

Synthese und Charakterisierung stickstoffhaltiger Helicene und helikaler Indenofluorene

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. Stefan Herzog

1. Referent: ~~Prof. Dr. Joachim Podlech~~

2. Referent: ~~Prof. Dr. Hans-Achim Wagenknecht~~

Tag der mündlichen Prüfung: ~~26.10.2023~~



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>

Meiner Familie.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Grundlagen.....	1
1.1. Das Strukturmotiv der Helix.....	1
1.2. Helicene.....	2
1.2.1. Definition und allgemeine Eigenschaften.....	2
1.2.2. Synthese.....	5
1.2.3. Azahelicene.....	8
1.3. Nicht alternierende Kohlenwasserstoffe.....	10
1.3.1. Definition und Überblick.....	10
1.3.2. Indenofluorene.....	11
1.3.3. Nicht alternierende helikale Kohlenwasserstoffe.....	14
1.4. Aromatizität.....	14
1.4.1. Allgemeine Begriffsdefinition.....	14
1.4.2. Aromatizitätskriterien.....	15
1.5. Quantenchemische Rechnungen.....	19
1.5.1. <i>Hartree-Fock</i> -Näherung und Dichtefunktionaltheorie.....	19
1.5.2. Funktionale und Basissätze.....	21
1.5.3. Vorgehensweise.....	22
2. Aufgabenstellung.....	24
3. Ergebnisse.....	25
3.1. Synthese von Diazahelicenen.....	25
3.1.1. Synthese eines 5,9-Diaza[5]helicenes.....	26
3.1.2. Synthese eines 5,9-Diaza[6]helicenes.....	31
3.1.3. Synthese verschiedener 6,9-Diaza[5]helicene.....	33
3.2. Untersuchung der Eigenschaften der Diazahelicene.....	43
3.2.1. Racematspaltung und Circular dichroismus.....	43
3.2.2. Absorptions- und Emissionsverhalten der 5,9-Diazahelicene.....	47
3.2.3. Absorptions- und Emissionsverhalten der 6,9-Diaza[5]helicene.....	52

3.3. Synthese nicht alternierender Kohlenwasserstoffe.....	59
3.3.1. Beiträge zur Synthese von Indeno[2,1-c]fluorenen.....	59
3.3.2. Synthese eines helikalen Indenofluorenradikals.....	67
3.3.3. Beiträge zur Synthese eines Systems mit siebengliedrigen Ringen.....	72
3.4. Untersuchung der Eigenschaften der Indenofluorene.....	75
3.4.1. Optische und elektronische Eigenschaften der Indeno[2,1-c]fluorene.....	75
3.4.2. Optische und elektronische Eigenschaften des Indenofluorenradikals.....	80
3.4.3. Aromatizität und Radikalcharakter des Indeno[2,1-c]fluorens.....	83
3.4.4. Aromatizität und Radikalcharakter des Indenofluorenradikals.....	88
3.4.5. Untersuchungen zur Racematspaltung des Indenofluorenradikals.....	94
4. Zusammenfassung.....	96
5. Experimentalteil.....	98
5.1. Allgemeines Vorgehen.....	98
5.1.1. Arbeitstechniken.....	98
5.1.2. Chemikalien und Lösemittel.....	98
5.1.3. Analytik.....	99
5.1.4. Quantenchemische Rechnungen.....	102
5.2. Allgemeine Synthesevorschriften.....	103
5.3. Synthesevorschriften.....	104
5.4. Kristallographischer Anhang.....	181
6. Literaturverzeichnis.....	182
7. Abkürzungsverzeichnis.....	190
8. Anhang.....	193
8.1. Beruflicher und Wissenschaftlicher Werdegang.....	193
8.2. Publikationen und Teilnahme an Fachtagungen.....	194
9. Danksagung.....	195

1. Einleitung und Grundlagen

1.1. Das Strukturmotiv der Helix

Das ästhetische Strukturmotiv der Helix findet sich auf unterschiedlichste Weise in Natur und Technik wieder. So sind schraubenförmige Wuchsformen in Flora und Fauna weit verbreitet. Insbesondere die Schalen von Weichtieren wie Muscheln und Schnecken sind davon geprägt. In vielen Fällen, wie z.B. bei *Helix pomatia*, der Weinbergschnecke, ist die charakteristische Form sogar namensgebend. Im Pflanzenreich winden sich u.a. die Ranken vieler Schlinggewächse spiralförmig um geeignete Stützstrukturen (ABB. 1, links).

In der Technik dient die Schraubenform häufig dazu, eine Drehbewegung in eine Längsbewegung umzuwandeln, wie z.B. bei Spiralbohrern, Gewindeschrauben oder Förderschnecken, die schon seit der Antike zum Materialtransport eingesetzt werden. Darüber hinaus lassen sich längliche Objekte durch eine helikale Struktur deutlich kompakter gestalten, was z.B. bei Wendeltreppen, Schraubenfedern oder Spiralkabeln ausgenutzt wird (ABB. 1, mittig).^[1,2]

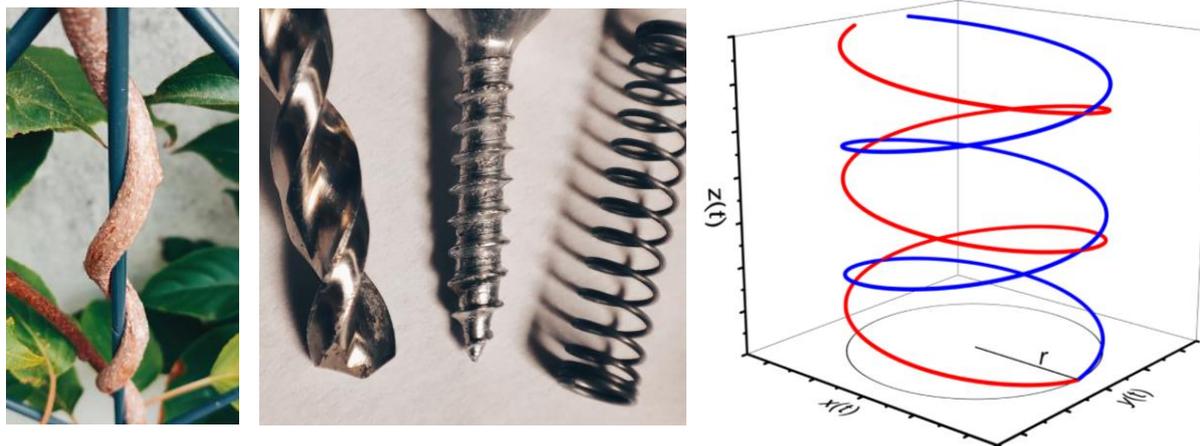


ABBILDUNG 1: Helikaler Wuchs von *Actinidia deliciosa* um eine Stützstruktur (links), helikale Strukturen in der technischen Anwendung (mittig), konstruierte rechtsgängige (blau) und linksgängige (rot) Helices (links)

Aus mathematischer Sicht ist die Helix eine schraubenförmige Raumkurve. Sie kann durch einen Punkt beschrieben werden, der sich bezüglich der x,y -Ebene auf einem Kreis mit dem Radius r bewegt während seine z -Koordinate gleichmäßig ansteigt. Je nach Bewegungsrichtung auf der Kreisbahn ergeben sich dabei zwei Windungsrichtungen und die Helix kann als rechtsgängig (blau) oder linksgängig (rot) klassifiziert werden (ABB. 1, rechts).^[3]

1. Einleitung und Grundlagen

Auch in der Biochemie ist die Helix von großer Bedeutung. Auf der Ebene biologischer Makromoleküle bildet sie eines der wichtigsten Struktur motive für die räumliche Organisation der Bausteine des Lebens selbst. Ob in der Doppelhelix der DNA, der α -Helix der Sekundärstruktur von Proteinen oder den helikalen Amyloseketten – überall zeigt sich die Schraubenform (ABB. 2).^[1]

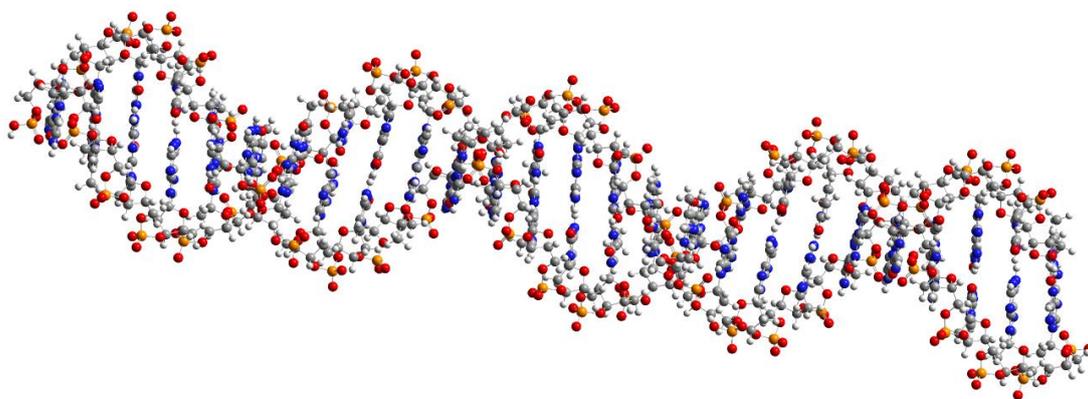


ABBILDUNG 2: Kurzer Abschnitt des helikalen DNA-Doppelstranges

1.2. Helicene

1.2.1. Definition und allgemeine Eigenschaften

Statt in den großen biologischen Makromolekülen kann Helikalität aber auch in kleineren Strukturen auftreten. Werden z.B. Benzolringe fortlaufend in *ortho*-Stellung aneinanderkondensiert, zwingt eine steigende intramolekulare Abstoßung die resultierenden Moleküle ebenfalls in die Form der Helix.^[2,4]

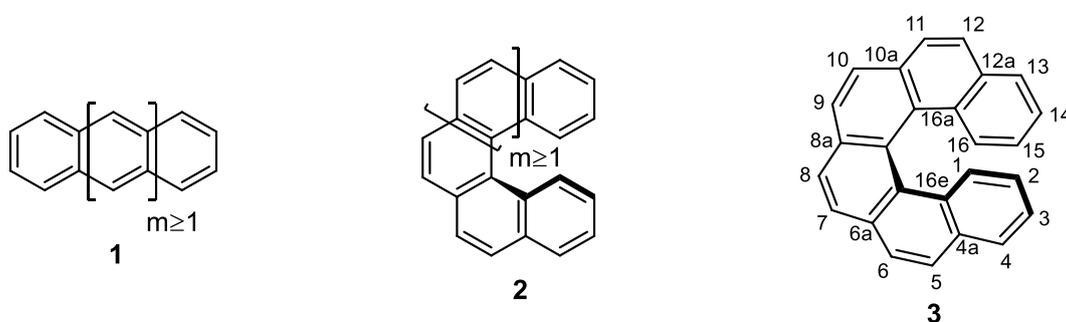


ABBILDUNG 3: Acene, Carbohelicene und das [6]Helicen mit Nummerierung der Gerüststruktur

In Anlehnung an die geradlinigen Acene 1 wurden derartige Verbindungen 2 von Newman et al. 1956 erstmals als „Helicene“ bezeichnet.^[5,6] Analog zu ihren linearen Verwandten wurde dabei die Anzahl der *ortho*-kondensierten Benzolringe n durch Vorstellen eines entsprechenden griechischen

1. Einleitung und Grundlagen

Zahlwortes oder arabischer Ziffern in eckigen Klammern [n] angegeben. Dadurch erhielt z.B. das seinerzeit noch neuartige Phenanthro[3,4-c]phenanthren (3) den Namen Hexa- bzw. [6]Helicen.^[5,7] Diese Form der Benennung hat sich in der Folge rasch als eingängigere Alternative zur IUPAC-Nomenklatur durchgesetzt. Die Reihe der Verbindungen 2 wurde inzwischen bis zum [16]Helicen erweitert.^[8]

Neben den idealtypischen Carbohelicen 2 umfasst der Helicenbegriff heute alle *ortho*-kondensierten polycyclischen aromatischen oder heteroaromatischen Verbindungen, die durch eine gewinkelte Anordnung von mindestens fünf Ringen eine schraubenförmige Molekülstruktur annehmen.^[9] Damit werden u.a. auch die äußerst vielfältigen Heterohelicene berücksichtigt, von denen drei Beispiele 4–6 in ABB. 4 gezeigt sind.

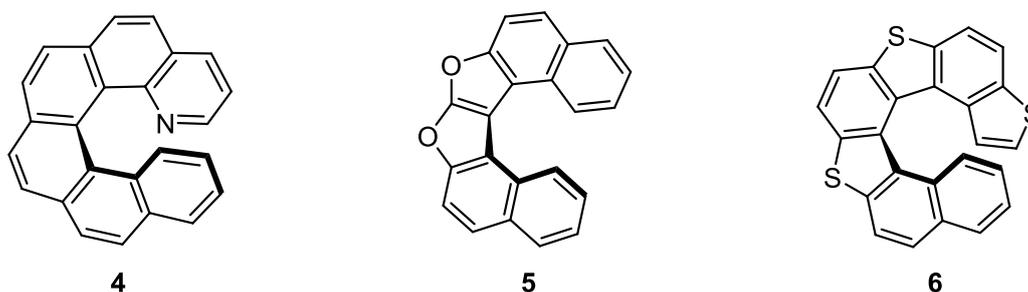


ABBILDUNG 4: Drei Beispiele der Heterohelicene

Bei der Benennung von Heterohelicenen ist entsprechend der Austauschnomenklatur das „a“-Präfix der jeweiligen Heteroatome zu ergänzen.^[7,10] Die Position der Heteroatome, aber auch anderer Substituenten am Helicen, kann dabei mit Hilfe der von Newman et al. vorgeschlagenen Nummerierung des Helicenskeletts (3, ABB. 3) angegeben werden.^[5]

So können die Heterohelicene in ABB. 4 als 1-Aza[6]helicen (4), 7,8-Dioxa[6]helicen (5) und 3,6,9-Trithia[7]helicen (6) bezeichnet werden. Da die Benennungsform aber offensichtlich keine Rückschlüsse auf die Größe der Einzelringe, die den Polycyclus aufbauen, zulässt, ist bei ihrer Verwendung unbedingt auf eine Abbildung zu verweisen. Die Größe der Einzelringe hat einen erheblichen Einfluss auf die Struktur der Helicene, da die *ortho*-Kondensation von sechsgliedrigen Ringen zu einer engeren Kurvenform führt als die Kondensation von fünfgliedrigen Ringen.^[6,11]

Aus den zwei möglichen Windungsrichtungen der Helix ergibt sich für die Helicene eine Chiralität, ohne dass ein Stereozentrum in den Molekülen vorhanden ist. Nach den CIP-Regeln ist das linksgängige Enantiomer als (*M*)-Helicen („minus“) und das rechtsgängige als (*P*)-Helicen („plus“) zu kennzeichnen (ABB. 5).^[12]

1. Einleitung und Grundlagen

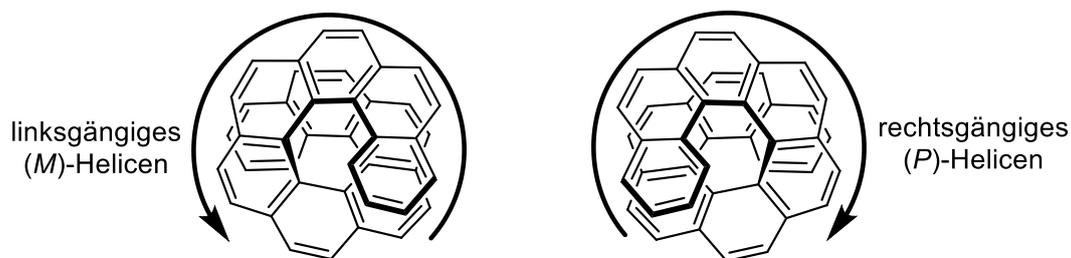
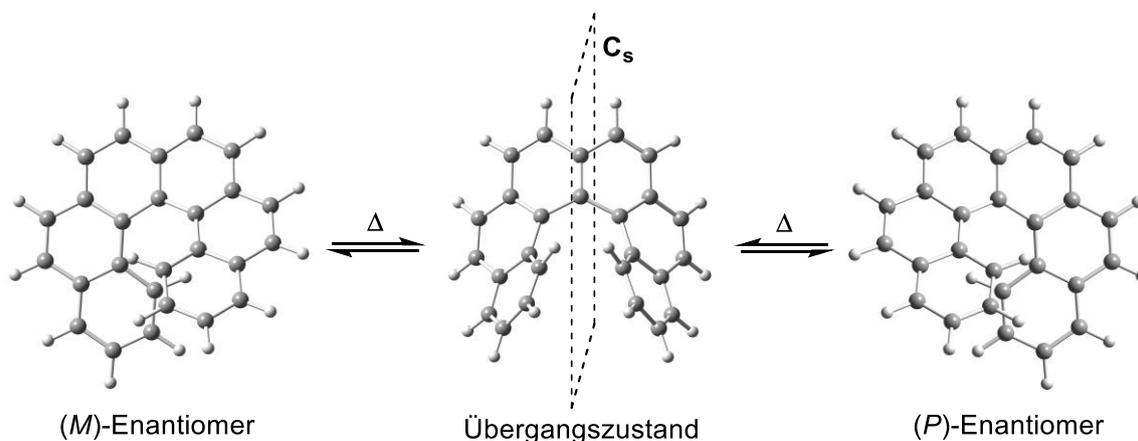


ABBILDUNG 5: Windungsrichtungen und CIP-konforme Bezeichnung der Helicene

Es ist aber auch eine thermische Racemisierung möglich. Diese verläuft für Helicene mit bis zu sieben sechsgliedrigen Ringen über einen einzigen achiralen Übergangszustand mit C_s -Symmetrie (SCHEMA 1), für größere Helicene ist der Mechanismus dagegen mehrstufig. Die Geschwindigkeit der Racemisierung nimmt ab, je größer die Energiedifferenz zwischen Grund- und Übergangszustand, die sogenannte Inversions- oder Racemisierungsbarriere, ist. Diese Barriere hängt wiederum von der Struktur des Helicens ab und steigt mit zunehmenden Anzahl *ortho*-kondensierter Ringe oder durch sterische Reste an den nach innen gerichteten Positionen der terminalen Ringe.^[13,14]



SCHEMA 1: Thermische Racemisierung der Helicene

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Helicene werden im Wesentlichen durch ihr ausgedehntes delokalisiertes π -System und ihre besondere Struktur beeinflusst. So sind Helicene typische polycyclische Aromaten. Der Verlust des aromatischen Charakters durch das Abweichen aus der Planarität ist im Vergleich zu flachen Analoga wie Acenen oder Phenacenen sehr gering.^[15,16]

Wie viele andere polycyclische Aromaten sind Helicene leicht polarisierbar und können als π -Donoren mit π -Akzeptoren Charge-Transfer-Komplexe ausbilden.^[17] Auch zwischen den Helicene-molekülen wirken starke π - π -Wechselwirkungen, die säulenförmig übereinandergestapelte Moleküle in Kristallen oder Aggregaten bedingen. Die Wechselwirkung zwischen homochiralen Molekülen ist

1. Einleitung und Grundlagen

dabei stärker, was zu einer selbstständigen Trennung oder Anreicherung der Enantiomere in den Molekülverbänden führen kann.^[18,19] Im Gegensatz zu planaren Polycyclen besitzen Helicene trotz der intermolekularen π - π -Wechselwirkungen eine relativ gute Löslichkeit in den meisten organischen Lösemitteln.^[2,6]

In der Reihe der Carbohelicene 2 verringert sich die HOMO-LUMO-Lücke auch bei stetiger Vergrößerung des konjugierten Systems nur wenig, das Absorptionsverhalten und die damit verbundene charakteristische gelbe Farbe bleiben nahezu unverändert.^[20] Helicene sind in der Regel fluoreszent. Die unmodifizierten Stammkörper zeigen jedoch nur geringe Quantenausbeuten.^[2,4,6]

Von besonderem Interesse sind die chiroptischen Eigenschaften der Verbindungsklasse. So besitzen Helicene außergewöhnlich hohe spezifische Drehwinkel $[\alpha]$ in der Größenordnung von 10^3 – 10^4 . Der typische Drehwinkel anderer optisch aktiver Verbindungen liegt dagegen meist im Bereich bis 10^2 . Dies kann dadurch erklärt werden, dass sich die Chiralität bei Helicenen nicht auf einzelne Stereozentren, sondern auf den gesamten Chromophor bezieht. Bezüglich des Drehwinkels gilt außerdem, dass (*M*)-Helicene immer linksdrehend (–) und (*P*)-Helicene immer rechtsdrehend (+) sind.^[21]

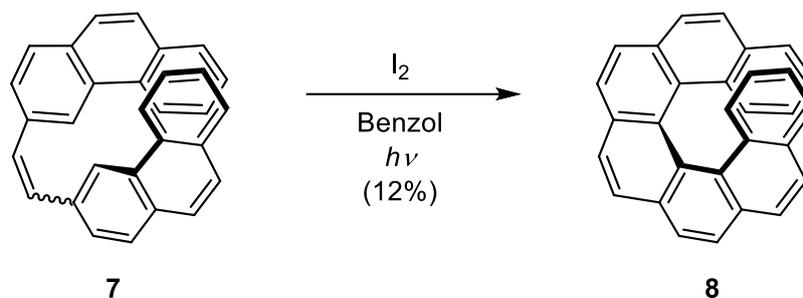
Die Aufnahme von CD-Spektren zeigt des Weiteren eine starke Wechselwirkung mit zirkular polarisiertem Licht. Umgekehrt ist auch das von den Helicenen emittierte Licht immer zirkular polarisiert.^[22]

1.2.2. Synthese

Die Möglichkeiten, Helicene darzustellen, sind sehr vielfältig. Für den Aufbau der Grundstruktur haben sich jedoch einige Synthesestrategien als besonders nützlich erwiesen. Diese werden oft durch bestimmte Reaktionstypen geprägt, die als Schlüsselschritt der Helicensynthese dienen und im Folgenden anhand einfacher Beispiele vorgestellt werden sollen.^[2,4,6]

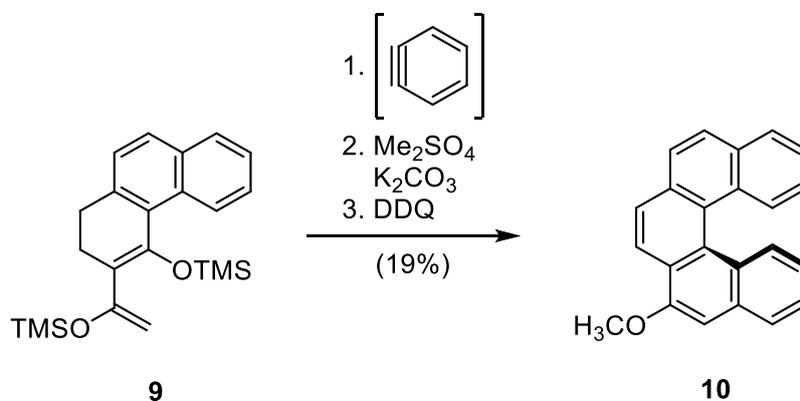
Die Photocyclisierungen von Stilbenanaloga wie 7 (SCHEMA 2) ist eine der ältesten, aber auch aktuell eine der am häufigsten genutzten Methoden bei der Helicensynthese.^[7,23,24] Insbesondere der einfache Zugang zu den stilbenartigen Vorläufermolekülen über die Wittig-Olefinierung macht diesen Reaktionstyp so erfolgreich. Nachteilig ist, dass die Cyclisierung an verschiedenen Positionen der Vorläufermoleküle stattfinden kann und dass zum Unterdrücken intermolekularer Photoreaktionen in starker Verdünnung gearbeitet werden muss.^[2,4,6]

1. Einleitung und Grundlagen



SCHEMA 2: Anwendung der Photocyclisierung bei einer Helicensynthese nach *Flammang-Barbieux et al.*^[23]

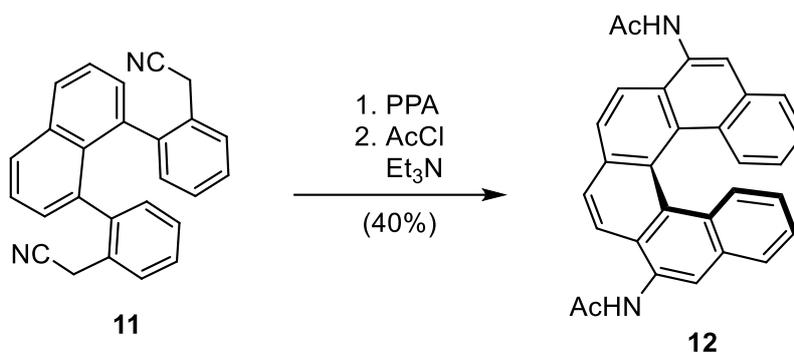
Die *Diels-Alder*-Reaktion ist dagegen eine gute Methode zur Herstellung von Helicenen in großem Maßstab, erfordert jedoch sehr spezielle Vorläufermoleküle (SCHEMA 3).^[25] Edukte wie die Verbindung **9** müssen entsprechend ihrer Rolle als Dien möglichst elektronenreich oder im umgekehrten Fall als Dienophil möglichst elektronenarm sein. Dadurch wird die Substratbreite des Reaktionstyps deutlich eingeschränkt.^[2,4,6]



SCHEMA 3: Anwendung der *Diels-Alder*-Reaktion bei einer Helicensynthese nach *Del Mar Real et al.*^[25]

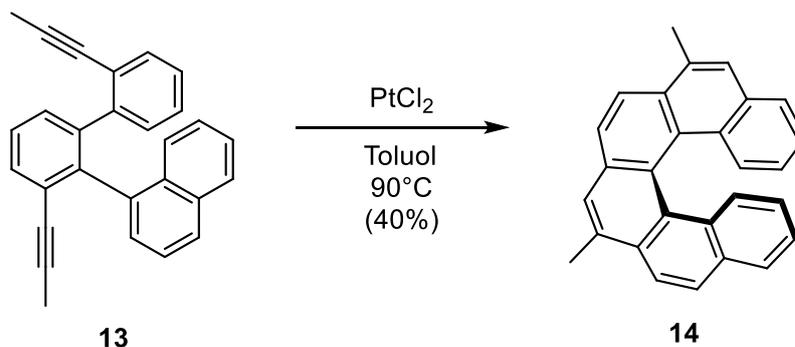
Elektrophile Substitutionen im Stile der *Friedel-Crafts*-Acylierung stellen ebenfalls eine effektive Cyclisierungsmethode dar (SCHEMA 4).^[26] Die Anwendung dieses Reaktionstyps in der Helicensynthese erfolgt bereits lange, durch die schwierige Darstellung geeigneter Vorläufermoleküle zunächst aber nur in wenigen Fällen. Erst die effizienten Pd-katalysierten Kreuzkupplungen, die den Zugang zu Oligophenyledukten wie **11** erleichterten, machten die elektrophile Substitution interessant.^[2,4,6]

1. Einleitung und Grundlagen



SCHEMA 4: Anwendung *Friedel-Crafts*-artiger Reaktionen bei einer Helicensynthese nach *Pieters et al.*^[26]

Die letzte der hier vorgestellten Reaktionen ist eine doppelte Pt-katalysierte Cycloisomerisierung. (SCHEMA 5).^[27] Sie sollte als typisches Beispiel für eine der unzähligen metallkatalysierten Ringschlussreaktionen aufgefasst werden, die zur Helicensynthese geeignet sind. Als Alternativbeispiele für metallkatalysierte Reaktionen können u. a. auch Ringschlussmetathesen oder Cycloadditionen genannt werden. Der einfache Zugang zu den Vorläufermolekülen über Kreuzkupplungen, die Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen, wenige Nebenreaktionen und daraus resultierend relativ hohe Ausbeuten erklären die häufige Anwendung metallkatalysierter Cyclisierungen.^[2,4,6]



SCHEMA 5: Anwendung einer metallkatalysierten Reaktion bei einer Helicensynthese nach *Storch et al.*^[27]

Alle hier vorgestellten Reaktionen liefern racemische Produktgemische. Unter Ausnutzen der Enantiomerenanreicherung von Helicenen im Kristall erfolgte die Trennung früher oft durch händisches Sortieren.^[28,29] Auch die Bildung von Charge-Transferkomplexen mit chiralen π -Akzeptoren wurde zur Racematspaltung genutzt.^[30] Heute erfolgt die Enantiomerentrennung meist nur noch durch säulenchromatographische Aufreinigung per HPLC mit chiraler stationärer Phase.^[2,4,6]

Von den vorgestellten Reaktionen sind aber auch asymmetrische Varianten bekannt. So kann die Bestrahlung mit zirkular polarisiertem Licht während der Photocyclisierung nach einem noch unge-

1. Einleitung und Grundlagen

klärten Mechanismus zu einer Enantiomerenanreicherung führen.^[6,31] Bei metallkatalysierten Cyclisierungen kann dies durch die Verwendung chiraler Liganden erreicht werden, während bei der *Diels-Alder*-Reaktion z.B. der Einsatz chiraler Substrate zur Enantioselektivität führt.^[2,4,6,32–35]

Neben den Carbohelicenen können auch die Heterohelicene mit Hilfe der hier vorgestellten Reaktionen synthetisiert werden, wenn die Vorläufermoleküle bereits heterocyclische Bausteine enthalten. Heteroatome können aber auch durch die Cyclisierungsreaktion selbst in den Polycyclus eingeführt werden. Dies ermöglicht neben den vier vorgestellten Reaktionstypen die Anwendung weiterer Cyclisierungsmethoden in Abhängigkeit vom Heteroatom.^[2,4,6]

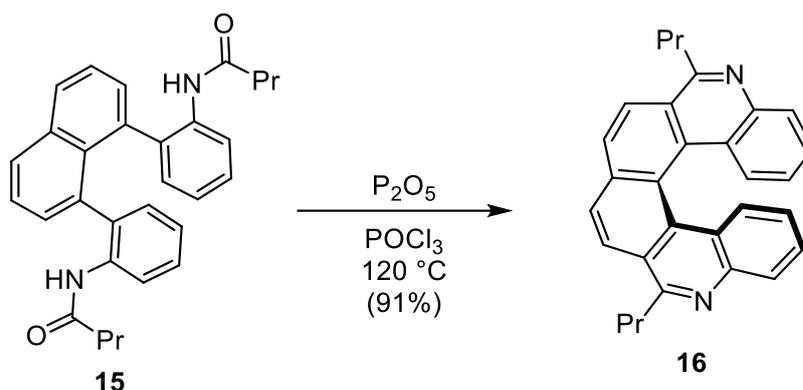
1.2.3. Azahelicene

Durch den Einbau von Heteroatomen in Aromaten können bestehende Eigenschaften manipuliert und neue hervorgerufen werden. Heteroatome bringen z.B. ein permanentes Dipolmoment ein oder stellen durch etwaige freie Elektronenpaare Positionen dar, die Reaktionen oder Wechselwirkungen mit anderen Molekülen ermöglichen, welche mit reinen Kohlenwasserstoffen nicht denkbar sind. Auch wichtige Merkmale der elektronischen Struktur, wie z.B. die HOMO-LUMO-Lücke, das Absorptions- und Emissionsverhalten oder die Redoxeeigenschaften können verändert werden.^[36]

Stickstoff ist dabei das am häufigsten verwendete Element, da *N*-Heterocyclen in der Regel stabile Verbindungen darstellen und zahlreiche Methoden zur Einführung dieses Heteroatoms bekannt sind.^[36,37] Für den Aufbau von Polyaromaten, die sechsgliedrige *N*-Heterocyclen enthalten, hat sich vor allem die *Bischler-Napieralski*-Reaktion etabliert, die im Sonderfall der Phenanthridinsynthese gelegentlich auch *Morgan-Walls*-Reaktion genannt wird. Mechanistisch handelt es sich um die elektrophile aromatische Substitution von Amiden nach deren Aktivierung durch ein Dehydratisierungsreagenz. Als Mittel zur Dehydratisierung dienen klassischerweise sehr harsche Reagenzien wie z.B. POCl₃, PCl₅ oder P₂O₅, die aber auch durch mildere Substanzen auf der Basis von Tf₂O ersetzt werden können.^[38,39]

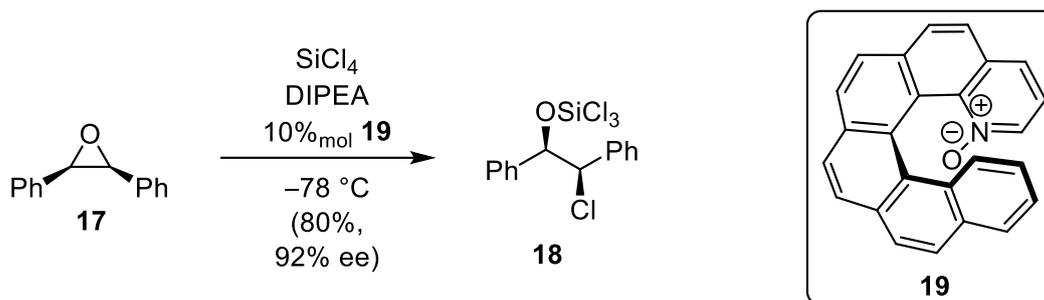
Die *Bischler-Napieralski*-Reaktion lässt sich auch zur Synthese von Azahelicenen einsetzen, wie von *Weiß* et al. und *Gong* et al. gezeigt wurde. Die Autoren nutzten den Reaktionstyp jeweils um verschiedene Diazahelicene wie z.B. **16** aus *ortho*-amidierten Oligophenylene herzustellen (SCHEMA 6).^[40,41] Ansonsten erfolgt die Synthese von Azahelicenen fast ausschließlich durch Photocyclisierung und nur in wenigen Fällen über andere Reaktionen.^[42,43]

1. Einleitung und Grundlagen



SCHEMA 6: Anwendung der *Bischler-Napieralski*-Reaktion bei einer Helicensynthese nach Gong et al.^[41]

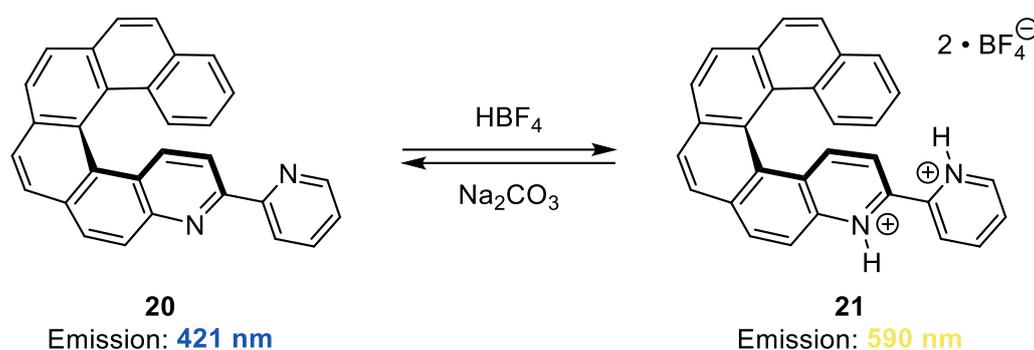
Der einfache Zugang zu Azahelicenen ist äußerst wertvoll, da sich in diesen Verbindungen die besonderen Eigenschaften der Helicene mit denen der *N*-Heterocyclen verbinden, woraus sich interessante Anwendungsmöglichkeiten ergeben. So konnten reine Kohlenwasserstoffe wie das [6]Helicene **3** aufgrund fehlender Wechselwirkungen bisher nur als chirale Induktoren in der autokatalytischen *Soai*-Reaktion eingesetzt werden.^[44] Das von Takenaka et al. aus dem 1-Aza[6]helicene **4** hergestellte *N*-Oxid **19** hingegen bewirkt als vollwertiger asymmetrischer Organokatalysator die enantioselektive Öffnung von Epoxiden (SCHEMA 7), ein entsprechendes 2-Aminopyridiniumion die Addition von Dihydroindolen an Nitroalkene.^[45,46]



SCHEMA 7: Ein Diazahelicene als Grundlage für einen asymmetrischen Organokatalysator^[45]

Die für Leuchtstoffe interessante Fähigkeit zur zirkular polarisierten Lumineszenz hat zur Untersuchung zahlreicher Helicene geführt. Die meisten sind jedoch nur in der Lage, blaues Licht mit niedrigen Quantenausbeuten zu emittieren.^[22,47] Viele Azahelicene wie z.B. das Pyridyl-4-aza[6]helicene **20** von Saleh et al. zeigen dagegen nach einer Koordination oder Protonierung des enthaltenen Stickstoffs eine deutlich effizientere und rotverschobene Fluoreszenz (SCHEMA 8).^[41,48-51] Die Koordination von Bor und an BODIPY-Fluoreszenzfarbstoffe angelegte Strukturen erweisen sich dabei als besonders vielversprechend.^[47,52,53]

1. Einleitung und Grundlagen



SCHEMA 8: Veränderung des Emissionsverhaltens eines Azahelicens bei Protonierung ^[50]

Azahelicene könnten auch in der Biochemie eingesetzt werden. Aromatische Systeme sind häufig in der Lage zwischen DNA-Basenpaaren zu interkalieren, was z.B. in der Krebstherapie genutzt wird.^[54-57] Insbesondere stickstoffhaltige heteroaromatische Verbindungen wie Phenanthridine und Phenanthroline bzw. deren entsprechende Azaareniumionen sind aufgrund ionischer Wechselwirkungen mit dem Phosphatrückgrat hierfür geeignet.^[58-60] Dies wurde auch schon für *N*-alkylierte Azahelicene beobachtet.^[61] Helicen-Enantiomere zeigen im Gegensatz zu planaren Systemen aber eine zusätzliche Selektivität gegenüber links- und rechtsgängigen DNA-Strukturformen.^[62,63]

1.3. Nicht alternierende Kohlenwasserstoffe

1.3.1. Definition und Überblick

Ungesättigte konjugierte Kohlenwasserstoffe lassen sich in die zwei Klassen der „alternierenden“ und der „nicht alternierenden“ Kohlenwasserstoffe aufteilen. Um als alternierend zu gelten, muss es möglich sein, alle C-Atome eines Systems in zwei Gruppen aufzuteilen und so anzuordnen, dass alle Atome der einen Gruppe nur Atome der anderen Gruppe als direkte Nachbarn haben. Ist dies nicht möglich und hat mindestens ein Atom einen direkten Nachbarn aus der gleichen Gruppe, so wird das System als nicht alternierend bezeichnet.^[64]

Dies lässt sich anhand der in **ABB. 6** gezeigten Isomere Naphthalin (**22**) und Azulen (**23**) verdeutlichen. Entsprechend der durch Farbmarkierungen (blau, rot) kenntlich gemachten Gruppen der C-Atome und ihrer Anordnung ist das Naphthalin ein alternierender und das Azulen mit zwei direkt nebeneinanderliegenden Atomen derselben Gruppe ein nicht alternierender Kohlenwasserstoff. Grundsätzlich sind alle offenkettigen Systeme und alle Ringsysteme, die nur Ringe mit einer

1. Einleitung und Grundlagen

geraden Zahl an Kohlenstoffatomen besitzen, alternierend. Dagegen sind alle Ringsysteme die ungeradzahlige Ringe enthalten nicht alternierend.^[65,66]

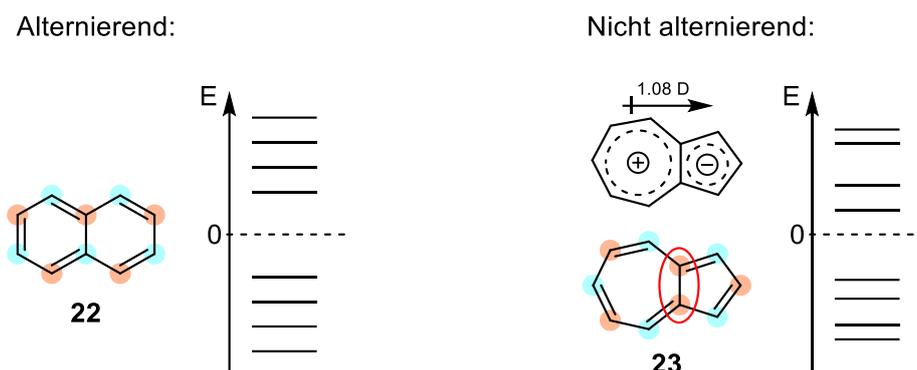


ABBILDUNG 6: Die isomeren Verbindungen Naphthalin (22) und Azulen (23) als Beispiele für alternierende und nicht alternierende Verbindungen und ihre unterschiedliche elektronische Struktur

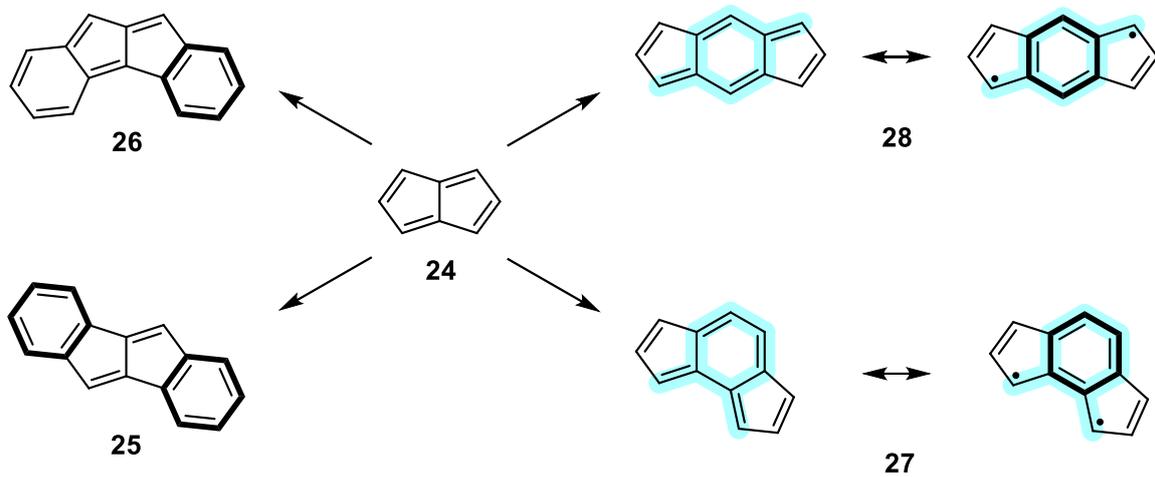
Die beiden Klassen der Kohlenwasserstoffe unterscheiden sich erheblich in ihrer elektronischen Struktur. Während die Energien und die Koeffizienten von bindenden und antibindenden Orbitale in der *Hückel*-Näherung bei alternierenden Kohlenwasserstoffen symmetrisch zueinander sind, ist dies bei den nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen nicht der Fall.^[65]

Eine Folge davon ist beispielsweise das stark abweichende Absorptionsverhalten der gezeigten Isomere. Naphthalin besitzt eine Hauptabsorptionsbande bei einer Wellenlänge von 312 nm und erscheint farblos, während Azulen mit einer Bande bei 585 nm blau gefärbt ist.^[67] In weiterer Folge wird auch die Ladungsverteilung davon beeinflusst. Bei alternierenden Systemen ist die Ladung gleichmäßig über das Molekül, während sie bei nicht alternierenden Systemen meist ungleichmäßig verteilt ist. Azulen erhält dadurch seinen charakteristischen Dipolcharakter mit positiver Teilladung im Siebenring und negativer Teilladung im Fünfring und wird dementsprechend häufig als Verbindung aus einem Tropyliumkation und einem Cyclopentadienylanion beschrieben.^[65,66]

1.3.2. Indenofluorene

Pentalen (24) ist ebenfalls ein nicht alternierender Kohlenwasserstoff (SCHEMA 9). Im Gegensatz zu Azulen (23) ist Pentalen jedoch antiaromatisch und daher instabil. Ohne Substituenten, die für eine sterische oder elektronische Stabilisierung sorgen, kann der unsubstituierte Stammkörper 24 nur bei tiefen Temperaturen in der Argonmatrix isoliert werden.^[66,68,69]

1. Einleitung und Grundlagen



SCHEMA 9: Durch Benzokondensation aus Pentalen ableitbare Strukturen

Durch Kondensation von Benzolringen mit dem System aus zwei fünfgliedrigen Ringen lassen sich weitere nicht alternierende Kohlenwasserstoffe bilden. Das Anfügen zweier Benzolringe ergibt die Dibenzopentalene **25** und **26**, wobei die Struktur **25** mit zwei *Clar*-Sextetten ohne weitere Substituenten stabil ist. Sie wurde bereits 1912 dargestellt, ist aber wegen ihres antiaromatischen Charakters auch in jüngerer Zeit noch Gegenstand intensiver Forschung.^[70–73]

Das Einfügen eines Benzolringes zwischen die beiden fünfgliedrigen Ringe resultiert im *as*- (**27**) oder im *s*-Indacen (**28**). Beide Verbindungen lassen sich in der gezeigten Form nicht isolieren. Sie sind nicht nur antiaromatisch, sondern können durch „proaromatische“ Xylylen-Teilstrukturen unter Ausbildung eines *Clar*-Sextetts zusätzlich einen diradikalischen Charakter annehmen, wie es z.B. auch beim *Thiele*- (**29**) oder beim *Tschitschibabin*-Radikal (**30**) beobachtet wird (ABB. 7).^[66,68,69,74]

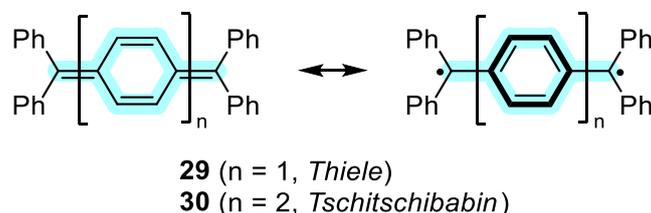


ABBILDUNG 7: *Thiele*- und *Tschitschibabin*-Radikal als Beispiele proaromatischer Verbindungen

Das Anknüpfen weiterer Benzolringe an die Indacene führt schließlich zu den Indenofluorenen (IF), einer Stoffklasse der alternierenden Kohlenwasserstoffe, die im letzten Jahrzehnt insbesondere von der Gruppe um *Haley* intensiv untersucht wurde (ABB. 8).^[74,75]

Je nach Anordnung der Ringe können bis zu zwei *Clar*-Sextette in den geschlossenschaligen Strukturen formuliert werden, was in Analogie zum Dibenzopentalen **25** eine erhebliche Stabilisierung der

1. Einleitung und Grundlagen

IF gegenüber den unmodifizierten Indacenen 27 und 28 bedeutet. Die Verbindungen 31–33 sind nach dem Einführen sperriger Substituenten (-R) an den fünfgliedrigen Ringen luftstabil.^[76–78] Dagegen zeigen die Verbindungen 34 und 35, die jeweils nur ein *Clar*-Sextett enthalten, unter den gleichen Bedingungen einen langsamen Zerfall.^[79,80]

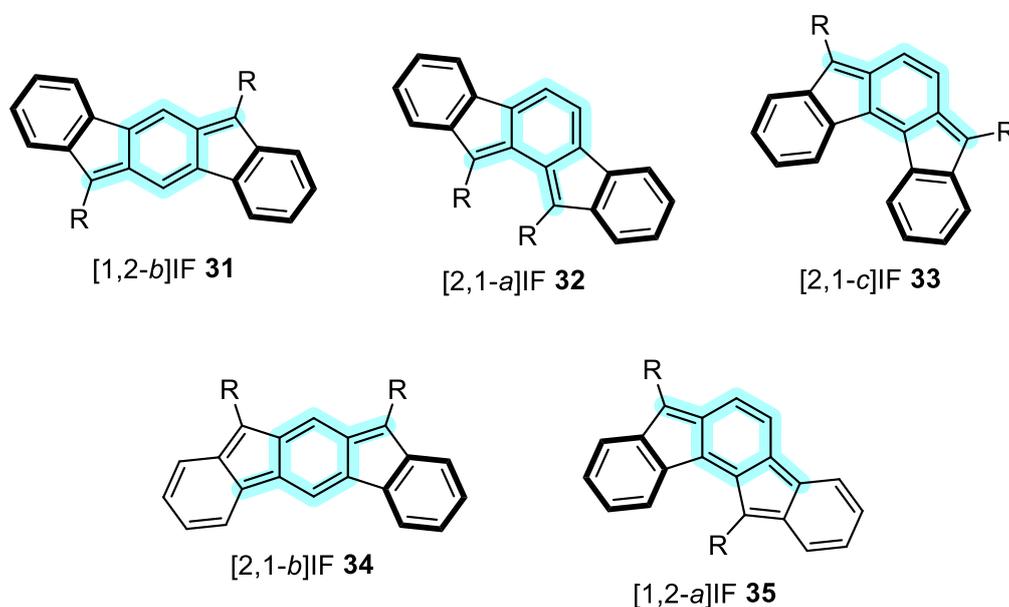


ABBILDUNG 8: Die fünf möglichen Isomere der Indenofluorene (IF)

Durch den Xylylenkern lassen sich für alle fünf IF offenschalige Grenzstrukturen mit jeweils drei *Clar*-Sextetten formulieren. Die Verbindungen 31–33 gewinnen dadurch gegenüber der geschlossenschaligen Konfiguration einen, die Verbindungen 34 und 35 zwei Benzolringe dazu. Dies führt zu einem Diradikalcharakter, der bei den Verbindungen 31–33 relativ schwach, bei 34 und 35 jedoch stark ausgeprägt ist.^[66,68,74,75]

Neben dem Diradikalcharakter besitzen die IF auch die typischen Eigenschaften der nicht alternierenden Kohlenwasserstoffe. So ist die HOMO-LUMO-Lücke der Verbindungen typischerweise relativ klein. Entsprechende Absorptionsbanden liegen bei großen Wellenlängen des sichtbaren Spektrums oder sogar im NIR-Bereich. Die IF gelten zudem als elektronendefizient, da die Cyclopentadienringe analog zum fünfgliedrigen Ring im Azulen (23) durch Elektronenaufnahme einen aromatischeren Charakter zu erreichen suchen.^[66,68,74,75]

1.3.3. Nicht alternierende helikale Kohlenwasserstoffe

Statt durch den Einbau von Heteroatomen sollten sich die Eigenschaften polycyclischer Aromaten also auch durch das Ausbilden bestimmte Strukturmerkmale stark verändern lassen. Derartige Modifikationen der klassischerweise rein benzoiden Carbohelicene **2** sind bislang aber kaum untersucht. Die Verbindungen **36–38**, azulenhaltige Isomere der Carbohelicene (ABB. 9), stellen einige der wenigen Beispiele für nicht alternierende Helicene dar und wurden erst 2022 von *Duan et al.* synthetisiert.^[81]

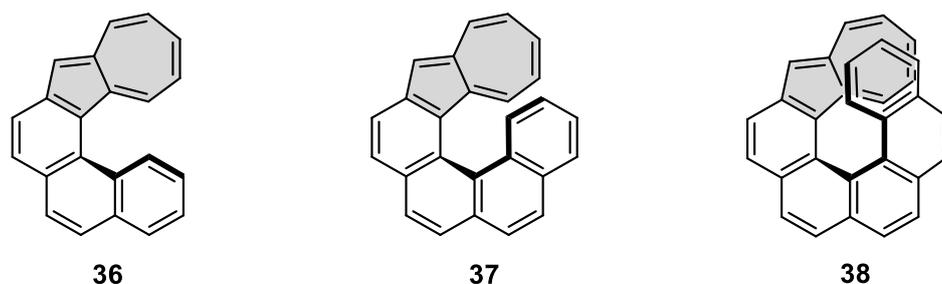


ABBILDUNG 9: Nicht alternierende Isomere der klassischen Carbohelicene^[81]

Helicene, die auf Indenofluorenstrukturen basieren, sind bisher sogar völlig unbekannt. Insbesondere die Struktur von [2,1-*c*]IF **33** würde sich hierfür im Prinzip anbieten, da die *ortho*-Kondensation von fünf Ringen bereits der grundlegenden Definition der Helicene entspricht. Wie von *Fixet al.* durch eine Kristallstrukturanalyse belegt werden konnte, weicht die Struktur von **33** aber nur minimal von der Planarität zur Schraubenform hin ab und besitzt eine sehr kleine Inversionsbarriere, womit ihr das entscheidende Merkmal der Helicene fehlt.^[78]

1.4. Aromatizität

1.4.1. Allgemeine Begriffsdefinition

Eine genaue Definition der Aromatizität ist schwierig. Grundsätzlich sind Aromaten aber Systeme, die durch eine zyklische Delokalisation von Elektronen eine erhöhte thermodynamische Stabilität aufweisen und dazu neigen, ihre Struktur im Verlauf chemischer Reaktionen zu bewahren.^[9] Diese Stabilisierung wird z.B. beim Vergleich der Hydrierungsenthalpien von $-205 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-49.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für den „Uraromaten“ Benzol (D_{6h}) und $-355 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-84.8 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) für das hypothetische, nicht

1. Einleitung und Grundlagen

delokalisierte *Kekulé*-Cyclohexatrien (D_{3h}) deutlich.^[82] Umgekehrt führen zyklisch delokalisierte Elektronen zu einer verminderten Stabilität von Antiaromaten.^[9]

Der Aromatizitätscharakter wird oft nach dem im Jahr 1931 vorgestellten *Hückel*-Konzept bewertet. Danach sind cyclische, planare und vollständig π -konjugierte Moleküle mit $[4n+2]$ delokalisierten Elektronen aromatisch.^[83] Antiaromaten werden dagegen durch $[4n]$ delokalisierte π -Elektronen definiert.^[84] Diese eingeschränkte Betrachtungsweise ist mittlerweile überholt, da es viele Fälle gibt, die durch die genannten Bedingungen falsch beurteilt würden.

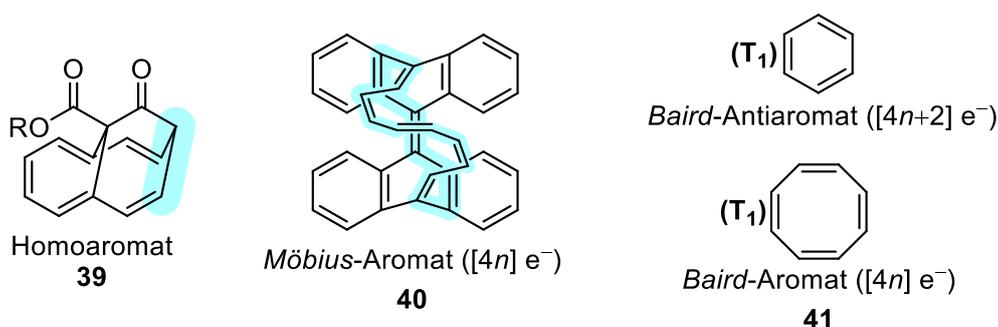


ABBILDUNG 10: Aromatizität außerhalb des *Hückel*-Konzeptes

Ein Beispiel hierfür ist das Molekül **39** aus der Gruppe der sogenannten Homoaromaten, bei welchen das vollständig konjugierte π -Elektronensystem unterbrochen ist und das nach *Hückel* eigentlich nicht aromatisch sein dürfte (ABB. 10).^[85] Ein weiteres Beispiel sind *Möbius*-Aromaten wie **40**, die nicht planar sind, sondern eine verdrehte Bandstruktur aufweisen. Dies führt dazu, dass nun Systeme mit $[4n]$ π -Elektronen aromatisch und $[4n+2]$ -Systeme antiaromatisch sind.^[86] Eine solche Inversion der *Hückel*-Elektronenregel findet sich nach *Baird* auch beim Wechsel vom Singulett-Grundzustand (S_0) in den niedrigsten Triplett-Zustand (T_1) (**41**).^[87]

1.4.2. Aromatizitätskriterien

Um den Aromatizitätscharakter eines Systems richtig beurteilen zu können, müssen sogenannte Aromatizitätskriterien betrachtet werden. Dabei handelt es sich neben der schwer zugänglichen energetischen Stabilisierung um weitere charakteristische Eigenschaften, die durch die zyklische Elektronendelokalisation hervorgerufen werden.^[9]

Entsprechend dem magnetischen Kriterium wird in (Anti)Aromaten durch Anlegen eines externen Magnetfeldes B_{ext} ein Ringstrom induziert. In Aromaten (ABB. 11, links) überwiegt dabei der

1. Einleitung und Grundlagen

Anteil des diatropen Stroms (blau). Dieser fließt in Bezug auf die Richtung des äußeren Magnetfeldes im Uhrzeigersinn und erzeugt ein lokales Magnetfeld B_{ind} das dem externen Feld entgegengesetzt ist. Antiaromaten sind durch einen paratropen Strom (rot) gekennzeichnet, der gegen den Uhrzeigersinn fließt und das äußere Magnetfeld verstärkt (ABB. 11, rechts).^[88]

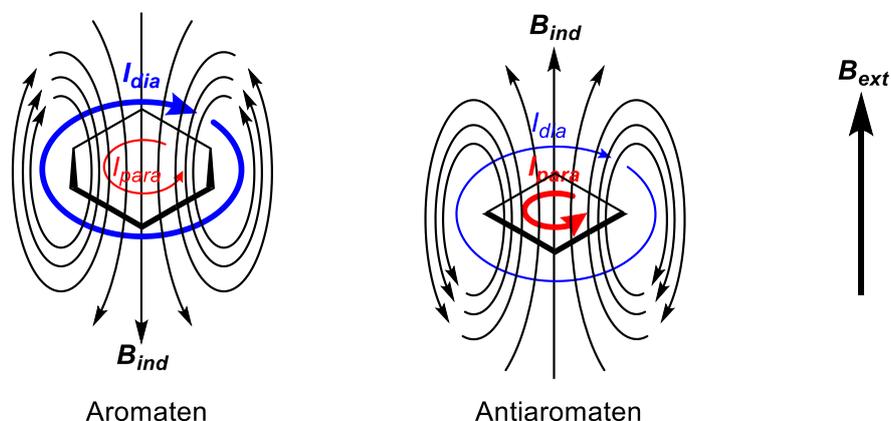


ABBILDUNG 11: Durch ein äußeres Magnetfeld B_{ext} in Aromaten (links) und Antiaromaten (rechts) induzierte Ringströme und daraus resultierende Magnetfelder B_{ind}

Der Ringstrom selbst ist experimentell nicht direkt zugänglich. Seine Auswirkungen lassen sich aber mit Hilfe der NMR-Spektroskopie an der chemischen Verschiebung δ beobachten. Wie ABB. 11 zeigt, steht das durch den diatropen Ringstrom erzeugte lokale Magnetfeld B_{ind} im Ringinneren des Aromaten dem äußeren Feld B_{ext} entgegen und schwächt es ab. Befinden sich dort NMR-aktive Kerne, so erfahren diese eine starke Abschirmung und entsprechende Signale werden ins Hochfeld, also zu niedrigeren oder negativen δ -Werten, verschoben. An der Ringaußenseite dagegen wird das externe Magnetfeld verstärkt, die dort lokalisierten Kerne werden entschirmt und ihre Signale ins Tieffeld zu höheren δ -Werten verschoben. Für den starken paratropen Ringstrom der Antiaromaten gilt jeweils das Umgekehrte.^[21]

Statt durch das Messen der chemischen Verschiebung, lässt sich die Ab- bzw. Entschirmung auch durch quantenchemische Rechnungen bestimmen. Die sogenannten NICS-Werte (Nucleus Independent Chemical Shift) sind nach Schleyer et al. als Negativ der totalen magnetischen Abschirmung definiert und können für einen beliebigen Punkt im Raum berechnet werden.^[89,90] Dadurch ist eine wesentlich detailliertere Untersuchung des Aromatizitätscharakters möglich als mit der NMR-Spektroskopie, die nur auf aktive Kerne an festen Positionen zurückgreifen kann.

Da Aromaten die Positionen an der Außenseite des Ringsystems entschirmen, sind die entsprechenden NICS-Werte positiv. Die starke Abschirmung im Ringinneren führt dagegen zu negativen

1. Einleitung und Grundlagen

NICS-Werten. Für Antiaromaten gilt erneut jeweils das Gegenteil. Meist wird der NICS-Wert im Ringzentrum, 1 Å über der Molekülebene bestimmt. Aromaten werden daher typischerweise mit negativen, Antiaromaten mit positiven NICS-Werten assoziiert.^[89] In der Literatur wird z.B. für Benzol ein $\text{NICS}(1)_{\pi,\text{ZZ}}$ -Wert von -31.3 ppm und für Cyclobutadien ein Wert von 45.9 ppm genannt.^[91]

Die magnetische Abschirmung und damit die NICS-Werte können durch verschiedene Faktoren beeinflusst werden. Insbesondere bei helikalen Systemen kann die räumliche Nähe zu anderen Molekülteilen zu starken Veränderungen der Werte führen.^[92] Es ist daher üblich, neben der Bestimmung der NICS-Werte weitere Verfahren anzuwenden.

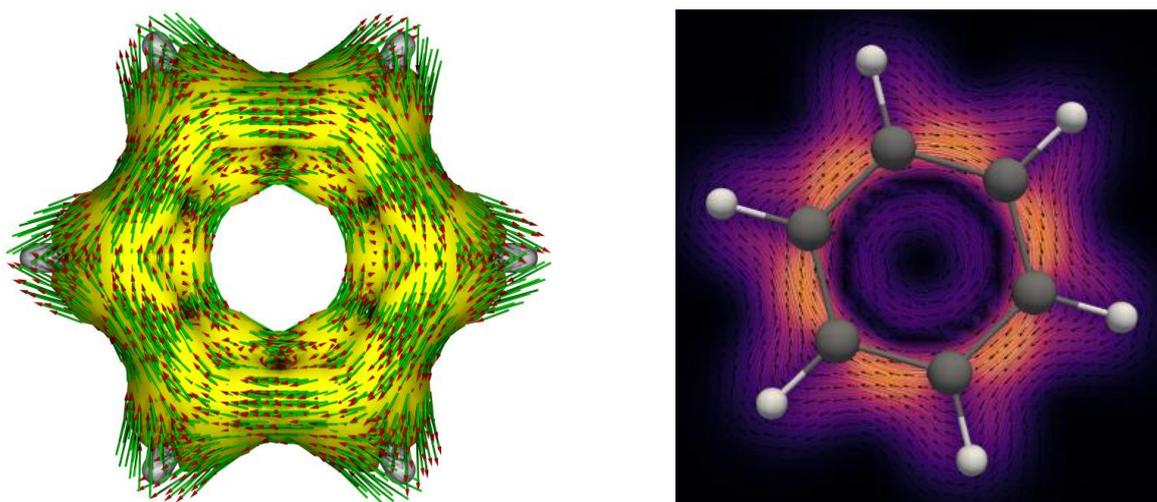


ABBILDUNG 12: Visualisierung des Ringstromes in Benzol durch das ACID-Verfahren (links) und das GIMIC-Verfahren (rechts)

Im Gegensatz zum Experiment ist der induzierte Ringstrom mit quantenchemischen Methoden auch direkt zugänglich. Häufig wird die sogenannte ACID-Methode (Anisotropy of the Induced Current Density) von *Herges et al.* genutzt, um den Strom und seine Richtung zu visualisieren. Dabei wird der Strom durch Vektorpfeile auf einer Isooberfläche dargestellt (ABB. 12, links).^[93,94]

Einen weiteren theoretischen Zugang zum Ringstrom bietet das GIMIC-Verfahren (Gauge Including Magnetically Induced Current) der Gruppe um *Sundholm*.^[88,95] Neben der Visualisierung des Ringstroms (ABB. 12, rechts) kann der induzierte Strom dabei auch quantifiziert werden, indem ausgehend vom Ringzentrum der parallel zu einer Bindung verlaufende Strom durch Integration berechnet wird (ABB. 13). Der Betrag der erhaltenen Werte entspricht der Stromstärke I bei einem Magnetfeld der Stärke 1 T. Das Vorzeichen gibt die Richtung an, wobei negative Werte paratropem und positive Werte diatropem Verhalten entsprechen. Für Benzol ergibt sich damit z.B. eine Stromstärke von $+11.8$ nA, für Cyclobutadien werden in der Literatur -19.9 nA angegeben.^[88]

1. Einleitung und Grundlagen

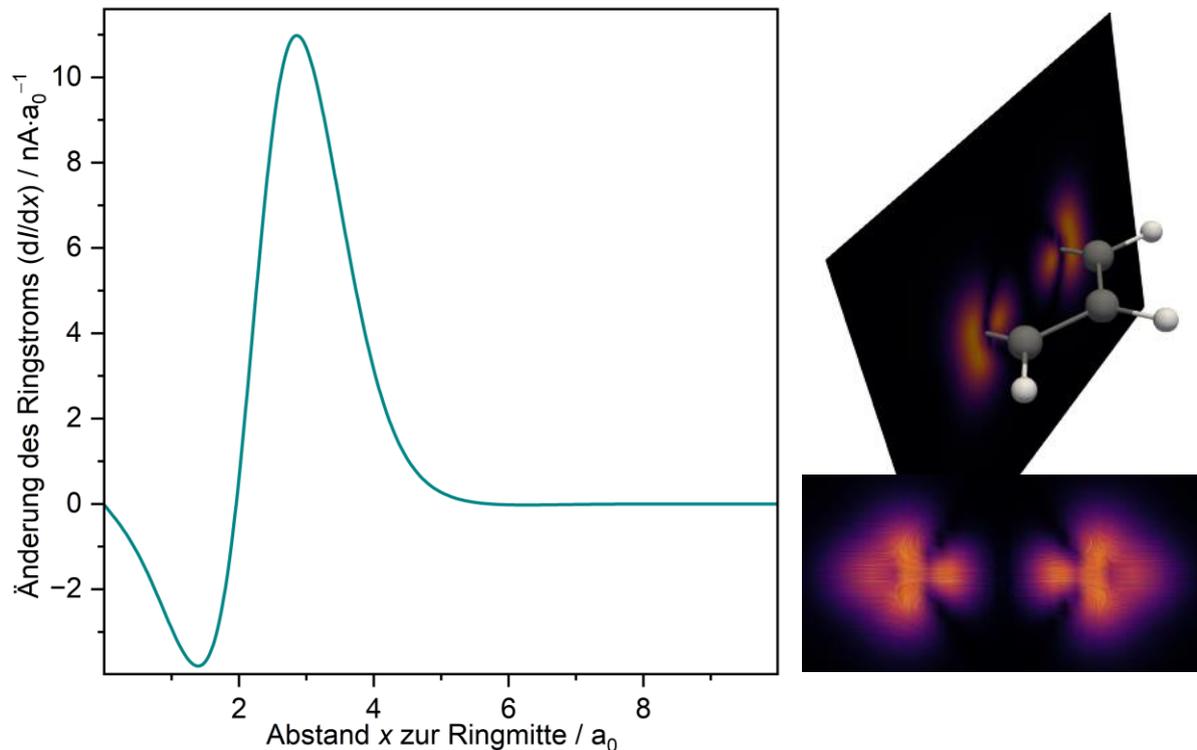


ABBILDUNG 13: Änderung des Ringstromes (dI/dx) in Benzol in Abhängigkeit vom Abstand zum Ringmittelpunkt (links), Visualisierung des Ringstroms parallel zu den C-C-Bindungen durch eine Schnittebene (rechts)

Neben dem bisher betrachteten magnetischen Kriterium kann auch die Struktur des Moleküls zum Abschätzen des aromatischen Charakters herangezogen werden. Grundlage dafür ist, dass in aromatischen Systemen durch die cyclische Delokalisation der Elektronen keine alternierenden Bindungslängen auftreten sollten, wie sie bei nichtaromatischen Polyenen beobachtet werden. Antiaromaten, wie z.B. Cyclobutadien, können ebenfalls eine Bindungslängenalternation aufweisen, da sie versuchen durch *Jahn-Teller-Verzerrung* ihrer ungünstigen Bindungssituation auszuweichen.^[96,97]

Für das Strukturkriterium ist die Berechnung des sogenannten HOMA-Index (Harmonic Oscillator Model of Aromaticity) üblich.^[97,98] Dabei werden die aus den Strukturdaten erhaltenen Bindungslängen R_i eines Moleküls mit der idealen Bindungslänge von Benzol $R_{opt} = 1.388 \text{ \AA}$ verglichen. Mit dem Normierungsfaktor $\alpha = 258 \text{ \AA}^{-2}$, der dafür sorgt, dass Benzol einen Index-Wert von +1.00 und das *Kekulé-Cyclohexatrien* einen Wert von 0.00 erhält, kann der Index für ein n -gliedriges System über folgende Formel berechnet werden:

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_i - R_{opt})^2$$

1. Einleitung und Grundlagen

Je stärker die R_i von R_{opt} abweichen oder alternieren, desto weiter sinkt der HOMA-Wert unter den Wert des Benzols. Dem entsprechenden Ringsystem kann dadurch ein nichtaromatischer oder antiaromatischer Charakter zugeordnet werden.

