

# **Beiträge zur Totalsynthese**

**von**

## **Perylenchinon-Naturstoffen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der KIT-Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

M. Sc. Maximilian Gutsche

aus

Karlsruhe

1. Referent: Prof. Dr. Joachim Podlech

2. Referent: Prof. Dr. Stefan Bräse

Tag der mündlichen Prüfung: 13.12.2022



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -  
Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz (CC BY-NC-ND 4.0 DE):  
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>

---

# Inhaltsverzeichnis

---

1. Kurzzusammenfassung .....	1
2. Einleitung .....	2
2.1. Definition von Schimmelpilzen .....	2
2.2. Schimmelpilzmetaboliten .....	2
2.3. Schimmelpilze der Gattung <i>Alternaria</i> .....	4
2.4. <i>Alternaria</i> -Metaboliten und strukturverwandte Mykotoxine .....	5
2.5. Toxikologie von <i>Alternaria</i> -Mykotoxinen mit Perylenchinonstruktur .....	8
2.6. Biosynthese von Perylenchinonmetaboliten .....	10
2.7. Synthetische Vorarbeiten zu Perylenchinonmetaboliten aus <i>Alternaria</i> .....	12
3. Aufgabenstellung .....	16
4. Ergebnisse .....	18
4.1. Synthesebeiträge zu Perylenchinonen des Dihydroanthracentyps .....	18
4.1.1. Retrosynthese .....	18
4.1.2. Synthese von 2,6-Anthrachinonderivaten .....	20
4.1.3. Reduktion zu und Funktionalisierung von Anthracenderivaten .....	22
4.1.3.1. Reduktion von Anthrachinonderivaten .....	23
4.1.3.2. Bromierungsversuche an Anthracenderivaten .....	24
4.1.3.3. Synthese von Anthracen-9,10 bis(triflaten) .....	28
4.1.4. Funktionalisierung über Allyl-Metallorganyle .....	31
4.1.4.1. Grignard-Reaktion .....	31
4.1.4.2. Barbier-Reaktion .....	34
4.1.4.3. Reduktive Aromatisierung und Funktionalisierung der Seitenkette .....	36
4.1.5. Funktionalisierungen über weitere Metallyorganyle .....	39
4.1.5.1. Lithium-(trimethylsilyl)-acetylid .....	39
4.1.5.2. (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)magnesiumbromid .....	41
4.1.5.3. Methylmagnesiumbromid .....	44
4.1.6. Doppelter Ringschluss zum Pentazyklus 56b .....	48
4.2. Synthesebeiträge zu Perylenchinonen des Biphenyltyps .....	51
4.2.1. Retrosynthese .....	51
4.2.2. Synthese verschiedener Phenanthrenderivate .....	53
4.2.2.1. Synthese der Biphenyle .....	54
4.2.2.2. Synthese und Funktionalisierung der Alkine .....	56
4.2.2.3. Synthese von Phenanthrenderivaten .....	57
4.2.3. Alternative Synthese geeigneter Phenanthrene .....	61

4.2.3.1. Synthese der Phenanthrenderivate .....	62
4.2.4. Ringschluss zu den Perylengerüsten 47a und 47b .....	64
4.3. Bestimmung der absoluten Konfiguration Perylenchinon-basierter Toxine mittels berechneter und gemessener ECD-Spektren .....	67
4.3.1. Einleitung .....	67
4.3.2. Berechnung von ECD-Spektren .....	70
4.3.3. Ergebnisse und Diskussion .....	72
5. Zusammenfassung und Ausblick .....	82
5.1. Vorstufen für Perylenchinone des Dihydroanthracentyps .....	82
5.2. Vorstufen für Perylenchinone des Biphenyltyps .....	83
5.3. Beiträge zur Bestimmung der absoluten Konfiguration Perylenchinon-basierter Toxine mittels berechneter und gemessener ECD-Spektren.....	85
6. Experimenteller Teil.....	86
6.1. Allgemeines .....	86
6.1.1. Analytik .....	86
6.1.2. Chromatographie .....	88
6.1.3. Arbeitstechniken.....	88
6.1.4. Lösungsmittel und Chemikalien .....	89
6.2. Versuchsvorschriften .....	90
6.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV) .....	90
6.2.2. Verbindungen .....	91
7. Abkürzungsverzeichnis.....	145
8. Literaturverzeichnis.....	149
9. Danksagungen.....	158

---

# 1. Kurzzusammenfassung

---

Schimmelpilze der Gattung *Alternaria* sind ubiquitär auftretende Schwärzepilze. Sie sind weltweit für Pilzkontaminationen von Nutzpflanzen, wie Weizen, Sorghumhirsen und Gerste verantwortlich. Sie sind in der Lage verschiedene Mykotoxine zu produzieren.<sup>[1]</sup> Dabei ist die ausgehende Gefahr dieser Toxine für Mensch und Umwelt nicht genau abschätzbar.<sup>[2]</sup> Zu den bekanntesten Vertretern gehören Alternariol (**3**) und Alternariolmethylether (**4**). Diese sind den Resorcylsäurelactonen zuzuordnen und konnten bereits totalsynthetisch dargestellt werden.<sup>[3,4]</sup> Eine weitere große Gruppe stellen Metaboliten mit einem Perylenchinon-Grundgerüst dar, zu denen beispielsweise die Alvertoxine zählen.<sup>[5]</sup> Neben den genannten giftigen Metaboliten gibt es zahlreiche weitere Toxine, deren Strukturen nur teilweise bekannt und deren toxikologische Wirkung nicht vollständig untersucht ist. Durch diese Tatsachen besteht für diese Toxine ein großes Interesse an totalsynthetischen Zugängen, um für die Untersuchungen ausreichend Material zur Verfügung stellen zu können. Auch bei der Entwicklung von analytischen Verfahren sind totalsynthetisch dargestellte Naturstoffe von großem Nutzen.<sup>[6]</sup> Zudem weisen einige *Alternaria*-Toxine antibakterielle und anti-HIV-Aktivitäten auf, wodurch Totalsynthesen dieser Naturstoffe für die Entwicklung von Medikamenten und medizinischen Anwendungen wichtig sind.<sup>[7,8]</sup>

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Beiträge zu Totalsynthese von Perylenchinon-Naturstoffen geleistet. Dabei konnte eine geeignete Vorstufe des geschützten Grundgerüsts der *Alternaria*-Toxine des Dihydroanthracentyps wie beispielsweise des Alvertoxins III (ATX III) (**14**) synthetisiert werden. Dies gelang ausgehend vom 2,6-Dihydroxyanthrachinon (**63**), über eine *Grignard*-artige Reaktion mit anschließender *Wohl-Ziegler*-Bromierung. Der Schlüsselschritt zum Perylenchinon-Grundgerüst sollte nachfolgend über einen doppelten *Friedel-Crafts*-artigen Ringschluss erfolgen.

Weiterhin wurden, ausgehend von Vorarbeiten von *Pfaff*<sup>[9]</sup> weitere Zugänge für 9,10-funktionalisierte Phenanthrene untersucht. Dabei gelang es die Synthese des Grundgerüsts von *Alternaria*-Toxinen des Biphenyltyps wie des ATX I (**12**) zu verkürzen und Probleme mit der Löslichkeit einiger Substrate zu umgehen.

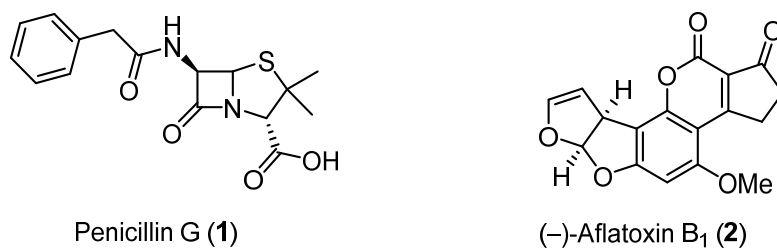
## 2. Einleitung

### 2.1. Definition von Schimmelpilzen

Bei Schimmelpilzen handelt es sich, aus biologischer Sicht um eine heterogene Gruppe verschiedener Pilzgattungen und -arten, weshalb eine systematische Einordnung oder Definition schwierig ist. Als Schimmelpilze werden umgangssprachlich Pilze bezeichnet, die Lebens- und Futtermittel, Gebäude und Materialien wie Tapeten oder Holz befallen und sichtbare, oft farbige Fäden und Sporen ausbilden.<sup>[1]</sup> Als übergreifende Kriterien werden ubiquitäres Vorkommen, schnelles und filamentöses Wachstum mit der Ausbildung eines Myzels, eine überwiegend asexuelle Vermehrung, sowie saprophytisches Wachstum, also die Verwertung von abgestorbenen organischen Substanzen als Nahrungsmittel, angesehen.<sup>[10]</sup>

### 2.2. Schimmelpilzmetaboliten

Der Stoffwechsel von Schimmelpilzen lässt sich in den Primär- und Sekundärmetabolismus unterteilen. Der Primärstoffwechsel umfasst verschiedene biochemische Prozesse, die für den Aufbau komplexer Moleküle, wie Proteine, Kohlenhydrate und Fette, sowie für die Bereitstellung von lebenswichtigen Stoffen, wie Zucker, Aminosäuren und Malonyl-CoA, verantwortlich sind. Im Gegensatz dazu weist der Sekundärmetabolismus individuelle Merkmale auf. Die hier gebildeten Substanzen sind für das unmittelbare Überleben des Schimmelpilzes nicht essenziell. Zu diesen Sekundärmetaboliten gehören verschiedene Mykotoxine, wie zum Beispiel die hochtoxischen Aflatoxine aber auch Antibiotika wie das Penicillin. Dennoch können beide Stoffwechsel nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Die im Sekundärmetabolismus eingesetzten Ausgangsstoffe sind häufig Produkte des Primärstoffwechsels, wie zum Beispiel das Malonyl-CoA in der Polyketidsynthese.<sup>[10]</sup>



**Abbildung 1:** Beispiele für Sekundärmetaboliten von Schimmelpilzen.

Bei Mykotoxinen handelt es sich um niedermolekulare Verbindungen. Sie sind nicht nur akut zelltoxisch, sondern auch in der Lage, langfristig mutagene und teratogene Schäden zu verursachen. Bei Exposition können die Folgen von leichten Hautreizungen und allergischen Reaktionen über Immunschwäche bis hin zu Organschäden und Krebs reichen.<sup>[1, 11]</sup>

Die biologische Aufgabe der Mykotoxine ist bis heute nicht genau bekannt. Es wird angenommen, dass sie bei der Besetzung neuer Lebensräume als Abwehrmechanismus gegen andere Mikroorganismen dienen.<sup>[12]</sup>

Vergiftungen mit Mykotoxinen werden als Mykotoxikosen bezeichnet. Diese werden durch die Aufnahme von kontaminierten Lebensmitteln, das Inhalieren von Sporen oder den Hautkontakt von befallenen Substraten ausgelöst. Zu den ältesten bekannten Mykotoxikosen gehört der durch Mutterkornalkaloide ausgelöster Ergotismus.<sup>[13]</sup> Im Mittelalter war diese Erkrankung unter dem Namen *St. Antonius-Feuer* bekannt, dem alleine in Frankreich zehntausende Menschen zum Opfer gefallen sind.<sup>[1, 14]</sup> Zu den beschriebenen Symptomen gehören verengte Gefäße mit anschließendem Anschwellen und Verlust der Extremitäten. Zur gleichen Zeit äußerte sich der Ergotismus in Deutschland mit anderen Symptomen wie Delirien, Halluzinationen, Krämpfen und Durchfall.<sup>[13]</sup> Dies zeigt, dass die Produktion von Mykotoxinen in Pilzen von den jeweiligen Umgebungsbedingungen abhängig ist. Auch heutzutage geht eine große Gefahr von Mykotoxinen aus. So konnte 2013 ein erhöhter Aflatoxingehalt in Futtermais festgestellt werden.<sup>[15]</sup> Dabei gehört das Aflatoxin B<sub>1</sub> zu den stärksten bekannten Karzinogenen und ist zudem akut toxisch.<sup>[16]</sup> Diese Mykotoxine werden von dem Pilz *Aspergillus flavus sp.* produziert und waren 1960 für die in Großbritannien auftretende Krankheit „Turkey X Disease“ und dem damit zusammenhängenden Massensterben von Truthähnen durch kontaminiertes Futtermittel verantwortlich.<sup>[17, 18]</sup>

### 2.3. Schimmelpilze der Gattung *Alternaria*

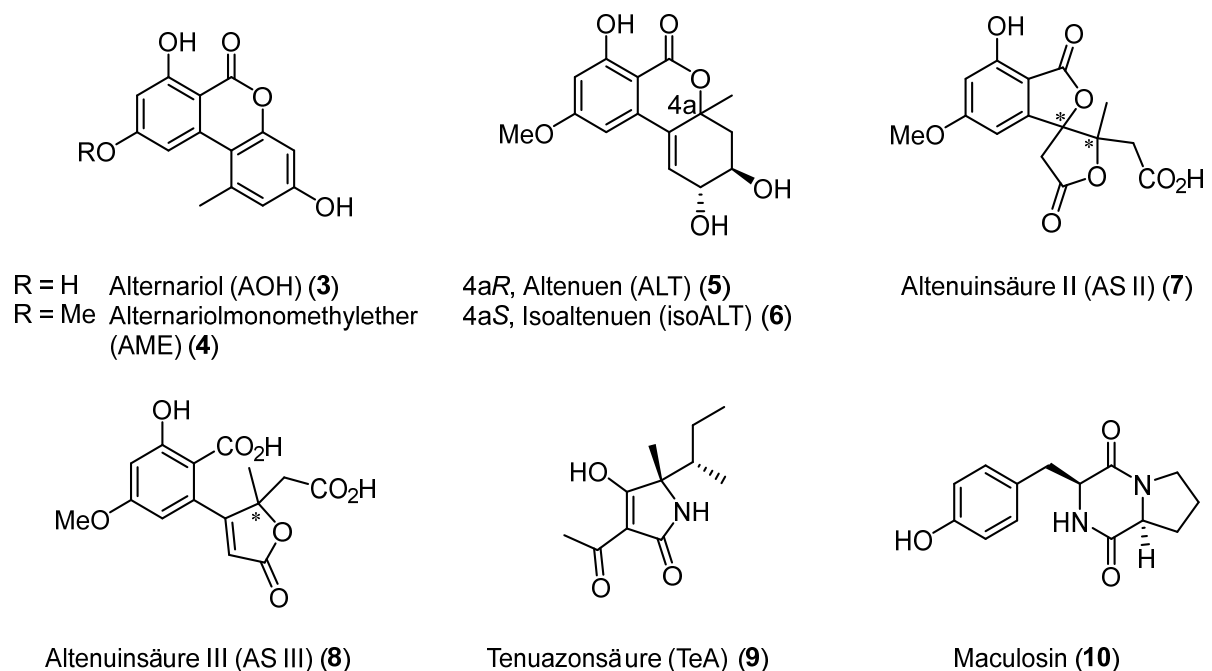
Die bedeutendsten Schimmelpilzgattungen stellen *Aspergillus*, *Penicilium* sowie *Alternaria* dar.<sup>[19]</sup> Die Schimmelpilze der Gattung *Alternaria* zählen zu den *Ascomyceten* (Schlauchpilzen) und gehören zu der Familie der Schwärzepilze.<sup>[1, 10]</sup> Diese sehr weit verbreitete Art ist auf verschiedenen Substraten wie Textilien, Erde, Pflanzenteilen und Nahrungsresten anzutreffen. Bisher wurden etwa 300 Arten beschrieben, die sich meist saprophytisch von abgestorbenen Pflanzenmaterial ernähren. Allerdings können sie auch gesunde Pflanzen befallen, was vor allem im landwirtschaftlichen Bereich von großer Bedeutung ist. Davon sind beispielsweise Nutzpflanzen wie Weizen<sup>[20]</sup> Kartoffeln<sup>[21]</sup>, Äpfel<sup>[22]</sup>, Tomaten<sup>[23]</sup> und Zitrusfrüchte<sup>[24]</sup> betroffen. Einer der wichtigsten Vertreter ist dabei *Alternaria alternata* (früher *Alternaria tenuis*<sup>[25]</sup>). Dieser Pilz verursacht beispielsweise in einigen Apfelsorten Kernfäule. Durch den Befall der Blüte gelangt er über den Blütenkelch in das Kerngehäuse. Das stellt vor allem ein Problem bei prozessierter Nahrung dar, da solche Kontaminationen durch eine Sichtprüfung nicht aussortierbar sind.<sup>[26]</sup>

Bei *Alternaria alternata* lässt sich ein Wachstum zwischen  $-5$  und  $35$  °C beobachten, wobei das Wachstumsmaximum bei  $25$  °C liegt.<sup>[27]</sup> Somit kann es durch den Schimmelpilz auch bei Lagerung unter Kühlung zum Befall von Gemüse und Früchten kommen.



## 2.4. *Alternaria*-Metaboliten und strukturverwandte Mykotoxine

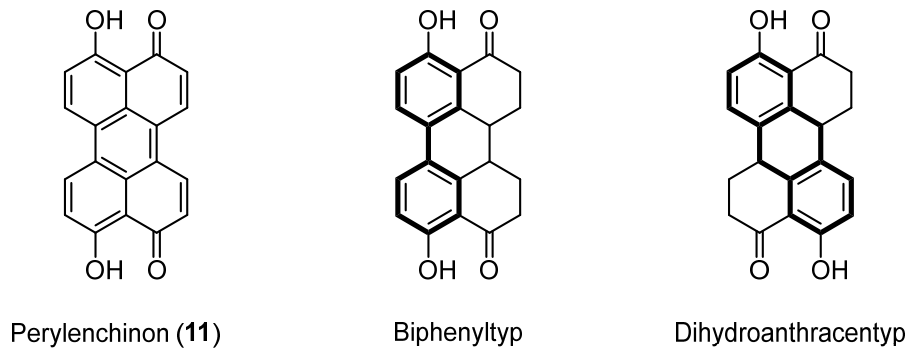
Toxine der Schimmelpilzgattung *Alternaria* werden als *Alternaria*-Toxine bezeichnet. Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl von Sekundärmetaboliten isoliert, welche sich auf zwei Arten unterteilen lassen. Zum einen lassen sie sich biologisch in wirtsspezifische wie Maculosin (**10**) und wirtsunspezifische wie Alternariol (AOH) (**3**), Alternariolmonomethylether (AME) (**4**), Tenuazonsäure (TeA) (**9**) und die Alvertoxine I – III (ATX I – III) (**12**, **13** und **14**) unterteilen.<sup>[28]</sup> Zum anderen lassen sich aus struktureller Sicht Perylenchinone wie die Alvertoxine, Benzopyrone bzw. Resorcyssäurelactone wie Alternariol (**3**), Altenuen (ALT) (**4**) und Altenuinsäure II (AS II) (**7**) und Tetramsäurederivate wie Tenuazonsäure (**9**) unterscheiden.<sup>[29]</sup>



**Abbildung 2:** Ausgewählte *Alternaria*-Mykotoxine.

Die beiden wichtigsten Vertreter der Resorcyssäurelactone AOH (**3**) und AME (**4**) wurden erstmals von *Raistrick* et al. aus *Alternaria alternata* isoliert.<sup>[30]</sup> Eine besonders effektive Totalsynthese beider Mykotoxine wurde 2005 von *Koch* et al. beschrieben.<sup>[31]</sup> TeA (**9**) konnte zusammen mit verschiedenen Altenuinsäuren 1957 isoliert werden<sup>[32]</sup>, darunter die von *Nemecek* et al. in einer Totalsynthese dargestellte Altenuinsäure III (AS III).<sup>[33]</sup> Altenuen (**5**) wurde 1971 von *Pero* et al.<sup>[34]</sup> isoliert und 2005 in einer Totalsynthese von der Arbeitsgruppe *Podlech* dargestellt.<sup>[3]</sup>

Für einen großen Teil der *Alternaria*-Toxine lässt sich das Strukturmotiv vom Perylenchinon (**11**) ableiten. Weiterhin lassen diese sich in zwei Strukturtypen unterteilen; in die Perylenchinone des Biphenyltyps und die Perylenchinone des Dihydroanthracentyps (Abbildung 3).<sup>[35]</sup>

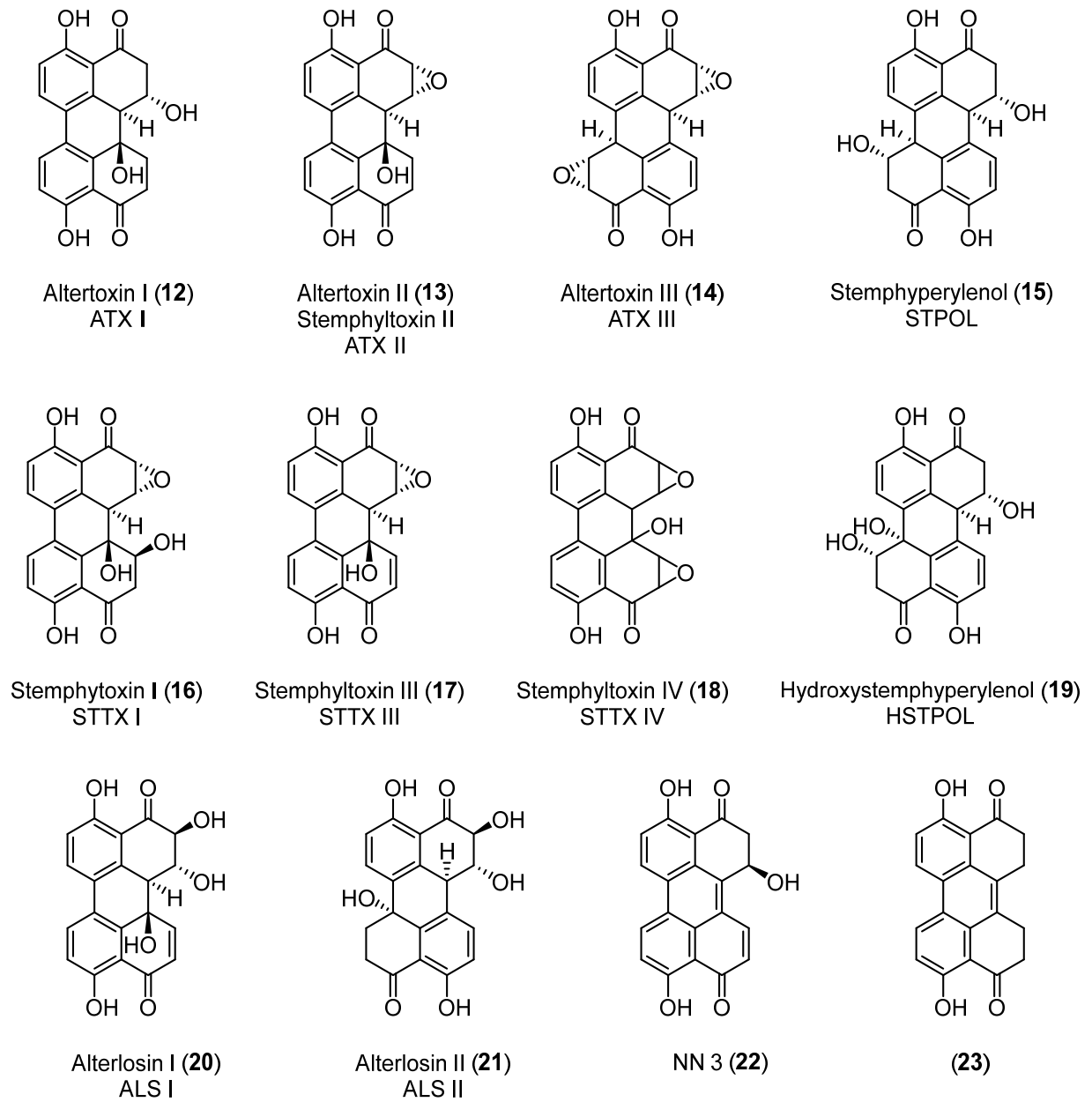


**Abbildung 3:** Struktur motive der Perylenchinonmetaboliten.

Eine Auswahl *Alternaria*-Toxine mit Perylenchinon-Motiv wird in der Abbildung 4 gezeigt. Die Alkertoxine I und II (**12** und **13**) wurden 1973 erstmals von *Pero et al.* isoliert.<sup>[5]</sup> Die Strukturaufklärung von ATX I gelang 1983 *Okuno et al.*, wurde jedoch fälschlicherweise einem neuen Metaboliten zugeordnet.<sup>[36]</sup> *Stack et al.* konnten kurze Zeit später den korrekten Zusammenhang herstellen und damit die Struktur von ATX I bestätigen. Darüber hinaus gelang die Strukturaufklärung von Alkertoxin II und III (ATX II und III) (**13**, **14**).<sup>[37]</sup> Ebenfalls konnten die Alterlosine I und II (ALS I und II) (**20**, **21**) aus *Alternaria alternata* extrahiert werden.<sup>[38]</sup>

Aus dem Pilz *Stemphylium botryosum*, welcher morphologisch eng verwandt mit *Alternaria* ist, konnten die Stemphylotoxine I – IV (STTX I – IV) (**16**, **13**, **17**, **18**), sowie das Stemphyperlenol (STPOL) (**15**) gewonnen werden.<sup>[39]</sup> Dabei ist anzumerken, dass es sich bei ATX II (**13**) und STTX II (**13**) um dieselbe Verbindung handelt. Die Toxine STTX III (**17**) und STPOL (**15**) konnten später auch aus *Alternaria alternata* isoliert werden.<sup>[40, 41]</sup>

Es ist anzunehmen, dass neben den hier gezeigten Perylenchinonmetaboliten noch eine Vielzahl unentdeckter Mykotoxine existiert. Beispielsweise konnten die Metaboliten **19** und **22** aus *Alternaria tenuissima* SS77 erst 2016 von *Chagas et al.* isoliert werden.<sup>[42]</sup> Auch das vergleichsweise gering funktionalisierte Perylenchinon **23**, welches aus *Bulgaria inquinans* isoliert wurde, kann als Vertreter der Perylenchinonmetaboliten des Biphenyltyps angesehen werden.<sup>[43]</sup>



**Abbildung 4:** Verschiedene Schimmelpilzmetaboliten mit Perylenchinon-Strukturmotiv.

## 2.5. Toxikologie von *Alternaria*-Mykotoxinen mit Perylenchinonstruktur

Die von den Schimmelpilzen der Gattung *Alternaria* produzierten, Mykotoxine weisen in der Regel eine deutlich geringere Toxizität als die bereits erwähnten Aflatoxine auf. Dennoch ist die von den Mykotoxinen ausgehende Gefahr nicht zu unterschätzen. Durch die Befähigung Nutzpflanzen zu befallen, steigt das Risiko einer Exposition deutlich. Um die akuten und langfristigen Gesundheitsrisiken einschätzen zu können, liegen jedoch aktuell zu wenig toxikologische Daten vor. Zu dieser Einschätzung kamen 2003 das *Bundesamt für Risikobewertung* (BfR) und 2011 die *European Food Safety Authority* (EFSA) und empfehlen dringend weitere Untersuchungen zur Exposition und Toxikologie.<sup>[2, 44]</sup>

Bisherige toxikologische Untersuchungen wurden mit *Alternaria*-Extrakten durchgeführt. Dabei handelte es sich um ein Gemisch von Mykotoxinen, wodurch deren Wirkung durch gegenseitige Wechselwirkungen entweder verstärkt oder abgeschwächt sein kann. Bei Fütterungsexperimenten konnte die toxische Wirkung von *Alternaria*-Extrakten auf Ratten und Hühner belegt werden.<sup>[45]</sup> *Christensen* et al. beobachteten ebenfalls, dass die *Alternaria*-Extrakte ein größeres Gefahrenpotential gegenüber Ratten aufwiesen als die von *Aspergillus*.<sup>[46]</sup> Im *Ames-Salmonella*-Test konnte die mutagene Wirkung von *Alternaria*-Extrakten auf Prokaryoten gezeigt werden.<sup>[47]</sup> Zudem wirken diese mutagen auf eukaryotische Zellen.<sup>[48]</sup>

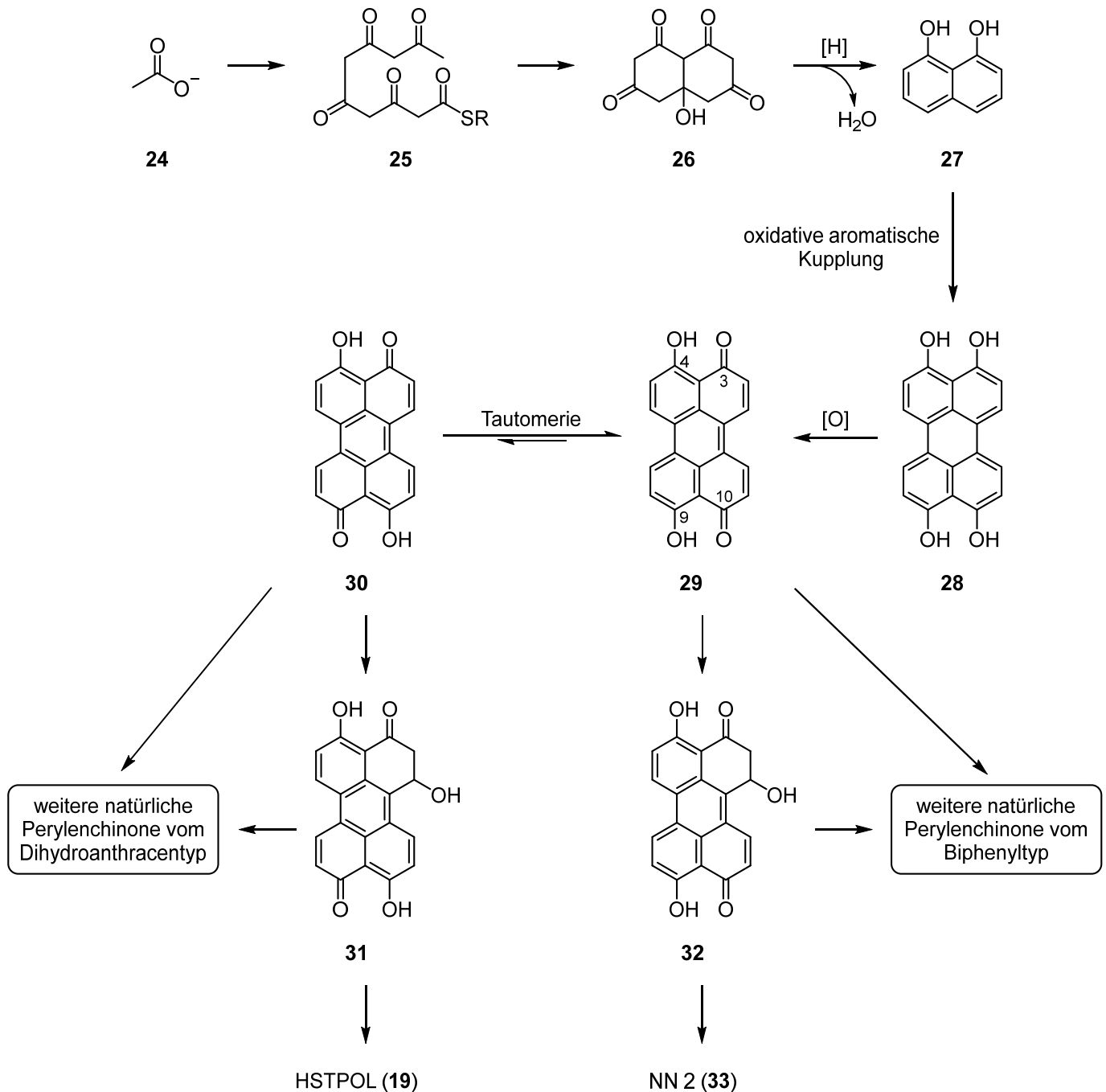
Die Verfügbarkeit von toxikologischen Daten der Reinstoffe ist sehr eingeschränkt. Die besten untersuchten *Alternaria*-Toxine sind die Resorecylsäurelactone wie AOH (**3**), AME (**4**) und TeA (**9**). Ihnen konnten in Untersuchungen fetotoxische, genotoxische und mutagene Eigenschaften nachgewiesen werden.<sup>[4, 5, 27, 48, 49]</sup>

Im Gegensatz dazu sind Perylenchinon-basierte *Alternaria*-Toxine, wie ATX I, II und III (**12**, **13** und **14**) deutlich schlechter untersucht. Bislang konnte festgestellt werden, dass die starke zytotoxische Wirkung von Alternariol (**3**) auf *HeLa*-Zellen von ATX II (**13**) um ein Zwölffaches übertroffen wird. Dagegen fällt die Wirkung von ATX I (**12**) relativ gering aus.<sup>[5]</sup> Des Weiteren wurde von *Fleck* et al. gezeigt, dass es sich bei ATX II (**13**) um ein mindestens 50-fach stärkeres Mutagen als AOH (**3**) handelt. Darüber hinaus ist es in der Lage, DNA-Strangbrüche zu verursachen.<sup>[50]</sup> Auch *Stack* et al. beobachteten starke mutagene Wirkungen bei Perylenchinon-basierten *Alternaria*-Toxinen. Der *Ames*-Test zeigt, dass es sich bei ATX III (**14**) um ein stärkeres Mutagen als ATX I (**12**) und ATX II (**13**) handelt.<sup>[37]</sup> Ebenfalls wurde bei Stemphyltoxin III (STTX III) (**17**) eine starke mutagene Wirkung festgestellt.<sup>[51]</sup>

Die Gefahr von *Alternaria*-Toxinen mit Perylenchinon-Motiv ist somit nicht zu unterschätzen. Daher wäre ein totalsynthetischer Zugang zu den entsprechenden Metaboliten für notwendige weiterführende Untersuchungen sehr wertvoll.

## 2.6. Biosynthese von Perylenchinonmetaboliten

Die Biosynthese Perylenchinon-basierter *Alternaria*-Toxine ist bisher nur wenig erforscht. *Okuno et al.*<sup>[36]</sup> konnten durch <sup>13</sup>C-isotopenmarkierte Acetateinheiten zeigen, dass die Perylenchinone den Polyketiden zuzuordnen sind. Schema 1 zeigt den von *Okuno et al.* postulierten Biosynthesepfad mit Ergänzungen von *Chagas et al.*<sup>[42]</sup>



**Schema 1:** Von *Okuno et al.*<sup>[36]</sup> vorgeschlagene Biosynthese von Perylenchinonmetaboliten mit Ergänzungen von *Chagas et al.*<sup>[42]</sup>

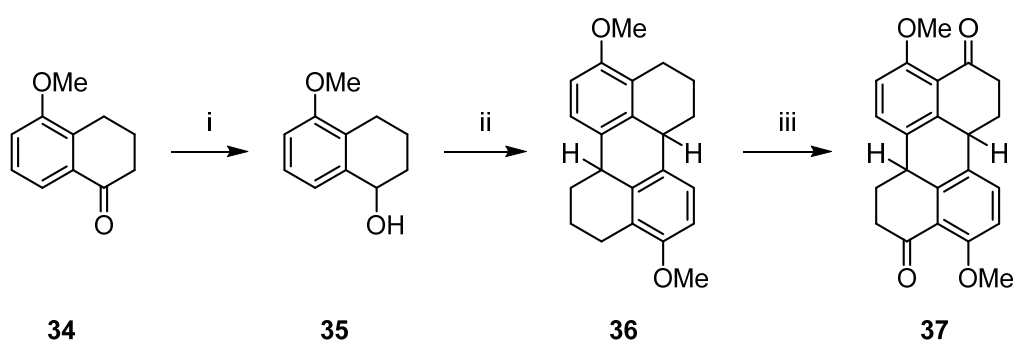
Zunächst werden die Acetateinheiten **24** zum Pentaketid **25** umgesetzt. Über eine anschließende formale Aldolkondensation und Eliminierung der CoA-Einheit wird die cyclische Einheit **26** erhalten.<sup>[52]</sup> Die Reduktion und gleichzeitige Eliminierung von Wasser führt zu dem 1,8-Dihydroxynaphthalin **27**. Dieses kann nun zum Vorläufer der Perylenchinone **28** dimerisieren.

*Okuno* et al. führen die Biosynthese der Perylenchinone auf Polyketide zurück, untersuchten allerdings nicht, ob sich alle Sauerstoffatome von Acetat-Vorläufern ableiten lassen. *Chagas* et al. stellen die Vermutung auf, dass die Sauerstoffatome an den Positionen 3, 4, 9 und 10 aus den Polyketideinheiten stammen und dass weitere Sauerstoffatome über Oxygenasen wie Cytochrom P450 (CYP450) eingeführt werden.<sup>[42]</sup>

*Chagas* et al. postulieren ebenfalls, dass es in der Biosynthese ein frühes Intermediat gibt, in dem zwei Tautomere miteinander im Gleichgewicht stehen. Dabei stellt das Tautomer **29** den Vorläufer der Perylenchinone des Biphenyltyps und **30** den Vorläufer des Dihydroanthracentyps dar. Ausgehend von diesen Tautomeren erfolgen an verschiedenen Positionen spezifische Reaktionen wie Reduktionen, Hydroxylierungen und/oder Epoxidierungen zu den entsprechenden Perylenchinonmetaboliten. Weiterhin ergaben Berechnungen, dass das Tautomer **29** stabiler als **30** ist, was die natürlich vorkommende, ungleiche Verteilung der Mykotoxine beider Perylenchinonstrukturtypen erklären könnte.<sup>[42]</sup>

## 2.7. Synthetische Vorarbeiten zu Perylenchinonmetaboliten aus *Alternaria*

Für *Alternaria*-Metaboliten des Dihydroanthracentyps wurden bereits einige Vorarbeiten geleistet. So gelangen Geiseler et al.<sup>[53]</sup> die Synthese des Grundgerüsts. Dazu wurde 5-Methoxy-1-tetralon (**34**) mit NaBH<sub>4</sub> zum entsprechenden Alkohol **35** reduziert. Nach einer anschließenden Hafniumtriflat-katalysierten doppelten *Friedel-Crafts*-Alkylierung konnte das Perylenderivat **36** erhalten werden. Pfaff et al.<sup>[54]</sup> konnten diesen Schritt unter Verwendung von BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> auf 62% verbessern. Allerdings wurde für diese Variante eine längere Reaktionszeit von 22 h benötigt. Eine anschließende Oxidation mit Chrom(VI)-oxid lieferte das Perylenchinon **37** (Schema 2).



**Schema 2:** Synthese des Perylenchinon **37** nach Geiseler<sup>[53]</sup> und Pfaff.<sup>[54]</sup> i) NaBH<sub>4</sub>, EtOH, RT, 65 h, quant. ii) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, MeCN, RT, 22 h, 62%. iii) CrO<sub>3</sub>, HOAc, RT, 48 h, 84%.

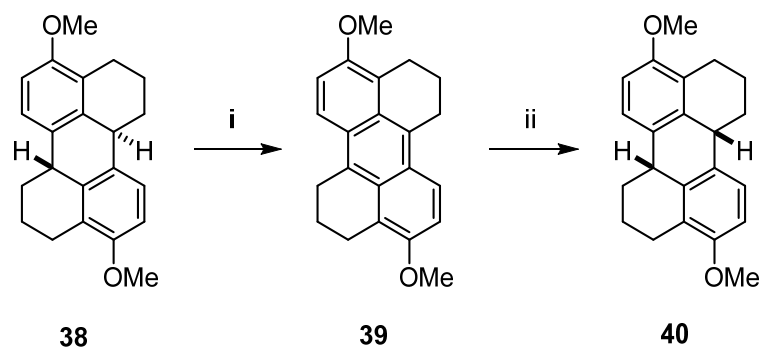
Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **37** wurde die Synthese mit Hexyloxy-Schutzgruppen durchgeführt. Es wurde eine deutlich verbesserte Löslichkeit beobachtet, allerdings konnte die Oxidation mit Chrom(VI)-oxid mit dem hexylgeschützten Grundgerüst nicht nachvollzogen werden. Auch konnte zu diesem Zeitpunkt die Konfiguration der Stereozentren nicht geklärt werden. Für die Synthese der *Alternaria*-Toxine müssen die eingezeichneten Wasserstoffatome zwingend *cis*- zueinanderstehen.

Pfaff et al.<sup>[54]</sup> stellten mittels Röntgenstrukturanalyse fest, dass es sich um das unerwünschte *trans*-Produkt handelt. Diese Beobachtung ist umso interessanter, da quantenchemische Berechnungen ergaben, dass das *cis*-Produkt um 31.3 kJ/mol stabiler ist. Basierend auf weiteren Rechnungen postulierten sie einen Mechanismus für die *Friedel-Crafts*-Alkylierung, der die Bildung des thermodynamisch ungünstigeren Produkts erklären kann.<sup>[54]</sup>

Weiterhin führten sie Untersuchungen zur Bildung des *cis*-Produkts ausgehend vom *trans*-Produkt durch. Basierend auf der thermodynamischen Präferenz wurde das *cis*-Produkt mittels Deprotonierung/Protonierung in einem Verhältnis von 8:1 (*cis:trans*) erhalten.

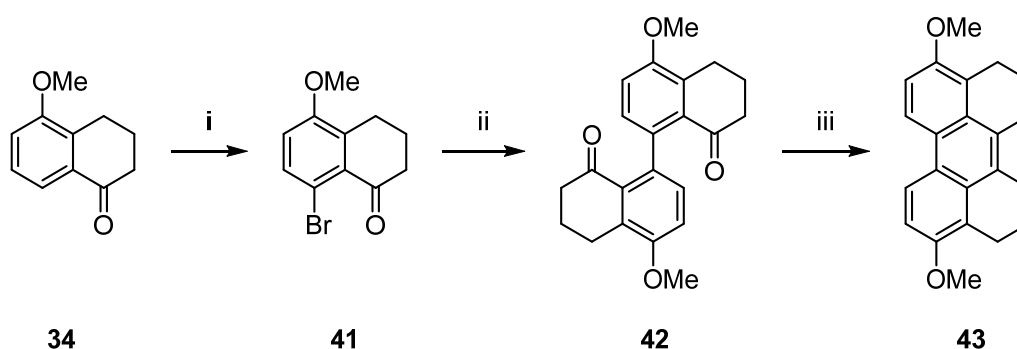


Allerdings wurde zu einem großen Anteil die Bildung des Anthracenderivats **39** beobachtet. Auch der Versuch über eine radikalische Isomerisierung führte nur zu einem geringen Anteil am *cis*-Produkt mit überwiegender Bildung des Anthracenderivats **39**. *Pfaff* et al. nutzten diesen Umstand und konnten in einer *Birch*-Reduktion das Anthracenderivat **39** zum thermodynamisch bevorzugten *cis*-Produkt **40** umsetzen (Schema 3).<sup>[54]</sup>



**Schema 3:** Synthese des *cis*-Octahydroperylen **40** nach *Pfaff*.<sup>[54]</sup> i) AIBN, *o*-Xylol, 8 d, 110 °C. ii) Li, NH<sub>3</sub> (fl.), THF, 58% über zwei Stufen.

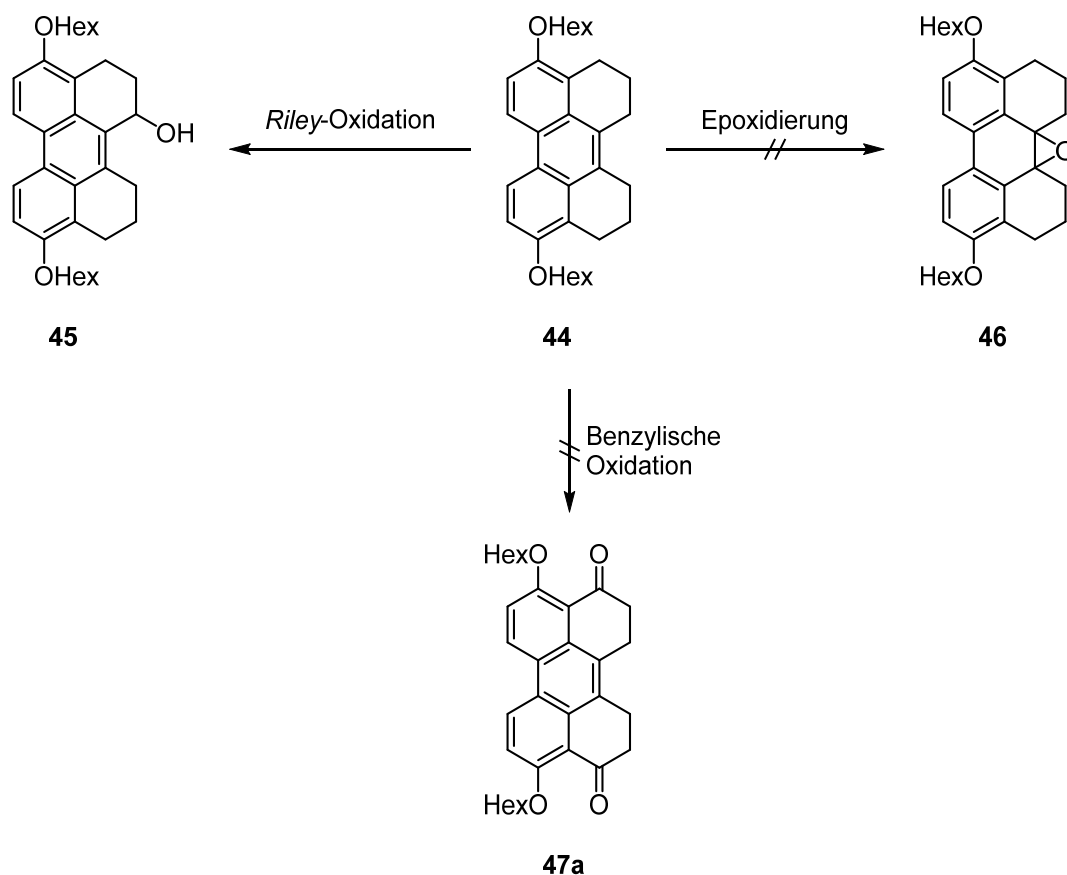
Auch für die *Alternaria*-Toxine des Biphenyltyps wurden von *Pfaff* bereits einige Vorarbeiten geleistet. Es gelang die Synthese des entsprechenden Grundgerüsts. Ausgehend von 5-Methoxy-1-tetralon (**34**) konnte in *para*-Position bromiert werden. Die Dimerisierung zum Biaryl **42** wurde über eine *Ullmann*-Kupplung erreicht. Der intramolekulare Ringschluss zum Hexahydroperylen **43** wurde mittels einer *McMurry*-Reaktion mit niedervalentem Titan vollzogen (Schema 4).



**Schema 4:** Synthese des Hexahydroperylens **43** nach *Pfaff*.<sup>[9]</sup> i) NBS, MeCN, RT, 24 h, 90%. ii) Cu-Pulver, DMS, Rückfluss, 3 h, 96%. iii) TiCl<sub>4</sub>, Zn, Pyridin, THF, Rückfluss, 18 h, 63%.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **43** wurde diese Synthese auch mit Hexyloxy-Schutzgruppen durchgeführt, was zu einer deutlichen Verbesserung der Löslichkeit und Ausbeute führte.

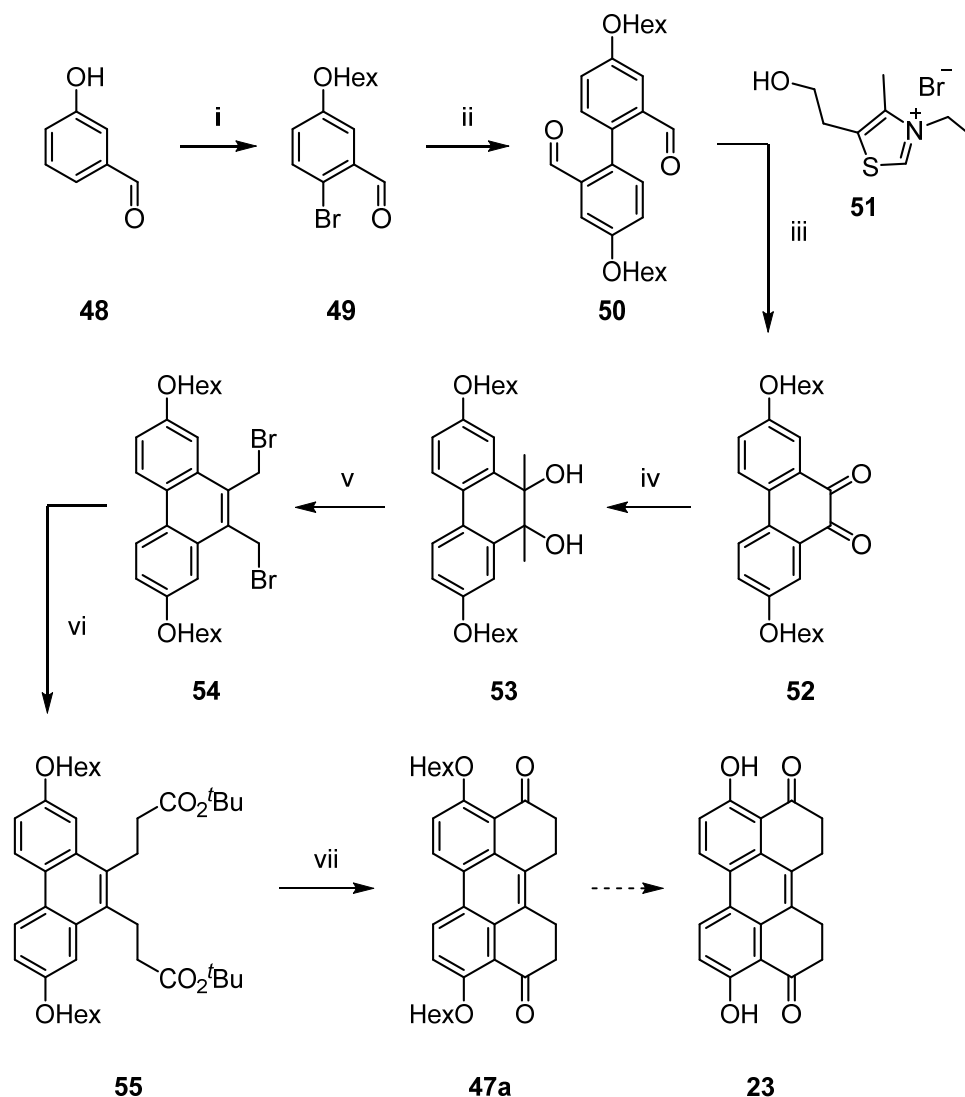
Zudem wurden verschiedene Versuche zur Funktionalisierung am hexylgeschützten Derivat **44** durchgeführt. So gelang die Einführung von Sauerstofffunktionalitäten mittels *Riley*-Oxidation und Epoxidierung. Die Oxidation in benzylicher Position hingegen gelang nicht (Schema 5).



