{13}C -NMR-Spektrum von Verbindung 49b**

6. Spektren von 1-Ethynyl-8-[(4-trimethylsilyl)-3-furanylethynyl]naphthalin (56)

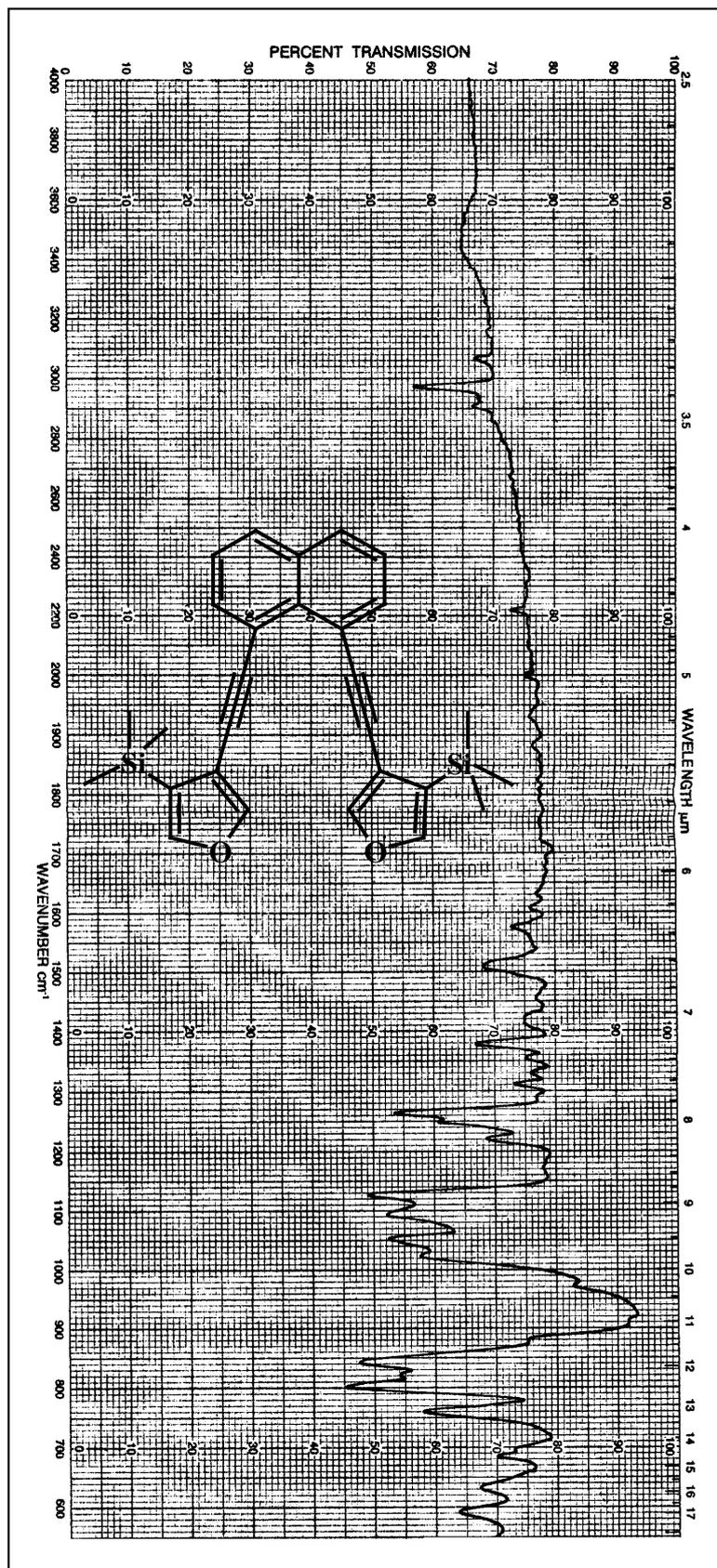
6.1. Abb. 78: IR-Spektrum von Verbindung 56

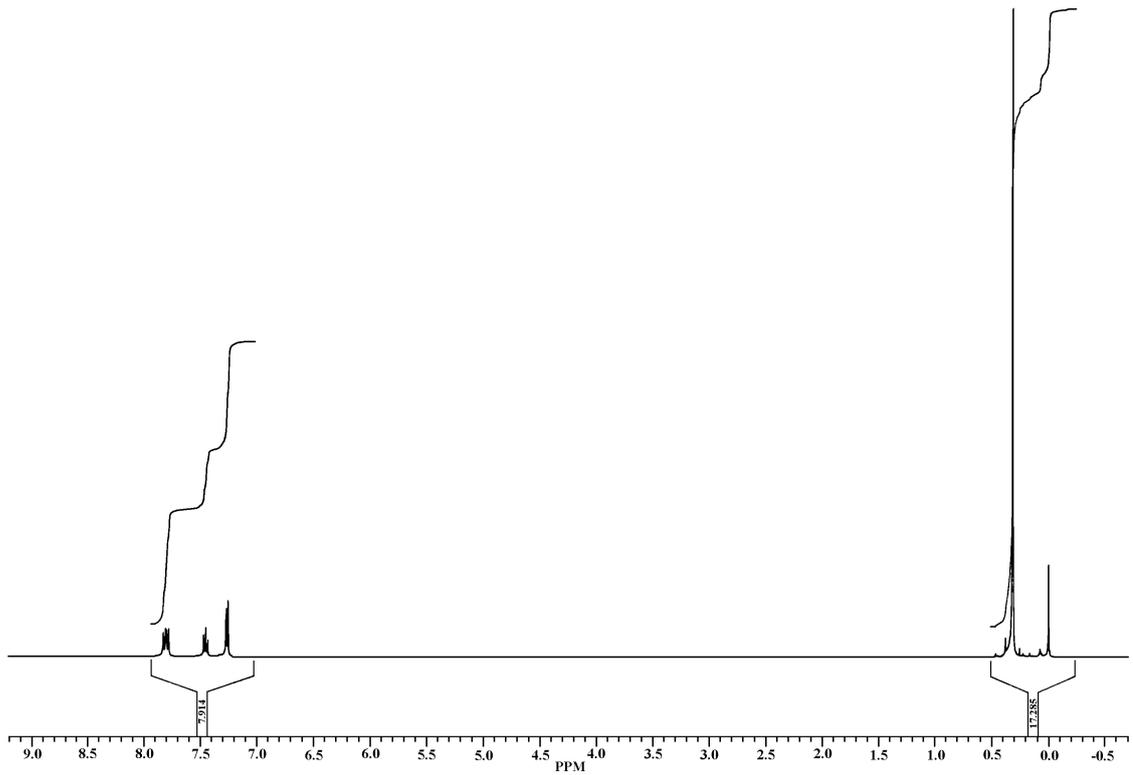
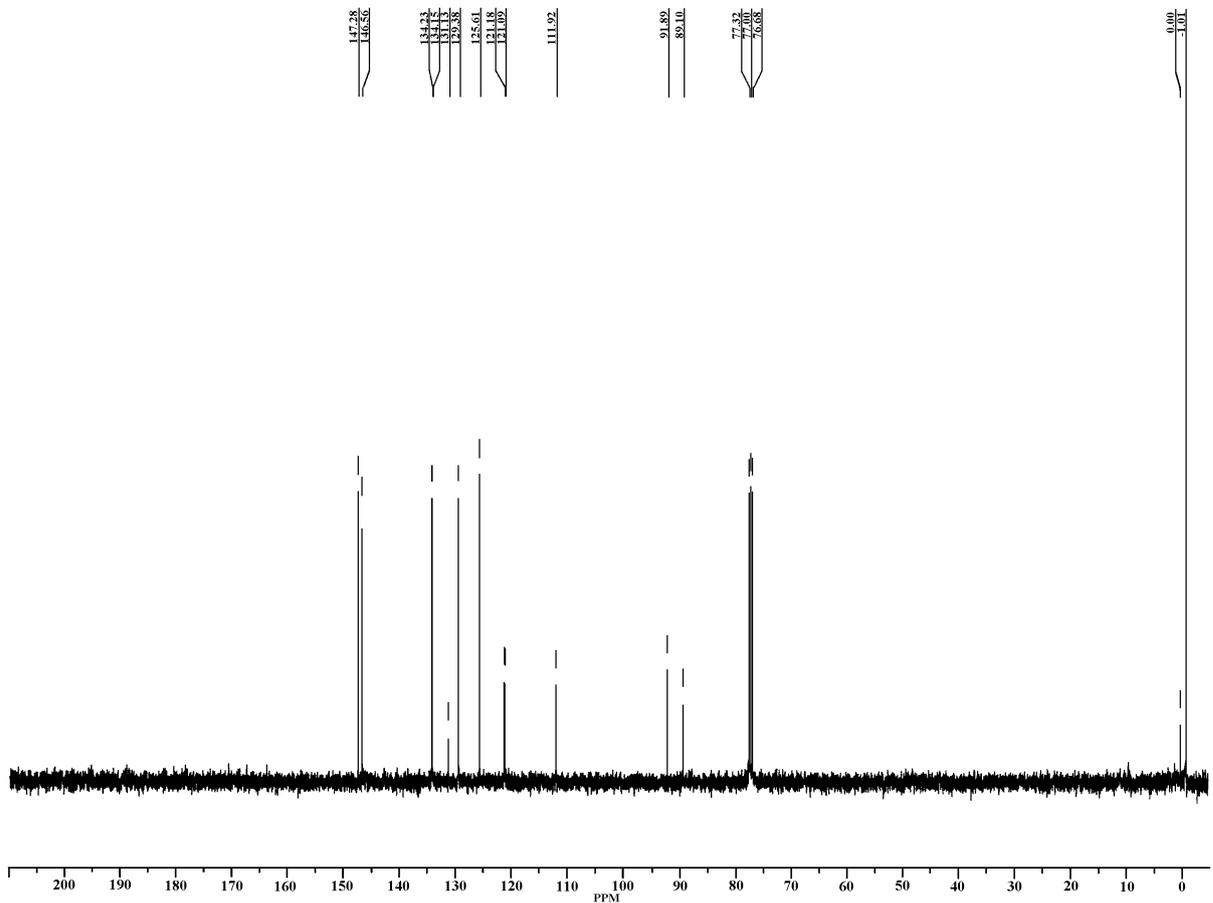


6.2. Abb. 79: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 566.3. Abb. 80: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 56

7. Spektren von 1,8-Bis[(4-trimethylsilyl)-3-furanylethynyl]naphthalin (51a)

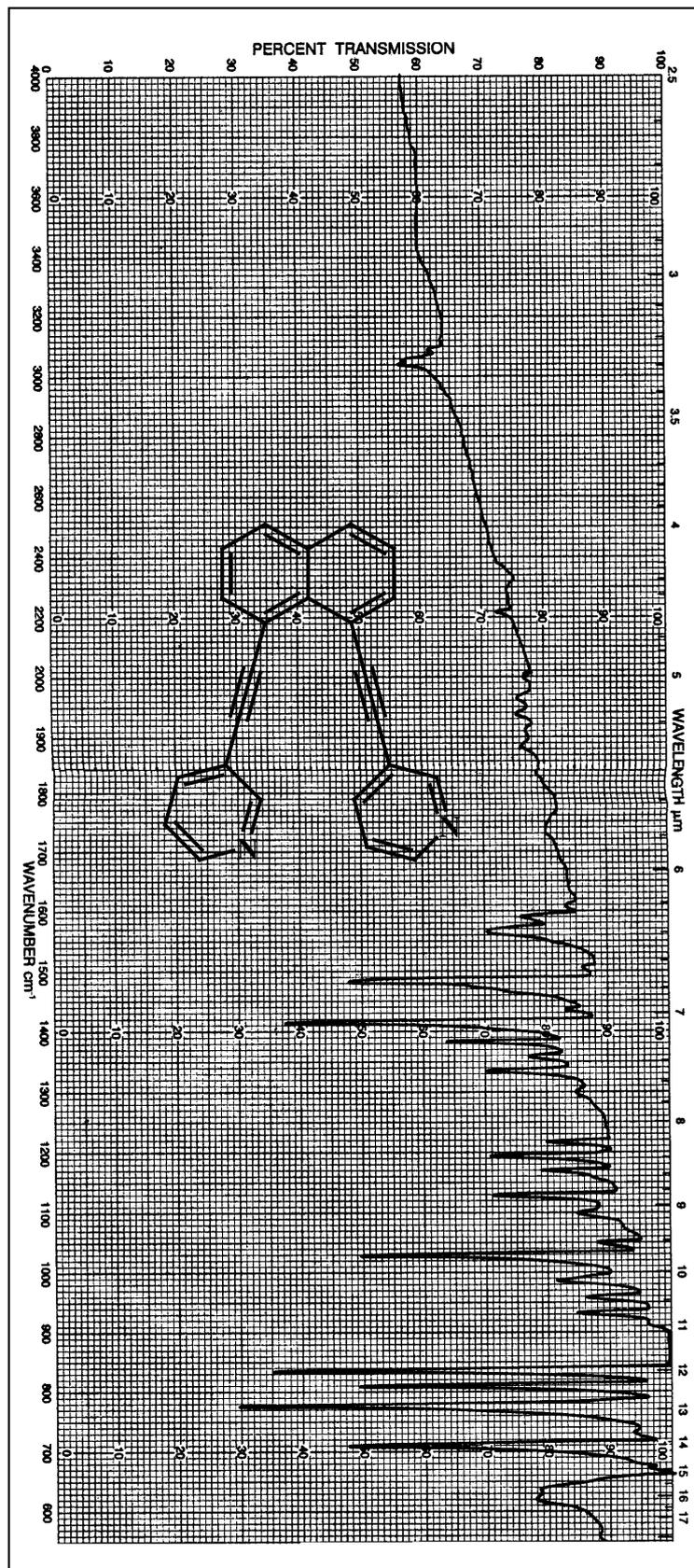
7.1. Abb. 81: IR-Spektrum von Verbindung 51a

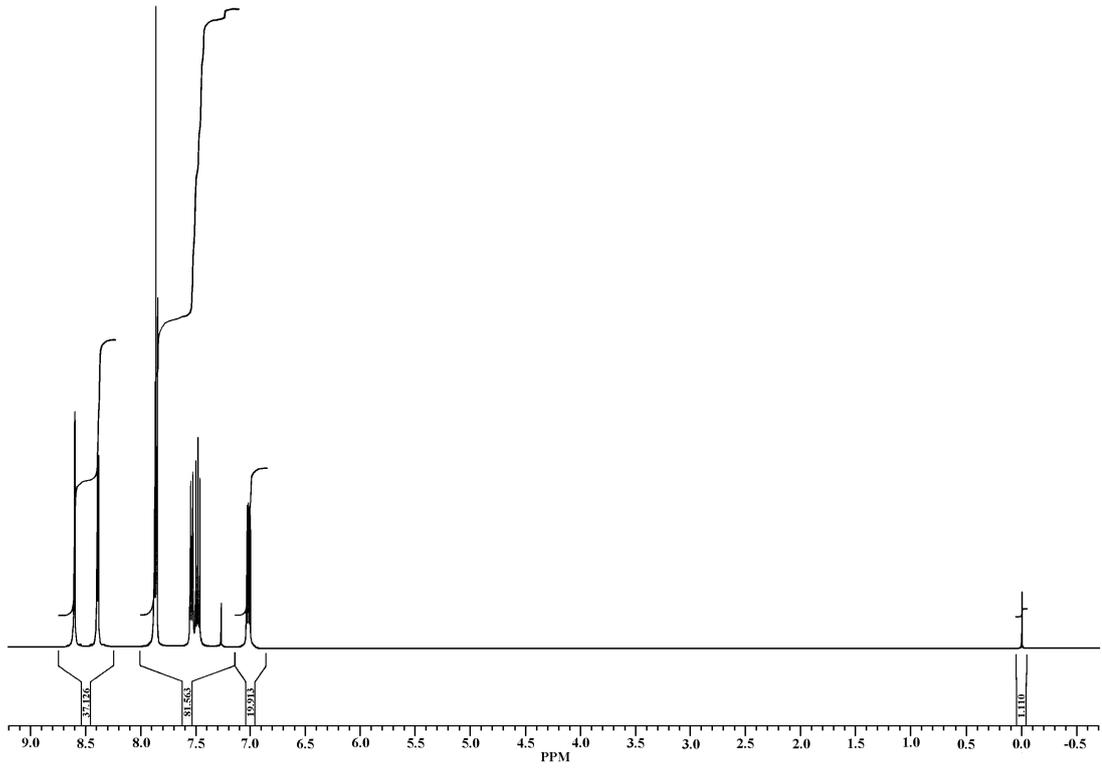
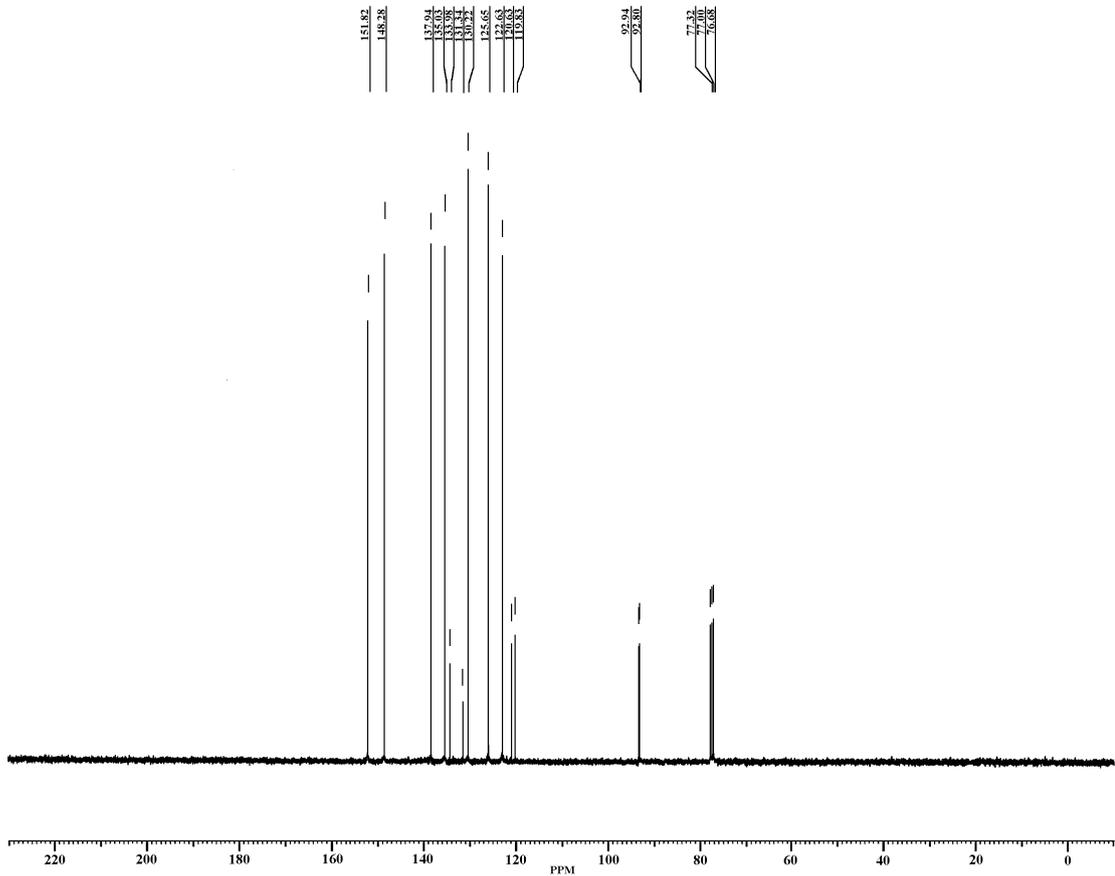


7.2. Abb. 82: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 51a7.3. Abb. 83: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 51a

8. Spektren von 1,8-Bis(3-pyridylethynyl)naphthalin (51b)

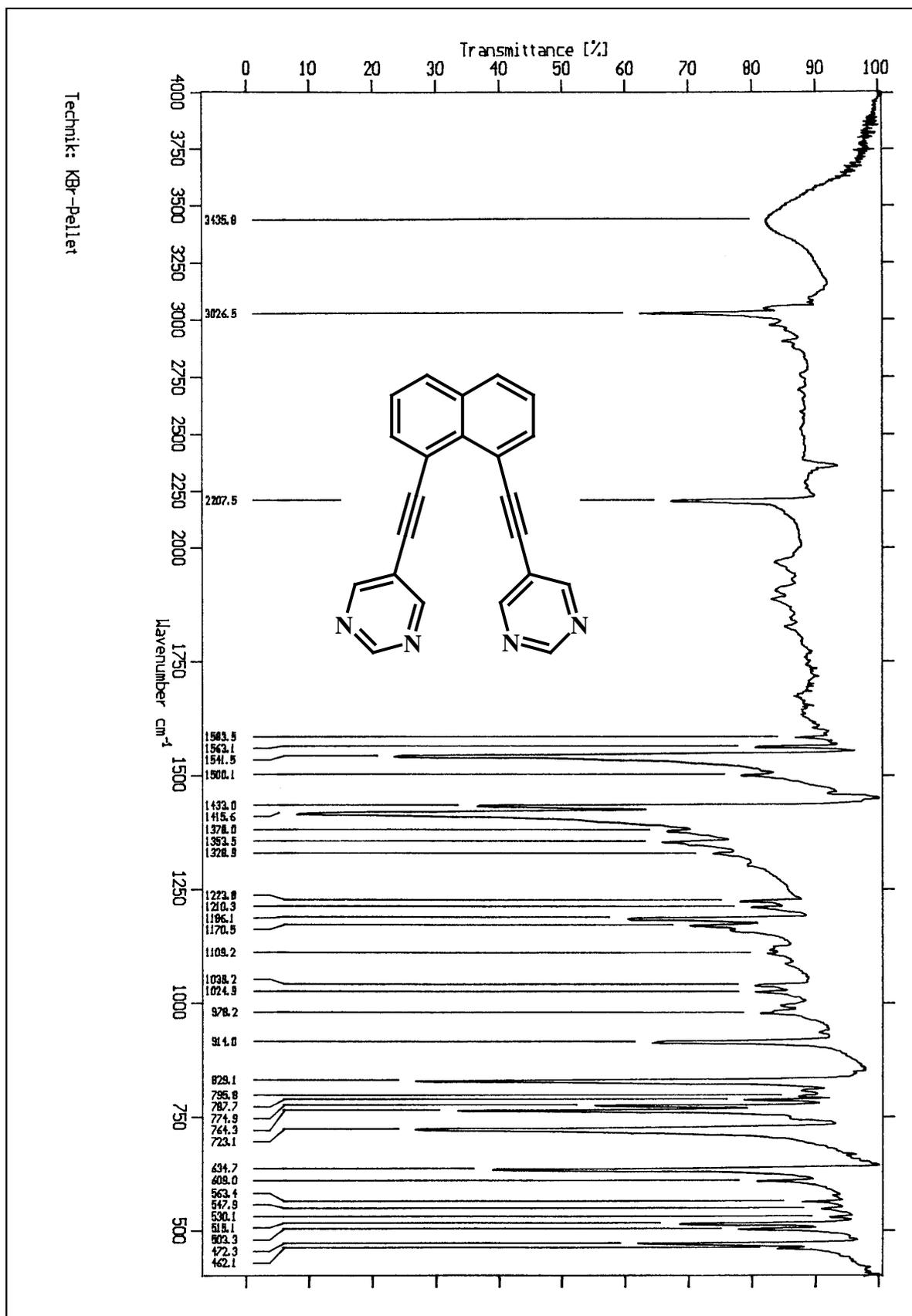
8.1. Abb. 84: IR-Spektrum von Verbindung 51b

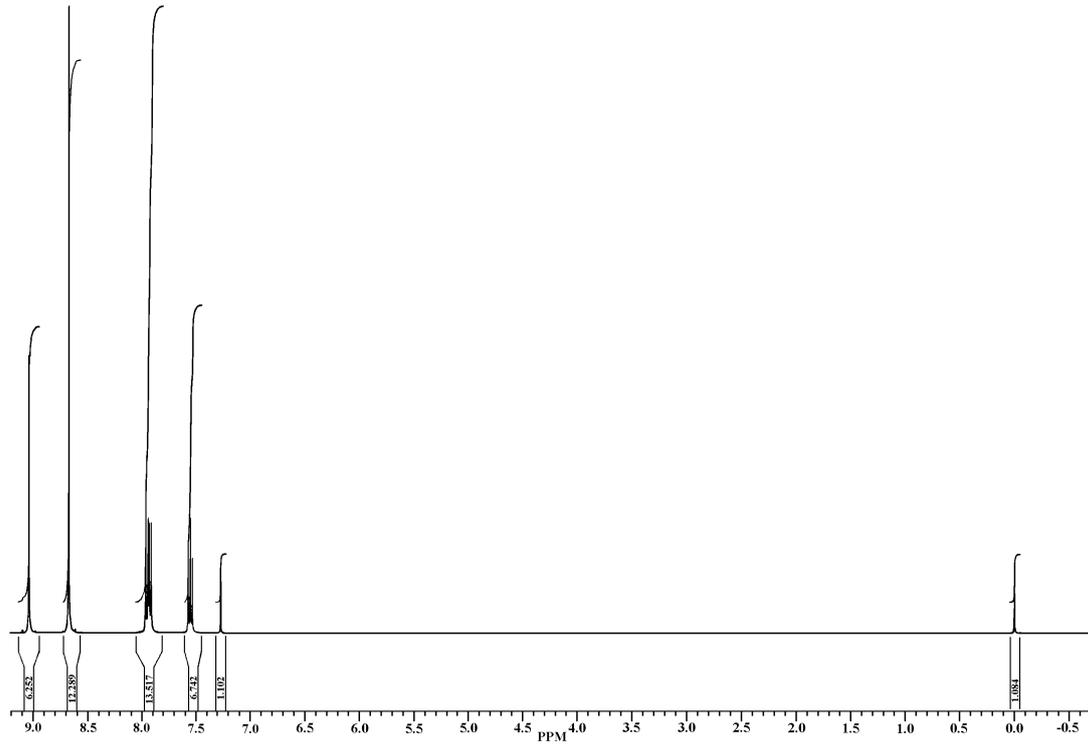
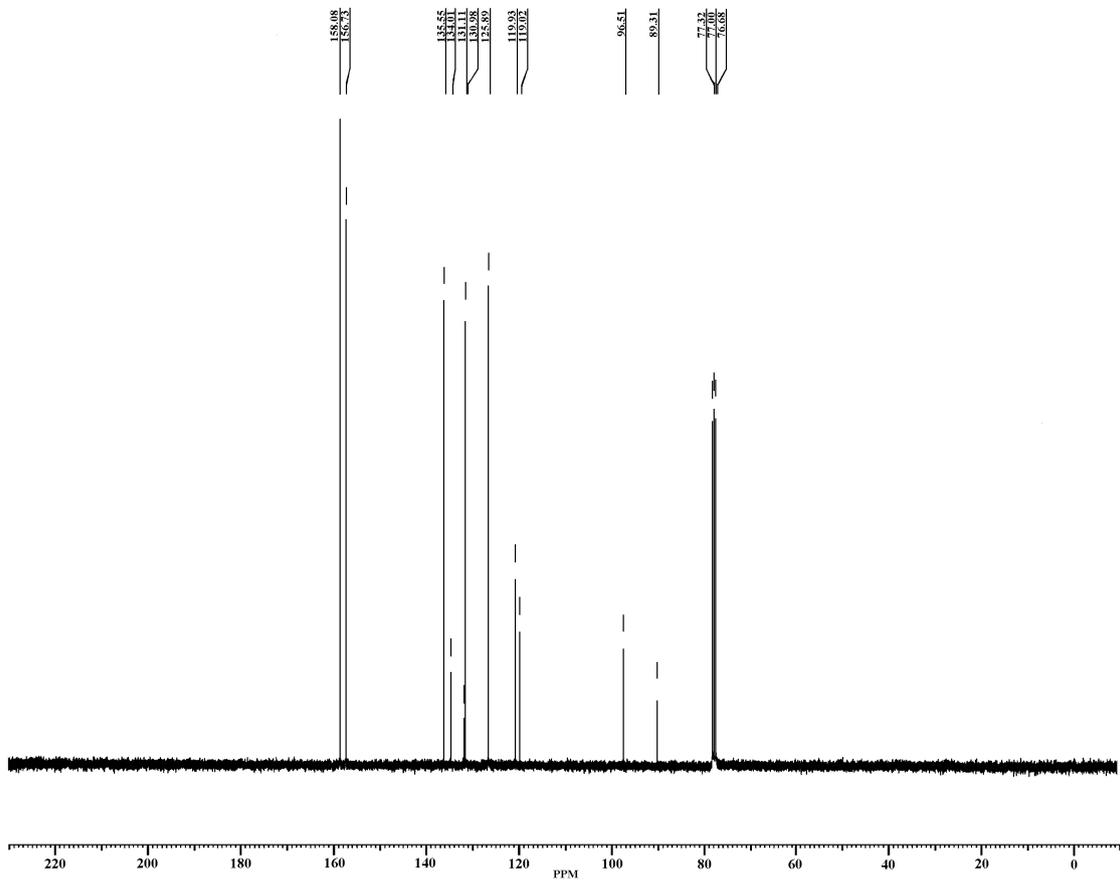


8.2. Abb. 85: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 51b**8.3. Abb. 86: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 51b**

9. Spektren von 1,8-Bis(5-pyrimidylethynyl)naphthalin (51c)

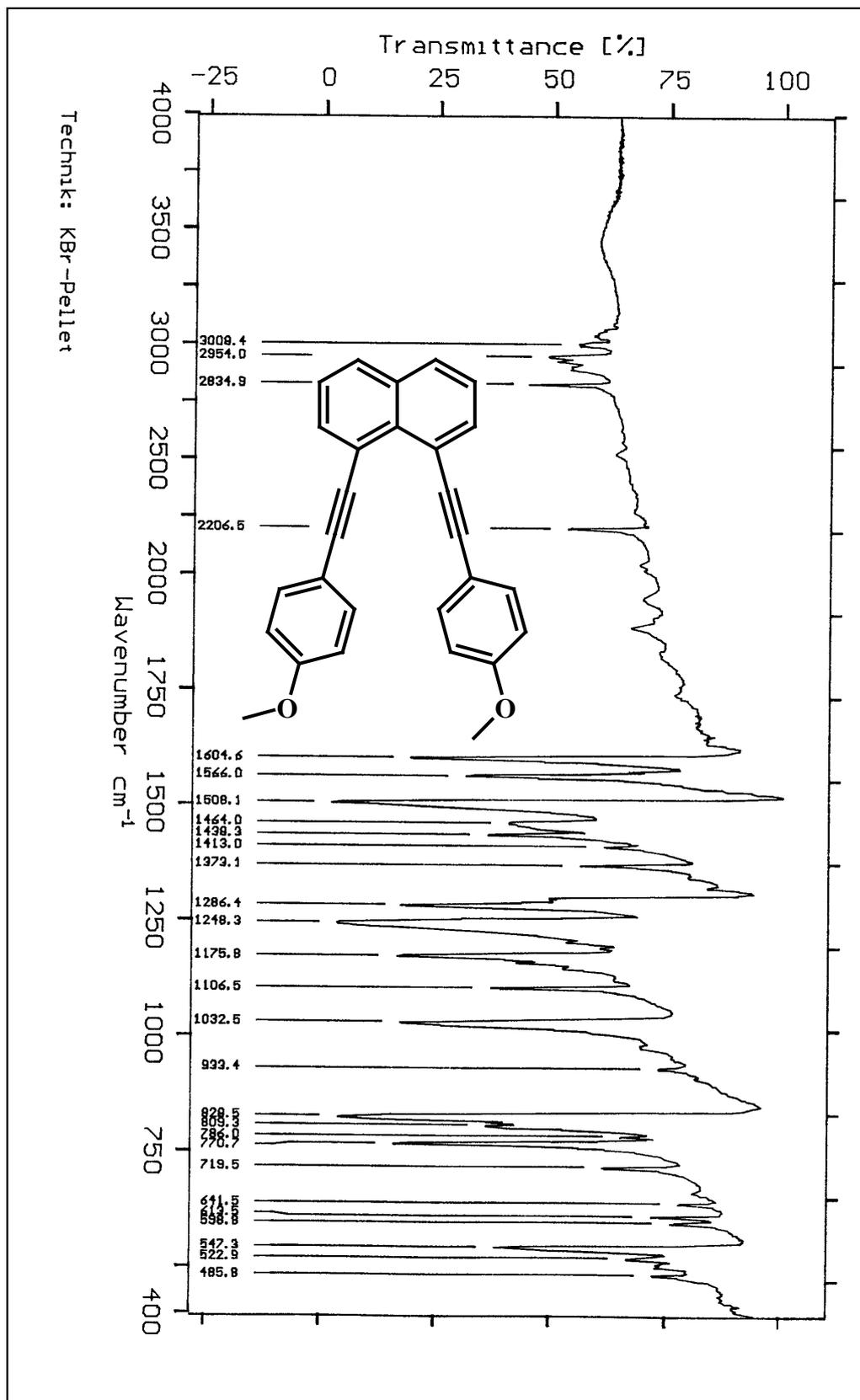
9.1. Abb.87: IR-Spektrum von Verbindung 51c

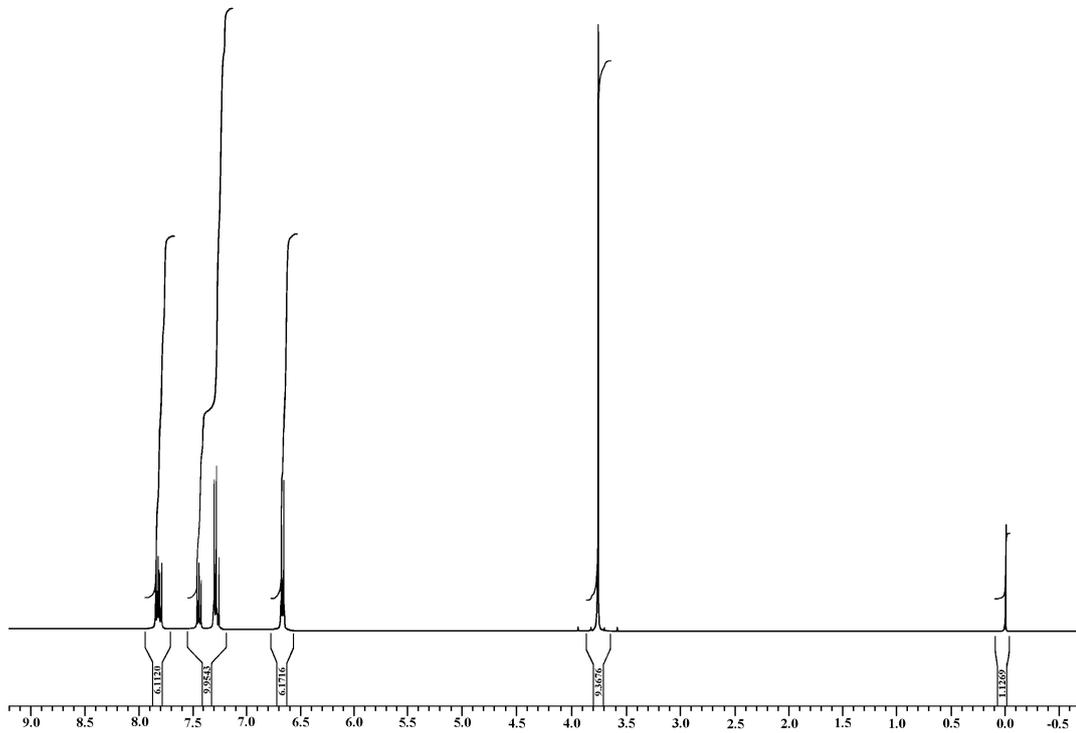
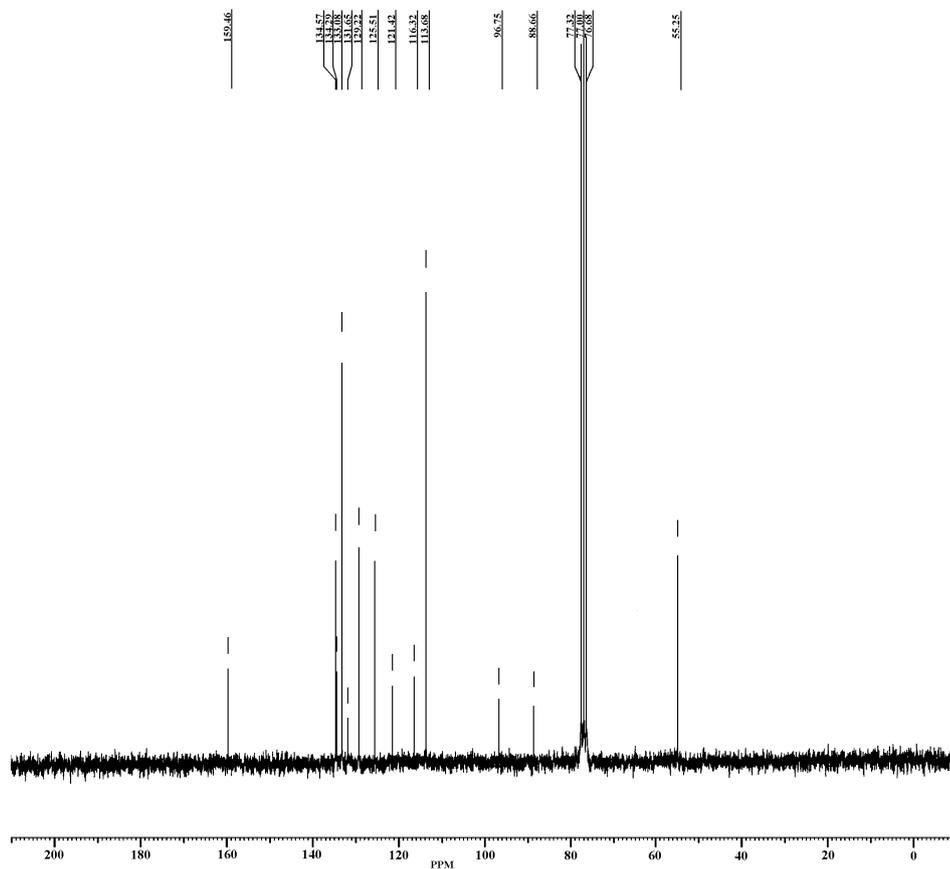


9.2. Abb. 88: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 51c**9.3. Abb. 89: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 51c**

10. Spektren von 1,8-Bis(4-anisylethynyl)naphthalin (51d)

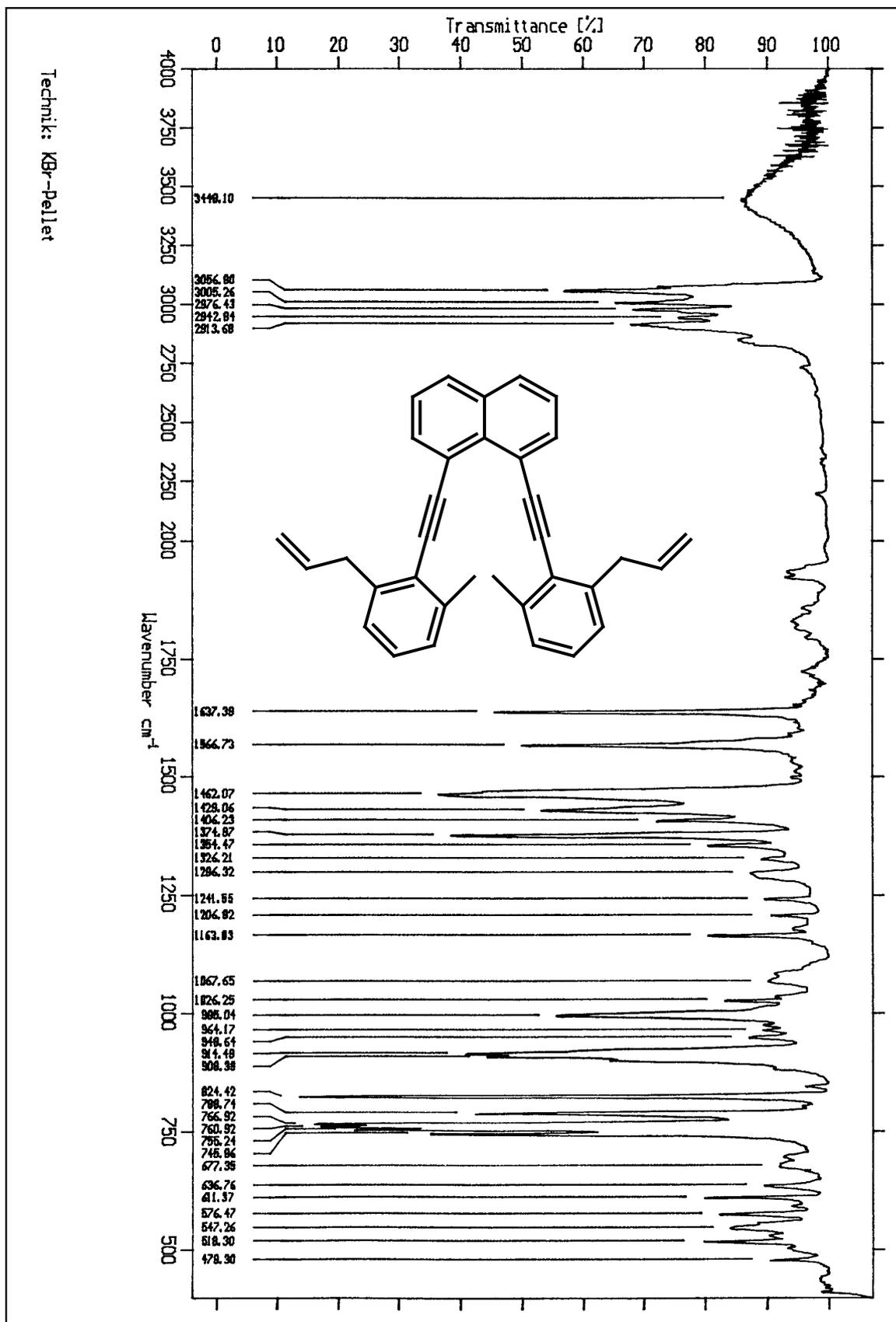
10.1. Abb. 90: IR-Spektrum von Verbindung 51d

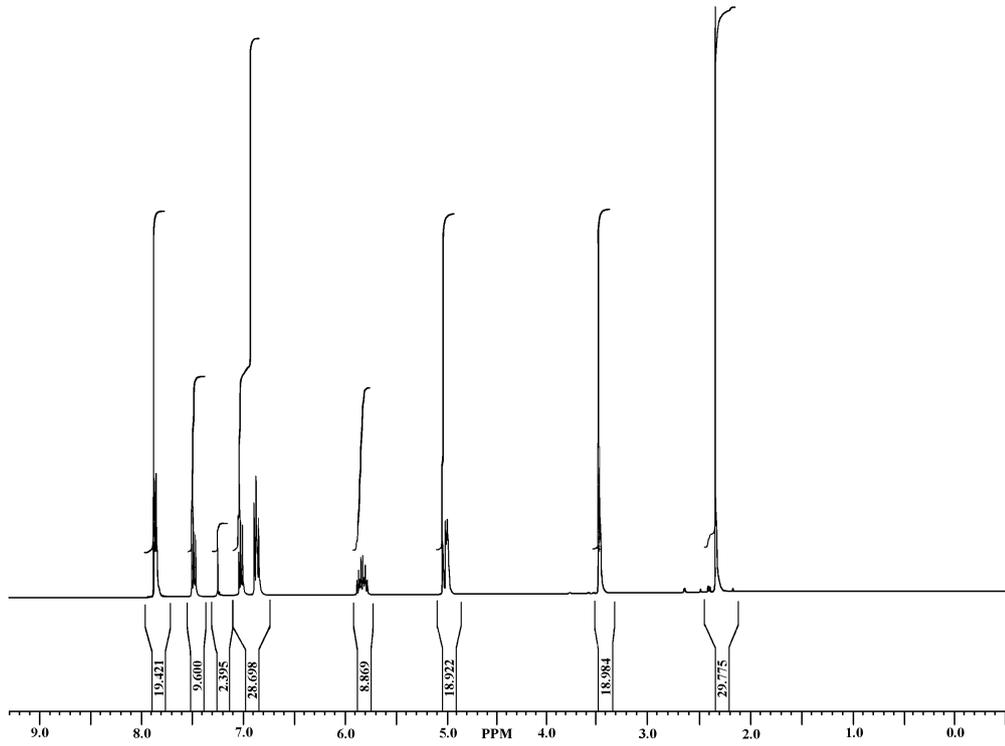
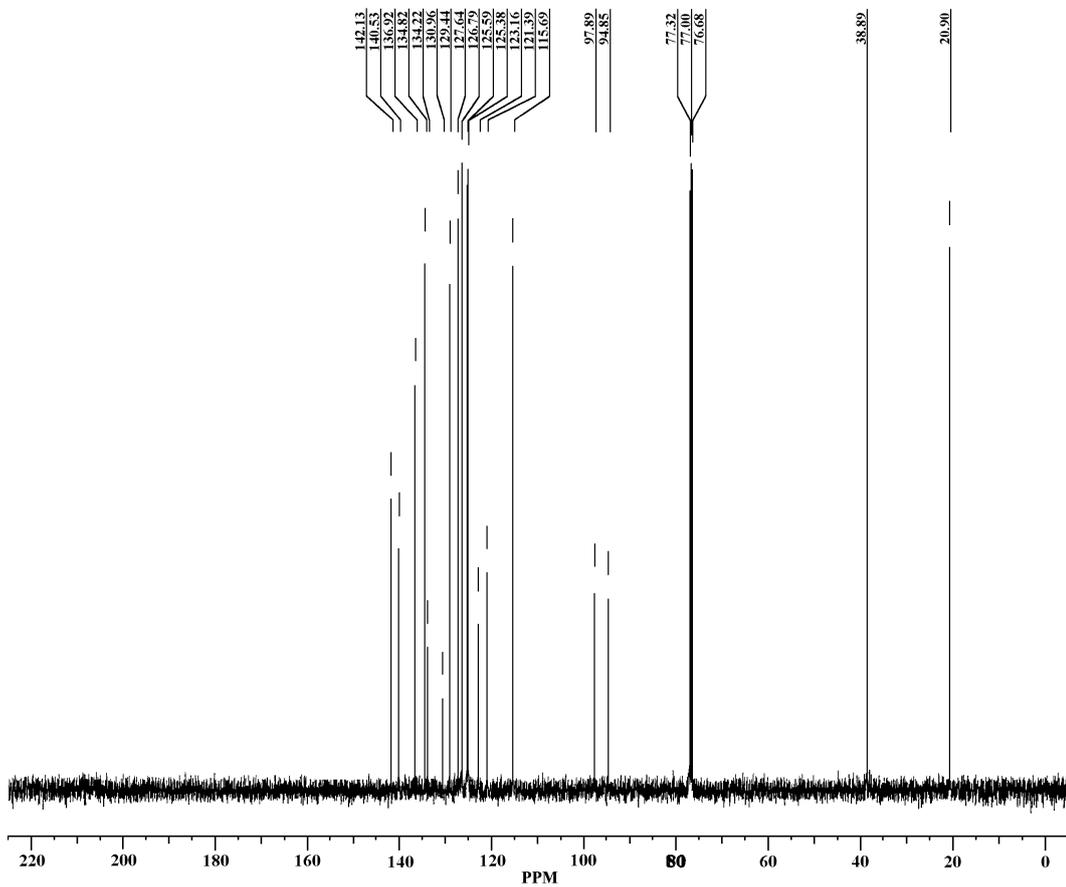


10.2. Abb. 91: ^1H -NMR von Verbindung 51d**10.3. Abb. 92: ^{13}C -NMR von Verbindung 51d**

11. Spektren von 1,8-Bis[(2-allyl-6-methylphenyl)ethynyl]naphthalin (51e)

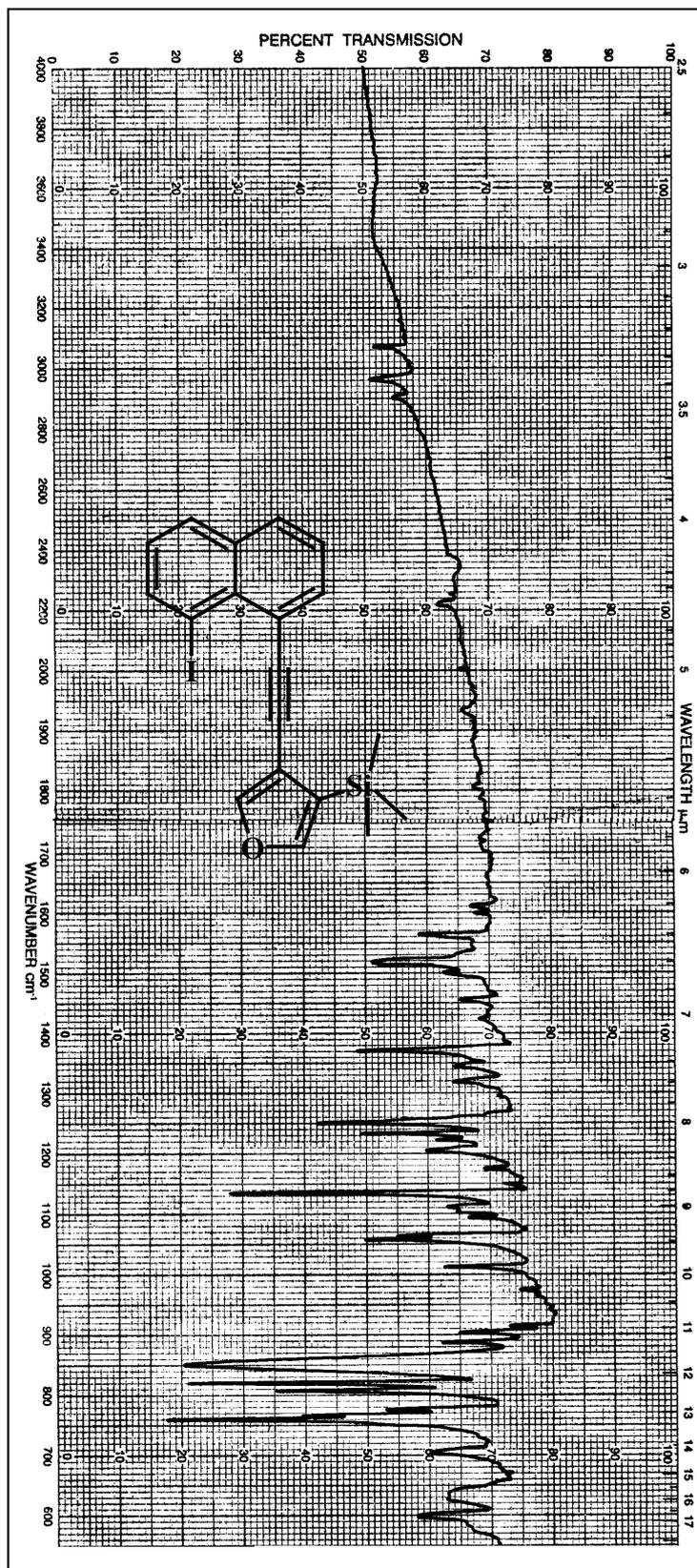
11.1. Abb. 93: IR-Spektrum von Verbindung 51e

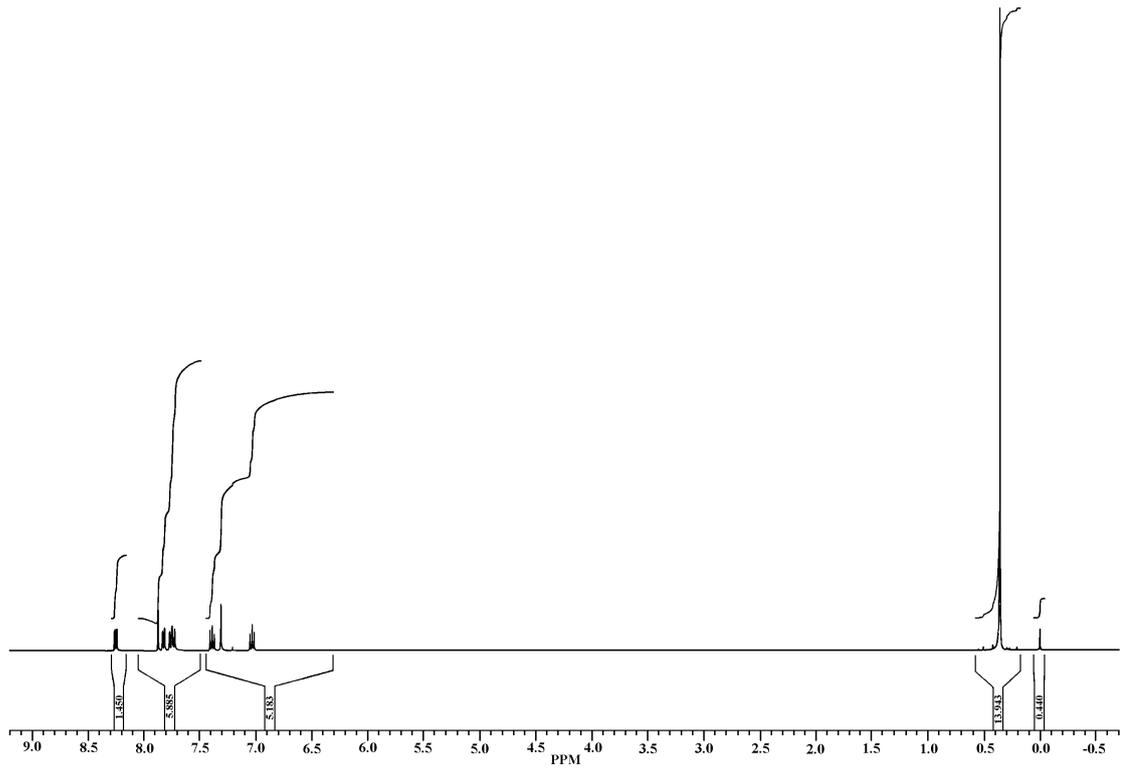
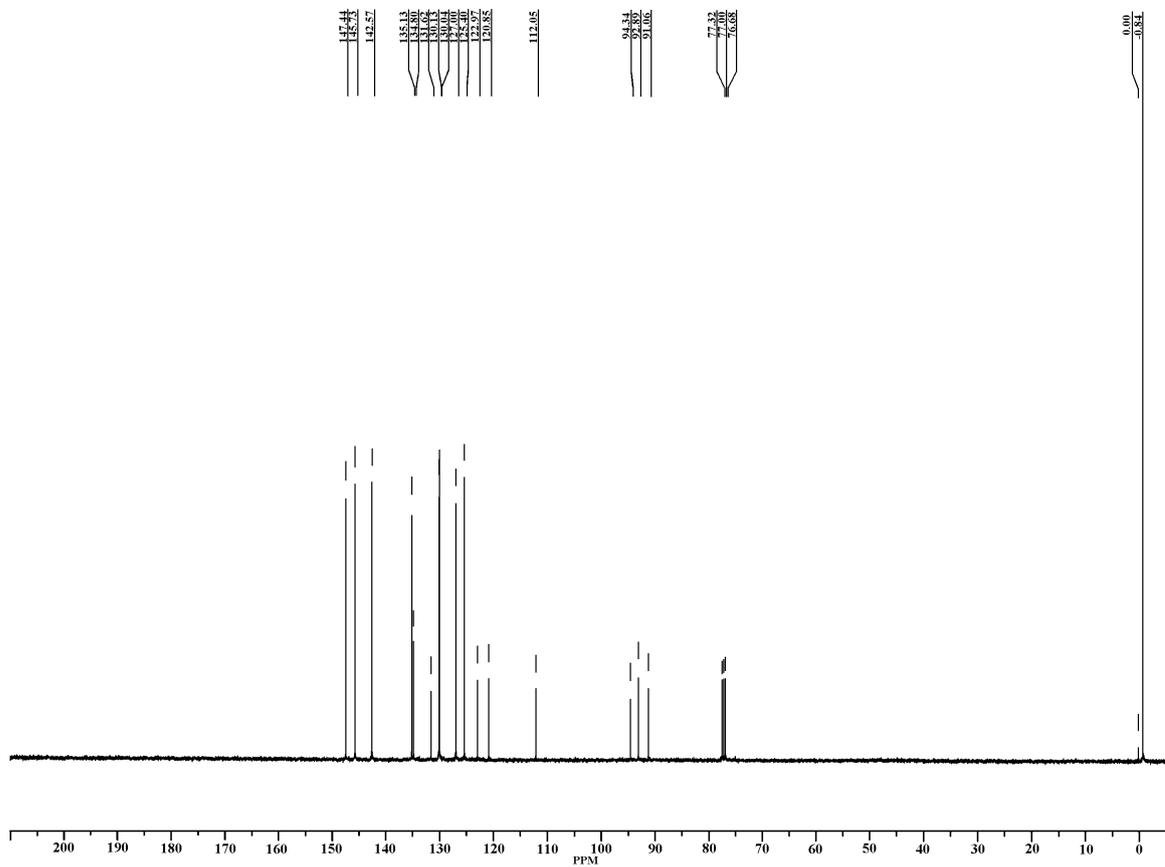


11.2. Abb.94: ^1H -NMR von Verbindung 51e**11.3. Abb. 95: ^{13}C -NMR von Verbindung 51e**

12. Spektren von 1-Iod-8-[(4-Trimethylsilyl)-3-furanylethynyl]naphthalin (52a)

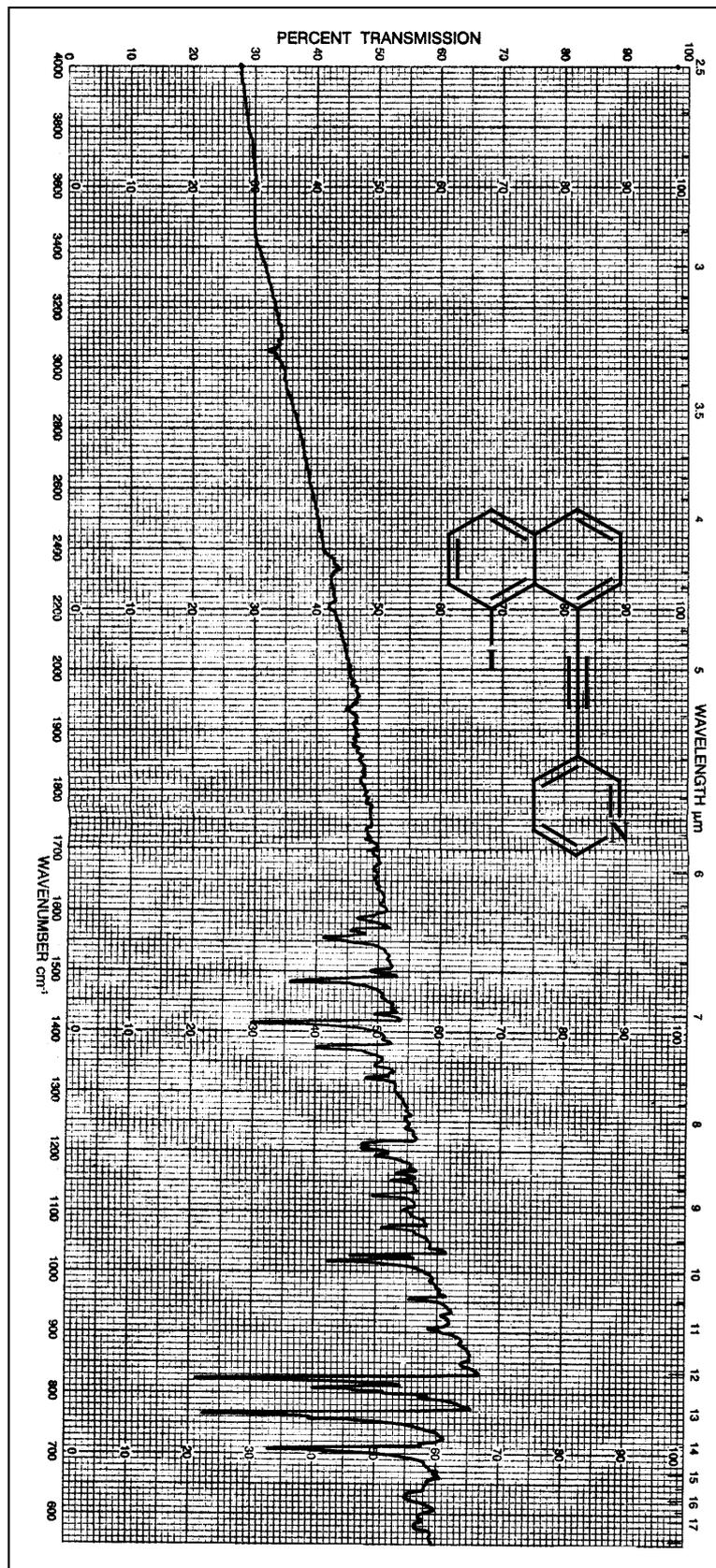
12.1. Abb. 96: IR-Spektrum von Verbindung 52a

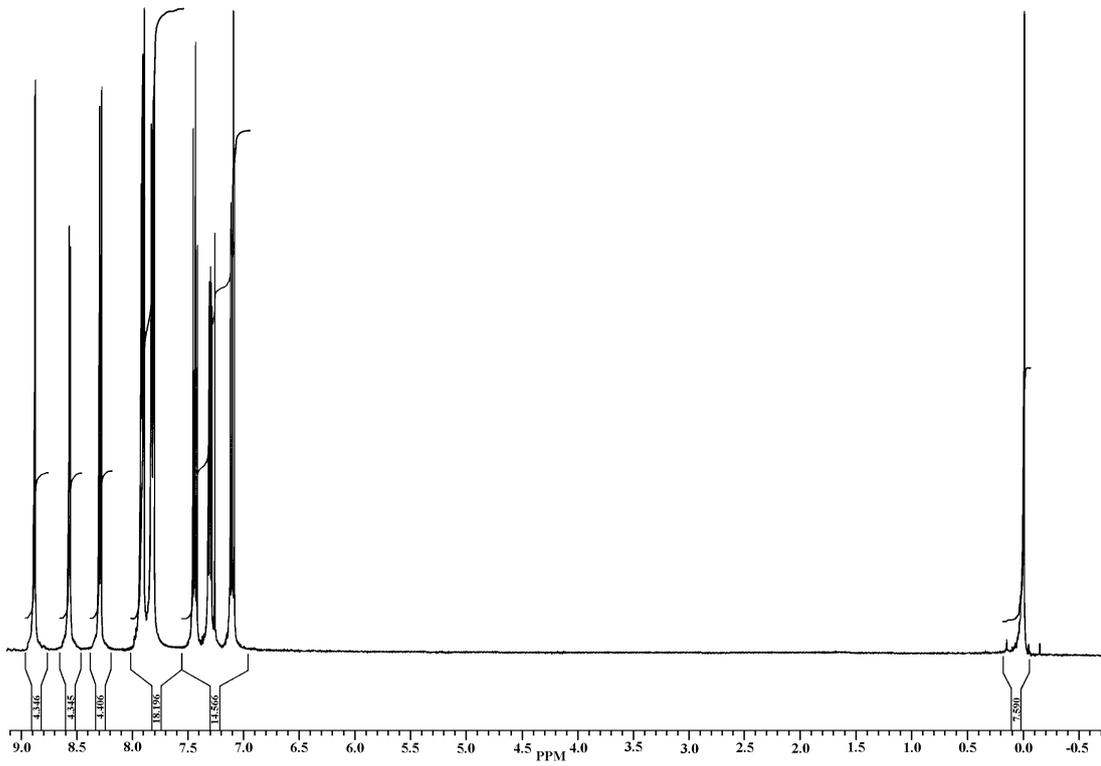
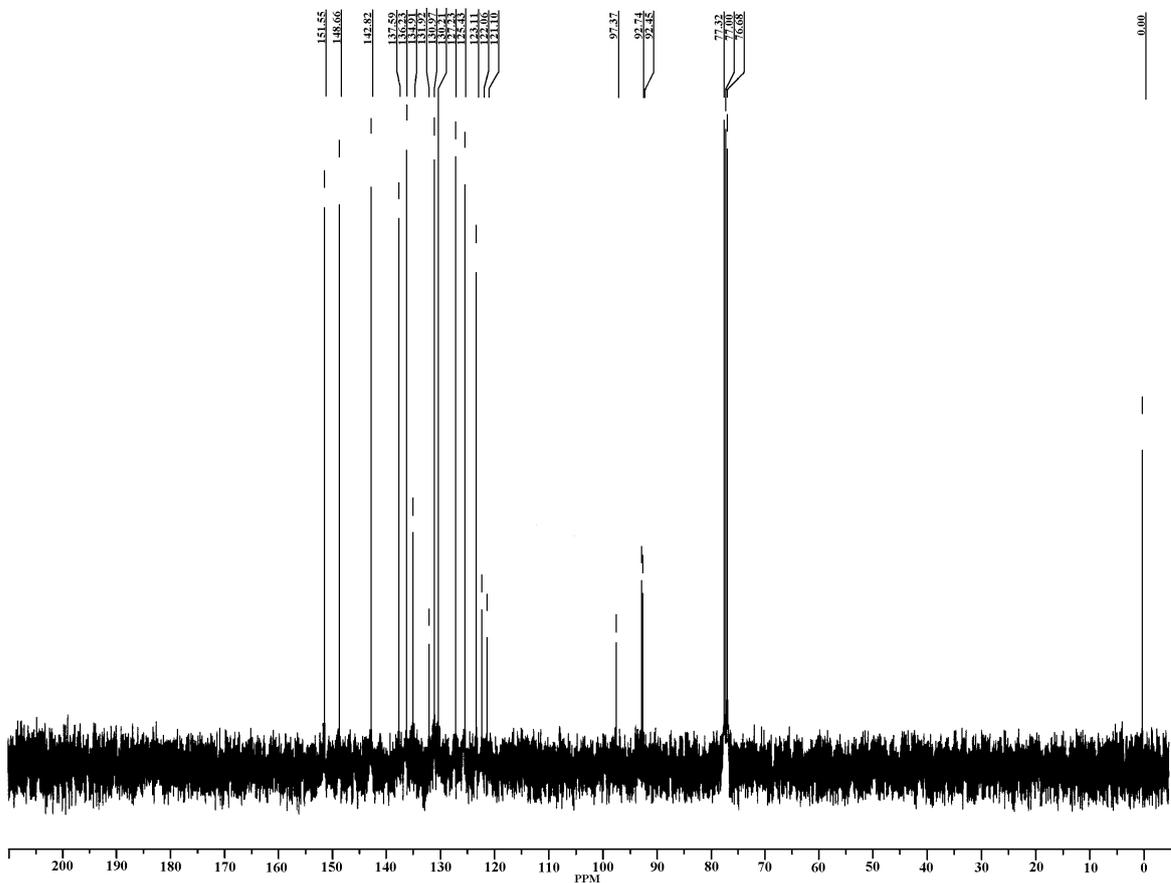


12.2. Abb. 97: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 52a12.3. Abb. 98: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 52a

13. Spektren von 1-Iod-8-(3-pyridylethynyl)naphthalin (52b)

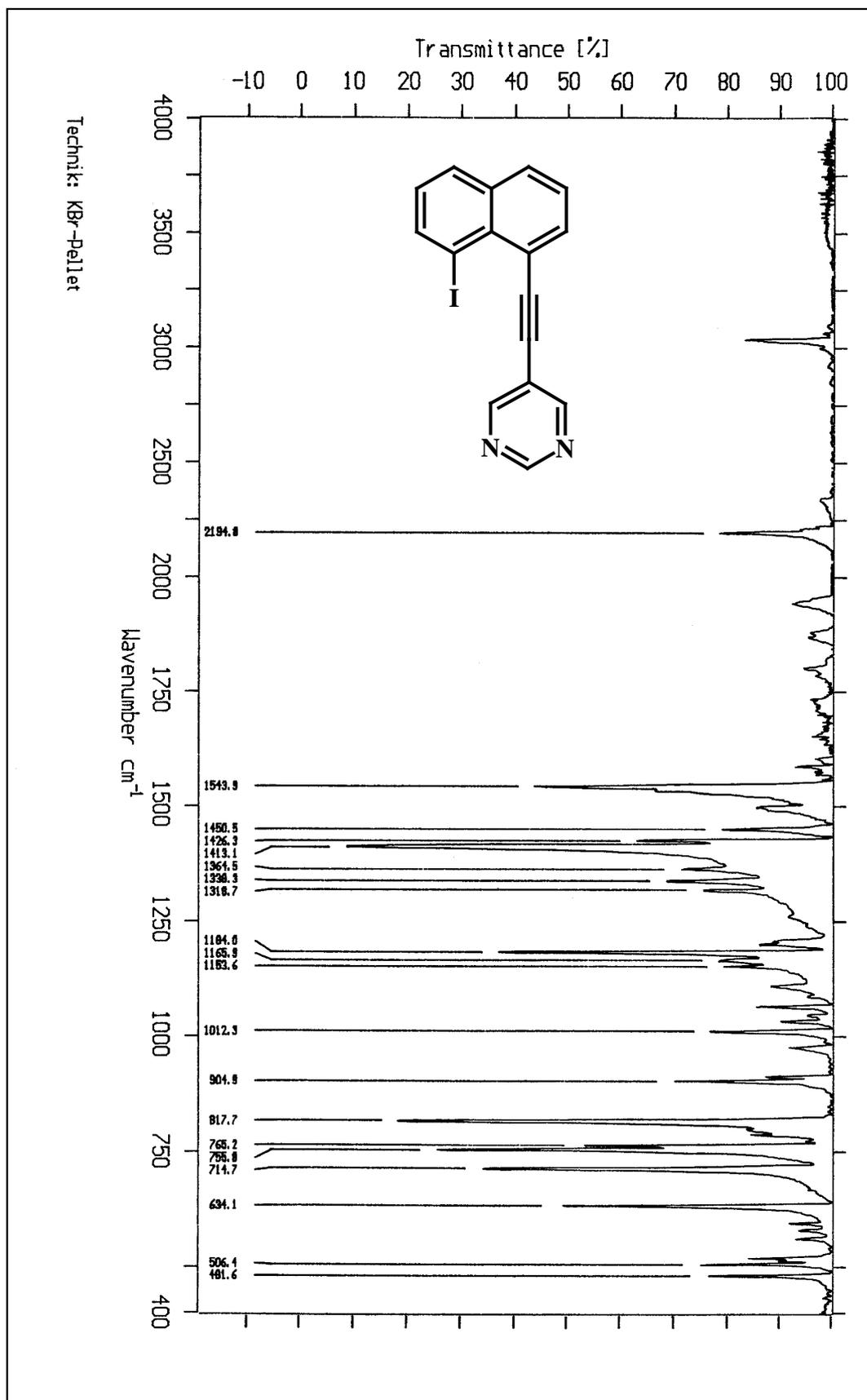
13.1. Abb. 99: IR-Spektrum von Verbindung 52b

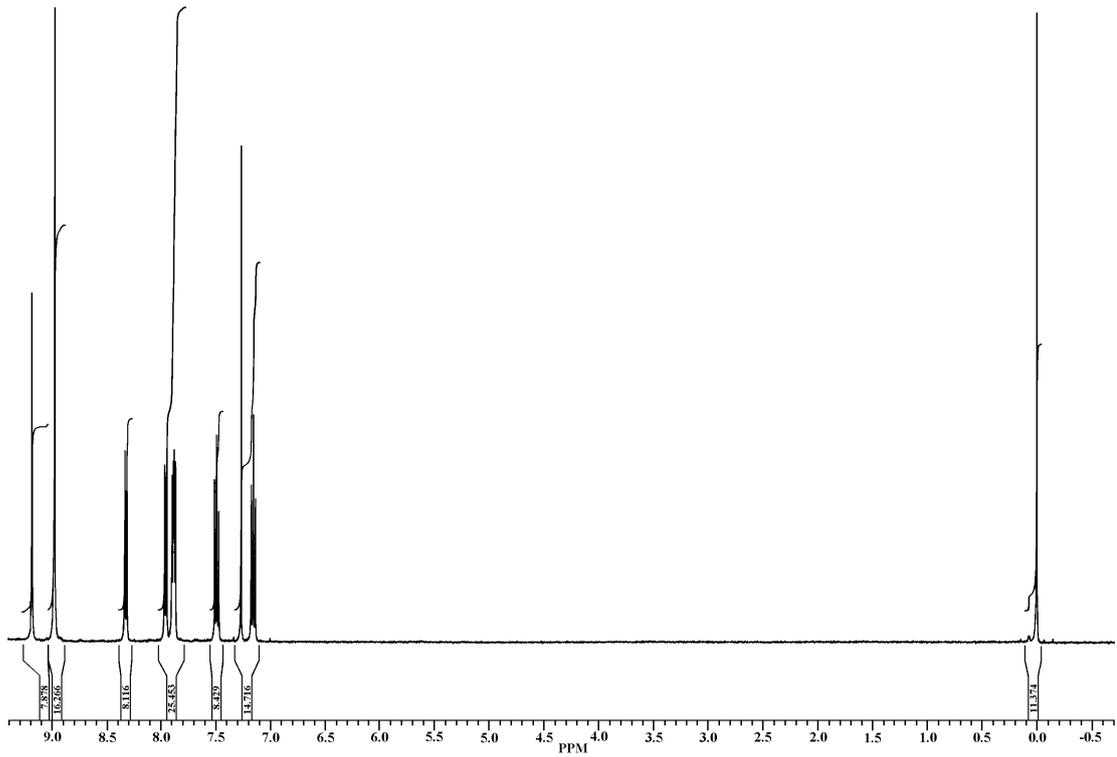
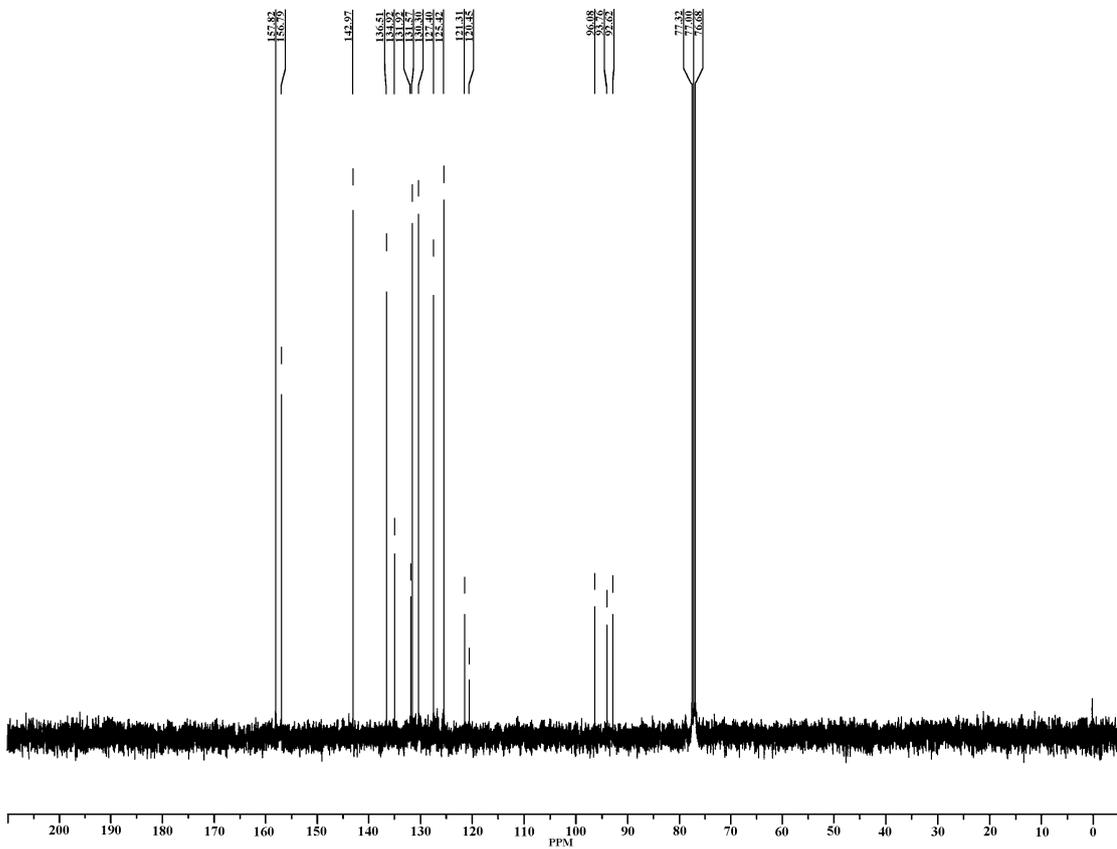


13.2. Abb. 100: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 52b**13.3. Abb. 101: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 52b**

14. Spektren von 1-Iod-8-(5-pyrimidylethynyl)naphthalin (52c)

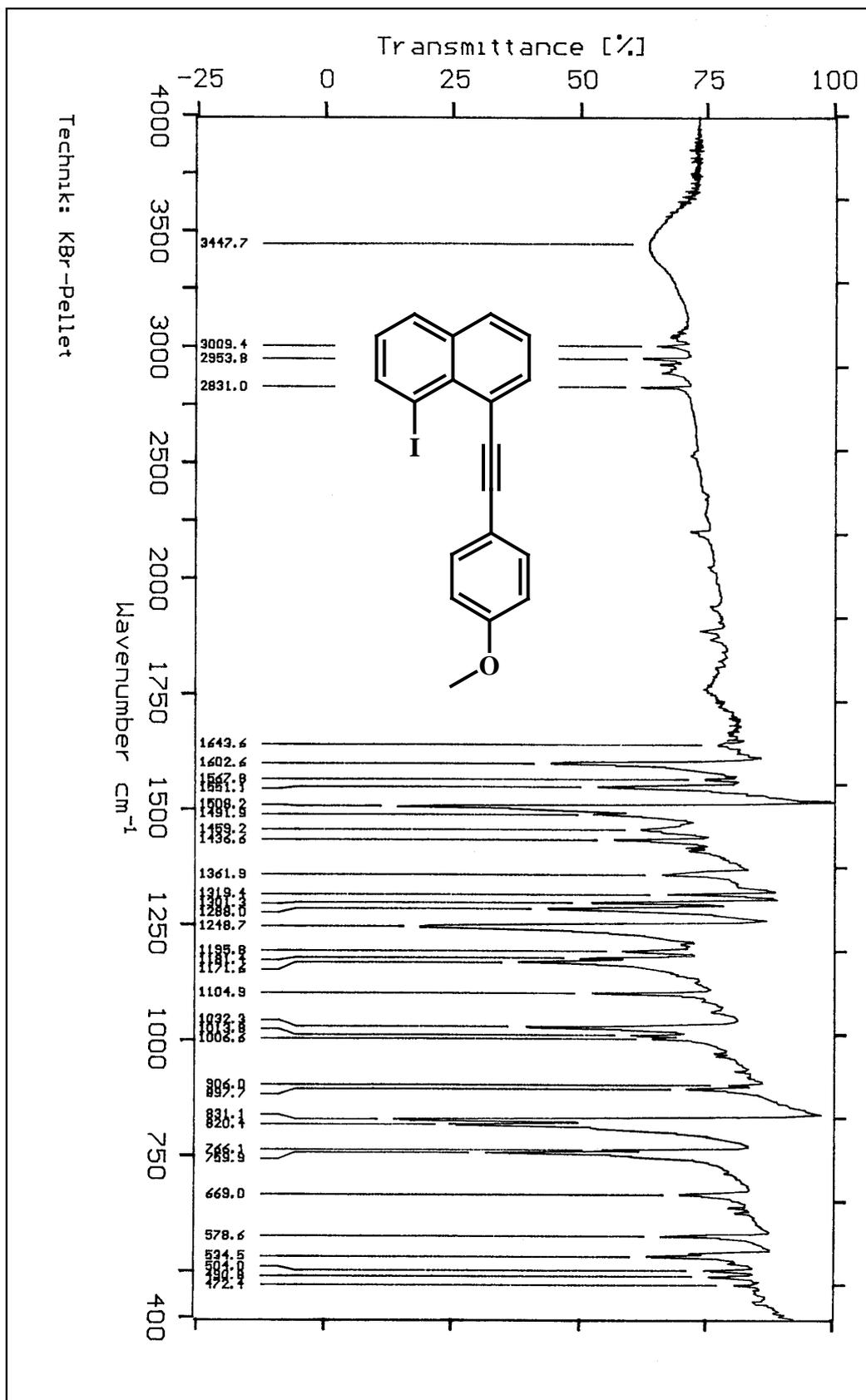
14.1. Abb. 102: IR-Spektrum von Verbindung 52c