1.5. Quantenchemische Rechnungen

Grundlage quantenchemischer Ansätze ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\psi_0 = E_0\psi_0$$

Der differentielle Hamiltonoperator \hat{H} stellt die Gesamtenergie eines Vielteilchensystems aus Atomkernen und Elektronen als Summe der kinetischen und potentiellen Anteile dar, während E_0 den entsprechenden Zahlenwert annimmt.^[99-101] Da die Kerne viel schwerer sind als die Elektronen, bewegen sie sich im Verhältnis deutlich langsamer. Nach der *Born-Oppenheimer*-Näherung können die Kerne daher als ortsfest angenommen werden, wodurch sie keine kinetische Energie mehr besitzen und ihre gegenseitige Abstoßung zu einer Konstanten wird.^[102] Ein um die entsprechenden Terme reduzierter Hamiltonoperator führt zur vereinfachten „elektronischen“ Schrödingergleichung.^[99,101]

Kann diese Differentialgleichung gelöst werden, so enthält die Wellenfunktion ψ_0 alle möglichen Informationen über die n Elektronen im Feld der statischen Kerne. Der Erwartungswert einer Observablen $\langle O \rangle$ errechnet sich dann durch das Einsetzen des zugehörigen Operators \hat{O} :

$$\langle O \rangle = \int \dots \int \psi_0^* \hat{O} \psi_0 dx_1 \dots dx_n$$

Als zentrales Problem der quantenchemischen Betrachtung ergibt sich aber nun, dass abgesehen von den Zweiteilchenproblemen keine Strategie bekannt ist, um die Schrödingergleichung exakt zu lösen. Stattdessen müssen Methoden verwendet werden, die sich einer Lösung systematisch annähern.^[99-101]

1.5.1. *Hartree-Fock*-Näherung und Dichtefunktionaltheorie

Um der gesuchten Wellenfunktion ψ_0 näherzukommen, wird typischerweise auf das Variationsprinzip zurückgegriffen. Dieses nutzt die Tatsache, dass die Gesamtenergie des Systems nichts anderes als die Observable des Hamiltonoperators \hat{H} ist und in Abhängigkeit von einer Wellenfunktion ψ berechnet werden kann. Die Energie stellt also ein Funktional $E[\psi]$ dar, das durch eine Variation der Funktion ψ minimiert werden kann.^[99-101]

1. Einleitung und Grundlagen

$$E[\Psi] = \int \dots \int \Psi^* \hat{H} \Psi dx_1 \dots dx_n \geq E_0 = \int \dots \int \Psi_0^* \hat{H} \Psi_0 dx_1 \dots dx_n$$

Natürlich können nicht beliebige Wellenfunktionen zur Minimierung der Energie verwendet werden. Diese müssen physikalisch sinnvoll, also z.B. normiert sein. Da Elektronen beschrieben werden und das *Pauli-Prinzip* gilt, müssen sie zudem auch antisymmetrisch sein.^[99-101]

Ein Ansatz, der diese Kriterien erfüllt, ist die *Hartree-Fock-Näherung* (HF), welche die n -Elektronen-Wellenfunktion ψ in Form einer *Slater-Determinante* mit n Einzelelektron-Wellenfunktionen χ_i , den sogenannten Spinorbitalen, formuliert. Entscheidend ist die dabei gemachte Vereinfachung der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, nach der jedes Elektron in einem gemittelten Feld der übrigen $n-1$ Elektronen beschrieben wird. Dies bedingt eine vollständige Vernachlässigung der *Coulomb-Korrelation*. Die Wechselwirkung der Elektronen untereinander wird dadurch überschätzt, so dass die Gesamtenergie E des HF-Ansatzes über der exakten Energie E_0 liegt.^[99-101,103]

Nach den *Hohenberg-Kohn-Theoremen* kann die Energie E statt in Abhängigkeit von der Wellenfunktion ψ auch in Abhängigkeit von der Elektronendichte $\rho(r)$ bestimmt werden.^[104] Die Energie stellt somit auch ein Funktional $E[\rho]$ dar, was die Grundlage des DFT-Ansatzes (Dichtefunktionaltheorie) bildet. Die Elektronendichte entspricht der Wahrscheinlichkeit, eines von n Elektronen in einem bestimmten Volumenelement zu finden, und wird definiert als:^[99-101]

$$\rho(r) = n \int \dots \int |\Psi|^2 dx_1 \dots dx_n$$

Im Gegensatz zum wellenbasierten Ansatz, bei dem das Funktional $E[\psi]$ als Observable von \hat{H} exakt definiert ist, ist das Funktional $E[\rho]$ jedoch völlig unbekannt und das Variationsprinzip damit nicht anwendbar. Dieses Problem kann mit Hilfe des *Kohn-Sham-Ansatzes* deutlich eingeschränkt werden, indem ein Großteil der Energie ebenfalls in einem wellenbasierten Ansatz über eine *Slater-Determinante* mit n Spinorbitalen ϕ_i bestimmt wird. Nur die verbleibenden unbekanntes Energie-terme werden in einem Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[\rho]$ zusammengefasst.^[105] Dieses Funktional bildet das Kernstück moderner DFT-Methoden. Wird es korrekt definiert, kann theoretisch die exakte Energie E_0 des Systems bestimmt werden. In der Praxis sind jedoch nur Näherungen bekannt.^[101]

Sowohl beim HF- als auch beim DFT-Ansatz müssen zur Bestimmung der Spinorbitale χ_i und ϕ_i Eigenwertgleichungen gelöst werden, die der Schrödingergleichung ähneln. Der in diesen Gleichungen enthaltene Energieoperator hängt jedoch über die potentielle Energie, unabhängig davon, wie diese nun in den beiden Ansätzen beschrieben wird, bereits selbst von den Lösungen χ_i und ϕ_i bzw. der daraus resultierenden Elektronendichte $\rho(r)$ ab.

1. Einleitung und Grundlagen

Dieses Problem kann nur durch iteratives Lösen der Gleichungen, einem SCF-Verfahren (Self Consistent Field), umgangen werden. Dazu werden zunächst Startorbitale bzw. eine Startdichte „geraten“ und damit die Eigenwertgleichungen gelöst. Die erhaltenen Orbitale bzw. die Dichte werden dann in einer weiteren Iteration verwendet, mit deren Ergebnissen dann ebenso verfahren wird. Dieses Vorgehen wird solange wiederholt, bis sich die Eingangs- und Ausgangsorbitale oder die Dichte um weniger als einen vorgegebenen Schwellenwert unterscheiden.^[99–101]

1.5.2. Funktionale und Basissätze

Eine Vielzahl an Funktionalen $E_{xc}[\rho]$ wurde seit dem Aufkommen der DFT-Methodik entwickelt. Einen groben Überblick bietet die „Jakobsleiter“ von *Perdew*, die einen Versuch darstellt, die Funktionale entsprechend der Güte der gemachten Näherung und damit auch nach der Qualität des erwarteten Ergebnisses einer DFT-Berechnung zu ordnen. Einige „Stufen“ dieser Leiter sollen im Folgenden kurz erläutert werden und die stetige Verbesserung der Funktionale aufzeigen.^[106,107]

Die rudimentärsten Funktionale basieren auf dem LDA-Verfahren (Local Density Approximation). Dabei wird ein hypothetisches uniformes Elektronengas angenommen, in dem sich die Elektronen vor einer homogenen positiven Hintergrundladung bewegen und für das $E_{xc}[\rho]$ genau bekannt ist. Da dies in keiner Weise der realen Situation entspricht, sind die Ergebnisse der LDA-Funktionale für chemische Anwendungen nicht nutzbar.^[101,106]

Eine Verbesserung stellen Funktionale dar, die mit Hilfe des GGA-Verfahrens (Generalized Gradient Approximation) erhalten werden. Dabei wird das LDA-Funktional übernommen und als erster Term einer *Taylor*-Reihenentwicklung aufgefasst, die nun um die erste Ableitung des Funktionals ergänzt wird. Die GGA-Funktionale liefern im Allgemeinen akzeptable Ergebnisse.^[101,106,108,109]

Recht weit oben auf der „Jakobsleiter“ finden sich die Hybrid-Funktionale. Diese nutzen aus, dass ein großer Anteil von $E_{xc}[\rho]$ der Austauschwechselwirkung entspricht und diese in der HF-Näherung exakt berechnet werden kann. Zur Konstruktion der Hybrid-Funktionale werden daher mit verschiedenen Parametern gewichtete Anteile LDA- und GGA-basierter Funktionale mit Anteilen der Austauschwechselwirkung aus dem *Hartree-Fock*-Ansatz kombiniert. Die erhaltenen Funktionale, wie z.B. B3LYP oder PBE0, bieten in der Regel eine für Chemiker ausreichende Genauigkeit.^[101,106,110–112]

Es ist nicht überraschend, dass mit der Verbesserung der Funktionale auch die Komplexität und damit die benötigte Rechenleistung steigt. Allerdings ist nicht immer die höchste Genauigkeit

1. Einleitung und Grundlagen

erforderlich und es muss daher nicht das anspruchsvollste Funktional gewählt werden. Letztendlich obliegt es dem Anwender der DFT-Methode, je nach betrachtetem System einen Kompromiss zwischen erforderlicher Präzision und Rechenaufwand zu finden.^[106]

Neben dem Funktional sind auch die Einelektron-Wellenfunktionen, d.h. die Spinorbitale φ_i bzw. χ_i beim HF-Ansatz, für die Qualität der Berechnungen entscheidend. Nach dem LCAO-Modell (Linear Combination of Atomic Orbitals) kann ein Spinorbital durch einen Basissatz, der Linearkombination definierter Basisfunktionen η , dargestellt werden:^[101]

$$\varphi_i = \sum_r c_r \eta_r$$

Physikalisch wären *Slater*-Orbitale η^{STO} die beste Wahl als Basisfunktionen, da sie die exakt bekannten Eigenfunktionen, also die Orbitale des Wasserstoffatoms abbilden. Leider ist es nicht möglich, effiziente Kalkulationen mit den η^{STO} durchzuführen. Stattdessen wird auf eine Linearkombination von *Gauß*-Funktionen, die kontrahierten *Gauß*-Funktionen η^{CGF} , zurückgegriffen, die den η^{STO} sehr nahe kommen und die Rechnungen stark vereinfachen.^[101]

Je mehr η^{CGF} -Basisfunktionen in einem Basissatz verwendet werden, desto besser wird das Spinorbital beschrieben und desto genauer sind die Ergebnisse der Berechnung. Minimale Basissätze beschreiben ein Orbital nur durch eine einzige Basisfunktion, was für eine korrekte Darstellung natürlich nicht ausreicht. Zur Verbesserung werden die Spinorbitale aller Elektronen durch eine steigende Anzahl an Basisfunktionen beschrieben was zu „double-, triple-, ... zeta-“ Basissätzen führt. Alternativ werden nur den Valenzelektronen mehr Basisfunktionen zugewiesen, was zu „split-valence double-, triple-, ... zeta-“ Basissätzen führt. Weitere Anpassungen können durch Hinzufügen sogenannter Polarisationsfunktionen mit einer zusätzlichen Knotenebene, also z.B. einer d-Funktion zur Beschreibung von Elementen der zweiten Periode, vorgenommen werden.^[101]

Analog zu den Funktionalen steigt mit zunehmender Anzahl von Basisfunktionen der Rechenaufwand, so dass auch hier zwischen der Qualität des Ergebnisses und den aufzubringenden Ressourcen abgewogen werden muss.^[106]

1.5.3. Vorgehensweise

Mit der *Born-Oppenheimer*-Näherung kann die Energie eines betrachteten Systems nach den beschriebenen Methoden für eine beliebige und feste Kernformation berechnet werden. Für die verschiedenen Anordnungen der N Kerne ergeben sich unterschiedliche Energiewerte $V(x)$, die für

1. Einleitung und Grundlagen

nichtlineare Moleküle als Funktion von $(3N-6)$ Strukturparametern eine Potentialenergiefläche (PES) bilden.^[113]

Von Interesse sind meist nur die Kernanordnungen, die zu Minima in der PES führen, welche Edukte, Intermediate oder Produkte darstellen, oder Sattelpunkte, die Übergangszustände repräsentieren. Diese besonderen Stellen der PES sind dadurch gekennzeichnet, dass die partiellen Ableitungen der Energiefunktion $V(x)$ bezüglich der Kernkoordinaten x hier den Wert Null annehmen. Eine Unterscheidung ist durch die Hesse-Matrix möglich, die das Äquivalent einer zweiten Ableitung bezüglich der Kernkoordinaten x bildet. Hat diese nur Eigenwerte größer Null, wurde ein Minimum der PES identifiziert. Wenn ein einziger – und nicht mehr – der Matrixeigenwerte einen negativen Wert annimmt, handelt es sich dagegen um einen Sattelpunkt.^[113]

Der erste Schritt bei quantenchemischen Rechnungen besteht nun darin, durch eine Strukturoptimierung die Kernanordnungen zu finden, welche die Minima oder Sattelpunkte von $V(x)$ bedingen. Nach dem manuellen „Raten“ einer Geometrie, die einem dieser Punkte möglichst nahe liegen sollte, erfolgt die Optimierung automatisiert durch numerische Näherungsverfahren.^[113]

Wurde die Optimierung erfolgreich abgeschlossen, sollte sie in einem zweiten Schritt auf ihre Korrektheit überprüft werden. Dazu werden jetzt die Hesse-Matrix und ihre Eigenwerte exakt bestimmt und hinsichtlich der zuvor genannten Bedingungen überprüft. Unter Annahme eines harmonischen Oszillators lassen sich die zweite Ableitung der Energie nach den Kernkoordinaten bzw. die entsprechenden Eigenwerte der Hesse-Matrix mit Hilfe der effektiven Masse m_{eff} auch mit der Resonanzfrequenz ω verknüpfen:^[99,100,113]

$$\omega = \sqrt{k \cdot m_{eff}^{-1}} = \sqrt{\frac{\partial^2 V}{\partial x^2}(x_0) \cdot m_{eff}^{-1}}$$

Der zweite Schritt liefert damit zusätzlich alle möglichen IR- und Raman-Schwingungsmoden und wird daher auch als Frequenzanalyse bezeichnet. Liegt ein Sattelpunkt vor, so ergibt sich ein negativer Eigenwert und damit eine einzige „imaginäre“ Frequenz. Wurde hingegen nicht korrekt optimiert, werden weitere „imaginäre“ Frequenzen erhalten.^[113]

Nach der Identifikation und Bestätigung der Geometrie eines Minimums oder eines Sattelpunkts liegen bereits grundlegende Informationen über die korrekten Bindungslängen, Energien und Schwingungsspektren vor. Weitere Eigenschaften, wie z.B. die in Kapitel 1.4.2. beschriebenen Abschirmungen und Ringströme können dann separat mit spezifischen Methoden aus der optimierten Molekülstruktur berechnet werden.

2. Aufgabenstellung

Wie in den einleitenden Kapiteln dargelegt, ist die Helix nicht nur ein ästhetisches mathematisches Konstrukt, sondern ein in Natur und Technik häufig anzutreffendes Strukturmotiv. Auch die polyaromatischen Helicene haben eine schraubenförmige Struktur, die ihnen im Vergleich zu klassischen planaren Aromaten einzigartige Eigenschaften verleiht. Diese können auf vielfältige Weise in der Chemie, aber auch in den Materialwissenschaften genutzt werden, was das wachsende Interesse an dieser Verbindungsklasse erklärt.

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer Helicenderivate. Der erste Teil der Arbeit konzentrierte sich dabei auf die Azahelicene. Damit sollte an die Arbeiten von *Weiß* et al. und *Gong* et al. angeknüpft werden, die sich mit dem Aufbau von Diaza[5]helicenen, wie **42**, aus Oligophenylen beschäftigen (ABB. 14).^[40,41] Da Azahelicene in jüngerer Zeit auch als effiziente Quelle für zirkular polarisiertes Licht in den Fokus gerückt sind, sollten in der vorliegenden Arbeit auch die grundlegenden photophysikalischen Eigenschaften der dargestellten Verbindungen untersucht werden.

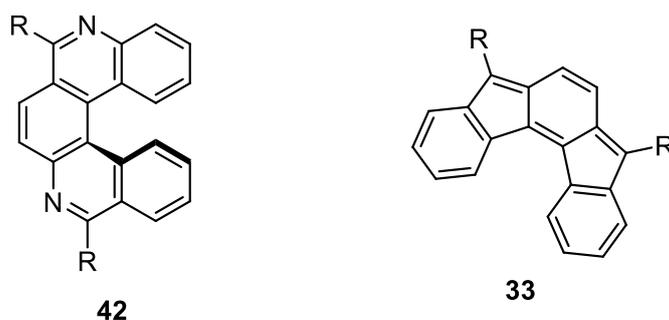


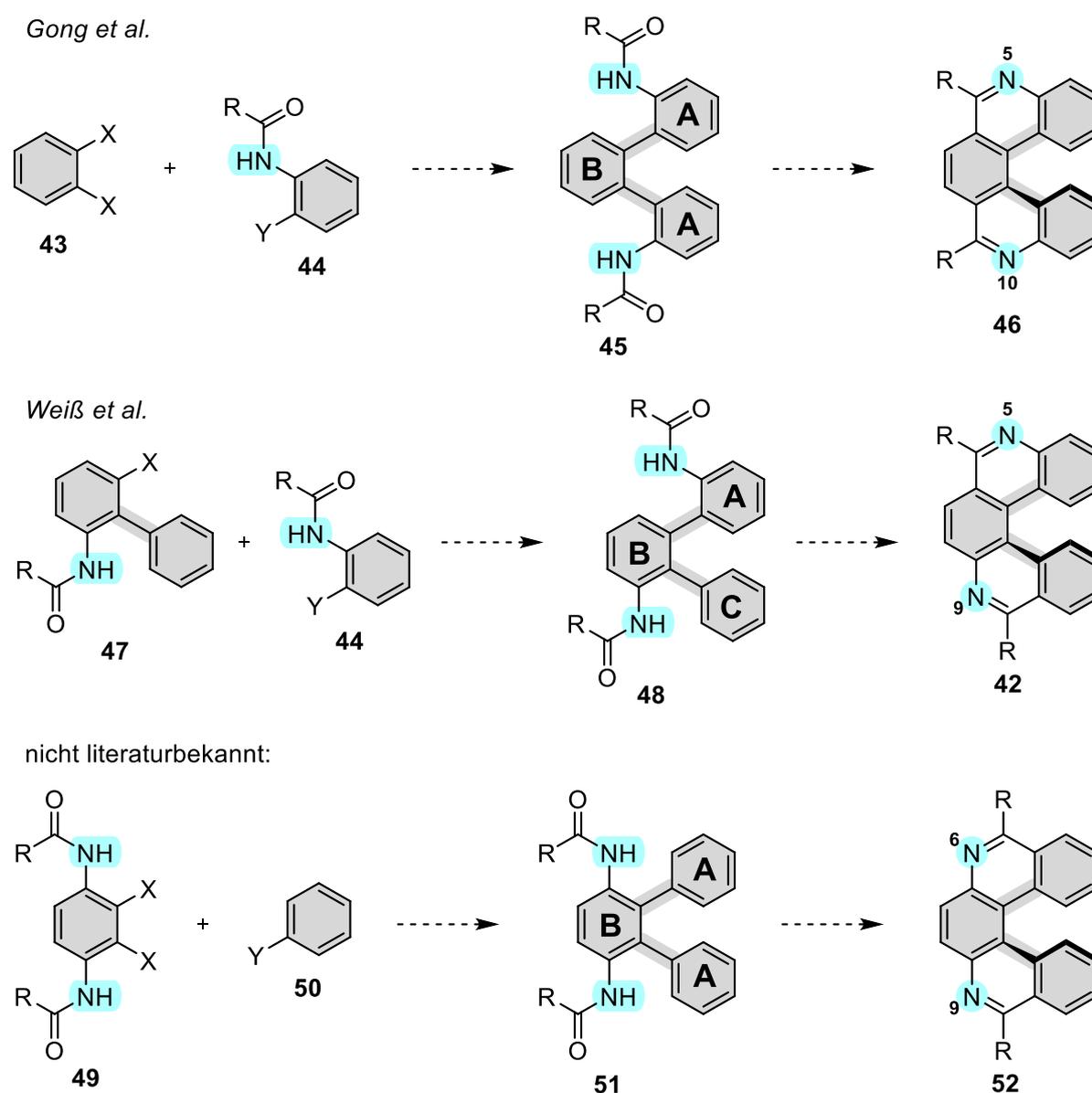
ABBILDUNG 14: Diaza[5]helicene von *Weiß* et al. (**42**) und [2,1-c]IF (**33**) von *Fix* et al.

Im zweiten Teil der Arbeit sollte versucht werden, ein bislang unbekanntes helikales Indenofluoren (IF) in Anlehnung an das vollständig *ortho*-kondensierte aber planare [2,1-c]IF (**33**) von *Fix* et al. herzustellen.^[78] IF sind nicht alternierende Kohlenwasserstoffe, die sich in ihrer elektronischen Struktur deutlich von alternierenden Kohlenwasserstoffen wie den rein benzoiden Carbohelicenen unterscheiden. Die IF können zudem einen diradikalischen bzw. verminderten aromatischen Charakter annehmen. Dies sollte zu einer einzigartigen Mischung von elektronischen, optischen und magnetischen Eigenschaften für das geplante Helicene führen. Gelingt die Synthese einer derartigen Verbindung, sollte auch sie bezüglich diverser physikalischer Eigenschaften untersucht werden.

3. Ergebnisse

3.1. Synthese von Diazahelicenen

Angelehnt an die Arbeiten von *Weiß et al.* und *Gong et al.* sollten in der vorliegenden Arbeit verschiedene Diazahelicene synthetisiert werden. Die Strategie der Autoren, doppelt amidsubstituierte *ortho*-Terphenyle herzustellen und die Amidfunktionen jeweils in einer *Bischler-Napieralski*-Reaktion mit dem benachbarten Arylring zur Reaktion zu bringen, wurde dazu übernommen.^[40,41] Einen Überblick der dadurch zugänglichen Diazahelicenstrukturen, der benötigten Terphenyle sowie möglicher Grundbausteine zeigt **SCHEMA 10**.



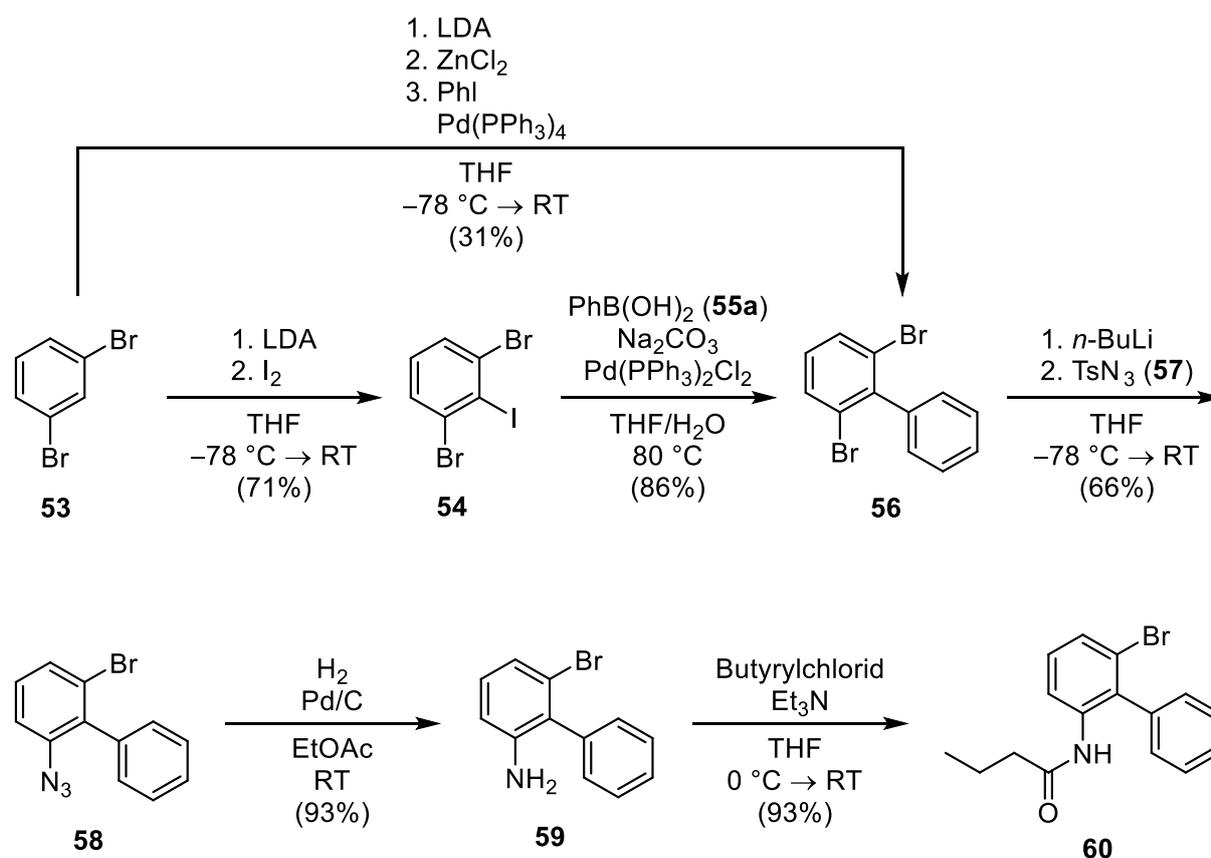
SCHEMA 10: Übersicht zur Darstellung von Diazahelicenen aus *ortho*-Terphenylen

3. Ergebnisse

Auf eine Untersuchung des 5,10-Diaza[5]helicens **46** wurde hier verzichtet, da eine einfache Darstellung nach der vorgestellten Strategie sowie eine umfassende Charakterisierung hinsichtlich Absorptions-, Emissions- und Racemisierungsverhalten bereits durch *Gonget al.* erfolgte.^[41] Dagegen wurde das von *Weiß et al.* dargestellte 5,9-Diaza[5]helicen **42** erneut aufgegriffen, um sowohl dessen Synthese zu vereinfachen als auch noch ausstehende Untersuchungen der optischen Eigenschaften durchzuführen.^[40] Die Möglichkeit, über die beschriebene Strategie zum 6,9-Diaza[5]helicen **52** zu gelangen, wurde ebenfalls geprüft, da zum Zeitpunkt der Arbeit keine Literatur dazu vorlag.

3.1.1. Synthese eines 5,9-Diaza[5]helicenes

Für die Darstellung eines 5,9-Diazahelicens wurden wie aus **SCHEMA 10** hervorgeht ein Biphenylbaustein **47** und ein Phenylbaustein **44** benötigt. **SCHEMA 11** zeigt die Synthese eines Biphenylbausteins **47**, beginnend mit der Herstellung des doppelt bromierten Biphenyls **56**.



SCHEMA 11: Synthese eines Biphenylbausteins für die Darstellung eines 5,9-Diazahelicens

3. Ergebnisse

Die Biphenylsynthese gelang in zwei Varianten, die sich jeweils an Protokollen aus der Literatur orientierten. Bei der ersten konnte der Baustein direkt durch eine *Negishi*-Kupplung hergestellt werden, wobei aber nur 31% Ausbeute erzielt wurden.^[114] Die zweite verlief mit der Darstellung eines Aryliodids **54** und einer nachfolgenden *Suzuki*-Kupplung mit Phenylboronsäure (**55a**) über zwei Stufen. Das gewünschte Produkt konnte so aber in einer Gesamtausbeute von 61% erhalten werden.^[115]

In beiden Fällen wurde das Prinzip der *ortho*-Metallierung genutzt, um das kommerziell erhältliche 1,3-Dibrombenzol (**53**) in 2-Position, also zwischen den beiden Bromsubstituenten, zu lithieren. Nach *Snieckus* et al. dienen die Substituenten als Donoren, die das Li-Atom sowohl im Übergangszustand des Li/H-Austausches als auch im gebildeten Lithiumaryl komplexieren.^[116] Die *ortho*-Selektivität des Reaktionstyps ergibt sich gleichzeitig aus kinetischer Kontrolle und Bildung des thermodynamisch stabileren Produkts und ist damit ein Lehrbuchbeispiel für die sogenannte „product development control“.^[9]

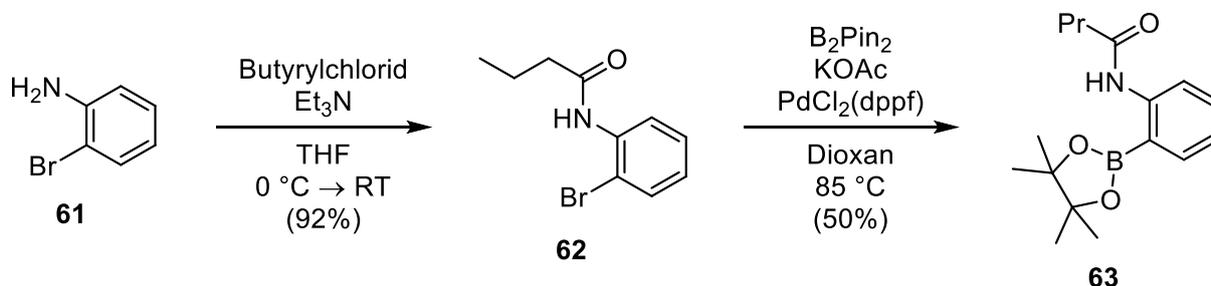
Im Allgemeinen sind *ortho*-lithiierte Arylbromide nur bei tiefen Temperaturen stabil, beim Erwärmen erfolgt die Abspaltung von LiBr und die Umwandlung in Arine. Die Anwesenheit eines zweiten *ortho*-Bromsubstituenten beschleunigt dies nach *Huisgen* et al. um mehrere Größenordnungen.^[117] Eine direktes Umsetzen des Lithiumaryls zum Biphenyl **56** mittels einer *Murahashi-Feringa*-Kupplung, die üblicherweise bei Temperaturen >0 °C durchgeführt wird, war daher nicht möglich.^[118] Stattdessen musste das Lithiumaryl zusätzlich einer Salzmetathese (Transmetallierung) zum weniger reaktiven Zinkaryl unterworfen oder mit Iod als Elektrophil in das isolierbare Aryliodid **54** überführt werden.

Die Chemoselektivität der nachfolgenden Kreuzkupplungen ergibt sich aus dem Verhalten der Halogenide als Abgangsgruppe, wodurch die iodierten Positionen gegenüber den bromierten bevorzugt werden.

Das doppelt bromierte Biphenyl **56** wurde im nächsten Schritt durch einen Li/Br-Austausch einfach metalliert und mit Tosylazid in einer Ausbeute von 66% zum Azidobiphenyl **58** umgesetzt. Entgegen ihrer stark nukleophilen Reaktivität in Metallsalzen verhält sich die Azidgruppe im hier verwendeten Tosylazidelektrophil und stellt damit eine Alternative zur in der Aromatenchemie häufig verwendeten Nitrogruppe dar.^[119] Analog zu dieser kann auch die Azidgruppe durch Reduktion in eine Aminogruppe überführt werden. Dies wurde im folgenden Schritt durch eine Pd-katalysierte Hydrierung realisiert. Eine *Staudinger*-Reduktion als eine metallfreie Alternative wäre denkbar, wurde aber nicht untersucht.

3. Ergebnisse

Das Aminobiphenyl **59** konnte im Anschluss mit Butyrylchlorid zum Biphenylamid **60** umgesetzt werden. Das aliphatische Säurechlorid wurde gewählt, da der damit eingeführte *n*-Propylrest einerseits für eine bessere Löslichkeit der Verbindungen sorgt und andererseits durch ein typisches Signalmuster im NMR-Spektrum die Analytikerleichtert. Sowohl die Amin- als auch die Amidsynthese verliefen mit ausgezeichneten Ausbeuten.



SCHEMA 12: Synthese eines Phenylbausteins für die Darstellung eines 5,9-Diaza[5]helicens

Die Synthese des für die Darstellung eines 5,9-Diaza[5]helicens benötigten Phenylbausteins **44** erfolgte ausgehend von 2-Bromanilin (**61**) (**SCHEMA 12**). Dieses wurde zunächst zum Butananilid (**62**) umgesetzt. Da das Biphenyl **60** einen Halogensubstituenten trägt, sollte **62** in das Bororganyl **63** überführt werden. Dieses bildet dann das notwendige Gegenstück für eine *Suzuki*-Kupplung, mit welcher die beiden Synthesebausteine zusammengeführt werden können. Aufgrund der Amidgruppe wurde zur Einführung der Borfunktionalität statt auf einen Li/Br-Austausch mit nachfolgender Salzmetathese auf die Pd-katalysierte *Miyaura*-Borylierung zurückgegriffen.

Die Ausbeute von 50% ist für den Reaktionstyp der Borylierung unerwartet niedrig. Dies könnte Löslichkeitsproblemen geschuldet sein, die trotz der *n*-Propyl-Seitenkette während der Aufreinigung auftraten. Auch von *Weiß* et al. wurde diese Problematik bei *ortho*-boronierten Aniliden beobachtet.

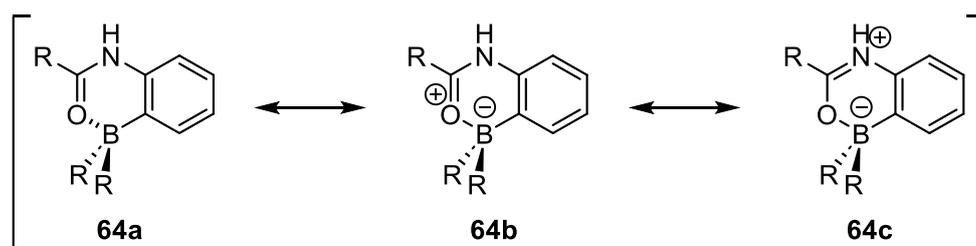


ABBILDUNG 15: Mögliche neutrale und ladungstrennte Grenzstrukturen *ortho*-boronierter Anilide

Möglicherweise steht dies im Zusammenhang mit der hohen *Lewis*-Acidität des Bors und einer daraus resultierenden intramolekularen Bor-Sauerstoff-Koordination (**ABB. 15**), die durch eine

3. Ergebnisse

deutliche Entschirmung des Amidprotons im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden konnte ($\delta = 7.62$ ppm für **62** und $\delta = 9.97$ ppm für **63**).

Die Koordination erhöht den Anteil der ladungsgetrennten Resonanzform **64c** an der Gesamtstruktur und verringert dadurch die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösemitteln.^[40] Die Ladungsverteilung kann auch durch die Berechnung der ESP-Oberfläche (Electrostatic Potential, **ABB. 16**) visualisiert werden. Dabei ist die Ansammlung negativer Ladung (rot) im Bereich der Bor-Sauerstoff-Koordination und eine positive Ladung (blau) im Bereich des Amid-Stickstoffs deutlich erkennbar.

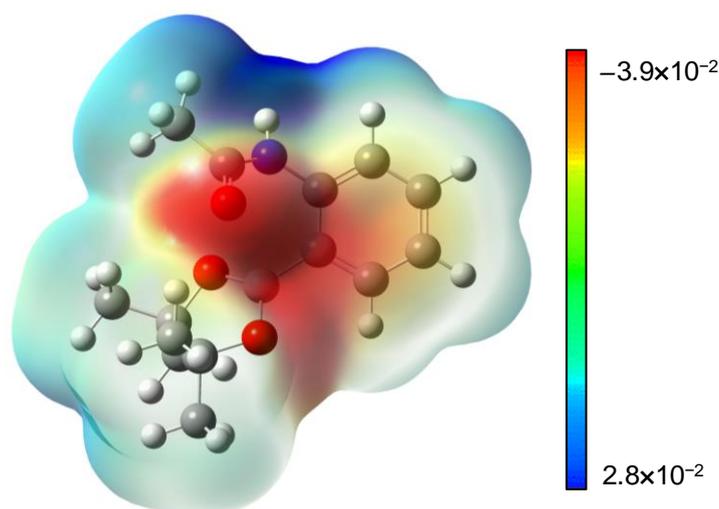
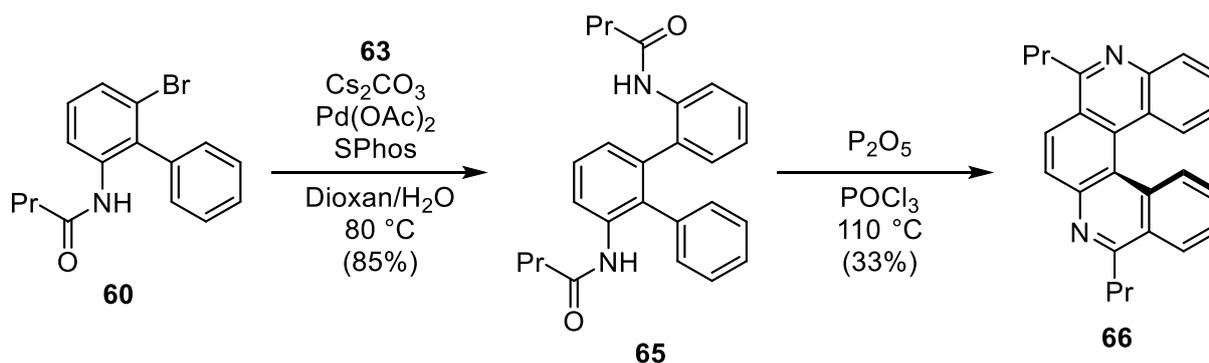


ABBILDUNG 16: Berechnete ESP-Oberfläche eines *ortho*-boronierten Anilids (Isowert $\alpha = 0.0004$)

Der Biphenylbaustein **60** und der boronierte Phenylbaustein **63** konnten über eine *Suzuki*-Kupplung mit sehr guter Ausbeute zum Terphenyl **65** verknüpft werden (**SCHEMA 13**). Dabei wurde ein Protokoll von *Altemöller* et al. genutzt, das den von der Gruppe um *Buchwald* entwickelten SPhos-Liganden für anspruchsvolle *Suzuki*-Kupplungen verwendet.^[120–123]



SCHEMA 13: *Suzuki*-Kupplung zum Terphenyl und Ringschluss zum 5,9-Diaza[5]helicen

3. Ergebnisse

Anschließend wurde der doppelte Ringschluss zum 5,9-Diaza[5]helicen durch die elektrophile Substitution untersucht. Anstelle der klassischen harschen Bedingungen der *Bischler-Napieralski*-Reaktion kam zunächst das auch von *Weiß* et al. genutzte *Hendrickson*-Reagenz zum Einsatz. In diesem Gemisch aus Ph_3PO und Tf_2O , bildet sich Triphenylphosphoniumanhydrid, das aufgrund seiner hohen Affinität zu Sauerstoff als relativ mildes Dehydratisierungsreagenz wirkt.^[124] Das Helicen **66** konnte unter diesen Bedingungen jedoch nicht erhalten werden.

Bei *Weiß* et al. trugen die im Terphenyl **48** mit **A** und **C** gekennzeichneten Ringe (SCHEMA 10) elektronenschiebende Methoxygruppen, die beim genutzten Reaktionstyp stark aktivierend wirken. Bei der Untersuchung eines doppelten Ringschlusses konnten die Autoren jedoch nur einen Ringschluss zwischen den Ringen **B** und **C** beobachten. *Weiß* et al. vermuteten daher einen schnelleren Ringschluss von **B** zum aktivierten Ring **C** und dass das dadurch gebildete Phenanthridin unter den Reaktionsbedingungen zu unreaktiv für einen nachfolgenden Ringschluss von **A** nach **B** ist.^[40]

Eine abgewandelte Form dieser Erklärung kann durch das in der vorliegenden Arbeit untersuchte unsubstituierte Terphenyl **65** gefunden werden: Die Amidfunktionen an den Ringen **A** und **B** bilden durch das *Hendrickson*-Reagenz nach *Xi* et al. Imido-Carbeniumionen aus, die für eine starke Desaktivierung der Ringe sorgen.^[125] Ein Ringschluss findet daher nur von **B** zum neutralen Ring **C** statt. Analog zu *Weiß* et al. entsteht dadurch wieder das reaktionsträge Phenanthridin, das keinen Ringschluss von **A** nach **B** zulässt.

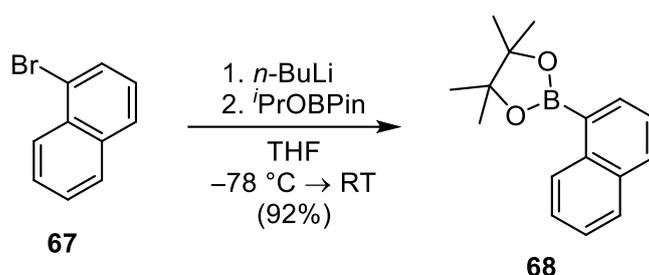
Infolgedessen wurde auf die klassischen wasserziehenden Mittel POCl_3 und P_2O_5 zurückgegriffen. Diese wurden von *Gong* et al. erfolgreich zur Synthese eines 5,10-Diaza[5]helicens eingesetzt.^[41] Damit konnte nun auch der doppelte Ringschluss zum 5,9-Diaza[5]helicen **66** vollzogen werden. Die Ausbeute lag mit 33% aber deutlich unter den 63%, die *Gong* et al. beim 5,10-Diaza[5]helicen erzielt hatten.^[41]

Zusammenfassend kann die hier vorgestellte Synthese des Helicens **66** mit einer Gesamtausbeute von 10% über sieben aufeinanderfolgende Stufen (gerechnet über Iodierung und nachfolgende *Suzuki*-Kupplung) dennoch als eine deutliche Verbesserung gegenüber der ursprünglichen Synthese von 5,9-Diaza[5]helicenen nach *Weiß* et al. (2–4% über elf aufeinanderfolgende Stufen) angesehen werden.^[40]

3. Ergebnisse

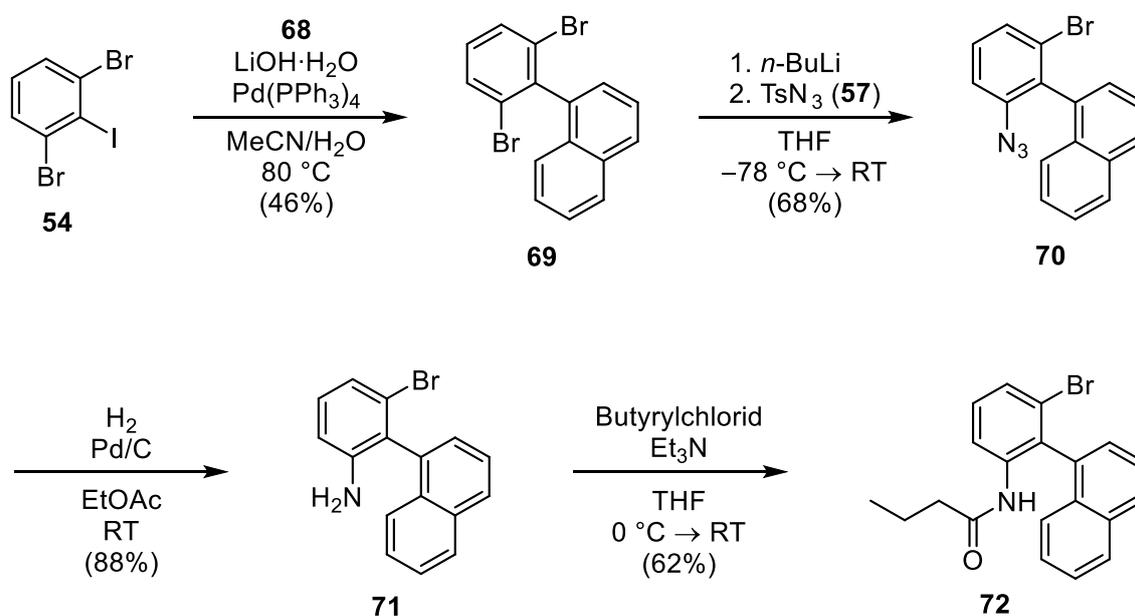
3.1.2. Synthese eines 5,9-Diaza[6]helicenes

Ermutigt durch die Ergebnisse des vorangegangenen Kapitels, wurde auch die Synthese eines 5,9-Diaza[6]helicens untersucht. Dabei konnte die zuvor entwickelte Synthesesequenz grundsätzlich beibehalten werden, lediglich der Kupplungspartner des 1,3-Dibrom-2-iodbenzols (**54**) musste von der kommerziell erhältlichen Phenylboronsäure (**55a**) zum Naphthylboronsäureester **68** geändert werden. Dieser wurde nach einer literaturbekannten Methode aus Naphthylbromid **67** hergestellt (SCHEMA 14).^[126]



SCHEMA 14: Synthese eines Naphthylboronsäureesters

Im weiteren Vorgehen wurde das Bororganyl **68** einer Kreuzkupplung mit Iodbenzol **54** unterworfen (SCHEMA 15). Die nach *Duan et al.* durchgeführte Reaktion lieferte jedoch deutlich weniger als die in der Literatur beschriebene Ausbeute von 87% an **69**.^[81]



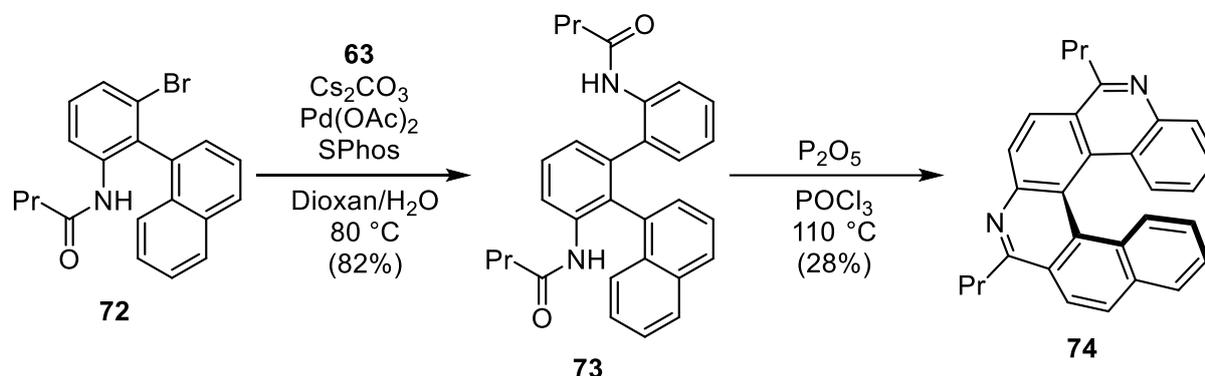
SCHEMA 15: Synthese eines benzokondensierten Biphenylbausteins

3. Ergebnisse

Abweichend von der Literaturvorschrift wurde bei der *Suzuki*-Kupplung ein Pinakolester anstelle einer Boronsäure verwendet. Die Ester sind einfacher zu handhaben, gelten aber als weniger reaktiv als die freie Säure.^[127,128] Testansätze mit den im vorherigen Kapitel 3.1.1. erfolgreich eingesetzten Reaktionsprotokollen lieferten hier kein Produkt **69**.

Die folgenden drei Schritte, das Einführen einer Azidgruppe, deren Reduktion und die Bildung des Butylamids **72**, erfolgten analog zum Vorgehen im vorherigen Kapitel. Lediglich die Amidbildung wich in ihrer Ausbeute deutlich nach unten ab, was vermutlich dem erhöhten sterischen Anspruch geschuldet ist.

Die *Suzuki*-Kupplung mit dem bereits im vorherigen Kapitel 3.1.1. beschriebenen, boronierten Phenylbaustein **63** konnte erneut mit einer guten Ausbeute von 82% durchgeführt werden (SCHEMA 16).



SCHEMA 16: *Suzuki*-Kupplung zum Terphenyl und Ringschluss zum 5,9-Diaza[6]helicen

Eine Identifikation des Produktes **73** mittels NMR-Spektroskopie war nicht möglich, da hier im Gegensatz zum Terphenyl **65** aus dem vorherigen Kapitel nicht nur eine, sondern zwei rotationsgehemmte Bindungsachsen vorliegen, die zu Atropisomerie führen. Anstelle von zwei Enantiomeren sind bei **73** somit auch diastereomere Konformere möglich, die im NMR-Spektrum unterschiedliche und sich überlagernde Signale erzeugen.

Zuletzt konnte das 5,9-Diaza[6]helicen **74** durch die *Bischler-Napieralski*-Reaktion mit 28% in ähnlicher Ausbeute wie das 5,9-Diaza[5]helicen **66** erhalten werden. Insgesamt konnte das Helicen **74** in einer Gesamtausbeute von 3% in sieben aufeinanderfolgenden Schritten dargestellt werden.

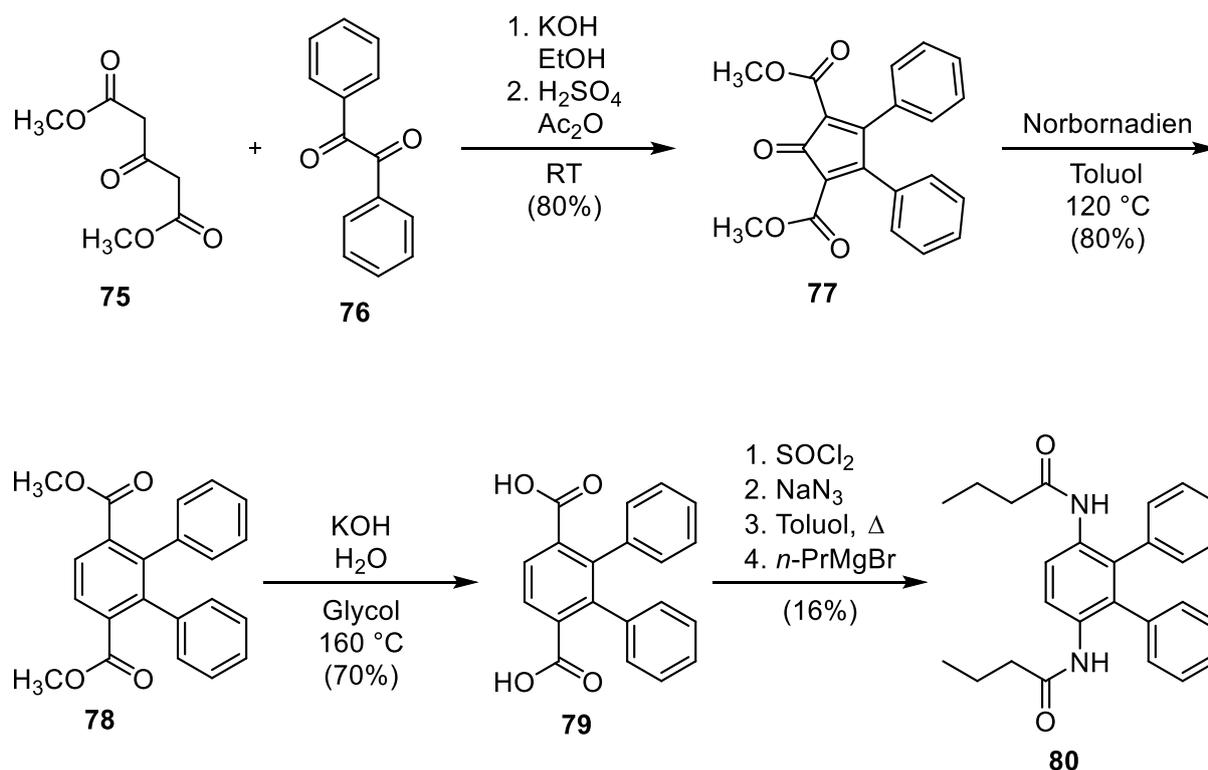
3. Ergebnisse

3.1.3. Synthese verschiedener 6,9-Diaza[5]helicene

Wie SCHEMA 10 zeigt, stellt die Synthese eines 6,9-Diazahelicenes 52 eine besondere Herausforderung dar. Während der zentrale Baustein 43 eines 5,10-Diazahelicens 46 mit zwei einfachen Substituenten noch kommerziell erhältlich ist, sind für den Biphenylbaustein 47 eines 5,9-Diazahelicens 42 mit drei Substituenten bereits mehrere Syntheseschritte erforderlich. Die Darstellung eines für das 6,9-Diazahelicen 52 benötigten zentralen Bausteins 49 mit vier Substituenten in der abgebildeten Anordnung ist so aufwendig, dass eine Synthese des Helicens über diese Route nicht mehr effizient durchführbar ist.

Durch geringfügige Modifikationen konnten jedoch zwei Synthesesequenzen entwickelt werden, die den Zugang zum 6,9-Diazahelicen in wenigen Schritten ermöglichen. Die hier zuerst vorgestellte Sequenz (SCHEMA 17) verzichtet auf eine Kreuzkupplungsreaktion zur Herstellung des Terphenyls, wodurch der zentrale Baustein 49 nicht benötigt wird.

Im ersten Schritt der Syntheseroute wurden das Acetondicarboxylat 75 und Benzil (76) nach White basenkatalysiert zur Reaktion gebracht. Dabei lief nur eine Aldolkondensation vollständig ab und es wurde ein Cyclopentenol als Zwischenprodukt erhalten. Dieses konnte jedoch durch säurekatalysierte Dehydratisierung ins Cyclopentadienon 77 überführt werden.^[129]



SCHEMA 17: Synthese eines *ortho*-Terphenyls ohne Kreuzkupplung

3. Ergebnisse

Beim unsubstituierten Cyclopentadienon führen ein geringer HOMO/LUMO-Abstand und ein energetisch tief liegendes LUMO zu einer schnellen Dimerisierung über die inverse *Diels-Alder*-Reaktion.^[130] Vollsubstituierte Cyclopentadienone können dagegen unter Standardbedingungen isoliert und auch gezielt mit Dienophilen wie Alkinen umgesetzt werden. Ein bekanntes Beispiel ist die Synthese von Hexaphenylbenzol aus Tetracyclon und Tolan nach *Fieser*.^[131] Dies wurde in Anlehnung an *Fogle* auch in der vorliegenden Arbeit genutzt und das Cyclopentadienon **77** mit aus Norbornadien generiertem Acetylen zum Terphenyl **78** umgesetzt.^[132]

Die Esterfunktionalitäten des Terphenyls **78** konnten anschließend unter wässrig-basischen Bedingungen verseift werden. Die freien Carbonsäuregruppen wurden durch Umwandlung ins Säurechlorid aktiviert und direkt mit NaN_3 in ein Acylazid überführt. Kovalent gebundene Azide können beim Erwärmen zur Zersetzung oder sogar zur Explosion neigen. Um ein explosives Verhalten auszuschließen, sollten folgende Verhältnisse der Atomzahlen N eingehalten werden:^[119]

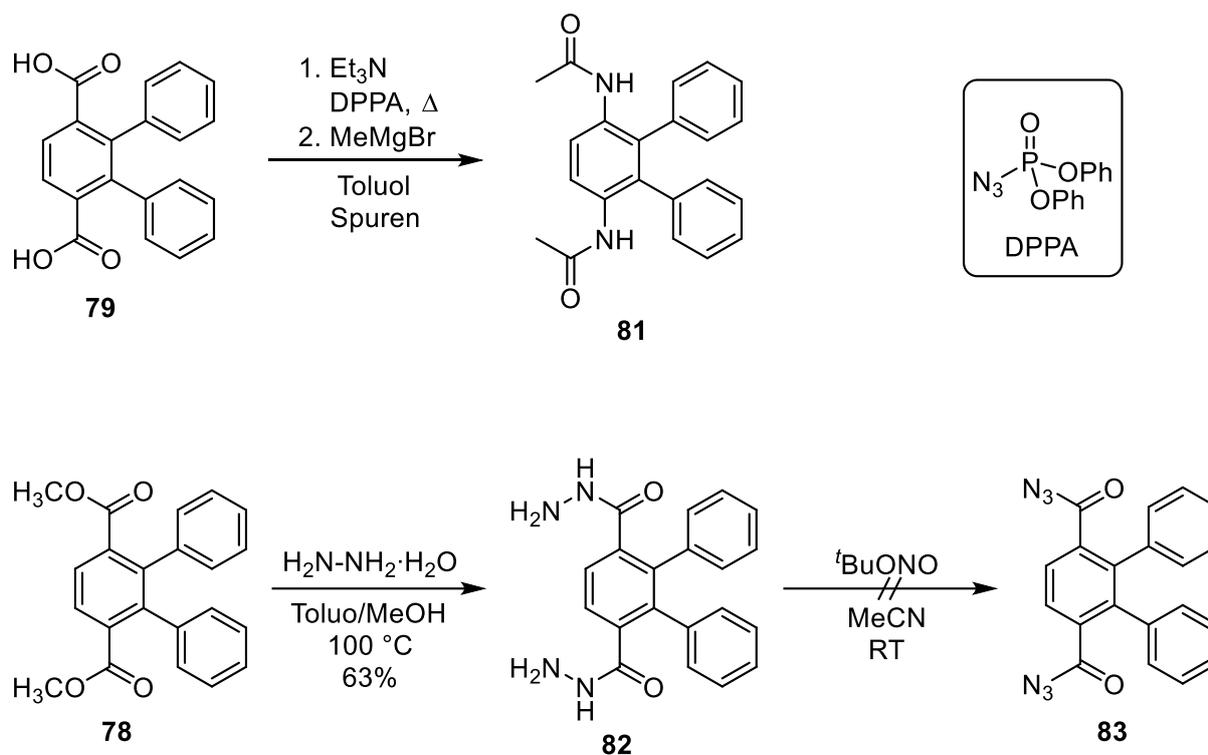
$$N_C > N_N$$
$$\frac{(N_C + N_O)}{N_N} \geq 3$$

Für das hier dargestellte doppelte Azid (Summenformel: $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_2$) ist dies erfüllt. Die Einhaltung niedriger Temperaturen war dennoch unerlässlich, da Acylazide durch eine thermolytische N_2 -Abspaltung über den *Curtius*-Abbau in reaktive Isocyanate umgewandelt werden. Diese Transformation zum Isocyanat wurde hier erst nach einem Lösungsmittelwechsel zu inertem, wasserfreiem Toluol zugelassen, um die unerwünschte Reaktion des Isocyanats mit H_2O zu vermeiden. Stattdessen konnte das Isocyanat kontrolliert mit *n*-PrMgBr in das Amid **80**, welches dem *ortho*-Terphenyl **51** entspricht, überführt werden.

Die Möglichkeit, Amide aus Isocyanaten und *Grignard*-Reagenzien herzustellen, wurde bereits von *Gilman* et al. entdeckt, aber erst in jüngerer Zeit von der Gruppe um *Bode* wieder aufgegriffen.^[133,134] Mit dieser Methode lassen sich auch sterisch stark gehinderte und elektronenarme Amide realisieren, die durch die Kondensation von Carbonsäuren und Aminen mit Hilfe von Kupplungsreagenzien nicht zugänglich sind. *Bode* et al. beschreiben ausgehend vom Isocyanat hohe Ausbeuten an anspruchsvollen Amiden.

Bei der Bildung des Amids **80** konnten hier jedoch nur 16% Ausbeute erzielt werden.^[134] Eine mögliche Ursache für die geringe Ausbeute wurde in der Synthese des Isocyanats bzw. Acylazids vermutet, weshalb die in **SCHEMA 18** gezeigten Alternativen herangezogen wurden.

3. Ergebnisse



SCHEMA 18: Alternative Möglichkeiten zur Bildung eines Amids und eines Azids

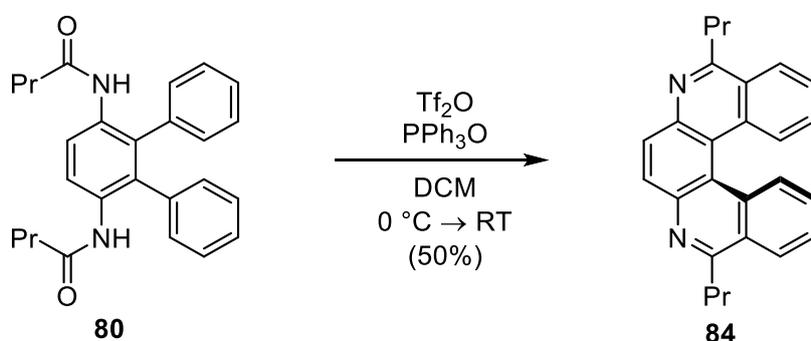
Ein gängiges Verfahren zur Herstellung von Isocyanaten aus Carbonsäuren, ist die Verwendung von Diphenylphosphorylazid (DPPA). Ein damit gebildetes Isocyanat kann *in situ* mit einem Alkohol zum entsprechenden Carbamat/Urethan umgesetzt werden.^[135] Eine Abwandlung dieser Methode, bei der der Alkohol als Nucleophil durch MeMgBr ersetzt wurde und die zum Amid **81** führen sollte, lieferte jedoch nur eine geringe Menge des Produkts.

Ein weiterer Versuch, das Azid **83** darzustellen, ging vom Ester **78** aus. Dieser wurde nicht wie in **SCHEMA 17** gezeigt verseift, sondern mit Hydrazinhydrat zum Acylhydrazid **82** umgesetzt. Durch anschließende Nitritoxidation können solche Verbindungen normalerweise in Acylacide wie **83** überführt werden. Die Umsetzung mit *tert*-Butylnitrit als NO⁺-Quelle führte hier jedoch zu keinem Produkt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine weiteren Versuche unternommen, die Synthese des Terphenyls **80** zu verbessern. Eine vielversprechende und elegante Möglichkeit wäre jedoch die Verwendung von *tert*-Butanol als Nucleophil bei der Umsetzung mit DPPA. Das so gebildete Carbamat würde der Boc-Schutzgruppe entsprechen.^[135] Diese sollte in einem weiteren Schritt leicht zu entfernen sein, die gebildeten Aminogruppen sollten in einem weiteren Schritt leicht in Amide überführt werden können.

3. Ergebnisse

Den Abschluss der Syntheseroute bildete der doppelte Ringschluss zum 6,9-Diazahelicen **84** (SCHEMA 19). Im Gegensatz zu den vorherigen Kapiteln gelang dieser mit dem *Hendrickson*-Reagenz. Dieses Reaktionsverhalten entspricht den Erwartungen. Durch die symmetrische Struktur des Terphenyls **80**, können hier beide Ringschlüsse an äquivalente und von der Reaktion in ihrer Reaktivität unbeeinflusste Positionen erfolgen.



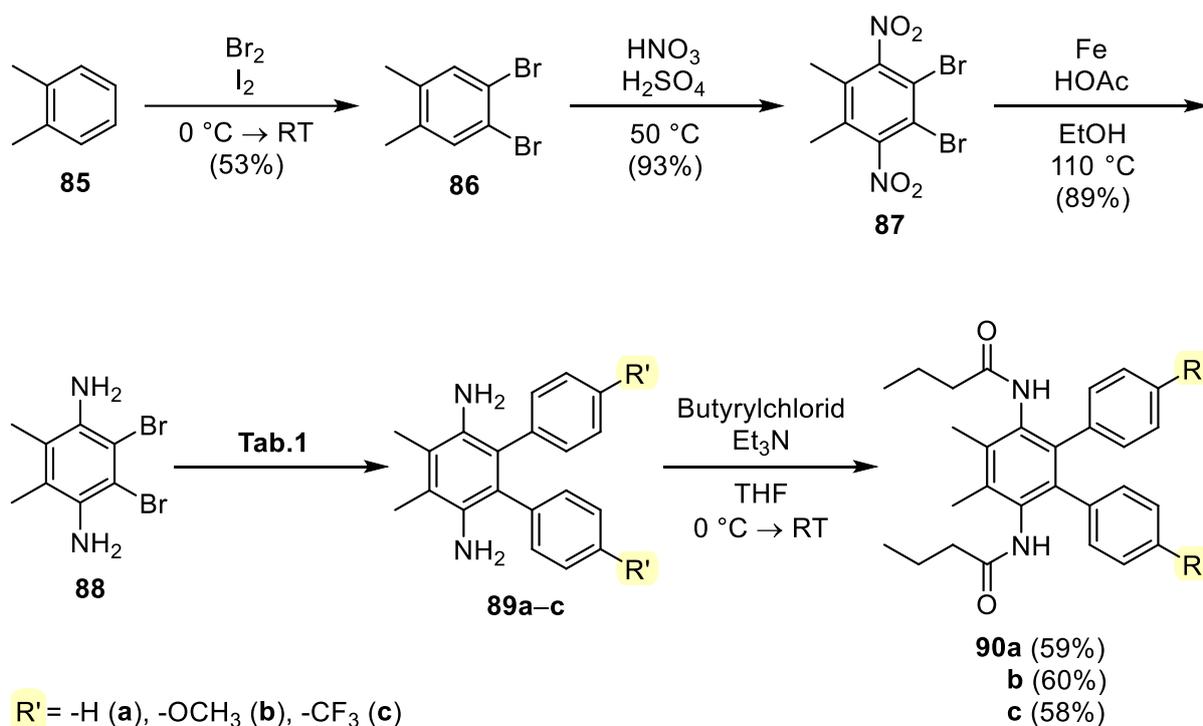
SCHEMA 19: Ringschluss zum Helicen

Zusammenfassend konnte die Synthese eines 6,9-Diazahelicenes in fünf aufeinanderfolgenden Schritten mit einer Gesamtausbeute von 4% durchgeführt werden. Die Ausbeute wurde hauptsächlich durch den Syntheseschritt der Amidbildung beschränkt.

In der zuvor gezeigten Synthesesequenz wurde die Darstellung eines zentralen, vierfach substituierten Bausteins **49** vermieden. In der im SCHEMA 20 gezeigten Alternative wurde dieser Baustein um zwei Methylgruppen erweitert. Durch die Blockade zweier Positionen war eine einfache Darstellung des Terphenyls über literaturbekannte Reaktionen möglich.^[136,137]

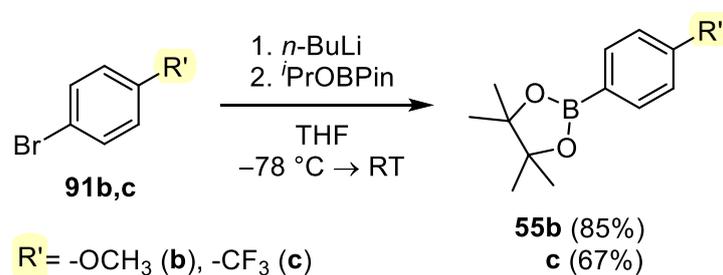
Ausgangspunkt der Route war *ortho*-Xylol (**85**), das mit elementarem Brom in Gegenwart katalytischer Mengen Iod zum Dibromid **86** umgesetzt wurde. Aufgrund der Methylsubstituenten konnte die nachfolgende Nitrierung nur noch an den beiden gewünschten Positionen erfolgen. Die doppelte Nitrierung konnte durch Verwendung von rauchender Salpetersäure bei der Herstellung der Nitriersäure erreicht werden. Mit konzentrierter Salpetersäure wurde nur eine Einfachnitrierung beobachtet. Die Nitrogruppen wurden anschließend mit Eisen zu den gewünschten Aminogruppen reduziert. Eine alternative Reduktionsmethode wäre hier von Interesse, da die Aufarbeitung durch Rückstände von Eisen und dessen Oxidationsprodukten erheblich erschwert wurde.

3. Ergebnisse



SCHEMA 20: Darstellung unterschiedlich substituierter *ortho*-Terphenyle

Um den Einfluss verschiedener Substituenten auf die 6,9-Diazahelicene zu untersuchen, sollten neben Phenylboronsäure (**55a**) weitere Kupplungspartner mit dem Diamin **88** umgesetzt werden. Dazu wurden die Bororganyle **55b** und **55c** dargestellt, die entweder mit einer elektronenschiebenden Methoxygruppe oder einer elektronenziehenden Trifluormethylgruppe substituiert waren. (SCHEMA 21).^[138,139]



SCHEMA 21: Darstellung unterschiedlich substituierter Bororganyle

Die *Suzuki*-Kupplungen zu den entsprechenden Terphenylen werden ebenfalls in SCHEMA 20 gezeigt. Die Reaktionsbedingungen sind in TAB. 1 aufgelistet. Die Phenylboronsäure (**55a**) und das methoxysubstituierte Bororganyl **55b** konnten dabei analog zueinander umgesetzt werden.^[140] Das trifluormethylsubstituierte Bororganyl **55c** konnte nur nach dem Protokoll von *Altemöller* et al. erfolgreich gekuppelt werden.

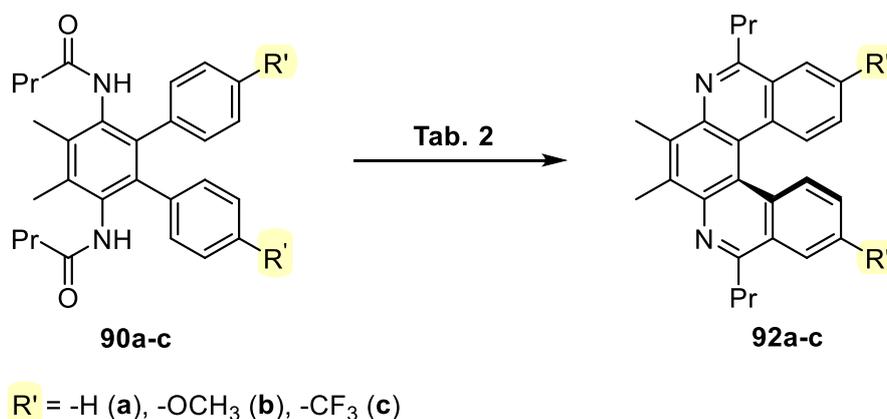
3. Ergebnisse

TABELLE 1: Bedingungen und Ergebnisse der *Suzuki*-Kupplung mit verschiedenen Bororganyle

Bororganyl	Bedingungen	Ergebnis
55a PhB(OH) ₂	Na ₂ CO ₃ , PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , THF/H ₂ O, 80 °C	89a (56%)
55b	<i>idem</i>	89b (71%)
55c	Cs ₂ CO ₃ , Pd(OAc) ₂ , SPhos, Dioxan/H ₂ O, 80 °C	89c (70%)

Aus den Kupplungsprodukten wurden anschließend die entsprechenden Butylamide hergestellt. Für die drei unterschiedlich substituierten Terphenyle war die Ausbeute dabei annähernd gleich.

Abschließend sollten alle drei Terphenyle mit dem *Hendrickson*-Reagenz zum jeweiligen Diazahelicen umgesetzt werden (SCHEMA 22 und TAB. 2). Analog zu **84** wurden sowohl das unsubstituierte Helicen **92a** als auch das methoxysubstituierte **92b** in guten Ausbeuten erhalten.^[140] Wenig überraschend zeigte das Terphenyl **92c** mit den deaktivierenden Trifluormethylgruppen jedoch keinen Umsatz. Erst ein Wechsel zu den bereits im Kapitel 3.1.1. erfolgreich eingesetzten Dehydratisierungsreagenzien P₂O₅ und POCl₃ lieferte das Helicen **92c** in guter Ausbeute.



SCHEMA 22: Ringschlussreaktionen zu den unsymmetrisch substituierten Helicenen

TABELLE 2: Bedingungen und Ergebnisse der Ringschlussreaktionen zu den Helicenen

Terphenyl	Bedingungen	Ergebnis
90a	Tf ₂ O, Ph ₃ PO, DCM, 0 °C → RT	92a (92%)
90b	<i>idem</i>	92b (80%)
90c	P ₂ O ₅ , POCl ₃ , 110 °C	92c (60%)

Damit konnten drei 6,9-Diaza[5]helicene über eine zweite Synthesesequenz erfolgreich dargestellt werden. Das unsubstituierte Helicen **92a** konnte dabei in sechs aufeinanderfolgenden

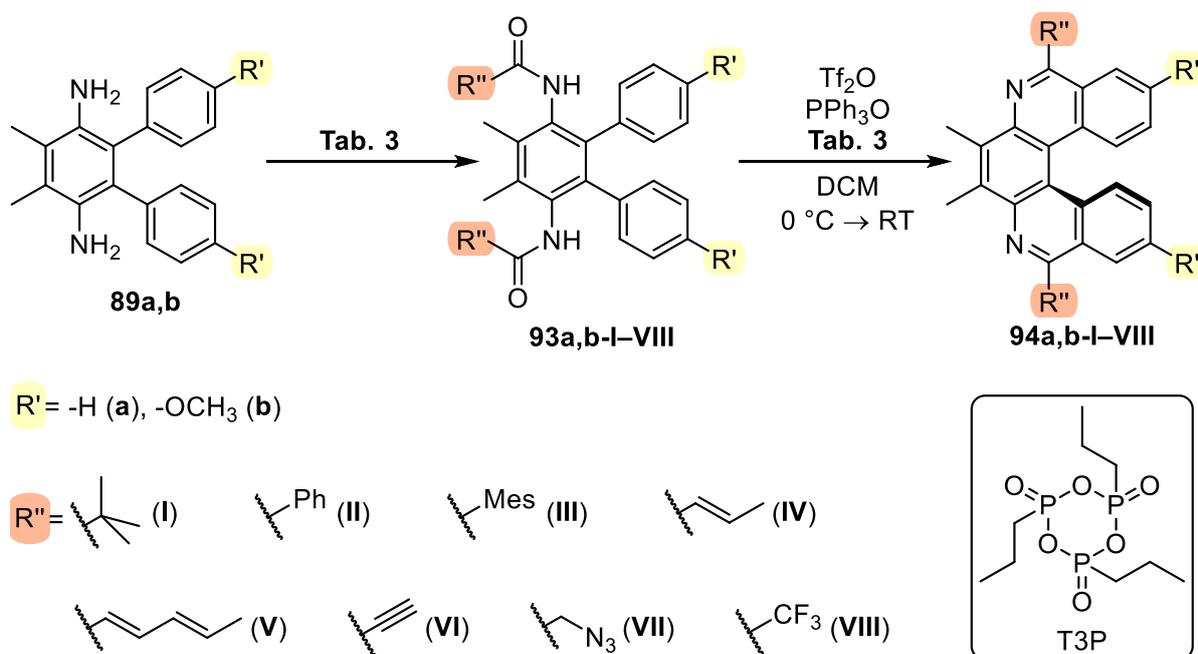
3. Ergebnisse

Stufen mit einer Gesamtausbeute von 13% erhalten werden. Diese Route ist um eine Stufe länger als die zuvor gezeigte, konnte aber mit einer deutlich besseren Gesamtausbeute realisiert werden. Außerdem erlaubt sie durch den einfachen Austausch des Bororganyls als Kupplungspartner eine vielfältige Derivatisierung. Dies stellt einen erheblichen Vorteil dar, da so in einem fortgeschrittenen Stadium der Synthesesequenz auf einfache Weise weitere Funktionalitäten eingeführt werden können.