**Schema 5:** Funktionalisierung des Hexahydroperylens **44** nach Pfaff.<sup>[9]</sup>

Weiterhin konnte das geschützte Perylenchinon-Grundgerüst **47a** über eine alternative Syntheseroute dargestellt werden (Schema 6). Ausgehend von 3-Hydroxybenzaldehyd (**48**) wurde, nach Einführung einer Hexyloxy-Schutzgruppe in *para*-Position bromiert. Das Biaryl **50** konnte über eine *Ullmann*-Kupplung gewonnen werden. Anschließend wurde der mittlere Ring durch eine Thiazoliumsalz-vermittelte Benzoinkondensation geschlossen. Nach vollständiger Oxidation zum Phenathrenchinon **52** folgte die Umsetzung mit einem Methyl-*Grignard*-Reagenz zum Diol **53**. Nach Rearomatisierung und anschließender *Wohl-Ziegler*-Bromierung mit NBS wurde das Dibromid **54** erhalten. Die Umsetzung mit dem Lithiumenolat von Essigsäure-*tert*-butylester ergab den Diester **55**. Der Schlüsselschritt, ein doppelter Ringschluss mit einer durch das *Eatons*-Reagenz vermittelten *Friedel-Crafts*-artigen Reaktion, lieferte das geschützte Perylenchinon **47a** in moderater Ausbeute.

Die Entschützung zum Perylenchinon **23** konnte allerdings nicht vollzogen werden, da entweder kein Umsatz oder die Zersetzung des Moleküls zu beobachten war.



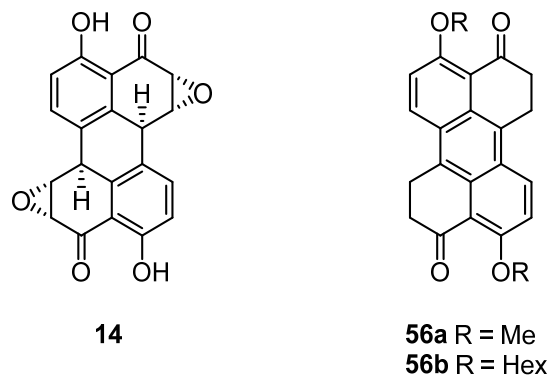
**Schema 6:** Synthese des geschützten Perylenchinon-Grundgerüsts **47a** nach *Pfaff*.<sup>[9]</sup>

i) 1. Bromhexan,  $K_2CO_3$ , DMF, 80 °C, 18 h, quant. 2.  $Br_2$ , AcOH, RT, 48 h, 86%. ii) Cu-Pulver, DMF, Rückfluss, 3 h, 56%. iii) 1. **51**,  $Et_3N$ , MeOH, Rückfluss, 20 h. 2. Luft, MeOH,  $H_2O$ , RT, 2.5 h, quant. über 2 Stufen. iv) MeMgI, THF/ $Et_2O$ , Rückfluss, 2 h, 64%. v) 1.  $PBr_3$ , DCM, RT, 18 h, 98%. 2. NBS, AIBN,  $CCl_4$ , Rückfluss, 6 h, 96%. vi) LDA,  $tBuOAc$ , THF; -78 °C, 2.5 h, 84%. vii) *Eatons*-Reagenz, 60 °C, 3 h, 54%.

### 3. Aufgabenstellung

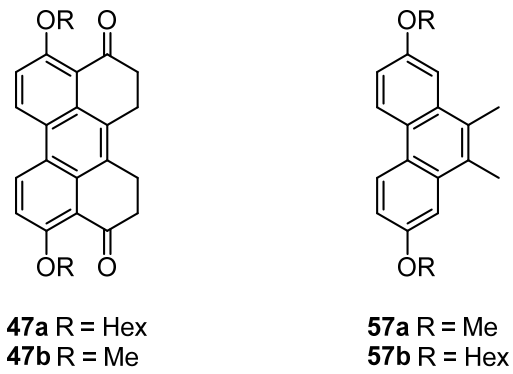
Das ausgehende Gefahrenpotential von Schimmelpilzen der Gattung *Alternaria* ist bis heute nicht einschätzbar. Durch den Befall von Nutzpflanzen können von ihnen produzierte toxische Metaboliten wie das gut untersuchte Alternariol (**3**), in prozessierte Nahrung gelangen und damit Mensch und Tier schädigen. Eine große Gruppe der aus *Alternaria* isolierten Sekundärmetaboliten besitzt eine Perylenchinon-Grundstruktur. Allerdings gestaltet sich die Extraktion dieser Metaboliten schwierig, da ihre Produktion stark von den Umgebungsbedingungen abhängt und eine Gewinnung oft nur in geringen Mengen möglich ist. So besteht die Problematik, dass für biologische und toxikologische Untersuchungen keine ausreichend großen Mengen zur Verfügung stehen. Daher besteht an der Totalsynthese dieses Perylenchinonmetaboliten ein großes Interesse.

Gegenstand dieser Arbeit ist die Entwicklung einer Synthesestrategie zum Aufbau von Perylenchinonmetaboliten mit Dihydroanthracen-Grundgerüst. Ein wichtiges Ziel ist die Synthese des funktionalisierten Grundgerüsts **56**, welches für weitere Funktionalisierungen zur Verfügung stehen soll.



**Abbildung 5:** Zu synthetisierender Vorläufer **56** für das Grundgerüst von Perylenchinon-Naturstoffen wie Alvertoxin III (**14**).

Zusätzlich sollen weitere Synthesestrategien entwickelt werden, um funktionalisierte Perylenchinone des Biphenyltyps zu erhalten. Der Fokus soll dabei auf dem Zugang von Phenanthrenen mit geeigneter Funktionalisierung in 9,10-Position liegen, die als Vorläufermoleküle zur Synthese des Grundgerüsts dienen.



**Abbildung 6:** Geeignetes Phenanthrenderivat **57** als Vorläufer des zu synthetisierenden Grundgerüsts **47**.

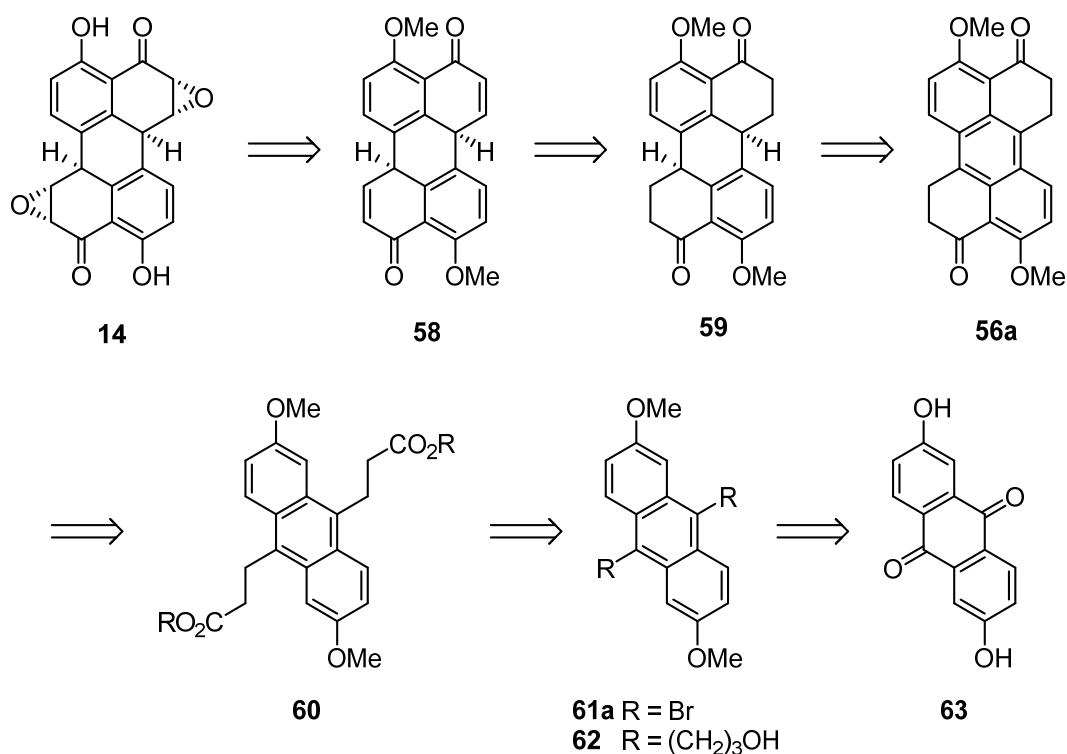
Weiterhin sollen ECD-Spektren (engl. electronic circular dichroism) von Naturstoffen mit abgeleiteter Perylenchinonstruktur mittels DFT-Rechnungen bestimmt und die Ergebnisse, wenn möglich, mit experimentellen Daten verglichen werden. Damit soll eine zuverlässige Zuordnung der absoluten Konfiguration der Naturstoffe ermöglicht werden.

## 4. Ergebnisse

### 4.1. Synthesebeiträge zu Perylenchinonen des Dihydroanthracentyps

#### 4.1.1. Retrosynthese

Die retrosynthetische Analyse wurde in Anlehnung an die Dissertation von *Oliver Geiseler* durchgeführt.<sup>[55]</sup> Dabei kann das Alvertoxin III (**14**) auf den Vorläufer **58** zurückgeführt werden. Eine Schwierigkeit hierbei ist die Möglichkeit der Aromatisierung. So könnte die Notwendigkeit bestehen, die Carbonylgruppen zu schützen. Die Hydroxygruppen sollten durch Alkyoxyschutzgruppen geschützt werden. Zur Vereinfachung wird in der retrosynthetischen Analyse nur der Methylether dargestellt.



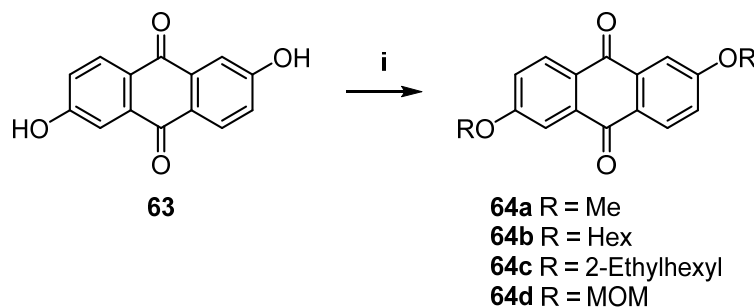
**Schema 7:** Retrosynthetische Analyse von Alvertoxin III (**14**).

Das Entfernen der Doppelbindungen führt zum funktionalisiertem Grundgerüst **59**. Wie von *Pfaff* beschrieben lässt sich die *cis*-Konfiguration mit einer *Birch*-Reduktion generieren. Um eine Reduktion der Carbonylgruppen zu vermeiden, besteht auch hier die Notwendigkeit, diese zu schützen.

Der Pentazyklus **56** lässt sich über eine doppelte *Friedel-Crafts*-Acylierung aus dem Anthracen **60** darstellen. Die dafür benötigten Carbonsäurederivate sind beispielsweise ausgehend von 9,10-Dibromanthracen (**61a**) über eine doppelte Palladium-katalysierte *Heck*-Reaktion mit anschließender Reduktion der Doppelbindung zugänglich. Ebenfalls stellt die Funktionalisierung geeigneter Reste in der 9,10-Position wie die Oxidation des Diols **62** zur Dicarbonsäure eine Möglichkeit dar. Diese lassen sich ausgehend von 2,6-Alkyoxyanthrachinon über geeignete Metallorganyle einführen und mit anschließender Reduktion zum Anthracenderivat **62** umsetzen. Das 9,10-Dibromanthracen (**61a**) soll durch Reduktion des Anthrachinons mit anschließender doppelter Bromierung synthetisiert werden.

### 4.1.2. Synthese von 2,6-Anthrachinonderivaten

Die benötigte Schutzgruppe sollte einerseits für die geplanten Reaktionsschritte stabil genug und andererseits am Ende problemlos zu entfernen sein. Diese Anforderungen werden durch Alkyloxyschutzgruppen erfüllt. Der einfachste Vertreter konnte nach Geiseler et al.<sup>[53]</sup> über eine Methylierung von 2,6-Dihydroxyanthrachinon (**63**) mit Dimethylsulfat und Kaliumcarbonat in Aceton eingeführt werden (Schema 8).



**Schema 8:** Darstellung von geschützten 2,6-Dihydroxyanthrachinonen. i) siehe Tabelle 1.

**Tabelle 1:** Bedingungen zur Darstellung von geschützten 2,6-Dihydroxyanthrachinonen.

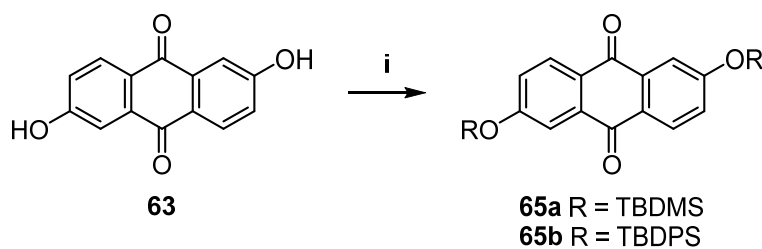
#	Bedingungen	Ausbeute	Literatur
1	Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Aceton, 75 °C, 8 h	<b>64a</b> (78%)	[53]
2	1-Bromhexan, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 90 °C, 20 h	<b>64b</b> (92%)	[56]
3	3-(Brommethyl)heptan, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 90 °C, 16 h	<b>64c</b> (39%)	[57]
4	MOM-Cl, DIPEA, CHCl <sub>3</sub> , 0 → 80 °C, 20 h	<b>64d</b> (79%)	[58]

Neben dem Substrat **64a** wurden in dieser Arbeit weitere geeignete Alkylether dargestellt (Schema 8). Die entsprechenden Produkte konnten mit Ausnahme von **64c** mit guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden (siehe Tabelle 1). Zudem wiesen die 2,6-Alkyloxyanthrachinone **64b** – **64d** durch die verlängerten Alkylreste in einer Vielzahl organischer Lösungsmittel eine bessere Löslichkeit als **65a** auf. Dennoch wurden folgende Synthesen zunächst an dem 2,6-Dimethoxyanthrachinon (**64a**) durchgeführt, da die Entfernung dieser Schutzgruppe zum Ende der Synthese als problemlos zu erwarten war.

Neben Alkyloxygruppen sollten die Schutzgruppen um Silylether ergänzt werden. Die Größe der Reste sollte für eine gesteigerte Löslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln sorgen und die geringere Stabilität das Entfernen zum Ende der Synthese erleichtern.



Zur Darstellung der Silylether wurde das 2,6-Dihydroxyanthrachinon (**63**) mit Imidazol als Base und den entsprechenden Silylchloriden in DMF umgesetzt (Schema 9).



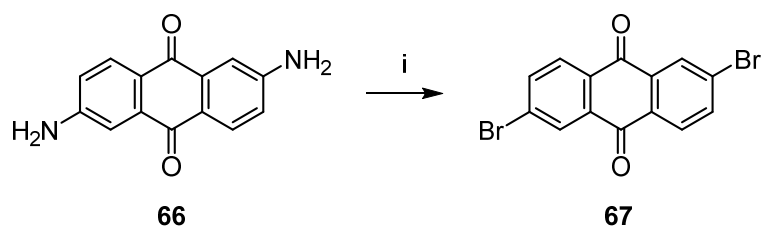
**Schema 9:** Darstellung von geschützten 2,6-Dihydroxyanthrachinonen. i) siehe Tabelle 2.

**Tabelle 2:** Bedingungen zur Darstellung von geschützten 2,6-Dihydroxyanthrachinonen.

#	Bedingungen	Ausbeute	Literatur
1	Imidazol, TBDMS-Cl, DMF, RT, 2 h	91%	[59]
2	Imidazol, TBDPS-Cl, DMF, RT, 21 h	88%	[60]

Das TBDMS-geschützte Anthrachinon **65a** konnte mit Imidazol als Base in DMF dargestellt werden. Die Ausbeute lag bei sehr guten 91% und damit um 13% höher als in der Literatur beschrieben.<sup>[59]</sup> Das Anthrachinon **65b** konnte unter Verlängerung der Reaktionszeit mit den gleichen Bedingungen dargestellt werden. Auch hier konnte die Ausbeute im Vergleich zur Literatur um 27% gesteigert werden (Tabelle 2).<sup>[61]</sup>

Weiterhin wurde das 2,6-Dibromanthrachinon (**67**) dargestellt. Dazu wurde das entsprechende Diamin **66** mit CuBr<sub>2</sub> und <sup>t</sup>BuNO<sub>2</sub> in MeCN als Lösungsmittel nach einem *Sandmeyer*-artigen Mechanismus umgesetzt (Schema 10).

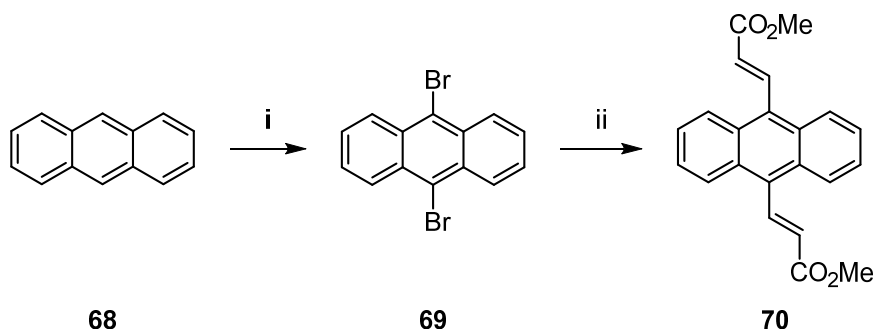


**Schema 10:** Darstellung von 2,6-Dibromanthrachinon (**67**). i) CuBr<sub>2</sub>, <sup>t</sup>BuNO<sub>2</sub>, MeCN, 70 °C, 18 h, 97%.

Die Ausbeute entspricht der Literatur.<sup>[62]</sup> Die Bromide sollen in der folgenden Synthese das Einführen von Alkyloxygruppen mittels einer *Ullmann*-Ether-Synthese ermöglichen.

### 4.1.3. Reduktion zu und Funktionalisierung von Anthracenderivaten

Die Synthese über das Dibromid **69** stellt eine Möglichkeit dar, die Seitenketten mit bereits vorfunktionalisierten Seitenketten über etablierte Methoden aufzubauen. Dazu wurde Anthracen (**68**) nach literaturbekannten Bedingungen in der 9- und 10-Position bromiert und anschließend mit Methylacrylat (**71**) in einer doppelten *Heck*-Reaktion zur Verbindung **70** umgesetzt (Schema 11).<sup>[63]</sup>



**Schema 11:** Bromierung von Anthracen in 9,10-Position mit anschließender doppelter *Heck*-Reaktion. i) NBS, LiClO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> (1:4), DCM, RT, 0.5 h, quant. ii) siehe Tabelle 3.

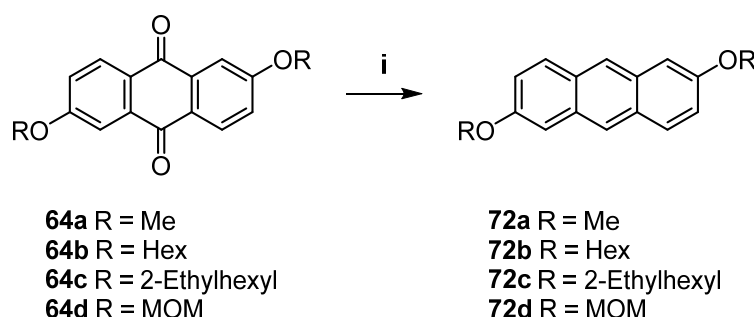
**Tabelle 3:** Reaktionsbedingungen der doppelten *Heck*-Reaktion zum Diester **70**.

#	Alkin	Reaktionsbedingungen	Ausbeute	Literatur
1		Pd(OAc) <sub>2</sub> , P( <i>o</i> -tol) <sub>3</sub> , Et <sub>3</sub> N, DMF, 120 °C, 2.5 d	64%	[64]
2		Pd(OAc) <sub>2</sub> , IMes·HCl, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 120 °C, 2.5 d	65%	[65]

Die durch die Synthese gegebene *E*-Konfiguration verhindert einen doppelten Ringschluss mittels *Friedel-Crafts*-Acylierung. Hier wäre eine Isomerisierung oder eine Hydrierung der Doppelbindung notwendig, um die benötigte räumliche Nähe für den Ringschluss herzustellen. Dennoch stellt diese Route eine einfache Möglichkeit dar, einen vorfunktionalisierten Pentazyklus zu synthetisieren. Daher soll diese Methodik auf 2,6-substituierte Anthracene übertragen werden.

### 4.1.3.1. Reduktion von Anthrachinonderivaten

Um die Synthese mit 2,6-substituierten Anthracenen nachvollziehen zu können, war die Reduktion der in Kapitel 4.1.2. synthetisierten Verbindungen notwendig (Schema 12).



**Schema 12:** Reduktion zu den Anthracenen **72a – d.** i) siehe Tabelle 4.

**Tabelle 4:** Untersuchte Reduktionsbedingungen an den Anthrachinonen **64a – d.**

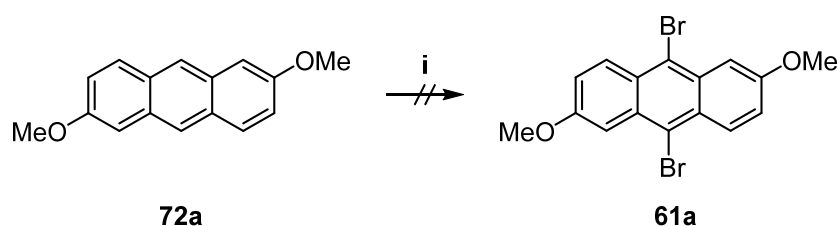
#	R	Bedingungen	Ausbeute	Literatur
1	Me	NaBH <sub>4</sub> , <i>i</i> PrOH, 90 °C, 16 h	95%	[53]
2	Hex	NaBH <sub>4</sub> , <i>i</i> PrOH, 90 °C, 16 h	29%	[53]
3	Hex	Zn, HOAc, 130 °C, 20 h	15%	[66]
4	2-Ethylhexyl	NaBH <sub>4</sub> , <i>i</i> PrOH, 90 °C, 16 h	16%	[53]
5	2-Ethylhexyl	Zn, HOAc, 130 °C, 20 h	8%	[66]
6	MOM	NaBH <sub>4</sub> , <i>i</i> PrOH, 90 °C, 16 h	60%	[53]

Im ersten Versuch konnte das methylgeschützte Anthrachinon **64a** nach *Geiseler* mit sehr guten Ausbeuten zum 2,6-Dimethoxyanthracen (**72a**) umgesetzt werden (Tabelle 4, Eintrag 1). Mit den gleichen Bedingungen, NaBH<sub>4</sub> in *i*PrOH, gelang es auch die Hexyl-, 2-Ethylhexyl- und MOM-geschützten Anthracene **72b – c** herzustellen (Tabelle 4, Einträge 2, 4, 6). Die Verbindungen **72b** und **72c** wurden dabei in Ausbeuten erhalten, die deutlich hinter den Erwartungen zurückblieben.<sup>[57]</sup> Nur das 2,6-Bis(methoxymethoxy)anthracen (**72d**) konnte in moderaten Ausbeuten dargestellt werden.

Auch eine Variante mit Zink/HOAc als reduktivem System führte nicht zu besseren Ergebnissen. Hier ist sogar ein Rückgang der Ausbeuten zu beobachten. In der Literatur werden weitere Protokolle beschrieben, die sich durch leichte Variation der Reaktionsbedingungen auszeichnen.<sup>[67-69]</sup> Allerdings wurden dadurch keine Verbesserungen der Ergebnisse erwartet, weshalb keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

### 4.1.3.2. Bromierungsversuche an Anthracenderivaten

Da das Methoxy-geschützte Anthracen **72a** am besten zugänglich war (siehe Kapitel 4.1.2.) sollten die im Weiteren beschriebenen Funktionalisierungen an diesem Substrat durchgeführt werden. Zudem vereinfachen die vorliegenden Methoxy-Gruppen die Auswertung der NMR-Spektren durch ein eindeutig zuzuordnendes Signal. Für die doppelte Bromierung wurde das 2,6-Dimethoxyanthracen (**72a**) unter den in der Literatur üblichen Bedingungen mit Br<sub>2</sub> in HOAc umgesetzt (Schema 13).



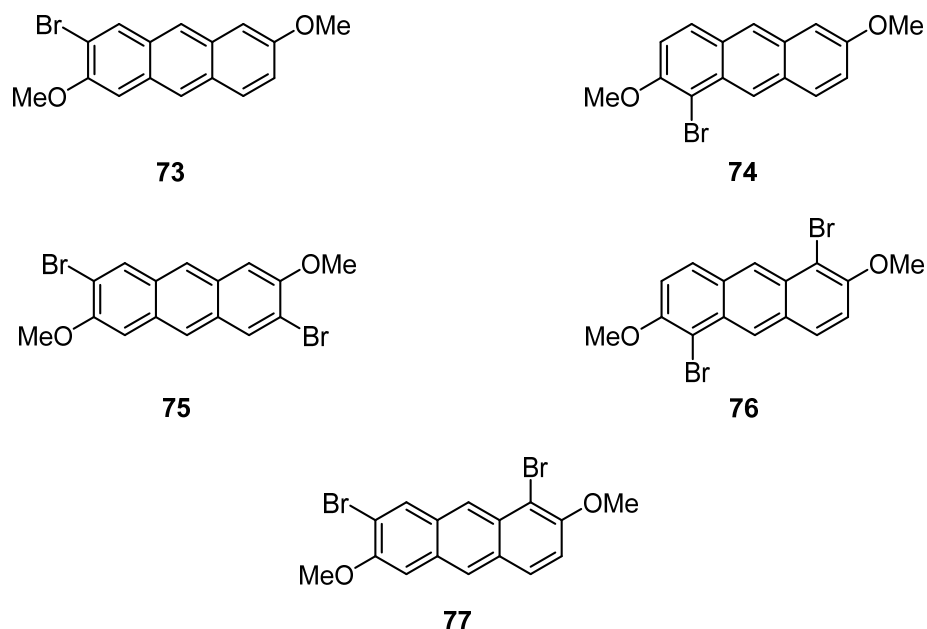
**Schema 13:** Darstellung von 9,10 Dibromanthracen **61a**. i) Br<sub>2</sub>, HOAc, RT, 1 h.

Nach der Aufarbeitung wurde mittels Dünnschichtchromatographie eine Vielzahl von Fraktionen detektiert. Auch durch mehrmalige säulenchromatographische Aufreinigung konnten diese nicht voneinander getrennt werden. Die Auswertung des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums deutet auf Substitutionen in unterschiedlichen Positionen hin. Um die Bildung der Nebenprodukte zu unterdrücken, wurden weitere Untersuchungen mit leichten Variationen der Reaktionsbedingungen durchgeführt (Tabelle 5).

**Tabelle 5:** Versuche zur doppelten Bromierung der Verbindung **61a**.

#	Bedingungen	Ausbeute	Literatur
1	Br <sub>2</sub> , HOAc, 0 °C, 0.5 h	-	[70]
2	Br <sub>2</sub> , DCM, 0 °C → RT, 1 h	-	[71]
3	Br <sub>2</sub> , CHCl <sub>3</sub> , 0 °C → RT, 2 h	-	[72]
4	NBS, DCM, 0 °C → RT, 2 h	-	[71]
5	NBS, CHCl <sub>3</sub> , 0 °C → RT, 2 h	-	[72]
6	NBS, DMF, 0 °C → RT, 16 h	-	[57]

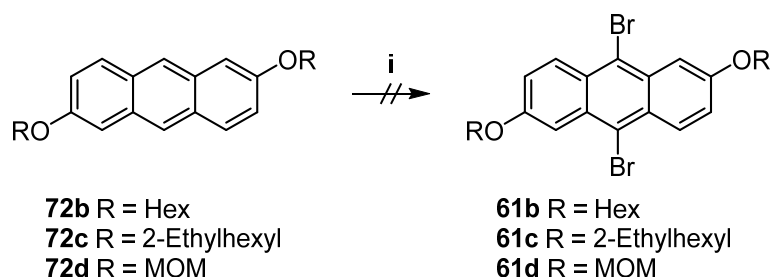
In einem ersten Versuch wurde die Reaktion unter kinetischer Kontrolle mit einer kürzeren Reaktionszeit durchgeführt (Tabelle 5, Eintrag 1) und in weiteren Untersuchungen das Lösungsmittel variiert (Tabelle 5, Eintrag 2 und 3). Die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der schwer voneinander trennbaren Produkte deuteten auf ein Produktgemisch der einfach und doppelt *ortho*-substituierten Positionen (bezogen auf die Methoxygruppe) hin (Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Mögliche Bromierungsprodukte.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Methoxygruppe die reaktivste Position im Anthracen durch ihre aktivierende Eigenschaft verschiebt und dadurch die Substitution in der 9,10-Position verhindert. Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde bei diesen Reaktionen auf weitere Aufreinigungsschritte verzichtet. Weiterhin sollte auch der Einfluss des Bromierungsreagenz in der Reaktion untersucht werden. Dazu wurden die zuvor beschriebenen Bedingungen auf NBS angepasst (Tabelle 5, Eintrag 4, 5). Auch hier wurden die gleichen Beobachtungen getätigt. In einem letzten Versuch wurden, die in einem Patent beschriebenen Reaktionsbedingungen für eine doppelte Bromierung in der 9,10-Position von 2,6-Bis-(2-ethylhexyloxy)anthracen (**72c**), auf das Anthracen **72a** übertragen (Tabelle 5, Eintrag 6). Auch hier gelang durch säulenchromatographische Aufreinigung keine Trennung der Reaktionsprodukte.

Die schwierige Aufreinigung der Reaktionsgemische lässt sich möglicherweise durch die schlechte Löslichkeit der methoxygeschützten Produkte erklären. Daher wurden die Bromierung auf die Anthracene **72b – d** übertragen (Schema 14).

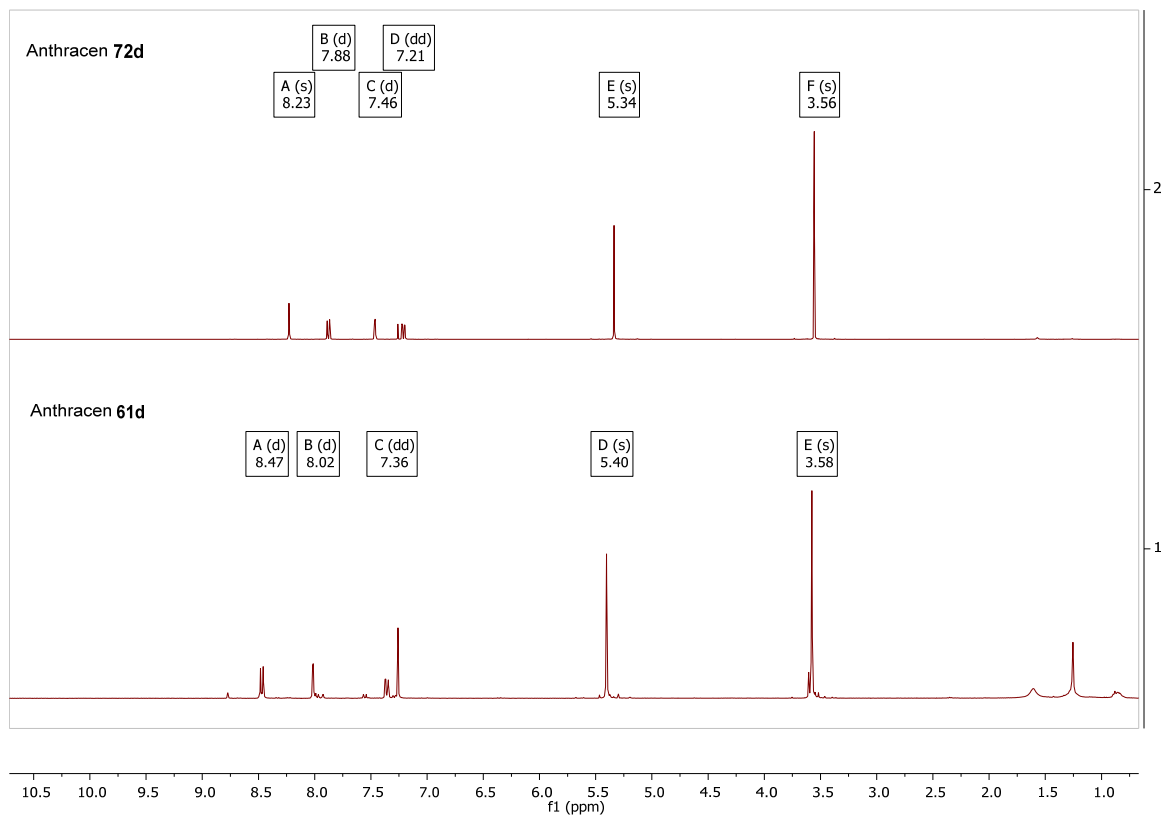


**Schema 14:** Darstellung der 9,10 Dibromanthracen **61b – d.** i) siehe Tabelle 6.

**Tabelle 6:** Versuche zur doppelten Bromierung der Verbindungen **61b – d.**

#	R =	Bedingungen	Ausbeute	Literatur
1	Hex	NBS, DMF, 0 °C → RT, 16 h	-	[57]
2	2-Ethylhexyl	NBS, DMF, 0 °C → RT, 16 h	-	[57]
3	MOM	NBS, DCM, 0 °C → RT, 5 h	<b>3%</b>	[71]

Mit den Bedingungen aus der Patentvorschrift von *Hosokawa*<sup>[57]</sup> konnten für das Hexyl-geschützte Anthracen **72b** wie zuvor lediglich einfach und doppelt *ortho*-substituierte Nebenprodukte nachgewiesen und das Ethylhexyl-geschützte Produkt **72c** entgegen den Literaturangaben nicht isoliert werden. Lediglich bei dem MOM-geschützten Anthracen **72d** wurde eine verunreinigte Fraktion isoliert, die auf das gewünschte Produkt **61d** hindeutete. Die sehr geringe Ausbeute ermöglichte keine weitere Aufreinigung und keine weiterführende Analytik. Zudem wurde eine Verfärbung über Nacht von hellgelb zu dunkelgrün beobachtet, was auf eine Zersetzung des Produktes hindeutet. Ein weiteres <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigte diese Vermutung.

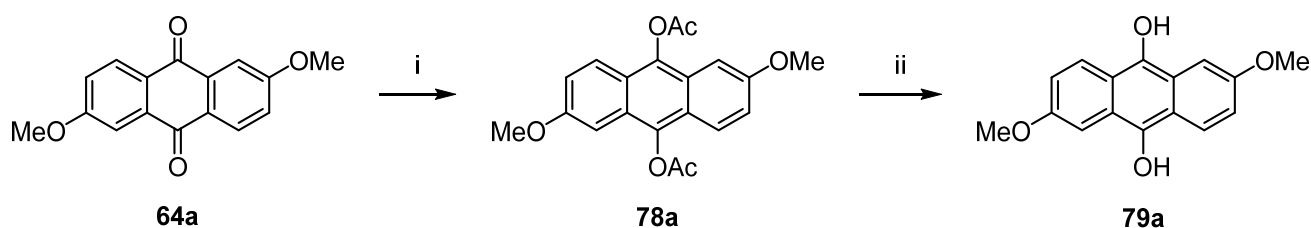


**Abbildung 8:** <sup>1</sup>H-NMR vom dibromierten Anthracen **61d** mit leichten Verunreinigungen.

Aufgrund der beobachteten doppelten *ortho*-Substitution der Anthracene **72a – c** und der sehr schlechten Ausbeute beim Dibromanthracen **61d** wurden keine weitere Bromierungsversuche unternommen.

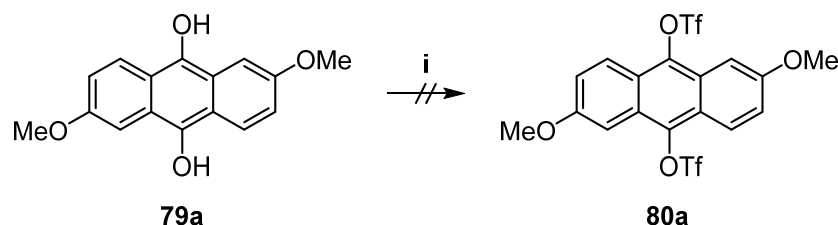
### 4.1.3.3. Synthese von Anthracen-9,10 bis(triflaten)

In der Literatur sind neben Bromiden auch Triflate als Edukte für die *Heck*-Reaktion beschrieben.<sup>[73, 74]</sup> Für die Realisierung waren Hydroxy-Gruppen in der 9,10-Position der Anthracene notwendig. Hierfür wurde in einem ersten Schritt das 2,6-Dimethoxyanthrachinon (**64a**) nach den Reaktionsbedingungen von *Bauch* et al.<sup>[75]</sup> umgesetzt. Nach dem Entschützen mit  $K_2CO_3$  und NaOAc in MeOH konnte das Diol **79a** mit sehr guten Ausbeuten erhalten werden (Schema 15).



**Schema 15:** Darstellung von 9,10-Dihydroxyanthracen **79a**. i) Zn, NaOAc,  $Ac_2O$ , 150 °C, 4 h, 96%. ii)  $K_2CO_3$ , NaOAc, MeOH, RT, 1 h, 88%.

Im Anschluss galt es die Hydroxygruppen in Triflate zu überführen. Hierfür wurde das Diol **79a** mit den in der Literatur üblichen Bedingungen,  $Tf_2O$  und Pyridin in DCM, umgesetzt (Schema 16).<sup>[76, 77]</sup>



**Schema 16:** Darstellung des Ditriflats **80a**. i) siehe Tabelle 7.

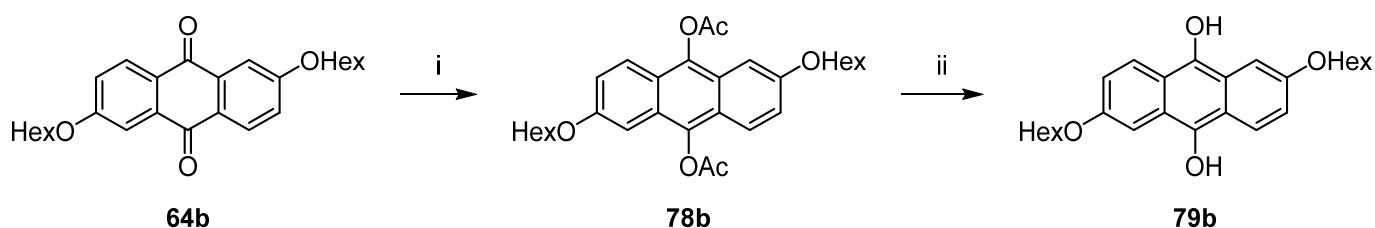
**Tabelle 7:** Reaktionsbedingungen zur Darstellung vom Ditriflat **80a**.

#	Bedingungen	Äquivalente $Tf_2O$	Ausbeute
1	$Tf_2O$ , Pyridin, DCM, 0 °C, 2 h	5	-
2	$Tf_2O$ , Pyridin, DCM, 0 °C → RT, 5 h	10	-
3	$Tf_2O$ , Pyridin, DCM, 0 °C → RT, 24 h	10	-



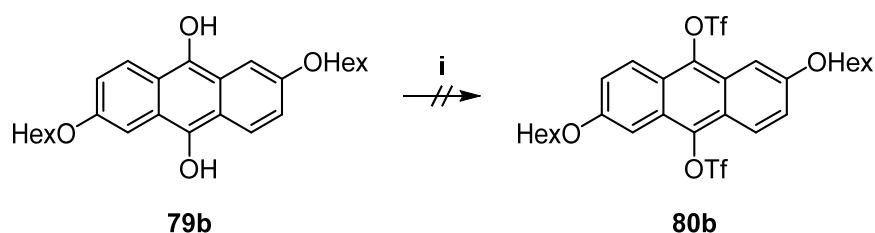
Bei der Durchführung zeigten sich deutliche Löslichkeitsprobleme. Da sich das Edukt selbst in einem deutlichen Überschuss an Lösungsmittel nicht vollständig löste, wurde die Reaktion in Suspension durchgeführt. Um die geringere Konzentration an Edukt auszugleichen, erfolgten Versuche mit verlängerter Reaktionszeit und gesteigerten Äquivalenten an  $\text{Tf}_2\text{O}$ . Wahrscheinlich bedingt durch die Löslichkeitsprobleme wurde keine Produktbildung beobachtet und es wurden daher keine weiteren Triflat-Synthesen am 2,6-Dimethoxyanthracen-9,10-diol (**79a**) durchgeführt.

Um diese Problematik zu umgehen sollte die Synthese auf das Hexyloxyderivat **79b** übertragen werden. Dazu wurde das Anthrachinon **64b** ebenfalls reduktiven Bedingungen unterworfen. Das acetylgeschützte Anthracen wurde mit einer sehr guten Ausbeute von 91% erhalten. Die Schutzgruppen ließen sich unter leichter Variation der zuvor verwendeten Reaktionsbedingungen entfernen. Dabei fiel die Ausbeute mit 84% gegenüber dem Diol **79a** etwas geringer aus (Schema 17).



**Schema 17:** Darstellung von 9,10-Dihydroxyanthracen **79b**. i) Zn, Pyridin,  $\text{Ac}_2\text{O}$ , 130 °C, 4 h, 91%. ii)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , NaOAc, MeOH, 70 °C, 2 h, 84%.

Das Überführen der Hydroxygruppen sollte mit den zuvor beschriebenen Bedingungen mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  und Pyridin in DCM erfolgen (Schema 18).



**Schema 18:** Darstellung des Ditriflats **80b**. i) siehe Tabelle 8.

**Tabelle 8:** Reaktionsbedingungen zur Darstellung vom Ditriflat **80b**.

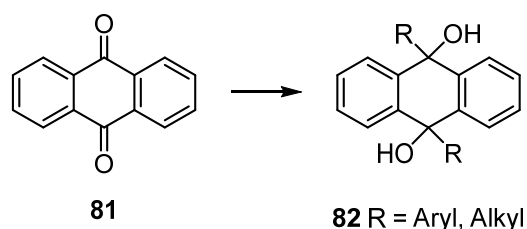
#	Bedingungen	Ausbeute	Literatur
1	Tf <sub>2</sub> O, Pyridin, DCM, 0 °C → RT, 3 h	-	[76]
2	Tf <sub>2</sub> O, Pyridin, DCM, 0 °C → RT, 16 h	-	[76]
3	Tf <sub>2</sub> O, Et <sub>3</sub> N, DCM, 0 °C → RT, 5 h	-	[78]
4	Tf <sub>2</sub> O, NaH, THF, 0 °C → RT, 16 h	-	[79]

Auch hier kam es beim Vorlegen des Edukts **79b** in DCM bei 0 °C zu Löslichkeitsproblemen. Bei der Zugabe der Reagenzien ging es jedoch vollständig in Lösung. Allerdings kam es auch hier mit verlängerten Reaktionszeiten nicht zum Produkt **80b** (Tabelle 8, Eintrag 1, 2). Um die Möglichkeit der unvollständigen Deprotonierung auszuschließen, wurden weitere Untersuchungen mit Et<sub>3</sub>N als stärkere Base durchgeführt. Hier konnte ebenfalls kein Umsatz zum Produkt **80b** beobachtet werden (Tabelle 8, Eintrag 3). In einem letzten Versuch wurde die Reaktion mit NaH als Base in THF durchgeführt. Nach der Deprotonierung und Zugabe von Tf<sub>2</sub>O bildete sich über Nacht eine gallertartige Substanz, welche sich in keinen der gängigen organischen Lösungsmittel aufnehmen ließ. Die Vermutung liegt nahe, dass eine Polymerisationsreaktion stattgefunden hat.

Aufgrund der Schwierigkeit 9,10-Anthracenhalide und -triflate darzustellen, wurde diese Syntheseroute nicht weiterverfolgt und der im folgenden Kapitel aufgezeigte Zugang zu weiteren Anthracenderivaten untersucht.

#### 4.1.4. Funktionalisierung über Allyl-Metallorganyle

Eine weitere Möglichkeit das Anthracen **60** aufzubauen, sollte durch die Addition von Metallorganylen realisiert werden. Zur Darstellung des Diols **82** werden in der Literatur Synthesen am Anthrachinon (**81**) mit *Grignard*- und Lithium-Organylen beschrieben.<sup>[80-83]</sup>

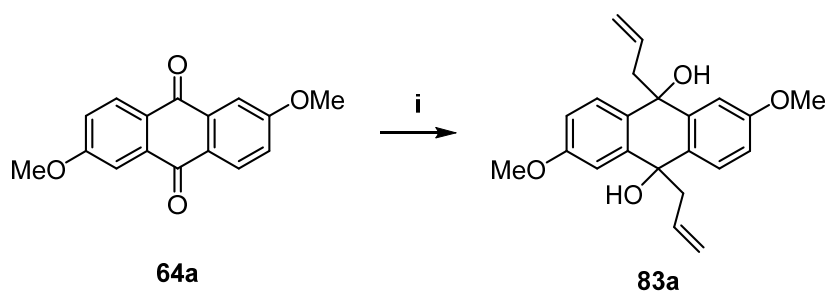


**Schema 19:** Mögliche *Grignard*-Reaktion.

Diese sollen auf die zuvor geschützten 2,6-Dihydroxyanthrachinone übertragen werden. Trotz geringerer Löslichkeit wurden diese und folgende Untersuchungen zunächst am 2,6-Dimethoxyanthrachinon (**64a**) durchgeführt, da das deutliche Signal der Methoxygruppe die Auswertung in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wesentlich erleichtert. Zudem ist zu erwarten, dass die Gruppe zum Ende der Synthese problemlos wieder entfernt werden kann.

##### 4.1.4.1. *Grignard*-Reaktion

Zunächst sollte die *Grignard*-Reaktion untersucht werden. Die Wahl des Organyls fiel auf Allylmagnesiumbromid (Schema **20**). Die benötigte C<sub>3</sub>-Einheit ist durch dessen Struktur gegeben. Weiterhin sollte die Allylgruppe keine unerwünschten Nebenreaktionen in den nachfolgenden Sequenzen eingehen. Zudem ermöglicht die endständige Doppelbindung der Allylgruppe über eine Hydroborierung und anschließende Behandlung mit NaOH und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> den Zugang zu primären Alkoholen.



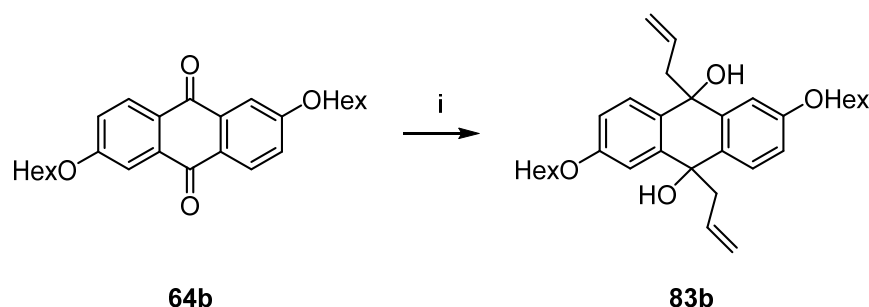
**Schema 20:** Darstellung von **83a**. i) siehe Tabelle 9.

**Tabelle 9:** Untersuchte Reaktionsbedingungen für die doppelte *Grignard*-Reaktion zum Diol **83a**.

#	<i>Grignard</i> -Reagenz	LM	T [°C]	t [h]	Ausbeute	Literatur
1	Allylmagnesiumbromid (1M in Et <sub>2</sub> O)	Et <sub>2</sub> O	40	72	< 2%	[80]
2		THF	0	3	-	[84]
3			0 → RT	16	-	[84]
4			70	6	-	[80]
5		Toluol	0	3	-	[81]
6			0 → RT	24	-	
7			110	4	10%	
8			110	16	11%	
9			130	24	11%	
10			130	65	<b>12%</b>	

In einem ersten Versuch wurde das Anthrachinon **64a** unter klassischen Bedingungen in Et<sub>2</sub>O mit dem kommerziell erworbenen Allylmagnesiumbromid (1M in Et<sub>2</sub>O) umgesetzt (Tabelle 9, Eintrag 1).<sup>[80]</sup> Bei der Durchführung zeigten sich die schon zuvor beschriebenen Löslichkeitsprobleme. Die DC-Kontrolle zeigte nach acht Stunden keinen Umsatz, weswegen die Reaktionszeit auf 72 h erhöht wurde. Nach Aufarbeitung der Reaktion wurde das Produkt mit < 2% Ausbeute erhalten. Um die Reaktion bei höheren Temperaturen durchführen zu können und für das bessere Lösungsvermögen wurden weitere Reaktion in THF durchgeführt. Zunächst wurde die Reaktion unter kinetischer Reaktionskontrolle durchgeführt. Nach drei Stunden konnte kein Umsatz beobachtet werden. Nach dem Erhöhen der Reaktionszeit und Temperatur konnte bei der Reaktionskontrolle eine Vielzahl von nichttrennbaren Produktfraktionen beobachtet werden (Tabelle 9, Eintrag 2, 3, 4). In Anlehnung an *Taylor et al.*<sup>[81]</sup> wurden weitere Synthesen in Toluol durchgeführt. Erst nach deutlicher Erhöhung der Reaktionstemperatur konnte das Substrat **83a** mit einer Ausbeute von 10% isoliert werden (Tabelle 9, Eintrag 7). Interessant war, dass selbst bei Umsetzung mit überstöchiometrischen Mengen an *Grignard*-Reagenz Edukt reisoliert werden konnte, jedoch niemals das nur einfach umgesetzte Hydroxyketon. Es scheint hier eine weitere thermodynamische oder kinetische Hemmung vorzuliegen. Zusätzliche Versuche zeigen, dass eine weitere Steigerung der Reaktionszeit und -temperatur einen geringen Einfluss auf den Umsatz haben. Damit konnte das Diol **83a** erhalten werden, wenn auch nur mit einer Ausbeute von 12%.