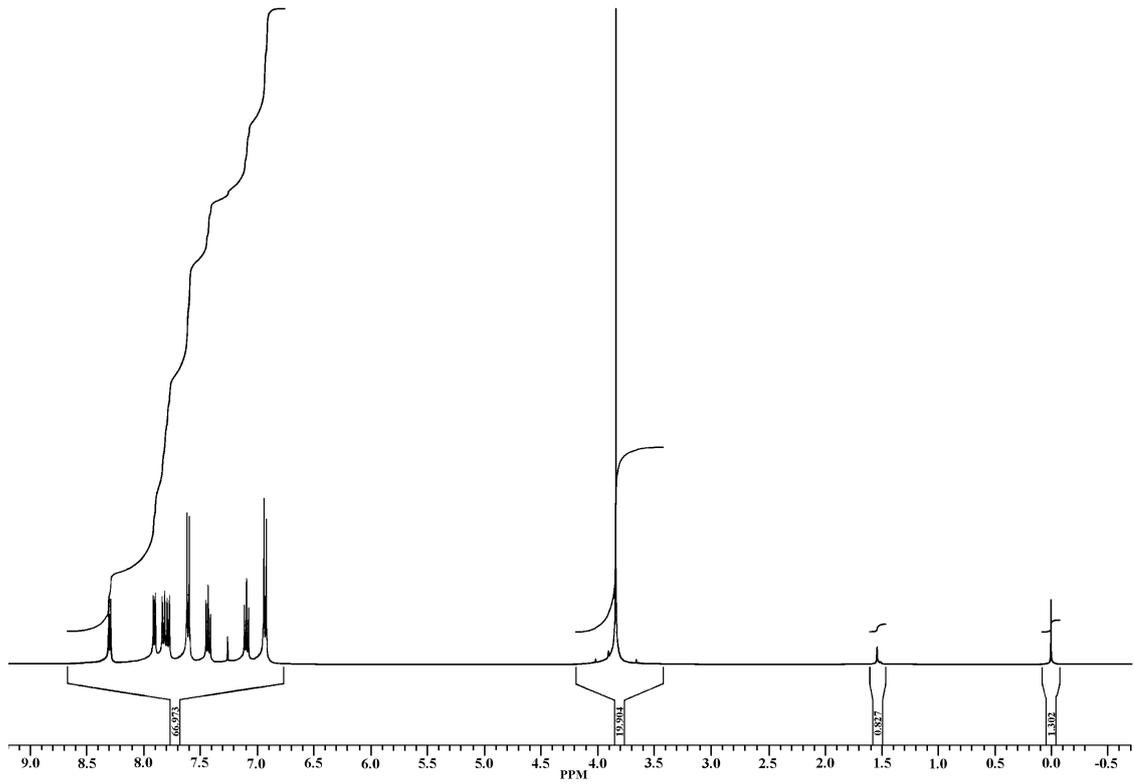
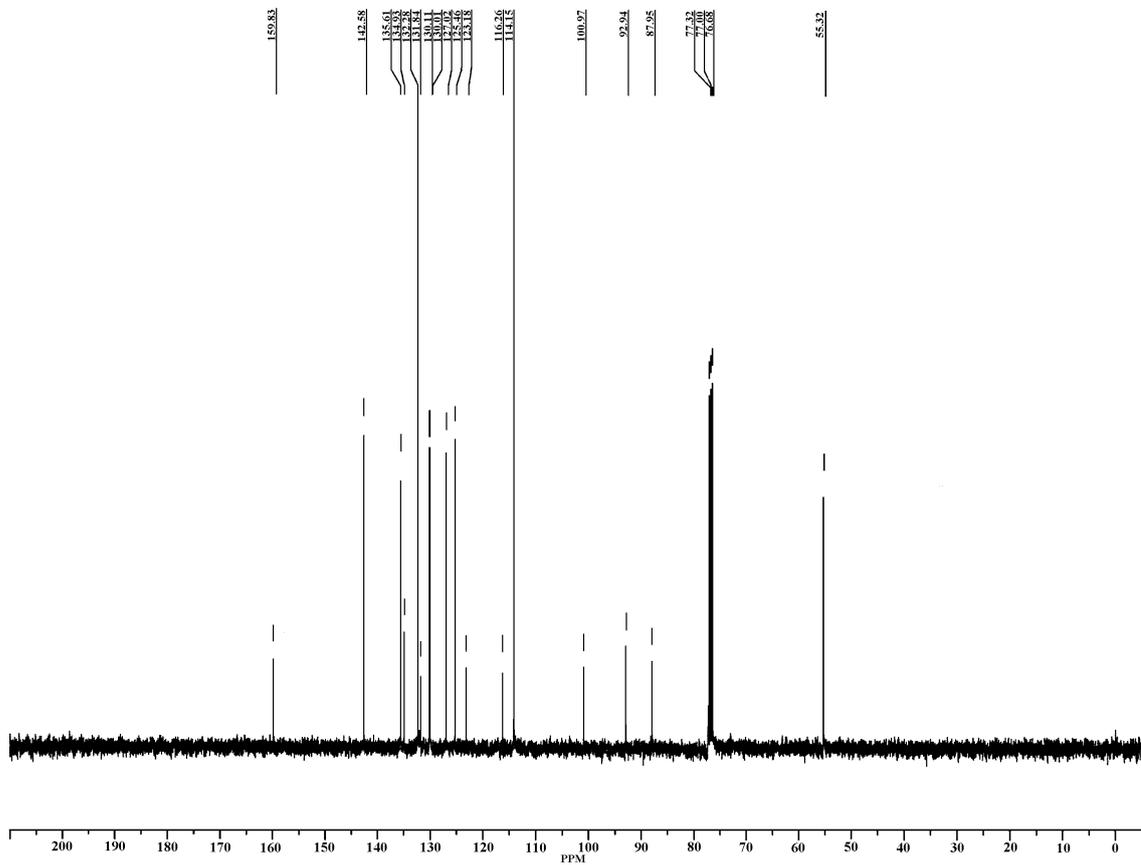


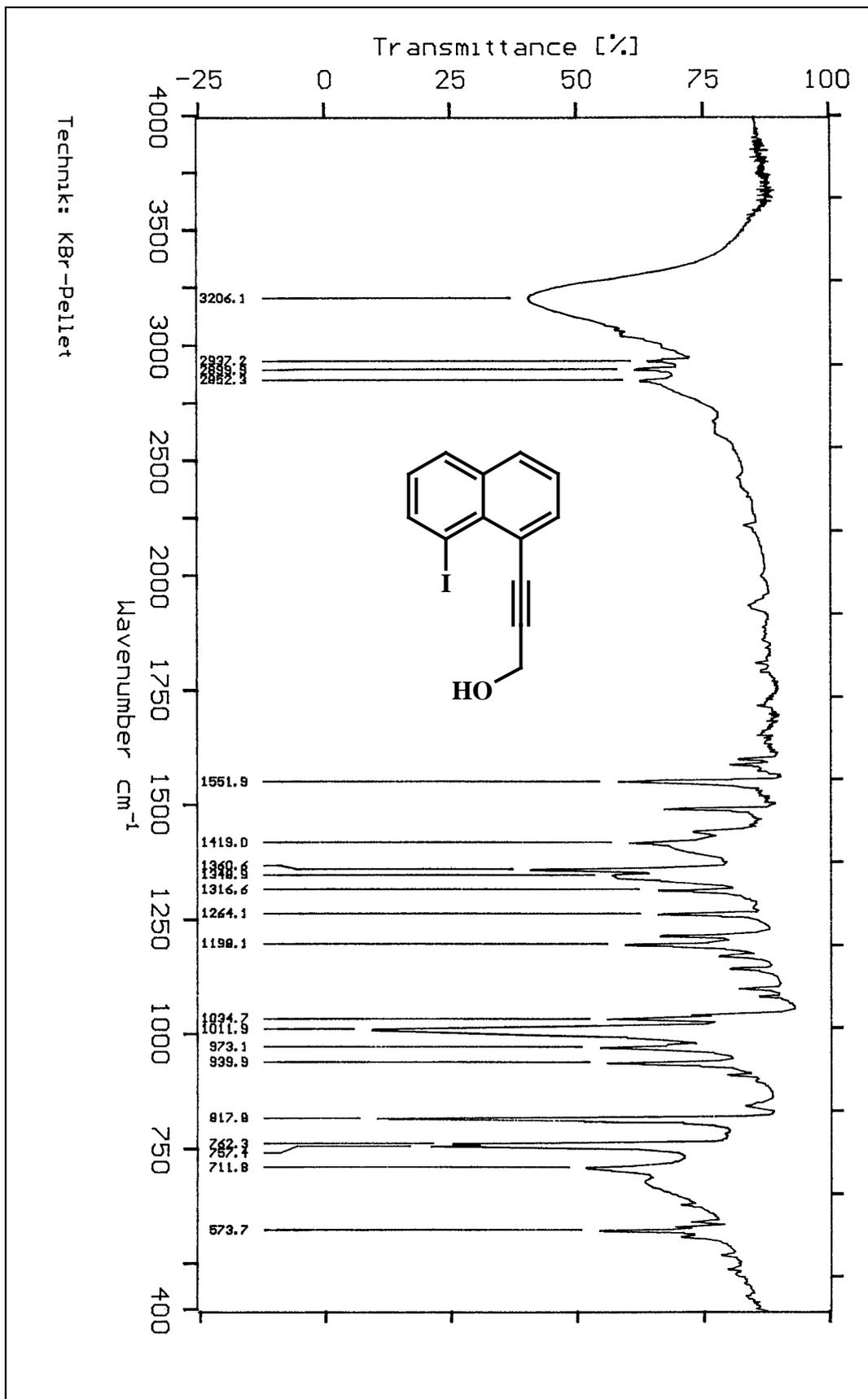
14.2. Abb. 103: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 52c14.3. Abb. 104: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 52c

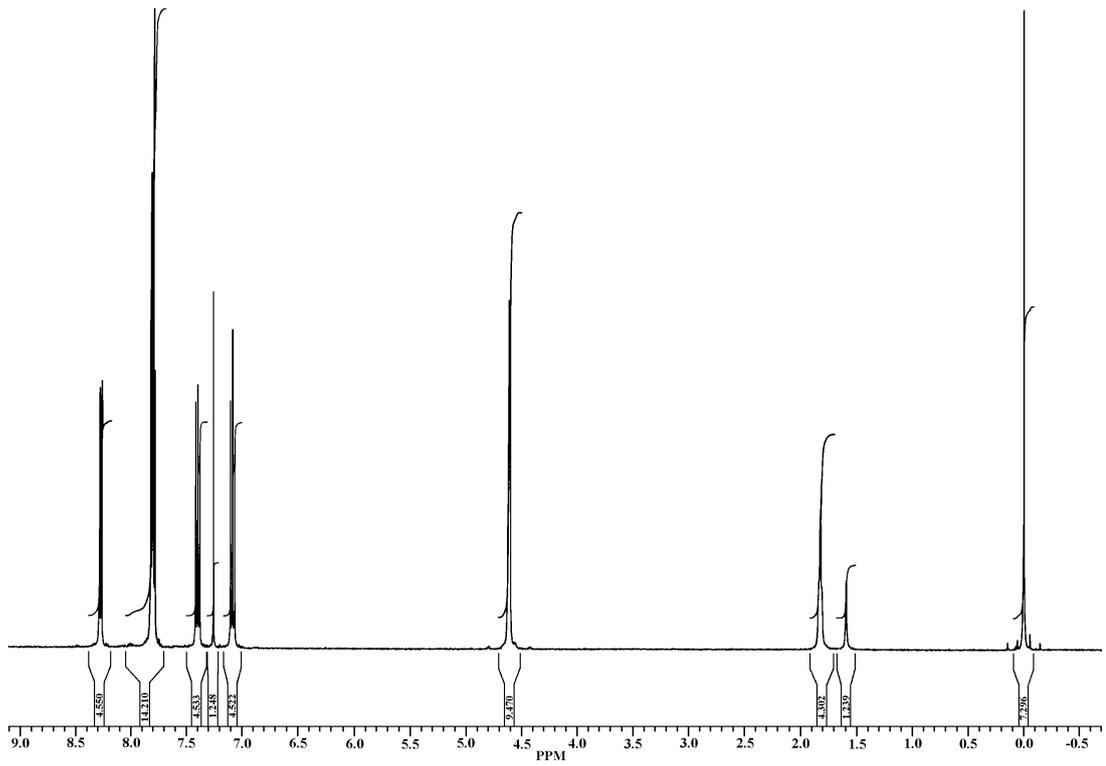
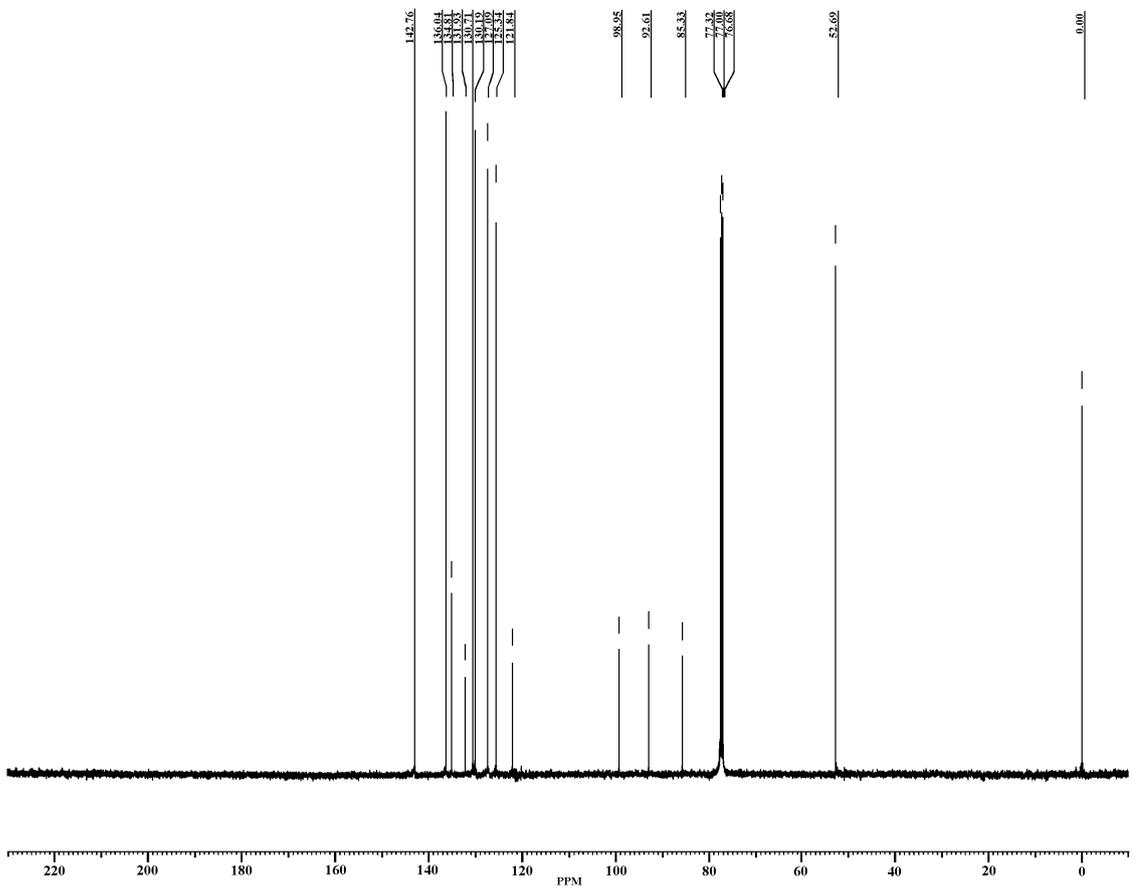
15. Spektren von 1-(4-Anisylethynyl)-8-iodnaphthalin (52d)

15.1. Abb. 105: IR-Spektrum von Verbindung 52d



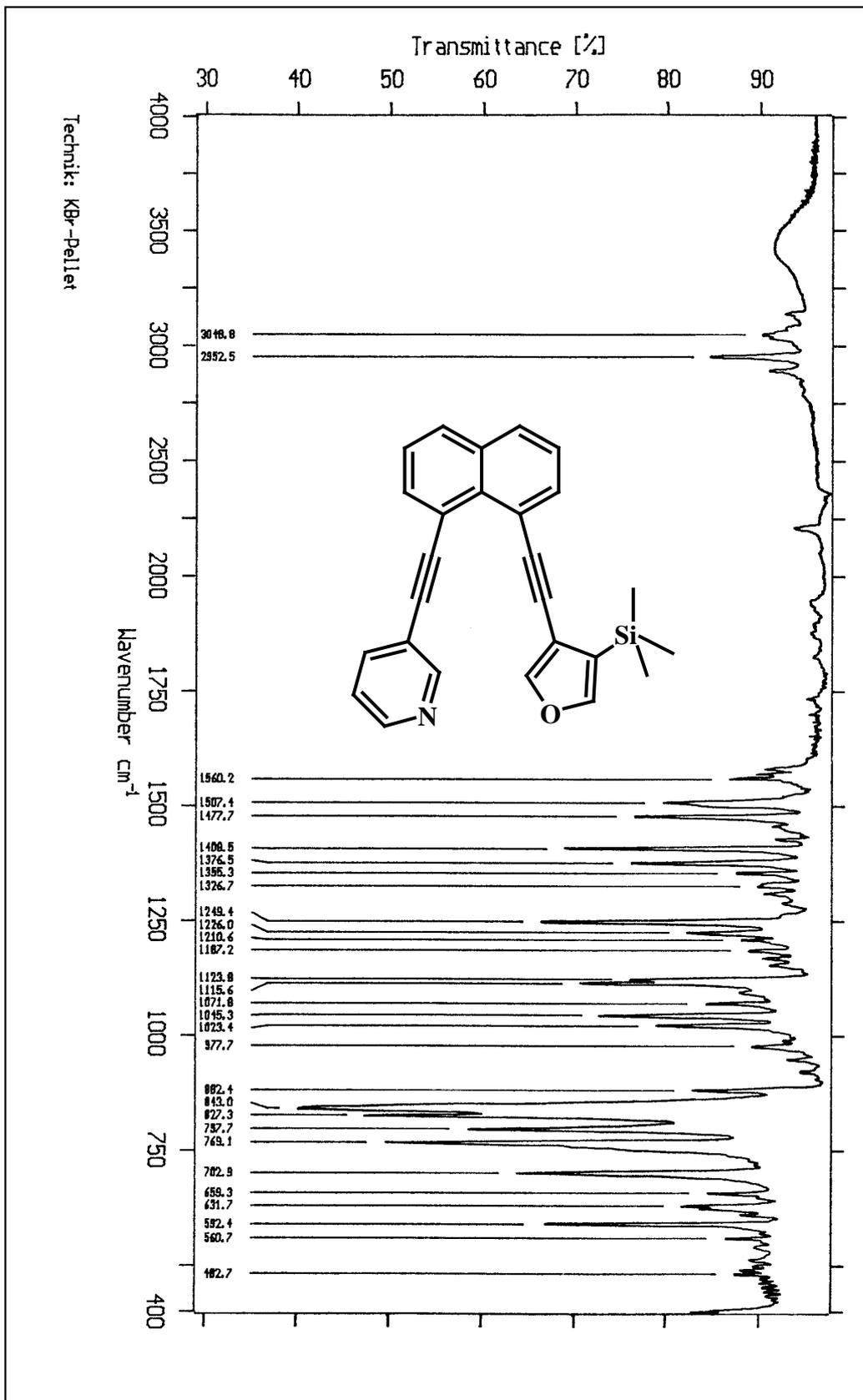
15.2. Abb. 106: ^1H -NMR von Verbindung 52d**15.3. Abb. 107: ^{13}C -NMR von Verbindung 52d**

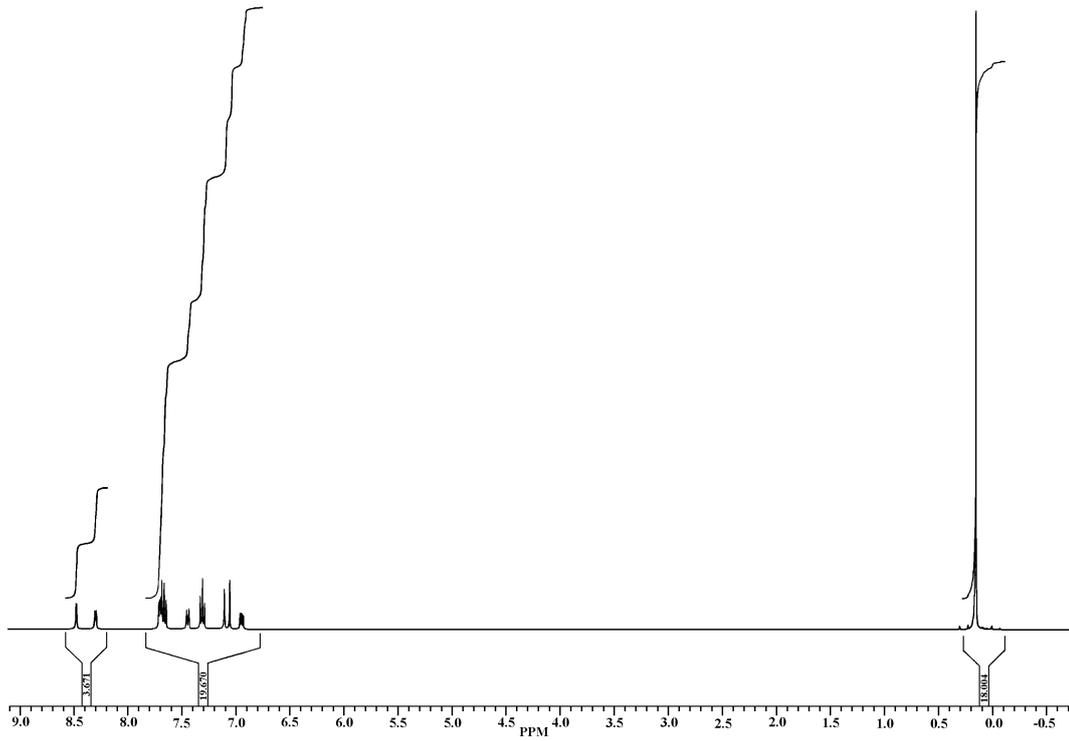
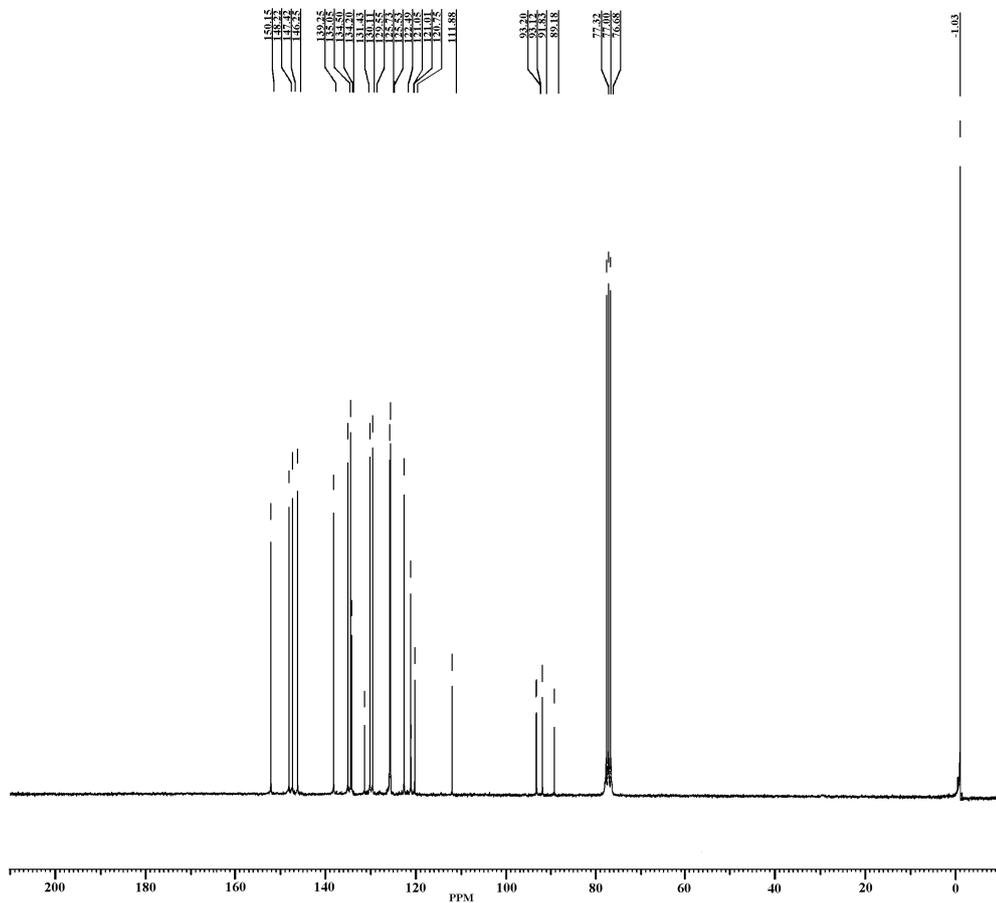
16. Spektren von 1-(3-hydroxy-1-propinyl)-8-iodnaphthalin (52e)**16.1. Abb. 108: IR-Spektrum von Verbindung 52e**

16.2. Abb. 109: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 52e16.3. Abb. 110: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 52e

17. Spektren von 1-(3-Pyridylethynyl)-8-[(4-trimethylsilyl)-3-furanylethynyl]naphthalin (53a)

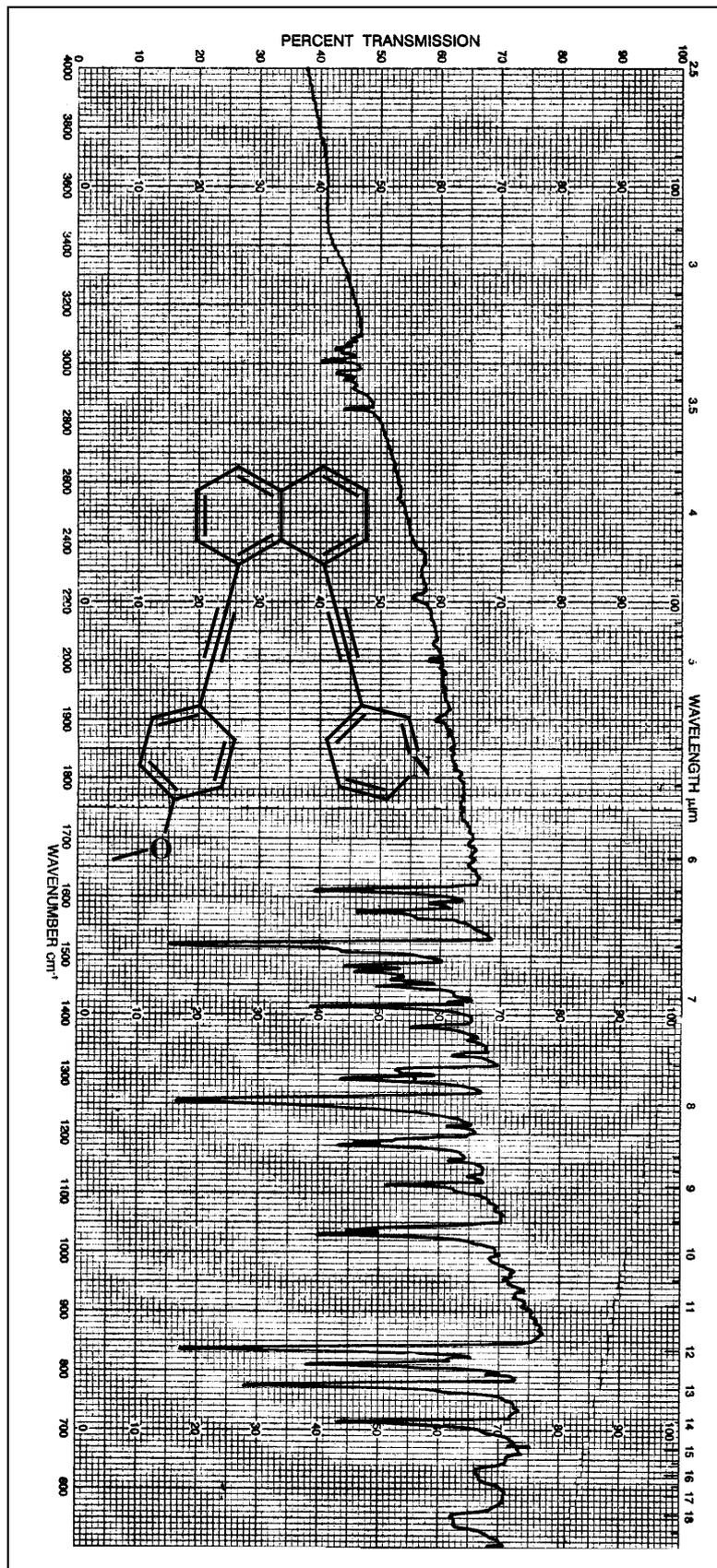
17.1. Abb. 111: IR-Spektrum von Verbindung 53a

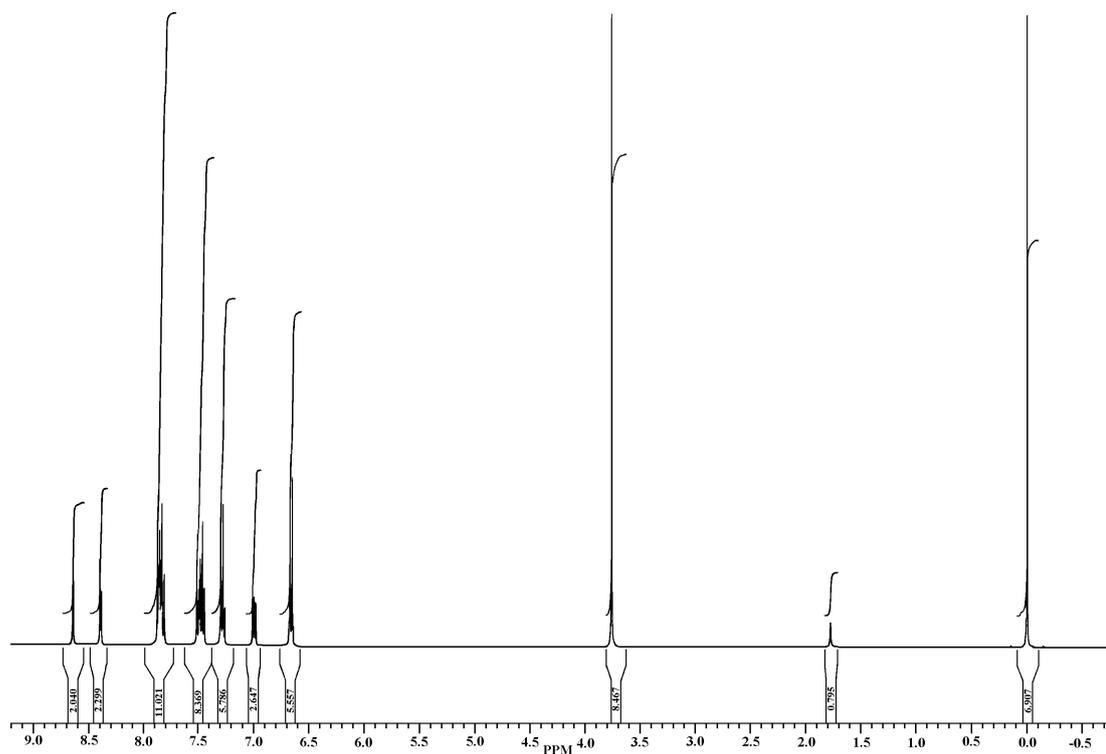
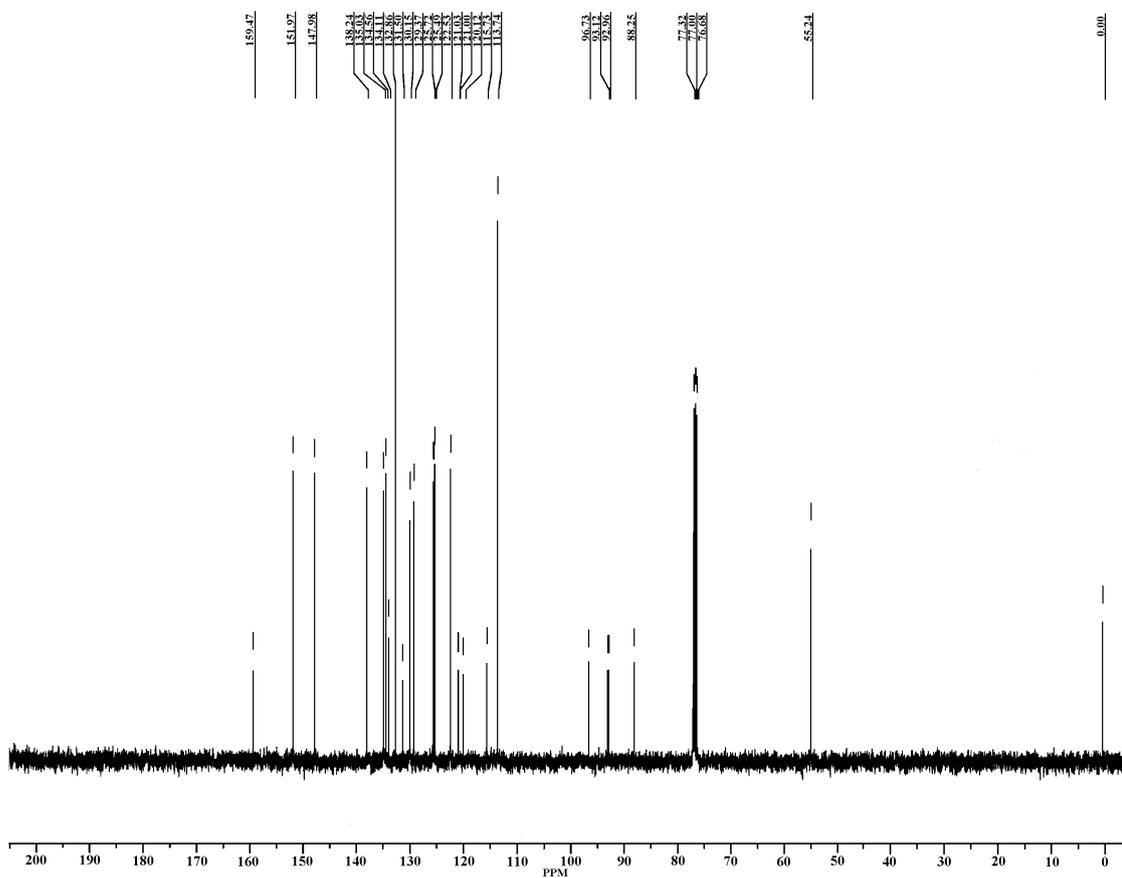


17.2. Abb. 112: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 53a17.3. Abb. 113: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 53a

18. Spektren von 1-(4-Anisylethynyl)-8-(3-pyridylethynyl)naphthalin (53b)

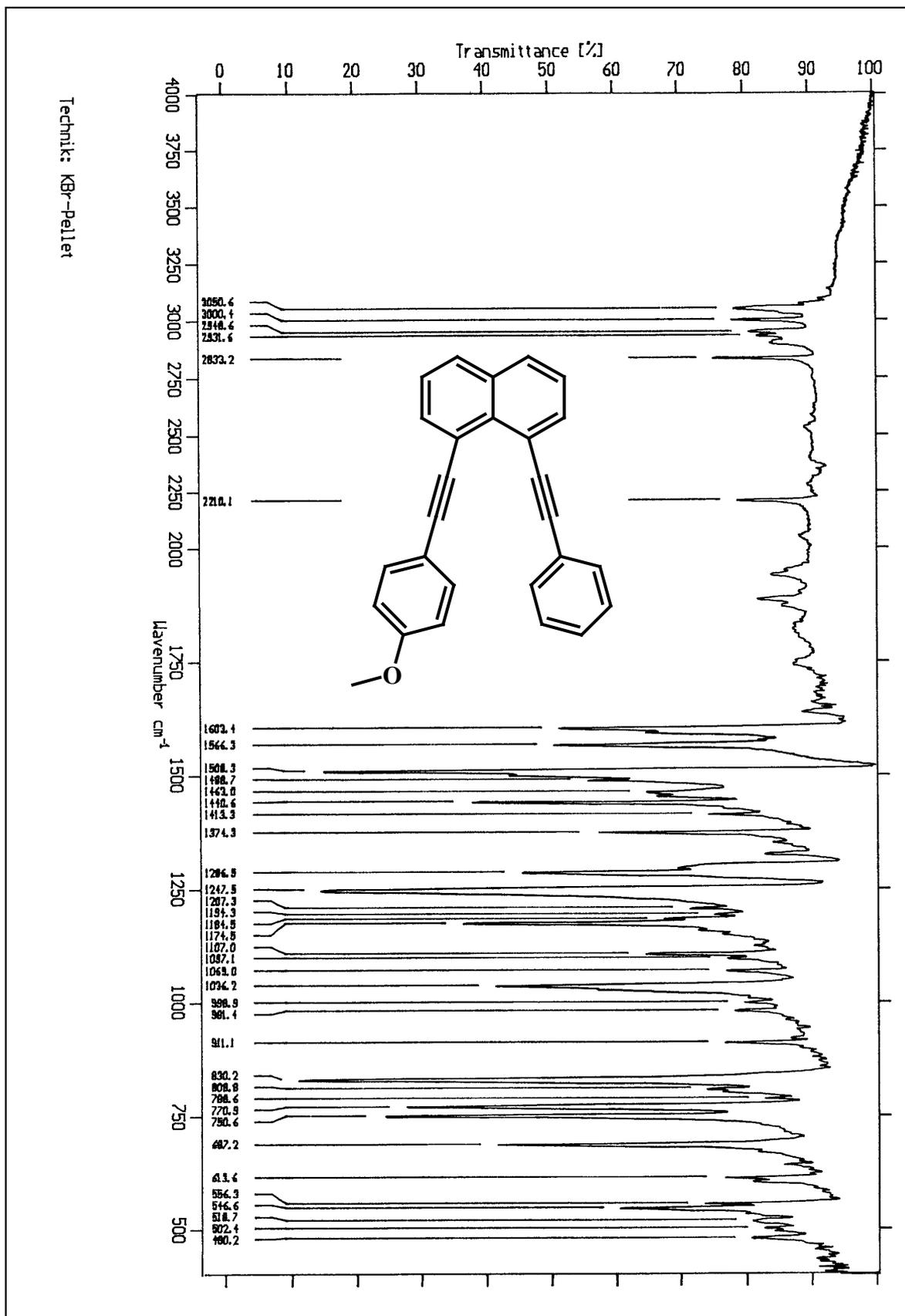
18.1. Abb. 114: IR-Spektrum von Verbindung 53b

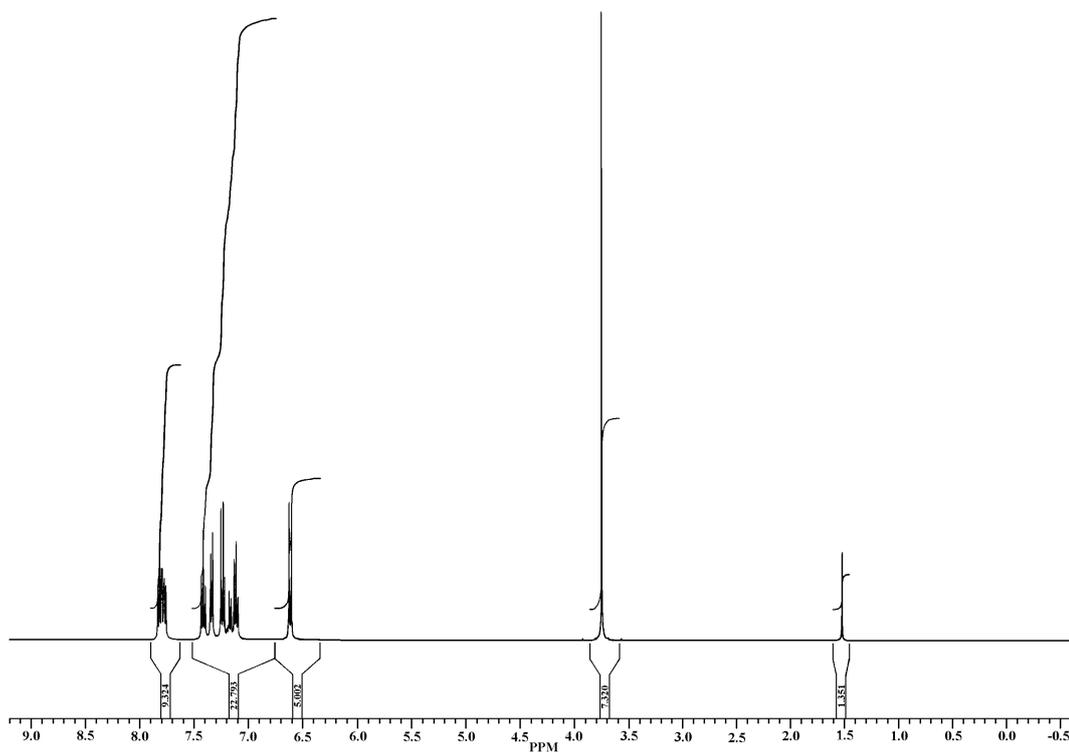
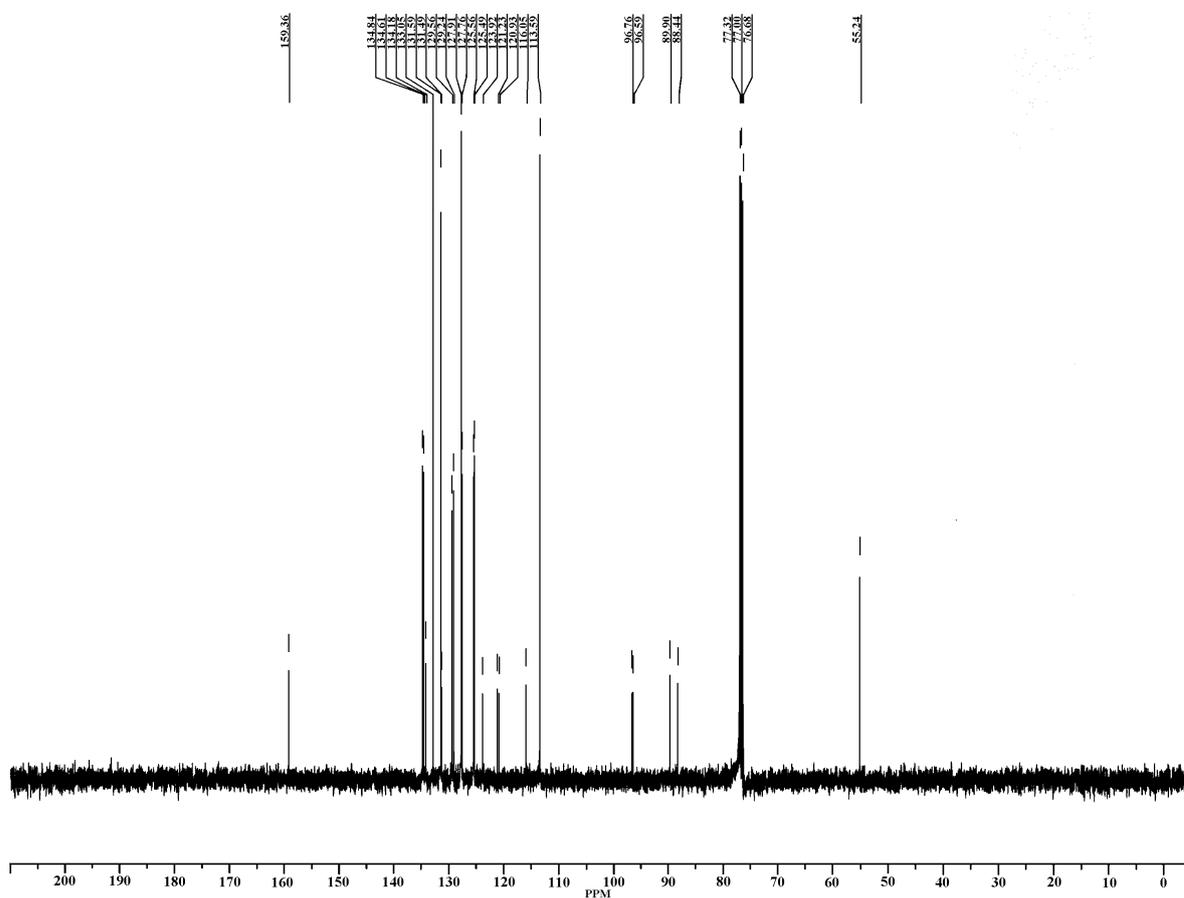


18.2. Abb. 115: ^1H -NMR von Verbindung 53b**18.3. Abb. 116: ^{13}C -NMR von Verbindung 53b**

19. Spektren von 1-(4-Anisylethynyl)-8-(phenylethynyl)naphthalin (53c)

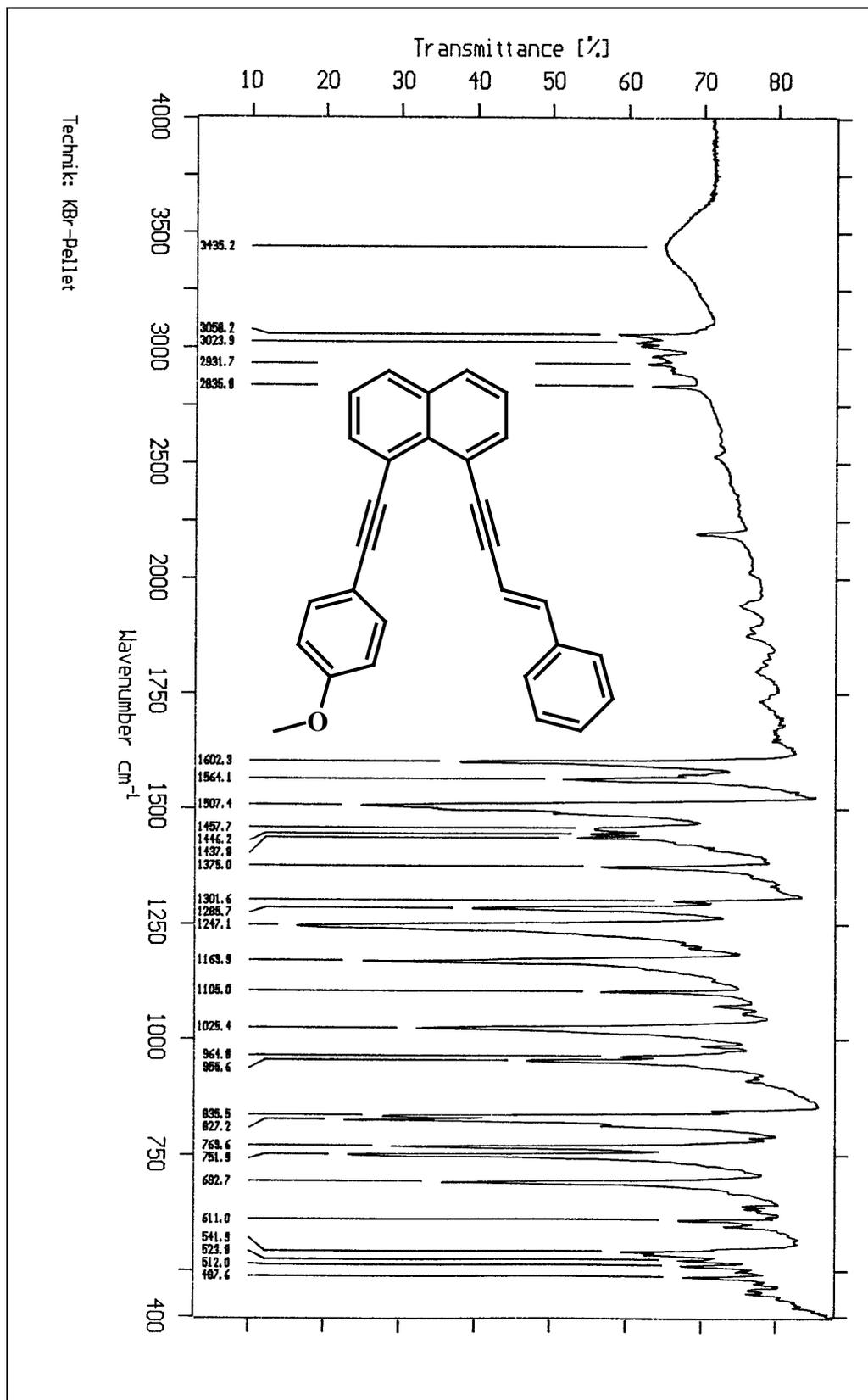
19.1. Abb. 117: IR-Spektrum von Verbindung 53c

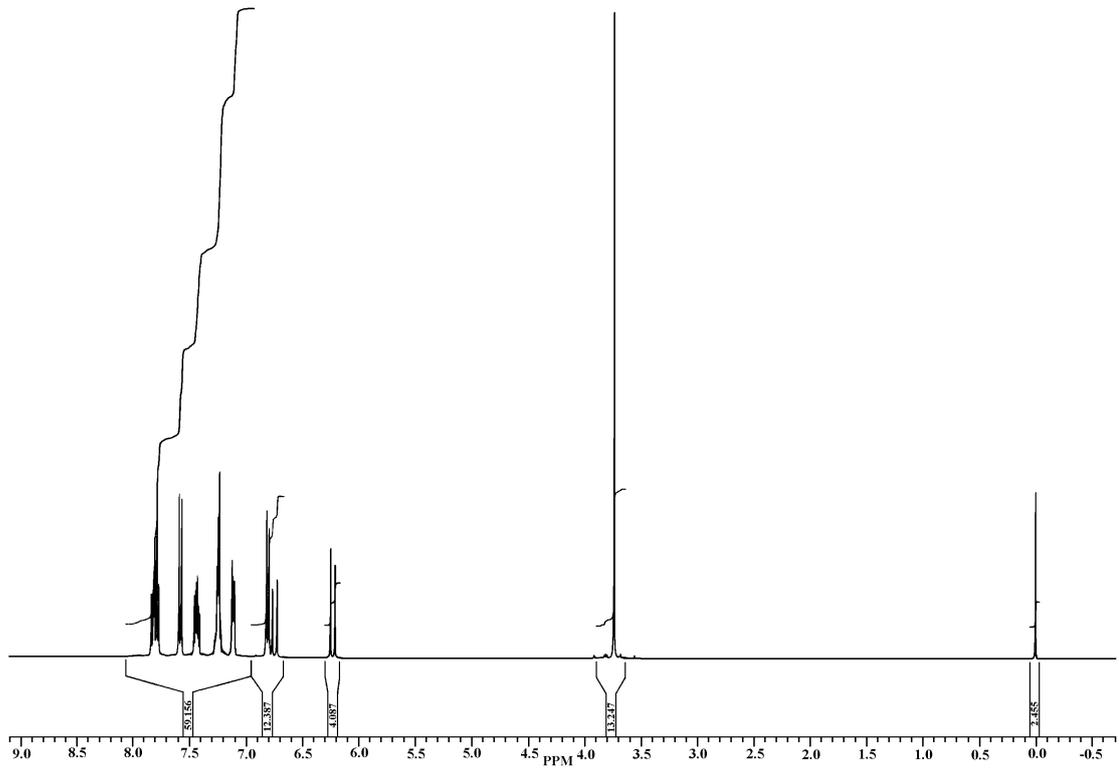
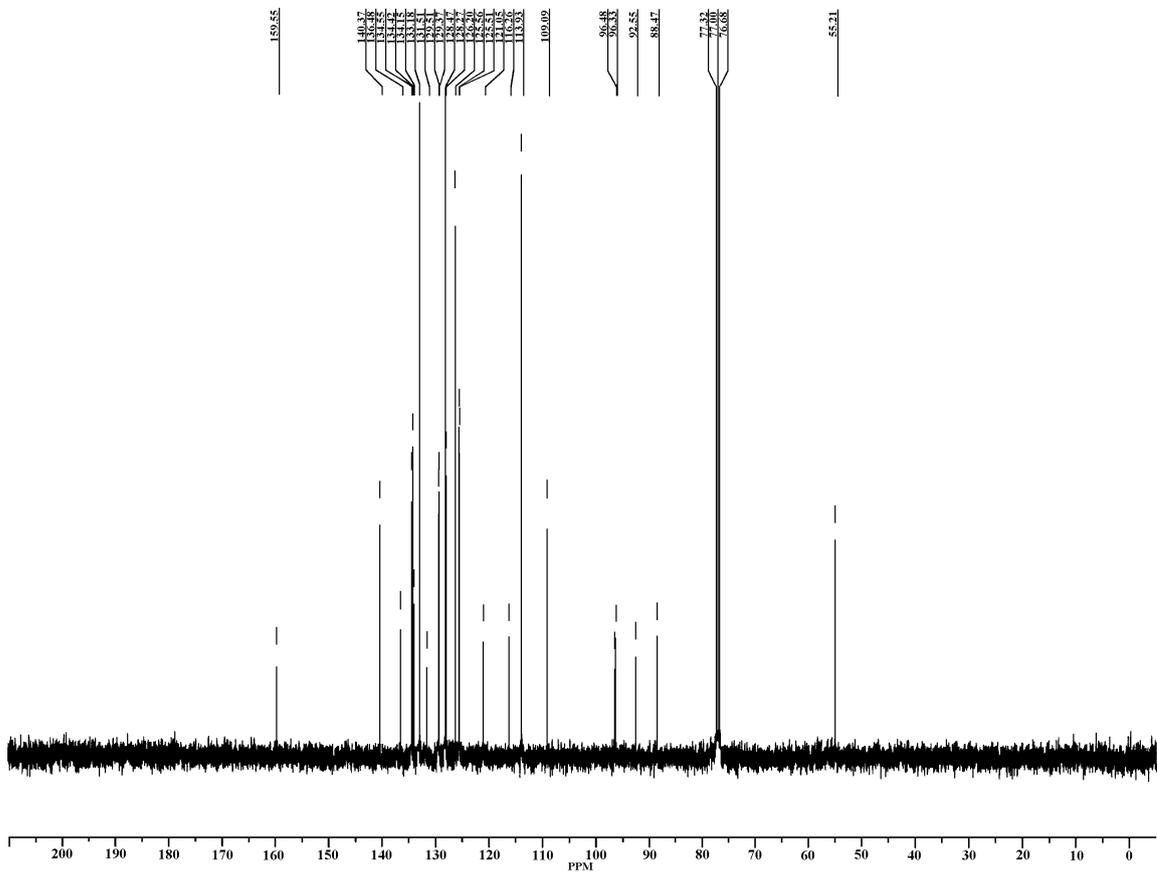


19.2. Abb. 118: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 53c19.3. Abb. 119: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 53c

20. Spektren von 1-(4-Anisylethynyl)-8-[(*E*)-phenylbut-3-en-1-ynyl]-naphthalin (53d)

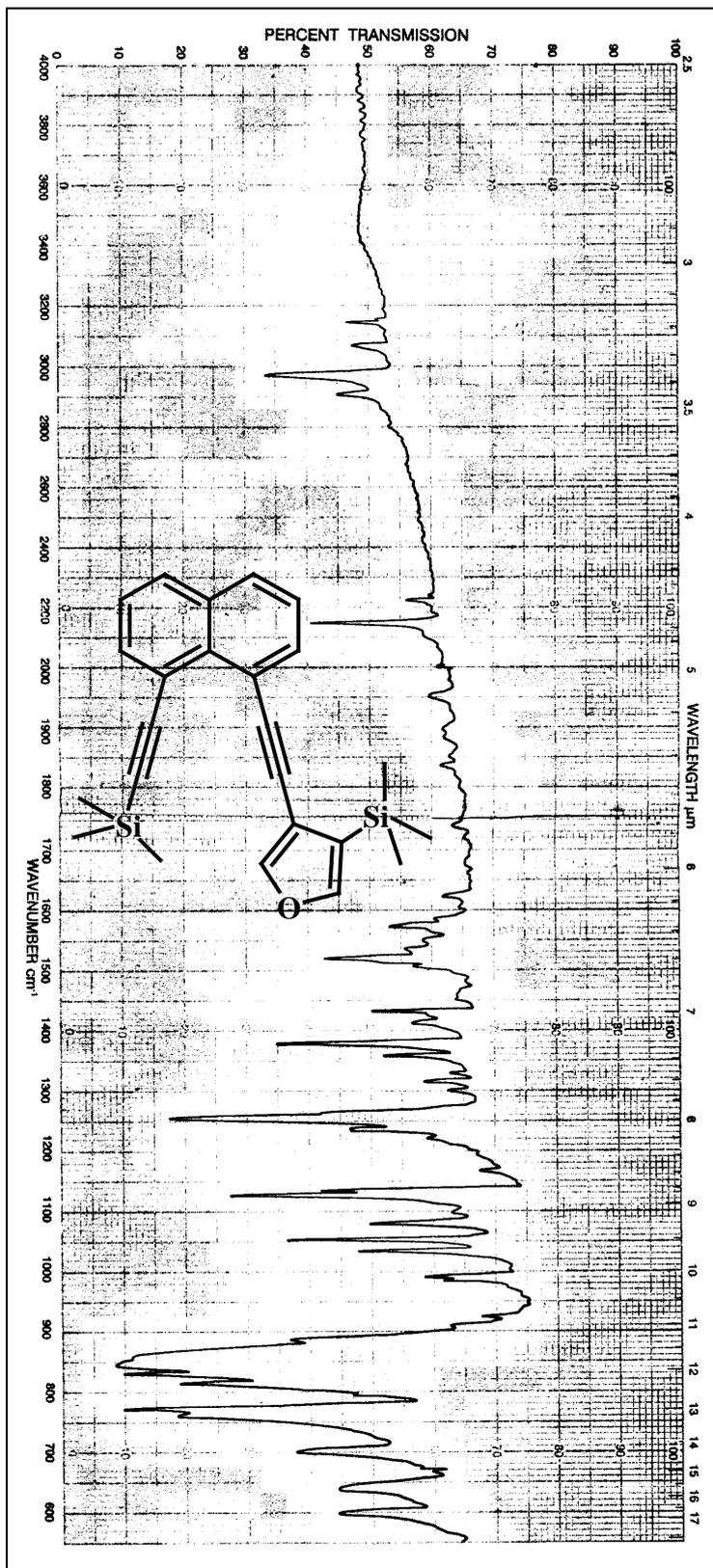
20.1. Abb. 120: IR-Spektrum von Verbindung 53d

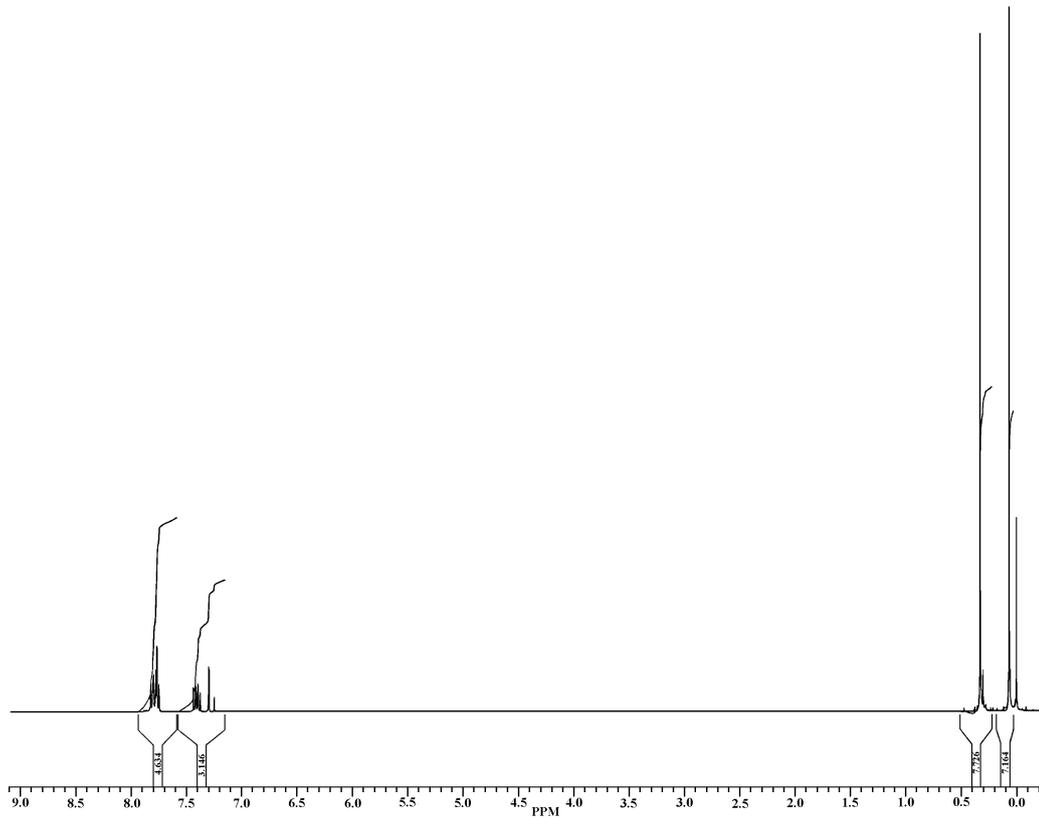
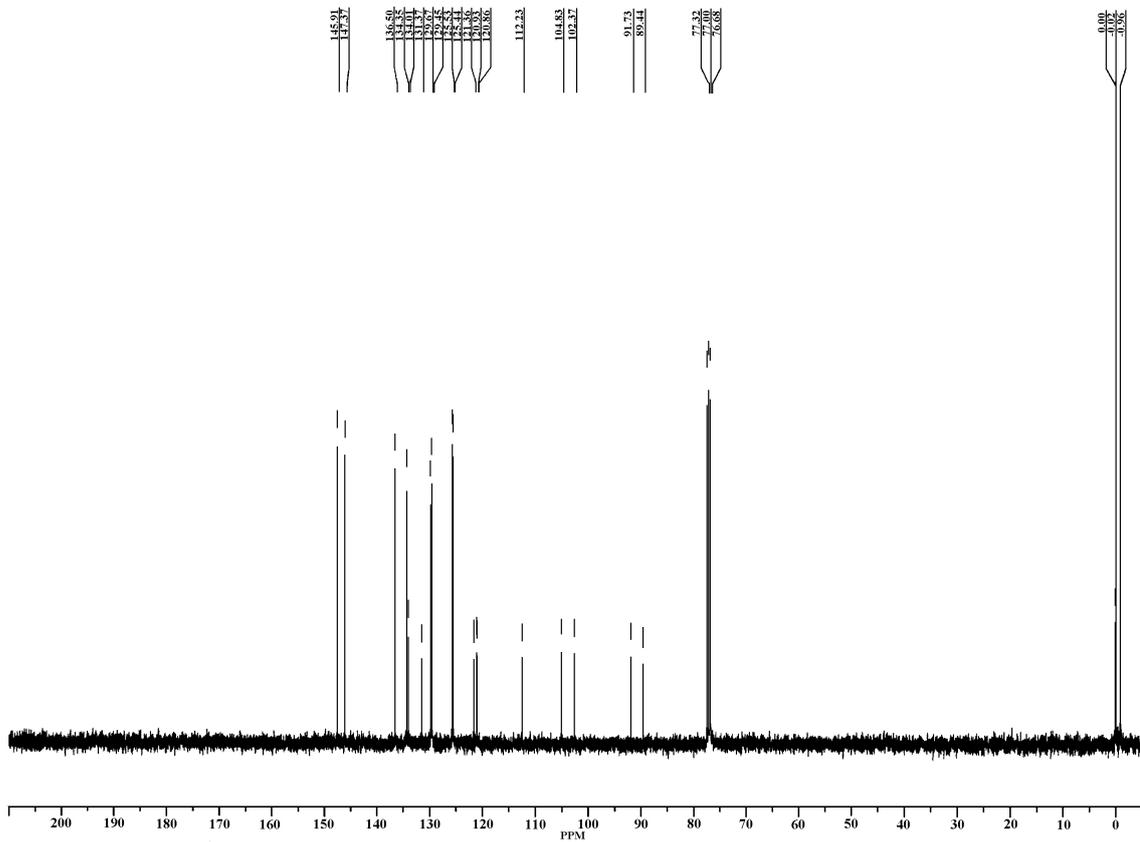


20.2. Abb. 121: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 53d**20.3. Abb. 122: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 53d**

21. Spektren von 1-Trimethylsilyylethinyl-8-[(4-trimethylsilyl)-3-furanylethinyl]naphthalin (53e)

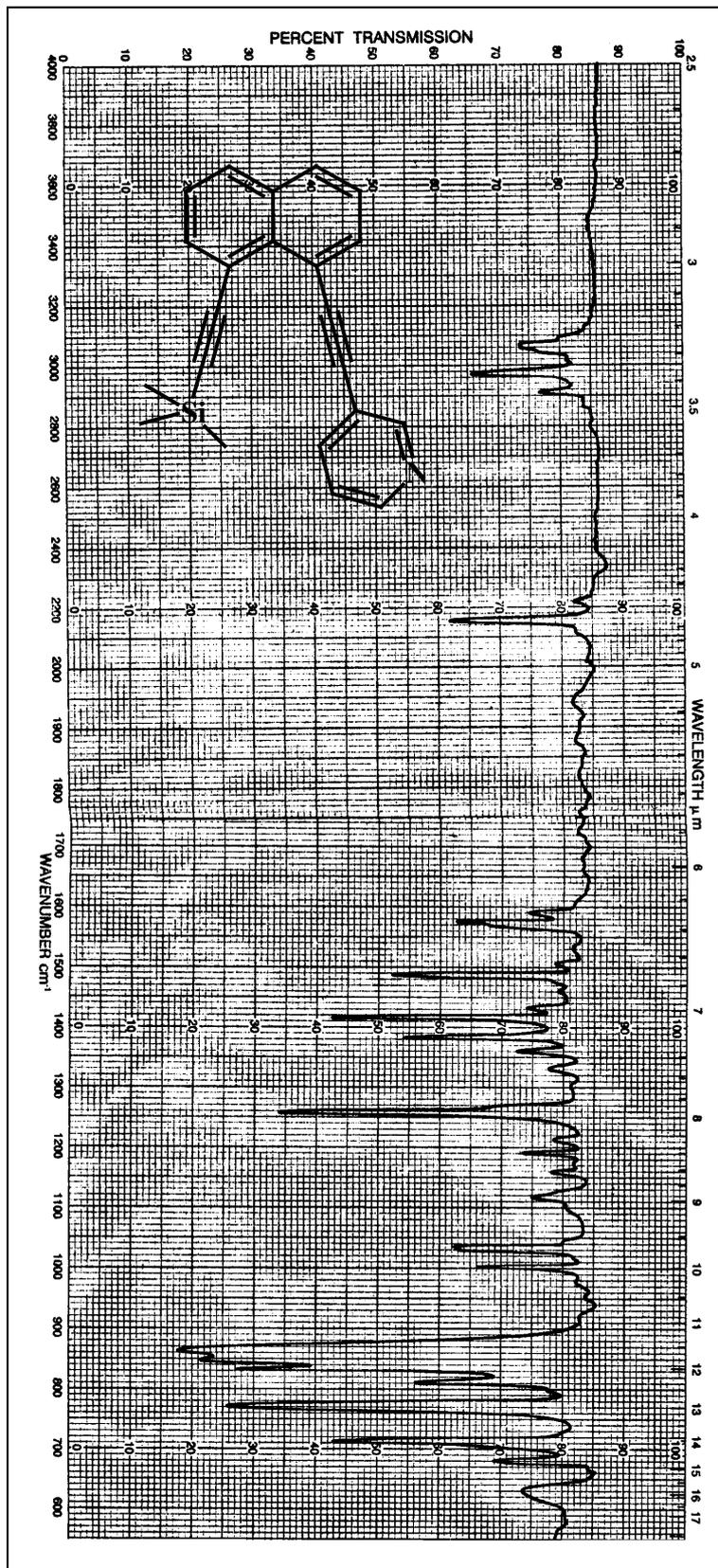
21.1. Abb. 123: IR-Spektrum von Verbindung 53e

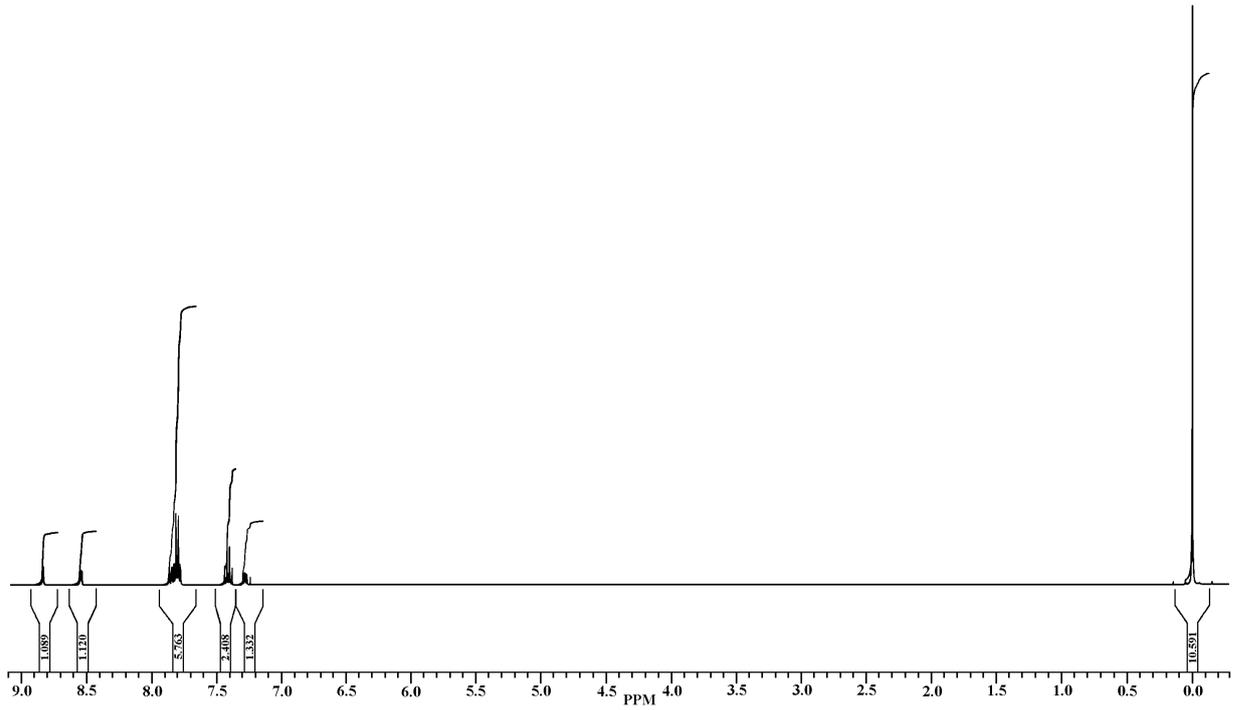
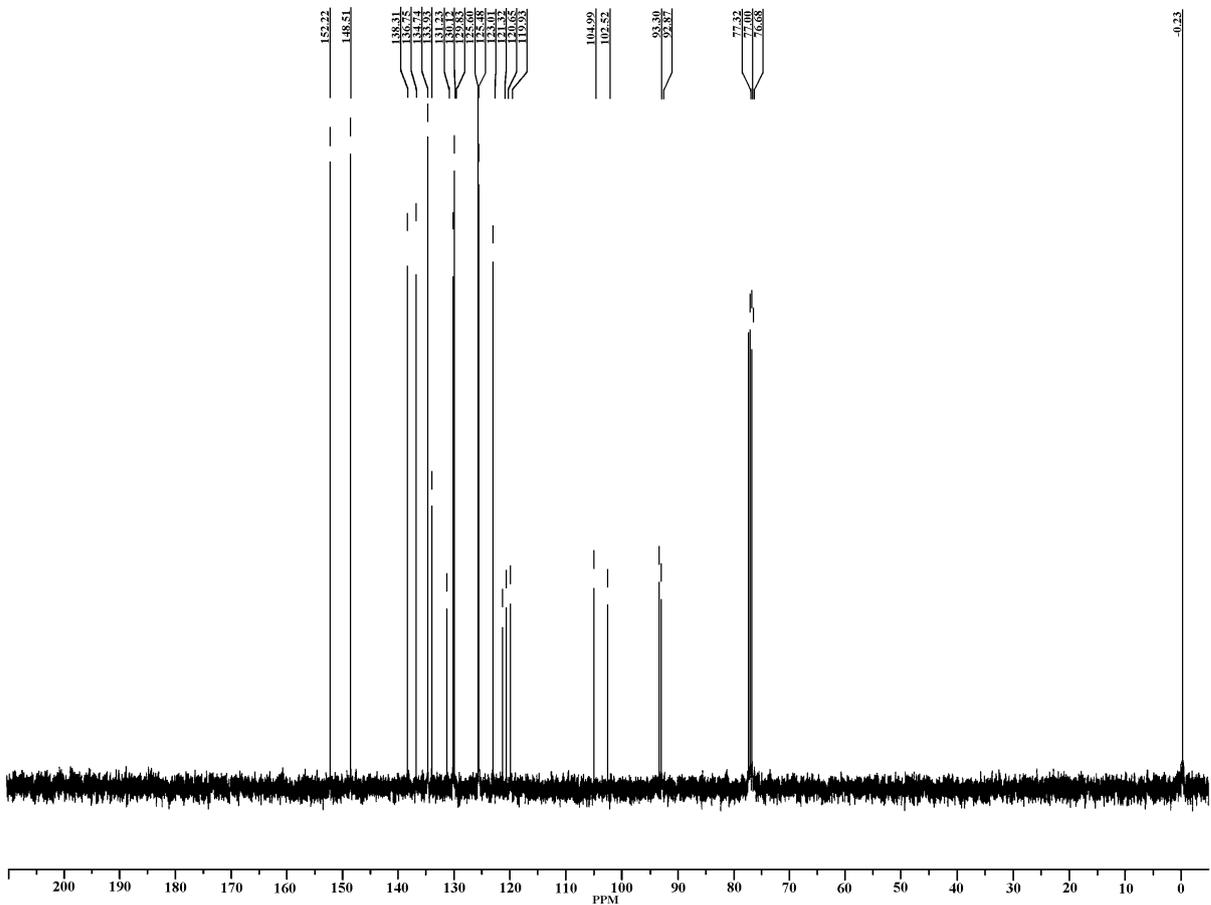


21.2. Abb. 124: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 53e21.3. Abb. 125: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 53e

22. Spektren von 1-(3-Pyridylethynyl)-8-trimethylsilylethynyl-naphthalin (53f)

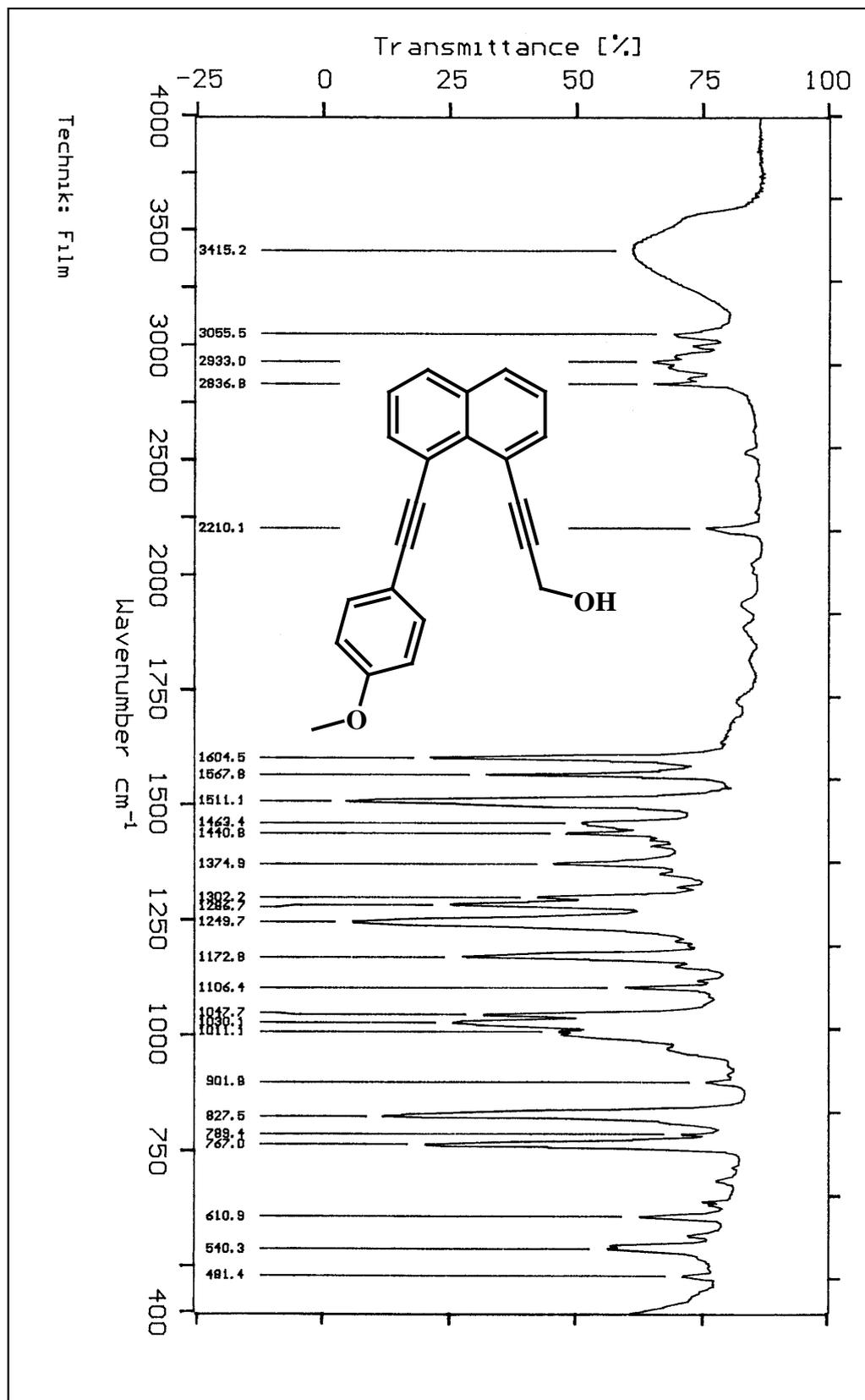
22.1. Abb. 126: IR-Spektrum von Verbindung 53f