Weitere Modifikationen der Diazahelicene können auch über die Amidbildung erfolgen. Bisher wurde dabei ausschließlich das Butyrylchlorid genutzt, was stets zu einem *n*-Propylrest in Nachbarschaft des Stickstoffs in den Helicenen führte. Um einerseits die synthetische Flexibilität des Verfahrens zu zeigen und andererseits den Einfluss weiterer Reste zu untersuchen, wurden verschiedene Terphenyle mit unterschiedlichen Amidgruppen und daraus die entsprechenden Helicene hergestellt. Die Ergebnisse sind in SCHEMA 23 und TAB. 3 aufgeführt.

Um die sterische Belastbarkeit der Methode zu testen wurde zunächst eine *tert*-Butylgruppe eingeführt. Sowohl die Amidbildung als auch der Ringschluss zum Helicen **94a-I** konnten dabei ohne Probleme durchgeführt werden.

Um den Einfluss eines erweiterten π -Systems zu untersuchen, wurde eine Reihe verschiedener Reste eingeführt. Den Anfang machte ein Phenylrest, mit dem das entsprechende Helicen **94a-II** ebenfalls problemlos erhalten werden konnte.



SCHEMA 23: Darstellung verschiedener Amide und der entsprechenden Helicene

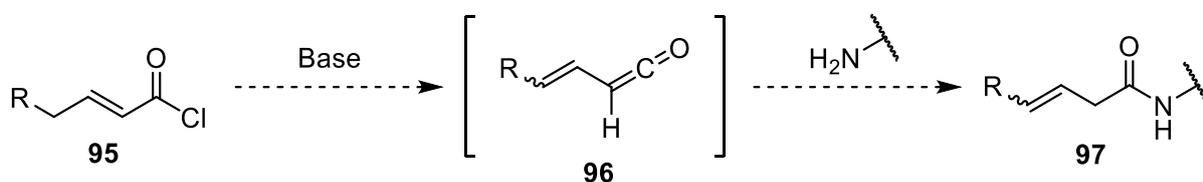
3. Ergebnisse

TABELLE 3: Bedingungen und Ergebnisse der Amidbildung und der Ringschlussreaktion

Terphenyl	Bedingungen der Amidbildung	Ergebnis Amid	Ergebnis Helicen
89a	Pivaloylchlorid, Et ₃ N, THF, 0 °C → RT	93a-I (96%)	94a-I (69%)
89a	Benzoylchlorid, <i>idem</i>	93a-II (83%)	94a-II (70%)
89a	Trimethylbenzoylchlorid, <i>idem</i>	(---)	(---)
89a	Crotonsäure, T3P, Py, EtOAc, -15 °C → RT	93a-IV (45%)	94a-IV (67%)
89a	Sorbinsäure, <i>idem</i>	93a-V (64%)	94a-V (50%)
89b	Propiolsäure, <i>idem</i>	(---)	(---)
89b	Azidoessigsäure, <i>idem</i>	93b-VII (77%)	94b-VII (67%)
89b	TFAA, TFA, RT	93b-VIII (85%)	(---)

Der Versuch, einen Mesitylrest einzuführen, scheiterte an der Amidbildung. Das entsprechende Diazahelicen wäre interessant gewesen, da die Mesitylgruppe aufgrund ihrer Sperrigkeit eine orthogonale Stellung zum Helicengrundgerüst einnimmt, wodurch eine Entkopplung der π -Systeme erreicht wird. Derart verdrehte Chromophore sind in der Lage durch Bestrahlung eine Ladungstrennung, einen sog. TICT-Zustand (Twisted Intramolecular Charge Transfer) auszubilden.^[141] Strukturverwandte Moleküle wie z.B. das 9-Mesitylacridinium von *Fukuzumi et al.* können ausgehend von diesem angeregten Zustand auf vielfältiger Weise in der Photoredoxkatalyse eingesetzt werden.^[142,143]

Neben den aromatischen Gruppen wurden auch zwei aliphatische Olefine, ein Propenyl- und ein Pentadienylrest, untersucht. Die benötigten Amidderivate der Croton- und Sorbinsäure konnten jedoch nicht nach dem bisher angewandten Verfahren aus ihren Säurechloriden hergestellt werden. Die Säurechloride sind zwar leicht zugänglich, allerdings bilden α,β -ungesättigte Carbonsäurechloride **95** unter Einfluss von Basen wie Et₃N Ketene **96**, die mit Aminogruppen zu β,γ -ungesättigten Amiden **97** reagieren (SCHEMA 24).^[144] Im entsprechenden Helicen wäre die Konjugation der Reste mit dem Helicengerüst infolgedessen durch eine Methylengruppe unterbrochen.

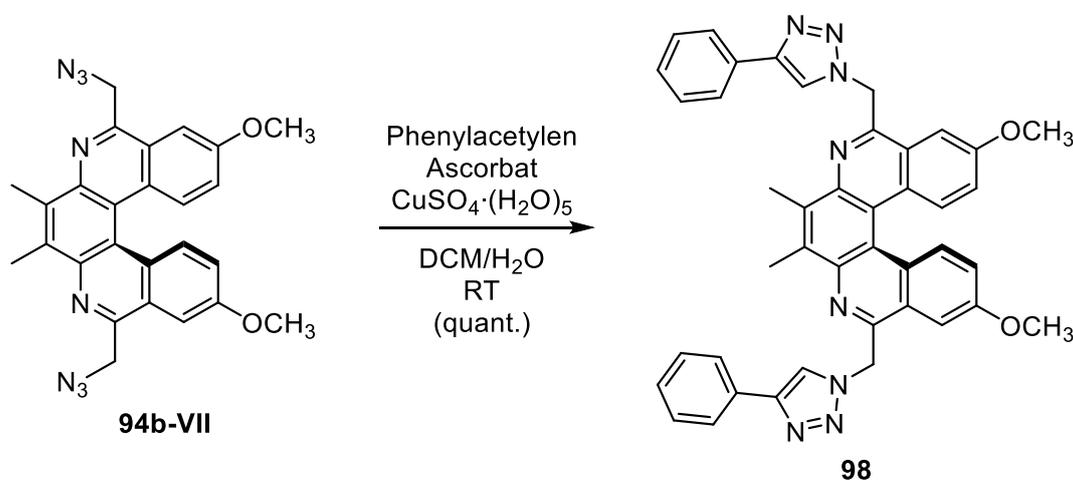


Schema 24: Bildung der β,γ -unges. Amide aus α,β -unges. Säurechloriden nach *Theodorou et al.*^[144]

3. Ergebnisse

Für die Amidbildung wurde daher auf eine Methode von *Dunetz et al.* zurückgegriffen, die das Kupplungsreagenz T3P (Propanphosphonsäureanhydrid) nutzt.^[145] Damit konnten die beiden Amide **93a-IV** und **93a-V** mit den angestrebten Propenyl- und Pentadienyl-Resten dargestellt werden. Sie zeigten in den verwendeten Lösemitteln (Hex, EtOAc, DCM) eine sehr schlechte Löslichkeit, konnten aber in die Helicene **94a-IV** und **94a-V** überführt werden.

Neben den Doppelbindungen wurde versucht, mit der Propiolsäure eine Dreifachbindung einzuführen, was jedoch nicht gelang. Die Alkingruppe hätte zusätzlich die Möglichkeit einer *Click*-Reaktion mit einem Azid geboten, wodurch das Anbringen weiterer Strukturen sehr einfach gewesen wäre. *Vice versa* kann aber auch eine Azidgruppe eingeführt werden, um eine *Click*-Reaktion zu ermöglichen. Ein Ansatz mit Azidoessigsäure lieferte das Diamid **93b-VII** in guter Ausbeute. Dieses wurde nachfolgend zum Helicen **94b-VII** umgesetzt. In SCHEMA 25 ist die anschließende, zu Testzwecken durchgeführte *Click*-Reaktion mit Phenylacetylen gezeigt.



SCHEMA 25: *Click*-Reaktion des azidsubstituierten Helicens mit Phenylacetylen

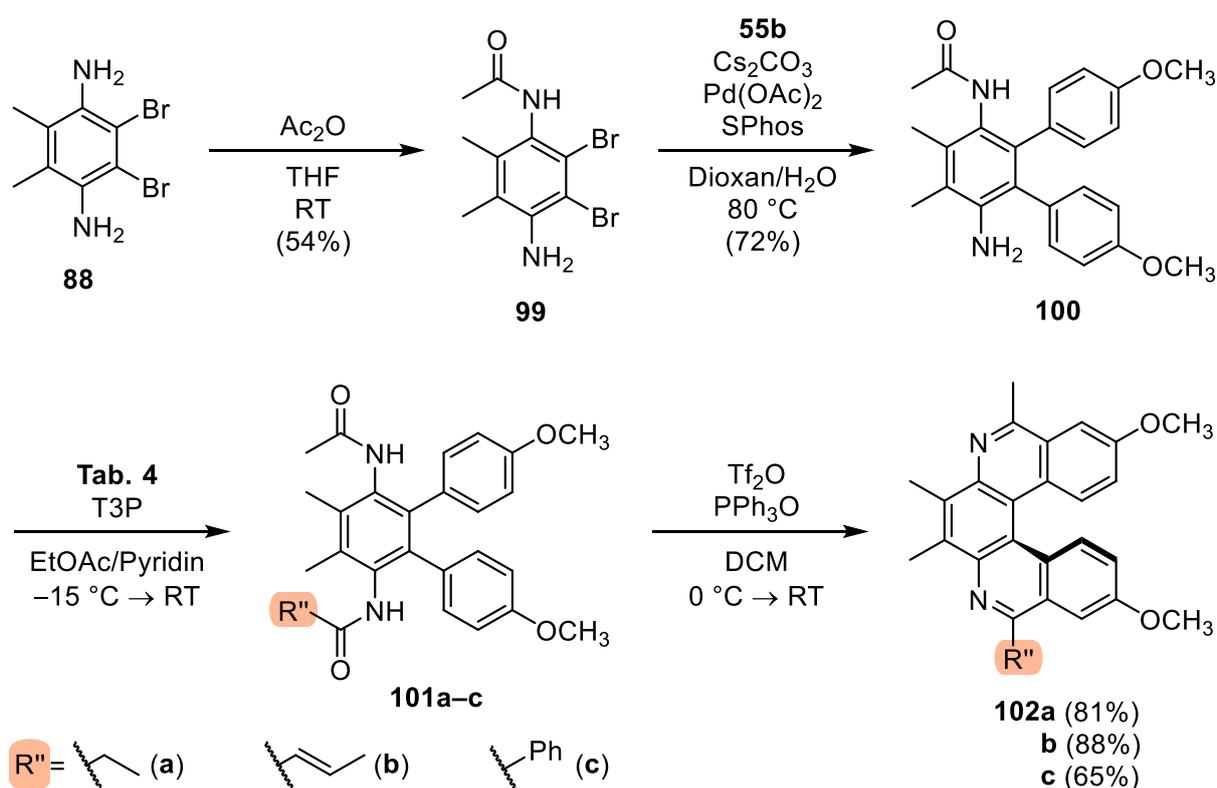
Zuletzt sollten Trifluormethylgruppen eingeführt werden. In Kombination mit den Methoxygruppen hätte dies ein Donor-Akzeptor-substituiertes Helicen ähnlich einem Push-Pull-System ergeben. In diesem führt ein intramolekularer Ladungstransfer (ICT, Intramolecular Charge Transfer) zu einer stärkeren und bathochrom verschobenen UV-Vis-Absorption im Vergleich zum unsubstituierten System.^[146] Das entsprechende Amid **93b-VIII** konnte auf einfache Weise mit dem Trifluoressigsäureanhydrid gebildet werden. Der Ringschluss zum Helicen **94b-VIII** war jedoch nicht möglich.

Bisher wurden aufgrund der Synthesemethode immer zwei identische Reste eingebaut, was zu einer symmetrischen Struktur des 6,9-Diaza[5]helicens führte. Da es von Interesse sein könnte, eine

3. Ergebnisse

einzelne funktionelle Seitenkette in das Helicen einzuführen, wurde auch dies in kleinem Rahmen untersucht (SCHEMA 26).^[140]

Eine einfache Möglichkeit besteht darin, den zentralen symmetrischen Baustein **88** vor der Kupplung zum Terphenyl mit nur einem Äquivalent Essigsäureanhydrid in den unsymmetrischen Kernbaustein **99** umzuwandeln. Aufgrund konkurrierender Diamidbildung, konnte das einfache Acetamid dabei nur in mäßiger Ausbeute erhalten werden. Anschließend wurde mit dem methoxy-substituierten Bororganyl **55b** gekuppelt. Die Struktur des einfachen Amids **99** scheint dabei für die *Suzuki*-Kupplung ungünstiger zu sein als die des Diamins **88**, denn nur das Protokoll von *Altemöller* et al. zeigte hier Erfolg.^[140]



SCHEMA 26: Synthese unsymmetrischer 6,9-Diaza[5]helicene

TABELLE 4: Für die Amidbildung verwendete Carbonsäuren und Ausbeuten

Verwendete Carbonsäure	Ergebnis
Propionsäure	101a (70%)
Crotonsäure	101b (49%)
Benzoessäure	101c (46%)

3. Ergebnisse

Unter Verwendung von T3P und verschiedenen Carbonsäuren wurden nachfolgend die entsprechenden Amide gebildet und diese abschließend cyclisiert (TAB. 4). Anstelle der drei exemplarisch verwendeten sollten auch andere Carbonsäurederivate eingesetzt werden können, um beliebig unsymmetrisch funktionalisierte 6,9-Diaza[5]helicene darzustellen.^[140]

3.2. Untersuchung der Eigenschaften der Diazahelicene

3.2.1. Racematspaltung und Circular dichroismus

Die Chiralität der zuvor dargestellten Diazahelicene zeigt sich in deren ¹H-NMR-Spektren. Wie in ABB. 17 beispielhaft am Spektrum des 6,9-Diaza[5]helicens **94b-VII** zu erkennen ist, kann für die Protonen der direkt an das Helicengerüst angrenzenden CH₂-Gruppen (rot) ein diastereotopes Verhalten beobachtet werden. Bei **94b-VII** wurden so z.B. für die identisch erscheinenden Protonen unterschiedliche chem. Verschiebungen ($\delta = 5.07$ und 5.00 ppm) und eine geminale Kopplung ($^2J = 14.2$ Hz) statt des erwarteten Singuletts gemessen. Derartiges Verhalten könnte auch durch eine Einschränkung der Drehbarkeit verursacht werden, z.B. durch sperrige Substituenten oder in cyclischen Verbindungen. Dies kann hier aber wohl ausgeschlossen werden.

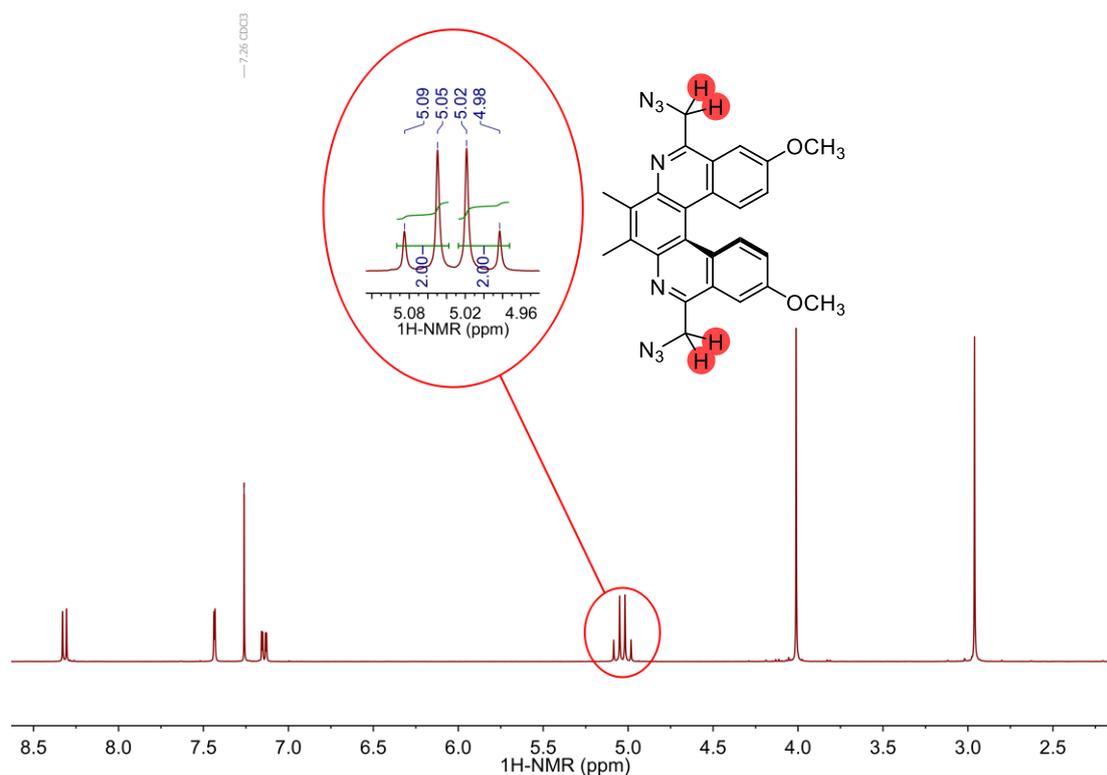


ABBILDUNG 17: ¹H-NMR-Spektrum des 6,9-Diaza[5]helicens **94b-VII**. Hervorgehoben ist das Signal der CH₂-Protonen, das statt eines Singuletts zwei Dubletts zeigt

3. Ergebnisse

Die Diaza[5]helicene zeigen den Erhalt ihrer Stereointegrität jedoch nur auf der Zeitskala der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Wie im einleitenden Kapitel 1.2.1 beschrieben, besteht für Helicene die Möglichkeit der thermischen Racemisierung. [5]Helicene besitzen in der Regel eine so niedrige Inversionsbarriere, dass die Racemisierung bereits bei Raumtemperatur in erheblichem Umfang abläuft und die Enantiomere nur unvollständig und kurzzeitig voneinander isoliert werden können. Um dies für die in der vorliegenden Arbeit hergestellten 5,9- sowie 6,9-Diaza[5]helicene zu zeigen, wurden für die jeweiligen Grundgerüste sowohl die Energien der beiden Enantiomere als auch die der entsprechenden Übergangszustände berechnet (ABB. 18).

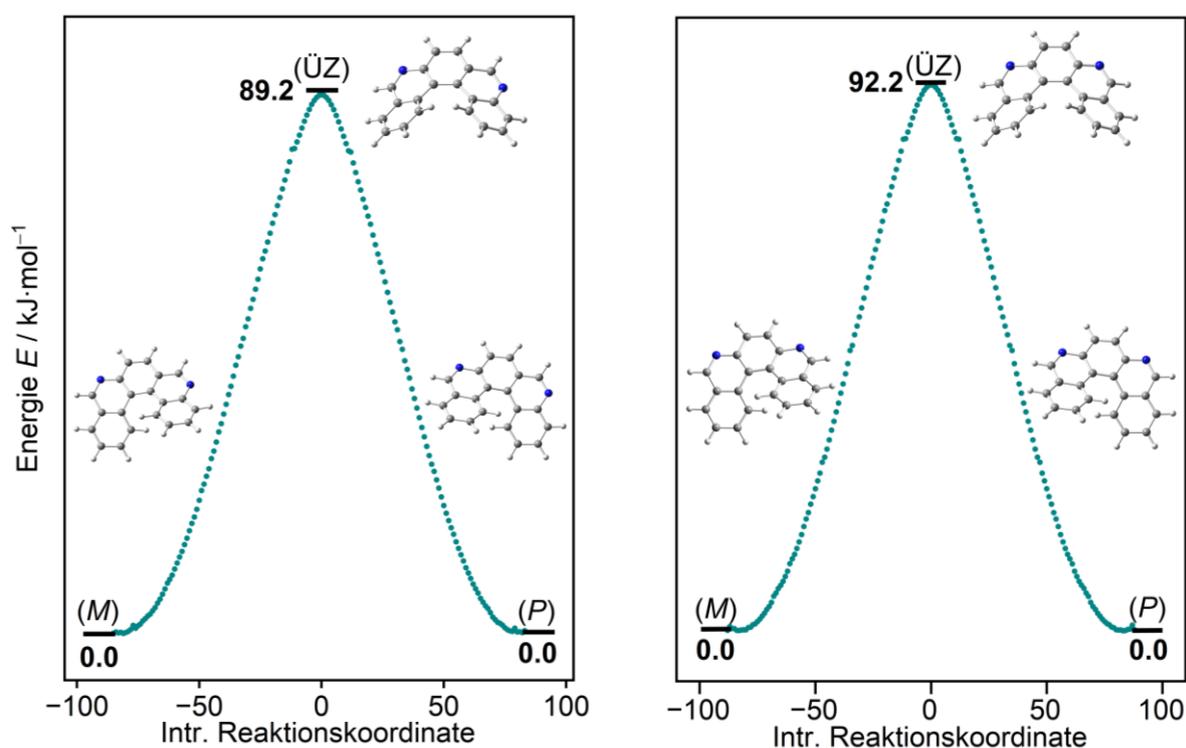


ABBILDUNG 18: Optimierte Strukturen und nullpunktskorrigierte Energien der Enantiomere und des Übergangszustandes des 5,9-Diaza[5]helicengrundgerüsts (links) und des 6,9-Diaza[5]helicengrundgerüsts (rechts); qualitatives Ergebnis der IRC-Analyse (grün)

Die korrekte Geometrie der Strukturen konnte in beiden Fällen durch eine Schwingungsanalyse und die Berechnung der IRC (Intrinsic Reaction Coordinate), also des Pfads minimaler Energie, bestätigt werden. Da *ab initio*-Rechnungen nur die elektronische Energie eines Systems liefern, wurden die aus der Schwingungsanalyse erhaltenen Nullpunktsenergien aufaddiert, um die tatsächlichen Energien der Systeme im Schwingungsgrundzustand zu erhalten. Aus den korrigierten Energien der Enantiomere und des Übergangszustandes konnte dann die Inversionsbarriere oder – in Begriffen der Kinetik – die Aktivierungsenergie E_a bzw. die Aktivierungsenthalpie $\Delta^\ddagger H$ bei 0 K bestimmt werden.

3. Ergebnisse

Für die Inversionsbarriere des 5,9-Diaza[5]helicens wurden so $89.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($21.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und für das 6,9-Diaza[5]helicen $92.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($22.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) berechnet. Diese Werte liegen in der Nähe des experimentellen Wertes des Carbo[5]helicens mit $98.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($23.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und des theoretischen Wertes von *Gong et al.* für das 5,10-Diaza[5]helicen von $93.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($22.3 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Beide Verbindungen neigen nach der Literatur unter Standardbedingungen zur raschen Racemisierung. Für das 5,9- und das 6,9-Diaza[5]helicen wurde daher auf den Versuch einer Racematspaltung verzichtet.^[41,147,148]

Auch für das 5,9-Diaza[6]helicen wurden die Energien des ÜZ sowie der (*P*)- und (*M*)-Konfiguration berechnet (ABB. 19). Für eine Inversion muss bei dieser Verbindung eine Energie von $146.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($35.1 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) aufgebracht werden. Aus der Literatur wurde für das Carbo[6]helicen ein experimenteller Wert von $149 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($35.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und für das 5,12-Diaza[6]helicen ein theoretischer Wert von $151 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($36.0 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) ermittelt.^[41,147]

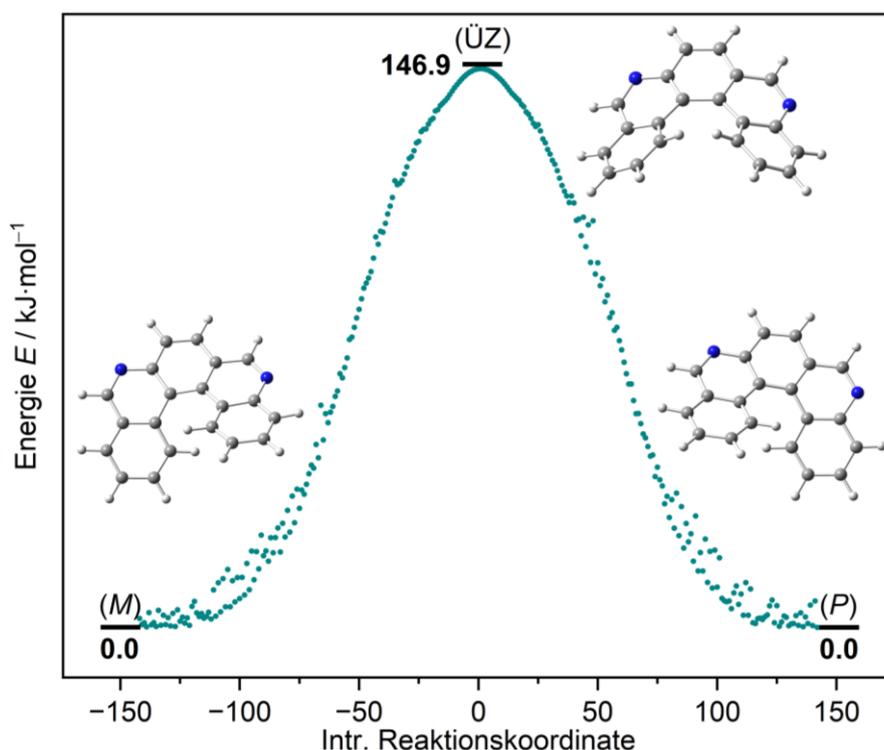


ABBILDUNG 19: Optimierte Strukturen und nullpunktskorrigierte Energien der Enantiomere und des Übergangszustandes des 5,9-Diaza[6]helicengrundgerüsts; qualitatives Ergebnis der IRC-Analyse (grün)

Die Energiewerte der [6]Helicene sind deutlich größer als die der [5]Helicene. Die Auswirkung des Energieunterschieds auf die Geschwindigkeitskonstante der Isomerisierung lässt sich mit der *Arrhenius*-Gleichung veranschaulichen. Werden die Geschwindigkeitskonstanten k_H für die Inversion

3. Ergebnisse

der [5]- und [6]Helicene ins Verhältnis gesetzt und die jeweiligen temperaturabhängigen Exponentialfunktionen eingesetzt, so ergibt sich:

$$\frac{k_{H[5]}}{k_{H[6]}} = \frac{A_{H[5]} \cdot \exp\left(\frac{-E_{aH[5]}}{RT}\right)}{A_{H[6]} \cdot \exp\left(\frac{-E_{aH[6]}}{RT}\right)} = \frac{A_{H[5]}}{A_{H[6]}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{aH[5]} + E_{aH[6]}}{RT}\right)$$

Mit der idealen Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, der Temperatur $T = 273.15 \text{ K}$ und $E_{aH[5]} = 89.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ sowie $E_{aH[6]} = 146.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ als Aktivierungsenergien der 5,9-Diazahelicene ergibt sich folgender Zusammenhang (gerundeter Wert):

$$\frac{k_{H[5]}}{k_{H[6]}} = \frac{A_{H[5]}}{A_{H[6]}} \cdot (1.08 \cdot 10^{11})$$

Unter der Annahme annähernd gleicher Vorfaktoren A_H ist also eine deutliche Abnahme der Racemisierungsgeschwindigkeit der [6]Helicene gegenüber den [5]Helicenen zu erwarten. Die Racemisierung der [6]Helicene findet entsprechend erst bei deutlich höheren Temperaturen in gleichem Tempo wie bei den [5]Helicenen statt.

Die Racematspaltung des 5,9-Diaza[6]helicens 74 erfolgte mittels chiraler HPLC. Die Chromatographie an einer modifizierten Amylosephase mit einem isogradischen n-Hex/PrOH-Gemisch als Eluenten ergab im analytischen Maßstab eine Auftrennung in zwei deutlich voneinander abgegrenzte Signale mit einem Flächenverhältnis von 51:49. Dies konnte unter gleichen Bedingungen auch auf den präparativen Maßstab übertragen werden.

Zur optischen Charakterisierung wurden anschließend die jeweiligen CD-Spektren der erhaltenen Fraktionen aufgenommen. Dabei wird für eine Fraktion sowohl die wellenlängenabhängige Absorbanz von links zirkular polarisiertem Licht als auch von rechts zirkular polarisiertem Licht gemessen, da die jeweiligen Werte bei einer chiralen Verbindung unterschiedlich sind. Aus den entsprechenden Extinktionswerten ε_l und ε_r wird die Differenz $\Delta\varepsilon$ gebildet und nach einer Umrechnung in die bei CD-Spektren übliche molare Elliptizität $[\Theta]$ gegen die Wellenlänge λ aufgetragen:^[21]

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_l - \varepsilon_r = \frac{[\Theta]}{3298}$$

Das so erhaltene Spektrum der Fraktion 1 (blau) zeigt eine intensive positive Bande mit einem Maximum bei 324 nm und einer Schulter bei 346 nm sowie eine negative Bande bei 246 nm (ABB. 20). Das Spektrum der Fraktion 2 (rot) verhält sich genau spiegelbildlich und bestätigt damit die erfolgreiche Racematspaltung.

Abschließend wurde mittels TD-DFT das CD-Spektrum für das (P)-Enantiomer von 74 berechnet (schwarz, gestrichelt). Der Vergleich mit den Messdaten ermöglichte so eine Zuordnung

3. Ergebnisse

der Spektren und damit der getrennten Fraktionen zur entsprechenden Windungsrichtung des Helicens. Fraktion 1 konnte dadurch der (*P*)-Konfiguration und Fraktion 2 der (*M*)-Konfiguration des Helicens zugewiesen werden.

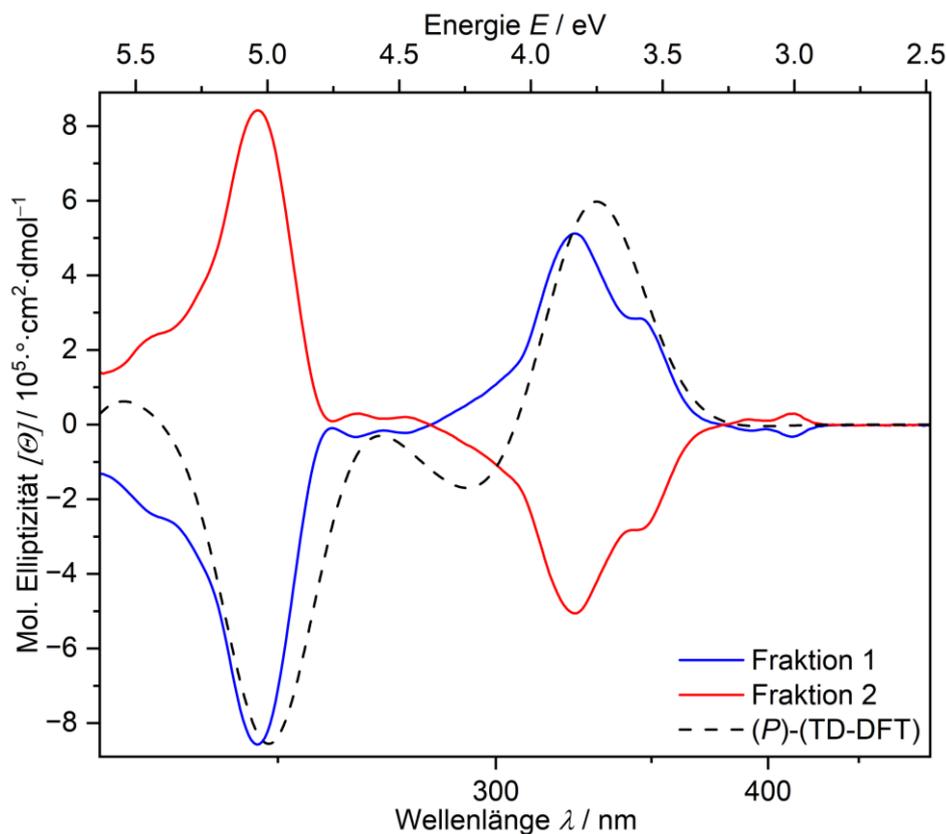


ABBILDUNG 20: CD-Spektren der Enantiomere des 5,9-Diaza[6]helicens 74: Gemessen (rot, blau) und mittels TD-DFT berechnet (schwarz gestrichelt)

3.2.2. Absorptions- und Emissionsverhalten der 5,9-Diazahelicene

Um die dargestellten 5,9-Diazahelicene photophysikalisch zu charakterisieren, wurden zunächst UV-Vis-Absorptionsspektren aufgenommen. Dabei ergaben sich ähnliche Spektren für das 5,9-Diaza[5]helicen 66 (blau) und das 5,9-Diaza[6]helicen 74 (rot) (ABB. 21), wobei 74 eine leichte Rotverschiebung aufweist. Die deutlich erkennbaren Bandenmaxima und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten im Wellenlängenbereich von etwa 250–430 nm sind in TAB. 5 genau aufgeführt.

3. Ergebnisse

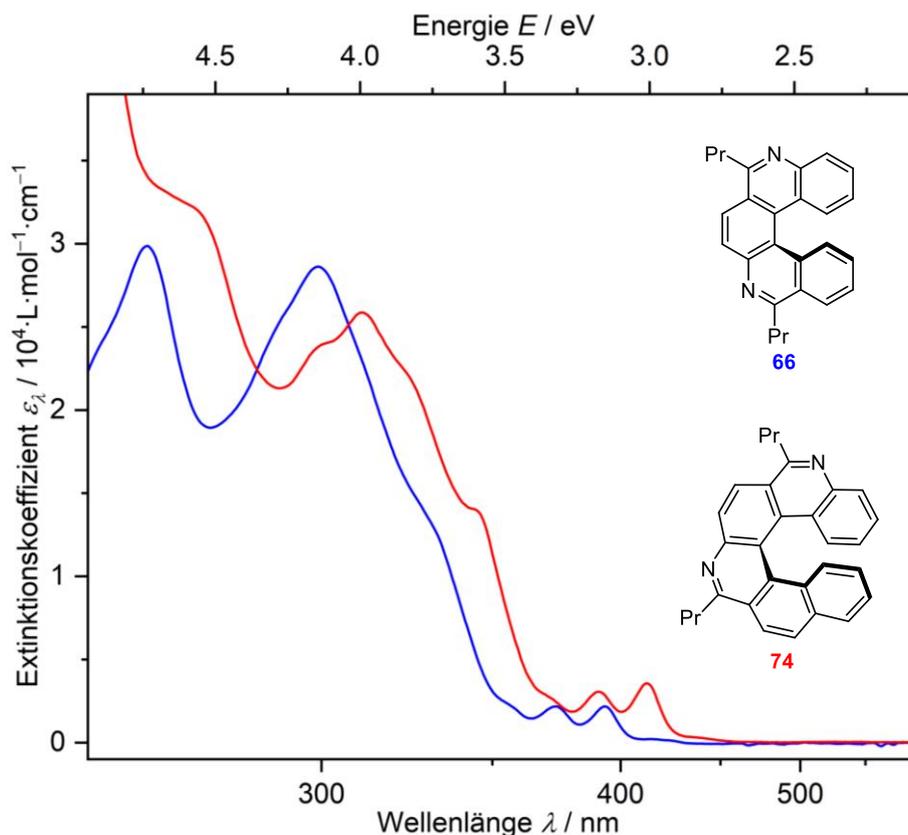


ABBILDUNG 21: Absorptionsspektren des Diaza[5]helicens **66** (blau) und des Diaza[6]helicens **74** (rot) in DCM bei 20 °C

TABELLE 5: Opt. Eigenschaften der 5,9-Diazahelicene, berechnete HOMO-LUMO-Lücken (DFT)

Verbindung	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\epsilon_{\lambda} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$E_{FMO} / \text{eV (DFT)}$
66	262	29800	402, 422 mit TFA: 451	LUMO: -1.94
	299	28600		HOMO: -6.40
	373	2200		Lücke: 4.46
	393	2200		
74	310	25900	425, 446 mit TFA: 475	LUMO: -2.16
	390	3100		HOMO: -6.31
	412	3600		Lücke: 4.15

Im längerwelligen Bereich von 360–430 nm sind intensitätsschwache Banden ($\log(\epsilon) \approx 3.6$) zu beobachten. Nach TD-DFT-Rechnungen entsprechen die energieärmsten Absorptionsbanden in beiden Spektren im Wesentlichen den HOMO→LUMO-Übergängen. Der Beitrag dieser Orbitale beträgt für **66**: 72% und für **74**: 87%. Die geringe Intensität spiegelt sich in den ebenfalls berechneten Oszillatorstärken von $f \approx 0.06$ (**66**) und $f \approx 0.09$ (**74**) wieder.

3. Ergebnisse

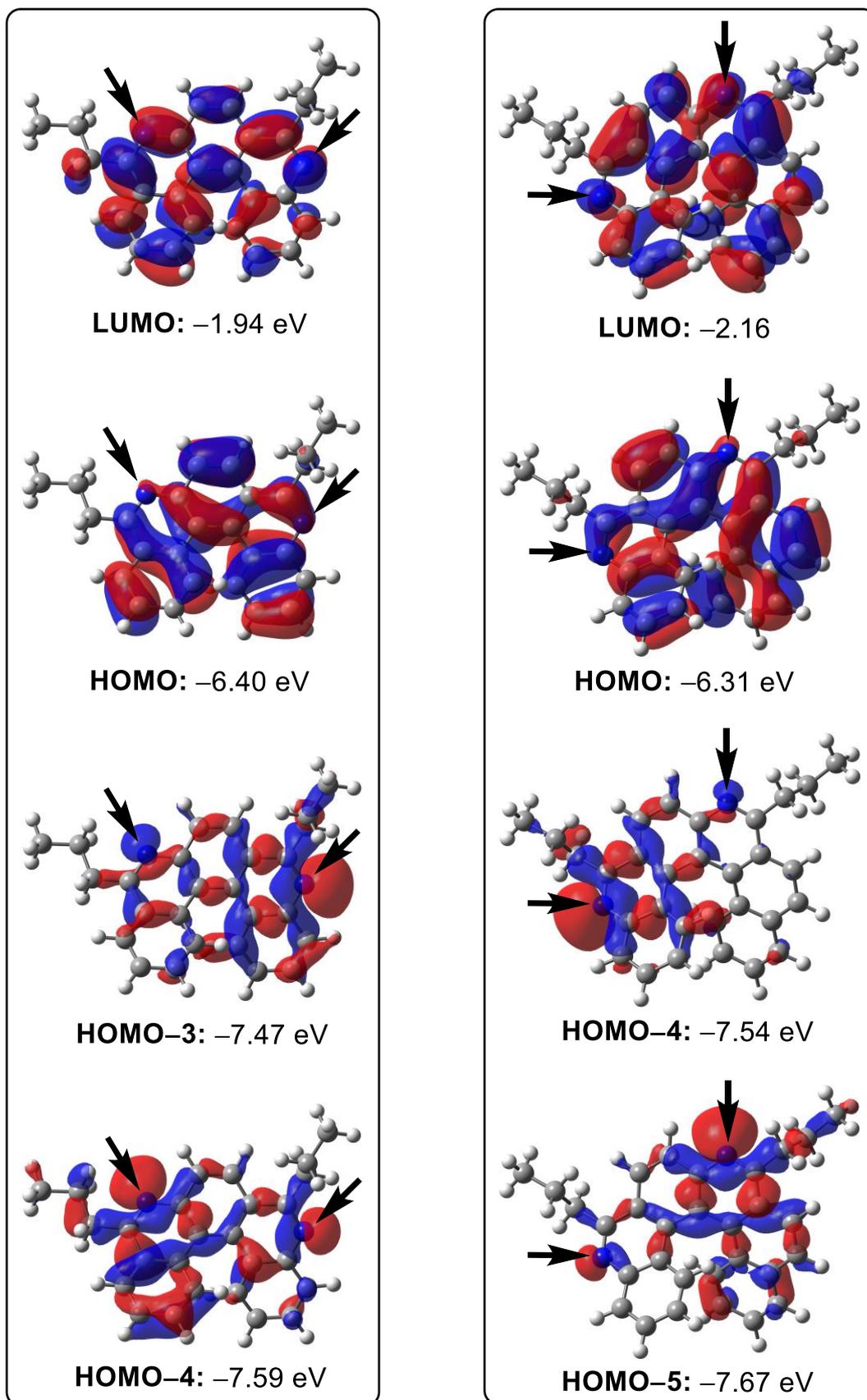


ABBILDUNG 22: Orbitaloberflächen (Isowert $\alpha = 0.02$) des Diaza[5]helicens **66** (links) und des Diaza[6]helicens **74** (rechts) mit ihren jeweiligen Energien; neben den Grenzorbitalen (obere Hälfte) werden die Orbitale, welche das freie Elektronenpaar des Stickstoffs beinhalten, gezeigt (untere Hälfte); die Pfeile weisen auf die Position der Stickstoffatome hin

3. Ergebnisse

Wie in **ABB. 22** zu sehen ist, handelt es sich bei den Grenzorbitalen um π -Orbitale, die sich über die gesamte Helicengerüststruktur erstrecken. Bei den beschriebenen Anregungen handelt es sich also um $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. Ein Vergleich der berechneten HOMO- und LUMO-Energien der beiden Systeme zeigt die zu erwartende Annäherung der π -Orbital-Niveaus aufgrund der größeren Anzahl konjugierter Doppelbindungen (**TAB. 5**). Die HOMO-LUMO-Lücke des Diaza[6]helicens ist entsprechend 0.31 eV kleiner als für das Diaza[5]helicen, was der im Spektrum beobachteten bathochromen Verschiebung entspricht.

Intensivere Banden ($\log(\epsilon) \approx 4.5$) wurden im Bereich von 250–360 nm detektiert. Nach TD-DFT-Rechnungen überlagern sich in diesem Energiebereich mehrere $\pi \rightarrow \pi^*$ - sowie $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge. **ABB. 22** zeigt auch die Orbitale, welche die freien Elektronenpaare des Stickstoffs umfassen. Diese Orbitale, für **66** HOMO-3 und -4, für **74** HOMO-4 und -5, liegen jeweils deutlich unter dem Niveau des HOMOs. Die entsprechenden Anregungen in Niveaus über dem des HOMOs sind deshalb sehr energiereich.

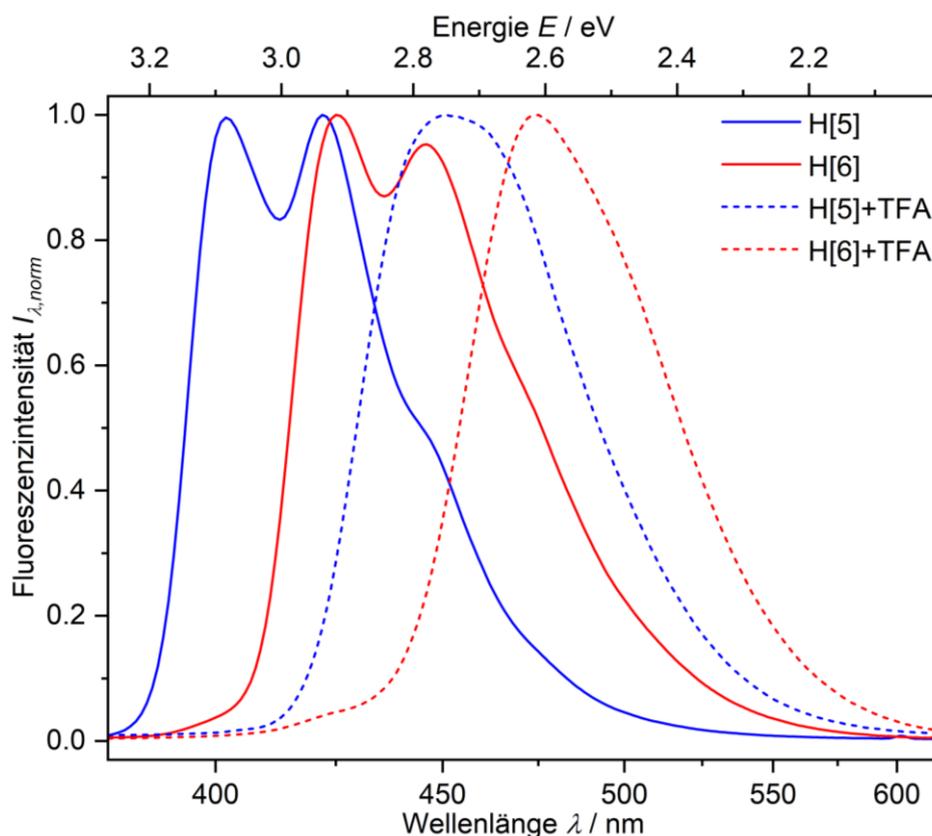


ABBILDUNG 23: Normierte Fluoreszenzspektren des Diaza[5]helicens **66** (blau) und des Diaza[6]helicens **74** (rot) in DCM bei 20 °C, die gestrichelten Kurven entsprechen den Spektren nach Zugabe von 8 Äq. TFA

3. Ergebnisse

Neben der Absorption wurde durch die Aufnahme von Fluoreszenzspektren auch die Emission untersucht (ABB. 23). Für die Anregung wurde entsprechend der zuvor erhaltenen Absorptionsspektren eine möglichst energiearme Wellenlänge mit hoher Extinktion gewählt. Beim Diaza[5]helicen **66** entsprach diese z.B. 300 nm und beim Diaza[6]helicen **74** 310 nm. Das Spektrum zeigt die typische *Stokes-Verschiebung* der Emissionsbanden in einen Bereich von 400–450 nm, worauf eine bereits mit dem Auge erkennbare blaue Fluoreszenz während der Synthese hinwies. Auch hier zeigt das größere Diazahelicen **74** wieder eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zur kleineren Verbindung **66**.

Beide Fluoreszenzspektren zeigen zwei Bandenmaxima und eine schmale Schulter. Die genaue Lage der Maxima ist ebenfalls in TAB. 5 aufgeführt. Nach der Regel von *Kasha* zeigt ein Fluoreszenzspektrum unabhängig von der Anregungswellenlänge immer nur den Übergang vom ersten elektronisch angeregten Zustand S_1 in den elektronischen Grundzustand S_0 .^[149] Die beobachtete Aufspaltung in mehrere Maxima und Schultern resultiert aus den Übergängen in verschiedene schwingungsangeregte Niveaus des elektronischen Grundzustandes, die nach dem *Franck-Condon*-Prinzip besonders wahrscheinlich sind. Verhalten sich das Absorptions- und das Emissionsspektrum spiegelbildlich, so findet auch bei der Anregung nur ein Übergang statt, nämlich vom elektronischen Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Zustand S_1 .^[150] Bei den hier gemessenen Absorptions- und Fluoreszenzspektren wurde dieses Verhalten aber nicht beobachtet.

Durch Titrationsexperimente mit Trifluoressigsäure wurde zusätzlich die Veränderung des Absorptions- und Emissionsverhaltens der dargestellten Diazahelicene bei Protonierung der Stickstoffatome untersucht. In ABB. 24 sind die Änderungen der Absorptionsspektren des 5,9-Diaza[5]helicens **66** und des 5,9-Diaza[6]helicens **74** gezeigt.

Beginnend beim unprotonierten Helicen (blau) wurde die zugegebenem TFA-Menge schrittweise auf acht Äquivalente (rot) erhöht. Deutlich ist für das [5]Helicen die Ausbildung isosbestischer Punkte bei 256, 265, 287 und 315 nm zu erkennen; die dazwischen liegenden Bandenmaxima bei 262 und 299 nm nehmen mit steigender Säurekonzentration in ihrer Intensität ab. Dies lässt den Schluss zu, dass diese Banden aus den oben bereits erwähnten $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen resultieren könnten. Die rechte Flanke des ursprünglichen Bandenmaximums bei 299 nm unterliegt einer Rotverschiebung. An ihrem Fuß scheinen sich weitere Banden mit geringer Extinktion zu bilden. Die Zugabe von weiteren Äquivalenten an TFA bewirkte nachfolgend nur noch kleine Änderungen des Spektrums.

3. Ergebnisse

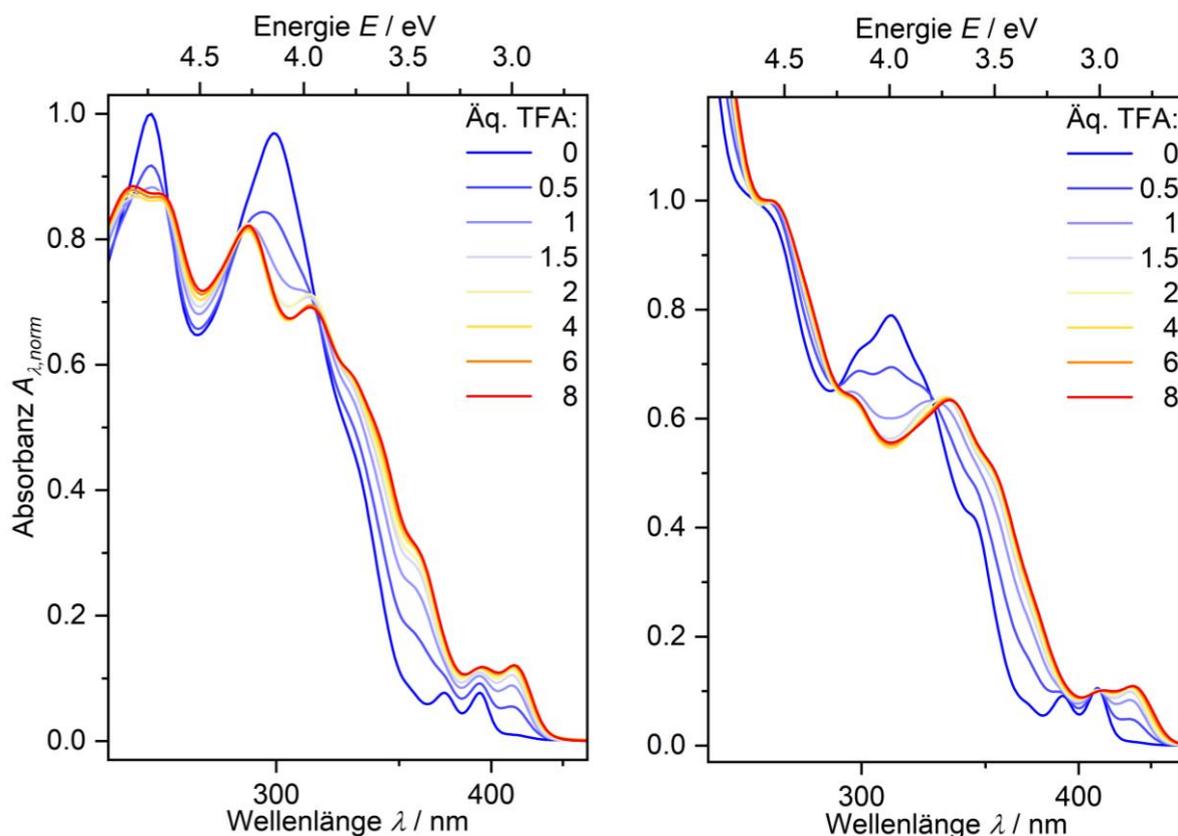


ABBILDUNG 24: Absorptionsverhalten des Diaza[5]helicens **66** (links) und des Diaza[6]helicens **74** (rechts) mit verschiedenen Äquivalenten an TFA in DCM bei 20 °C

Ein analoges Titrationsexperiment für das [6]Helicen **74** lieferte ähnliche Ergebnisse: Auch hier verschwindet mit zunehmendem Säuregehalt das ursprünglich bei 310 nm gelegene Maximum zwischen zwei isosbestischen Punkten bei 292 und 327 nm und es kommt zu einer Rotverschiebung bzw. zur Ausbildung neuer Banden im längerwelligen Bereich.

Für beide Diazahelicene wurden nach der Zugabe von acht Äquivalenten TFA erneut Fluoreszenzspektren gemessen. Diese sind ebenfalls in **ABB. 23** dargestellt und zeigen im Vergleich zu den Spektren der unprotonierten Spezies eine Verschiebung um etwa 0.25 eV zu energieärmeren Wellenlängen, was mit bloßem Auge als ein Umschlag von blauer zu türkisblauer Emission erkennbar ist (**TAB. 5**). Zusätzlich wird ein Verschwinden der Schwingungsfinestrukturen beobachtet.

3.2.3. Absorptions- und Emissionsverhalten der 6,9-Diaza[5]helicene

Auch die 6,9-Diaza[5]helicene wurden auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Die gemessene Absorption für die unsubstituierte Verbindung **92a** (grün), die OCH₃-substituierte Verbindung **92b** (blau) und die CF₃-substituierte Verbindung **92c** (rot) ist in **ABB. 25** aufgetragen. Der Verlauf der

3. Ergebnisse

Spektren ist nahezu identisch, insbesondere das CF₃-substituierte **92c** und das unsubstituierte **92a** zeigen eine deutliche Übereinstimmung. Die deutlich erkennbaren Bandenmaxima und die jeweiligen Extinktionskoeffizienten im Wellenlängenbereich von 250–420 nm sind in TAB. 6 aufgeführt.

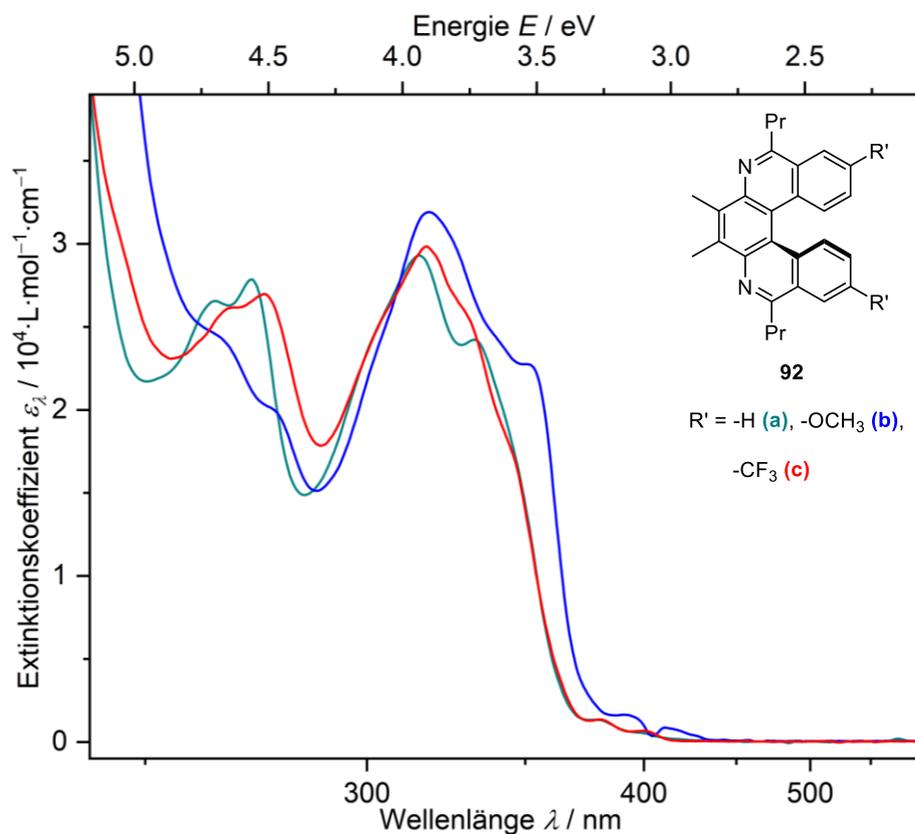


ABBILDUNG 25: Absorptionsspektren der Diaza[5]helicene **92a** (grün), **92b** (blau) und **92c** (rot) in DCM bei 20 °C

TABELLE 6: Opt. Eigenschaften der 5,9-Diazahelicene, berechnete HOMO-LUMO-Lücken (DFT)

Verbindung	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\epsilon_{\lambda} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	E_{FMO} / eV (DFT)
92a	272	27900	432 mit TFA: 496	LUMO: -1.73 HOMO: -6.14 4.41
	315	29300		
	379	1300		
	400	500		
92b	266 (Schulter)	24100	413, 432 mit TFA: 486	LUMO: -1.68 HOMO: -5.79 4.11
	318	31900		
	391	1600		
	411	900		
92c	275	27000	433,450 mit TFA: 550	LUMO: -2.05 HOMO: -6.44 4.39
	317	30000		
	379	1300		
	400	500		

3. Ergebnisse

Ähnlich wie beim 5,9-Diaza[5]helicenen **66** gibt es im längerwelligen Bereich von 370–420 nm intensitätsschwache Banden ($\log(\epsilon) \approx 3.1$). Für das unsubstituierte **92a** und das CF_3 -substituierte **92c** erscheint deren Ausprägung nochmals deutlich geringer. Im Bereich von 250–370 nm treten vergleichbar zu **66** im Wesentlichen zwei Bandenmaxima hoher Intensität ($\log(\epsilon) \approx 4.5$) auf. Beim OCH_3 -substituierten Helicen **92b** verkommt die energiereichere Bande zu einer Schulter.

Im vorigen Kapitel wurde durch TD-DFT-Rechnungen gezeigt, dass die Absorptionsbanden der 5,9-Diazahelicene vor allem auf $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen zurückzuführen sind. Es ist anzunehmen, dass dies auch hier der Fall ist. Dies erklärt das stärker abweichende Verhalten des Helicens mit dem Methoxysubstituenten, der als einziger der betrachteten Substituenten einen mesomeren Effekt (+M) auf das π -System ausübt. Durch die Konjugation mit einem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs wird im Vergleich zum unsubstituierten **92a** das HOMO des Systems stark und das LUMO nur leicht energetisch angehoben. Die resultierende HOMO-LUMO-Lücke ist für das OCH_3 -substituierte Helicen **92b** daher ca. 0.3 eV kleiner als für die beiden anderen Helicene (TAB. 6).

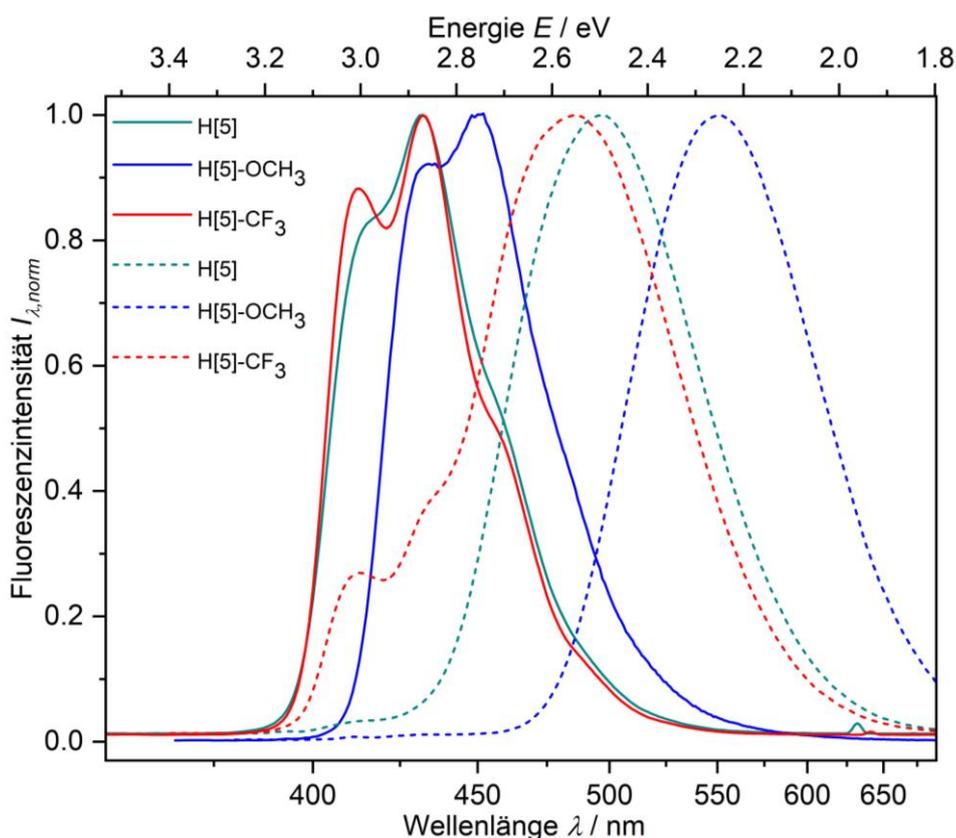


ABBILDUNG 26: Normierte Fluoreszenzspektren der Diaza[5]helicene **92a** (grün), **92b** (blau) und **92c** (rot) in DCM bei 20 °C; die gestrichelten Kurven entsprechen den Spektren nach Zugabe von 8 bzw. 100 Äq. TFA

3. Ergebnisse

In den Fluoreszenzspektren zeigt sich ein ähnliches Bild (ABB. 26, TAB. 6). Das CF₃-substituierte **92c** und das unsubstituierte Helicen **92a** liefern nahezu identische Spektren, wobei eine Schwingungsfeinstruktur bei **92a** nur schlecht erkennbar ist. Das OCH₃-substituierte Helicen **92b** zeigt dagegen eine leicht rotverschobene Emissionsbande.

Nachfolgende Titrationsexperimente mit TFA zeigen deutlichere Unterschiede zwischen den betrachteten Helicenen. In den Absorptionsspektren nahm zunächst analog zum Titrationsexperiment mit dem 5,9-Diaza[5]helicen die Intensität einiger Banden ab. Für das CF₃-substituierte Helicen **92c** musste dabei mit 100 Äquivalenten deutlich mehr TFA zugegeben werden, bis nur noch leichte Änderungen des Spektrums zu beobachten waren. Dies kann durch einen abgesenkten pK_s-Wert aufgrund des negativen induktiven Effekts (-I) der CF₃-Substituenten erklärt werden.

In den Fluoreszenzspektren ist durch die Protonierung wie schon bei den 5,9-Diazahelicen eine Verschiebung zu niedrigeren Energien und das Verschwinden der Schwingungsfeinstrukturen zu beobachten (ABB. 26, TAB. 6). Was im Spektrum des CF₃-substituierten **92c** wie Schultern an der linken Flanke der Bande aussieht, ist vermutlich eine Überlagerung mit der Emission der unprotonierten Spezies. Trotz des enormen Überschusses an TFA scheint die gesenkte Basizität immer noch eine vollständige Protonierung des Diazahelicens zu verhindern. Für das unsubstituierte Helicen **92a** entspricht die Rotverschiebung durch die Protonierung etwa einem Energiewert von 0.37 eV und für das CF₃-substituierte **92c** einem Wert von 0.32 eV. Für das OCH₃-substituierte **92b** ist sie mit 0.51 eV am größten. Die Verbindung erscheint für das Auge mit einer auffallenden grünen Fluoreszenz. Erklärt werden könnte dies durch einen internen Ladungstransfer (ICT), der zwischen den OCH₃-Gruppen als Elektronendonoren und den protonierten Stickstoffatomen als Akzeptoren stattfindet.^[151]

Die Absorptionsspektren, die für die Verbindungen mit einer Doppelbindung **94a-IV** (grün), zwei Doppelbindungen **94a-V** (blau) und einer Phenylgruppe **94a-II** (rot) in Nachbarschaft zum Stickstoff aufgenommenen wurden, sind in ABB. 27 gezeigt. Der Verlauf der Spektren ähnelt sich weniger als bei den zuvor betrachteten Diazahelicenen. Die deutlich erkennbaren Bandenmaxima und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten im Bereich von etwa 250–480 nm werden in TAB. 7 genau aufgeführt.

3. Ergebnisse

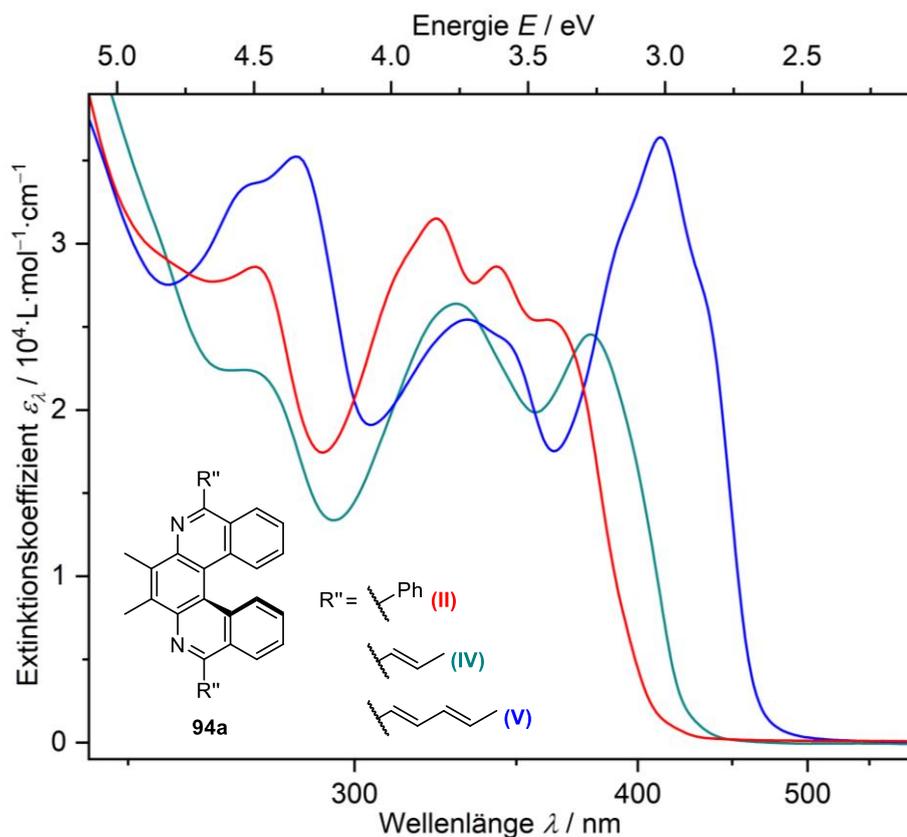


ABBILDUNG 27: Absorptionsspektren der Diaza[5]helicene **94a-IV** (grün, H[5]-(CH)₂CH₃), **94a-V** (blau, H[5]-(CH)₄CH₃) und **94a-II** (rot, H[5]-Ph) (in DCM bei 20 °C)

TABELLE 7: Opt. Eigenschaften der 5,9-Diazahelicene, berechnete HOMO-LUMO-Lücken (DFT)

Verbindung	$\lambda_{abs} / \text{nm}$	$\epsilon_{\lambda} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	λ_{em} / nm	$E_{FMO} / \text{eV (DFT)}$
94a-IV	274	22400	448, 467 mit TFA: 579	LUMO: -2.14
	329	26400		HOMO: -5.91
	379	24500		3.77
94a-V	285	35200	534 mit TFA: 558	LUMO: -2.36
	333	25400		HOMO: -5.68
	411	36400		3.32
94a-II	276	28600	439,453 mit TFA: 546	LUMO: -2.09
	323	31500		HOMO: -6.17
	344	28600		4.08
	364	25400		

Im Gegensatz zu den zuvor gezeigten Spektren anderer 5,9- und 6,9-Diazahelicene zeigen sich hier keine intensitätsschwachen Banden ($\log(\epsilon) > 4.3$). Während bisher im Wesentlichen zwei ausgeprägte Bandenmaxima bei kürzeren Wellenlängen beobachtet wurden, scheinen nun zusätzliche intensive Banden im höherwelligen Bereich der Spektren aufzutreten. Deutlich erkennbar ist die durch zusätzliche Konjugation zu erwartende Rotverschiebung gegenüber der propylsubstituierten Verbindung **92a**.

3. Ergebnisse

Dies ist auch bei den berechneten HOMO-LUMO-Lagen zu beobachten (TAB. 7). Der Unterschied zwischen den HOMO-LUMO-Lücken des propylsubstituierten **92a** (TAB. 6) und des sorbinylsubstituierten Diazahelicene **94a-V** beträgt dabei 1.1 eV. Mit Hilfe der TD-DFT konnten auch hier die Grenzorbitale den energieärmsten Banden zugeordnet werden (Beitrag der Orbitale für **94a-IV**: 97% und für **94a-V**: 99%). Es handelt sich jeweils um reine π -Orbitale, die aber auf die Seitenketten ausgedehnt sind. Die hohen Werte der molaren Extinktion spiegeln sich in den hohen Oszillatorstärken von $f \approx 0.79$ (**94-IV**) und $f \approx 1.43$ (**94-V**) wider.

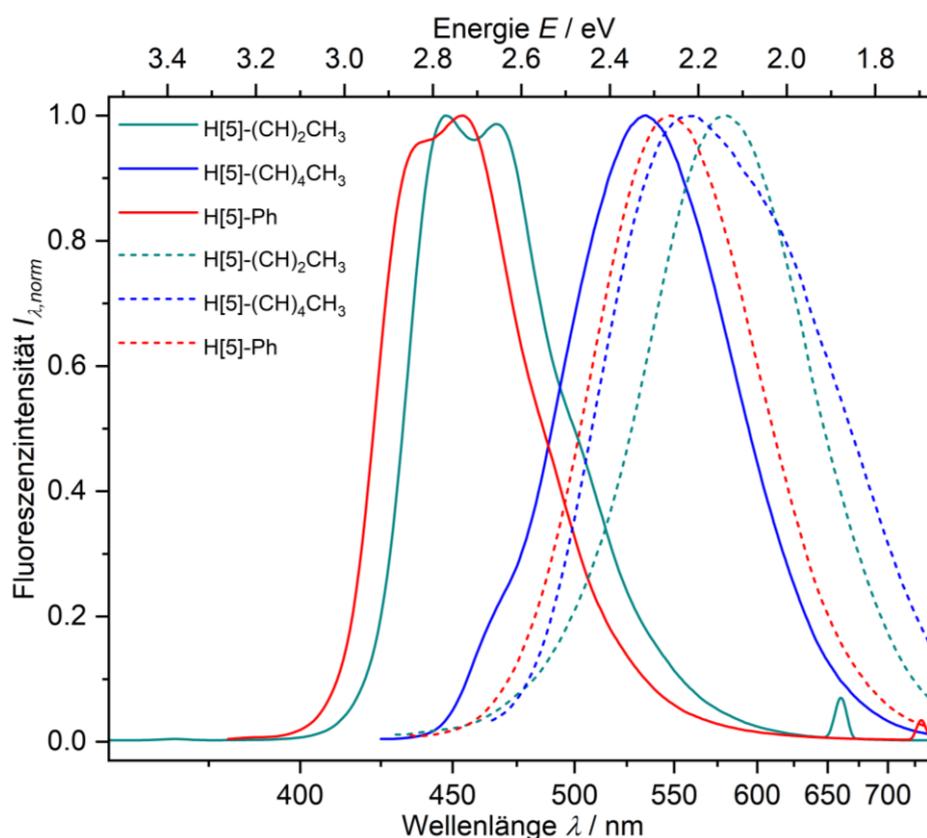


ABBILDUNG 28: Normierte Fluoreszenzspektren der 5,9-Diaza[5]helicene **94a-IV** (grün, H[5]-(CH)₂CH₃), **94a-V** (blau, H[5]-(CH)₄CH₃) und **94a-II** (rot, H[5]-Ph) in DCM bei 20 °C; die gestrichelten Kurven entsprechen den Spektren nach Zugabe von 25 bzw. 80 Äq. TFA

Bei der Emission ist insgesamt nur eine schwache Ausprägung der Schwingungsfeinstrukturen zu erkennen (ABB. 28). Für das sorbinylsubstituierte **94a-V** scheint sie bis auf eine leichte Schulter an der linken Flanke der Bande sogar vollständig zu verschwinden. Die Wellenlängen der Fluoreszenzbanden des phenylsubstituierten **94a-II** und des crotylsubstituierten **94a-IV** liegen in einem Bereich, der auch für das unsubstituierte **94a** gemessen wurde (TAB. 7). Im Gegensatz dazu zeigt **94a-V** ein deutlich stärkeres bathochromes Verhalten.