Durch ihre deutlich höhere Löslichkeit in gängigen organischen Lösungsmitteln boten sich die Anthrachinone **64 b – d** und **65a, b** für weitere Untersuchungen an. Durch die geringere Stabilität der Silylether-Schutzgruppen gegenüber den geplanten Synthesen, wurden Verbindungen **65a** und **b** zunächst nicht umgesetzt. Aufgrund der höchsten Ausbeute bei der Darstellung fiel die Wahl für diese und weiterführende Untersuchungen auf das hexyloxygeschützte Anthrachinon **64b**. Dazu wurde in weiteren Versuchen Allylmagnesiumbromid mit der Verbindung **64b** umgesetzt (Schema **21**).



**Schema 21:** Synthese des Diols **83b**. i) siehe Tabelle **10**.

**Tabelle 10:** Untersuchte Reaktionsbedingungen für die doppelte *Grignard*-Reaktion zum Diol **83b**.

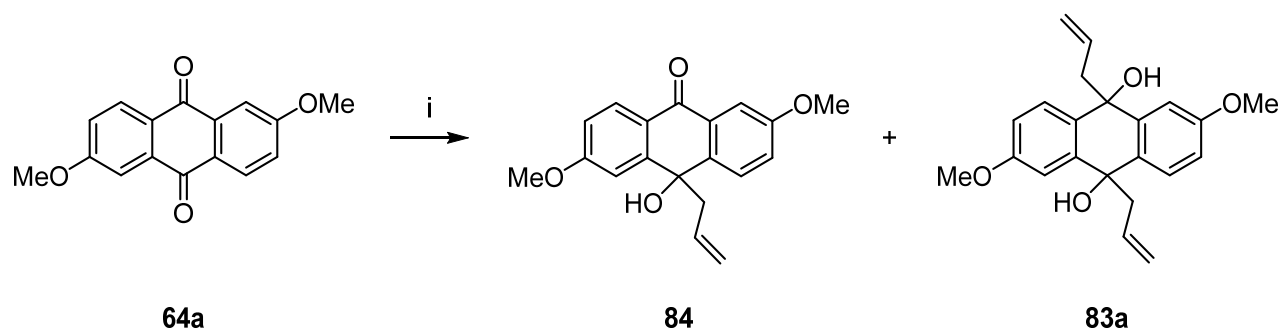
#	<i>Grignard</i> -Reagenz	LM	T [°C]	t [h]	Ausbeute	Literatur
1	Allylmagnesiumbromid (1M in Et <sub>2</sub> O)	Et <sub>2</sub> O	0 → RT	16	-	[84]
2		THF	0 → RT	16	-	[84]
3		THF	70	6	-	[80]
4		Toluol	0 → RT	16	-	[81]
5		Toluol	110	16	20%	[81]

Durch das deutlich gesteigerte Löslichkeitsvermögen wurde die Reaktion zu Beginn unter klassischen *Grignard*-Bedingungen in Et<sub>2</sub>O durchgeführt.<sup>[80]</sup> Nach beendeter Reaktion wurde bei der Dünnschichtchromatographie nur eine Vielzahl von Produktfraktionen beobachtet (Tabelle **10**, Eintrag 1). Auch die Variation des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur führte nicht zum gewünschten Produkt (Tabelle **10**, Eintrag 2, 3, 4). Mit den angepassten Reaktionsbedingungen von *Taylor et al.* gelang es, das Diol **83b** mit einer Ausbeute von 20% zu isolieren. Damit konnte die Ausbeute gegenüber dem Methoxy-geschützten Anthracen **83a** nahezu verdoppelt werden.

Mit dem Ziel, eine effiziente Totalsynthese für Perylenchinone des Dihydroanthracentyps zu entwickeln und die Ausbeute für die Synthese eines geeigneten Anthracen-Vorläufers weiter zu steigern, wurde im folgenden Kapitel die *Barbier*-Reaktion als weiterer Zugang untersucht.

#### 4.1.4.2. *Barbier*-Reaktion

In einem weiteren Ansatz wurde die *Barbier*-Reaktion untersucht. Diese wird bevorzugt für die Reaktion von Allyl- oder Benzylbromiden eingesetzt.<sup>[85]</sup> Pan et al beschreiben eine einfache Indium-vermittelte Allylierung von substituierten Anthrachinonen.<sup>[86]</sup> Unter Anpassung der Reaktionsparameter für eine doppelte Allylierung sollte das Anthrachinon **64a** entsprechend umgesetzt werden (Schema 22).



**Schema 22:** Untersuchung der *Barbier*-Reaktion. i) siehe Tabelle 11.

**Tabelle 11:** Untersuchte Reaktionsbedingungen für die doppelte *Barbier*-Reaktion zum Diol **83a**.

#	Bedingungen	T [°C]	t [h]	Äquiv.	Produkt
1	In, NaI, Allylbromid, DMF	RT	16	2.10	<b>(84)</b> 49%
2			16	4.20	<b>(84)</b> 70%
3			72		<b>(84)</b> 48%
4		40	16	2.10	<b>(84)</b> 47%
5		60			<b>(84)</b> 39%
6		100			<b>(84)</b> + <b>(83a)</b>
7		100			72

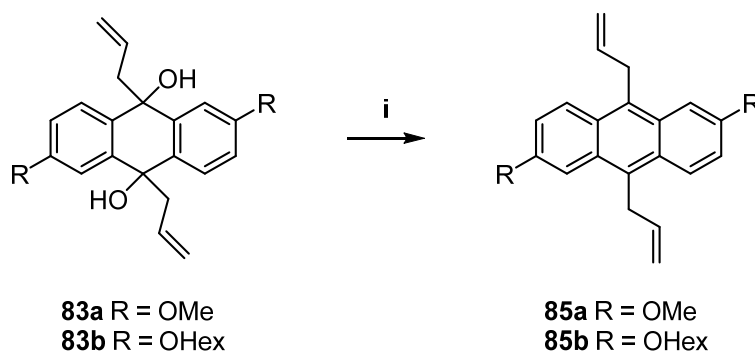
In einem ersten Versuch wurden die in der Literatur beschriebenen Reaktionsbedingungen auf das Dion **64a** angewandt. Wie zu erwarten konnte das einfache Additionsprodukt ohne weitere Aufreinigung in moderater Ausbeute erhalten werden.

Diese konnte unter Erhöhung der Äquivalente des Indiumorganyls auf 70% gesteigert werden (Tabelle 11, Eintrag 1, 2). Um das doppelte Additionsprodukt zu erhalten, wurden Parameter wie die Reaktionszeit und -temperatur variiert. In mehreren Versuchen wurde dabei zunächst das einfache Produkt erhalten, wobei die Ausbeute mit steigenden Temperaturen sank (Tabelle 11, Einträge 3, 4, 5). Bei 100 °C gelang es jedoch, das doppelte Additionsprodukt nachzuweisen (Tabelle 11, Eintrag 6). Durch eine längere Reaktionszeit von 72 h konnte das Diol **83a** mit einer Ausbeute von 15% isoliert werden (Tabelle 11, Eintrag 7). Diese Ergebnisse zeigen, dass Temperaturen bis 60 °C nicht für eine doppelte Reaktion zu dem Diol **83a** ausreichen, was auf eine zu niedrige Aktivierungsenergie hindeutet. Bei 100 °C reicht die Aktivierungsenergie und das Organyl kann doppelt reagieren. Weiterhin liegt durch die sinkenden Ausbeuten die Vermutung nahe, dass sich das Organyl bei erhöhten Temperaturen zu zersetzen beginnt.

Damit konnte die Ausbeute gegenüber dem *Grignard*-Reagenz leicht gesteigert und ein weiterer Zugang zum Diol **83a** aufgezeigt werden. Durch den Kostenfaktor von Indium wurde dieser Ansatz jedoch nicht weiterverfolgt.

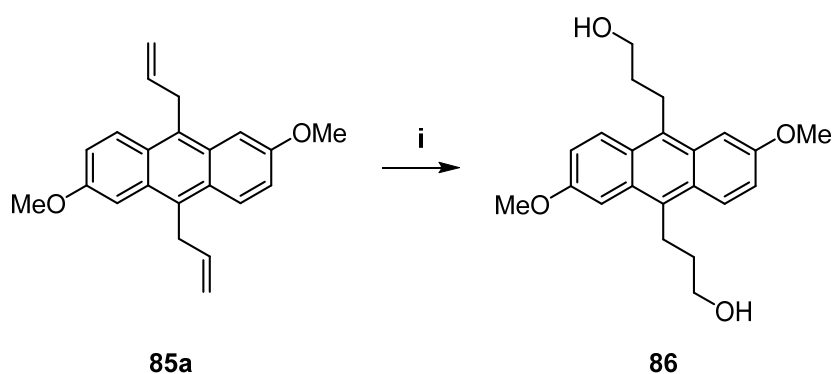
#### 4.1.4.3. Reduktive Aromatisierung und Funktionalisierung der Seitenkette

Für die folgenden Syntheseschritte wurden jeweils die Anthracene **85a** und **85b** benötigt. Diese sollten über eine reduktive Aromatisierung dargestellt werden. Dazu wurden die Dirole **83a** und **83b** in Anlehnung an *Vougioukalakis et al.*<sup>[87]</sup> unter reduktiven, *Lewis*-sauen Bedingungen mit  $\text{Et}_3\text{SiH}$  und  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  in DCM umgesetzt. Nach einer Stunde bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  konnten beide Produkte in quantitativer Ausbeute erhalten werden. (Schema 23).



**Schema 23:** Reduktive Aromatisierung unter Lewis-Sauren Bedingungen. i)  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , DCM,  $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 1 h, quant.

In einem nächsten Schritt sollten die endständigen Doppelbindungen der Allylfunktionen in einer doppelten Hydroborierung und anschließender Oxidation mit  $\text{NaOH}$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  in die entsprechenden primären Alkohole überführt werden. Dazu wurde das Anthracen **85a** unter den in Tabelle 12 beschriebenen Bedingungen umgesetzt (Schema 24).



**Schema 24:** Doppelte Hydroborierung mit anschließender Oxidation. i) siehe Tabelle 12.



**Tabelle 12:** Getestete Reaktionsbedingungen für die doppelte Hydroborierung mit anschließender Oxidation am Anthracen **85a**.

#	Reagenzien	Bedingungen	Ausbeute	
1	1. 9-BBN, THF 2. H <sub>2</sub> O, 3N NaOH, 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1. 0 °C → RT, 6 h 2. 0 °C, 12 h	-	
2		1. 0 °C → RT, 6 h 2. 0 °C → RT, 24 h	-	
3		1. 0 °C → RT, 16 h 2. 0 → 60 °C, 3 h	-	
4		1. 0 °C → RT, 16 h 2. 0 → 60 °C, 3 h	-	
5		1. 0 °C, 6 h 2. 0 °C, 12 h	-	
6		1. BH <sub>3</sub> ·SMe <sub>2</sub> , THF 2. H <sub>2</sub> O, 3N NaOH, 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1. 0 °C, 16 h 2. 0 °C, 20 h	-
7		1. 0 °C, 16 h 2. 0 → 60 °C, 3 h	-	

Als Erstes wurde eine Vorschrift von *Devi et al.*<sup>[88]</sup> untersucht. Das Anthracen **85a** wurde dazu in THF mit 9-BBN versetzt und anschließend mit 3N NaOH und 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> behandelt (Tabelle 12, Eintrag 1). Auch die Variation der Reaktionszeiten und -temperaturen führte nicht zu dem gewünschten Produkt (Tabelle 12, Eintrag 2, 3, 4). Es konnten lediglich Hinweise auf ein einfach umgesetztes Produkt gefunden werden, welches auch nach mehrmaliger Aufreinigung, nicht sauber isoliert werden konnte. Dieser Hinweis auf einen möglicherweise unvollständigen Umsatz kann auf ein Reaktivitätsproblem hindeuten.

In weiteren Untersuchungen sollte ein Borierungsreagenz eingesetzt werden, welches *in situ* Diboran freisetzt und die Reaktivität dadurch deutlich steigert. Hier bot sich der kommerziell erhältliche BH<sub>3</sub>·SMe<sub>2</sub>-Komplex durch seine höheren Konzentration, verbesserte Löslichkeit und erhöhte Stabilität im Vergleich mit dem BH<sub>3</sub>·THF-Komplex<sup>[89]</sup> an. Auch diese Methode nach *Ghotekar*<sup>[90]</sup> führte auch nach weiteren Variationen (Tabelle 12, Eintrag 5, 6, 7) nicht zum gewünschten Diol **86**. Eine Erklärung kann an dieser Stelle nicht gegeben werden; die Borierungsreagenzien sollten unter den gegebenen Reaktionsbedingungen an die endständigen Doppelbindungen addieren.

Wie in dem Kapitel **4.1.4.** beschrieben konnte das Anthracen **85a** als vielversprechende Zwischenstufe erhalten werden. Allerdings gelang es trotz verschiedener Reaktionsbedingungen nicht, die Ausbeute über 15% zu steigern.

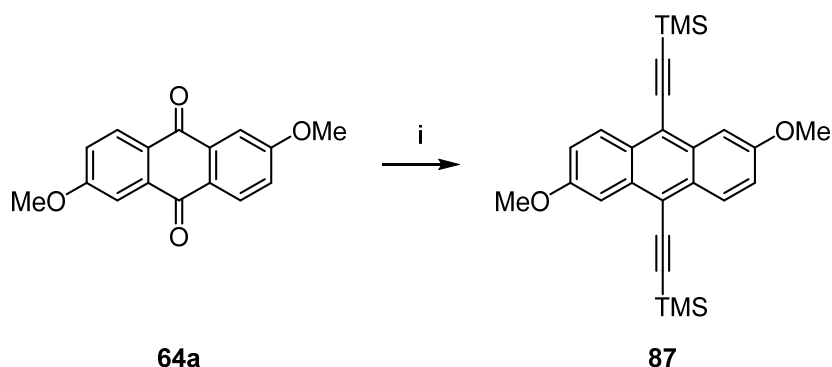
Zusätzlich gelang es nicht, die endständigen Allylgruppen in die entsprechenden primären Alkohole zu überführen. Aus diesen Gründen wurde die Verwendung eines Allyl-Metallorganyls zum Aufbau des Anthracens **60** verworfen. Im Nachfolgenden sollten weitere geeignete Organyle zum Aufbau der Seitenketten mit dem Anthrachinon **65a** umgesetzt werden.

### 4.1.5. Funktionalisierungen über weitere Metallyorganyle

Für die weiteren Untersuchungen sollten weitere geeignete Metallorganyle untersucht werden. Die eingeführten Funktionalitäten sollten die Bedingungen der reduktiven Aromatisierung tolerieren und zusätzlich den Aufbau der für den doppelten Ringschluss, benötigten Carbonsäurederivate ermöglichen.

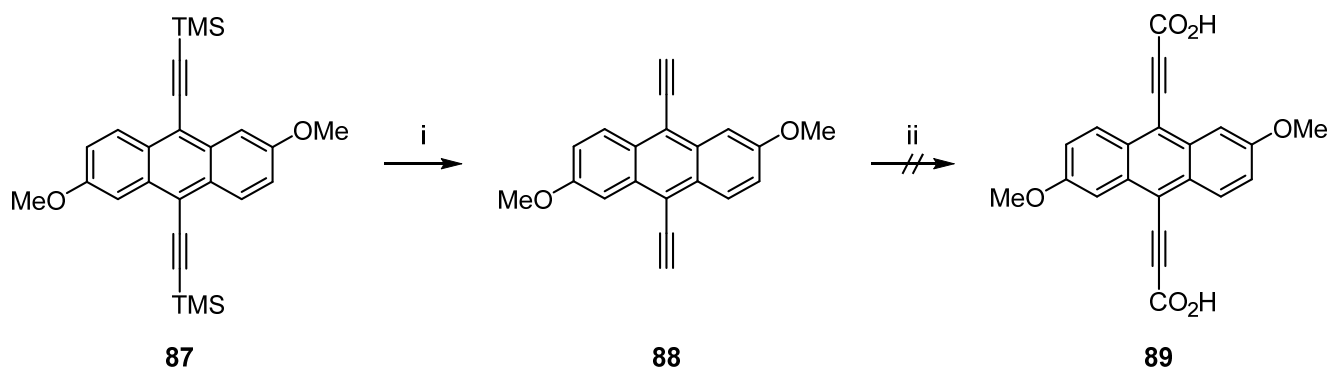
#### 4.1.5.1. Lithium-(trimethylsilyl)-acetylid

In einem ersten Versuch sollte der Zugang zum Anthracenderivat **60** über Alkine ermöglicht werden. Dazu wurde in Anlehnung an *Cui et al.*<sup>[91]</sup> TMS-Acetylen mit *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hexan) behandelt und anschließend mit dem Anthrachinon **64a** umgesetzt. Nach der reduktiven Aromatisierung mit SnCl<sub>2</sub> in halbkonz. HOAc/THF wurde das Anthracen **87** in moderater Ausbeute erhalten (Schema 25).



**Schema 25:** Darstellung des Anthracens **87**. i) 1. TMS-Acetylen, *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan), THF, -78 °C, 1.5 h. 2. Anthrachinon **64a**, THF, -78 °C → RT, 16 h iii) SnCl<sub>2</sub> halbkonz. HOAc/THF, Rückfluss, 5 h, 47%.

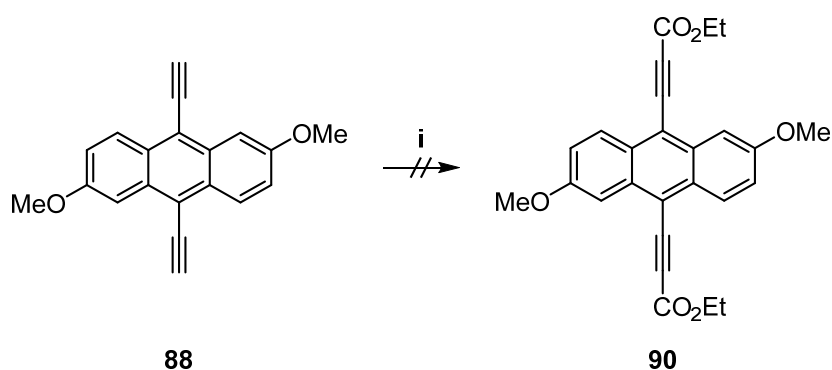
Das Entfernen der Silyl-Schutzgruppen erfolgte mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in MeOH/DCM, wobei die Ausbeute bei 78 % lag. Die endständigen Alkine wurden mit *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan) deprotoniert und anschließend mit CO<sub>2</sub> umgesetzt (Schema 26).



**Schema 26:** Darstellung der Disäure **89** über das Dialkin **88**. i)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , MeOH/DCM (1:1), 20 h, 78%.  
 ii) 1. *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan), THF,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 1.5 h. 2.  $\text{CO}_2$ , THF,  $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 16 h.

Nach der Aufarbeitung konnte die Dicarbonsäure **89** nicht isoliert werden. Die Ursachen dafür könnten an der Durchführung selbst liegen. Während der Reaktion wurde das  $\text{CO}_2$  kontinuierlich durch die Reaktionslösung geleitet und diese im Anschluss unter  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre über Nacht gerührt. Dabei könnte Feuchtigkeit über das am Trockeneis gefrorene Wasser in die Reaktionslösung gelangt sein und mit dem Lithiumorganyl reagiert haben. Zudem entwich durch den Überdruck in der Apparatur Lösungsmittel, was zum Trockenlaufen der Reaktion führte.

Eine weitere Möglichkeit zum Einführen der Carboxylgruppen an endständigen Alkinen besteht durch den Einsatz von Chlorameisensäureestern. Dazu wurde das Anthracen **88** in Anlehnung an *Rooke et al.*<sup>[92]</sup> erneut mit *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan) behandelt und anschließend mit Chlorameisensäureethylester weiter umgesetzt. (Schema 27).



**Schema 27:** Darstellung des Diesters **90**. i) 1. *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan), THF,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , 1.5 h.  
 2. Chlorameisensäureethylester, THF,  $-78\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 16 h.

Auch hier konnte das gewünschte Produkt nicht erhalten werden. Aufgrund der hier beschriebenen Problematik wurde diese Syntheseroute vorläufig zurückgestellt. Allerdings sind konjugierte Moleküle wie das Anthracenderivat **87** für verschiedene Anwendungen in der organischen Elektronik und Optoelektronik geeignet und könnten in einer weiteren Arbeit untersucht werden.<sup>[93, 94]</sup>

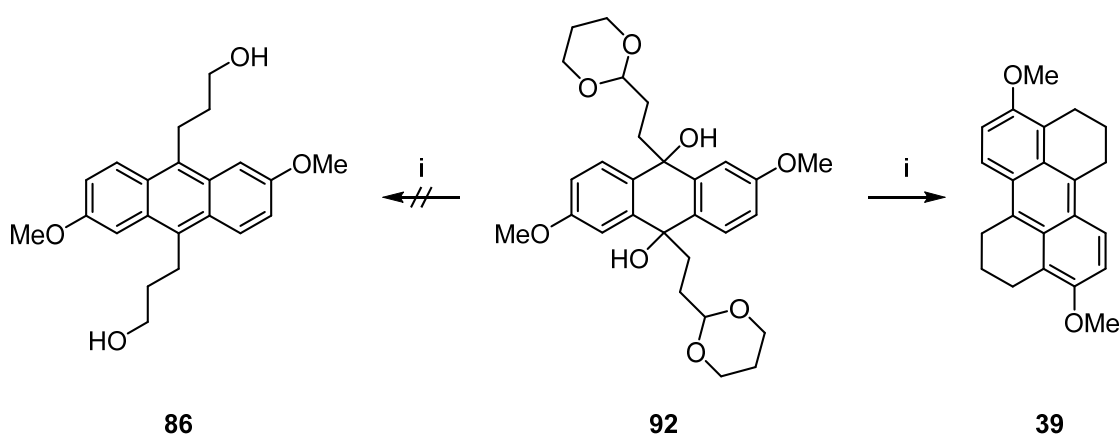
#### 4.1.5.2. (2-(1,3-Dioxan-2-yl)ethyl)magnesiumbromid

In einem weiteren Versuch wurde ein vorfunktionalisiertes *Grignard*-Reagenz untersucht. Dazu wurde 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan zum entsprechenden *Grignard*-Reagenz umgesetzt und anschließend mit dem Anthrachinon **64a** umgesetzt. Nach der Aufarbeitung der Reaktion wurden bei der Dünnschichtchromatographie eine Vielzahl von Produktfraktionen beobachtet. Allerdings wies das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum auf die Bildung der entsprechenden Zwischenstufe **92** hin. Daher sollte diese ohne weitere Aufarbeitung einer reduktiven Aromatisierung mit gleichzeitiger Entschützung der Acetale zum Anthracen **93** umgesetzt werden (Schema **28**).



Sowohl mit 1M HCl als auch mit halbkonz. HOAc konnte keine Bildung des Anthracens **86** beobachtet werden (Tabelle 13, Eintrag 1, 2). Auch Systeme mit Dihydrogenphosphaten und Iodiden führten nicht zu dem gewünschten Produkt (Tabelle 13, Eintrag 3, 4). Es liegt die Vermutung nahe, dass die Entschützung der Acetale nicht vollständig bzw. eine Reduktion der Aldehyde stattfand.

In einem weiteren Versuch sollte neben der Aromatisierung und Entschützung auch die Reduktion der Aldehyde zum Diol **86** stattfinden.



**Schema 29:** Versuche zur reduktiven Aromatisierung. i)  $\text{Et}_3\text{SiH}$ ,  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , DCM,  $0\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 1 h, 22% über 2 Stufen.

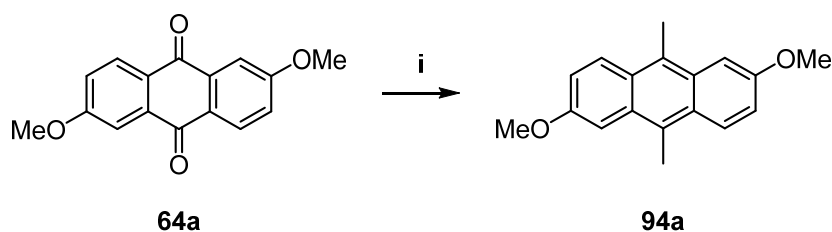
Bei der Reaktionskontrolle konnte eine eindeutige Fraktion identifiziert werden, die auf ein vollaromatisches System hindeutete. Statt des Anthracens **86** wurde jedoch der Pentazyklus **39** erhalten. Dieser ist neben der Aromatisierung und Reduktion das Produkt einer zusätzlichen intramolekularen *Friedel-Crafts*-artigen Reaktion.<sup>[99, 100]</sup> Durch diese unerwünschte Nebenreaktion konnte jedoch die Methodik des doppelten Ringschlusses in *ortho*-Position der Methoxygruppen verifiziert werden. Gleichzeitig stellt der Pentazyklus **39** ein wichtiges Intermediat für das Generieren der benötigten *cis*-Konfiguration dar.<sup>[54]</sup>

Ausgehend vom Pentazyklus **39** wären Funktionalisierungen zum ATX III (**14**) denkbar. Nach Erfahrungen von *Geiseler* und *Pfaff* mit dieser und ähnlichen Verbindungen weisen Methoxygeschützte Perylenchinonderivate eine schlechte Löslichkeit auf. Daher wurde an dieser Stelle auf weitere Funktionalisierung verzichtet und die Route letztlich aufgrund der schwierig zu unterdrückenden Nebenreaktionen zurückgestellt.

### 4.1.5.3. Methylmagnesiumbromid

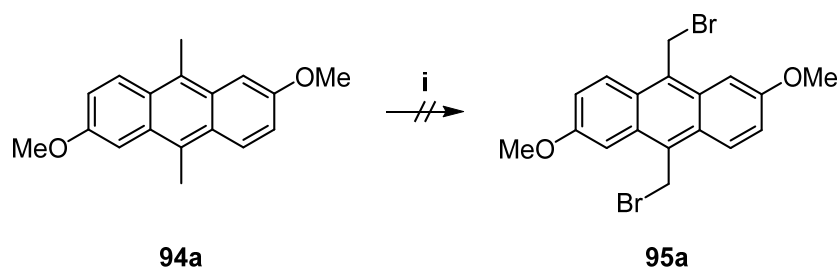
Im Folgenden sollte das Einführen von Alkylgruppen in das System untersucht werden. Dazu sind in der Literatur Durchführungen mit dem entsprechenden *Grignard*-Reagenz in Et<sub>2</sub>O oder THF am Anthrachinon beschrieben.<sup>[80, 84, 101]</sup> Durch die Möglichkeit, diese zu oxidieren und zu bromieren, ist ein Zugang zum Anthracen **60** gegeben.

Durch die zuvor aufgeführten Löslichkeitsprobleme wurde die Reaktion, wie schon in Kapitel 4.1.4. beschrieben mit kommerziell erworbenem Methylmagnesiumbromid in Toluol durchgeführt. Anschließend konnte in Anlehnung an *Vougioukalakis et al.*<sup>[87]</sup> das Anthracen **94a** in einer vergleichsweise guten Ausbeute von 23% erhalten werden (Schema 30).



**Schema 30:** Darstellung von 2,6-Dimethoxy-9,10-dimethylanthracen (**94a**). i) 1. MeMgBr (3M in Et<sub>2</sub>O), Toluol, 100 °C, 16 h. 2. Et<sub>3</sub>SiH, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, DCM, 0 °C → RT, 1 h, 23% über 2 Stufen.

Für den Aufbau der Seitenketten sollten Halogensubstituenten an den Methylgruppen eingeführt werden. Dafür erschien die *Wohl-Ziegler*-Bromierung als geeignet, weswegen Verbindung **94a** mit NBS und AIBN als Radikalstarter umgesetzt wurde (Schema 31).<sup>[102]</sup>



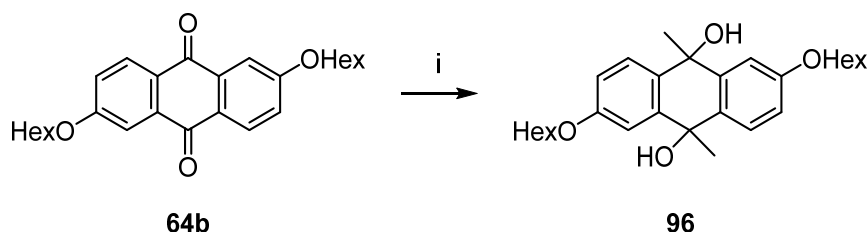
**Schema 31:** Synthese des Dibromids **95a** mittels *Wohl-Ziegler*-Bromierung. i) NBS, AIBN, CCl<sub>4</sub>, Rückfluss, 20 h.

Bei der Durchführung zeigte sich erneut die Problematik der Löslichkeit. Das Edukt löste sich selbst im siedenden Lösungsmittel nicht vollständig. Auch das Erhöhen des Lösungsmittelvolumens konnte keine Abhilfe schaffen. Daher konnte keine Bildung des Dibromids **95a** beobachtet, sondern nur das Edukt **94a** reisoliert werden.



Weitere Funktionalisierungen der Methylgruppe sollten aufgrund der beschriebenen Problematik am Hexyloxy-geschützten Analogon durchgeführt werden.

Für die Darstellung des Anthracens **94b** wurde 2,6-Bis(hexyloxy)anthracen-9,10-dion (**64b**) mit Methylmagnesiumbromid in THF umgesetzt (Schema **32**).



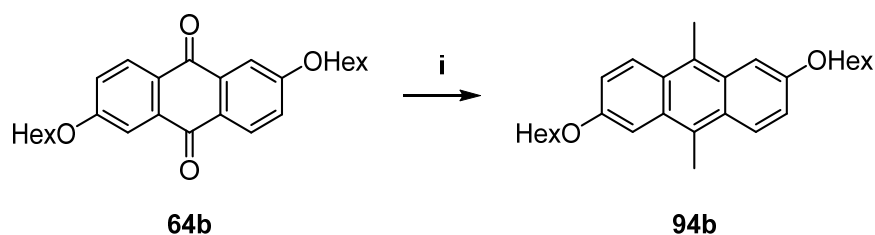
**Schema 32:** Synthese des Diols **96** mittels doppelter *Grignard*-Reaktion. i) siehe Tabelle **14**.

**Tabelle 14:** Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Darstellung des Diols **96**.

#	Bedingungen	Ausbeute	Literatur
1	MeMgBr (3M), THF, 0 °C → RT, 16 h	-	[84]
2	1. MeMgBr (3M), MeLi (1.6M), THF, -78 °C, 1.5 h 2. Anthrachinon <b>64b</b> , THF, -78 °C → RT, 16 h	87%	[103]

Bei der Reaktionskontrolle konnte kein Umsatz zum Diol **96** beobachtet werden. Auch bei der Umsetzung mit überstöchiometrischen Mengen an Methylmagnesiumbromid konnte lediglich das Edukt **64b** reisoliert werden. Erst unter Verwendung eines vom *Grignard*-Reagenz und Methylithium abgeleiteten Magnesium *at*-Komplexes konnte Produktbildung beobachtet werden.<sup>[103]</sup> Die im Vergleich zum MeMgBr und MeLi deutlich gesteigerte Nukleophile und gleichzeitig verringerte Basizität von Me<sub>3</sub>MgLi ermöglicht die Darstellung vom Intermediat **96** in sehr guten Ausbeuten (Tabelle **14**, Eintrag 2). Allerdings wurde über Nacht eine Verfärbung des Produkts von farblos nach gelb beobachtet, was auf seine Zersetzung hindeutet. Diese Vermutung konnte durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum bestätigt werden.

Um die Zersetzung zu vermeiden, wurde die Verbindung **96** ohne weitere Aufarbeitung direkt reduktiven Bedingungen unterworfen (Schema **33**).



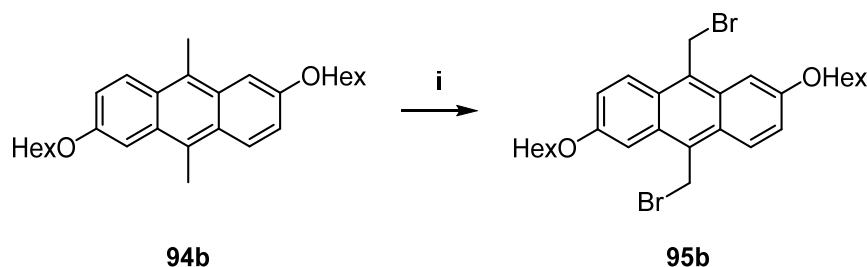
**Schema 33:** Darstellung von **94b**. i) 1. MeLi (1.6M in Et<sub>2</sub>O), MeMgBr (3M in Et<sub>2</sub>O), THF –78 °C → RT, 18 h. 2. siehe Tabelle 15.

**Tabelle 15:** Untersuchte Reaktionsbedingungen für die reduktive Aromatisierung.

#	Bedingungen	Ausbeute
1	Et <sub>3</sub> SiH, BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , DCM, 0 °C → RT, 1 h	-
2	Et <sub>3</sub> SiH, BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , DCM, 0 °C, 1 h	-
3	SnCl <sub>2</sub> , halbkonz. HOAc/THF (1:1) Rückfluss, 5 h	40%
4	SnCl <sub>2</sub> , halbkonz. HOAc/THF (1:1) Rückfluss, 5 h (variierte Aufarbeitung)	<b>67%</b>

Zunächst wurden die bewährten Bedingungen mit Et<sub>3</sub>SiH und BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> verwendet. Dabei wurde in der Reaktionskontrolle eine Vielzahl von schlecht trennbaren Produkten beobachtet. Auch nach einer Durchführung bei 0 °C wurde keine Bildung des Anthracens **94b** beobachtet (Tabelle 15, Eintrag 1, 2). In einem weiteren Versuch mit SnCl<sub>2</sub> in THF und halbkonz. HOAc als reduktivem System konnte das Produkt **94b** in mäßiger Ausbeute erhalten werden. Jedoch wurde die Extraktion durch Bildung einer Emulsion erschwert, was einen Ausbeuteverlust vermuten ließ. Nach leichter Variation der Aufarbeitung konnte Dimethylanthracen **94b** mit 67% Ausbeute isoliert werden (Tabelle 15, Eintrag 3, 4).

Im nächsten Schritt wurde das Anthracen **94b** einer Wohl-Ziegler-Bromierung unterzogen.



**Schema 34:** Synthese des Dibromanthracen **95b** mittels Wohl-Ziegler-Bromierung. i) NBS, AIBN, CCl<sub>4</sub>, Rückfluss, 20 h, 72%.

Nach dem Abkühlen der Reaktion konnte das Anthracen **95b** nach Filtration mit einer guten Ausbeute von 72% erhalten werden. Leichte Verunreinigungen durch Succinimid konnten durch Chromatographie oder Umkristallisation nicht entfernt werden, da sich das Produkt bei diesen Reinigungsoperationen zersetzte. Somit konnte mit dem Anthracenderivat **95b** ein wichtiges Intermediat für die Synthese des Pentazyklus **56b** dargestellt werden.

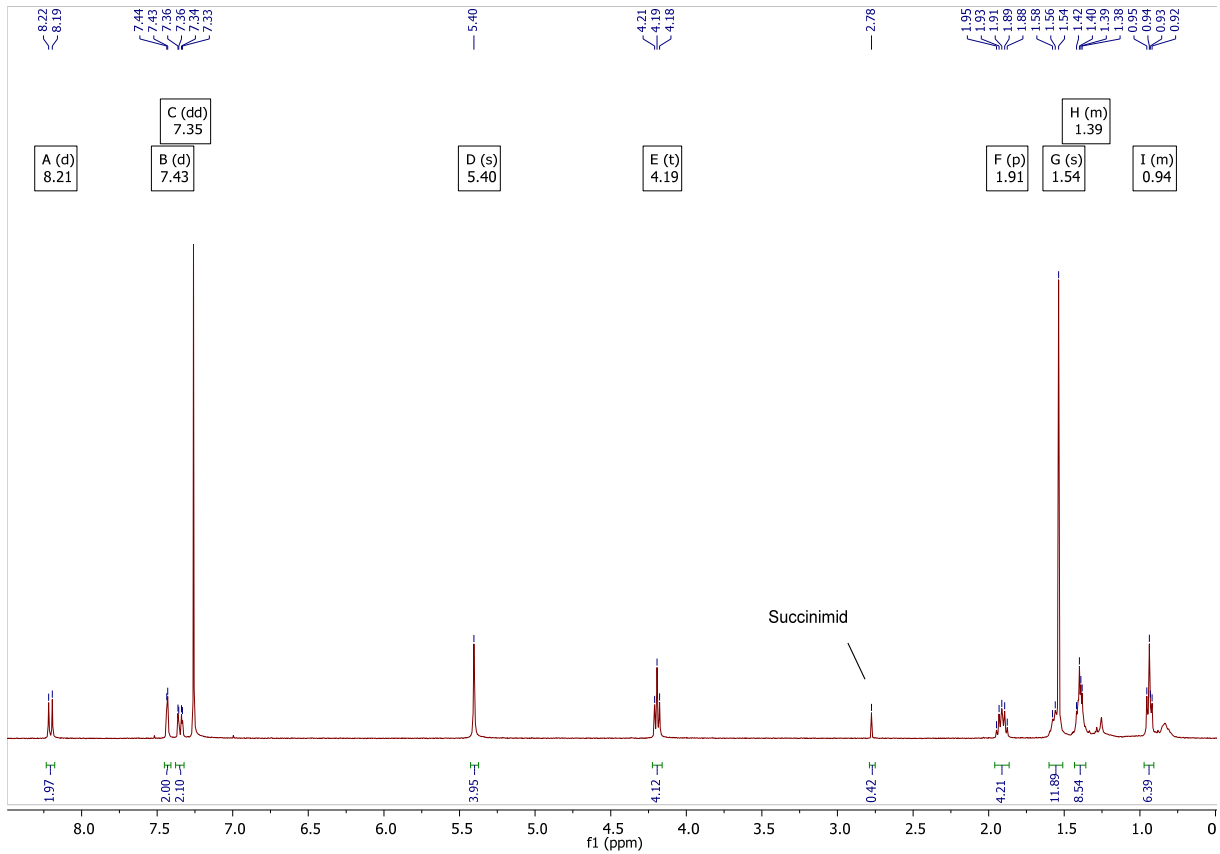
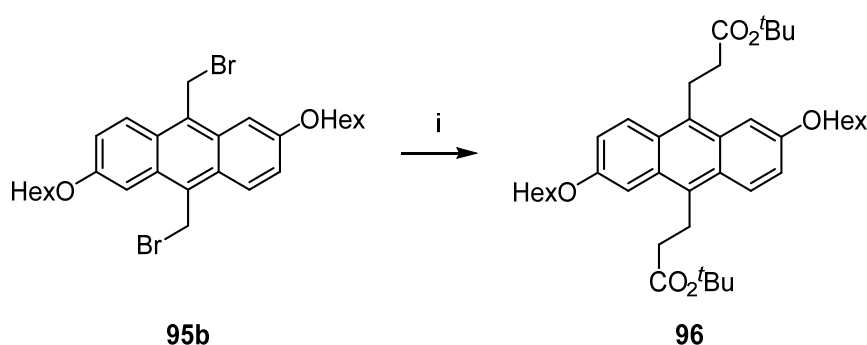


Abbildung 9: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 9,10-Bis(bromomethyl)-2,6-bis(hexyloxy)anthracen (**95b**).

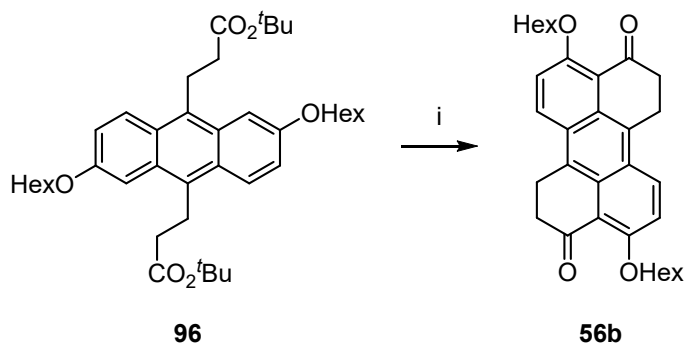
#### 4.1.6. Doppelter Ringschluss zum Pentazyklus 56b

In diesem Kapitel wird der Schlüsselschritt dieser Syntheseroute, der doppelte Ringschluss zum Perylenchinon-Grundgerüst, beschrieben. Um diesen vollziehen zu können galt es zunächst aus Verbindung **95b** das Vorläufermolekül **96** zu synthetisieren. Dies gelang mittels einer doppelten  $S_N2$ -Reaktion. Als Nukleophile diente das Lithiumenolat von Essigsäure-*tert*-butylester. Dabei konnte der Diester **96** in guten Ausbeuten dargestellt werden (Schema 35).<sup>[104]</sup> Allerdings wurde über Nacht eine Verfärbung des Produkts von gelb nach braun beobachtet, was auf Zersetzung hindeutete.



**Schema 35:** Darstellung des Diesters **96** mittels einer doppelten  $S_N2$ -Reaktion. i) LDA, AcO<sup>t</sup>Bu, THF, -78 °C → RT, 17 h, 64%.

Der Diester **96** sollte nun einer Ringschlussreaktion unterzogen werden (Schema 35). Dabei sollten die Ringe in Anlehnung an die Methodik von *Pfaff* mit *Eatons*-Reagenz oder ähnlicher Reagenzien in einer *Friedel-Crafts*-artigen Reaktion geschlossen werden. Die Entschützung der *tert*-Butylester unter sauren Bedingungen<sup>[105]</sup> zur freien Säure sollte *in situ* möglich sein, wodurch ein Reaktionsschritt eingespart werden könnte (Schema 36).



**Schema 36:** Doppelter Ringschluss des Diesters **96** zum Perylenchinon **56b**. i) siehe Tabelle 16.

**Tabelle 16:** Getestete Reaktionsbedingungen für den doppelten Ringschluss zum Pentazyklus **56b**.

#	Edukte	Bedingungen	Ausbeute 56b	Literatur
1	Diester <b>96</b>	<i>Eatons</i> -Reagenz, 50 °C, 3 h	-	[9, 106]
2	Diester <b>96</b>	<i>Eatons</i> -Reagenz, 50 °C, 5 h	-	
3	Diester <b>96</b>	<i>Eatons</i> -Reagenz, 80 °C, 3 h	-	
4	Diester <b>96</b>	1. TFA, DCM, RT, 3 h 2. TFAA, TFA, DCM, RT, 1 h	-	[107]
5	Diester <b>96</b>	1. TFA, TFAA DCM, RT, 1 h 2. BF <sub>3</sub> ·OEt <sub>2</sub> , DCM, 0 °C, 1 h	-	[107, 108]
6	Diester <b>96</b>	1. KOH, THF, 130 °C, 24 h 2. TFAA, TFA, DCM, RT, 1 h	-	[109, 110]

In einem ersten Versuch wurden die bewährten Bedingungen nach *Pfaff* untersucht (Tabelle 16, Eintrag 1).<sup>[9, 106]</sup> Die Kontrolle der Reaktion mittels Dünnschichtchromatographie zeigte den vollständigen Umsatz des Edukts mit einer vielversprechenden Fraktion. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der gewünschte Pentazyklus **56b** nicht erhalten werden. Allerdings ließen sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohprodukts Hinweise auf das gewünschte Produkt finden, was auf eine mögliche Zersetzung des Produkts bei der Aufreinigung hindeutet. *Pfaff* beschreibt ebenfalls diese Problematik bei einem ähnlichen Strukturmotiv und führt diese Beobachtungen auf eine starke Oxidationsempfindlichkeit der Verbindungen zurück. Um die Zersetzung des Produkts so gering wie möglich zu halten, wurden bei weiteren Ansätzen mit chromatographischer Aufreinigung der Kontakt mit dem Kieselgel so kurz wie möglich gehalten. Zudem wurden Parameter wie die Reaktionszeit und -temperatur variiert, um die Bildung des Pentazyklus **56** zu forcieren. Leider konnte auch hier kein Produkt isoliert werden.

Neben *Eatons*-Reagenz wurden auch TFA und TFAA als mögliche Reagenzien für einen *Friedel-Crafts*-artigen Ringschluss untersucht.<sup>[111]</sup> Unter diesen Bedingungen sollte die Entschützung zur freien Säure ebenfalls *in situ* erfolgen.<sup>[107]</sup> Allerdings konnte nach beendeter Reaktion und Kontrolle mittels Dünnschichtchromatographie nur eine Vielzahl von Fraktionen beobachtet werden, weshalb auf einen Aufreinigungsschritt verzichtet wurde (Tabelle 16, Eintrag 4). Auch nach der Zugabe einer *Lewis*-Säure konnte die Bildung des Pentazyklus **56b** nicht beobachtet werden (Tabelle 16, Eintrag 5).<sup>[108, 112, 113]</sup> In einem letzten Versuch sollte zunächst die freie Säure dargestellt werden. Dazu wurde der Diester **96** mit KOH in THF umgesetzt.<sup>[109]</sup>

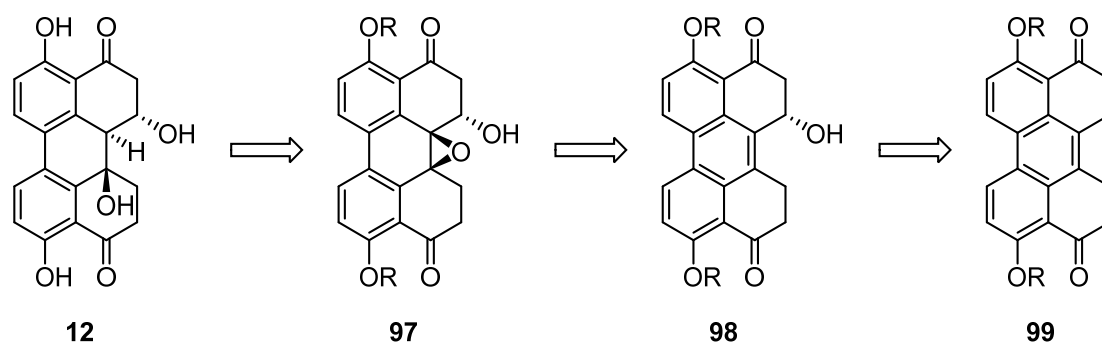
Anschließend wurde das Rohprodukt ohne weitere Aufreinigung erneut mit TFA und TFAA umgesetzt.<sup>[110]</sup> Auch hier konnte das gewünschte Perylenchinon **56b** nicht isoliert werden.

Damit konnte der Schlüsselschritt zu diesem Zeitpunkt der Arbeit nicht vollzogen werden. Dennoch wurde mit dem Diester **96** ein wichtiges Intermediat in der Totalsynthese der Perylenchinone mit Dihydroanthracen-Motiv erhalten. Damit könnte der doppelte Ringschluss durch weitere systematische Untersuchungen in naher Zukunft möglich sein.

## 4.2. Synthesebeiträge zu Perylenchinonen des Biphenyltyps

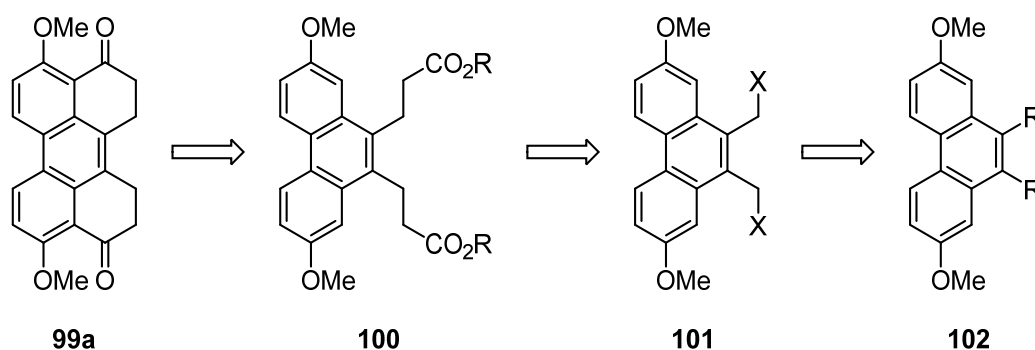
### 4.2.1. Retrosynthese

Die retrosynthetische Betrachtung für Perylenchinone des Biphenyltyps soll hier exemplarisch am Alvertoxin I (ATX I) (**12**) beschrieben werden (Schema 37).



**Schema 37:** Retrosynthetische Analyse von Alvertoxin I (**12**).

In einem ersten retrosynthetischen Schritt kann das ATX I (**12**) auf das Epoxid **98** zurückgeführt werden. Dieses sollte sich durch eine *Sharpless*-Epoxidierung aus dem Allylalkohol **98** darstellen lassen. Als Ausgangsverbindung dafür sollte das Grundgerüst **99** dienen, welches einer benzylichen bzw. allylischen Oxidation unterzogen werden soll. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Notwendigkeit besteht, die Carbonylgruppen während der Synthese zu schützen. Bei dem Grundgerüst **99** handelt es sich wieder um einen geschützten Perylenchinonmetaboliten, welcher von *Li et al.* aus dem Fruchtkörper des Pilzes *Bulgaria inquinans* isoliert werden konnte.<sup>[43]</sup>



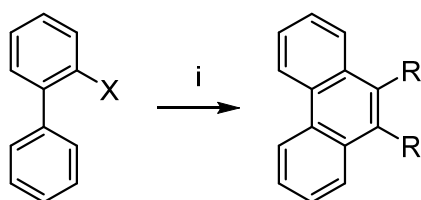
**Schema 38:** Retrosynthetische Analyse des Perylenchinons **99a**.

Analog der Veröffentlichung von *Dallacker et al.*<sup>[114]</sup> sollen die retrosynthetischen Schnitte zwischen den aromatischen  $\alpha$ -Kohlenstoffen und den Carbonylgruppen erfolgen. Dadurch können die nicht-aromatischen Ringe des Pentazyklus **99a** mit Hilfe einer doppelten Acylierung aufgebaut werden. Je nach Methodik würden sich dafür neben der freien Carbonsäurefunktion auch Carbonsäureester oder Carbonsäurechloride eignen. Das entsprechende Phenanthrendipropionsäurederivat **100** kann über das 9,10-Halogenmethyl-substituierte Phenanthren (**101**) auf das 9,10-substituierte Phenanthren (**102**) zurückgeführt werden.



#### 4.2.2. Synthese verschiedener Phenanthrenderivate

Phenanthrene werden meist über Katalysereaktionen aus Alkinen und einem geeigneten, *ortho*-funktionalisierten Biphenylsystem dargestellt (Schema 39). Dafür sind mittlerweile zahlreiche funktionelle Gruppen untersucht worden (Tabelle 17). Diese reichen von den klassischen Halogenen (Eintrag 1, 2) über Amine (Eintrag 3) und Carbonsäurederivate (Eintrag 4, 5) zu metallorganischen Verbindungen (Eintrag 7, 8). Oft werden Übergangsmetallkomplexe mit Palladium (Eintrag 2, 4) oder Iridium (Eintrag 5) zur Katalyse verwendet. Dabei unterscheidet sich das Substratspektrum der untersuchten Methoden derart, dass diese nicht sinnvoll qualitativ miteinander zu vergleichen sind.