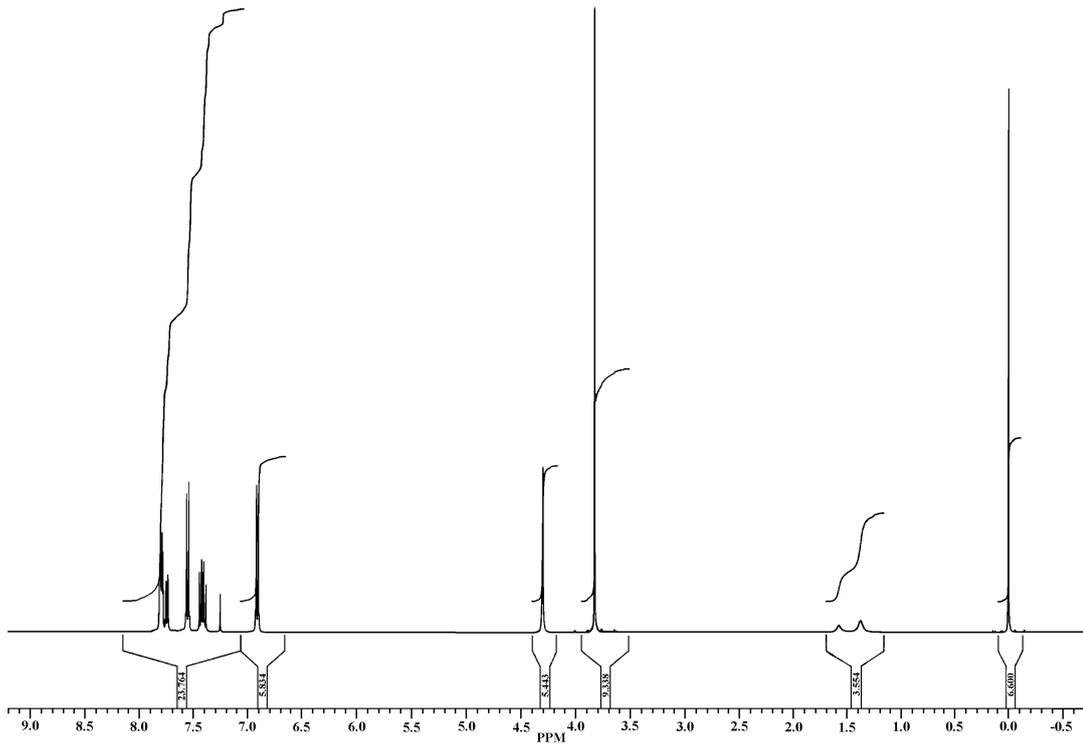
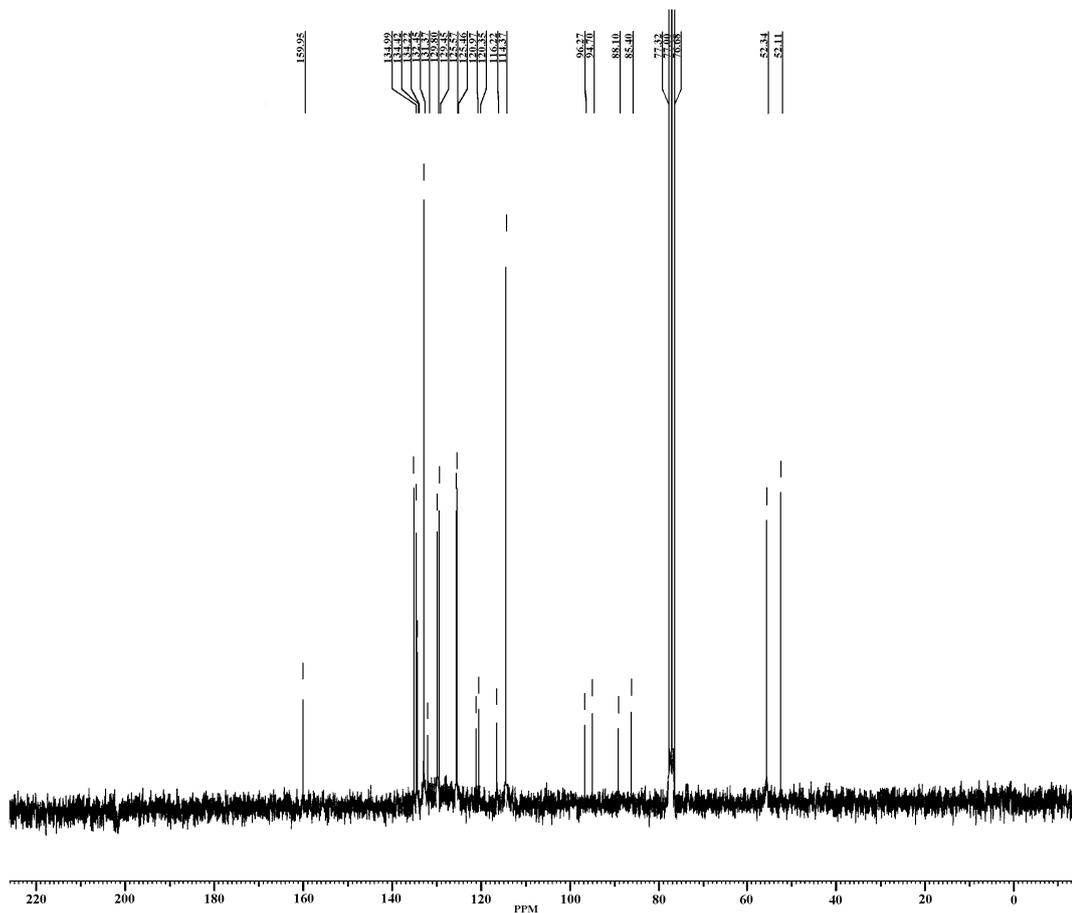


22.2. Abb. 127: ^1H -NMR von Verbindung 53f22.3. Abb. 128: ^{13}C -NMR von Verbindung 53f

23. Spektren von 1-(4-Anisylethynyl)-8-(3-hydroxy-1-propinyl)-naphthalin (53h)

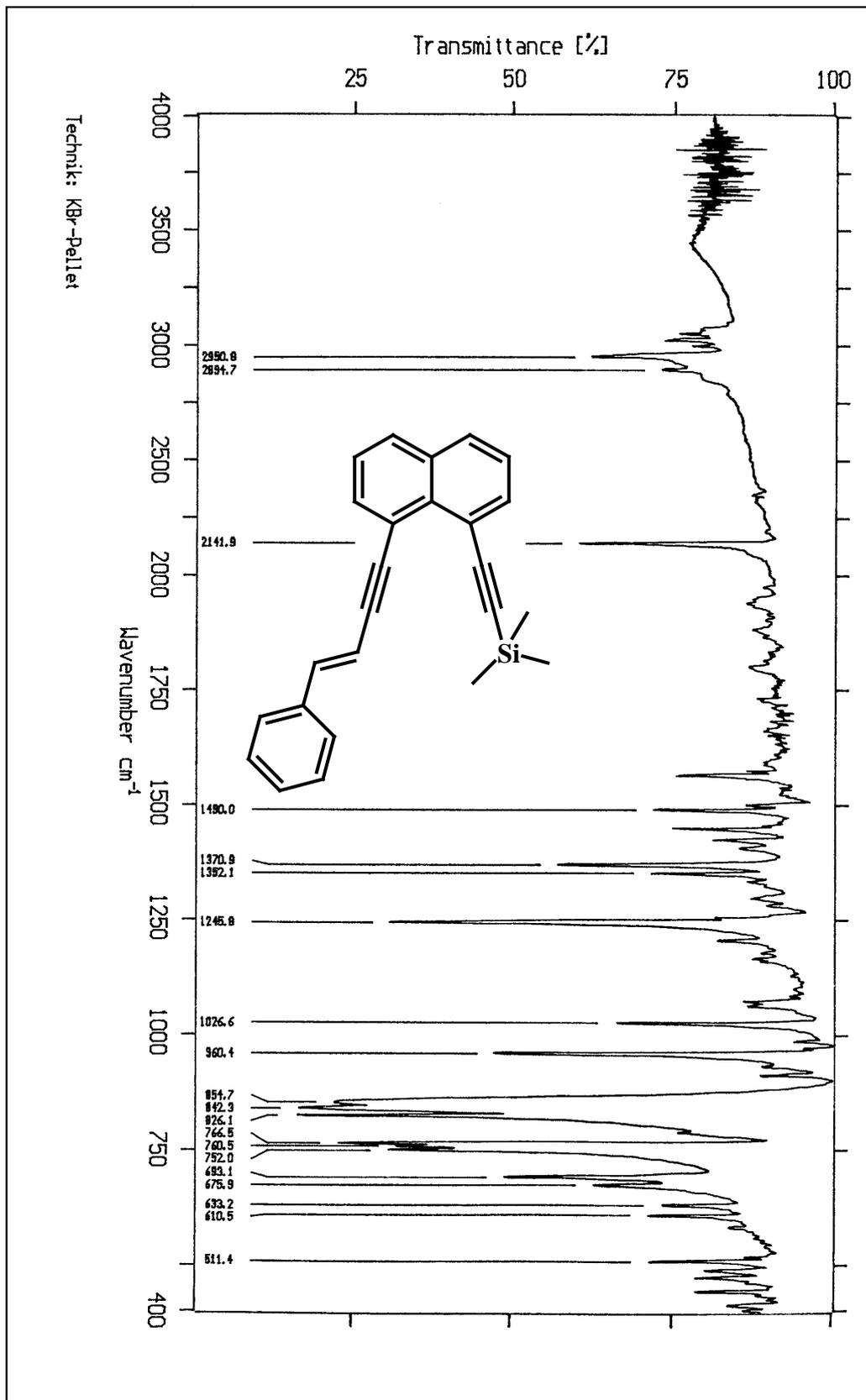
23.1. Abb. 129: IR-Spektrum von Verbindung 53h

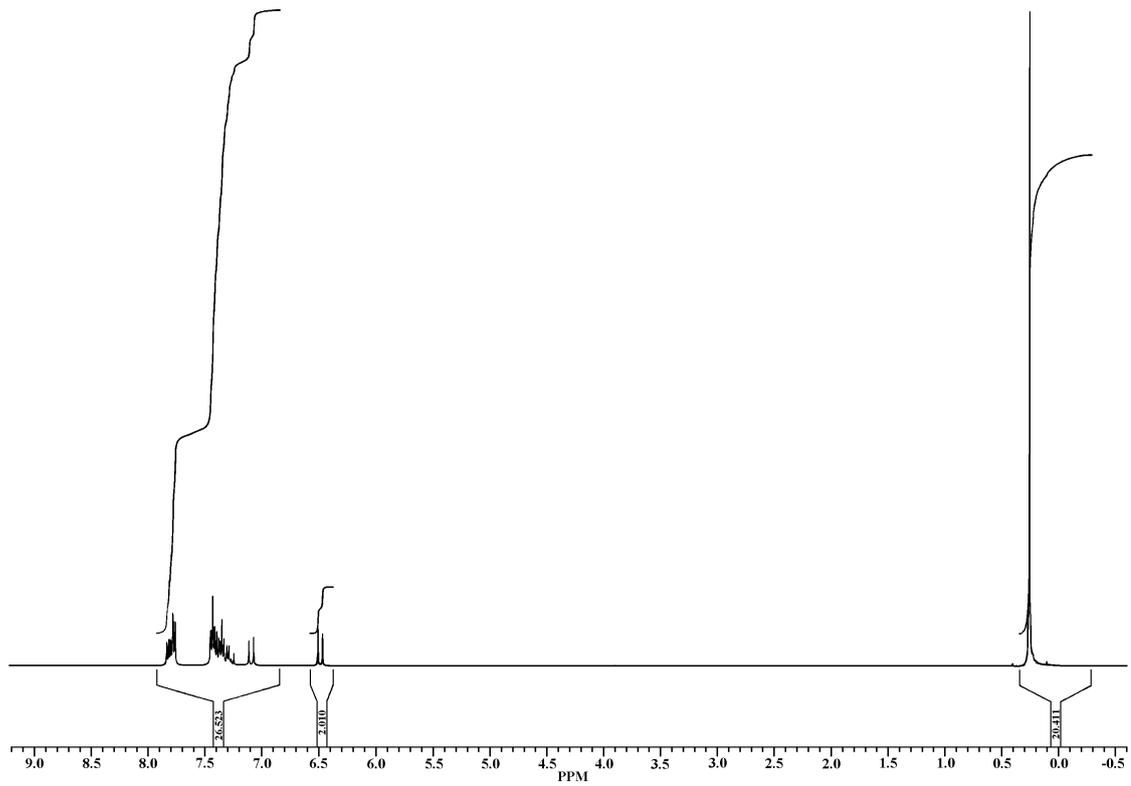
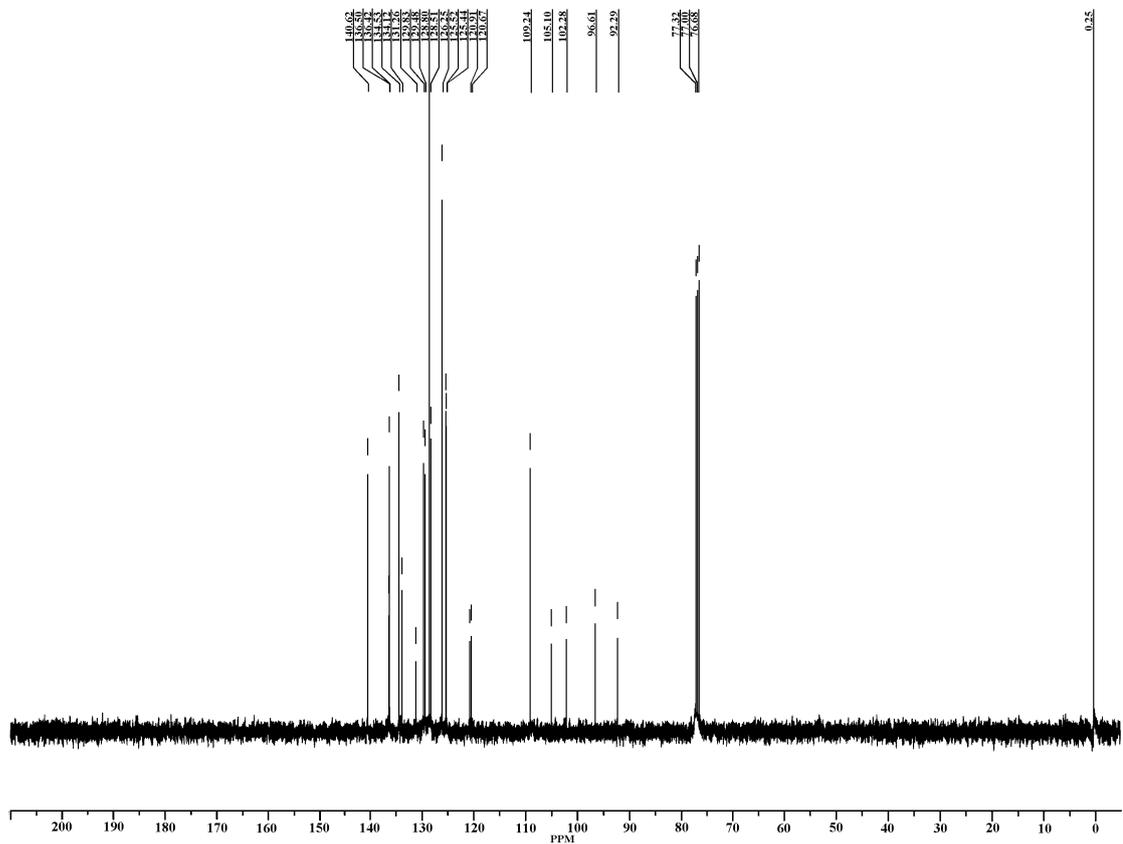


23.2. Abb. 130: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 53h23.3. Abb. 131: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 53h

24. Spektren von 1-[(*E*)-Phenylbut-3-en-1-ynyl]-8-trimethylsilylethynyl-naphthalin (53i)

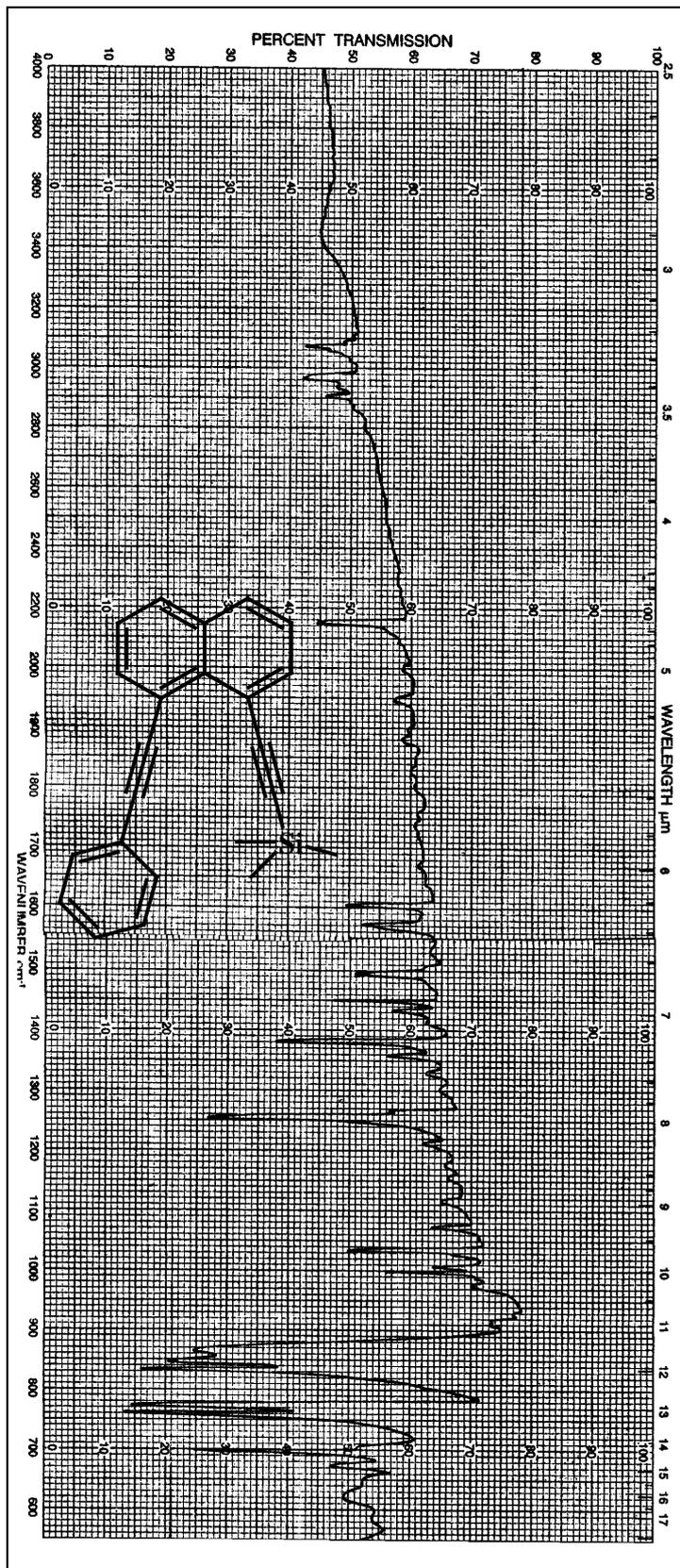
24.1. Abb. 132: IR-Spektrum von Verbindung 53i

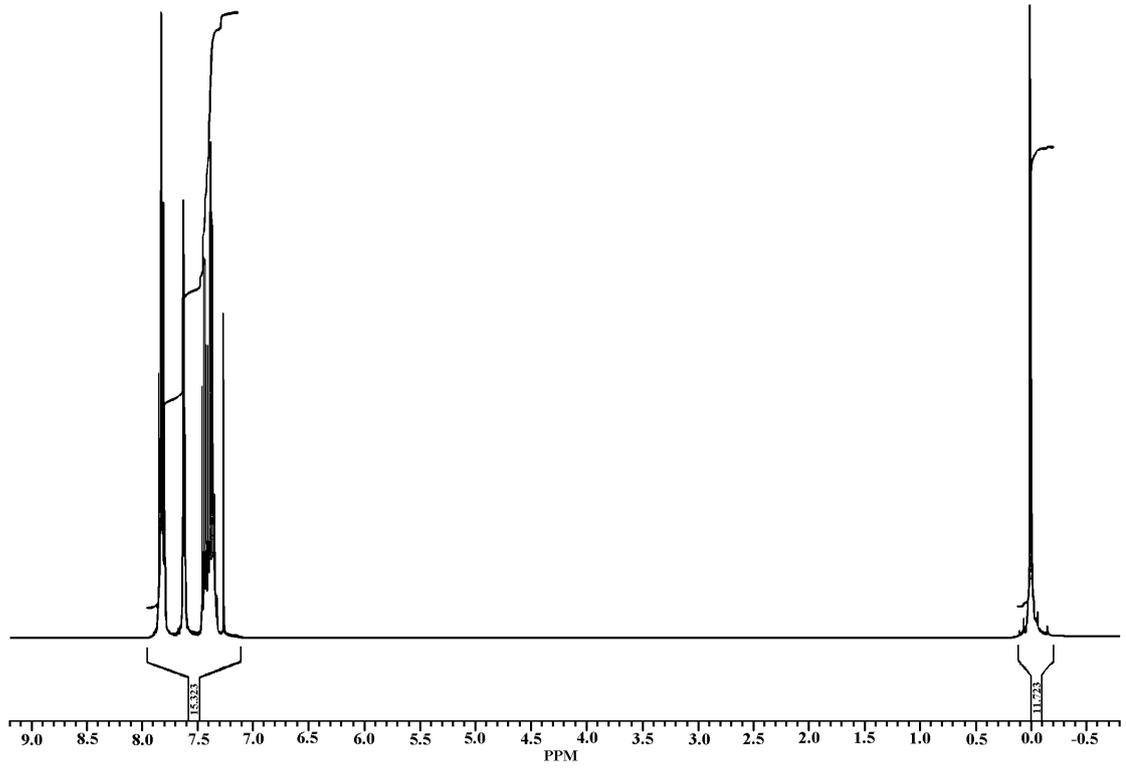
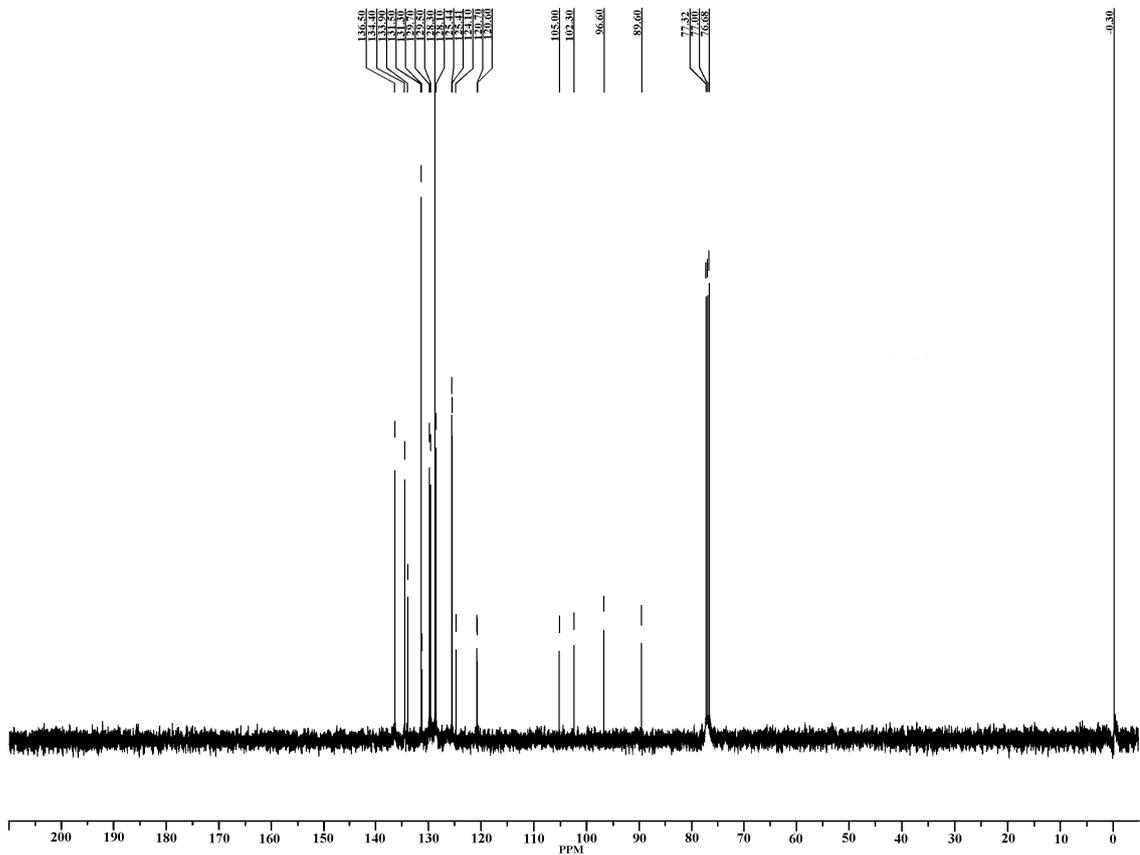


24.2. Abb. 133: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 53i24.3. Abb. 134: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 53i

25. Spektren von 1-(Phenylethynyl)-8-trimethylsilylethynyl-naphthalin (53j)

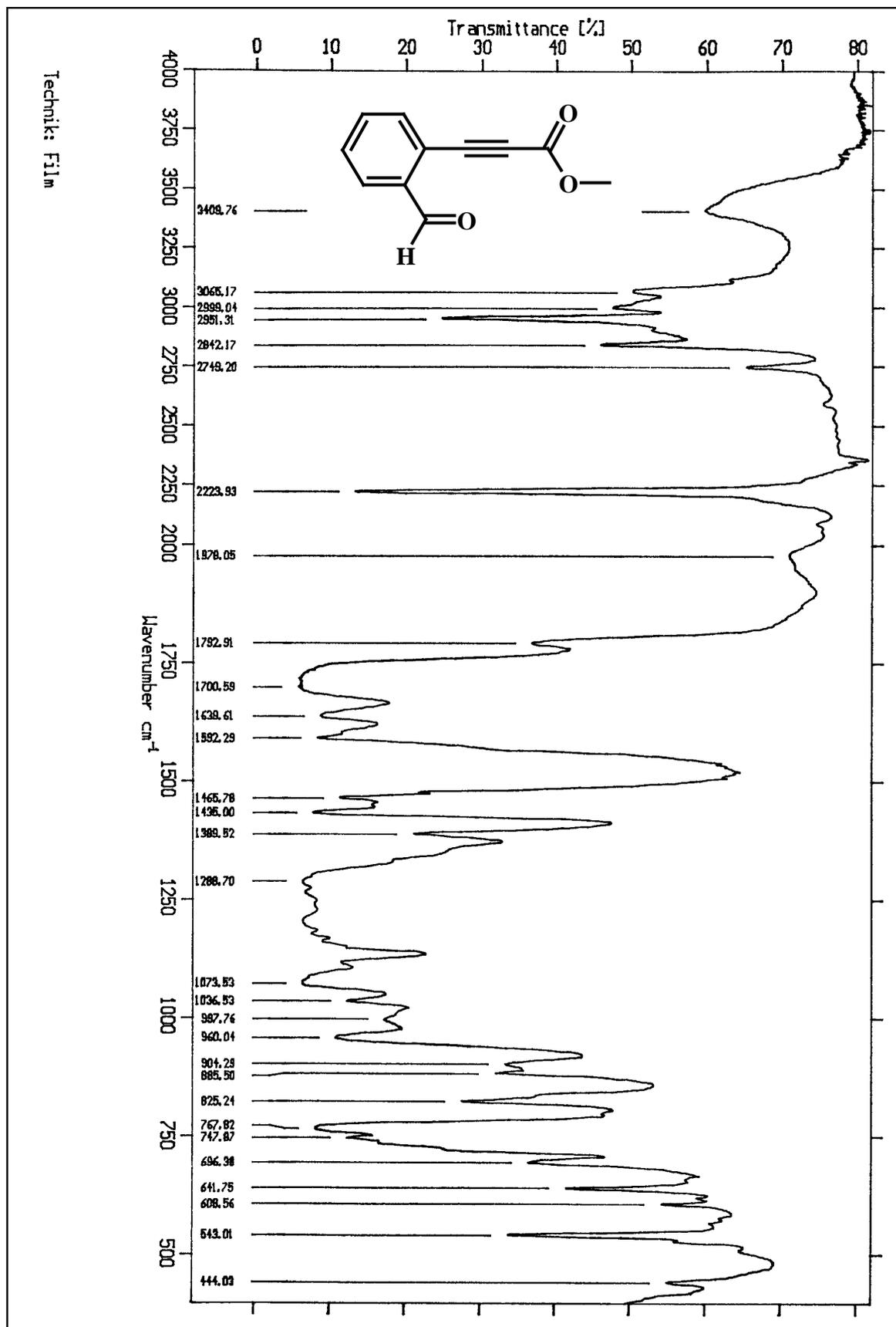
25.1. Abb. 135: IR-Spektrum von Verbindung 53j

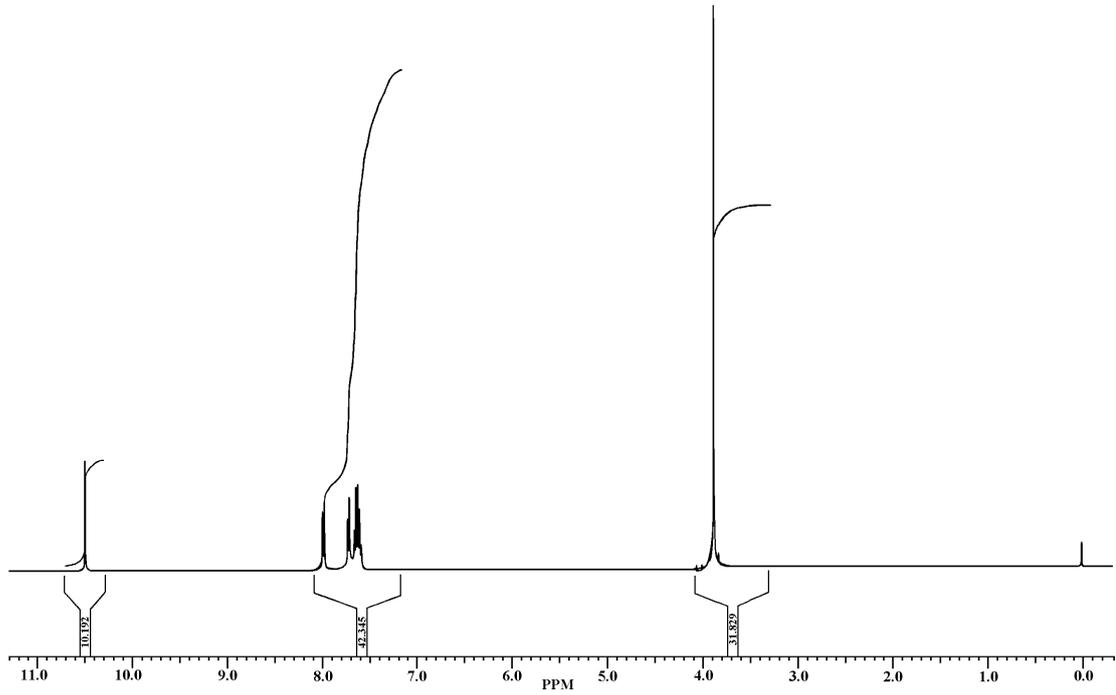
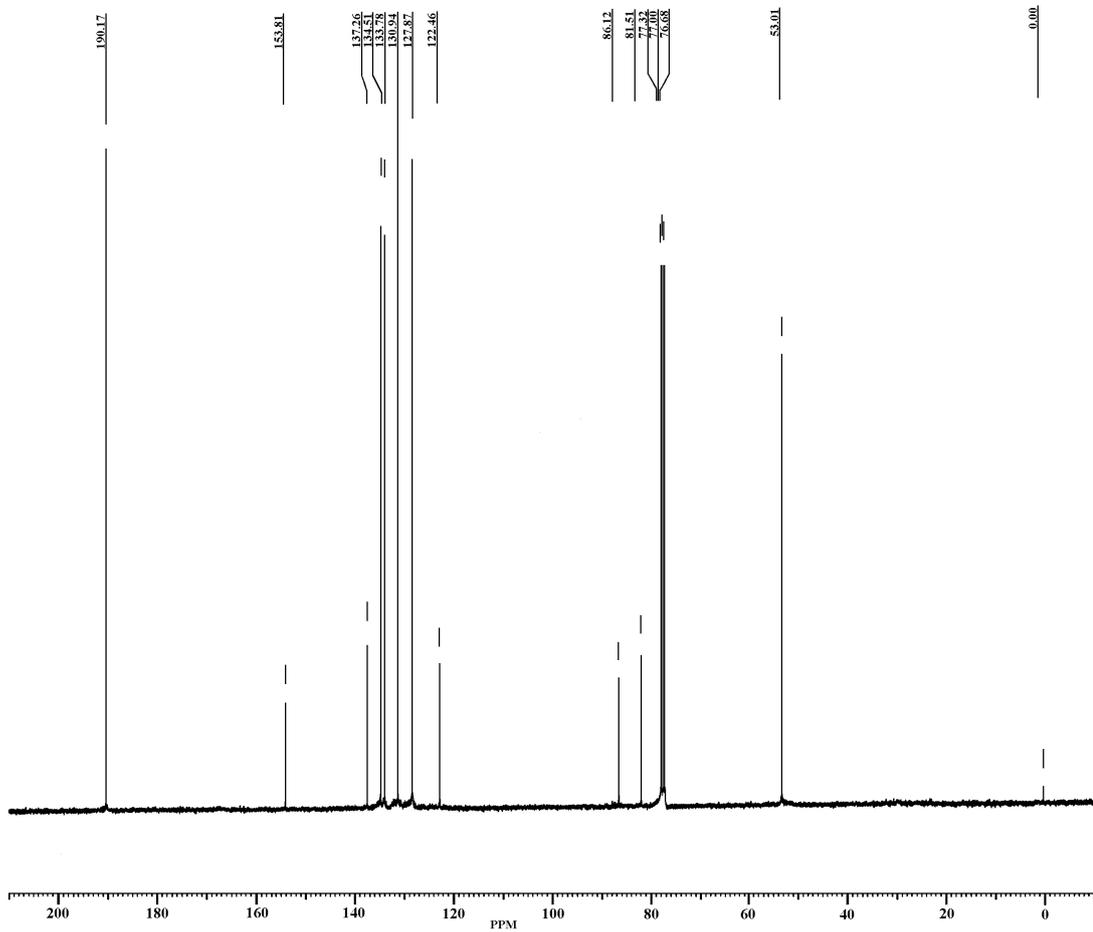


25.2. Abb. 136: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 53j25.3. Abb. 137: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 53j

26. Spektren von Methyl 3-(2-formylphenyl)propiolat (55c)

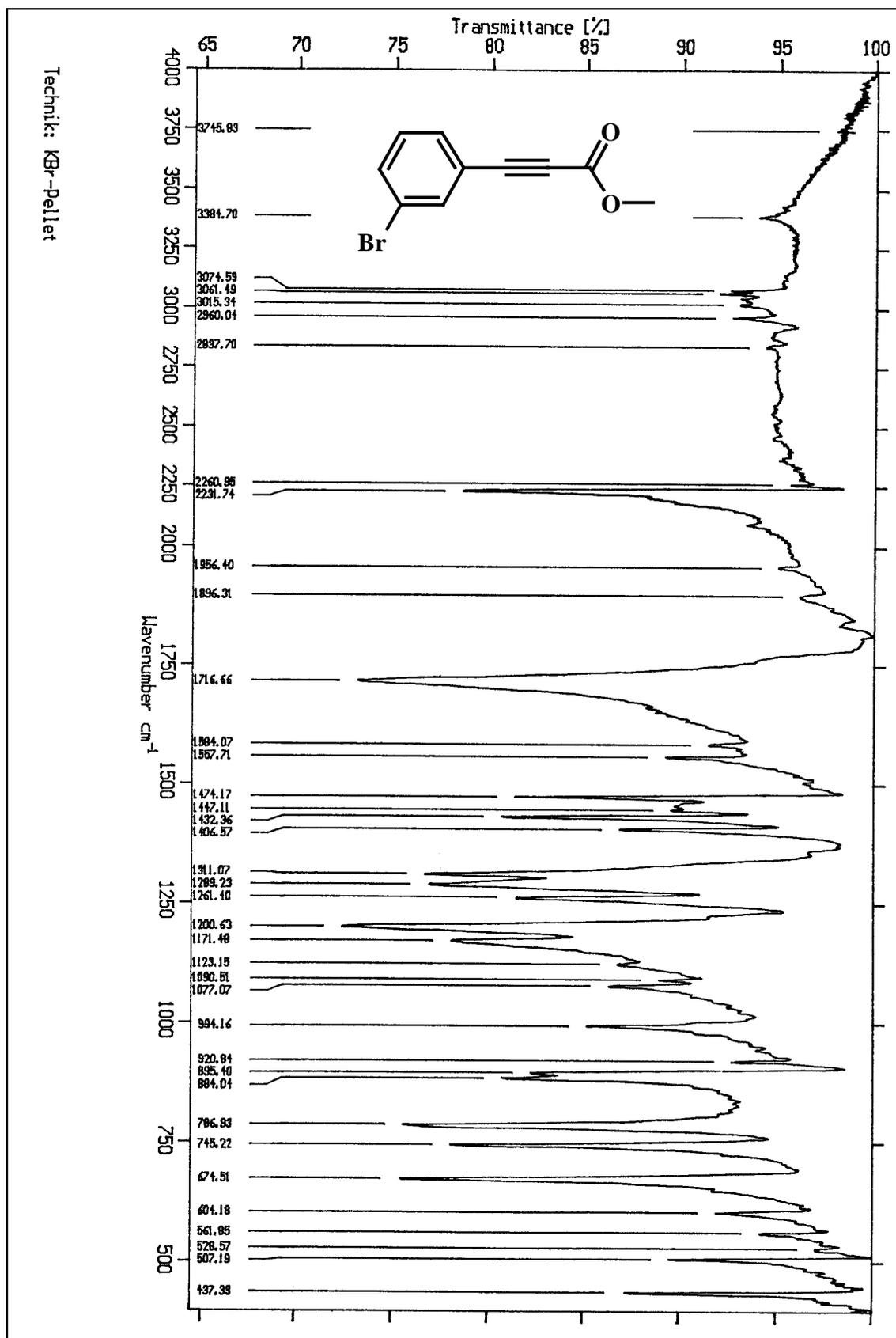
26.1. Abb. 138: IR-Spektrum von Verbindung 55c

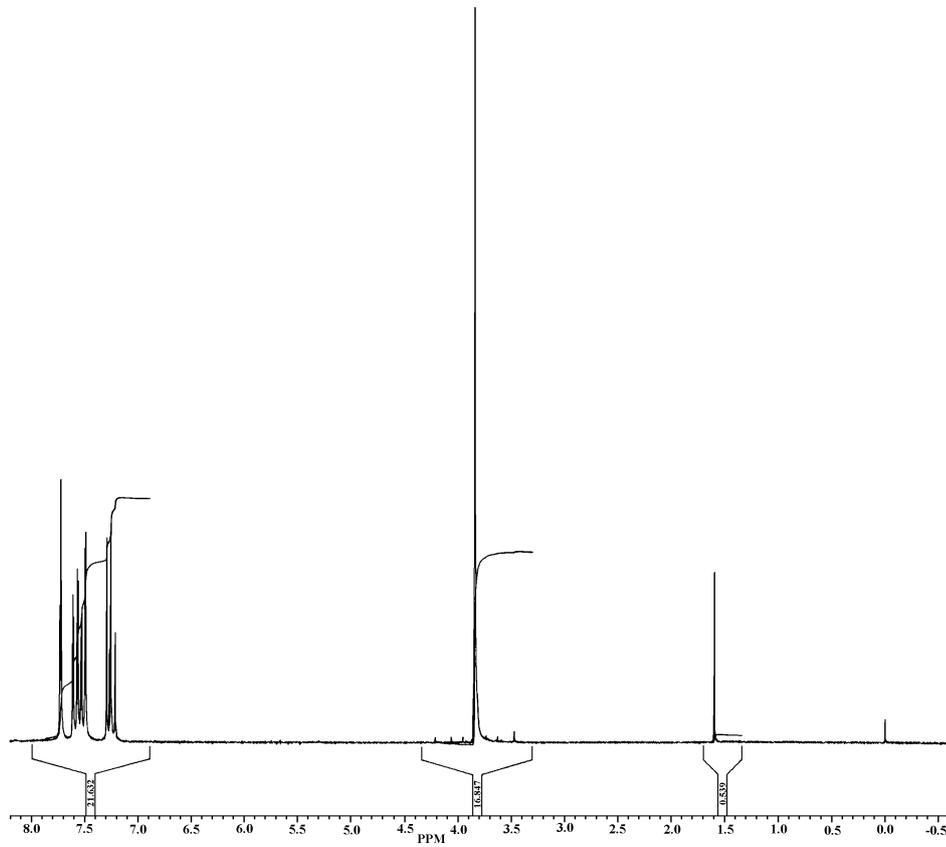
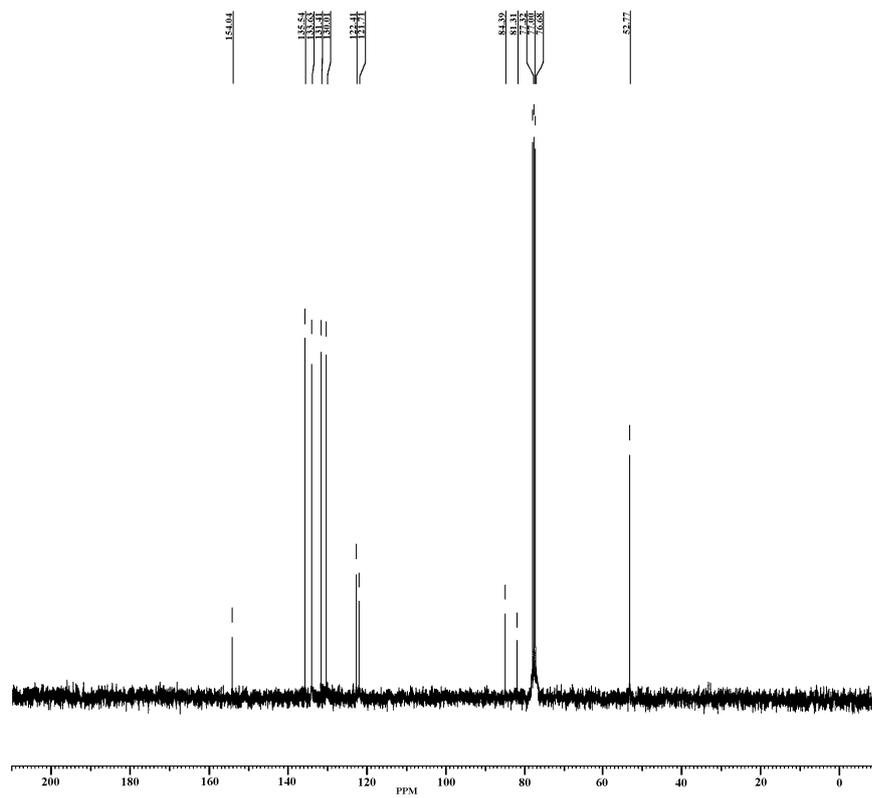


26.2. Abb. 139: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 55c26.3. Abb. 140: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 55c

27. Spektren von Methyl 3-(3-bromphenyl)propiolat (55d)

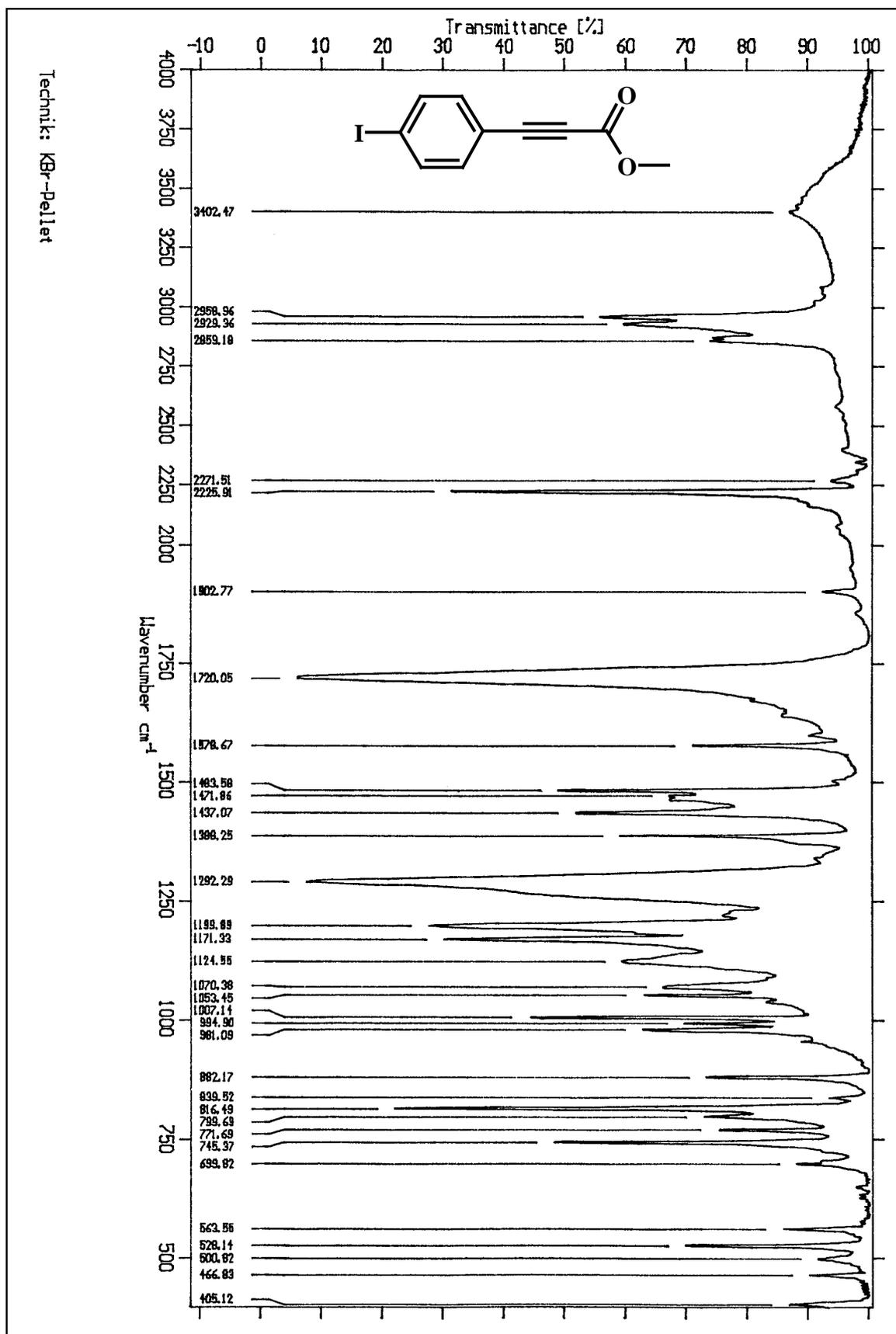
27.1. Abb. 141: IR-Spektrum von Verbindung 55d

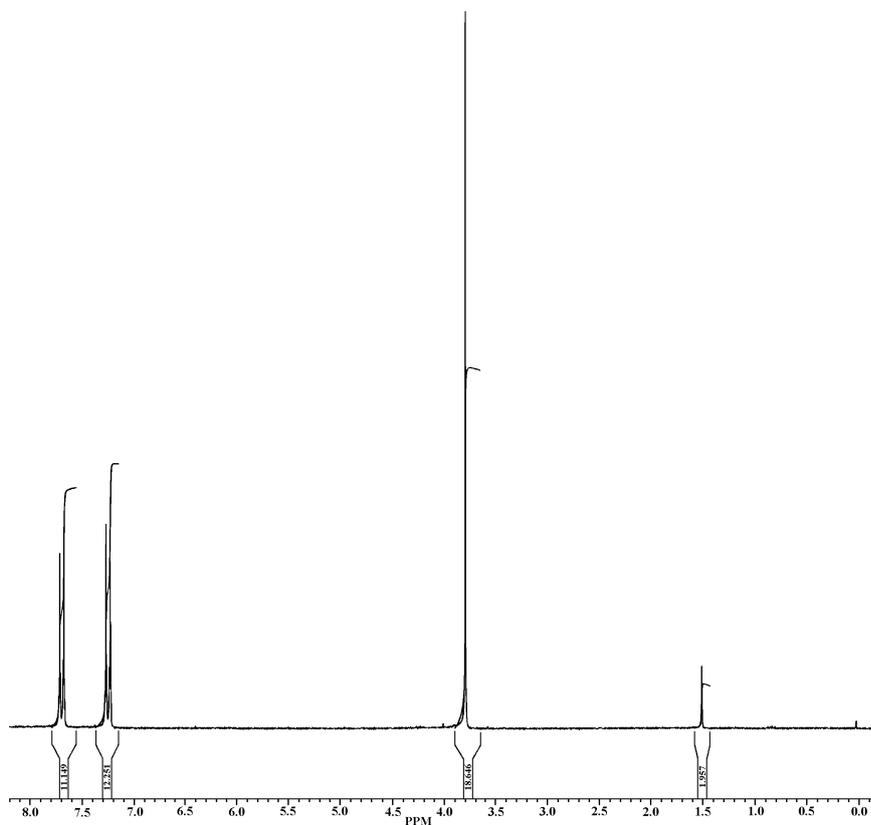
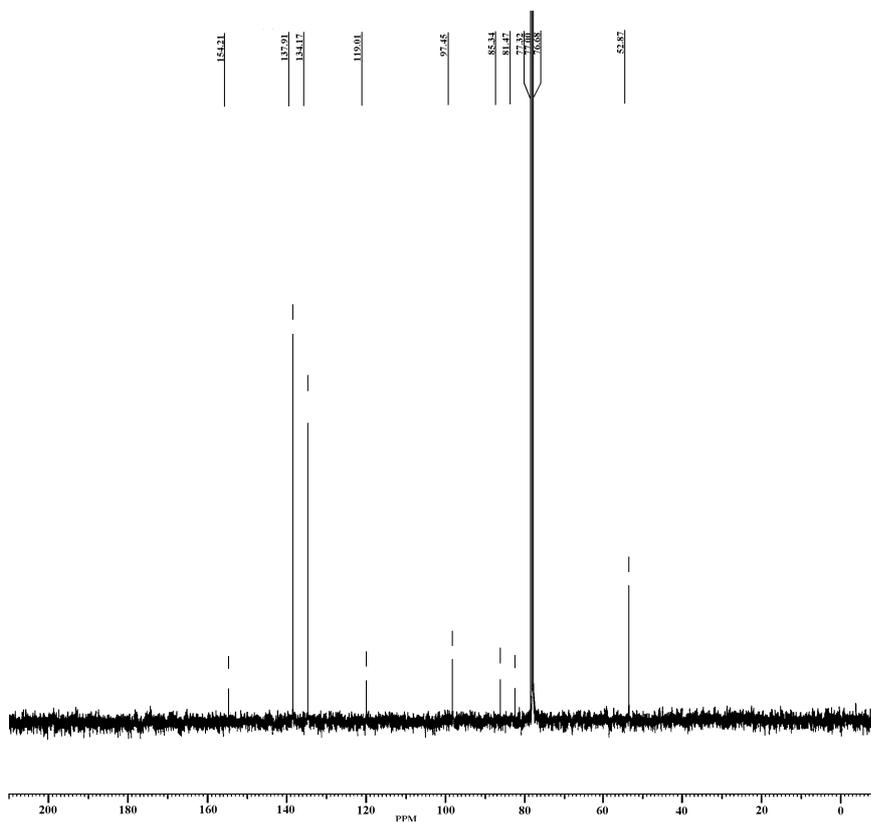


27.2. Abb. 142: ^1H -NMR von Verbindung 55d**27.3. Abb. 143: ^{13}C -NMR von Verbindung 55d**

28. Spektren von Methyl 3-(4-iodphenyl)propiolat (55e)

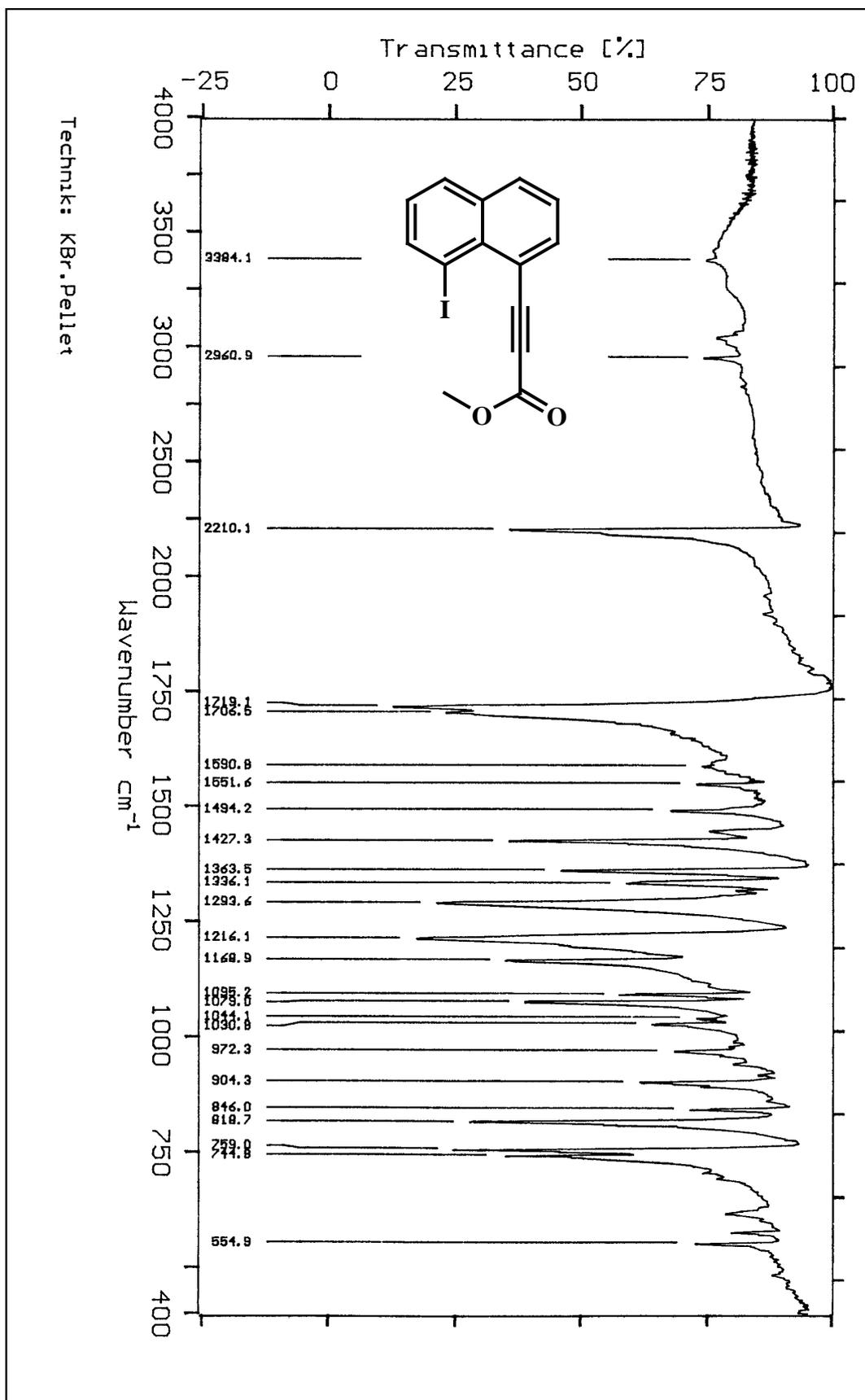
28.1. Abb. 144: IR-Spektrum von Verbindung 55e

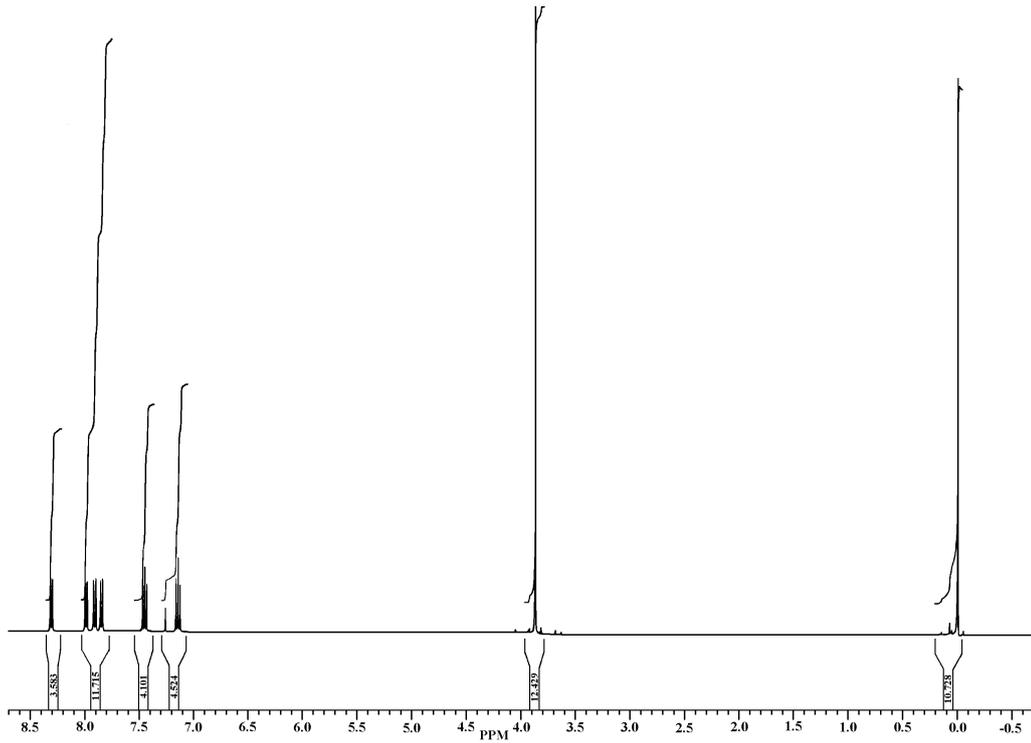
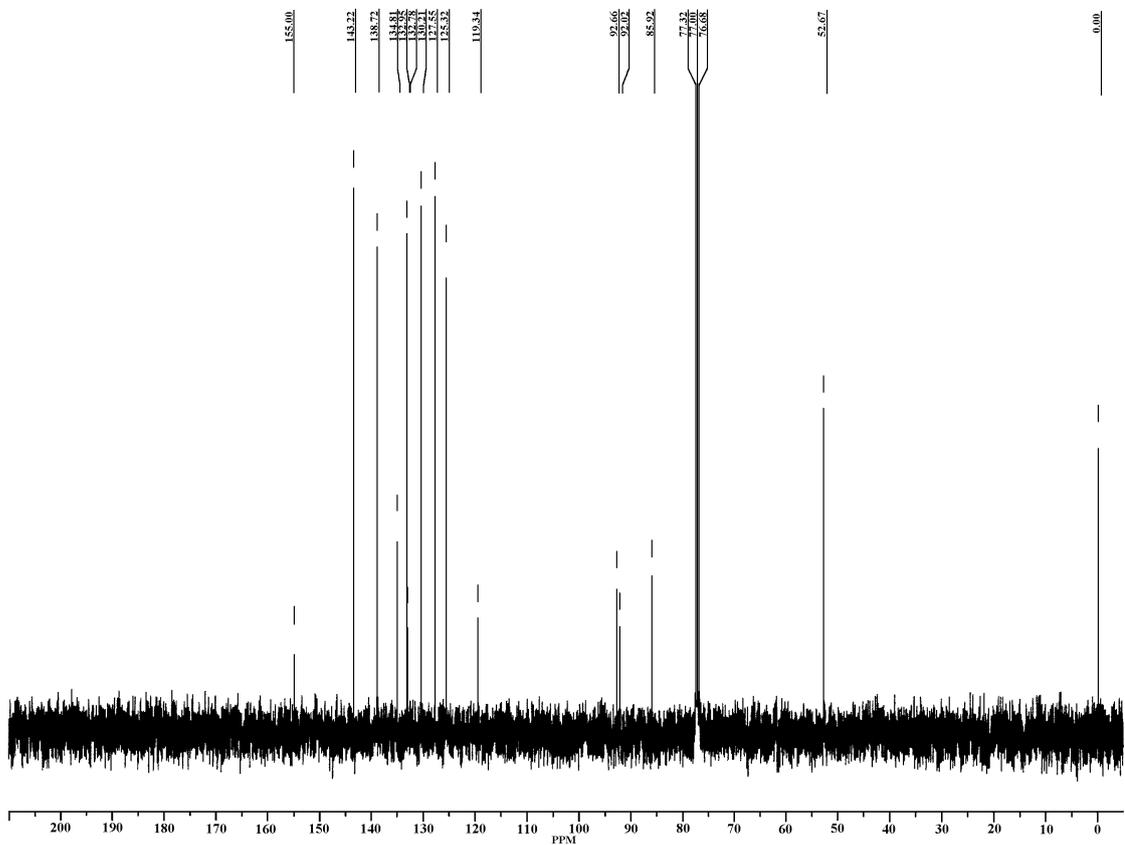


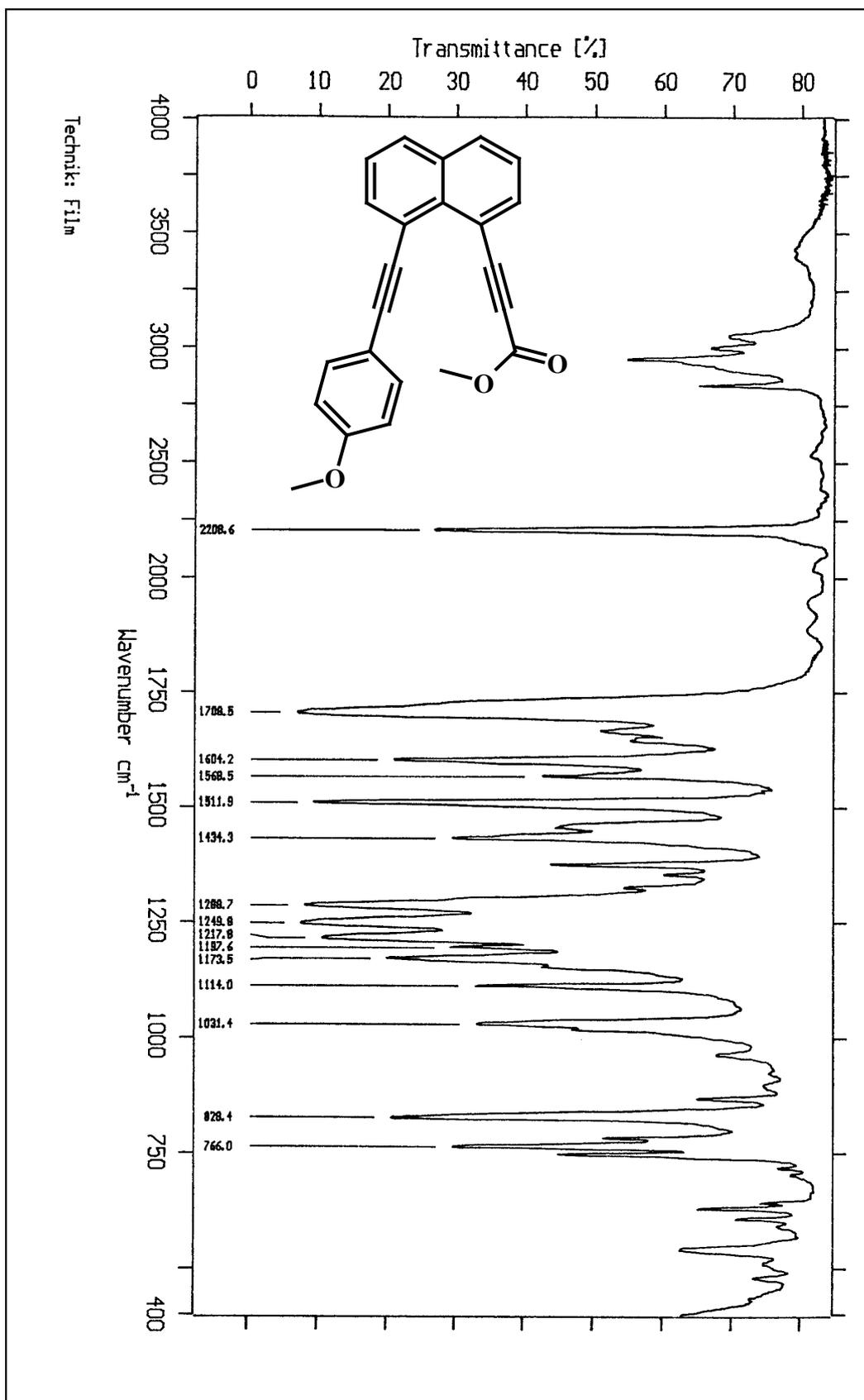
28.2. Abb. 145: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 55e28.3. Abb. 146: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 55e

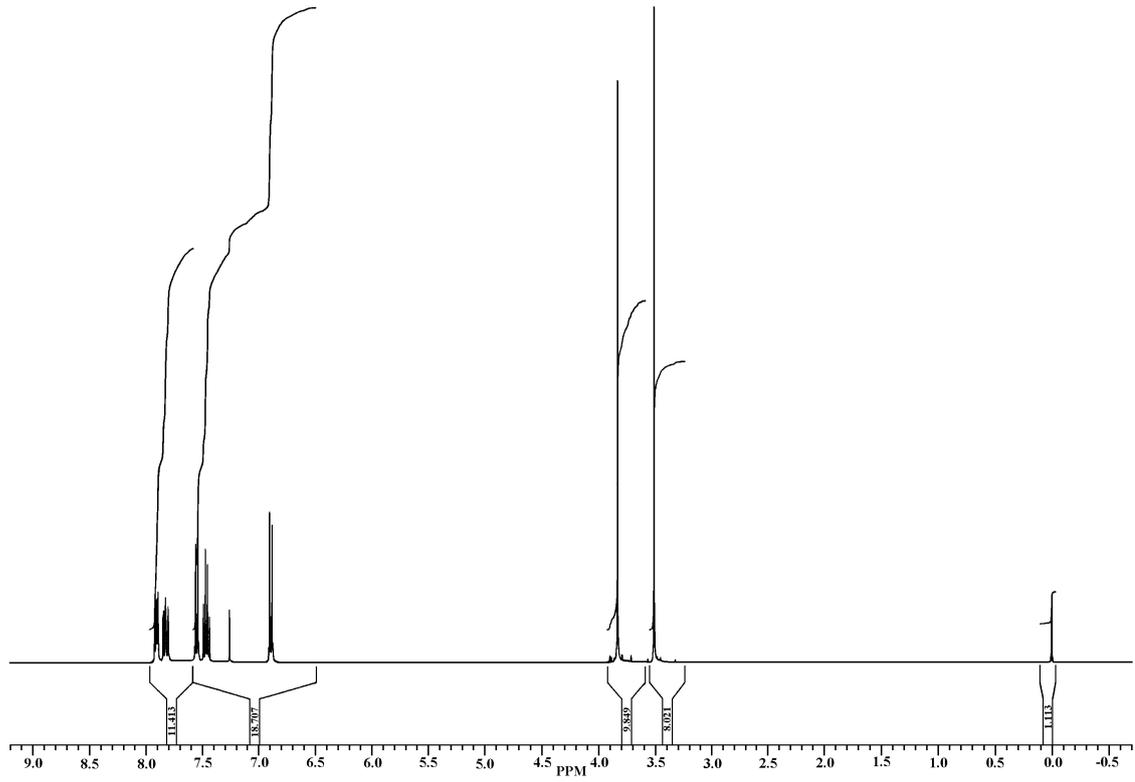
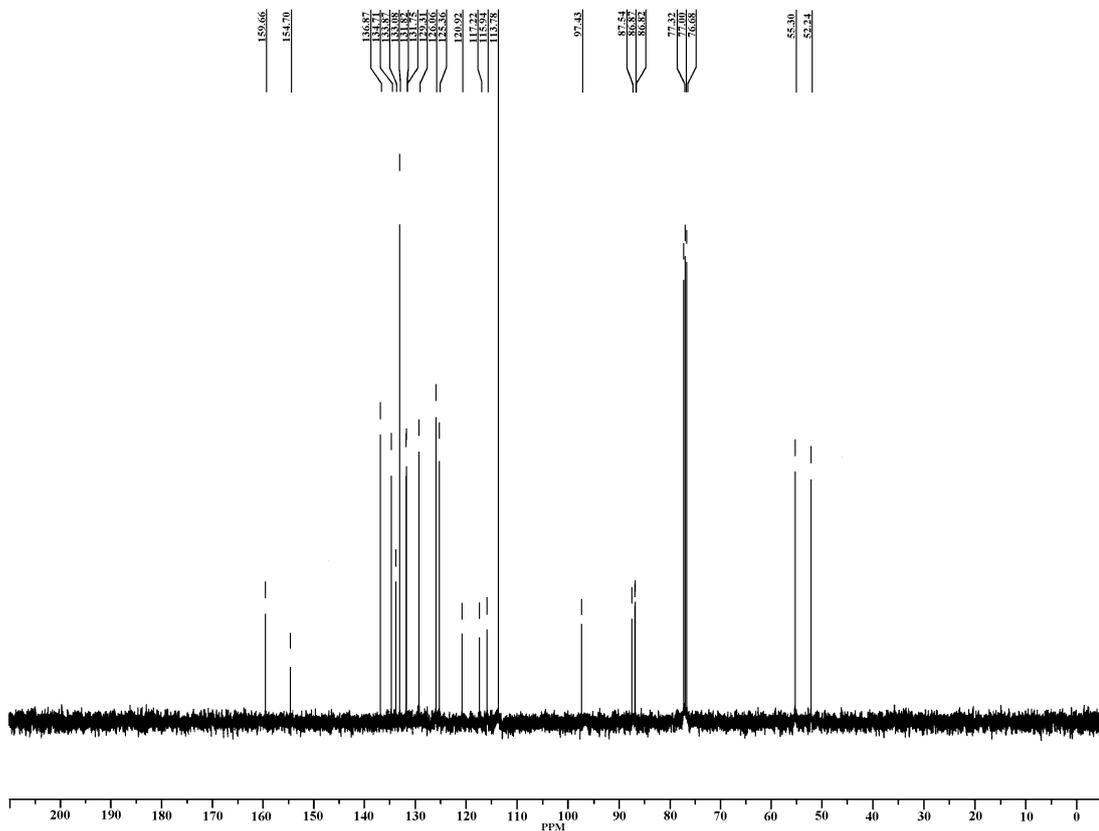
29. Spektren von 1-Iod-8-(methyl propinat)naphthalin (55g)

29.1. Abb. 147: IR-Spektrum von Verbindung 55g



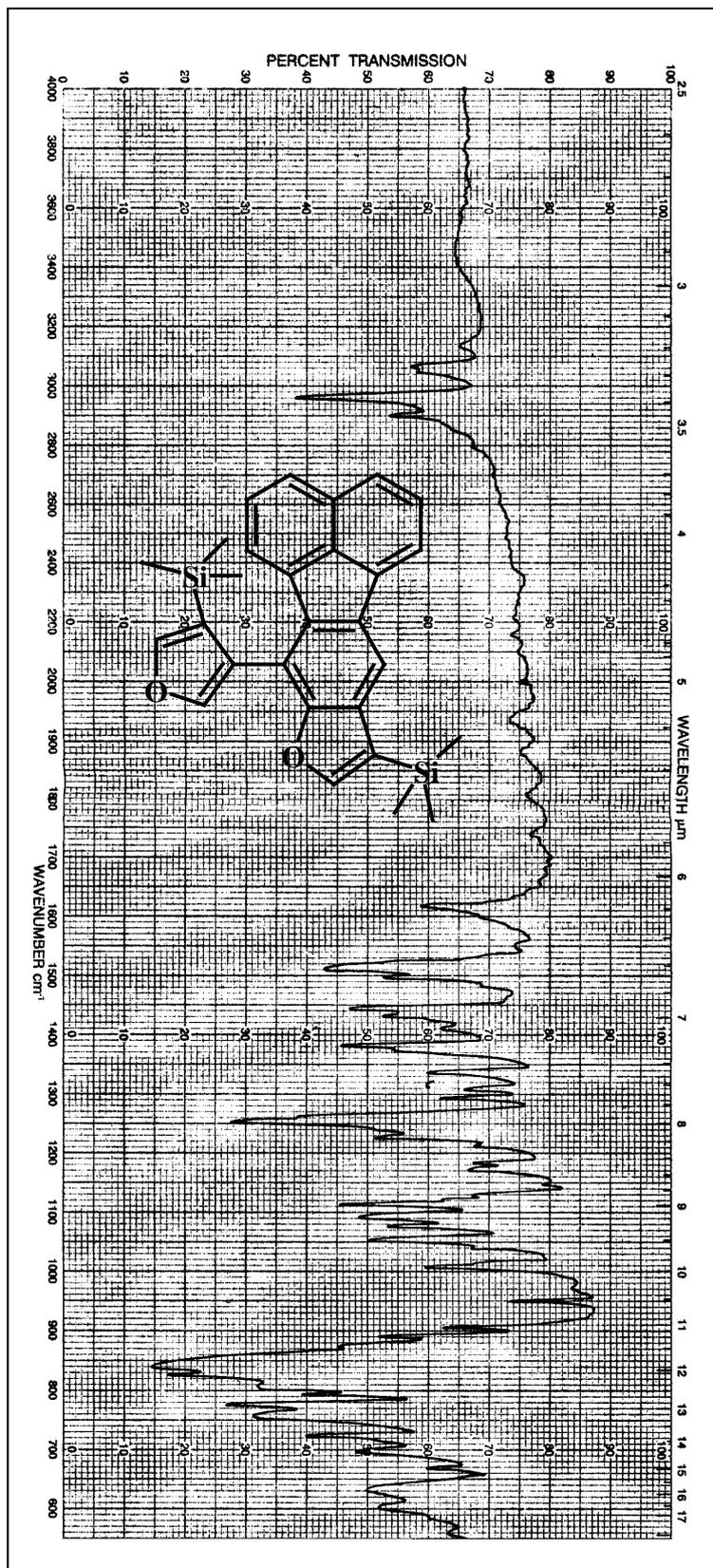
29.2. Abb. 148: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 55g29.3. Abb. 149: Abb. 98: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 55g