3. Ergebnisse

Die Titrationsexperimente ergaben analoge Beobachtungen zu den zuvor untersuchten Diazahelicenen. Erstaunlicherweise mussten aber statt der beim propylsubstituierten **92a** verwendeten acht Äquivalente TFA für das crotylsubstituierte **94a-IV** sowie das sorbinylsubstituierte **94a-V** etwa 25 Äquivalente und für phenylsubstituierte **94a-II** sogar 80 Äquivalente der Säure zugegeben werden, bis nur noch leichte Änderungen des Absorptionsverhaltens zu beobachten waren. Dieses Verhalten gleicht dem des CF_3 -substituierten Diazahelicens **92c**.

Die Fluoreszenzspektren der protonierten Verbindungen zeigen erneut eine Rotverschiebung der Emission (ABB. 27, TAB. 7). Sie beträgt für das crotylsubstituierte **94a-IV** 0.63 eV und für das phenylsubstituierte **94a-II** 0.47 eV und ist damit etwas größer als beim propylsubstituierten Helicen **92a** mit 0.37 eV. Dagegen zeigt das sorbinylsubstituierte **94a-V** welches bereits im unprotonierten Zustand bei großen Wellenlängen emittiert, mit 0.10 eV nur eine geringe Veränderung der Bandenlage.

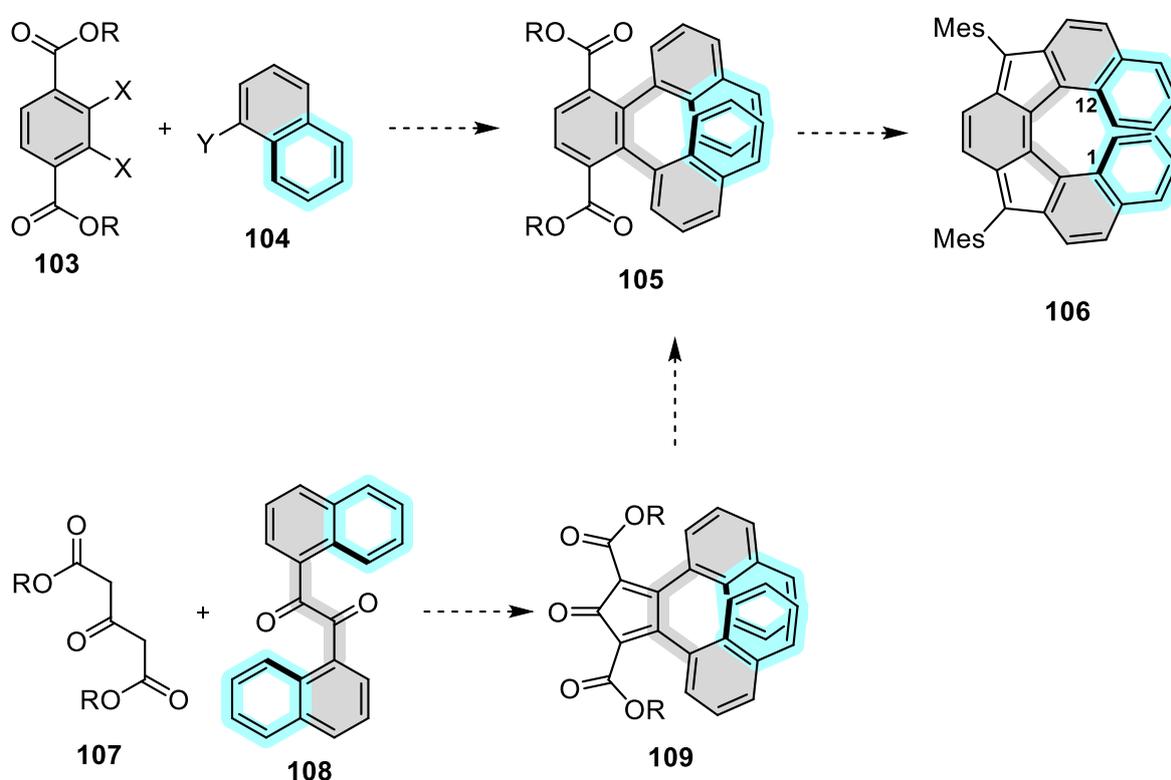
3. Ergebnisse

3.3. Synthese nicht alternierender Kohlenwasserstoffe

3.3.1. Beiträge zur Synthese von Indeno[2,1-*c*]fluorenen

Ausgehend von der Struktur des [2,1-*c*]IF 33 sollte in der vorliegenden Arbeit ein helikales Indenofluoren synthetisiert werden. Dabei war zunächst eine Struktur 106 mit weiteren *ortho*-kondensierten Ringen bzw. Substituenten in den Positionen 1 und 12 geplant, um die Schraubenform zu erzeugen. Die Synthese eines solchen Systems sollte in Anlehnung an Fix et al. über die intramolekulare Cyclisierung eines *ortho*-Terphenyls 105 erfolgen.^[78]

Für dessen Darstellung konnten zwei Strategien gefunden werden, die in SCHEMA 27 grob umrissen sind. Es handelt sich dabei um die doppelte Kreuzkupplung an einen zentralen Terephthalatbaustein 103 (oben) oder um die Verwendung eines Cyclopentadienons 109 in einer *Diels-Alder*-Reaktion (unten).

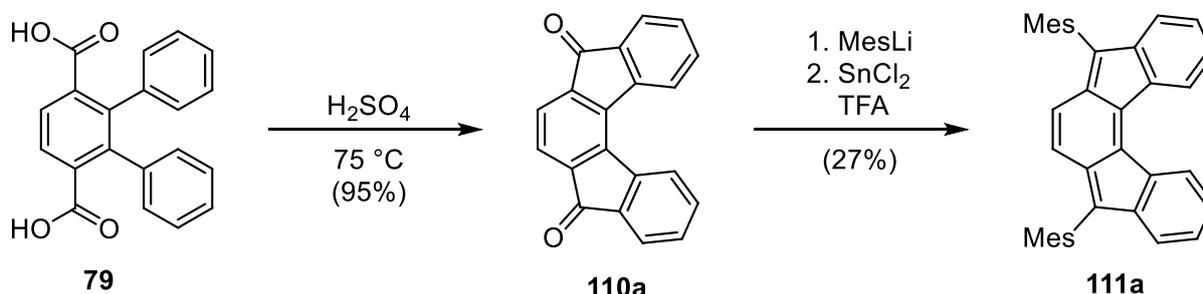


SCHEMA 27: Übersicht zur geplanten Darstellung eines modifizierten [2,1-*c*]IF

In Kapitel 3.1.3. wurde im Rahmen der Darstellung eines 6,9-Diaza[5]helicens bereits das unmodifizierte Terphenyl 79 hergestellt. An diesem konnte zunächst die aus der Literatur bekannte Synthese des [2,1-*c*]IF 111a von Fix et al. nachvollzogen werden (SCHEMA 28).^[78] Der erste Schritt bestand dabei aus einer doppelten intramolekularen *Friedel-Crafts*-Acylierung, die nahezu quantitativ

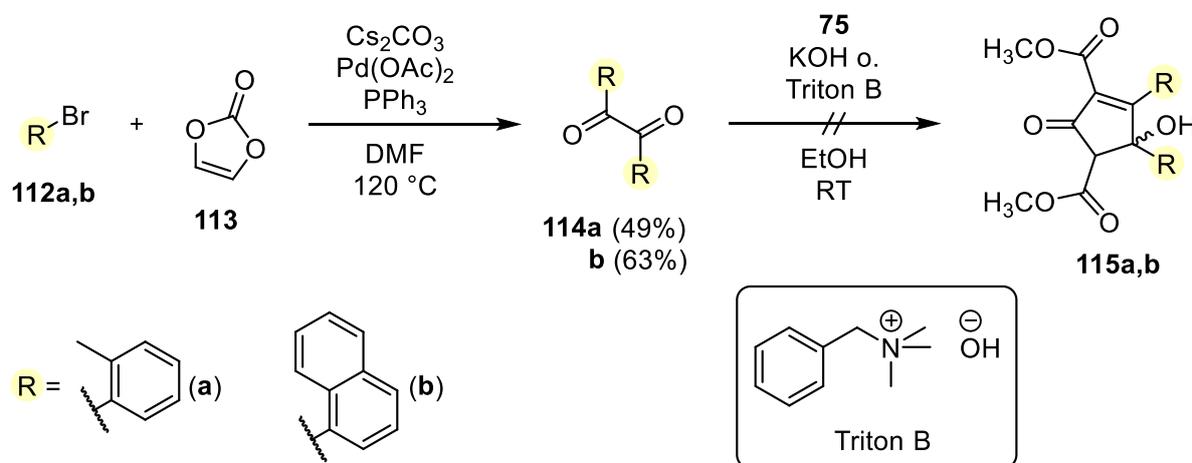
3. Ergebnisse

erfolgte. Das erhaltene Dion **110a** zeigte eine extrem schlechte Löslichkeit, ließ sich aber mit Mesityllithium zum entsprechenden Diol umsetzen, welches nicht isoliert, sondern direkt Sn(II)-vermittelt zum Endprodukt **111a** reduziert wurde. Das entstehende Diradikal kann unter Dearomatisierung des zentralen Benzolrings zum Xylylenkern des IF rekombinieren.^[152]



SCHEMA 28: Darstellung eines Indeno[2,1-*c*]fluorens nach Fix et al.^[78]

Bei der Synthese des helikalen Indenofluorens **106** wurde zunächst versucht, das benötigte Terphenyl **105** über die in SCHEMA 29 gezeigte Sequenz einer *Diels-Alder*-Reaktion an einem Cyclopentadienon **109** aufzubauen. Passend kondensierte Benzolringe oder Substituenten müssen bei dieser Strategie bereits zu Beginn der Synthesesequenz in einem Dion **108** vorhanden sein. Kim et al. beschreiben eine Variante der *Heck*-Reaktion die es ermöglicht, solche Dione ausgehend von günstigen Arylbromiden und Vinylencarbonat **113** in einem Schritt darzustellen (SCHEMA 29).^[153]



SCHEMA 29: Bildung weiterer Dione und Versuch der Aldolkondensation

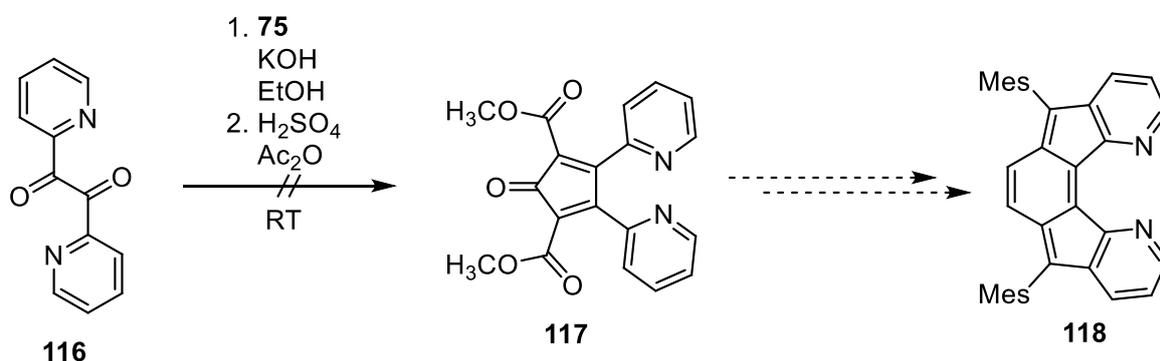
Der Mechanismus dieser Reaktion ist nicht vollständig geklärt. Aufgrund der cyclischen Form des Vinylencarbonats **113** ist z.B. die *Heck*-typische Rotation um die Einfachbindung, die ein β -H-Atom

3. Ergebnisse

und den Pd-Komplex in *syn*-Position zueinander bringt, nicht möglich. Außerdem bildet das Vinylencarbonat nach der Hydrolyse ein Acyloin (α -Hydroxyketon), das auf noch ungeklärte Weise zum Dion oxidiert wird.^[153] Gleichwohl konnten damit in der vorliegenden Arbeit aus 2-Bromtoluol (**112a**) und 1-Bromnaphthalin (**112b**) die Dione **114a** und **114b** in akzeptablen Ausbeuten erhalten werden.

Die Dione konnten nachfolgend jedoch nicht mit Acetondicarboxylat **75** zu den Cyclopentadienonen umgesetzt werden. Bereits die Bildung der entsprechenden Cyclopentenole **115a** und **115b** unter KOH-basischen Bedingungen fand nicht statt und die Dione wurden unverändert zurückgewonnen. Äquivalentes Verhalten wurde von *Shapiro et al.* bei Versuchen zur Darstellung *ortho*-substituierter Tetracyclone beobachtet. Ein geringer Umsatz von *ortho*-substituierten Dionen wurde von den Autoren nur bei Verwendung von Triton B als Base erreicht.^[154] Ein Wechsel zu Triton B brachte hier aber keinen Erfolg. In der Literatur scheint Fluor als einziger *ortho*-Substituent bei der Bildung von Cyclopentadienonen gut toleriert zu werden.^[155] Weitere Versuche zur Aldolreaktion mit den Dionen **114a** und **114b** wurden daher ausgesetzt.

Neben den sperrigen Dionen wurde auch eine Kondensation mit günstig erhältlichem Pyridil **116** untersucht (SCHEMA 30). Bei Reaktionskontrollen konnte zwar kein Edukt mehr nachgewiesen und eine starke farbliche Änderung des Reaktionsgemischs beobachtet, jedoch kein Produkt **117** identifiziert werden. Dies hängt vermutlich mit den basischen Pyridinringen zusammen, die bei der säurekatalysierten Dehydratisierung stören können.



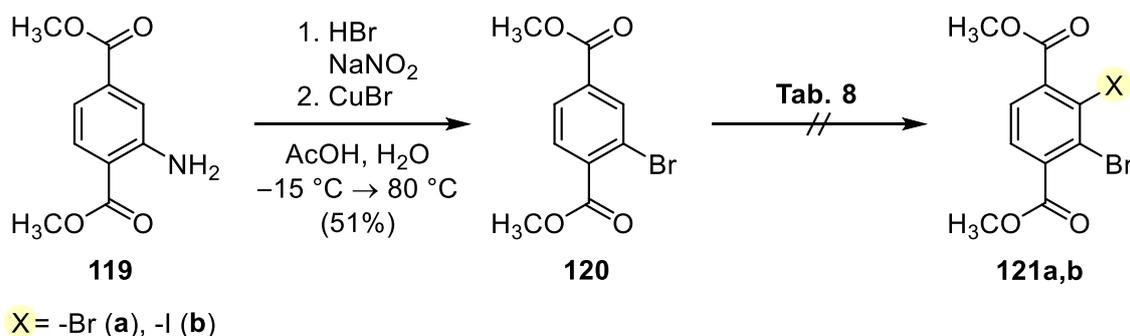
SCHEMA 30: Versuch der Darstellung eines Cyclopentadienons mit Pyridinsubstituenten

Ein Ersetzen der terminalen Benzolringe durch Pyridin würde zur neuartigen Verbindung **118** führen. Diese weist strukturell große Ähnlichkeit zu sog. Protonenschwämmen auf, aromatischen Diaminen, deren räumlich gegenüberliegende Aminogruppen ein Proton in einer linearen Anordnung (N–H–N) zwischen sich fixieren können und als sehr starke Aminbasen bekannt sind.^[156] Eine Verwendung als bidentaler Ligand zur Komplexierung von (Halb-)Metallen wäre ebenfalls interessant.

3. Ergebnisse

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse wurde beschlossen, die Darstellung der Terphenyle mittels der ebenfalls in SCHEMA 27 gezeigten Strategie einer doppelten Kreuzkupplung an einen zentralen Terephthalatbaustein **103** zu untersuchen. Dies hat gegenüber der *Diels-Alder*-Reaktion den zusätzlichen Vorteil, dass eine Modifikation der terminalen Ringe des späteren IF flexibel durch einen Wechsel der Kupplungspartner **104** erreicht werden kann. Wie beim Diamid **49** aus Kapitel 3.1.3 stellt sich jedoch zunächst das Problem der Synthese des vierfach substituierten Zentralbausteins **103**.

Ein erster Versuch dieser Synthese ging vom Aminoterephthalat **119** aus, das zunächst über eine *Sandmeyer*-Reaktion zum Bromid **120** umgesetzt wurde (SCHEMA 31). Ein weiterer Halogensubstituent sollte dann durch eine *ortho*-dirigierte Metallierung eingeführt werden. Dazu wurde zunächst ein Protokoll getestet, mit dem *Menzel et al.* 3-Brombenzoesäuremethylester in 2,3-Dibrombenzoesäuremethylester überführen konnten.^[157] Dabei wird ein durch LDA erzeugtes Lithiumaryl in ein Zinkorganyl überführt, um Nebenreaktionen der hochreaktiven Li-Spezies zu vermeiden, bevor Brom als Elektrophil zugegeben wird.^[157] Die Anwendung dieses Protokolls auf das Terephthalat **120** führte jedoch nicht zum Produkt **121a** (TAB. 8).



SCHEMA 31: Versuche zur Darstellung eines 2,3-Dihalogenerephthalats über *ortho*-Metallierungen

TABELLE 8: Verwendete Elektrophile und Metallierungsmethoden

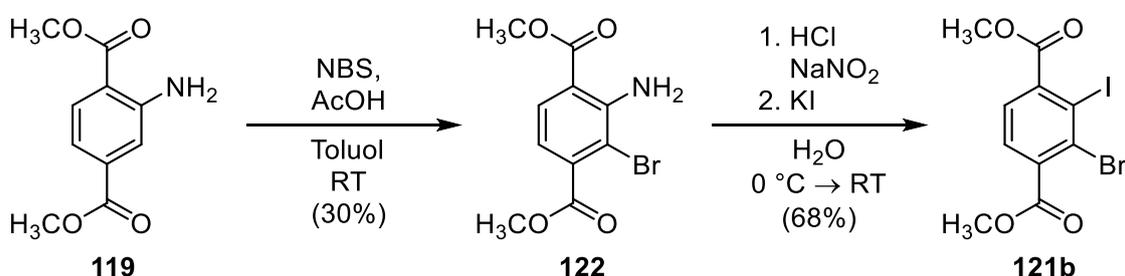
Elektrophil	Metallierungsmethode	Ergebnis
Br ₂	LDA, ZnCl ₂ , THF, -78 °C → RT	121a (---)
I ₂	TMPMgCl·LiCl, THF, 0 °C → RT	121b (---)

Anstelle von LDA wurde auch die sogenannte *Turbo*- oder *Knochel-Hauser*-Base TMPMgCl·LiCl verwendet. Magnesiumorganyle zeichnen sich im Vergleich zu Lithiumorganylen durch ein stärker kovalentes Bindungsverhältnis zwischen Metall und Kohlenstoff aus. Dabei ist eine höhere Toleranz funktioneller Gruppen zu beobachten, wobei nicht bei besonders tiefen

3. Ergebnisse

Temperaturen gearbeitet werden muss.^[158-160] Wie die Gruppe um *Knochel* gezeigt hat, lassen sich damit Ester der Phthal- bzw. Isophthalsäure problemlos und teilweise mehrfach hintereinander funktionalisieren.^[161] Die Darstellung des Terephthalats **121b** konnte unter Einsatz von Iod als Elektrophil aber ebenfalls nicht durchgeführt werden.

Ein anderes Vorgehen eröffnete sich durch Ergebnisse von *Shen et al.* zur Iodierung von Anilinen mit NIS in Anwesenheit von AcOH. Die Autoren konnten zeigen, dass sich mit abnehmender Polarität des Lösemittels die Produktverteilung vom *para*- zum *ortho*-Produkt verschiebt. Diese Ergebnisse konnten auch auf Reaktionen mit NBS übertragen werden.^[162] Die Anwendung des Protokolls auf die Bromierung von 2-Aminoterephthalat (**119**) ergab ein Verhältnis von *ortho*- zu *para*-Produkt von 36:64 (bestimmt durch NMR). Ein Lösemittelwechsel vom auch in der Literatur verwendeten Benzol zu weniger toxischem Toluol verschlechterte dieses Verhältnis nur unwesentlich. Die tatsächliche Ausbeute an *para*-Produkt **122** betrug nach chromatographischer Trennung der Regioisomere 30% (SCHEMA 32).^[163]



SCHEMA 32: Darstellung eines für die Kreuzkupplung geeigneten Zentralbausteins

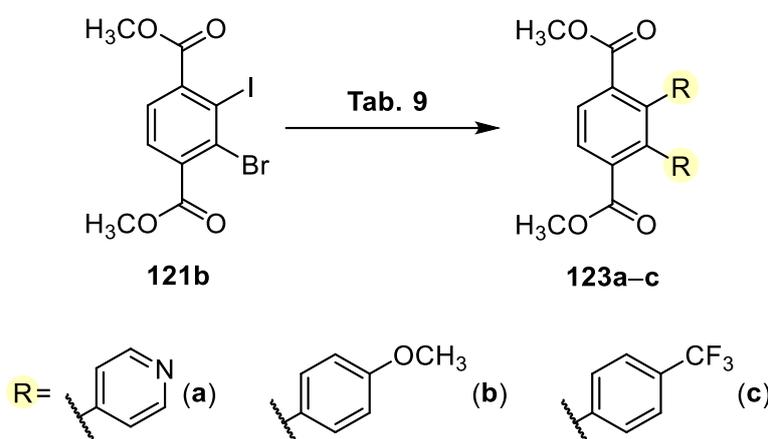
Die Aminogruppe wurde danach in einer *Sandmeyer*-artigen Reaktion in den Iod-Substituenten überführt, um den für Kreuzkupplungen geeigneten Baustein **121b** zu erhalten.^[163]

Der zentrale Baustein **121b** wurde anschließend einer *Suzuki*-Kupplung mit verschiedenen Bororganen unterworfen. Die Ergebnisse sind in SCHEMA 33 und TAB. 9 gezeigt.^[163]

Alle Kupplungsversuche mit sterisch anspruchsvollen Bororganen wie dem Naphthylboronat **68**, die durchgeführt wurden, um die Terphenylvorstufe **105** für ein [2,1-c]IF mit größerer Helikalität zu generieren, lieferten kein Produkt und sind nicht einzeln aufgeführt. Es sei angemerkt, dass hier neben den bisherigen Protokollen auch ein NHC-basiertes PEPPSI-Ligandensystem der Gruppe um *Organ* getestet wurde, das in der Literatur auch die Kupplung zu tetra-*ortho*-substituierten Biphenylen ermöglicht.^[164] Neben dem Pinakolester und der freien Boronsäure wurde auch der Einsatz von BF₃K-

3. Ergebnisse

Salzen untersucht. Diese Bororganyle werden insbesondere von der Gruppe um Molander verwendet und sollten Homokupplungs-Nebenreaktionen unterdrücken.^[127,165]



SCHEMA 33: Suzuki-Kupplung des Zentralbausteins mit verschiedenen Bororganylen

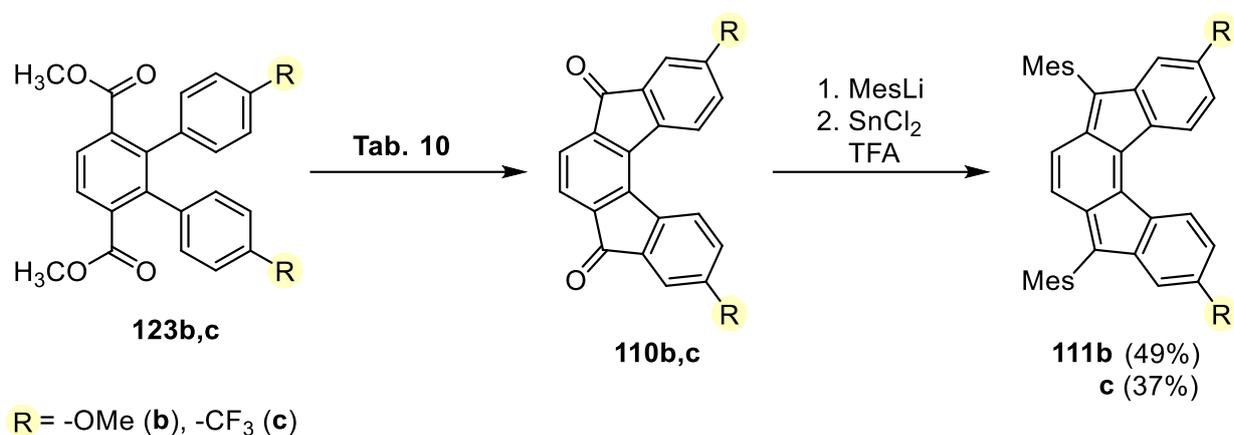
TABELLE 9: Bedingungen und Ergebnisse der Suzuki-Kupplung mit verschiedenen Bororganylen

Bororganyle	Bedingungen	Ergebnis
Versch. <i>ortho</i> -subst. Bororganyle (-BPin, -B(OH) ₂ , -BF ₃ K)	Na ₂ CO ₃ , PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , THF/H ₂ O, 80 °C oder Cs ₂ CO ₃ , Pd(OAc) ₂ , SPhos, Dioxan/H ₂ O, 80 °C oder ^t BuOK, Pd-PEPPSI- ^t Pr, ^t BuOH, 80 °C	(---)
4-Pyridin-B(OH) ₂ (124)	Na ₂ CO ₃ , PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , THF/H ₂ O, 80 °C oder Cs ₂ CO ₃ , Pd(OAc) ₂ , SPhos, Dioxan/H ₂ O, 80 °C	123a (---)
55b	Na ₂ CO ₃ , PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ , THF/H ₂ O, 80 °C	123b (61%)
55c	Cs ₂ CO ₃ , Pd(OAc) ₂ , SPhos, Dioxan/H ₂ O, 80 °C	123c (82%)

Auch eine Kupplung mit 4-Pyridinboronsäure wurde betrachtet, jedoch konnte unter keiner der gewählten Bedingungen das Produkt **123a** erhalten werden.

Lediglich die bereits in Kapitel 3.1.3. genutzten methoxy- und trifluormethylsubstituierten Bororganyle lieferten gute Ausbeuten der Terphenyle **123b** und **123c**. Diese ermöglichen den Zugang zu Varianten des [2,1-*c*]IF mit elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Funktionalitäten an den endständigen Benzolringen. Da der Einfluss solcher Substituenten auf die IF bisher nur am [1,2-*b*]IF-Motiv untersucht wurde, wurden die beiden erhaltenen Terphenyle abschließend nach der Methode von Fix et al. zu den entsprechenden [2,1-*c*]IF **111b** und **111c** umgesetzt (SCHEMA 34).

3. Ergebnisse



SCHEMA 34: Darstellung der substituierten Indenofluorene

TABELLE 10: Bedingungen und Ergebnisse der Dionsynthesen

Terphenyl	Bedingungen	Ergebnis
123b	<i>Eaton</i> -Reagenz, 80 °C	110b (52%)
123c	1. KOH, H ₂ O, Glycol, 160 °C 2. KI, [RhCl(COD)] ₂ , PPh ₃ , Piv ₂ O, 160 °C	110c (34%) (Verseifung: 90%, Ringschluss: 38%)

Der methoxysubstituierte Diester **123b** konnte mit dem *Eaton*-Reagenz direkt zum Dion **110b** cyclisiert werden. Beim verwendeten Reagenz handelt es sich um eine Lösung von P₂O₅ in Methansulfonsäure, die ähnlich wie die Polyphosphorsäure stark wasserziehend wirkt, aber nicht deren hohe Viskosität besitzt.^[163]

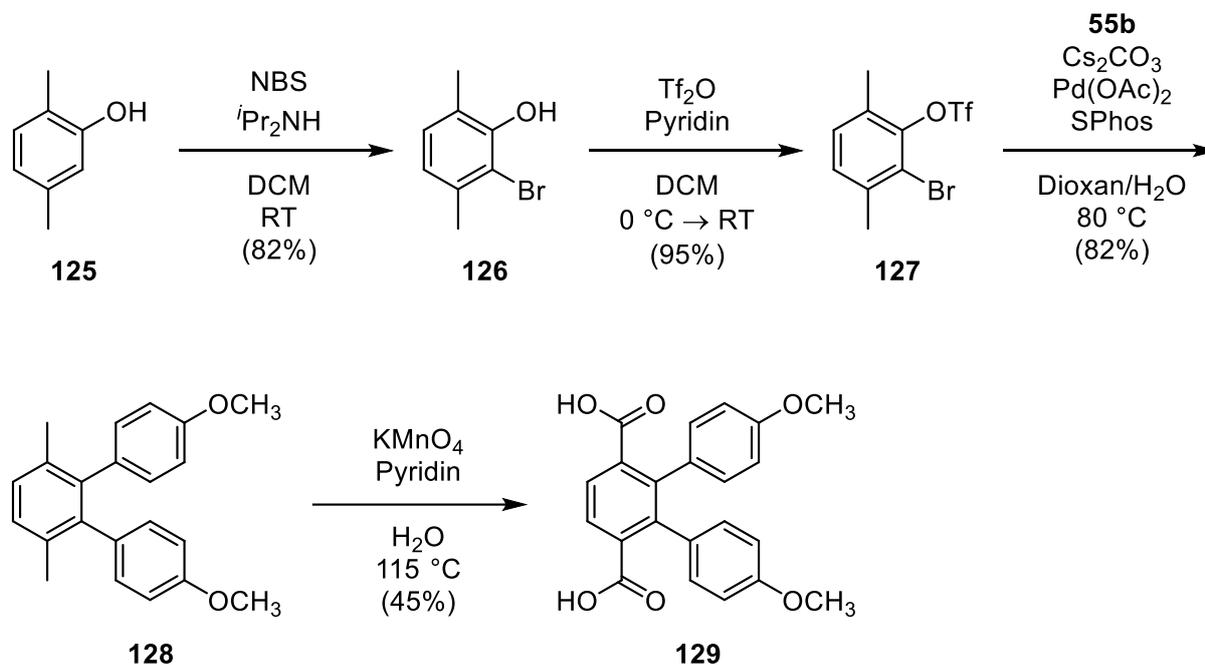
Das elektronendefiziente **123c** hingegen zeigte unter diesen Bedingungen keine Produktbildung, weshalb zunächst die Estergruppen verseift wurden. Ausgehend von der freien Säure lieferte ein Protokoll von *Fukuyama et al.*, das mittels rhodiumkatalysierter, intramolekularer C-H-Acylierungen auch zur Darstellung von Fluorenonen mit Trifluormethylgruppen geeignet ist, das gewünschte Produkt.^[166] Auffallend am Dion **110c** war eine bessere Löslichkeit im Vergleich zu **110a** und **110b**.

Beide Dione konnten schließlich analog zu **111a** mit Mesitylgruppen versehen und anschließend reduziert werden. Zusammenfassend konnte das methoxysubstituierte [1,2-*c*]IF **111b** ausgehend vom Aminoterephthalat **119** über eine Folge von sechs Schritten mit einer Gesamtausbeute von 3% und das trifluormethylsubstituierte **111c** über sieben Schritte mit einer Ausbeute von 2% erhalten werden.^[163]

Aufgrund der mäßigen Ausbeute von 30% im ersten Schritt der Darstellung des Zentralbausteins **121b** wurde eine zusätzliche Sequenz entwickelt um die Terphenyle **123b** und **123c** effizienter über

3. Ergebnisse

die Kreuzkupplung herstellen zu können. Wie in SCHEMA 35 gezeigt, wird dabei in einem ersten Schritt ausgenutzt, dass Phenole unter basischen Bedingungen selektiv in der *ortho*-Position bromiert werden können.^[167]



SCHEMA 35: Alternative Route zu einem für die Diondarstellung geeigneten Terphenyl

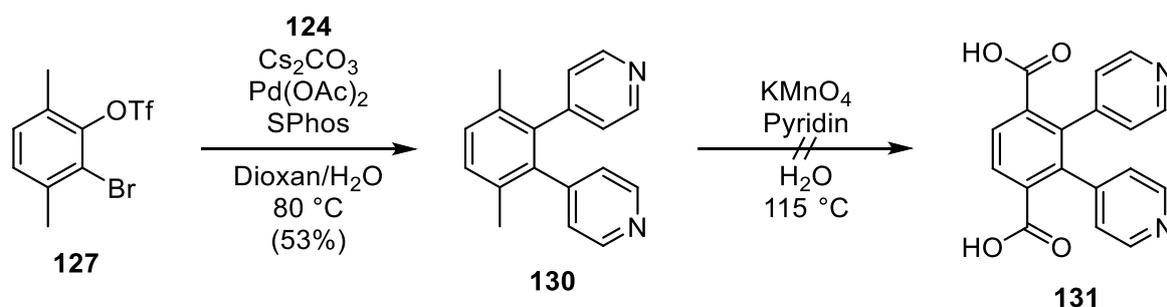
Die Positionierung einer Methylgruppe in der anderen *ortho*-Position verhindert eine Überbromierung des hochreaktiven Phenols 125. Das erhaltene Bromphenol 126 wurde anschließend in das Triflat 127 überführt. Dieses Pseudohalogenid schafft neben dem Bromsubstituenten die zweite Position, an der eine Kreuzkupplung stattfinden kann.

Die nachfolgende *Suzuki*-Kupplung mit dem methoxysubstituierten Bororganyl 55b konnte im Gegensatz zur obigen Kupplung mit Terephthalat 121b (TAB. 9) nur unter Verwendung des SPhos-Katalysatorsystems durchgeführt werden.

Zuletzt wurden die Methylgruppen mit KMnO₄ oxidiert, wodurch die zur Darstellung der Dione geeignete Terephthalsäure 129 mit mäßiger Ausbeute erhalten wurde. Insgesamt umfasst diese alternative Reaktionsroute vier aufeinanderfolgende Schritte bis zum cyclisierbaren Terphenyl 129 und liefert eine Gesamtausbeute von 29%. Sie ist damit deutlich effizienter als die obige Darstellung des Terephthalats 123b, mit drei Stufen vom Aminoterephthalat 119 und einer Gesamtausbeute von 12%.

Mit dem alternativen Zentralbaustein 127 wurde auch erneut die Einführung terminaler Pyridinringe untersucht (SCHEMA 36). Die *Suzuki*-Kupplung mit 4-Pyridinboronsäure 124 gelang dabei in akzeptabler Ausbeute.

3. Ergebnisse



SCHEMA 36: Suzuki-Kupplung mit Pyridinboronsäure und Oxidationsversuch mit KMnO₄

Bei der anschließenden Oxidation ergab sich jedoch wieder ein Problem durch die Basenwirkung des Pyridins. Das nach der Permanganatoxidation als deprotoniertes Carboxylat vorliegende Terphenyl 129 konnte durch die Zugabe von HCl einfach aus der wässrigen Reaktionslösung ausgefällt werden. Mit den Pyridinringen im Terphenyl 131 ist dies aber nicht möglich, da diese beim Ansäuern ebenfalls protoniert werden und somit eine Fällung verhindern. Versuche, die wässrige Phase in verschiedenen pH-Bereichen zu extrahieren, waren ebenfalls erfolglos. Wahrscheinlich liegt das Terphenyl 131 auch in einer neutralen Umgebung nicht wie dargestellt, sondern als Zwitterion vor.

3.3.2. Synthese eines helikalen Indenofluorenradikals

Im vorangegangenen Kapitel 3.3.1. wurde versucht, über Methylgruppen in 1,12-Position oder zusätzliche, *ortho*-kondensierte Benzolreste am [2,1-*c*]IF zu einem helikalen Strukturmotiv zu gelangen (SCHEMA 27). Die Darstellung der notwendigen Vorstufen gelang jedoch mit keinem der untersuchten Ansätze. Eine interessante Alternative ergibt sich durch die *ortho*-Kondensation einer weiteren Indeneinheit an die [2,1-*c*]IF-Grundstruktur. Eine entsprechende Struktur 132 ist in ABB. 29 dargestellt.

Aufgrund der drei fünfgliedrigen Ringe ist bei 132 eine vollständige Rekombination der Radikalzentren, die zu einer geschlossenschaligen Struktur wie beim IF-Grundkörper führen würde, nicht mehr möglich. Die Verbindung ist im Neutralzustand zwingenderweise ein Radikal. Abgesehen vom verzweigten Truxen-Derivat 133, das auf dem [1,2-*a*]IF basiert, scheint bisher keine derartige Modifikation der Indenofluorene dargestellt oder untersucht worden zu sein.^[168] Das Truxen 133 konnte von Yang *et al.* nur mit besonders großen Anthracenylresten stabilisiert werden. Aufgrund der Anordnung der Ringe würde die Rekombination von zwei der Radikalzentren die Auflösung des Clar-Sextetts in zwei Benzolringen bedeuten. Daher sollte in 133 der Triradikalcharakter dominieren.

3. Ergebnisse

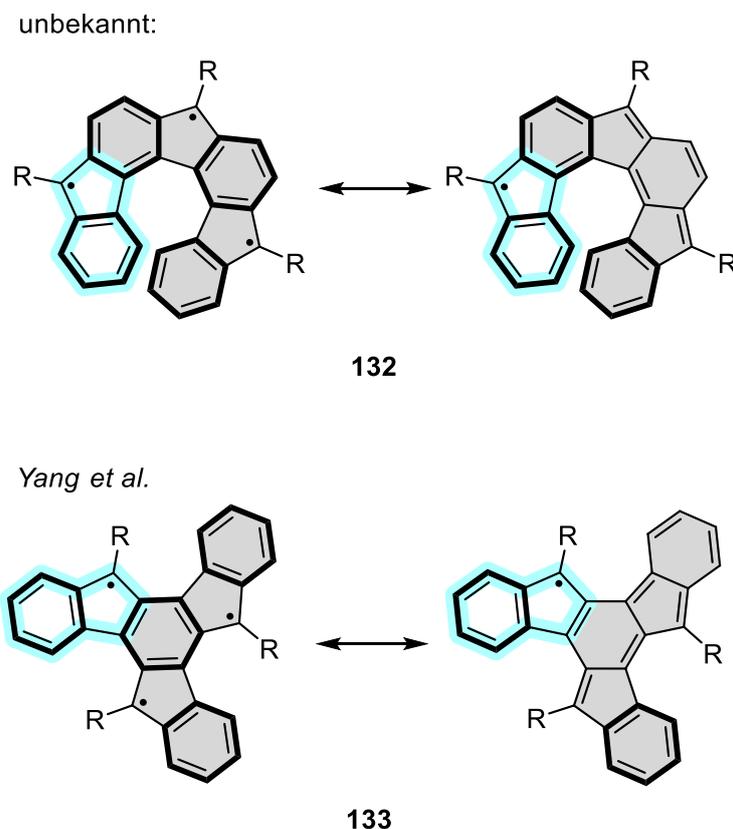
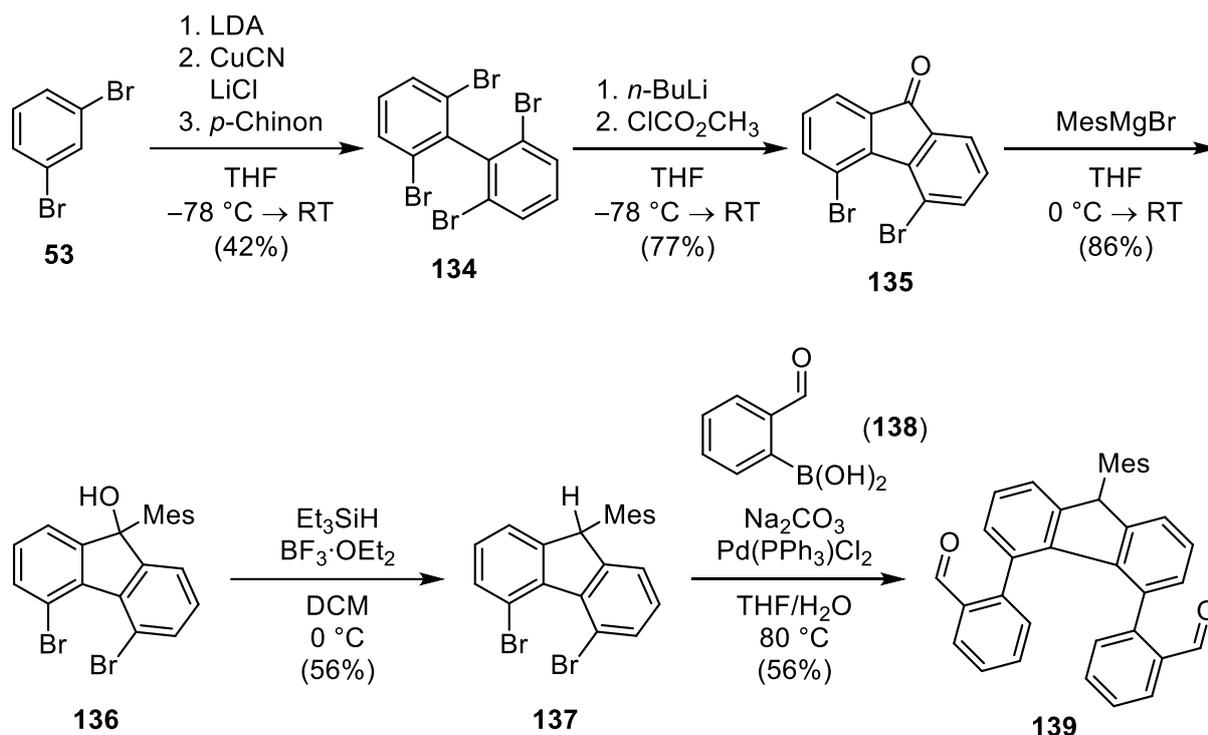


ABBILDUNG 29: Grenzstrukturen der um eine Indeneinheit erweiterten IF, in dieser Arbeit priorisierte, unbekannte helikale Anordnung (oben) und Truxen-Derivat von Yang et al. (unten)^[168]

Die helikale Struktur 132 erlaubt dagegen eine Rekombination wie beim stabilen [2,1-*c*]IF. Das verbleibende Radikalzentrum sollte entsprechend der gezeigten Resonanzstruktur zusätzlich über die beiden äquivalenten äußeren Fünfringe delokalisiert sein. Somit ist eine gesteigerte Persistenz gegenüber 133 zu erwarten, weshalb die Synthese und die Eigenschaften dieses neuartigen Radikals 132 in der vorliegenden Arbeit untersucht werden sollten.

Ausgangspunkt der Synthese war erneut das 1,3-Dibrombenzol (53), welches nach einer Vorschrift von Perron et al. umgesetzt wurde (SCHEMA 37).^[169] Nach einer *ortho*-Lithiierung wurde zunächst durch die Zugabe eines halben Äquivalents CuCN ein Lipshutz-Cuprat erzeugt. Diese lange als „Cyanocuprate höherer Ordnung“ (zusätzliche Koordination des Cyanid-Anions an das Kupfer: $R_2Cu(CN)Li_2$), mittlerweile aber als „Cyano-Gilman-Cuprate“ (keine Koordination des Cyanid-Anions an das Kupfer: $R_2CuLi \cdot Li(CN)$) beschriebenen Verbindungen, liefern bei ihrer Oxidation das Kupplungsprodukt der enthaltenen organischen Reste.^[170-172] Unter Verwendung von Benzochinon konnte so im ersten Schritt das tetra-*ortho*-bromierte Biphenyl 134 gebildet werden.

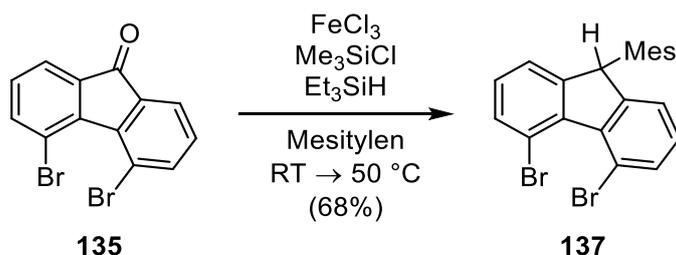
3. Ergebnisse



SCHEMA 37: Erste Schritte der Synthese eines Indenofluorenradikals

Das Biphenyl **134** wurde an beiden Ringen jeweils einem Li/Br-Austausch unterzogen und anschließend mit Chlorameisensäuremethylester zum Fluorenon **135** umgesetzt.^[173] Die Carbonylverbindung konnte in einer *Grignard*-Reaktion mit MesMgBr zum Alkohol **136** umgesetzt werden. Dieser wurde nachfolgend unter lewis-sauren Bedingungen durch Et₃SiH zum Fluoren **137** hydriert.

Die letzten beiden Schritte konnten unter Anwendung eines Protokolls von Savela et al. auch in einem Schritt durchgeführt werden.^[174] Wie SCHEMA 38 zeigt, wurde das Fluoren **137** dadurch nicht nur mit weniger Aufwand, sondern auch mit einer besseren Ausbeute von 68% statt 48% aus dem Fluorenon **135** erhalten.

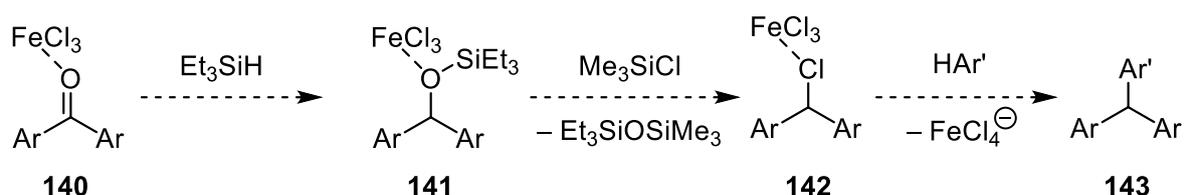


SCHEMA 38: Eintopfreaktion zur Vereinfachung der Fluorensynthese

Ein von den Autoren postulierter Mechanismus für die Eintopfreaktion zum Fluoren skizziert die interessante Abfolge von FeCl₃-katalysierter Hydrosilylierung, einer Chlorierung unter Abspaltung

3. Ergebnisse

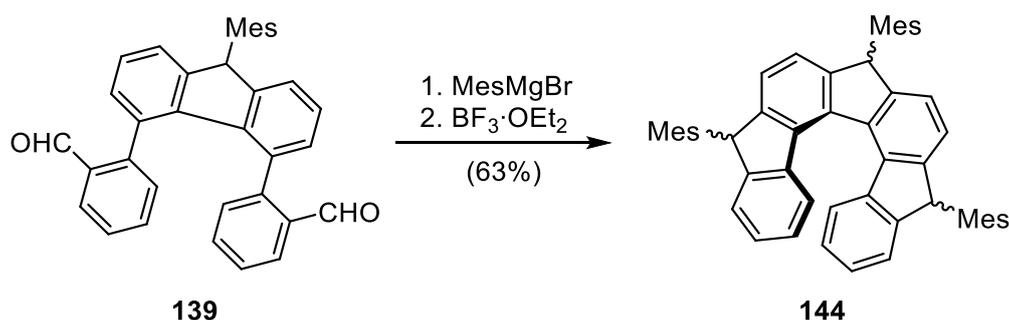
eines Siloxans und einer finalen *Friedel-Crafts*-Alkylierung an einem gleichzeitig als Lösemittel verwendeten Aromaten (SCHEMA 39).^[174]



SCHEMA 39: Postulierter Mechanismus der Eintopfreaktion zum Fluoren nach Savela et al.^[174]

Das Fluoren **137** konnte im letzten in SCHEMA 37 gezeigten Schritt in einer doppelten *Suzuki*-Kupplung mit 2-Formylphenylboronsäure (**138**) in akzeptabler Ausbeute zu **139** umgesetzt werden. Wie bei Verbindung **73** aus Kapitel 3.1.2. lagen auch hier zwei rotationsgehemmte Bindungsachsen vor, so dass eine Bestätigung der Struktur über das ¹H-NMR-Spektrum nicht möglich war.^[163]

Analog zu Sharma et al. wurden die beiden Aldehydgruppen mit MesMgBr in den entsprechenden Alkohol überführt (SCHEMA 40).^[175] Die Cyclisierung zur Struktur **144** gelang anschließend unter lewissauren Bedingungen über intramolekulare *Friedel-Crafts*-Alkylierungen. Die Verbindung **144** besitzt keine rotationsgehemmten Achsen, aber drei Stereozentren. Dadurch bildet sich erneut ein Isomerengemisch, das einer Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie nicht zugänglich ist.^[163]

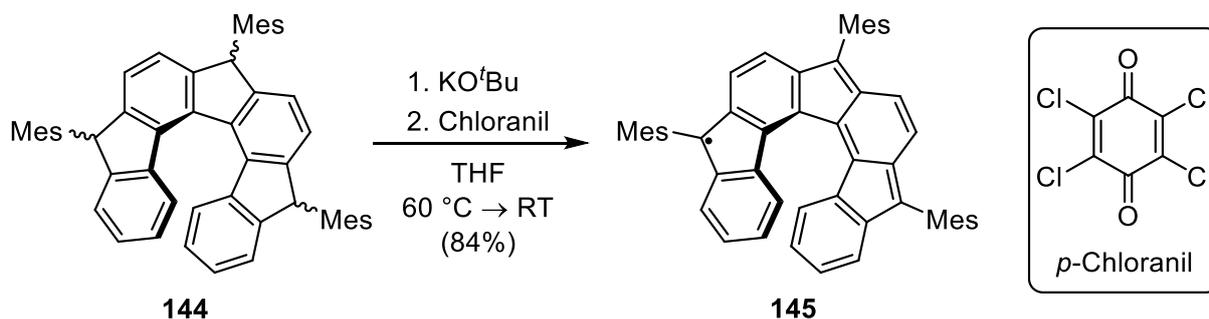


SCHEMA 40: Cyclisierung zum Grundgerüst des Indenofluorenradikals

In einem letzten Schritt wurden die drei Stereozentren deprotoniert und das anionische Zwischenprodukt mit dem Oxidationsmittel Chloranil umgesetzt (SCHEMA 41). Diese oxidative Dehydrierung lieferte das helikale Indenofluorenradikal **145** in sehr guter Ausbeute. Das Molekül ist unter Standardbedingungen stabil und konnte problemlos an der Luft aufgearbeitet und säulenchromatographisch aufgereinigt werden. Insgesamt konnte die Synthese damit ausgehend von

3. Ergebnisse

1,3-Dibrombenzol in sechs aufeinanderfolgende Stufen und einer Gesamtausbeute von 7% (gerechnet über die Eintopfreaktion zum Fluoren 137) abgeschlossen werden.^[163]



SCHEMA 41: Finaler Schritt der Synthese des Indenofluorenradikals

Das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigte keine Signale im üblichen Bereich von 0–12 ppm, was typisch für paramagnetische Verbindungen ist und die radikalische Natur von 145 bestätigt. Die Ursache für das Verschwinden der Signale ist die Kopplung des magnetischen Moments des freien Elektrons mit dem magnetischen Moment der Kerne. Die Signale erfahren dadurch eine extreme Änderung der chemischen Verschiebung δ und werden sehr breit, weshalb eine Aufnahme von NMR-Spektren unter Standardbedingungen nicht mehr möglich ist.^[21] Zur Strukturaufklärung wurden daher für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle gezüchtet

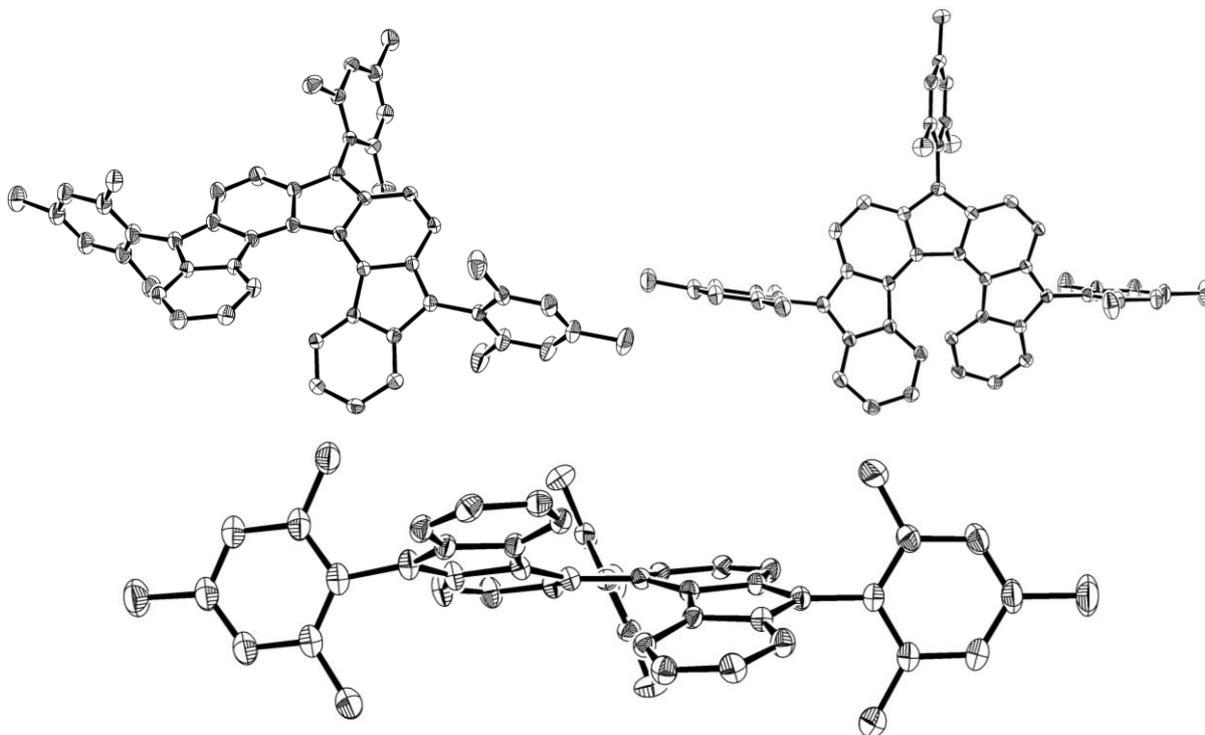


ABBILDUNG 30: ORTEP-Zeichnungen von 145 bei einem Wahrscheinlichkeitsniveau von 30%. Zur besseren Übersichtlichkeit werden keine H-Atome dargestellt

3. Ergebnisse

Die Vermessung der stäbchenförmigen, schwarzen Kristalle mit der Raumgruppe $P2_1/c$ bestätigte die erfolgreiche Synthese der Verbindung **145**. **ABB. 30** zeigt entsprechende ORTEP-Zeichnungen (Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) der gefundenen Struktur aus verschiedenen Blickrichtungen. Deutlich zu erkennen ist die Helikalität des Indenofluoren-Grundgerüsts. Der Schnittwinkel der durch die endständigen Benzolringe aufgespannten Ebenen beträgt ca. 39° . Die Mesitylgruppen zeigen mit Torsionswinkeln im Bereich von ca. 73° – 84° keine vollständig orthogonale Ausrichtung zur Zentralstruktur. Beide Enantiomere konnten im racemischen Kristall gefunden werden.^[163]

3.3.3. Beiträge zur Synthese eines Systems mit siebengliedrigen Ringen

In der vorliegenden Arbeit wurden bisher ausschließlich helikale Systeme betrachtet. Im Zusammenhang mit nichtalternierenden Kohlenwasserstoffen werden aber zunehmend auch Polycyclen mit siebengliedrigen Ringen untersucht. Häufig liegt dabei eine Kombination aus fünf- und siebengliedrigen Ringen wie bei **146** und **147** vor (**ABB. 31**).^[176,177] Diese Verbindungen zeichnen sich im Vergleich zu den IF vor allem durch den Azulen-typischen Dipolcharakter aus. Die Verbindungen **146** und **147** zeigen zudem keinen Radikalcharakter, wobei **147** aber einen geringen Energieabstand zum Triplettzustand aufweist. Eine der wenigen Substanzen mit zwei Siebenringen ist die Verbindung **148**, die von Shimizu et al. gezielt als Diradikal synthetisiert wurde.^[178]

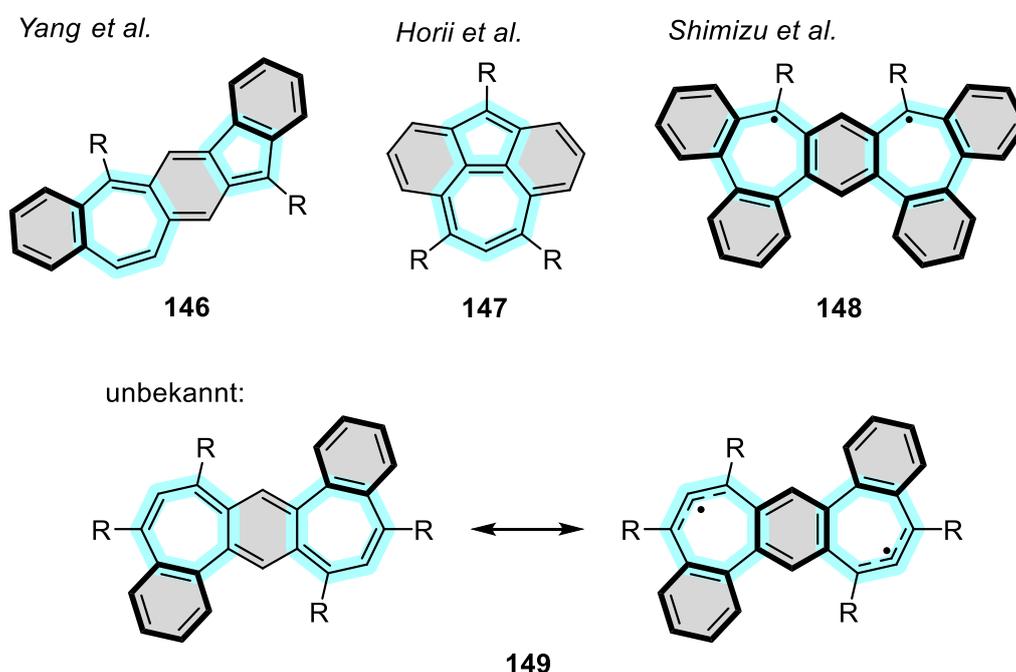
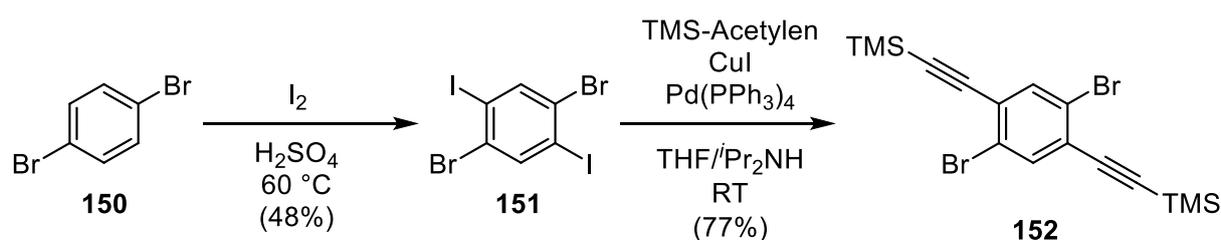


ABBILDUNG 31: Verschiedene polyaromatische Kohlenwasserstoffe mit siebengliedrigen Ringen. Drei Beispiele aus der Literatur (oben) und Grenzstrukturen eines unbekanntes Systems (unten)

3. Ergebnisse

Strukturen wie **149**, die ebenfalls zwei Siebenringe besitzen, bei denen aber die Rekombination der Radikalzentren ähnlich zu den IF deutlich günstiger sein sollte, wurden bislang nicht untersucht. Da ein einfacher Zugang möglich schien, wurde in der vorliegenden Arbeit ein kleines Nebenprojekt zur Synthese einer solchen Verbindung abseits des dominierenden Helixmotivs begonnen.

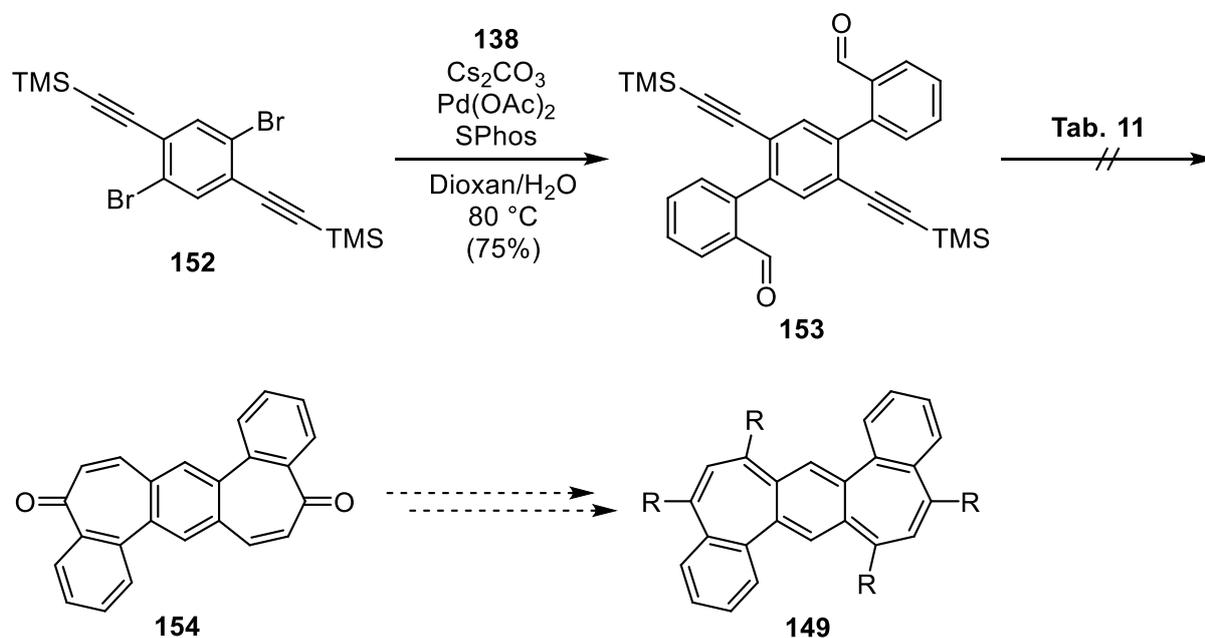
Der Literatur folgend wurde zunächst 1,4-Dibrombenzol (**150**) doppelt iodiert (SCHEMA 42).^[179] Dabei war eine hohe Konzentration der eingesetzten H_2SO_4 (mind. 96%) von entscheidender Bedeutung. Wurde diese unterschritten, konnte keine Reaktion des schwachen Elektrophils mit dem Aromaten beobachtet werden.



SCHEMA 42: Darstellung eines Kernbausteins für ein System mit siebengliedrigen Ringen

Eine *Sonogashira*-Kupplung des tetrahalogenierten Moleküls **151** mit silylgeschütztem Acetylen erfolgte bei RT in hoher Ausbeute und chemoselektiv an den beiden Iodsubstituenten.^[180]

Die verbliebenen Bromsubstituenten an **152** wurden dann für eine doppelte Suzuki-Kupplung mit 2-Formylphenylboronsäure (**138**) genutzt (SCHEMA 43).



SCHEMA 43: Suzuki-Kupplung und Cyclisierung zu einem System mit siebengliedrigen Ringen

3. Ergebnisse

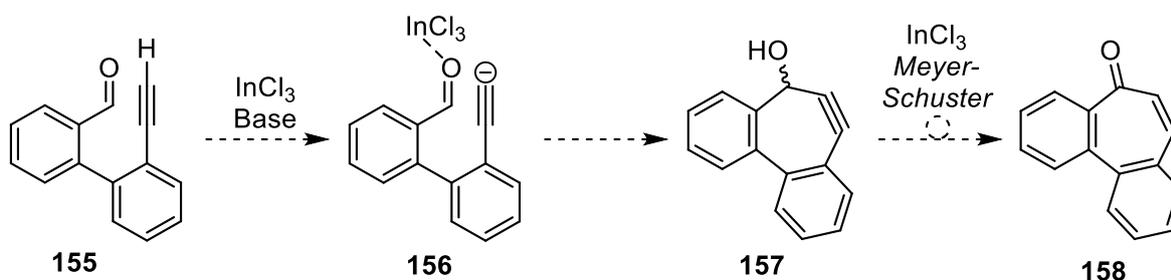
Ausgehend vom erhaltenen *para*-Terphenyl **153** sollte dann die Bildung der siebengliedrigen Ringe erfolgen. Wie in **TAB. 11** angegeben wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Protokolle getestet. Im ersten Ansatz wurde in Anlehnung an die Synthese des in **ABB. 31** gezeigten Bisperiazulens **147** von *Horii* et al. ein direkter In(III)-katalysierter Ringschluss des TMS-geschützten Substrats untersucht.^[177] Das cyclische Enon **154** konnte jedoch nicht isoliert werden.

In einem weiteren Versuch wurden zunächst die Schutzgruppen entfernt. *Debrouwer* et al. erhielten aus einem vergleichbaren Biphenyl mit Acetylen- und Formylgruppe unter Einfluss von TBSOTf das siebengliedrige Enon in einer sehr guten Ausbeute.^[181] Die Anwendung des Silylierungsreagenzes lieferte hier jedoch ebenfalls kein Produkt.

TABELLE 11: Bedingungen der Ringschlussreaktion zum Dienon 153

Bedingungen	Ergebnis
In(OTf) ₃ , Toluol, 80 °C	154 (---)
1. K ₂ CO ₃ , n-Hex, THF, MeOH, RT 2. TBSOTf, DCM, -78 °C → RT	Entschützen (91%) 154 (---)

In beiden getesteten Reaktionsprotokollen dienen Lewis-Säuren zur Aktivierung der Aldehydfunktion. Für einen zukünftigen Versuch wäre in Anlehnung an *Takita* et al. noch denkbar, durch zusätzliche Zugabe einer Base zu einem entschützten Substrat **155** ein Acetylid **156** zu generieren, welches an die Carbonylfunktion addieren und einen Propargylalkohol **157** erzeugen sollte (**SCHEMA 44**).^[182] In der lewissauren Umgebung könnte dies über die *Meyer-Schuster-Umlagerung* das gewünschte Enon **158** liefern.^[183]



SCHEMA 44: Mögliche Reaktionsfolge zur Erzeugung eines Dienons

3. Ergebnisse

3.4. Untersuchung der Eigenschaften der Indenofluorene

3.4.1. Optische und elektronische Eigenschaften der Indeno[2,1-c]fluorene

Zur Charakterisierung der [2,1-c]IF wurde zunächst deren Absorptionsverhalten untersucht. Entsprechende UV-Vis-Spektren für das IF ohne Substituenten **111a** (grün), mit OCH₃-Gruppen **111b** (blau) und mit CF₃-Gruppen **111c** (rot) sind in **ABB. 32** gezeigt. Wie schon bei den Absorptionsspektren der 6,9-Diaza[5]helicene (Kapitel 3.2.3.) ergibt sich trotz der unterschiedlichen Substituenten ein ähnlicher Kurvenverlauf für die drei Verbindungen. Das CF₃-substituierte **111c** und das unsubstituierte IF **111a** verhalten sich auch hier nahezu identisch. Die deutlich erkennbaren Bandenmaxima und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten im Wellenlängenbereich von 300–800 nm werden in **TAB. 12** genau aufgeführt. Die für das unsubstituierte IF **111a** erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den Literaturdaten von *Fix et al.* überein.^[78]

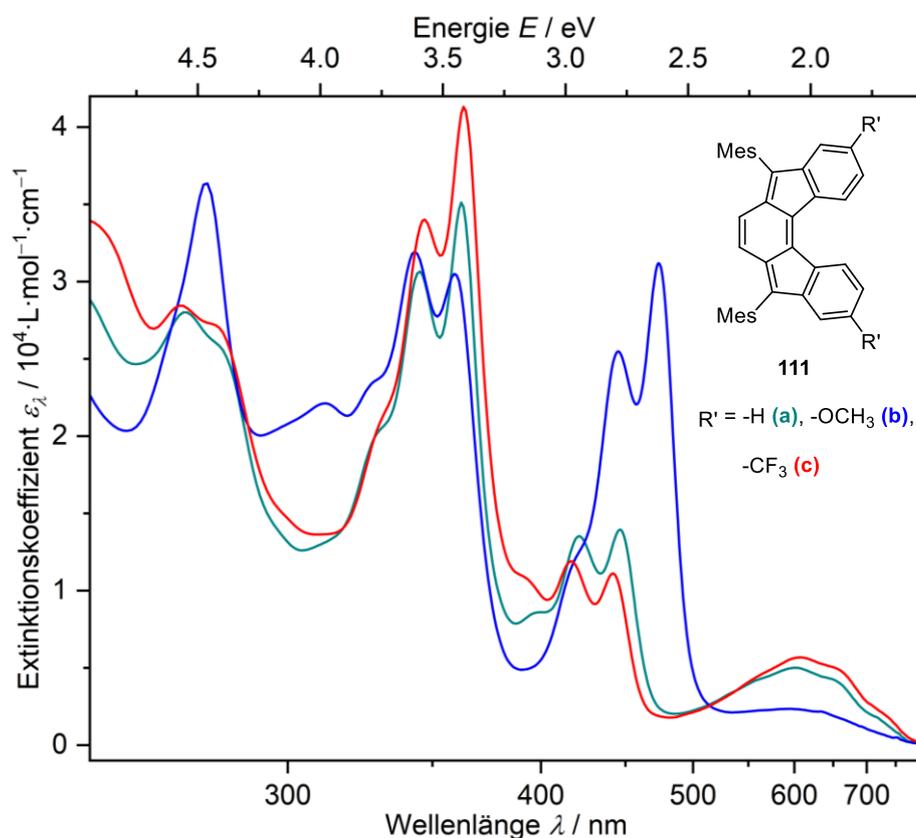


ABBILDUNG 32: Absorptionsspektren der [1,2-c]IF **111a** (grün), **111b** (blau) und **111c** (rot) in DCM bei 20°C

3. Ergebnisse

TABELLE 12: Opt. Eigenschaften der [1,2-*c*]IF, berechnete HOMO-LUMO-Lücken (DFT)

Verbindung	λ_{abs} / nm	ϵ_{λ} / L·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹	E_{FMO} / eV (DFT)
111a	345	30700	LUMO: -3.00 HOMO: -5.53 Lücke: 2.53
	362	35100	
	421	13500	
	446	13900	
	603	5000	
111b	343	31900	LUMO: -2.86 HOMO: -5.52 Lücke: 2.66
	359	30500	
	444	25400	
	473	31200	
	595	2300	
111c	347	34000	LUMO: -3.28 HOMO: -5.77 Lücke: 2.49
	363	41300	
	417	11900	
	442	11100	
	607	5700	

Im energiereichen Bereich sind für alle Verbindungen mehrere starke Absorptionsbanden auszumachen ($\log(\epsilon) \approx 4.5$). Von 400–500 nm zeigen das unsubstituierte **111a** und das CF₃-substituierte **111c** eine mäßige Absorption ($\log(\epsilon) \approx 4.1$). Für das OCH₃-substituierte IF **111b** wird hier keine Intensitätsabnahme beobachtet, stattdessen tritt eine Rotverschiebung auf.