**Schema 39:** Darstellung von Phenanthrenen.

**Tabelle 17:** Beispiele zur Synthese von Phenanthrenen aus *ortho*-substituierten Biphenylen.

#	-X	Bedingungen	Literatur
1	-Br	1. <i>n</i> -BuLi, THF, -78 °C 2. Cr <sub>3</sub> Cl, 50 °C 3. Alkin, 24 h	Kanno et al. <sup>[115]</sup>
2	-I	Alkin, Pd(OAc) <sub>2</sub> , <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NCl, NaOAc, DMF, 100 °C	Larock et al. <sup>[116]</sup>
3	-NH <sub>2</sub>	Alkin, <i>hν</i> , <sup>t</sup> BuONO, <i>fac</i> -Ir(ppy) <sub>3</sub> , MeCN, Rt., 10 h	Chatterjee et al. <sup>[117]</sup>
4	-CO <sub>2</sub> H	Alkin, Pd(OAc) <sub>2</sub> , Acridin, Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DMF, 140 °C	Wang et al. <sup>[118]</sup>
5	-(CO)Cl	Alkin, [IrCl(cod)] <sub>2</sub> , P( <sup>t</sup> Bu) <sub>3</sub> , <i>o</i> -Xylol, 160 °C	Nagata et al. <sup>[119]</sup>
6	- $\xi$ -≡-Ph	AlCl <sub>3</sub> , DCM, Rückfluss, 3 h	Li et al. <sup>[120]</sup>
7	-B(OH) <sub>2</sub>	Alkin, [Cp* <sup>+</sup> RhCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , Cu(OAc) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O, DMF, 100 °C, 2 h	Nagata et al. <sup>[121]</sup>
8	-MgBr	Alkin, Fe(acac) <sub>3</sub> , dtbpy <sup>1)</sup> , 1,2-Dichlor-2-methylpropan, THF/Et <sub>2</sub> O 1:1, RT	Matsumoto et al. <sup>[122]</sup>

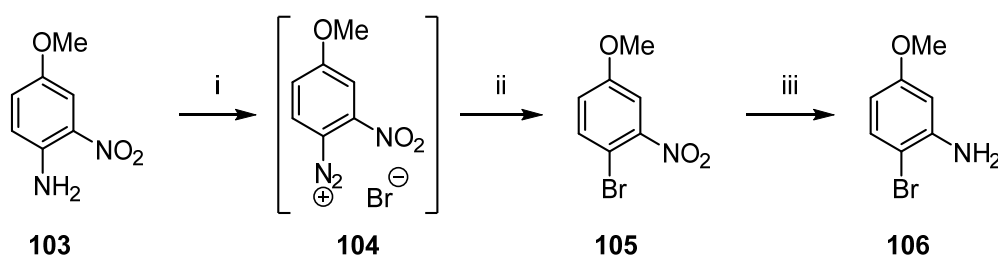
1) dtbpy: 4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin

Für die Darstellung des Phenanthrenderivats **100** sollen die schon untersuchten Synthesen von *Pfaff* und *Weiß* erweitert und um neue Ansätze ergänzt werden.<sup>[9, 123, 124]</sup> Die Synthese der dafür benötigten Bausteine wird in den folgenden Kapiteln beschrieben.

### 4.2.2.1. Synthese der Biphenyle

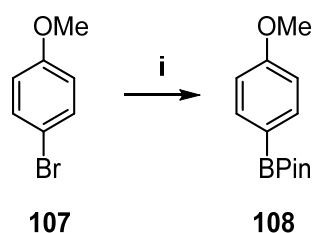
#### Synthese der Kupplungsbausteine

Für die Synthese der Biphenyle wurden zunächst die, für die *Suzuki*-Kupplung benötigten Bausteine hergestellt. Dazu wurde kommerziell erhältliches 4-Methoxy-2-nitroanilin (**103**) in einer Kupfer(I)-katalysierten *Sandmeyer*-Reaktion nach *Tsuchiya* et al.<sup>[125]</sup> zu 4-Brom-3-nitroanisol (**105**) umgesetzt. Anschließend wurde die Nitrogruppe des Anisolderivats **105** nach einer Vorschrift von *Kong* et al.<sup>[126]</sup> mit Eisen und NH<sub>4</sub>Cl als Protonenquelle mit sehr guten Ausbeuten zum 2-Brom-5-methoxyanilin (**106**) reduziert (Schema 40).



**Schema 40:** Synthese von 4-Brom-3-nitroanisol (**105**) mittels *Sandmeyer*-Reaktion und anschließender *Béchamp*-Reduktion zum Anilin **106**. i) 1. NaNO<sub>2</sub>, HBr (48%), MeCN 0 °C → RT, 2 h. ii) CuBr, HBr (48%), MeCN, 80 °C 0.5 h, 75%. iii) Fe, NH<sub>4</sub>Cl, EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2), 90 °C, 1 h, 94%.

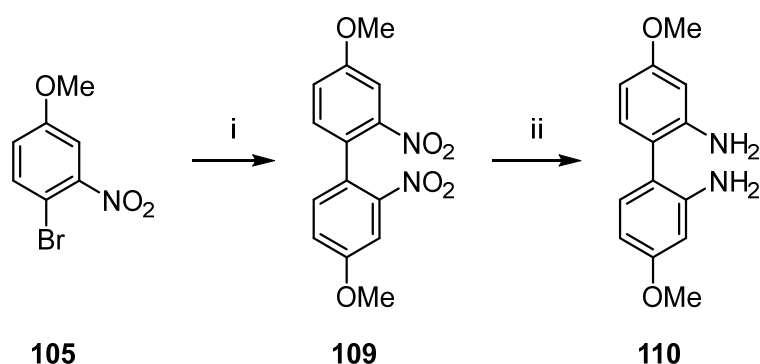
Weiterhin wurde 4-Bromanisol (**107**) nach einer Methode von *Altenmöller* et al.<sup>[127]</sup> über einen Halogen-Metall-Austausch mit *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan) und anschließender Transmetallierung mit <sup>i</sup>PrOBPin umgesetzt. Dabei konnte das Borolan **108** in guter Ausbeute erhalten werden (Schema 41).



**Schema 41:** Synthese des Borolans **108**. i) 1. *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hexan), THF, -78 °C, 1.5 h. 2. <sup>i</sup>PrOBPin, THF, -78 °C → RT, 16 h, 76%.

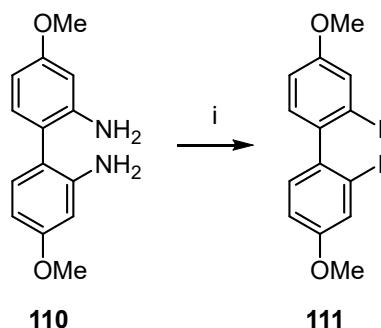
## Synthese der Biphenyle

Zunächst wurde das Biphenylsystem **110** aufgebaut. Dazu wurde das Bromid **105** nach einer Vorschrift von *Holzwarth et al.*<sup>[128]</sup> in einer *Ullmann*-Kupplung mit aktiviertem Cu-Pulver umgesetzt. Das Biphenyl **109** konnte in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Das lässt sich auf den aktivierenden Effekt der *ortho*-ständigen Nitrogruppen zurückführen.<sup>[129]</sup> Die Reduktion zum Diaminobiphenyl **110** konnte mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle in nahezu quantitativer Ausbeute durchgeführt werden (Schema 42).<sup>[130]</sup>



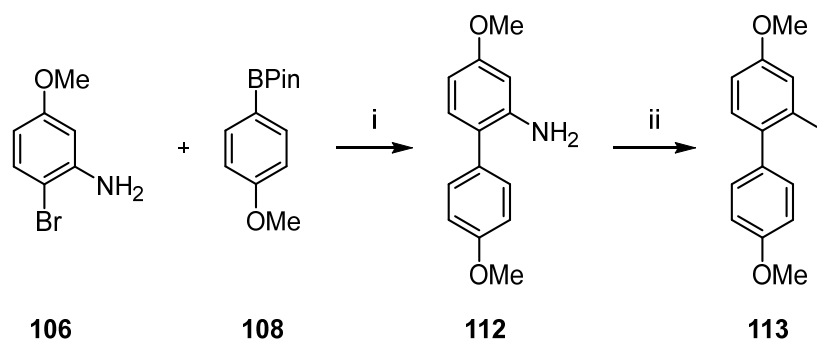
**Schema 42:** Darstellung des Diamins **110**. i) Cu<sub>akt.</sub>, DMF, 170 °C, 3 h, 87%. ii) H<sub>2</sub>, Pd/C, EtOAc, RT, 45 h, 92%.

Das Diiodbiphenyl wurde nach *Deng et al.*<sup>[130]</sup> in einer *Sandmeyer*-artigen Reaktion mit Kaliumiodid erhalten (Schema 43). Dabei schien bei der Bildung des Diazoniumsalzes eine konstant niedrige Temperatur besonders wichtig zu sein. Zunächst wurde eine Eis-/Kochsalz-Mischung verwendet und das Produkt mit lediglich 23% erhalten. Unter Verwendung eines Kryostaten konnte die Ausbeute auf 44% gehoben und damit nahezu verdoppelt werden. Damit konnte die in der Literatur beschriebene Ausbeute annähernd erreicht werden.



**Schema 43:** Darstellung des Diiodis **111**. i) 1. NaNO<sub>2</sub>, HCl, MeCN, -10 °C, 1h. 2. KI, 0 → 80 °C, 20 h, 44%

Mit dem Substrat **113** wurde ein weiteres Biphenylsystem aufgebaut. Dazu wurden die zuvor synthetisierten Bausteine **107** und **108** in einer *Suzuki*-Kupplung nach *Baccalini et al.*<sup>[131]</sup> umgesetzt. Anschließend wurde in einer *Sandmeyer*-artigen Reaktion das entsprechenden Iodid **113** erhalten.<sup>[132]</sup> Die Synthesesequenz konnte mit guten bis sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden (Schema 44).



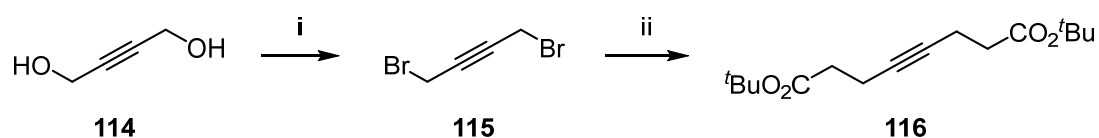
**Schema 44:** Darstellung von **113**. i) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Toluol/H<sub>2</sub>O/EtOH (3:2:1), 100 °C, 21 h, 85%. ii) 1. NaNO<sub>2</sub>, HCl (4M), THF/H<sub>2</sub>O (1:2), 0 °C, 1.5 h. 2. KI, 0 °C → RT, 18 h, 68%.

#### 4.2.2.2. Synthese und Funktionalisierung der Alkine

Für die angestrebten Synthesen von Phenanthrenen wurden ausgehend von 2-Butin-1,4-diol (**114**) verschiedene Alkine dargestellt und anschließend funktionalisiert.

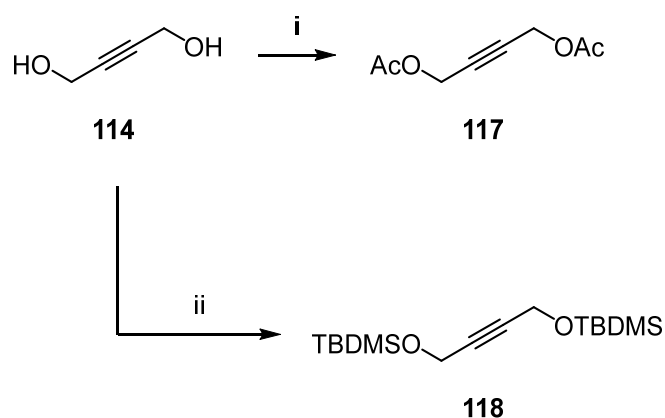
##### Synthese der Alkine

Die Darstellung des Alkins **116** erfolgte analog zu der von *Pfaff* vorgestellten Methode.<sup>[9]</sup> Dazu wurde das Diol **114**, nach einer Vorschrift von *Iafe et al.*<sup>[133]</sup> mit PBr<sub>3</sub> in Anwesenheit von Pyridin mit sehr guten Ausbeuten in das 1,4-Dibrombut-2-in (**115**) überführt. Die folgende Umsetzung zum Alkin **116** gelang nach einer Vorschrift von *Hirschheydt et al.*<sup>[104]</sup> mit dem Lithiumenolat von Essigsäure-*tert*-butylester (Schema 45).



**Schema 45:** Synthese des Alkins **116**. i) Pyridin, Et<sub>2</sub>O, 0 °C, 1 h, dann PBr<sub>3</sub>, Rückfluss, 4 h, 87%. ii) LDA, AcO<sup>t</sup>Bu, THF, -78 °C → RT, 2 h, 67%.

Des Weiteren sollten am 2-Butin-1,4-diol (**114**) verschiedene geeignete Schutzgruppen eingeführt werden. Dazu wurde das Diol **114** nach einer Vorschrift von *Hirata* et al.<sup>[134]</sup> mit Ac<sub>2</sub>O in Pyridin DMAP-katalysiert zum Alkin **117** umgesetzt. Weiterhin wurde das Alkin **118** nach einer Vorschrift von *Wender* et al.<sup>[135]</sup> mit TBDMS-Cl und Imidazol als Base dargestellt. Die Synthesen konnten mit ausgezeichneter bzw. quantitativer Ausbeute durchgeführt werden (Schema 46).

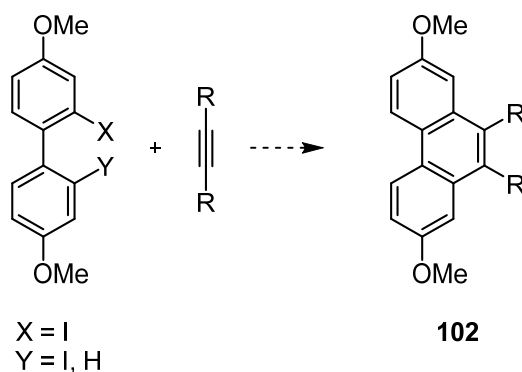


**Schema 46:** Synthese der Alkine **117** und **118**. i) Ac<sub>2</sub>O, DMAP, Pyridin, 0 °C → RT, 18 h, 92%.  
 ii) TBDMS-Cl, Imidazol, DMAP, RT, 4 h, quant.

#### 4.2.2.3. Synthese von Phenanthrenderivaten

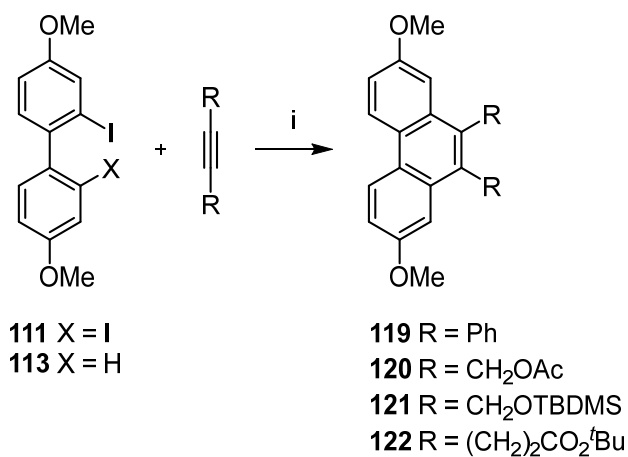
##### [4+2]-Anellierung

Bereits *Pfaff* gelang die Darstellung des Hexyloxy-geschützten Phenanthrens (**55**) nach *Wang* et al.,<sup>[118]</sup> jedoch mit einer Ausbeute von lediglich 5%. Dabei reagierte das Alkin Palladium-katalysiert mit einer Biphenylcarbonsäure in Anwesenheit von Acridin und Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Weitere Synthesen durch *Pfaff* und *Weiß* mit Säurechlorid- bzw. Iod-substituierten Biphenylen (X = H, Y = COCl oder I) ergaben kein Produkt oder ein Fluorenderivat.<sup>[9, 124]</sup> Ausgehend von diesen Ergebnissen sahen die projektierte Synthesen ergänzende Kupplungen eines Iod-substituierten Biphenyls (X = I; Y = H, I) mit den zuvor synthetisierten Alkinen zu den entsprechenden Phenanthrenderivaten vor (Schema 47).



**Schema 47:** Projektierte Synthesen zum Phenanthrenderivat **102**.

Die Darstellung der Phenanthrene sollte nach einer Vorschrift von *Larock et al.* <sup>[116]</sup> erfolgen. Zur Prüfung der Methode wurde zunächst Diphenylacetylen palladiumkatalysiert mit dem Biphenyl **113** umgesetzt. Das entsprechende 9,10-Diphenylphenanthren (**119**) konnte quantitativ erhalten werden (Tabelle **18**, Eintrag 1). Nach der erfolgreichen Durchführung der Synthese wurden die Bedingungen auf die im Kapitel **4.2.2.2.** dargestellten Alkine **117** und **118** übertragen (Tabelle **18**, Eintrag 2, 3). Allerdings konnte in beiden Reaktionen keine Produktbildung beobachtet werden. Es wurde lediglich eine Defunktionalisierung des Edukts **113** detektiert.



**Schema 48:** Synthese von Phenanthrenderivaten. i) siehe Tabelle **18**.

**Tabelle 18:** Untersuchte Reaktionsbedingungen zur Darstellung der Phenanthrene **119** – **122**.

#	X	R	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1	H ( <b>113</b> )	Ph	Pd(OAc) <sub>2</sub> , <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NCl, NaOAc, DMF, 100 °C, 66 h	Phenanthren <b>119</b> quant.
2	H ( <b>113</b> )	CH <sub>2</sub> OAc	Pd(OAc) <sub>2</sub> , <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NCl, NaOAc, DMF, 100 °C, 24 h	Phenanthren <b>120</b> -
3	H ( <b>113</b> )	CH <sub>2</sub> OTBDMS	Pd(OAc) <sub>2</sub> , <i>n</i> -Bu <sub>4</sub> NCl, NaOAc, DMF, 100 °C, 21 h	Phenanthren <b>121</b> -
4	I ( <b>111</b> )	Ph	1. <i>n</i> -BuLi (2.5M in <i>n</i> -Hexan), THF, -78 °C, 1 h. 2. CrCl <sub>3</sub> , THF, 20 °C, 1 h.	Phenanthren <b>119</b> -
5	I ( <b>111</b> )	Ph	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Xantphos, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Toluol, 120 °C, 65 h	Phenanthren <b>119</b> stark verunreinigt
6	I ( <b>111</b> )	CH <sub>2</sub> OAc	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Xantphos, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Toluol, 120 °C, 65 h	Phenanthren <b>120</b> -
7	I ( <b>111</b> )	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Xantphos, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Toluol, 120 °C, 78 h	Phenanthren <b>122</b> 15%
8	I ( <b>111</b> )	(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>t</sup> Bu	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , Xantphos, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Mesitylen, 150 °C, 78 h	Phenanthren <b>122</b> 15%

Auch die von *Kanno et al.*<sup>[115]</sup> veröffentlichte Methode, eine Chrom(III)-katalysierte Reaktion der zuvor dilithiierten Spezies, führte nicht zu dem gewünschten Phenanthren **119** (Tabelle 18, Eintrag 4). Hier konnte ebenfalls nur ein defunktionalisiertes Biphenyl isoliert werden.

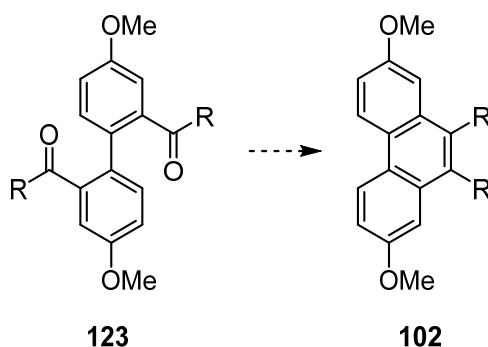
Zuletzt wurde eine von *Ma et al.*<sup>[136]</sup> publizierte Methode untersucht. Auch hier wurde die Synthese zunächst mit Diphenylacetylen durchgeführt. Dabei konnte das 9,10-Diphenylphenanthren (**119**) mit starken Verunreinigungen isoliert werden. Auch durch mehrfache chromatographische Aufreinigung konnten diese nicht entfernt werden. Daher kann an dieser Stelle keine Ausbeute angegeben werden (Tabelle 18, Eintrag 5). Anschließend wurden unter diesen Bedingungen auch die Alkine **116** und **117** umgesetzt (Tabelle 18, Eintrag 6, 7). Mit dem Alkin **117** konnten lediglich die Edukte reisoliert werden, mit dem Diester **116** wurde das entsprechende Phenanthren **122** jedoch mit einer Ausbeute von 15% erhalten. Auch eine Durchführung bei höherer Reaktionstemperatur ergab keine Steigerung der Ausbeute (Tabelle 18, Eintrag 8). Trotzdem stellen diese Ergebnisse eine deutliche Verbesserung gegenüber denen von *Pfaff* dar. Dennoch stellen sich diese als unbefriedigend dar, weshalb die direkte Synthese nicht weiterverfolgt wurde.

Aus den Beobachtungen lässt sich schlussfolgern, dass die Synthesemethode stark vom eingesetzten Alkin abhängt. Vermutlich haben die unterschiedlichen elektronischen Einflüsse der Substituenten auf die Dreifachbindung eine starke Auswirkung auf die Reaktivität. Im Falle der Alkine **116**, **117** und **118** handelt es sich um eine isolierte Dreifachbindung, während die Dreifachbindung bei Diphenylacetylen in ein konjugiertes System eingebettet ist.



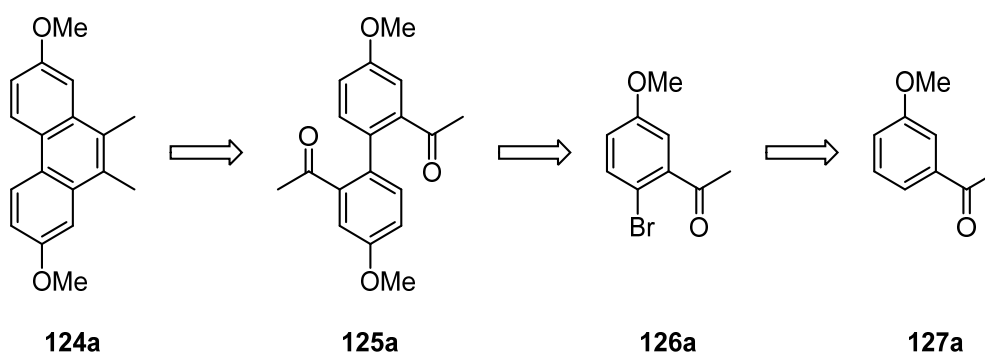
### 4.2.3. Alternative Synthese geeigneter Phenanthrene

Alternativ wurde ein anderer Synthesezugang zum Phenanthrenderivat **102** untersucht. *Pfaff* und *Lankau* berichten über die Synthese eines Pentazykluses durch eine intramolekulare *McMurry*-Reaktion.<sup>[9, 137]</sup> Die projektierte Synthese sah eine reduktive Kupplung mit niedervalentem Titan zum Phenanthrenderivat **102** vor (Schema 49).



**Schema 49:** Projektierte Synthesen zum Phenanthrenderivat **102**.

Zuerst sollte das Substrat **124a** dargestellt werden, welches in der retrosynthetischen Analyse (Schema 50) auf den Vorläufer **125a** zurückgeführt werden kann. Die Synthese des Vorläufers **125a** sollte über eine *Ullmann*-Kupplung aus dem Bromid **126a** möglich sein. Dieses lässt sich aus kommerziell erhältlichem 3-Methoxyacetophenon (**127a**) herstellen (Schema 50).

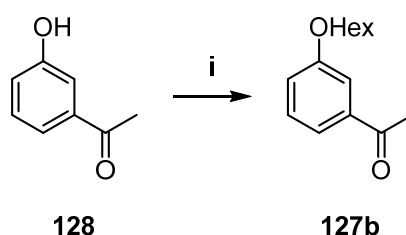


**Schema 50:** Retrosynthetische Analyse des Phenanthrens **124a**.

### 4.2.3.1. Synthese der Phenanthrenderivate

Nach Erfahrungen von *Geiseler* weisen die Methoxy-geschützten Perylenchinonderivate in der Regel eine schlechte Löslichkeit auf, weshalb zusätzlich auch Hexyloxy-Gruppen als lösungsvermittelnde Gruppen untersucht werden sollten.

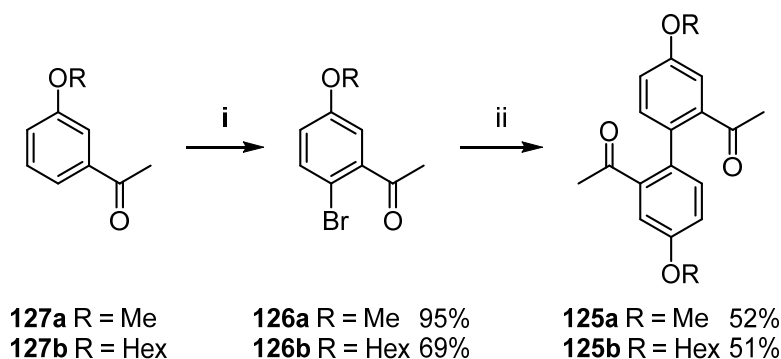
Ähnlich einer Vorschrift von *Tourteau et al.*<sup>[138]</sup> wurde die freie OH-Gruppe von 3-Hydroxyacetophenon mit  $K_2CO_3$  und 1-Bromhexan in DMF in eine Hexyloxy-Schutzgruppe überführt. Das 3-Hexyloxyacetophenon (**128**) konnte mit einer Ausbeute von 78% erhalten werden (Schema **51**).



**Schema 51:** Darstellung von **127b**. i) 1-Bromhexan,  $K_2CO_3$ , DMF, 90 °C, 18 h, 78%.

Nach der Umsetzung der Acetophenone **127a** und **127b** mit NBS und  $I_2$  nach einer Synthesevorschrift von *Kreibich et al.*<sup>[139]</sup> konnten die Bromide **126a** und **126b** in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

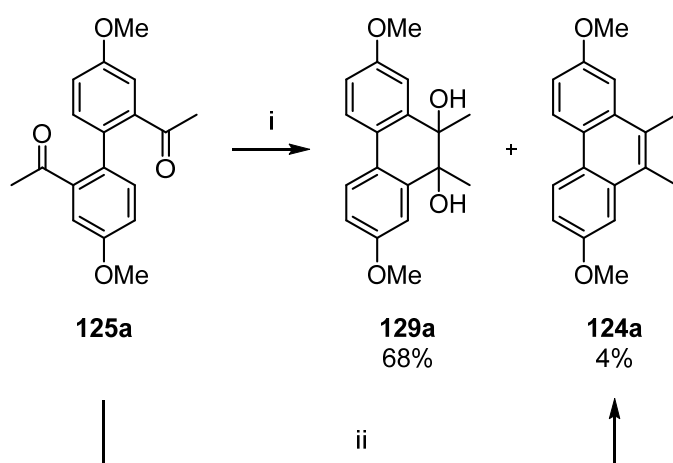
Nun folgte die Darstellung des Biphenyls, wofür sich die *Ullmann*-Kupplung anbot. Dafür wurde die schon in Kapitel **4.2.2.1.** beschriebene Variante nach *Holzwarth et al.*<sup>[128]</sup> mit aktiviertem Cu-Pulver in DMF gewählt. Die Biphenyle **125a** und **125b** konnten dadurch in moderaten Ausbeuten erhalten werden.



**Schema 52:** Darstellung der Biphenyle **125a** und **125b**. i) NBS,  $I_2$ , MeCN, RT, 18 h. ii)  $Cu_{akt.}$ , DMF, 175 °C, 16 h.

Alternativ könnten die Biphenyle auch über eine der Palladium-katalysierten Kreuzkupplungen wie der *Stille*- und *Suzuki*-Kupplung dargestellt werden. Diese Route wurde schlussendlich aufgrund des synthetischen Mehraufwandes der zusätzlichen Stufen verworfen.

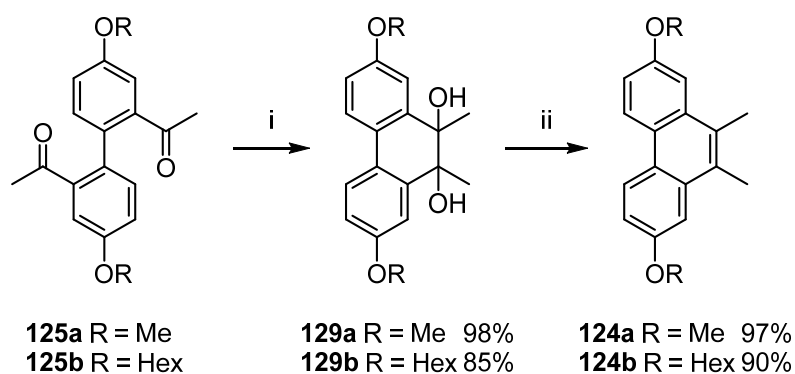
Nachdem die beiden Biaryle **125a** und **125b** dargestellt werden konnten, sollte nun der Ringschluss zu den entsprechenden Phenanthrenderivaten erfolgen. Die naheliegendste Variante war die *McMurry*-Reaktion, bei der eine reduktive Kupplung mit niedervalentem Titan oft in hervorragenden Ausbeuten zu zyklischen Olefinen führt.<sup>[140]</sup> Dazu wurde Titan(IV) entsprechend der Versuchsvorschrift von *Oelgemöller* et al.<sup>[141]</sup> durch Zinkpulver reduziert und anschließend mit dem Biphenyl **125a** umgesetzt (Schema 53).



**Schema 53:** Darstellung von **124a**. i) Zn, TiCl<sub>4</sub>, Pyridin, THF, Rückfluss, 18 h. ii) 1. Zn, TiCl<sub>4</sub>, Pyridin, THF, Rückfluss, 18 h. 2. Et<sub>3</sub>SiH, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, DCM, 0 °C → RT, 1 h, 58%.

Das Methoxy-geschützte 9,10-Dimethylphenanthren (**124a**) konnte in geringen Mengen isoliert werden. Hauptsächlich wurde das Diol **129a** als Produkt einer Pinakol-Kupplung isoliert.<sup>[142, 143]</sup> Diese kann wie in der Literatur beschrieben ebenfalls Titan-vermittelt ablaufen. Trotz Variationen an der Durchführung wurde stets das Diol **129a** als Hauptprodukt erhalten. Das Phenanthren **124a** konnte daraus durch die schon zuvor beschriebene reduktive Aromatisierung nach *Vougiokalakakis* et al.<sup>[87]</sup> dargestellt werden.

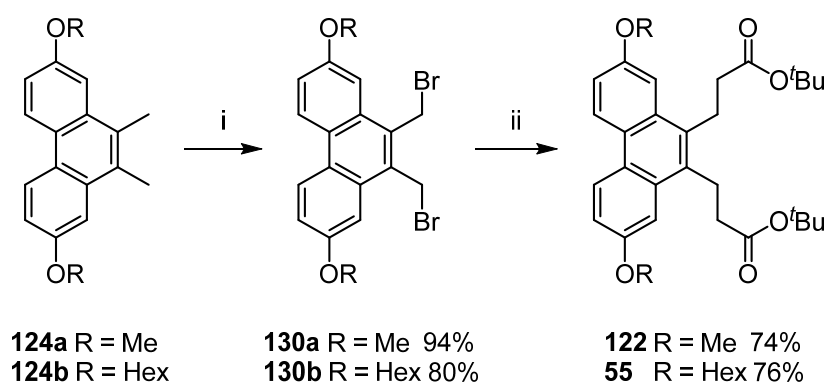
Nachdem die Pinakol-Kupplung als unerwünschte Nebenreaktion auftrat, wurden Versuche unternommen, diese gezielt durchzuführen. Dazu wurden die Biphenyle **125a** und **125b** nach einer Vorschrift von *Hossain* et al.<sup>[144]</sup> mit Zink und Zink(II)chlorid in THF/H<sub>2</sub>O umgesetzt (Schema 54). Die Diole **129a** und **129b** wurden dabei in sehr guten bis ausgezeichneten Ausbeuten erhalten. Nach der anschließenden reduktiven Aromatisierung konnten die Phenanthrene **124a** und **124b** in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden (Schema 54).



**Schema 54:** Darstellung der Phenanthrene **124a** und **124b**. i) Zn, ZnCl<sub>2</sub>, THF/H<sub>2</sub>O (1:1), RT, 3 h. ii) Et<sub>3</sub>SiH, BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>, DCM, 0 °C → RT, 1 h.

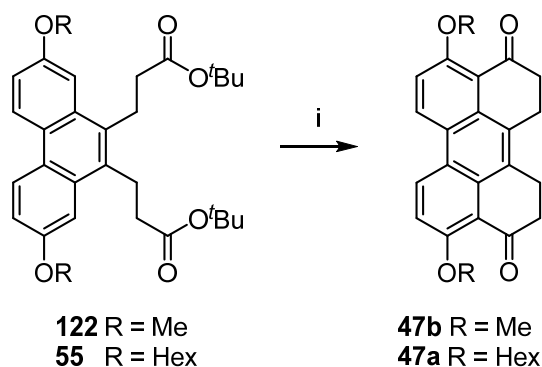
#### 4.2.4. Ringschluss zu den Perylengerüsten **47a** und **47b**

Für die Synthese der Perylenchinon-Grundgerüste mussten zunächst die Vorläufermoleküle **55** und **122** synthetisiert werden. Die Darstellung der Phenanthrene **130a** und **130b** erfolgte analog zu der von *Pfaff* angewandten Methode. Dazu wurden die 9,10-Dimethylphenanthrene **124a** und **124b** in einer *Wohl-Ziegler*-Bromierung nach einer Vorschrift von *Hauptmann et al.*<sup>[102]</sup> mit NBS und AIBN als Radikalstarter umgesetzt. Die erhaltenen Dibromide **130a** und **130b** wurden in einer S<sub>N</sub>2-Reaktion mit dem Lithiumenolat des Essigsäure-*tert*-butylesters umgesetzt.<sup>[104]</sup> Die Vorläufermoleküle konnten dabei in guten Ausbeuten erhalten werden.



**Schema 55:** Darstellung der Diester **55** und **122**. i) NBS, AIBN, CCl<sub>4</sub>, 90 °C, 18 h. ii) 1. LDA, AcO'tBu, THF, -78 °C 1.5 h. 2. Diester **130a** oder **130b**, THF -78 °C → RT, 17 h.

Die Diester **55** und **122** sollten nun einer Ringschlussreaktion unterzogen werden. Analog zu *Pfaff* wurden sie mit *Eatons*-Reagenz umgesetzt (Schema **56**).<sup>[9]</sup>



**Schema 56:** Doppelter Ringschluss zu den Pentazyklen **47a** und **47b**. i) siehe Tabelle **19**.

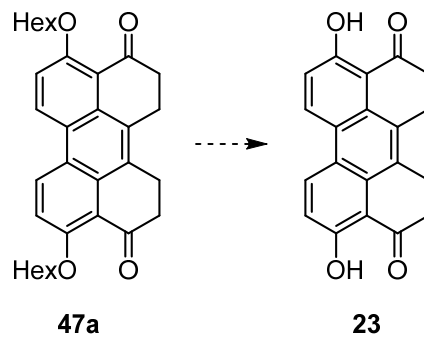
**Tabelle 19:** Untersuchte Bedingungen für den doppelten Ringschluss zu den Perylenchinonen **47a** und **47b**.

#	Edukt	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
1	Phenanthren <b>122</b>	<i>Eatons</i> -Reagenz, 50 °C, 3 h	-
2	Phenanthren <b>122</b>	<i>Eatons</i> -Reagenz, 50 °C, 4 h	-
3	Phenanthren <b>55</b>	<i>Eatons</i> -Reagenz, 80 °C, 3 h	-
4	Phenanthren <b>55</b>	<i>Eatons</i> -Reagenz, 50 °C, 3 h	70%

In den Einträgen 1 – 2 in der Tabelle **19** sind verschiedene Versuche für den Diester **122** gezeigt. Nach den entsprechenden Aufarbeitungen gelang es jedoch nicht, den Pentazyklus **47a** zu isolieren. Allerdings konnte bei der Aufarbeitung die Bildung eines Niederschlages beobachtet werden. Es wurde vermutet, dass sich das Methoxy-geschützte Perylenchinonderivat aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht extrahieren ließ. Nach genauerer Untersuchung stellte sich der Niederschlag ebenfalls nicht als das gewünschte Produkt heraus. Lediglich mit dem Hexyloxy-geschützten Derivat **55** konnte das Perylenchinon **55** wie von *Pfaff* beschrieben in guten Ausbeuten erhalten werden (Tabelle **19**, Eintrag 4).<sup>[9]</sup>

Damit konnte eine weitere Syntheseroute für das Perylenchinon **47b** entwickelt werden, wobei die Ausbeute über acht Stufen 13% beträgt. Das stellt eine Verbesserung gegenüber der von *Pfaff* vorgestellten Route (13% über zehn Stufen) dar. Zudem konnten die Phenanthrene **124a** und **124b** isoliert werden, wodurch sich die vorgestellte Route auf weitere Arylketone übertragen lässt, um das Substratspektrum für 9,10-funktionalisierte Phenanthrene zu erweitern.

Damit konnte das Gebiet um die Perylenchinone des Biphenyltyps maßgeblich vorangebracht werden. Allerdings konnten im zeitlichen Rahmen dieser Dissertation nicht alle Untersuchungen abgeschlossen werden. Dazu gehört die Entschützung des Perylenchinons **47a**, um den aus *Bulgaria inquinans* isolierten Naturstoff **23** zu erhalten (Schema 57).



**Schema 57:** Entschützung des Perylenchinons **47a** zum aus *Bulgaria inquinans* isolierten Naturstoff **23**.

Ebenfalls konnten keine weiteren Sauerstofffunctionalitäten in den Pentazyklus **47a** eingeführt werden. Pfaff führte bereits einige Untersuchungen durch, die sich auf das Perylenchinon **47a** übertragen lassen könnten und damit die Darstellung von Perylenchinonmetaboliten des Biphenyltyps ermöglichen würden.

### 4.3. Bestimmung der absoluten Konfiguration Perylenchinon-basierter Toxine mittels berechneter und gemessener ECD-Spektren

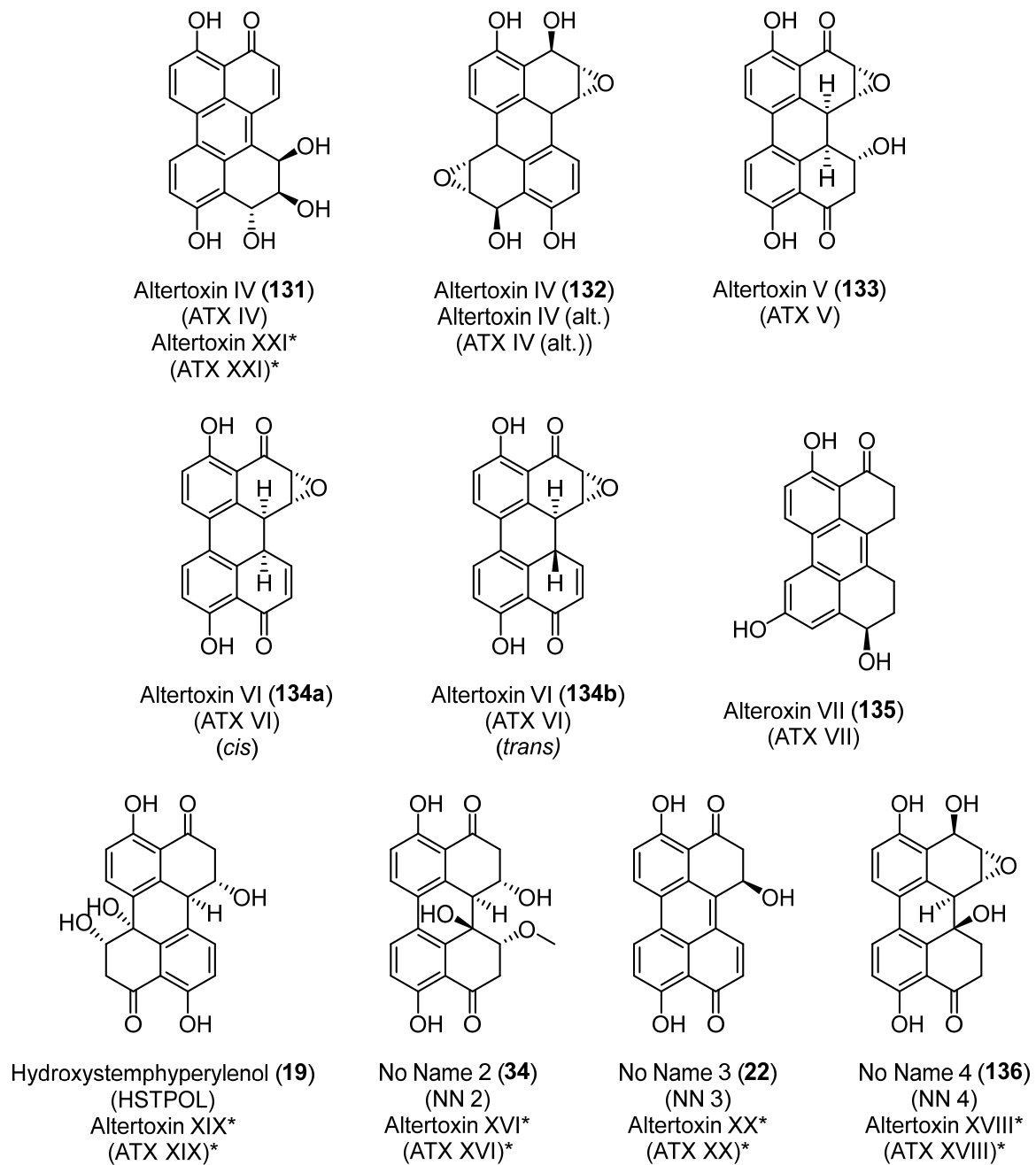
#### 4.3.1. Einleitung

Altertoxine IV – VII (ATX IV – VII) (**131 – 135**)<sup>[8, 145-147]</sup> sind ebenfalls Mykotoxine<sup>[12, 29, 148]</sup> die von der Schimmelpilzgattung *Alternaria* produziert werden. Bei den Toxinen **19**, **22**, **34** und **136** handelt es sich um weitere strukturell ähnliche Verbindungen.<sup>[42, 149]</sup> Bei Benennung dieser Toxine wurden manchen Perylenchinonen zwei Namen gegeben, z.B. Altertoxin II (**13**, Stemphytoxin II). Andere Namen wie ATX IV (**131** und **132**) wurden doppelt vergeben und viele der Verbindungen wurden gar nicht benannt. Für eine eindeutige Zuordnung und um Verwechslungen zu vermeiden, wurden in dieser Arbeit interne Bezeichnungen vergeben (Tabelle 20).

**Tabelle 20:** Vergabe von internen Bezeichnungen.

#	Bezeichnung nach Literatur	Interne Bezeichnung	Abkürzung
1	Altertoxin IV ( <b>131</b> )	Altertoxin IV ( <b>131</b> )	ATX IV
2	Altertoxin IV ( <b>132</b> )	Altertoxin IV (alternativ) ( <b>131</b> )	ATX IV (alt.)
3	( <b>19</b> )	Hydroxystemphyperpylenol	HSTPOL
4	( <b>34</b> )	No Name 2	NN 2
5	( <b>22</b> )	No Name 3	NN 3
6	( <b>136</b> )	No Name 4	NN4

*Geris* et al. schlugen 2022 eine einheitliche Benennung und eine Richtlinie zur Abbildung von Perylenchinonen vor.<sup>[150]</sup> In dieser Arbeit sollen, sofern vorhanden, die ursprünglich publizierten Namen verwendet werden, während unbenannte Verbindungen mit den internen Bezeichnungen dargestellt werden.

\*Nach Geris et al.<sup>[150]</sup>**Abbildung 10:** Verschiedene *Alternaria*-Toxine mit Perylenchinon-Grundgerüst.

Bei der räumlichen Darstellung von Molekülen gibt es verschiedene Konfigurationen zu berücksichtigen. Die relative Konfiguration gibt die räumliche Anordnung von Gruppen oder Atomen relativ zu anderen Gruppierungen desselben Moleküls an, während die absolute Konfiguration die tatsächliche räumliche Anordnung der Atome einer chiralen Verbindung um das jeweilige Stereozentrum angibt.



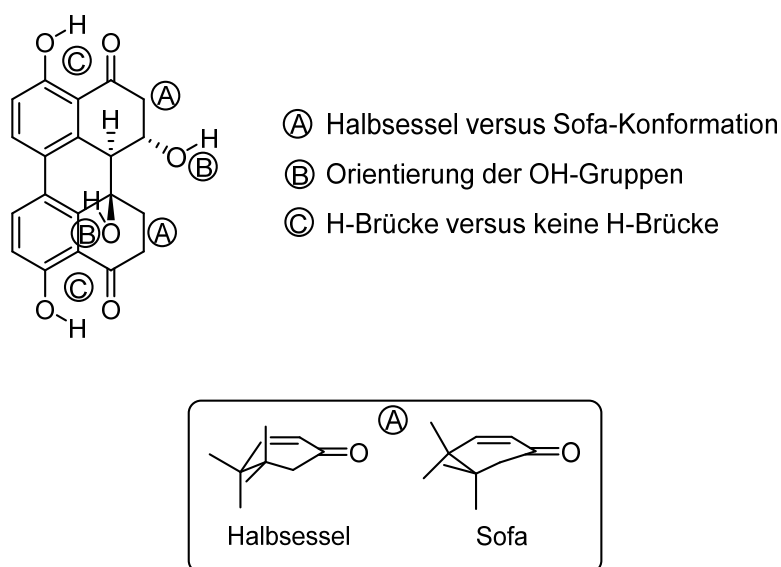
Kenntnisse über die absoluten Konfigurationen sind nicht nur für die Biosynthese und Metabolismusstudien, sondern auch für Untersuchungen von Enzym/Substrat Interaktionen essenziell<sup>[151]</sup> und sollten unbedingt vor dem Beginn totalsynthetischen Untersuchungen erlangt werden.

Eine geeignete Methode zur Bestimmung der absoluten Konfiguration ist die Kombination aus experimentell bestimmten ECD-Spektren (engl. electronic circular dichroism) und quantenchemischen ECD-Rechnungen.<sup>[152]</sup> Die Muster der Cotton-Effekte ermöglichen eine relativ zuverlässige Bestimmung der absoluten Konfiguration. Eine ähnliche, allerdings nicht so präzise Möglichkeit ist der Vergleich von experimentell bestimmten spezifischen Drehwinkeln ( $[\alpha]_D$ -Werten) mit den entsprechend berechneten  $[\alpha]_D$ -Werten.<sup>[153-158]</sup>

Von den in Abbildung **10** gezeigten Toxinen konnte bei der Strukturaufklärung die relativen Konfigurationen bestimmt werden. Weiterhin wurden die absoluten Konfigurationen von ATX IV (**131**) und ATX IV (alt.) (**132**) mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt.<sup>[145, 146]</sup> Ziel dieser Arbeit war die berechneten ECD-Spektren der in Abbildung **10** dargestellten Toxine zu ermitteln und die Ergebnisse wenn möglich mit experimentellen Daten zu vergleichen. Mit dieser Methode soll die zuverlässige Zuordnung der absoluten Konfiguration der dargestellten Naturstoffe ermöglicht werden.

### 4.3.2. Berechnung von ECD-Spektren

Die ECD-Spektren wurden für die in Abbildung 10 dargestellten Enantiomere berechnet. Mögliche Konformationen der Toxine mit minimaler Energie wurden mit dem DFTB+ Software Paket ermittelt.<sup>[159]</sup> Podlech et al. beobachteten, dass energetisch höhere Konformere (relatives Minimum) aus unterschiedlichen Diederwinkeln der OH-Gruppen (Abbildung 11 B) und einer Sofa-Konformation in den partial hydrierten Ringen resultieren (Abbildung 11 A).<sup>[35]</sup> Eine nach außen verdrehte OH-Gruppe (Abbildung 11 C), verhindert das Ausbilden einer Wasserstoffbrücke, was zu deutlich höheren Energien ( $E_{\text{rel}} > 50$  kJ/mol) führt, wodurch die Konformation weniger relevant ist. Konformere mit minimaler Energie weisen daher so viele Wasserstoffbrücken wie möglich auf (Abbildung 11 B, C) und besitzen eine Sessel-Konformation in den partial hydrierten Ringen (Abbildung 11 A).



**Abbildung 11:** Konformationseigenschaften in Perylenchinon-basierten Toxinen.

Alle möglichen Konformere wurden auf dem B3LYP<sup>[160-162]</sup>/6-31G(d,p)<sup>[163-167]</sup>-Niveau mit dem Softwarepaket Gaussian 09<sup>[168]</sup> voroptimiert. Konformere mit einer relativen Energie unter 30 kJ/mol wurden mit der M06<sup>[169]</sup>/6-311G++(d,p) Funktionalität optimiert. In experimentell gemessenen ECD-Spektren wurde MeOH als Lösungsmittel verwendet. Daher wurde Methanol unter Verwendung einer implizierten Lösungsmittelhülle (conductor-polarized continuum model)<sup>[170-172]</sup> simuliert, um einen späteren Vergleich zu ermöglichen.

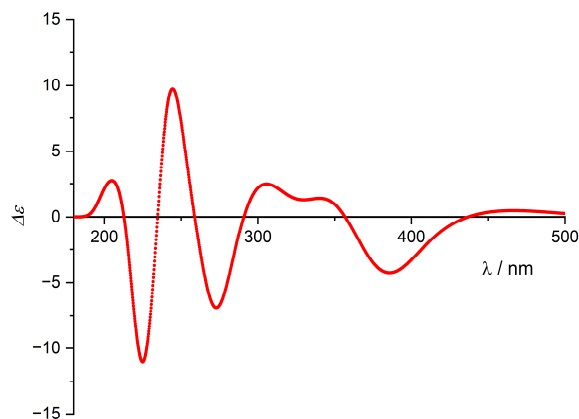
Nach der Optimierung mit dem M06-Funktional wurden die Konformere mit einer relativen Energie unter 10 kJ/mol für weitere Berechnungen in Betracht gezogen. Frequenzanalysen bestätigten, dass sich diese Konformere in einem energetischen Minimum befanden.