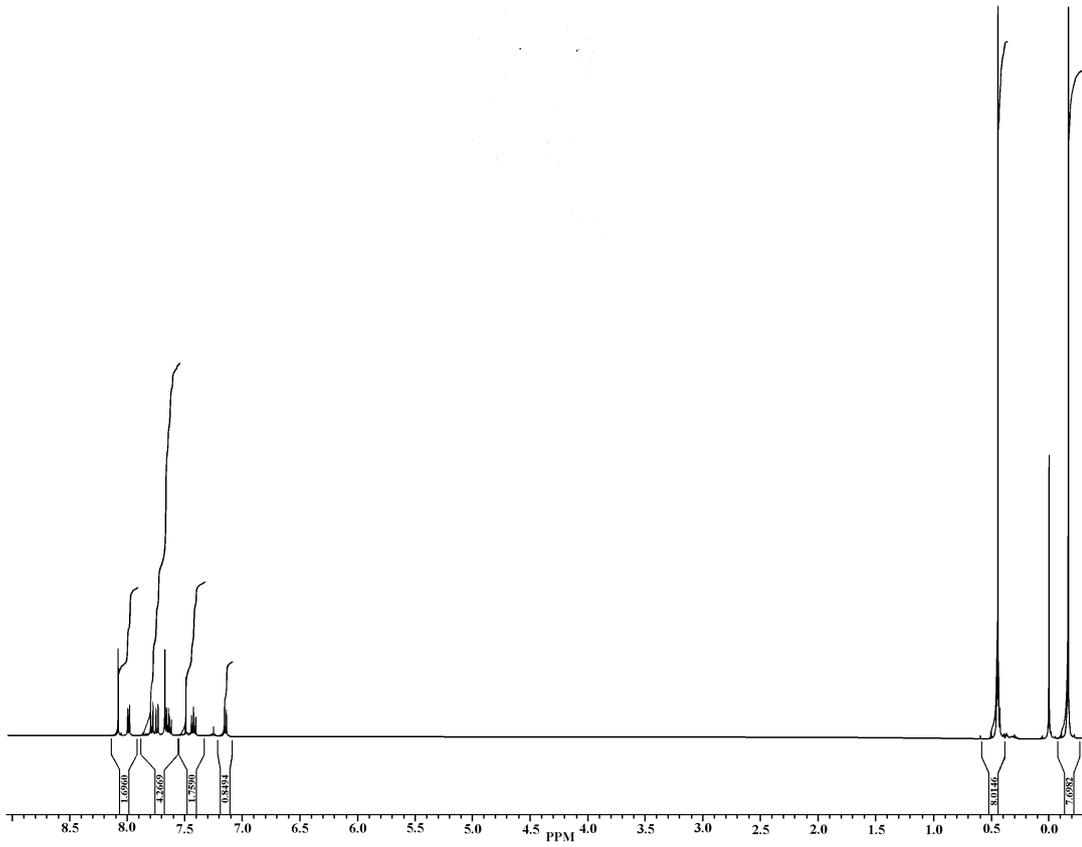
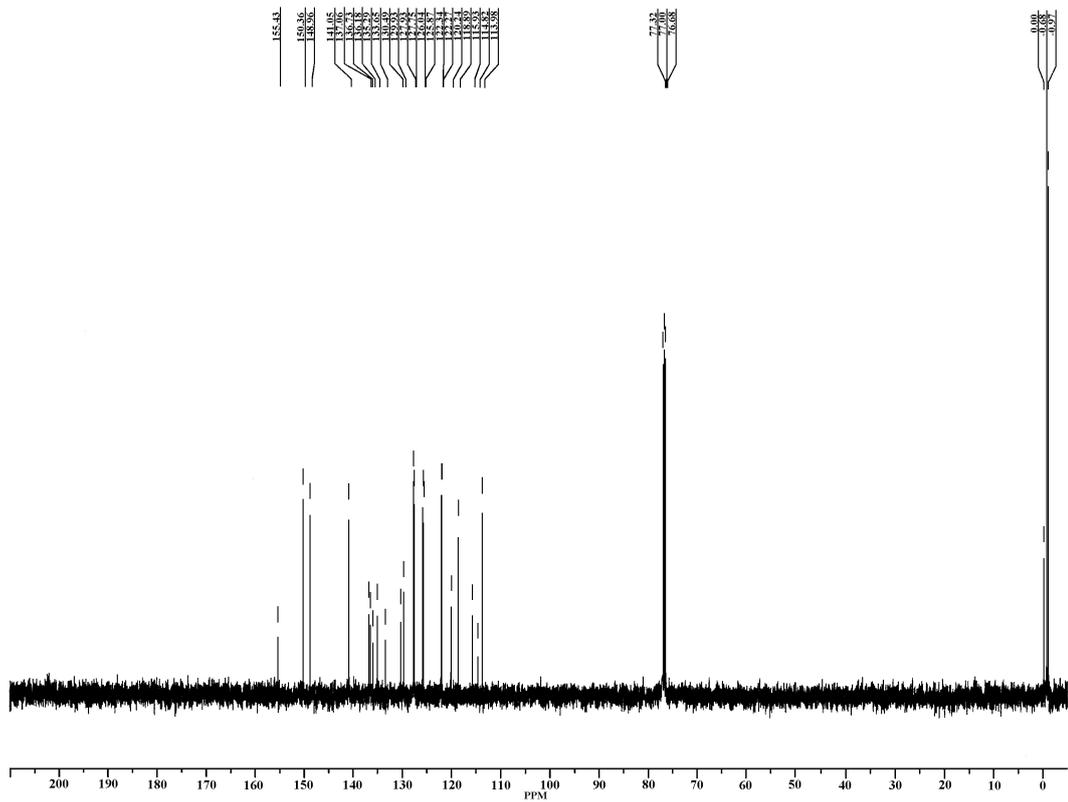
30. Spektren von 1-(4-Anisylethynyl)-8-(methyl propinat)naphthalin (53g)**30.1. Abb. 150: IR-Spektrum von Verbindung 53g**

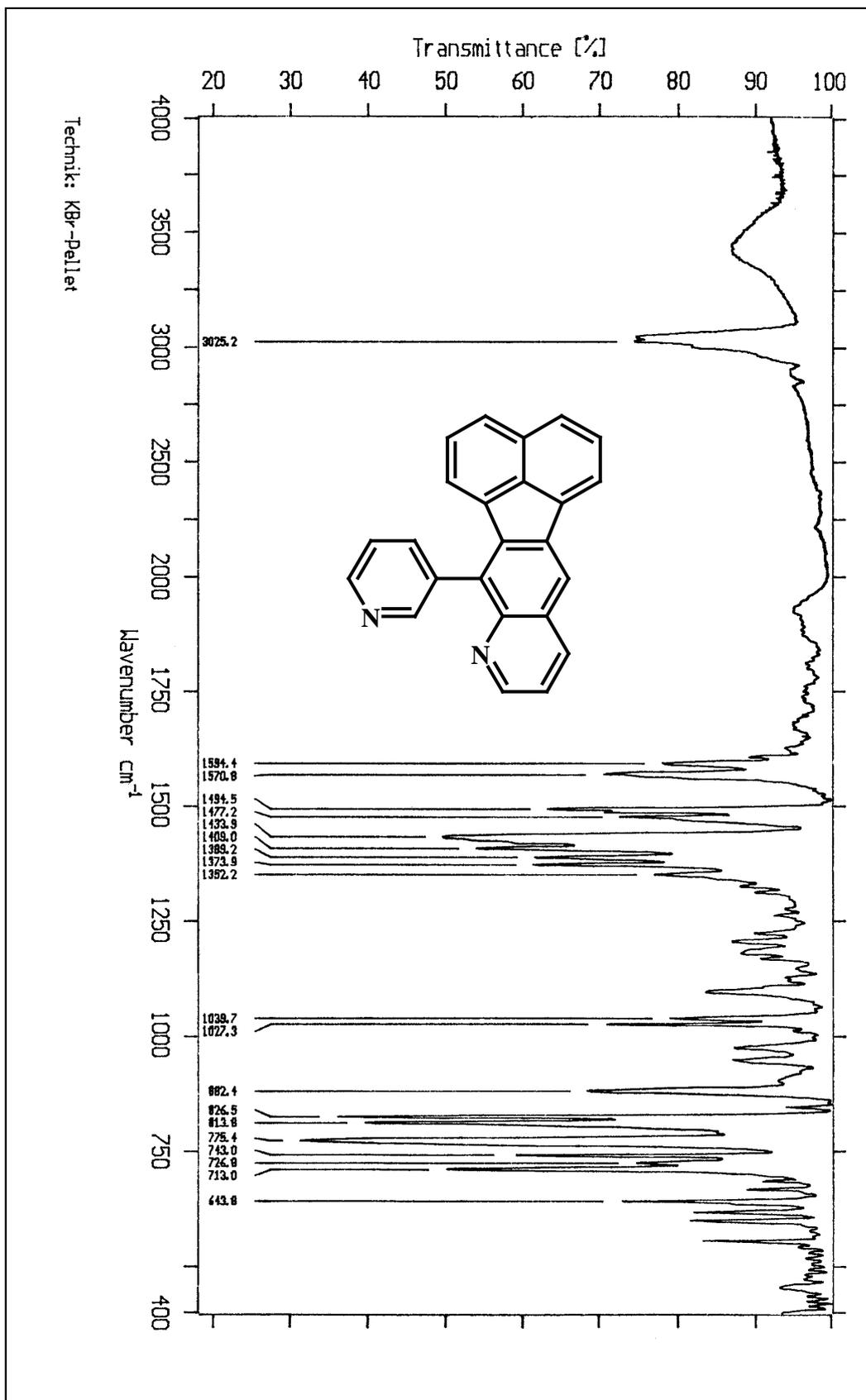
30.2. Abb. 151: ^1H -NMR von Verbindung 53g**30.3. Abb. 152: ^{13}C -NMR von Verbindung 53g**

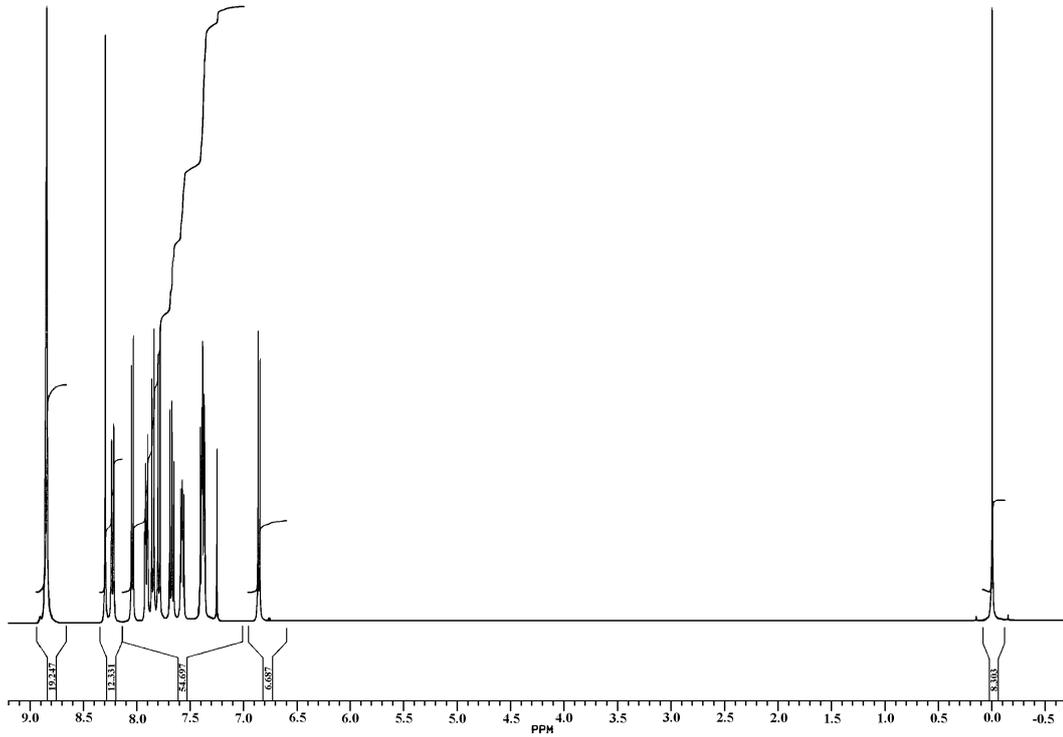
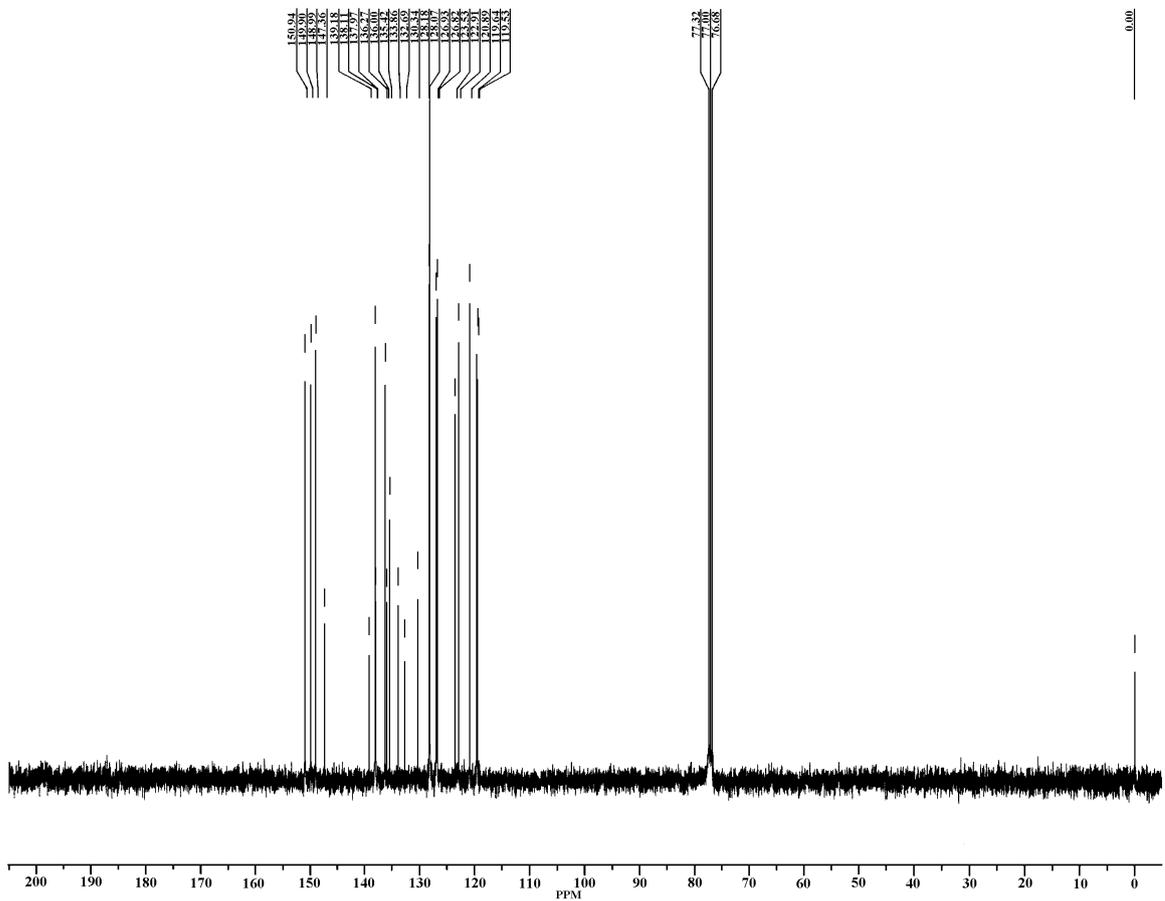
31. Spektren von 7-[(4-Trimethylsilyl)-3-furanyl]-10-trimethylfluorantheno[8,9-b]furan (57a)

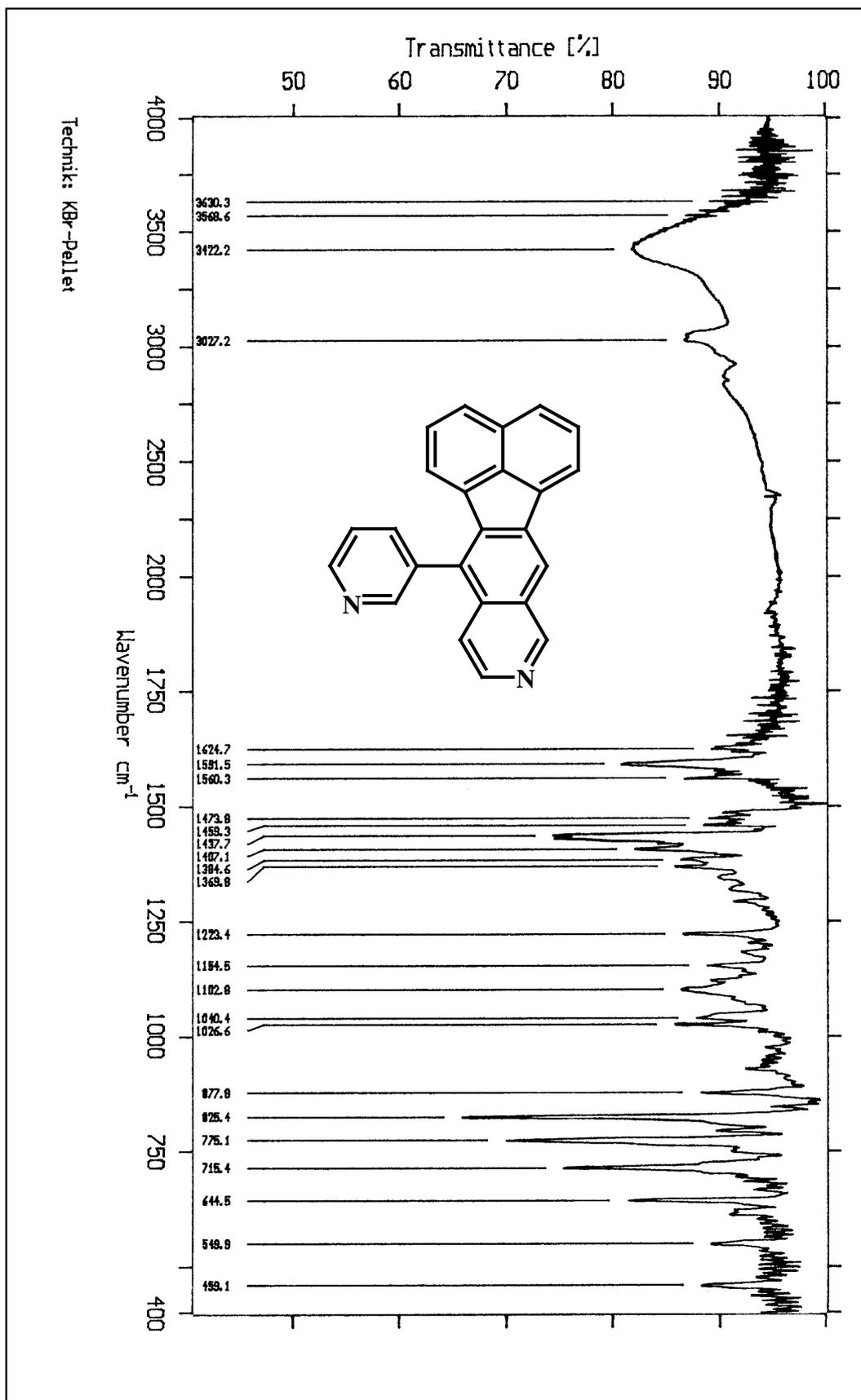
31.1. Abb. 153: IR-Spektrum von Verbindung 57a

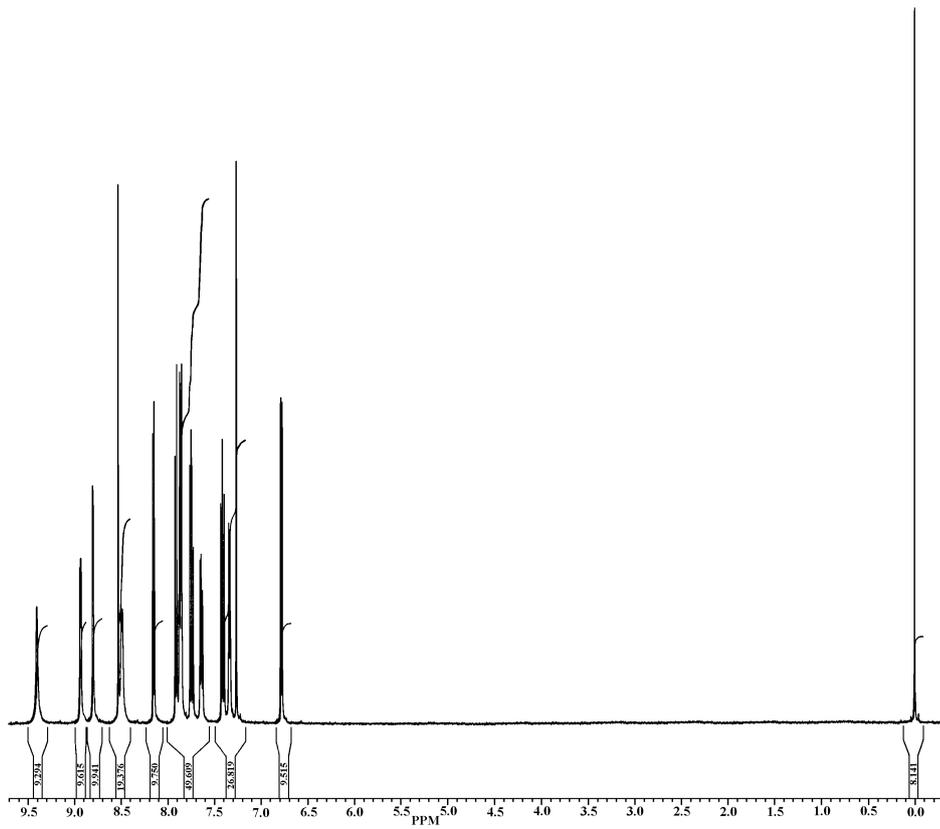
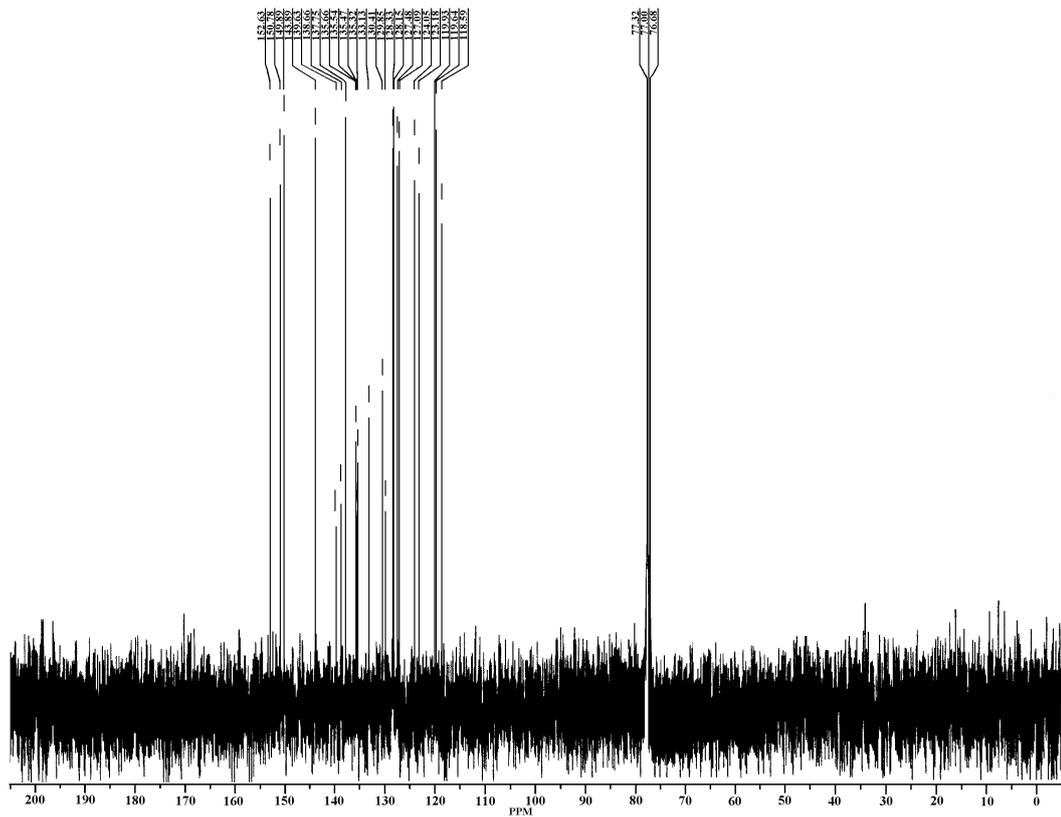


31.2. Abb. 154: ^1H -NMR von Verbindung 57a**31.3. Abb. 155: ^{13}C -NMR von Verbindung 57a**

32. Spektren von 7-(3-Pyridyl)acenaphtho[1,2-g]chinolin (57b)**32.1. Abb. 156: IR-Spektrum von Verbindung 57b**

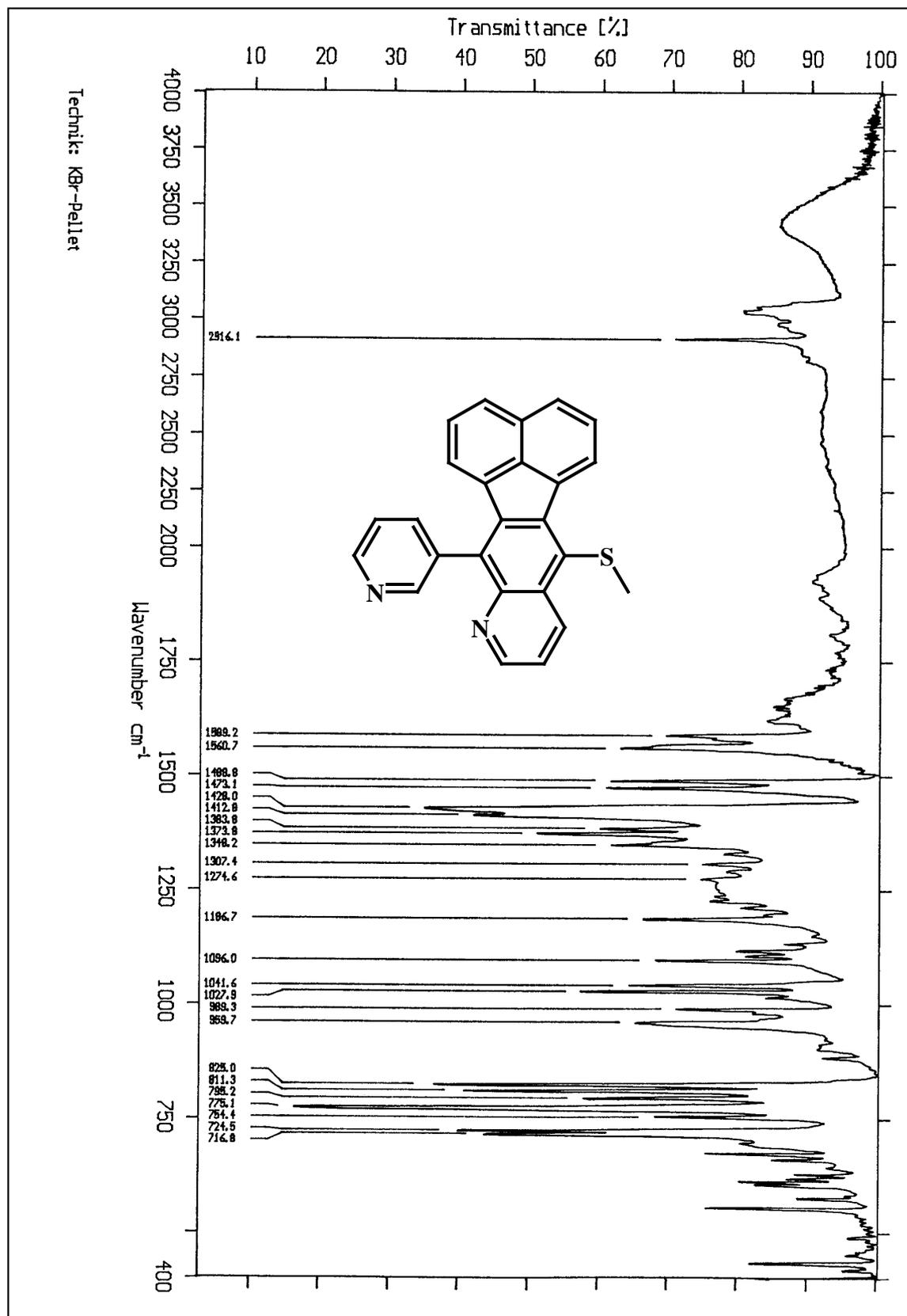
32.2. Abb. 157: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 57b**32.3. Abb. 158: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 57b**

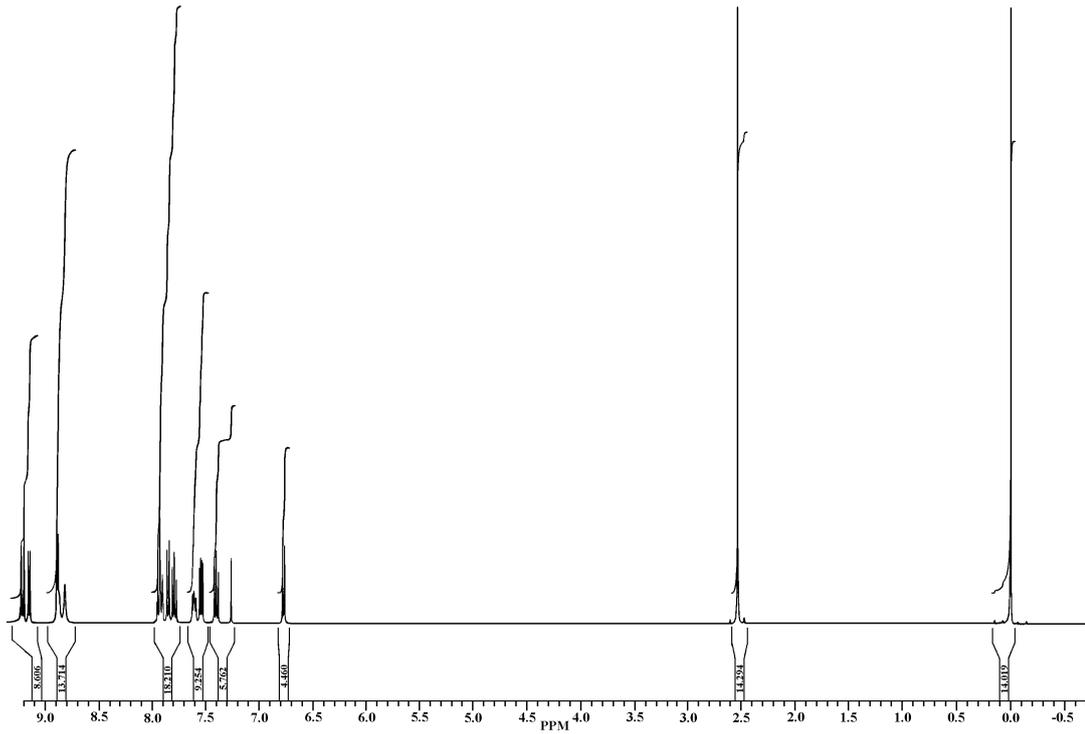
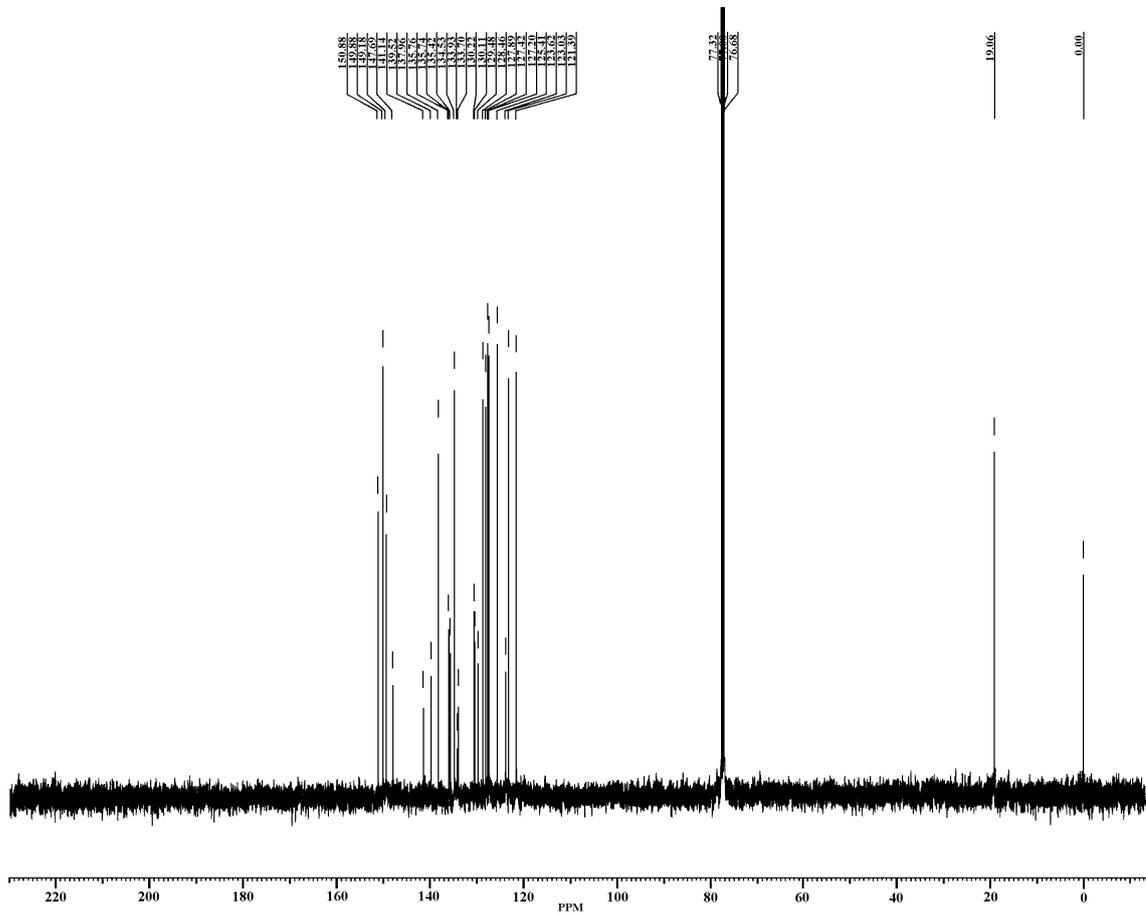
33. Spektren von 12-(3-Pyridyl)acenaphtho[1,2-g]isochinolin (57c)**33.1. Abb. 159: IR-Spektrum von Verbindung 57c**

33.2. Abb. 160: ^1H -NMR von Verbindung 57c**33.3. Abb. 161: ^{13}C -NMR von Verbindung 57c**

34. Spektren von 12-Methylthio-7-(3-pyridyl)acenaphtho[1,2-g]chinolin (57d)

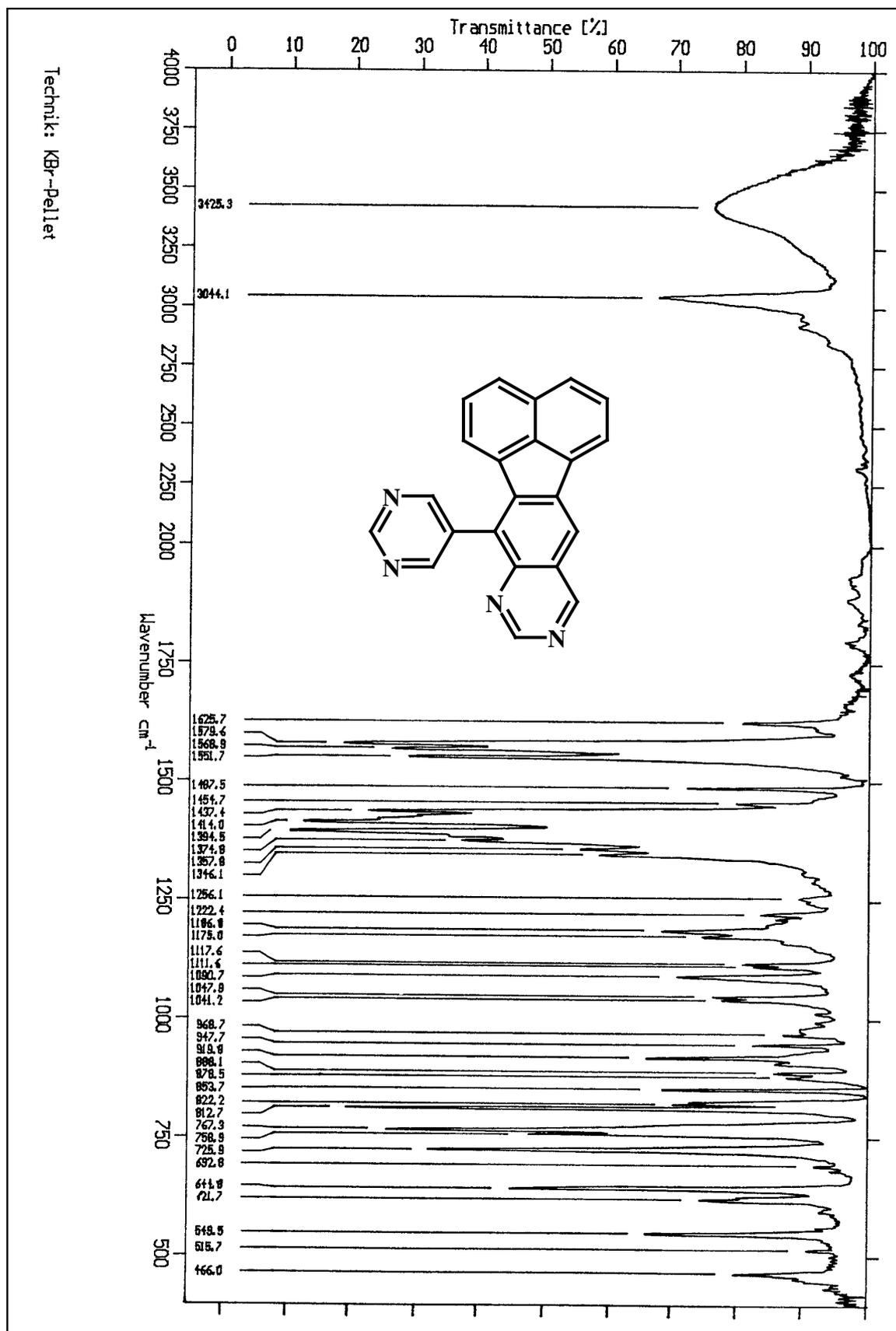
34.1. Abb. 162: IR-Spektrum von Verbindung 57d



34.2. Abb. 163: ^1H -NMR von Verbindung 57d34.3. Abb. 164: ^{13}C -NMR von Verbindung 57d

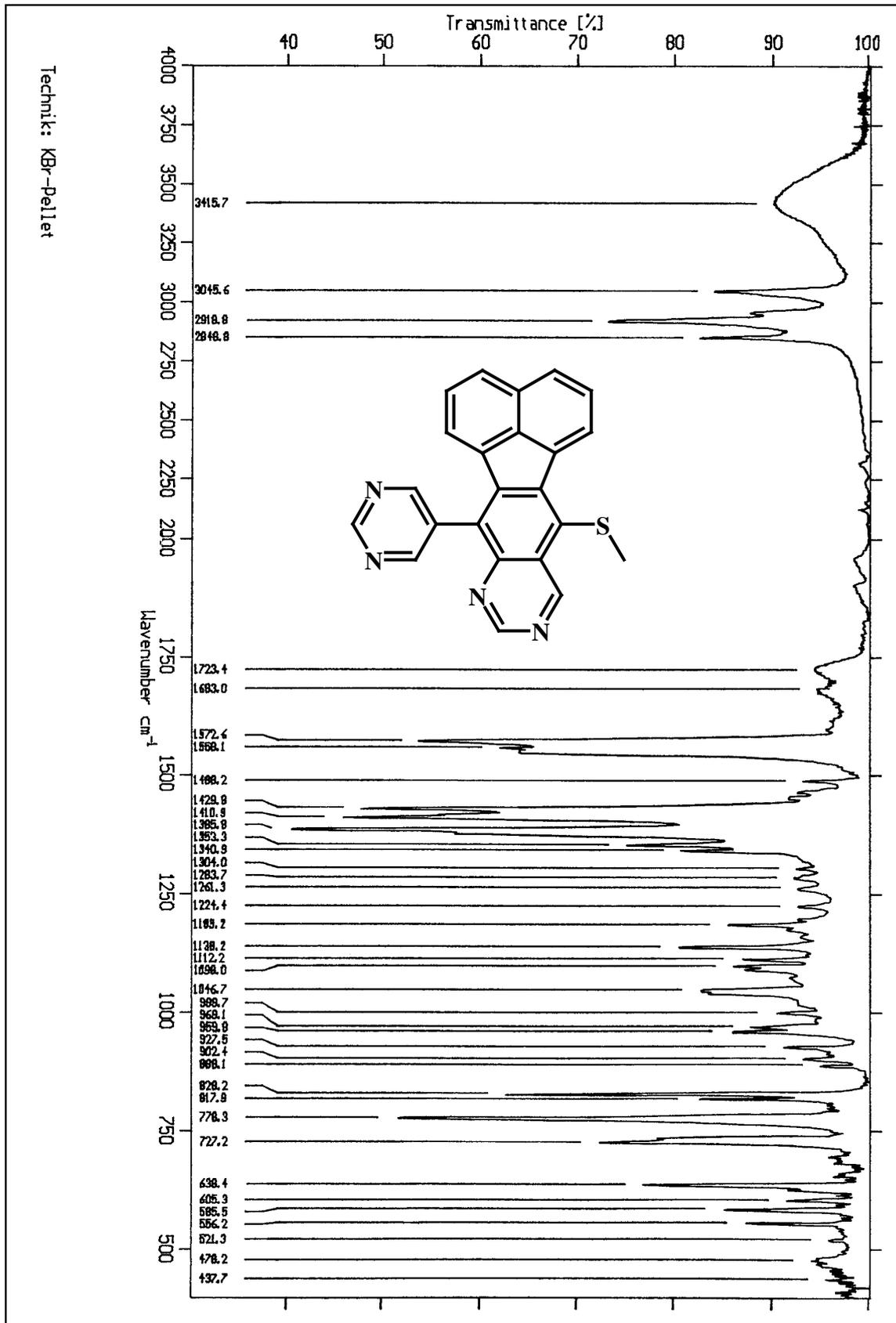
35. Spektren von 7-(5-Pyrimidyl)acenaphtho[1,2-g]chinazolin (57e)

35.1. Abb. 165: IR-Spektrum von Verbindung 57e



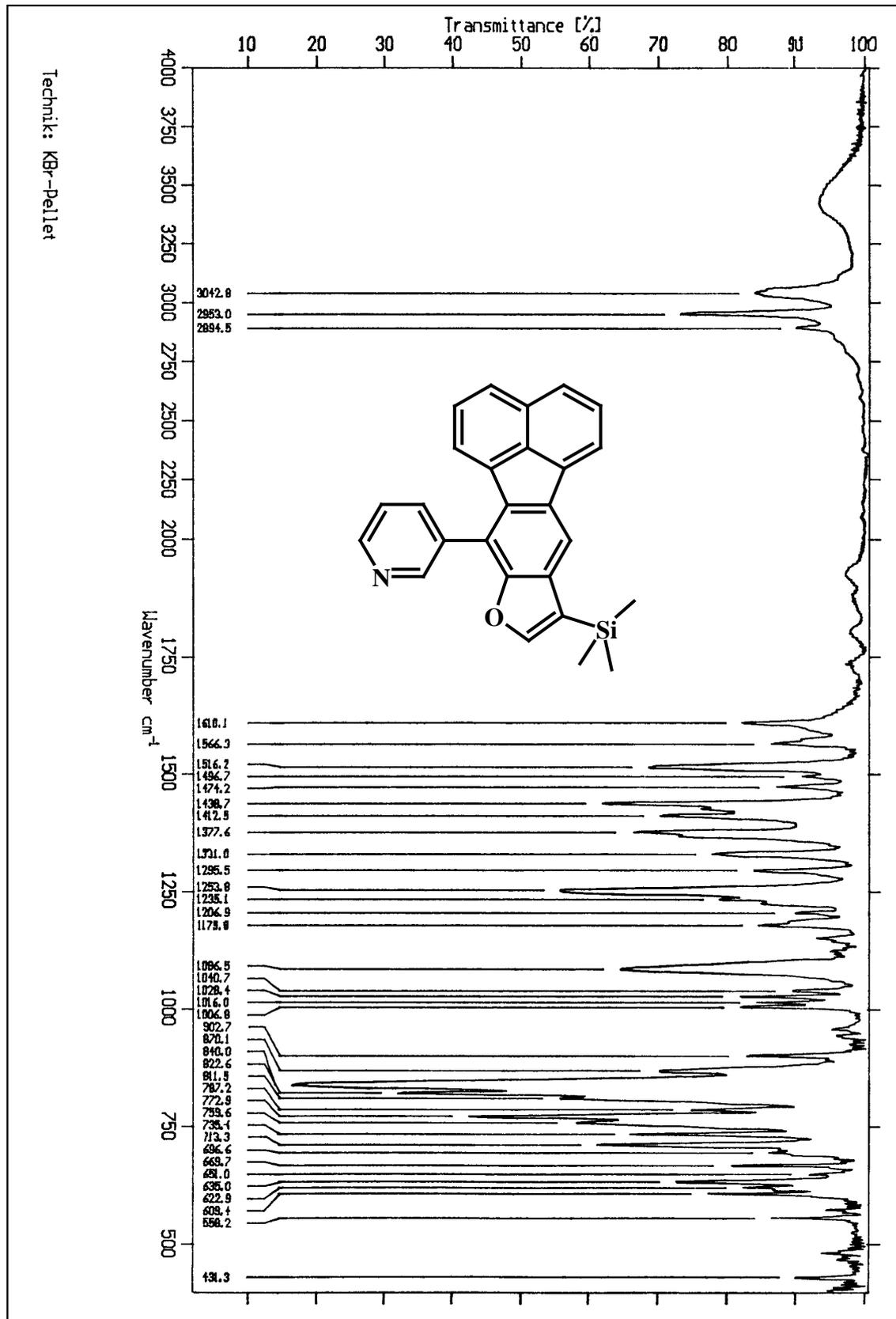
36. Spektren von 12-Methylthio-7-(5-pyrimidyl)acenaphtho[1,2-g]chinazolin (57f)

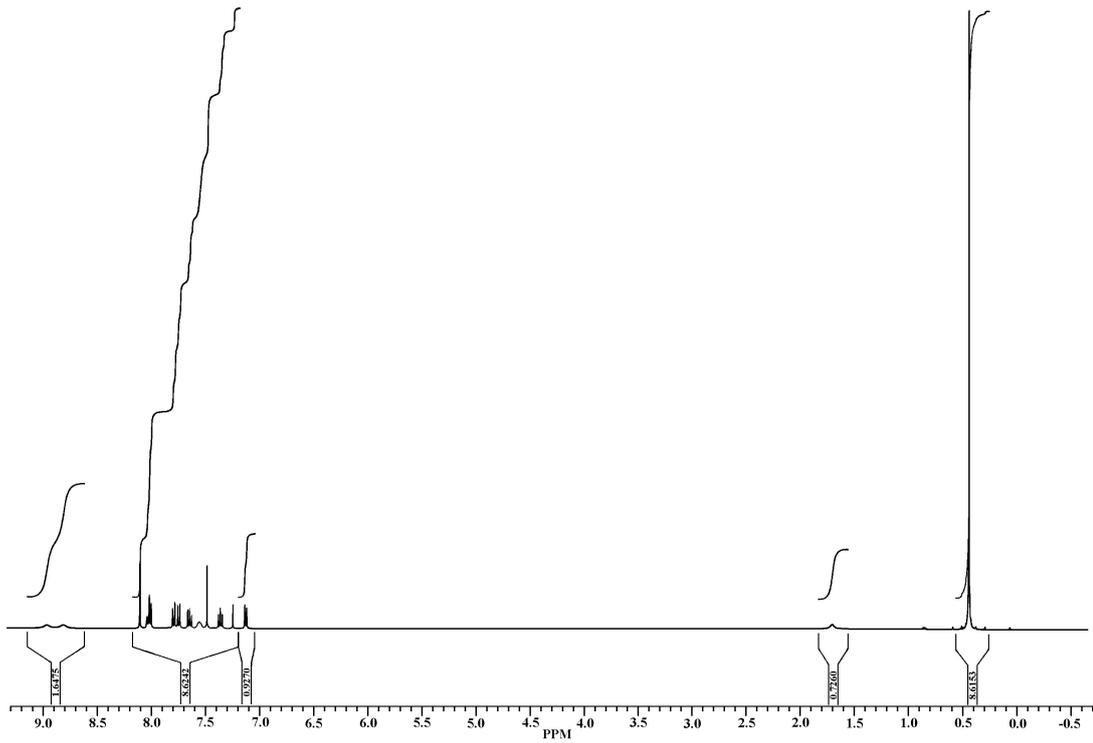
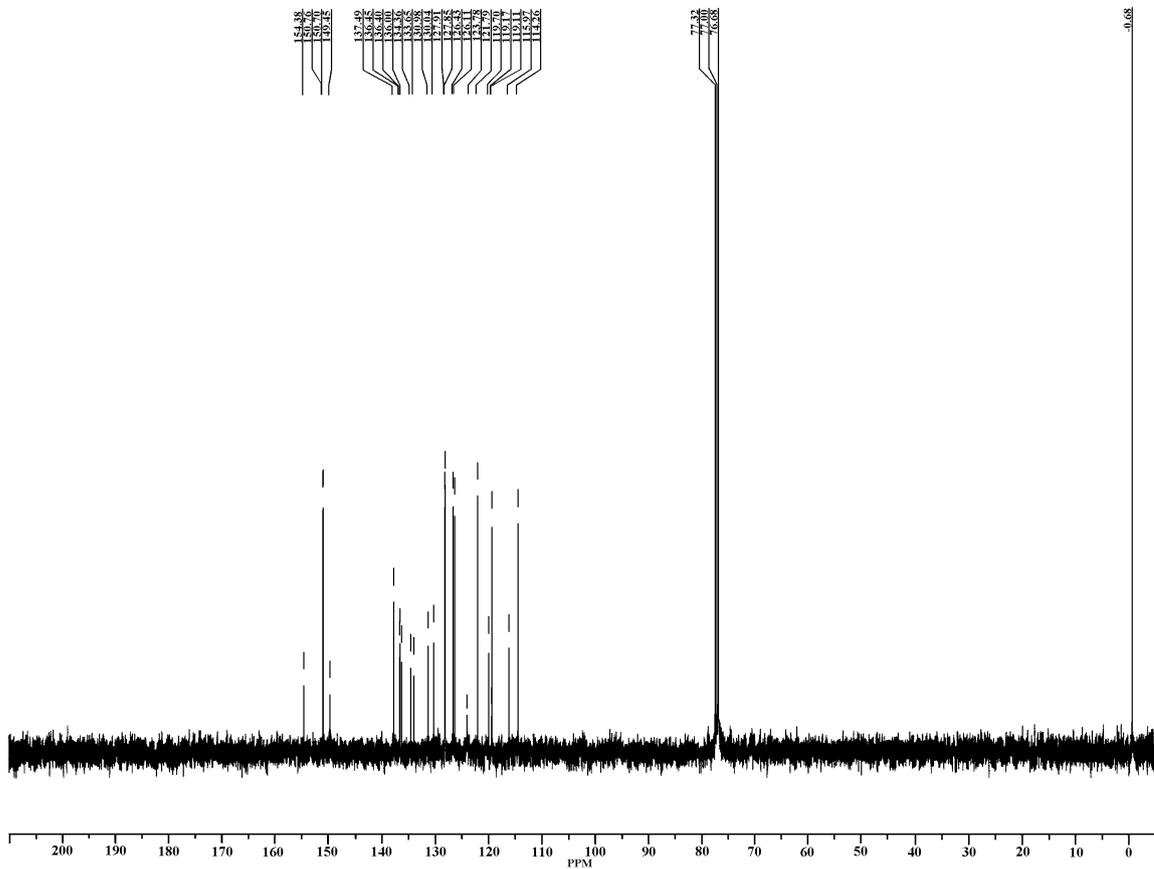
36.1. Abb. 168: IR-Spektrum von Verbindung 57f



37. Spektren von 7-(3-Pyridyl)-10-trimethylsilylfluorantheno[8,9-b]furan (57h)

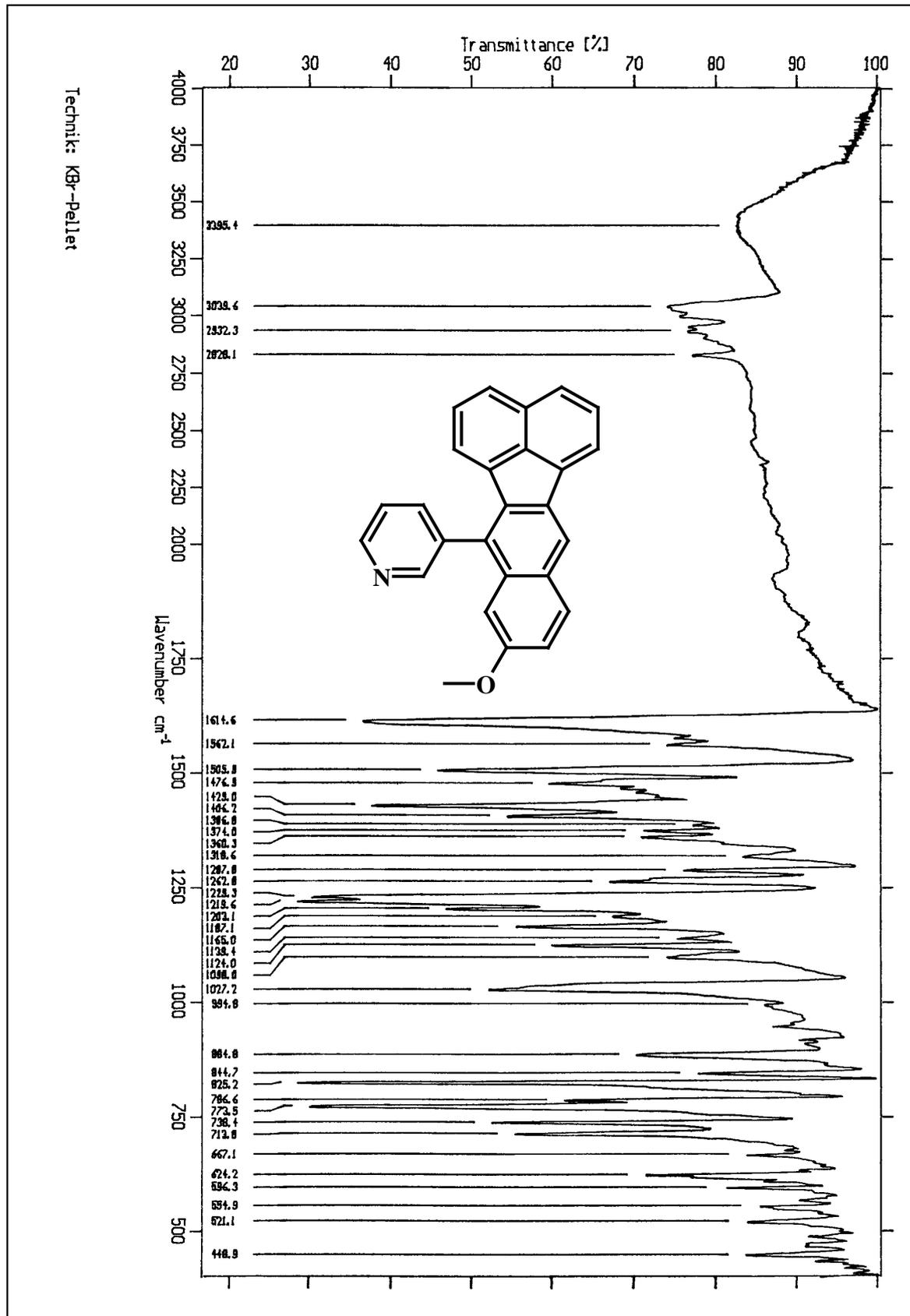
37.1. Abb. 171: IR-Spektrum von Verbindung 57h

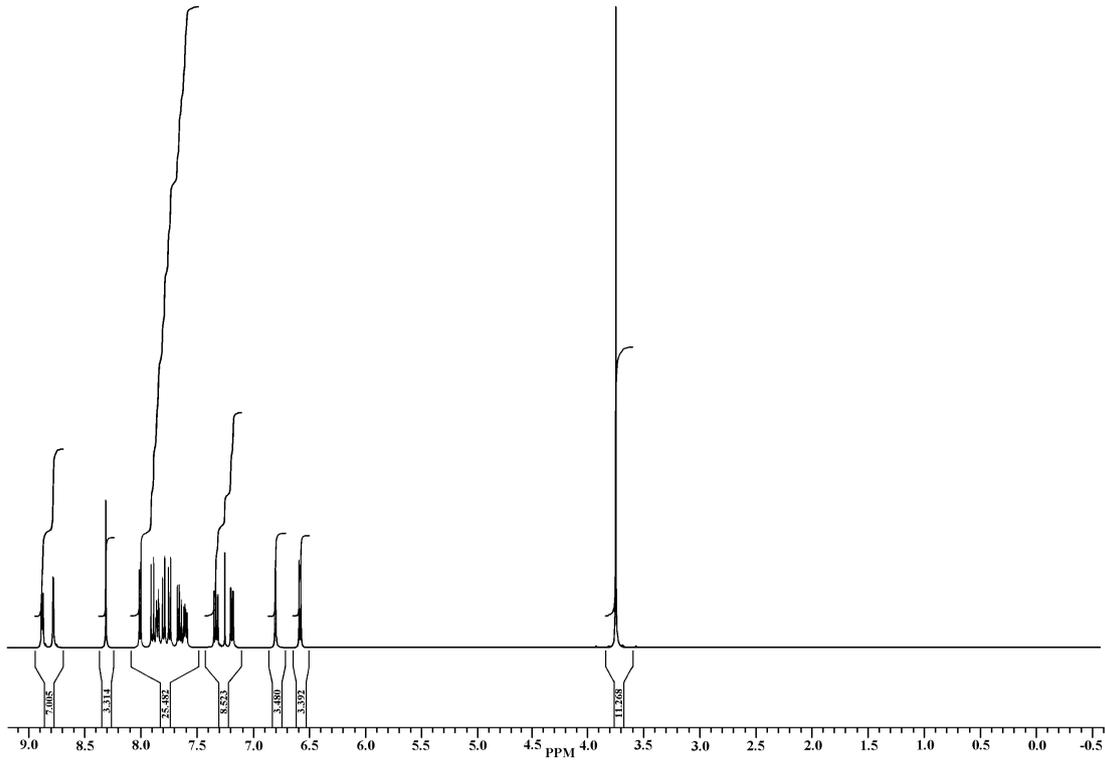
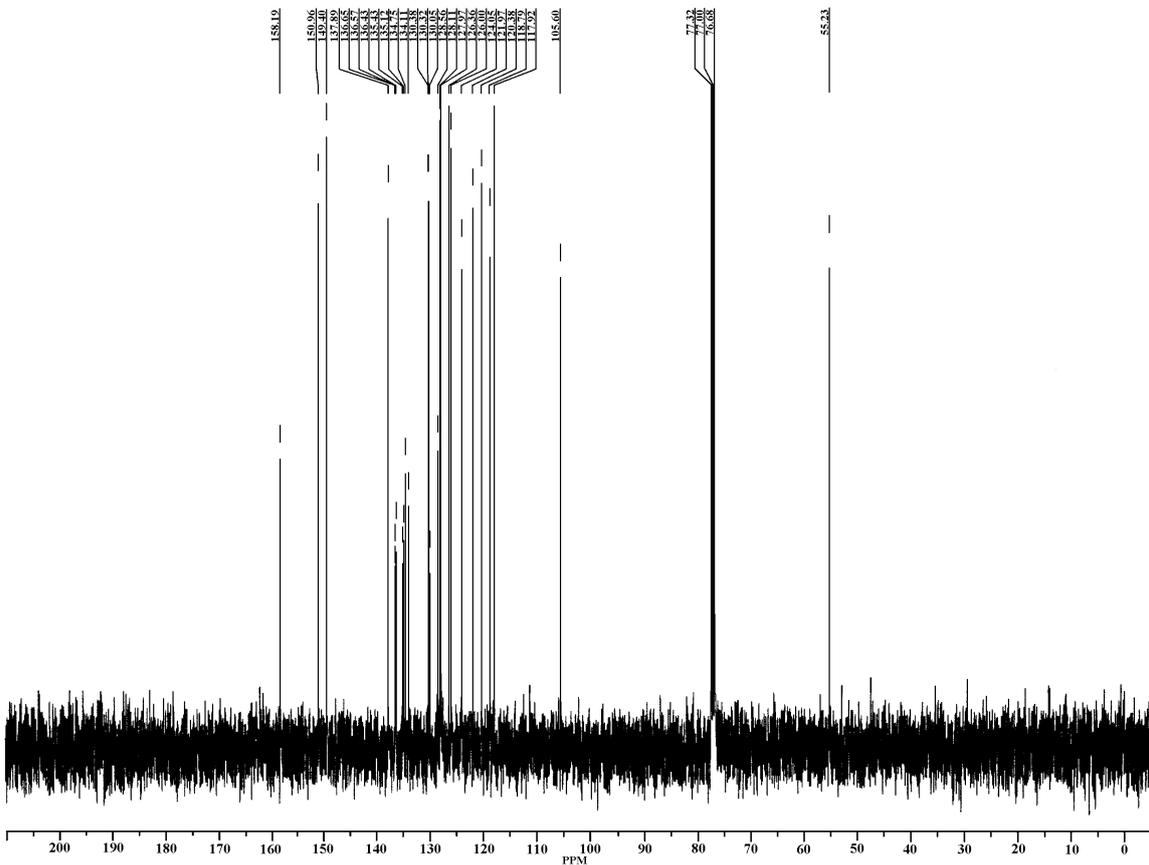


37.2. Abb. 172: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 57h37.3. Abb. 173: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 57h

38. Spektren von 9-Methoxy-7-(3-pyridyl)benzo[k]fluoranthren (57i)

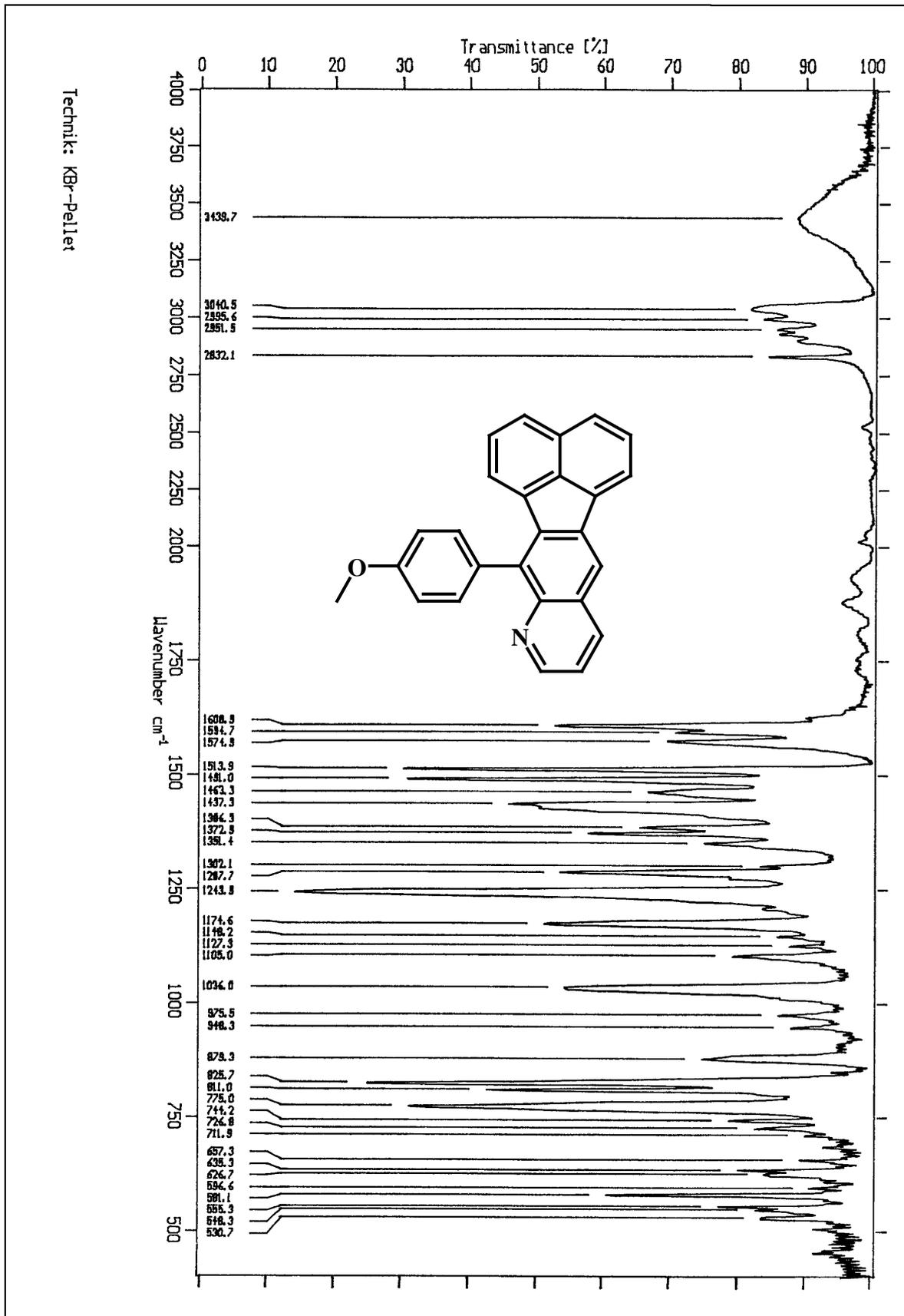
38.1. Abb. 174: IR-Spektrum von Verbindung 57i

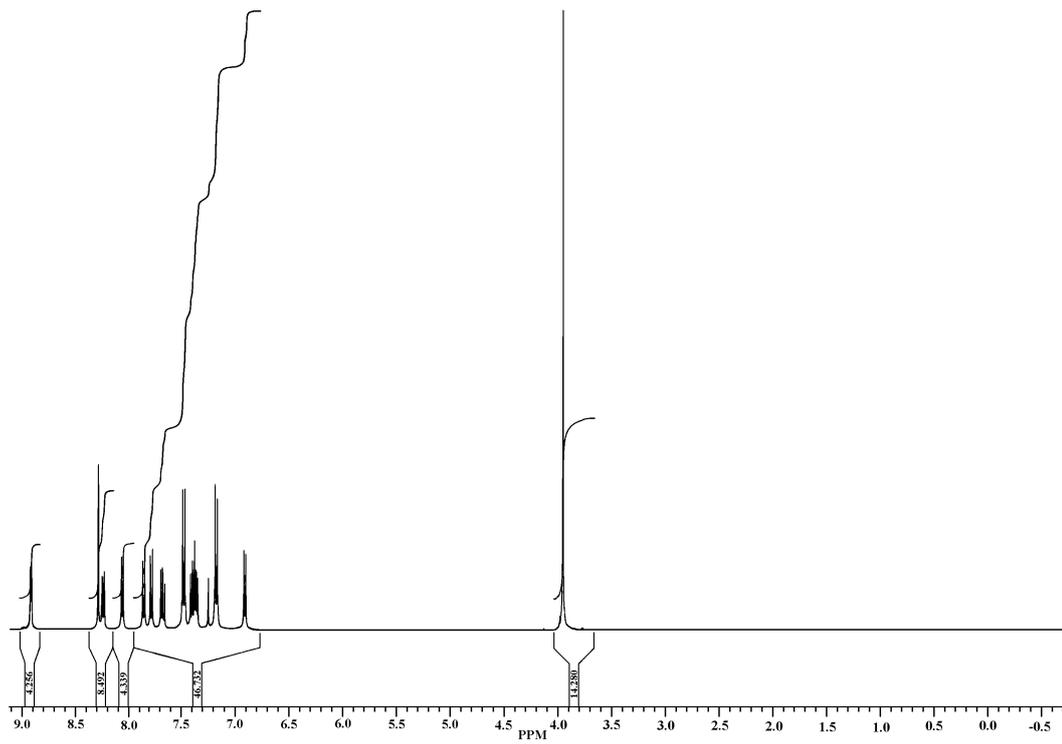
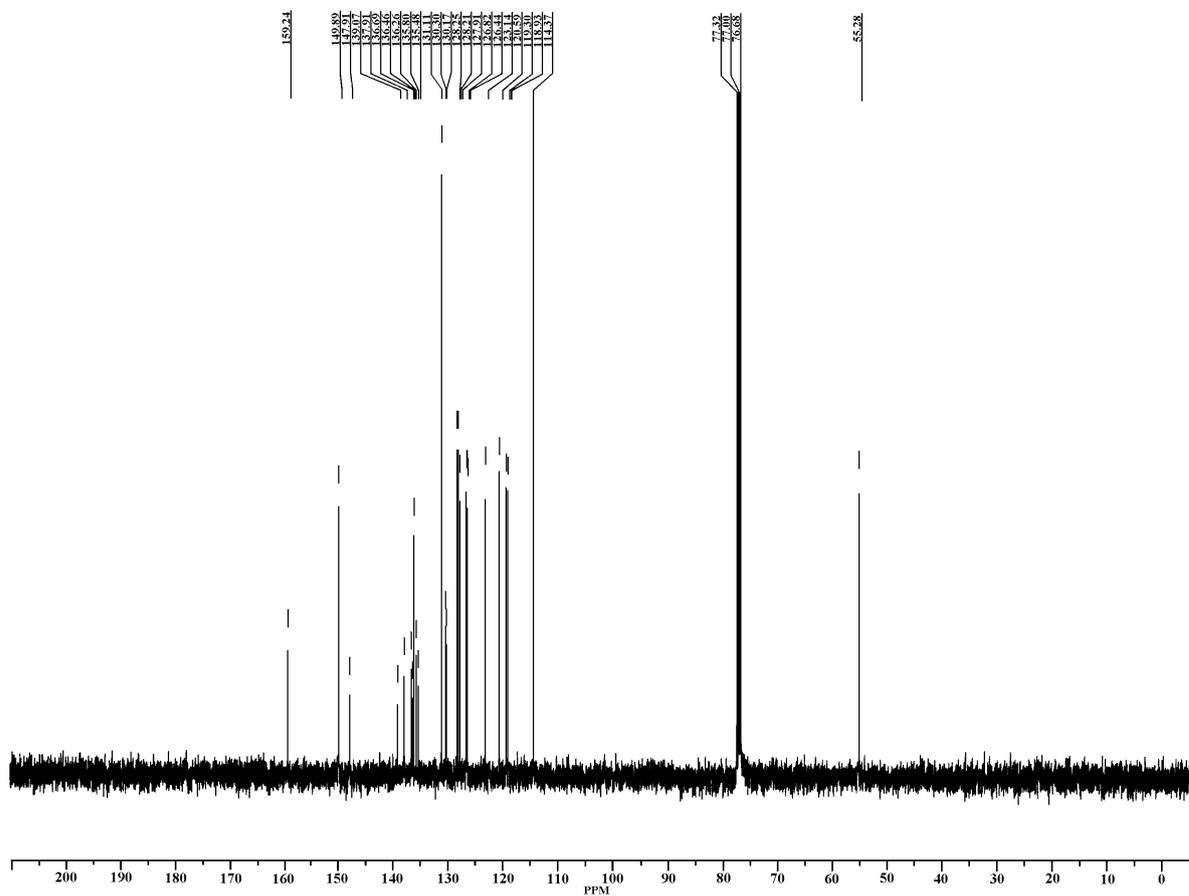


38.2. Abb. 175: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 57i38.3. Abb. 176: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 57i

39. Spektren von 7-(4-Anisyl)acenaphtho[1,2-g]chinolin (57j)

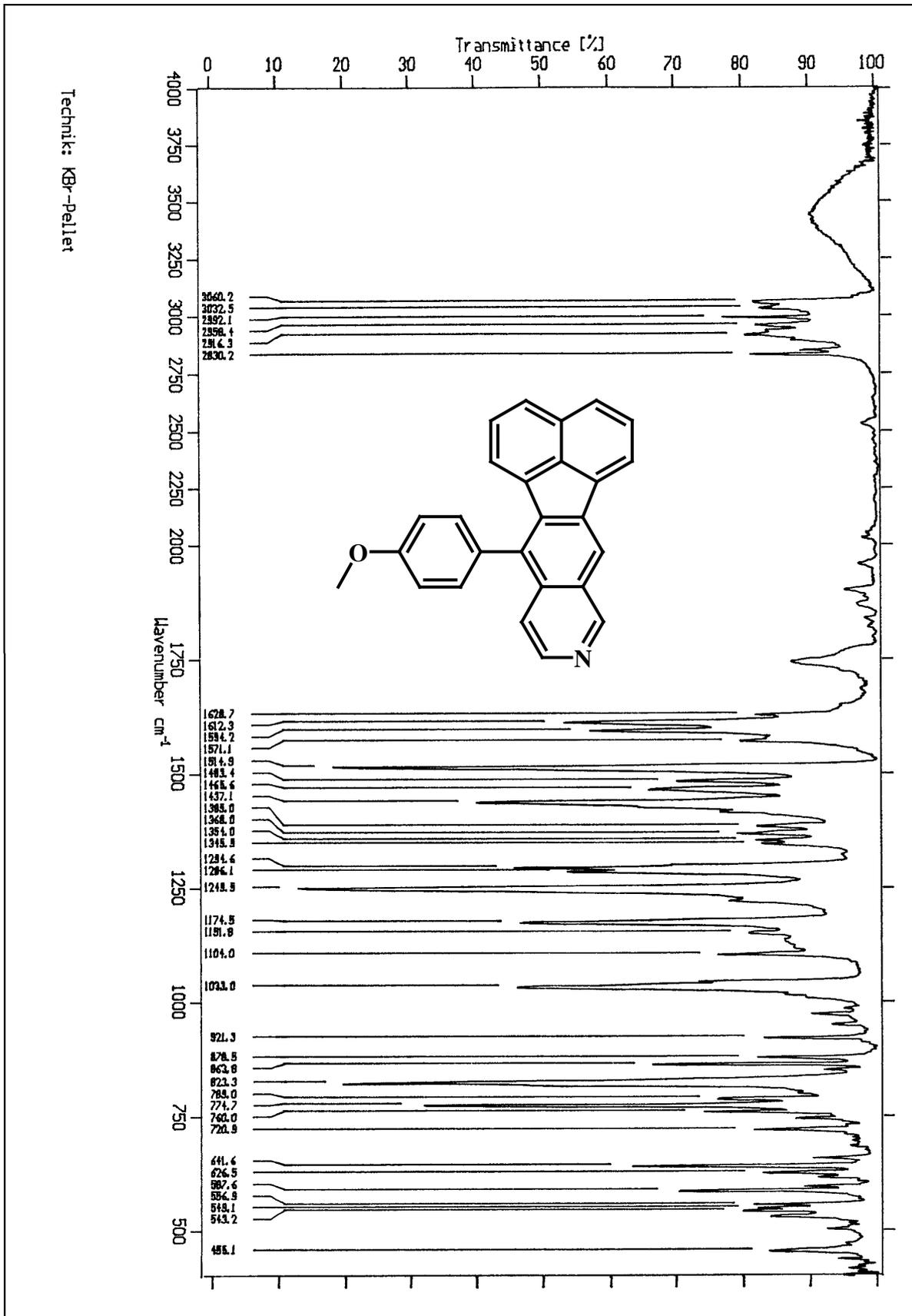
39.1. Abb. 177: IR-Spektrum von Verbindung 57j



39.2. Abb. 178: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 57j**39.3. Abb. 179: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 57j**

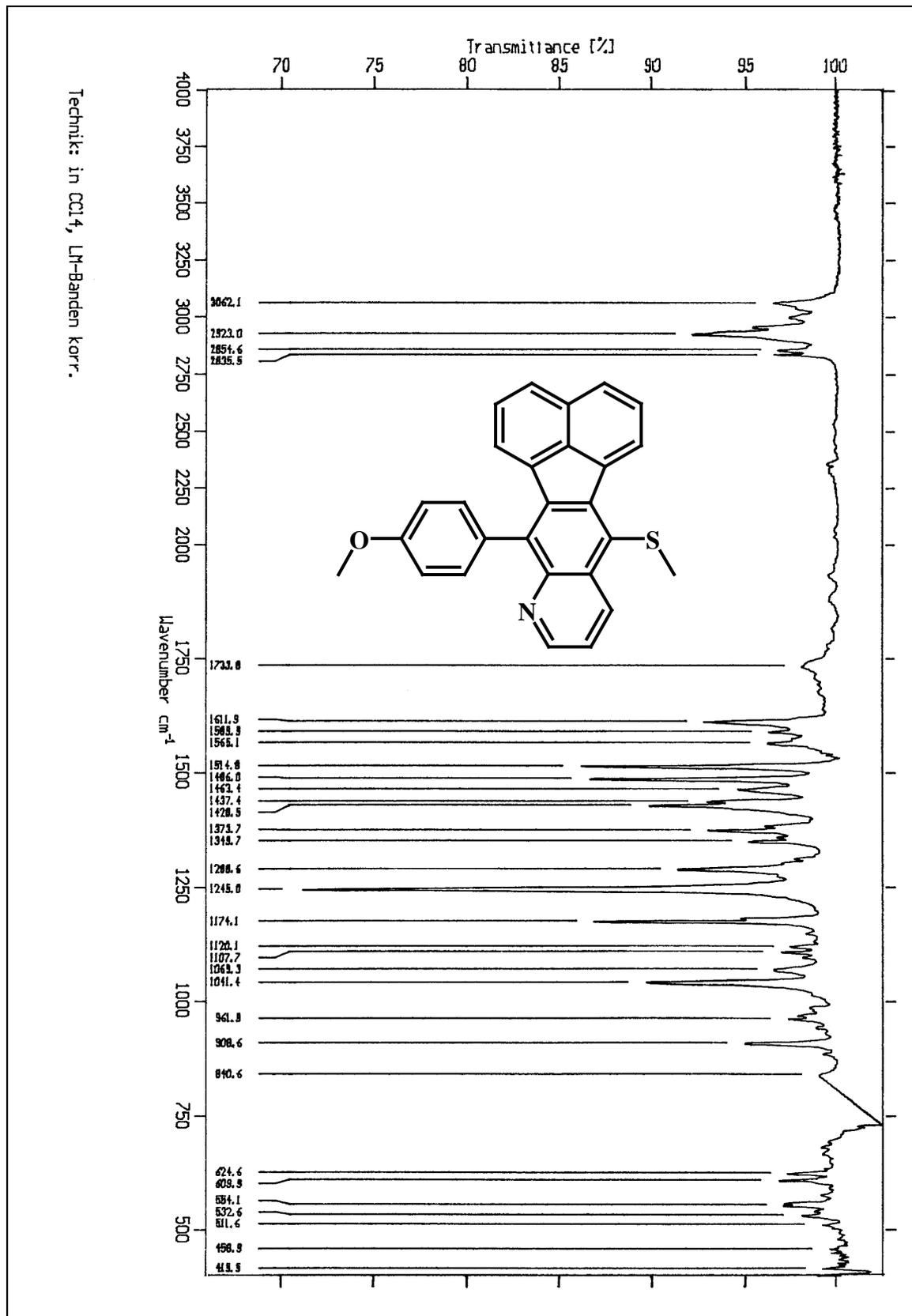
40. Spektren von 12-(4-Anisyl)acenaphtho[1,2-g]isochinolin (57k)