Im energiearmen Bereich des Spektrums von 500–800 nm sind breite Banden zu erkennen, die bis ins nahe Infrarot (NIR) reichen und eine geringe Extinktion ($\log(\epsilon) \approx 3.7$) aufweisen. Für das OCH₃-substituierte IF **111b** ist die Intensität dieser Bande deutlich schwächer ausgeprägt und überraschenderweise wird keine Rotverschiebung durch den +M-Substituenten beobachtet.

Die breite Bande am unteren Ende des NIR ist charakteristisch für IF mit *ortho*-kondensierten Ringen am Xylylenkern (*as*-Indacengerüst). IFs mit einer Kondensation auf gegenüberliegenden Seiten des Xylylenkerns (*s*-Indacengerüst) zeigen keine Banden, die bis in den NIR-Bereich reichen.^[76,78,184]

TD-DFT-Rechnungen zeigen, dass die energieärmsten Banden HOMO→LUMO Übergänge sind (Beitrag der FMOs bei **111a**: 92%, bei **111b**: 82% und bei **111c**: 94%). Analog zu den Extinktionswerten aus dem gemessenen Spektrum ergeben sich für die Übergänge beim unsubstituierten **111a** ($f \approx 0.18$) und beim CF₃-substituierten **111c** ($f \approx 0.21$) höhere Oszillatorstärken als beim OCH₃-substituierten **111b** ($f \approx 0.08$). Bei allen drei Verbindungen erfolgen die nächsten sechs energiereicheren Anregungen der Reihe nach aus immer tiefer liegenden Orbitalen und in das LUMO. Bei den betrachteten Orbitalen handelt es sich in allen Fällen um π -Orbitale, die

3. Ergebnisse

sich entweder nur über das IF-Grundgerüst, nur über die Mesitylgruppen oder über die gesamte Molekülstruktur erstrecken. Vier dieser Orbitale des unsubstituierten IF **111a** sind in **ABB. 33** gezeigt.

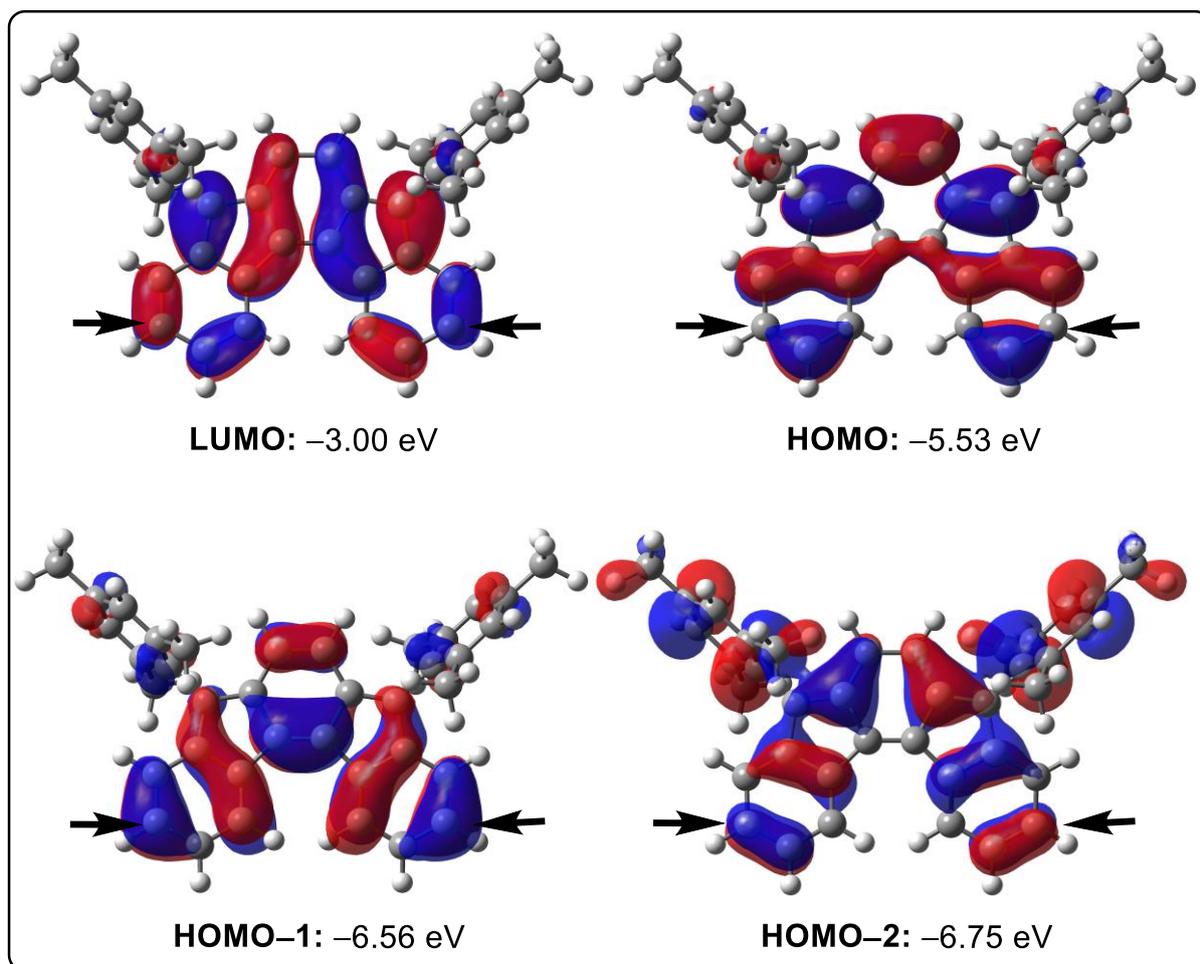


ABBILDUNG 33: Durch DFT-Rechnungen ermittelte Orbitaloberflächen (Isowert $\alpha = 0.02$) des unsubstituierten IF **111a** mit ihren jeweiligen Energien; die Pfeile weisen auf die in den IF **111b** und **111c** substituierten Positionen hin

Die fehlende Rotverschiebung der energieärmsten Bande von **111b** im gemessenen Spektrum wird auch durch die DFT-Berechnungen verzeichnet (**Tab. 12**). Das HOMO von **111b** bleibt im Vergleich zur unsubstituierten Verbindung **111a** in seiner Lage nahezu unverändert, während das LUMO leicht angehoben wird. Die resultierende HOMO-LUMO-Lücke ist daher sogar etwas größer als bei den anderen beiden Verbindungen.

Eine Erklärung dafür findet sich beim Betrachten der Orbitale in **ABB. 33**: Das HOMO des IF weist genau an den Stellen der Substitution Knotenebenen auf. Eine Wechselwirkung des HOMOs mit dem Elektronenpaar der OCH₃-Gruppe ist dadurch nicht möglich und das Orbitalniveau bleibt unverändert. Alle anderen Orbitale dagegen haben keinen Knoten an der entsprechenden Position,

3. Ergebnisse

weshalb sie durch die Substituenten beeinflusst werden. Dies erklärt auch die Rotverschiebung von **111b** im Bereich von 400–500 nm. Der Bande liegt der HOMO–1→LUMO-Übergang zugrunde.

Wie es für die IF typisch ist, zeigen die drei dargestellten Verbindungen keine Emission. Die Gruppe um *Wasielowski* konnte mittels transients Absorptionsspektroskopie zeigen, dass die angeregten S_1 -Zustände der Verbindungsklasse nur sehr kurze Lebenszeiten von $\sim 10^{-11}$ s besitzen, während die Fluoreszenz-Lebensdauer gewöhnlich bei $>10^{-9}$ s liegt. Nach quantenchemischen Rechnungen erfolgt der $S_1 \rightarrow S_0$ -Übergang stattdessen durch strahlungslose innere Umwandlung (Internal Conversion), da sich die Potentialenergieflächen der elektronischen Zustände S_1 und S_0 schneiden (Conical Intersection).^[185,186]

Neben den optischen Eigenschaften der IF wurden ihre Redox Eigenschaften mit Hilfe von cyclovoltammetrischen Messungen (CV) untersucht. Die Voltammogramme der OCH_3 -substituierten Verbindung **111b** (blau) und der CF_3 -substituierten Verbindung **111c** (rot) sind in **ABB. 34** zu sehen. Die angegebenen Potentiale wurden mit dem Fc/Fc^+ -Redoxpaar als internem Standard referenziert. Zur besseren Vergleichbarkeit mit Literaturwerten wird zusätzlich das Potential gegen die Standardkalomelektrode (SCE) angegeben. Die Umrechnung erfolgte mit Hilfe des bekannten Potentials des internen Standards $E_{1/2}(\text{Fc}/\text{Fc}^+, \text{in DCM}) = 0.46 \text{ V}$ gegen SCE.^[187]

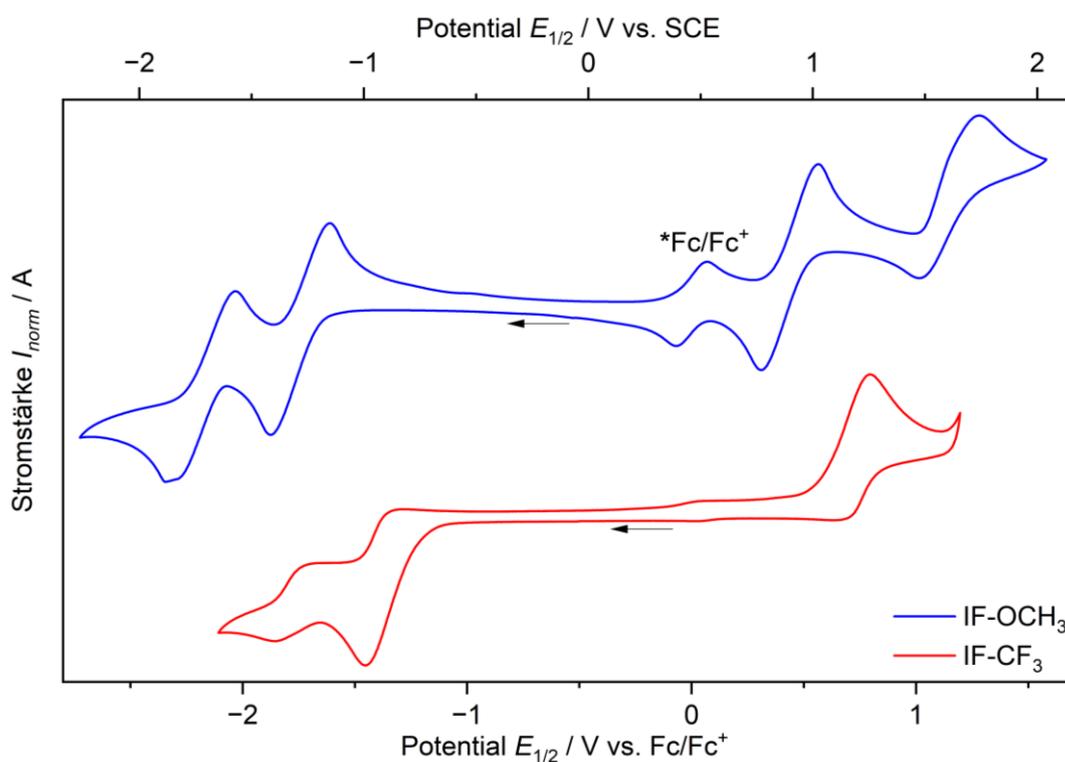


ABBILDUNG 34: Cyclovoltammogramme der [1,2-c]IFs **111b** (blau) und **111c** (rot) gemessen in DCM mit $[\text{NBu}_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ als Leitsalz (0.01M) und mit einer Scanrate von $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

3. Ergebnisse

TABELLE 13: Redoxeigenschaften der [1,2-*c*]IF sowie die aus den elektrochem. Daten ermittelten Energien der FMOs; die Werte von 111a sind der Literatur entnommen^[78]

Verbindung	$E_{1/2} / V$ vs. Fc/Fc ⁺ (vs. SCE)				E_{FMO} / eV
	IF ²⁺ /IF ⁺	IF ⁺ /IF	IF/IF ⁻	IF ⁻ /IF ²⁻	
111a	---	+0.56 (+1.02) ^[78]	-1.51 (-1.05) ^[78]	-1.97 (-1.51) ^[78]	LUMO: -3.59 HOMO: -5.66 Lücke: 2.07
111b	+1.15 (+1.61)	+0.44 (+0.90)	-1.74 (-1.28)	-2.19 (-1,73)	LUMO: -3.36 HOMO: -5.54 Lücke: 2.18
111c	---	+0.72 (+1.18)	-1.37 (-0.91)	-1.77 (-1.31)	LUMO: -3.73 HOMO: -5.82 Lücke: 2.09

Das Voltammogramm der OCH₃-substituierten Verbindung **111b** lässt vier Redoxwellen erkennen, das der CF₃-substituierten **111c** nur drei. Letztere weisen zudem unterschiedliche Stromstärken für die Oxidations- und Reduktionsprozesse einer Welle auf, was eine geringe Reversibilität bedeutet.^[188] Die ermittelten Halbwellenpotentiale $E_{1/2}$ sind zusammen mit den Literaturdaten für das unsubstituierte IF **111a** von Fix et al. in TAB. 13 zusammengefasst.

Alle drei Verbindungen **111** sind in der Lage, reversibel zwei Elektronen aufzunehmen, was durch das niedrige LUMO-Niveau der IF erklärt werden kann.^[185,189] Für das unsubstituierte **111a** und das CF₃-substituierte **111c** kann im betrachteten elektrochemischen Fenster nur die Abgabe eines Elektrons beobachtet werden, während das OCH₃-substituierte **111b** auch zweifach oxidiert werden kann.

Das Redoxverhalten scheint in der erwarteten Weise mit den elektronenziehenden oder elektronenschiebenden Eigenschaften der Substituenten verknüpft: Für das Hinzufügen eines Elektrons zum neutral geladenen IF, also dessen Reduktion, muss für das CF₃-substituierte **111c** mit -1.37 V das geringste Potential angelegt werden. Über das unsubstituierte **111a** mit -1.57 V erhöht sich das benötigte Potential zum Erzeugen des einfachen Anions dann auf -1.74 V für das OCH₃-substituierte **111b**. Umgekehrt wird für das Entfernen eines Elektrons aus der ungeladenen Spezies, also deren Oxidation, mit +0.44 V für **111b** das niedrigste, mit +0.56 V für **111a** ein mittleres und mit +0.72 V für **111c** das höchste Potential benötigt.

Aus den Potentialen $E_{1/2}$ (vs. Fc/Fc⁺) der einfachen Oxidation bzw. Reduktion des neutral geladenen Moleküls lässt sich die FMO-Lage nach folgenden Gleichungen abschätzen:^[190]

3. Ergebnisse

$$E_{HOMO} = -(e \cdot E_{1/2}(\text{Ox}) + 5.1 \text{ eV})$$

$$E_{LUMO} = -(e \cdot E_{1/2}(\text{Red}) + 5.1 \text{ eV})$$

Die Ausdrücke setzen das negative Ionisierungspotential (IP , 1. Oxidationsstufe) mit der HOMO-Energie und die negative Elektronenaffinität (EA , 1. Reduktionsstufe) mit der LUMO-Energie gleich. Diese Näherung kann theoretisch durch das *Koopman*-Theorem für die mit dem HF-Ansatz berechnete Orbitalenergien bewiesen werden.^[191,192] Da IP und EA für die Gasphase definiert sind, muss zusätzlich eine Skalierung der in Lösung ermittelten Werte vorgenommen werden. Für Messungen gegen das Fc/Fc^+ -Paar wird dazu ein Energiewert von 5.1 eV eingerechnet.^[190]

Die Energien der FMO sind in **TAB. 13** aufgeführt. Auch hier bestätigt sich, was bereits durch die Absorptionsspektren und aus DFT-Kalkulationen zu erkennen war: Die HOMO-LUMO-Lücken des unsubstituierten **111a** und des CF_3 -substituierten **111c** sind nahezu gleich, während die Lücke des OCH_3 -substituierten **111b** etwa 0.1 eV größer ist.

Ein Vergleich der *in silico*-Werte mit den elektrochemisch bestimmten zeigt, dass Letztere etwa 0.5 eV kleiner sind. Dies lässt sich auf die verwendete elektrochemische Methode zurückführen. Typischerweise werden durch diese die HOMO-LUMO-Lücken unterschätzt.^[193]

3.4.2. Optische und elektronische Eigenschaften des Indenofluorenradikals

Auch das Indenofluorenradikal **145** wurde auf seine optischen und elektrochemischen Eigenschaften untersucht. Das entsprechende Absorptionsspektrum ist in **ABB. 35** zu sehen. Es zeigt intensive Banden über einen sehr breiten Bereich, der im UV beginnt und bis ins NIR reicht. Die deutlich erkennbaren Bandenmaxima und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten im Wellenlängenbereich von 280–900 nm werden in **TAB. 14** genau aufgeführt.^[163]

Im energiereichen Bereich von 250–450 nm werden drei Absorptionsmaxima mit hohen Extinktionskoeffizienten ($\log(\epsilon) \approx 4.5$) beobachtet. Ein Vergleich mit dem Spektrum des um eine Indeneinheit kleineren [1,2-*c*]IF **111a** (**ABB. 32**) zeigt dabei ein deutlich unterschiedliches Absorptionsverhalten der beiden Substanzen.^[163]

Weitere Banden sind im energiearmen Bereich von 700–900 nm zu beobachten. Die intensivste zeigt eine relativ hohe Extinktion ($\log(\epsilon) \approx 4.1$) und eine schmale Form. Sie unterscheidet sich damit ebenfalls stark von den sehr breiten energiearmen Banden der IFs aus dem vorherigen Kapitel 3.4.1. Mit einem Maximum bei 849 nm erfährt die energieärmste Bande wie durch das vergrößerte π -System zu erwarten eine Rotverschiebung gegenüber **111a**.

3. Ergebnisse

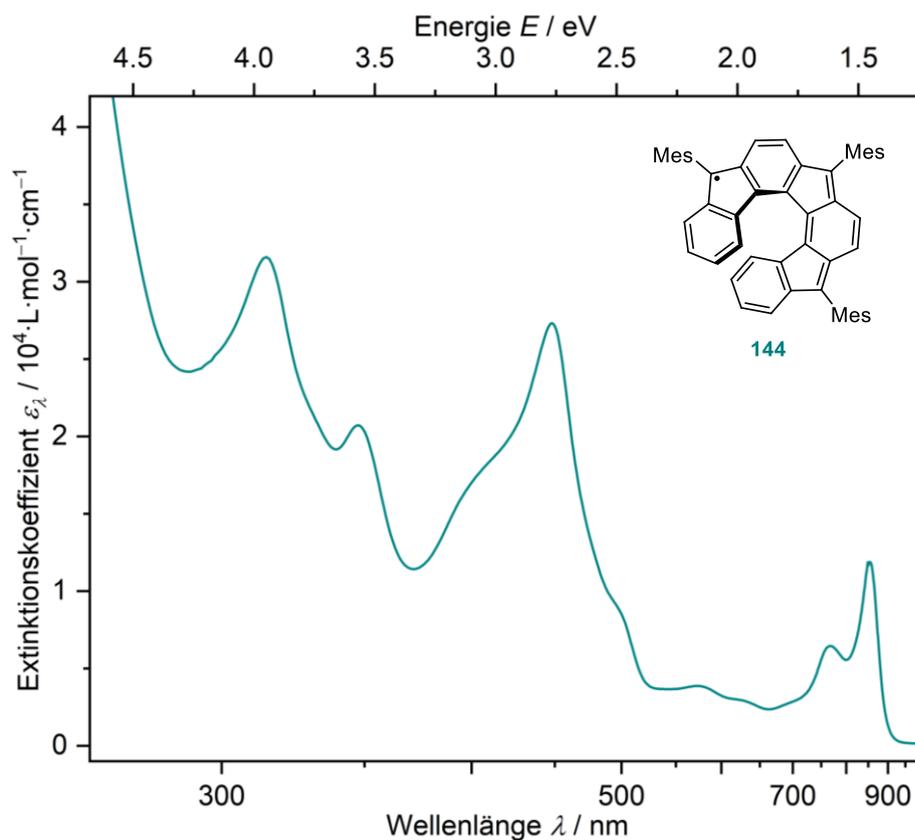


ABBILDUNG 35: Absorptionsspektrum des helikalen Indenofluorenradikals **145** in DCM bei 20 °C

TABELLE 14: Opt. Eigenschaften des helikalen Indenofluorenradikals, berechnete SOMO-LUMO-Lücke

Verbindung	λ_{abs} / nm	ϵ_{λ} / L · mol ⁻¹ · cm ⁻¹	E_{FMO} / eV (DFT)
145	314	31600	LUMO(α): -2.91 SOMO(α): -5.13 Lücke: 2.22
	347	20700	
	448	27300	
	764	6400	
	849	11900	

DFT-Berechnungen zeigen eine Verkleinerung der SOMO-LUMO-Lücke in Übereinstimmung mit der Bathochromie. Nach den zeitabhängigen Rechnungen sollte der energieärmste Übergang bei etwa 1100 nm liegen. Dieser erfolgt zu 73% aus dem SOMO(α) in das LUMO(α), besitzt jedoch nur eine äußerst geringe Oszillatorstärke ($f \approx 0.002$) und ist daher im Spektrum nicht erkennbar. Die energieärmste sichtbare Absorptionsbande entspricht stattdessen zu 68% dem Übergang aus dem HOMO-1(β) ins SOMO(β) ($f \approx 0.20$). Die energiereicheren Absorptionen erfolgen unter Beteiligung verschiedener π - und π^* -Orbitale, die in ihrer Form mit denen des IF **111a** vergleichbar sind (ABB. 33).

Auch das helikale Indenofluorenradikal wurde mittels CV auf sein Redoxverhalten untersucht. Das erhaltene Voltammogramm ist in ABB. 36 zu sehen, die daraus abgelesenen Halbwellenpotentiale

3. Ergebnisse

sind in TAB. 15 aufgeführt. Es sind fünf Redoxwellen zu erkennen, wobei die mit den betragsmäßig höchsten Potentialen nicht mehr vollständig reversibel erscheinen.^[163]

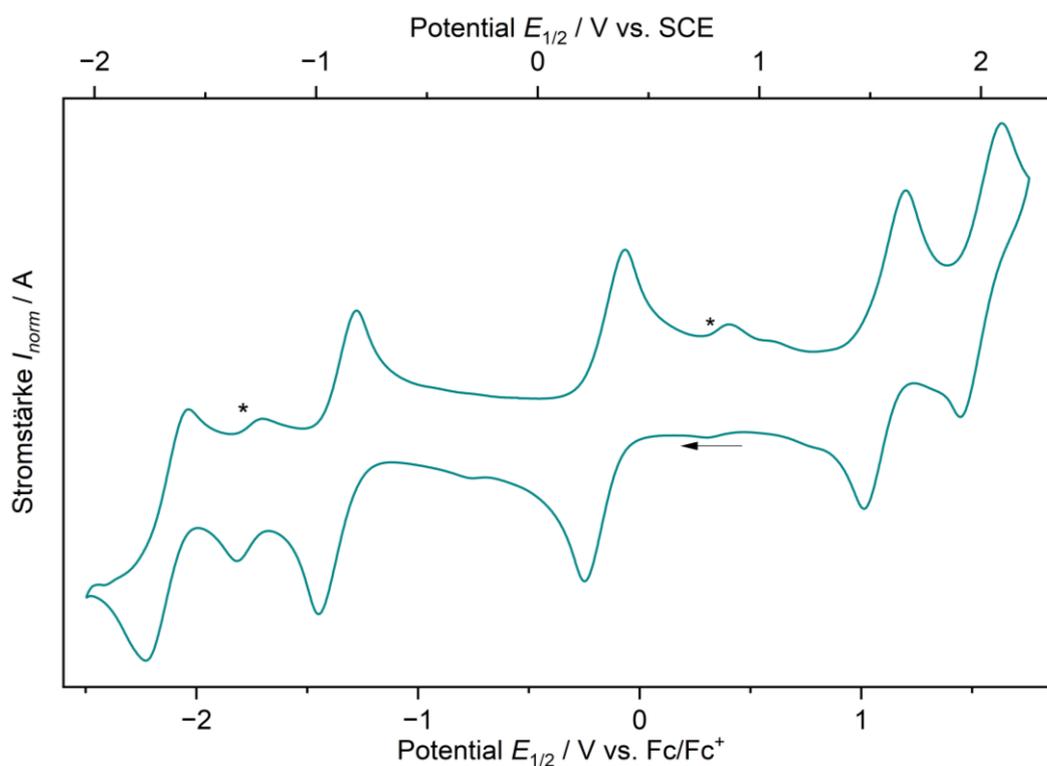


ABBILDUNG 36: Cyclovoltammogramm des helikalen Indenofluorenradikals **145** gemessen in DCM mit $[\text{NBu}_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ als Leitsalz (0.05M) und einer Scanrate von $500 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; die Sternchen (*) kennzeichnen Verunreinigungen

TABELLE 15: Redox Eigenschaften des helikalen Indenofluorenradikals **145**

Verbindung	$E_{1/2} / \text{V vs. Fc/Fc}^+ \text{ (vs. SCE)}$					$E_{\text{FMO}} / \text{eV}$
	$\text{IF}^{2+}/\text{IF}^+$	$\text{IF}^{\cdot+}/\text{IF}$	$\text{IF}/\text{IF}^{\cdot-}$	$\text{IF}^-/\text{IF}^{2-}$	$\text{IF}^{2-}/\text{IF}^{3-}$	
145	+1.55 (+2.01)	+1.11 (+1.57)	-0.16 (+0.30)	-1.37 (-0.91)	-2.14 (-1.68)	LUMO: -4.94 SOMO: -6.21 Lücke: 1.27

Die Verbindung **145** kann im betrachteten elektrochemischen Fenster bis zu drei Elektronen aufnehmen und zwei Elektronen abgeben. Im Vergleich zu den Daten des unsubstituierten IFs **111a** von Fix et al. ist also jeweils eine Oxidation und eine Reduktion mehr erkennbar.^[78] Auch hier sind aber weniger Oxidations- als Reduktionsstufen zu beobachten.

Die aus den Potentialen der einfachen Oxidation bzw. Reduktion des neutral geladenen Moleküls abgeschätzten FMO-Lagen sind in TAB. 15 aufgeführt. Die SOMO-LUMO-Lücke ist mit 1.27 eV sehr

3. Ergebnisse

klein und liegt 0.8 eV unter dem Wert der für das IF **111a** ermittelt wurde. Der aus den DFT-Rechnungen erhaltene Wert wird um etwa 1.0 eV unterschritten.

3.4.3. Aromatizität und Radikalcharakter des Indeno[2,1-*c*]fluorens

Typischerweise können IF wie das [2,1-*c*]IF durch mehrere Grenzformeln beschrieben werden (ABB. 37). Diese unterscheiden sich durch die Anzahl der intakten Benzolringe und im Falle der Grenzstruktur **111a-III** durch eine offenschalige Konfiguration. In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, die korrekte Beschreibung des [2,1-*c*]IF, durch Untersuchungen des Aromatizitäts- und Radikalcharakters zu identifizieren. Das unsubstituierte IF **111a** ist zwar literaturbekannt, entsprechende Untersuchungen wurden bisher aber nur in geringem Umfang getätigt.^[78]

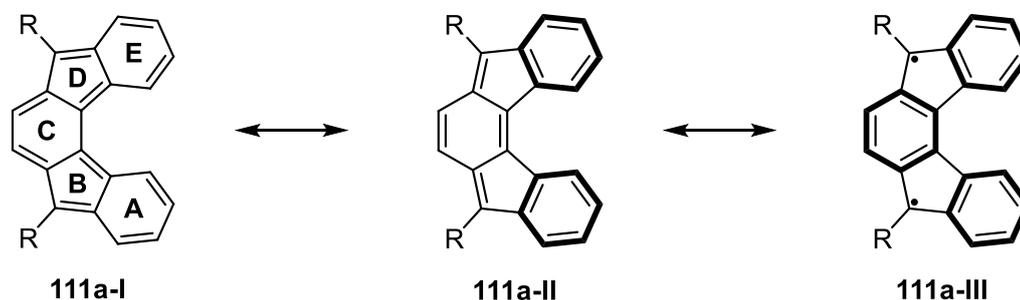


ABBILDUNG 37: Mögliche Grenzformeln des IF **111a**

Die Aromatizität der Indenofluorene **111a-cist** teilweise durch die Aufnahme von NMR-Spektren zugänglich. In ABB. 38 ist ein Ausschnitt aus den ¹H-Spektren zu sehen, der die Signale der aromatischen Protonen zeigt.

Ein Großteil der Signale verhält sich so, wie es für Protonen in aromatischer Umgebung und unter dem Einfluss der Substituenten zu erwarten ist. Ein abweichendes Verhalten zeigen die jeweils rot markierten Signale der Protonen des Xylylenkerns. Unabhängig von den Substituenteneffekten zeigen diese eine leichte Hochfeld-Verschiebung in einen Bereich von 6.02–6.22 ppm. Vergleichswerte einer ähnlichen chemischen Umgebung liefern z.B. die Protonen des *p*-Xylols ($\delta = 6.97$ ppm), die 9,10-Protonen des Phenanthrens (7.71 ppm) und die 1,8-Protonen des Fluorens bei (7.54 ppm).^[21]

3. Ergebnisse

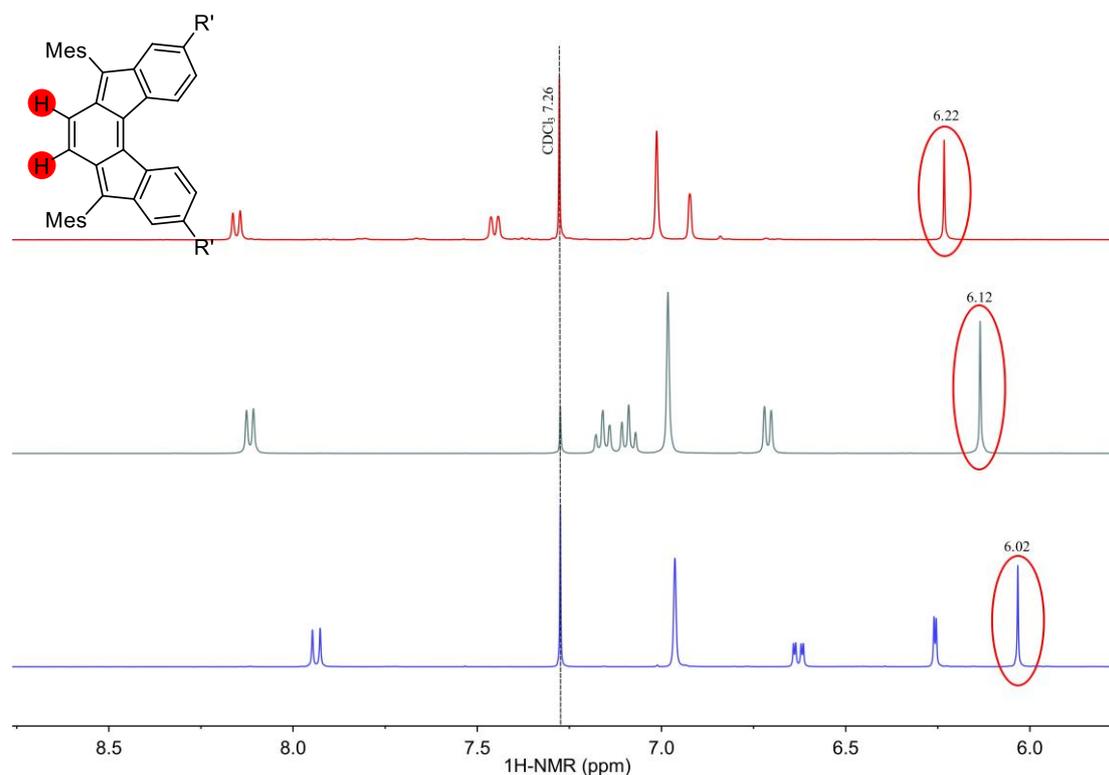


ABBILDUNG 38: ^1H -NMR-Spektren des CF_3 -substituierten IF **111c** (rot), des unsubstituierten IF **111a** (grün) und des OCH_3 -substituierten IF **111b** (blau); gezeigt werden lediglich die Signale der Protonen am aromatischen Grundgerüst; rot markiert sind die Signale und zugehörigen Protonen des Xylylenkerns

Die beobachtete Hochfeldverschiebung könnte aus einer zunehmenden Abschirmung resultieren, die entsprechend dem Ringstrommodell durch eine Abnahme des aromatischen Charakters im zentralen Teil des Indenofluorens hervorgerufen wird.

Zur genaueren Untersuchung des Systems wurde für **111a** ein sogenannter NICS-XY-Scan durchgeführt, bei dem die NICS-Werte nicht nur in den Ringzentren, sondern intervallweise entlang eines definierten Pfades parallel zur Molekülebene berechnet werden.^[194] Dieses Vorgehen hat bei polycyclischen Systemen den Vorteil, dass damit unterschieden werden kann, ob ein Ringstrom lokal auf einen einzelnen Ring beschränkt ist oder sich (semi)global über mehrere Ringe erstreckt. Letzteres ist anzunehmen, wenn die NICS-Werte zwischen den für die Positionen der Ringzentren zu erwartenden Extrema nicht auf Werte nahe 0 ppm fallen. Die für den Scan gewählte Strecke durch das IF **111a**, entlang derer alle 0.10 Å ein $\text{NICS}(1)_{\pi,\text{ZZ}}$ -Wert ermittelt wurde, ist in grün in **ABB. 39** eingezeichnet. Da die Mesitylgruppen keinen wesentlichen Einfluss auf die Aromatizität des Grundgerüsts haben, aber bei der Berechnung stören können, wurden sie bei den Kalkulationen durch Protonen ersetzt. Auch auf eine zusätzliche Betrachtung der IF **111b** und **c** wurde verzichtet.

3. Ergebnisse

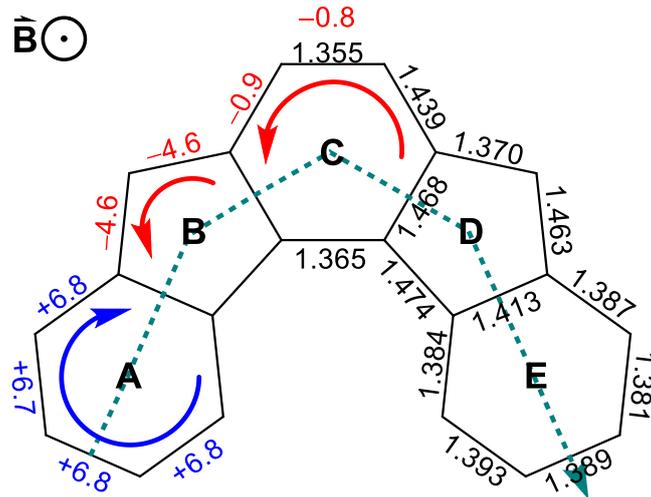


ABBILDUNG 39: Pfad des NICS-XY-Scans durch das IF **111a** (gestrichelter grüner Pfeil); mit dem GIMIC-Programm berechnete Stromstärken I in nA für die jeweiligen Bindungen und daraus ableitbare Richtung der Ringströme (rote und blaue Zahlen sowie Pfeile, Magnetfeld: 1 T); aus den Strukturdaten von *Fix et al.* erhaltene Bindungslängen (schwarze Zahlen)^[78]

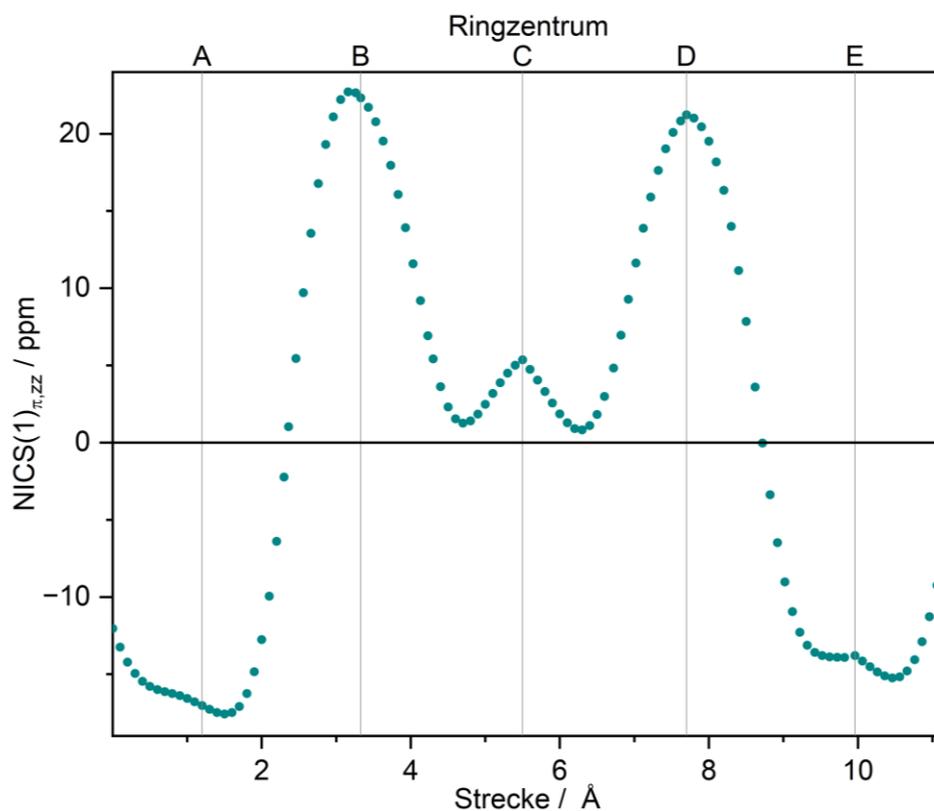


ABBILDUNG 40: Auftragung der berechneten $\text{NICS}(1)_{\pi,ZZ}$ -Werte in Abhängigkeit von der zurückgelegten Strecke durch das IF **111a**; die Intervallgröße beträgt 0.1 \AA , zur besseren Orientierung sind zusätzlich die Positionen der Ringzentren vermerkt

Der NICS-XY-Scan durchläuft die Ringe **A** und **E** mittig und liefert mit -18 und -15 ppm negative Minima an der Position der Ringzentren. **A** und **E** können damit als aromatisch identifiziert werden.

3. Ergebnisse

Der Scan durch die angrenzenden Ringe **B** und **D** liefert mit +23 und +21 ppm positive Maxima. Die beiden fünfgliedrigen Ringe zeigen folglich antiaromatischen Charakter. Zusätzlich weist die direkte Abfolge von negativen Minima und positiven Maxima und der damit verbundene Nulldurchgang auf eine lokale Begrenzung der zugrundeliegenden Ringströme hin.^[195]

Für den Ring **C** wird ein deutlich niedrigeres positives Maximum (+5 ppm) verzeichnet. Der paratrophe Ringstrom und die damit verbundene Antiaromatizität sind hier deutlich schwächer als in den angrenzenden fünfgliedrigen Ringen. Das kleine Maximum ist beidseitig durch Minima mit Werten nahe 0 ppm von den großen Maxima der Ringe **B** und **D** getrennt, was auch hier auf eine Lokalisierung der Ströme auf die einzelnen Ringe hindeutet.^[195]

Eine Visualisierung der Ringströme mit der ACID-Methode zeigt diatrophe Ringströme für **A** und **E** und paratrophe Ringströme für **B** und **D** (ABB. 41). Für den Ring **C** lässt sich ein eher unstetes Verhalten beobachten.

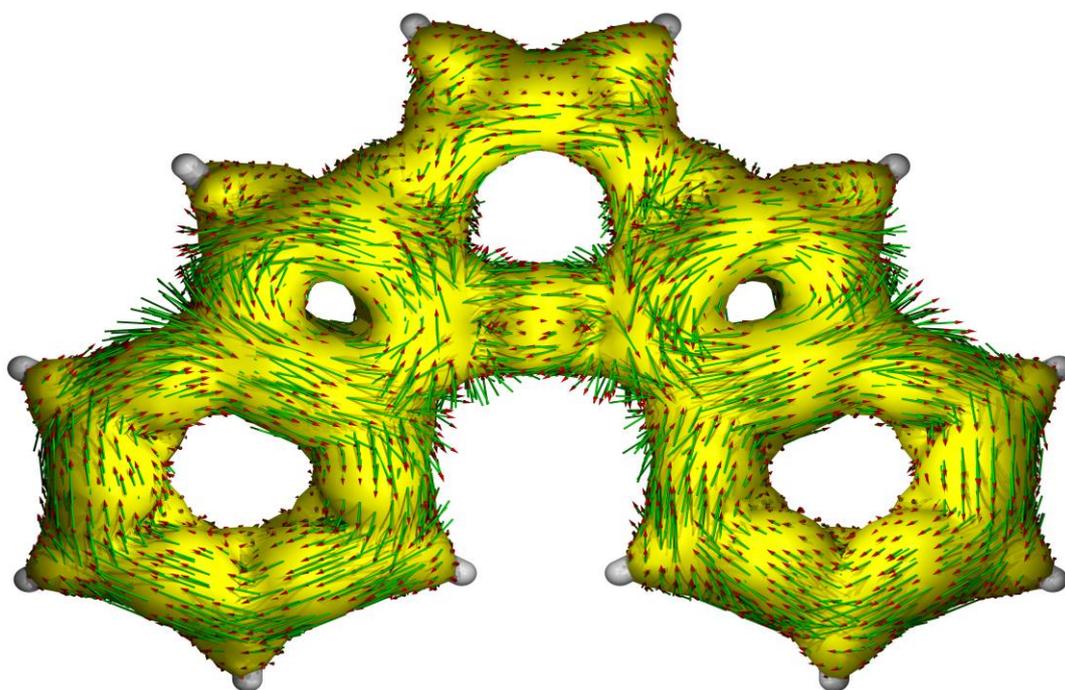


ABBILDUNG 41: Visualisierung der induzierten Ströme im IF 111a mithilfe der ACID-Methode bei einem Isowert von $\alpha = 0.018$

Die mit der GIMIC-Methode berechneten Ringstromstärken sind in **ABB. 39** entsprechend ihrem Vorzeichen als blaue und rote Werte der jeweiligen Bindung zugeordnet. Die Pfeile geben die aus den Vorzeichen abgeleiteten Flussrichtungen wieder. Für die Ringe **A** und **E** wird ein diatropher Strom mit durchschnittlich +6.8 nA und für **B** und **D** ein paratropher Strom mit -4.6 nA ermittelt. Im Ring **C** fließt dagegen nur ein schwacher paratropher Strom von -0.9 nA.

3. Ergebnisse

Die aus den Strukturdaten von *Fix et al.* entnommenen Bindungslängen R_i für das IF 111a sind in **ABB. 39** in schwarz bei den zugehörigen Bindungen eingetragen.^[78] Die daraus berechneten HOMA-Indices für die Ringe A–E sind in **TAB. 16** aufgeführt. Zusätzlich wurde der Gesamt-HOMA-Wert unter Berücksichtigung aller Bindungen und der Perimeter-HOMA-Wert unter Berücksichtigung der perimetrischen Bindungen ermittelt.

TABELLE 16: HOMA-Indices des IF 111a berechnet aus den Strukturdaten von *Fix et al.*^[78]

Ring:			Perimeter:	Gesamt:
A & E	B & D	C		
+0.97	-0.05	+0.18	+0.58	+0.49

A und E erreichen mit +0.97 einen Wert, der dem von Benzol nahe kommt. B und D verhalten sich gegensätzlich und nehmen mit -0.05 einen entsprechend niedrigen Wert an. Für den Ring C wird ein HOMA-Wert von +0.18 berechnet der im Vergleich zu den fünfgliedrigen Ringen einen schwächeren antiaromatischen bzw. nichtaromatischen Charakter anzeigt.

Alle weiteren Untersuchungen, sowohl die quantenchemischen ACID- und GIMIC-Verfahren als auch die Ermittlung der auf Strukturdaten basierenden HOMA-Indices, bestätigen gleichermaßen die bereits aus dem NICS-Scan gewonnenen Erkenntnisse. Die terminalen Ringe des IF 111a können demnach als isolierte aromatische Systeme mit jeweils sechs π -Elektronen betrachtet werden. Auch der verbleibende *as*-Indacenkern bildet kein semiglobales antiaromatisches System. Vielmehr konzentriert sich der antiaromatische Charakter hauptsächlich auf die beiden fünfgliedrigen Ringe, die durch einen nur schwach antiaromatischen zentralen Ring voneinander getrennt sind.

Zur Darstellung des Aromatizitätscharakters in der *Lewis*-Schreibweise scheint die Grenzstruktur **111a-II** aus **ABB. 37** mit zwei *Clar*-Sextetten an den terminalen Positionen am besten geeignet. Die Grenzformel **III** mit einem zusätzlichen *Clar*-Sextett an der Position des zentralen Ringes könnte dessen verminderten antiaromatischen Charakter erklären, erfordert aber das Vorhandensein eines Diradikals. Zum Abschätzen des Anteils einer offenschaligen Grenzformel kann der sogenannte Radikal-Charakter γ_0 herangezogen werden, der sich nach *Yamaguchi* mit folgender Formel aus dem Orbitalüberlapp T_0 der Grenzorbitale berechnet:^[196–198]

$$\gamma_0 = 1 - \left(\frac{2 \cdot T_0}{1 + T_0^2} \right)$$

3. Ergebnisse

T_0 lässt sich für einen UHF-Ansatz (Unrestricted *Hartree-Fock*) mit den aus einer NBO-Analyse (Natural Bond Orbital) erhaltenen Besetzungszahlen n des HONO (Highest Occupied Natural Orbital) und des LUNO (Lowest Unoccupied Natural Orbital) ermitteln:^[199,200]

$$T_0 = \frac{n_{HONO} - n_{LUNO}}{2}$$

Die NBO-Analyse transformiert dabei die über das gesamte Molekül delokalisierten HF-MOs in Elektronenpaare, die an Einzelatomen oder zwischen zwei Atomen lokalisiert sind und verknüpft so das Orbitalmodell mit der *Lewis*-Schreibweise. Im Idealfall wird für ein vollständig besetztes NO $n = 2$ gefunden. Für die Grenzorbitale des IF **111a** wurden dagegen $n_{HONO} = 1.428$ und $n_{LUNO} = 0.572$ als Besetzungszahlen ermittelt. Daraus lässt sich ein Diradikalcharakter des IF **111a** von $\gamma_0 = 0.277$ berechnen, wobei ein Wert von $\gamma_0 = 1$ ein reines Diradikal und $\gamma_0 = 0$ eine vollständig geschlossenschalige Konfiguration bedeuten würde. Der γ_0 -Wert sollte jedoch mit Vorsicht betrachtet werden, da er den Diradikalcharakter meist überschätzt.^[201]

Das typische Verhalten offenschaliger Verbindungen, wie das Verschwinden oder die Verbreiterung von NMR-Signalen, wurde für das IF nicht beobachtet. Neben dem bei RT aufgenommenen ¹H-NMR-Spektrum mit scharfen Signalen (ABB. 38), führte auch das Erhitzen bis auf 400 K in einem VT-NMR-Experiment (Variable Temperature) zu keiner signifikanten Linienverbreiterung. Dies deckt sich auch mit der quantenchemisch berechneten Singulett-Triplett-Lücke $\Delta E_{S-T} = 56.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0.584 eV), die im Vergleich zu anderen Verbindungen mit *p*-Xylylenkern, welche messbare radikalische Eigenschaften besitzen, recht groß ist.^[202] Dennoch kann eine deutliche Absenkung gegenüber der entsprechenden Lücke von $243 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2.52 eV) beobachtet werden, die für die Anregung eines einfachen Ethenmoleküls vom Singulett- in den Triplettzustand überwunden werden muss.^[203] In Summe scheint eine Beschreibung des IF **111a** durch die offenschalige Grenzstruktur **III** nur in geringem Maße zutreffend.

3.4.4. Aromatizität und Radikalcharakter des Indenofluorenradikals

Das Indenofluorenradikal **145** kann ebenfalls durch mehrere Grenzstrukturen mit unterschiedlicher Aromatizität und Radikalcharakter beschrieben werden (ABB. 42). Analog zum vorangegangenen Kapitel 3.4.3. wurde daher auch das Radikal **145** bezüglich dieser Eigenschaften untersucht.

3. Ergebnisse

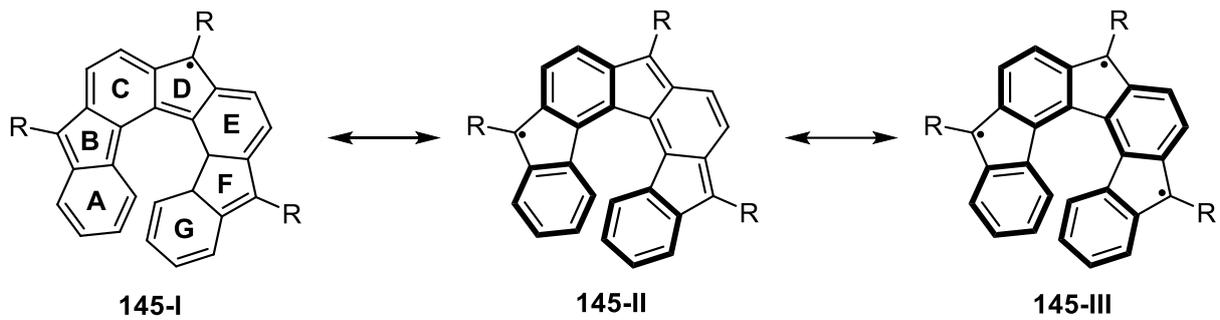


ABBILDUNG 42: Mögliche Grenzstrukturen des Indenofluorenradikals 145

Das helikale Indenofluorenradikal 145 liefert wie in Kapitel 3.3.2. beschrieben als paramagnetische Verbindung keine unter Standardbedingungen messbaren $^1\text{H-NMR}$ -Signale, die Hinweise auf das Abschirmverhalten liefern könnten. Durch einen NICS-XY-Scan ist dieses jedoch auch hier im Detail zugänglich. Der für einen NICS-Scan des Radikals 145 gewählte Pfad durch die Gerüststruktur ist als grüne Linie in ABB. 43 eingezeichnet.

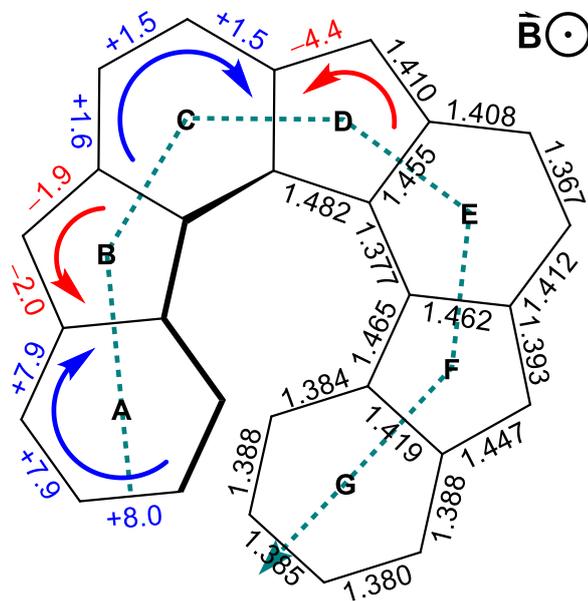


ABBILDUNG 43: Pfad des NICS-XY-Scans durch das Radikal 145 (gestrichelter grüner Pfeil); mit dem GIMIC-Programm berechnete Stromstärken I in nA für die jeweiligen Bindungen und daraus ableitbare Richtung der Ringströme (rote und blaue Zahlen sowie Pfeile, Magnetfeld: 1 T); aus den Strukturdaten erhaltene Bindungslängen (schwarze Zahlen)

3. Ergebnisse

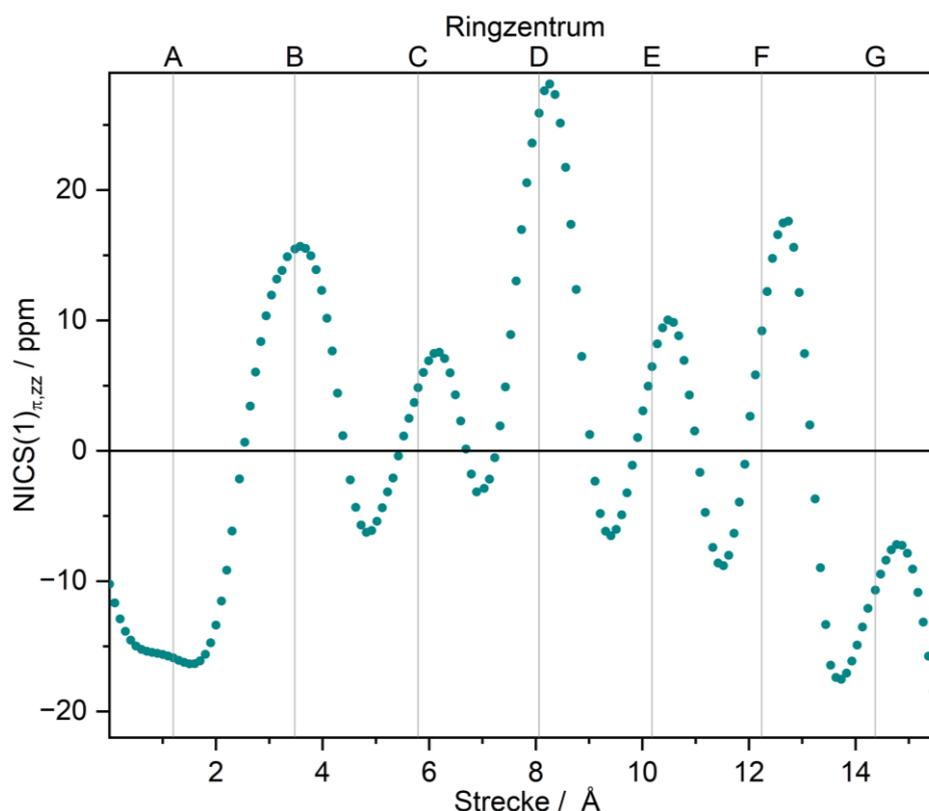


ABBILDUNG 44: Auftragung der berechneten NICS(1)_{π_{zz}}-Werte in Abhängigkeit von der zurückgelegten Strecke durch das Radikal 145; die Intervallgröße beträgt 0.1 Å, zur besseren Orientierung sind zusätzlich die Positionen der Ringzentren vermerkt

Aus den in **ABB. 44** aufgetragenen NICS(1)_{π_{zz}}-Werten lassen sich die beiden terminalen Ringe **A** und **G** als aromatische Ringe identifizieren. **A** zeigt wie beim IF 111a ein negatives Minimum (-16.3 ppm), **G** dagegen ein lokales Maximum (-7.2 ppm). Dies offenbart die in Kapitel 1.4.2. angesprochene Problematik der helikalen Form bei der Kalkulation von NICS-Werten.^[92] Die für den Ring **G** berechneten Abschirmungen werden durch die über **G** ragenden Teile des Ringes **A** stark beeinflusst. Dass diese Annahme richtig ist, zeigen die für beide Ringe identischen Ergebnisse der GIMIC-Werte (etwa +7.9 nA, **ABB. 43**) und des HOMA-Index (0.96, **TAB. 17**).^[163] Diese Werte bestätigen auch den aromatischen Charakter von **A** und **G**, die Visualisierung mit der ACID-Methode zeigt ebenfalls entsprechende diatrophe Kreisströme (**ABB. 45**).

TABELLE 17: HOMA-Indices des Radikals 145 berechnet aus den Strukturdaten

Ring:				Perimeter:	Gesamt:
A & G	B & F	C & E	D		
+0.96	+0.18	+0.51	+0.05	+0.70	+0.58

3. Ergebnisse

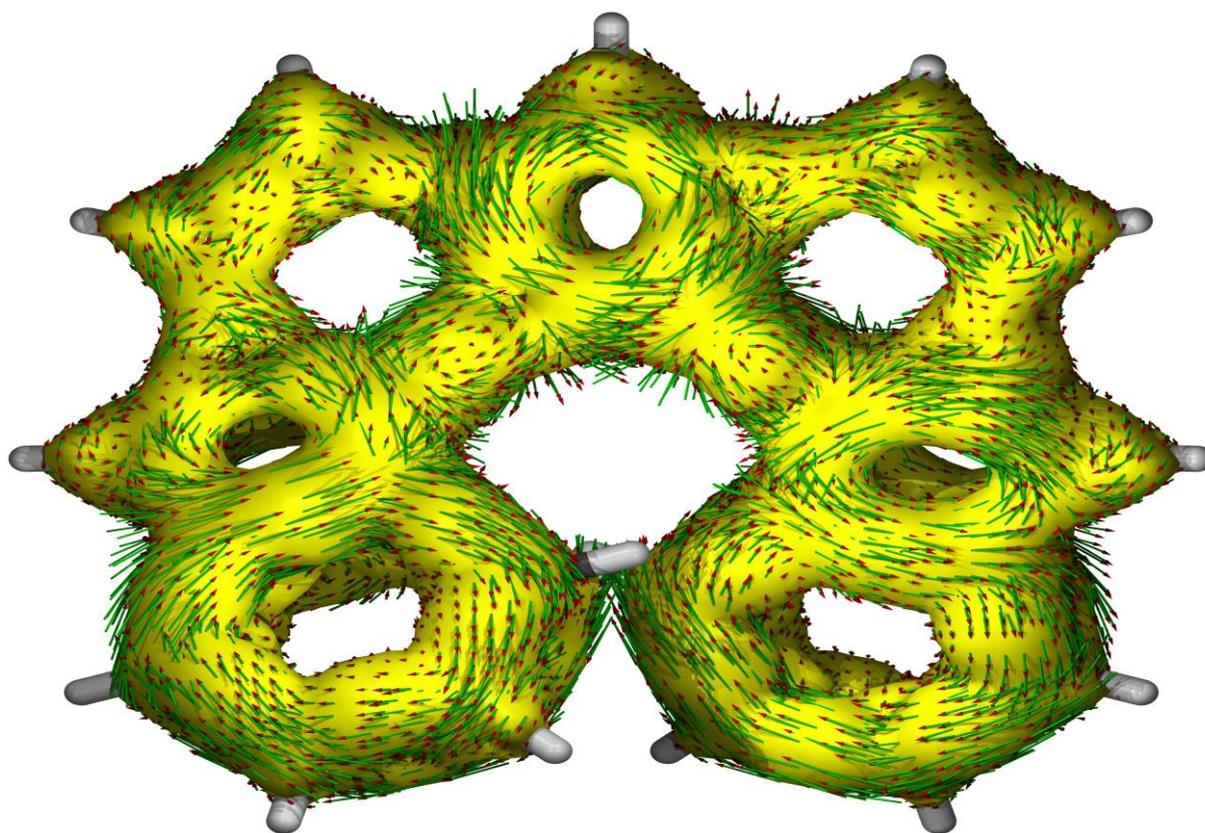


ABBILDUNG 45: Visualisierung der induzierten Ströme im IF 145 mithilfe der ACID-Methode bei einem Isowert von $\alpha = 0.018$

Alle übrigen Ringe (B–F) zeigen im NICS-Scan positive Maxima nahe ihren Zentren und weisen damit einen antiaromatischen Charakter auf. Für die fünfgliedrigen Ringe wird dies jeweils durch die Berechnung der Ringströme bestätigt. Sowohl die NICS-Werte der Ringe B und F (etwa +16.5 ppm) als auch ihre Ringströme (–2.0 nA) sind dabei nur halb so groß wie beim zentralen Ring D (+28.1 ppm und –4.4 nA). Auch die HOMA-Indices folgen mit 0.18 für B und F und 0.05 für D diesem Trend.

Bei den sechsgliedrigen Ringen C und E ergibt die Analyse des Ringstromes einen diatropen Strom von +1.5 nA, was dem positiven NICS-Wert und dem daraus abgeleiteten antiaromatischen Charakter widerspricht. Eine genauere Betrachtung des NICS-Scans zeigt, dass die bei C und E lokalisierten positiven Maxima von negativen Minima umgeben sind. Die Abschirmung weist nur sehr nahe an den Ringzentren auf einen antiaromatischen Charakter hin. Möglicherweise erfolgt hier eine Beeinflussung der Abschirmung durch die benachbarten Ringe. Auch der aus den Strukturdaten berechnete HOMA-Index ist mit 0.51 deutlich höher als ein typischer Antiaromat erwarten ließe.

Wie beim kleineren IF 111a lassen die Ergebnisse für die Ringe A und G isolierte Benzoleinheiten vermuten, was durch die beiden terminalen *Clar*-Sextette in der *Lewis*-Struktur II in ABB. 42 zum Ausdruck kommt. Den drei fünfgliedrigen Ringen lässt sich ein antiaromatischer Charakter zuweisen,

3. Ergebnisse

der für den zentralen Ring **D** deutlich stärker ausgeprägt ist. Dies entspricht der Mesomerie, durch welche die Ringe **B** und **F** entweder Teil einer *as*-Indacenstruktur sind oder ein Radikalzentrum tragen, während der Ring **D** immer in das *as*-Indacen eingebunden ist. Die sechsgliedrigen Ringe **C** und **E** können aufgrund widersprüchlicher Ergebnisse nicht eindeutig den Aromaten oder Antiaromaten zugeordnet werden. Im Vergleich zum zentralen sechsgliedrigen Ring des IF **111a** sollte der antiaromatische Charakter aber schwächer ausgeprägt sein. Dies findet nicht nur in einem höheren HOMA-Index, nämlich +0.51 statt +0.18, Ausdruck, sondern ergibt sich auch aus der Mesomerie. Durch diese können **C** und **E** entweder durch ein Xylylen als Teilstruktur des *as*-Indacens oder durch ein weiteres *Clar*-Sextett beschrieben werden. Sowohl die NICS-Daten mit den negativen Minima zwischen den positiven Maxima, als auch die GIMIC-Ergebnisse mit den alternierenden Stromrichtungen der Ringe **A–G** schließen ein (semi)globales aromatisches bzw. antiaromatisches System im Indenofluorenradikal **145** aus.

Die Grenzstruktur **III** mit insgesamt vier *Clar*-Sextetten wäre denkbar, **145** müsste allerdings die Form eines Triradikals annehmen. Die Berechnung des Triradikal-Charakters aus den Besetzungszahlen $n_{HONO} = 1.412$ und $n_{LUNO} = 0.588$ einer NBO-Analyse ergab einen Wert von $\gamma_0 = 0.30$, der nur geringfügig über dem Diradikalcharakter des kleineren IF **111a** liegt. Eine der Singulett-Triplett-Lücke entsprechende Energiedifferenz zwischen Dublett und Quartett von $\Delta E_{D-Q} = 87.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (0.91 eV) für **145** liegt dagegen deutlich höher als der für das IF **111a** berechnete Wert. Da **111a** keine messbaren Radikaleigenschaften aufwies, ist der Beitrag einer triradikalischen Grenzstruktur für das Indenofluorenradikal **111** also vermutlich ebenfalls gering.

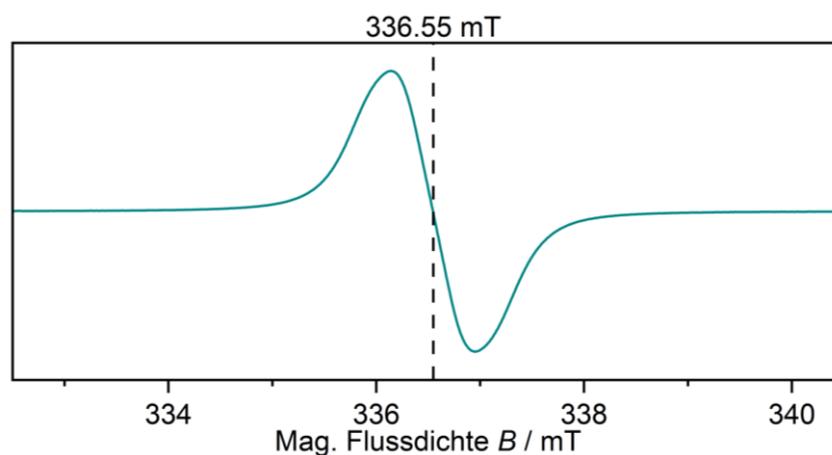


ABBILDUNG 46: ESR-Spektrum des Indenofluorenradikals **145** bei 9.427 GHz

3. Ergebnisse

Die monoradikalische Natur von **145** verhinderte die Aufnahme von regulären NMR-Spektren, ermöglichte stattdessen aber die Messung eines ESR-Spektrums. Dieses zeigte im X-Band, dem Bereich von 9–10 GHz, bei $g = 2.0013$ eine Singulettresonanz ohne erkennbare Aufspaltung (**ABB. 46**).^[163]

Der g -Faktor wurde aus der gemessenen Flussdichte $B = 336.55 \text{ mT}$ unter Einbeziehen der genauen Messfrequenz $\nu = 9.427 \text{ GHz}$, der *Planck*-Konstante $h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ und dem *Bohrschen* Magneton $\mu_B = 9.274 \cdot 10^{-24} \text{ J}\cdot\text{T}^{-1}$ bestimmt:

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B \cdot B}$$

Die breite Singulett-Struktur ($B_{1/2} = 0.8 \text{ mT}$) lässt sich durch eine Berechnung der Hyperfein-Kopplungskonstanten erklären. Diese zeigen keine starke Kopplung einzelner Protonen, was ein auflösbares Aufspaltungsmuster geliefert hätte, sondern eine äquivalente Beteiligung aller Protonen, was zu dem breiten Messsignal führt.^[163]

Analog zum VT-NMR-Experiment beim IF **111a** konnte durch die ESR-Spektroskopie der Polyradikalcharakter von **145** untersucht werden. Periodisches Erhitzen durch Bestrahlung mit hoher Mikrowellenleistung lieferte auch hier keinen Hinweis auf ein Triradikal. Zusätzlich wurden in einem Spin-Konzentrationsexperiment die ESR-Spektren einer Lösung des Indenofluorenradikals **145** und einer monoradikalischen TEMPO-Referenzprobe verglichen. Die Integration der mit Hilfe der Konzentrationen normierten Signale ergab eine Abweichung der Flächen unter den jeweiligen Kurven von etwa 8%. Auch dies bestätigt das Vorliegen einer monoradikalischen Spezies.

In **ABB. 47** sind links die *Mulliken*-Spindichten dargestellt, die sich aus den DFT-Rechnungen für das Monoradikal ergeben und einen Wert von 0.15 überschreiten. Die Spindichte $\rho_s(r)$ ist dabei als Differenz der α - und β -Elektronendichten definiert:^[204]

$$\rho_s(r) = \rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)$$

Die beiden Positionen in den Ringen **B** und **F**, die in der Grenzformel **145-II** als mesomere Radikalzentren beschrieben werden, tragen mit jeweils +0.40 die höchsten Spindichten im gesamten Molekül und bestätigen damit die entsprechende *Lewis*-Struktur.

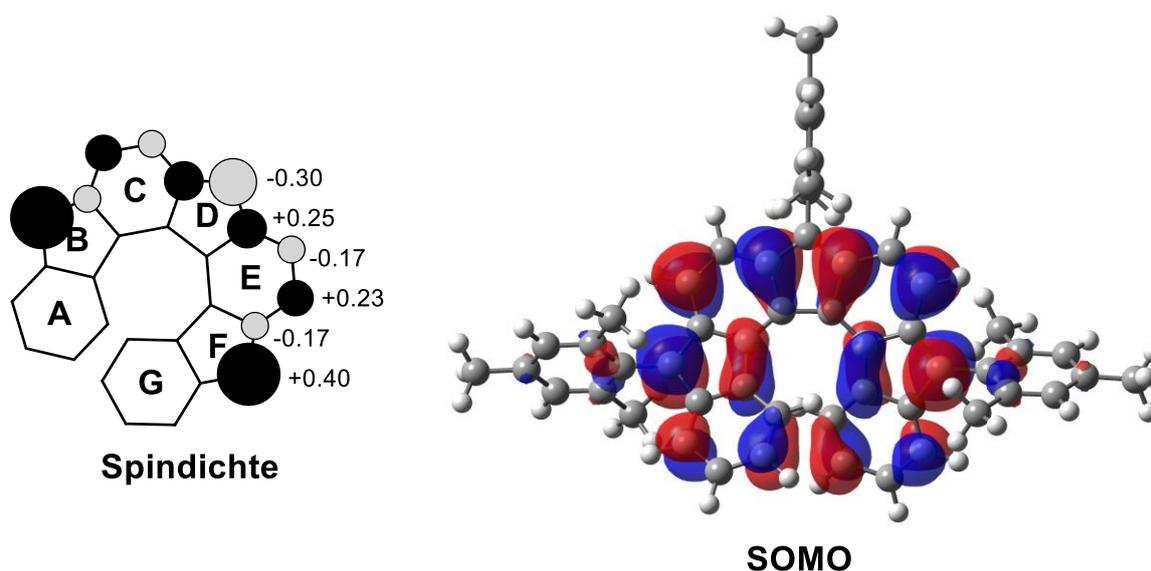


ABBILDUNG 47: Auftragung der Mulliken-Spindichten mit einem Betragswert > 0.15 (links) und Abbildung des α -SOMOs (rechts) bei einem Isowert von $\alpha = 0.02$

Die Position am zentralen fünfgliedrigen Ring D, die in der Grenzformel 145-I ein Radikalzentrum darstellt, nimmt einen kleineren, aber nicht vernachlässigbaren Wert von -0.30 an. Die Visualisierung des SOMO (rechts) zeigt aber genau an dieser Stelle, wie auch an allen anderen Positionen mit negativer Spindichte, eine Knotenebene. Das freie Elektron kann hier nicht lokalisiert sein. Stattdessen lässt sich die gefundene Spindichte auf eine Spinpolarisation tieferliegender MOs zurückführen.^[163] In diesen vollbesetzten MOs bevorzugt das Elektron, dessen Spin parallel zum Spin des Elektrons im SOMO ausgerichtet ist, die Positionen, an welchen die Dichte des ungepaarten Elektrons hoch ist. Dies lässt sich durch eine verringerte elektrostatische Abstoßung aufgrund der Austauschwechselwirkung erklären, welche auch die Hund'sche-Regel begründet. Das zweite Elektron des besetzten MOs, das entsprechend der Spinpaarung antiparallel zum Elektron des SOMOs sein muss, weicht auf andere Positionen aus und verursacht so die negative Spindichte in den Knotenebenen des SOMOs.^[204,205]

3.4.5. Untersuchungen zur Racematspaltung des Indenofluorenradikals

Durch die zusätzliche *ortho*-kondensierte Indeneinheit besitzt das siebengliedrige Indenofluorenradikal 145 eine ausgeprägtere Helikalität als das fünfgliedrige Indenofluoren 111a. Um eine mögliche Trennung der (*P*)- und (*M*)-Enantiomere zu untersuchen, wurde zunächst wie in Kapitel 3.2.1. für die Diaza[5]- und Diaza[6]helicene die Geometrie eines Übergangszustandes

3. Ergebnisse

bestimmt und mit Hilfe der Schwingungsanalyse und der IRC auf seine Korrektheit überprüft. Anschließend konnte auch hier die Differenz der nullpunktskorrigierten Energien und damit die Racemisierungsbarriere ermittelt werden (ABB. 48).