Anschließend wurden die 50 niedrigsten, vertikalen Anregungen ( $nstates = 50$ ) mit zeitabhängiger DFT<sup>[173-175]</sup> (TD-DFT) und erneut mit MeOH als simulierter Lösungsmittelhülle auf dem M06-Niveau berechnet. Die ECD-Spektren wurde über die Gauss-Sum Software<sup>[176]</sup> erhalten ( $\sigma = 0.5$  eV ergab nach *Podlech* die besten Ergebnisse, um experimentell bestimmte ECD-Spektren zu reproduzieren).<sup>[35]</sup> Die ECD-Spektren aller relevanten Konformere wurden unter Berücksichtigung einer *Boltzmann*-Verteilung bei Raumtemperatur ( $T = 293$  K) gewichtet und anschließend überlagert. Sofern möglich wurden diese mit experimentellen Daten verglichen. Alle ECD-Spektren werden als  $\Delta\varepsilon$  angegeben, wobei die Skala über  $\lambda = 180 - 500$  nm reicht, da diese alle relevanten experimentellen Daten enthält.

### 4.3.3. Ergebnisse und Diskussion

#### Altertoxin IV

ATX IV wurde zuerst 2016 von *Zhang et al.* aus *Alternaria sp.* isoliert und die absolute Konfiguration mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt.<sup>[145]</sup> Bei der Auswertung ergaben sich acht Konformere mit einer relativen Energie  $\leq 10$  kJ/mol, die für weitere Berechnungen in Betracht kamen. Unter Berücksichtigung einer *Boltzmann*-Verteilung wurden diese aufsummiert um das Gesamtspektrum zu erhalten (Abbildung 12).

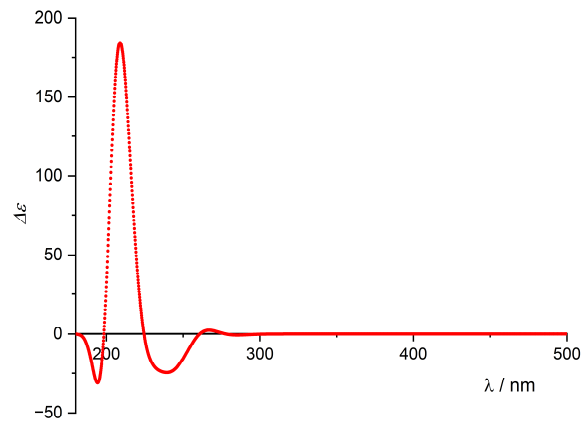


**Abbildung 12:** Berechnetes ECD-Spektrum von ATX IV.

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit standen keine experimentellen Daten für einen Vergleich zur Verfügung. Auch der Linienverlauf des ECD-Spektrums ist nicht mit dem von *Podlech* beobachteten typischen Kurvenverlaufs von Perylenchinonen des Biphenyltyps vergleichbar, da es sich bei ATX IV um eine reduzierte Form von Perylenchinonmetaboliten handelt.<sup>[35]</sup>

#### Altertoxin IV (alt.)

ATX IV (alt.) wurde von *Wu et al* 2014 aus *Alternaria tenuissima* isoliert. In biologischen Untersuchungen konnte keine zytotoxische Aktivität nachgewiesen werden.<sup>[8, 146]</sup> Für die ECD-Berechnungen wurden sechs Konformere berücksichtigt, die in dem Bereich von  $\leq 10$  kJ/mol lagen, und zu einem Gesamtspektrum aufsummiert (Abbildung 13).

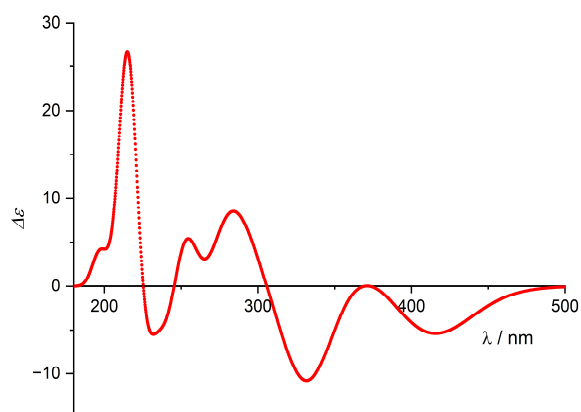


**Abbildung 13:** Berechnetes ECD-Spektrum von ATX IV alt.

Auch hier standen keine experimentellen Daten für einen Vergleich zur Verfügung. Ebenfalls handelt es sich bei ATX IV alt. um eine reduzierte Form von Perylenchinonmetaboliten und kann daher auch nicht mit dem typischen Linienverlauf verglichen werden. Die absolute Konfiguration konnte mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt werden.<sup>[146]</sup>

### Altertoxin V, VI

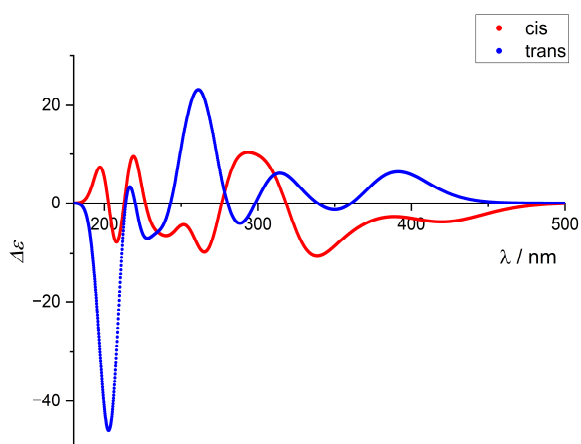
ATX V und VI konnten erstmals von *Bashyal et al.* aus *Alternaria tenuissima* isoliert werden.<sup>[8]</sup> Beide Toxine sind zytotoxisch und weisen eine anti-HIV Aktivität in T-Zellen auf.<sup>[8]</sup> Bei der Auswertung des Konformationsraums von ATX V ergaben sich drei Konformere mit einer relativen Energie von  $\leq 10$  kJ/mol, die für weitere Berechnungen berücksichtigt wurden. Das Boltzmann-gewichtete ECD-Spektrum ist in **Abbildung 14** dargestellt.



**Abbildung 14:** Berechnetes ECD-Spektrum von ATX V.

Zum Zeitpunkt dieser Arbeit standen keine experimentellen Daten zu Verfügung. Der Kurvenverlauf entspricht einem typischen Linienverlauf von Perylenchinonen des Biphenyltyps, wie von *Podlech* beschrieben. Allerdings konnte die absolute Konfiguration nicht zugeordnet werden. *Bashyal* et al. berichten einen spezifischen Drehwert von  $[\alpha]_D = +395.60$  ( $c = 0.12$  in MeOH), der für eine zukünftige Zuordnung herangezogen werden kann.<sup>[8]</sup>

Für ATX VI wurde im Zuge der Strukturaufklärung eine *cis*-Konfiguration vorgeschlagen (Abbildung 10).<sup>[8]</sup> Das daraus berechnete ECD-Spektrum ist in Abbildung 15 dargestellt. Der zu beobachtende Kurvenverlauf weist nicht die typischen Charakteristika für Perylenchinone des Biphenyltyps auf. Daher wurde zusätzlich das ECD-Spektrum des *trans*-Konformers berechnet (Abbildung 15).

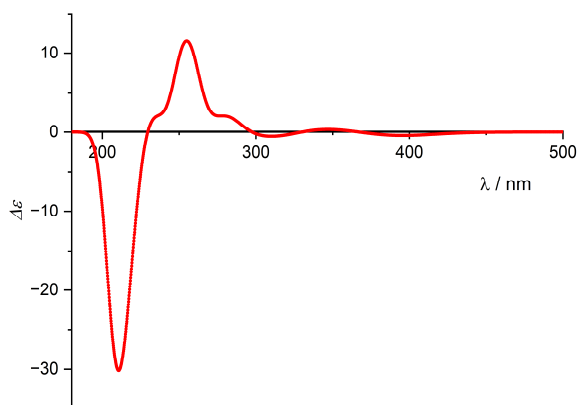


**Abbildung 15:** Berechnete ECD-Spektren der *cis*- und *trans*-Konformere der ATX VI.

Beim *trans*-Konformers lässt sich der typische Kurvenverlauf erkennen, was einen Hinweis auf die absolute Konfiguration gibt. Eine genaue Zuordnung bleibt jedoch offen, da zum Zeitpunkt dieser Arbeit keine experimentellen Daten für einen Vergleich zur Verfügung standen.

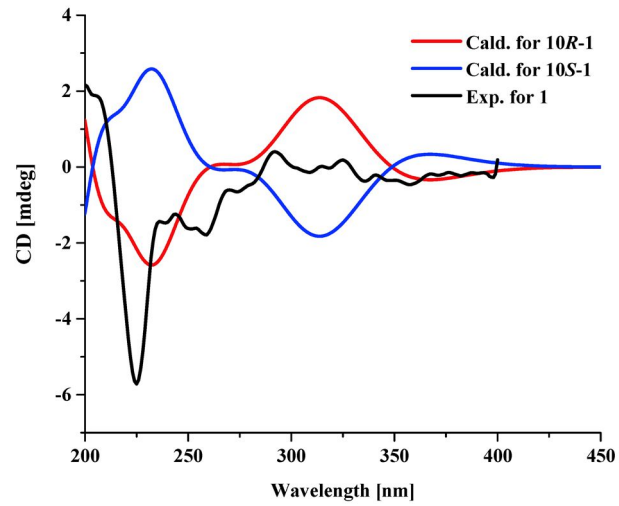
### Alertoxin VII

ATX VII wurde zuerst 2018 von Pang et al. aus *Alternaria sp.* isoliert.<sup>[147]</sup> In biologischen Untersuchungen konnten zytotoxische Eigenschaften gegenüber Tumorzellen beobachtet werden, ATX VII weist somit eine antiprotozoale Aktivität auf. Für die ECD-Berechnungen wurden 24 Konformere berücksichtigt und zu einem Gesamtspektrum überlagert (Abbildung 16).



**Abbildung 16:** Berechnetes ECD-Spektrum von ATX VII.

Pang et al. berechneten ebenfalls ECD-Spektren der 10*R*- und 10*S*-Konformere auf B3LYP/6-31G(d,p)-Niveau und verglichen diese mit experimentell erhaltenen Daten (Abbildung 17).<sup>[147]</sup> Dabei stellten sie eine gute Übereinstimmung mit dem 10*R*-Konformer fest und definierten damit die absolute Konfiguration. Bei einem Vergleich der berechneten ECD-Spektren aus Abbildung 16 und den experimentellen Daten aus Abbildung 17 lässt sich ebenfalls eine gute Übereinstimmung des Kurvenverlaufs beobachten, was einen starken Hinweis auf die in Abbildung 10 dargestellte und von Pang et al. zugeordnete absolute Konfiguration gibt.

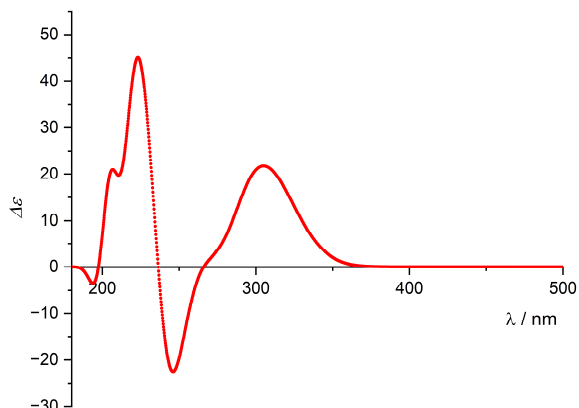


**Abbildung 17:** Berechnete und experimentell bestimmte ECD-Spektren von ATX VII  
übernommen von Pang et al.<sup>[147]</sup> <https://www.mdpi.com/1660-3397/16/8/280/htm>



### HSTPOL, NN 2, NN 3

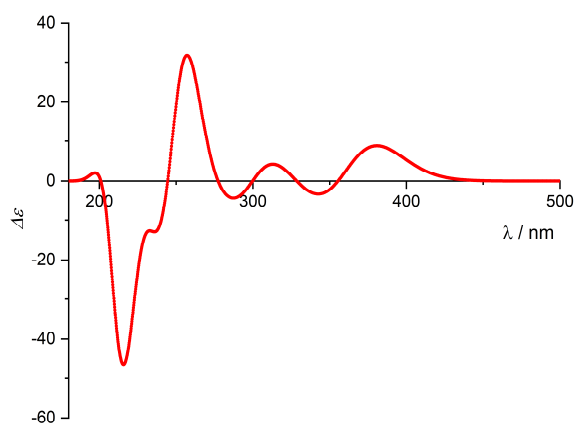
HSTPOL, NN 2 und NN3 wurden erstmals 2016 von *Chagas et al.* aus *Alternaria tenuissima* isoliert.<sup>[42]</sup> Aufgrund ihrer geringen Verfügbarkeit konnten bisher keine biologischen Untersuchungen an diesen Toxinen durchgeführt werden. Bei der Auswertung von HSTPOL ergaben sich 11 zu berücksichtigende Konformere. Das nach einer *Boltzmann*-Verteilung gewichtete und aufsummierte ECD-Spektrum ist in **Abbildung 18** dargestellt.



**Abbildung 18:** Berechnetes ECD-Spektrum von HSTPOL.

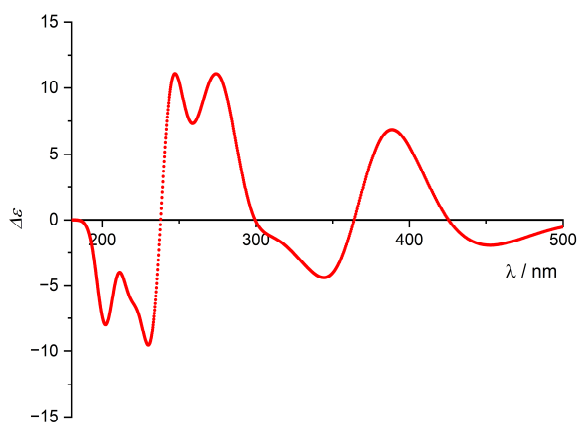
Aufgrund der fehlenden experimentellen Daten konnte auch hier keine absolute Konfiguration zugeordnet werden. Allerdings kann im berechneten ECD-Spektrum der typische Kurvenverlauf von Perylenchinone des Dihydroanthracentyps beobachtet werden.

Für NN 2 finden sich sechs Konformere in dem Bereich von  $\leq 10$  kJ/mol, welche für die ECD-Berechnungen berücksichtigt wurden. Das berechnete Spektrum weist einen typischen Kurvenverlauf für Perylenchinonen des Biphenyltyps auf (**Abbildung 19**). Die Zuordnung der absoluten Konfiguration durch den Vergleich mit experimentellen Daten war hier nicht möglich.



**Abbildung 19:** Berechnetes ECD-Spektrum von NN 2.

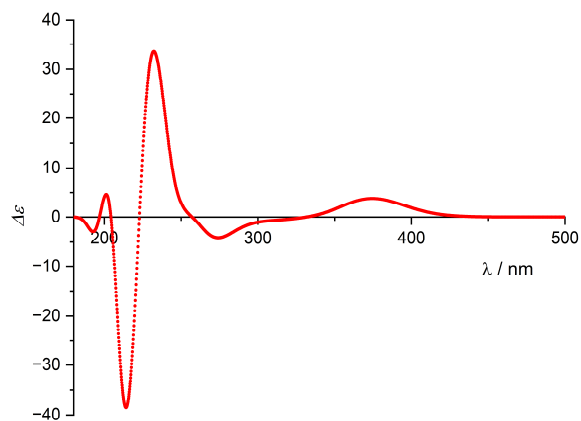
NN 3 wies drei Konformere mit einer relativen Energie von  $\leq 10$  kJ/mol auf, die für weitere ECD-Berechnungen herangezogen wurden (Abbildung 20). Für einen Vergleich standen keine experimentellen Daten zur Verfügung, wodurch keine absolute Konfiguration zugeordnet werden konnte. Der hier zu beobachtende Kurvenverlauf weicht leicht von dem Perylenchinonen des Biphenyltyps ab.



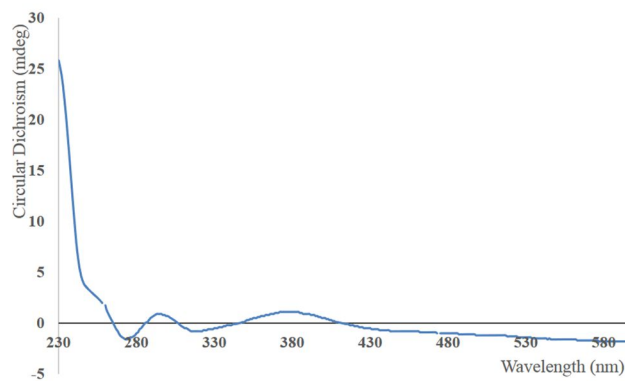
**Abbildung 20:** Berechnetes ECD-Spektrum von NN 3.

## NN 4

NN 4 wurde erstmals 2015 von *Idris et al.* aus *Alternaria* sp. isoliert und die relative Konfiguration aufgeklärt.<sup>[177]</sup> Das Toxin wies in biologischen Untersuchungen eine antiprotozoale Aktivität (antileishmanisch) auf. Es wurden sechs Konformere in dem Bereich von  $\leq 10$  kJ/mol für die ECD-Berechnungen berücksichtigt (Abbildung 21). Der Kurvenverlauf des berechneten und experimentell bestimmten ECD-Spektrums stimmt sehr gut überein, was stark auf die in Abbildung 10 dargestellte absolute Konfiguration hindeutet.



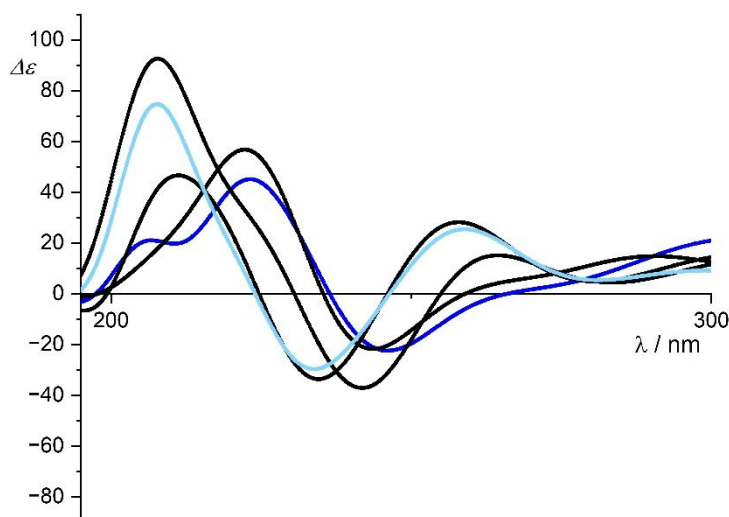
**Abbildung 21:** Berechnetes ECD-Spektrum von NN 4.



**Abbildung 22:** Experimentell bestimmtes ECD-Spektrum von NN 4 übernommen von *Bashyal et al.*<sup>[149]</sup> Nachgedruckt mit Erlaubnis von B. P. Bashyal, E. M. K. Wijeratne, J. Tillotson, A. E. Arnold, E. Chapman, A. A. L. Gunatilaka, *J. Nat. Prod.* **2017**, *80*, 427. Copyright 2017 American Chemical Society.

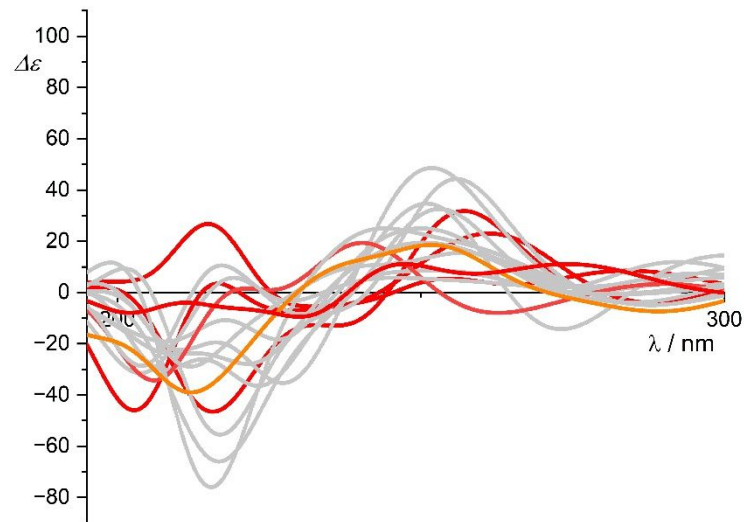
## Zusammenfassung

*Podlech* et al. stellten bei der Überlagerung der berechneten ECD-Spektren einen typischen Kurvenverlauf der jeweiligen Perylenchinon-Grundgerüsttypen fest.<sup>[35]</sup> In **Abbildung 23** sind die überlagerten Kurvenverläufe des Dihydroanthracentyps nach *Podlech* et al., mit Ergänzungen aus dieser Arbeit dargestellt. Nicht vergleichbar und daher nicht aufgeführt sind Toxine mit einem abweichenden Grundgerüst, wie z. B. ATX IV (alt.) das in reduzierter Form vorliegt. Gut zu erkennen sind die übereinstimmenden Linienverläufe, sowie die positiven *Cotton*-Effekte (Maxima) zwischen  $\lambda = 205 - 225$  nm und die negativen *Cotton*-Effekte (Minima) um  $\lambda = 240 - 260$  nm. Diese Muster sind ist typisch und lassen sich auch bei weiteren von Dihydroanthracenen abgeleiteten Verbindungen beobachten.<sup>[69, 178, 179]</sup> **DHA (137)** ist abgeleitet von Stemphyperlylenol und spiegelt das chirale Element sowie die um  $131^\circ$  verdrehten Benzolringe der Toxine des Dihydroanthracentyps wider (**Abbildung 25**). Das hierfür berechnete ECD-Spektrum ist ebenfalls in **Abbildung 23** dargestellt (hellblau).

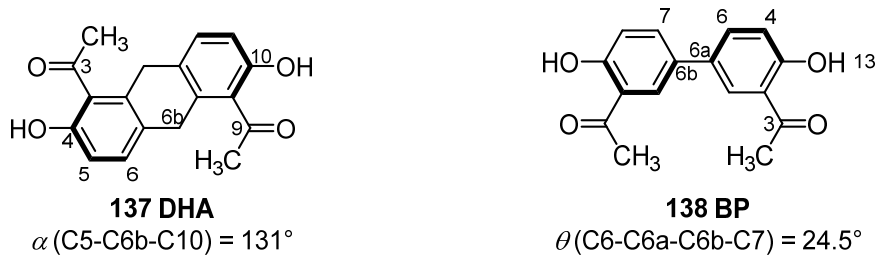


**Abbildung 23:** Berechnete ECD-Spektren der Perylenchinone des Dihydroanthracentyps (schwarz: nach *Podlech* et al.<sup>[35]</sup>; blau: diese Arbeit; hellblau: **DHA**).

Bei den berechneten ECD-Spektren des Biphenyltyps lassen sich in den zuvor beschriebenen Bereichen umgekehrte Vorzeichen bei den *Cotton*-Effekten beobachten (**Abbildung 24**). Diese sind ebenfalls typisch für Konformere des Biphenyl-Spezies.<sup>[180-182]</sup> Auch hier lässt sich bei dem Verlauf der Linien eine Übereinstimmung beobachten. Lediglich für das ATX V liegt eine leichte Abweichung bei dem positiven *Cotton*-Effekt vor. **BP (138)** ist abgeleitet von ATX I und spiegelt auch hier das relevante chirale Element, den verdrehten Biphenylanteil mit einem Diederwinkel von  $24.5^\circ$ , wider. Das berechnete ECD-Spektrum ist in **Abbildung 24** dargestellt (orange).

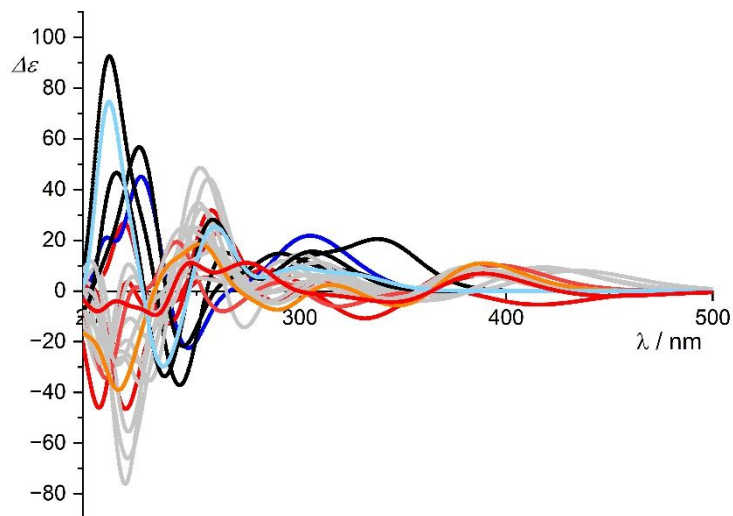


**Abbildung 24:** Berechnete ECD-Spektren der Perylenchinone des Biphenyltyps (grau: nach Podlech et al.<sup>[35]</sup>; rot: diese Arbeit; orange: BP.)



**Abbildung 25:** Relevante Unterstruktur der Toxine des Biphenyl- und Dihydroanthracentyps.

In **Abbildung 26** sind alle berechneten ECD-Spektren der beiden Grundgerüsttypen in einem Schaubild zusammengeführt.

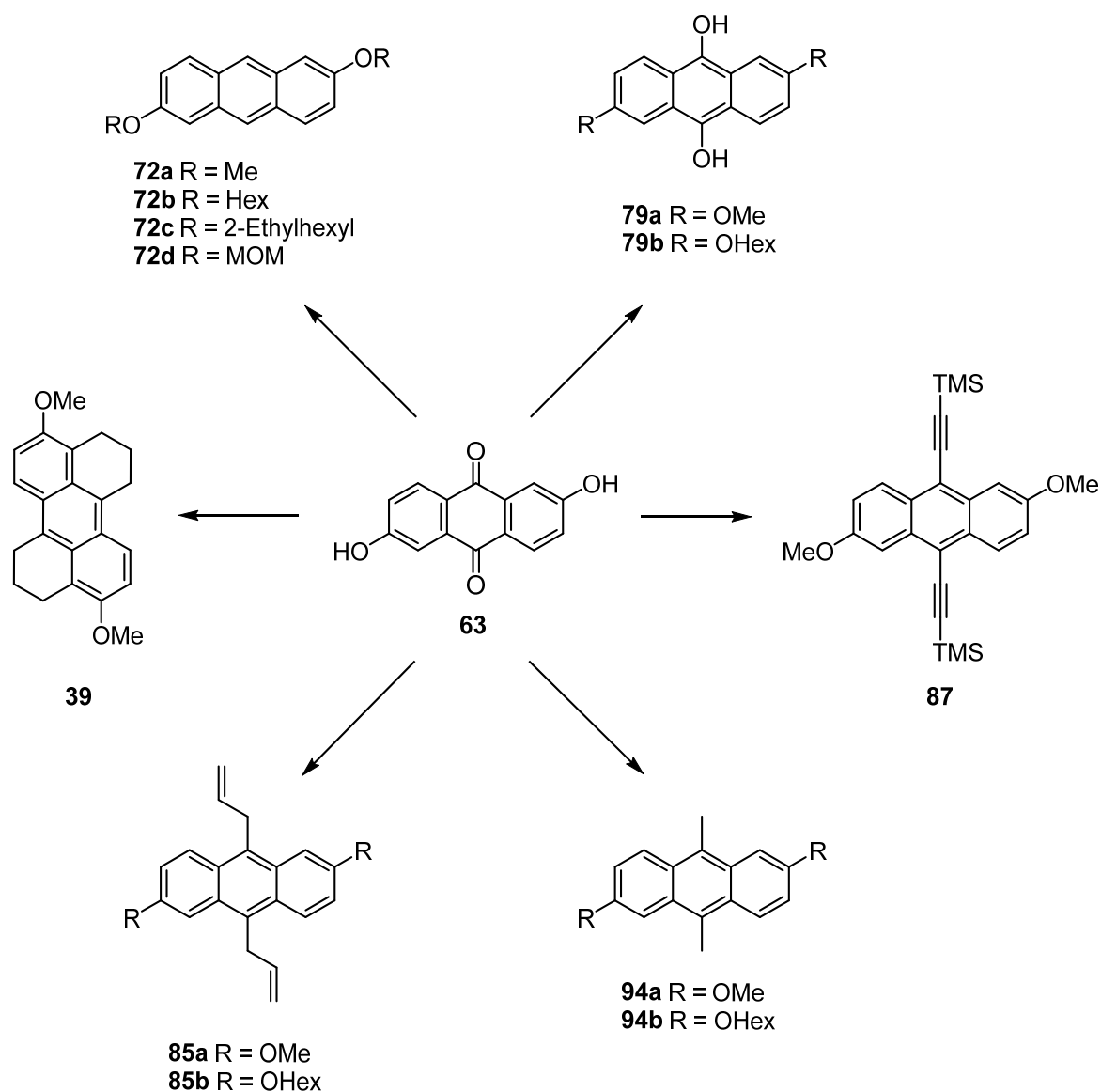


**Abbildung 26:** Berechnete ECD-Spektren (schwarz: Dihydroanthracentyp nach Podlech et al.<sup>[35]</sup>; blau: Dihydroanthracentyp; hellblau: DHA; grau: Biphenyltyp nach Podlech et al.<sup>[35]</sup>; rot: Biphenyltyp; orange: BP.)

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

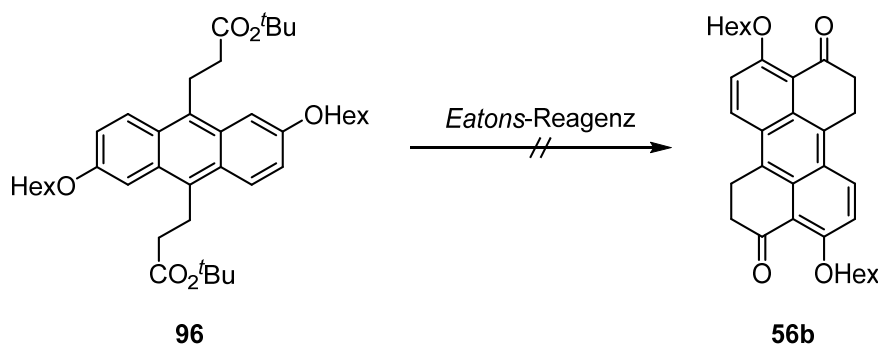
### 5.1. Vorstufen für Perylenchinone des Dihydroanthracentyps

Ausgehend von 2,6-Dihydroxyanthrachinon (**63**) ließen sich über wenige Stufen verschiedene Anthracenderivate synthetisieren, die als Vorläufermoleküle für Perylenchinonmetaboliten des Dihydroanthracentyps geeignet sind. (Schema 58).



**Schema 58:** Synthese geeigneter Anthracenderivate als Vorläufermoleküle für Perylenchinonmetaboliten des Dihydroanthracentyps.

Weiterhin konnte der Diester **96** synthetisiert werden, welcher eine wichtige Zwischenstufe in der Synthese des geschützten Perylenchinon-Grundgerüsts **56b** darstellt. Der Ringschluss als Schlüsselschritt über eine *Eatons*-Reagenz-vermittelte doppelte *Friedel-Crafts*-Acylierung gelang leider nicht (Schema **59**).

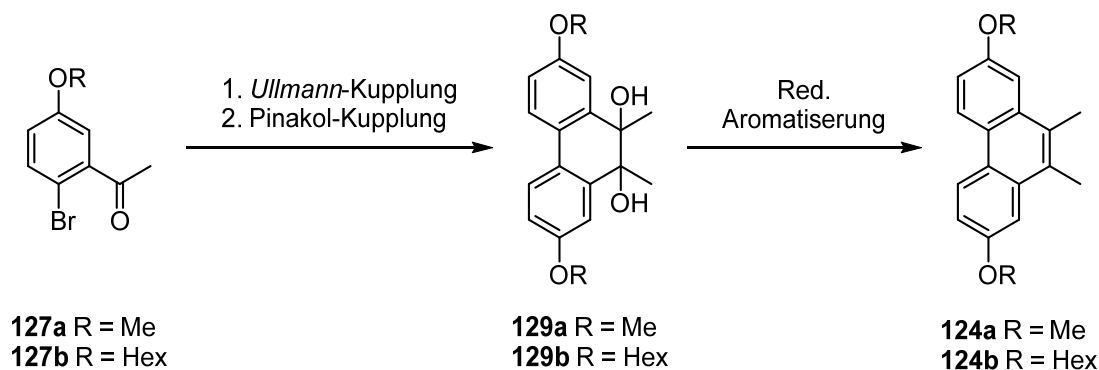


**Schema 59:** Doppelte *Friedel-Crafts*-Acylierung zum Perylenchinon-Grundgerüst **56b**.

Damit ist die Grundlage zur Synthese von Perylenchinonmetaboliten mit Dihydroanthracen-Grundgerüst, wie ATX III (**14**) gelegt. Durch weitere Untersuchungen des doppelten Ringschlusses zum Anthracenderivat **56b** und anschließende Funktionalisierung sollten sich die entsprechenden Naturstoffe darstellen lassen.

## 5.2. Vorstufen für Perylenchinone des Biphenyltyps

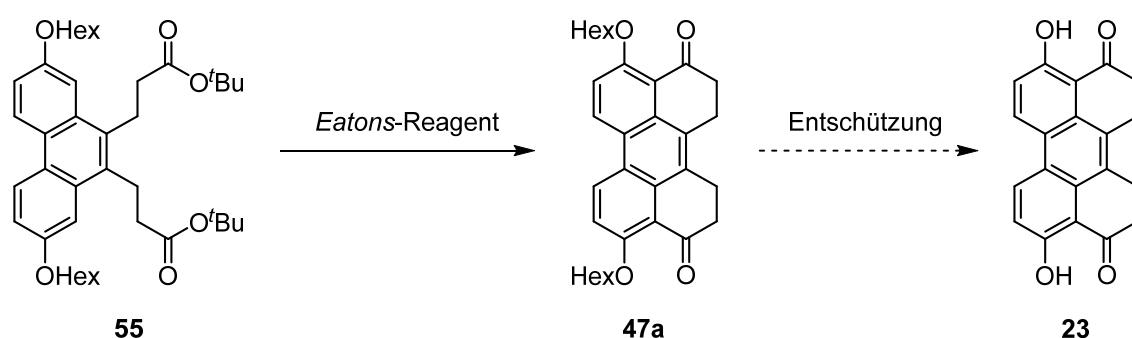
Ausgehend von den Acetphenonderivaten **127a** und **127b** wurde eine neue Syntheseroute als Zugang für die Perylenchinon-Grundgerüste **47a** und **47b** entwickelt. Schlüsselschritte dieser Route waren eine Pinakol-Kupplung gefolgt von einer reduktiven Aromatisierung (Schema **60**).



**Schema 60:** Synthese der Zwischenstufen **124a** und **124b**.

Die Synthesesequenz belief sich auf acht Stufen mit einer Gesamtausbeute von 13%. Das stellt eine Verbesserung gegenüber der von *Pfaff* vorgestellten Route (13% über zehn Stufen) dar.<sup>[9]</sup> Zudem ließ sich die Phenanthrene **124a** und **124b** als wichtige Zwischenstufe isolieren, wodurch sich die vorgestellte Route auf weitere Arylketone übertragen lässt, um das Substratspektrum 9,10-funktionalisierter Phenanthrene zu erweitern.

Ebenfalls konnte der doppelte Ringschluss über die *Eatons*-Reagenz-vermittelte doppelte *Friedel-Crafts*-Acylierung nachvollzogen werden (Abbildung **61**). Die Entschützung des Perylenchinons **47a** zum Toxin **23** konnte im Rahmen dieser Dissertation leider nicht durchgeführt werden.



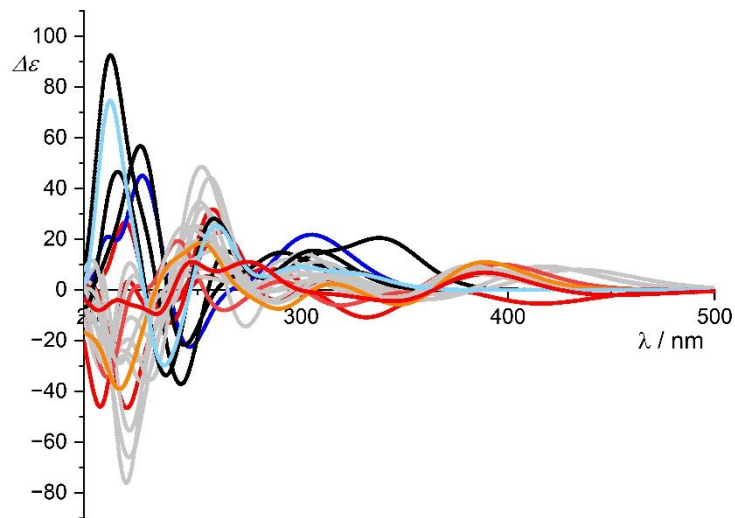
**Schema 61:** Doppelte *Friedel-Crafts*-Acylierung zum Perylenchinon **47a**.

Im Rahmen dieser Dissertation wurde damit ein weiterer Zugang zu dem Perylenchinon-Grundkörper des Biphenyltyps ermöglicht. Hier sollte es in naher Zukunft gelingen, durch verschiedene Funktionalisierungsmöglichkeiten Perylenchinonmetaboliten aus *Alternaria* zu synthetisieren.



### 5.3. Beiträge zur Bestimmung der absoluten Konfiguration Perylechinon-basierter Toxine mittels berechneter und gemessener ECD-Spektren

Weiterhin wurden ECD-Spektren von Naturstoffen mit abgeleiteter Perylechinonstruktur mittels DFT-Rechnungen bestimmt. Sofern experimentelle Daten vorhanden waren, wurden diese miteinander verglichen, um die absolute Konfiguration zu bestimmen. Zudem konnten die von *Podlech et al.* beschriebenen typischen Kurvenverläufe von Toxinen des Biphenyl- und Dihydroanthracentyps erweitert werden, um damit in Zukunft Strukturaufklärungen neuer Toxine zu vereinfachen.



**Abbildung 27:** Überlagerung der berechneten ECD-Spektren (schwarz: Dihydroanthracentyp nach *Podlech et al.*<sup>[35]</sup>; blau: Dihydroanthracentyp; hellblau: **DHA**; grau: Biphenyltyp nach *Podlech et al.*<sup>[35]</sup>; rot: Biphenyltyp; orange: **BP**).

---

## 6. Experimenteller Teil

---

### 6.1. Allgemeines

#### 6.1.1. Analytik

##### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren der dargestellten Verbindungen wurden auf folgenden NMR-Spektrometern des Instituts für Organische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie aufgenommen. Sofern keine weiteren Angaben aufgeführt sind, wurden die Spektren bei  $T = 295$  K gemessen.

$^1\text{H}$ -NMR 300 MHz	Bruker AVANCE 300
$^1\text{H}$ -NMR 400 MHz und $^{13}\text{C}$ -NMR 100 MHz	Bruker AVANCE NEO 400*
$^1\text{H}$ -NMR 400 MHz und $^{13}\text{C}$ -NMR 100 MHz	Bruker AVANCE 400
$^1\text{H}$ -NMR 500 MHz und $^{13}\text{C}$ -NMR 125 MHz	Bruker AVANCE 400 DRX 500

\*) Im Laufe der Arbeit als Ersatz für das Bruker AVANCE 300 Spektrometer dazugekommen.

Sämtliche Proben wurden zur Messung in Chloroform- $d_1$ , Methanol- $d_4$ , THF- $d_8$ , DMSO- $d_6$  oder Aceton- $d_6$  der Firma *euriso-top* aufgenommen. Die chemische Verschiebung wird in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstante  $J$  vorzeichenlos in Hertz angegeben. Die Spektren wurden auf das spezifische Lösungsmittelsignal kalibriert ( $^1\text{H}$ -NMR-Spektren:  $\text{CHCl}_3$   $\delta = 7.26$  ppm, Methanol  $\delta = 3.31$  ppm, DMSO  $\delta = 2.50$  ppm, Aceton  $\delta = 2.05$  ppm, THF  $\delta = 1.73$  ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren:  $\text{CHCl}_3$   $\delta = 77.16$  ppm, Methanol  $\delta = 49.00$  ppm, DMSO  $\delta = 39.52$  ppm, Aceton  $\delta = 29.84$  ppm, THF  $\delta = 25.37$  ppm).<sup>[183]</sup> Es wird immer der Mittelpunkt des Signals angegeben, mit Ausnahme von Multipletts, bei welchen der Bereich angegeben wird.

Die Aufspaltungsmuster werden durch die üblichen Bezeichnungen beschrieben: s (Singulett), bs (breites Signulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), m (Multiplett). Für die Zuordnung komplexer Signale wurden 2D-Experimente durchgeführt (COSY, NOESY, HSQC, HMBC). Mittels DEPT 90 und DEPT 135-Spektren erfolgte die Zuordnung der Kohlenstoffatome in den  $^{13}\text{C}$ -Spektren. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm „MestReNova“ (Version: 6.2.0-7238) der Firma *Mestrelab Research*.

## Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden mittels ATR-Technik auf einem FT-IR-Spektrometer Typs „Alpha“ der Firma *Bruker* aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden wird in der Einheit Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ] angegeben. Die Stärke der Absorption wird mit den folgenden Abkürzungen beschrieben: vw (very weak, 90 – 100% T (Transmission)), w (weak, 70 – 90% T), m (medium, 40 – 70% T), s (strong, 10 – 40% T), vs (very strong, 0 – 10% T).

## Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an dem Gerät „MAT-95“ der Firma *Finnigan* gemessen. Als Ionisierungsverfahren kamen Elektronenstoß-Ionisation (EI) oder Fast-Atom-Bombardment (FAB, positiv) zum Einsatz.

Elektronenspray-Ionisation-Massenspektren (ESI-MS) und Atmospheric-Pressure-Chemical-Ionization (APCI) wurden auf dem Gerät „Q Exactive Orbitrap“ der Firma *Thermo Fisher Scientific* gemessen. Die Messungen wurden entweder im positiven (pos.) oder negativen (neg.) Modus durchgeführt.

Die Molekülfragmente werden als Masse zu Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) und ihre Intensität als prozentualer Wert in Relation zur Intensität des Basissignals (100%) angegeben. Das Molekül-Ion wird mit  $[M^+]$  gekennzeichnet. Zur Angabe der hochaufgelösten Masse wurden folgende Abkürzungen verwendet: ber. = berechneter Wert (theoretisch), gef. = gefundener Wert (gemessen)

## Analysenwaage

Zur Einwaage kleinerer Mengen wurde die Analysenwaage „AE 200“ der Firma *Mettler* verwendet. Größere Mengen wurden mit Hilfe der größeren Waage „ACCULAB ALC“ von *Sartorius* bestimmt.

## Ultraschallbad

Für einige Synthesen wurde ein Ultraschallbad des Typs „Sonoerex Digitec DT 52 H“ der Firma *Bandelin* verwendet.

## 6.1.2. Chromatographie

### Dünnschichtchromatographie

Die angegebenen  $R_f$ -Werte mittels Dünnschichtchromatographie mit Kieselgel 60 F<sub>254</sub> beschichtete Aluminiumplatten der Firma *Merck* ermittelt. UV-aktive Substanzen wurden mittels Fluoreszenzauslöschung bei  $\lambda = 254$  nm bzw. mittels Fluoreszenz bei  $\lambda = 366$  nm detektiert. UV-inaktive Substanzen wurden mittels *Seebach*-Reagenz [50.0 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 2.00 g  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , 900 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 100 mL konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ] oder Kaliumpermanganat-Tauchlösung (4.00 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 1.50 g  $\text{KMnO}_4$ , 150 mg  $\text{NaOH}$ , 150 mL Wasser) visualisiert.

### Säulenchromatographie

Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (0.04 – 0.063 mm) der Firma *Merck* verwendet. Rohprodukte wurden als Absorption auf *Celite*® oder in gelöster Form aufgetragen. Die mobilen Phasen wurden volumetrisch mit destillierten Lösungsmitteln angefertigt.

## 6.1.3. Arbeitstechniken

Reaktionen mit luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen und Reagenzien wurden in im Vakuum ausgeheizten und mit Argon gespülten Apparaturen nach üblicher *Schlenk*-Technik durchgeführt. Das benötigte Argon wurde direkt und ohne weitere Vorbehandlung aus der Druckgasflasche entnommen.

Zum Erreichen tiefer Temperaturen wurden neben dem Kryostat „PROLINE 890“ der Firma *Lauda* folgende Kältemischungen verwendet:

0 °C	Eis/Wasser
bis –20 °C	Eis/Wasser/Kochsalz
bis –78 °C	Trockeneis/Isopropanol

### 6.1.4. Lösungsmittel und Chemikalien

Lösungsmittel technischer Qualität wurden über Hochschullieferungen bezogen und vor Verwendung destilliert. Lösungsmittel in *p. a.* Qualität wurden käuflich erworben und ohne weitere Aufreinigung verwendet. Absolute Lösungsmittel wurden nach den folgenden Verfahren dargestellt oder käuflich erworben.

Dichlormethan	wurde in <i>p.a.</i> Qualität bei <i>VWR</i> erworben, über $\text{CaH}_2$ zum Sieden erhitzt und abdestilliert.
Diethylether	wurde in technischer Qualität vordestilliert, anschließend über Natrium zum Sieden erhitzt und abdestilliert.
1,4-Dioxan	wurde in <i>p.a.</i> Qualität bei <i>Sigma-Aldrich</i> erworben, über $\text{CaH}_2$ zum Sieden erhitzt und abdestilliert.
Tetrahydrofuran	wurde in <i>p.a.</i> Qualität bei <i>VWR</i> erworben, über $\text{CaH}_2$ zum Sieden erhitzt und abdestilliert.
Dimethylformamid	wurde als absolutes Lösungsmittel bei <i>Sigma-Aldrich</i> erworben.
Toluol	wurde als absolutes Lösungsmittel bei <i>Sigma-Aldrich</i> erworben.
<i>Iso</i> -Propanol	wurde als absolutes Lösungsmittel bei <i>Sigma-Aldrich</i> erworben.
Dichlorethan	wurde als absolutes Lösungsmittel bei <i>Sigma-Aldrich</i> erworben.
Chloroform	wurde als absolutes Lösungsmittel bei <i>Sigma-Aldrich</i> erworben.

Chemikalien wurden käuflich erworben (*Abcr, Acros, Alfa-Aesar, Bernd Kraft, Carbolution, Fluka, Merck, Sigma-Aldrich, TCI, VWR*) und, falls nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung verwendet.

## 6.2. Versuchsvorschriften

### 6.2.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

#### AAV 1: Darstellung von Cu(I)-Halogeniden

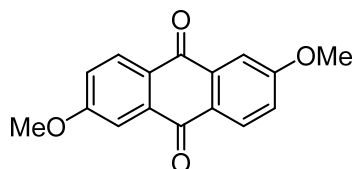
Die Darstellung erfolgte analog zur in dem Lehrbuch „Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum“<sup>[184]</sup> beschriebenen allgemeinen Vorschrift.<sup>[184]</sup> In einem Rundkolben wurden 1.00 Äquiv.  $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  unter Erwärmen in so viel  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst, dass die Konzentration 1.25 mol/L betrug. Anschließend wurden 1.50 Äquiv. des entsprechenden Natriumhalogenids zugegeben. Langsam wurden 0.50 Äquiv.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  gelöst in  $\text{H}_2\text{O}$  ( $c \approx 2.5 \text{ mol/L}$ ) zugegeben. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde der weiße Niederschlag durch Dekantieren mit  $\text{H}_2\text{O}$  so lange gewaschen, bis keine Verfärbung der wässrigen Phase zu beobachten war. Der Rückstand wurde für die *Sandmeyer*-Reaktionen ohne weitere Aufreinigung oder Analyse direkt mit der entsprechenden Mineralsäure umgesetzt. Zum Erhalt des wasserfreien CuX-Salzes wurde nach dem Waschen mit Wasser noch zweimal mit Aceton gewaschen und der Feststoff anschließend unter vermindertem Druck getrocknet. Die Lagerung erfolgte unter Argon.

#### AAV 2: Aktivierung von Kupferpulver

In einem Rundkolben wurden 0.20 Äquiv.  $\text{I}_2$  in so viel Aceton gelöst, dass die Konzentration 0.200 mol/L betrug. Anschließend wurden 4.00 Äquiv. Cu-Pulver zugegeben und so lange geschwenkt, bis die Lösung farblos wurde. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und das Pulver mit dem gleichen Volumen konz. HCl/Aceton-Mischung (1:1) gewaschen. Im Anschluss wurde 5-mal mit dem gleichen Volumen an  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen und das aktivierte Pulver bei 175 °C im Hochvakuum für 2 h getrocknet. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Lagerung bis zur Umsetzung unter Argon-Atmosphäre.

## 6.2.2. Verbindungen

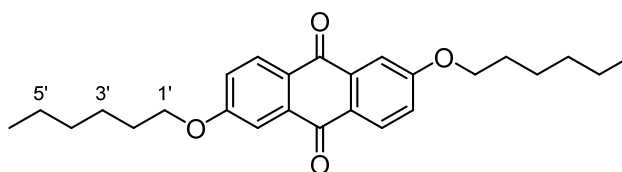
### 2,6-Dimethoxyanthracen-9,10-dion (64a)



Nach der Vorschrift von *Geiseler et al.*<sup>[53]</sup> wurden 3.00 g (12.5 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **63** und 22.4 g (162 mmol, 13.0 Äquiv.)  $K_2CO_3$  in 200 mL Aceton suspendiert. Anschließend wurden 23.7 mL (31.5 g, 250 mmol, 20.0 Äquiv.)  $Me_2SO_4$  langsam zugetropft und für 8 h bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 150 mL  $H_2O$  versetzt und über Nacht gerührt. Es wurde mit 5 x 200 mL Chloroform extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 3 x 100 mL  $H_2O$  gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Umkristallisation aus Toluol wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (2.61 g, 9.74 mmol, 78%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[53]</sup>

$^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.99 (s, 6 H,  $OCH_3$ ), 7.24 (dd,  $^3J = 8.7$  Hz,  $^4J = 2.7$  Hz, 2 H,  $H_{ar}$ ), 7.73 (d,  $^4J = 2.7$  Hz, 2 H,  $H_{ar}$ ), 8.24 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H,  $H_{ar}$ ).