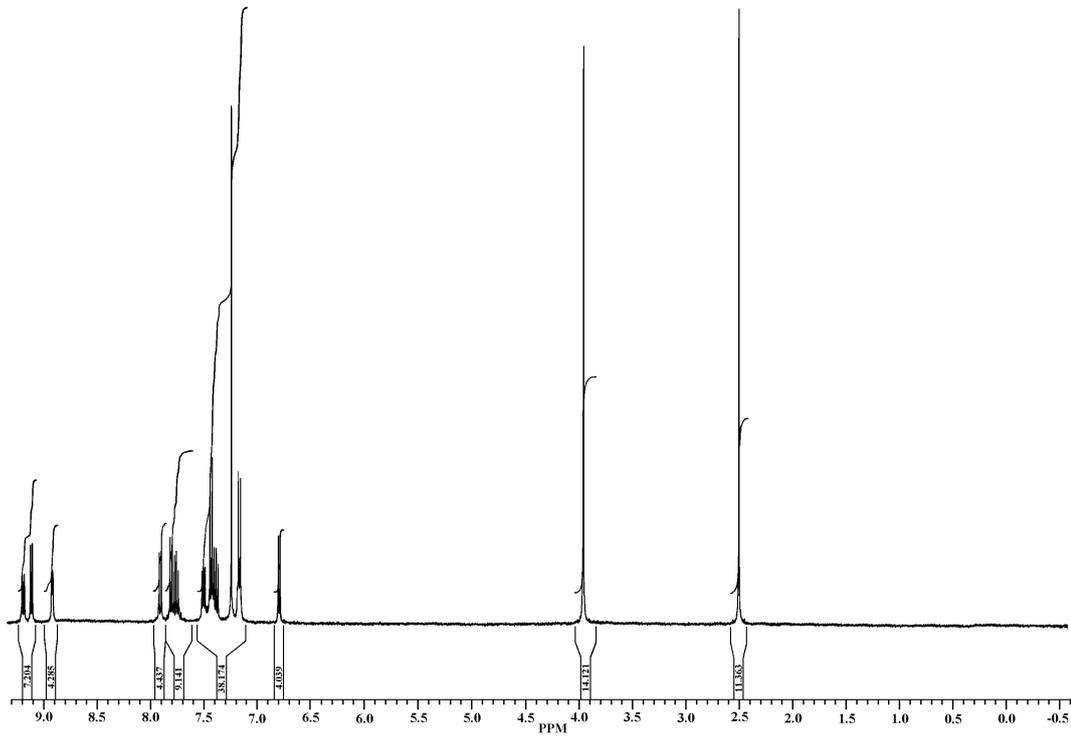
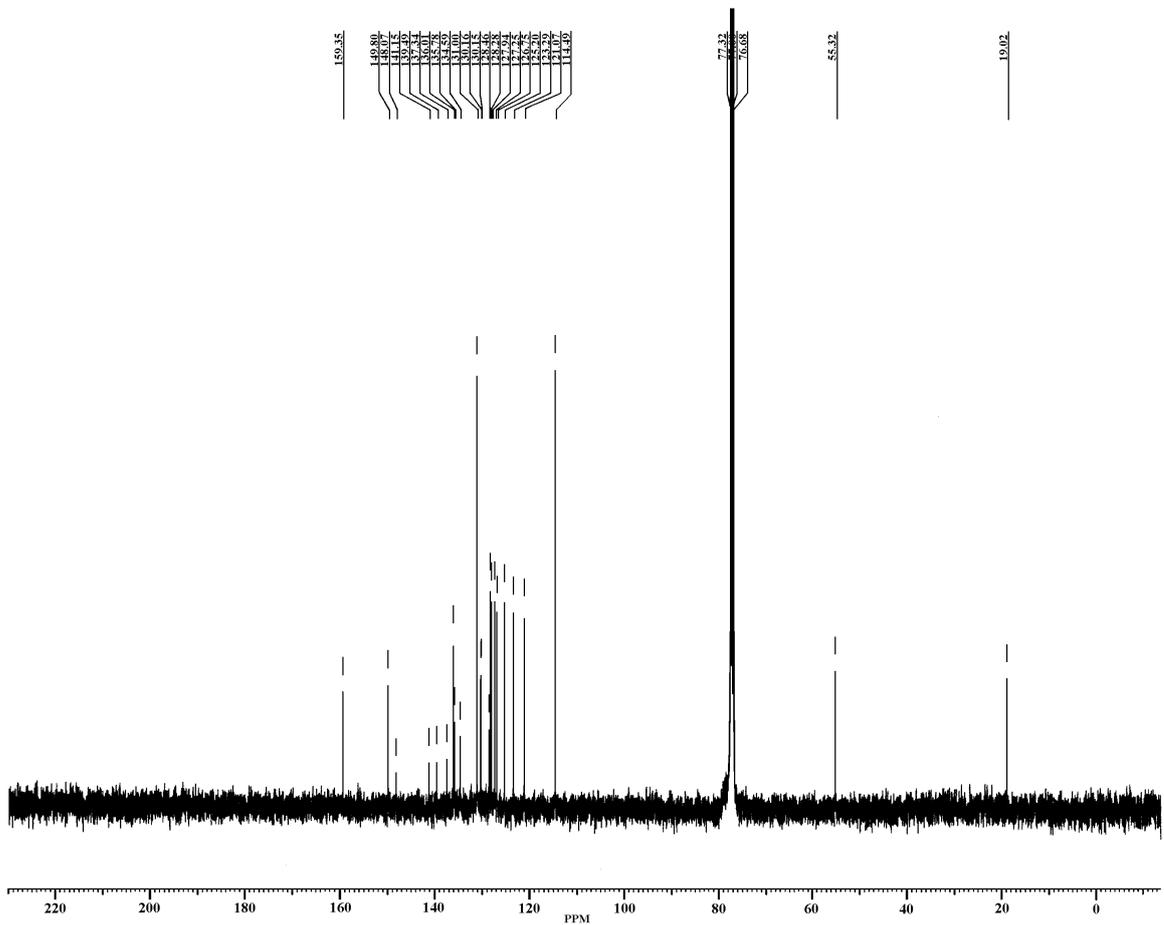
40.1. Abb. 180: IR-Spektrum von Verbindung 57k



41. Spektren von 7-(4-Anisyl)-12-methylthioacenaphtho[1,2-g]chinolin (57l)

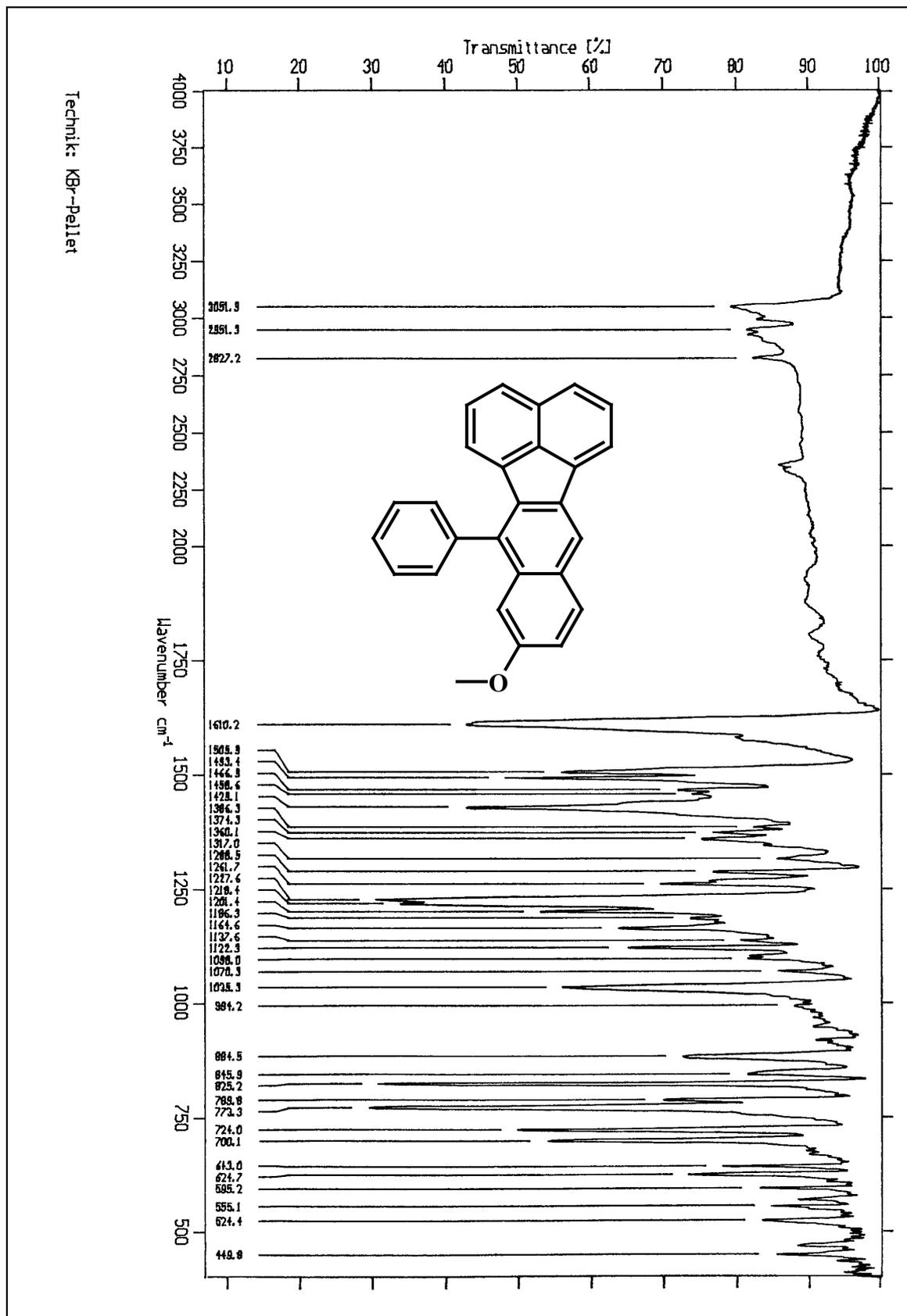
41.1. Abb. 183: IR-Spektrum von Verbindung 57l



41.2. Abb. 184: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 57141.3. Abb. 185: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 571

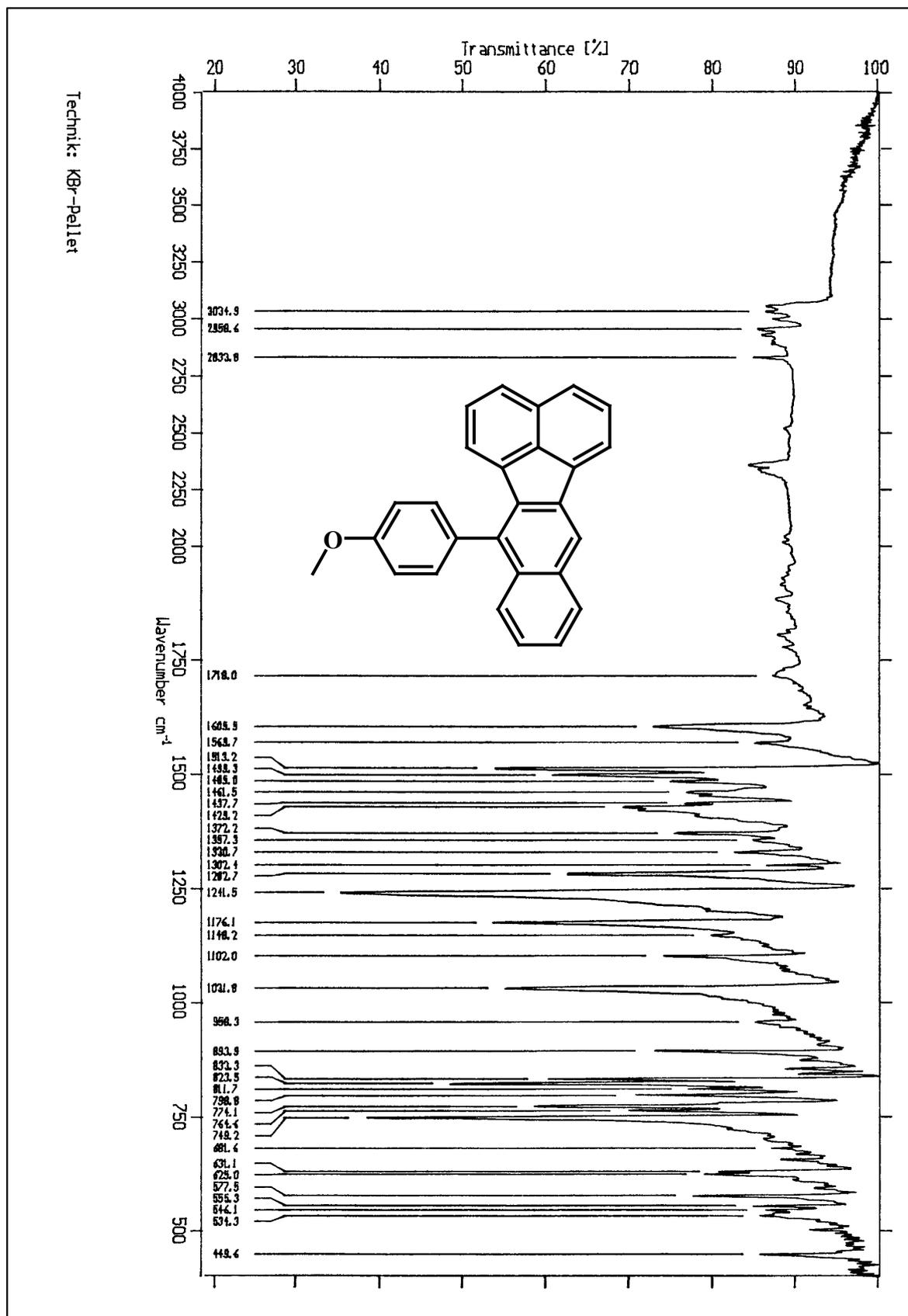
42. Spektren von 9-Methoxy-7-phenylbenzo[k]fluoranthren (57m)

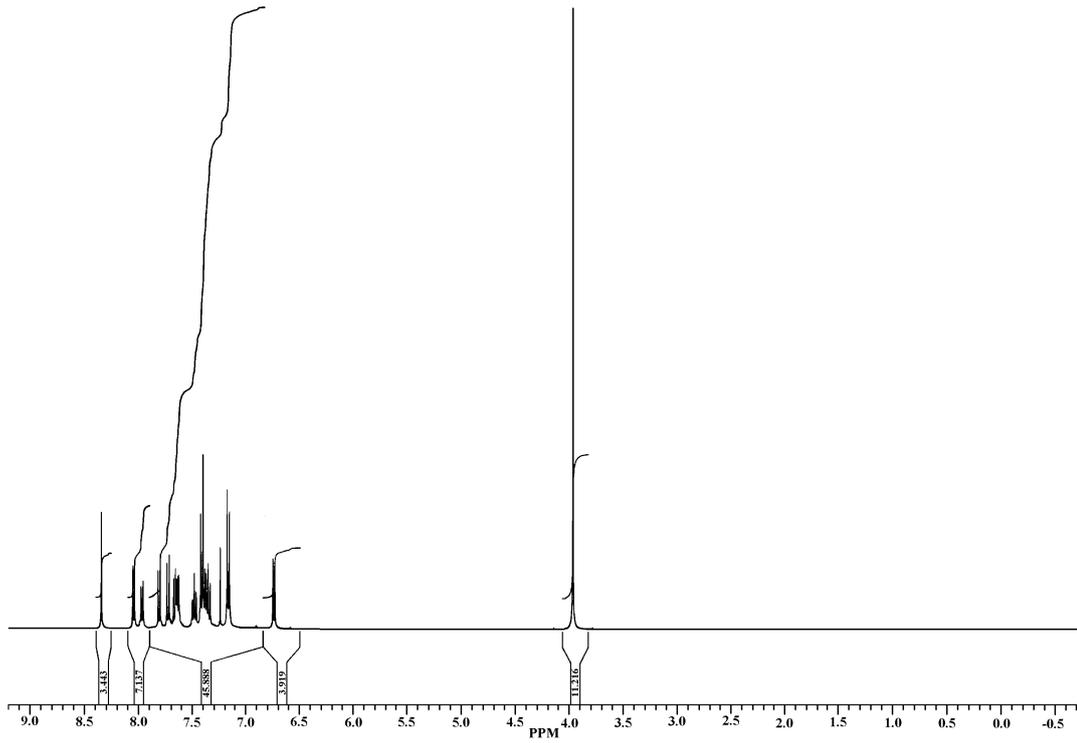
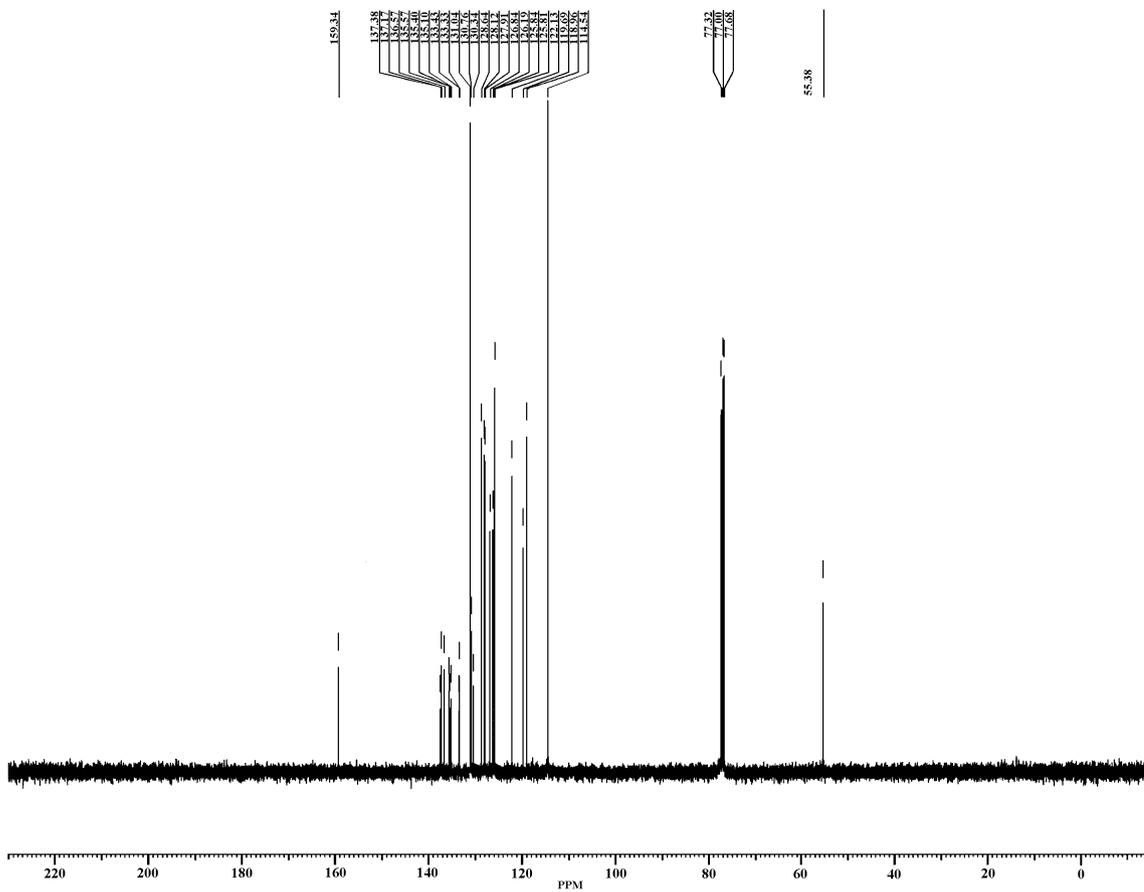
42.1. Abb. 186: IR-Spektrum von Verbindung 57m



43. Spektren von 7-(4-Anisyl)benzo[k]fluoranthren (57n)

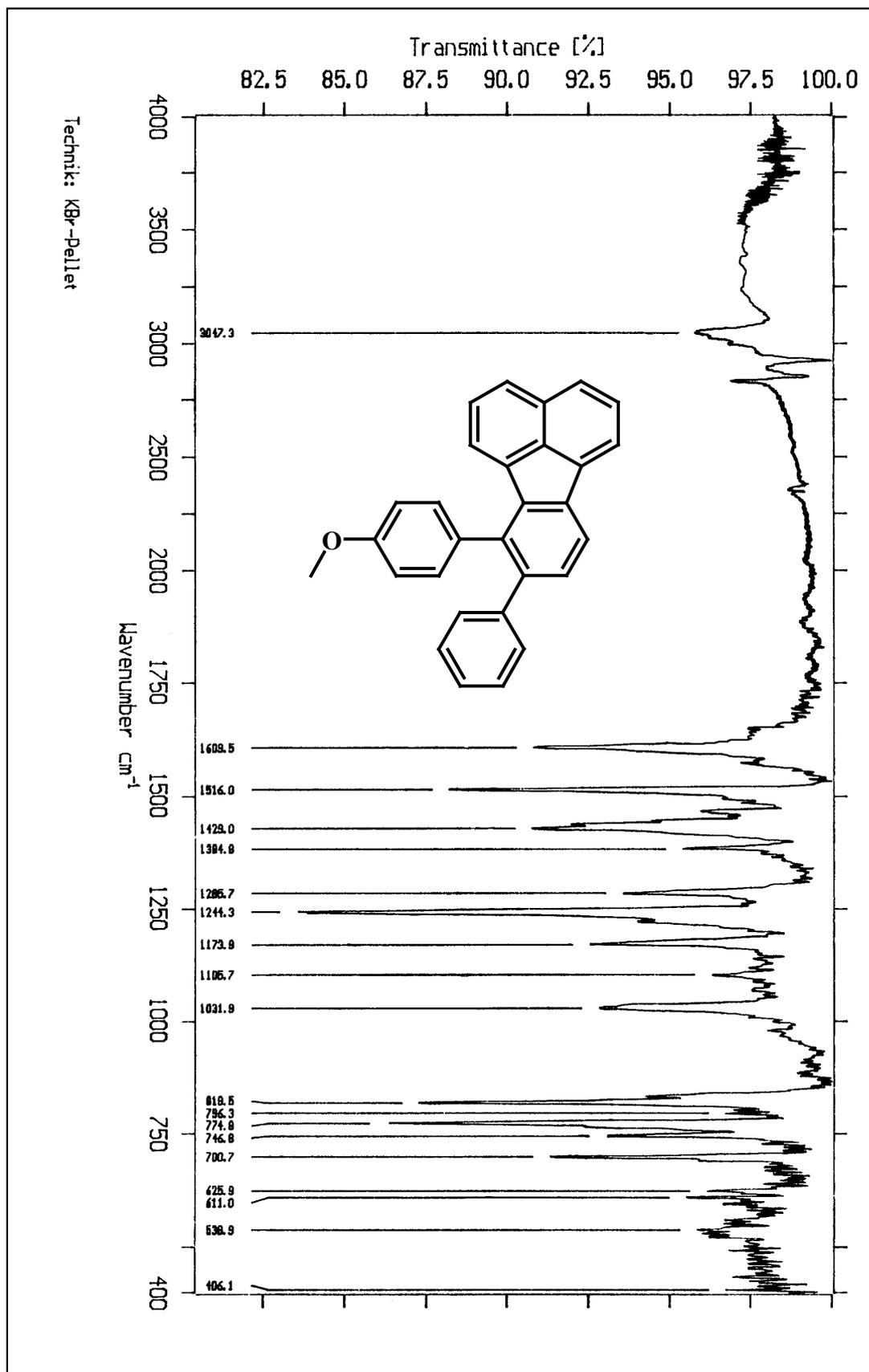
43.1. Abb. 189: IR-Spektrum von Verbindung 57n

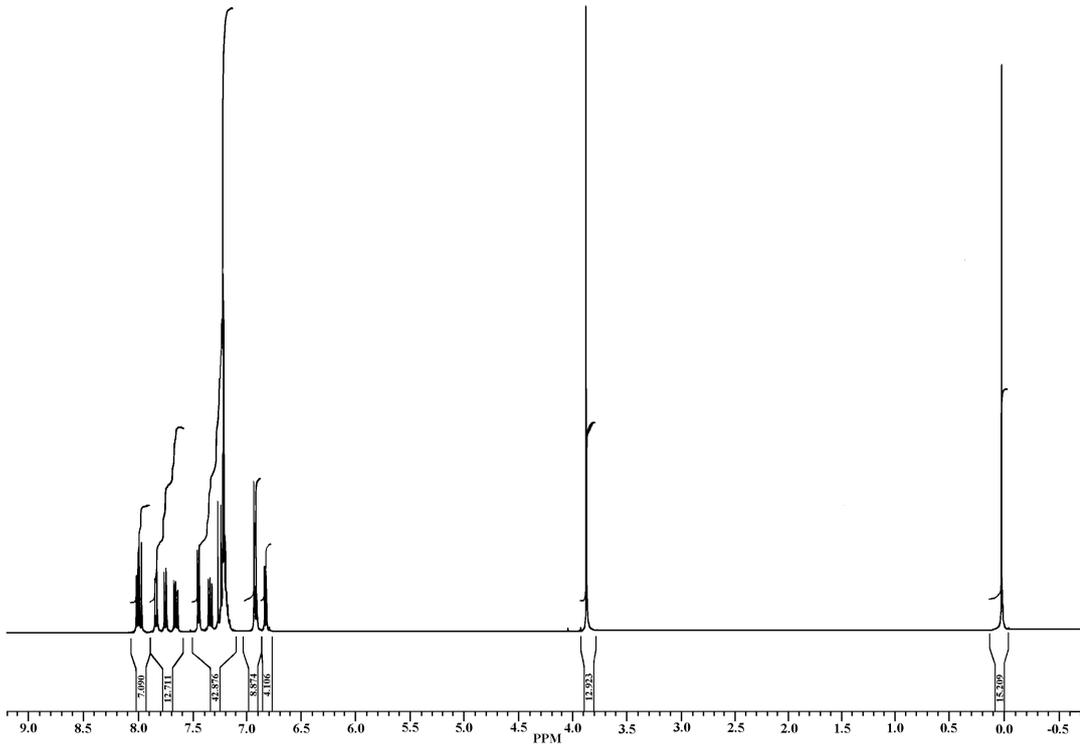
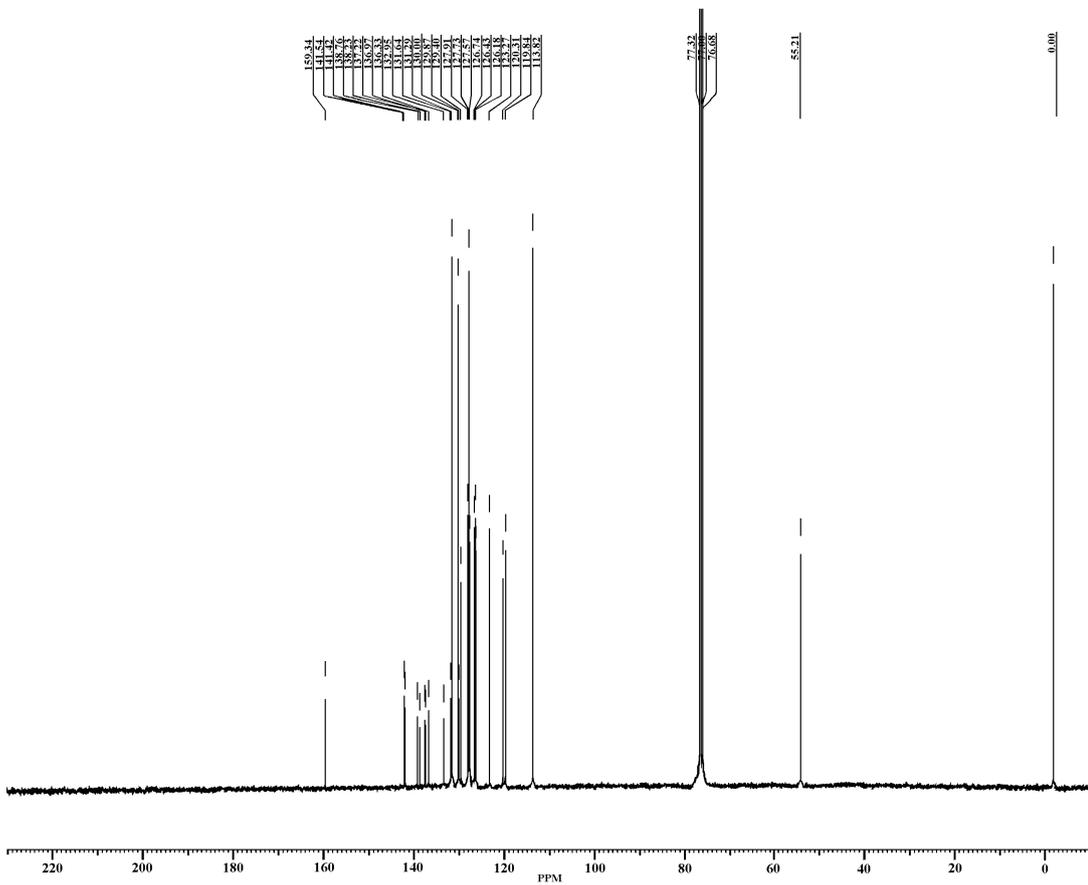


43.2. Abb. 190: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 57n43.3. Abb. 191: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 57n

44. Spektren von 7-(4-Anisyl)-8-phenylfluoranthren (57o)

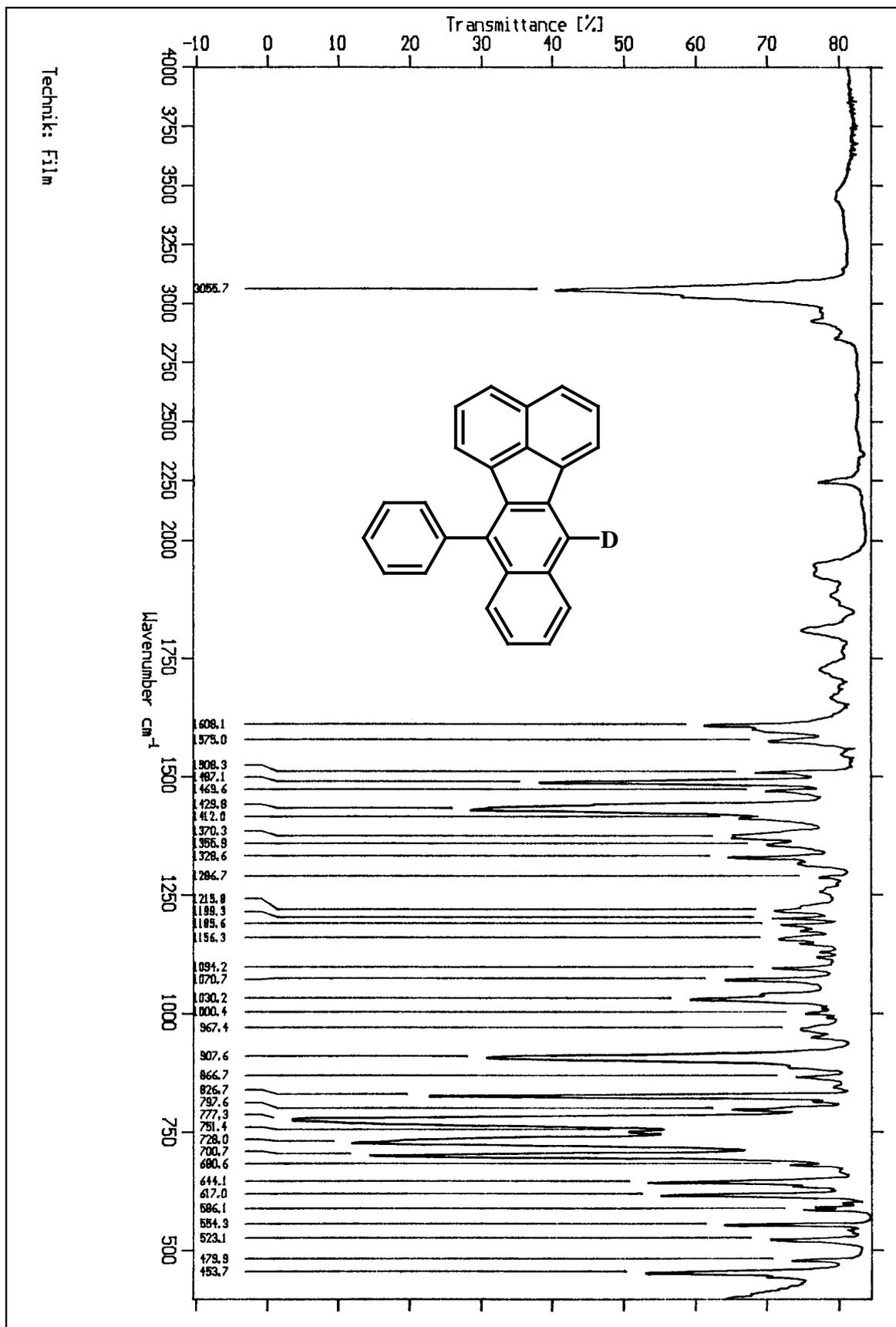
44.1. Abb. 192: IR-Spektrum von Verbindung 57o

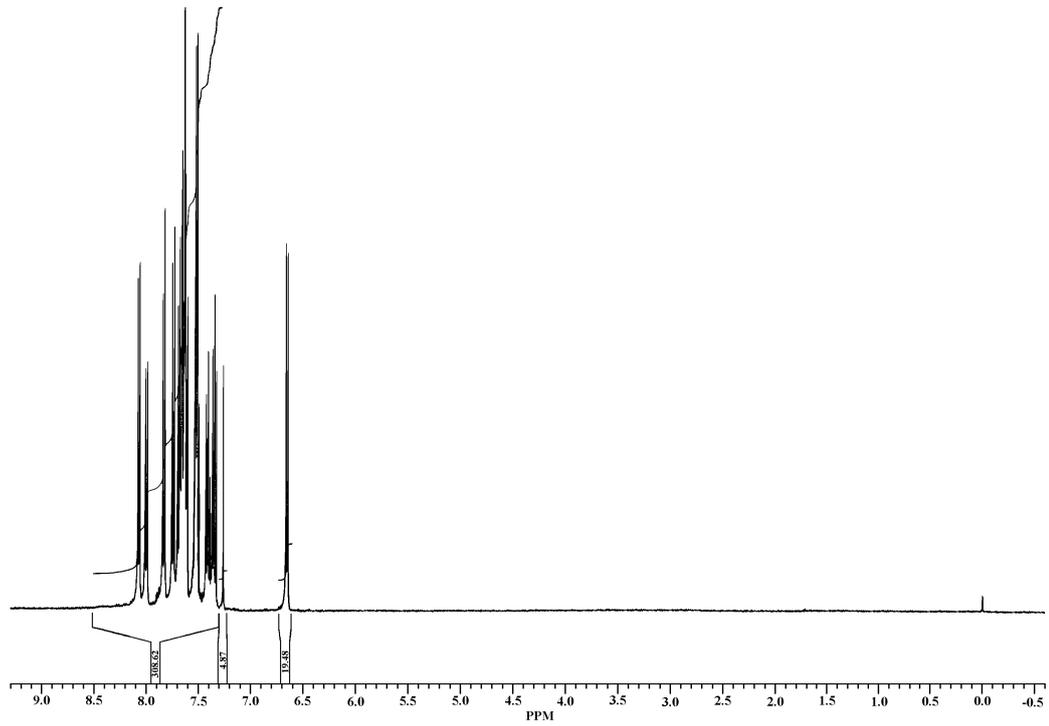
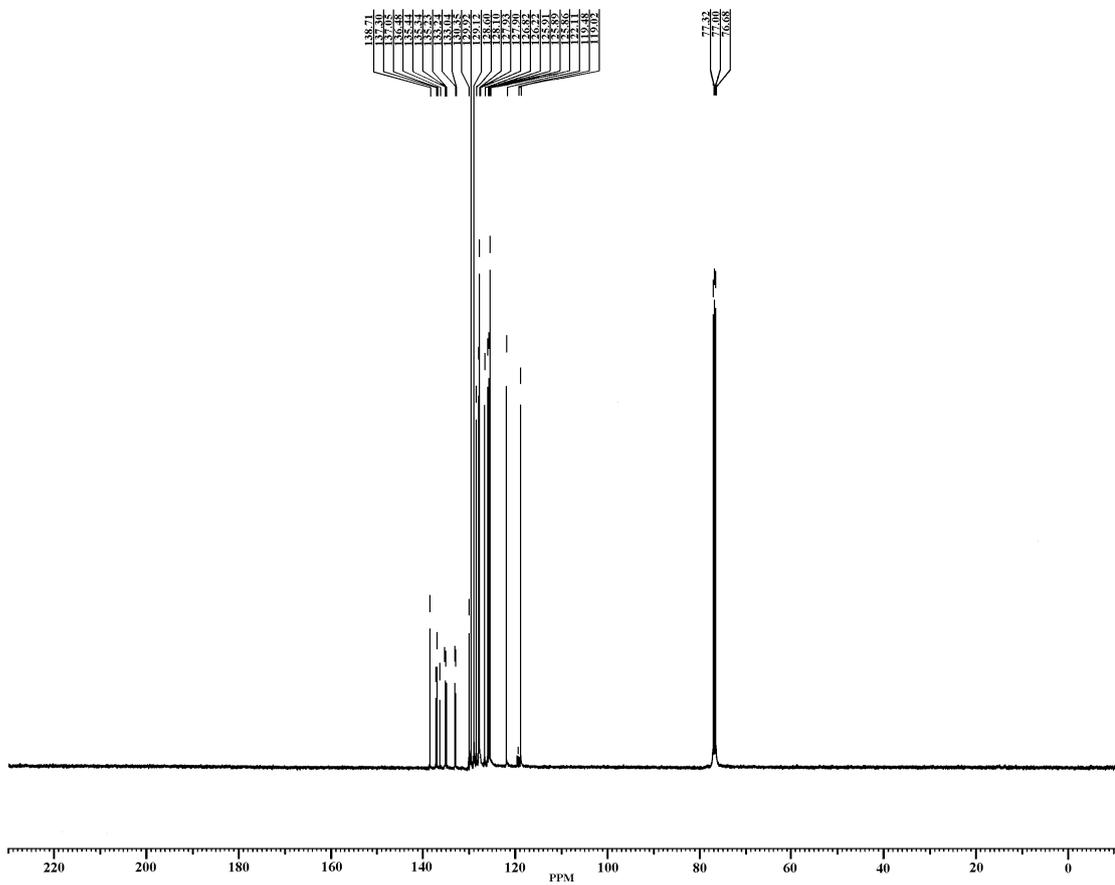


44.2. Abb. 193: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 57o44.3. Abb. 194: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 57o

45. Spektren von 12-Deutero-7-phenylbenzo[k]fluoranthen (65b)

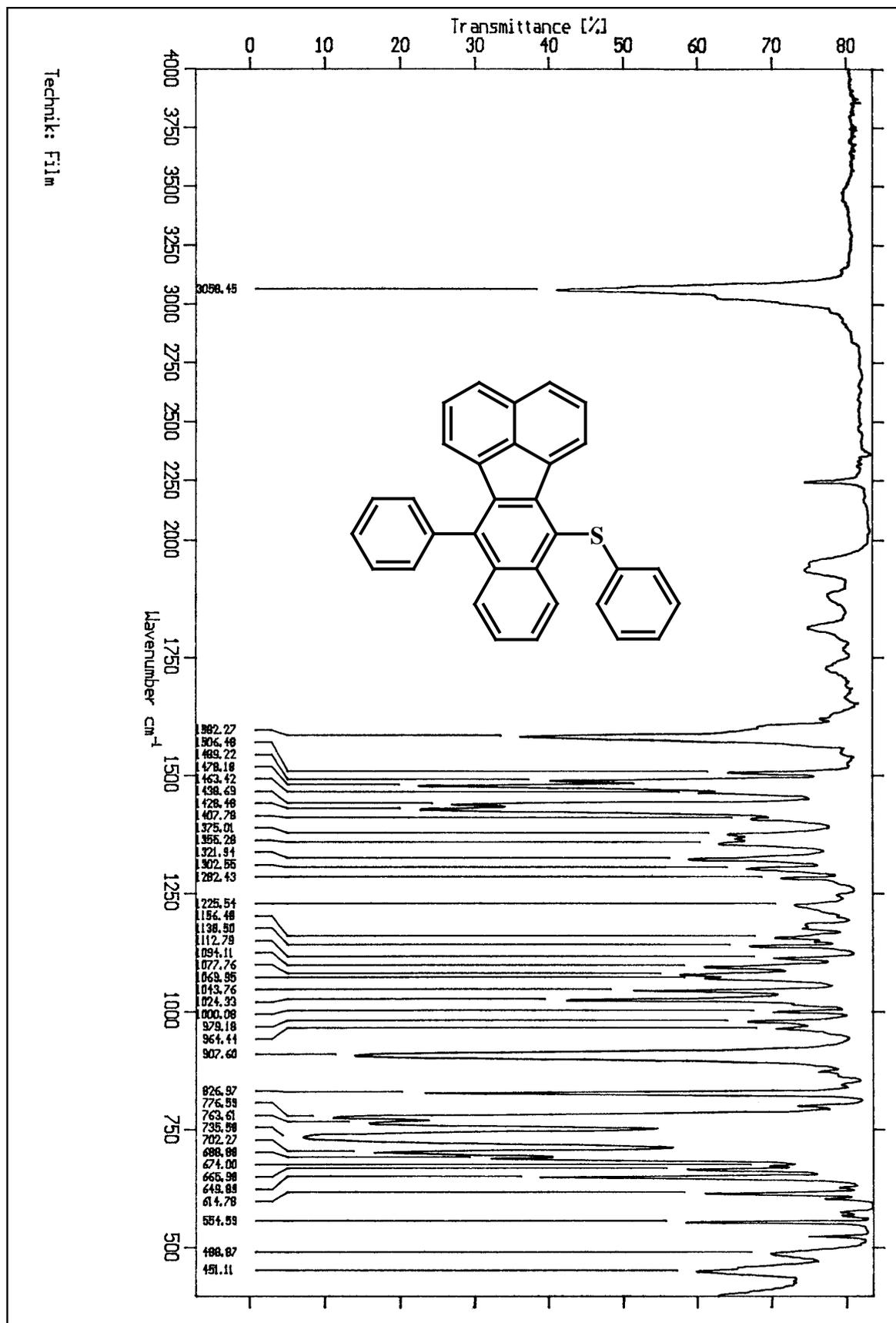
45.1. Abb. 195: IR-Spektrum von Verbindung 65b

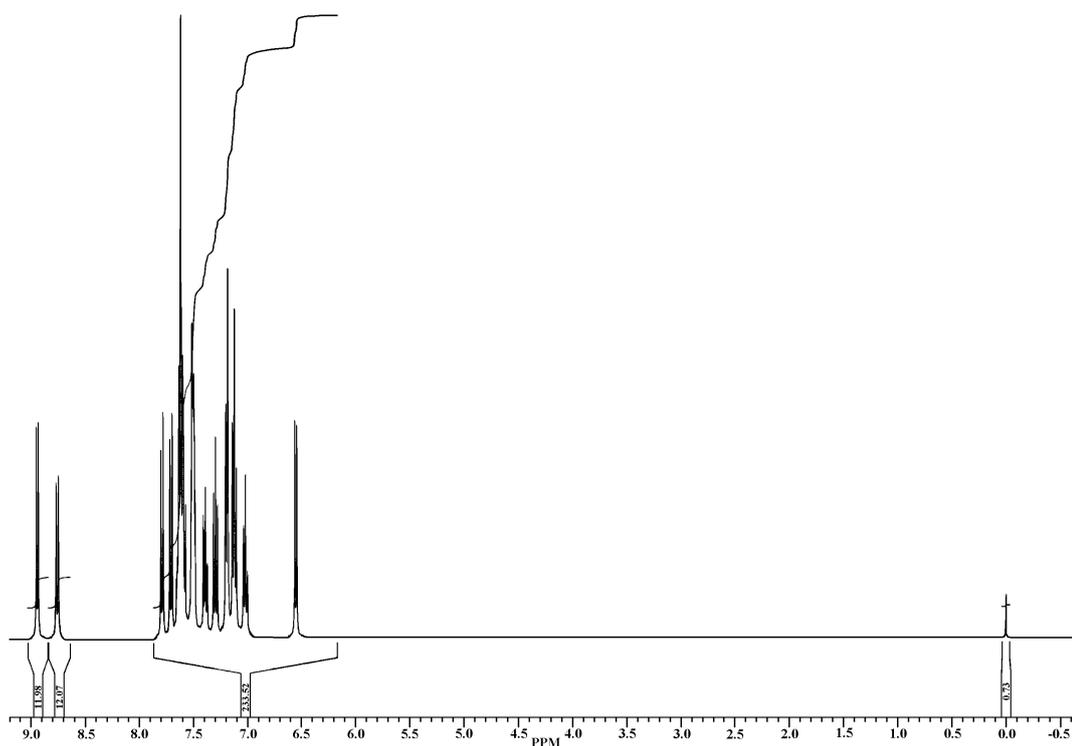
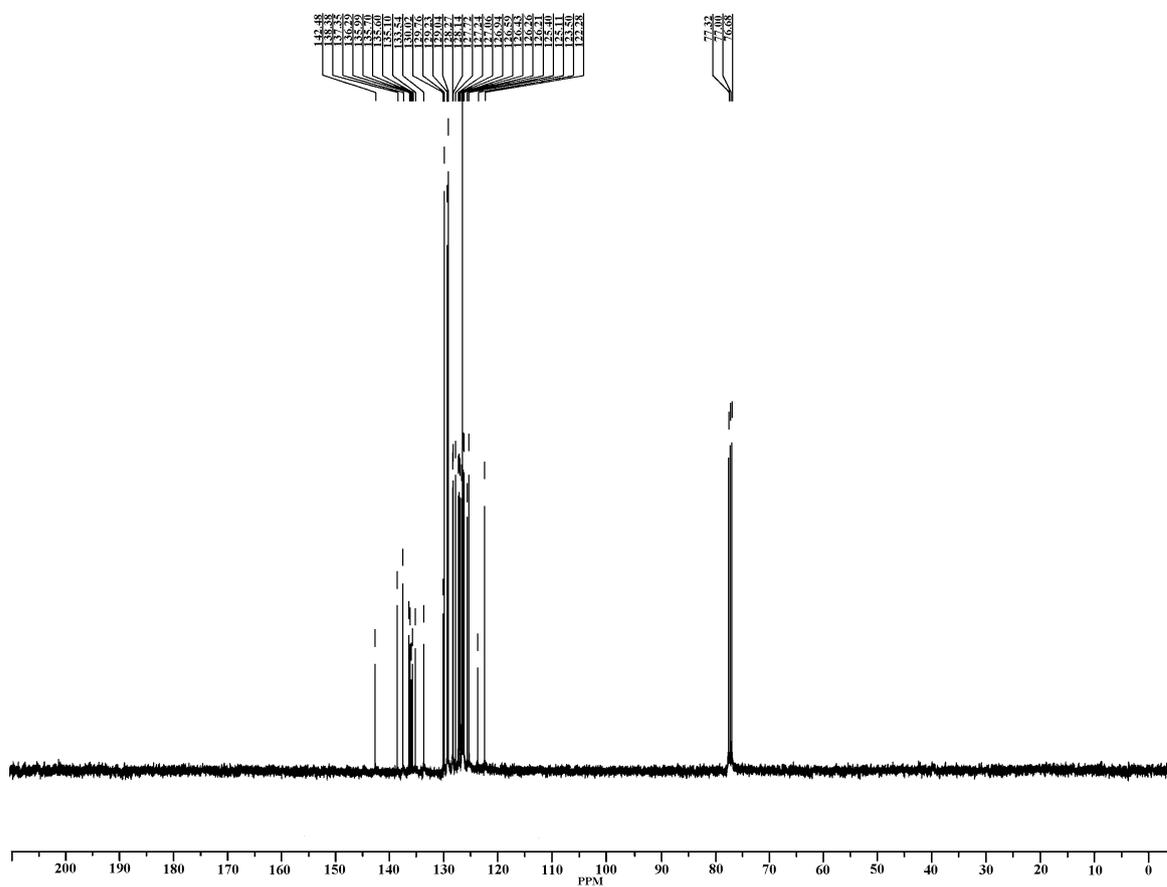


45.2. Abb. 196: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 65b**45.3. Abb. 197: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 65b**

46. Spektren von 7-Phenyl-12-phenylthiobenzo[k]fluoranthren (72)

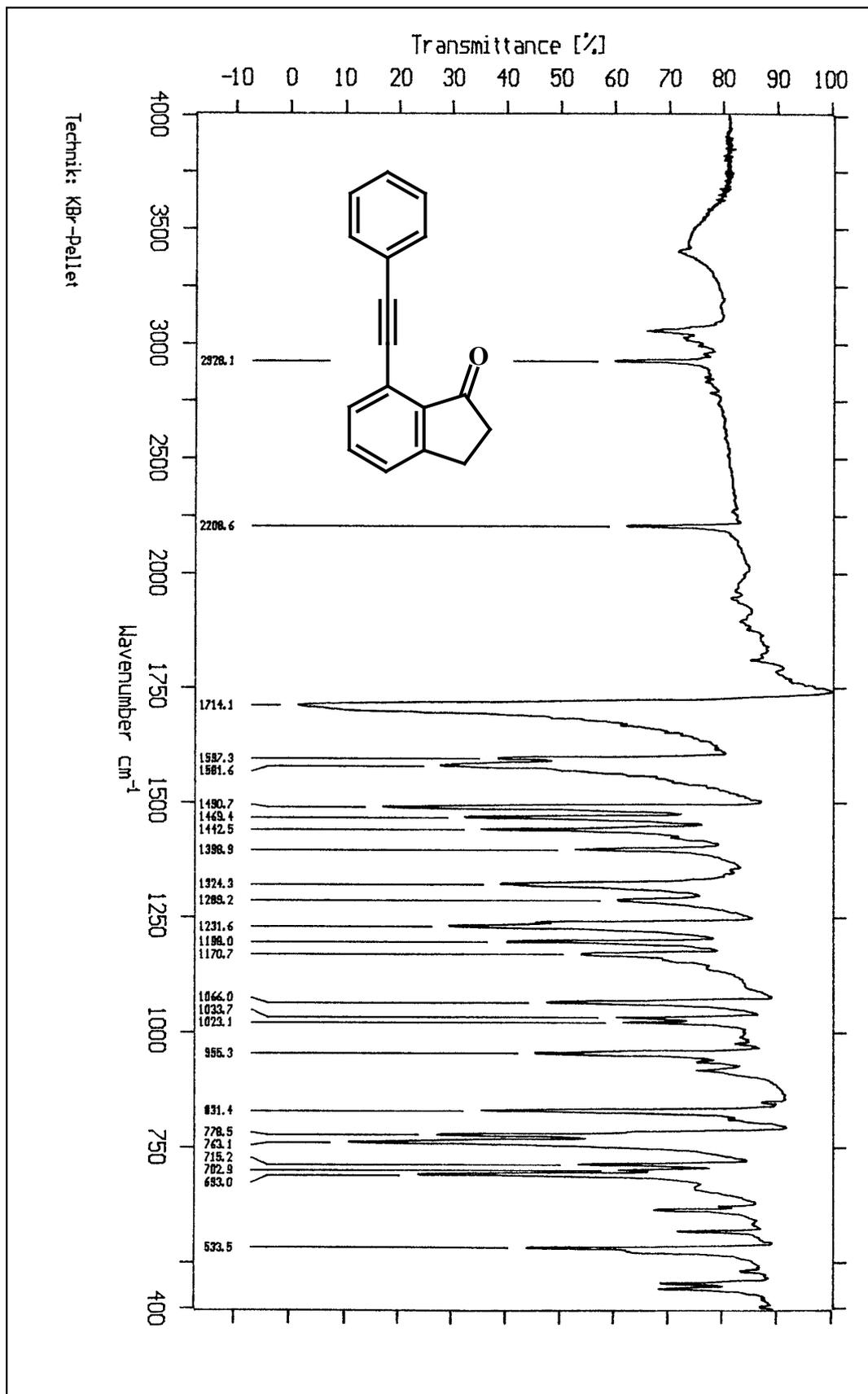
46.1. Abb. 198: IR-Spektrum von Verbindung 72

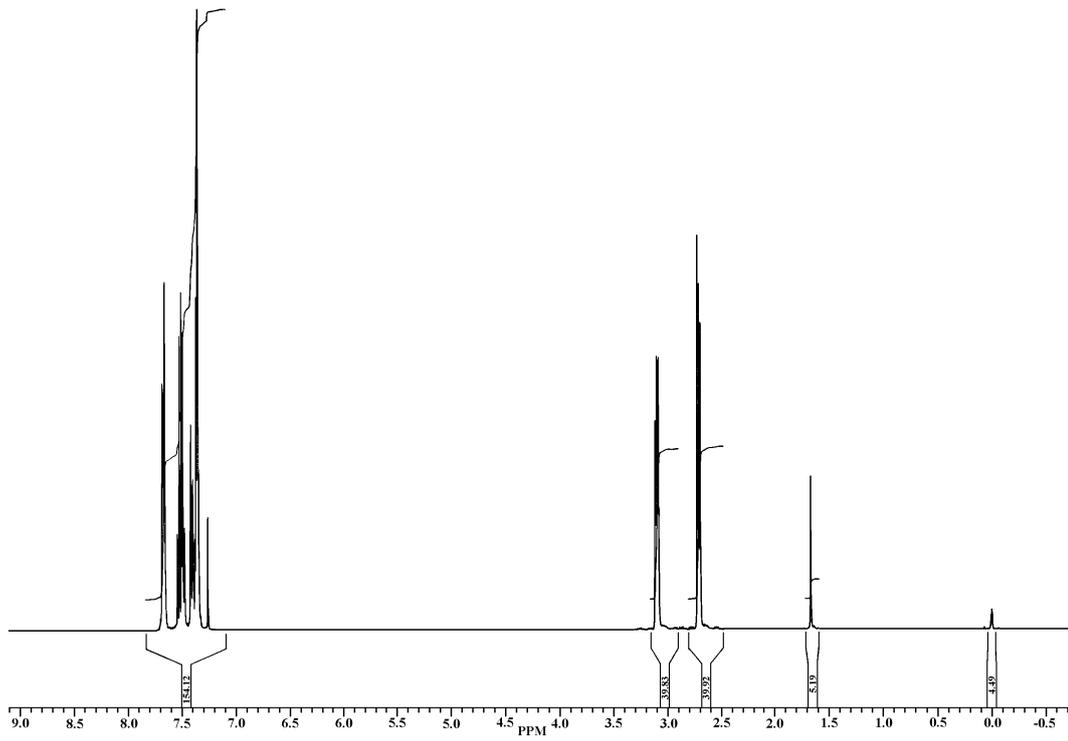
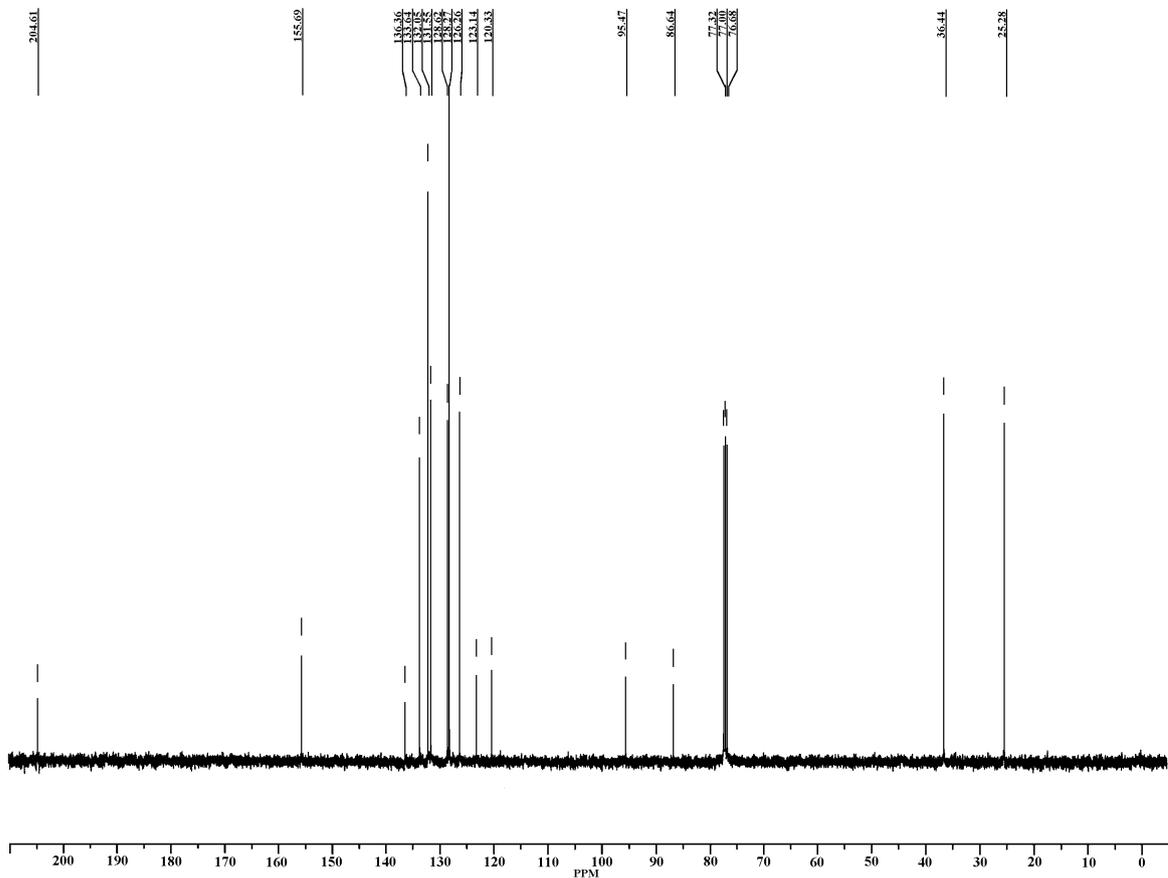


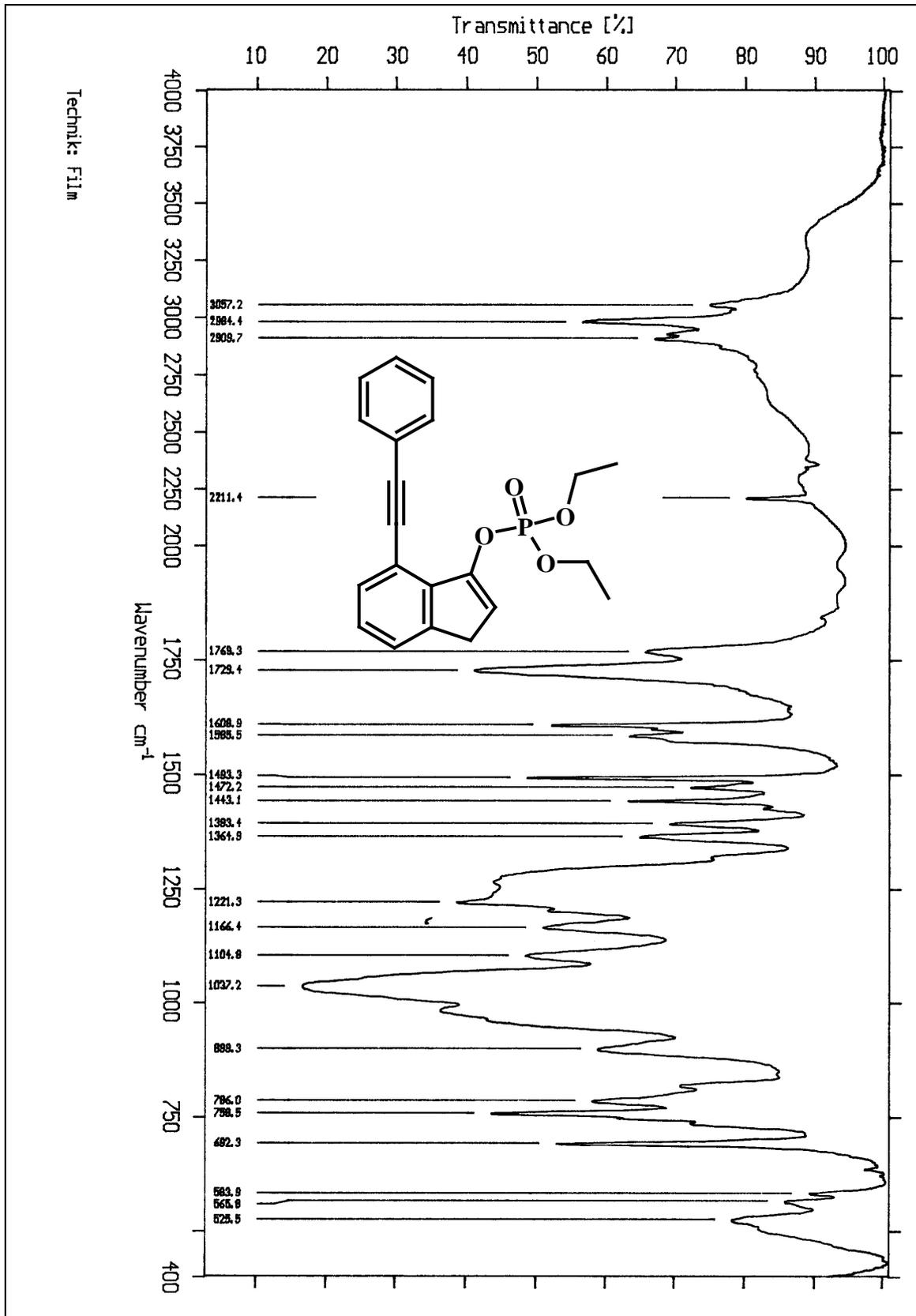
46.2. Abb. 199: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 7246.3. Abb. 200: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 72

47. Spektren von 7-Phenylethynyl-1-indanon (91)

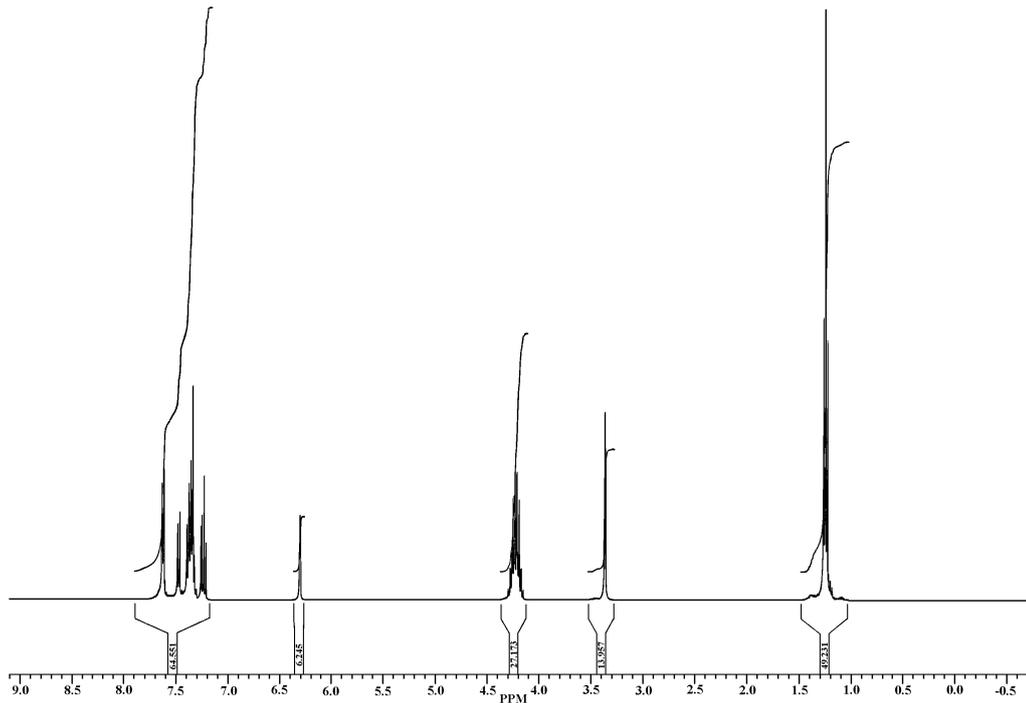
47.1. Abb. 201: IR-Spektrum von Verbindung 91



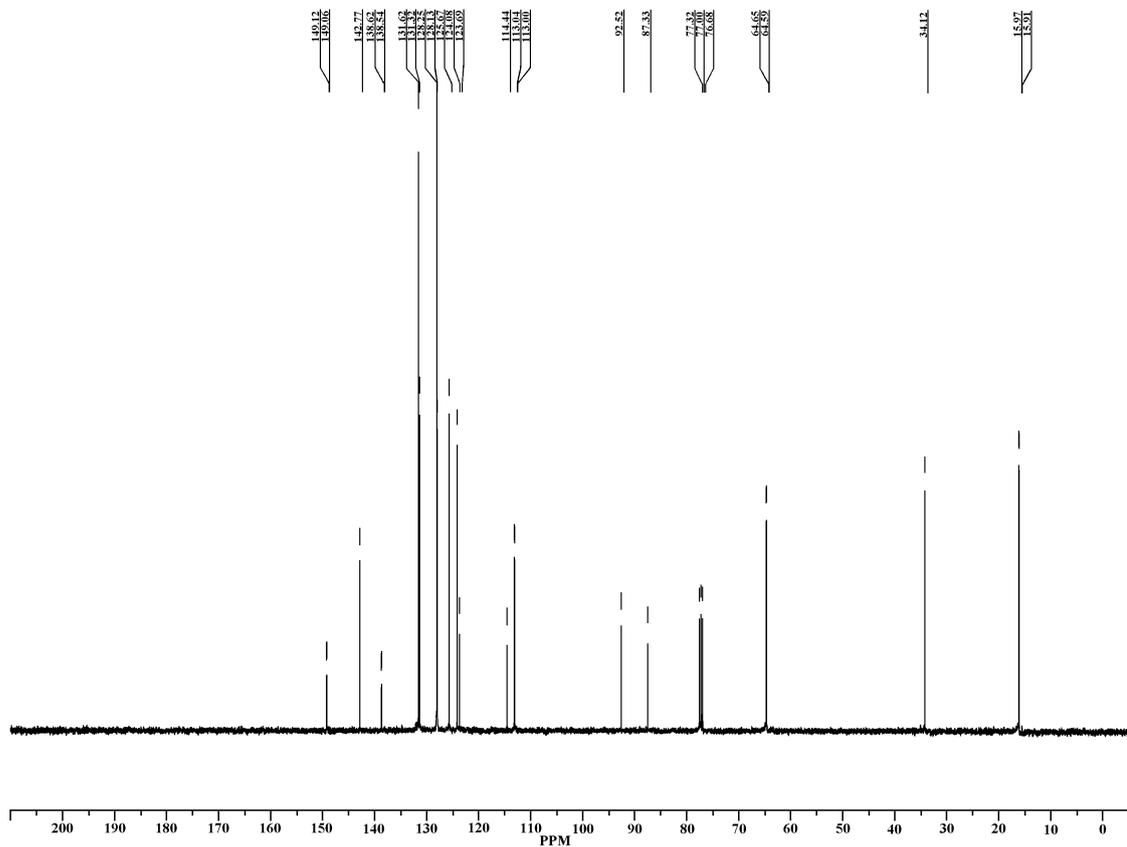
47.2. Abb. 202: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 9147.3. Abb. 203: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 91

48. Spektren von Diethyl 4-phenylethynyl-1*H* inden-3-yl phosphat48.1. Abb. 204: IR-Spektrum von Diethyl 4-phenylethynyl-1*H* inden-3-yl phosphat

48.2. Abb. 205: ^1H -NMR von Diethyl 4-phenylethynyl-1*H* inden-3-yl phosphat

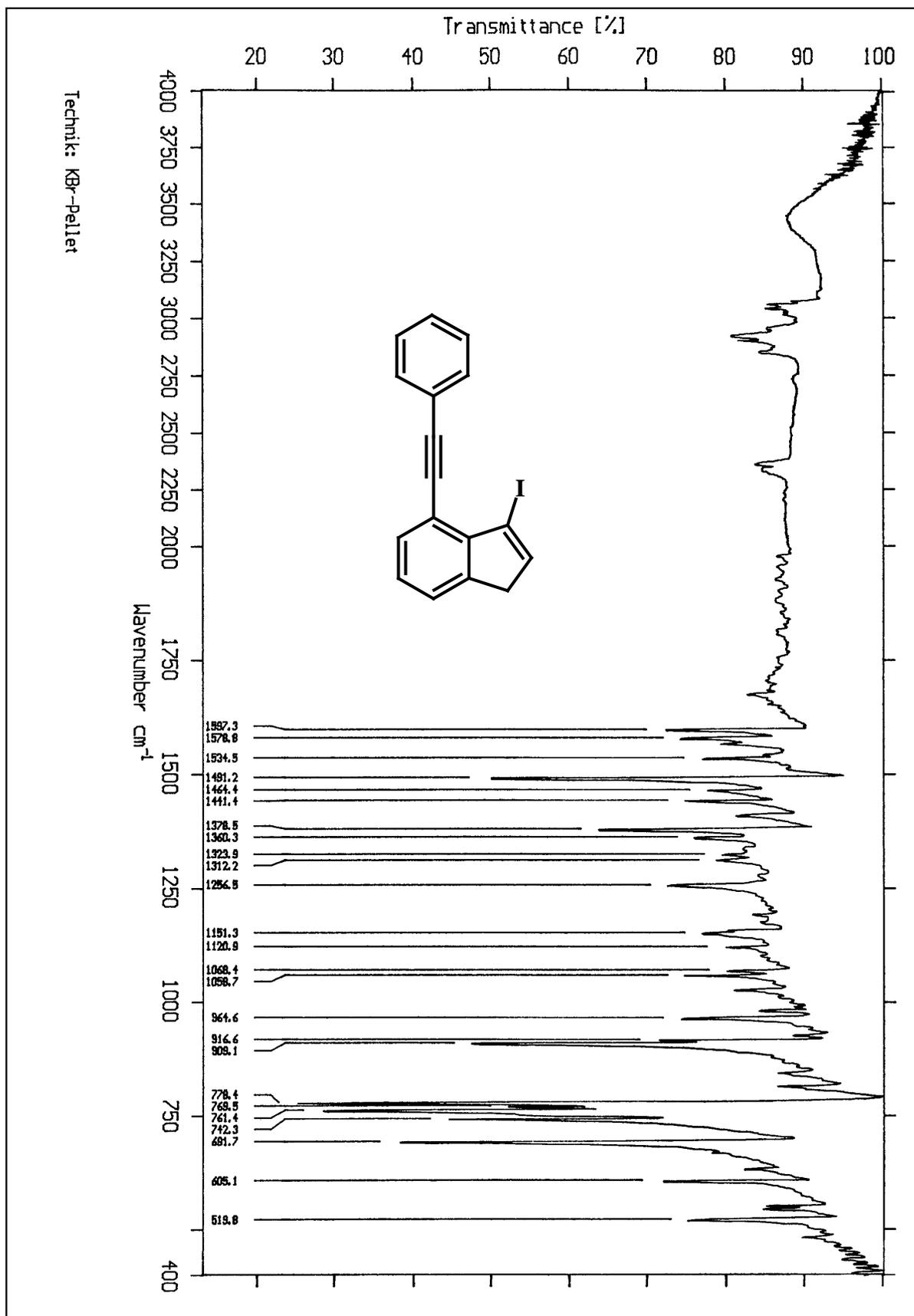


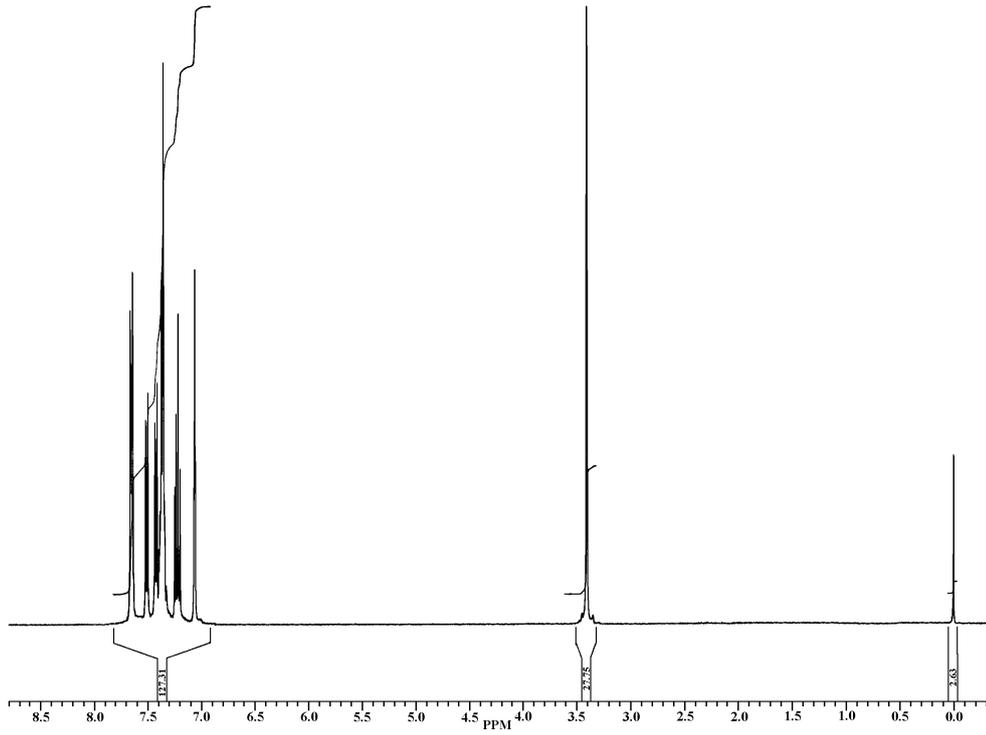
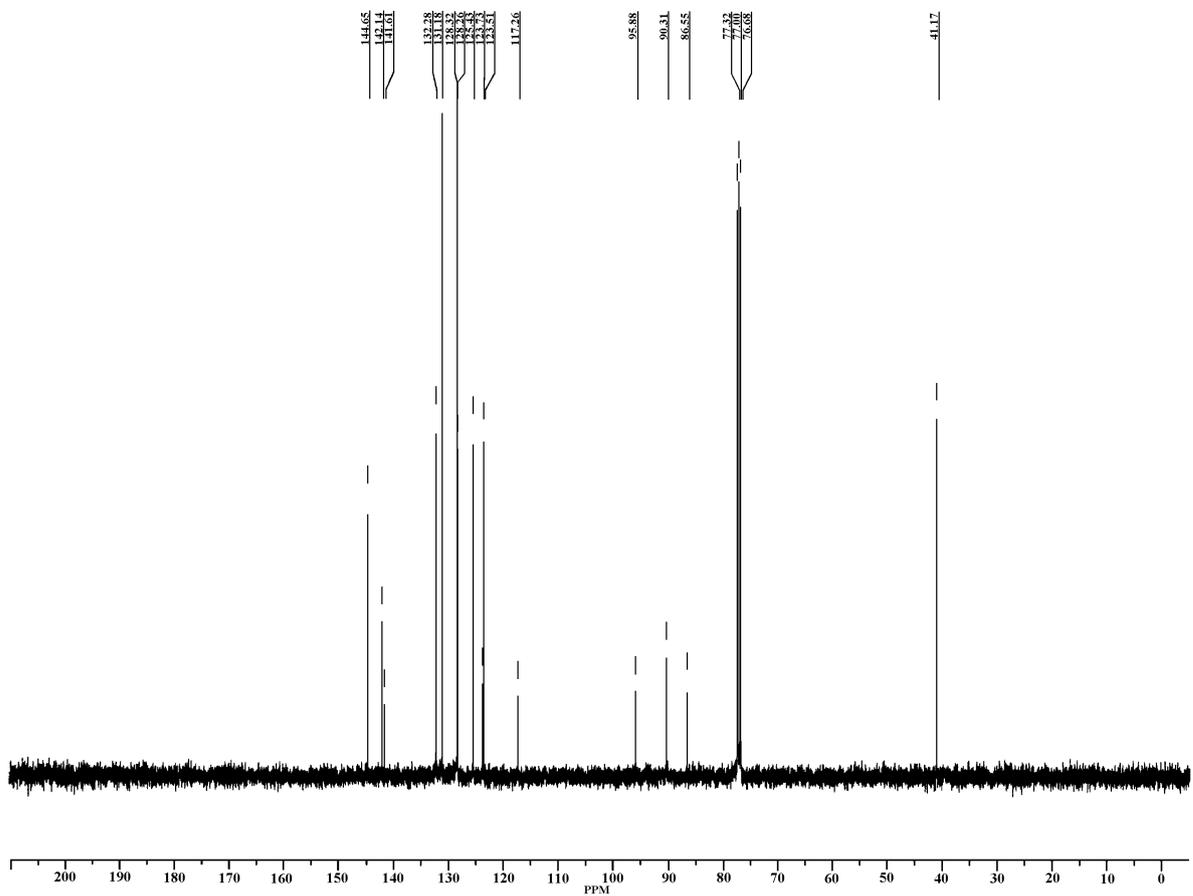
48.3. Abb. 206: ^{13}C -NMR von Diethyl 4-phenylethynyl-1*H* inden-3-yl phosphat



49. Spektren von 3-Iod-4-Phenylethynyl-1*H* inden (94)

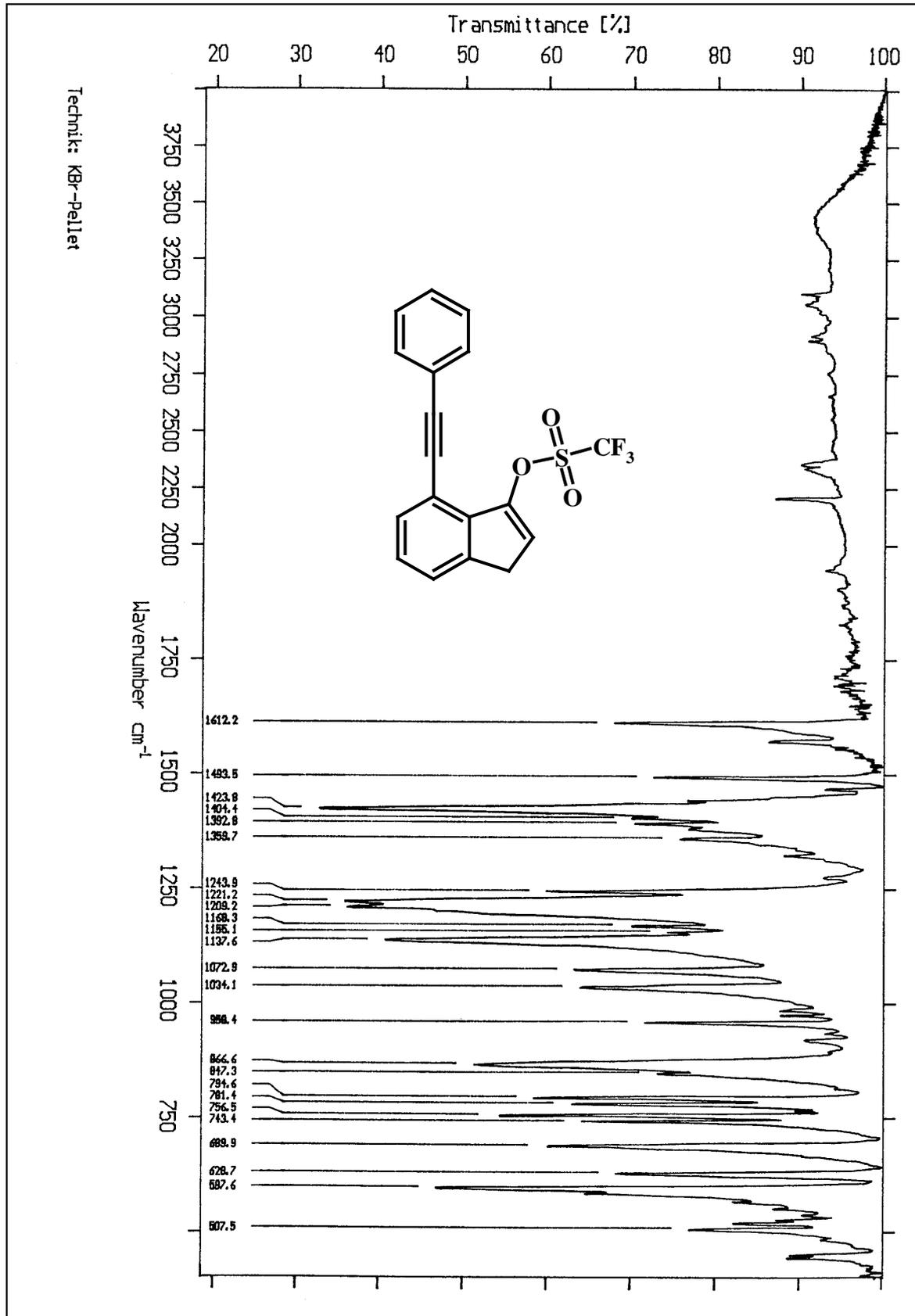
49.1. Abb. 207: IR-Spektrum von Verbindung 94