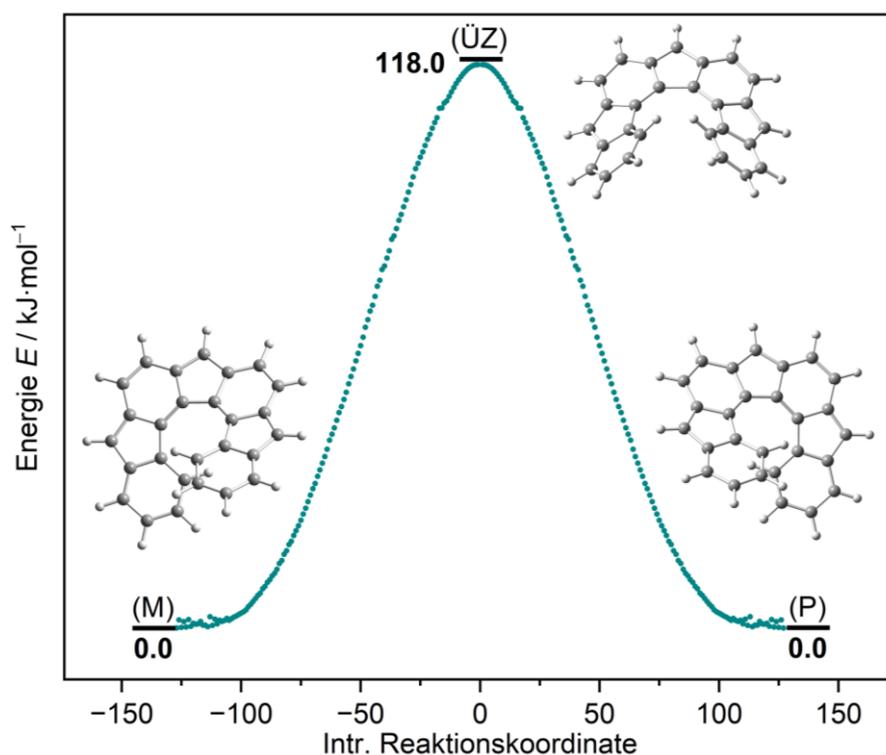


ABBILDUNG 48: Mittels DFT optimierte Strukturen und nullpunktskorrigierte Energien der Enantiomere und des Übergangszustandes des Grundgerüsts der Radikalstruktur **145**; Ergebnis der IRC-Analyse (grün)

Für das Radikal wurde mit $118.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($28.2 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) eine wesentlich höhere Inversionsbarriere gefunden als für das nahezu planare Indenofluoren **111a**. Diese beträgt nach *Fixet al.* lediglich $0.08 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($0.02 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[78] Im Vergleich mit den experimentellen Energiewerten des Carbo[5]helicens mit $98.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($23.5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) und des Carbo[6]helicens mit $149 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($35.6 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) liegt die Racemisierungsenergie des Radikals **145** etwa zwischen diesen.^[147,148] Es war daher schwierig, die Trennbarkeit anhand des berechneten Energiewertes abzuschätzen.

Ein Versuch der Racematspaltung mittels chiraler HPLC unter ähnlichen Bedingungen wie für das Diaza[6]helicen **74** war nicht erfolgreich. Ob dies auf eine zu niedrige Racemisierungsbarriere oder auf ungeeignete chromatographische Bedingungen zurückzuführen ist, konnte im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht abschließend geklärt werden.

4. Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden in Anlehnung an die Arbeiten von *Weiß* et al. und *Gong* et al. verschiedene Diazahelicene synthetisiert. Zunächst wurde dabei die Synthese eines 5,9-Diaza[5]helicens (**66**) nach *Weiß* et al. aufgegriffen und grundlegend überarbeitet. So konnte die Anzahl der direkt aufeinander folgenden Stufen von elf auf sieben reduziert und die Gesamtausbeute von von 4% auf 10% gesteigert werden. Durch eine kleine Modifikation der Synthesesequenz konnte außerdem ein größeres 5,9-Diaza[6]helicen (**74**) hergestellt werden.

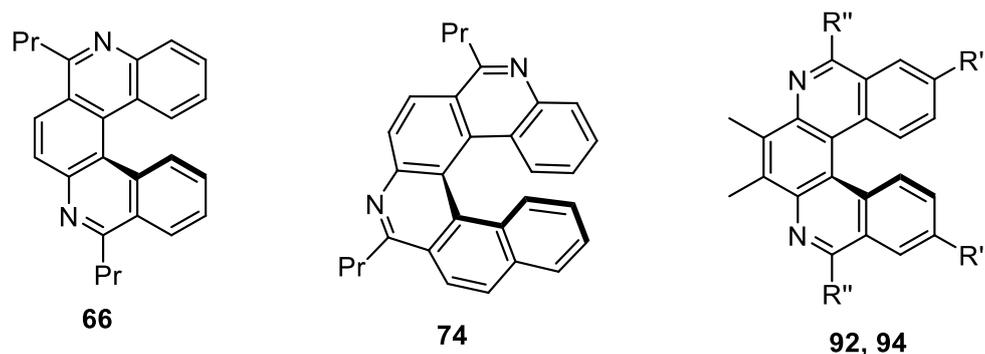


ABBILDUNG 49: Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte und untersuchte Diazahelicene

Für die Synthese von 6,9-Diaza[5]helicenen wurden zwei verschiedene Ansätze untersucht. Mit einer der beiden Strategien konnte das gewünschte Synthesziel dabei über eine effiziente Abfolge von sechs Stufen erreicht werden. Neben einer guten Gesamtausbeute bot diese Methode den Vorteil, auf einfache Weise verschiedenste Funktionalitäten R' und R'' an den Positionen 3,12 sowie 5,10 einführen zu können, so dass eine ganze Reihe unterschiedlicher 6,9-Diaza[5]helicene **92** und **94** hergestellt wurde.

Da das Diaza[6]helicen **74** im Gegensatz zu den Diaza[5]helicenen bei RT eine äußerst langsame Racemisierung zeigen sollte, wurde eine entsprechende Racematspaltung untersucht. Diese konnte mittels chiraler HPLC erfolgreich durchgeführt werden. Zur Charakterisierung wurden anschließend CD-Spektren der erhaltenen Fraktionen aufgenommen, die auch eine Zuordnung der Enantiomere ermöglichten.

Generell wurde ein Großteil der hergestellten Verbindungen photophysikalisch charakterisiert, indem jeweils Absorptions- und Fluoreszenzspektren gemessen und analysiert wurden. Durch Titrationsexperimente mit TFA wurde zusätzlich der Einfluss einer Protonierung der N-Heterocyclen auf die Absorption und die Emission untersucht.

4. Zusammenfassung

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ausgehend von Indeno[2,1-*c*]fluoren (IF) (33) die Darstellung eines neuartigen helikalen IF-Derivates untersucht. Dabei konnten zwei bislang unbekannte [2,1-*c*]IF mit Methoxy- (111b) und Trifluormethylsubstituenten (111c) in den Positionen 3,10 hergestellt werden. Die Synthese erfolgte in sechs bis sieben Schritten und verlief mit Gesamtausbeuten von 2–3%.

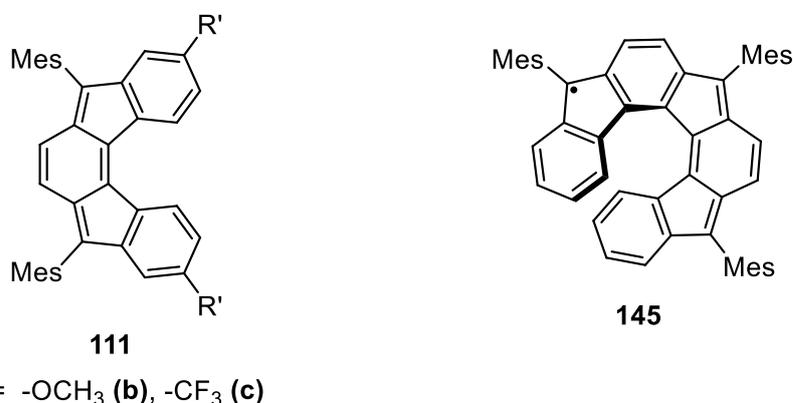


ABBILDUNG 50: Im Rahmen dieser Arbeit hergestellte und untersuchte Indenofluorenderivate

Durch Anknüpfen einer weiteren Indeneinheit an das [2,1-*c*]IF-Grundgerüst konnte über eine sechsstufige Syntheseroute Verbindung 145 mit einer Gesamtausbeute von 7% isoliert werden. Die Verbindung mit ausgeprägter Schraubenform ist ein Radikal, scheint aber unter Standardbedingungen und an der Luft stabil zu sein. Die Struktur konnte durch Röntgendiffraktometrie bestätigt werden und zeigt das erwartete Verhalten eines Singulett-Radikals in NMR- und ESR-Messungen.

Da es sich bei den IF um nicht alternierende Kohlenwasserstoffe handelt, weisen sie eine besondere elektronische Struktur auf, die ihre Eigenschaften erheblich beeinflusst. Wie bei den Diaza-helicenen wurden die hergestellten Verbindungen durch Messung der Absorptionsspektren photo-physikalisch charakterisiert. Zusätzlich wurden die elektrochemischen Eigenschaften mittels Cyclovoltammetrie untersucht.

Die Aromatizität sowie der Radikalcharakter der hergestellten IF-Derivate wurden durch größtenteils DFT-gestützte Berechnungen untersucht. Neben dem HOMA-Strukturkriterium kam dabei das Ringstromkriterium unter Anwendung der ACID- und der GIMIC-Methode zum Einsatz.

5. Experimentalteil

5.1. Allgemeines Vorgehen

5.1.1. Arbeitstechniken

Die experimentellen Arbeiten wurden nach den in der Laborpraxis üblichen Methoden durchgeführt. Für die Handhabung luft- und/oder feuchtigkeitsempfindlicher Substanzen wurde die *Schlenk*-Technik mit Argon als Schutzgas eingesetzt. Das Einbringen von pulverförmigen oder feinkörnigen Feststoffen erfolgte im Argon-Gegenstrom, bei Flüssigkeiten wurden Gummisepten aufgesetzt und der Transfer mit Kunststoffspritzen oder Stahlkanülen vollzogen.

Die Einstellung der für die Reaktion erforderlichen Temperaturen erfolgte über einen Heizrührer mit Temperaturfühler. Zur Kühlung und Durchführung von Tieftemperaturreaktionen wurden folgende Kältemischungen verwendet:

- Eis/Wasser, 0 °C
- Eis/Kochsalz, -15 °C
- Trockeneis/ⁱPrOH, -78 °C

Das Entfernen der Lösemittel erfolgte mit Hilfe von Rotationsverdampfern unter vermindertem Druck im Temperaturbereich zwischen 25 und 60 °C.

Die vollständige Aufreinigung erfolgte in der Regel durch Säulenchromatographie nach der von *Still* et al. beschriebenen Technik der „Flash-Chromatographie“.^[206] Dabei wurde Kieselgel 60 (0.04–0.063 nm) der Firma *MERCK* verwendet. Technische Lösemittel wurden vor ihrer Verwendung vordestilliert.

5.1.2. Chemikalien und Lösemittel

Verwendete Chemikalien und Lösemittel wurden käuflich erworben (*abcr*, *Acros Organics*, *Alfa-Aesar*, *Bernd Kraft*, *Carbolution*, *Fluka*, *MERCK*, *Sigma-Aldrich*, *TCI*, *Thermo Scientific* und *VWR*). In technischer Reinheit erhaltene Lösemittel wurden vor ihrem Einsatz durch Kolonnendestillation von Verunreinigungen befreit, in analysereiner Qualität erhaltene Lösemittel wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

5. Experimentalteil

Absolutierte Lösemittel wurden wie im Fall von Pyridin, Toluol und DMF direkt gekauft oder aus den analysegeeigneten Lösemitteln durch Trocknung gewonnen. Für 1,4-Dioxan, THF und Diethylether wurde das Verfahren der Ketyltrocknung angewandt, bei dem über Natrium getrocknet und anschließend abdestilliert wird. DCM wurde über CaH_2 getrocknet und abdestilliert. Kleine Mengen an Chloroform und Methanol wurden über Molekularsieb mit einer Porengröße von 4.00 Å getrocknet und abdekantiert.

5.1.3. Analytik

Analysewaagen:

Zur Bestimmung der Massen wurde eine Feinwaage „Acculab Atilon“ der Firma *Sartorius* verwendet. Größere Substanzmengen wurden mit der Grobwaage „Acculab Alc“ der Firma *Sartorius* bestimmt. Zur Herstellung der Stammlösungen für die quantitative UV-Vis-NIR-Spektroskopie wurde eine Analytikwaage „ES 225 SM-DR“ der *Precisa Gravimetrics AG* genutzt.

Dünnschichtchromatographie:

Für die Dünnschichtchromatographie wurden mit Fluoreszenzindikator beschichtete DC-Aluminiumfolien der Firma *MERCK* (Kieselgel 60, F_{254} , Schichtdicke 0.25 mm) verwendet. Die Detektion erfolgte durch die Fluoreszenzlöschung unter einer UV-Lampe bei $\lambda = 254$ nm und die Fluoreszenz bei $\lambda = 366$ nm. UV-inaktive Substanzen wurden durch Anfärben mit *Seebach*-Lösung (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 H_2O und 100 mL konz. H_2SO_4) oder einer basischen Permanganatlösung (4.00 g K_2CO_3 , 1.50 g KMnO_4 , 150 mg NaOH und 150 mL H_2O) sichtbar gemacht.

NMR-Spektroskopie:

Die NMR-Spektren der hergestellten Verbindungen wurden mit verschiedenen Geräten der Firma *Bruker* aufgenommen:

- ^1H -NMR (400 MHz) und ^{13}C -NMR (100 MHz): „Avance NEO 400“
- ^1H -NMR (400 MHz) und ^{13}C -NMR (100 MHz): „Avance 400“
- ^1H -NMR (500 MHz) und ^{13}C -NMR (125 MHz): „Avance DRX 500“

5. Experimentalteil

Für die Messungen wurden die Proben in Chloroform- d_1 ($CDCl_3$), TFA- d , DMSO- d_6 und DMF- d_7 der Firma *Eurisotop* gelöst. Die Signale der Restprotonen und der ^{13}C -Isotope der deuterierten Löse-mittel dienten zur Kalibrierung der chemischen Verschiebung δ .^[207] Diese wird einheitenlos in „ppm“ (parts per million) und für die Mitte der Signale angegeben, nur bei Multipletts wird ein Signalbereich aufgeführt. Die Aufspaltung der Signale wird durch die üblichen Bezeichnungen und Abkürzungen „m“ (Multiplett), „s“ (Singulett), „bs“ (breites Singulett), „d“ (Duplett), „t“ (Triplett), „q“ (Quartett) usw. gekennzeichnet. Die zugehörigen Kopplungskonstanten J werden in „Hz“ (Hertz) angegeben. Die Zuordnung der komplexen Signale in den 1H -NMR-Spektren erfolgte mit Hilfe von 2D-NMR-Experimenten wie COSY, HSQC und HMBC. Für die Zuordnung der Kohlenstoffatome wurden zusätzlich DEPT 90- und DEPT 135-Spektren aufgenommen. In den ^{13}C -Spektren werden Methylgruppen entsprechend mit „CH₃“, Methylengruppen mit „CH₂“, Methingruppen mit „CH“ und quartäre Kohlenstoffe mit „C_q“ bezeichnet.

ESR-Spektroskopie:

Die ESR-Spektren des Radikals wurden mit dem X-Band-Spektrometer „EMXplus“ (Mikrowellenfrequenz: 9.43 GHz) der Firma *Bruker* aufgenommen. Gemessen wurden Probenlösungen in Benzol oder Festkörperproben in einer KCl-Matrix.

Massenspektrometrie:

Die Massenspektren wurden mit dem Sektorfeldgerät „MAT 95“ der Firma *Finnigan* aufgenommen. Die Proben wurden dabei mittels EI (Electron Ionization) oder FAB (Fast Atom Bombardement) ionisiert. Molekül- und Fragmentsignale werden über das Masse-zu-Ladungsverhältnis (m/z) angegeben. Die jeweilige Intensität wird als Prozentualwert in Relation zur Intensität des Basissignals (100%) angegeben. Das Molekülion ist mit $[M]^+$ gekennzeichnet.

Infrarotspektroskopie:

Die IR-Spektren wurden mit der ATR-Technik (Attenuated Total Reflection) am FT-IR-Spektrometer „Alpha“ der Firma *Bruker* gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden wird durch die Wellenzahl in „cm⁻¹“ angegeben. Die Stärke der Transmission T wird durch folgende Abkürzungen angegeben: „w“ (weak, 70–90% T), „m“ (medium, 40–70% T), „s“ (strong, 10–40% T).

5. Experimentalteil

UV-Vis-NIR-Absorptionsspektroskopie:

Die Messung der UV-Vis-Absorptionsspektren im Bereich von 200–750 nm erfolgte mit dem Photometer „Cary 60“, die UV-Vis-NIR-Messungen von 200–1500 nm mit dem Gerät „Cary 5000“ der Firma *Agilent*. Gemessen wurde in Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1.00 cm der Firma *Hellma*, die auf 20 °C temperiert wurden. Bei den quantitativen Messungen wurde Linearität der Ergebnisse nach dem *Lambert-Beerschen-Gesetz* überprüft.

Fluoreszenzspektroskopie:

Die Messung der Fluoreszenz im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich erfolgte mit dem Gerät „Fluoromax-4“ der Firma *HORIBA*. Die Lösungen mit einer Konzentration der Probensubstanz von 50 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ wurden in Quarzglasküvetten auf 20 °C temperiert. Das Gerät wurde mit dem Signal der *Raman-Streuung* von Wasser kalibriert.

Circulardichroismus:

Die CD-Spektren im ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich wurden auf einem „J-815“ Spektropolarimeter der Firma *Jasco* gemessen. Die Lösungen mit einer Konzentration der Probensubstanz von 50 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ wurden in Quarzglasküvetten mit einer Schichtdicke von 1.00 mm auf 25 °C temperiert.

HPLC:

Die analytische Trennung wurde auf der „HPLC 1100“ der Firma *Agilent* durchgeführt. Als stationären Phase wurde eine Amylose-SA-Säule (Amylose-tris(3,5-dimethylphenylcarbammat), 250 × 4.60 mm, 5.00 μm) verwendet. Als Eluent diente ein isogradisches Gemisch aus n-Hex und iPrOH (98:2). Die Detektion der verschiedenen Fraktionen erfolgte durch Absorptionsmessungen im Bereich von 200–600 nm. Für die Isolation des enantiomerenreinen Materials im präparativen Maßstab kamen die Säule „Chiral ART Amylose-SA“ der Firma *YMC* (Amylose-tris(3,5-dimethylphenylcarbammat), 250 × 30 mm, 10 μm) und der gleiche Eluent zum Einsatz.

Röntgendiffraktometrie:

Zur Messung der Röntgenstruktur wurden geeignete Einkristalle in Perfluorpolyalkylether auf den Probenhalter montiert und das Öl im kalten Stickstoffstrom ausgefroren. Die Beugungsdaten wurden mit einem „JPDS-II“ Einkristalldiffraktometer der Firma *STOE* mit einer Mo- K_{α} -Strahlungsquelle und Graphitmonochromator ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) gesammelt. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden

5. Experimentalteil

mit „SHELXS“ oder durch Intrinsic-Phasing mit „SHELXT“ gelöst und mit „SHELXL“ und der „ShelXle“ Grafikoberfläche verfeinert.^[208–210]

Cyclovoltammetrie:

Die Cyclovoltammetrie-Messungen wurden mit einem geeigneten Potentiostaten und einer elektrochemischen Zelle unter Argon in einer Glovebox durchgeführt. Als Arbeitselektrode wurde eine frisch polierte Pt-Scheibe, als Gegenelektrode ein Pt-Draht und als (Pseudo-) Referenzelektrode ein Ag-Draht verwendet. Als Elektrolyt diente das Salz $[\text{NBu}_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$ in einer Konzentration von 10.0 oder 50.0 mmol·L⁻¹. Die Potentiale wurden gegen das Fc/Fc⁺-Paar als interner Standard kalibriert.

5.1.4. Quantenchemische Rechnungen

Die Strukturoptimierungen, Frequenz- und IRC-Analysen, Simulationen von UV-Vis-, CD und ESR-Spektren sowie die Ermittlung von NMR-Daten für die ACID- und GIMIC-Kalkulationen wurden als (u)(TD-)DFT-Berechnungen mit dem Programmpaket „Gaussian16“ auf dem „JUSTUS“-Cluster des Landes Baden-Württemberg durchgeführt.^[211] Dabei wurden in allen Fällen das GD3BJ-dispersionskorrigierte PBE0- bzw. PBE1PBE-Funktional und der Def2-TZVP-Basissatz verwendet.^[112,212–214] Als Grafikoberfläche kam „GaussView“ in den Versionen 3.0.9 und 6.1.1 zum Einsatz, mit dem auch die gezeigten Abbildungen von Molekülen und Orbitalen erzeugt wurden.^[215]

Bei der Berechnung der UV-Vis- und CD-Spektren wurden 50 Zustände berücksichtigt und das Lösemittel mit Hilfe der CPCM-Methode (Conductor-like Polarizable Continuum Model) simuliert.^[216,217] Die Auswertung der zeitabhängigen Rechnungen erfolgte mit dem Programm „GaussSum“, wobei für die Erzeugung der Abbildung des CD-Spektrums ein Wert von $\sigma = 0.5$ eV gewählt wurde.^[218]

Die ACID- und GIMIC-Kalkulationen wurden mit den gleichnamigen Programmpaketen durchgeführt.^[88,93–95] Die NICS-XY-Scans wurden mit dem Programm „Aroma“ und dem älteren „Gaussian09“ auf dem B3LYP/6-311+G*-Niveau erzeugt.^[110,111,194,219–222]

Die für die Ermittlung des Radikalcharakters nach *Yamaguchi* erforderlichen NBO-Besetzungszahlen wurden auf dem uHF/Def2-TZVP-Niveau mit „Gaussian16“ bestimmt.^[199,200,213,214]

5.2. Allgemeine Synthesevorschriften

ASVI (*Suzuki-Kupplung mit Triphenylphosphin*):

Unter Schutzgas wurden (Di-/Pseudo-)halogenid, Boronsäure(ester) sowie Na_2CO_3 in einem Gemisch aus THF und Wasser (1:1) vorgelegt. Die Lösung wurde für 15 min im Ultraschallbad entgast. Dann folgte die Zugabe von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, bevor für 15 h bei 80°C gerührt wurde. Zur Aufarbeitung wurde nach dem Abkühlen auf RT halbgesättigte NaCl-Lösung (Volumen entsprach dem doppelten des verwendeten THF-Wasser-Gemischs) zugefügt und dreimal mit EtOAc (Volumen entsprach jeweils dem des verwendeten THF-Wasser-Gemischs) extrahiert. Nach Trocknung der vereinten organischen Phasen über Na_2SO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch.

ASV II (*Ringschluss zum Helicen mittels Hendrickson-Reagens*):

In Anlehnung an eine Vorschrift von Xi et al. wurden unter Schutzgas Diamid und Ph_3PO separat vorgelegt und jeweils in der gleichen Menge wasserfreiem DCM aufgenommen.^[125] Die Ph_3PO -Lösung wurde auf 0°C gekühlt, Tf_2O über 5 min zugetropft und nach vollendeter Zugabe für 15 min belassen. Diesem Gemisch wurde im Anschluss bei 0°C die Diamid-Lösung/-Suspension zugeführt und nach Entfernen des Kältebads für 2 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde zunächst mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung (Volumen entsprach dem dreifachen des insgesamt verwendeten DCM) neutralisiert, die Phasen getrennt und die wässrige noch dreimal mit DCM (Volumen entsprach jeweils dem des insgesamt verwendeten DCM) extrahiert. Nach Trocknung der vereinten organischen Phasen über MgSO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch.

ASV III (*Amidbildung mit Säurechloriden*):

Amin und Et_3N wurden in wasserfreiem THF vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Zu diesem Gemisch wurde über 15 min eine separat bereitete Lösung von Säurechlorid in wasserfreiem THF getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde das Kältebad entfernt und für 15 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde Wasser (Volumen entsprach dem dreifachen des insgesamt verwendeten THF) zugegeben, dreimal mit DCM (Volumen entsprach jeweils dem des insgesamt verwendeten THF) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen noch je zweimal mit 1M NaOH, mit Wasser und mit ges. NaCl-

5. Experimentaltteil

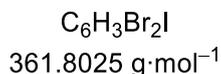
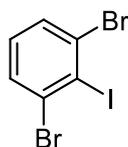
Lösung (Volumen entsprach jeweils dem des insgesamt verwendeten THF) gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch.

ASV IV (*Suzuki-Kupplung mit SPhos*):

Unter Schutzgas wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von *Altenmöller* et al. (Di-/Pseudo-)halogenid, Boronsäure(ester) sowie Cs_2CO_3 in einem Gemisch aus Dioxan und Wasser (6:1) vorgelegt.^[123] Die Lösung wurde für 15 min im Ultraschallbad entgast. Dann folgte die Zugabe von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ sowie SPhos, bevor für 15 h bei 80°C gerührt wurde. Zur Aufarbeitung wurde nach dem Abkühlen auf RT halbgesättigte NaCl-Lösung (Volumen entsprach dem des verwendeten Dioxan-Wasser-Gemischs) zugefügt und dreimal mit EtOAc (Volumen entsprach jeweils dem des verwendeten Dioxan-Wasser-Gemischs) extrahiert. Nach Trocknung der vereinten organischen Phasen über Na_2SO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch.

5.3. Synthesevorschriften

1,3-Dibrom-2-iodbenzol (54):



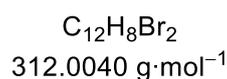
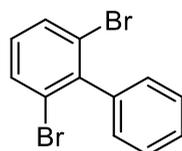
2.98 mL *N,N*-Diisopropylamin (2.15 g, 21.2 mmol, 1.00 Äq.) wurden nach einer Vorschrift von *Dumslaffet* al. in 56 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt.^[115] Über 10 min wurden 8.6 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 21.6 mmol, 1.02 Äq.) zugetropft und nach vollendeter Zugabe für 15 min gerührt. Im Anschluss wurden 2.56 mL 1,3-Dibrombenzol (53) (5.00 g, 21.2 mmol, 1.00 Äq.) gleichmäßig über 15 min zugetropft und es wurde weitere 2 h unter fortgesetzter Kühlung gerührt. Nach Zugabe von 5.58 g Iod (22.0 mmol, 1.04 Äq.), gelöst in 9 mL wasserfreiem THF, wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch über 15 h bei RT gerührt. Dann wurden 50 mL einer $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung (10%) zugegeben und es wurde dreimal mit je 50 mL Et_2O extrahiert. Es wurde über MgSO_4 getrocknet, unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit und aus $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (25:1, ca.

5. Experimentalteil

27 mL) umkristallisiert. Es wurden 5.41 g (15 mmol, 71%) farbloser, kristalliner Plättchen erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[115]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.55 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, ArH), 7.08 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, ArH).

2,6-Dibrom-1,1'-biphenyl (56):



Über Suzuki-Kupplung: Nach ASVI wurden 4.00 g 1,3-Dibrom-2-iodobenzol (54) (11.1 mmol, 1.00 Äq.), 1.42 g Phenylboronsäure (55a) (11.6 mmol, 1.05 Äq.), 2.34 g Na₂CO₃ (22.1 mmol, 1.99 Äq.) sowie 78 mg PdCl₂(PPh₃)₂ (111 μ mol, 1%_{mol}) in einem Gemisch von 40 mL THF und 40 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex) lieferte 2.97 g (9.52 mmol, 86%) eines farblosen Feststoffs. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[223]

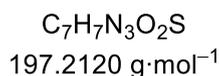
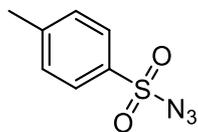
Über Negishi-Kupplung: In Anlehnung an eine Vorschrift von Jacobse et al. wurden 1.49 mL *N,N*-Diisopropylamin (1.08 g, 10.6 mmol, 1.00 Äq.) in 40 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf -78 °C gekühlt.^[114] Über 10 min wurden 4.3 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 10.8 mmol, 1.02 Äq.) zuge- tropft und nach vollendeter Zugabe für 15 min gerührt. Im Anschluss wurden 1.28 mL 1,3-Dibrom- benzol (53) (2.50 g, 10.6 mmol, 1.00 Äq.) gleichmäßig über 15 min zugetropft und es wurde weitere 2 h unter fortgesetzter Kühlung gerührt. Nach der Zugabe von 1.73 g wasserfreiem ZnCl₂ (12.7 mmol, 1.20 Äq.) im Argon-Gegenstrom wurde das Kältebad für weiter 30 min belassen, dann wurde es entfernt und über 1 h auf RT erwärmt. Im Anschluss wurden 1.20 mL Iodbenzol (2.16 g, 10.6 mmol, 1.00 Äq.) und 612 mg Pd(PPh₃)₄ (530 μ mol, 5%_{mol}) hinzugefügt bevor weitere 15 h bei RT gerührt wurde. Dann wurden 20 mL einer ges. NH₄Cl-Lösung (10%) zugegeben und es wurde dreimal mit je 40 mL Et₂O extrahiert. Nach Trocknung über MgSO₄ wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex) und lieferte 1.02 g (3.27 mmol, 31%) eines farblosen Feststoffs. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[223]

R_f = 0.50 (*n*-Hex)

5. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.64 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, ArH), 7.50–7.39 (m, 3 H, ArH), 7.24–7.20 (m, 2 H, ArH), 7.07 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, ArH).

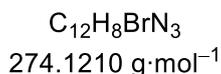
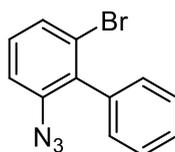
p-Toluolsulfonsäureazid/Tosylazid (57):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *de Nanteuil et al.* wurden 10.0 g *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (52.2 mmol, 1.00 Äq.) in 80 mL Aceton gelöst und auf 0 °C gekühlt.^[224] Über 1 h wurde eine Lösung von 3.75 g NaN_3 (57.7 mmol, 1.10 Äq.) in 40 mL Wasser zugetropft, dann wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch über 15 h bei RT gerührt. Dann folgten die Zugabe von je 50 mL ges. NaCl-Lösung und 50 mL EtOAc und das Trennen der Phasen. Die wässrige Phase wurde im Anschluss noch zweimal mit je 50 mL EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden in Folge jeweils zweimal mit Wasser, mit ges. NaHCO_3 -Lösung und erneut mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und 9.45 g (47.9 mmol, 91%) eines farblosen Öles, welches bei Lagerung im Kühlschrank erstarrte, erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[224]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.84 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.41 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, ArH), 2.48 (s, 3 H, CH_3).

2-Azido-6-brom-1,1'-biphenyl (58):



2.50 g 2,6-Dibrom-1,1'-biphenyl 56 (8.01 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 65 mL wasserfreiem THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Über 10 min wurden 3.5 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 8.75 mmol, 1.09 Äq.) zugetropft und nach beendeter Zugabe 1 h unter fortgesetzter Kühlung gerührt bevor 1.74 g TosN_3 (57) (8.82 mmol, 1.10 Äq.), gelöst in 15 mL wasserfreiem THF, zugegeben wurden. Das

5. Experimentaltteil

Reaktionsgemisch wurde über 15 h auf RT erwärmt. Dann wurden 60 mL ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben und dreimal mit je 60 mL EtOAc extrahiert. Nach Waschen mit je 60 mL Wasser und 60 mL ges. NaCl-Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex) und lieferte 1.46 g (5.30 mmol, 66%) eines leicht gelblichen Öls.

$R_f = 0.40$ (*n*-Hex)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.48–7.41 (m, 4 H, ArH), 7.25–7.17 (m, 4 H, ArH).

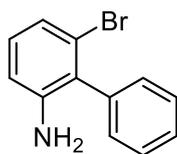
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.0 (C_q), 137.4 (C_q), 134.7 (C_q), 130.0 (2×CH), 129.7 (CH), 129.1 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (2×CH), 125.5 (C_q), 117.7 (CH).

MS (FAB): m/z (%) = 273.1 (5) [M]⁺, 245.1 (10) [M–N₂]⁺, 166.1 (100) [M–N₂Br]⁺.

HRMS: m/z [M]⁺ berechnet für C₁₂H₈N₃⁷⁹Br: 272.9896, gefunden: 272.9894.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3056 (w), 2136 (w), 2095 (s), 1558 (m), 1450 (w), 1429 (s), 1291 (s), 1159 (w), 1116 (w), 1072 (w), 1007 (w).

6-Brom-[1,1'-biphenyl]-2-amin (59):



C₁₂H₁₀BrN
248.1230 g·mol⁻¹

1.41 g des Azids 58 (5.14 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 10 mL EtOAc gelöst und mit 143 mg Pd/C (10 %_{gew}, 14.3 mg Pd) versetzt. Nach Anbringen eines mit H₂ gefüllten Ballons wurde das Gemisch 17 h bei RT gerührt. Mittels DC-Kontrolle wurde der vollständige Umsatz des Edukts geprüft, dann wurde über Kieselgur filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 1.19 g (4.80 mmol, 93%) eines braunen Feststoffs als Produkt mit leichten Verunreinigungen erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.52–7.43 (m, 3 H, ArH), 7.31–7.26 (m, 2 H, ArH), 7.08 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, ArH), 7.01 (t, ³J = 7.9 Hz, 1 H, ArH), 6.71 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1 H, ArH), 3.53 (bs, 2 H, NH₂).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.7 (C_q), 138.1 (C_q), 130.1 (2×CH), 129.5 (CH), 129.2 (2×CH), 128.2 (C_q), 128.1 (CH), 124.6 (C_q), 122.3 (CH), 114.1 (CH).

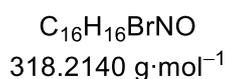
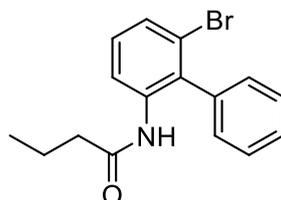
5. Experimentalteil

MS (FAB): m/z (%) = 249.0 (100) $[M]^+$, 247.0 (97) $[M]^+$, 225.2 (15), 169.1 (52) $[M-Br]^+$.

HRMS: m/z $[M]^+$ berechnet für $C_{12}H_{10}N^{79}Br$: 246.9992, gefunden: 246.9991.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3377 (w), 1608 (m), 1559 (w), 1461 (m), 1436 (w), 1290 (w), 1006 (w), 872 (w), 764 (w), 730 (w), 701 (m), 566 (w).

N-(6-Brom-[1,1'-biphenyl]-2-yl)butyramid (60)



Nach **ASV III** wurden 1.19 g Amin **59** (4.80 mmol, 1.00 Äq) und 1.9 mL Et_3N (1.38 g, 13.6 mmol, 2.80 Äq.) gelöst in 40 mL THF mit 1.99 mL Buttersäurechlorid (2.04 g, 19.2 mmol, 4.00 Äq.) gelöst in 8 mL THF umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (DCM) lieferte 1.42 g (4.46 mmol, 93%) eines beigen Feststoff.

$R_f = 0.2$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.35 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.55–7.52 (m, 2 H, ArH), 7.50–7.47 (m, 1 H, ArH), 7.43–7.41 (m, 1 H, ArH), 7.26–7.22 (m, 3 H, ArH), 6.79 (bs, 1 H, NH), 2.06 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, CH_2), 1.48 (sext, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, CH_2), 0.84 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 171.1 (CO), 137.2 (C_q), 136.9 (C_q), 132.3 (C_q), 129.9 (2 \times CH), 129.7 (CH), 129.4 (2 \times CH), 128.9 (CH), 127.95 (CH), 123.7 (C_q), 119.7 (CH), 39.9 (CH_2), 18.8 (CH_2), 13.7 (CH_3).

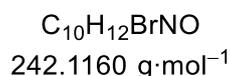
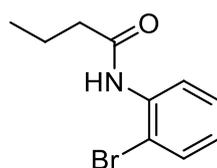
MS (FAB): m/z (%) = 318.1 (100) $[M+1]^+$, 249.0 (24) $[M-C_4H_5O]^+$, 169.1 (14).

HRMS: m/z $[M+1]^+$ berechnet für $C_{16}H_{17}ON^{79}Br$: 318.0488, gefunden: 318.0490.

IR (ATR): 3256 (w), 2962 (w), 1649 (m), 1556 (w), 1513 (m), 1433 (m), 1358 (w), 1282 (w), 1197 (w), 1173 (w), 1129 (w), 1070 (w), 1007 (w), 963 (w), 917 (w), 866 (w), 812 (w), 775 (w), 759 (m), 739 (w), 695 (m), 622 (w), 553 (w).

5. Experimentarteil

N-(2-Bromphenyl)butyramid (62):

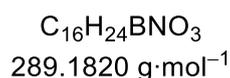
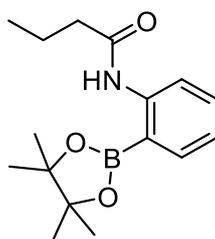


Nach **ASV III** wurden 2.00 g 2-Bromanilin (**61**) (11.6 mmol, 1.00 Äq.) und 4.6 mL Et₃N (3.33 g, 32.9 mmol, 2.83 Äq.) gelöst in 100 mL THF mit 4.81 mL Buttersäurechlorid (4.94 g, 46.4 mmol, 4.00 Äq.) gelöst in 20 mL THF umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 2.58 g (10.7 mmol, 92%) eines gelblichen Feststoffs. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[225]

$R_f = 0.45$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.37 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1 H, ArH), 7.62 (bs, 1 H, NH), 7.53 (dd, ³*J* = 8.0 Hz, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H, ArH), 7.31 (td, ³*J* = 7.9, ⁴*J* = 1.5 Hz, 1 H, ArH), 6.97 (td, ³*J* = 7.7, ⁴*J* = 1.6 Hz, 1 H, ArH), 2.41 (t, ³*J* = 7.5 Hz, 2 H, CH₂), 1.79 (sext, ³*J* = 7.4 Hz, 2 H, CH₂), 1.04 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 3 H, CH₃).

N-(2-(4,4,5,5-Tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)butyramid (63):



Unter Schutzgas wurden 1.00 g des Bromids **62** (4.13 mmol, 1.00 Äq.), 1.15 g B₂Pin₂ (4.53 mmol, 1.10 Äq.) und 1.01 g KOAc (10.3 mmol, 2.50 Äq.) zusammen vorgelegt und dreimal je 10 min evakuiert und wieder begast. Es folgten die Zugabe von 20 mL wasserfreiem Dioxan, Entgasen im Ultraschallbad für 15 min und das Hinzufügen von 270 mg Pd(dppf)Cl₂·DCM (330 μ mol, 0.08 Äq.), dann wurde für 15 h auf 85 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde mit 40 mL EtOAc verdünnt, über Kieselgur filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (DCM/EtOAc, 10:1) und lieferte 595 mg

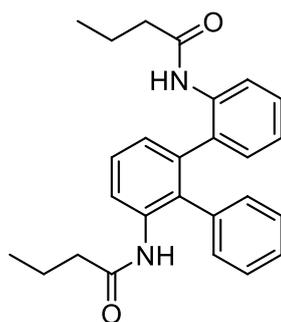
5. Experimentalteil

(2.06 mmol, 50%) eines farblosen Feststoffs. Reste von Pinakol konnten bei 60 °C im Hochvakuum entfernt werden. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[41]

$R_f = 0.2$ (DCM/EtOAc, 10:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.97 (bs, 1 H, NH), 8.15 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.73 (dd, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, 1 H, ArH), 7.40–7.33 (m, 1 H, ArH), 7.12–7.05 (m, 1 H, ArH), 2.22 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, CH_2), 1.76–1.69 (m, 2 H, CH_2), 1.37 (s, 12 H, CH_3), 0.97 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 3 H, CH_3).

N,N' -([1,1':2',1''-Terphenyl]-2,3'-diyl)dibutyramid (65):



$\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$
 $400.5220 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Nach ASVIV wurden 439 mg Bromid **60** (1.38 mmol, 1.00 Äq.), 520 mg Boronsäureester **63** (1.80 mmol, 1.30 Äq.), 1.35 g Cs_2CO_3 (4.14 mmol, 3.00 Äq.), 23 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (100 μmol , 7%_{mol}) sowie 86 mg SPhos (210 μmol , 15%_{mol}) in einem Gemisch von 30 mL Dioxan und 5 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (erst *n*-Hex/EtOAc, 3:2, dann DCM/MeOH, 100:2) lieferte 467 mg (1.17 mmol, 85%) eines farblosen Feststoffs.

$R_f = 0.4$ (*n*-Hex /EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.46 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, ArH), 8.12 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.48 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, ArH), 7.28–7.20 (m, 3 H, ArH/NH), 7.18–6.86 (m, 8 H, ArH/NH), 2.16–2.09 (m, 4 H, CH_2), 1.65–1.49 (m, 4 H, CH_2), 0.95–0.85 (m, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 171.3 (CO), 170.8 (CO), 137.6 (C_q), 136.3 (C_q), 135.2 (C_q), 135.2 (C_q), 131.8 (C_q), 130.7 (CH), 130.6 (CH), 130.5 (C_q), 129.3 (CH), 129.0 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.3 (CH), 128.3 (CH), 125.9 (CH), 123.3 (CH), 121.3 (CH), 120.5 (CH), 40.0 (CH_2), 39.9 (CH_2), 19.0 (CH_2), 18.9 (CH_2), 13.8 (CH_3), 13.7 (CH_3).

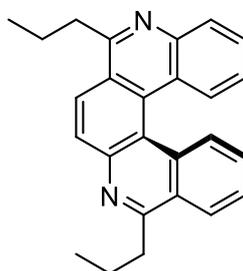
MS (FAB) : m/z (%) = 401.3 (100) $[\text{M}+1]^+$, 331.3 (96), 261.2 (40).

5. Experimentalteil

HRMS: $m/z [M+1]^+$ berechnet für $C_{26}H_{29}O_2N_2$: 401.2224, gefunden: 401.2222.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1679 (w), 1515 (w), 1172 (w), 808 (w), 752 (w), 707 (w).

6,10-Dipropyl-5,9-diaza[5]helicen (66):



$C_{26}H_{24}N_2$
364.4920 $g \cdot mol^{-1}$

In Analogie zu einer Vorschrift von Gong et al. wurden 60 mg Terphenyl 65 (150 μ mol, 1.00 \AA q.), 553 mg P_2O_5 (3.90 mmol, 26.0 \AA q.) und 17 mL $POCl_3$ unter Schutzgas in einem Druckrohr zusammengegeben und für 16 h auf 110 $^\circ$ C erhitzt.^[41] Nach Abkühlen auf RT wurden zunächst 2 mL Wasser zugetropft, anschließend wurde das Reaktionsgemisch portionsweise auf 300 mL eisgekühlte 5M NaOH gegeben. Dabei ausgefallener Feststoff wurde abfiltriert, in 30 mL DCM aufgenommen und zweimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknung über $MgSO_4$ wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) und lieferte 18 mg (49 μ mol, 33%) eines leicht gelblichen Feststoffs.

$R_f = 0.13$ (*n*-Hex/EtOAc, 8:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.56 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, ArH), 8.38 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, ArH), 8.31 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1 H, ArH), 8.28 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, ArH), 8.18 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, ArH), 8.14 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, ArH), 7.68–7.60 (m, 2 H, ArH), 7.52–7.46 (m, 1 H, ArH), 7.29–7.24 (m, 1 H, ArH), 3.56–3.35 (m, 4 H, CH_2), 2.12–1.97 (m, 4 H, CH_2), 1.17 (t, $J = 7.3$ Hz, 6 H, CH_3).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 164.1 (C_q), 161.7 (C_q), 145.8 (C_q), 144.6 (bs, deutlich in HMBC, C_q), 133.6 (C_q), 131.1 (C_q), 129.2 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 128.5 (CH), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (CH), 125.8 (CH), 125.5 (CH), 125.4 (C_q), 124.9 (C_q), 124.4 (CH), 124.3 (C_q), 119.3 (C_q), 38.7 (CH_2), 38.2 (CH_2), 23.6 (CH_2), 23.0 (CH_2), 14.6 ($2 \times CH_3$).

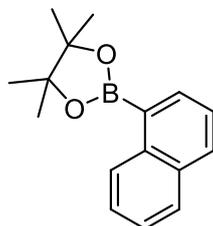
MS (FAB): m/z (%) = 447.4 (33), 365.3 (100) $[M+1]^+$.

5. Experimentalteil

HRMS: $m/z [M+1]^+$ berechnet für $C_{26}H_{25}N_2$: 365.2012, gefunden: 365.2011.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2956 (w), 1573 (w), 1374 (w), 757 (w).

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(naphth-1-yl)-1,3,2-dioxaborolan (68):



$C_{16}H_{19}BO_2$
254.1360 $g \cdot mol^{-1}$

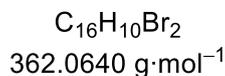
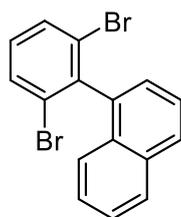
5.00 g 1-Bromnaphthalin (67) (24.2 mmol, 1.00 Äq.) wurden nach einer Vorschrift von *Tian et al.* in 56 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf $-78^\circ C$ gekühlt.^[126] Über 10 min wurden 12.6 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 31.4 mmol, 1.30 Äq.) zugetropft und nach vollendeter Zugabe wurde 1 h gerührt. Im Anschluss wurden 6.40 mL 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (5.84 g, 31.4 mmol, 1.30 Äq.) gleichmäßig über 10 min zugetropft. Im Anschluss wurde das Kältebad entfernt und das Reaktionsgemisch über 15 h bei RT gerührt. Je 50 mL Wasser und ges. NH_4Cl -Lösung wurden zugegeben, die Phasen getrennt und die wässrige noch zweimal mit je 50 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 10:3) und lieferte 5.67 g (22.3 mmol, 92%) eines farblosen Feststoffs mit Resten von Pinakol. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[126]

$R_f = 0.32$ (*n*-Hex/EtOAc, 8:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 8.77 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, ArH), 8.11–8.05 (m, 1 H, ArH), 7.94 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 1 H, ArH), 7.84 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, ArH), 7.54 (ddd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.5$ Hz, 1 H), 7.48 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, ArH), 1.43 (s, 12 H, CH_3).

5. Experimentalteil

1-(2,6-Dibromphenyl)naphthalin (69):

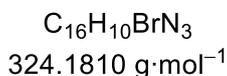
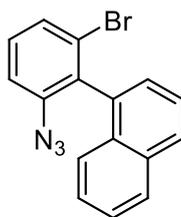


Unter Schutzgas wurden nach einer Vorschrift von *Duan et al.* 4.00 g 1,3-Dibrom-2-iodbenzol (54) (11.1 mmol, 1.00 Äq.), 2.82 g Boronsäureester 68 (11.1 mmol, 1.00 Äq.) und 1.86 g LiOH·H₂O (44.3 mmol, 4.00 Äq.) vorgelegt.^[81] Nach der Zugabe von 280 mL MeCN und 28 mL Wasser wurde für 15 min im Ultraschallbad entgast und im Anschluss wurden 1.28 g Pd(PPh₃)₄ (1.11 mmol, 10%_{mol}) zugegeben. Dann wurde für 15 h auf 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurden 40 mL halbges. NaCl-Lösung sowie 50 mL EtOAc zugefügt, die Phasen getrennt und die wässrige noch zweimal mit je 30 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulen-chromatographisch (*n*-Hex) und lieferte 1.84 g (5.08 mmol, 46%) eines farblosen Feststoffs. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[81]

$R_f = 0.43$ (*n*-Hex)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.96–7.92 (m, 2 H, ArH), 7.72 (d, ³ $J = 8.0$ Hz, 2 H, ArH), 7.58 (dd, ³ $J = 8.3$ Hz, ³ $J = 7.1$ Hz, 1 H, ArH), 7.51 (ddd, ³ $J = 8.1$ Hz, ³ $J = 6.7$ Hz, ⁴ $J = 1.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.49–7.43 (m, 1 H, ArH), 7.35–7.32 (m, 2 H, ArH), 7.18 (t, ³ $J = 8.0$ Hz, 1 H).

1-(2-Azido-6-bromphenyl)naphthalin (70):



600 mg 1-(2,6-Dibromphenyl)naphthalin (69) (1.66 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 14 mL wasserfreiem THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. Über 10 min wurden 0.8 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 2.00 mmol, 1.20 Äq.) zugetropft und nach beendeter Zugabe 1 h unter fortgesetzter Kühlung gerührt,

5. Experimentalteil

bevor 360 mg TosN₃ 57 (1.83 mmol, 1.10 Äq.), gelöst in 3 mL wasserfreiem THF, zugegeben wurden. Das Reaktionsgemisch wurde über 15 h auf RT erwärmt. Dann wurden 20 mL ges. NH₄Cl-Lösung zugegeben und dreimal mit je 20 mL EtOAc extrahiert. Nach Waschen mit je 30 mL Wasser und 30 mL ges. NaCl-Lösung wurde über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex) und lieferte 365 mg (1.13 mmol, 68%) eines leicht gelblichen Öls.

$R_f = 0.31$ (*n*-Hex)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.98–7.92 (m, 2 H, ArH), 7.61–7.49 (m, 3 H, ArH), 7.43 (td, ³J = 7.6 Hz, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.3 Hz, 1 H, ArH), 7.38–7.31 (m, 3 H, ArH), 7.29–7.25 (m, 1 H, ArH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 140.9 (C_q), 135.3 (C_q), 133.6 (C_q), 133.0 (C_q), 131.6 (C_q), 130.1 (CH), 129.0 (CH), 128.9 (CH), 128.7 (CH), 127.7 (CH), 126.6 (CH), 126.5 (C_q), 126.2 (CH), 125.4 (CH), 125.2 (CH), 117.6 (CH).

MS (FAB): m/z (%) = 323.1 (14) [M]⁺, 295.0 (16) [M–N₂]⁺, 217.1 (38) [M–N₂Br]⁺, 154.1 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z [M]⁺ berechnet für C₁₆H₁₀N₃⁷⁹Br: 323.0053, gefunden: 323.0052.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3052 (w), 2095 (s), 1561 (m), 1433 (m), 1392 (m), 1292 (s), 1102 (m), 839 (w), 799 (m), 774 (s), 737 (m), 708 (m), 484 (w).

3-Brom-2-(naphth-1-yl)anilin (71):



C₁₆H₁₂BrN
298.1830 g·mol⁻¹

300 mg Azid 70 (925 μ mol, 1.00 Äq.) wurden in 2 mL EtOAc gelöst und mit 35 mg Pd/C (10%_{gew}, 5.3 mg Pd) versetzt. Nach Anbringen eines mit H₂ gefüllten Ballons wurde das Gemisch 17 h bei RT gerührt. Mittels DC-Kontrolle wurde der vollständige Umsatz des Edukts geprüft, dann wurde über Kieselgur filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 244 mg (818 μ mol, 88%) eines braunen Feststoffs als Produkt mit leichten Verunreinigungen erhalten.

5. Experimentalteil

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.94–7.92 (m, 2 H, ArH), 7.59 (dd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, 1 H, ArH), 7.52 (dd, ³J = 7.9 Hz, ³J = 6.3 Hz, 2 H, ArH), 7.45–7.41 (m, 2 H, ArH), 7.16 (d, ³J = 7.9 Hz, 1 H, ArH), 7.11 (t, ³J = 7.9 Hz, 1 H, ArH), 6.80–6.79 (m, 1 H, ArH), 3.62 (bs, 2 H, NH₂).

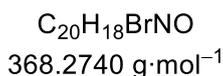
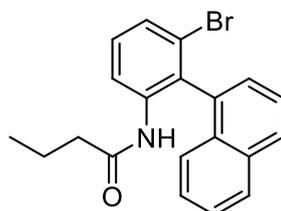
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 146.1 (C_q), 135.6 (C_q), 134.1 (C_q), 131.5 (C_q), 129.9 (CH), 128.8 (CH), 128.6 (CH), 128.1 (CH), 126.8 (CH), 126.4 (CH), 126.2 (C_q), 126.1 (CH), 125.6 (C_q), 125.2 (CH), 122.5 (CH), 114.3 (CH).

MS (FAB): m/z (%) = 299.1 (100) [M]⁺, 219.1 (70) [M–Br]⁺.

HRMS: m/z [M]⁺ berechnet für C₁₆H₁₂N⁷⁹Br: 297.0148, gefunden: 297.0150.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3385 (w), 1606 (w), 1558 (w), 1504 (w), 1441 (w), 1391 (w), 1292 (w), 1037 (w), 1015 (w), 959 (w), 879 (w), 863 (w), 801 (w), 776 (m), 736 (w), 641 (w).

N-(3-Brom-2-(naphth-1-yl)phenyl)butyramid (72):



Nach **ASVIII** wurden 210 mg Amin **71** (704 μ mol, 1.00 \ddot{A} q) und 0.28 mL Et₃N (203 mg, 2.01 mmol, 2.86 \ddot{A} q.) gelöst in 7 mL THF mit 0.29 mL Buttersäurechlorid (298 mg, 2.80 mmol, 4.00 \ddot{A} q.) gelöst in 1.3 mL THF umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (erst *n*-Hex/EtOAc, 4:1, dann DCM) lieferte 160 mg (434 μ mol, 62%) eines beigen Feststoffs.

R_f = 0.22 (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.43 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, ArH), 8.00 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, ArH), 7.96 (d, ³J = 8.2 Hz, 1 H, ArH), 7.62 (dd, ³J = 8.3 Hz, ³J = 7.0 Hz, 1 H, ArH), 7.56–7.50 (m, 2 H, ArH), 7.46–7.32 (m, 4 H, ArH), 6.62 (s, 1 H, NH), 1.90–1.79 (m, 2 H, CH₂), 1.28–1.15 (m, 2 H, CH₂), 0.61 (t, ³J = 7.4 Hz, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 171.1 (CO), 137.9 (C_q), 134.2 (C_q), 134.0 (C_q), 131.3 (C_q), 130.4 (C_q), 130.0 (CH), 129.5 (CH), 128.7 (CH), 128.2 (CH), 128.1 (CH), 127.3 (CH), 126.8 (CH), 125.9 (CH), 125.0 (CH), 124.7 (C_q), 119.8 (CH), 39.6 (CH₂), 18.6 (CH₂), 13.3 (CH₃).

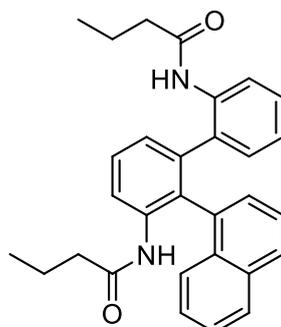
5. Experimentalteil

MS (FAB): $m/z(\%) = 368.1 (100) [M+1]^+, 297.0 (25) [M-C_4H_5O]^+, 218.1 (14) [M-C_4H_7OBr]^+$.

HRMS: $m/z [M+1]^+$ berechnet für $C_{20}H_{19}ON^{79}Br$: 368.0645, gefunden: 368.0646.

IR (ATR): $\tilde{\nu} (cm^{-1}) = 3410 (w), 2960 (w), 1683 (m), 1566 (s), 1502 (s), 1443 (s), 1388 (m), 1287 (m), 1171 (m), 1077 (m), 801 (m), 776 (s), 741 (m), 576 (m), 471 (w)$.

***N,N'*-(2'-(Naphth-1-yl)-[1,1'-biphenyl]-2,3'-diyl)dibutyramid (73):**



$C_{30}H_{30}N_2O_2$
450.5820 $g \cdot mol^{-1}$

Nach **ASVIV** wurden 126 mg Bromid **72** (342 μmol , 1.00 Äq.), 129 mg Boronsäureester **63** (444 μmol , 1.30 Äq.), 335 mg Cs_2CO_3 (1.03 mmol, 3.00 Äq.), 6 mg $Pd(OAc)_2$ (27 μmol , 8% $_{mol}$) sowie 22 mg SPhos (54 μmol , 16% $_{mol}$) in einem Gemisch von 6 mL Dioxan und 1 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (erst *n*-Hex/EtOAc, 2:1, dann DCM/MeOH, 100:2) lieferte 127 mg (282 μmol , 82%) eines farblosen Feststoffs. Das Produkt wurde in Form eines Gemischs verschiedener Atropisomere erhalten.

$R_f = 0.35$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

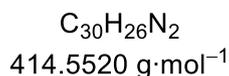
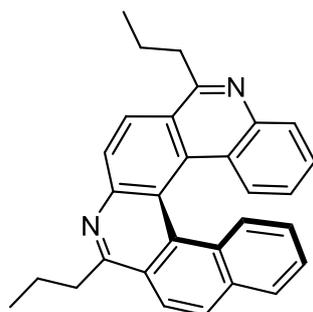
MS (FAB): $m/z(\%) = 451.3 (100) [M+1]^+, 381.3 (63) [M-C_4H_5O]^+, 311.2 (68) [M-2 \times C_4H_5O]$.

HRMS: $m/z [M+1]^+$ berechnet für $C_{30}H_{31}O_2N_2$: 451.2380, gefunden: 451.2378.

IR (ATR): $\tilde{\nu} (cm^{-1}) = 2960 (w), 1658 (w), 1579 (w), 1509 (m), 1459 (w), 1439 (w), 1387 (w), 1283 (w), 1184 (w), 1074 (w), 803 (w), 779 (w), 753 (m), 542 (w), 495 (w)$.

5. Experimentalteil

6,10-Dipropyl-5,9-diaza[6]helicen (74):



In Analogie zu einer Vorschrift von Gong et al. wurden 200 mg Terphenyl 73 (440 μmol , 1.00 \AA q.), 2.20 g P_2O_5 (15.5 mmol, 35.0 \AA q.) und 67 mL POCl_3 unter Argon in einem Druckrohr zusammengegeben und für 16 h auf 110 °C erhitzt.^[41] Nach Abkühlen auf RT wurden zunächst 10 mL Wasser zugegeben, anschließend wurde das Reaktionsgemisch portionsweise auf 890 mL eisgekühlte 5M NaOH gegeben. Dabei ausgefallener Feststoff wurde abfiltriert, in DCM aufgenommen und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 8:1) und lieferte 50 mg (121 μmol , 28%) eines leicht gelblichen Feststoffs.

$R_f = 0.16$ (*n*-Hex/EtOAc, 8:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.46 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 1 H, ArH), 8.28 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 1 H, ArH), 8.26 (d, $^3J = 8.9$ Hz, 1 H, ArH), 8.08–8.05 (m, 2 H, ArH), 7.90 (dd, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.66 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 1 H, ArH), 7.42–7.34 (m, 2 H, ArH), 7.30 (dd, $^3J = 8.5$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, ArH), 6.84 (ddd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 1 H, ArH), 6.69 (ddd, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 1 H, ArH), 3.59–3.47 (m, 4 H, CH_2), 2.19–2.03 (m, 4 H, CH_2), 1.24 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3 H, CH_3), 1.20 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 163.2 (C_q), 161.6 (C_q), 146.8 (C_q), 144.2 (bs, deutlich in HMBC, C_q), 133.2 (C_q), 132.9 (C_q), 132.3 (C_q), 129.1 (CH), 128.9 (CH), 128.8 (CH), 128.8 (CH), 128.5 (C_q), 128.1 (CH), 127.9 (CH), 127.8 (CH), 126.9 (CH), 126.0 (CH), 125.9 (CH), 124.5 (CH), 124.2 (C_q), 124.0 (C_q), 123.3 (C_q), 121.9 (CH), 116.6 (C_q), 38.9 (CH_2), 38.5 (CH_2), 23.5 (CH_2), 23.4 (CH_2), 14.7 (CH_3), 14.7 (CH_3).

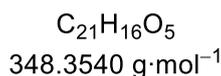
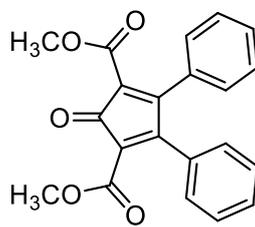
MS (FAB): m/z (%) = 415.3 (100) $[\text{M}+1]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_2$: 415.2169, gefunden: 415.2168.

5. Experimentalteil

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2957 (w), 1566 (w), 1484 (w), 1451 (w), 1377 (w), 1308 (w), 1237 (w), 804 (w), 752 (m), 649 (w), 611 (w).

2,5-Di(methoxycarbonyl)-3,4-diphenylcyclopentadienon (77):

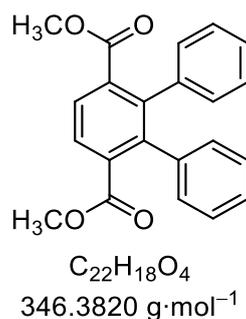


In Anlehnung an eine Vorschrift von Yang et al. wurde zu einer Suspension von 3.00 g Benzil (76) (14.3 mmol, 1.00 Äq.) und 2.49 g Dimethyl-1,3-acetondicarboxylat (75) (14.3 mmol, 1.00 Äq.) in 44 mL EtOH eine Lösung von 872 mg KOH in 12 mL EtOH gegeben und das Gemisch für 15 h bei RT gerührt.^[226] Entstandener gelber Niederschlag wurde abfiltriert, mit EtOH gewaschen und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Der Feststoff wurde in 10.2 mL Ac₂O aufgenommen, unter Rühren wurden tropfenweise 435 μL konz. H₂SO₄ zugegeben und es wurde für 3 h bei RT gerührt. (Wenn sich nach der Reaktionszeit erneut ein Niederschlag gebildet hat, wurde weitere H₂SO₄ zugegeben und das Gemisch kurz auf 100 °C erhitzt). Dann wurde auf 100 mL Wasser gegossen und 30 min gerührt, ausgefallener Feststoff wurde abfiltriert, mit insgesamt 250 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 4.01 g (11.5 mmol, 80%) eines roten, kristallinen Feststoffs erhalten. Falls nötig, konnte durch Umkristallisation aus AcOH weiter aufgereinigt werden. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[129]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.38–7.34 (m, 2 H, ArH), 7.28–7.24 (m, 4 H, ArH), 7.04–7.01 (m, 4 H, ArH), 3.74 (s, 6 H, OCH₃).

5. Experimentalteil

Dimethyl [1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-dicarboxylat (78):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Fogle* wurden unter Schutzgas 3.00 g Cyclopentadienon 77 (8.61 mmol, 1.00 Äq.) und 4.40 mL Norbornadien (3.98 g, 43.2 mmol, 5.02 Äq.) in 9 mL wasserfreiem Toluol für 24 h auf 120 °C erhitzt.^[132] Nach Abkühlen auf RT wurde mit 20 mL EtOAc verdünnt und über Kieselgel filtriert. Zur vollständigen Aufreinigung wurde aus MeOH (ca. 17 mL) umkristallisiert. Es wurden 2.39 g (6.90 mmol, 80%) farbloser Kristalle erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.80 (s, 2 H, ArH), 7.13–7.11 (m, 6 H, ArH), 6.95–6.93 (m, 4 H, ArH), 3.54 (s, 6 H, OCH_3).

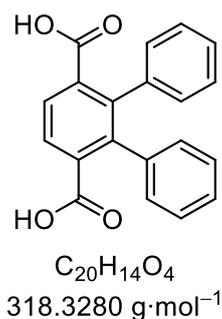
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 168.7 ($2\times\text{CO}$), 141.9 ($2\times\text{C}_q$), 138.7 ($2\times\text{C}_q$), 135.2 ($2\times\text{C}_q$), 129.8 ($4\times\text{CH}$), 128.0 ($2\times\text{CH}$), 127.4 ($4\times\text{CH}$), 126.9 ($2\times\text{CH}$), 52.3 ($2\times\text{OCH}_3$).

MS (FAB): m/z (%) = 347.1 (100) $[\text{M}+1]^+$, 283.0 (70).

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_4$: 347.1278, gefunden: 347.1276.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1729 (w), 1429 (w), 1293 (w), 1224 (w), 1186 (w), 1142 (w), 1072 (w), 1054 (w), 964 (w), 757 (w), 695 (w).

[1,1':2',1''-Terphenyl]-3',6'-dicarbonsäure (79):



2.78 g Terphenyl 78 (8.03 mmol, 1.00 Äq.) und 2.69 g KOH (48.1 mmol, 6.00 Äq.) wurden in 42 mL Ethylenglycol 17 h auf 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde auf 180 mL Wasser gegossen und für 2 h gerührt. Mehrere Spatel Aktivkohle wurden zugesetzt und weitere 10 min kräftig gerührt. Dann

5. Experimentalteil

wurde abfiltriert und mit 50 mL Wasser nachgespült. Das Filtrat wurde mit konz. HCl angesäuert, entstehender weißer Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 1.80 g (5.65 mmol, 70%) eines leicht beigen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 12.82 (bs, 2 H, OH), 7.73 (s, 2 H, ArH), 7.12–7.07 (m, 6 H, ArH), 6.96–6.93 (m, 4 H, ArH).

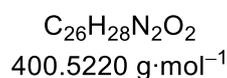
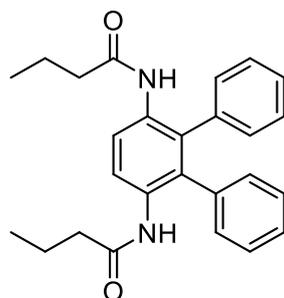
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 169.1 (2 \times CO), 140.2 (2 \times C $_q$), 138.4 (2 \times C $_q$), 136.0 (2 \times C $_q$), 129.8 (4 \times CH), 127.0 (4 \times CH), 127.0 (2 \times CH), 126.5 (2 \times CH).

MS (FAB): m/z (%) = 319.2 (27) [M+1] $^+$, 154.0 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z [M+1] $^+$ berechnet für C $_{20}$ H $_{15}$ O $_4$: 319.0965, gefunden: 319.0966.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm $^{-1}$) = 2574 (w), 1679 (m), 1465 (w), 1415 (w), 1303 (m), 1259 (w), 1181 (w), 944 (w), 857 (w), 829 (w), 761 (w), 694 (w), 592 (w), 536 (w).

N,N'-([1,1':2',1''-Terphenyl]-3',6'-diyl)dibutyramid (80):



500 mg Terphenyldicarbonsäure **79** (1.57 mmol, 1.00 Äq.) wurden unter Schutzgas in 7.20 mL SOCl $_2$ für 4 h auf 80 °C erhitzt. Danach wurde der Überschuss an SOCl $_2$ unter vermindertem Druck entfernt und der verbliebene Rückstand in 3 mL Aceton aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Über 5 min wurden 358 mg (5.51 mmol, 3.51 Äq.) NaN $_3$ gelöst in 3 mL Wasser zugetropft und nach vollendeter Zugabe jeweils weitere 15 min bei 0 °C sowie bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 30 mL Wasser wurde 2 h bei RT gerührt, dann wurde dreimal mit je 15 mL Diethylether extrahiert, mit je 20 mL Wasser und 20 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO $_4$ getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt ($T \leq 25$ °C) und der Rückstand in 9 mL wasserfreies Toluol aufgenommen. Anschließend wurde unter Schutzgas 1.5 h auf 80 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 0 °C gekühlt und nach der langsamen Zugabe einer *n*-PrMgBr-Lösung (separat hergestellt

5. Experimentalteil

aus 0.358 mL *n*-PrBr (483 mg, 3.93 mmol, 2.50 Äq.) und 96 mg Mg (3.93 mmol, 2.50 Äq) in 2 mL THF) wurde das Kältebad entfernt und für 15 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 25 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung wurde noch 10 min gerührt, dann wurde dreimal mit je 20 mL DCM extrahiert, über MgSO₄ getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (DCM/EtOAc, 3:2) und durch nachfolgendes Fällern aus 2 mL EtOAc durch Zugabe von 20 mL *n*-Hex. Es wurden 103 mg (257 µmol, 16%) eines beigen Pulvers als Produkt erhalten

$R_f = 0.21$ (DCM/EtOAc, 3:2)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31 (s, 2 H, ArH), 7.24–7.16 (m, 6 H, ArH), 7.01–6.99 (m, 4 H, ArH), 6.74 (s, 2 H, NH), 2.07 (t, ³J = 7.4 Hz, 4 H, CH₂), 1.50 (sext, ³J = 7.4 Hz, 4 H, CH₂), 0.84 (t, ³J = 7.3 Hz, 6 H, CH₃).

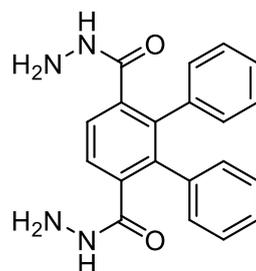
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 171.1 (2×CO), 136.2 (2×C_q), 132.3 (2×C_q), 131.9 (2×C_q), 130.5 (4×CH), 128.6 (4×CH), 127.7 (2×CH), 121.6 (2×CH), 39.8 (2×CH₂), 18.9 (2×CH₂), 13.7 (2×CH₃).

MS (FAB): m/z (%) = 401.3 (100) [M]⁺, 330.2 (29) [M-C₄H₆O]⁺, 260.2 (53) [M-2×C₄H₆O]⁺.

HRMS: m/z [M+1]⁺ berechnet für C₂₆H₂₉O₂N₂: 401.2224, gefunden: 401.2224.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3235 (w), 2960 (w), 1648 (m), 1593 (w), 1518 (m), 1410 (w), 1268 (w), 1200 (w), 1076 (w), 824 (w), 757 (m), 700 (m), 565 (w).

[1,1':2',1''-Terphenyl]-3',6'-dicarbonsäuredihydrazid (82)



C₂₀H₁₈N₄O₂
346.3900 g·mol⁻¹

400 mg Terphenyl 78 (1.15 mmol, 1.00 Äq.) wurden in einem Gemisch aus 2.5 mL Toluol, 2.5 mL MeOH und 1.4 mL Hydrazinhydrat (85%) suspendiert und für 15 h bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden 10 mL H₂O zugefügt, dann wurde unter vermindertem Druck ein Teil des

5. Experimentalteil

Lösemittels entfernt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Es wurden 250 mg (722 μmol , 63%) eines beigen, pulverförmigen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 9.30 (s, 2 H, NH), 7.39 (s, 2 H, ArH), 7.08–7.06 (m, 6 H, ArH), 6.94–6.92 (m, 4 H, ArH), 4.14 (s, 4 H, NH_2).