### 2,6-Bis(hexyloxy)anthracen-9,10-dion (64b)



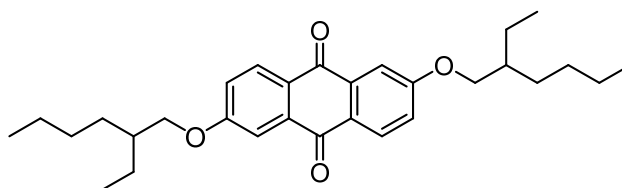
In Anlehnung an die Vorschrift von *Farran et al.*<sup>[56]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 1.50 g (6.24 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **63** in 20 mL anhyd. DMF suspendiert und mit 8.62 g, 62.4 mmol, 10.0 Äquiv.)  $K_2CO_3$  versetzt. Anschließend wurden tropfenweise 8.73 mL (10.3 g, 62.4 mmol, 10.0 Äquiv.) 1-Bromhexan zugegeben und für 20 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 100 mL Eiswasser gegeben und für 1 h stehen gelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 200 mL  $H_2O$  gewaschen und in 200 mL DCM aufgenommen.

Die org. Phase wurde erneut mit jeweils 200 mL H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 10:0 → 1:1) wurde das Produkt als hellgelber, voluminöser Feststoff erhalten (2.35 g, 5.75 mmol, 92%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[56]</sup>

$R_f = 0.58$  (*n*-Hexan/DCM 1:2).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.88 – 0.96 (m, 6 H, 6'-H), 1.31 – 1.41 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.41 – 1.54 (m, 4 H, 3'-H), 1.79 – 1.89 (m, 4 H, 2'-H), 4.14 (t, <sup>3</sup> $J = 6.5$  Hz, 4 H, 1'-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.7$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.69 (d, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.21 (d, <sup>3</sup> $J = 8.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

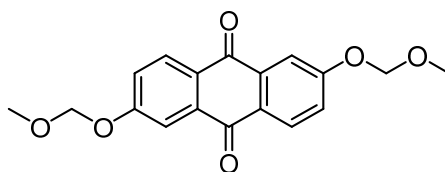
### 2,6-Bis((2-ethylhexyl)oxy)anthracen-9,10-dion (64c)



In Anlehnung an die Patentvorschrift von *Hosokawa et al.*<sup>[57]</sup> wurden 5.00 g (20.8 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **63** in 100 mL DMF vorgelegt und mit 7.20 g (52.1 mmol, 2.50 Äquiv.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> versetzt. Anschließend wurden 11.5 mL (12.5 g, 64.7 mmol, 3.11 Äquiv.) 3-(Brommethyl)heptan tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 200 mL Eiswasser gegeben. Es wurde mit 3 x 150 mL DCM extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 4 x 100 mL H<sub>2</sub>O und 200 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 3:1 → 1:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (3.75 g, 8.07 mmol, 39%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[67]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.87 – 0.99 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.30 – 1.38 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.39 – 1.57 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.79 (p, <sup>3</sup> $J = 6.1$  Hz, 2 H, CH), 4.03 (d, <sup>3</sup> $J = 5.7$  Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.22 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.6$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.71 (d, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.22 (d, <sup>3</sup> $J = 8.7$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).



**2,6-Bis(methoxymethoxy)anthracen-9,10-dion (64d)**

In Anlehnung an *Pullella et al.*<sup>[58]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 1.00 g (4.16 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **63** in 30 mL anhyd. CHCl<sub>3</sub> suspendiert und langsam mit 9.80 mL (7.27 g, 56.3 mmol, 13.5 Äquiv.) DIPEA versetzt. Dazu wurden tropfenweise 2.80 mL (2.64 g, 32.8 mmol, 7.88 Äquiv.) MOM-Cl in 5.80 mL MeOAc (5.65 M) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt und anschließend für 20 h bei 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL CHCl<sub>3</sub> verdünnt und mit 4 x 50 mL 1M NaOH gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 50 mL CHCl<sub>3</sub> rückextrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 2 x 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine 10 cm Filtersäule (Kieselgel, DCM) gereinigt. Das Produkt wurde als blass-gelber Feststoff erhalten (1.08 g, 3.29 mmol, 79%).

$R_f = 0.30$  (DCM).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.52 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.34 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.36 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.7$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, Har), 7.87 (d, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, Har), 8.26 (d, <sup>3</sup> $J = 8.6$  Hz, 2 H, Har).

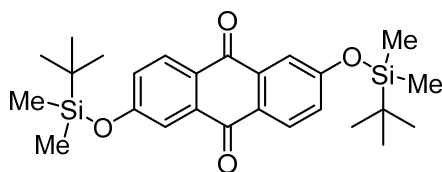
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 56.7 (2 CH<sub>3</sub>), 94.4 (2 CH<sub>2</sub>), 113.3 (2 CH), 121.7 (2 CH), 129.9 (2 CH), 135.9 (2 C<sub>q</sub>), 162.1 (2 C<sub>q</sub>), 164.6 (2 C<sub>q</sub>), 182.2 (2 C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3071 (vw), 2960 (w), 2926 (w), 2827 (w), 1663 (m), 1583 (s), 1490 (w), 1427 (w), 1303 (s), 1235 (m), 1207 (m), 1160 (s), 1091 (m), 1067 (s), 1003 (m), 947 (s), 920 (s), 875 (m), 841 (s), 744 (s), 723 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 460 (10), 391 (18), 329 (7) [M<sup>+</sup> + 1], 308 (27).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 329.1020

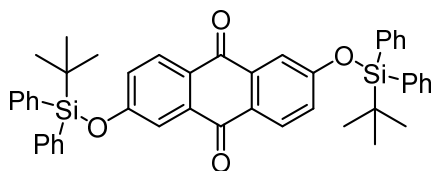
[C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>] gef. 329.1020

**2,6-Bis((tert-butyl)dimethylsilyloxy)anthracen-9,10-dion (65a)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Balakrishna et al.*<sup>[59]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 3.01 g (12.5 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **63**, 5.66 g (37.6 mmol, 3.01 Äquiv.) TBDMS-Cl und 5.11 g (75.1 mmol, 6.01 Äquiv.) Imidazol vorgelegt und mit 90 mL anhyd. DMF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion auf 200 mL kaltes Wasser gegeben. Es wurde mit 3 x 100 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 2 x 50 mL 1M HCl, und mit jeweils 100 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/DCM, 2:1 → 1:1) wurde das Produkt als blassgelber Feststoff erhalten (5.30 g, 11.3 mmol, 90%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[59]</sup>

$R_f = 0.40$  (Cyclohexan/DCM 1:1)

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.29 (s, 12 H, SiCH<sub>3</sub>), 1.01 (s, 18 H, <sup>t</sup>Bu), 7.16 (dd, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.66 (d, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.20 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**2,6-Bis((tert-butyl)diphenylsilyloxy)anthracen-9,10-dion (65b)**

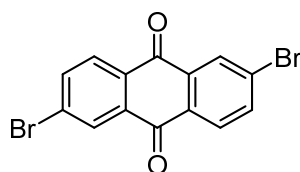
In Anlehnung an die Vorschrift von *González et al.*<sup>[60]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 1.00 g (4.16 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **63**, 2.83 g (41.6 mmol, 10.0 Äquiv.) Imidazol und 3.20 mL (3.38 g, 12.3 mmol, 2.96 Äquiv.) TBDPS-Cl vorgelegt und mit 50 mL anhyd. DMF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei Raumtemperatur gerührt und nach beendeter Reaktion auf 200 mL kaltes Wasser gegeben.

Es wurde mit 3 x 100 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 2 x 50 mL 1M HCl, und mit jeweils 100 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM, 3:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (2.84 g, 3,68 mmol, 88%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[61]</sup>

$R_f = 0.22$  (Cyclohexan/DCM 2:1)

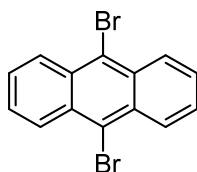
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.13 (s, 18 H, <sup>t</sup>Bu), 6.94 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.6$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.35 – 7.47 (m, 12 H, H<sub>ar</sub>), 7.62 (d, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.67 – 7.72 (m, 8 H, H<sub>ar</sub>), 7.95 (d, <sup>3</sup> $J = 8.5$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

### 2,6-Dibromanthracen-9,10-dion (67)



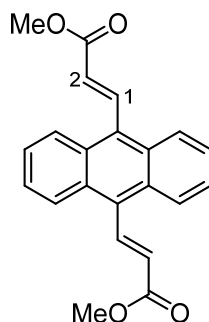
Nach der Vorschrift von *Carlotti et al.*<sup>[62]</sup> Wurden unter Argon-Atmosphäre 2.00 g (8.39 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,6-Diaminoanthrachinon (**66**) und 4.69 g (21.0 mmol, 2.50 Äquiv.) CuBr<sub>2</sub> in 40 mL MeCN vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 2.40 mL (2.08 g, 20,2 mmol, 2.41 Äquiv.) <sup>t</sup>BuNO<sub>2</sub> zugetropft und für 18 h auf 70 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 300 mL 6M HCl gegeben. Der braune Feststoff wurde abfiltriert, mit 600 mL H<sub>2</sub>O gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation aus Dioxan wurde das Produkt als dunkelgelber, kristalliner Feststoff erhalten (2.99 g, 8.17 mmol, 97%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[62]</sup>

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.94 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.3$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.1$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.17 (d, <sup>3</sup> $J = 8.3$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.44 (d, <sup>4</sup> $J = 2.2$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**9,10-Dibromanthracen (69)**

Nach der Vorschrift von *Bagheri et al.*<sup>[63]</sup> wurden in einem Rundkolben 843 mg  $\text{SiO}_2/\text{LiClO}_4(4:1)$  und 3.66 g (20.6 mmol, 2.06 Äquiv.) NBS im 100 mL DCM bei Raumtemperatur suspendiert. Anschließend wurden 1.78 g (9.98 mmol, 1.00 Äquiv.) Anthracen (**68**) portionsweise zugegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde der Feststoff abfiltriert und mit 50 mL DCM gespült. Das Filtrat wurde mit 2 x 50 mL Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung als leuchtend gelber Feststoff erhalten (3.32 g, 9.91 mmol, 99%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[185]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 7.58 – 7.69 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.54 – 8.64 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

**Dimethyl 3,3'-(anthracen-9,10-diyl)(2E,2'E)-diacrylat (70)**

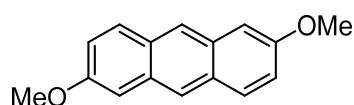
In Anlehnung an die Vorschrift von *Lebel et al.*<sup>[65]</sup> wurden in einem *Pyrex*®-Röhrchen 51.2 mg (0.152 mmol 1.00 Äquiv.) 9,10-Dibromanthracen (**69**), 85.5 mg (0.619 mmol, 4.01 Äquiv.)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 11.2 mg (32.8  $\mu\text{mol}$ , 0.22 Äquiv.)  $\text{IMes}\cdot\text{HCl}$ , 3.4 mg (15.1  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äquiv.)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  vorgelegt und mit 4.0 mL anhyd. DMF versetzt. Anschließend wurden 0.30 mL (0.285 mg, 9.88 mmol, 65.0 Äquiv.) Methylacrylat zugegeben und das Reaktionsgemisch für 65 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben und die wässrige Phase mit 3 x 10 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Hex/EtOAc 3:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (34.2 mg, 98.7  $\mu$ mol, 65%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[64]</sup>

$R_f = 0.20$  (Hex/EtOAc 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.93 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 6.41 (d,  $^3J = 16.1$  Hz, 2 H, H-2), 7.53 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.24 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.62 (d,  $^3J = 16.0$  Hz, 2 H, H-1).

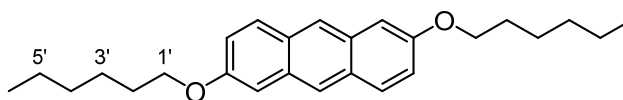
### 2,6-Dimethoxyanthracen (72a)



Nach der Vorschrift von *Geiseler et al.*<sup>[53]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 1.50 g (5.59 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,6-Dimethoxyanthracen-9,10-dion (**64a**) in 70 mL anhyd. *i*PrOH vorgelegt und über 15 min portionsweise mit 2.12 g (56.0 mmol, 10.0 Äquiv.)  $\text{NaBH}_4$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht erhitzt, auf  $-10$  °C gekühlt und überschüssiges  $\text{NaBH}_4$  vorsichtig mit 1M HCl hydrolysiert. Es wurde mit 3 x 100 mL heißem  $\text{CHCl}_3$  extrahiert, die vereinigten org. Phasen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das wurde Produkt als gelber Feststoff erhalten (1.22 g, 5.14 mmol, 92%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[53]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.96 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.12 – 7.18 (m, 4 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.84 (d,  $^3J = 8.89$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.20 (s, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

### 2,6-Bis(hexyloxy)anthracen (72b)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Geiseler et al.*<sup>[53]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 502 mg (1.23 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **64b** in 20 mL anhyd. *i*PrOH suspendiert und über einen Zeitraum von 15 min portionsweise mit 372 mg (9.83 mmol, 7.99 Äquiv.)  $\text{NaBH}_4$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde auf  $-10$  °C gekühlt und überschüssiges  $\text{NaBH}_4$  vorsichtig mit 1M HCl hydrolysiert.

Es wurde mit 3 x 30 mL DCM extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit jeweils 100 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 5:1 → 3:1) wurde das Produkt als leuchtend hellgelber Feststoff erhalten (137 mg, 0.362 mmol, 29%).

$R_f = 0.36$  (*n*-Hexan/DCM 3:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.88 – 0.96 (m, 6 H, 6'-H), 1.33 – 1.43 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.47 – 1.58 (m, 4 H, 3'-H), 1.82 – 1.92 (m, 4 H, 2'-H), 4.10 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 4 H, 1'-H), 7.12 – 7.17 (m, 4 H, H<sub>ar</sub>), 7.83 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.9 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.17 (s, 2 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (2 CH<sub>3</sub>), 22.8 (2 CH<sub>2</sub>), 26.0 (2 CH<sub>2</sub>), 29.4 (2 CH<sub>2</sub>), 31.8 (2 CH<sub>2</sub>), 68.1 (2 CH<sub>2</sub>), 104.7 (2 CH), 120.9 (2 CH), 124.3 (2 CH), 128.8 (2 C<sub>q</sub>), 129.3 (2 CH), 131.4 (2 C<sub>q</sub>), 156.1 (2 C<sub>q</sub>).

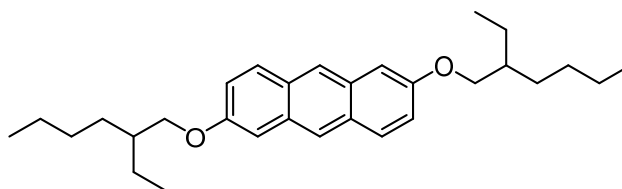
IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3025 (s), 2960 (w), 2912 (m), 2851 (w), 1771 (vw), 1625 (m), 1461 (m), 1426 (w), 1390 (m), 1350 (w), 1296 (w), 1194 (m), 1134 (m), 1027 (m), 992 (m), 956 (w), 883 (s), 801 (m), 780 (w), 726 (m), 594 (vw) 580 (m), 464 (m),

MS (FAB):  $m/z$  (%) = 379 (17) [M<sup>+</sup>], 378 (20) [M<sup>+</sup> + 1], 195 (18), 107 (17).

Feinmassenbestimmung (HRMS) ber. 378.2553

[C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>] gef. 378.2555

### 2,6-Bis((2-ethylhexyl)oxy)anthracen (72c)



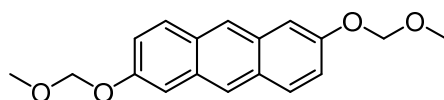
In Anlehnung an die Vorschrift von *Geiseler et al.*<sup>[53]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 700 mg (1.51 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **64c** in 40 mL anhyd. *i*PrOH suspendiert und über einen Zeitraum von 15 min portionsweise mit 571 mg (15.1 mmol, 10.0 Äquiv.) NaBH<sub>4</sub> versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde überschüssiges NaBH<sub>4</sub> vorsichtig mit 1M HCl hydrolysiert.

Es wurde mit 3 x 50 mL DCM extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit jeweils 150 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und H<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 3:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (107 mg, 0.239 mmol, 16%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[67]</sup>

$R_f = 0.38$  (*n*-Hexan/DCM 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.95 – 1.09 (m, 12 H, CH<sub>3</sub>), 1.37 – 1.48 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.69 (m, 8 H, CH<sub>2</sub>), 1.87 (p, <sup>3</sup>*J* = 6.1 Hz, 2 H, CH), 4.03 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.19 – 7.24 (m, 4 H, H<sub>ar</sub>), 7.88 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.8 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.21 (s, 2 H, H<sub>ar</sub>).

### 2,6-Bis(methoxymethoxy)anthracen (72d)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Tius et al.*<sup>[186]</sup> wurden 300 mg (0.914 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **64d** in 30 mL *i*PrOH vorgelegt und portionsweise mit 354 mg (9.38 mmol, 10.3 Äquiv.) NaBH<sub>4</sub> versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 17 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 1M HCl zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach der Zugabe von 50 mL H<sub>2</sub>O wurde mit 3 x 20 mL DCM extrahiert und die org. Phase mit 2 x 30 mL H<sub>2</sub>O und 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 1:1 → 1:2) wurde das Produkt als blassgelber, kristalliner Feststoff erhalten (163 mg, 0.546 mmol, 60%).

$R_f = 0.27$  (*n*-Hexan/DCM 1:1)

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.56 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.34 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.21 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.4 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.46 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.4 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.88 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.2 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.23 (s, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 56.3 (2 CH<sub>3</sub>), 94.7 (2 CH<sub>2</sub>), 108.3 (2 CH), 120.6 (2 CH), 124.9 (2 CH), 129.1 (2 C<sub>q</sub>), 129.6 (2 CH), 131.4 (2 C<sub>q</sub>), 154.1 (2 C<sub>q</sub>).

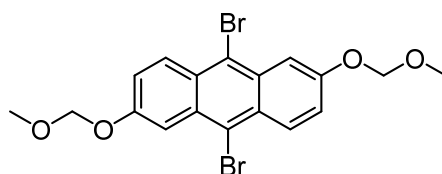
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2989 (w), 2905 (w), 2829 (w), 2059 (w), 1982 (w), 1786 (w), 1624 (m), 1484 (w), 1468 (m), 1439 (m), 1389 (w), 1346 (w), 1294 (w), 1213 (w), 1170 (m), 1142 (s), 1073 (m), 986 (s), 945 (m), 915 (s), 888 (s), 809 (m), 767 (m), 649 (m), 628 (w), 572 (w), 517 (w), 466 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 307 (21), 299 (25) [M<sup>+</sup> + 1], 298 (72) [M<sup>+</sup>].

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 298.1200

[C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>] gef. 298.1197

### 2,6-Bis(methoxymethoxy)anthracen (61d)



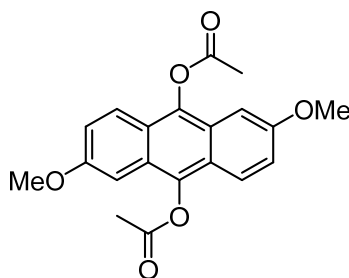
In Anlehnung an die Vorschrift von *Cakmak et al.*<sup>[71]</sup> wurden 100 mg (0.335 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthracens **72d** in 10 mL DCM vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 119 mg (0.669 mmol, 2.00 Äquiv.) NBS zugegeben und das Reaktionsgemisch 5 h gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmte. Nach beendeter Reaktion wurden 10 mL H<sub>2</sub>O zugegeben und die wässrige Phase mit 3 x 10 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2 x 20 mL H<sub>2</sub>O gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurde über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 3:1 → 1:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten (4.1 mg, 8.99 μmol, 3%).

$R_f$  = 0.38 (*n*-Hexan/DCM 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.58 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 5.40 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.36 (dd, <sup>3</sup> $J$  = 9.5 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 2.4 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.02 (d, <sup>4</sup> $J$  = 2.4 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.47 (d, <sup>3</sup> $J$  = 9.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

Da sich das Produkt zersetzte, wurden keine weiteren analytischen Daten erhoben.



**2,6-Dimethoxyanthracen-9,10-diyl diacetat (78a)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Bauch et al.*<sup>[75]</sup> wurden 500 mg (1.86 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthrachinons **64a** und 268 mg (4.10 mmol, 2.20 Äquiv.) Zinkstaub in 15 mL Essigsäureanhydrid vorgelegt. Zu der Suspension wurden 337 mg (4.11 mmol, 2.22 Äquiv.) NaOAc gegeben und anschließend für 5 h auf 150 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 0.1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> *konz* versetzt, auf 100 mL H<sub>2</sub>O gegeben und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstandene Feststoff wurde abfiltriert, in 100 mL DCM aufgenommen und mit 2 x 50 mL H<sub>2</sub>O und 50 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung als blassgelber Feststoff erhalten (632 mg, 1.78 mmol, 96%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.61 (s, 6 H, OAc), 3.94 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.03 (d, <sup>4</sup>J = 2.40 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 9.40 Hz, <sup>4</sup>J = 2.40 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.79 (d, <sup>3</sup>J = 9.4 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

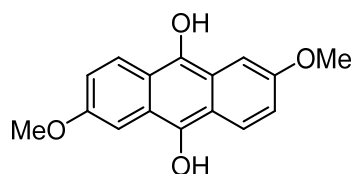
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 20.9 (2 CH<sub>3</sub>), 55.4 (2 CH<sub>3</sub>), 97.9 (2 CH), 121.5 (2 C<sub>q</sub>), 121.7 (2 CH), 123.3 (2 CH), 123.8 (2 C<sub>q</sub>), 139.1 (2 C<sub>q</sub>), 157.5 (2 C<sub>q</sub>), 169.5 (2 C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3008 (vw), 2975 (vw), 2914 (vw), 2831 (vw), 1744 (m), 1633 (m), 1478 (w), 1455 (w), 1434 (m), 1354 (w), 1291 (w), 1212 (m), 1182 (m), 1148 (m), 1026 (m), 968 (w), 900 (w), 856 (w), 836 (m), 806 (m), 759 (w), 661 (w), 637 (w), 603 (w), 562 (w), 527 (w), 418 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 355 (25) [M<sup>+</sup> + 1], 354 (94) [M<sup>+</sup>], 313 (21), 312 (63), 271 (24), 270 (100), 269 (57), 261 (42), 253 (77), 239 (34), 217 (25), 195 (59).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 354.1098

[C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>] gef. 354.1098

**2,6-Dimethoxyanthracen-9,10-diol (79a)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Yamaguchi et al.*<sup>[187]</sup> wurden 63.0 mg (0.178 mmol, 1.00 Äquiv.) des Diacetats **78a**, 101 mg (0.731 mmol, 4.10 Äquiv.)  $K_2CO_3$  in 5 mL MeOH vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 10 mL  $H_2O$  zugegeben und mit 3 x 15 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2 x 10 mL  $H_2O$  und 10 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung über eine 10 cm Filtersäule (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 1:2) wurde das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten (42.5 mg, 0.157 mmol, 88%).

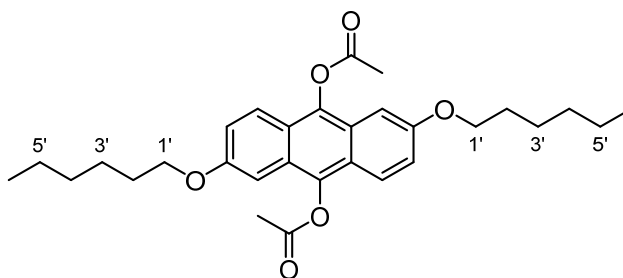
$R_f = 0.40$  (*n*-Hexan/DCM).

**$^1H$ -NMR** (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.99 (s, 6 H,  $OCH_3$ ), 7.24 (dd,  $^3J = 8.60$  Hz,  $^4J = 2.70$  Hz, 2 H, Har), 7.73 (d,  $^4J = 2.70$  Hz, 2 H, Har), 8.24 (d,  $^3J = 8.60$  Hz, 2 H, Har).

**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 56.1 (2  $CH_3$ ), 110.2 (2 CH), 120.8 (2 CH), 127.3 (2  $C_q$ ), 129.9 (2 CH), 136.0 (2  $C_q$ ), 164.6 (2  $C_q$ ), 182.4 (2  $C_q$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $cm^{-1}$ ) = 3074 (w), 2983 (w), 2843 (w), 1665 (m), 1584 (m), 1490 (m), 1439 (w), 1310 (s), 1230 (m), 1154 (m), 1077 (m), 1022 (m), 979 (m), 892 (m), 874 (m), 838 (m), 744 (m), 710 (m), 655 (m), 573 (m), 540 (s).

**MS** (ESI, pos):  $m/z$  (%) = 270.1 (17) [ $M^+$ ], 269.1 (100) [ $M^+-1$ ].

**2,6-Bis(hexyloxy)anthracen-9,10-diyl diacetate (78b)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Bhowmik et al.*<sup>[67]</sup> wurden 501 mg (1.23 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,6-Bis(hexyloxy)anthracen-9,10-dion (**64b**) in 5.5 mL Pyridin vorgelegt, mit 0.40 mL Ac<sub>2</sub>O versetzt und auf 70 °C erhitzt. 153 mg (2.34 mmol, 1.90 Äquiv.) Zink-Pulver wurden portionsweise zugegeben und das Reaktionsgemisch für 4 h auf 130 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösung auf 50 mL 1M HCl gegeben, der entstandene Feststoff abfiltriert, mit 200 mL H<sub>2</sub>O gewaschen und in 100 mL DCM aufgenommen. Die org. Phase wurde erneut mit 100 mL H<sub>2</sub>O, 50 mL 1M HCl und 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurde über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 1:2) wurde das Produkt als leuchtend gelber Feststoff erhalten (555 mg, 1.12 mmol, 91%).

$R_f = 0.16$  (*n*-Hexan/DCM 1:2).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) =  $\delta = 0.88 - 0.96$  (m, 6 H, 6'-H), 1.32 – 1.42 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.47 – 1.57 (m, 4 H, 3'-H), 1.81 – 1.91 (m, 4 H, 2'-H), 2.60 (s, 6 H, OAc), 4.08 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 4 H, 1'-H), 7.00 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.4 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.19 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.3 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.77 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.4 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.1 (2 CH<sub>3</sub>), 20.8 (2 CH<sub>3</sub>), 22.6 (2 CH<sub>2</sub>), 25.8 (2 CH<sub>2</sub>), 29.1 (2 CH<sub>2</sub>), 31.6 (2 CH<sub>2</sub>), 68.0 (2 CH<sub>2</sub>), 98.4 (2 CH), 121.2 (2 CH), 121.8 (2 C<sub>q</sub>), 123.0 (2 CH), 123.7 (2 C<sub>q</sub>), 138.9 (2 C<sub>q</sub>), 156.8 (2 C<sub>q</sub>), 169.4 (2 C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2922 (w), 2854 (w), 1749 (m), 1629 (w), 1464 (m), 1434 (w), 1397 (w), 1374 (w), 1358 (w), 1269 (w), 1202 (m), 1144 (m), 1040 (m), 1025 (m), 1002 (w), 974 (w), 897 (w), 856 (w), 836 (m), 806 (m), 771 (w), 724 (w).

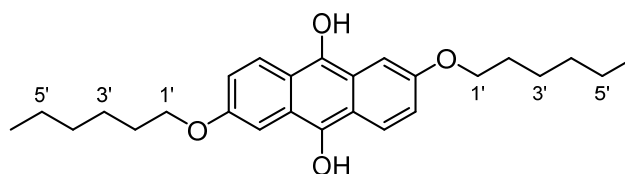
**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 495 (18) [M<sup>+</sup> + 1], 494 (47) [M<sup>+</sup>], 453 (11), 452 (22), 411 (11), 410 (40), 393 (27), 391 (11), 325 (14), 309 (19), 241 (18), 225 (15), 155 (30), 136 (77).

Feinmassenbestimmung (HRMS)

ber. 494.2663

[C<sub>30</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>]

gef. 494.2661

**2,6-Bis(hexyloxy)anthracen-9,10-diol (79b)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Yamaguchi et al.*<sup>[187]</sup> wurden 500 mg (1.01 mmol, 1.00 Äquiv.) des Diacetats **78b**, 557 mg (4.03 mmol, 3.99 Äquiv.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 10.2 mg (0.124 mmol, 0.12 Äquiv.) NaOAc in 100 mL MeOH vorgelegt und anschließend für 2 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 100 mL H<sub>2</sub>O versetzt und die wässrige Phase mit 3 x 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit je 100 mL H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung über eine 10 cm Filtersäule (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 1:3) wurde das Produkt als hellgelber Feststoff erhalten (347 mg, 0.845 mmol, 84%).

$R_f = 0.66$  (*n*-Hexan/DCM1:3).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) =  $\delta = 0.88 - 0.95$  (m, 6 H, 6'-H), 1.33 – 1.40 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.45 – 1.53 (m, 4 H, 3'-H), 1.85 (p, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz 4 H, 2'-H), 4.14 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 4 H, 1'-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.70 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.22 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (2 CH<sub>3</sub>), 22.7 (2 CH<sub>2</sub>), 25.8 (2 CH<sub>2</sub>), 29.1 (2 CH<sub>2</sub>), 31.7 (2 CH<sub>2</sub>), 69.0 (2 CH<sub>2</sub>), 110.7 (2 CH), 121.0 (2 CH), 127.1 (2 C<sub>q</sub>), 129.8 (2 CH), 136.0 (2 C<sub>q</sub>), 164.2 (2 C<sub>q</sub>), 182.5 (2 C<sub>q</sub>).

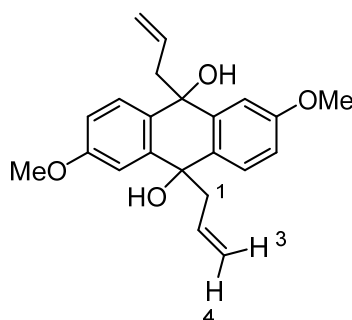
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3074 (vw), 2919 (m), 2854 (w) 1660 (m), 1583 (m), 1492 (w), 1468 (m), 1425 (w), 1332 (m), 1306 (s), 1234 (m), 1148 (m), 1077 (m), 1016 (m), 984 (m), 927 (m), 881 (m), 839 (m), 745 (m), 714 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 411 (10) [M<sup>+</sup> + 1], 410 (42) [M<sup>+</sup>], 409 (100) [M<sup>+</sup> - 1], 408 (26), [M<sup>+</sup> - 2], 241 (14).

Feinmassenbestimmung (HRMS) ber. 410.2452

[C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>4</sub>] gef. 410.2450

### 9,10-Diallyl-2,6-dimethoxy-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol (83a)



#### (A) Grignard-Reagenz vermittelt

In Anlehnung an die Patentvorschrift von *Earl et al.*<sup>[188]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 998 mg (3.72 mmol 1.00 Äquiv.) 2,6-Dimethoxyanthrachinon (**64a**) in einem Rundkolben vorgelegt und mit 250 mL anhyd. Toluol versetzt. Anschließend wurden 30.0 mL (30.0 mmol, 4.36 g, 8.10 Äquiv) Allylmagnesiumbromid 1M in Et<sub>2</sub>O über einen Zeitraum von 1 h tropfenweise zugegeben und für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden langsam 50 mL 1M HCl zugegeben und die 50 mL H<sub>2</sub>O verdünnt. Es wurde mit 3 x 100 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 100 mL H<sub>2</sub>O und 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 3:1) wurde das Produkt als leuchtend gelber Feststoff erhalten (157 mg, 0.445 mmol, 12%).

#### (B) Indium-vermittelt

In Anlehnung an die Vorschrift von *Pan et al.*<sup>[189]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 89.9 mg (0.783 mmol, 3.90 Äquiv.) Indium und 0.174 g (1.16 mmol, 5.77 Äquiv.) NaI vorgelegt und mit 2.0 mL anhyd. DMF versetzt. Dazu wurden tropfenweise 0.10 mL (0.140 g, 1.16 mmol, 5.77 Äquiv.) Allylbromid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt, bis das Indium komplett gelöst war. Anschließend wurden 54.0 mg (0.201 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,6-Dimethoxyanthrachinon (**64a**) in 2 mL anhyd. DMF zugegeben und wurde für 16 h bei 100 °C gerührt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 5 mL konz. HCl zugegeben und mit 20 mL H<sub>2</sub>O verdünnt. Es wurde mit 3 x 20 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 4 x 20 mL H<sub>2</sub>O und 20 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung als gelber Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten (10.6 mg, 30.1 µmmol, 15%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.97 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 4.25 – 4.29 (m, 4 H, H-1'), 4.99 (dd, <sup>3</sup>J = 17.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.80 Hz, 2 H, H-3'), 5.08 (dd, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.70 Hz, 2 H, H-4'), 6.12 – 6.23 (m, 2 H, H-2'), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 9.60 Hz, <sup>4</sup>J = 2.60 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.38 (d, <sup>4</sup>J = 2.60 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.13 (d, <sup>3</sup>J = 9.60 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

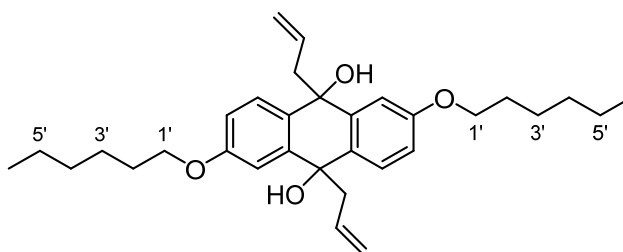
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 32.7 (2 CH<sub>2</sub>), 55.3 (2 CH<sub>3</sub>), 101.8 (2 CH), 116.0 (2 CH<sub>2</sub>), 119.9 (2 CH), 126.8 (2 CH), 127.1 (2 C<sub>q</sub>), 128.8 (2 C<sub>q</sub>), 129.7 (2 C<sub>q</sub>), 136.4 (2 CH), 156.4 (2 C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3076 (vw), 3000 (vw), 2934 (w), 2828 (w), 1724 (vw), 1631 (m), 1475 (m), 1431 (m), 1371 (w), 1296 (w), 1266 (w), 1212 (s), 1181 (m), 1157 (m), 1037 (m), 991 (m), 909 (m), 827 (m), 803 (m), 748 (w), 660 (w), 636 (vw), 557 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 401 (17), 400 (21), 360 (21), 359 (17), 358 (11), 319 (34) [M<sup>+</sup> +1], 318 (100) [M<sup>+</sup>], 293 (18), 291 (38), 278 (16), 267 (16), 251 (11), 245 (12).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 318.1614

[C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> – 2 OH] gef. 318.1615

**9,10-Diallyl-2,6-bis(hexyloxy)-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol (83b)**

In Anlehnung an Patentvorschrift von *Earl et al.*<sup>[188]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 500 mg (1.22 mmol 1.00 Äquiv.) 2,6-Bis(hexyloxy)anthrachinon (**64b**) in 50 mL anhyd. Toluol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 5.0 mL (5.00 mmol, 4.10 Äquiv) Allylmagnesiumbromid (1M in Et<sub>2</sub>O) tropfenweise zugegeben und für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden langsam 20 mL 1M HCl zugegeben und die 20 mL H<sub>2</sub>O verdünnt. Es wurde mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 50 mL H<sub>2</sub>O und 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 3:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (121 mg, 0.246 mmol, 20%).

$R_f = 0.30$  (*n*-Hexan/DCM 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.89 – 0.97 (m, 6 H, 6'-H), 1.31 – 1.42 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.50 – 1.58 (m, 4 H, 3'-H), 1.83 – 1.92 (m, 4 H, 2'-H), 4.12 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 4 H, 1'-H), 4.26 (d, 4 H, <sup>3</sup>*J* = 5.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 4.99 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 1 H, H-7), 5.07 (dd, <sup>3</sup>*J* = 10.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1 H, H-8), 6.12 – 6.23 (m, 2 H, H-6), 7.20 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.4 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.37 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.12 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (2 CH<sub>3</sub>), 22.8 (2 CH<sub>2</sub>), 26.0 (2 CH<sub>2</sub>), 29.4 (2 CH<sub>2</sub>), 31.8 (2 CH<sub>2</sub>), 32.7 (2 CH<sub>2</sub>), 68.0 (2 CH<sub>2</sub>), 102.6 (2 CH), 116.0 (2 CH<sub>2</sub>), 120.2 (2 CH), 126.6 (2 CH), 127.0 (2 C<sub>q</sub>), 128.6 (2 C<sub>q</sub>), 129.7 (2 C<sub>q</sub>), 136.6 (2 CH), 156.8 (2 C<sub>q</sub>).

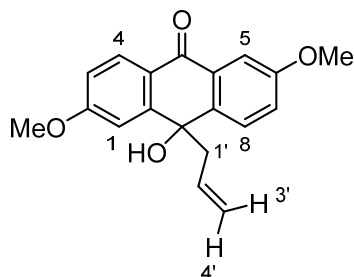
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3077 (w), 2999 (w), 2938 (m), 2856 (m), 1631 (m), 1481 (w), 1463 (s), 1391 (w), 1376 (w), 1275 (w), 1208 (s), 1170 (m), 1059 (w), 1033 (m), 991 (m), 905 (m), 825 (m), 805 (m), 755 (w), 723 (w), 674 (w), 630 (w), 589 (w), 563 (m), 405 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 582 (11), 581 (16), 542 (22), 541 (62), 540 (100), 539 (22), 501 (15), 500 (37), 498 (41), 460 (10), 459 (32), 458 (73) [M – 2 OH], 431 (11).

Feinmassenbestimmung (HRMS) ber. 458.3179

[C<sub>32</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> – 2 OH] gef. 458.3177

### 10-Allyl-10-hydroxy-2,6-dimethoxyanthracen-9(10H)-on (84)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Pan et al.* <sup>[189]</sup> wurden in einem Vial 899 mg (7.83 mmol, 4.19 Äquiv.) Indium, 1.73 g (11.5 mmol, 6.15 Äquiv.) NaI vorgelegt und mit 8.0 mL anhyd. DMF versetzt. Dazu wurden tropfenweise 1.00 mL (1.40 g, 11.6 mmol, 6.20 Äquiv.) Allylbromid zugegeben und bei Raumtemperatur gerührt, bis das Indium komplett gelöst war. Anschließend wurden 503 mg (1.87 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,6-Dimethoxyanthrachinon (**64a**) in 5 mL anhyd. DMF zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 5 mL HCl<sub>konz</sub> zugegeben und mit 20 mL H<sub>2</sub>O verdünnt. Es wurde mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 4 x 50 mL H<sub>2</sub>O und 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufreinigung als gelber Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten (402 mg, 1.30 mmol, 70%).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.64 (d, <sup>3</sup>J = 7.10 Hz, 2 H, H-1'), 3.13 (bs, 1 H, OH), 3.83 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.53 (dd, <sup>3</sup>J = 17.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.80 Hz, 1 H, H-3'), 4.71 (dd, <sup>3</sup>J = 10.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.00 Hz, 1 H, H-4'), 4.95 – 5.09 (m, 1 H, H-2'), 6.85 (dd, <sup>3</sup>J = 8.70 Hz, <sup>4</sup>J = 2.60 Hz, 1 H, H-1)\*, 7.08 (dd, <sup>3</sup>J = 8.60 Hz, <sup>4</sup>J = 2.90 Hz, 1 H, H-5)\*, 7.28 (d, <sup>4</sup>J = 2.60 Hz, 1 H, H-3)\*\*, 7.46 (d, <sup>4</sup>J = 2.90 Hz, 1 H, H-7)\*\*, 7.68 (d, <sup>3</sup>J = 8.70 Hz, 1 H, H-4)\*\*\*, 7.98 (d, <sup>3</sup>J = 8.80 Hz, 1 H, H-8)\*\*\*.

\*) \*\*) (\*\*\*) Zuordnungen jeweils vertauschbar.

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 53.0 (CH<sub>2</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 72.7 (C<sub>q</sub>), 108.8 (CH), 110.2 (CH), 114.7 (CH), 119.8 (CH<sub>2</sub>), 121.4 (CH), 124 (C<sub>q</sub>), 127.5 (CH), 129.6 (CH), 131.5 (CH), 132.3 (C<sub>q</sub>), 139.3 (C<sub>q</sub>), 150.0 (C<sub>q</sub>), 159.4 (C<sub>q</sub>), 164.1 (C<sub>q</sub>), 182.7 (C<sub>q</sub>).



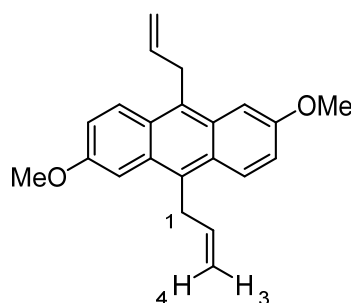
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3414 (w), 3004 (vw), 2941 (vw), 2841 (w), 1647 (m), 1595 (m), 1492 (m), 1419 (w), 1346 (m), 1311 (m), 1274 (m), 1237 (m), 1158 (w), 1114 (m), 1026 (m), 927 (m), 895 (m), 828 (m), 788 (m), 723 (m), 708 (w), 618 (w), 572 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 312 (16) [M<sup>+</sup> + 2], 311 (72) [M<sup>+</sup> + 1], 293 (45), 271 (21), 270 (100), 269 (82).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 311.1278

[C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>] gef. 311.1277

### 9,10-Diallyl-2,6-dimethoxyanthracen (85a)



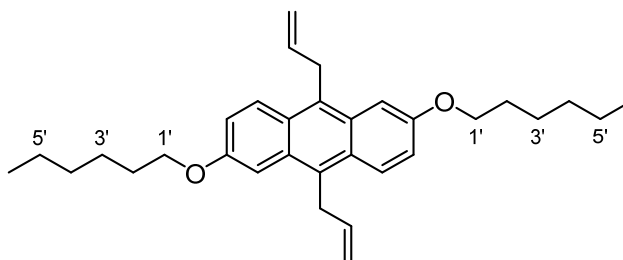
In Anlehnung an die Vorschrift von *Vougiokalakakis et al.*<sup>[87]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 696 mg (1.97 mmol, 1.00 Äquiv.) des Diols **83a** in 30 mL anhyd. DCM vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es wurden tropfenweise 1.26 mL (917 mg, 7.89 mmol, 4.01 Äquiv.) Et<sub>3</sub>SiH zugegeben und für 10 min gerührt. Anschließend wurden 1.00 mL (1.12 g, 7.89 mmol, 4.01 Äquiv.) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zugetropft und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit der Zugabe von 30 mL 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 30 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2 x 30 mL H<sub>2</sub>O und 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine 10 cm Filtersäule (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 2:1) aufgereinigt und das Produkt als leuchtend gelber Feststoff erhalten (624 mg, 1.96 mmol, 99%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.98 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.22 – 4.34 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 5.01 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.80 Hz, 1 H, H-3), 5.09 (dd, <sup>3</sup>*J* = 10.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.80 Hz, 1 H, H-4), 6.14 – 6.25 (m, 2 H, H-2), 7.22 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.60 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.60 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.40 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.60 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.15 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.60 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 32.7 (2  $\text{CH}_2$ ), 55.3 (2  $\text{CH}_3$ ), 101.2 (2 CH), 116.0 (2  $\text{CH}_2$ ) 119.9, (2 CH), 126.7 (2 CH), 128.8 (2  $\text{C}_q$ ), 129.7 (2  $\text{C}_q$ ), 136.4 (2 CH), 156.4 (2  $\text{C}_q$ ).

**MS** (ESI, pos):  $m/z$  (%) = 320.2 (25) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 319.2 (100) [ $\text{M}^+ + 1$ ].

### 9,10-Diallyl-2,6-bis(hexyloxy)anthracen (85b)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Vougiokalakakis et al.*<sup>[87]</sup> wurden unter Argonatmosphäre 50.1 mg (0.101 mmol, 1.00 Äquiv.) des Diols **83b** in 5.0 mL anhyd. DCM vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es wurden tropfenweise 0.13 mL (94.6 mg, 0.814 mmol, 8.06 Äquiv.)  $\text{Et}_3\text{SiH}$  zugegeben und für 10 min gerührt. Anschließend wurden 0.10 mL (112 mg, 0.789 mmol, 7.81 Äquiv.)  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  zugetropft und das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit der Zugabe von 10 mL 1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 10 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2 x 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 mL ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 3:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (38.7 mg, 84.4  $\mu\text{mol}$ , 84%).

$R_f = 0.42$  (*n*-Hexan/DCM 3:1).

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.87 – 0.96 (m, 6 H, 6'-H), 1.30 – 1.42 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.48 – 1.58 (m, 4 H, 3'-H), 1.83 – 1.92 (m, 4 H, 2'-H), 4.12 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H, 1'-H), 4.22 – 4.28 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 4.98 (dd,  $^3J = 17.1$  Hz,  $^4J = 1.8$  Hz, 1 H, H-7), 5.07 (dd,  $^3J = 10.2$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 1 H, H-8), 6.11 – 6.23 (m, 2 H, H-6), 7.20 (dd,  $^3J = 9.6$  Hz,  $^4J = 2.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.37 (d,  $^4J = 2.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.12 (d,  $^3J = 9.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (2  $\text{CH}_3$ ), 22.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (2  $\text{CH}_2$ ), 29.4 (2  $\text{CH}_2$ ), 31.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 32.7 (2  $\text{CH}_2$ ), 68.0 (2  $\text{CH}_2$ ) 102.6 (2 CH), 116.0 (2  $\text{CH}_2$ ), 120.2 (2 CH), 126.6 (2 CH), 127.0 (2  $\text{C}_q$ ), 128.6 (2  $\text{C}_q$ ), 129.7 (2  $\text{C}_q$ ), 129.7 (2  $\text{C}_q$ ), 136.6 (2 CH).

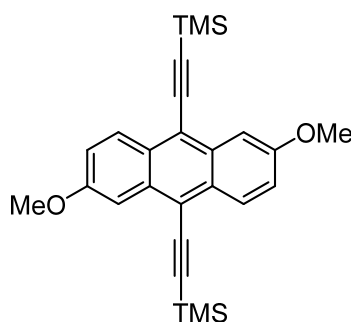
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3077 (w), 3000 (w), 2938 (m), 2856 (m), 1910 (vw), 1631 (m), 1463 (s), 1391 (w), 1376 (w), 1275 (w), 1208 (s), 1170 (m), 1033 (m), 991 (m), 905 (m), 825 (m), 805 (m), 755 (w), 724 (w), 674 (w), 630 (w), 589 (m), 563 (m), 406 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 541 (28), 540 (19), 508 (15), 499 (28), 498 (21), 460 (15) [M<sup>+</sup> + 2], 459 (46) [M<sup>+</sup> + 1], 458 (100) [M<sup>+</sup>].

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 458.3179

[C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>] gef. 458.3177

### 9,10-Bis(Trimethylsilylethynyl)-2,6-dimethoxyanthracen (87)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Cui et al.*<sup>[91]</sup> wurde unter Argon-Atmosphäre 1.60 mL (1.10 g, 11.4 mmol, 6.13 Äquiv.) TMS-Acetylen in 30 mL anhyd. THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Dazu wurden langsam 5.20 mL (13.0 mmol, 6.99 Äquiv.) *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hexan) zugetropft und das Reaktionsgemisch bei -78 °C für 1.5 h gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 500 mg (1.86 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,6-Dimethoxyanthrachinon (**64a**) im Argon-Gegenstrom in einer Portion zugegeben. Es wurde über Nacht gerührt, wobei sich die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 40 mL halbkonz. HOAc/THF (1:1) und 1.41 g (7.44 mmol, 4.00 Äquiv.) SnCl<sub>2</sub> zugegeben und für 5 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf 300 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegeben und die wässrige Phase mit 4 x 150 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit jeweils 300 mL H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 5:1) wurde das Produkt als leuchtend gelber Feststoff erhalten (377 mg, 0.875 mmol, 47%).

$R_f$  = 0.48 (*n*-Hexan/DCM 3:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.41 (s, 18 H,  $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ ), 4.00 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 7.27 (dd,  $^3J = 9.30$  Hz,  $^4J = 2.60$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.76 (d,  $^4J = 2.60$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.42 (d,  $^3J = 9.30$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.40 (6  $\text{CH}_3$ ), 55.3 (2  $\text{CH}_3$ ), 102.2 (2 C), 103.6 (2 CH), 107.5 (2  $\text{C}_q$ ), 116.5 (2  $\text{C}_q$ ), 121.6 (2 CH), 128.7 (2 CH), 129.0 (2  $\text{C}_q$ ), 132.6 (2  $\text{C}_q$ ), 158.0 (2  $\text{C}_q$ ).

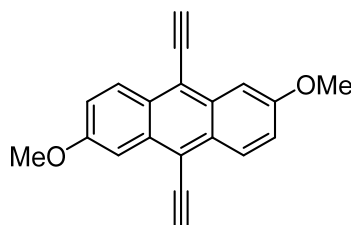
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2993 (w), 2957 (w), 2896 (w), 2829 (w), 2134 (w), 1632 (m), 1473 (m), 1433 (w), 1377 (w), 1285 (w), 1244 (m), 1214 (m), 1180 (m), 1148 (w), 1049 (w), 1026 (m), 968 (w), 865 (m), 834 (s), 805 (s), 756 (m), 697 (m), 650 (w), 624 (m), 571 (w), 554 (m), 501 (w), 455 (w), 430 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 432 (25) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 431 (60) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 430 (100) [ $\text{M}^+$ ].

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 430.1779

$[\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2^{28}\text{Si}_2]$  gef. 430.1776

### 9,10-Diethinyl-2,6-dimethoxyanthracen (**88**)



In Anlehnung an die Vorschrift *Lo et al.*<sup>[190]</sup> wurden 150 mg (0.348 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthracens **87** in 20 mL  $\text{DCM}/\text{MeOH}$  (1:1) vorgelegt, mit 195 mg (1.41 mmol, 4.05 Äquiv.)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  versetzt und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  beendet und die wässrige Phase mit 3 x 15 mL  $\text{DCM}$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2 x 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 20 mL ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Es wurde über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung als leuchtend gelber Feststoff erhalten (78.0 mg, 0.272 mmol, 78%), welcher sich über Zeit dunkel verfärbte.