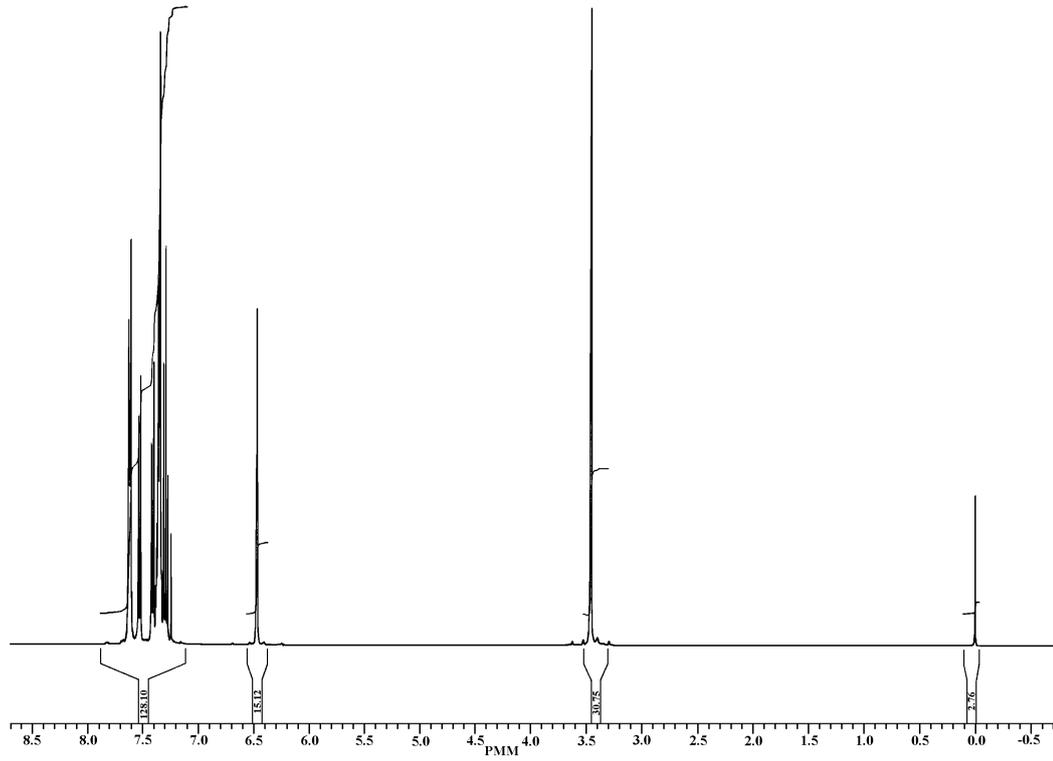
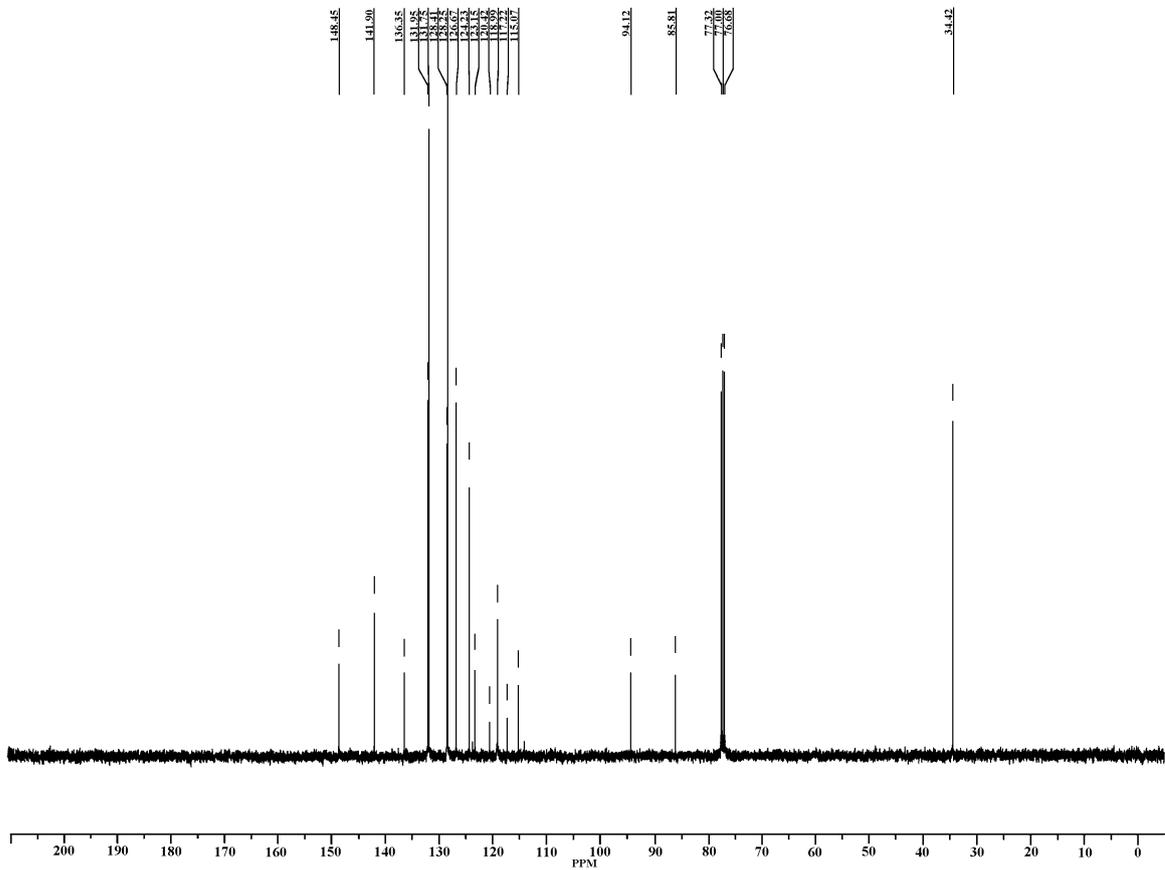


49.2. Abb. 208: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 9449.3. Abb. 209: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 94

50. Spektren von Trifluormethansulfonsäure 7-phenyl-1*H* inden-3-yl ester (95)

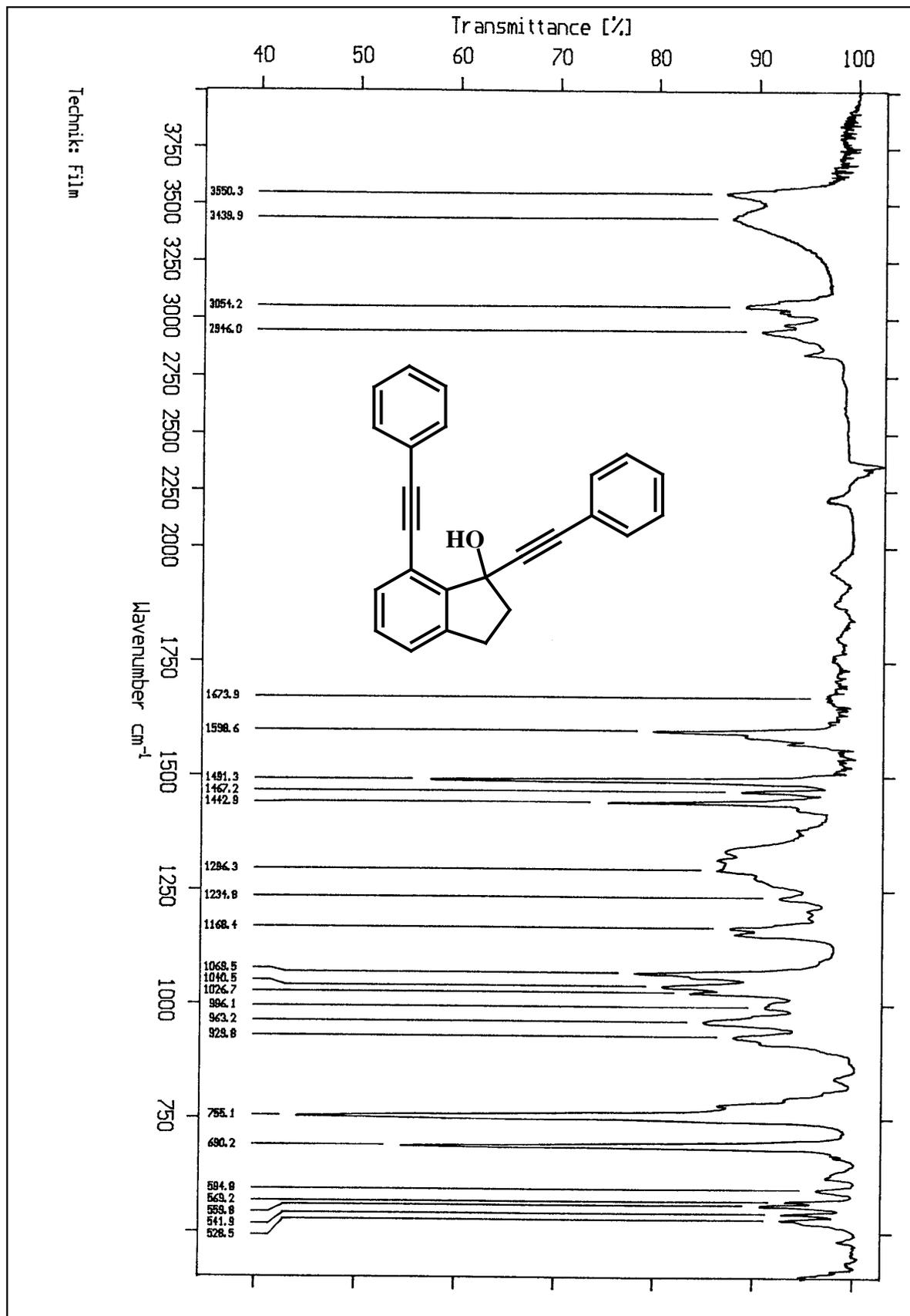
50.1. Abb. 210: IR-Spektrum von Verbindung 95

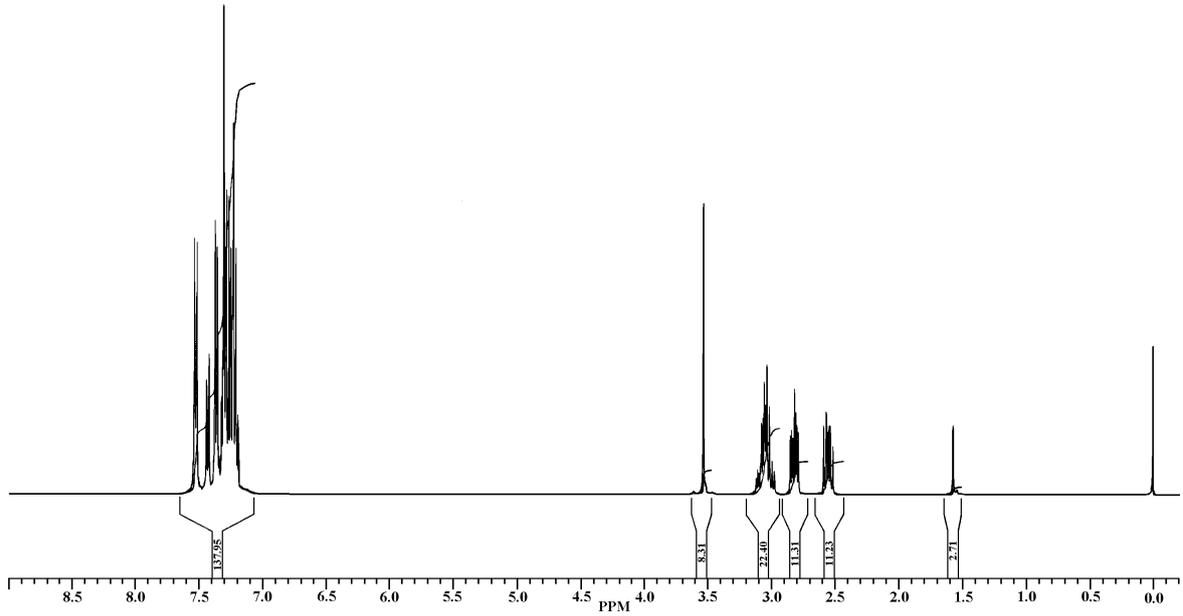
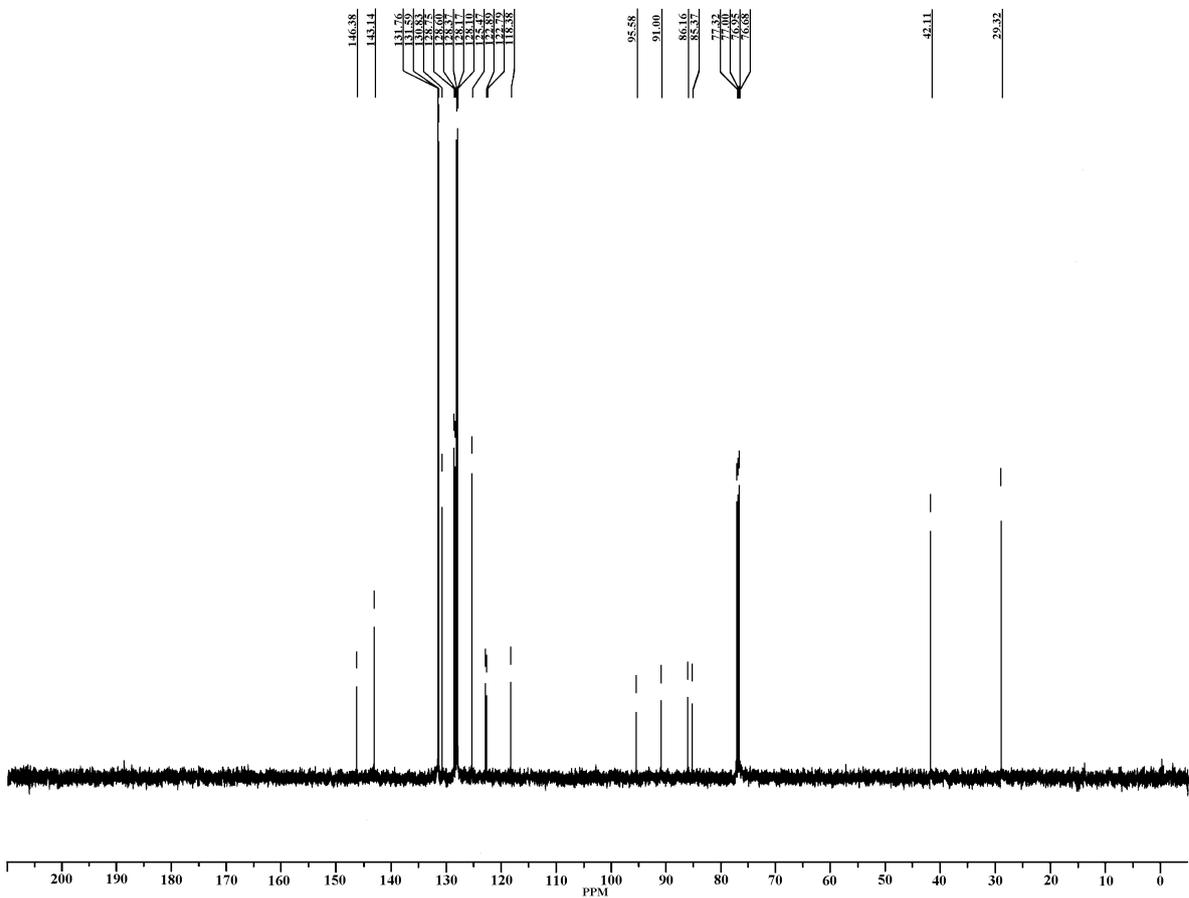


50.2. Abb. 211: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 9550.3. Abb. 212: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 95

51. Spektren von 1,7-Bis(phenylethynyl)-1-indanol (92)

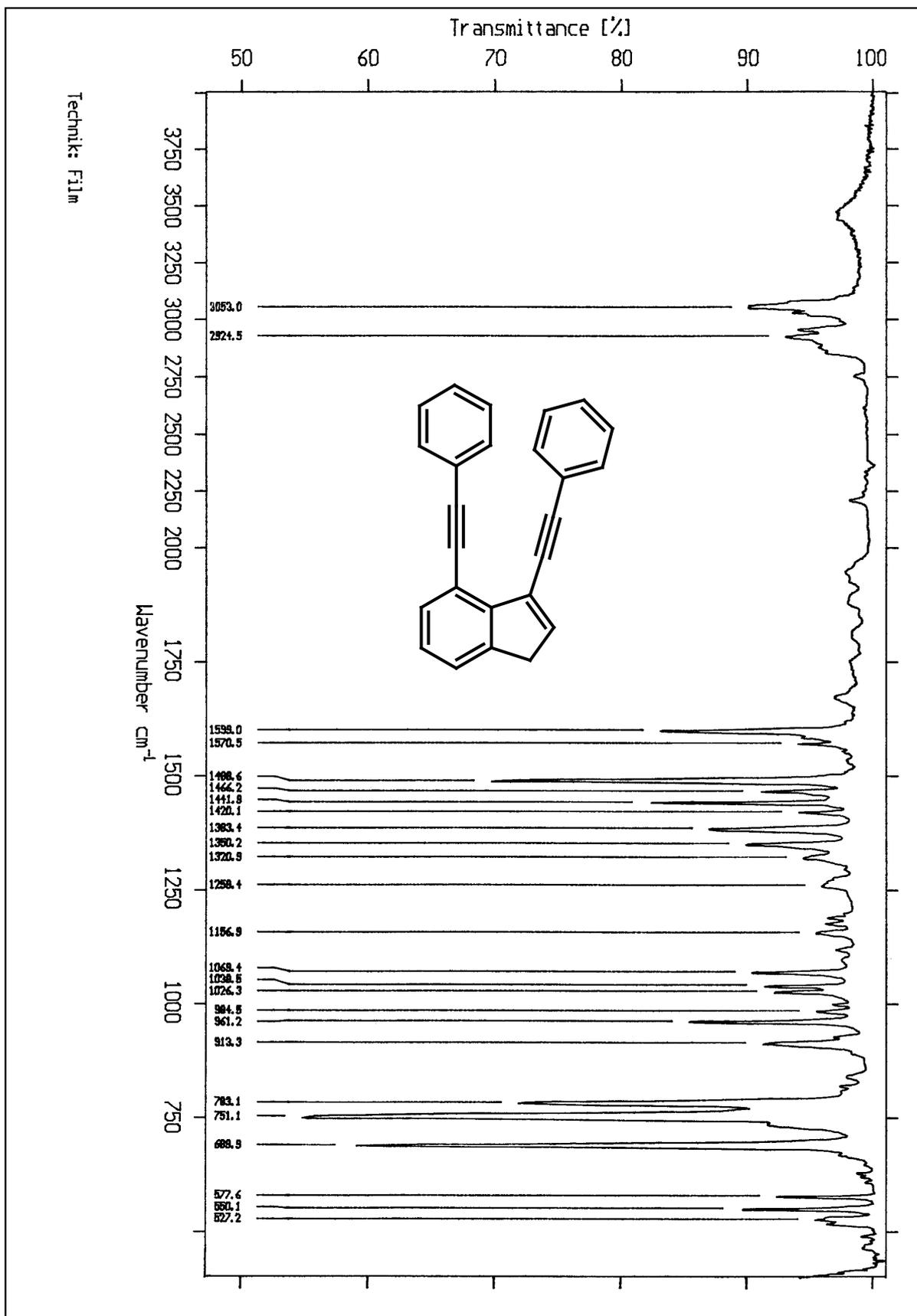
51.1. Abb. 213: IR-Spektrum von Verbindung 92

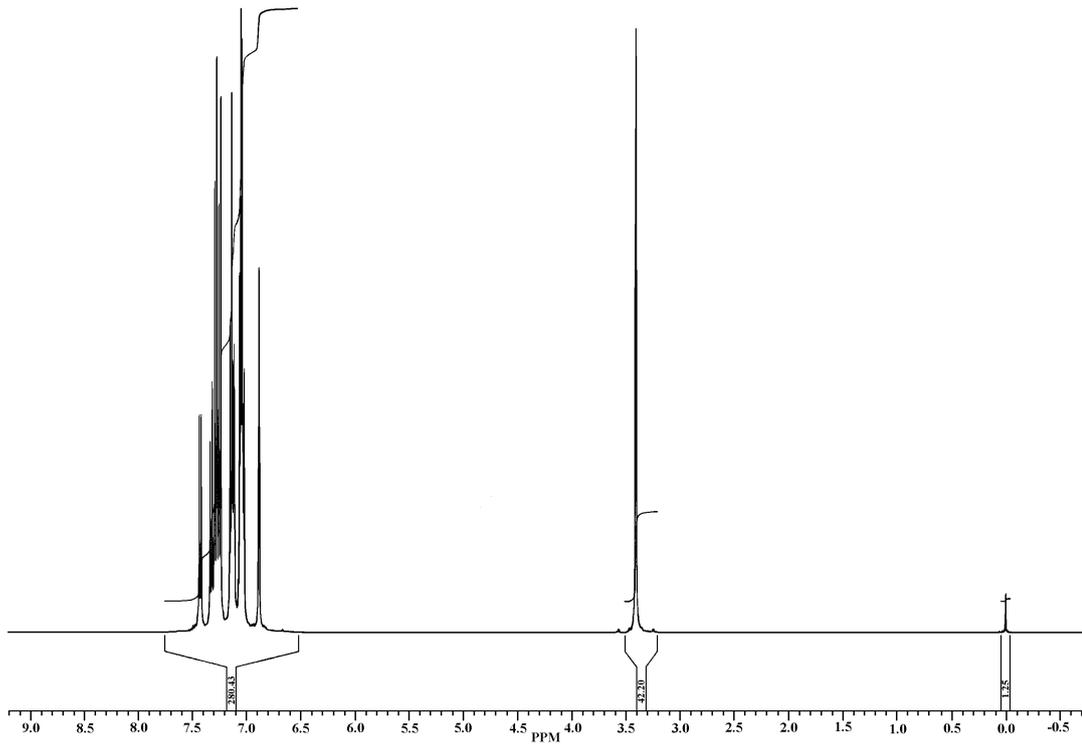
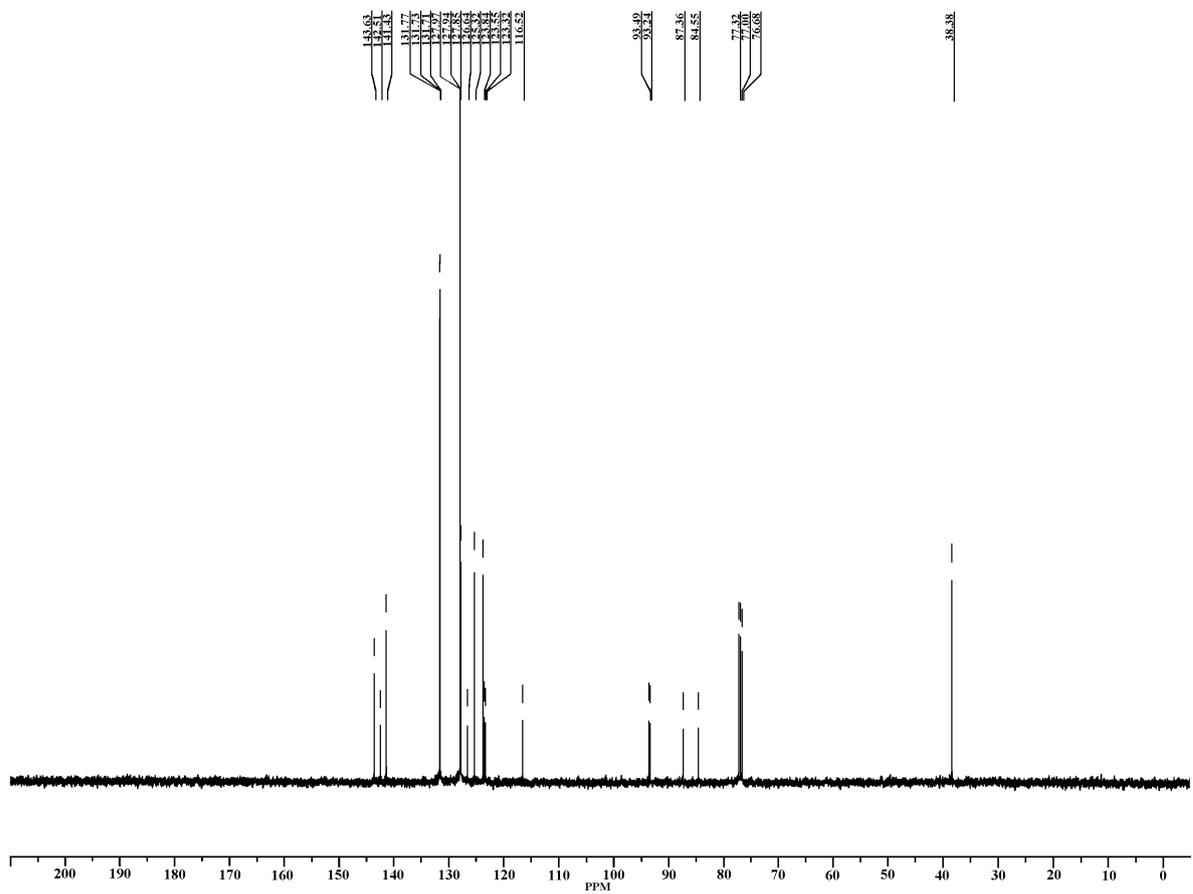


51.2. Abb. 214: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 9251.3. Abb. 215: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 92

52. Spektren von 3,4-Bis(phenylethynyl)-1H-inden (93)

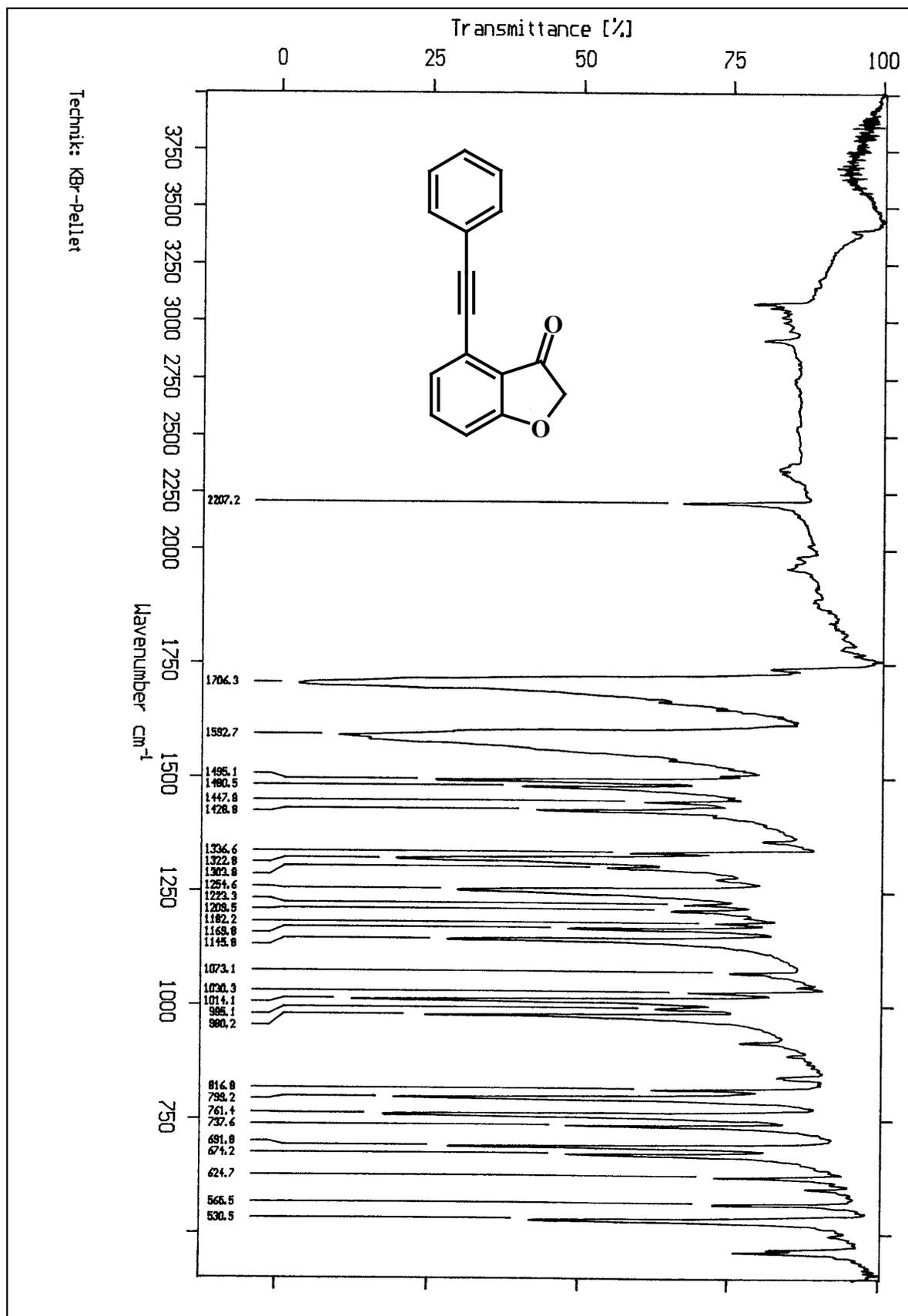
52.1. Abb. 216: IR-Spektrum von Verbindung 93

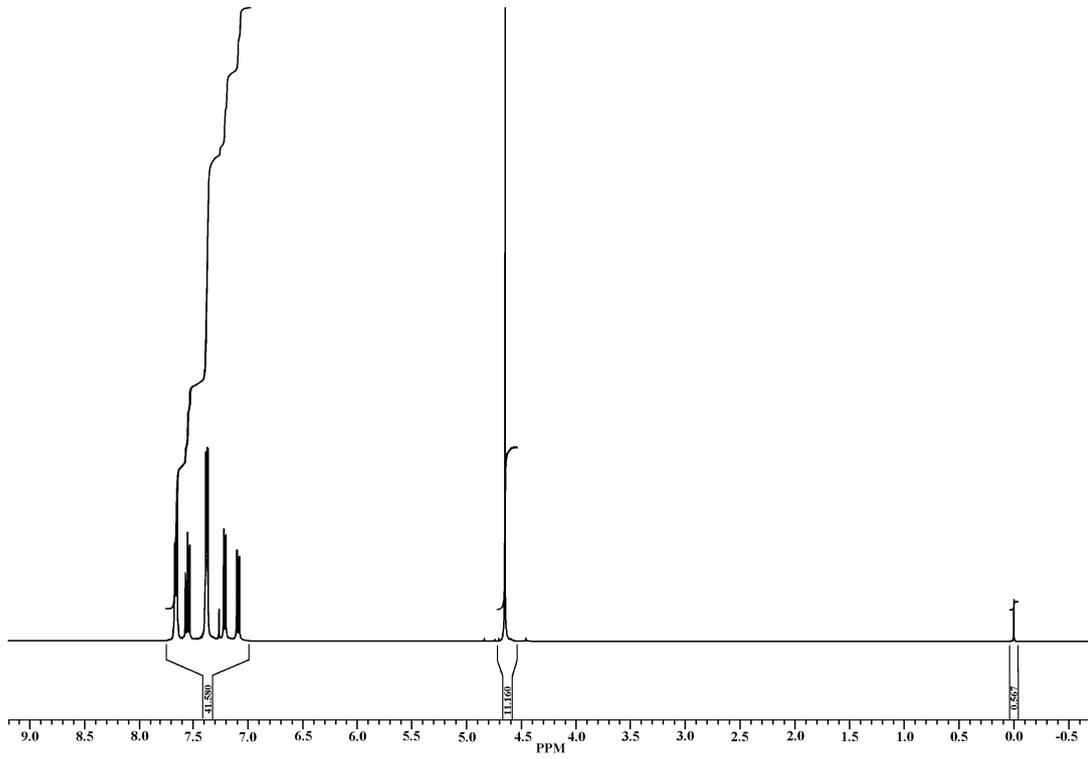
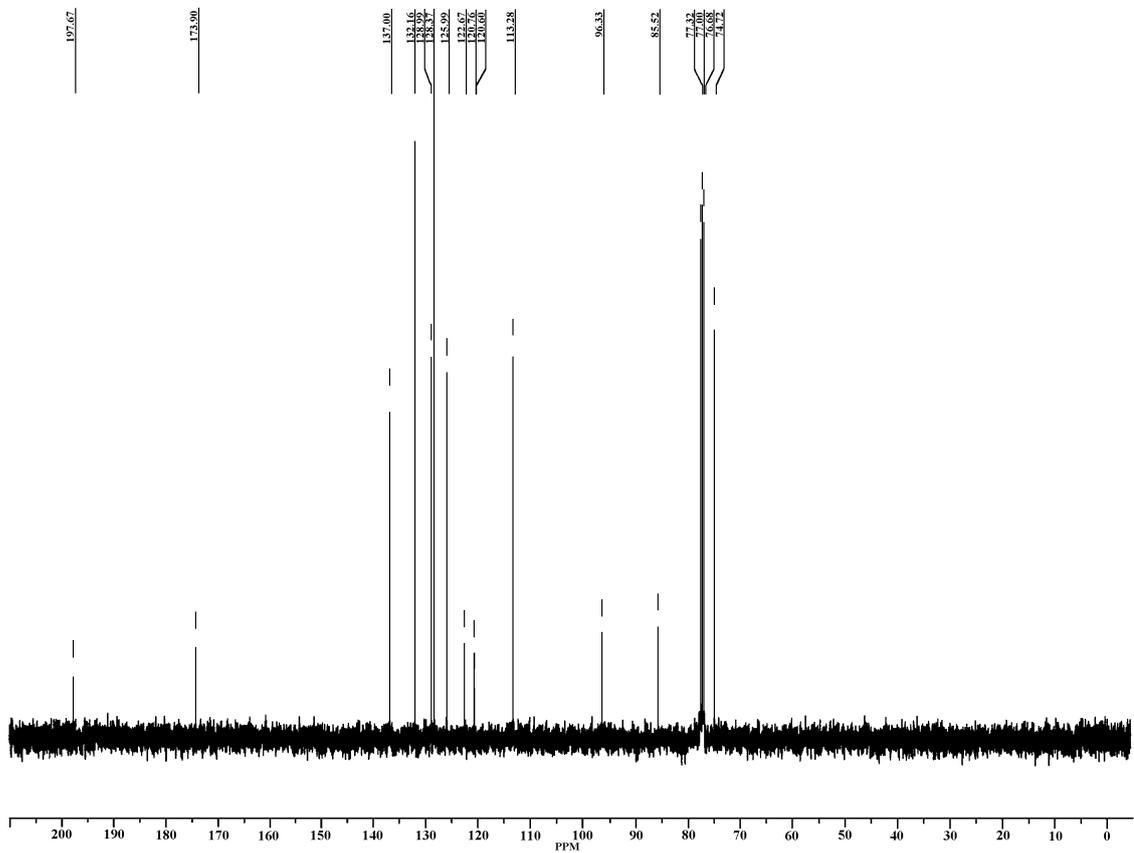


52.2. Abb. 217: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 9352.3. Abb. 218: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 93

53. Spektren von 4-(-Phenylethynyl)-1-benzofuran-3(2H)-on (108)

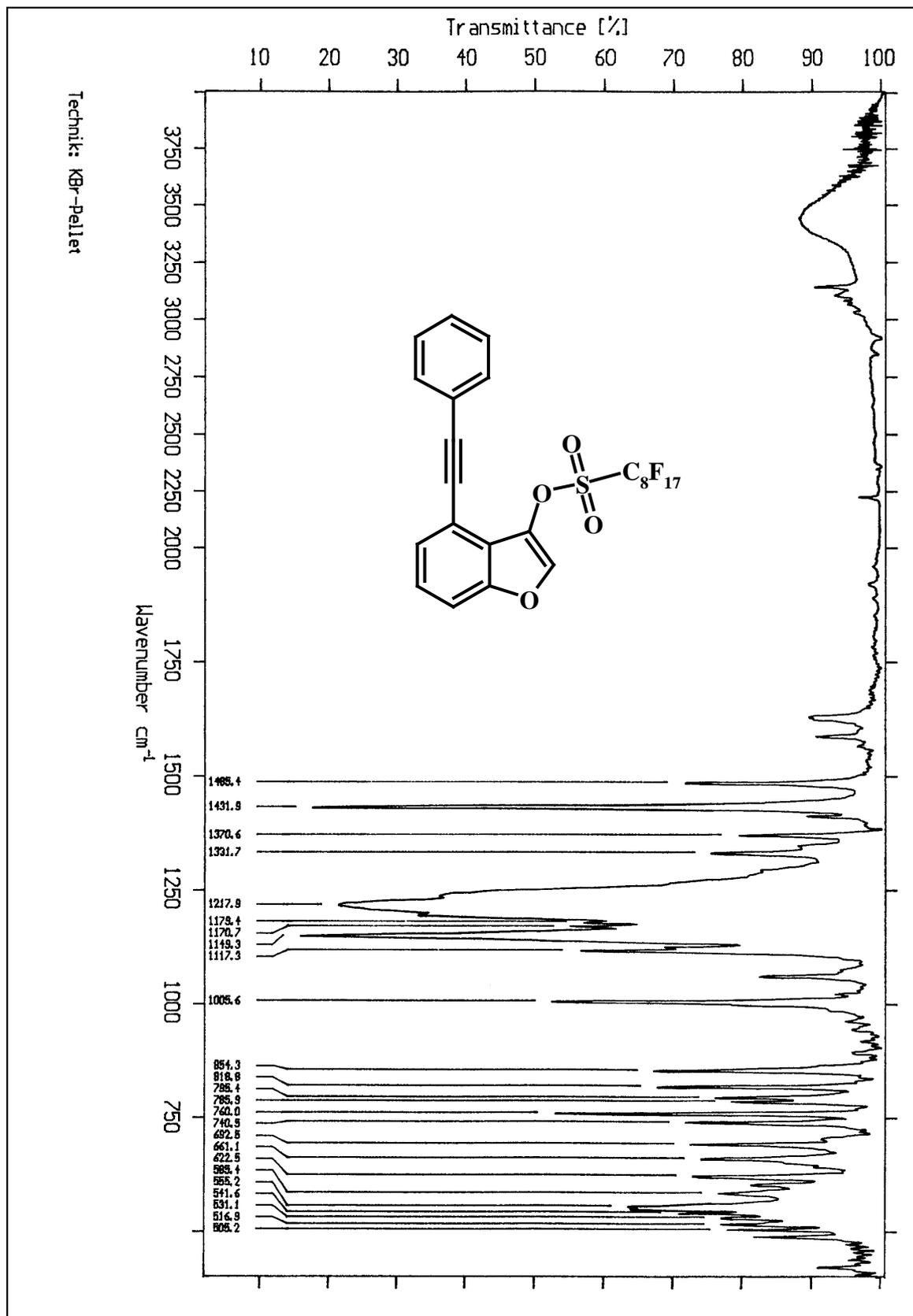
53.1. Abb. 219: IR-Spektrum von Verbindung 108

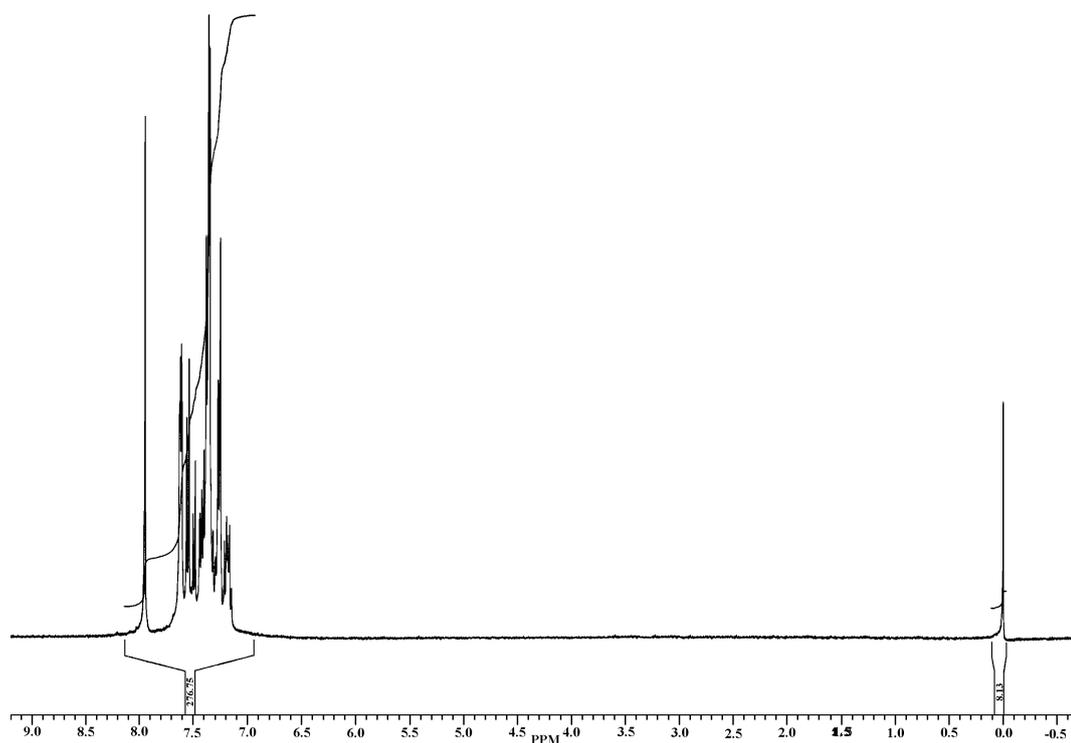
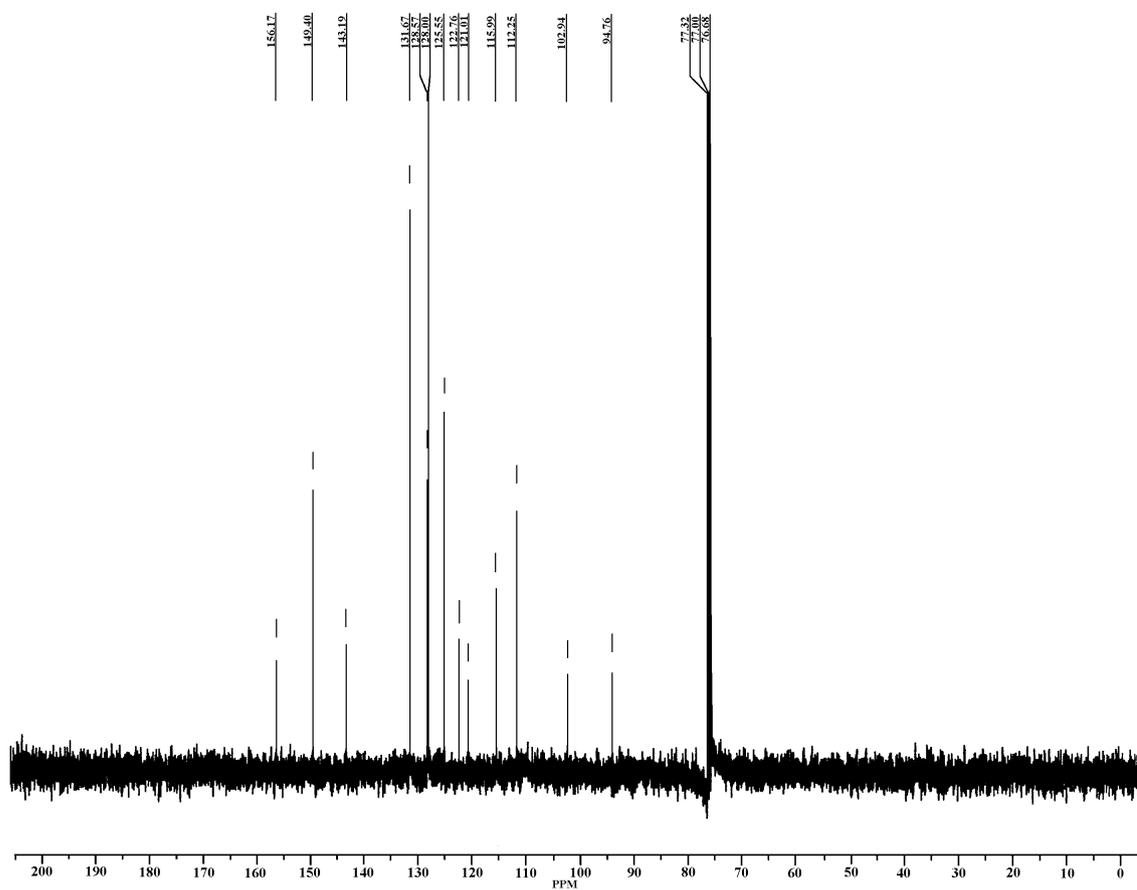


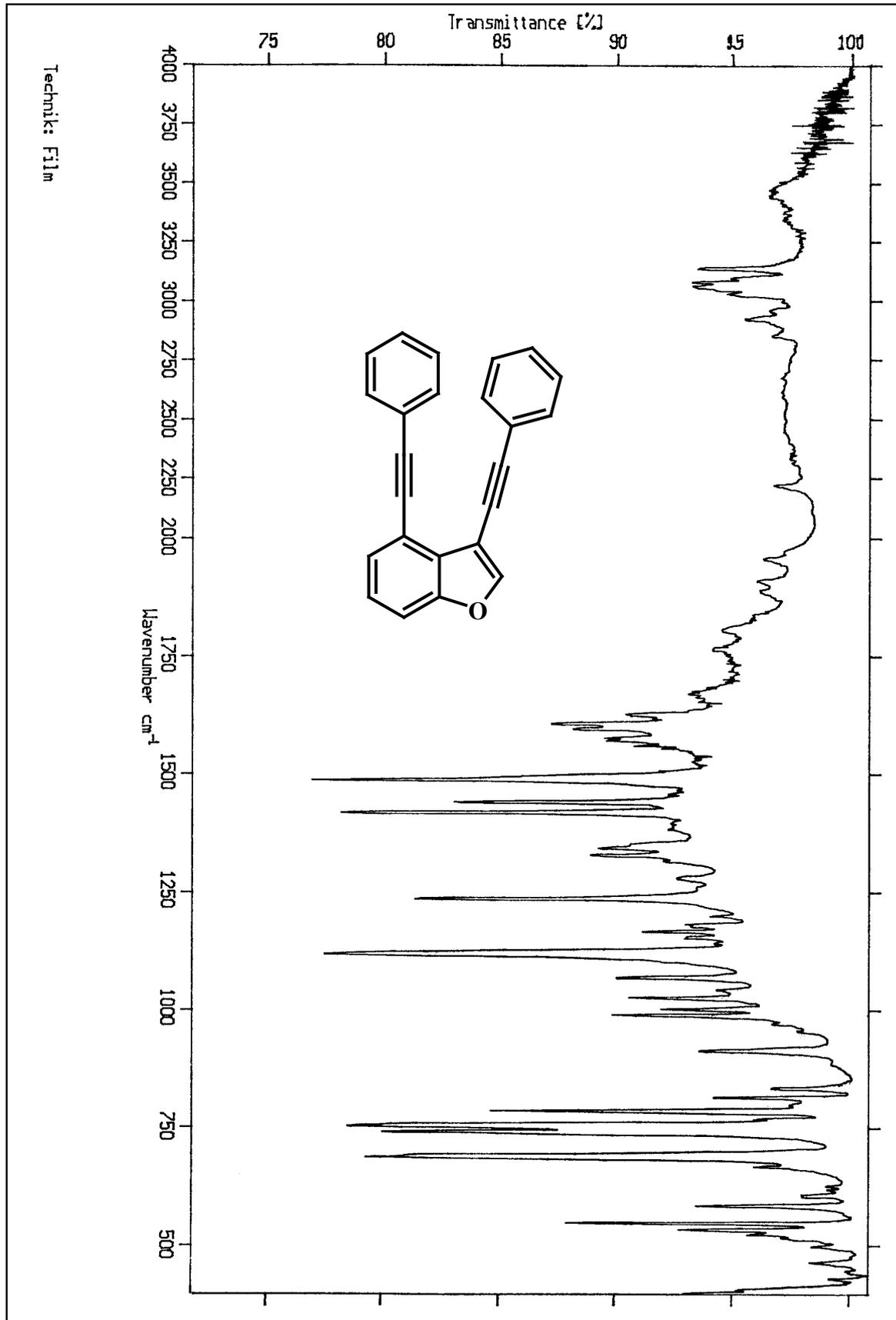
53.2. Abb. 220: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 10853.3. Abb. 221: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 108

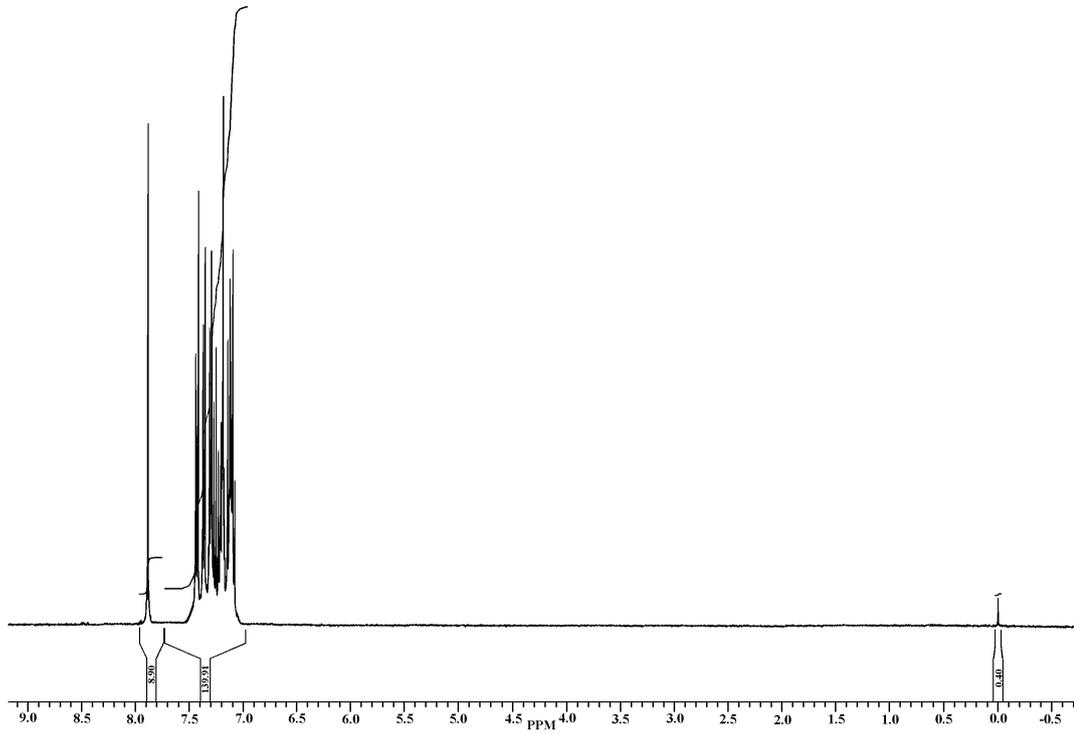
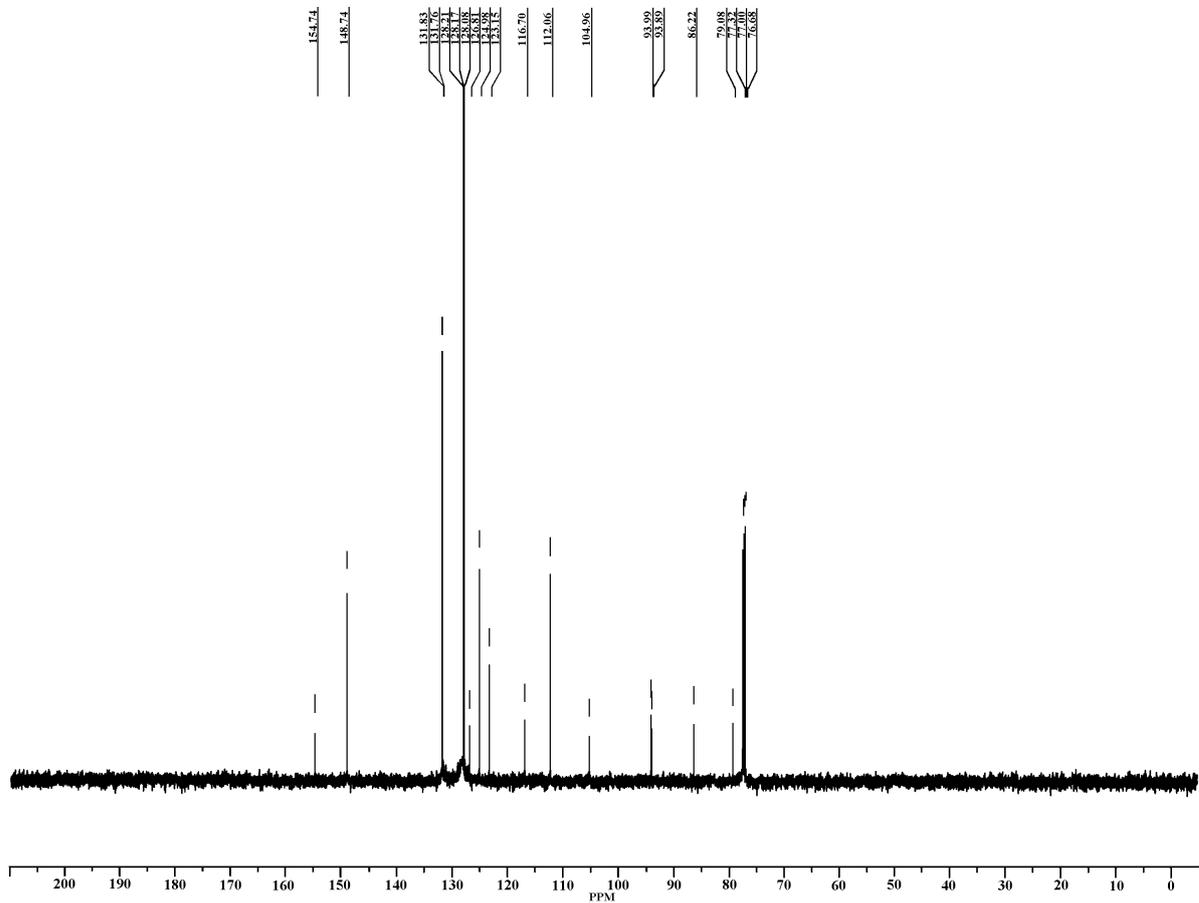
54. Spektren von 4-(Phenylethynyl)benzofuran-3-yl perfluorooctansulfonat (109)

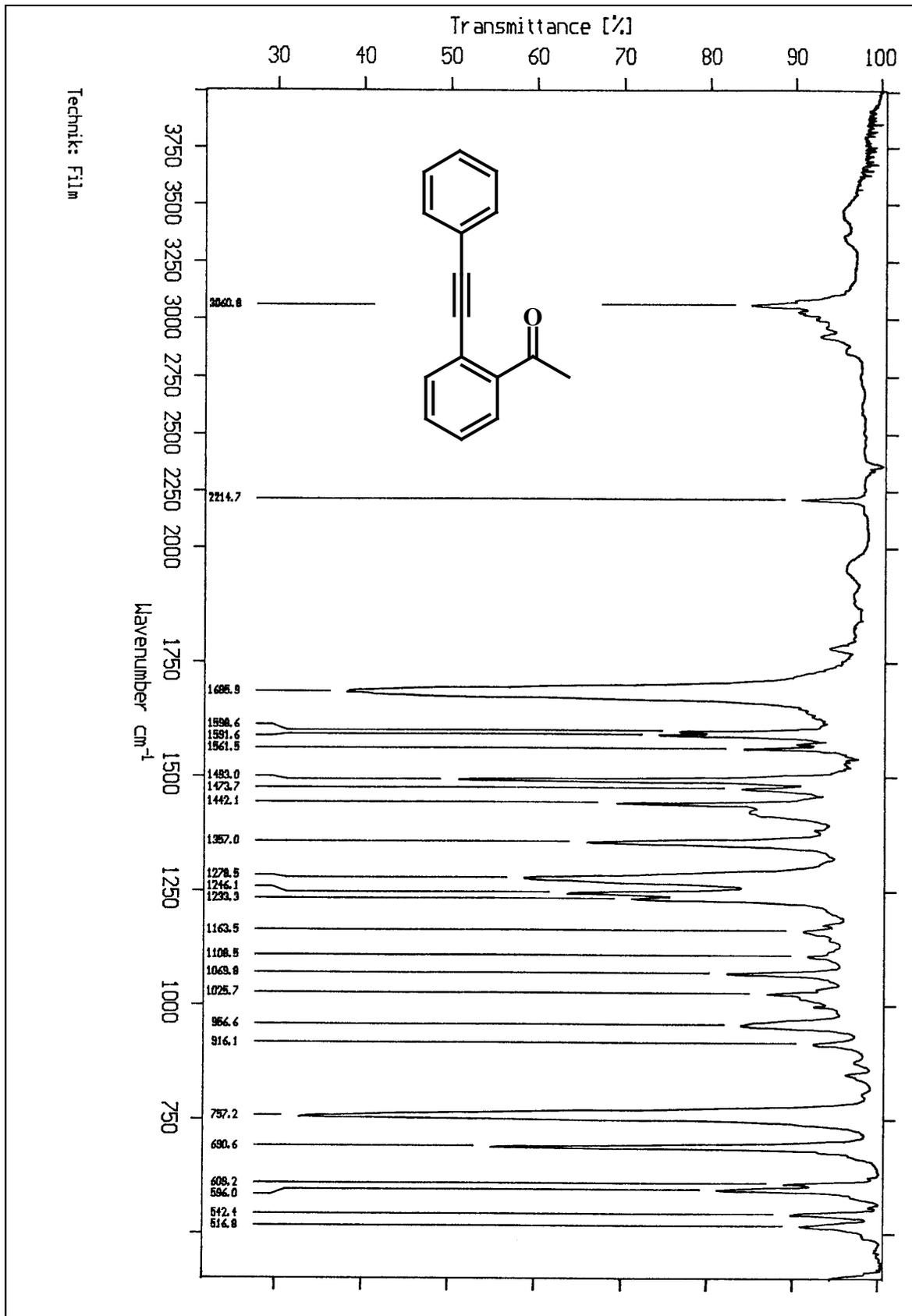
54.1. Abb. 222: IR-Spektrum von Verbindung 109

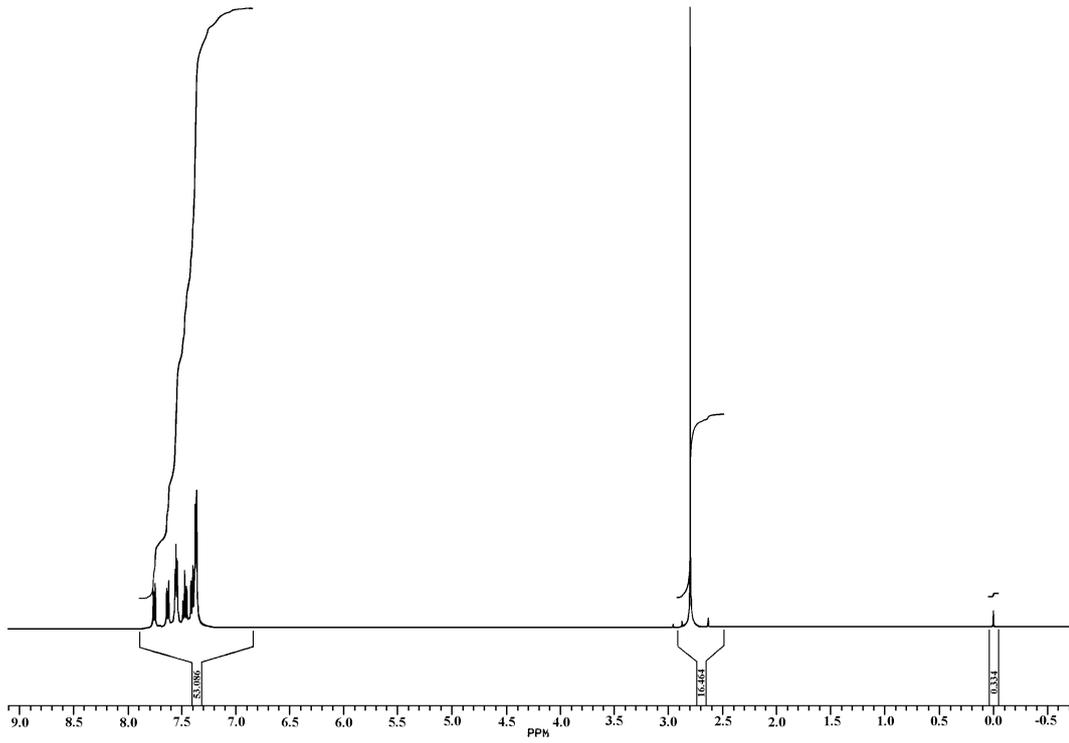
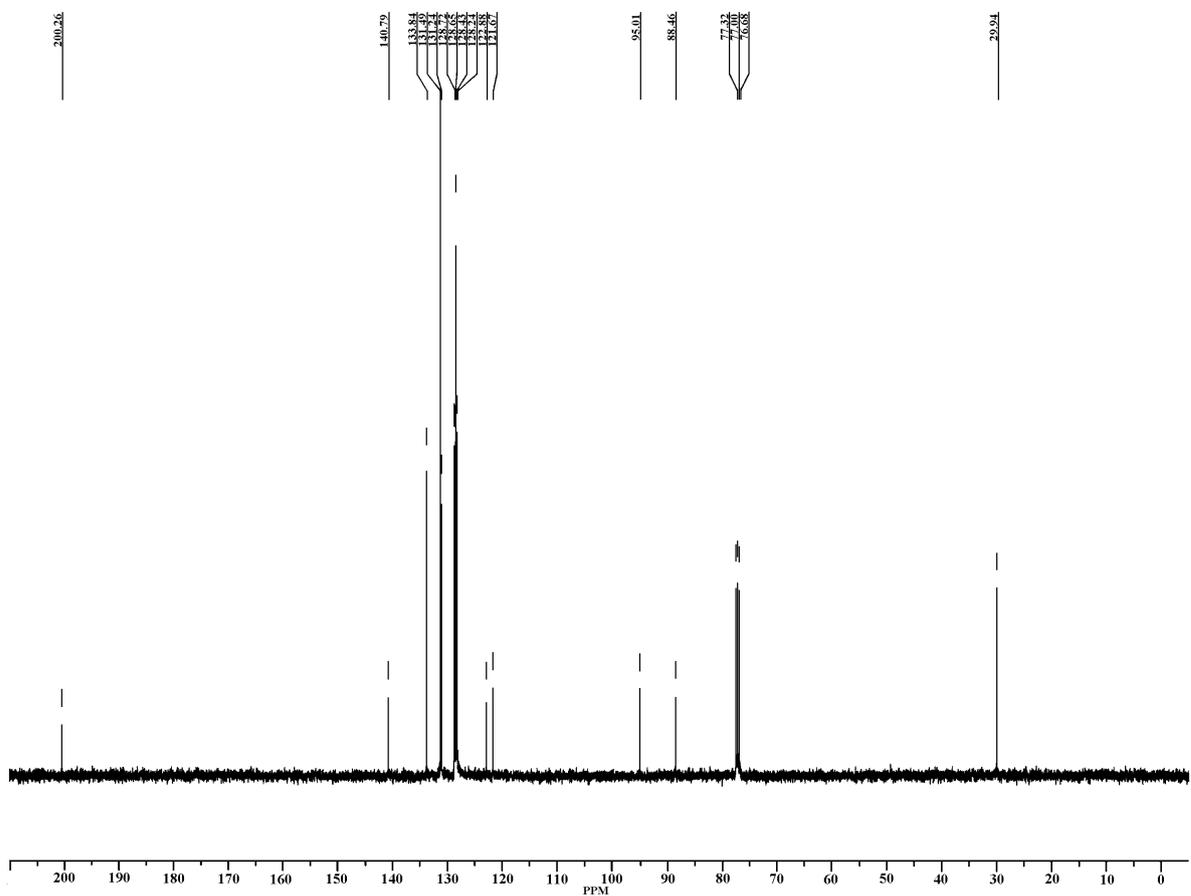


54.2. Abb. 223: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 10954.3. Abb. 224: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 109

55. Spektren von 3,4-Bis(phenylethynyl)benzofuran (111)**55.1. Abb. 225: IR-Spektrum von Verbindung 111**

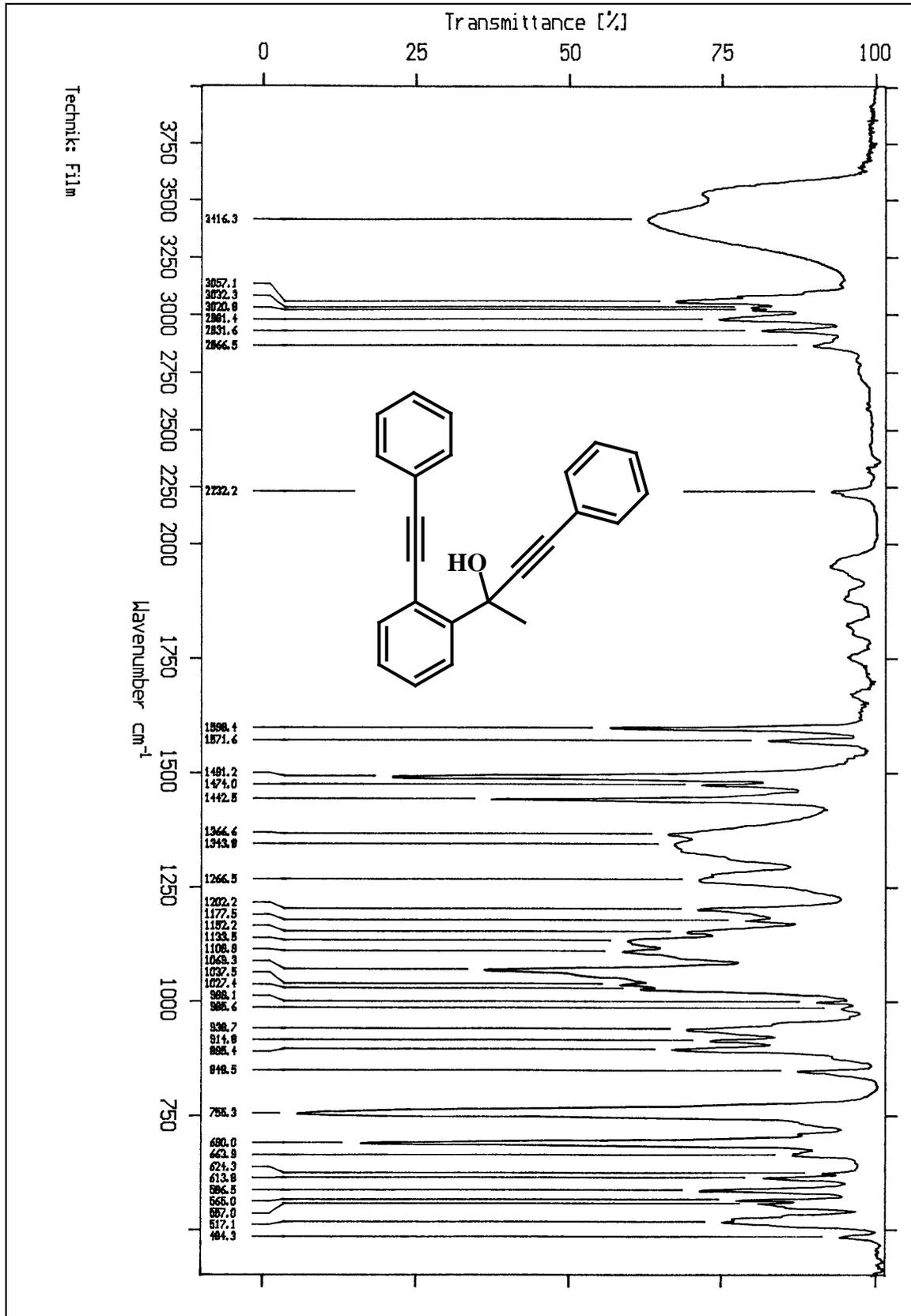
55.2. Abb. 226: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 11155.3. Abb. 227: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 111

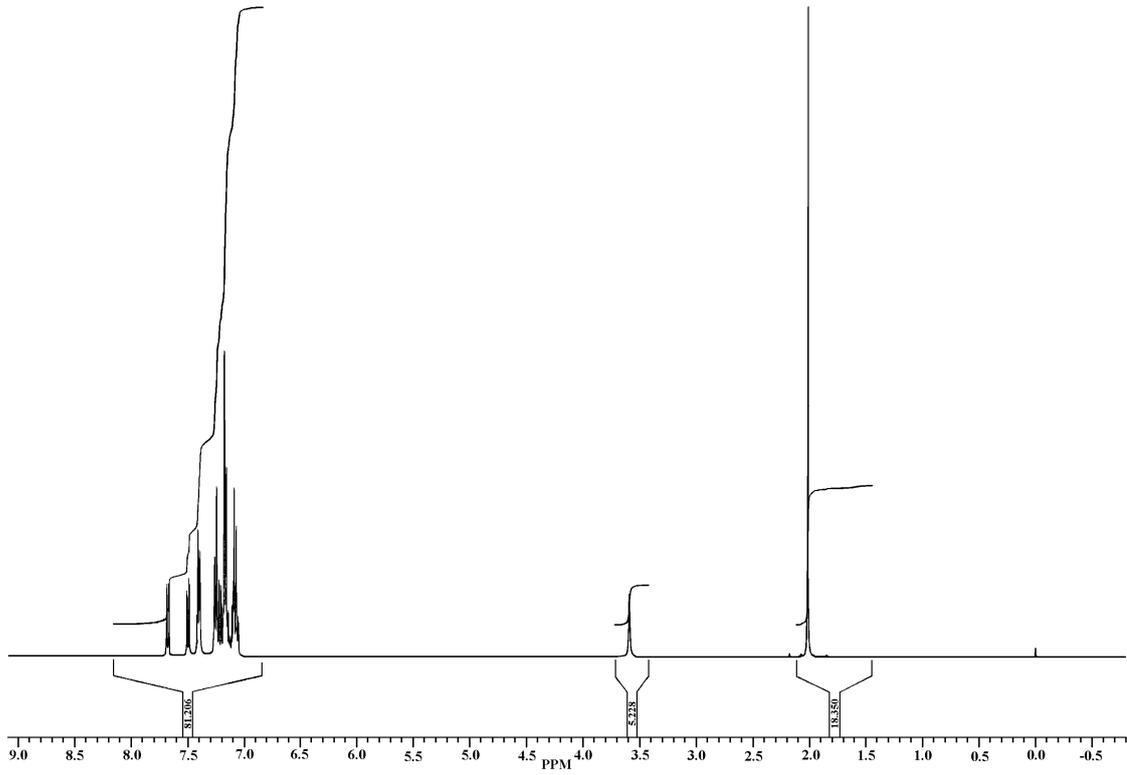
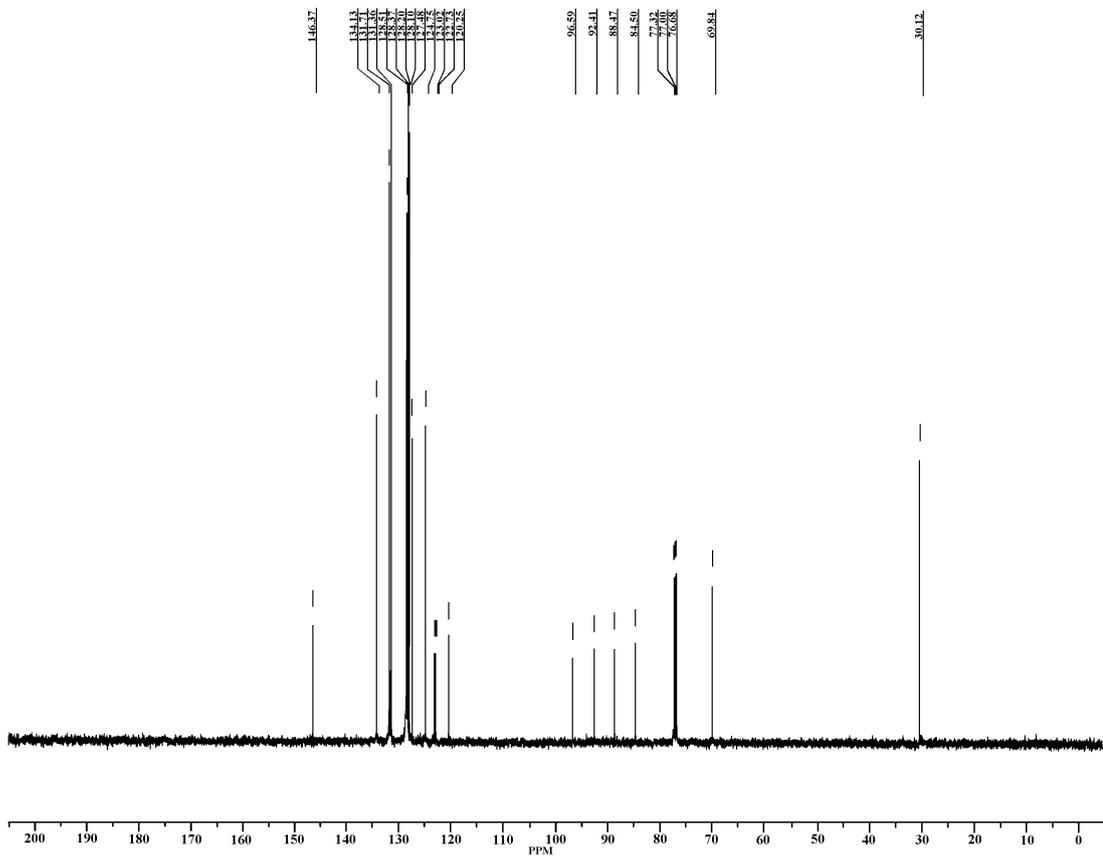
56. Spektren von 2-Phenylethynylacetophenon (122)**56.1. Abb. 228: IR-Spektrum von Verbindung 122**

56.2. Abb. 229: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 12256.3. Abb. 230: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 122

57. Spektren von 4-Phenyl-2-[2-(phenylethynyl)phenyl]but-3-in-2-ol (119)

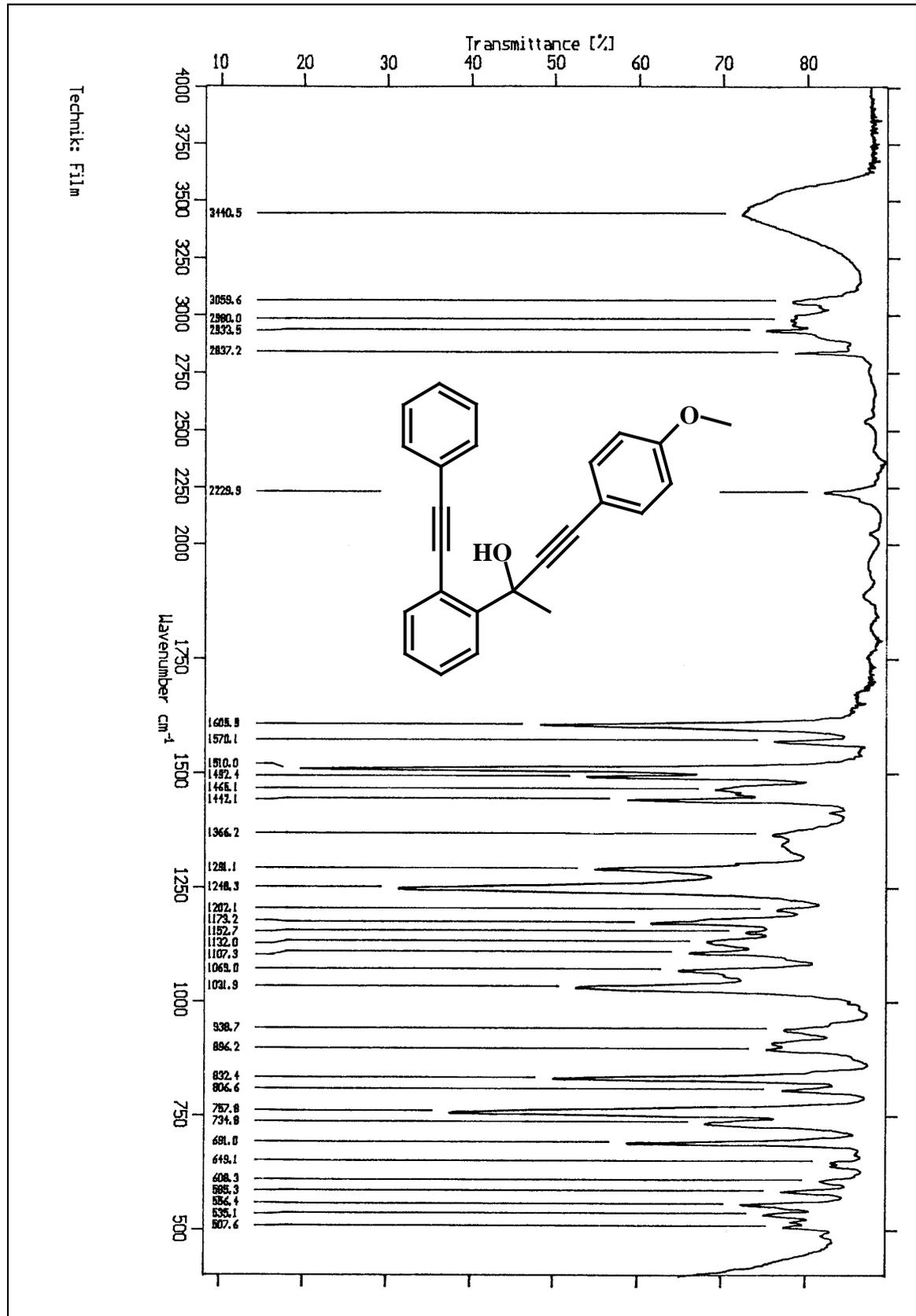
57.1. Abb. 231: IR-Spektrum von Verbindung 119