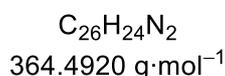
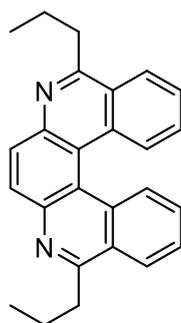
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 167.9 ($2\times\text{CO}$), 139.2 ($2\times\text{C}_q$), 138.1 ($2\times\text{C}_q$), 137.9 ($2\times\text{C}_q$), 129.9 ($4\times\text{CH}$), 127.0 ($4\times\text{CH}$), 126.4 ($2\times\text{CH}$), 126.1 ($2\times\text{CH}$).

MS (FAB): m/z (%) = 347.2 (100) [$\text{M}+1$] $^+$, 315.2 (27) [$\text{M}-\text{N}_2\text{H}_3$] $^+$, 283.1 (14).

HRMS: m/z [$\text{M}+1$] $^+$ berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_4$: 347.1503, gefunden: 347.1504.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1677 (w), 1620 (w), 1511 (w), 1439 (w), 1329 (w), 960 (w), 846 (w), 763 (w), 694 (w), 622 (w), 575 (w), 522 (w), 486 (w).

5,10-Dipropyl-6,9-diaza[5]helicen (84):



Nach **ASV II** wurden 75 mg Diamid **80** (187 μmol , 1.00 \AA q.) gelöst in 6 mL DCM mit einem Gemisch aus 623 mg Ph_3PO (2.24 mmol, 12.0 \AA q.) und 0.20 mL Tf_2O (339 mg, 1.12 mmol, 6.00 \AA q.) in 6 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 34 mg (93 μmol , 50%) eines gelben Feststoffs als Produkt.

R_f = 0.16 (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.52 (d, 3J = 8.4 Hz, 2 H, ArH), 8.29 (d, 3J = 8.2 Hz, 2 H, ArH), 8.18 (s, 2 H, ArH), 7.63 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 6.9 Hz, 4J = 1.2 Hz, 2 H, ArH), 7.48 (ddd, 3J = 8.2 Hz, 3J = 6.8 Hz, 3J = 1.3 Hz, 2 H, ArH), 3.53–3.37 (m, 4 H, CH_2), 2.11–2.00 (m, 4 H, CH_2), 1.17 (t, 3J = 7.3 Hz, 6 H, CH_3).

5. Experimentalteil

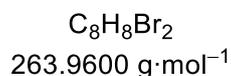
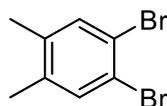
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 162.1 ($2\times\text{C}_q$), 144.0 ($2\times\text{C}_q$), 133.5 ($2\times\text{C}_q$), 130.4 ($2\times\text{CH}$), 128.3 ($2\times\text{CH}$), 127.9 ($2\times\text{CH}$), 127.3 ($2\times\text{CH}$), 125.6 ($2\times\text{CH}$), 125.3 ($2\times\text{C}_q$), 119.5 ($2\times\text{C}_q$), 38.1 ($2\times\text{CH}_2$), 23.1 ($2\times\text{CH}_2$), 14.7 ($2\times\text{CH}_3$).

MS (FAB): m/z (%) = 365.3 (100) [M] $^+$.

HRMS: m/z [$\text{M}+1$] $^+$ berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{25}\text{N}_2$: 365.2012, gefunden: 365.2013.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955 (w), 1575 (w), 1513 (w), 1488 (w), 1458 (w), 1371 (w), 1241 (w), 900 (w), 832 (w), 757 (m), 737 (m), 679 (w), 628 (w), 599 (w), 575 (w).

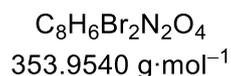
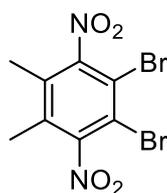
1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol (86):



Nach einer Vorschrift von *Huanget al.* wurden zu 30.0 mL *o*-Xylol (85) (26.4 g, 249 mmol, 1.00 Äq.) 316 mg I_2 (1.24 mmol, 0.5% $_{\text{mol}}$) gegeben.^[137] Dieser Lösung wurden im Anschluss über einen Zeitraum von 2.5 h unter Kühlung auf 0 °C 25.5 mL Br_2 (79.5 g, 497 mmol, 2.00 Äq.) zugetropft. Der gebildete Feststoff wurde über Nacht bei RT belassen und schließlich in 100 mL DCM aufgenommen. Dann wurde dreimal mit jeweils 100 mL 2M NaOH-Lösung sowie dreimal mit jeweils 100 mL H_2O gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung durch Umkristallisation aus MeOH (wegen Ausölen ist ein schnelles Abkühlen nötig) lieferte 34.9 g (132 mmol, 53%) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffs. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[137]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.37 (s, 2 H, ArH), 2.19 (s, 6 H, CH_3).

1,2-Dibrom-4,5-dimethyl-3,6-dinitrobenzol (87):

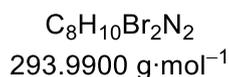
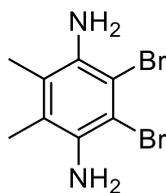


5. Experimentalteil

Nach einer Vorschrift von Benz et al. wurden zu 100 mL H_2SO_4 (96%) unter Kühlen im Eisbad 100 mL rauchender HNO_3 (90%) getropft, dann folgte die spatelweise Zugabe von 20.0 g Dibromxylyl **86** (75.8 mmol, 1.00 Äq.).^[136] Die gebildete Suspension wurde im Anschluss für 8 h bei 55 °C gerührt. Nach dem Abkühlen des Reaktionsgemisches auf RT, wurde auf 1.5 L Eiswasser gegossen und über Nacht belassen. Der entstandene weiße Niederschlag wurde abfiltriert, mit insgesamt 400 mL Wasser gewaschen und mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 24.9 g (70.3 mmol, 93%) eines feinpulvrigen, leicht gelblichen Feststoffs erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[136]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 2.26 (s, 6 H, CH_3).

2,3-Dibrom-1,4-diamin-5,6-dimethylbenzol (**88**):

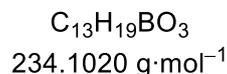
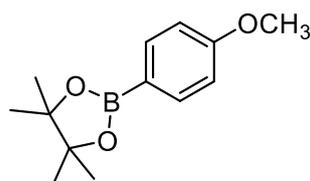


Nach einer Vorschrift von Benz et al. wurden zu einer kräftig gerührten Suspension von 2.00 g Dibromdinitroxylyl **87** (5.65 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL EtOH und 5 mL HOAc 5.00 g Eisenpulver (89.5 mmol, 15.8 Äq.) zugefügt und 3 h auf 110 °C erhitzt.^[136] Nach Abkühlen auf RT wurde durch vorsichtige Zugabe von konz. KOH-Lösung der pH-Wert der Reaktionsmischung auf 13 angehoben. Dann wurde das Gemisch durch die Zugabe von 500 mL DCM verdünnt und filtriert. Das Filtrat wurde im Anschluss dreimal mit je 150 mL 1M KOH-Lösung und einmal mit 150 mL Wasser gewaschen, bevor über Na_2SO_4 getrocknet wurde. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und es wurden 1.48 g (5.03 mmol, 89%) eines gelben Feststoffs erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[136]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3.89 (bs, 4 H, $2\times\text{NH}_2$) 2.15 (s, 6 H, $2\times\text{CH}_3$).

5. Experimentalteil

2-(4-Methoxyphenyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (55b):

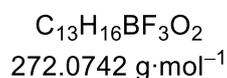
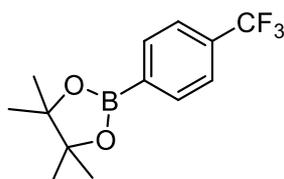


Unter Schutzgas wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von *Jo et al.* 3.31 mL 4-Bromanisol (**91b**) (4.95 g, 26.5 mmol, 1.00 Äq.) in 120 mL wasserfreiem THF vorgelegt.^[138] Es wurde auf -78°C gekühlt, 21.2 mL *n*-BuLi (2.5M in *n*-Hex, 3.39 g, 52.9 mmol, 2.00 Äq.) wurden über einen Zeitraum von 25 min zugetropft und es wurde für 90 min unter fortgesetzter Kühlung gerührt. Danach folgte die langsame Zugabe von 11.0 mL 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (10.0 g, 53.7 mmol, 2.03 Äq.) und Erwärmen des Reaktionsgemischs auf RT über 15 h. Zur Aufarbeitung wurden 140 mL ges. NH_4Cl zugefügt. Nach Zugabe von 100 mL EtOAc und 70 mL Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige im Anschluss noch zweimal mit je 100 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufarbeitung des erhaltenen Rohproduktes erfolgte säulenchromatographisch (CH/EtOAc, 19:1) und lieferte 5.28 g (22.6 mmol, 85%) eines klaren, farblosen Öles. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[138]

$R_f = 0.28$ (*n*-Hex/EtOAc, 10:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.77–7.74 (m, 2 H, ArH), 6.91–6.89 (m, 2 H, ArH), 3.83 (s, 3 H, OCH_3), 1.33 (s, 12 H, CH_3).

4,4,5,5-Tetramethyl-2-(4-(trifluormethyl)phenyl)-1,3,2-dioxaborolan (55c):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Ebner et al.* wurden einer Lösung von 4.50 g 1-Brom-4-trifluormethylbenzol (**91c**) (20.0 mmol, 1.00 Äq.) in 130 mL THF bei -78°C über 15 min 9.6 mL

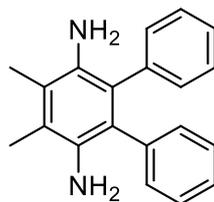
5. Experimentalteil

n-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 24.0 mmol) zugetropft.^[139] Nach vollendeter Zugabe wurde 10 min gerührt, dann wurden über 5 min 5.29 mL 2-Isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (4.84 g, 26.0 mmol, 1.30 Äq.) zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h bei fortgesetzter Kühlung belassen. Nach der Zugabe von 70 mL ges. NH₄Cl-Lösung und 30 mL Wasser wurde auf RT erwärmt und dreimal mit je 75 mL Et₂O extrahiert. Die organische Phase wurde im Anschluss mit 150 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 20:1) und lieferte 3.64 g (13.4 mmol, 67%) eines farblosen Feststoffs. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[227]

$R_f = 0.33$ (*n*-Hex/EtOAc, 20:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.91 (d, ³J = 8.3 Hz, 2 H, ArH), 7.61 (d, ³J = 8.4 Hz, 2 H, ArH), 1.36 (s, 12 H, CH₃).

4',5'-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diamin (89a):



C₂₀H₂₀N₂
288.3940 g·mol⁻¹

Nach ASV I wurden 3.00 g Dibromid **88** (10.2 mmol, 1.00 Äq.), 3.74 g Phenylboronsäure (**55a**) (11.0 mmol, 2.97 Äq.), 4.32 g Na₂CO₃ (40.8 mmol, 2.87 Äq.) sowie 215 mg Pd(PPh₃)₂Cl₂ (306 μmol, 3%_{mol}) in einem Gemisch von je 35 mL THF und 35 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1 +2% Et₃N) lieferte 1.66 g (5.76 mmol, 56%) eines gelben Feststoffs.

$R_f = 0.19$ (*n*-Hex/EtOAc, 2:1).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 7.18–7.14 (m, 4 H, ArH), 7.09–7.05 (m, 2 H, ArH), 6.97–6.94 (m, 4 H, ArH), 3.43 (s, 4 H, NH₂), 2.10 (s, 6 H, CH₃).

¹H-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 139.1 (2×C_q), 134.0 (2×C_q), 130.6 (4×CH), 128.0 (4×CH), 126.1 (2×CH), 124.9 (2×C_q), 121.0 (2×C_q), 14.0 (2×CH₃).

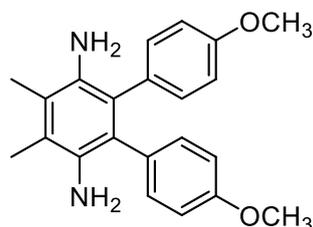
5. Experimentalteil

MS (FAB): m/z (%) = 289.2 (42) $[M+1]^+$, 288.2 (100) $[M]^+$.

HRMS: m/z $[M]^+$ berechnet für $C_{20}H_{20}N_2$: 288.1621, gefunden: 288.1622.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3359 (w), 2978 (w), 1600 (w), 1443 (w), 1414 (m), 1306 (w), 1285 (w), 1146 (w), 1069 (w), 1019 (w), 982 (w), 849 (vw), 760 (w), 700 (m), 623 (w), 514 (w).

4,4''-Dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diamin (89b):



$C_{22}H_{24}N_2O_2$
348.4460 $g \cdot mol^{-1}$

Nach **ASV I** wurden 1.00 g Dibromid **88** (3.40 mmol, 1.00 Äq.), 1.92 g Anisolboronsäureester **55b** (8.20 mmol, 2.41 Äq.), 1.00 g Na_2CO_3 (9.43 mmol, 2.77 Äq.) sowie 55 mg $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ (306 μmol , 3%_{mol}) in einem Gemisch von je 10 mL THF und 10 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 6:2→4:2→3:2) lieferte 840 mg (2.41 mmol, 71%) eines gelben Feststoffs. Reste von Pinakol konnten bei 60 °C im Hochvakuum entfernt werden.

R_f = 0.13 (*n*-Hex/EtOAc, 2:1)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 6.98–6.95 (m, 4 H, ArH), 6.75–6.71 (m, 4 H, ArH), 3.74 (s, 6 H, OCH_3), 3.17 (bs, 4 H, NH_2), 2.23 (s, 6 H, CH_3).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 158.0 ($2 \times C_q$), 134.8 ($2 \times C_q$), 131.9 ($4 \times CH$), 130.9 ($2 \times C_q$), 126.4 ($2 \times C_q$), 121.7 ($2 \times C_q$), 113.8 ($4 \times CH$), 55.2 ($2 \times OCH_3$), 14.2 ($2 \times CH_3$).

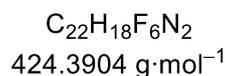
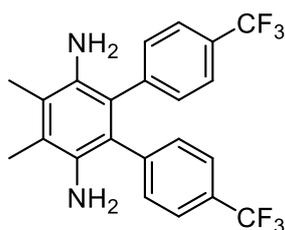
MS (FAB): m/z (%) = 349.2 (40) $[M+1]^+$, 348.2 (100) $[M]^+$, 347.2 (15) $[M-1]^+$.

HRMS: m/z $[M]^+$ berechnet für $C_{22}H_{24}N_2O_2$: 348.1838, gefunden: 348.1838.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1605 (w), 1510 (m), 1454 (w), 1416 (w), 1281 (m), 1237 (m), 1172 (m), 1104 (w), 1075 (w), 1030 (m), 821 (w), 738 (w).

5. Experimentalteil

4',5'-Dimethyl-4,4''-bis(trifluormethyl)-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diamin (89c):



Nach **ASV IV** wurden 200 mg Dibromid **88** (650 μmol , 1.00 Äq.), 443 mg Boronsäureester **55c** (1.63 mmol, 2.50 Äq.), 635 mg Cs_2CO_3 (1.95 mmol, 3.00 Äq.), 15 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (65 μmol , 10%_{mol}) sowie 40 mg SPhos (98 μmol , 15%_{mol}) in einem Gemisch von 6 mL Dioxan und 1 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 193 mg (455 μmol , 70%) eines farblosen Feststoffs. Reste von Pinakol konnten bei 60 °C im Hochvakuum entfernt werden.

$R_f = 0.18$ (*n*-Hex/EtOAc, 2:1)

^{13}C -NMR (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 7.53 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4 H, ArH), 7.18 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 4 H, ArH), 3.55 (bs, 4 H, NH_2), 2.11 (s, 6 H, CH_3).

^1H -NMR (100 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 143.3 ($2\times\text{C}_q$), 134.0 ($2\times\text{C}_q$), 131.6 ($4\times\text{CH}$), 126.8 (q, $^2J = 31.8$ Hz, $2\times\text{C}_q$), 124.9 (q, $^3J = 3.5$ Hz, $4\times\text{CH}$), 124.3 (q, $^1J = 271.9$ Hz, $2\times\text{CF}_3$), 123.0 ($2\times\text{C}_q$), 122.0 ($2\times\text{C}_q$), 14.1 ($2\times\text{CH}_3$).

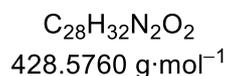
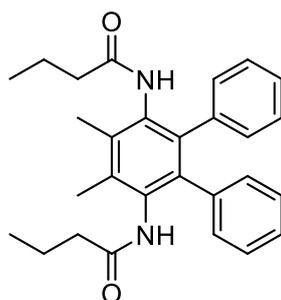
MS (FAB): m/z (%) = 424.2 (100) [M]⁺.

HRMS: m/z [M]⁺ berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{F}_6$: 424.1369, gefunden: 424.1368.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1615 (w), 1402 (w), 1321 (m), 1160 (m), 1102 (m), 1063 (m), 1013 (w), 847 (w), 831 (w), 750 (w), 657 (w), 526 (w).

5. Experimentalteil

N,N'-(4',5'-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)dibutyramid (90a):



Nach ASV III wurden 200 mg Diamin **89a** (693 μmol , 1.00 Äq.) und 0.55 mL Et_3N (400 mg, 3.95 mmol, 5.70 Äq.) gelöst in 7 mL THF mit 0.575 mL Buttersäurechlorid (590 mg, 5.54 mmol, 8.00 Äq.) gelöst in 1.5 mL THF umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 1:1 \rightarrow 0:1) lieferte 175 mg (408 μmol , 59%) eines weißen Feststoffs.

$R_f = 0.12$ (EtOAc)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.13–7.09 (m, 6 H, ArH), 6.93 (s, 4 H, ArH), 6.41 (s, 2 H, 2 \times NH), 2.26 (s, 6 H, CH_3), 2.06 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 4 H, CH_2), 1.50 (sext, $^3J = 7.4$ Hz, 4 H, CH_2), 0.85 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172.3 (2 \times CO), 138.1 (2 \times C_q), 136.8 (2 \times C_q), 135.9 (2 \times C_q), 132.5 (2 \times C_q), 130.0 (4 \times CH), 127.9 (4 \times CH), 126.9 (2 \times CH), 38.7 (2 \times CH_2), 19.1 (2 \times CH_2), 16.3 (2 \times CH_3), 14.0 (2 \times CH_3).

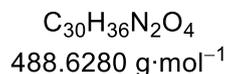
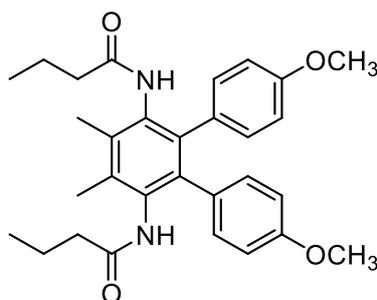
MS (FAB): m/z (%) = 429.3 (100) [$\text{M}+1$] $^+$, 358.3 (16) [$\text{M}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$] $^+$, 288.2 (22) [$\text{M}-2\times\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$] $^+$, 154.0 (29).

HRMS: m/z [$\text{M}+1$] $^+$ berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{O}_2$: 429.2537, gefunden: 429.2537.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3286 (w), 2963 (w), 2932 (w), 1648 (m), 1519 (m), 1446 (w), 1317 (w), 1286 (w), 1264 (w), 1207 (w), 1093 (w), 976 (w), 790 (w), 753 (w), 699 (m), 658 (w), 614 (w).

5. Experimentalteil

N,N'-(4,4''-Dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2,1''-terphenyl]-3',6'-diyl)dibutyramid (90b):



Nach ASVIII wurden 326 mg Diamin **89b** (936 μmol , 1.00 Äq.) und 0.72 mL Et_3N (400 mg, 5.17 mmol, 5.52 Äq.) gelöst in 15 mL THF mit 0.778 mL Buttersäurechlorid (798 mg, 7.49 mmol, 8.00 Äq.) gelöst in 3 mL THF umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (DCM/EtOAc, 1:1) lieferte 276 mg (565 μmol , 60%) eines weißen Feststoffs.

$R_f = 0.2$ (DCM/EtOAc, 1:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 8.89 (s, 2 H, NH_2), 6.83–6.60 (m, 8 H, ArH), 3.64 (s, 6 H, OCH_3), 2.10 (s, 6 H, CH_3), 1.94 (t, $^3J = 7.3 \text{ Hz}$, 4 H, CH_2), 1.34 (sext, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 4 H, CH_2), 0.70 (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 171.2 (2 \times CO), 157.3 (2 \times C_q), 137.6 (2 \times C_q), 134.3 (2 \times C_q), 133.6 (2 \times C_q), 131.0 (4 \times CH), 130.9 (2 \times C_q), 112.4 (4 \times CH), 54.9 (2 \times OCH_3), 37.1 (2 \times CH_2), 18.4 (2 \times CH_2), 15.3 (2 \times CH_3), 13.6 (2 \times CH_3).

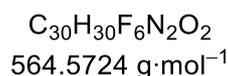
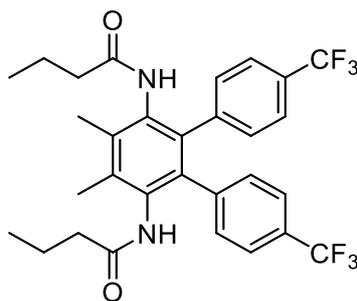
MS (FAB): m/z (%) = 488.3 (100) $[\text{M}]^+$, 419.3 (17) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_5\text{O}]^+$, 348.2 (23) $[\text{M}-2\times\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}]^+$ berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$: 488.2670, gefunden: 488.2671.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3265 (w), 2960 (w), 1651 (m), 1612 (w), 1515 (m), 1429 (w), 1287 (w), 1242 (m), 1203 (w), 1177 (w), 1177 (w), 1105 (w), 1038 (m), 827 (m), 669 (m), 576 (w), 523 (w).

5. Experimentalteil

***N,N'*-(4',5'-Dimethyl-4,4''-bis(trifluormethyl)-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)dibutyramid (90c):**



Nach ASVIII wurden 191 mg Diamin 89c (450 μmol , 1.00 Äq.) und 0.36 mL Et_3N (261 mg, 2.58 mmol, 5.73 Äq.) gelöst in 7 mL THF mit 0.374 mL Buttersäurechlorid (384 mg, 3.60 mmol, 8.00 Äq.) gelöst in 1.5 mL THF umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (DCM/EtOAc, 1:1) lieferte 148 mg (262 μmol , 58%) eines weißen Feststoffs.

$R_f = 0.23$ (DCM/EtOAc, 1:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 9.13 (s, 2 H, NH), 7.48–7.45 (m, 4 H, ArH), 7.17–7.03 (m, 4 H, ArH), 2.16 (s, 6 H, CH_3), 1.95–1.90 (m, 4 H, CH_2), 1.23 (sext, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 4 H, CH_2), 0.57 (t, $^3J = 7.4 \text{ Hz}$, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 171.2 (2 \times CO), 142.5 (2 \times C_q), 136.4 (2 \times C_q), 135.7 (2 \times C_q), 133.3 (2 \times C_q), 130.9 (4 \times CH), 126.9 (q, $^2J = 31.7 \text{ Hz}$, 2 \times C_q), 124.3 (q, $^1J = 271.9 \text{ Hz}$, 2 \times C_q), 123.9 (4 \times CH), 37.0 (2 \times CH_2), 18.3 (2 \times CH_2), 15.3 (2 \times CH_3), 13.3 (2 \times CH_3).

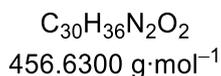
MS (FAB): m/z (%) = 565.3 (100) $[\text{M}+1]^+$, 494.2 (29) $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^+$, 424.2 (37) $[\text{M}-2\times\text{C}_4\text{H}_6\text{O}]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_6$: 565.2284, gefunden: 565.2284.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3270 (w), 2966 (w), 1655 (m), 1619 (w), 1515 (m), 1431 (w), 1323 (m), 1210 (w), 1158 (m), 1119 (m), 1106 (m), 1064 (m), 1021 (w), 977 (w), 939 (w), 675 (w), 632 (w), 590 (w).

5. Experimentalteil

***N,N'*-(4',5'-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(2,2-dimethylpropanamid) (93a-I):**



Nach **ASV III** wurden 200 mg Diamin **89a** (693 μ mol, 1.00 Äq.) und 0.55 mL Et₃N (400 mg, 3.95 mmol, 5.70 Äq.) gelöst in 7 mL THF mit 665 mg Pivalinsäurechlorid (5.52 mmol, 8.00 Äq.) gelöst in 1.5 mL THF umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 2:1) lieferte 304 mg (666 μ mol, 96%) eines weißen Feststoffs.

$R_f = 0.27$ (*n*-Hex/EtOAc, 2:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.15–7.06 (m, 6 H, ArH), 6.97–6.92 (m, 4 H, ArH), 6.63 (s, 2 H, NH), 2.21 (s, 6 H, CH₃), 0.98 (s, 18 H, C(CH₃)₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 177.0 (2×CO), 138.2 (2×C_q), 136.6 (2×C_q), 135.5 (2×C_q), 132.3 (2×C_q), 129.8 (4×CH), 128.0 (4×CH), 126.9 (2×CH), 39.0 (2×C_q), 27.4 (6×CH₃), 15.9 (2×CH₃).

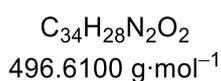
MS (FAB): m/z (%) = 457.3 (100) [M+1]⁺

HRMS: m/z [M+1]⁺ berechnet für C₃₀H₃₇N₂O₂: 457.2850, gefunden: 457.2848.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1655 (w), 1492 (w), 1460 (w), 1442 (w), 1396 (w), 1189 (w), 698 (w), 609 (w), 574 (w), 534 (w).

5. Experimentaltteil

N,N'-(4',5'-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)dibenzamid (93a-II):



Nach **ASVIII** wurden 250 mg Diamin **89a** (867 μmol , 1.00 Äq.) und 0.69 mL Et_3N (500 mg, 4.94 mmol, 5.70 Äq.) gelöst in 9 mL THF mit 0.80 mL Pivalinsäurechlorid (976 mg, 6.94 mmol, 8.00 Äq.) gelöst in 2 mL THF umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (DCM/EtOAc, 4:1) lieferte 358 mg (721 μmol , 83%) eines weißen Feststoffs.

$R_f = 0.17$ (DCM/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 9.61 (s, 2 H, NH), 7.57–7.55 (m, 4 H, ArH), 7.49–7.46 (m, 2 H, ArH), 7.40–7.36 (m, 4 H, ArH), 7.11–6.92 (m, 10 H, ArH), 2.24 (s, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 166.0 ($2\times\text{C}_q$), 138.4 ($2\times\text{C}_q$), 138.2 ($2\times\text{C}_q$), 135.1 ($2\times\text{C}_q$), 134.7 ($2\times\text{C}_q$), 133.6 ($2\times\text{C}_q$), 131.1 ($2\times/4\times\text{CH}$), 129.9 ($2\times/4\times\text{CH}$), 128.2 ($2\times/4\times\text{CH}$), 127.2 ($2\times/4\times\text{CH}$), 126.9 ($2\times/4\times\text{CH}$), 126.0 ($2\times/4\times\text{CH}$), 15.4 ($2\times\text{CH}_3$).

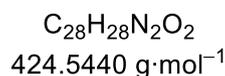
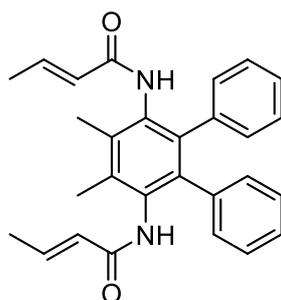
MS (FAB): m/z (%) = 497.2 (30) $[\text{M}+1]^+$, 392.2 (21) $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_4\text{O}]^+$, 281.0 (25), 221.1 (40), 207.0 (34), 136.0 (100).

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{O}_2$: 497.2224, gefunden: 497.2225.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3261 (w), 1639 (m), 1579 (w), 1512 (w), 1487 (w), 1443 (w), 1286 (w), 1027 (w), 754 (w), 719 (w), 703 (m), 646 (w), 613 (w), 491 (w).

5. Experimentalteil

(2*E*,2'*E*)-*N,N'*-(4',5'-Dimethyl-[1,1':2,1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(but-2-enamid) (93a-IV):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Dunetz et al.* wurden 250 mg Diamin **89a** (867 μmol , 1.00 Äq.), 150 mg Crotonsäure (1.73 mmol, 2.00 Äq.) sowie 0.46 mL Pyridin (452 mg, 5.72 mmol, 6.60 Äq.) in 0.5 mL EtOAc suspendiert und auf -15°C gekühlt.^[145] Dann folgte die tropfenweise Zugabe von 2.32 g T3P-Lösung (50%_{gew} in MeCN, 1.16 g, 3.64 mmol, 4.20 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde nach vollendeter Zugabe durch Wechsel des Kältebads zunächst auf 0°C und über 15 h auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde 1.5 mL 0.5M HCl zugegeben und für 15 min Zeit kräftig gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 15 mL Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 167 mg (393 μmol , 45%) eines weißen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9.01 (s, 2 H, NH), 7.04–6.99 (m, 6 H, ArH), 6.86–6.84 (m, 4 H, ArH), 6.56 (dq, ³J = 14.1 Hz, ⁴J = 6.8 Hz, 2 H, CH), 5.81 (dd, ³J = 15.3 Hz, ⁴J = 2.0 Hz, 2 H, CH), 2.11 (s, 6 H, CH₃), 1.73 (dd, ³J = 6.8 Hz, ⁴J = 1.7 Hz, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 164.2 (2×CO), 138.6 (2×CH), 138.4 (2×C_q), 137.7 (2×C_q), 134.7 (2×C_q), 133.2 (2×C_q), 129.8 (2×/4×CH), 126.9 (2×/4×CH), 126.0 (2×/4×CH), 125.2 (2×CH), 17.4 (2×CH₃), 15.4 (2×CH₃).

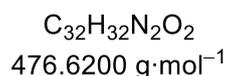
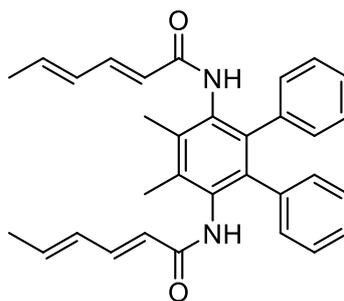
MS (FAB): m/z (%) = 425.3 (93) [M+1]⁺, 356.3 (21) [M-C₄H₄O]⁺, 154.0 (100).

HRMS: m/z [M+1]⁺ berechnet für C₂₈H₂₈N₂O₂: 425.2224, gefunden: 425.2225.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3261 (w), 1669 (w), 1633 (m), 1521 (m), 1443 (w), 1334 (w), 1283 (w), 1205 (m), 1106 (w), 970 (m), 929 (w), 698 (m), 655 (m), 538 (w).

5. Experimentalteil

(2E,2'E,4E,4'E)-N,N'-(4',5'-Dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(hexa-2,4-dienamid)
(93a-V):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Dunetz et al.* wurden 250 mg Diamin **89a** (867 μmol , 1.00 Äq.), 194 mg Sorbinsäure (1.73 mmol, 2.00 Äq.) sowie 0.46 mL Pyridin (452 mg, 5.72 mmol, 6.60 Äq.) in 0.5 mL EtOAc suspendiert und auf -15°C gekühlt.^[145] Dann folgte die tropfenweise Zugabe von 2.32 g T3P-Lösung (50%_{gew} in MeCN, 1.16 g, 3.64 mmol, 4.20 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde nach vollendeter Zugabe durch Wechsel des Kältebads zunächst auf 0°C und über 15 h auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde 10 mL 0.5M HCl zugegeben und für 15 min Zeit kräftig gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 15 mL Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 265 mg (556 μmol , 64%) eines weißen Feststoffs erhalten.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 9.09 (s, 2 H, NH), 7.05–6.84 (m, 12 H, ArH, CH), 6.18–6.05 (m, 4 H, CH), 5.81 (d, ³J = 15.1 Hz, 2 H, CH), 2.11 (s, 6 H, CH₃), 1.77 (d, ³J = 6.4 Hz, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ (ppm) = 164.7 (2×CO), 140.0 (2×CH), 138.4 (2×C_q), 137.6 (2×C_q), 137.0 (2×CH), 134.7 (2×C_q), 133.2 (2×C_q), 129.9 (2×/4×CH), 129.8 (2×/4×CH), 126.9 (2×/4×CH), 126.0 (2×/4×CH), 122.2 (2×CH), 18.3 (2×CH₃), 15.4 (2×CH₃).

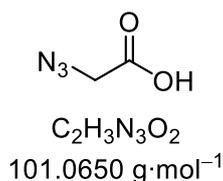
MS (FAB): m/z (%) = 556.4 (68), 477.3 (70) [M+1]⁺, 382.3 (16) [M-C₆H₆O]⁺, 272.1 (20) [M-C₆H₆O-C₆H₈NO]⁺, 95.0 (100).

HRMS: m/z [M+1]⁺ berechnet für C₃₂H₃₃N₂O₂: 477.2537, gefunden: 477.2536.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1658 (w), 1632 (w), 1520 (w), 1426 (w), 1342 (w), 1252 (w), 1197 (w), 1148 (w), 995 (w), 700 (w), 495 (w).

5. Experimentalteil

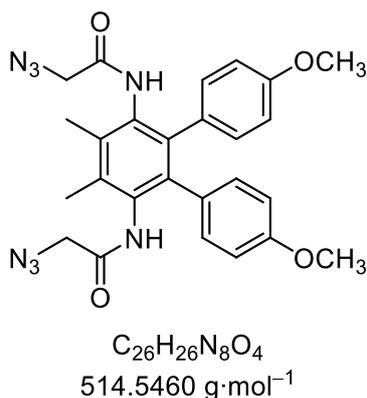
2-Azidoessigsäure:



Zu 1.75 g Bromessigsäure (12.7 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in 20 mL Wasser, wurden über 10 min portionsweise 1.46 g NaN_3 (22.5 mmol, 1.77 Äq.) gegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde für 15 h bei RT gerührt. Durch Zugabe von konz. HCl wurde pH 2 eingestellt, dann wurde dreimal mit EtOAc extrahiert und die organische Phase mit ges. NaCl gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 1.17 g (11.6 mmol, 91%) eines farblosen Öls erhalten, welches ohne weitere Aufreinigung weiterverwendet wurde. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[228]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.70 (bs, 1 H, OH), 3.98 (s, 2 H, CH_2).

N,N'-(4,4''-Dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(2-azidoacetamid) (93b-VII):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Dunetz et al.* wurden 500 mg Diamin **89b** (1.43 mmol, 1.00 Äq.), 303 mg Azidoessigsäure (3.00 mmol, 2.10 Äq.) sowie 0.75 mL Pyridin (736 mg, 9.30 mmol, 6.50 Äq.) in 1.5 mL EtOAc suspendiert und auf -15°C gekühlt.^[145] Dann folgte die tropfenweise Zugabe von 3.82 g T3P-Lösung (50%_{gew} in MeCN, 1.91 g, 6.00 mmol, 4.20 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde nach vollendeter Zugabe durch Wechsel des Kältebads zunächst auf 0°C und über 15 h auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurde 7 mL 1M HCl zugegeben und für 15 min Zeit kräftig gerührt. Dann wurde dreimal mit je 15 mL DCM extrahiert und die vereinigte organische Phase wurde zweimal mit je 30 mL Wasser und einmal mit 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufarbeitung erfolgte

5. Experimentalteil

säulenchromatographisch (DCM/MeOH, 40:1) und lieferte 568 mg (1.10 mmol, 77%) eines beigen Feststoffs.

$R_f = 0.35$ (DCM/MeOH, 40:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.31 (s, 2 H, NH), 6.86–6.83 (m, 4 H, ArH), 6.72–6.69 (m, 4 H, ArH), 3.87 (s, 4 H, CH_2), 3.73 (s, 6 H, OCH_3), 2.25 (s, 6 H, CH_3).

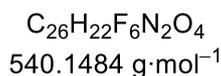
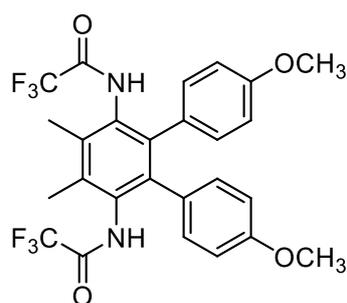
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 165.9 ($2 \times \text{C}_q$), 158.5 ($2 \times \text{C}_q$), 137.3 ($2 \times \text{C}_q$), 135.4 ($2 \times \text{C}_q$), 132.3 ($2 \times \text{C}_q$), 130.7 ($4 \times \text{CH}$), 129.9 ($2 \times \text{C}_q$), 113.5 ($4 \times \text{CH}$), 55.2 ($2 \times \text{OCH}_3$), 52.8 ($2 \times \text{CH}_2$), 16.2 ($2 \times \text{CH}_3$).

MS (FAB): m/z (%) = 515.3 (25) $[\text{M}+1]^+$, 154.1 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{N}_8\text{O}_4$: 515.2150, gefunden: 515.2152.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2110 (w), 1654 (w), 1610 (w), 1510 (w), 1419 (w), 1285 (w), 1242 (w), 1176 (w), 1032 (w), 830 (w), 816 (w), 670 (w), 553 (w).

N,N'-(4,4''-Dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-diyl)bis(2,2,2-trifluoracetamid) (93b-VIII):



200 mg Diamin **89b** (574 μmol , 1.00 \AA q.) wurden in 2 mL TFA gelöst, dann wurden 0.200 mL TFAA (1.44 mmol, 2.51 \AA q.) zugegeben und es wurde 15 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 10 mL Wassern ausgefallener Niederschlag wurde abfiltriert und mit 20 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknung im Hochvakuum wurden 264 mg (489 μmol , 85%) eines beigen pulverförmigen Feststoff erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 10.76 (s, 2 H, NH), 6.90–6.71 (m, 8 H, ArH), 3.65 (s, 6 H, OCH_3), 2.17 (s, 6 H, CH_3).

5. Experimentalteil

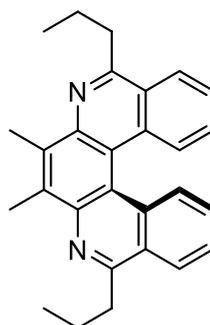
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ (ppm) = 157.7 ($2\times\text{C}_q$), 155.0 (q, $^2J = 36.2$ Hz, $2\times\text{C}_q$), 138.2 ($2\times\text{C}_q$), 134.4 ($2\times\text{C}_q$), 131.7 ($2\times\text{C}_q$), 130.7 ($4\times\text{CH}$), 129.1 ($2\times\text{C}_q$), 115.8 (q, $^1J = 288.9$ Hz, $2\times\text{CF}_3$), 112.6 ($4\times\text{CH}$), 54.9 ($2\times\text{OCH}_3$), 14.8 ($2\times\text{CH}_3$).

MS (FAB): m/z (%) = 553.2 (73), 540.2 (100) $[\text{M}]^+$, 444.2 (25) $[\text{M}+1-\text{C}_2\text{F}_3\text{O}]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_4\text{F}_6$: 540.1478, gefunden: 540.1477.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1709 (m), 1612 (w), 1517 (w), 1440 (w), 1286 (w), 1245 (w), 1160 (m), 1033 (w), 921 (w), 874 (w), 826 (w), 725 (w), 681 (w).

7,8-Dimethyl-5,10-dipropyl-6,9-diaza[5]helicen (92a):



$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_2$
392.5460 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Nach **ASV II** wurden 155 mg Diamid **90a** (362 μmol , 1.00 \AA q.) gelöst in 15 mL DCM mit einem Gemisch aus 1.21 g Ph_3PO (4.34 mmol, 12.0 \AA q.) und 0.365 mL Tf_2O (612 mg, 2.17 mmol, 6.00 \AA q.) in 15 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung ($n\text{-Hex/EtOAc}$, 4:1) lieferte 131 mg (334 μmol , 92%) eines gelben Feststoffs.

$R_f = 0.44$ ($n\text{-Hex/EtOAc}$, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.41 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, ArH), 8.26 (d, $^3J = 8.1$ Hz, 2 H, ArH), 7.55 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, 2 H, ArH), 7.41 (ddd, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, 1.3 Hz, 2 H, ArH), 3.54–3.38 (m, 4 H, CH_2), 2.96 (s, 6 H, CH_3), 2.21–2.10 (m, 4 H, CH_2), 1.20 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 159.6 ($2\times\text{C}_q$), 142.6 ($2\times\text{C}_q$), 135.7 ($2\times\text{C}_q$), 133.6 ($2\times\text{C}_q$), 128.1 ($2\times\text{CH}$), 127.8 ($2\times\text{CH}$), 126.4 ($2\times\text{CH}$), 125.1 ($2\times\text{CH}$), 124.7 ($2\times\text{C}_q$), 117.1 ($2\times\text{C}_q$), 37.7 ($2\times\text{CH}_2$), 21.9 ($2\times\text{CH}_2$), 14.6 ($2\times\text{CH}_3$), 14.5 ($2\times\text{CH}_3$).

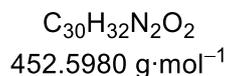
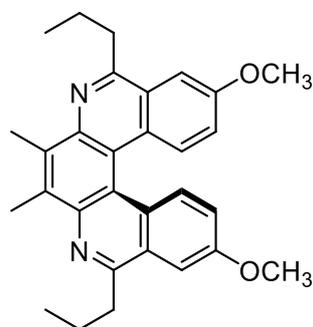
MS (FAB): m/z (%) = 393.3 (100) $[\text{M}+1]^+$, 364.2 (17).

5. Experimentalteil

HRMS: $m/z [M+1]^+$ berechnet für $C_{28}H_{29}N_2$: 393.2325, gefunden: 393.2323.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2956 (w), 1578 (w), 1514 (w), 1455 (w), 1383 (w), 1240 (w), 1141 (w), 1040 (w), 906 (w), 759 (m), 738 (m), 678 (w), 592 (w), 538 (w).

3,12-Dimethoxy-7,8-dimethyl-5,10-dipropyl-6,9-diaza[5]helicen (92b):



Nach **ASV II** wurden 130 mg Diamid **90b** (266 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) gelöst in 11 mL DCM mit einem Gemisch aus 888 mg Ph_3PO (3.19 mmol, 12.0 $\text{\AA}q.$) und 0.26 mL Tf_2O (451 mg, 1.60 mmol, 6.00 $\text{\AA}q.$) in 11 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 96 mg (212 μmol , 80%) eines gelben Feststoffs.

$R_f = 0.41$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.31 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 2 H, ArH), 7.53 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 2 H, ArH), 7.08 (dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 2 H, ArH), 4.00 (s, 6 H, OCH_3), 3.48–3.33 (m, 4 H, CH_2), 2.94 (s, 6 H, CH_3), 2.22–2.09 (m, 4 H, CH_2), 1.20 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.4 ($2\times\text{C}_q$), 157.8 ($2\times\text{C}_q$), 141.8 ($2\times\text{C}_q$), 134.6 ($2\times\text{C}_q$), 129.6 ($2\times\text{CH}$), 128.6 ($2\times\text{C}_q$), 126.1 ($2\times\text{C}_q$), 118.7 ($2\times\text{CH}$), 116.9 ($2\times\text{C}_q$), 104.4 ($2\times\text{CH}$), 55.6 ($2\times\text{OCH}_3$), 37.7 ($2\times\text{CH}_2$), 21.5 ($2\times\text{CH}_2$), 14.6 ($2\times\text{CH}_3$), 14.4 ($2\times\text{CH}_3$).

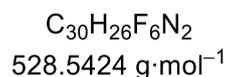
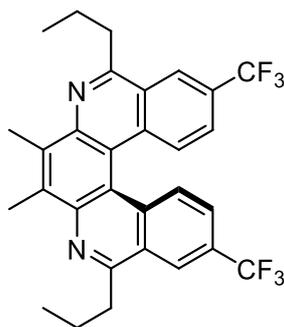
MS (FAB): m/z (%) = 453.3 (7) $[\text{M}]^+$, 154.0 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS: $m/z [M+1]^+$ berechnet für $C_{30}H_{33}O_2N_2$: 453.2537, gefunden: 453.2539.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2962 (w), 1612 (w), 1505 (w), 1451 (w), 1411 (w), 1389 (m), 1266 (w), 1215 (m), 1187 (m), 1062 (w), 1030 (w), 898 (w), 830 (m), 738 (w), 696 (w), 546 (m).

5. Experimentalteil

3,12-Di(trifluormethyl)-7,8-dimethyl-5,10-dipropyl-6,9-diaza[5]helicen (92c):



In Analogie zu einer Vorschrift von Gong et al. wurden 107 mg Diamid **90c** (190 μmol , 1.00 \AA q.), 944 mg P_2O_5 (6.65 mmol, 35.0 \AA q.) und 28 mL POCl_3 unter Schutzgas in einem Druckrohr zusammengegeben und für 16 h auf 110 °C erhitzt.^[41] Nach Abkühlen auf RT wurden zunächst 2 mL Wasser zugetropft, anschließend wurde das Reaktionsgemisch portionsweise auf 380 mL eisgekühlte 5M NaOH gegeben. Dabei ausgefallener Feststoff wurde abfiltriert, in 30 mL DCM aufgenommen und zweimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknung über MgSO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) und lieferte 60 mg (114 μmol , 60%) eines leicht gelblichen Feststoffs.

$R_f = 0.42$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.55 (s, 2 H, ArH), 8.41 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H, ArH), 7.63 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 2 H, ArH), 3.54–3.45 (m, 4 H, CH_2), 2.96 (s, 6 H, CH_3), 2.18–2.15 (m, 4 H, CH_2), 1.21 (t, $^3J = 7.4$ Hz, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 160.1 (2 \times C_q), 143.7 (2 \times C_q), 137.4 (2 \times C_q), 135.2 (2 \times C_q), 128.8 (2 \times CH), 128.4 (q, $^2J = 33.0$ Hz, 2 \times C_q), 124.2 (q, $^1J = 272.2$ Hz, 2 \times CF_3), 124.0 (2 \times C_q), 123.9 (q, $^3J = 3.1$ Hz, 2 \times CH), 123.0 (q, $^3J = 4.4$ Hz, 2 \times CH), 116.3 (2 \times C_q), 37.4 (2 \times CH_2), 21.7 (2 \times CH_2), 14.6 (2 \times CH_3), 14.5 (2 \times CH_3).

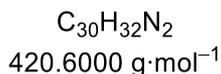
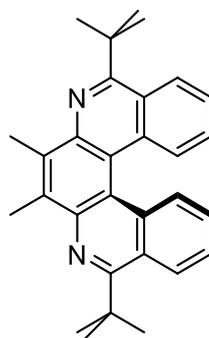
MS (FAB): m/z (%) = 529.3 (100) $[\text{M}+1]^+$, 513.2 (25) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 500.2 (24) $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{F}_6$: 529.2073, gefunden: 529.2072.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2962 (w), 1625 (w), 1581 (w), 1419 (w), 1302 (m), 1273 (m), 1162 (m), 1108 (s), 903 (m), 881 (m), 835 (m), 744 (w), 654 (m).

5. Experimentalteil

5,10-Di-*tert*-butyl-7,8-dimethyl-6,9-diaza[5]helicen (94a-I):



Nach **ASV II** wurden 100 mg Diamid **93a-I** (229 μmol , 1.00 \AA q.) gelöst in 8 mL DCM mit einem Gemisch aus 732 mg Ph_3PO (2.63 mmol, 12.0 \AA q.) und 0.221 mL Tf_2O (370 mg, 1.31 mmol, 6.00 \AA q.) in 8 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 67 mg (159 μmol , 69%) eines gelben Feststoffs.

$R_f = 0.45$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.62–8.57 (m, 2 H, ArH), 8.47–8.42 (m, 2 H, ArH), 7.51 (ddd, $^3J = 8.4 \text{ Hz}$, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, 2 H, ArH), 7.36 (ddd, $^3J = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J = 1.3 \text{ Hz}$, 2 H, ArH), 2.93 (s, 6 H, CH_3), 1.82 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 164.6 ($2\times\text{C}_q$), 141.7 ($2\times\text{C}_q$), 136.0 ($2\times\text{C}_q$), 135.0 ($2\times\text{C}_q$), 128.8 ($2\times\text{CH}$), 127.0 ($2\times\text{CH}$), 126.9 ($2\times\text{CH}$), 125.2 ($2\times\text{CH}$), 123.4 ($2\times\text{C}_q$), 116.7 ($2\times\text{C}_q$), 40.8 ($2\times\text{C}_q$), 31.5 ($6\times\text{CH}_3$), 14.4 ($2\times\text{CH}_3$).

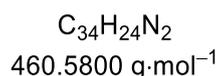
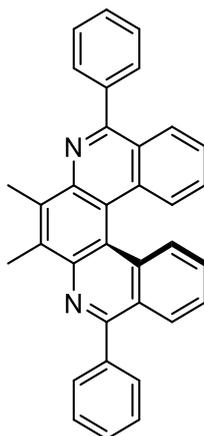
MS (FAB): m/z (%) = 421.3 (34) $[\text{M}+1]^+$, 154.0 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_2$: 421.2638, gefunden: 421.2641.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2924 (w), 1553 (w), 1513 (w), 1455 (w), 1392 (w), 1363 (m), 1291 (w), 1213 (m), 1154 (w), 1120 (w), 1062 (w), 993 (w), 933 (w), 775 (w), 757 (m), 711 (w), 685 (w), 662 (w), 551 (w), 551 (w), 537 (w).

5. Experimentalteil

7,8-Dimethyl-5,10-diphenyl-6,9-diaza[5]helicen (94a-II):



Nach **ASV II** wurden 324 mg Diamid **93a-II** (652 μmol , 1.00 \AA q.) gelöst in 23 mL DCM mit einem Gemisch aus 2.18 g Ph_3PO (7.82 mmol, 12.0 \AA q.) und 0.66 mL Tf_2O (1.10 mg, 3.91 mmol, 6.00 \AA q.) in 23 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 211 mg (458 μmol , 70%) eines gelben Feststoffs.

$R_f = 0.36$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.62–8.60 (m, 2 H, ArH), 8.25–8.23 (m, 2 H, ArH), 8.12–8.10 (m, 4 H, ArH), 7.66–7.63 (m, 4 H, ArH), 7.59–7.51 (m, 6 H, ArH), 3.02 (s, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.6 ($2\times\text{C}_q$), 142.8 ($2\times\text{C}_q$), 139.8 ($2\times\text{C}_q$), 136.3 ($2\times\text{C}_q$), 134.8 ($2\times\text{C}_q$), 130.7 ($4\times\text{CH}$), 129.2 ($2\times\text{CH}$), 128.6 ($4\times\text{CH}$), 128.5 ($2\times\text{CH}$), 128.0 ($2\times\text{CH}$), 127.8 ($2\times\text{CH}$), 126.7 ($2\times\text{CH}$), 124.1 ($2\times\text{C}_q$), 117.1 ($2\times\text{C}_q$), 14.6 ($2\times\text{CH}_3$).

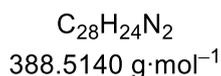
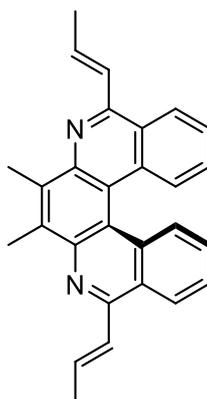
MS (FAB): m/z (%) = 461.2 (90) $[\text{M}+1]^+$, 281.0 (37), 95.1 (100).

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{25}\text{N}_2$: 461.2012, gefunden: 461.2011.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1547 (w), 1441 (w), 1372 (w), 1298 (w), 1061 (w), 924 (w), 784 (w), 760 (m), 696 (m), 665 (m), 626 (w), 598 (w), 537 (w), 522 (w).

5. Experimentalteil

(*E,E*)-7,8-Dimethyl-5,10-di(prop-1-en-1-yl)-6,9-diaza[5]helicen (94a-IV):



Nach **ASV II** wurden 155 mg Diamid **93a-IV** (365 μmol , 1.00 \AA q.) gelöst in 13 mL DCM mit einem Gemisch aus 1.22 g Ph_3PO (4.38 mmol, 12.0 \AA q.) und 0.37 mL TiF_2O (620 mg, 2.19 mmol, 6.00 \AA q.) in 13 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 95 mg (245 μmol , 67%) eines gelben Feststoffs.

$R_f = 0.38$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.37 (t, $^3J = 7.5 \text{ Hz}$, 4 H, ArH), 7.55 (t, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 2 H, ArH), 7.44–7.37 (m, 6 H, ArH), 2.97 (s, 6 H, CH_3), 2.17 (d, $^3J = 4.9 \text{ Hz}$, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 153.1 ($2\times\text{C}_q$), 142.8 ($2\times\text{C}_q$), 135.8 ($2\times\text{C}_q$), 135.5 ($2\times\text{CH}$), 134.0 ($2\times\text{C}_q$), 128.1 ($2\times\text{CH}$), 127.9 ($2\times\text{CH}$), 127.4 ($2\times\text{CH}$), 126.5 ($2\times\text{CH}$), 124.9 ($2\times\text{CH}$), 124.0 ($2\times\text{C}_q$), 117.4 ($2\times\text{C}_q$), 19.2 ($2\times\text{CH}_3$), 14.5 ($2\times\text{CH}_3$).

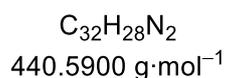
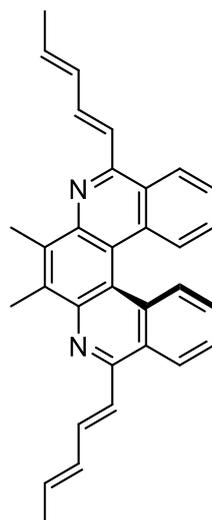
MS (FAB): m/z (%) = 389.3 (100) $[\text{M}+1]^+$, 324.2 (36), 267.1 (31).

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2$: 389.2012, gefunden: 389.2012.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1649 (w), 1541 (w), 1502 (w), 1431 (w), 1371 (w), 1294 (w), 1146 (w), 1061 (w), 947 (m), 922 (w), 751 (m), 672 (w), 643 (w), 623 (w), 533 (w).

5. Experimentalteil

7,8-Dimethyl-5,10-di((1E,3E)-penta-1,3-dien-1-yl)-6,9-diaza[5]helicen (94a-V):



Nach **ASV II** wurden 265 mg Diamid **93a-V** (556 μ mol, 1.00 \AA q.) gelöst in 20 mL DCM mit einem Gemisch aus 1.84 g Ph_3PO (6.62 mmol, 12.0 \AA q.) und 0.551 mL Tf_2O (942 mg, 3.34 mmol, 6.00 \AA q.) in 20 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 122 mg (277 μ mol, 50%) eines gelben Feststoffs als Produkt.

$R_f = 0.39$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.35 (dd, ³ $J = 8.2$ Hz, ³ $J = 4.2$ Hz, 4 H, ArH), 7.87 (dd, ³ $J = 14.8$ Hz, ³ $J = 10.9$ Hz, 2 H, CH), 7.55 (ddd, ³ $J = 8.3$ Hz, ³ $J = 6.9$ Hz, ⁴ $J = 1.2$ Hz, 2 H, ArH), 7.46–7.38 (m, 4 H, ArH, CH), 6.54 (ddd, ³ $J = 15.1$ Hz, ³ $J = 10.9$ Hz, ⁴ $J = 1.8$ Hz, 2 H, CH), 6.20 (dq, ³ $J = 13.9$ Hz, ³ $J = 6.8$ Hz, 2 H, CH), 2.98 (s, 6 H, CH_3), 1.95 (d, ³ $J = 6.7$ Hz, 6 H, CH_3).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 152.8 (2 \times C_q), 143.0 (2 \times C_q), 137.4 (2 \times CH), 135.9 (2 \times C_q), 134.8 (2 \times CH), 134.0 (2 \times C_q), 132.1 (2 \times CH), 128.1 (2 \times CH), 128.0 (2 \times CH), 126.5 (2 \times CH), 125.0 (2 \times CH), 124.6 (2 \times CH), 124.4 (2 \times C_q), 117.4 (2 \times C_q), 18.9 (2 \times CH_3), 14.6 (2 \times CH_3).

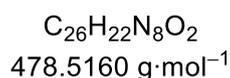
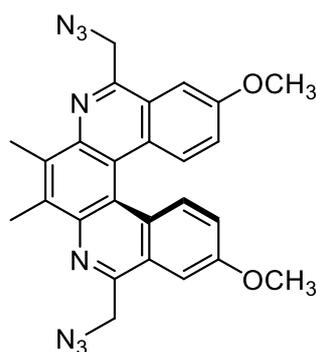
MS (FAB): m/z (%) = 441.3 (100) $[\text{M}+1]^+$, 429.3 (45), 425.3 (30).

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_2$: 441.2325, gefunden: 441.2324.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1683 (w), 1499 (w), 1370 (w), 1276 (w), 984 (w), 906 (w), 751 (m), 682 (w), 649 (w), 525 (w).

5. Experimentalteil

5,10-Bis(azidomethyl)-3,12-dimethoxy-7,8-dimethyl-6,9-diaza[5]helicen (94b-VII):



Nach ASV II wurden 565 mg Diamid **93b-VII** (1.10 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in 40 mL DCM mit einem Gemisch aus 3.67 g Ph_3PO (13.2 mmol, 12.0 Äq.) und 1.11 mL Tf_2O (1.86 g, 6.60 mmol, 6.00 Äq.) in 40 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 2:1) lieferte 354 mg (740 μmol , 67%) eines gelben Feststoffs.

$R_f = 0.22$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.32 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 2 H, ArH), 7.44 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 2 H, ArH), 7.14 (dd, $^3J = 9.3$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2 H, ArH), 5.07 (d, $^2J = 14.2$ Hz, 2 H, CH_aH_b), 5.00 (d, $^2J = 14.2$ Hz, 2 H, CH_aH_b), 4.01 (s, 6 H, OCH_3), 2.96 (s, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.4 (2 \times C_q), 152.2 (2 \times C_q), 142.2 (2 \times C_q), 135.4 (2 \times C_q), 129.7 (2 \times CH), 129.0 (2 \times C_q), 125.1 (2 \times C_q), 120.1 (2 \times CH), 117.9 (2 \times C_q), 103.5 (2 \times CH), 55.7 (2 \times OCH_3), 54.2 (2 \times CH_2), 14.6 (2 \times CH_3).

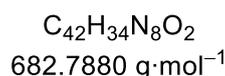
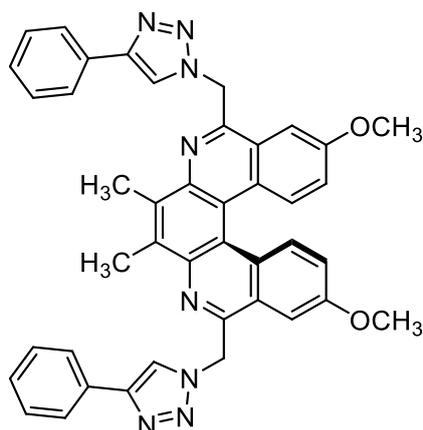
MS (FAB): m/z (%) = 479.3 (27) $[\text{M}+1]^+$, 154.1 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_8$: 479.1938, gefunden: 479.1940.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2100 (m), 1619 (m), 1561 (w), 1518 (w), 1455 (w), 1430 (w), 1392 (w), 1277 (w), 1223 (m), 1171 (w), 1066 (w), 1030 (m), 936 (w), 907 (w), 875 (w), 826 (m), 728 (w), 664 (w), 546 (w), 503 (w).

5. Experimentalteil

3,12-Dimethoxy-7,8-dimethyl-5,10-bis((4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)methyl)-6,9-diaza[5]helicen (98):



50 mg Diazid **94b-VII** (104 μmol , 1.00 Äq.), 21 mg Phenylacetylen (208 μmol , 2.00 Äq.), 2.6 mg $\text{CuSO}_4\cdot(\text{H}_2\text{O})_5$ (10 μmol , 10% $_{\text{mol}}$) und 6.2 mg Natriumascorbat (31 μmol , 30% $_{\text{mol}}$) wurden in einem Gemisch aus 0.2 mL DCM und 0.2 mL Wasser für 15 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 5 mL DCM und 5 mL Wasser zugegeben, die Phasen getrennt und die organische wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurden 71 mg (104 μmol , quant.) eines gelben Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.25 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 2 H, ArH), 7.98 (s, 2 H, CH), 7.82–7.80 (m, 4 H, ArH), 7.67 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 2 H, ArH), 7.41–7.37 (m, 4 H, ArH), 7.32–7.28 (m, 2 H, ArH), 7.10 (dd, $^3J = 9.3$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2 H, ArH), 6.42 (d, $^2J = 14.8$ Hz, 2 H, CH_aH_b), 6.34 (d, $^2J = 14.9$ Hz, 2 H, CH_aH_b), 3.98 (s, 6 H, OCH_3), 2.91 (s, 6 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.7 (2 \times C_q), 150.9 (2 \times C_q), 148.4 (2 \times C_q), 142.2 (2 \times C_q), 135.3 (2 \times C_q), 130.7 (2 \times C_q), 129.5 (2 \times CH), 129.1 (2 \times C_q), 129.0 (4 \times CH), 128.3 (2 \times CH), 125.8 (4 \times CH), 125.2 (2 \times C_q), 120.9 (2 \times CH), 120.7 (2 \times CH), 118.2 (2 \times C_q), 103.0 (2 \times CH), 55.9 (2 \times OCH_3), 55.1 (2 \times CH_2), 14.6 (2 \times CH_3).

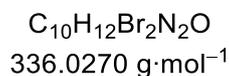
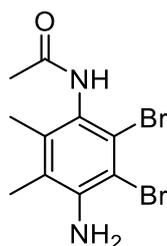
MS (FAB): m/z (%) = 683.3 (15) $[\text{M}+1]^+$, 154.0 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_8$: 683.2877, gefunden: 683.2875.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1614 (w), 1518 (w), 1468 (w), 1428 (w), 1393 (w), 1363 (w), 1337 (w), 1260 (w), 1224 (w), 1068 (w), 1028 (m), 971 (w), 919 (w), 831 (m), 763 (m), 728 (w), 695 (m), 544 (w), 515 (w).

5. Experimentalteil

N-(4-Amino-2,3-dibrom-5,6-dimethylphenyl)acetamid (99):



Unter Schutzgas wurden 0.93 mL Ac₂O (1.01 g, 9.86 mmol, 1.00 Äq) in 12 mL wasserfreiem THF innerhalb von 90 min zu einer Lösung von 2.90 g Diamin **88** (9.86 mmol, 1.00 Äq.) in 75 mL wasserfreiem THF getropft. Die Mischung wurde über 15 h bei RT gerührt, dann wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus MeOH umkristallisiert. Es wurden 1.80 g (5.36 mmol, 54%) farbloser Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 9.34 (s, 1 H, NH), 5.22 (s, 2 H, NH₂), 2.07 (s, 3 H, CH₃), 2.03 (s, 3 H, CH₃), 1.99 (s, 3 H, CH₃).

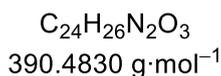
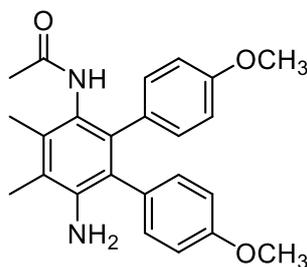
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ (ppm) = 168.4 (C_q), 144.0 (C_q), 135.6 (C_q), 125.6 (C_q), 123.3 (C_q), 120.4 (C_q), 107.3 (C_q), 22.4 (CH₃), 16.0 (CH₃), 14.9 (CH₃).

MS (FAB): *m/z*(%) = 337.0 (29) [M+3]⁺, 258.1 (16), 257.1 (19), 256.1 (19), 255.1 (20) [M-⁷⁹Br]⁺, 136.1 (100).

HRMS: *m/z* [M]⁺ berechnet für C₁₀H₁₂N₂O⁷⁹Br₂: 333.9311, gefunden: 333.9308.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3447 (w), 3347 (w), 3285 (w), 2928 (w), 1649 (m), 1612 (m), 1513 (m), 1424 (m), 1368 (w), 1274 (m), 1222 (w), 1132 (w), 1088 (w), 1017 (w), 962 (w), 916 (w), 842 (w), 749 (w), 726 (w).

N-(6'-Amino-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-yl)acetamid (100):



5. Experimentalteil

Nach ASVIV wurden 1.00 g Bromid **99** (2.98 mmol, 1.00 Äq.), 1.75 g Boronsäureester **55b** (7.44 mmol, 2.50 Äq.), 2.92 g Cs_2CO_3 (8.96 mmol, 3.00 Äq.), 66 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (229 μmol , 8%_{mol}) sowie 184 mg SPhos (448 μmol , 15%_{mol}) in einem Gemisch von 30 mL Dioxan und 5 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (DCM/EtOAc, 4:1 +1% Et_3N) lieferte 834 mg (2.14 mmol, 72%) eines farblosen Feststoffs mit leichten Verunreinigungen.

$R_f = 0.16$ (DCM/EtOAc, 2:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.84–6.94 (m, 4 H, ArH), 6.65–6.74 (m, 4 H, ArH), 6.36 (s, 1 H, NH), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 2.25 (s, 3 H, CH_3), 2.19 (s, 3 H, CH_3), 1.88 (s, 3 H, CH_3).

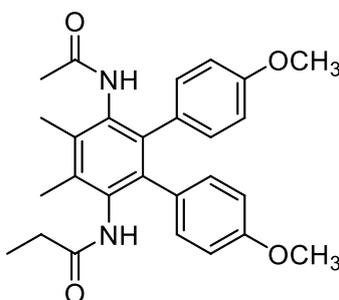
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 170.1 (C_q), 158.2 (C_q), 158.0 (C_q), 142.1 (C_q), 137.3 (C_q), 134.5 (C_q), 132.0 (2 \times CH), 131.4 (C_q), 130.9 (2 \times CH), 130.1 (C_q), 125.3 (C_q), 124.7 (C_q), 120.8 (C_q), 114.0 (2 \times CH), 113.1 (2 \times CH), 55.2 (OCH_3), 55.2 (OCH_3), 23.2 (CH_3), 15.8 (CH_3), 14.3 (CH_3).

MS (FAB): m/z (%) = 390.3 (100) $[\text{M}]^+$, 348.3 (21).

HRMS: m/z $[\text{M}]^+$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_3$: 390.1938, gefunden: 390.1937.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3447 (w), 3366 (w), 3288 (w), 2930 (w), 2835 (w), 1645 (m), 1608 (w), 1576 (w), 1512 (m), 1455 (w), 1403 (w), 1305 (w), 1283 (m), 1238 (m), 1174 (m), 1106 (w), 1029 (m), 926 (w), 831 (m), 812 (m), 786 (w), 747 (w).

N-(6'-Acetamido-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-yl)propionamid
(**101a**):



$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_4$
446.5470 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In Anlehnung an eine Vorschrift von Dunetz et al. wurden 200 mg Amin **100** (512 μmol , 1.00 Äq.) und 80 mg Propionsäure (1.08 mmol, 2.10 Äq.) in einem Gemisch aus 4 mL Pyridin und 8 mL EtOAc suspendiert und auf -15°C gekühlt.^[145] Dann folgte die tropfenweise Zugabe von 978 mg T3P-Lösung

5. Experimentalteil

(50%_{gew} in MeCN, 489 mg, 1.54 mmol, 2.10 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde nach vollendeter Zugabe durch Wechsel des Kältebads zunächst auf 0 °C und über 15 h auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurden 20 mL 1 M HCl und 20 mL DCM zugegeben und für 15 min Zeit kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische noch zweimal mit je 10 mL Wasser und einmal mit 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na₂SO₄ wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (DCM/MeOH, 40:1) und lieferte 160 mg (358 µmol, 70%) eines weißen Feststoffs.

$R_f = 0.20$ (DCM/MeOH, 20:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 6.66–6.84 (m, 8 H, ArH), 6.39 (s, 1 H, NH), 6.37 (s, 1 H, NH), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 3.73 (s, 3 H, OCH₃), 2.26 (s, 3 H, CH₃), 2.25 (s, 3 H, CH₃), 2.14 (q, ³J = 7.6 Hz, 2 H, CH₂), 1.93 (s, 3 H, CH₃), 1.05 (t, ³J = 7.6 Hz, 3 H, CH₃).

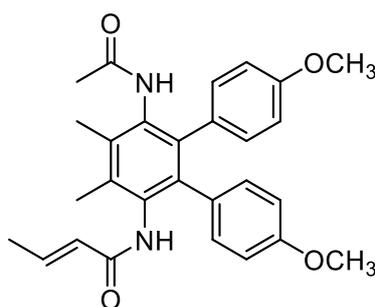
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 173.2 (C_q), 169.8 (C_q), 158.3 (C_q), 158.3 (C_q), 136.7 (C_q), 136.7 (C_q), 135.6 (C_q), 135.6 (C_q), 133.0 (C_q), 132.8 (C_q), 131.1 (2×CH), 131.1 (2×CH), 130.4 (C_q), 130.4 (C_q), 113.4 (2×CH), 113.3 (2×CH), 55.2 (OCH₃), 55.2 (OCH₃), 29.9 (CH₂), 23.2 (CH₃), 16.2 (CH₃), 16.2 (CH₃), 10.0 (CH₃).

MS (FAB): m/z (%) = 447.3 (100) [M+1]⁺, 391.3 (21), 348.3 (42), 332.2 (17).

HRMS: m/z [M+1]⁺ berechnet für C₂₇H₃₁N₂O₄: 447.2278, gefunden: 447.2279.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3241 (w), 2934 (w), 2835 (w), 1651 (m), 1610 (w), 1512 (m), 1429 (m), 1368 (w), 1285 (m), 1240 (m), 1175 (m), 1110 (w), 1068 (w), 1035 (m), 931 (w), 884 (w), 827 (m), 788 (w), 751 (w).

(E)-N-(6'-Acetamido-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''terphenyl]-3'-yl)but-2-enamid
(101b)



C₂₈H₃₀N₂O₄
458.5580 g·mol⁻¹

5. Experimentalteil

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Dunetz et al.* wurden 200 mg Amin **100** (512 μmol , 1.00 Äq.) und 93 mg Crotonsäure (1.08 mmol, 2.10 Äq.) in einem Gemisch aus 4 mL Pyridin und 8 mL EtOAc suspendiert und auf $-15\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt.^[145] Dann folgte die tropfenweise Zugabe von 978 mg T3P-Lösung (50%_{gew} in MeCN, 489 mg, 1.54 mmol, 2.10 Äq.). Das Reaktionsgemisch wurde nach vollendeter Zugabe durch Wechsel des Kältebads zunächst auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ und über 15 h auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurden 20 mL 1M HCl und 20 mL DCM zugegeben und für 15 min Zeit kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische noch zweimal mit je 10 mL Wasser und einmal mit 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (DCM/MeOH, 40:1) und lieferte 115 mg (251 μmol , 49%) eines weißen Feststoffs.