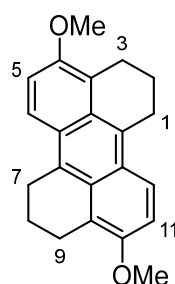
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.01 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.03 (s, 2 H, CH), 7.28 (dd,  $^3J = 9.30$  Hz,  $^4J = 2.50$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.75 (d,  $^4J = 2.60$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.45 (d,  $^3J = 9.30$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 55.5 (2  $\text{CH}_3$ ), 80.7 (2  $\text{C}_q$ ), 89.3 (2  $\text{CH}$ ), 103.4 (2  $\text{CH}$ ), 115.8 (2  $\text{C}_q$ ), 121.9 (2  $\text{CH}$ ), 128.5 (2  $\text{CH}$ ), 129.5 (2  $\text{C}_q$ ), 132.6 (2  $\text{C}_q$ ), 158.2 (2  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3437 (vw), 3250 (w), 3007 (vw), 2962 (w), 2932 (w), 2828 (w), 1628 (w), 1470 (w), 128 (w), 1367 (w), 1283 (w), 1204 (m), 1176 (w), 1154 (w), 1035 (m), 960 (w), 835 (m), 810 (m), 708 (w), 672 (m), 618 (m), 573 (w), 520 (w).

**MS** (ESI, pos):  $m/z$  (%) = 288.1 [ $\text{M}^+ + 2$ ], 287.1 [ $\text{M}^+ + 1$ ].

#### 4,10-Dimethoxy-1,2,3,7,8,9-hexahydroperylene (39)



In Anlehnung an die *Chen et al.*<sup>[191]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 500 mg (20.6 mmol, 13.5 Äquiv.) Magnesium mit kat. Menge Iod vorgelegt, ausgeheizt und über Nacht gerührt. Es erfolgte die Zugabe von 10 mL anhyd. THF und 0.6 mL (von insgesamt 2.1 mL: 3.00 g, 15.4 mmol, 10.1 Äquiv.) 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxan in 4 mL THF. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur gerührt, bis das Grignard angesprungen ist. Anschließend wurden weitere 1.5 mL des Bromids tropfenweise über 20 min zugegeben. Dabei wurde periodisch mit einem Wasserbad gekühlt, um ein Sieden des Reaktionsgemisches zu vermeiden. Nach vollendeter Zugabe wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt.

In einem Rundkolben wurden unter Argon-Atmosphäre 408 mg (1.52 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,6-Dimethoxyanthrachinon (**64a**) vorgelegt und mit 120 mL anhyd. Toluol versetzt. Das zuvor hergestellte *Grignard*-Reagenz wurde tropfenweise über einen Zeitraum von 30 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das 75 mL 1M HCl versetzt und die wässrige Phase mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten org. Phase wurde mit 2 x 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 1 x 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung in Anlehnung an die Vorschrift von *Vougiokalakakis et al.*<sup>[87]</sup> unter Argon-Atmosphäre in 15 mL anhyd. DCM vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es wurden tropfenweise 0.65 mL (473 mg, 4.07 mmol, 2.68 Äquiv.) Et<sub>3</sub>SiH zugegeben und für 10 min gerührt. Anschließend wurden 0.52 mL (582 mg, 3.83 mmol, 2.52 Äquiv.) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zugetropft und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit der Zugabe von 20 mL 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2 x 20 mL H<sub>2</sub>O und 20 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/DCM 2:1) wurde das Produkt als gelber kristalliner Feststoff erhalten (106 mg, 0.333 mmol, 22%).

$R_f = 0.39$  (Cyclohexan/DCM 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.16 (quin, <sup>3</sup> $J = 6.4$  Hz, 4 H, 2-H, 8-H), 3.14 (t, <sup>3</sup> $J = 3.4$  Hz, 4 H, 3-H, 9-H)\*, 3.50 (t, , <sup>3</sup> $J = 6.1$  Hz, 4 H, 1-H, 7-H)\*, 3.98 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.34 (d, <sup>3</sup> $J = 9.6$  Hz, 2 H, 5-H, 11-H), 8.08 (d, <sup>3</sup> $J = 9.6$  Hz, 2 H, 6-H, 12-H).

\*Zuordnung vertauschbar

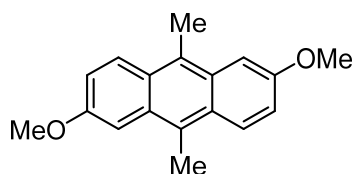
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 22.6 (2 CH<sub>2</sub>), 23.8 (2 CH<sub>2</sub>), 27.1 (2 CH<sub>2</sub>), 57.1 (2 CH<sub>3</sub>), 114.9 (2 CH), 120.8 (2 CH), 122.8 (2 CH), 125.6 (2 CH), 127.3 (2 CH), 128.8 (2 CH), 150.7 (2 CH).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 319 (36) [M<sup>+</sup> + 1], 318 (100) [M<sup>+</sup>], 317 (31) [M<sup>+</sup> - 1].

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3257 (vw), 2928 (w), 2859 (w), 2829 (w), 1679 (vw), 1615 (m), 1426 (w), 1246 (m), 1108 (m), 1021 (m), 875 (w), 796 (m), 615 (w).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 318.1614

[C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>] gef. 318.1612

**2,6-Dimethoxy-9,10-dimethylantracen (94a)**

In Anlehnung an Patentvorschrift von *Earl et al.*<sup>[188]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 1.00 g (3.73 mmol 1.00 Äquiv.) 2,6-Dimethoxyanthrachinon (**64a**) 80 mL anhyd. Toluol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 7.50 mL (22.5 mmol, 6.00 Äquiv) MeMgBr (3M in Et<sub>2</sub>O) tropfenweise zugegeben und für 16 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden langsam 20 mL 1M HCl zugegeben und die 20 mL H<sub>2</sub>O verdünnt. Es wurde mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 50 mL H<sub>2</sub>O und 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung in Anlehnung an die Vorschrift von *Vougiokalakakis et al.*<sup>[87]</sup> unter Argon-Atmosphäre in 25 mL anhyd. DCM vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Es wurden tropfenweise 2.20 mL (1.60 g, 13.8 mmol, 4.04 Äquiv.) Et<sub>3</sub>SiH zugegeben und für 10 min gerührt. Anschließend wurden 1.75 mL (1.96 mg, 13.8 mmol, 4.04 Äquiv.) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zugetropft und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit der Zugabe von 30 mL 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2 x 20 mL H<sub>2</sub>O und 20 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 3:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (121 mg, 0.246 mmol, 20%).

$R_f = 0.30$  (*n*-Hexan/DCM 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.01 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.22 (dd, <sup>3</sup> $J = 9.6$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.5$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.42 (d, <sup>4</sup> $J = 2.5$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.21 (d, <sup>3</sup> $J = 9.5$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 35.2 (2 CH<sub>3</sub>), 55.3 (2 CH<sub>3</sub>), 111.7 (2 CH), 112.3 (2 CH), 128.1 (2 CH), 129.3 (2 C<sub>q</sub>), 134.4 (2 C<sub>q</sub>), 143.6 (2 C<sub>q</sub>), 157.7 (2 C<sub>q</sub>),

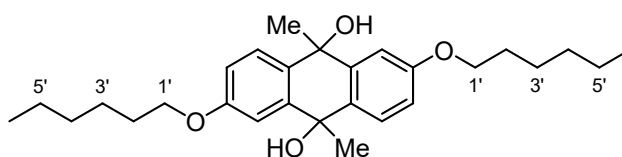
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2960 (vw), 2832 (vw), 1632 (w), 1475 (w), 1436 (w), 1284 (w), 1210 (m), 1029 (w), 1005 (w), 917 (w), 812 (w), 557 (w), 522 (w).

**MS** (APCI):  $m/z$  (%) = 356 (21), 295 (25), 281 (52), 267 (54) [ $M^+ + 1$ ], 266 (100) [ $M^+$ ], 265 (36) [ $M^+ - 1$ ], 252 (14).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 266.1302

[ $C_{18}H_{18}O_2$ ] gef. 266.1301

### 2,6-Bis(hexyloxy)-9,10-dimethyl-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol (96)



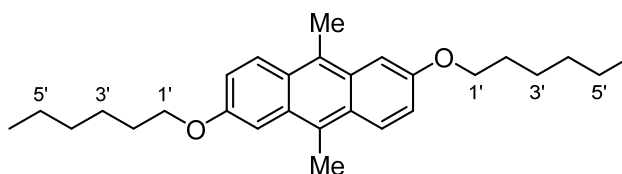
In Anlehnung an die Vorschrift von *Hatano et al.*<sup>[103]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 2.80 mL (4.48 mmol, 6.10 Äquiv.) MeLi (1.6M in Et<sub>2</sub>O) in 5 mL anhyd. THF vorgelegt und auf  $-78$  °C gekühlt. Anschließend wurden 0.90 mL (2.70 mmol, 3.68 Äquiv.) MeMgBr (3M in Et<sub>2</sub>O) über 15 min zugetropft und für 1.5 h bei  $-78$  °C gerührt. Nun wurden 300 mg (0.734 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,6-Bis(hexyloxy)anthrachinon (**64b**) in 10 mL anhyd. THF über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h gerührt, wobei sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Nach beendeter Reaktion wurden 10 mL H<sub>2</sub>O zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 20 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit jeweils 40 mL H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc 9:1 → 5:1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (281 mg, 0.638 mmol, 87%).

$R_f = 0.35$  (*n*-Hexan/EtOAc 5:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.89 – 0.96 (m, 6 H, 6'-H), 1.31 – 1.39 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.43 – 1.53 (m, 4 H, 3'-H), 1.59 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>) 1.75 – 1.86 (m, 4 H, 2'-H), 2.09 (bs, 2 H, OH), 4.01 (t, <sup>3</sup> $J = 6.6$  Hz, 4 H, 1'-H), 6.92 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.6$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.32 (d, <sup>4</sup> $J = 2.7$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.71 (d, <sup>3</sup> $J = 8.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

Da sich das Produkt zersetzte, wurden keine weiteren analytischen Daten erhoben.



**2,6-Bis(hexyloxy)-9,10-dimethylantracen (94b)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Hatano et al.*<sup>[103]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 9.20 mL (14.7 mmol, 6.0 Äquiv.) MeLi (1.6M in Et<sub>2</sub>O) in 10 mL anhyd. THF vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden 2.95 mL (8.85 mmol, 3.61 Äquiv.) MeMgBr (3M in Et<sub>2</sub>O) über 15 min zugetropft und für 1.5 h bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nun wurden 1.00 g (2.45 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,6-2,6-Bis(hexyloxy)anthrachinon (**64b**) in 20 mL anhyd. THF über einen Zeitraum von 30 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h gerührt, wobei sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Nach beendeter Reaktion wurden 20 mL H<sub>2</sub>O zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit jeweils 100 mL H<sub>2</sub>O und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufarbeitung in Anlehnung an die Vorschrift von *Lee et al.*<sup>[192]</sup> in 100 mL konz. HOAc/THF (1:1) vorgelegt und mit 1.87 g (9.86 mmol, 4.02 Äquiv.) SnCl<sub>2</sub> versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 5 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 800 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und anschließend mit festem NaHCO<sub>3</sub> versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 200 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit 2 x 200 mL H<sub>2</sub>O, 2 x 200 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 200 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 3:1) wurde das Produkt als leuchtend gelber Feststoff erhalten (670 mg, 1.65 mmol, 67%).

$R_f = 0.37$  (*n*-Hexan/DCM 3:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.91 – 0.97 (m, 6 H, 6'-H), 1.36 – 1.44 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.51 – 1.59 (m, 4 H, 3'-H), 1.85 – 1.94 (m, 4 H, 2'-H), 2.99 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.15 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 4 H, 1'-H), 7.21 (dd, <sup>3</sup>J = 9.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.41 (d, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.19 (d, <sup>3</sup>J = 9.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (2  $\text{CH}_3$ ), 14.5 (2  $\text{CH}_3$ ), 22.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (2  $\text{CH}_2$ ), 29.5 (2  $\text{CH}_2$ ), 31.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 68.0 (2  $\text{CH}_2$ ), 102.7 (2  $\text{CH}$ ), 119.7 (2  $\text{CH}$ ), 126.3 (2  $\text{C}_q$ ), 126.8 (2  $\text{C}_q$ ), 127.0 (2  $\text{CH}$ ), 129.7 (2  $\text{C}_q$ ), 155.6 (2  $\text{C}_q$ ).

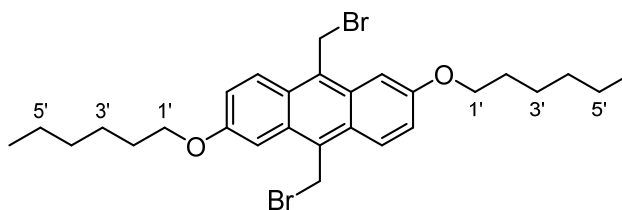
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2940 (m), 2852 (m), 1627 (m), 1464 (m), 1386 (w), 1281 (m), 1207 (s), 994 (m), 926 (w), 825 (m), 807 (s), 731 (m), 708 (w), 567 (m), 555 (m), 404 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 407 (32) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 406 (84) [ $\text{M}^+$ ], 405 (100) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 322 (11), 321 (25), 237 (13), 209 (11), 107 (14).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 406.2866

[ $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_2$ ] gef. 406.2869

### 9,10-Bis(bromomethyl)-2,6-bis(hexyloxy)anthracen (**95b**)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Hauptmann et al.*<sup>[102]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 200 mg (0.492 mmol, 1.00 Äquiv.) des 9,10-Dimethylantracens **94b** und 181 mg (1.02 mmol, 2.07 Äquiv.) NBS in 20 mL  $\text{CCl}_4$  vorgelegt. Im Anschluss erfolgte die Zugabe einer Spatelspitze AIBN. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss erhitzt. Nach 4 h wurde eine weitere Spatelspitze AIBN zugegeben und für weitere 4 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde heiß filtriert und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Der dabei ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung als gelber, voluminöser Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten (200 mg, 0.354 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.91 – 0.96 (m, 6 H, 6'-H), 1.36 – 1.44 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.52 – 1.59 (m, 4 H, 3'-H), 1.87 – 1.96 (m, 4 H, 2'-H), 4.19 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H, 1'-H), 5.40 (s, 4 H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 7.35 (dd,  $^3J = 9.5$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.43 (d,  $^4J = 2.4$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.20 (d,  $^3J = 9.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (2  $\text{CH}_3$ ), 22.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (2  $\text{CH}_2$ ), 27.9 (2  $\text{CH}_2$ ), 29.3 (2  $\text{CH}_2$ ), 31.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 68.3 (2  $\text{CH}_2$ ), 101.8 (2  $\text{CH}$ ), 121.8 (2  $\text{CH}$ ), 125.7 (2  $\text{CH}$ ), 126.7 (2  $\text{C}_q$ ), 128.0 (2  $\text{C}_q$ ), 129.8 (2  $\text{C}_q$ ), 156.8 (2  $\text{C}_q$ ).

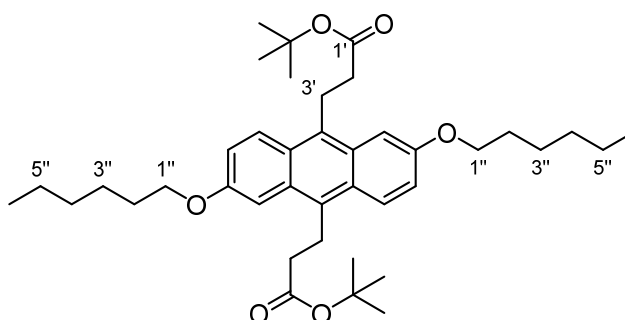
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3055 (vw), 2957 (w), 2928 (m), 2858 (w), 1924 (vw), 1772 (vw), 1693 (w), 1628 (m), 1465 (m), 1366 (w), 1215 (s), 1190 (m), 1168 (m), 1108 (w), 1035 (m), 889 (w), 825 (m), 721 (w), 687 (w), 636 (w), 572 (m), 504 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 564 (19) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 562 (11) [ $\text{M}^+$ ], 486 (30), 485 (100), 404 (25), 238 (11), 236 (42) 118 (17), 82 (39), 74 (22).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 562.1082

$[\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Br}_2\text{O}_2]$  gef. 562.1079

### 3,3'-(2,6-Bis(hexyloxy)anthracen-9,10-diyl) dipropionsäure-*tert*-butylester (96)



In Anlehnung an die Vorschrift von *von Hirschheydt et al.*<sup>[104]</sup> wurde unter Argon-Atmosphäre 0.50 mL (359 mg, 3.55 mmol, 10.3 Äquiv.) Diisopropylamin in 6 mL anhyd. THF vorgelegt und auf  $-78$  °C gekühlt. Dazu wurden tropfenweise 1.42 mL (3.55 mmol, 10.3 Äquiv.) *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hexan) zugegeben und für 20 min bei  $-78$  °C gerührt. Nun wurden tropfenweise 0.47 mL (407 mg, 3.50 mmol, 9.83 Äquiv.) Essigsäure-*tert*-butylester zugegeben und für 1.5 h bei  $-78$  °C gerührt. Zu dem Reaktionsgemisch wurden 201 mg (0.356 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthracens **95b** in einer Portion im Argon-Gegenstrom zugegeben. Es wurde über Nacht gerührt, wobei das Reaktionsgemisch sich auf Raumtemperatur erwärmte. Die Reaktion wurde mit der Zugabe von 20 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung beendet, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 20 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc 24:1 → 9:1) wurde das Produkt gelber Feststoff mit leichten Verunreinigungen erhalten (144 mg, 0.227 mmol, 64%)

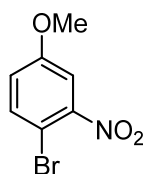
$R_f = 0.25$  (*n*-Hexan/EtOAc 7:1)

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.91 – 0.96 (m, 6 H, 6 $''$ -H), 1.35 – 1.42 (m, 8 H, 4 $''$ -H, 5 $''$ -H), 1.45 (s, 18 H,  $t\text{Bu}$ ), 1.52 – 1.58 (m, 4 H, 3 $''$ -H), 1.83 – 1.92 (m, 4 H, 2 $''$ -H), 2.94 – 3.00 (m, 4 H, 2'-H), 3.76 – 3.84 (m, 4 H, 3'-H), 4.14 (t,  $^3J = 6.5$  Hz, 4 H, 1 $''$ -H), 7.21 (dd,  $^3J = 9.5$  Hz,  $^4J = 2.4$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.38 (d,  $^4J = 2.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.09 (d,  $^3J = 9.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (2  $\text{CH}_3$ ), 22.0 (2  $\text{CH}_2$ ), 22.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 26.0 (2  $\text{CH}_2$ ), 28.1 (6  $\text{CH}_3$ ), 29.5 (2  $\text{CH}_2$ ), 31.8 (2  $\text{CH}_2$ ), 43.6 (2  $\text{CH}_2$ ), 68.2 (2  $\text{CH}_2$ ), 82.3 (2  $\text{C}_q$ ), 102.1 (2 CH), 120.6 (2 CH), 126.2 (2 CH), 126.4 (2  $\text{C}_q$ ), 129.2 (2  $\text{C}_q$ ), 129.9 (2  $\text{C}_q$ ), 156.2 (2  $\text{C}_q$ ), 166.6 (2  $\text{C}_q$ ).

Da sich das Produkt zersetzte, wurden keine weiteren analytischen Daten erhoben.

### 1-Brom-4-methoxy-2-nitrobenzol (**105**)



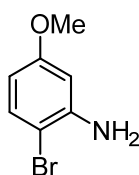
In Anlehnung an die Vorschrift von *Tsuchiya et al.*<sup>[125]</sup> wurden 10.0 g (59.5 mmol, 1.00 Äquiv.) 4-Methoxy-2-nitroanilin (**104**) in 50 mL MeCN suspendiert, mit 60 mL 48%iger  $\text{HBr}_{(\text{aq})}$  versetzt und auf 0 °C gekühlt. Zu der Suspension wurden 4.10 g (59.5 mmol, 1.00 Äquiv.)  $\text{NaNO}_2$ , gelöst in 25 mL  $\text{H}_2\text{O}$ , getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und für 2 h gerührt. Anschließend wurde die Lösung zu einer Lösung von 4.27 g nach **AAV 1** frisch dargestelltem  $\text{CuBr}$  (29.8 mmol, 0.501 Äquiv.) in 25 mL 48%iger  $\text{HBr}_{(\text{aq})}$  gegeben und für 30 min auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit  $\text{NaOH}$ -Plättchen basisch gemacht bis ein Farbumschlag nach grünblau erfolgte. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 30 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 50 mL ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittels unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/DCM, 10:1 → 5:1 → 3:1 → 1:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (10.4 g, 44.8 mmol, 75%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[125]</sup>

$R_f = 0.35$  (Cyclohexan/DCM 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.85 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.99 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.9$  Hz, <sup>4</sup> $J = 3.0$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.36 (d, <sup>4</sup> $J = 3.0$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.59 (d, <sup>3</sup> $J = 8.9$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

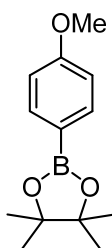
## 2-Brom-5-methoxyanilin (106)



Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift Kong et al.<sup>[126]</sup> wurden 1.71 g (7.15 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anisolderivats **105** und 2.00 g (35.7 mmol, 5.00 Äquiv.) Eisenpulver in 12 mL EtOH/H<sub>2</sub>O (3:2) vorgelegt und mit 1.53 g (28.6 mmol, 4.00 Äquiv.) NH<sub>4</sub>Cl versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 1.5 h auf 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde über Celite® filtriert und mit 200 mL EtOAc nachgespült. Die org. Phase wurde mit 2 x 100 mL H<sub>2</sub>O gewaschen, anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und über Celite® filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc 5:1). wurde das Produkt als gelbes, viskoses Öl erhalten (1.36 g, 6.73 mmol, 95%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[126]</sup>

$R_f = 0.34$  (Cyclohexan/EtOAc 5:1).

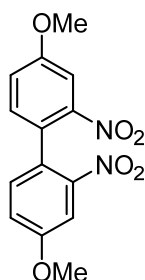
**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.74 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.06 (bs, 2 H, NH<sub>2</sub>), 6.23 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.8$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.9$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.32 (d, <sup>4</sup> $J = 2.9$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.27 (d, <sup>3</sup> $J = 8.9$  Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

**2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (108)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Jo et al.*<sup>[193]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 3.30 mL (4.95 g, 26.5 mmol, 1.00 Äquiv.) 4-Bromanisol (**107**) in 120 mL anhyd. THF vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Zu diesem Gemisch wurden tropfenweise 21.2 mL (53.0 mmol, 2.00 Äquiv.) *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hexan) über 30 min zugetropft. Nach 1.5 h Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 11.1 mL (10.1 g, 54.3 mmol, 2.05 Äquiv.) 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan über 30 min tropfenweise hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h gerührt, wobei es sich langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Das Reaktionsgemisch wurde mit 1M HCl<sub>(aq)</sub> auf  $\text{pH} \approx 7$  eingestellt und mit jeweils 100 mL EtOAc und ges. NaCl-Lösung versetzt. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit 3 x 100 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und über *Celite*® filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc 19:1) wurde das Produkt als farbloses Öl erhalten (4.79 g, 20.5 mmol, 77%).<sup>[194]</sup>

$R_f = 0.30$  (*n*-Hexan/EtOAc 10:1).

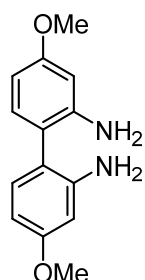
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.34 (s, 12 H, CH<sub>3</sub>), 3.83 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.87 – 6.93 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.70 – 7.79 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**4,4'-dimethoxy-2,2'-dinitro-1,1'-biphenyl (109)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Holzwarth et al.*<sup>[128]</sup> wurde frisch aktiviertes Cu-Pulver, nach **AAV 2**, in einem Rundkolben vorgelegt. Dazu wurden 50 mL anhyd. DMF und 7.00 g des Anisolderivats **105** (30.3 mmol, 1.00 Äquiv.) im Argon-Gegenstrom gegeben und für 3 h auf 170 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde über *Celite*® abfiltriert und mit 100 mL EtOAc nachgespült. Die organische Phase wurde nacheinander mit 5 x 100 mL H<sub>2</sub>O und 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wurde erneut über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc, 3:1) wurde das Produkt als feinkristalliner, gelber Feststoff erhalten (4.01 g, 13.2 mmol, 87%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[195]</sup>

$R_f = 0.41$  (Cyclohexan/EtOAc 3:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.93 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.17 – 7.20 (m, 4 H, H<sub>ar</sub>), 7.66 – 7.70 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**4,4'-Dimethoxy-2,2'-diamino-1,1'-biphenyl (110)**

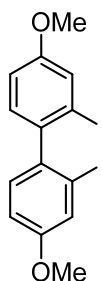
In Anlehnung an die Vorschrift von *Deng et al.*<sup>[130]</sup> wurden 250 mg (0.82 mmol, 1.00 Äquiv.) des Biphenyls **109** in 7.0 mL EtOAc gelöst und mit 27.7 mg (26  $\mu$ mol, 3.2 mol-%) Pd/C (10 Gew.-%) versetzt. Die Suspension wurde unter Rühren bei Raumtemperatur mit Wasserstoff gespült, bis kein Edukt mehr beobachtet wurde (45 h, Reaktionkontrolle). Nach Filtration über *Celite*® wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc 3:1 → 1:1) wurde das Produkt als gelbbrauner kristalliner Feststoff erhalten (184 mg 0.75 mmol, 92%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[117]</sup>

$R_f = 0.50$  (Cyclohexan/EtOAc, 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.69 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 4.55 (s, 4 H, NH<sub>2</sub>), 6.22 (dd, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 6.34 (d, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 6.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

### 2,2'-Diiod-4,4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (111)



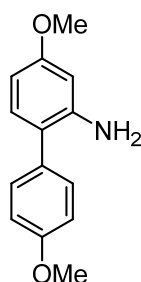
Nach der Vorschrift von *Deng et al.*<sup>[130]</sup> wurden in einem *Schlenk*-Kolben 1.82 g (7.44 mmol, 1.00 Äquiv.) des Diaminobiphenyls **110** mit 60 mL MeCN, 60 mL H<sub>2</sub>O und 25 mL konz. HCl<sub>aq</sub> versetzt und unter Rühren gelöst. Die Lösung wurde mit Hilfe eines Kryostats auf -10 °C gekühlt und 2.57 g (37.3 mmol, 5.01 Äquiv.) NaNO<sub>2</sub> in 15 mL H<sub>2</sub>O langsam zugetropft. Nach 1 h rühren bei dieser Temperatur wurde auf -15 °C gekühlt und 12.4 g (74.7 mmol, 10.0 Äquiv.) KI in 14 mL H<sub>2</sub>O so zugetropft, dass -10 °C nicht überschritten wurden. Anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 20 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde so viel ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung zugegeben, bis keine Farbänderung mehr zu beobachten war, und 400 mL DCM sowie 200 mL H<sub>2</sub>O zugegeben. Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit 2 x 200 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit jeweils 150 mL ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Lösung, H<sub>2</sub>O und 150 halbges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über Celite® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/DCM 4:1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (1.54 g, 3.30 mmol, 44%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[130]</sup>

$R_f = 0.50$  (Cyclohexan/DCM 3:1).



**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.84 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.94 (dd,  $^3J = 8.5$  Hz,  $^4J = 2.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.08 (d,  $^3J = 8.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.45 (d,  $^4J = 2.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

#### 4,4'-Dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2-amin (**112**)

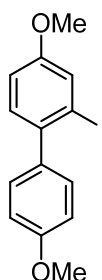


In Anlehnung an die Vorschrift von *Baccalini et al.*<sup>[131]</sup> wurden 3.78 (16.1 mmol, 1.39 Äquiv.) des Borolans **108**, 6.85 g (49.6 mmol, 4.28 Äquiv.)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 1.43 g (1.24 mmol, 0.11 Äquiv.)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  vorgelegt. Nach der Zugabe von 150 mL Toluol/ $\text{H}_2\text{O}$ / $\text{EtOH}$  (3:2:1) wurde das Reaktionsgemisch unter konstantem Argon-Strom für 15 min im Ultraschallbad entgast. Anschließend wurden im Argon-Gegenstrom 2.34 g (11.6 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anilinderivats **107** zugegeben und das Reaktionsgemisch für 21 h auf 95 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 100 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und 100 mL  $\text{EtOAc}$  verdünnt und die wässrige Phase mit 3 x 100 mL  $\text{EtOAc}$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/ $\text{EtOAc}$  4:1) wurde das Produkt als beiger Feststoff erhalten (2.26 g, 9.86 mmol, 85%).

$R_f = 0.26$  (Cyclohexan/ $\text{EtOAc}$  4:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.76 (bs, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 3.80 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.85 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.32 (d,  $^4J = 2.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.40 (dd,  $^3J = 8.4$  Hz,  $^4J = 2.5$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 6.97 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.02 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 1 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.34 (d,  $^3J = 8.7$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

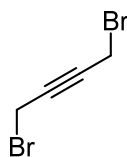
Da sich das Produkt zersetzte, wurden keine weiteren analytischen Daten erhoben.

**2-Iod-4,4'-dimethoxy-1,1'-biphenyl (113)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Zhu et al.*<sup>[132]</sup> wurden 1.50 g (6.54 mmol, 1.00 Äquiv.) des Amins **112** in 36 mL THF/H<sub>2</sub>O (1:2) vorgelegt, mit 12.0 mL 4M HCl versetzt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden 677 mg (9.81 mmol, 1.50 Äquiv.) NaNO<sub>2</sub> in 3.0 mL H<sub>2</sub>O über 15 min tropfenweise zugegeben und bei 0 °C gerührt. Nach 1.5 h wurden 2.71 g (16.4 mmol, 2.51 Äquiv.) KI in 3 mL H<sub>2</sub>O über weitere 15 min zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h gerührt und dabei auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden je 10 mL DCM und H<sub>2</sub>O gegeben und die wässrige Phase mit 3 x 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 100 mL 33%-ige NaOH versetzt und für 15 min bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Anschließend wurden 100 mL H<sub>2</sub>O zugegeben und die org. Phase mit 100 mL ges. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und über *Celite*® filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc, 19:1) wurde das Produkt als farbloser Öl erhalten, welches über Nacht erstarrte (1.52 g, 4.47 mmol, 68%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[196]</sup>

$R_f = 0.26$  (Cyclohexan/EtOAc 9:1).

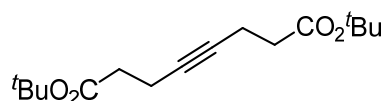
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.84 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.93 – 6.97 (m, 3 H, H<sub>ar</sub>), 7.21 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.25 – 7.28 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.49 (d, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

**1,4-Dibrombut-2-in (115)**

Nach der Vorschrift von *Iafe* et al.<sup>[133]</sup> wurde in einem *Schlenk*-Kolben unter Argon-Atmosphäre 5.00 g (58.1 mmol, 1.00 Äquiv.) But-2-in-1,4-diol (**114**) in 80 mL anhyd. Et<sub>2</sub>O vorgelegt und 0.82 mL (804 mg, 10.2 mmol, 0.18 Äquiv.) Pyridin zugegeben und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden langsam 4.80 mL (13.7 g, 50.5 mmol, 0.87 Äquiv.) PBr<sub>3</sub> zugegeben und das Gemisch für 30 min bei 0 °C gerührt. Danach wurde für 4 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen vorsichtig mit 100 mL H<sub>2</sub>O versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit 2 x 75 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit 100 mL 1M NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 100 mL 1M NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Pentan) wurde das Produkt als farbloses, klares Öl erhalten (9.84 g, 46.4 mmol, 80%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[133]</sup>

$R_f = 0.49$  (Pentan).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 3.95 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>).

**4-Octindisäure-di-*tert*-butylester (116)**

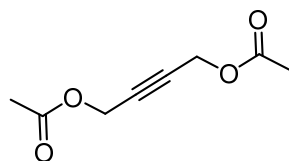
Die Darstellung erfolgte nach der Vorschrift von *von Hirschheydt* et al.<sup>[104]</sup> Unter Argon-Atmosphäre wurden 10.0 mL (7.17 g, 70.9 mmol, 3.00 Äquiv.) Diisopropylamin in 120 mL anhyd. THF vorgelegt und auf -10 °C gekühlt. Anschließend wurden 28.5 mL (71.3 mmol, 3.02 Äquiv.) *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hexan) zugetropft und das Reaktionsgemisch auf -78 °C gekühlt. Nach langsamer Zugabe von 9.72 mL (8.36 g, 72.0 mmol, 3.05 Äquiv.) Essigsäure-*tert*-butylester wurde das Reaktionsgemisch für 40 min gerührt. Danach wurden 5.00 g (23.6 mmol, 1.00 Äquiv.) des Dibromids **115** zugegeben und für 2 h bei -78 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit 80 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach der Phasentrennung wurde die wässrige Phase mit 2 x 50 mL Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc, 19:1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (4.47 g, 15.8 mmol, 67%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[104]</sup>

$R_f = 0.21$  (Cyclohexan/EtOAc 19:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.44 (s, 18 H, CH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 8 H, H-1, H-2).

### But-2-in-1,4-diyl diacetat (117)



Nach der Vorschrift von *Hirata et al.*<sup>[134]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 2.46 g (28.6 mmol, 1.00 Äquiv.) 2-Butin-1,4-diol (**114**) und 712 mg (5.83 mmol, 0.20 Äquiv.) DMAP in 35.0 mL Pyridin vorgelegt. Nach dem Abkühlen auf 0 °C wurden über einen Zeitraum von 30 min 15.0 mL (16.2 g, 159 mmol, 5.56 Äquiv.) Ac<sub>2</sub>O zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 23 h gerührt, wobei es sich auf Raumtemperatur erwärmte. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 150 mL EtOAc aufgenommen. Die org. Phase wurde mit 2 x 150 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und 150 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc, 4:1) wurde das Produkt als gelbes Öl erhalten (4.46 g, 26.2 mmol, 92%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[197]</sup>

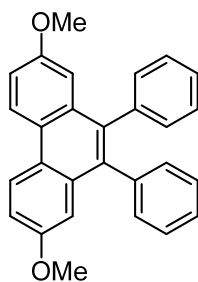
$R_f = 0.27$  (Cyclohexan/EtOAc 4:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.09 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.70 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>).

**1,4-Bis(*tert*-butyldimethylsilyloxy)but-2-in (118)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Wender* et al.<sup>[135]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 1.00 g (11.6 mmol, 1.00 Äquiv.) 2-Butin-1,4-diol (**114**), 1.90 (27.9 mmol, 2.41 Äquiv.) Imidazol und 142 mg (1.16 mmol, 0.10 Äquiv.) DMAP vorgelegt und mit 100 mL DCM versetzt. Anschließend wurden 4.20 g (27.9 mmol, 2.41 Äquiv.) TBDMS-Cl zugegeben und für 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde mit der Zugabe von 50 mL 1M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung beendet. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 50 mL DCM extrahiert und mit 2 x 100 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde über eine 10 cm Filtersäule (Kieselgel, DCM) gereinigt. Das Produkt wurde als farbloses, viskoses Öl erhalten (3.69 g, 11.7 mmol, quant.).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.11 (s, 12 H, SiCH<sub>3</sub>), 0.90 (s, 18 H, <sup>t</sup>Bu), 4.34 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>).

**2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylphenanthren (119)**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Larock* et al.<sup>[116]</sup> wurden in einem Vial unter Argon-Atmosphäre 110 mg (0.323 mmol, 1.00 Äquiv.) des Iodids **113**, 117 mg (0.656 mmol, 2.03 Äquiv.) Diphenylacetylen, 53.8 mg (0.656 mmol, 2.03 Äquiv.) NaOAc, 271 mg (0.975 mmol, 3.01 Äquiv.) *n*-Bu<sub>4</sub>NCl und 37.8 mg (0.168 mmol, 0.52 Äquiv.) Pd(OAc)<sub>2</sub> vorgelegt und mit 3.0 mL trockenem DMF versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 66 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 10 mL EtOAc verdünnt und die org. Phase mit 20 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 2 x 20 mL H<sub>2</sub>O gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc 9:1) wurde das Produkt als beiger Feststoff erhalten (128 mg, 0.322 mmol, quant.).

$R_f = 0.45$  (*n*-Hexan/EtOAc 9:1)

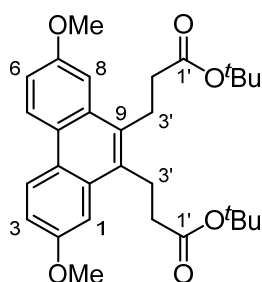
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.71 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.91 (d,  $^4J = 2.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.13 – 7.24 (m, 10 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.28 (dd,  $^3J = 9.0$  Hz,  $^4J = 2.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.61 (d,  $^3J = 9.1$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 55.3 (2  $\text{CH}_3$ ), 109.0 (2 CH), 116.6 (2 CH), 123.7 (2 CH), 124.7 (2  $\text{C}_q$ ), 126.6 (2 CH), 127.8 (4 CH), 131.0 (4 CH), 132.4 (2  $\text{C}_q$ ), 137.5 (2  $\text{C}_q$ ), 139.8 (2  $\text{C}_q$ ), 157.6 (2  $\text{C}_q$ ).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 3050 (vw), 3000 (vw), 2928 (vw), 2829 (vw), 1611 (w), 1483 (w), 1283 (w), 1230 (w), 1028 (w), 852 (w), 804 (w), 717 (w), 695 (m), 624 (w), 561 (w), 504 (w).

**MS** (ESI, pos):  $m/z$  (%) = 392.2 (29) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 391.2 (100) [ $\text{M}^+ + 1$ ].

### 2,7-Dimethoxy-9,10-dipropionsäure-di-*tert*-butylesterphenanthren (122)



#### (a) [4+2]-Anellierung

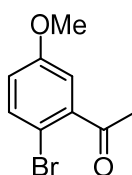
In Anlehnung an die Vorschrift von *Ma et al.*<sup>[136]</sup> wurden in einem *Pyrex*®-Röhrchen 150 mg (0.322 mmol, 1.00 Äquiv.) des Diiodids **111**, 23.0 mg (32.8  $\mu\text{mol}$ , 0.10 Äquiv.)  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , 37.0 mg (63.9  $\mu\text{mol}$ , 0.20 Äquiv.) Xantphos und 134 mg (0.970 mmol, 3.01 Äquiv.)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  vorgelegt und 10 min mit Argon gespült. Unter Argon wurden 107 mg (0.379 mmol, 1.18 Äquiv.) des Alkins **118** sowie 3.5 mL anhyd. Toluol hinzugegeben und 78 h auf 120 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 5 mL  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt und die wässrige Phase mit 3 x 30 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Pentan/Et<sub>2</sub>O 5:1) wurde das Produkt als schwach gelbliches Öl mit leichten Verunreinigungen erhalten (24.5 mg 49.5  $\mu\text{mol}$ , 15%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[123]</sup>

**(b) S<sub>N</sub>2-Reaktion**

Anlehnung an die Vorschrift von *von Hirschheydth et al.* [104] wurden unter Argon-Atmosphäre 0.30 mL (215 mg, 2.12 mmol, 3.02 Äquiv.) Diisopropylamin in 20 mL anhyd. THF vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden 0.86 mL (2.15 mmol, 3.06 Äquiv.) *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hexan) langsam zugetropft und für 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nun erfolgte die langsame Zugabe von 0.29 mL (0.251 mg, 2.16 mmol, 3.07 Äquiv.) von Essigsäure-*tert*-butylester. Nach 1.5 h Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 298 mg (0.703 mmol, 1.00 Äquiv.) des Anthracens **130a** in 15 mL anhyd. THF zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h gerührt, wobei es ihm erlaubt wurde sich auf Raumtemperatur zu erwärmen. Nach beendeter Reaktion wurden 30 mL ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 20 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc 9:1) wurde das Produkt als beiger Feststoff erhalten (258 mg, 0.522 mmol, 74%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[123]</sup>

$R_f = 0.35$  (Cyclohexan/EtOAc 6:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.50 (s, 18 H, O<sup>t</sup>Bu), 2.60 (m, 4 H, H-2'), 3.44 (m, 4 H, H-3'), 3.97 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.24 (dd, <sup>3</sup> $J = 9.1$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.7$  Hz, 2 H, H-3, H-6), 7.48 (d, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H-1, H-8), 8.52 (d, <sup>3</sup> $J = 9.1$  Hz, 2 H, H-4, H-5).

**1-(2-Brom-5-methoxyphenyl)ethan-1-on (126a)**

Nach der Vorschrift von *Kreibich et al.* [139] wurden in einem Rundkolben unter Lichtausschluss 5.93 g (33.3 mmol, 0.994 Äquiv.) NBS und 829 mg (3.27 mmol, 0.0976 Äquiv.) I<sub>2</sub> in 150 mL MeCN vorgelegt. Anschließend wurden 4.60 mL (5.03 g, 33.5 mmol, 1.00 Äquiv.) 3'-Methoxyacetophenon (**127a**) tropfenweise zugegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 100 mL ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Phasentrennung wurde die wässr. Phase mit 3 x 200 mL EtOAc extrahiert.

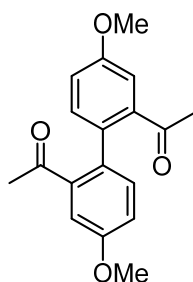
Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc 9:1) wurde das Produkt als blassgelbes Öl mit leichten Verunreinigungen erhalten (7.27 g, 31.7 mmol, 95%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[139]</sup>

(Leichte Verunreinigung durch das Edukt. Ließ sich über die Säule nicht abtrennen.)

$R_f$  = 0.40 (Cyclohexan/EtOAc 5:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.63 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.81 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 6.85 (dd, <sup>3</sup> $J$  = 8.8 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 3.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.97 (d, <sup>4</sup> $J$  = 3.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.48 (d, <sup>3</sup> $J$  = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

### 1,1'-(4,4'-Dimethoxy-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(ethan-1-on) (**125a**)



#### (a) Cu-katalysiert

Die Aktivierung des Kupfers erfolgte nach **AAV 2**. Nach der Vorschrift von *Holzwarth et al.*<sup>[128]</sup> wurde in einem Rundkolben unter Argon-Atmosphäre 1.12 g (17.6 mmol, 4.00 Äquiv.) aktiviertes Kupfer in 20 mL anhyd. DMF vorgelegt. Anschließend wurden unter Argon-Gegenstrom 1.01 g (4.41 mmol, 1.00 Äquiv.) des Bromids **126a** in 10 mL anhyd. DMF tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch für 16 h auf 175 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, über *Celite*® filtriert und mit ca. 100 mL EtOAc nachgespült. Die org. Phase wurde mit 4 x 50 mL H<sub>2</sub>O und 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurde über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc 3:1) wurde das Produkt als blass violetter Feststoff erhalten (341 mg, 1.14 mmol, 52%).



**(b) Pd-katalysiert**

Nach der Vorschrift von *Liu et al.*<sup>[198]</sup> wurde in einem *Schlenk*-Kolben unter Argon-Atmosphäre 907 mg (6.56 mmol, 1.49 Äquiv.) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 579 mg (2.28 mmol, 0.520 Äquiv.) B<sub>2</sub>Bin<sub>2</sub>, 254 mg (0.220 mmol, 0.05 Äquiv.) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und 1.01 g (4.41 mmol, 1.00 Äquiv.) des Bromids **126a** vorgelegt und anschließend mit 20 mL anhyd. Dioxan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in 30 mL H<sub>2</sub>O aufgenommen und mit 3 x 30 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, Cyclohexan/EtOAc 7:1 → 5:1) wurde das Produkt brauner Feststoff erhalten (184 mg, 0.617 mmol, 28% (90% brsm)).

$R_f = 0.28$  (Cyclohexan/EtOAc 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.17 (s, 6 H, CH), 3.87 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.01 (dd, <sup>3</sup> $J = 8.4$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.7$  Hz, 2 H, Har), 7.08 (d, <sup>3</sup> $J = 8.4$  Hz, 2 H, Har), 7.19 (d, <sup>4</sup> $J = 2.7$  Hz, 2 H, Har).

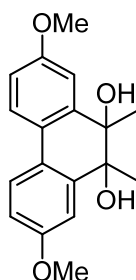
**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 29.7 (2 CH<sub>3</sub>), 55.7 (2 CH<sub>3</sub>), 113.7 (2 CH), 116.9 (2 CH), 132.2 (2 CH), 132.4 (2 C<sub>q</sub>), 140.7 (2 C<sub>q</sub>), 159.1 (2 C<sub>q</sub>), 202.3 (2 C<sub>q</sub>).

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2971 (vw), 2837 (vw), 1692 (m), 1674 (m), 1601 (m), 1479 (m), 1395 (w), 1355 (w), 1302 (m), 1215 (m), 1032 (m), 996 (w), 966 (w), 893 (w), 872 (w), 857 (m), 840 (w), 825 (m), 696 (w), 595 (w), 578 (w), 545 (m).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 300 (18), [M<sup>+</sup> + 2] 299 (75) [M<sup>+</sup> + 1], 298 [M<sup>+</sup>], 257 (10), 256 (22), 255 (100), 239 (54).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 299.1278

[C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>] gef. 299.1279

**2,7-Dimethoxy-9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (129a)****(a) Zn/TiCl<sub>4</sub>**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Oelgemöller et al.*<sup>[141]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 2.23 g (34.1 mmol, 10.2 Äquiv.) Zn-Pulver in 40 mL anhyd. THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wurden über 15 min 1.90 mL (3.29 g, 17.3 mmol, 5.16 Äquiv.) TiCl<sub>4</sub> tropfenweise zugegeben. Die Suspension wurde für 30 min bei 0 °C gerührt und im Anschluss für 2.5 h bei 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension erneut auf 0 °C gekühlt, mit 0.69 mL (678 mg, 8.57 mmol, 2.56 Äquiv.) Pyridin versetzt und für 10 min gerührt. Anschließend wurden 1.00 g (3.35 mmol, 1.00 Äquiv.) des Biphenyls **125a** in 20 mL anhyd. THF über 20 min zugetropft und für weitere 10 min bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde nun für 20 h bei 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch mit 50 mL 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 2 x 100 mL H<sub>2</sub>O und 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurde über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc 3:1 → 1:1) wurde das Produkt als beiger Feststoff erhalten (687 mg, 2.29 mmol, 68%).

**(b) Zn/ZnCl<sub>2</sub>**

In Anlehnung an die Vorschrift von *Hossain et al.*<sup>[144]</sup> wurden 500 mg (1.67 mmol, 1.00 Äquiv.) des Biphenyls **125a**, 2.80 g (42.8 mmol, 25.6 Äquiv.) Zink und 494 mg (3.62 mmol, 2.17 Äquiv.) ZnCl<sub>2</sub> vorgelegt und mit 20 mL THF/H<sub>2</sub>O (1:1) versetzt. Die Suspension wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 20 mL 3M HCl beendet und anschließend für weitere 10 min gerührt. Es wurde über *Celite*<sup>®</sup> filtriert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 20 mL EtOAc extrahiert.

Die vereinten org. Phasen wurden mit 2 x 50 mL H<sub>2</sub>O und jeweils 50 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc 2:1 → 2:3) wurde das Produkt als beiger Feststoff erhalten (490 mg, 1.63 mmol, 98%).

$R_f = 0.16$  (*n*-Hexan/EtOAc 2:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 1.30 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 2.18 (s, 2 H, OH), 3.87 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 6.85 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.7 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.23 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.7 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.55 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 22.4 (2 CH<sub>3</sub>), 55.5 (2 CH<sub>3</sub>), 77.8 (2 C<sub>q</sub>), 109.2 (2 CH), 113.2 (2 CH), 124.6 (2 CH), 124.7 (2 C<sub>q</sub>), 143.4 (2 C<sub>q</sub>), 159.5 (2 C<sub>q</sub>).

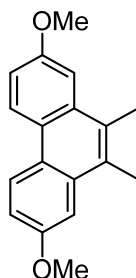
IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3543 (w), 3477 (w), 2984 (w), 2957 (w), 2934 (w), 1603 (m), 1565 (w), 1479 (m), 1423 (m), 1294 (m), 1272 (m), 1248 (m), 1166 (s), 1050 (m), 1022 (s), 936 (m), 894 (m), 876 (m), 812 (m), 752 (m), 735 (m), 565 (m), 471 (m).

MS (FAB):  $m/z$  (%) = 301 (5) [M<sup>+</sup> + 1], 300 (41) [M<sup>+</sup>], 283 (13), 255 (10), 239 (10), 165 (10), 123 (28), 109 (58), 97 (62), 95 (100).

Feinmassenbestimmung (HRMS) ber. 300.1356

[C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>] gef. 300.1357

### 2,7-Dimethoxy-9,10-dimethylphenanthren (124a)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Vougiokalakakis et al.*<sup>[87]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 460 mg (1.53 mmol, 1.00 Äquiv.) des Diols **129a** in 20 mL anhyd. DCM vorgelegt, mit 0.96 mL (701 mg, 6.02 mmol 3.93 Äquiv.) Et<sub>3</sub>SiH versetzt und auf 0 °C gekühlt. Nach 10 min wurden tropfenweise 0.76 mL (851 mg, 6.00 mmol, 3.92 Äquiv.) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zugegeben und für 2 h bei 0 °C gerührt.

Nach beendeter Reaktion wurden 20 mL 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 2:1 → 1:1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (389 mg, 1.46 mmol, 97%).

$R_f = 0.34$  (*n*-Hexan/DCM 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 2.69 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 3.98 (s, 6 H, OCH<sub>3</sub>), 7.23 (dd, <sup>3</sup> $J = 9.0$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.45 (d, <sup>4</sup> $J = 2.6$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.52 (d, <sup>3</sup> $J = 9.1$  Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 16.4 (2 CH<sub>3</sub>), 55.5 (2 CH<sub>3</sub>), 106.2 (2 CH), 115.2 (2 CH), 124.0 (2 CH), 124.0 (2 C<sub>q</sub>), 129.5 (2 C<sub>q</sub>), 132.6 (2 C<sub>q</sub>), 157.8 (2 C<sub>q</sub>).

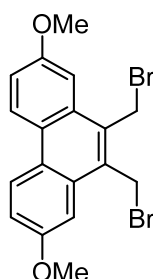
IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 3001 (w), 2954 (w), 2833 (s), 2074 (w), 1906 (w), 1605 (m), 1487 (m), 1421 (m), 1359 (w), 1359 (w), 1326 (w), 1278 (m), 1227 (m), 1186 (m), 1076 (m), 1040 (s), 902 (m), 851 (m), 840 (m), 803 (m), 717 (m), 616 (w), 580 (w).

MS (FAB):  $m/z$  (%) = 268 (16) [M<sup>+</sup> + 2], 267 (49) [M<sup>+</sup> + 1], 266 (100) [M<sup>+</sup>], 265 (13) [M<sup>+</sup> - 1].