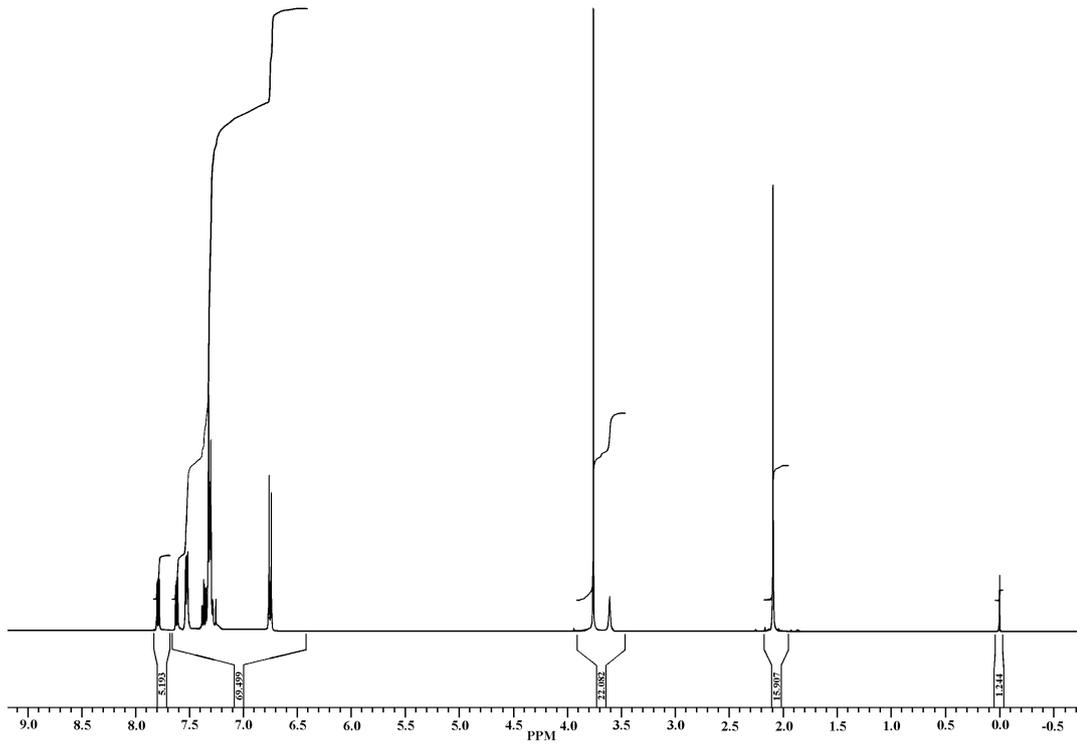
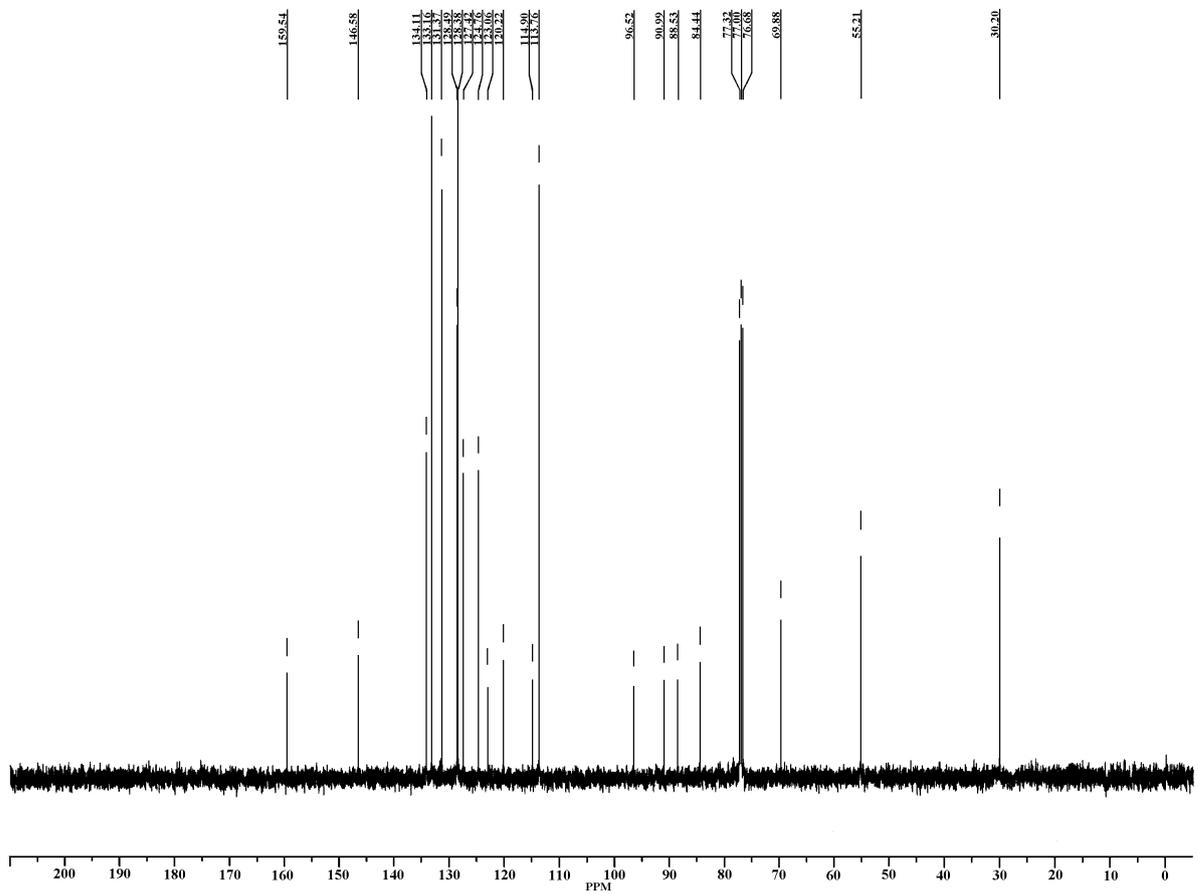


57.2. Abb. 232: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 11957.3. Abb. 233: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 119

58. Spektren von 4-(4-Anisyl)-2-[2-(phenylethynyl)phenyl]but-3-in-2-ol (124a)

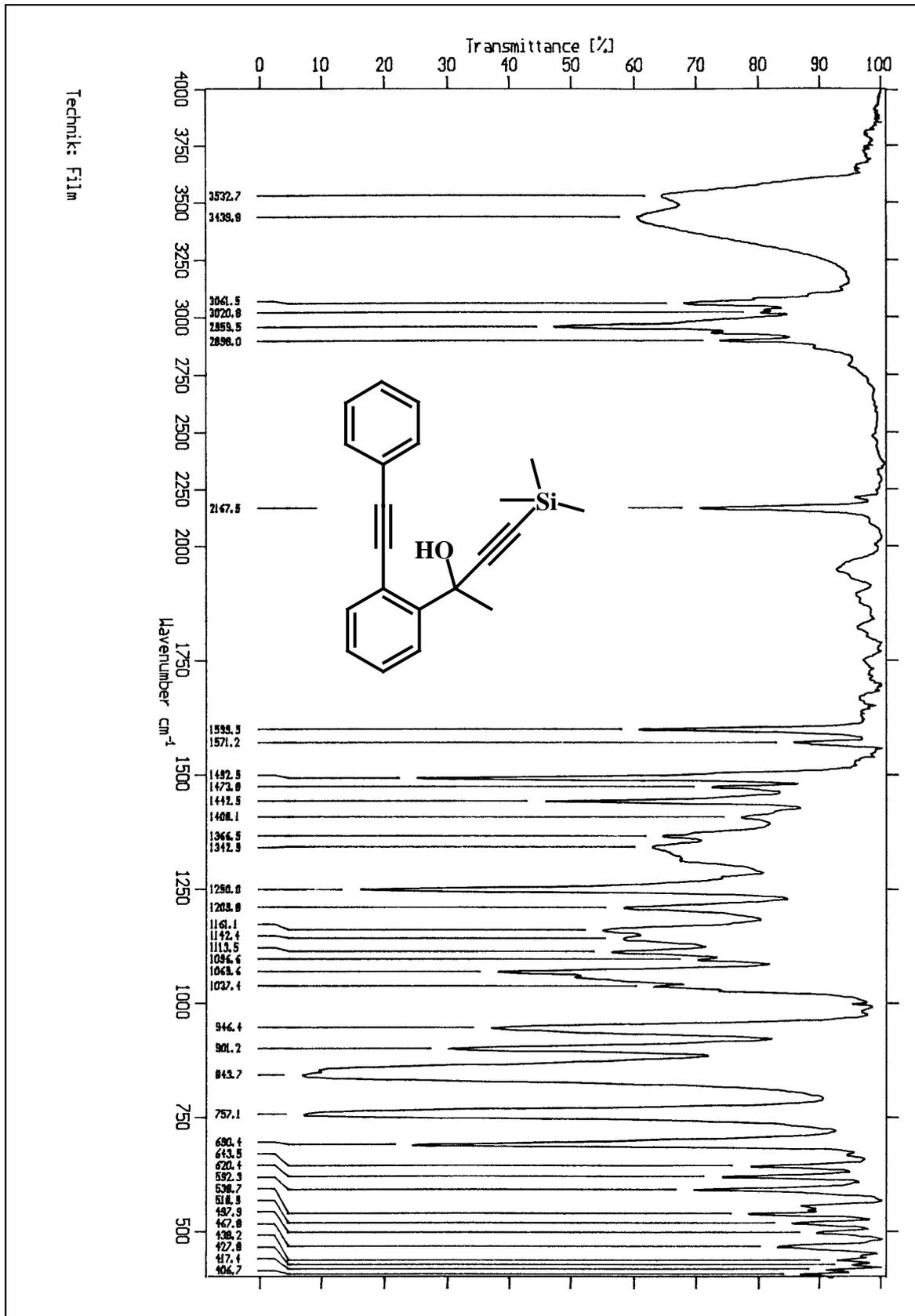
58.1. Abb. 234: IR-Spektrum von Verbindung 124a

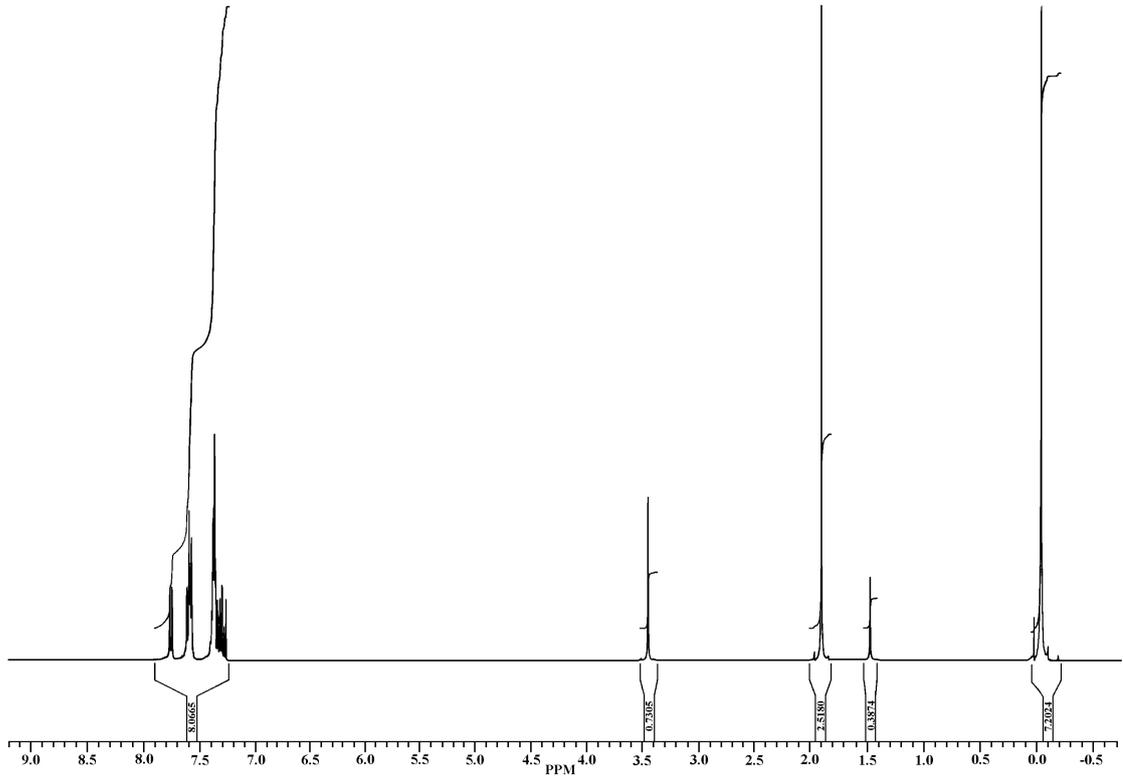
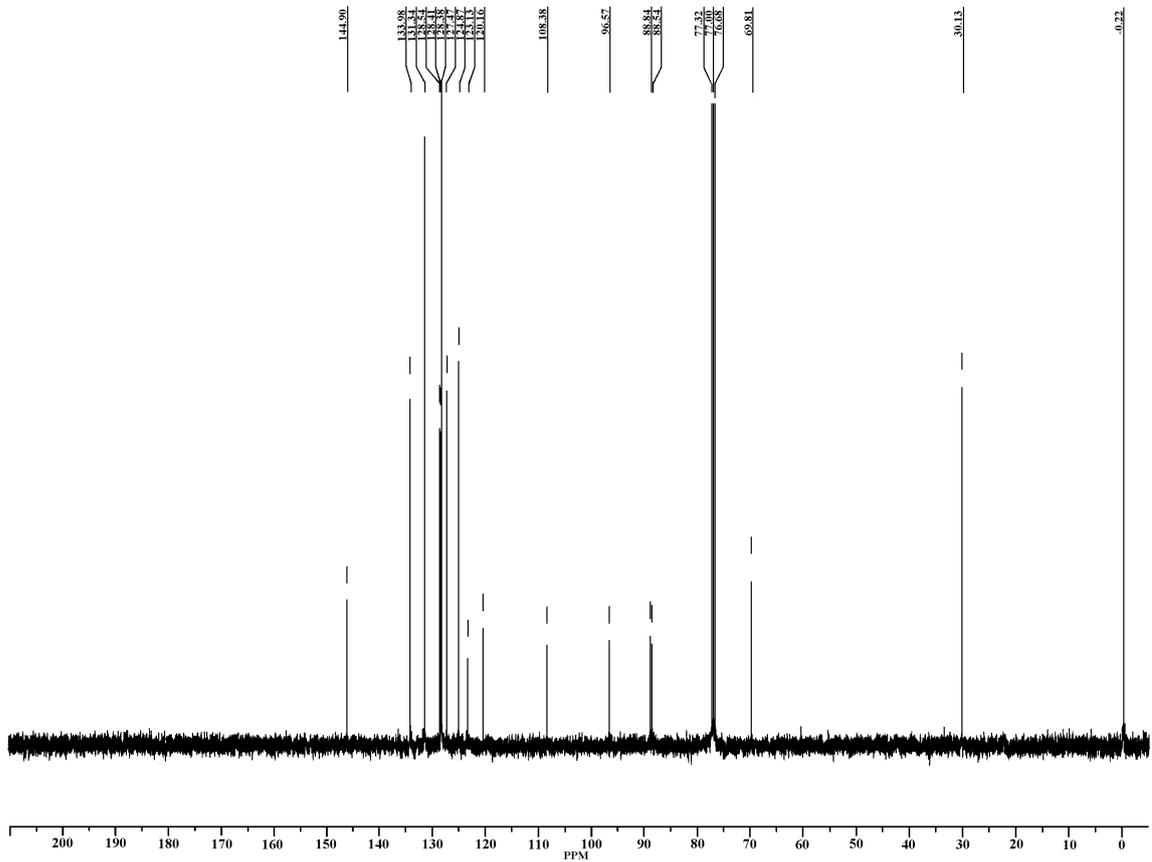


58.2. Abb. 235: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 124a58.3. Abb. 236: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 124a

59. Spektren von 2-[2-(phenylethynyl)phenyl]-4-(Trimethylsilyl)-but-3-in-2-ol (124b)

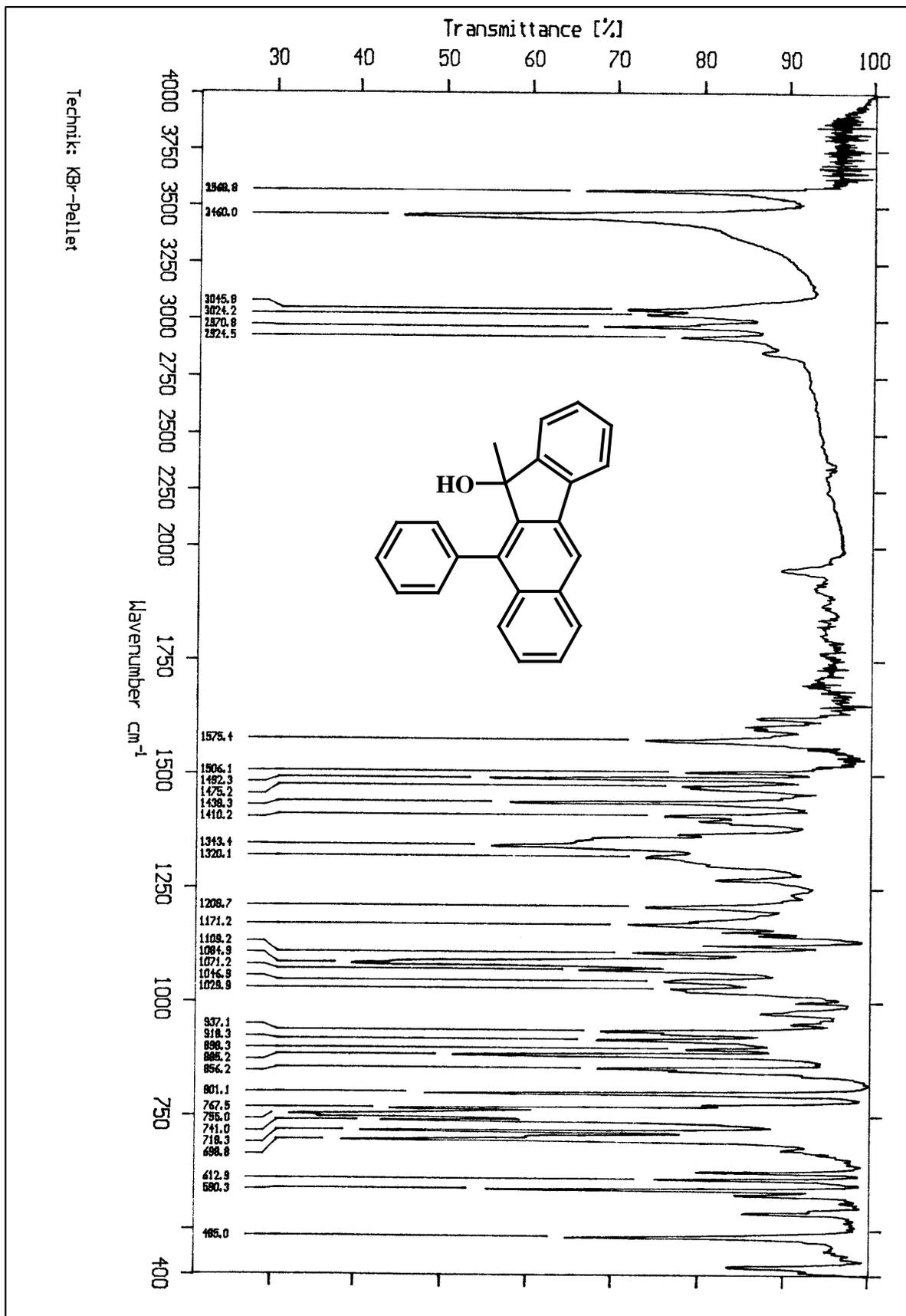
59.1. Abb. 237: IR-Spektrum von Verbindung 124b

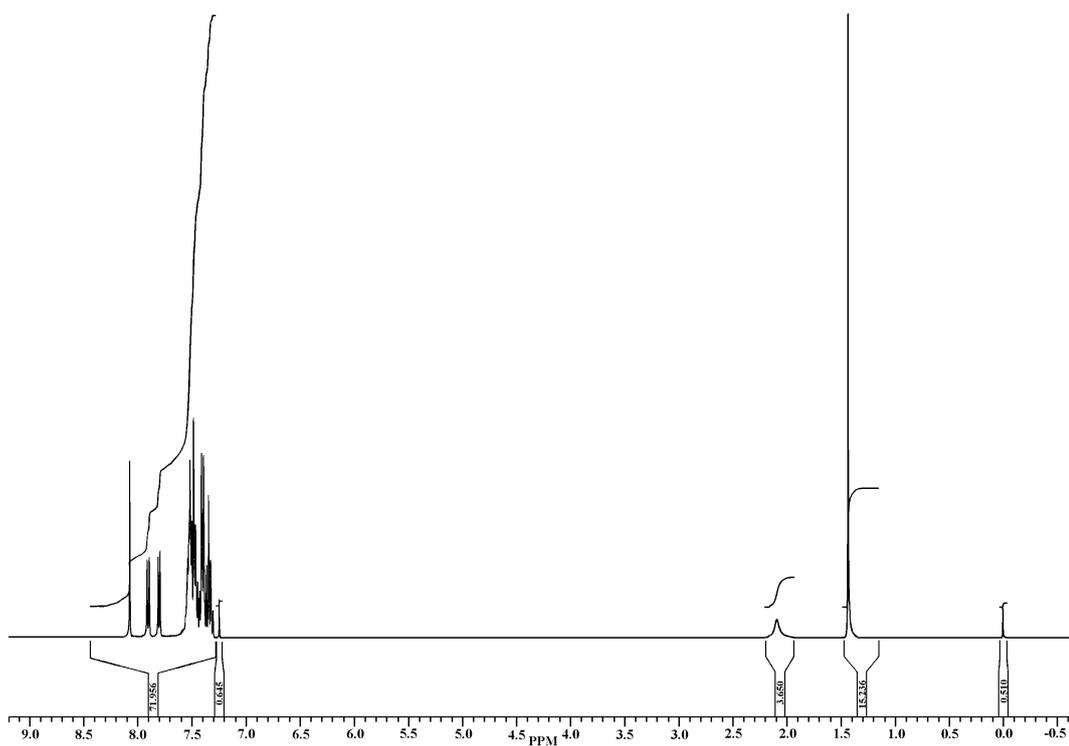
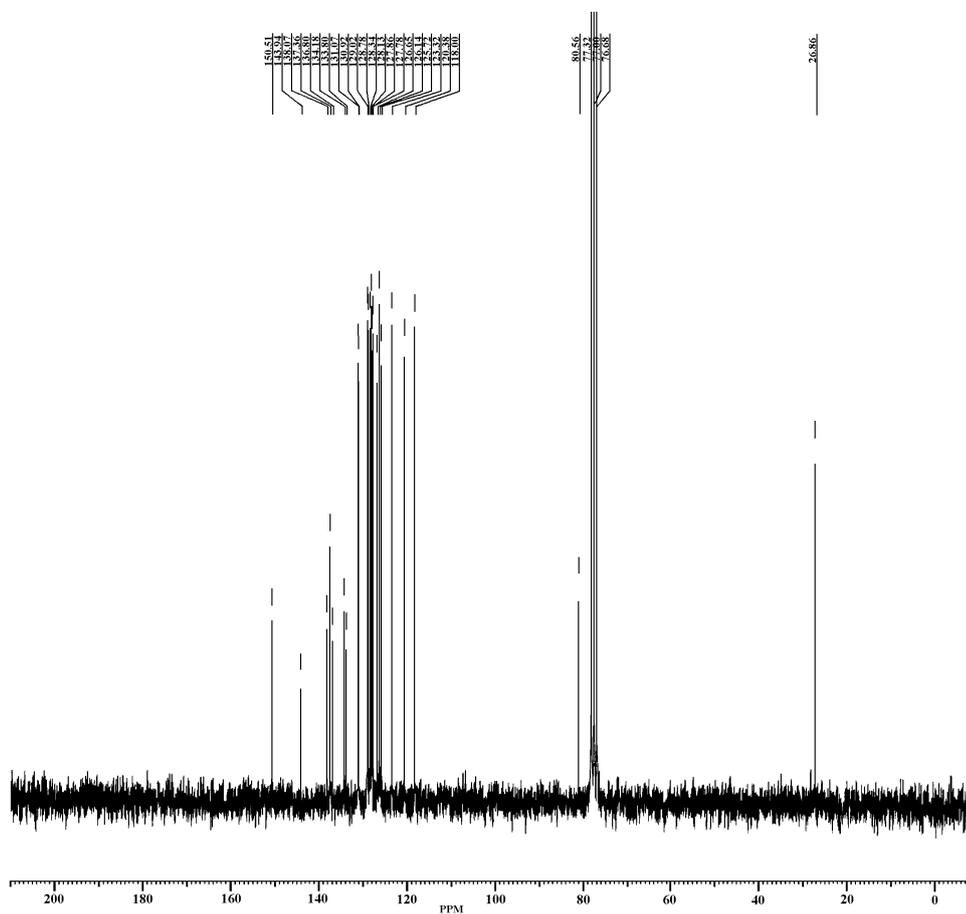


59.2. Abb. 238: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 124b59.3. Abb. 239: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 124b

60. Spektren von 11-Methyl-10-phenyl-11*H*-benzo[*b*]fluoren-11-ol (125a)

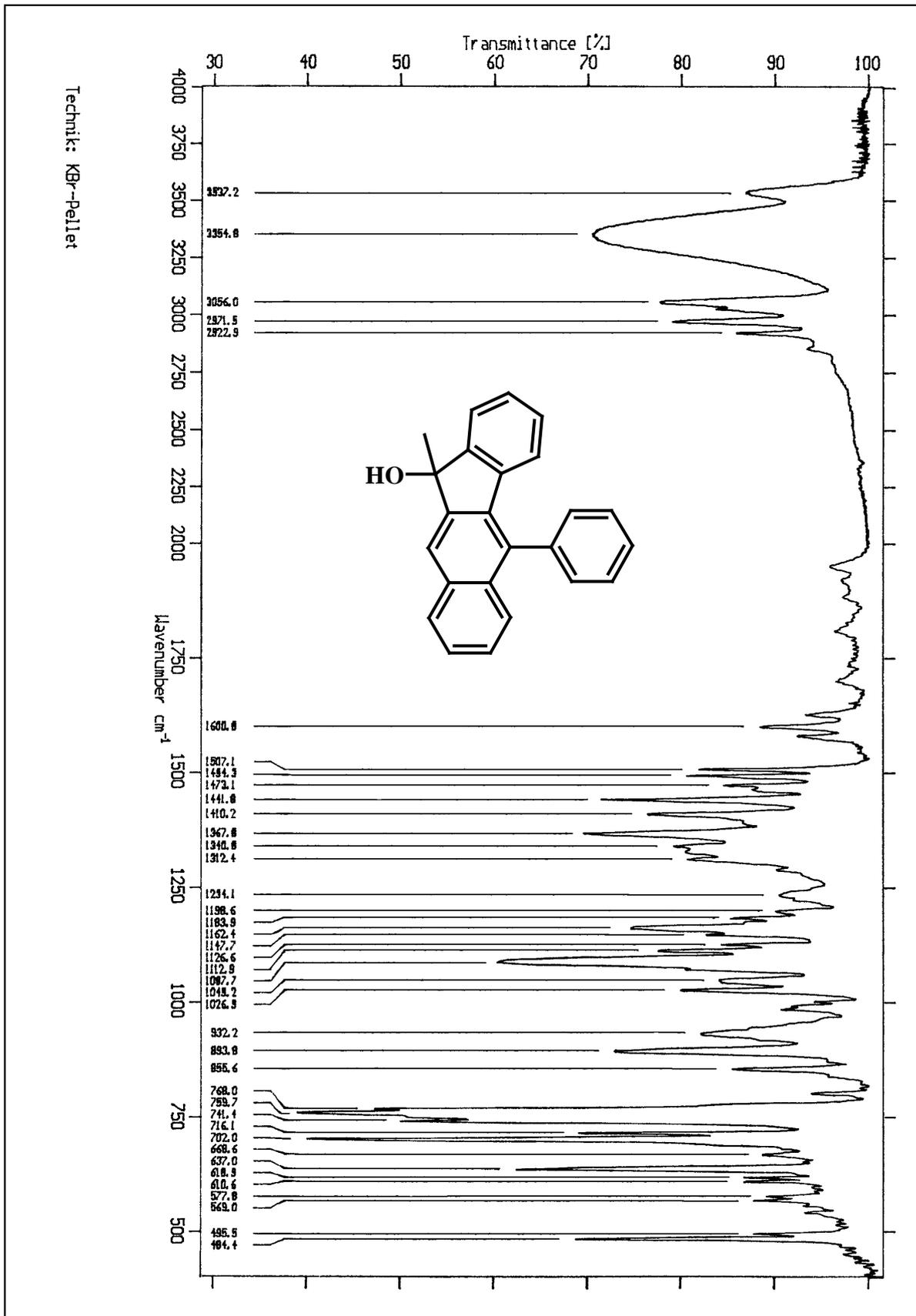
60.1. Abb. 240: IR-Spektrum von Verbindung 125a

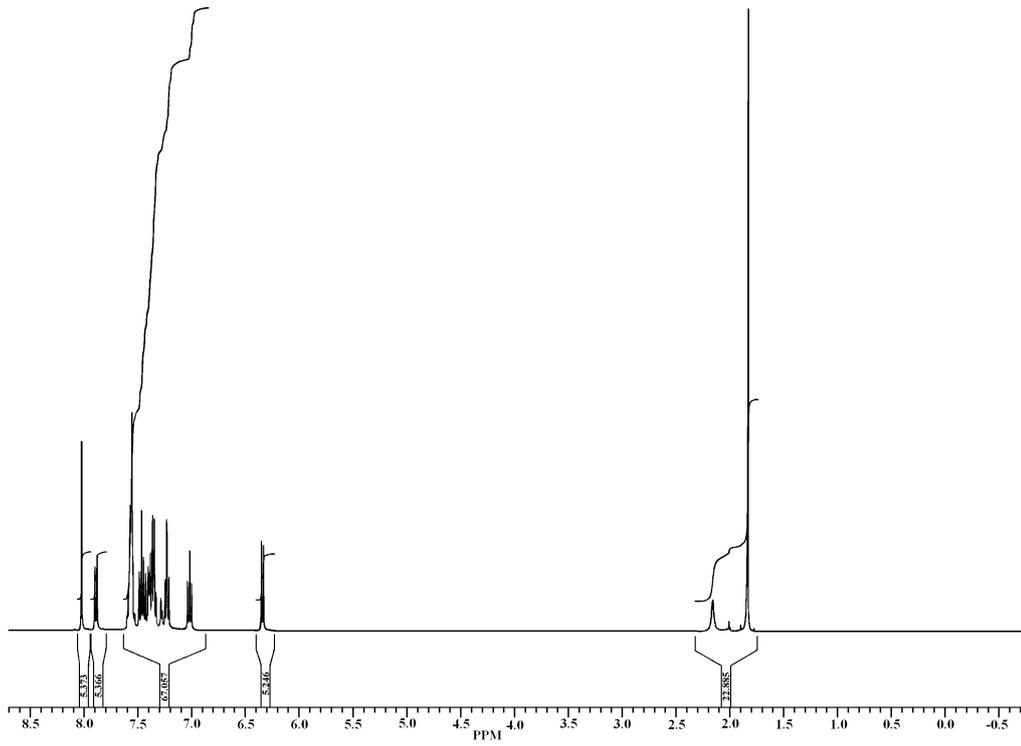
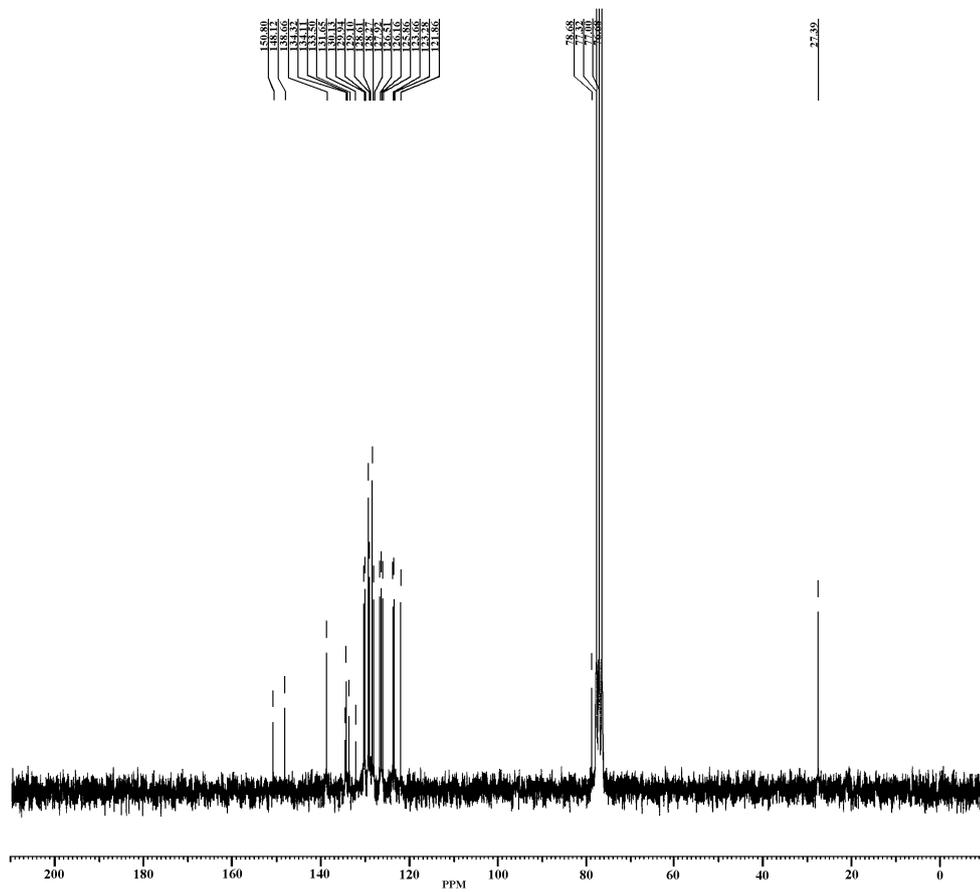


60.2. Abb. 241: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 125a60.3. Abb. 242: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 125a

61. Spektren von 11-Methyl-5-phenyl-11*H*-benzo[*b*]fluoren-11-ol (125b)

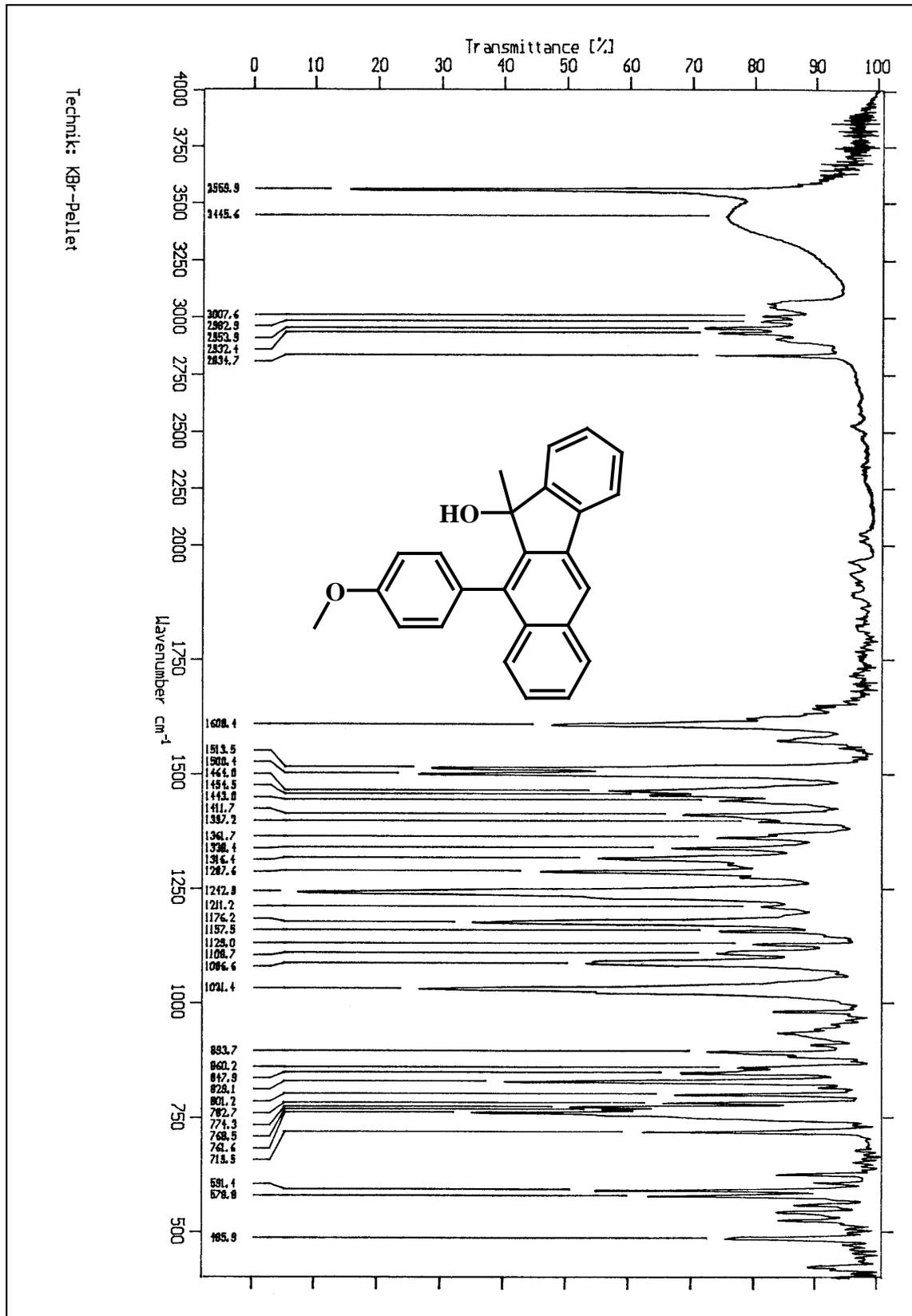
61.1. Abb. 243: IR-Spektrum von Verbindung 125b

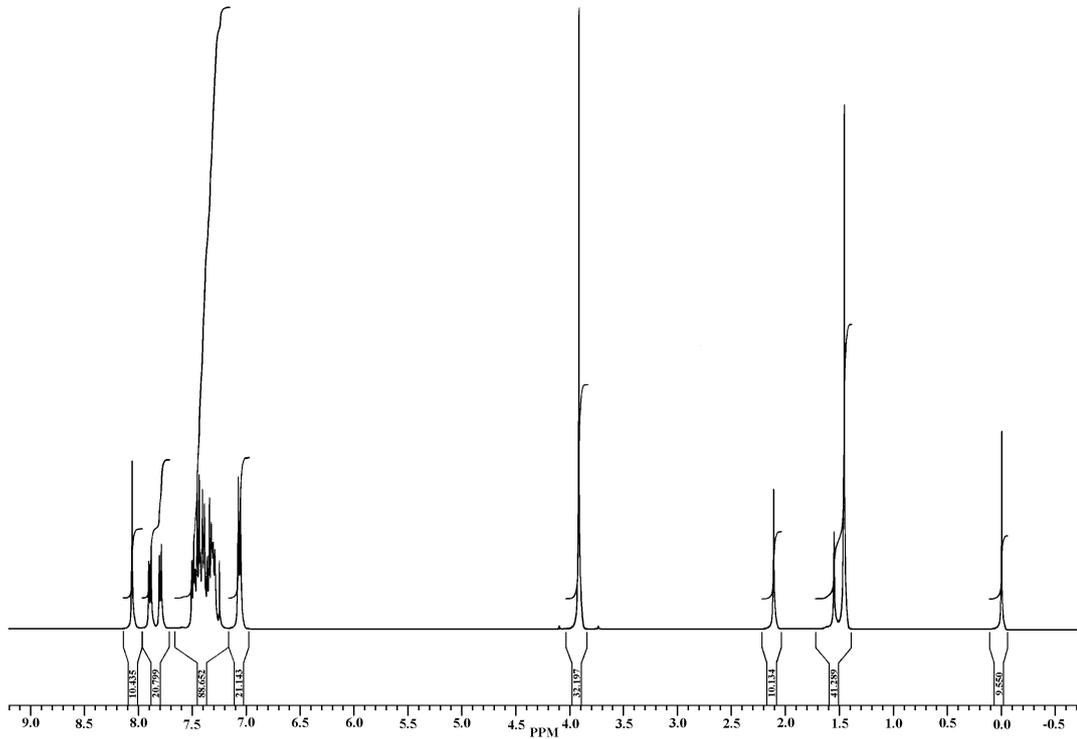
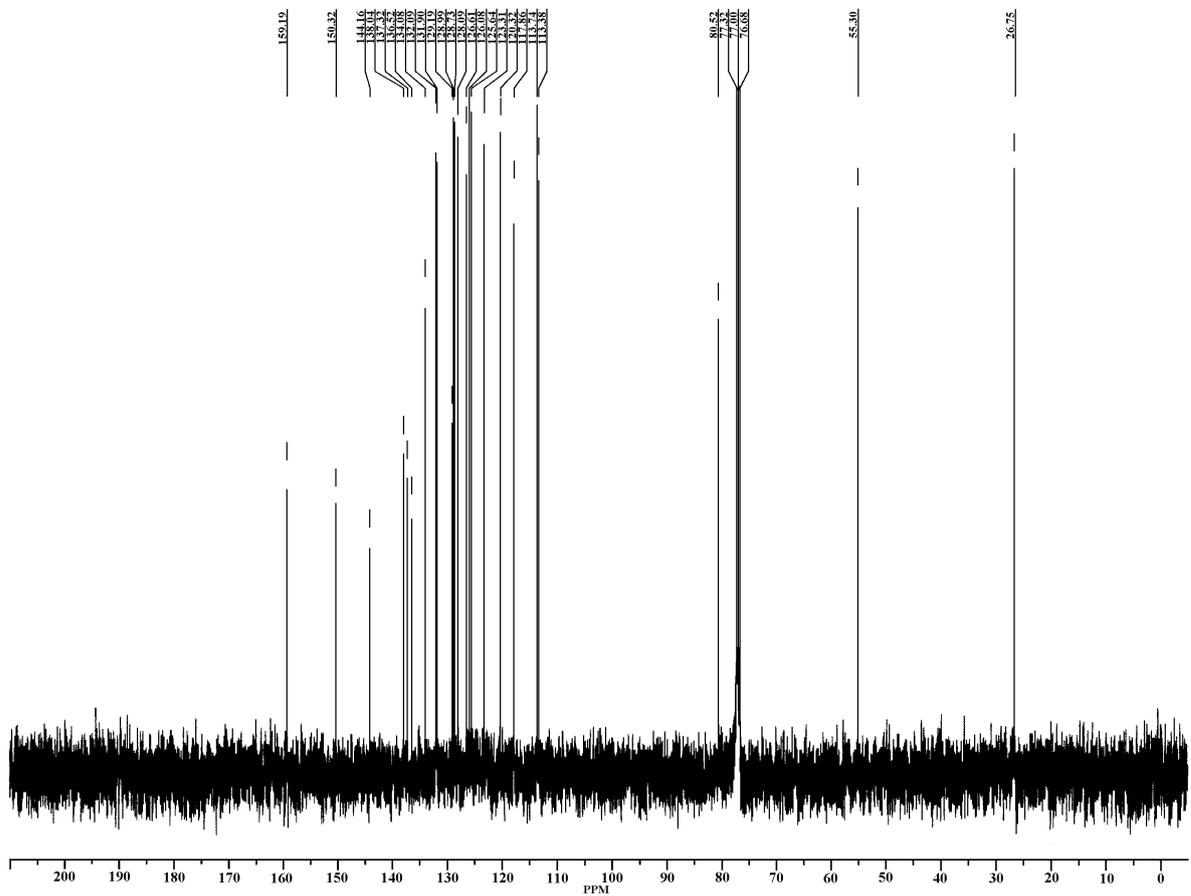


61.2. Abb. 244: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 125b**61.3. Abb. 245: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 125b**

62. Spektren von 10-(4-Anisyl)-11-methyl-11H-benzo[*b*]fluoren-11-ol (126a)

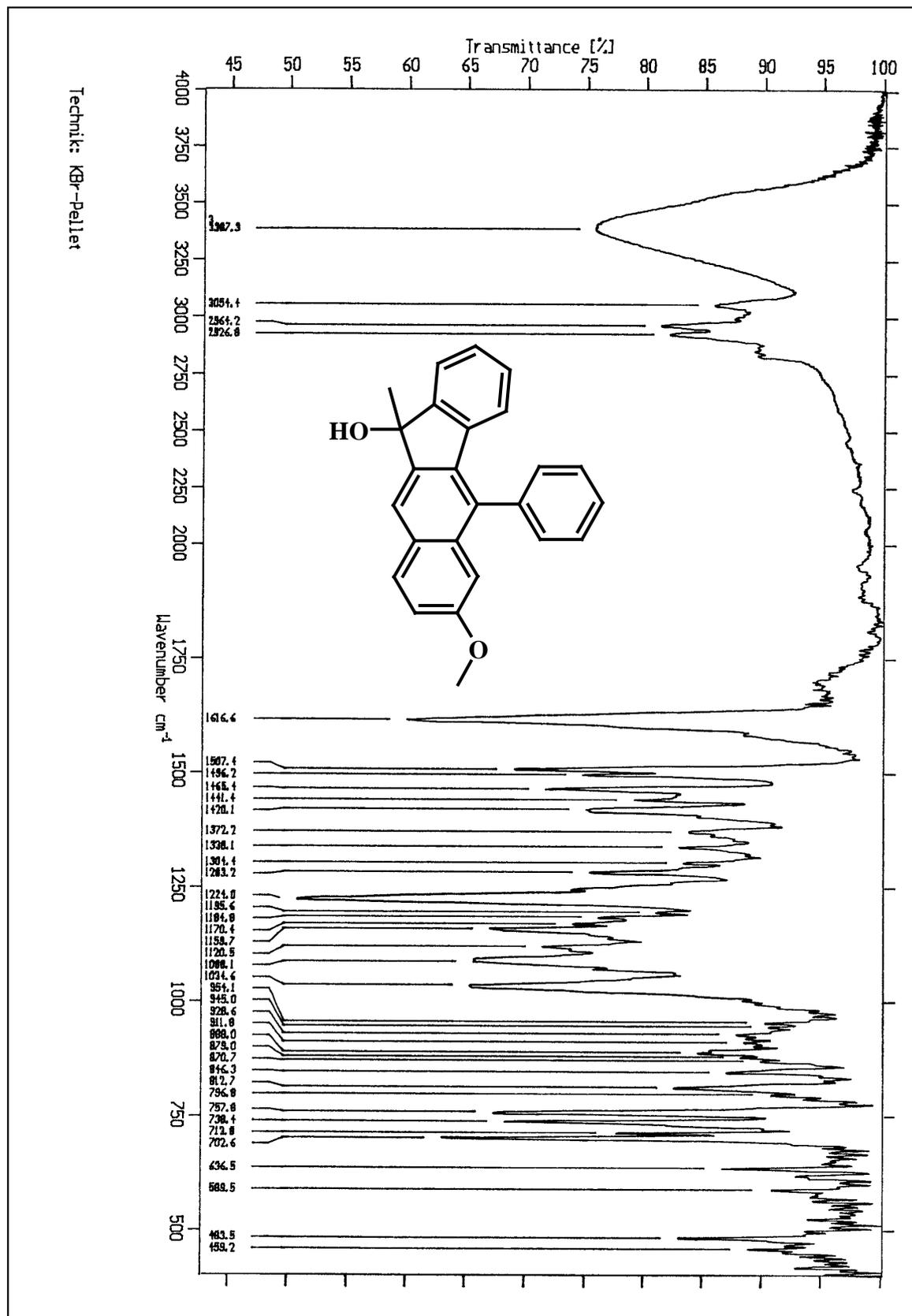
62.1. Abb. 246: IR-Spektrum von Verbindung 126a

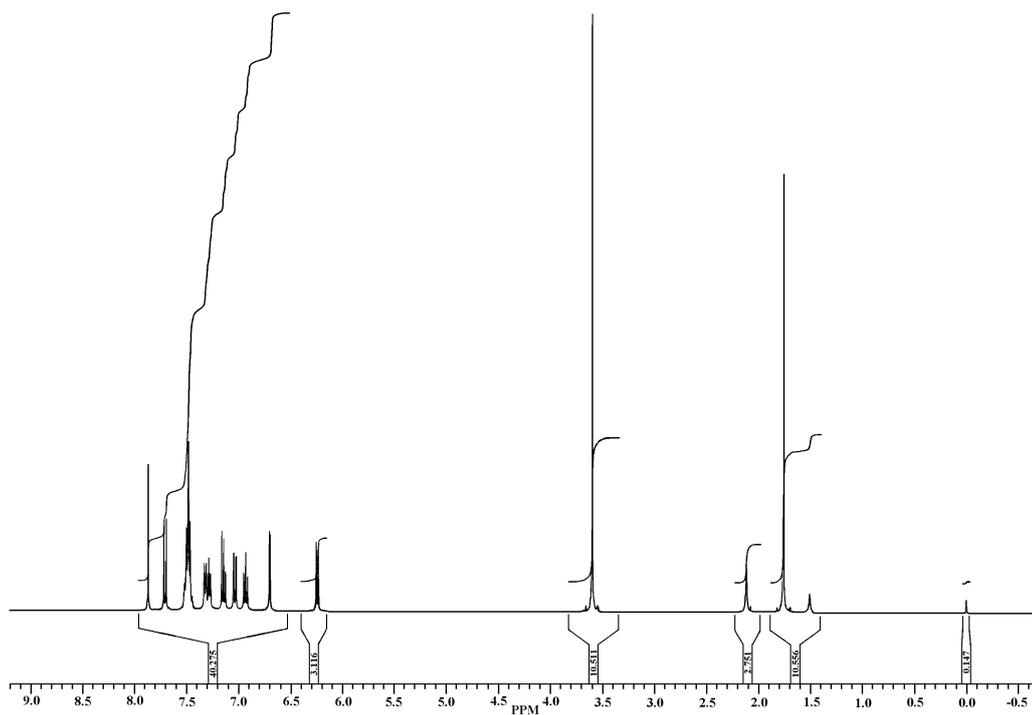
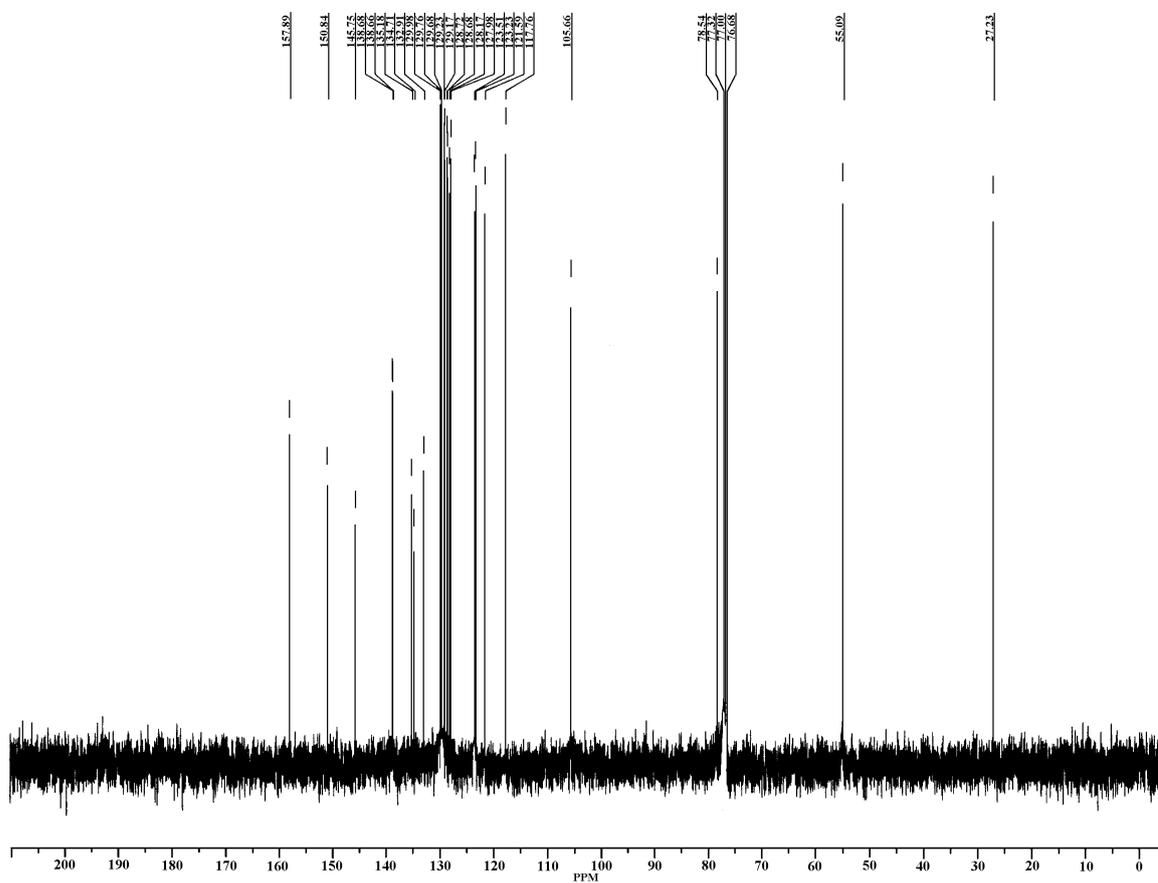


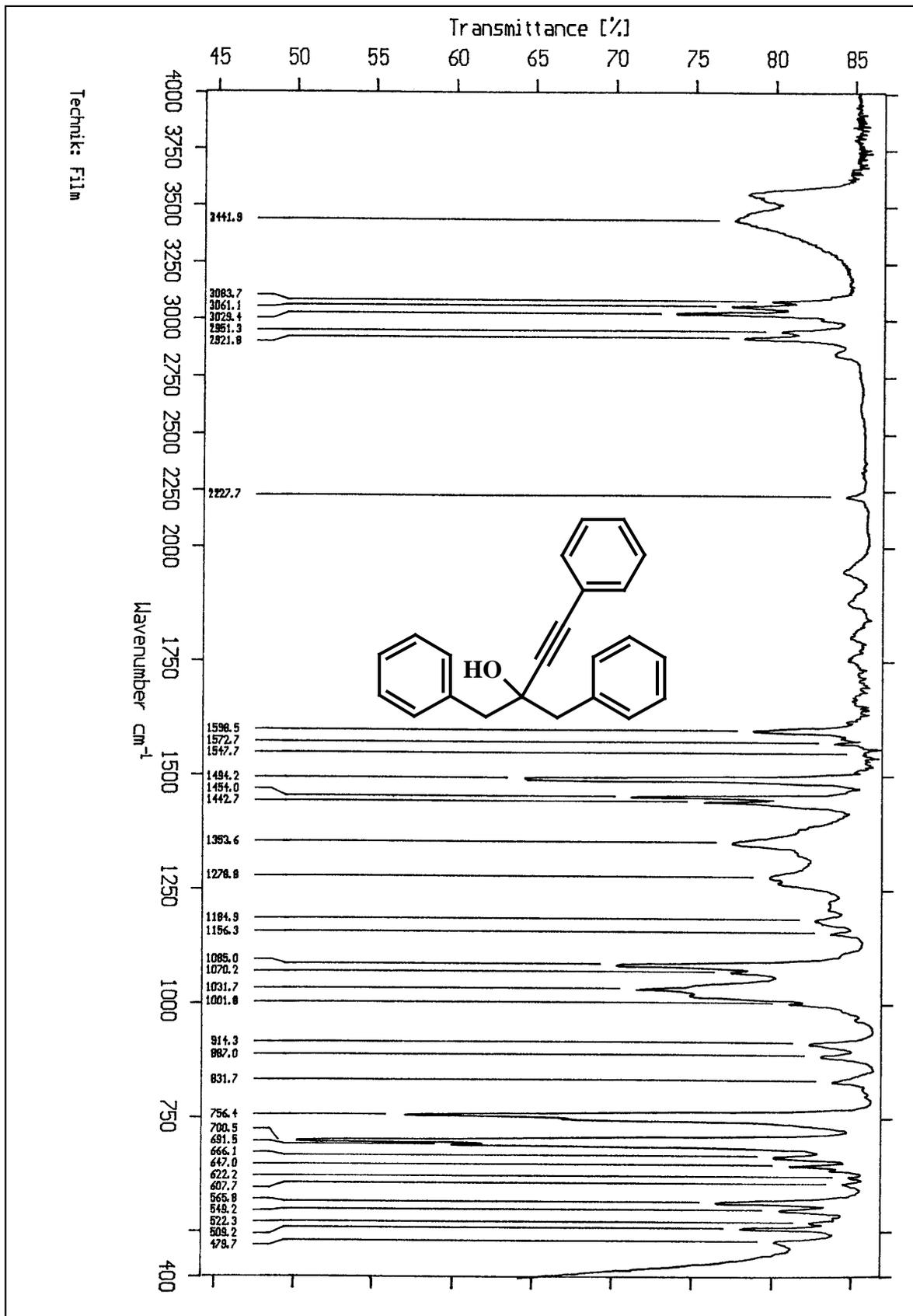
62.2. Abb. 247: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 126a62.3. Abb. 248: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 126a

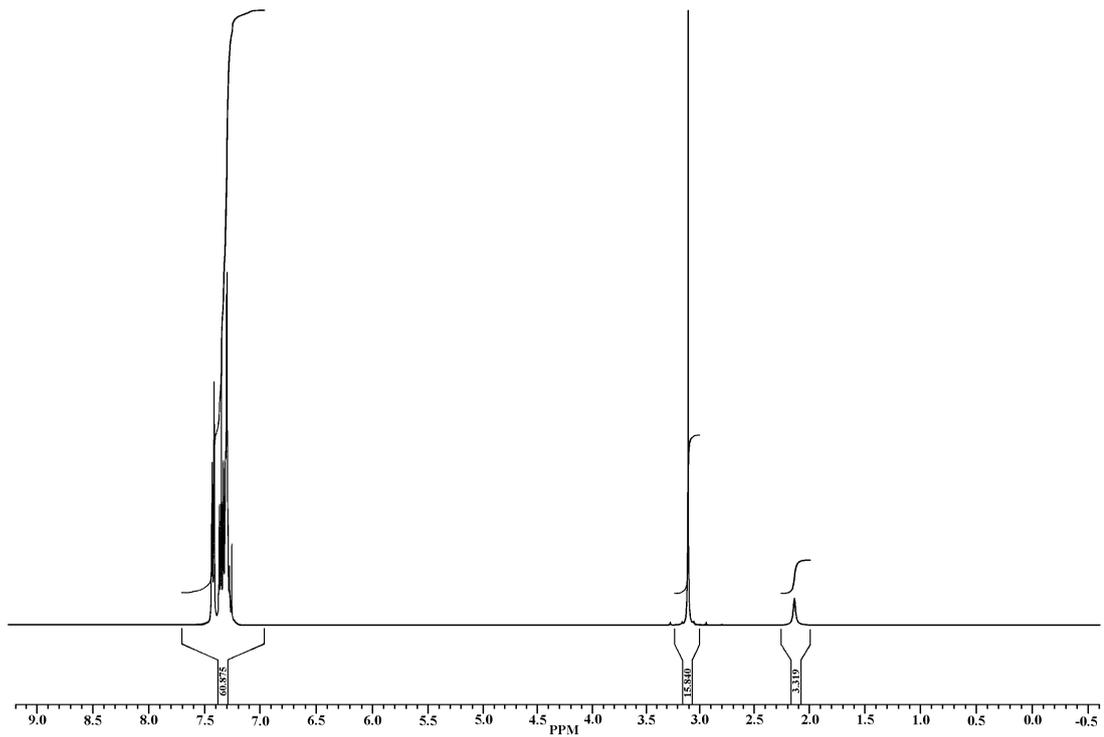
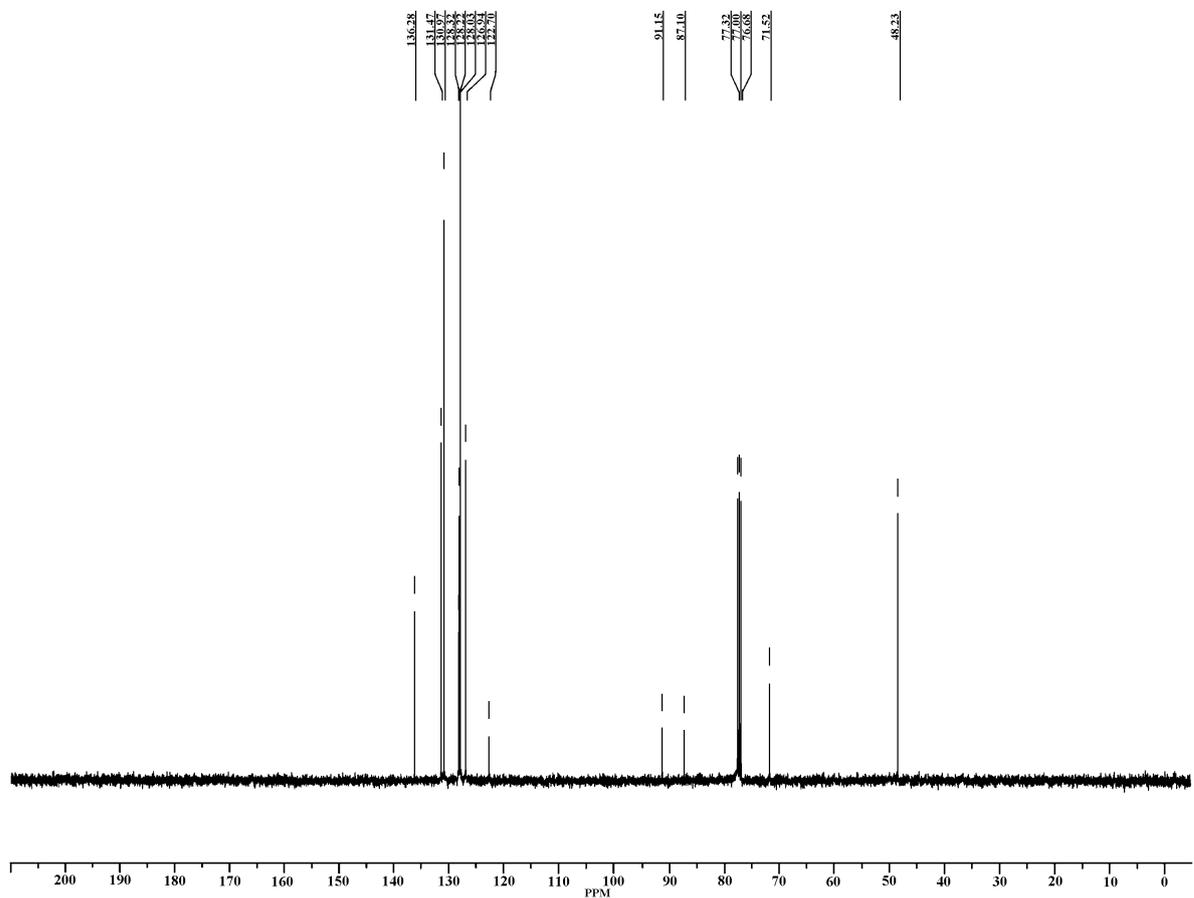
63. Spektren von 7-Methoxy-11-methyl-5-phenyl-11H-benzo[b]fluoren-11-ol (126b)

63.1. Abb. 249: IR-Spektrum von Verbindung 126b



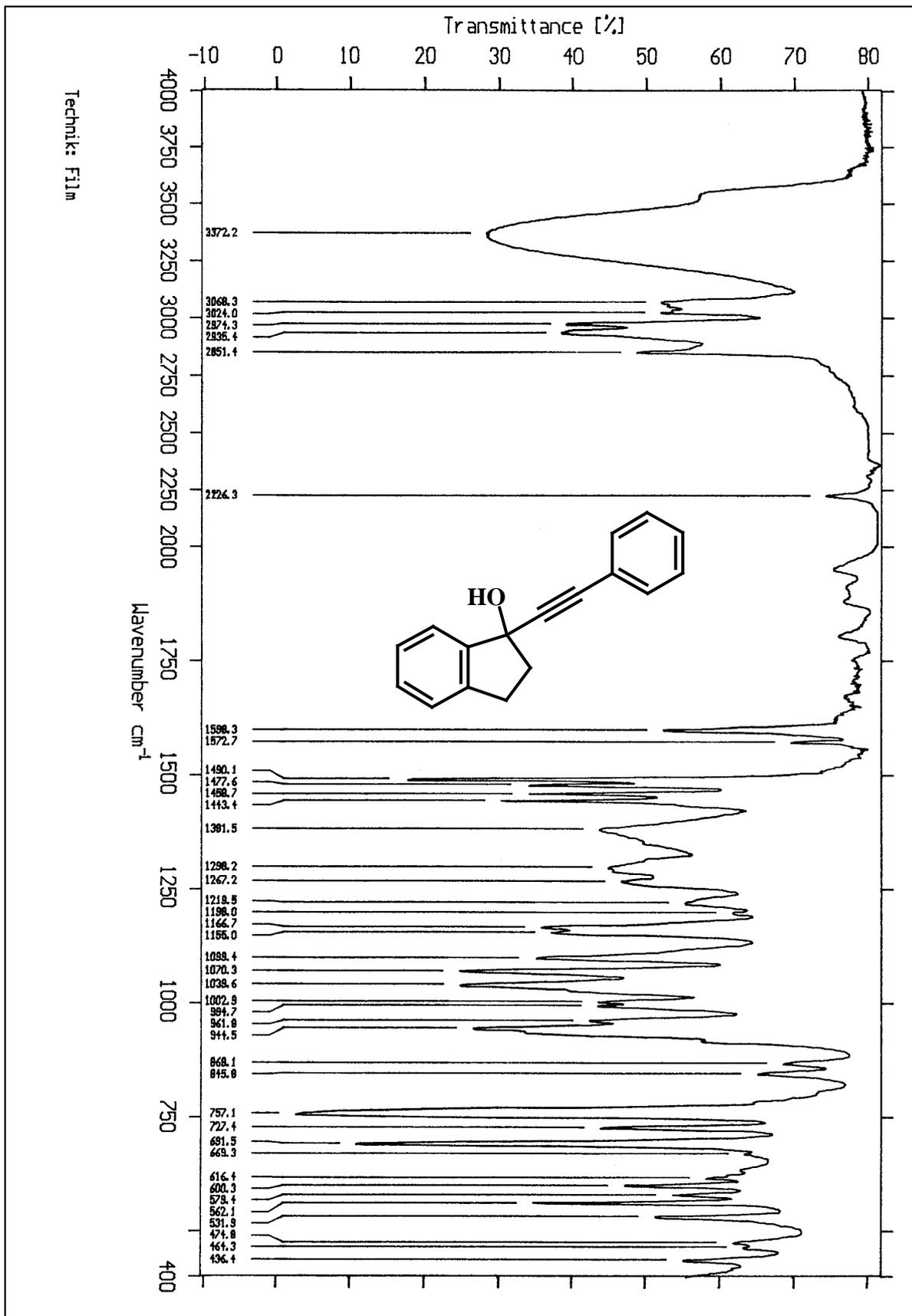
63.2. Abb. 250: ^1H -NMR von Verbindung 126b**63.3. Abb. 251: ^{13}C -NMR von Verbindung 126b**

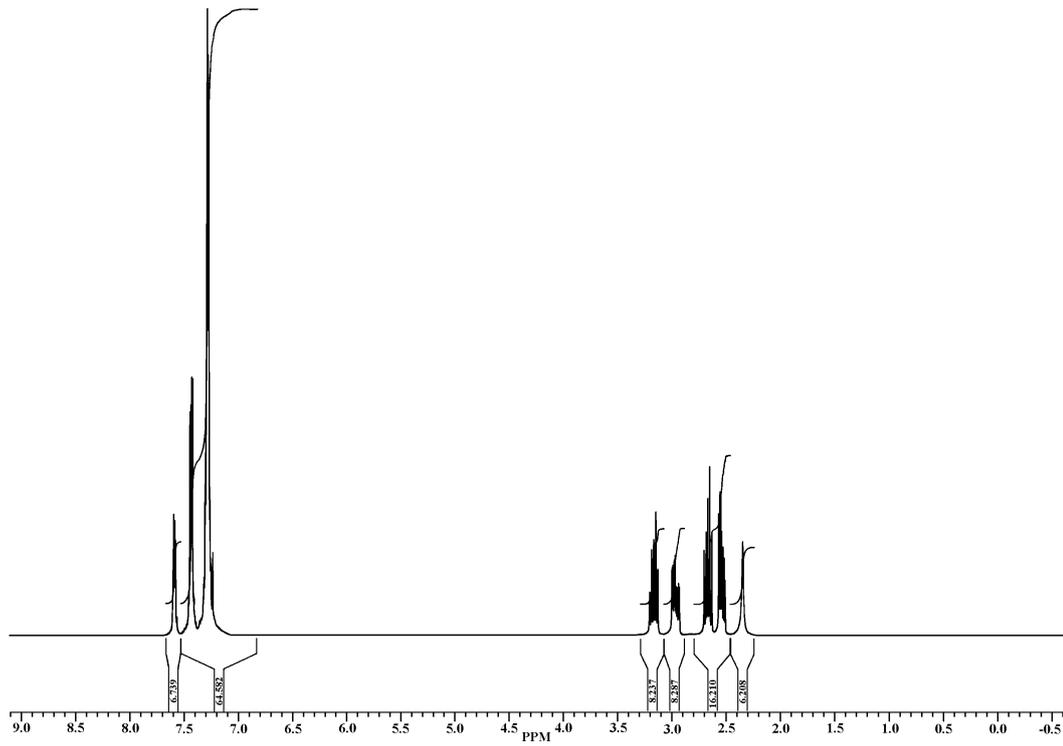
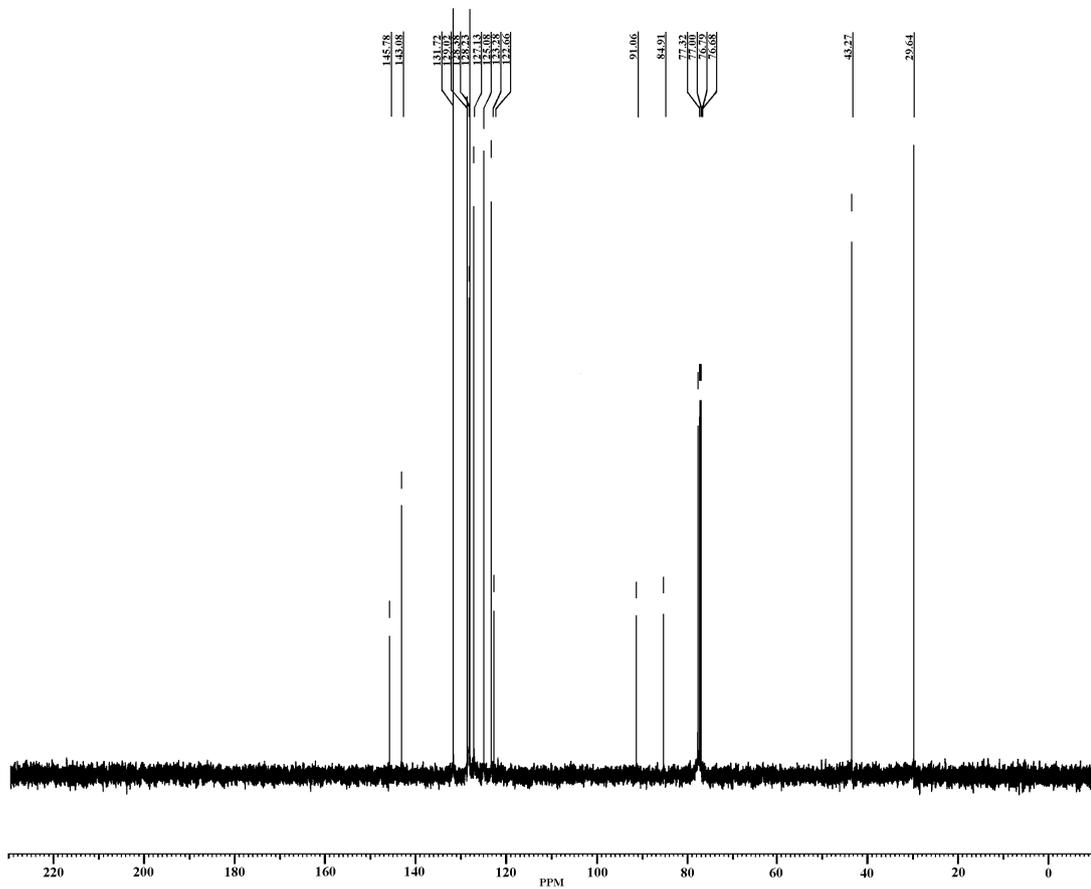
64. Spektren von 1,3-Diphenyl-2-phenylethynyl-2-propanol (131a)**64.1. Abb. 252: IR-Spektrum von Verbindung 131a**

64.2. Abb. 253: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 131a64.3. Abb. 254: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 131a

65. Spektren von 1-Phenylethynyl-1-indanol (131b)

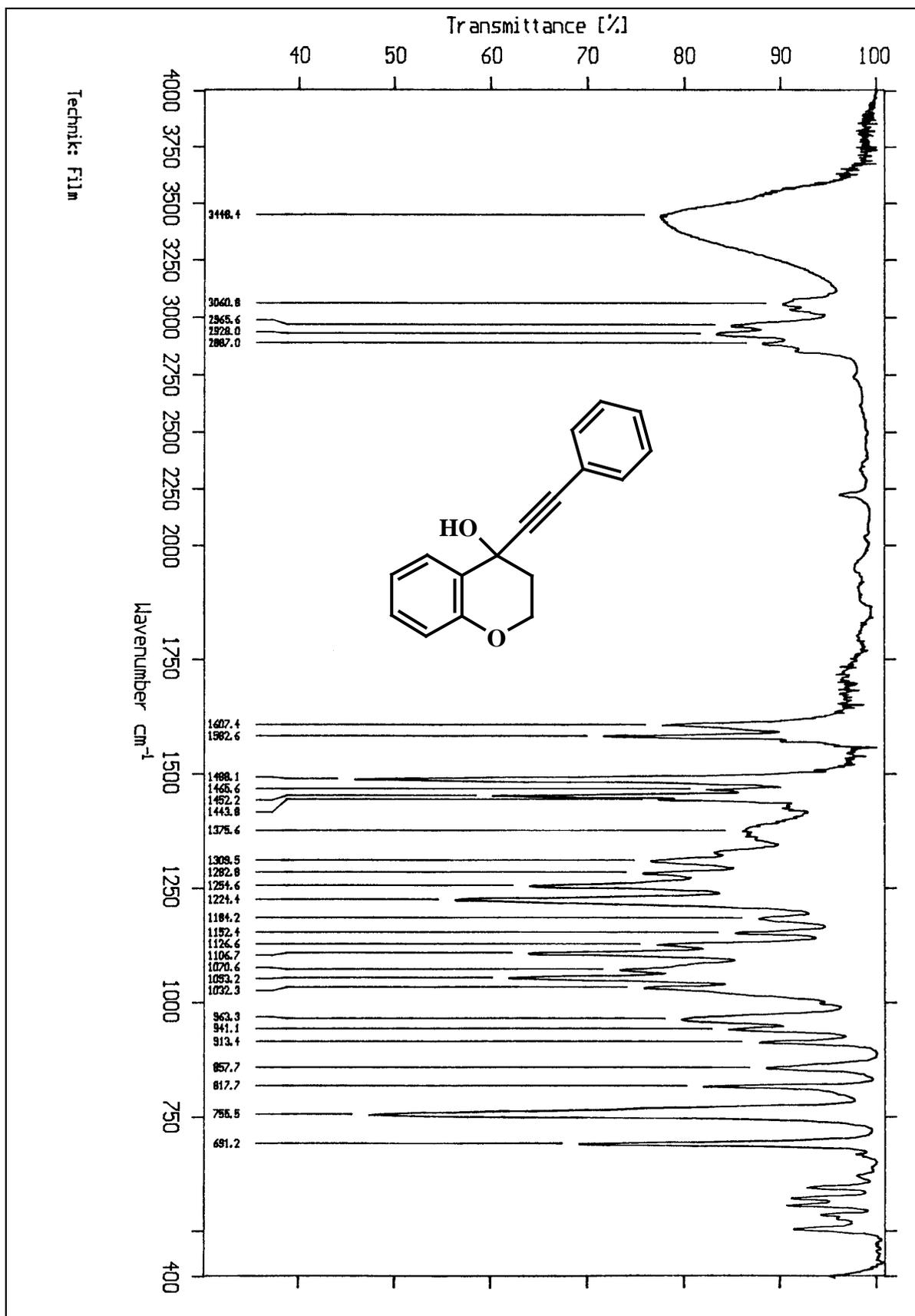
65.1. Abb. 255: IR-Spektrum von Verbindung 131b

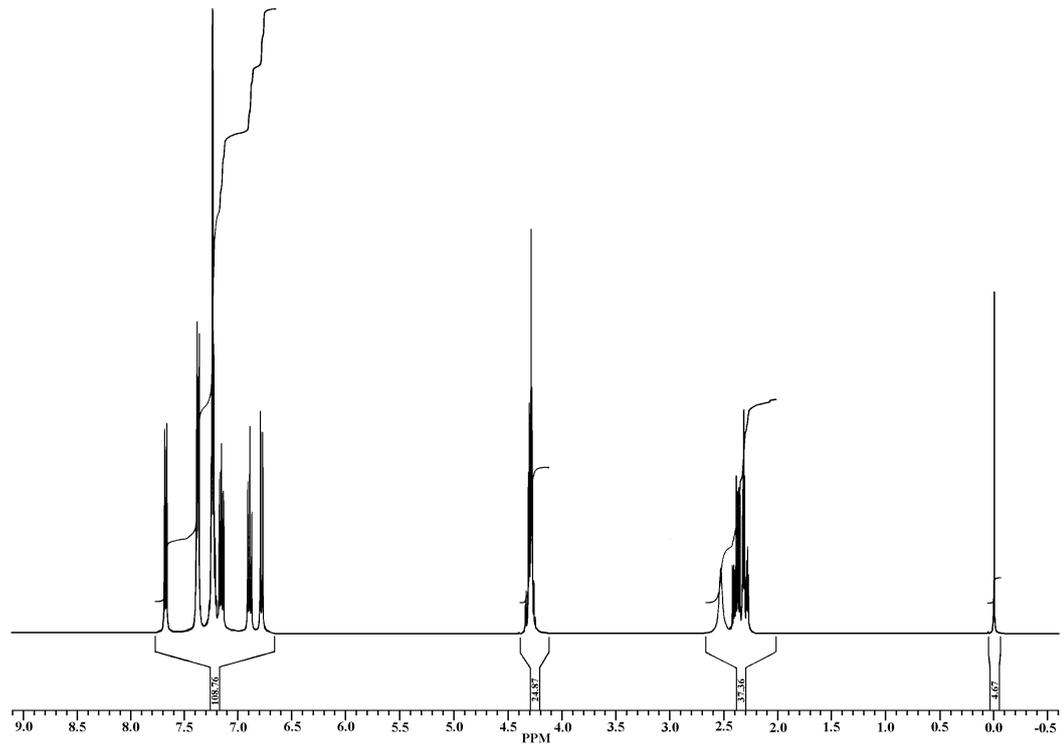
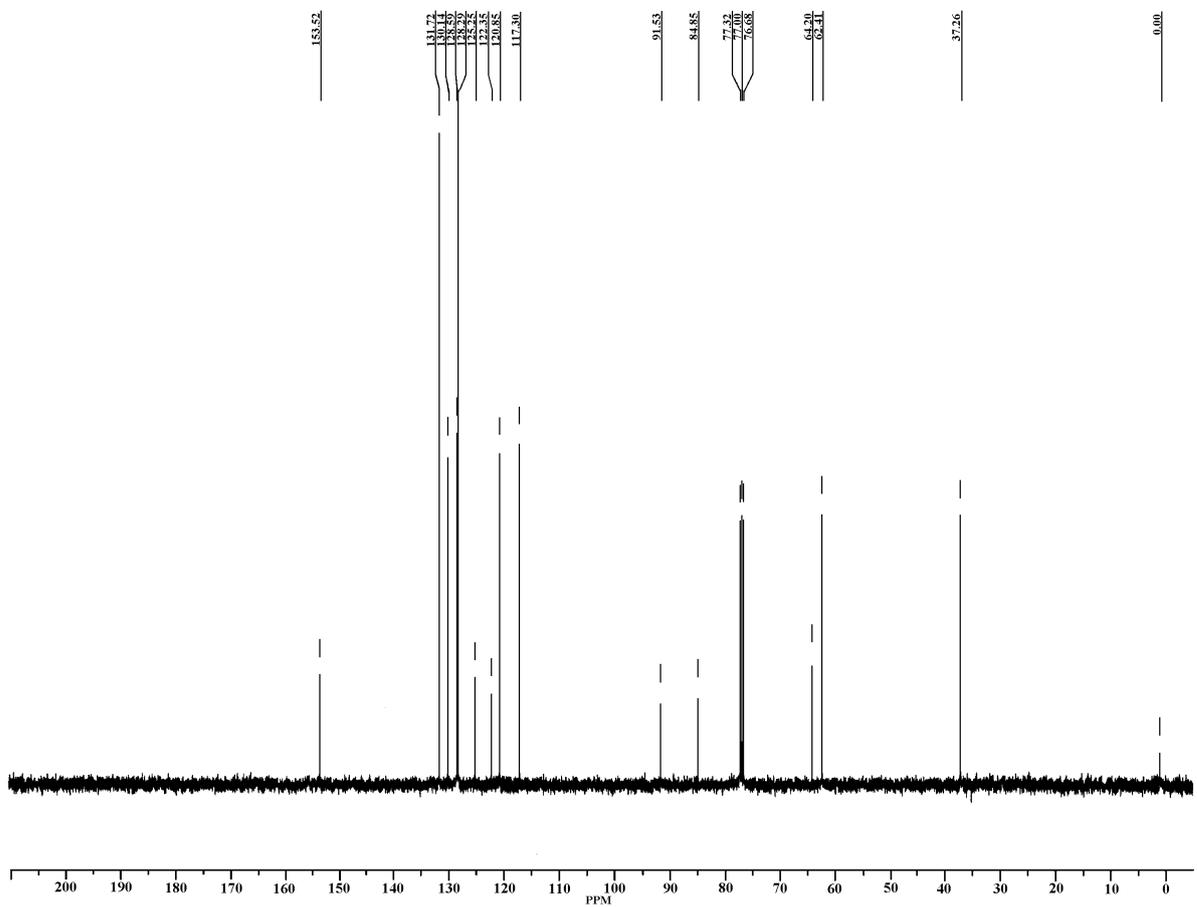


65.2. Abb. 256: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 131b**65.3. Abb. 257: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 131b**

66. Spektren von 4-Phenylethynyl-4-chromanol (131c)

66.1. Abb. 258: IR-Spektrum von Verbindung 131c



66.2. Abb. 259: $^1\text{H-NMR}$ von Verbindung 131c66.3. Abb. 260: $^{13}\text{C-NMR}$ von Verbindung 131c

F Literaturverzeichnis:

- [1] Gladisch, H. *Chemie Ingenieur Technik* **1969**, 41(4), 204-208.
- [2] Sachsse, H. *Chemie Ingenieur Technik* **1954**, 26, 245-253.
- [3] Bartholome, E. *Chemie Ingenieur Technik* **1954**, 26, 253-258.
- [4] Gehrmann, K.; Schmidt, H. *World Petrol. Congr., 8th*, **1971**, 4, 401-404.
- [5] Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms, and Structure*, 5. Auflage; John Wiley & Sons: New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto; **2001**, Teil 1, S. 23.
- [6] Edo, K.; Mizugaki, M.; Koide, Y.; Seto, H.; Furihata, K.; Otake, N.; Ispida, N. *Tetrahedron Lett.*, **1985**, 26, 331-334.
- [7] Golik, J.; Clardy, J.; Dubay, G.; Groenewold, G.; Kawaguchi, H.; Konishi, M.; Krishnan, B.; Ohkuma, H.; Saitoh, K.; Doyle, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3461-3462.
- [8] Golik, J.; Dubay, G.; Groenewold, G.; Kawaguchi, H.; Konishi, M.; Krishnan, B.; Ohkuma, H.; Saitoh, K.; Doyle, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3462-3464.
- [9] Lee, M. D.; Dunne, T. S.; Siegel, M. M.; Chang, C.C.; Morton, G. O.; Borders, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3464-3466.
- [10] Lee, M. D.; Dunne, T. S.; Chang, C.C.; Ellestad, G. A.; Siegel, M. M.; Morton, G. O.; McGahren, W., J.; Borders, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 3466-3468.
- [11] Lee, M. D.; Dunne, T. S.; Chang, C.C.; Siegel, M. M.; Morton, G. O.; Ellestad, G. A.; McGahren, W., J.; Borders, D. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 985-997.
- [12] Konishi, M.; Ohkuma, H.; Matsumoto, K.; Tsuno, T.; Kamei, H.; Miyaki, T.; Oki, T.; Kawaguchi, H.; VanDuyne, G. D.; Clardy, J. *J. Antibiot.* **1989**, 42, 1449-1452.
- [13] Konishi, M.; Ohkuma, H.; Matsumoto, K.; Tsuno, T.; Oki, T.; VanDuyne, G. D.; Clardy, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3715-3716.
- [14] Leet, J. E.; Schroeder, D. R.; Langley, D.R.; Colson, K. L.; Huang, S.; Klohr, S. E.; Doyle, T. W.; Matson, J. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8432-8443.
- [15] Minami, Y.; Yoshida, K.-i.; Azuma, R.; Saeki, M.; Otani, T. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2633-2636.
- [16] Yoshida, K.-i.; Minami, Y.; Azuma, R.; Saeki, M.; Otani, T. *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 2637-2640.

- [17] Schroeder, D. R.; Colson, K. L.; Klohr, S. E.; Zein, N.; Langley, D. R.; Lee, M. S.; Matson, J. A.; Doyle, T. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9351-9352.
- [18] Goldberg, H. *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 191-198.
- [19] Jones, R. R.; Bergman, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 660-661.
- [20] Bergman, R. G. *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 25-31.
- [21] Ishida, N.; Miyazaki, K.; Kumagai, M.; Rikimaru, M. *J. Antibiot.* **1965**, *18*, 68-76.
- [22] Meyers, A. G.; Kuo, E. Y.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8057-8059.
- [23] Meyers, A. G.; Dragovich, P. S.; Kuo, E. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9369-9386.
- [24] Saito, I.; Nagata, R.; Yamanaka, H.; Okazaki, E. *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4995-4998.
- [25] Saito, I.; Nagata, R.; Yamanaka, H.; Murahashi, E. *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 2907-2910.
- [26] Stevens, M. P. *Polymer Chemistry An Introduction, 2. Auflage*, Oxford University Press: New York, Oxford, **1990**, Kapitel 4, S. 122-126.
- [27] Hedberg, F. L.; Arnold, F. E. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14*, 2607-2619.
- [28] Nicolaou, K. C.; Smith, A. L. *Modern Acetylen Chemistry*; Stang, P. J.; Diederich, F.; VHC: Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**, S. 274-275.
- [29] Dreiseidler, E. *Kopplung von terminalen Alkinen an kondensierten Iodaromaten unter Palladiumkatalyse-Diplomarbeit, Justus-Liebig-Universität Giessen* **1991**, S. 35.
- [30] Prall, M. *Cyclisierungsreaktionen mehrfach ungesättigter Systeme – Theorie und Experiment-Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen* **2002**, S. 149.
- [31] Ipaktschi, J.; Staab, H. A. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *32*, 4403-4408.
- [32] Staab, H. A.; Ipaktschi, J. *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 1170-1181.
- [33] Bossenbroek, B.; Shechter, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7111-7112.
- [34] Bossenbroek, B.; Sanders, D. C.; Curry, H. M.; Shechter, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 371-379.
- [35] Micheal, A.; Bucher, J. E. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1895**, *28*, 2511-2512.
- [36] Baddar, F. G.; Lanson, S. E. *J. Chem. Soc.* 1951, 1844-1847.
- [37] Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4388-4389.
- [38] Woodward, R. B.; Hoffmann, R. *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797-869.

- [39] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A.; Vreven, Jr. T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. Gaussian 03, Revision C.02, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [40] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100.
- [41] Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H.; Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- [42] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [43] Schreiner, P. R. *Chem. Commun.* **1998**, *4*, 483-484.
- [44] Schreiner, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4184-4190.
- [45] Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8245-8264.
- [46] Prall, M.; Wittkopp, A.; Fokin, A. A.; Schreiner, P. R. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 1605-1614.
- [47] Heck, R. F. *Palladium Reagents in Organic Synthese*; Academic Press: London, Orlando, San Diego, New York, Toronto, Montreal, Sydney, Tokio, **1985**, Kapitel 1, Seite 18.
- [48] Heck, R. F. *Palladium Reagents in Organic Synthese*; Academic Press: London, Orlando, San Diego, New York, Toronto, Montreal, Sydney, Tokio, **1985**, Kapitel 1, Seite 2.
- [49] House, H. O.; Koepsell, D. G.; Campbell, W. J. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 1003-1011.
- [50] Holmes, A. B.; Sporikou, C. N. *Organic Synthesis* **1987**, *65*, 61-67.
- [51] Liotta, D.; Saindane, M.; Ott, W. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 2473-2476.
- [52] Brederbeck, H.; Gommper, R. *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 700-707.
- [53] Blümlein, F.O. *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 2578-2581.

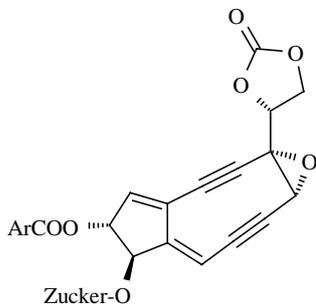
- [54] Jones, G. E.; Kendrik, D. A.; Holmes, A. B. *Org. Synth.* **1987**, *65*, 52-56.
- [55] Eckert, T.; Ipaktschi, J. *Monatshefte* **1998**, *129*, 1035-1048.
- [56] Roser, J.; Eberbach W. *Synth. Com.* **1986**, *16*, 983-996.
- [57] Fukayama, T.; Cheung, M.; Jow, C.-K.; Hidai, Y.; Kan, T. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5831-5834.
- [58] Jolidon, S.; Hansen, H.-J. *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 978-1032.
- [59] Sakamoto, T.; Shiraiwa, M.; Kondo, Y.; Yamanaka, H. *Synthesis* **1983**, 321-314.
- [60] Eckert, T.; Ipaktschi, J. *Synth. Com.* **1998**, *28*, 327-335.
- [61] Giannoccaro, P.; Aresta, M.; Doronzo, S.; Ferragina, C. *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, *14*, 581-589.
- [62] Negishi E.; Anastasia, L. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1979-2017.
- [63] Sakamoto, T.; Shiga, F.; Yasuhara, A.; Uchiyama, D.; Kondo, Y.; Yamanyka, H. *Synthesis* **1992**, 746-748.
- [64] Yoneo, N.; Matsuoka, S.; Miyaura, N.; Fukuhara, T.; Suzuki, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2124-2126.
- [65] Wenkert, E; Adams, K. A. H.; Leicht, C. L. *Can. J. Chem.* **1963**, *41*, 1844-1846.
- [66] Bossenbroek, B.; Shechter, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7111-7112.
- [67] Bossenbroek, B.; Sanders, D. C.; Curry, H. M.; Shechter, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 371-379.
- [68] Hey, D. H.; Stirling, C. J. M.; William, G. H. *J. Chem. Soc.* **1955**, 3963-3963.
- [69] Viehe, H. G.; Janousek, Z.; Merényi, R. *Substituent Effects in Radical Chemistry*; D.Reidel Publishing Company: Dordrecht, Boston, Lancaster, Tokyo, **1986**, Kapitel 1, Seite 15.
- [70] Danheiser, R. L.; Gould, A. E.; de la Pradilla, R. F. ; Helgason, A. L. *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5514-5515.
- [71] Prall, M. *Cyclisierungsreaktionen mehrfach ungesättigter Systeme –Theorie und Experiment*-Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen **2002**, S. 74.
- [72] Prall, M. *Cyclisierungsreaktionen mehrfach ungesättigter Systeme –Theorie und Experiment*-Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen **2002**, S. 78.
- [73] Miyashita, T.; Matsuda, M.; Lino, M. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1975**, *48*, 3230-3235.
- [74] Pryor, W. A.; Platt P. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1496-1500.
- [75] Gräfenstein, J.; Hjerpe, A. M.; Kraka, E.; Cremer, D. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1748-1761.
- [76] Goldstein, E.; Beno, B. R.; Houk, K. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6036-6043.

- [77] Goddard, J. D.; Chen, X.; Orlova, G. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4078-4084.
- [78] Janoschek, R. *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 473-475.
- [79] Prall, M.; Krüger, A.; Schreiner, P. R.; Hopf, H. *Chem. Eur. J* **2001**, *7* (20), 4386-4394.
- [80] Myers, A. G.; Kuo, E. Y.; Finney, N. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8057-8059.
- [81] Mayer, F.; van Zütphen L. *Chem. Ber.* **1924**, *57*, 200-202.
- [82] Bruce, D. B.; Sorrie, J. S.; Thomson, R. H. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2403-2406.
- [83] Antkowiak, R.; Antkowiak, W. Z.; Czerwiński G. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2445-2452.
- [84] Chen, Q. Y.; He, Y. B. *Synthesis*, **1988**, 896-897.
- [85] Eckert, T.; Ipaktschi, J. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1171-1174.
- [86] Imamoto, T.; Sugiura, Y.; Takiyama, N. *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4233-4236.
- [87] Nicolaou, K. C.; Zuccarello, G.; Ogawa, Y.; Schweiger, E. J.; Kumazawa, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4866-4868.
- [88] Nicolaou, K. C.; Zuccarello, G.; Riemer, C.; Estevez, V. A.; Dai, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7360-7371.
- [89] Pechmann, H.; Duisberg, C. *Ber. dtsh. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2122-2128.
- [90] Backer, W. *J. Chem. Soc.* **1934**, 1953-1954.
- [91] Shriner, R. L.; Witte, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 2328-2329.
- [92] Scott, W. J.; Pena, M. R.; Swärd, K.; Stoessel, S. J.; Stille, J. K. *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2302-2308.
- [93] Chen, Q. Y.; Yang, Z. Y. *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 1171-1174.
- [94] Magnus, P.; Fortt, S.; Pitterna, T.; Snyder, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4986-4987.
- [95] Nicolaou, K. C.; Smith, A. L. *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 497-503.
- [96] Eigene Berechnungen.
- [97] Imamoto, T. *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds.: Trost, B. M.; Fleming I., Pergamon Press, Oxford, **1991**, Band 3, Kapitel 1.8, Seite 231-250.
- [98] Molander, G. A. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 29-68.
- [99] Dötz, K. H. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1080-1084.
- [100] Kagan, H. B.; Namy, J. L. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 6573-6614.
- [101] Imamoto, T., Kamiya, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392-4398.
- [102] Betz, J.; Heuschmann, M. *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4043-4046.
- [103] Quast, H.; Carlson, J.; Röschert, H.; Peters, E. M.; Peters, K.; von Schnering, H. F. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2591-2611.

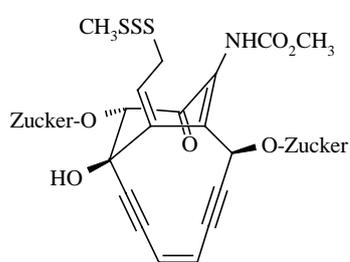
- [104] Quast, H.; Carlson, J.; Herkert, T.; Janiak, R.; Röschert, H.; Peters, E. M.; Peters, K.; von Schnering, H. F. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 495-511.
- [105] Ciganek, E. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4521-4527.
- [106] Immamoto, T.; Hatajima, T.; Ogata, K. *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2787-2790.
- [107] Batoli, G.; Marcantoni, E.; Petrini, M. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1115-1116.
- [108] Immamoto, T.; Kusumoto, T.; Yokoyama, M. *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5233-5236.
- [109] Ipaktschi, J.; Heydari, A.; Kalinowski, H. O. *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 905-909.
- [110] Pocker, Y.; Ciula, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2904-2909.
- [111] Ekelin, K.; Sillen, L. G. *Acta Chem. Scand.* **1953**, *7*, 987-1000.
- [112] Ipaktschi, J.; Heydari, A. *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1905-1912.
- [113] Carreira, E. M.; Singer, R. A. *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4323-4326.
- [114] Nishigaichi, Y.; Nakano, N.; Takuwa, A. *J. Chem. Soc., Perkin, Trans.* **1993**, *1*, 1203-1204
- [115] Henry, K. J.; Grieco, Jr., P. A.; Jagoe, C. T. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1817-1820.
- [116] Reetz, M. T.; Gansäuer, A. *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6025-6030.
- [117] Bordwell, F. G.; Harrleson, Jr., J. A. *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1714-1718.
- [118] Ipaktschi, J.; Heydari, A. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1513-1515.
- [119] Pearson, R. G.; Frost, A. A. *Kinetik und Mechanismus, eine Studie von homogenen chemischen Reaktionen*; John Wiley&Sons, New York, 2. Auflage **1961**, Kapitel 2, Seiten 12-21.
- [120] Klump, G. W. *Reaktivität in der organischen Chemie II*; Thieme: Stuttgart, 1. Auflage, **1978**, Seiten 243-247.
- [121] Hoffmann, R. W. *Aufklärung von Reaktionsmechanismen*; Thieme: Stuttgart, **1976**, Seiten 32-57.
- [122] Pearson, R. G.; Frost, A. A. *Kinetik und Mechanismus, eine Studie von homogenen chemischen Reaktionen*; John Wiley&Sons, New York, 2. Auflage **1961**, Kapitel 8, Seiten 148-159.
- [123] Whitney, S. E.; Winters, M.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 929-935.
- [124] Brindaban, C. R.; Jyotirmoy, D.; Sankar, K. G. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 5624-5626.
- [125] Schmid, M.; Hansen, H.-J.; Schmid, H. *Helv. Chim. Acta* **1973**, *56*, 105-124.
- [126] Erdéli, M.; Gogoll, A. *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 4165-4169.
- [127] Chi-Ming, P.; Wing-Yiu, Y.; Pui-Ming, C.; Wing-Chi, C.; Shie-Ming, P.; Kai-Chung, L.; Wai-Kee, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11380-11392.

- [128] Furuta, K.; Ishiguro, M.; Haruta, R.; Ikeda, N.; Yamamoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2768-2776.
- [129] Haug, U.; Fürst, H. *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 593-598.
- [130] Carran, J.; Waschbüsch, R.; Marinetti, A.; Savignoc, P. *Synthesis* **1996**, 1494-1498.
- [131] Crombie, L.; Kerton, N. A.; Pattenden, G. J. *Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1979**, 2136-2137.
- [132] Gibson, A. W.; Humphrey, G. R.; Kennedy, D. J.; Wright, S. H. B. *Synthesis* **1991**, 414-416.
- [133] Komatsu, K.; Arai, M.; Hattori, Y.; Fukuyama, K.; Katsube, Y.; Okamoto, K. *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 2183-2192.
- [134] Conzález, J. J.; Francesch, A.; Cárdenas, P., J.; Echavarren, A. M. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 2854-2857.
- [135] Takeuchi, R.; Tsuji, Y.; Fujita, M.; Kondo, T.; Watanabe, Y. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1831-1836.
- [136] Sharf, S. M.; Al-Sadany, S. K.; Hamed E. A.; Youssef, A-H. *Can. J. Chem.* **1991**, *69*, 1445-1449.
- [137] Morris, J.; Wishka, D. G. *Synthesis* **1994**, 43-46.
- [138] Tian, G. R.; Sugiyama, S.; Mori, A.; Takeshita, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 2393-2399.
- [139] Cussans, N. J.; Huckberry, T. N. *Tetrahedron* **1975**, *31*, 2719-2726.
- [140] Sankar, S. S.; Gilbert, R. D.; Fornes, R. E. *Organic Magnetic Resonance* **1982**, *19*, 222-224.
- [141] Bender, R. D.; Kanne, D.; Frazier, J. D.; Rapoport, H. *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2709-2719.
- [142] De Keukeleire, D.; Verzelle, M. *Tetrahedron* **1970**, *26*, 385-393.
- [143] Ternai, B.; Markham, K. R. *Tetrahedron* **1976**, *32*, 565-569.
- [144] Schenk, G.; Huke, M.; Goerlitzer, K. *Tetrahedron Lett.* **1968**, *19*, 2375-2378.
- [145] Huke, M.; Goerlitzer, K. *Archiv der Pharmazie und Berichte der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft* **1969**, *302*, 423-434.
- [146] Logne, M. W.; Teng, Kelly. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 2549-2553.
- [147] Imamoto, T.; Kusumoto, T.; Tawarayama, Y.; Sugiura, Y.; Mita, T.; Hatanaka, Y.; Yokoyama, M. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3904-3912.
- [148] Aureliano Antunes, C. S.; Bieti, M.; Lanzalunga, O.; Salamone, M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5281-5289.
- [149] Jackman, L. M.; Kelly, D. P. *J. Chem. Soc.*
- [150] Schwarz, R. M.; Rabjohn, N. *Organic Magnetic Resonance* **1980**, *13*, 9-13.

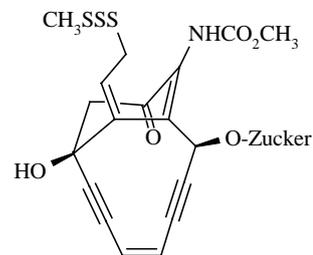
G Formelverzeichnis:



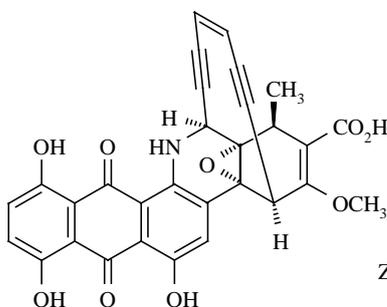
Neocarcinostatin-Chromophor (1)



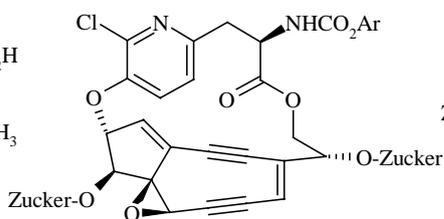
Esperamicin (2)



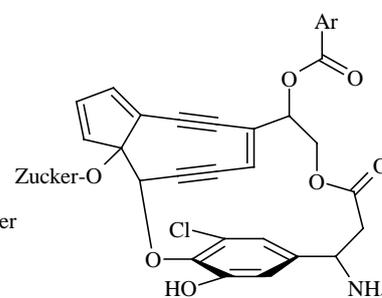
Calicheamicin (3)



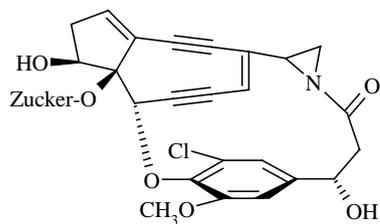
Dynemicin A (4)



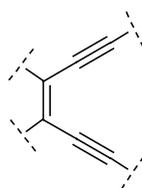
Kedarcidin-Chromophor (5)



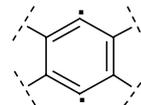
C-1027-Chromophor (6)



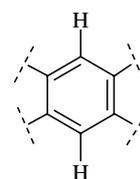
Maduropeptin-Chromophor (7)



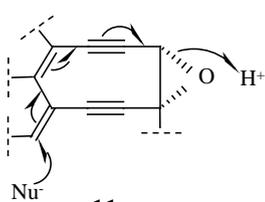
8



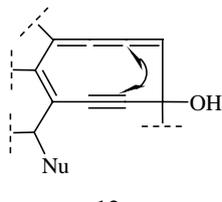
9



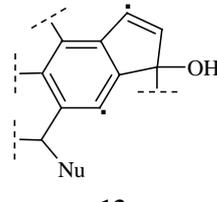
10



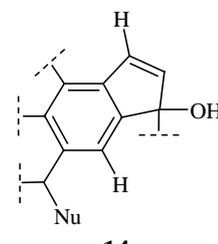
11



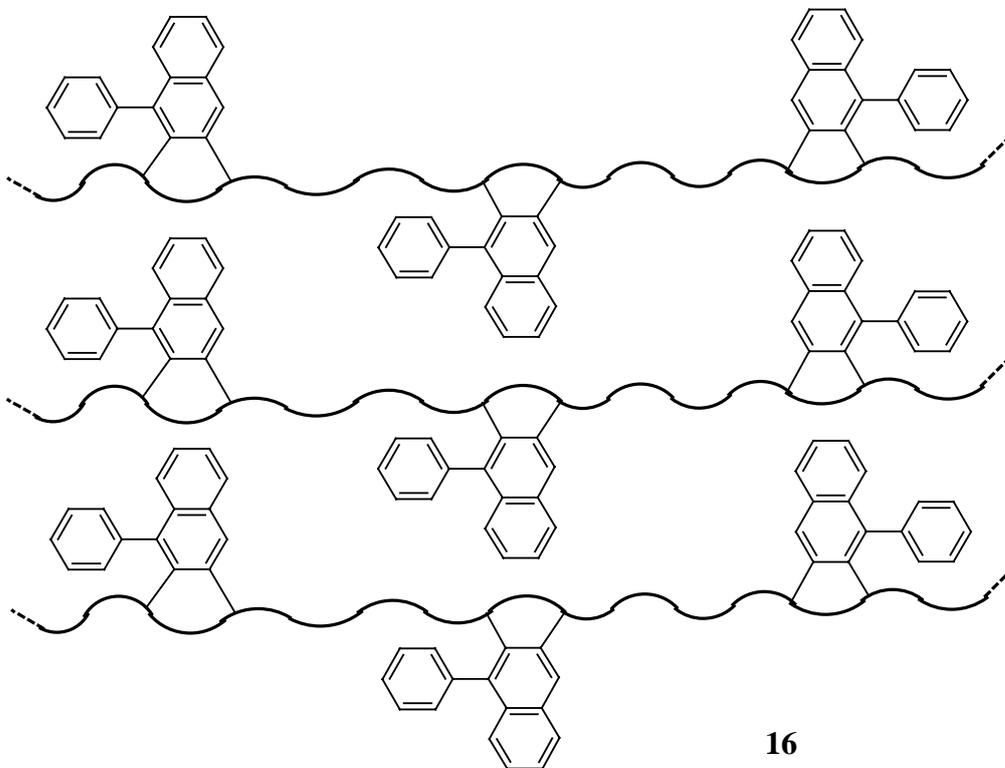
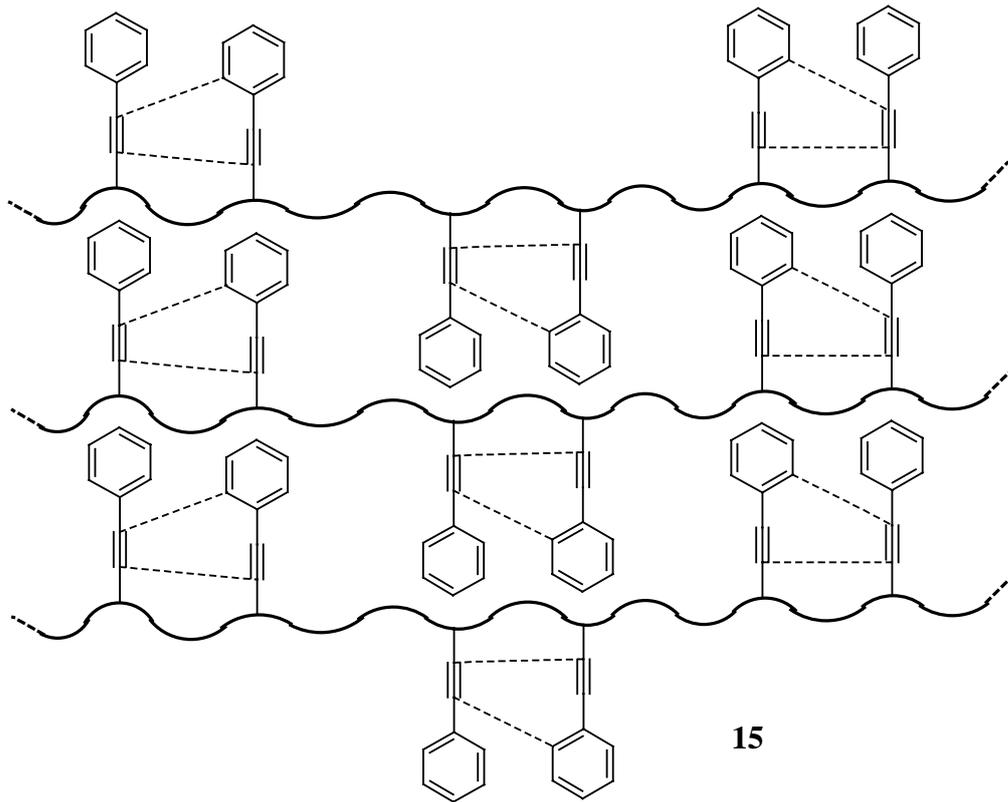
12

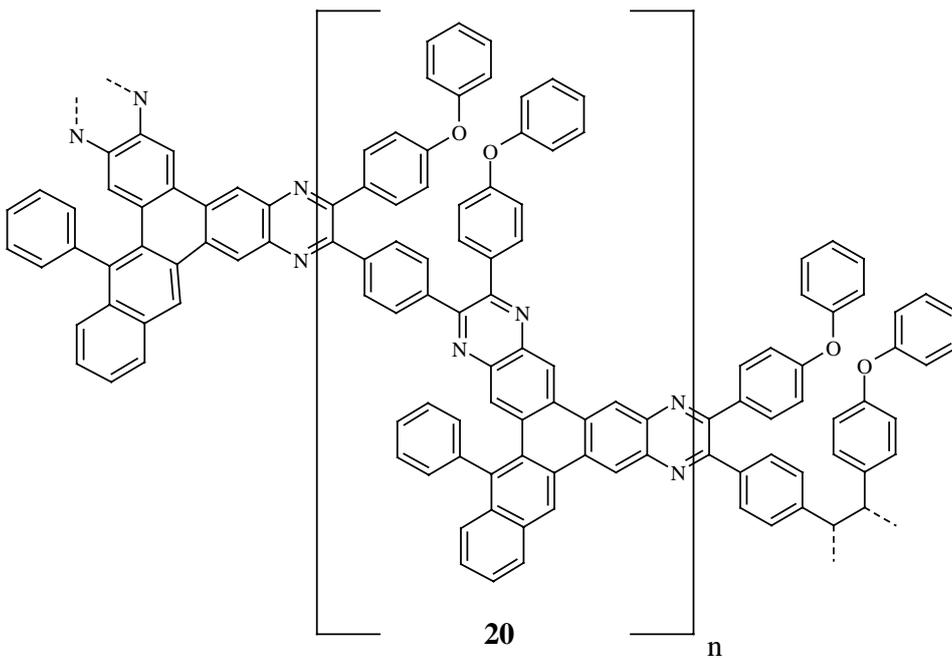
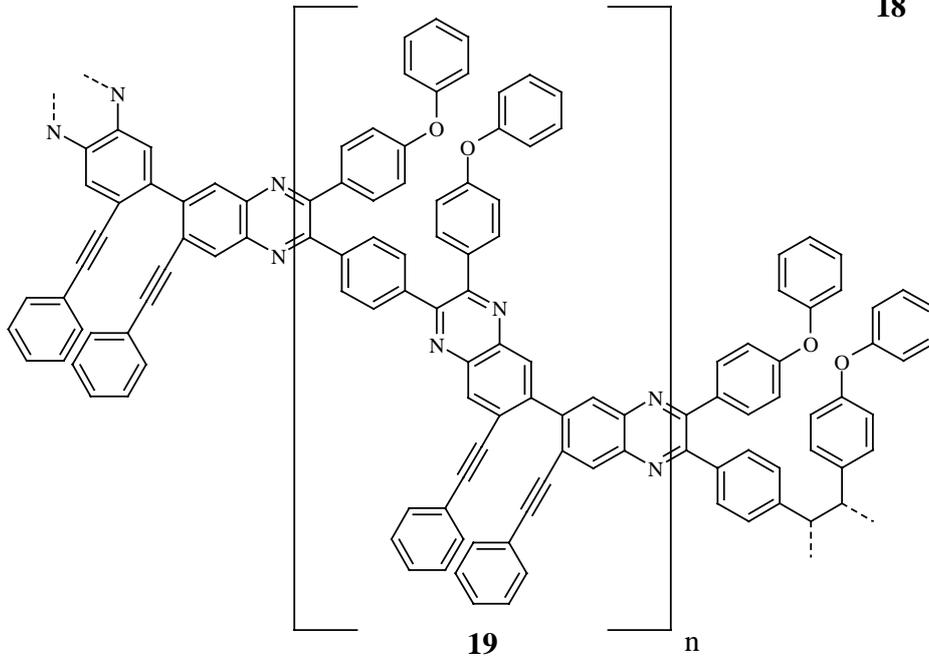
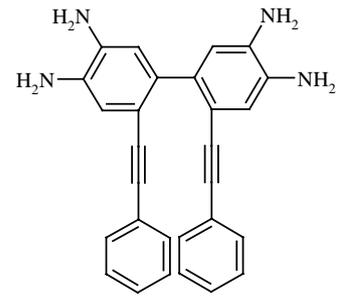
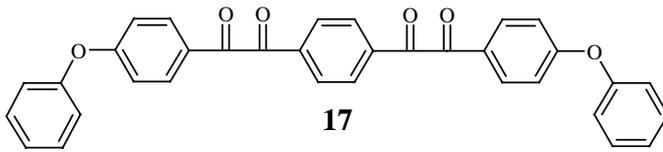


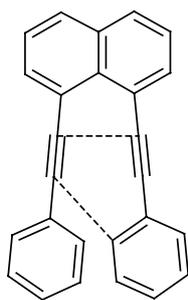
13



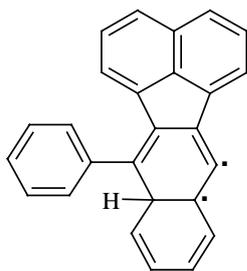
14



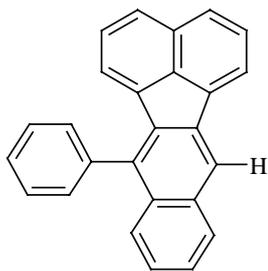




21



22



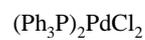
23



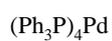
24



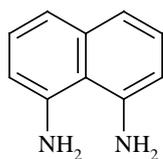
25



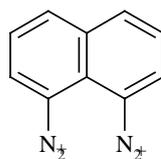
26



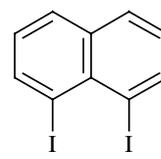
27



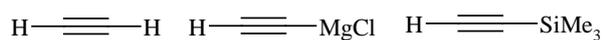
28



29



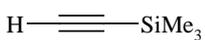
30



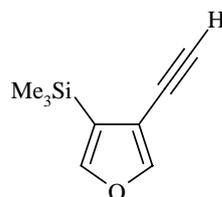
31



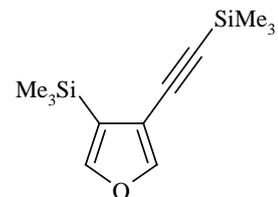
32



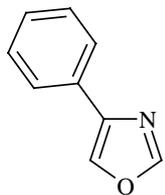
33



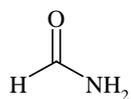
34



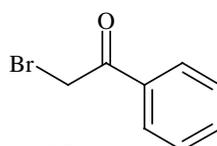
35



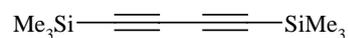
36



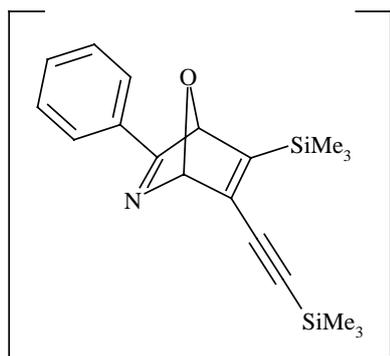
37



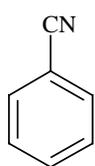
38



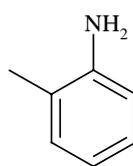
39



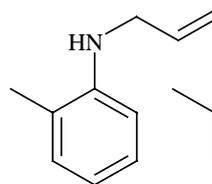
40



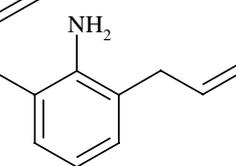
41



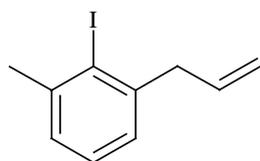
42



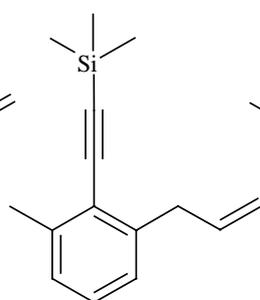
43



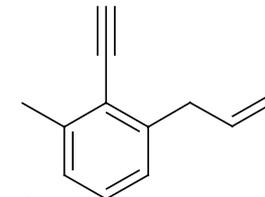
44



45



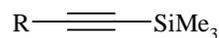
46



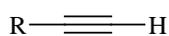
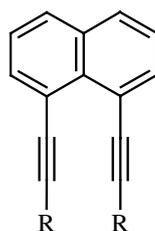
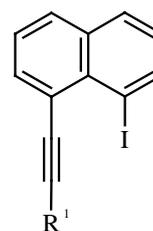
47

**48a-d**

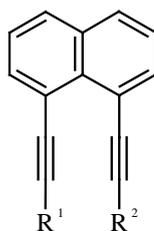
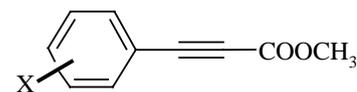
	R-X
48a	3-Brompyridin
48b	5-Brompyrimidin
48c	4-Iodanisol
48d	o-Bromstyrol

**49a-d**

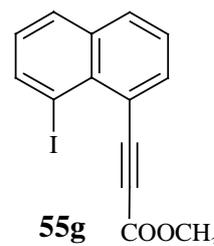
	R— \equiv —SiMe ₃
49a	1-(3-Pyridyl)-2-trimethylsilylacetylen
49b	1-(5-Pyrimidyl)-2-trimethylsilylacetylen
49c	1-(4-Anisyl)-2-trimethylsilylacetylen
49d	4-Phenyl-1-trimethylsilyl-3-buten-1-in

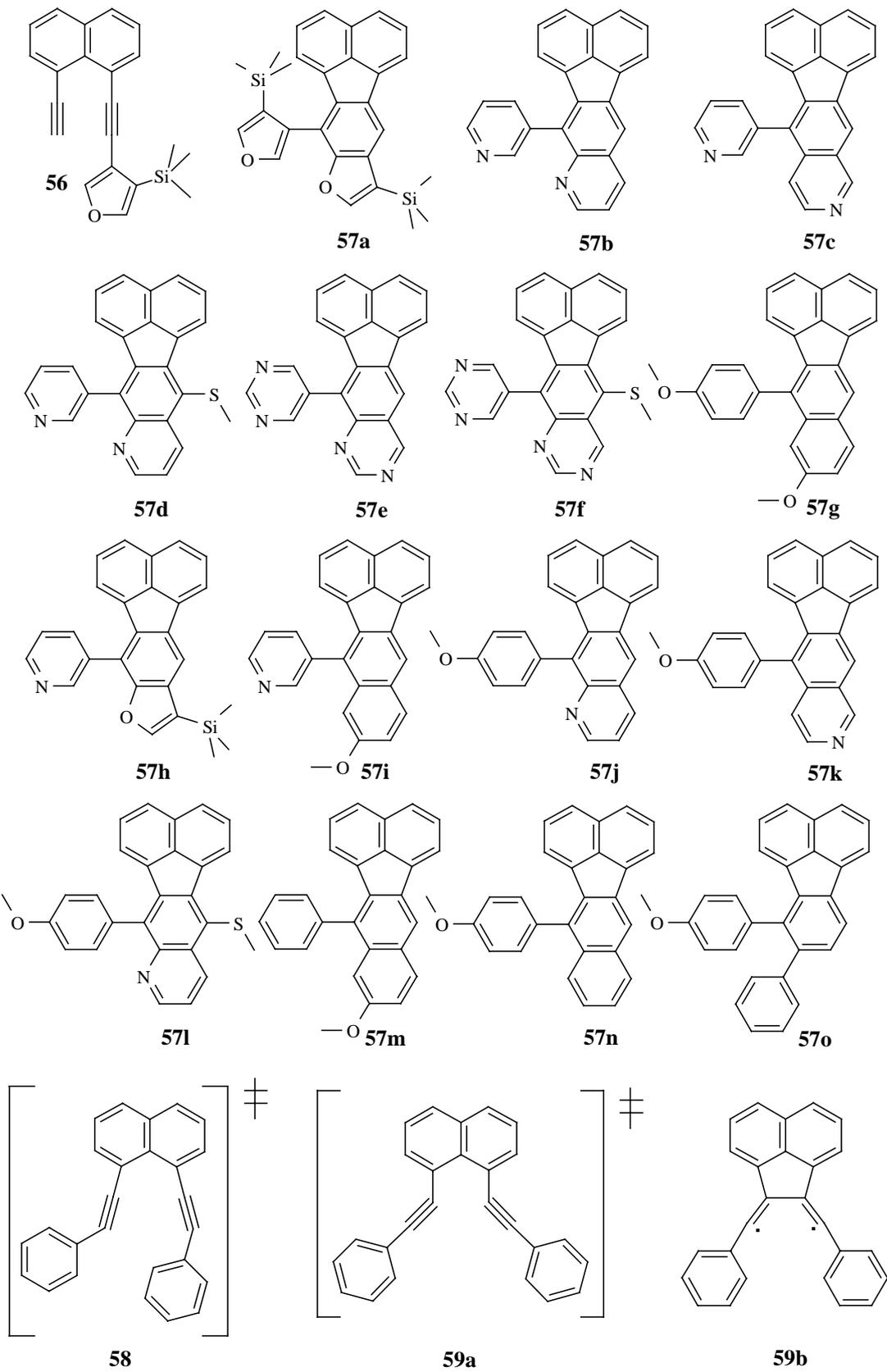
**50a-g****21 und 51a-e****52a-f**

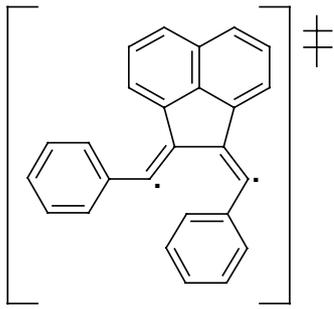
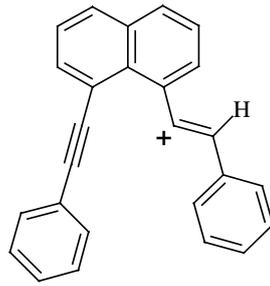
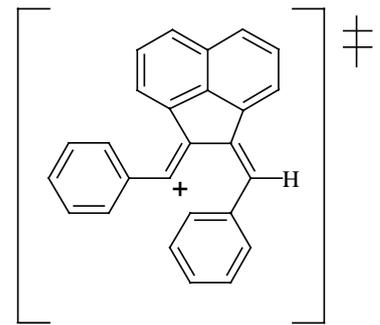
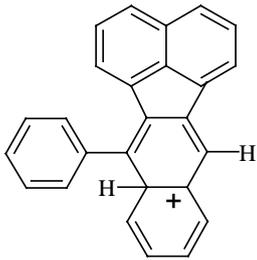
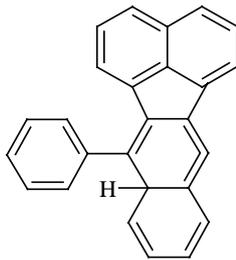
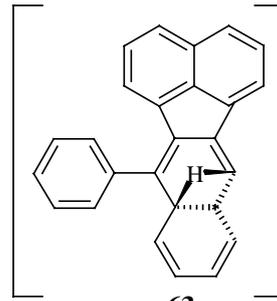
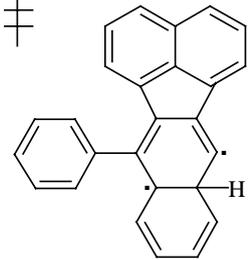
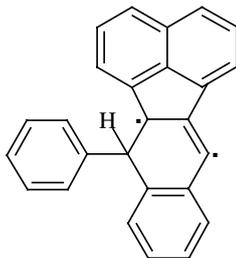
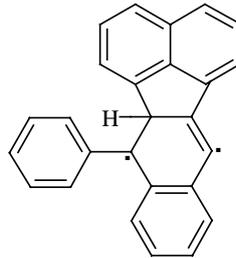
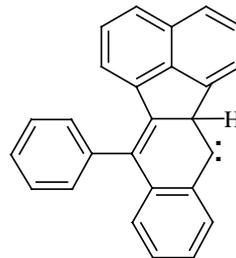
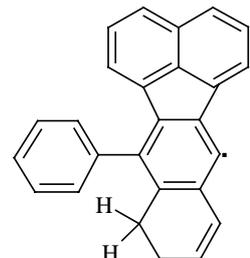
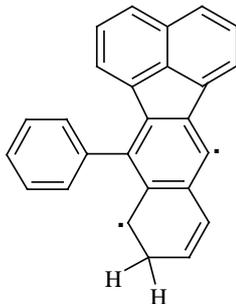
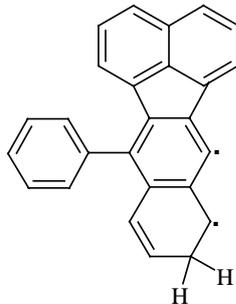
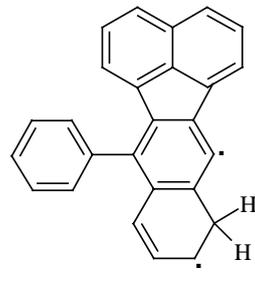
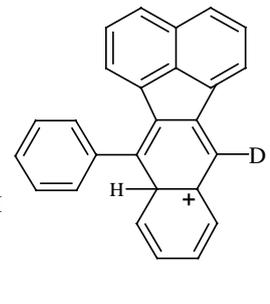
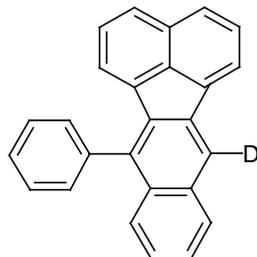
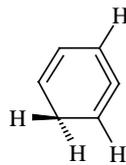
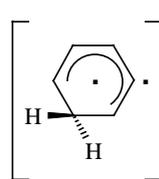
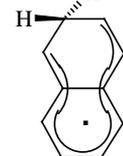
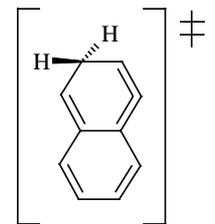
	R— \equiv —H	R	R ¹
50a	3-Ethynylpyridin	51a 3-(4-Trimethylsilylfuranyl)	52a 3-4-Trimethylsilylfuranyl
50b	5-Ethynylpyrimidin	51b 3-Pyridyl	52b 3-Pyridyl
50c	4-Ethynylanisol	51c 5-Pyrimidyl	52c 5-Pyrimidyl
50d	4-Phenyl-3-buten-1-in	51d 4-Anisyl	52d 4-Anisyl
50e	2-Propinol	21 Phenyl	52e 1-Propinyl-3-ol
50f	Phenylacetylen	51e 2-(1-Allyl-3-methylphenyl)	52f Trimethylsilyl
50g	Methylpropiolat		

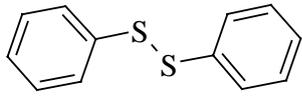
**53a-j****54a-f****55a-f**

	R ¹	R ²	X
53a	3-4-Trimethylsilylfuranyl	3-Pyridyl	a H
53b	3-Pyridyl	4-Anisyl	b <i>p</i> -NO ₂
53c	4-Anisyl	Phenyl	c <i>o</i> -CHO
53d	4-Anisyl	Phenylethenyl	d <i>m</i> -Br
53e	3-4-Trimethylsilylfuranyl	Trimethylsilyl	e <i>p</i> -I
53f	3-Pyridyl	Trimethylsilyl	f <i>p</i> -OCH ₃
53g	4-Anisyl	Methylcarboxylat	
53h	1-Propinyl-3-ol	4-Anisyl	
53i	Trimethylsilyl	Phenylethenyl	
53j	Trimethylsilyl	Phenyl	

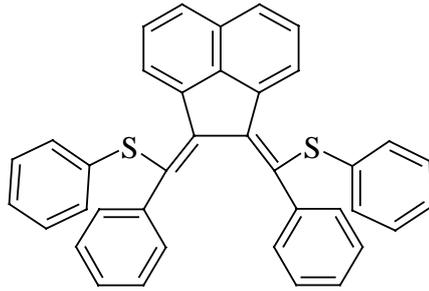
**55g** COOCH₃



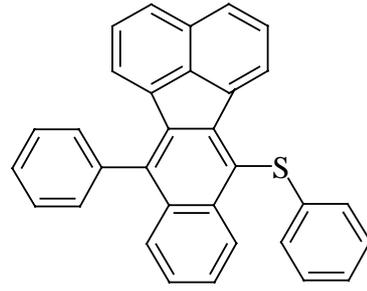
**60****61a****61b****61c****62****63****64****64a****64b****64c****64d****64e****64f****64g****65a****65b****66****67****68****69**



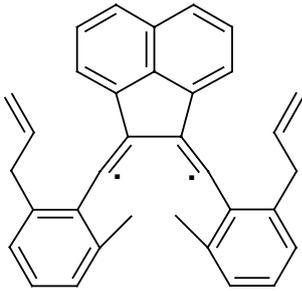
70



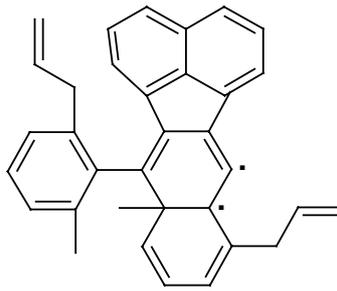
71



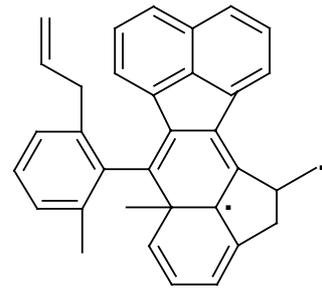
72



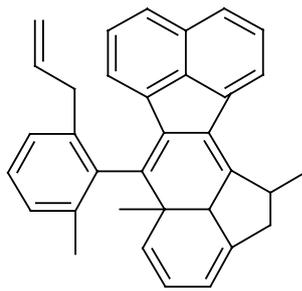
73



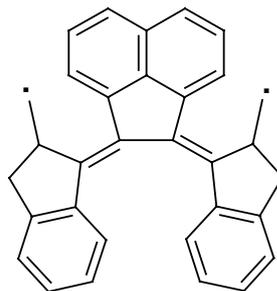
74



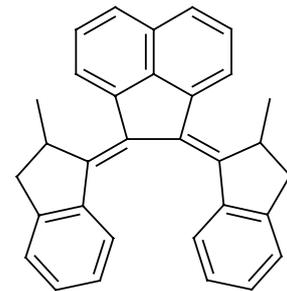
75



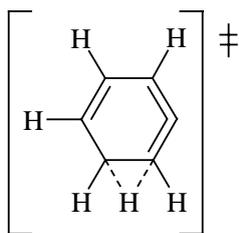
76



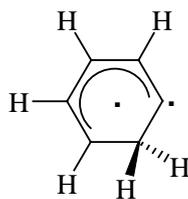
77



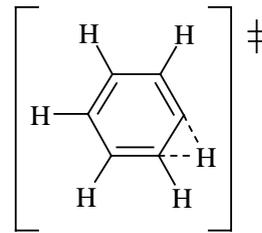
78



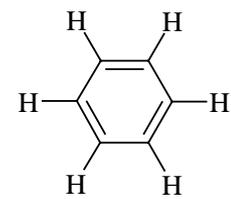
79



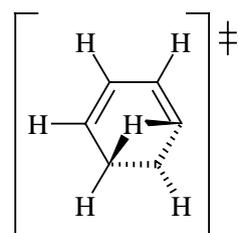
80



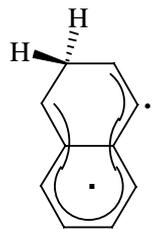
81



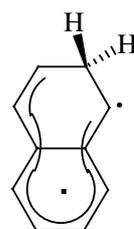
82



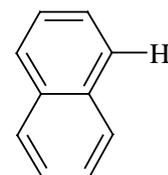
83



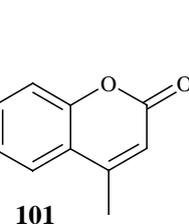
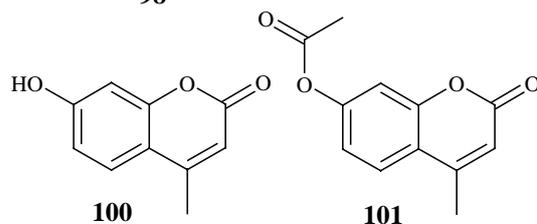
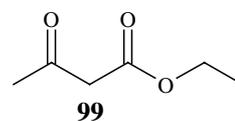
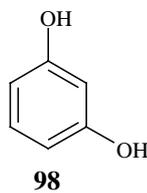
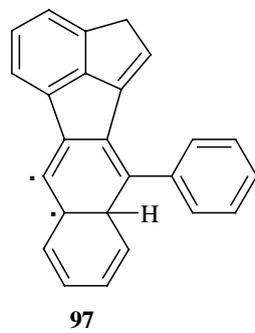
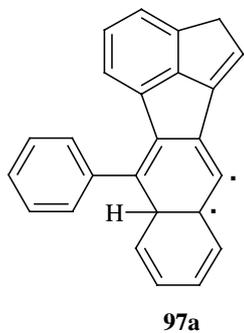
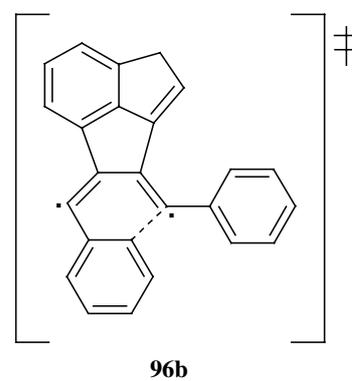
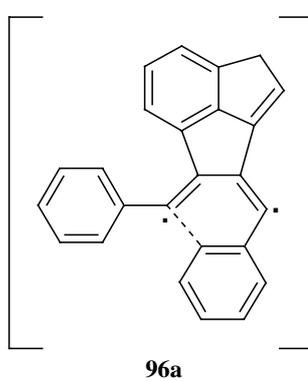
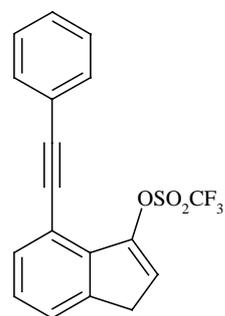
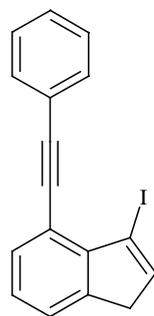
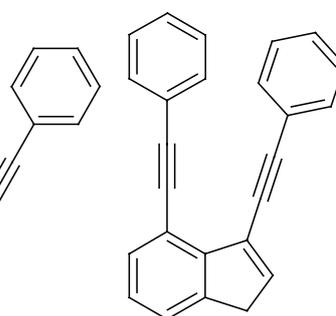
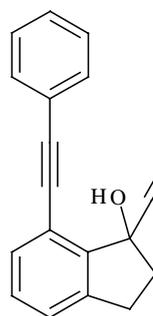
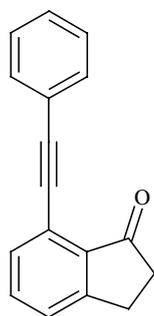
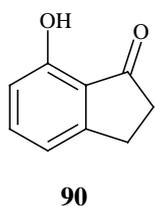
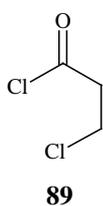
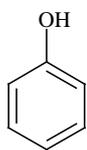
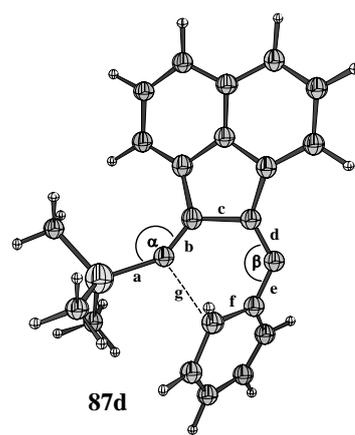
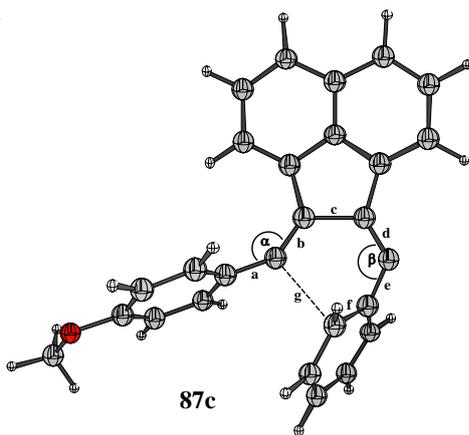
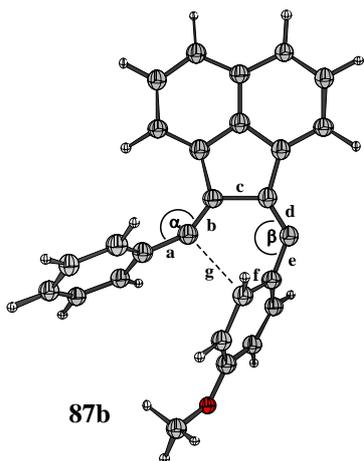
84

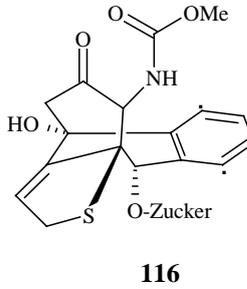
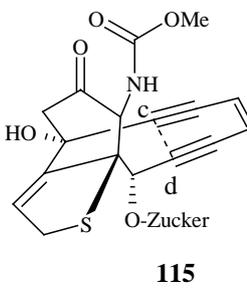
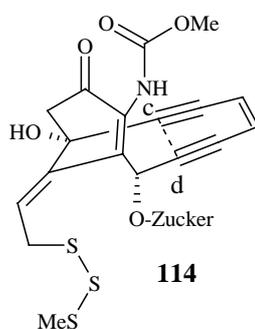
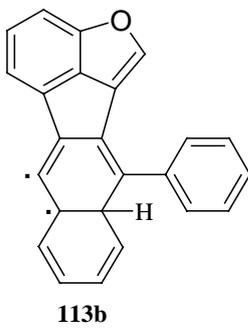
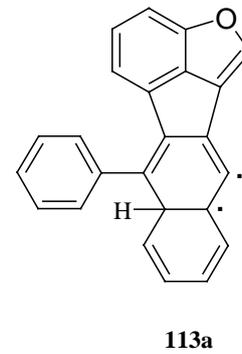
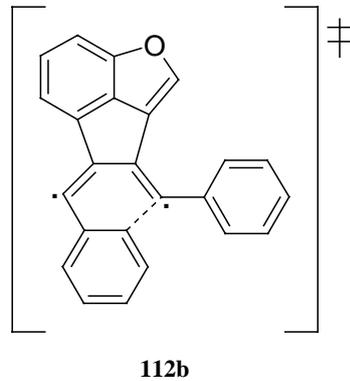
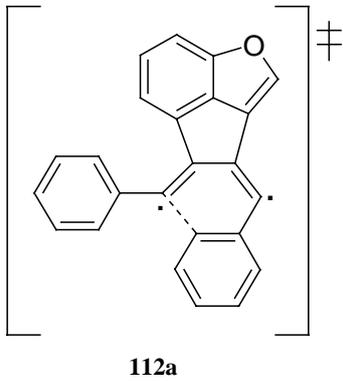
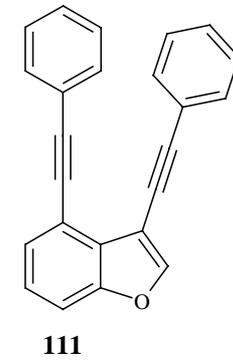
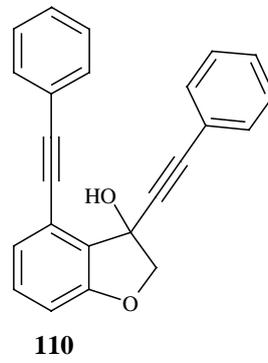
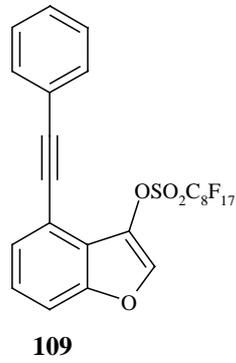
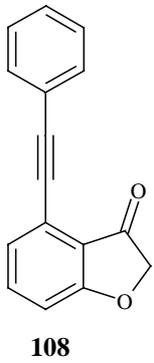
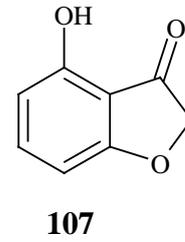
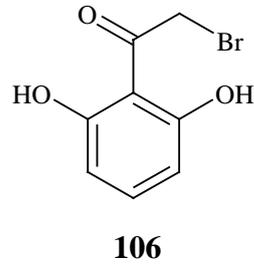
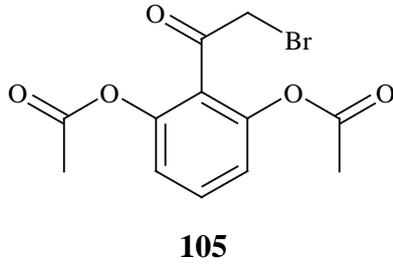
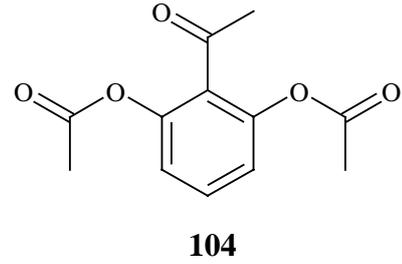
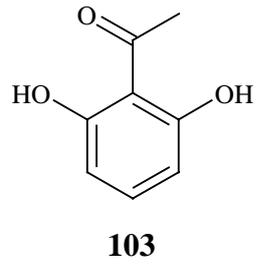
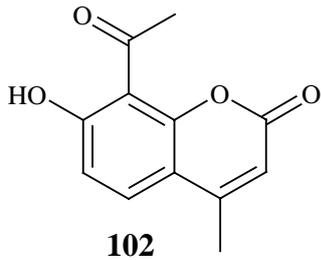


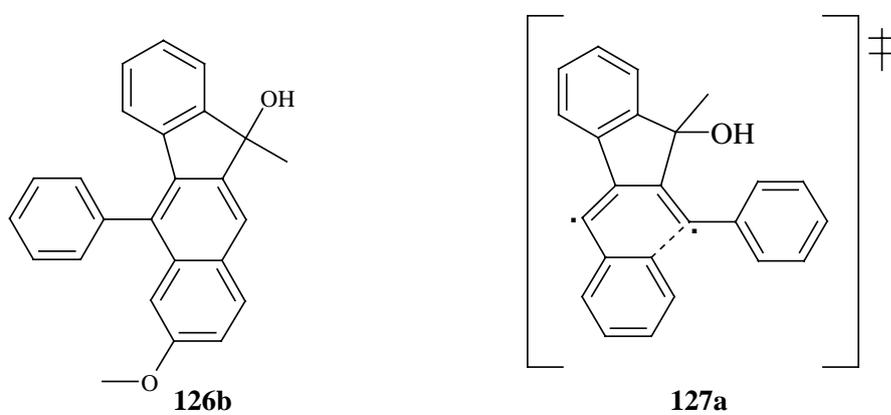
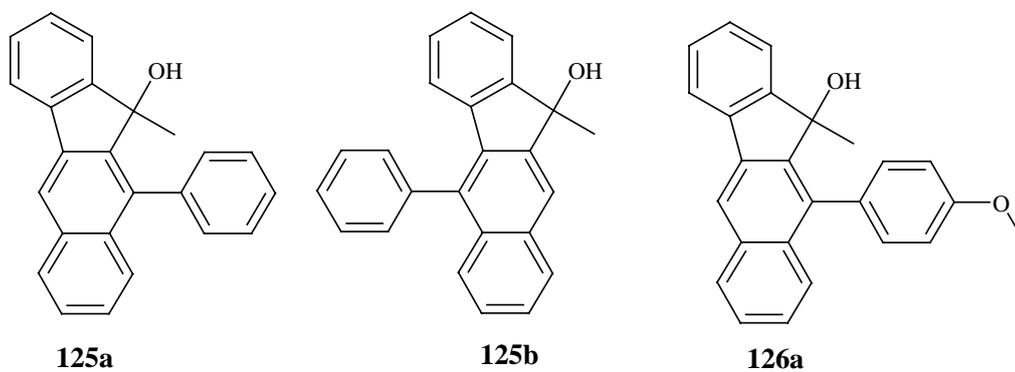
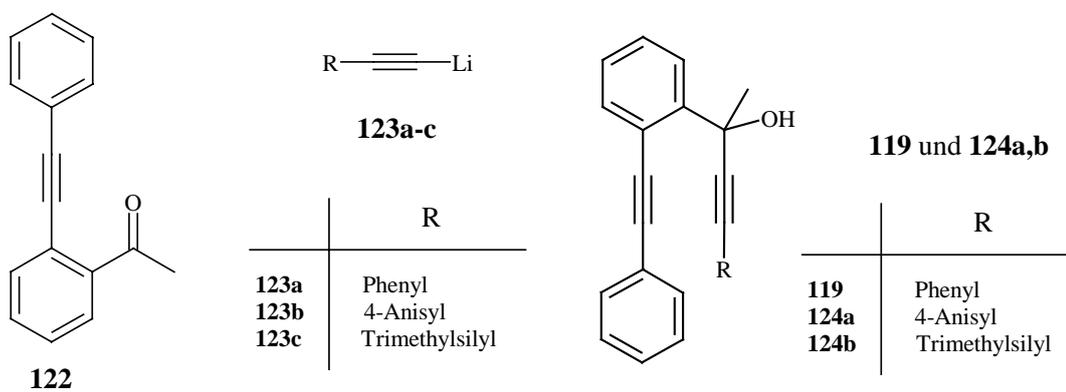
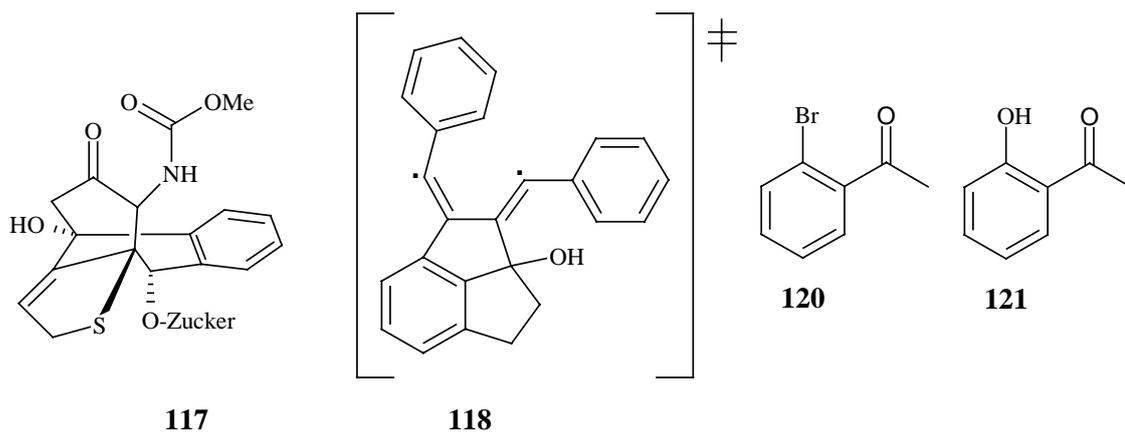
85

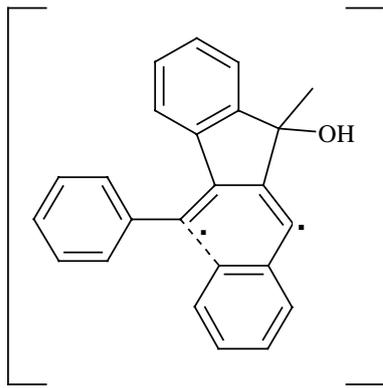


86

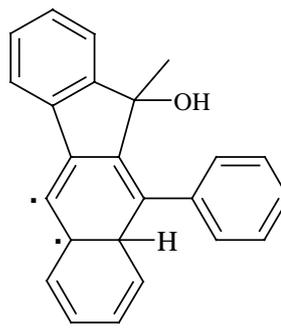




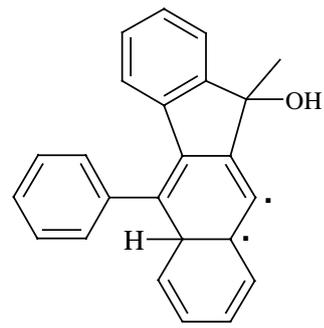




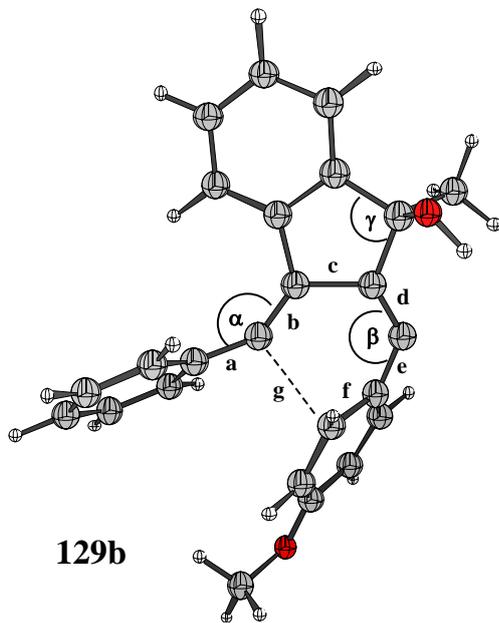
127b



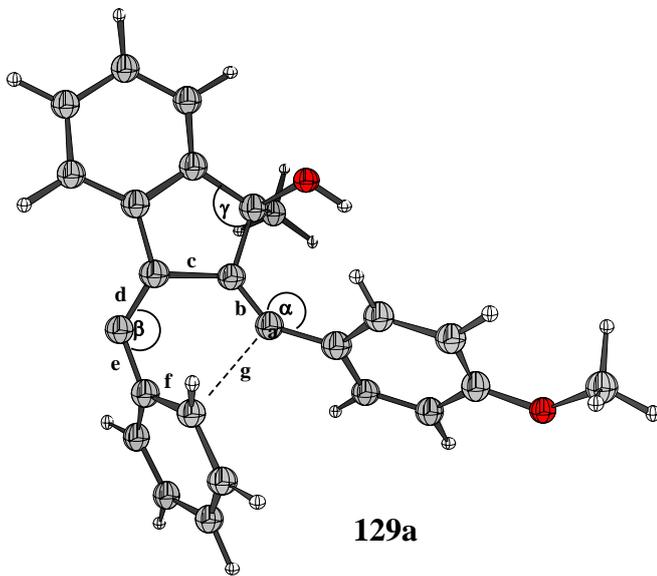
128a



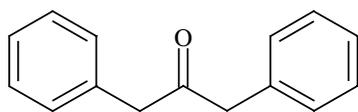
128b



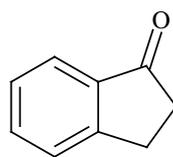
129b



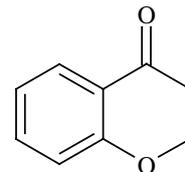
129a



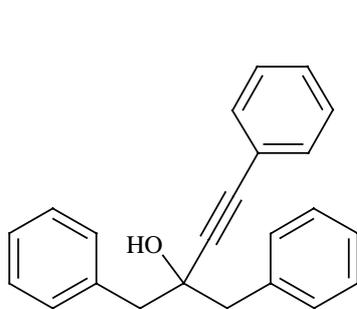
130a



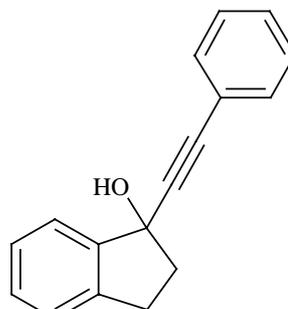
130



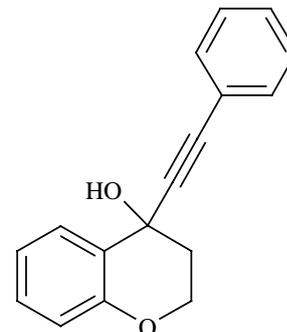
130c



131a



131b



131c

H Publikationsliste:

- 1) Ipaktschi, J.; Hosseinzadeh, R.; Schlaf, P.; Eckert, T.; „Selbstorganisation von Chinodimethanen über kovalente Bindungen. Mitteilung III. Untersuchungen zur Herstellung von Nanostrukturen“; *Helv. Chim. Acta* **2000**, 83, 1224-1238.
- 2) Thoenges, D.; Amler, E.; Eckert, T.; Schoner, W.; „Tight Binding of Bulky Fluorescent Derivatives of Adenosine to the Low Affinity E₂ATP Site Leads to Inhibition of Na⁺/K⁺ ATPase. Analyses of Structural Requirements of Fluorescent ATP Derivatives with a Koshland-Némethy-Filmer Model of Two Interacting ATP Sites“; *J. Biol. Chem.* **1999**, 274, 1971-1978.
- 3) Eckert, T.; Ipaktschi, J.; „Synthesis of Polycyclic Aromatic Heterocyclic Compounds via Thermal Isomerizations of 1,8-Bis(arylethynyl)naphthalenes“; *Monatshefte* **1998**, 129, 1035-1048.
- 4) Eckert, T.; Ipaktschi, J.; „A New Methode for Synthesis of Methyl arylpropiolates by Direct Heck Coupling of Aryl iodides and Methyl propiolate in Presence of K₂CO₃“; *Synth. Com.* **1998**, 28, 327-335.
- 5) Ipaktschi, J.; Eckert, T.; „LiClO₄-Promoted Addition of Alkyl Grignard and Alkynyllithium Reagents to Ketones, Comparison of a 5 M LiClO₄/Diethyl Ether Solution with CeCl₃“; *Cem. Ber.* **1995**, 128, 1171-1174.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Junes Ipaktschi, danke ich herzlich für die Themenstellung und die stets gewährte Unterstützung in Form von zahlreichen Hinweisen und Diskussionen, während der Durchführung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Askani danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Peter R. Schreiner und Herrn Diplomchemiker Volker Lutz für die Hilfe bei den computergestützten Berechnungen bedanken.

Besonderer Dank gilt meiner Freundin, Frau cand. med. vet. Julia Böhm, die mich insbesondere beim Korrekturlesen sehr unterstützte.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Rainer Schmidt, der mir mit einigen Trennungen über HPLC sehr geholfen hat.

Weiterer Dank gilt Frau Beate Nies-Schäfer für die IR-Messungen einiger instabiler Substanzen.

Weiterhin möchte ich Frau Antonie Pospiech für die stets prompte Erledigung von NMR-Standardmessungen danken.

Letztlich möchte ich allen Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen des Instituts für Organische Chemie für die Hilfe bei der Durchführung meiner Arbeit danken.