Feinmassenbestimmung (HRMS) ber. 266.1301

[C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>] gef. 266.1301

### 9,10-Bis(brommethyl)-2,7-dimethoxyphenanthren (130a)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Hauptmann* et al.<sup>[102]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 301 mg (1.13 mmol, 1.00 Äquiv.) 2,7-Dimethoxy-9,10-dimethylphenanthren (**124a**) in 30 mL CCl<sub>4</sub> vorgelegt und mit 412 mg (2.31 mmol, 2.04 Äquiv.) NBS und 20.4 mg (0.124 mmol, 0.11 Äquiv.) AIBN versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 18 h bei 90 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 5:1 → 2:1 → 2:3) wurde das Produkt als gelber, voluminöser Feststoff erhalten (449 mg, 1.06 mmol, 94%).

$R_f = 0.22$  (*n*-Hexan/DCM 5:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.01 (s, 6 H,  $\text{OCH}_3$ ), 5.08 (s, 6 H,  $\text{CH}_3$ ), 7.32 (dd,  $^3J = 9.1$  Hz,  $^4J = 2.5$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 7.54 (d,  $^4J = 2.6$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ), 8.53 (d,  $^3J = 9.2$  Hz, 2 H,  $\text{H}_{\text{ar}}$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.2 (2  $\text{CH}_2$ ), 55.7 (2  $\text{CH}_3$ ), 105.7 (2 CH), 118.0 (2 CH), 124.5 (2 CH), 125.7 (2  $\text{C}_q$ ), 129.9 (2  $\text{C}_q$ ), 131.6 (2  $\text{C}_q$ ), 158.2 (2  $\text{C}_q$ ).

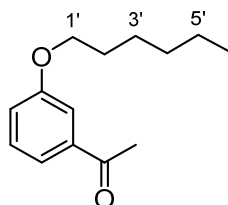
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2999 (vw), 2926 (vw), 2827 (vw), 1937 (vw), 1735 (vw), 1614 (m), 1493 (m), 1453 (m), 1422 (m), 1386 (m), 1231 (s), 1199 (m), 1132 (w), 1086 (m), 1043 (m), 1019 (m), 885 (w), 829 (m), 798 (m), 684 (w), 639 (m), 602 (w), 529 (m), 479 (w), 445 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 462 (13), 461 (39), 460 (52), 447 (100), 427 (16), 426 (38) [ $\text{M}^+ + 2$ ], 425 (32) [ $\text{M}^+ + 1$ ], 424 (69) [ $\text{M}^+$ ], 423 (20) [ $\text{M}^+ - 1$ ], 422 (36) [ $\text{M}^+ - 2$ ].

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 423.9491

$[\text{C}_{18}\text{H}_{16}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrO}_2]$  gef. 423.9494

### 1-(3-Hexyloxyphenyl)ethan-1-on (127b)

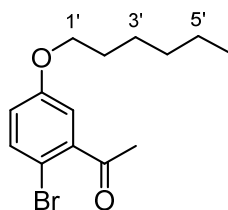


In Anlehnung an die Vorschrift von *Tourteau et al.*<sup>[138]</sup> wurden 20.7 g (152 mmol, 1.00 Äquiv.) 3-Hydroxyacetophenon (**128**), 131 g (955 mmol, 6.28 Äquiv.)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 500 mL DMF vorgelegt und mit 100 mL (118 g, 715 mmol, 7.40 Äquiv.) 1-Bromhexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 20 h bei 90 °C gerührt und nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur auf 800 mL Wasser gegeben. Die wässrige Phase wurde mit 4 x 400 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 4 x 500 mL  $\text{H}_2\text{O}$  und 300 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc 9:1) wurde das Produkt als gelbe Flüssigkeit erhalten (26.2 g, 119 mmol, 78%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[138]</sup>

$R_f = 0.50$  (*n*-Hexan /EtOAc 5:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.85 – 0.95 (m, 3 H, 6'-H), 1.27 – 1.40 (m, 4 H, 4'-H, 5'-H), 1.42 – 1.51 (m, 2 H, 3'-H), 1.74 – 1.84 (m, 2 H, 2'-H), 2.59 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.00 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 2 H, 1'-H), 7.10 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.7 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.35 (t, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.45 -7.53 (m, 2 H, H<sub>ar</sub>).

### 1-(2-brom-5-hexyloxyphenyl)ethan-1-on (126b)



In Anlehnung an die Vorschrift von *Kreibich et al.*<sup>[139]</sup> wurden in einem Rundkolben unter Lichtausschluss 4.05 g (22.8 mmol, 1.00 Äquiv.) NBS 577 mg (2.27 mmol, 0.10 Äquiv.) I<sub>2</sub> in 150 mL MeCN vorgelegt. Anschließend wurden 5.01 g (22.7 mmol, 1.00 Äquiv.) des Acetophenons **127b** tropfenweise zugegeben und für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 100 mL ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung zugegeben und für 20 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Phasentrennung wurde die wässr. Phase mit 3 x 150 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*® filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan /EtOAc 19:1) wurde das Produkt als farblose Flüssigkeit mit leichten Verunreinigungen erhalten (4.68 g, 15.6 mmol, 69%).

*R<sub>f</sub>* = 0.53 (*n*-Hexan /EtOAc 9:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.87 – 0.93 (m, 3 H, 6'-H), 1.28 – 1.37 (m, 4 H, 4'-H, 5'-H), 1.40 – 1.50 (m, 2 H, 3'-H), 1.72 – 1.81 (m, 2 H, 2'-H), 2.62 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.94 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 2 H, 1'-H), 6.83 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 3.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 6.97 (d, <sup>4</sup>*J* = 3.0 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>), 7.51 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.8 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (CH<sub>3</sub>), 22.7 (CH<sub>2</sub>), 25.8 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 30.4 (CH<sub>3</sub>), 31.6 (CH), 68.7 (CH), 109.0 (C<sub>q</sub>), 115.0 (CH), 118.5 (CH), 134.7 (CH), 142.3 (C<sub>q</sub>), 158.6 (C<sub>q</sub>), 201.5 (C<sub>q</sub>).

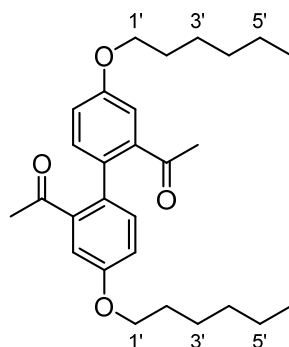
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2929 (w), 2858 (w), 1702 (m), 1564 (w), 1461 (m), 1390 (m), 1353 (w), 1286 (m), 1239 (m), 1214 (m), 1009 (w), 816 (w), 652 (w).

**MS (FAB):**  $m/z$  (%) = 302 (17), 301 (66) [ $M^+ + 2$ ], 299 (100) [ $M^+ + 1$ ], 298 (52) [ $M^+$ ].

**Feinmassenbestimmung (HRMS)** ber. 298.0563

[ $C_{14}H_{19}O_2^{79}Br$ ] gef. 298.0562

**1,1'-(4,4'-Bis(hexyloxy)-[1,1'-biphenyl]-2,2'-diyl)bis(ethan-1-on) (125b)**



Die Aktivierung des Kupfers erfolgte nach **AAV 2**. Nach der Vorschrift von *Holzwarth et al.*<sup>[128]</sup> wurde in einem Rundkolben unter Argon-Atmosphäre 2.54 g (40.0 mmol, 4.00 Äquiv.) aktiviertes Kupfer in 40 mL anhyd. DMF vorgelegt. Anschließend wurden 3.00 g (10.0 mmol, 1.00 Äquiv.) des Bromids **126b** in 10 mL anhyd. DMF tropfenweise zugegeben und das Reaktionsgemisch für 20 h auf 175 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und mit ca. 100 mL EtOAc nachgespült. Die org. Phase wurde mit 4 x 100 mL H<sub>2</sub>O und 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Es wurde über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan /EtOAc 9:1) wurde das Produkt als braunes Öl erhalten (1.11 g, 2.53 mmol, 51%).

$R_f$  = 0.53 (*n*-Hexan /EtOAc 9:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.89 – 0.95 (m, 6 H, 6'-H), 1.31 – 1.40 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.43 – 1.52 (m, 4 H, 3'-H), 1.76 – 1.85 (m, 4 H, 2'-H), 2.17 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.01 (t, <sup>3</sup> $J$  = 6.5 Hz, 4 H, 1'-H), 6.98 (dd, <sup>3</sup> $J$  = 8.4 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 2.7 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.06 (d, <sup>3</sup> $J$  = 8.4 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.18 (d, <sup>4</sup> $J$  = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (2 CH<sub>3</sub>), 22.7 (2 CH<sub>2</sub>), 25.9 (2 CH<sub>2</sub>), 29.3 (2 CH<sub>2</sub>), 29.7 (2 CH<sub>3</sub>), 31.7 (2 CH<sub>2</sub>), 68.4 (2 CH<sub>2</sub>), 114.2 (2 CH), 117.3 (2 CH), 132.0 (2 CH), 132.4 (2 C<sub>q</sub>), 140.7 (2 C<sub>q</sub>), 158.6 (2 C<sub>q</sub>), 202.5 (2 C<sub>q</sub>).

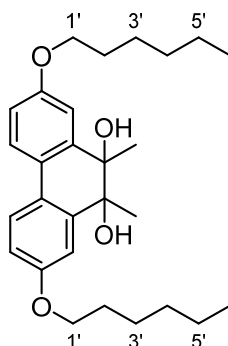
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2929 (w), 2858 (w), 1686 (m), 1601 (m), 1467 (m), 1353 (w), 1279 (m), 1209 (m), 1032 (m), 824 (w), 543 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 440 (12) [M<sup>+</sup> + 2], 439 (27) [M<sup>+</sup> + 1], 397 (10), 396 (32), 395 (100), 379 (49).

**Feinmassenbestimmung** (HRMS) ber. 439.2843

[C<sub>28</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>] gef. 439.2841

### 2,7-Bis(hexyloxy)-9,10-dimethyl-9,10-dihydrophenanthren-9,10-diol (129b)

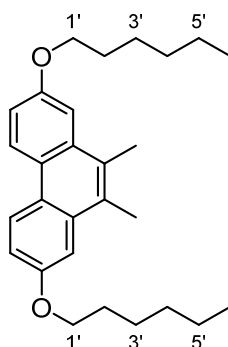


In Anlehnung an die Vorschrift von *Hossain et al.*<sup>[144]</sup> wurden 1.10 g (2.50 mmol, 1.00 Äquiv.) des Biphenyls **125b**, 3.69 g (56.4 mmol, 22.6 Äquiv.) Zink und 762 mg (5.59 mmol, 2.24 Äquiv.) ZnCl<sub>2</sub> vorgelegt und mit 20 mL THF/H<sub>2</sub>O (1:1) versetzt. Die Suspension wurde für 5.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 20 mL 3M HCl beendet und anschließend für weitere 10 min gerührt. Es wurde über *Celite*<sup>®</sup> filtriert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 50 mL EtOAc extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit 2 x 50 mL H<sub>2</sub>O und jeweils 50 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Es wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc 5:1) wurde das Produkt als beiger Feststoff erhalten (940 mg, 2.13 mmol, 85%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[9]</sup>

$R_f$  = 0.15 (*n*-Hexan/EtOAc 5:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.88 – 0.95 (m, 6 H, 6'-H), 1.29 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 1.31 – 1.40 (m, 4 H, 4'-H, 5'-H), 1.43 – 1.53 (m, 4 H, 3'-H), 1.75 – 1.85 (m, 4H, 2'-H), 2.15 (bs, 2 H, OH), 4.02 (m, 4 H, 1'-H), 6.84 (dd, <sup>3</sup> $J$  = 8.5 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 2.7 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.21 (d, <sup>4</sup> $J$  = 2.7 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.53 (d, <sup>3</sup> $J$  = 8.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).



**2,7-Bis(hexyloxy)-9,10-dimethylphenanthren**

2,7-bis(hexyloxy)-9,10-dimethylphenanthrene

In Anlehnung an die Vorschrift von *Vougiokalakakis et al.*<sup>[87]</sup> wurden 899 mg (2.04 mmol, 1.00 Äquiv.) des Diols **129b** in 20 mL anhyd. DCM vorgelegt und mit 1.30 mL (949 mg, 8.16 mmol, 3.96 Äquiv.) Et<sub>3</sub>SiH versetzt und auf 0 °C gekühlt. Nach 15 min wurden tropfenweise 1.03 mL (1.16 g, 8.17 mmol, 4.00 Äquiv.) BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub> zugegeben und für 1.5 h bei 0 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion wurden 20 mL 1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit 3 x 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 3:1) wurde das Produkt als farbloser, voluminöser Feststoff erhalten (748 mg, 1.84 mmol, 90%).

$R_f = 0.44$  (*n*-Hexan/DCM 2:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.88 – 0.97 (m, 6 H, 6'-H), 1.32 – 1.45 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.47 – 1.59 (m, 4 H, 3'-H), 1.88 (p, <sup>3</sup>*J* = 6.8 Hz, 4 H, 2'-H), 2.68 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 4.13 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.6 Hz, 4 H, 1'-H), 7.22 (dd, <sup>3</sup>*J* = 9.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.44 (d, <sup>4</sup>*J* = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.50 (d, <sup>3</sup>*J* = 9.1 Hz, 1 H, H<sub>ar</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 14.2 (2 CH<sub>3</sub>), 16.3 (2 CH<sub>3</sub>), 22.8 (2 CH<sub>2</sub>), 26.0 (2 CH<sub>2</sub>), 29.6 (2 CH<sub>2</sub>), 31.8 (2 CH<sub>2</sub>), 68.3 (2 CH<sub>2</sub>), 107.1 (2 CH), 115.5 (2 CH), 123.9 (2 CH), 123.9 (2 C<sub>q</sub>), 129.4 (2 C<sub>q</sub>), 132.6 (2 C<sub>q</sub>), 157.3 (2 C<sub>q</sub>).

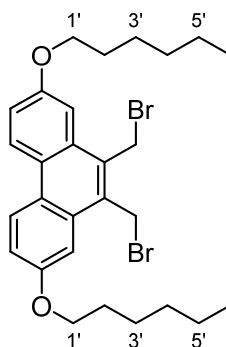
**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) = 2926 (m), 2859 (m), 1608 (m), 1491 (m), 1468 (m), 1429 (m), 1378 (m), 1327 (w), 1278 (m), 1219 (s), 1079 (m), 1032 (m), 994 (m), 960 (w), 909 (w), 853 (m), 840 (m), 813 (m), 717 (w), 604 (w), 457 (w).

**MS** (FAB):  $m/z$  (%) = 409 (39), 408 (100), 407 (23), 406 (28), 239 (14).

Feinmassenbestimmung (HRMS) ber. 406.2866

[C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub>] gef. 406.2865

### 9,10-Bis(bromomethyl)-2,7-bis(hexyloxy)phenanthren (130b)

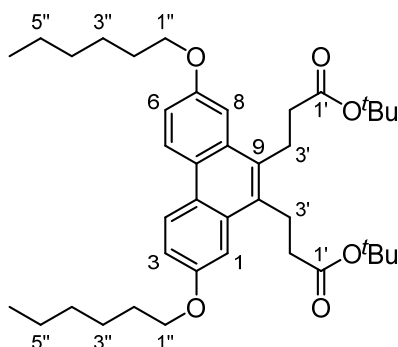


In Anlehnung an die Vorschrift von *Hauptmann* et al.<sup>[102]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 1.00 mg (2.46 mmol, 1.00 Äquiv.) des Phenanthrens **124b** in 50 mL CCl<sub>4</sub> vorgelegt und mit 897 mg (5.04 mmol, 2.05 Äquiv.) NBS und einer Spatelspitze AIBN versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde unter Rückfluss erhitzt. Nach 4 h wurde nochmals eine Spatelspitze AIBN zugegeben und für weitere 12 h erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/DCM 4:1) wurde das Produkt als gelber Feststoff erhalten (1.11 mg, 1.97 mmol, 80%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[9]</sup>

$R_f = 0.37$  (*n*-Hexan/DCM 2:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.84 – 0.98 (m, 6 H, 6'-H), 1.33 – 1.43 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.47 – 1.60 (m, 4 H, 3'-H), 1.84 – 1.97 (m, 4 H, 2'-H), 4.17 (t, <sup>3</sup> $J$  = 6.5 Hz, 4 H, 1'-H), 5.07 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>Br), 7.31 (dd, <sup>3</sup> $J$  = 9.1 Hz, <sup>4</sup> $J$  = 2.5 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 7.52 (d, <sup>4</sup> $J$  = 2.6 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>), 8.51 (d, <sup>3</sup> $J$  = 9.2 Hz, 2 H, H<sub>ar</sub>).

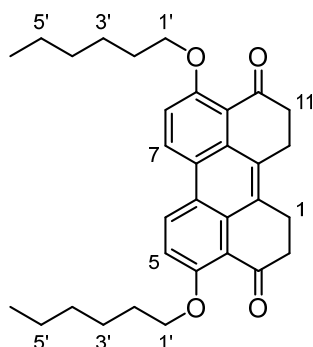
### 3,3'-(2,7-Bis(hexyloxy)phenanthren-9,10-diyl)dipropionsäure-*tert*-butylester (47a)



In Anlehnung an die Vorschrift von *von Hirschheydt et al.*<sup>[104]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 1.25 mL (896 mg, 8.85 mmol, 5.53 Äquiv.) Diisopropylamin in 10 mL anhyd. THF vorgelegt und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurden 3.50 mL (8.75 mmol, 5.50 Äquiv.) *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hexan) langsam zugetropft und für 30 min bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nun erfolgte die langsame Zugabe von 1.19 mL (1.03 g, 8.85 mmol, 5.53 Äquiv.) von Essigsäure-*tert*-butylester. Nach 1.5 h Rühren bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden 903 mg (1.60 mmol, 1.00 Äquiv.) des Phenanthrens **130b** in 10 mL THF tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 3 h gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von 40 mL ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung beendet. Nach der Phasentrennung, wurde die wässrige Phase mit 3 x 15 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten org. Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Es wurde über *Celite*<sup>®</sup> filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc 19:1) wurde das Produkt als farbloser Feststoff erhalten (598 mg, 0.942 mmol, 53%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[9]</sup>

$R_f = 0.40$  (*n*-Hexan/EtOAc 9:1).

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.88 – 0.95 (m, 6 H, 6'-H), 1.34 – 1.40 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.45 – 1.56 (m, 4 H, 3'-H), 1.50 (s, 18 H, <sup>t</sup>Bu), 1.82 – 1.91 (m, 4 H, 2'-H), 2.56 – 2.62 (m, 4 H, H-3'), 3.40 – 3.45 (m, 4 H, H-2'), 4.13 (t, <sup>3</sup> $J = 6.7$  Hz, 4 H, 1'-H), 7.23 (dd, <sup>3</sup> $J = 9.0$  Hz, <sup>4</sup> $J = 2.5$  Hz, 2 H, H-3, H-6), 7.46 (d, <sup>4</sup> $J = 2.5$  Hz, 2 H, H-1, H-8), 8.50 (d, <sup>3</sup> $J = 9.1$  Hz, 2 H, H-4, H-5).

**4,9-Bis(hexyloxy)-1,2,11,12-tetrahydroperylen-3,10-dion (55)**

In Anlehnung an die Vorschrift von Zewge et al.<sup>[199]</sup> wurden unter Argon-Atmosphäre 600 mg (0.945 mmol, 1.00 Äquiv.) des Diesters **55** vorgelegt und in 48 mL *Eatons*-Reagenz<sup>[106]</sup> (7.7 Gew.-% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in MeSO<sub>3</sub>H) suspendiert. Nun wurde unter starkem Rühren für 3 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf 200 mL Eiswasser gegeben und mit 3 x 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurde über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Hexan/EtOAc 3:1) wurde das Produkt als rotbrauner Feststoff erhalten (255 mg, 0.496 mmol, 52%). Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.<sup>[9]</sup>

$R_f = 0.23$  (*n*-Hexan/EtOAc 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 0.88 – 0.95 (m, 6 H, 6'-H), 1.32 – 1.42 (m, 8 H, 4'-H, 5'-H), 1.51 – 1.61 (m, 4 H, 3'-H), 1.88 – 1.96 (m, 4 H, 2'-H), 2.92 (t, <sup>3</sup> $J = 7.2$  Hz, 4 H, 12-H), 3.40 (t, <sup>3</sup> $J = 7.2$  Hz, 4 H, 11-H), 4.21 (t, <sup>3</sup> $J = 6.7$  Hz, 4 H, 1'-H), 7.37 (d, <sup>3</sup> $J = 9.3$  Hz, 2 H, 5-H, 8-H), 8.69 (d, <sup>3</sup> $J = 9.1$  Hz, 2 H, 6-H, 7-H).

---

## 7. Abkürzungsverzeichnis

---

$\alpha$	Drehwinkel
$[\alpha]$	Spezifischer Drehwinkel
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
AIBN	Azobis(isobutyronitril)
ALS	Alterlosin
AME	Alternariolmethylether
AOH	Alternariol
APCI	atmospheric pressure chemical ionization (engl.)
aq.	in wässriger Lösung
Äquiv.	Äquivalente
ATR	attenuated total reflection (engl.)
ATX	Altertoxin
BfR	Bundesamt für Risikobewertung
bzw.	beziehungsweise
brsm	based on recovered starting material (engl.)
ECD	electronic circular dichroism (engl.), elektronischer Circular dichroismus
$\text{cm}^{-1}$	Wellenzahl
CoA	Coenzym A
COSY	correlated spectroscopy (engl.)
$\delta$	chemische Verschiebung
d	Tag/e
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan

DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer (engl.)
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat
DiPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNS DNA	Desoxyribonukleinsäure
EFSA	European Food Safety Authority
EI	Elektronenstoßionisation
engl.	Englisch
et al.	et alii (lat.), und andere (in Bezug auf Autoren)
etc.	et cetera
FAB	fast atom bombardement (engl.)
FT	Fourier Transformation
g	Gramm
ges.	gesättigt
Gew.-%	Gewichtsprozent
°C	Grad Celsius
h	Stunde/n
Hex	Hexyl
HMBC	heteronuclear multiple bond correlation (engl.)
HRMS	high resolution mass spectrometry (hochauflösende Massenspektroskopie)
HSQC	heteronuclear single quantum coherence (engl.)
HSTPOL	Hydroxystemphyperpylenol
Hz	Hertz
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden

<i>iPr</i>	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
J	Joule
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
KIT	Karlsruher Institut für Technologie
konz.	Konzentriert
L	Liter
lat.	Lateinisch
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LM	Lösungsmittel
<i>m</i>	<i>meta</i>
<i>mCPBA</i>	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
M	Molar
Me	Methyl
min	Minute/n
mmol	Millimol
mol	Stoffmenge
MOM	Methoxymethyl
MS	Massenspektrometrie
<i>m/z</i>	Masse zu Ladungsverhältnis
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Nuclear magnetic resonance (engl.), NMR-Spektroskopie
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy (engl).
OAc	Acetat

Pin	Pinakol
ppm	parts per million
quant.	Quantitativ
R	organischer Rest
$R_f$	Retentionsfaktor
Rkt	Reaktion
RT	Raumtemperatur
STPOL	Stemphyperlenol
STTX	Stemphyltoxin
T	Temperatur
<i>t</i>	<i>tert</i>
TBDMS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TBDPS	<i>tert</i> -Butyldiphenylsilyl
TBHP	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
Tf	Trifluormethansulfonyl
TfOH	Trifluormethansulfonsäure
TFA	trifluoroacetic acid (engl.), Trifluoressigsäure
TFAA	trifluoroacetic anhydride (engl.), Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
ü. N.	über Nacht
X	Halogen (wenn nicht anders definiert)
z. B.	zum Beispiel



---

## 8. Literaturverzeichnis

---

- [1] W. Muecke, C. Lemmen, *Schimmelpilze: Vorkommen, Gesundheitsgefahren, Schutzmaßnahmen*, ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg, **1999**.
- [2] [https://www.bfr.bund.de/cm/343/alternaria\\_toxine\\_in\\_lebensmitteln.pdf](https://www.bfr.bund.de/cm/343/alternaria_toxine_in_lebensmitteln.pdf) zwickel, abgerufen am 23.08.2022.
- [3] M. Altemöller, J. Podlech, D. Fenske, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 1678.
- [4] E. M. Brugger, J. Wagner, D. M. Schumacher, K. Koch, J. Podlech, M. Metzler, L. Lehmann, *Toxicol Lett* **2006**, 164, 221.
- [5] R. W. Pero, H. Posner, M. Blois, D. Harvan, J. W. Spalding, *Environ. Health Perspect.* **1973**, 4, 87.
- [6] T. Zwickel, H. Klaffke, K. Richards, M. Rychlik, *J. Chromatogr. A* **2016**, 1455, 74.
- [7] D. J. Newman, G. M. Cragg, *J. Nat. Prod.* **2016**, 79, 629.
- [8] B. P. Bashyal, B. P. Wellensiek, R. Ramakrishnan, S. H. Faeth, N. Ahmad, A. A. L. Gunatilaka, *Bioorg. Med. Chem.* **2014**, 22, 6112.
- [9] D. F. T. Pfaff, *Beiträge zur Totalsynthese von Perylenchinon-Naturstoffen*, Dissertation, KIT, Karlsruhe, **2016**.
- [10] U. Kück, M. Nowrousian, B. Hoff, I. Engh, *Schimmelpilze Lebensweise, Nutzen, Schaden, Bekämpfung*, Springer Berlin Heidelberg, **2009**.
- [11] J. I. Pitt, *Br. Med. Bull.* **2000**, 56, 184.
- [12] S. Bräse, A. Encinas, J. Keck, C. F. Nising, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3903.
- [13] P. L. Schiff, *Am. J. Pharm. Educ.* **2006**, 70, 98.
- [14] J. R. Strickland, M. L. Looper, J. C. Matthews, C. F. Rosenkrans, M. D. Flythe, K. R. Brown, *J. Anim. Sci.* **2011**, 89, 1603.
- [15] [https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/DE/Broschueren/Forschungsfelder-2-2018-Gesundheit.pdf?\\_\\_blob=publicationFile&v=6](https://www.bmel.de/SharedDocs/Downloads/DE/Broschueren/Forschungsfelder-2-2018-Gesundheit.pdf?__blob=publicationFile&v=6), abgerufen am 25.08.2022.
- [16] F. Trail, N. Mahanti, J. Linz, *Microbiology* **1995**, 141, 755.
- [17] M. C. Lancaster, F. P. Jenkins, J. M. Philp, *Nature* **1961**, 192, 1095.
- [18] U. L. Diener, R. J. Cole, T. H. Sanders, G. A. Payne, L. S. Lee, M. A. Klich, *Annu. Rev. Phytopathol.* **1987**, 25, 249.
- [19] H. Nau, P. Steinberg, M. Kietzmann, *Lebensmitteltoxikologie - Rückstände und Kontaminanten: Risiken und Verbraucherschutz*, Blackwell Verlag Berlin, **2003**.
- [20] A. Patriarca, M. P. Azcarate, L. Terminiello, V. Fernandez Pinto, *Int. J. Food Microbiol.* **2007**, 119, 219.

- [21] H. H. Zheng, J. Zhao, T. Y. Wang, X. H. Wu, *Plant Pathol.* **2015**, *64*, 425.
- [22] A. L. Robiglio, S. E. Lopez, *Int. J. Food Microbiol.* **1995**, *24*, 413.
- [23] S. Vaquera, A. Patriarca, V. Fernandez Pinto, *Int. J. Food Microbiol.* **2016**, *219*, 44.
- [24] T. L. Peever, L. Carpenter-Boggs, L. W. Timmer, L. M. Carris, A. Bhatia, *Phytopathology* **2005**, *95*, 512.
- [25] B. Andersen, E. Krøger, R. G. Roberts, *Mycol. Res.* **2001**, *105*, 291.
- [26] N. Paster, R. Barkai-Golan, *World Mycotoxin J.* **2008**, *1*, 385.
- [27] A. Bottalico, A. Logrieco, *Toxigenic Alternaria Species od Economic Importance*, Vol. 3 ed., Marcel Dekker, Inc, New York, Basel, Hong Kong, **1998**.
- [28] M. Meena, S. Samal, *Toxicol. Rep.* **2019**, *6*, 745.
- [29] V. Ostry, *World Mycotoxin J.* **2008**, *1*, 175.
- [30] H. Raistrick, C. E. Stickings, R. Thomas, *Biochem. J.* **1953**, *55*, 421.
- [31] K. Koch, J. Podlech, E. Pfeiffer, M. Metzler, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 3275.
- [32] T. Rosett, R. H. Sankhala, C. E. Stickings, M. E. U. Taylor, R. Thomas, *Biochem. J.* **1957**, *67*, 390.
- [33] G. Nemecek, R. Thomas, H. Goesmann, C. Feldmann, J. Podlech, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6420.
- [34] R. W. Pero, R. G. Owens, S. W. Dale, D. Harvan, *Biochim. Biophys. Acta* **1971**, *230*, 170.
- [35] J. Podlech, S. C. Fleck, M. Metzler, J. Bürck, A. S. Ulrich, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 11463.
- [36] T. Okuno, I. Natsume, K. Sawai, K. Sawamura, A. Furusaki, T. Matsumoto, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5653.
- [37] M. E. Stack, E. P. Mazzola, S. W. Page, A. E. Pohland, R. J. Highet, M. S. Tempesta, D. G. Corley, *J. Nat. Prod.* **1986**, *49*, 866.
- [38] A. C. Stierle, J. H. Caddlina, G. A. Strobel, *J. Nat. Prod.* **1989**, *52*, 42.
- [39] A. Arnone, G. Nasini, L. Merlini, G. Assante, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1986**, 525.
- [40] M. E. Stack, E. P. Mazzola, *J. Nat. Prod.* **1989**, *52*, 426.
- [41] S.-S. Gao, X.-M. Li, B.-G. Wang, *Nat. Prod. Commun.* **2009**, *4*, 1934578X0900401.
- [42] F. O. Chagas, L. G. Dias, M. T. Pupo, *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 3185.
- [43] P. Z. Xian Li, N. L. Jing Xu, D. L. Meng, Y. Sha, *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2006**, *8*, 743.
- [44] *EFSA J.* **2011**, *9*, 2407.

- [45] D. B. Sauer, L. M. Seitz, R. Burroughs, H. E. Mohr, J. L. West, R. J. Milleret, H. D. Anthony, *J. Agric. Food Chem.* **1978**, *26*, 1380.
- [46] C. M. Christensen, G. H. Nelson, C. J. Mirocha, F. Bates, *Cancer Res.* **1968**, *28*, 2293.
- [47] T. J. Schrader, W. Cherry, K. Soper, I. Langlois, H. M. Vijay, *Teratog., Carcinog., Mutagen.* **2001**, *21*, 261.
- [48] Z. G. Dong, G. T. Liu, Z. M. Dong, Y. Z. Qian, Y. H. An, J. A. Miao, Y. Z. Zhen, *Carcinogenesis* **1987**, *8*, 989.
- [49] M. Fehr, G. Pahlke, J. Fritz, M. O. Christensen, F. Boege, M. Altemoller, J. Podlech, D. Marko, *Mol. Nutr. Food Res.* **2009**, *53*, 441.
- [50] S. C. Fleck, B. Burkhardt, E. Pfeiffer, M. Metzler, *Toxicol. Lett.* **2012**, *214*, 27.
- [51] V. M. Davis, M. E. Stack, *Appl. Environ. Microbiol.* **1991**, *57*, 180.
- [52] T. J. Simpson, *Nat. Prod. Rep.* **1985**, *2*, 321.
- [53] O. Geiseler, M. Müller, J. Podlech, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 3683.
- [54] D. Pfaff, S. Bestgen, J. Podlech, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 5666.
- [55] O. Geiseler, *Dissertation: Synthesestrategien und Totalsynthese verschiedener Alternaria-Toxine und verwandter Verbindungen*, Logos, Berlin, **2012**.
- [56] A. Farran, J. Mohanraj, G. J. Clarkson, R. M. Claramunt, F. Herranz, G. Accorsi, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12*, 813.
- [57] C. Hosokawa, M. Funahashi, H. Ikeda, Patent EP1440959A1, **2004**.
- [58] G. A. Pullella, A. P. Wdowiak, M. L. Sykes, L. Lucantoni, K. V. Sukhoverkov, B. Zulfiqar, A. N. Sobolev, N. P. West, J. S. Mylne, V. M. Avery, M. J. Piggott, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 5519.
- [59] B. Balakrishna, A. Menon, K. Cao, S. Gsanger, S. B. Beil, J. Villalva, O. Shyshov, O. Martin, A. Hirsch, B. Meyer, U. Kaiser, D. M. Guldi, M. von Delius, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 18774.
- [60] S. González, N. Martín, D. M. Guldi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 779.
- [61] G. J. Marshallsay, M. R. Bryce, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6847.
- [62] M. Carlotti, S. Soni, S. Kumar, Y. Ai, E. Sauter, M. Zharnikov, R. C. Chiechi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 15681.
- [63] M. Bagheri, N. Azizi, M. R. Saidi, *Can. J. Chem.* **2005**, *83*, 146.
- [64] S. B. King, B.-b. Zeng, *Synthesis* **2002**, *4*, 2335.
- [65] H. Lebel, M. Davi, G. T. Stoklosa, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6828.
- [66] C. Chen, L. Lu, Q. Chen, X. Zhu, *Synthesis* **2003**, 2464.
- [67] P. K. Bhowmik, A. K. Nedeltchev, H. Han, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2009**, *501*, 125.

- [68] A. G. Bé, C. Tran, R. Sechrist, J. J. Reczek, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4834.
- [69] S. Hagishita, K. Kuriyama, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 1435.
- [70] S. Jones, J. C. C. Atherton, *Synth. Commun* **2001**, *31*, 1799.
- [71] O. Cakmak, R. Erenler, A. Tutar, N. Celik, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1795.
- [72] D. Stern, N. Finkelmeier, D. Stalke, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2113.
- [73] M. H. Bolli, J. Velker, C. Müller, B. Mathys, M. Birker, R. Bravo, D. Bur, R. De Kanter, P. Hess, C. Kohl, D. Lehmann, S. Meyer, O. Nayler, M. Rey, M. Scherz, B. Steiner, *J. Med. Chem.* **2014**, *57*, 78.
- [74] H. Maezaki, Y. Banno, Y. Miyamoto, Y. Moritoh, T. Asakawa, O. Kataoka, K. Takeuchi, N. Suzuki, K. Ikedo, T. Kosaka, M. Sasaki, S. Tsubotani, A. Tani, M. Funami, Y. Yamamoto, M. Tawada, K. Aertgeerts, J. Yano, S. Oi, *Bioorg. Med. Chem.* **2011**, *19*, 4482.
- [75] M. Bauch, M. Klaper, T. Linker, *J. Phys. Org. Chem.* **2017**, *30*, 1.
- [76] K. Michigami, K. Yoshimoto, M. Hayashi, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 138.
- [77] T. Shimada, Y. Goto, S. Inagaki, N. Mizoshita, M. Ikai, Patent WO2007034861A1, **2009**.
- [78] T. Taeufer, J. Pospesch, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 7097.
- [79] M. Kreis, M. Nieger, S. Bräse, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 2171.
- [80] N.-u.-d. Ahmad, C. Cloke, I. K. Hatton, N. J. Lewis, J. MacMillan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 1849.
- [81] M. S. Taylor, T. M. Swager, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3695.
- [82] Y. Fujiwara, R. Ozawa, D. Onuma, K. Suzuki, K. Yoza, K. Kobayashi, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 2206.
- [83] D. Cohen, L. Hewitt, I. T. Millar, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 2266.
- [84] D. Bailey, V. E. Williams, *Chem. Commun.* **2005**, 2569.
- [85] J. Podlech, T. C. Maier, *Synthesis* **2003**, 0633.
- [86] T. A. Ahiko, T. Ishiyama, N. Miyaura, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 811.
- [87] G. C. Vougioukalakis, M. Orfanopoulos, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 8649.
- [88] R. Devi, J. Das, B. Sarma, S. K. Das, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 5846.
- [89] R. O. Hutchins, F. Cistone, *Org. Prep. Proc. Int.* **1981**, *13*, 225.
- [90] G. S. Ghotekar, M. Mujahid, M. Muthukrishnan, *Synthesis* **2019**, *51*, 4291.
- [91] W. Cui, X. Zhang, X. Jiang, H. Tian, D. Yan, Y. Geng, X. Jing, F. Wang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 785.
- [92] D. A. Rooke, E. M. Ferreira, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 3225.

- [93] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1491.
- [94] P. F. H. Schwab, J. R. Smith, J. Michl, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1197.
- [95] K. A. Williams, C. W. Bielawski, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5166.
- [96] Y. Xu, S. Gsänger, M. B. Minameyer, I. Imaz, D. Maspoch, O. Shyshov, F. Schwer, X. Ribas, T. Drewello, B. Meyer, M. Von Delius, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 18500.
- [97] J. Zhang, N. R. Myllenbeck, T. L. Andrew, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 210.
- [98] M. Smet, J. Van Dijk, W. Dehaen, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 7859.
- [99] S. Ghosh, L. K. Kinthada, S. Bhunia, A. Bisai, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10132.
- [100] J.-W. Huang, M. Shi, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 9343.
- [101] X. Qifeng, F. Peichuan, S. Wei, H. Lingfeng, C. Yue, CN111574383A, **2020**.
- [102] S. Hauptmann, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 2604.
- [103] M. Hatano, T. Matsumura, K. Ishihara, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 573.
- [104] T. von Hirschheydt, V. Wolfart, R. Gleiter, H. Irngartinger, T. Oeser, F. Rominger, F. Eisenträger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **2000**, 175.
- [105] B. Li, M. Berliner, R. Buzon, C. K. F. Chiu, S. T. Colgan, T. Kaneko, N. Keene, W. Kissel, T. Le, K. R. Leeman, B. Marquez, R. Morris, L. Newell, S. Wunderwald, M. Witt, J. Weaver, Z. Zhang, Z. Zhang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9045.
- [106] P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4071.
- [107] J. Zhang, P. Chen, P. Zhu, P. Zheng, T. Wang, L. Wang, C. Xu, J. Zhou, H. Zhang, *Bioorg. Chem.* **2020**, *99*, 103817.
- [108] M. M. Khodaei, A. Alizadeh, E. Nazari, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4199.
- [109] G. Lloyd-Jones, E. Filali, D. Sale, *Synlett* **2009**, 205.
- [110] Y. Suto, M. Sato, K. Fujimori, S. Kitabatake, M. Okayama, D. Ichikawa, M. Matsushita, N. Yamagiwa, G. Iwasaki, F. Kiuchi, Y. Hattori, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2017**, *27*, 4558.
- [111] T. P. Smyth, B. W. Corby, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 8946.
- [112] J. M. Bruce, F. Heatley, R. G. Ryles, J. H. Scrivens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1980**, 860.
- [113] H. Jiang, G. Seidler, A. Studer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 16528.
- [114] F. Dallacker, H. Leidig, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2672.
- [115] K. Kanno, Y. Liu, A. Iesato, K. Nakajima, T. Takahashi, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 5453.
- [116] R. C. Larock, M. J. Doty, Q. Tian, J. M. Zenner, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7536.

- [117] T. Chatterjee, G.-B. Roh, M. A. Shoaib, C.-H. Suhl, J. S. Kim, C.-G. Cho, E. J. Cho, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 1906.
- [118] C. Wang, S. Rakshit, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14006.
- [119] T. Nagata, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 8960.
- [120] Y. Li, G. Gu, H. Guo, Y. Wang, D. Xu, R. Jin, *Synlett* **2017**, *28*, 2159.
- [121] T. Nagata, T. Satoh, M. Miura, Y. Nishii, *Synlett* **2016**, *27*, 1707.
- [122] A. Matsumoto, L. Ilies, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6557.
- [123] A. Weiß, *Untersuchungen zur Darstellung von Helicenen aus Terphenylen*, Dissertation, KIT, Karlsruhe, **2020**.
- [124] A. Weiß, Masterarbeit, Karlsruhe, **2016**.
- [125] K. Tsuchiya, K. Sakaguchi, H. Kasuga, A. Kawakami, H. Taka, H. Kita, K. Ogino, *Polymer* **2010**, *51*, 616.
- [126] C. Kong, T. G. Driver, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 802.
- [127] M. Altemöller, T. Gehring, J. Cudaj, J. Podlech, H. Goesmann, C. Feldmann, A. Rothenberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2130.
- [128] R. Holzwarth, R. Bartsch, Z. Cherkaoui, G. Solladie, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3931.
- [129] J. Lindley, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1433.
- [130] C.-L. Deng, H. Wong, S. Hau, X.-S. Peng, *Synlett* **2016**, *27*, 2095.
- [131] A. Baccalini, S. Vergura, P. Dolui, S. Maiti, S. Dutta, S. Maity, F. F. Khan, G. K. Lahiri, G. Zanoni, D. Maiti, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 8842.
- [132] D. Zhu, Q. Liu, B. Luo, M. Chen, R. Pi, P. Huang, S. Wen, *Adv. Synth. Catal.* **2013**, *355*, 2172.
- [133] R. G. Iafe, J. L. Kuo, D. G. Hochstatter, T. Saga, J. W. Turner, C. A. Merlic, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 582.
- [134] G. Hirata, N. Yamada, S. Sanada, G. Onodera, M. Kimura, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 600.
- [135] P. A. Wender, N. M. Deschamps, T. J. Williams, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 3076.
- [136] J. Ma, F. Xu, G. Li, Y. Qiao, J. Tu, S. Liu, *Synlett* **2015**, *26*, 1991.
- [137] M. Lankau, *Beiträge zur Totalsynthese von Perylenchinon-Naturstoffen*, Dissertation, KIT, Karlsruhe, **2020**.
- [138] A. Tourteau, V. Andrzejak, M. Body-Malapel, L. Lemaire, A. Lemoine, R. Mansouri, M. Djouina, N. Renault, J. El Bakali, P. Desreumaux, G. G. Muccioli, D. M. Lambert, P. Chavatte, B. Rigo, N. Leleu-Chavain, R. Millet, *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 5383.

- [139] M. Kreibich, M. Gemander, D. Peter, D. B. Yadav, C. B. de Koning, M. A. Fernandes, I. R. Green, W. A. L. van Otterlo, R. Brückner, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 2929.
- [140] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage ed., Springer Spektrum, Heidelberg, **2004**.
- [141] M. Oelgemöller, R. Frank, P. Lemmen, D. Lenoir, J. Lex, Y. Inoue, *Tetrahedron* **2012**, 68, 4048.
- [142] A. Gansäuer, *Chem. Commun.* **1997**, 457.
- [143] T. Li, W. Cui, J. Liu, J. Zhao, Z. Wang, *Chem. Commun.* **2000**, 139.
- [144] M. M. Hossain, K. Thakur, M. R. Talipov, S. V. Lindeman, S. Mirzaei, R. Rathore, *Org. Lett.* **2021**, 23, 5170.
- [145] N. Zhang, C. Zhang, X. Xiao, Q. Zhang, B. Huang, *Fitoterapia* **2016**, 110, 173.
- [146] W.-B. Wu, G.-C. Yue, Q.-L. Huang, L.-L. Sun, W. Zhang, *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2014**, 16, 777.
- [147] X. Pang, X. Lin, P. Wang, X. Zhou, B. Yang, J. Wang, Y. Liu, *Mar. Drugs* **2018**, 16, 280.
- [148] S. Bräse, F. Gläser, C. Kramer, S. Lindler, A. M. Linsenmeier, K.-S. Masters, A. C. Meister, B. M. Ruff, S. Zhong, *The Chemistry of Mycotoxins* Springer, Wien, **2013**.
- [149] B. P. Bashyal, E. M. K. Wijeratne, J. Tillotson, A. E. Arnold, E. Chapman, A. A. L. Gunatilaka, *J. Nat. Prod.* **2017**, 80, 427.
- [150] R. Geris, M. A. Pinho, E. F. Boffo, T. J. Simpson, *J. Nat. Prod.* **2022**, 85, 2236.
- [151] K. Steingröver, *Isolierung, Strukturaufklärung und Untersuchungen zur Synthese von Sekundärmetaboliten aus Pilzen und Pflanzen*, Dissertation, Universität-Gesamthochschule Paderborn, **2001**.
- [152] G. Bringmann, T. Bruhn, K. Maksimenka, Y. Hemberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 2009, 2717.
- [153] R. K. Kondru, P. Wipf, D. N. Beratan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2204.
- [154] P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 5356.
- [155] T. Helgaker, K. Ruud, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, *Faraday Discuss.* **1994**, 99, 165.
- [156] P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, *Chirality* **2002**, 14, 288.
- [157] P. J. Stephens, F. J. Devlin, J. R. Cheeseman, M. J. Frisch, C. Rosini, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4595.
- [158] K. Ruud, T. Helgaker, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 352, 533.

- [159] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 7260.
- [160] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [161] A. D. Becke, *Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [162] W. Koch, M. C. Holthausen, *A chemist's guide to density functional theory*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [163] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- [164] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [165] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- [166] J. S. Binkley, J. A. Pople, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 939.
- [167] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. Defrees, J. A. Pople, *Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [168] Gaussian 09, R. A.02, M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel, G. Scuseria, M. Robb, J. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. Hratchian, A. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. Sonnenberg, M. Hada, D. Fox, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [169] Y. Zhao, D. G. Truhlar, *Theo. Chem. Account* **2008**, *120*, 215.
- [170] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
- [171] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995.
- [172] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669.
- [173] R. E. Stratmann, G. E. Scuseria, M. J. Frisch, *Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218.
- [174] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
- [175] M. E. Casida, C. Jamorski, K. C. Casida, D. R. Salahub, *Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
- [176] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839.
- [177] A. Idris, M. A. Tantry, B. A. Ganai, A. N. Kamili, J. S. Williamson, *Phytochem. Lett.* **2015**, *11*, 264.
- [178] R. Marquis, K. Kulikiewicz, S. Lebedkin, M. M. Kappes, C. Mioskowski, S. Meunier, A. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 11187.
- [179] D. Padula, D. Picconi, A. Lami, G. Pescitelli, F. Santoro, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 3355.
- [180] E. Bunnenberg, C. Djerassi, K. Mislow, A. Moscovitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2823.
- [181] K. Mislow, E. Bunnenberg, R. Records, K. Wellman, C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1342.



- [182] S. Superchi, R. Bisaccia, D. Casarini, A. Laurita, C. Rosini, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6893.
- [183] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176.
- [184] R. B. H. G. O. Becker, E. Fanghänel, K. Schwetlick, *Organikum: organisch-chemisches Grundpraktikum*, 24. Auflage ed., Wiley VCH, Weinheim, **2015**.
- [185] H. S. Quah, L. T. Ng, B. Donnadieu, G. K. Tan, J. J. Vittal, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 10851.
- [186] M. A. Tius, J. Gomez-Galeno, X. Q. Gu, J. H. Zaidi, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5775.
- [187] M. Yamaguchi, M. Arisawa, K. Omata, K. Kabuto, M. Hirama, T. Uchimaru, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7298.
- [188] C. Earl, J. Linda, Patent US8257620B2, **2012**.
- [189] D. Pan, S. K. Mal, G. K. Kar, J. K. Ray, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 2847.
- [190] P. K. Lo, K. F. Li, M. S. Wong, K. W. Cheah, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 6672.
- [191] C.-L. Chen, R. B. Clark, Y. Deng, L. Plamondon, C. Sun, X.-Y. Xiao, Patent WO2012021712A1, **2012**.
- [192] K. Lee, J. H. Park, M. J. Park, J. Lee, H. K. Shim, *J. Nanosci Nanotechnol* **2011**, *11*, 4648.
- [193] M. Y. Jo, S. S. Park, J. H. Kim, *Synth. Met.* **2012**, *162*, 70.
- [194] D. Qiu, Z. Zheng, F. Mo, Y. Zhang, J. Wang, *Can. J. Chem.* **2012**, *90*, 71.
- [195] H. R. Bjorsvik, R. R. Gonzalez, L. Liguori, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 7720.
- [196] C. Zhu, D. Wang, D. Wang, Y. Zhao, W. Y. Sun, Z. Shi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 8848.
- [197] C. Yang, Z.-L. Xu, H. Shao, X.-Q. Mou, J. Wang, S.-H. Wang, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 5288.
- [198] F. Liu, G. Zhao, W. Cai, D. Xu, B. Zhao, *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 7498.
- [199] D. Zewge, C.-Y. Chen, C. Deer, P. G. Dormer, D. L. Hughes, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 4276.

---

## 9. Danksagungen

---

Zuallererst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. *Joachim Podlech* für die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die interessante Themenstellung und die sehr gute Betreuung bedanken. Bei Fragen und Problemen stand seine Tür immer offen und er konnte stets weiterhelfen.

Ein großer Dank geht an meine Arbeitskollegen *Victorino Vallejos González*, der immer für nette Gespräche zu haben war. *Stefan Herzog* brachte mit seiner ruhigen Art viele nützliche Anregungen mit ein, die diese Arbeit mehr als einmal positiv beeinflusst haben. Und *Inka Marten*, die Jüngste in unserer Gemeinschaft, war immer für interessante fachinterne und fachfremde Gespräche zu haben. Nicht zu vergessen sind auch die ehemaligen Kollegen. Zunächst wäre da *Aaron Weiß*, der Lange Zeit mit mir das Labor geteilt hat und mir ein sehr guter Lehrmeister war. *Markus Lankau* der immer gut gelaunt war und uns täglich mit unnützen Wissen versorgte. *Sebastian Jung* möchte ich für die vielen fachlichen Diskurse danken.

In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei meinen Bachelor- und Vertiefestudenten bedanken. Ebenfalls danke ich meiner ehemaligen Azubine *Michelle Karsten*, die mir viel Arbeit abgenommen hat und in den Pausen immer für nette Gespräche zu haben war.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Kollegen des 4. Stocks aus den Arbeitskreisen *Luy*, *Meier* und *Pianowski* für die gute Zusammenarbeit und den ein oder anderen gemütlichen Abend bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Mitarbeitern aus der Analytikabteilung, der Glasbläserei, der Chemikalienausgabe, der Entsorgung und der Werkstatt für ihre freundliche Art und ihre gewissenhafte Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt meiner Familie, ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ein großer Dank geht auch an meine Freundin *Samira*, die mich stets unterstützt und mir weitergeholfen hat. Auch meine Freunde *Simon*, *Janek* und *Daniel* möchte ich für die langjährige Begleitung und Unterstützung danken.