$R_f = 0.15$ (DCM/MeOH, 20:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.76–6.85 (m, 9 H, ArH, CH), 6.43 (s, 1 H, NH), 6.40 (s, 1 H, NH), 5.72 (dq, $^3J = 15.0\text{ Hz}$, $^4J = 1.5\text{ Hz}$, 1 H, CH), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 3.72 (s, 3 H, OCH_3), 2.26 (s, 3 H, CH_3), 2.24 (s, 3 H, CH_3), 1.93 (s, 3 H, CH_3), 1.82 (dd, $^3J = 6.8\text{ Hz}$, $^4J = 1.7\text{ Hz}$, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.9 (C_q), 165.4 (C_q), 158.3 (C_q), 158.3 (C_q), 141.3 (CH), 136.7 (C_q), 136.5 (C_q), 135.7 (C_q), 135.6 (C_q), 132.9 (C_q), 132.8 (C_q), 131.3 (2 \times CH), 131.1 (2 \times CH), 130.4 (C_q), 130.2 (C_q), 124.7 (CH), 113.4 (2 \times CH), 113.4 (2 \times CH), 55.2 (2 \times OCH_3), 23.2 (CH_3), 17.9 (CH_3), 16.4 (CH_3), 16.2 (CH_3).

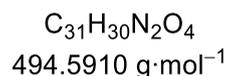
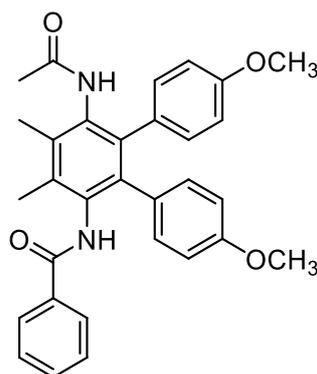
MS (FAB): m/z (%) = 459.3 (100) $[\text{M}+1]^+$, 458.3 (70) $[\text{M}]^+$, 348.2 (17).

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4$: 459.2278, gefunden: 459.2277.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3258 (w), 2930 (w), 2834 (w), 1635 (w), 1612 (w), 1514 (m), 1429 (w), 1368 (w), 1334 (w), 1284 (w), 1242 (m), 1176 (w), 1106 (w), 1033 (w), 971 (w), 927 (w), 882 (w), 827 (w), 789 (w).

5. Experimentalteil

N-(6'-Acetamido-4,4''-dimethoxy-4',5'-dimethyl-[1,1':2',1''-terphenyl]-3'-yl)benzamid (101c)



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Dunetz et al.* wurden 200 mg Amin **100** (512 μmol , 1.00 \AA q.) und 125 mg Benzoesäure (1.08 mmol, 2.10 \AA q.) in einem Gemisch aus 4 mL Pyridin und 8 mL EtOAc suspendiert und auf -15°C gekühlt.^[145] Dann folgte die tropfenweise Zugabe von 978 mg T3P-Lösung (50%_{gew} in MeCN, 489 mg, 1.54 mmol, 2.10 \AA q.). Das Reaktionsgemisch wurde nach vollendeter Zugabe durch Wechsel des Kältebads zunächst auf 0°C und über 15 h auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurden 20 mL 1M HCl und 20 mL DCM zugegeben und für 15 min Zeit kräftig gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische noch zweimal mit je 10 mL Wasser und einmal mit 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (DCM/MeOH, 50:1) und lieferte 115 mg (233 μmol , 46%) eines weißen Feststoffs.

$R_f = 0.18$ (DCM/MeOH, 20:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.44–7.51 (m, 3 H, ArH), 7.33–7.37 (m, 2 H, ArH), 7.05 (s, 1 H, NH), 6.62–6.89 (m, 8 H, ArH), 6.47 (s, 1 H, NH), 3.74 (s, 3 H, OCH_3), 3.68 (s, 3 H, OCH_3), 2.32 (s, 3 H, CH_3), 2.30 (s, 3 H, CH_3), 1.95 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.9 (C_q), 167.1 (C_q), 158.3 ($2\times\text{C}_q$), 136.8 (C_q), 136.8 (C_q), 135.8 (C_q), 135.7 (C_q), 134.6 (C_q), 133.0 (C_q), 132.9 (C_q), 131.7 (CH), 131.1 ($4\times\text{CH}$), 130.4 (C_q), 130.2 (C_q), 128.7 ($2\times\text{CH}$), 127.2 ($2\times\text{CH}$), 113.6 ($2\times\text{CH}$), 113.4 ($2\times\text{CH}$), 55.2 ($2\times\text{OCH}_3$), 23.2 (CH_3), 16.4 (CH_3), 16.2 (CH_3).

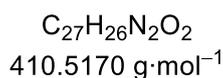
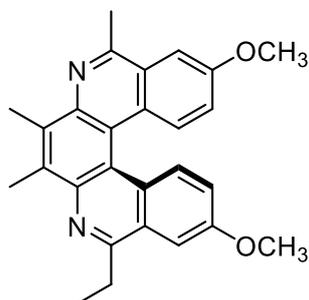
MS (FAB): m/z (%) = 495.2 (100) $[\text{M}+1]^+$, 494.2 (83) $[\text{M}]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_4$: 495.2278, gefunden: 495.2276.

5. Experimentalteil

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1644 (m), 1612 (w), 1515 (m), 1489 (w), 1428 (w), 1286 (m), 1244 (m), 1175 (w), 1033 (w), 826 (w), 695 (w), 659 (w), 616 (w), 594 (w), 521 (w).

5-Ethyl-3,12-dimethoxy-7,8,10-trimethyl-6,9-diaza[5]helicene (102a):



Nach **ASV II** wurden 70 mg Diamid **101a** (157 μ mol, 1.00 \ddot{A} q.) gelöst in 6 mL DCM mit einem Gemisch aus 520 mg Ph₃PO (1.87 mmol, 12.0 \ddot{A} q.) und 0.16 mL Tf₂O (264 mg, 936 μ mol, 6.00 \ddot{A} q.) in 6 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 6:1) lieferte 52 mg (127 μ mol, 81%) eines gelben Feststoffs als Produkt.

$R_f = 0.45$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.31 (d, ³*J* = 9.2 Hz, 1 H, ArH), 8.30 (d, ³*J* = 9.2 Hz, 1 H, ArH), 7.53 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1 H, ArH), 7.47 (d, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1 H, ArH), 7.09 (dd, ³*J* = 9.3 Hz, ⁴*J* = 2.6 Hz, 1 H, ArH), 7.08 (dd, ³*J* = 9.2 Hz, ⁴*J* = 2.7 Hz, 1 H, ArH), 4.00 (s, 3 H, OCH₃), 4.00 (s, 3 H, OCH₃), 3.37–3.56 (m, 2 H, CH₂), 3.11 (s, 3 H, CH₃), 2.95 (s, 3 H, CH₃), 2.93 (s, 3 H, CH₃), 1.63 (t, ³*J* = 7.4 Hz, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 159.4 (C_q), 157.9 (2×C_q), 155.6 (C_q), 141.9 (C_q), 141.8 (C_q), 134.8 (C_q), 134.3 (C_q), 129.6 (CH), 129.5 (CH), 128.5 (C_q), 128.4 (C_q), 126.5 (C_q), 125.9 (C_q), 119.0 (CH), 118.8 (CH), 117.1 (C_q), 116.9 (C_q), 104.7 (C_q), 104.3 (CH), 55.6 (2×OCH₃), 28.8 (CH₂), 23.6 (CH₃), 14.4 (CH₃), 14.4 (CH₃), 12.4 (CH₃).

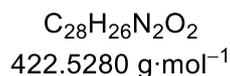
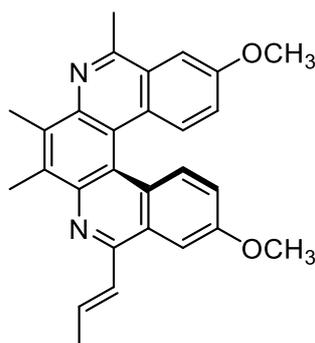
MS (FAB): m/z (%) = 411.3 (100) [M+1]⁺.

HRMS: m/z [M]⁺ berechnet für C₂₇H₂₆O₂N₂: 410.1989, gefunden: 410.1992.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2915 (w), 1618 (m), 1581 (w), 1561 (w), 1519 (w), 1462 (w), 1413 (w), 1388 (w), 1305 (w), 1281 (w), 1256 (w), 1219 (m), 1169 (w), 1057 (w), 1031 (w), 906 (w), 822 (m), 729 (w).

5. Experimentalteil

(E)-3,12-Dimethoxy-5,7,8-trimethyl-10-(prop-1-en-1-yl)-6,9-diaza[5]helicene (102b)



Nach **ASV II** wurden 58 mg Diamid **101b** (126 μmol , 1.00 \AA q.) gelöst in 5 mL DCM mit einem Gemisch aus 420 mg Ph_3PO (1.51 mmol, 12.0 \AA q.) und 0.127 mL Tf_2O (213 mg, 756 μmol , 6.00 \AA q.) in 5 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 47 mg (111 μmol , 88%) eines gelben Feststoffs als Produkt.

$R_f = 0.44$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.30 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 1 H, ArH), 8.27 (d, $^3J = 9.3$ Hz, 1 H, ArH), 7.62 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 1 H, ArH), 7.47 (d, $^4J = 2.7$ Hz, 1 H, ArH), 7.31–7.41 (m, 2 H, CH), 7.09 (dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 1 H, ArH), 7.08 (dd, $^3J = 9.3$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1 H, ArH), 4.01 (s, 3 H, OCH_3), 4.00 (s, 3 H, OCH_3), 3.10 (s, 3 H, CH_3), 2.95 (s, 3 H, CH_3), 2.93 (s, 3 H, CH_3), 2.17 (d, $^3J = 5.5$ Hz, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 157.9 (C_q), 157.9 (C_q), 155.7 (C_q), 152.2 (C_q), 142.0 (C_q), 141.8 (C_q), 135.1 (CH), 134.6 (C_q), 134.5 (C_q), 129.5 (CH), 129.4 (CH), 129.1 (C_q), 128.3 (C_q), 127.4 (CH), 126.6 (C_q), 125.2 (C_q), 119.2 (CH), 119.1 (CH), 117.3 (C_q), 117.1 (C_q), 104.7 (CH), 104.1 (CH), 55.6 (OCH_3), 55.6 (OCH_3), 23.5 (CH_3), 19.2 (CH_3), 14.5 (CH_3), 14.5 (CH_3).

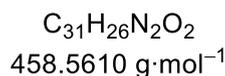
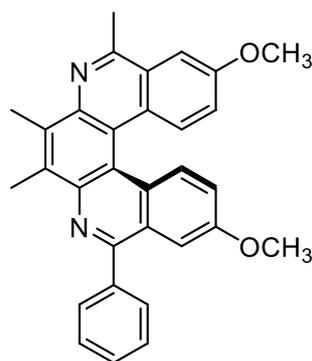
MS (FAB): m/z (%) = 423.3 (100) $[\text{M}+1]^+$, 422.3 (62) $[\text{M}]^+$, 259.2 (37), 219.2 (38).

HRMS: m/z $[\text{M}]^+$ berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2$: 423.2067, gefunden: 423.2069.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2925 (w), 1615 (w), 1552 (w), 1508 (w), 1451 (w), 1402 (w), 1293 (w), 1263 (w), 1219 (m), 1184 (w), 1072 (w), 1032 (w), 956 (w), 937 (w), 913 (w), 828 (m), 757 (w).

5. Experimentalteil

3,12-Dimethoxy-5,7,8-trimethyl-10-phenyl-6,9-diaza[5]helicene (102c)



Nach **ASV II** wurden 50 mg Diamid **101c** (101 μmol , 1.00 \AA q.) gelöst in 5 mL DCM mit einem Gemisch aus 338 mg Ph_3PO (1.21 mmol, 12.0 \AA q.) und 0.17 mL Tf_2O (170 mg, 610 μmol , 6.00 \AA q.) in 5 mL DCM umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 4:1) lieferte 30 mg (66 μmol , 65%) eines gelben Feststoffs als Produkt.

$R_f = 0.36$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.46 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 1 H, ArH), 8.34 (d, $^3J = 9.2$ Hz, 1 H, ArH), 8.07–8.13 (m, 2 H, ArH), 7.46–7.66 (m, 5 H, ArH), 7.16 (dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 1 H, ArH), 7.09 (dd, $^3J = 9.2$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, 1 H, ArH), 4.02 (s, 3 H, OCH_3), 3.85 (s, 3 H, OCH_3), 3.13 (s, 3 H, CH_3), 2.97 (s, 3 H, CH_3), 2.96 (s, 3 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 158.1 (C_q), 157.9 (C_q), 157.3 (C_q), 156.0 (C_q), 142.3 (C_q), 141.5 (C_q), 140.0 (C_q), 134.9 (C_q), 134.7 (C_q), 130.4 (2 \times CH), 129.9 (C_q), 129.5 (CH), 129.2 (CH), 129.1 (CH), 128.6 (2 \times CH), 128.3 (C_q), 126.6 (C_q), 125.3 (C_q), 119.4 (2 \times CH), 117.1 (C_q), 117.0 (C_q), 106.8 (CH), 104.8 (CH), 55.6 (OCH_3), 55.5 (OCH_3), 23.6 (CH_3), 14.5 (CH_3), 14.4 (CH_3).

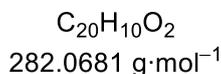
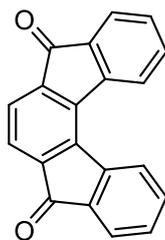
MS (FAB): m/z (%) = 459.3 (100) $[\text{M} + 1]^+$, 458.3 (63) $[\text{M}]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}]^+$ berechnet für $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_2$: 459.2067, gefunden: 459.2068.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2912 (w), 1736 (w), 1614 (m), 1552 (w), 1515 (w), 1449 (w), 1407 (w), 1382 (w), 1300 (w), 1265 (w), 1219 (m), 1109 (w), 1029 (m), 885 (w), 863 (w), 823 (m), 783 (w), 768 (w), 719 (w), 700 (m), 678 (m), 609 (w), 583 (w), 557 (m), 452 (vw).

5. Experimentalteil

Indeno[2,1-c]fluoren-5,8-dion (110a):



500 mg Terephthalsäure **79** (1.57 mmol, 1.00 Äq.) wurden in 40 mL konz. H_2SO_4 aufgenommen und 2 h auf $75^\circ C$ erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Reaktionsgemisch auf 400 mL Eiswasser gegossen und abfiltriert. Der verbliebene Feststoff wurde mit Wasser, Aceton und DCM gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 420 mg (1.49 mmol, 95%) eines braunen Feststoffs erhalten.

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$ +10% TFA): δ (ppm) = 8.05 (d, $^3J = 7.7$ Hz, 2 H, ArH), 7.82 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H, ArH), 7.72 (td, $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, ArH), 7.64 (s, 2 H, ArH), 7.47 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, ArH).

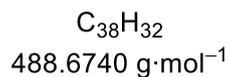
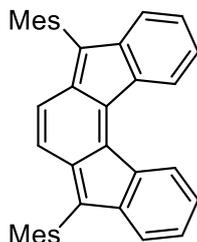
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$ +10% TFA): δ (ppm) = 195.9 (2 \times CO), 144.1 (2 \times C_q), 141.2 (2 \times C_q), 139.1 (2 \times C_q), 137.2 (2 \times CH), 134.6 (2 \times C_q), 130.6 (2 \times CH), 126.5 (2 \times CH), 126.4 (2 \times CH), 124.9 (2 \times CH).

MS (FAB): m/z (%) = 283.2 (5) $[M+1]^+$, 154.1 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z $[M]^+$ berechnet für $C_{20}H_{11}O_2$: 283.0754, gefunden: 283.0755.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1710 (m), 1605 (w), 1467 (w), 1414 (w), 1285 (w), 1247 (w), 1186 (w), 1049 (w), 924 (w), 876 (w), 752 (w), 705 (m), 579 (w), 444 (w).

5,8-Dimesityl-indeno[2,1-c]fluoren (111a):



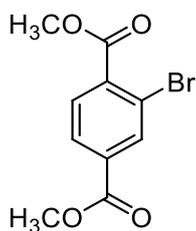
5. Experimentalteil

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Fixet al.* wurden unter Schutzgas 0.88 mL Mesitylbromid (1.14 g, 5.72 mmol, 5.40 Äq.) in 15 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt.^[78] Über einen Zeitraum von 5 min wurden 2.1 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 5.19 mmol, 4.90 Äq.) zugetropft und nach vollendeter Zugabe 20 min gerührt. Diese Lösung wurde dann zu einer auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension aus 300 mg Dion **110a** (1.06 mmol, 1.00 Äq.) in 40 mL wasserfreiem THF kanüliert und unter Erwärmen auf RT für 15 h gerührt. Nach der Zugabe von 50 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung wurde weitere 10 min gerührt, dann wurde dreimal mit je 50 mL Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wurde 1 h im Hochvakuum belassen und nachfolgend in 60 mL wasserfreies, entgastes Toluol aufgenommen. Nach der Zugabe von 758 mg SnCl_2 (4.00 mmol, 3.77 Äq.) und 0.2 mL Trifluoressigsäure wurde das Reaktionsgefäß verschlossen und 18 h bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde über Kieselgur filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex). Das ölige Produkt wurde im Hochvakuum bei $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ von verbliebenem Mesitylbromid befreit, es wurden 140 mg (286 μmol , 27%) eines schwarzen Feststoffs erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[78]

$R_f = 0.23$ (*n*-Hex)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.10 (d, $^3J = 7.4\text{ Hz}$, 2 H, ArH), 7.15 (td, $^3J = 7.5\text{ Hz}$, $^4J = 1.3\text{ Hz}$, 2 H, ArH), 7.07 (t, $^3J = 7.4\text{ Hz}$, 2 H, ArH), 6.97 (s, 4 H, MesH), 6.70 (d, $^3J = 7.2\text{ Hz}$, 2 H, ArH), 6.12 (s, 2 H, ArH), 2.35 (s, 6 H, CH_3), 2.15 (s, 12 H, CH_3).

2-Bromterephthalsäuredimethylester (120)



$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrO}_4$
 $273.0820\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Darstellung des CuBr-Katalysators (Vorschrift nach „*Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*“):^[229] 2.39 g $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{ H}_2\text{O}$ (9.56 mmol, 1.00 Äq.) wurden bei $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ in 8 mL Wasser gelöst. Es folgten 1.47 g NaBr (14.3 mmol, 1.50 Äq.) und die langsame Zugabe einer Lösung von

5. Experimentalteil

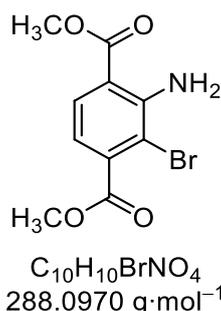
602 mg Na_2SO_3 (4.78 mmol, 0.50 Äq.) in 2 mL Wasser. Nach vollständiger Zugabe wurde auf RT abgekühlt und der entstandene, weiße Niederschlag durch Abdekantieren von Flüssigkeit befreit. Der Feststoff wurde dreimal mit Wasser gewaschen und schließlich in 50 mL HBr konz. aufgenommen. Die erhaltene purpurfarbene Lösung wurde bis zur Verwendung unter Schutzgas aufbewahrt.

Sandmeyer-Reaktion: In Anlehnung an eine Patentvorschrift von *Shingo et al.* wurden 2.00 g Dimethyl-2-aminoterephthalat (**119**) (9.56 mmol, 1.00 Äq.) in einem Gemisch aus 50 mL konz. HBr und 50 mL Essigsäure vorgelegt.^[230] Nach Kühlen auf -15°C wurden über 30 min 0.66 g NaNO_2 (9.56 mmol, 1.00 Äq.) gelöst in 20 mL Wasser zugetropft und nach vollendeter Zugabe bei fortgesetzter Kühlung weitere 30 min gerührt. Unter Kühlung wurde dann vorsichtig die CuBr-Katalysator-Lösung zugegeben und das Reaktionsgemisch auf RT erwärmt. Nach Erhitzen auf 80°C für 10 min und erneutem Abkühlen auf RT wurde mit 150 mL Wasser und 150 mL EtOAc verdünnt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige noch zweimal mit je 150 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden je dreimal mit Wasser und gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen (bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war). Nach Trocknung über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck, erfolgte die weitere Aufreinigung säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 10:1). Es wurden 1.33 g (4.87 mmol, 51%) eines klaren, farblosen Öls erhalten, welches zu einem Feststoff erstarrte. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[231]

$R_f = 0.24$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.30 (d, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, ArH), 8.00 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1 H, ArH), 7.80 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1 H, ArH), 3.95 (s, 3 H, OCH_3), 3.94 (s, 3 H, OCH_3).

2-Amino-3-bromtere-phthalsäuredimethylester (**122**):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Shen et al.* wurden 5.00 g Dimethyl-2-aminoterephthalat (**119**) (23.9 mmol, 1.00 Äq.) in 500 mL Toluol gelöst.^[162] Nach der Zugabe von 1.45 mL AcOH (1.50 g,

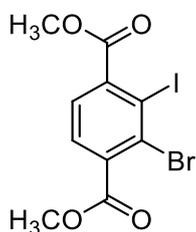
5. Experimentalteil

25.0 mmol, 1.05 Äq.) und 4.26 g NBS (23.9 mmol, 1.00 Äq.) wurde das Reaktionsgemisch für 4 d bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde mit einer Lösung von 5.00 g NaHCO₃ in 500 mL Wasser gewaschen. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige Phase noch dreimal mit jeweils 150 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden im Anschluss mit 200 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 10:1). Es wurden 2.06 g (7.15 mmol, 30%) eines gelben Feststoffs erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[232]

$R_f = 0.38$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.89 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, ArH), 6.87 (d, ³J = 8.3 Hz, 1 H, ArH), 6.58 (bs, 2 H, NH₂), 3.93 (s, 3 H, OCH₃), 3.90 (s, 3 H, OCH₃).

2-Brom-3-iodterephthalsäuredimethylester (121b):



C₁₀H₈BrIO₄
398.9785 g·mol⁻¹

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Christine* et al. wurden 2.00 g des Terephthalats 122 (6.94 mmol, 1.00 Äq.) in 45 mL eines Gemischs aus konz. HCl und H₂O (1:1) suspendiert und auf 0 °C gekühlt.^[233] Über 25 min wurden 1.20 g NaNO₂ (17.4 mmol, 2.51 Äq.) gelöst in 12 mL H₂O zugetropft und nach vollendeter Zugabe noch 30 min bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss bei 0 °C langsam zu einer Lösung von 6.91 g KI (41.6 mmol, 5.99 Äq.) in 65 mL Wasser gegeben und für 18 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde festes Na₂S₂O₃ zugegeben bis vollständige Entfärbung auftrat, dann folgte die Zugabe von 100 mL EtOAc (falls eine dunkle Verfärbung der organischen Phase auftrat, wurde nochmals Na₂S₂O₃ zugegeben oder im Anschluss mit gesättigter NaHSO₃-Lösung gewaschen). Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wässrige noch zweimal mit je 100 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nacheinander mit je 150 mL gesättigter NaHCO₃- und NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck

5. Experimentarteil

vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulen-chromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 6:1→5:1). Es wurden 1.88 g (4.71 mmol, 68%) eines leicht gelben Feststoffs erhalten.

$R_f = 0.30$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.57 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, ArH), 7.46 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, ArH), 3.95 (s, 3 H, OCH_3), 3.95 (s, 3 H, OCH_3).

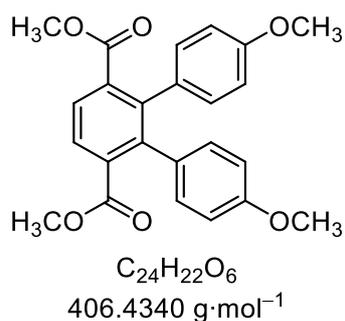
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167.6 (C_q), 166.7 (C_q), 143.1 (C_q), 137.2 (C_q), 130.09 (C_q), 129.2 (CH), 127.5 (CH), 103.9 (C_q), 53.3 (OCH_3), 53.2 (OCH_3).

MS (FAB): m/z (%) = 401.0 (35) $[\text{M}+1]^+$, 398.9 (35) $[\text{M}+1]^+$, 368.9 (15) $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, 366.9 (15) $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4^{79}\text{BrI}$: 398.8723, gefunden: 398.8725.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2953 (w), 1714 (m), 1579 (w), 1448 (w), 1425 (w), 1343 (w), 1278 (m), 1243 (m), 1189 (m), 1152 (m), 1119 (m), 1057 (m), 949 (m), 863 (w), 842 (m), 821 (w), 791 (w), 752 (m), 726 (m), 698 (w), 529 (w), 475 (w).

4,4''-Dimethoxy-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-dicarbonsäuredimethylester (123b):



Nach **ASV I** wurden 200 mg Terephthalat **121b** (500 μmol , 1.00 Äq.), 260 mg Anisolboronsäureester **55b** (1.11 mmol, 2.22 Äq.), 132 mg Na_2CO_3 (1.25 mmol, 2.50 Äq.) sowie 8 mg $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (11 μmol , 2% $_{\text{mol}}$) in einem Gemisch von je 2 mL THF und 2 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 5:1) lieferte 124 mg (305 μmol , 61%) eines farblosen, feinkristallinen Feststoffes.

$R_f = 0.18$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.72 (s, 2 H, ArH), 6.86–6.83 (m, 4 H, ArH), 6.70–6.66 (m, 4 H, ArH), 3.74 (s, 6 H, OCH_3), 3.57 (s, 6 H, OCH_3).

5. Experimentalteil

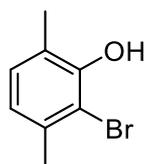
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 169.0 ($2\times\text{C}_q$), 158.4 ($2\times\text{C}_q$), 141.6 ($2\times\text{C}_q$), 135.5 ($2\times\text{C}_q$), 131.0 ($2\times\text{C}_q$), 130.9 ($4\times\text{CH}$), 127.5 ($2\times\text{CH}$), 113.0 ($4\times\text{CH}$), 55.2 ($2\times\text{OCH}_3$), 52.3 ($2\times\text{OCH}_3$).

MS (FAB): m/z (%) = 406.2 (100) $[\text{M}]^+$, 375.1 (27) $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, 344.1 (16) $[\text{M}-2\times\text{OCH}_3]^+$, 343.1 (60).

HRMS: m/z $[\text{M}]^+$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_6$: 406.1411, gefunden: 406.1410.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2953 (w), 1725 (m), 1609 (w), 1576 (w), 1511 (m), 1458 (w), 1429 (m), 1288 (m), 1240 (s), 1176 (m), 1142 (s), 1106 (m), 1077 (m), 1053 (m), 1029 (m), 958 (w), 872 (w), 836 (m), 758 (m), 641 (w), 608 (w), 564 (w), 542 (w), 497 (w).

2-Brom-3,6-dimethylphenol (126):



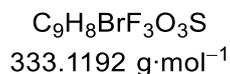
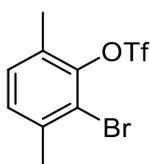
$\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$
 $201.0630 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

In Anlehnung an eine Vorschrift von *Fujisaki et al.* wurden 5.00 g 2,5-Dimethylphenol (125) (41.0 mmol, 1.00 Äq.) und 1.10 mL *N,N*-Diisopropylamin (415 mg, 4.10 mmol, 0.10 Äq.) in 100 mL DCM gelöst.^[167] Bei RT wurden 7.30 g NBS (41.0 mmol, 1.00 Äq.), gelöst in 250 mL DCM, über einen Zeitraum von 4 h zu getropft und nach beendeter Zugabe noch 2 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 100 mL 2M H_2SO_4 zugegeben und nach kräftigem Rühren wurde die organische Phase abgetrennt und über Mg_2SO_4 getrocknet. Das Lösemittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das ölige Rohprodukt mittels Vakuumdestillation (10 cm Vigreux, Druck: 0 mbar, Kopftemperatur: 70°C) weiter aufgereinigt. Es wurden 6.78 g (33.7 mmol, 82%) einer klaren, farblosen Flüssigkeit erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit denen aus der Literatur überein.^[234]

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 6.96 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H, ArH), 6.72 (d, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1 H, ArH), 5.66 (s, 1 H, OH), 2.36 (s, 3 H, CH_3), 2.27 (s, 3 H, CH_3).

5. Experimentalteil

Trifluormethansulfonsäure-(2-Brom-3,6-dimethyl)-phenylester (127):



Unter Argon wurden 3.00 g Phenol 126 (14.9 mmol, 1.00 Äq.) und 1.81 mL wasserfreies Pyridin (22.4 mmol, 1.50 Äq.) in 50 mL wasserfreiem DCM gelöst. Das Gemisch wurde auf 0 °C abgekühlt und 3.01 mL Tf₂O (5.05 g, 17.9 mmol, 1.20 Äq.) über 15 min zugetropft. Unter Erwärmen auf RT wurde die Reaktion über Nacht gerührt. Zur Aufarbeitung wurden 30 mL Wasser zugegeben und 10 min kräftig gerührt, dann wurden die Phasen getrennt und die wässrige noch dreimal mit je 50 mL DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde dreimal mit 1M HCl und danach einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Es wurden 4.74 g (14.2 mmol, 95%) einer klaren, leicht gelben Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.15 (d, ³J = 7.9 Hz, 1 H, ArH), 7.13 (d, ³J = 8.0 Hz, 1 H, ArH), 2.43 (s, 3 H, CH₃), 2.42 (s, 3 H, CH₃).

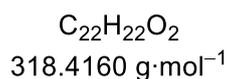
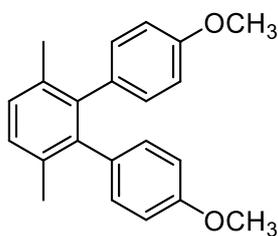
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 145.8 (C_q), 139.0 (C_q), 130.7 (C_q), 130.5 (CH), 129.9 (CH), 118.9 (C_q), 118.7 (q, ¹J = 320.6 Hz, CF₃), 23.4 (CH₃), 17.7 (CH₃).

MS (FAB): *m/z* (%) = 334.1 (25) [M+1]⁺, 199.0 (100) [M-SO₂CF₃]⁺.

HRMS: *m/z* [M]⁺ berechnet für C₉H₈O₃⁷⁹BrF₃³²S: 331.9324, gefunden: 331.9325.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1412 (m), 1206 (s), 1136 (s), 1111 (m), 1024 (m), 940 (m), 844 (m), 800 (m), 765 (w), 716 (w), 652 (w), 603 (w), 574 (w), 521 (w), 486 (w).

4,4''-Dimethoxy-3',6'-dimethyl-1,1':2',1''-terphenyl (128):



5. Experimentalteil

Nach **ASV IV** wurden 1.00 g Triflat **127** (3.00 mmol, 1.00 Äq.), 1.76 g Boronsäureester **55b** (7.52 mmol, 2.51 Äq.), 2.94 g Cs₂CO₃ (9.02 mmol, 3.01 Äq.), 70 mg Pd(OAc)₂ (312 µmol, 10%_{mol}) sowie 185 mg SPhos (451 µmol, 15%_{mol}) in einem Gemisch von 30 mL Dioxan und 5 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 40:1) und nachfolgende Umkristallisation aus 4 mL *n*-Hex lieferten 782 mg (2.46 mmol, 82%) farbloser Kristalle.

$R_f = 0.35$ (*n*-Hex/EtOAc, 40:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.17 (s, 2 H, ArH), 6.89–6.82 (m, 4 H, ArH), 6.72–6.65 (m, 4 H, ArH), 3.74 (s, 6 H, OCH₃), 2.08 (s, 6 H, CH₃).

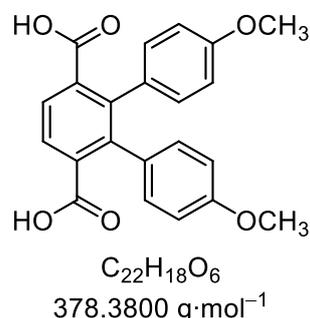
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 157.6 (2×C_q), 141.5 (2×C_q), 134.1 (2×C_q), 133.4 (2×C_q), 131.1 (4×CH), 128.7 (2×CH), 113.0 (4×CH), 55.2 (2×OCH₃), 21.1 (2×CH₃).

MS (FAB): m/z (%) = 318.2 (100) [M]⁺.

HRMS: m/z [M]⁺ berechnet für C₂₂H₂₂O₂: 318.1614, gefunden: 318.1613.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2949 (w), 1610 (w), 1575 (w), 1511 (m), 1459 (w), 1438 (w), 1382 (w), 1286 (w), 1238 (m), 1174 (m), 1123 (w), 1104 (w), 1030 (m), 979 (w), 852 (w), 831 (w), 813 (m), 788 (w), 728 (w), 608 (w), 579 (m), 542 (w), 404 (w).

4,4''-Dimethoxy-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-dicarbonsäure (**129**):



500 mg Terphenyl **128** (1.57 mmol, 1.00 Äq.) wurden in einem Gemisch von 17 mL Pyridin und 2 mL Wasser gelöst. Nach der portionsweisen Zugabe von 1.16 g KMnO₄ (7.34 mmol, 4.70 Äq.) wurde auf Rückfluss (ca. 115 °C Ölbadtemperatur) erhitzt. Nach erstmaligem Erreichen des Siedepunkts wurden dem Gemisch insgesamt sechsmal alle 30 min je 470 mg KMnO₄ (2.97 mmol, 1.90 Äq.) und 1.5 mL Wasser zugefügt. Nach der Zugabe von weiteren 12 mL Wasser wurde für 15 h unter Rückfluss gerührt. Zur Aufarbeitung wurde noch heiß filtriert und der Filterkuchen mit heißem Wasser nachgespült. Das Filtrat wurde nach Abkühlen auf RT mit konz. HCl angesäuert. Dabei entstehender weißer

5. Experimentaltteil

Niederschlag wurde abgetrennt und in 10 mL 1M NaOH aufgenommen. Die alkalische Lösung wurde mit einem Spatel Aktivkohle versetzt, 5 min kräftig gerührt und filtriert. Das Filtrat wurde erneut mit konz. HCl angesäuert, weißer Niederschlag wurde abgetrennt und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 270 mg (714 μ mol, 45%) eines beigen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 12.74 (s, 2 H, OH), 7.65 (s, 2 H, ArH), 6.88–6.84 (m, 4 H, ArH), 6.71–6.68 (m, 4 H, ArH), 3.67 (s, 6 H, OCH₃).

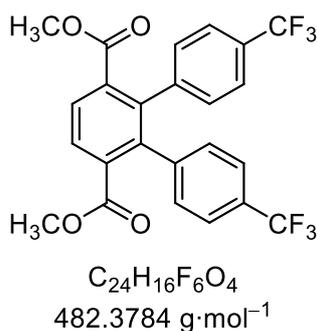
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 169.4 (2 \times C_q), 157.7 (2 \times C_q), 139.8 (2 \times C_q), 136.4 (2 \times C_q), 130.9 (4 \times CH), 130.7 (2 \times C_q), 126.5 (2 \times CH), 112.6 (4 \times CH), 54.8 (2 \times OCH₃).

MS (FAB): m/z (%) = 378.2 (88) [M]⁺, 343.2 (20), 154.0 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z [M]⁺ berechnet für C₂₂H₁₈O₆: 378.1098, gefunden: 378.1099.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2832 (w), 1681 (m), 1611 (w), 1513 (m), 1466 (w), 1215 (w), 1291 (m), 1239 (m), 1177 (w), 1108 (w), 1055 (w), 1031 (w), 923 (w), 847 (w), 808 (w), 790 (w), 765 (w), 738 (w), 644 (w), 530 (w).

4,4''-Bis(trifluoromethyl)-[1,1':2,1''-terphenyl]-3',6'-dicarbonsäuredimethylester (123c):



Nach ASVIV wurden 1.00 g Terephthalat 121b (2.51 mmol, 1.00 Äq.), 1.70 g Boronsäureester 55c (6.25 mmol, 2.49 Äq.), 2.45 g Cs₂CO₃ (7.52 mmol, 3.00 Äq.), 55 mg Pd(OAc)₂ (245 μ mol, 10%_{mol}) sowie 155 mg SPhos (378 μ mol, 15%_{mol}) in einem Gemisch von 30 mL Dioxan und 5 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 5:1) lieferte 991 mg (2.05 mmol, 82%) farbloser Kristalle.

R_f = 0.20 (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.94 (s, 2 H, ArH), 7.41–7.39 (m, 4 H, ArH), 7.06–7.04 (m, 4 H, ArH), 3.57 (s, 6 H, OCH₃).

5. Experimentalteil

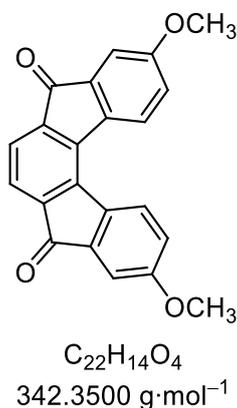
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167.6 ($2\times\text{CO}$), 142.2 ($2\times\text{C}_q$), 140.8 ($2\times\text{C}_q$), 134.8 ($2\times\text{C}_q$), 130.1 ($4\times\text{CH}$), 129.4 (q, $^2J = 32.5$ Hz, $2\times\text{C}_q$), 129.2 ($2\times\text{CH}$), 124.5 (q, $^3J = 3.7$ Hz, $4\times\text{CH}$), 124.1 (q, $^1J = 272.1$ Hz, $2\times\text{CF}_3$), 52.5 ($2\times\text{OCH}_3$).

MS (FAB): m/z (%) = 483.2 (100) $[\text{M}+1]^+$, 463.2 (11), 451.1 (30) $[\text{M}-\text{OCH}_3]^+$, 419.1 (32) $[\text{M}-2\times\text{OCH}_3]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{F}_6$: 483.1026, gefunden: 483.1026.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1731 (s), 1435 (w), 1407 (w), 1322 (s), 1253 (m), 1192 (m), 1151 (s), 1105 (s), 1048 (s), 1020 (m), 964 (m), 849 (m), 740 (m), 680 (w), 609 (w).

3,10-Dimethoxyindeno[2,1-c]fluoren-5,8-dion (110b):



170 mg Terphenyl **123b** (418 μmol , 1.00 Äq.) wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von Gao et al. unter Schutzgas in 8 mL *Eatons-Reagenz* (7.7 Gew.-% P_2O_5 in MeSO_3H) gelöst und 18 h auf 80°C erhitzt.^[235] Nach Abkühlen wurde auf 100 mL Eiswasser gegossen und der ausfallende Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde der Reihe nach mit H_2O , ges. NaHCO_3 -Lösung, H_2O und Aceton gewaschen und im Anschluss im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 75 mg (220 μmol , 52%) eines braunroten Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{CDCl}_3 + 10\%$ TFA): δ (ppm) = 7.89 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.53 (s, 2 H, ArH), 7.38 (d, $^4J = 2.6$ Hz, 2 H, ArH), 7.21 (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, 2 H, ArH), 3.94 (s, 6 H, OCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{CDCl}_3 + 10\%$ TFA): δ (ppm) = 195.7 ($2\times\text{C}_q$), 161.1 ($2\times\text{C}_q$), 141.6 ($2\times\text{C}_q$), 138.0 ($2\times\text{C}_q$), 137.0 ($2\times\text{C}_q$), 136.5 ($2\times\text{C}_q$), 125.8 ($2\times\text{CH}$), 125.5 ($2\times\text{CH}$), 122.7 ($2\times\text{CH}$), 110.9 ($2\times\text{CH}$), 56.2 ($2\times\text{OCH}_3$).

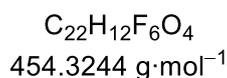
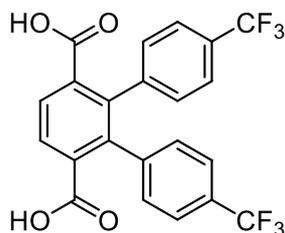
MS (EI): m/z (%) = 342.3 (100) $[\text{M}]^+$, 327.2 (35) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

5. Experimentalteil

HRMS: $m/z [M]^+$ berechnet für $C_{22}H_{14}O_4$: 342.0887, gefunden: 342.0886.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3078 (w), 2847 (w), 1702 (s), 1601 (m), 1479 (s), 1442 (m), 1402 (m), 1340 (w), 1312 (m), 1289 (s), 1253 (m), 1229 (s), 1211 (m), 1112 (w), 1060 (m), 1024 (m), 959 (m), 899 (m), 814 (m), 796 (m), 759 (m), 725 (m), 607 (w), 571 (m), 484 (w), 435 (vw), 407 (vw).

4,4''-Bis(trifluormethyl)-[1,1':2',1''-terphenyl]-3',6'-dicarbonsäure:



500 mg Terphenyl 123c (1.04 mmol, 1.00 Äq.) und 350 mg KOH (6.24 mmol, 6.00 Äq.) wurden in 6 mL Ethylenglykol 15 h auf 160 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde auf 40 mL Wasser gegossen und für 2 h gerührt. Mehrere Spatel Aktivkohle wurden zugesetzt und weitere 10 min kräftig gerührt. Dann wurde abfiltriert und mit 10 mL Wasser nachgespült. Das Filtrat wurde mit konz. HCl angesäuert, entstehender weißer Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 423 mg (931 μmol , 90%) eines leicht beigen Feststoffs erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 13.04 (bs, 2 H, OH), 7.92 (s, 2 H, ArH), 7.48 (d, 3J = 8.1 Hz, 4 H, ArH), 7.21 (d, 3J = 8.0 Hz, 4 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): δ (ppm) = 168.2 (2 \times CO), 142.8 (2 \times C $_q$), 139.4 (2 \times C $_q$), 135.3 (2 \times C $_q$), 130.6 (4 \times CH), 128.3 (2 \times CH), 127.2 (q, 2J = 31.7 Hz, 2 \times C $_q$), 124.2 (q, 1J = 272.0 Hz, 2 \times CF $_3$), 123.9 (q, 3J = 3.8 Hz, 4 \times CH).

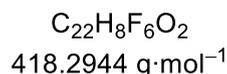
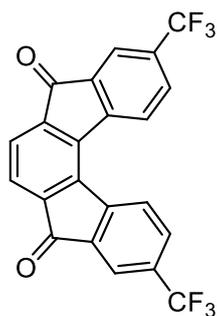
MS (FAB): m/z (%) = 455.1 (30) $[M+1]^+$, 427.2 (45), 419.1 (20), 261.1 (26), 217.0 (100).

HRMS: $m/z [M+1]^+$ berechnet für $C_{22}H_{13}O_4F_6$: 455.0713, gefunden: 455.0710.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1698 (m), 1618 (w), 1470 (w), 1406 (w), 1325 (m), 1292 (w), 1248 (m), 1164 (m), 1107 (m), 1062 (m), 1018 (w), 924 (w), 856 (m), 762 (w), 718 (w), 542 (w), 429 (w).

5. Experimentalteil

3,10-bis(trifluormethyl)indeno[2,1-c]fluorene-5,8-dione (110c):



170 mg der des verseiften 123c (352 μmol , 1.00 \AA q.), 58 mg KI (352 μmol , 1.00 \AA q.), 14 mg PPh_3 (53 μmol , 15% $_{\text{mol}}$) und 9 mg $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$ (18 μmol , 5% $_{\text{mol}}$) wurden analog zu Fukuyama et al. unter Schutzgas in 0.425 mL Piv_2O (393 mg, 2.11 mmol, 6.00 \AA q.) suspendiert und 20 h auf 160 °C erhitzt.^[166] Nach Abkühlen auf RT wurde mit 10 mL DCM verdünnt und über Kieselgur filtriert. Die Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 8:1) und lieferte 56 mg (134 μmol , 38%) eines gelben Feststoffs.

$R_f = 0.21$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.23 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2 H, ArH), 8.11–8.10 (m, 2 H, ArH), 7.98–7.96 (m, 2 H, ArH), 7.85 (s, 2 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 190.4 (2 \times CO), 146.3 (2 \times C $_q$), 140.9 (2 \times C $_q$), 138.3 (2 \times C $_q$), 135.6 (2 \times C $_q$), 132.5 (q, $^2J = 33.8$ Hz, 2 \times C $_q$), 132.3 (t, $^3J = 3.7$ Hz, 2 \times CH), 126.6 (2 \times CH), 124.4 (2 \times CH), 123.4 (q, $^1J = 272.8$ Hz, 2 \times CF $_3$), 122.3 (q, $^3J = 3.7$ Hz, 2 \times CH).

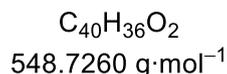
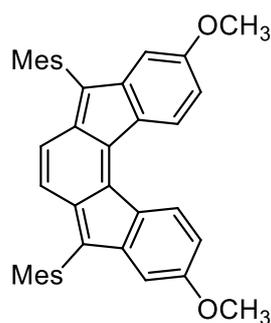
MS (FAB): m/z (%) = 419.1 (25) $[\text{M}+1]^+$, 393.2 (13), 154.1 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_9\text{O}_2\text{F}_6$: 419.0501, gefunden: 419.0503.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1717 (m), 1622 (m), 1598 (w), 1414 (w), 1318 (m), 1267 (m), 1105 (s), 1068 (m), 939 (m), 866 (w), 831 (m), 768 (m), 739 (m), 709 (w), 665 (m), 642 (m), 552 (w), 475 (w), 420 (w).

5. Experimentalteil

5,8-Dimesityl-3,10-dimethoxyindeno[2,1-c]fluoren (111b):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Fix et al.* wurden unter Schutzgas 0.24 mL Mesitylbromid (312 mg, 1.57 mmol, 5.38 Äq.) in 4 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt.^[78] Über einen Zeitraum von 5 min wurden 0.57 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 1.43 mmol, 4.90 Äq.) zugetropft und nach vollendeter Zugabe 20 min gerührt. Diese Lösung wurde dann zu einer auf -78°C gekühlten Suspension aus 100 mg Dion **110b** (292 μmol , 1.00 Äq.) in 12 mL wasserfreiem THF kanüliert und unter Erwärmen auf RT für 15 h gerührt. Nach der Zugabe von 20 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung wurde weitere 10 min gerührt, dann wurde dreimal mit je 25 mL Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wurde 1 h im Hochvakuum belassen und nachfolgend in 20 mL wasserfreies, entgastes Toluol aufgenommen. Nach der Zugabe von 209 mg SnCl_2 (1.10 mmol, 3.70 Äq.) und 0.05 mL Trifluoressigsäure wurde das Reaktionsgefäß verschlossen und 18 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde über Kieselgur filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/DCM 4:1→1:1). Das ölige Produkt wurde in 2 mL DCM aufgenommen und durch Zugabe von MeOH ausgefällt, es wurden 79 mg (144 μmol , 49%) eines schwarzen Pulvers erhalten.

$R_f = 0.38$ (*n*-Hex/DCM, 1:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.92 (d, $^3J = 8.3$ Hz, 2 H, ArH), 6.95 (s, 4 H, MesH), 6.61 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 2 H, ArH), 6.24 (d, $^4J = 2.5$ Hz, 2 H, ArH), 6.02 (s, 2 H, ArH), 3.76 (s, 6 H, OCH_3), 2.34 (s, 6 H, CH_3), 2.14 (s, 12 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 161.0 (2 \times C_q), 148.3 (2 \times C_q), 142.7 (2 \times C_q), 137.8 (2 \times C_q), 137.5 (2 \times C_q), 137.3 (4 \times C_q), 137.0 (2 \times C_q), 130.0 (2 \times C_q), 129.3 (2 \times C_q), 128.3 (4 \times CH), 126.1 (2 \times CH), 121.2 (2 \times CH), 110.5 (2 \times CH), 108.5 (2 \times CH), 55.6 (2 \times OCH_3), 21.3 (2 \times CH_3), 20.5 (4 \times CH_3).

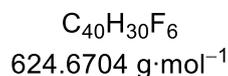
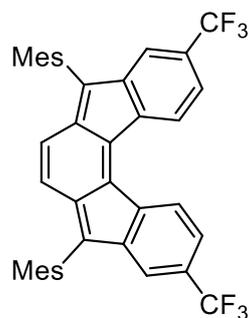
5. Experimentalteil

MS (EI): m/z (%) = 548.3 (100) $[M]^+$.

HRMS: m/z $[M]^+$ berechnet für $C_{40}H_{36}O_2$: 548.2710, gefunden: 548.2712.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2912 (w), 1595 (m), 1460 (m), 1428 (m), 1340 (w), 1287 (w), 1213 (m), 1125 (m), 1030 (m), 849 (m), 808 (m), 692 (w), 654 (w), 623 (w), 546 (w).

5,8-Dimesityl-3,10-bis(trifluormethyl)indeno[2,1-c]fluoren (111c):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Fix et al.* ^[78] wurden unter Schutzgas 0.291 mL Mesitylbromid (378 mg, 1.90 mmol, 5.40 Äq.) in 5 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Über einen Zeitraum von 5 min wurden 0.7 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 1.76 mmol, 5.00 Äq.) zugetropft und nach vollendeter Zugabe 20 min gerührt. Diese Lösung wurde dann zu einer auf -78°C gekühlten Suspension aus 147 mg Dion 110c (351 μmol , 1.00 Äq.) in 15 mL wasserfreiem THF kanüliert und unter Erwärmen auf RT für 15 h gerührt. Nach der Zugabe von 25 mL gesättigter NH_4Cl -Lösung wurde weitere 10 min gerührt, dann wurde dreimal mit je 30 mL Et_2O extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wurde 1 h im Hochvakuum belassen und nachfolgend in 20 mL wasserfreies, entgastes Toluol aufgenommen. Nach der Zugabe von 200 mg SnCl_2 (1.05 mmol, 3.00 Äq.) und 0.05 mL Trifluoressigsäure wurde das Reaktionsgefäß verschlossen und 18 h bei 50°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde über Kieselgur filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/DCM 4:1). Das ölige Produkt wurde im Hochvakuum bei 200°C von verbliebenem Mesitylbromid befreit, es wurden 81 mg (130 μmol , 37%) eines schwarzen Pulvers erhalten.

$R_f = 0.28$ (*n*-Hex/DCM, 4:1)

5. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8.14 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, ArH), 7.44 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, ArH), 7.00 (s, 4 H, MesH), 6.91 (s, 2 H, ArH), 6.22 (s, 2 H, ArH), 2.37 (s, 6 H, CH_3), 2.13 (s, 12 H, CH_3).

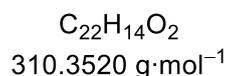
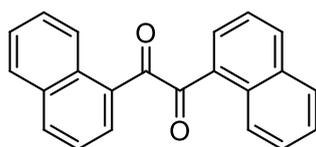
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 146.9 ($2 \times \text{C}_q$), 143.9 ($2 \times \text{C}_q$), 139.1 ($2 \times \text{C}_q$), 138.2 ($2 \times \text{C}_q$), 137.5 ($2 \times \text{C}_q$), 137.0 ($4 \times \text{C}_q$), 131.61 (q, $^2J = 32.4$ Hz, $2 \times \text{C}_q$), 128.9 ($2 \times \text{C}_q$), 128.6 ($4 \times \text{CH}$), 125.14 ($2 \times \text{CH}$), 124.12 (q, $^1J = 272.3$ Hz, $2 \times \text{CF}_3$), 123.85 (q, $^3J = 3.9$ Hz, $2 \times \text{CH}$), 121.7 ($2 \times \text{CH}$), 118.3 (q, $^3J = 3.9$ Hz, $2 \times \text{CH}$), 21.3 ($2 \times \text{CH}_3$), 20.4 ($4 \times \text{CH}_3$). Ein C_q -Paar nicht beobachtet.

MS (FAB): m/z (%) = 624.2 (100) $[\text{M}]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}]^+$ berechnet für $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{F}_6$: 624.2246, gefunden: 624.2247.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2917 (w), 1612 (w), 1424 (w), 1357 (m), 1315 (m), 1264 (m), 1166 (m), 1121 (m), 1055 (m), 1031 (m), 955 (m), 893 (w), 849 (w), 821 (m), 720 (m), 679 (w), 650 (w), 628 (w), 557 (w).

1,2-Dinaphth-1-ylethan-1,2-dion (114b):



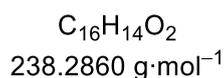
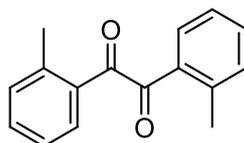
In Analogie zu einer Vorschrift von *Kimet al.* wurden 139 mg Vinylencarbonat (1.61 mmol, 1.00 Äq.), 1.00 g Naphthylbromid **112b** (4.83 mmol, 3.00 Äq.), 1.15 g Cs_2CO_3 (3.54 mmol, 2.20 Äq.), 36 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (161 μmol , 10% $_{\text{mol}}$) und 84 mg PPh_3 (322 μmol , 20% $_{\text{mol}}$) unter Schutzgas in 2.5 mL DMF zusammengegeben und 3 h auf 120 °C erhitzt.^[153] Nach Abkühlen auf RT wurden 20 mL Wasser zugegeben und dreimal mit je 20 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 30 mL Wasser und einmal mit 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 5:1) und lieferte 318 mg (1.02 mmol, 63%) eines gelblichen Feststoffs. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[236]

$R_f = 0.30$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

5. Experimentalteil

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.37–9.35 (m, 2 H, ArH), 8.13 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2 H, ArH), 8.03 (dd, $^3J = 7.3$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, ArH), 7.96 (dd, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.76 (ddd, $^3J = 8.6$ Hz, $^3J = 6.9$ Hz, $^3J = 1.5$ Hz, 2 H, ArH), 7.64 (ddd, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, $^4J = 1.3$ Hz, 2 H, ArH), 7.49 (dd, $^3J = 8.2$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, 2 H, ArH).

1,2-Di-*o*-tolylethan-1,2-dion (114a):

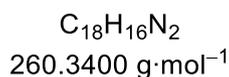
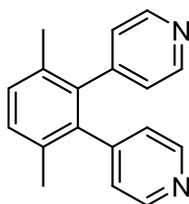


In Analogie zu einer Vorschrift von *Kimet al.* wurden 139 mg Vinylencarbonat (1.61 mmol, 1.00 Äq.), 826 mg *o*-Bromtoluol (112a) (4.83 mmol, 3.00 Äq.), 1.15 g Cs_2CO_3 (3.54 mmol, 2.20 Äq.), 36 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (161 μmol , 10% $_{\text{mol}}$) und 84 mg PPh_3 (322 μmol , 20% $_{\text{mol}}$) unter Schutzgas in 2.5 mL DMF zusammengegeben und 3 h auf 120 °C erhitzt.^[153] Nach Abkühlen auf RT wurden 20 mL Wasser zugegeben und dreimal mit je 20 mL EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden dreimal mit je 30 mL Wasser und einmal mit 30 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 10:1) und lieferte 187 mg (785 μmol , 49%) eines gelblichen Feststoffs. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[236]

$R_f = 0.34$ (*n*-Hex/EtOAc, 4:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 7.67 (dd, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 1.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.49 (td, $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.35 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, ArH), 7.30–7.26 (m, 2 H), 2.71 (s, 6 H, ArH).

4,4'-(3,6-Dimethyl-1,2-phenylen)dipyridin (130):



5. Experimentaltteil

Nach **ASV IV** wurden 1.81 g Triflat **127** (5.43 mmol, 1.00 Äq.), 2.00 g *p*-Pyridinboronsäure **124** (16.3 mmol, 2.49 Äq.), 7.07 g Cs₂CO₃ (21.7 mmol, 4.00 Äq.), 112 mg Pd(OAc)₂ (543 μmol, 10%_{mol}) sowie 335 mg SPhos (815 μmol, 15%_{mol}) in einem Gemisch von 56 mL Dioxan und 9 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 2:1→1:1 +2% Et₃N) lieferte 753 mg (2.89 mmol, 53%) farblosen Feststoffs.

$R_f = 0.12$ (*n*-Hex/EtOAc, 1:1 +2% Et₃N)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.42–8.40 (m, 4 H, ArH), 7.25 (s, 2 H, ArH), 6.91–6.89 (m, 4 H, ArH), 2.06 (s, 6 H, CH₃).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 149.5 (4×CH), 148.5 (2×C_q), 138.0 (2×C_q), 133.2 (2×C_q), 130.0 (2×CH), 125.2 (4×CH), 20.6 (2×CH₃).

MS (FAB): m/z (%) = 261.2 (100) [M+1]⁺.

HRMS: m/z [M]⁺ berechnet für C₁₈H₁₇N₂: 261.1386, gefunden: 261.1388.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2921 (w), 1597 (w), 1541 (w), 1467 (w), 1405 (w), 1250 (m), 1172 (m), 1049 (m), 1033 (m), 992 (w), 860 (w), 815 (w), 800 (m), 678 (w), 640 (m), 623 (m), 579 (w), 536 (w), 446 (w).

2,2',6,6'-Tetrabrom-1,1'-biphenyl (**134**):



C₁₂H₆Br₄
469.7960 g·mol⁻¹

Nach einer Vorschrift von Perron et al. wurden unter Schutzgas 5.80 mL *N,N*-Diisopropylamin (4.19 g, 41.4 mmol, 1.00 Äq.) in 80 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf –78 °C gekühlt.^[169] Über 20 min wurden 16.6 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 41.4 mmol, 1.00 Äq.) zugetropft und nach beendeter Zugabe wurde weitere 40 min gerührt. Unter fortgesetzter Kühlung wurden 5.00 mL 1,3-Dibrombenzol (**53**) (9.76 g, 41.4 mmol, 1.00 Äq.) über 20 min zugetropft und nachfolgend wurde 2 h gerührt. Dann wurde eine separat unter Schutzgas bereitete Lösung aus 1.85 g CuCN (20.7 mmol, 0.500 Äq.) und 877 mg LiCl (20.7 mmol, 0.500 Äq.) in 45 mL wasserfreiem THF langsam über eine Kanüle zugegeben und weitere 2 h bei –78 °C gerührt. 6.71 g Benzochinon (62.1 mmol, 1.50 Äq.)

5. Experimentalteil

wurden portionsweise im Argongegenstrom zugegeben und das Reaktionsgemisch anschließend über Nacht auf RT erwärmt. Zur Aufarbeitung wurden 30 mL Wasser zugegeben, nochmals 10 min gerührt und dreimal mit je 200 mL Et₂O extrahiert. Nach zweimaligem Waschen der organischen Phase mit je 150 mL Wasser, wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (*n*-Pentan) und nachfolgende Umkristallisation aus ca. 75 mL Acetonitril aufgereinigt. Es wurden 4.10 g (8.73 mmol, 42%) farbloser, nadelförmiger Kristalle erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[237]

$R_f = 0.34$ (*n*-Pentan)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.67 (d, ³J = 8.1 Hz, 4 H, ArH), 7.17 (t, ³J = 8.1 Hz, 2 H, ArH).

4,5-Dibrom-9H-fluoren-9-on (135):



C₁₃H₆Br₂O
337.9980 g·mol⁻¹

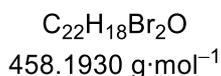
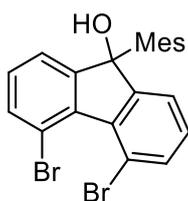
In Anlehnung an eine Vorschrift von Oyama et al. wurden unter Schutzgas 3.00 g Tetrabrombiphenyl **134** (6.39 mmol, 1.00 Äq.) in 75 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf -78 C° gekühlt.^[173] Über 30 min wurden 5.60 mL *n*-BuLi-Lösung (2.5M in *n*-Hex, 14.0 mmol, 2.19 Äq.) zugetropft und nach beendeter Zugabe wurde weitere 40 min gerührt. Unter fortgesetzter Kühlung wurden auf einmal 1.50 mL Chlorameisensäuremethylester (1.83 g, 19.4 mmol, 3.00 Äq.) zugegeben und nachfolgend wurde 2 h gerührt. Dann wurde auf RT erwärmt, 50 mL Wasser zugegeben und nochmals 10 min gerührt. Nach dreimaliger Extraktion mit je 50 mL DCM wurde die organische Phase über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/DCM, 2:1). Es wurden 1.67 g (4.94 mmol, 77%) eines gelben Feststoffs erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[173]

$R_f = 0.27$ (*n*-Hex/DCM, 2:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.75 (dd, ³J = 8.0 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, ArH), 7.72 (dd, ³J = 7.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, ArH), 7.23 (dd, ³J = 8.0 Hz, ³J = 7.2 Hz, 2 H, ArH).

5. Experimentalteil

4,5-Dibrom-9-mesityl-9H-fluoren-9-ol (136):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Vougioukalakis* et al. wurden unter Schutzgas 800 mg Fluorenol 135 (2.37 mmol, 1.00 Äq.) in 20 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt.^[238] Über 5 min wurden 3.60 mL MesMgBr-Lösung (1M in THF, 3.60 mmol, 1.52 Äq.) zugetropft, nach vollendeter Zugabe wurde die Kühlung entfernt und für 15 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 30 mL ges. NH₄Cl-Lösung wurden nochmals 10 min gerührt, dann erfolgte eine dreimalige Extraktion mit je 30 mL Et₂O. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (*n*-Hex/DCM 2:1) und nachfolgende Umkristallisation aus ca. 22 mL *n*-Hex. Es wurden 940 mg (2.05 mmol, 86%) farblose, nadelförmige Kristalle erhalten.

$R_f = 0.15$ (*n*-Hex/DCM, 2:1)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.62 (dd, ³J = 7.9 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, ArH), 7.23 (dd, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 2 H, ArH), 7.13 (t, ³J = 7.6 Hz, 2 H, ArH), 6.97 (s, 1 H, MesH), 6.62 (s, 1 H, MesH), 2.90 (s, 3 H, CH₃), 2.24 (s, 3 H, CH₃), 2.08 (s, 1 H, OH), 1.25 (s, 3 H, CH₃).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 154.7 (2×C_q), 139.0 (C_q), 138.7 (2×C_q), 136.8 (C_q), 136.2 (C_q), 136.1 (2×CH), 134.4 (C_q), 132.7 (CH), 131.1 (CH), 130.5 (2×CH), 123.0 (2×CH), 116.7 (2×C_q), 85.9 (C_q), 25.8 (CH₃), 21.6 (CH₃), 20.7 (CH₃).

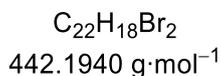
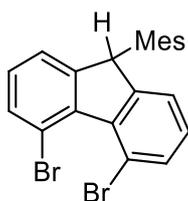
MS (FAB): m/z (%) = 458.0 (15) [M]⁺, 441.0 (100) [M-OH]⁺, 379.1 (15) [M-Br]⁺, 377.1 (15) [M-Br]⁺, 361.1 (27), 338.9 (30) [M-Mes]⁺, 280.1 (21), 266.1 (16).

HRMS: m/z [M]⁺ berechnet für C₂₂H₁₈O⁷⁹Br⁸¹Br: 457.9698, gefunden: 457.9701.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3555 (w), 2966 (w), 1609 (w), 1556 (w), 1479 (w), 1454 (w), 1417 (w), 1400 (m), 1379 (w), 1237 (w), 1210 (w), 1191 (w), 1168 (w), 1103 (m), 1049 (w), 1007 (m), 937 (w), 901 (w), 852 (m), 793 (m), 770 (m), 739 (m), 705 (w), 693 (m).

5. Experimentalteil

4,5-Dibrom-9-mesityl-9H-fluoren (137):



Aus Fluorenol 136: In Anlehnung an eine Vorschrift von *Vougioukalakis et al.* wurden unter Schutzgas 930 mg Fluorenol 136 (2.03 mmol, 1.00 Äq.) und 0.65 mL Triethylsilan (473 mg, 4.06 mmol, 2.00 Äq.) in 13 mL wasserfreiem DCM vorgelegt und auf 0 °C gekühlt.^[238] Über 5 min wurden 0.50 mL BF₃·OEt₂ (575 mg, 4.05 mmol, 2.00 Äq.) zugetropft und nach vollendeter Zugabe 1 h bei 0 °C gerührt. Nach der Zugabe von 10 mL ges. Na₂CO₃- und 20 mL ges. NaCl-Lösung wurde nochmals 10 min gerührt, dann wurden die Phasen getrennt und zwei weitere Male mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung des Rohproduktes erfolgte durch Säulenchromatographie (*n*-Hex) und nachfolgende Umkristallisation aus ca. 10 mL Acetonitril. Es wurden 504 mg (1.14 mmol, 56%) leicht rosafarbener, nadelförmiger Kristalle erhalten.

Aus Fluorenol 135: In Anlehnung an eine Vorschrift von *Horii et al.* wurden 1.07 g Fluorenol 135 (3.17 mmol, 1.00 Äq.), 28 mg wasserfreies FeCl₃ (158 µmol, 5%_{mol}), 0.44 mL Me₃SiCl (379 mg, 3.49 mmol, 1.10 Äq.) und 0.535 mL Et₃SiH (391 mg, 3.36 mmol, 1.06 Äq.) unter Schutzgas in 2.14 mL wasserfreiem Mesitylen zusammengegeben.^[177] Das Gemisch wurde 2 h bei RT und nachfolgend 5 h bei 50 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurden 10 mL Wasser zugegeben und es wurde dreimal mit je 15 mL DCM extrahiert. Es wurde zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte durch Säulenchromatographie (*n*-Hex) und nachfolgende Umkristallisation aus ca. 19 mL Acetonitril. Es wurden 958 mg (2.17 mmol, 68%) leicht rosafarbener, nadelförmiger Kristalle erhalten.

$R_f = 0.18$ (*n*-Hex)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.67–7.65 (m, 2 H, ArH), 7.15–7.10 (m, 4 H, ArH), 7.01 (s, 1 H, MesH), 6.67 (s, 1 H, MesH), 5.51 (s, 1 H, CH), 2.62 (s, 3 H, CH₃), 2.28 (s, 3 H, CH₃), 1.09 (s, 3 H, CH₃).

5. Experimentalteil

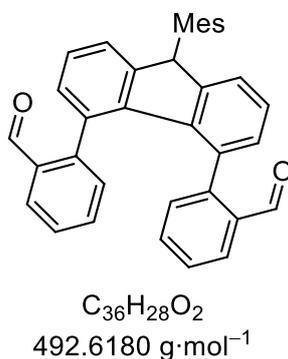
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 151.1 ($2\times\text{C}_q$), 139.7 ($2\times\text{C}_q$), 137.8 (C_q), 137.0 (C_q), 134.2 ($2\times\text{CH}$), 133.3 (C_q), 130.9 (CH), 129.1 (CH), 129.0 ($2\times\text{CH}$), 122.6 ($2\times\text{CH}$), 116.4 ($2\times\text{C}_q$), 50.6 (CH), 21.8 (CH_3), 21.0 (CH_3), 18.9 (CH_3). Ein C_q nicht beobachtet.

MS (FAB): m/z (%) = 442.0 (10) $[\text{M}]^+$, 363.1 (10) $[\text{M}-\text{Br}]^+$, 322.9 (8) $[\text{M}-\text{Mes}]^+$, 105.1 (100).

HRMS: m/z $[\text{M}]^+$ berechnet für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}^{79}\text{Br}^{81}\text{Br}$: 441.9749, gefunden: 441.9749.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2961 (w), 2914 (w), 1707 (vw), 1553 (w), 1479 (w), 1454 (w), 1399 (w), 1279 (w), 1161 (w), 1121 (vw), 1102 (m), 1014 (w), 934 (vw), 905 (w), 854 (w), 815 (w), 773 (w), 754 (m), 705 (w), 680 (w), 666 (w), 618 (w), 560 (w), 544 (w), 507 (w), 472 (vw), 444 (w).

2,2'-(9-Mesityl-9H-fluoren-4,5-diyl)dibenzaldehyd (139):



Nach ASVI wurden 200 mg Fluoren 137 (452 μmol , 1.00 Äq.), 170 mg 2-Formylphenylboronsäure 138 (1.13 mmol, 2.50 Äq.), 220 mg Na_2CO_3 (2.06 mmol, 4.56 Äq.) sowie 18 mg $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (26 μmol , 6% $_{\text{mol}}$) in einem Gemisch von 5 mL THF und 4 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung ($n\text{-Hex}$ /EtOAc, 10:1) lieferte 125 mg (254 μmol , 56%) eines weißen Feststoffs. Das Produkt wurde als Mischung verschiedener Atropisomere erhalten.

$R_f = 0.38$ ($n\text{-Hex}$, EtOAc)

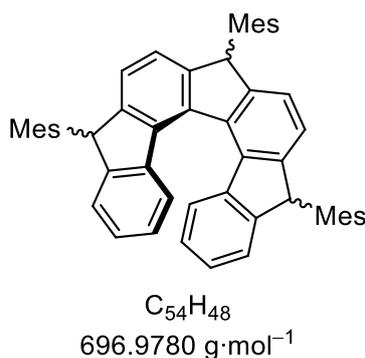
MS (FAB): m/z (%) = 493.3 (16) $[\text{M}+1]^+$, 475.3 (28), 474.3 (23) 154.0 (100) [3-NBA].

HRMS: m/z $[\text{M}]^+$ berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_2$: 492.2084, gefunden: 492.2085.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 1689 (m), 1594 (w), 1447 (w), 1392 (w), 1247 (w), 1194 (w), 829 (w), 757 (m), 715 (w), 644 (w).

5. Experimentalteil

1,4,7-Trimesityl-4,7-dihydro-1*H*-cyclopenta[1,2-*c*:4,3-*c'*]difluoren (144):



In Anlehnung an eine Vorschrift von *Sharma et al.* wurden unter Schutzgas 115 mg Fluoren **139** (233 μmol , 1.00 Äq.) in 6 mL wasserfreiem THF vorgelegt und auf 0 °C gekühlt.^[175] Über 5 min wurden 1.15 mL MesMgBr-Lösung (1M in THF, 1.15 mmol, 4.94 Äq.) zugetropft, nach vollendeter Zugabe wurde die Kühlung entfernt und für 15 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 20 mL ges. NH_4Cl -Lösung wurde nochmals 10 min gerührt, dann erfolgte eine dreimalige Extraktion mit je 25 mL DCM. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde in 25 mL wasserfreies DCM aufgenommen und auf 0 °C gekühlt. Über 5 min erfolgte die Zugabe von 0.15 mL $\text{BF}_3\cdot\text{OEt}_2$ (173 mg, 1.22 mmol, 5.31 Äq.), dann wurde für 1 h bei RT gerührt. 25 mL gesättigte NH_4Cl -Lösung wurden zugegeben und es wurde weitere 10 min gerührt bevor die Phasen getrennt und die wässrige noch zweimal mit je 20 mL DCM extrahiert wurde. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösemittel befreit. Die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex/DCM 4:1). Das ölige Produkt wurde in 2 mL DCM aufgenommen und durch Zugabe von MeOH ausgefällt, es wurden 117 mg (167 μmol , 63%) eines weißen Pulvers erhalten. Das Produkt wurde als Mischung verschiedener Isomere erhalten.

$R_f = 0.17$ (*n*-Hex/DCM, 4:1)

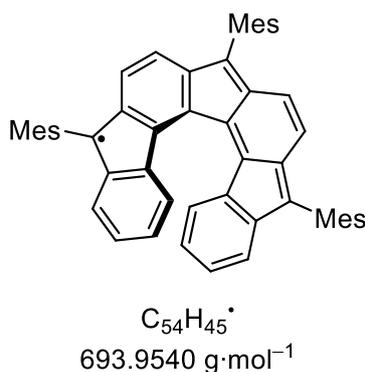
MS (FAB): m/z (%) = 696.4 (100) $[\text{M}]^+$, 578.3 (34), 577.3 (75) $[\text{M}-\text{Mes}]^+$, 576.3 (30), 458.2 (15) $[\text{M}-2\times\text{Mes}]^+$.

HRMS: m/z $[\text{M}]^+$ berechnet für $C_{54}H_{48}$: 696.3751, gefunden: 696.3752.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2914 (vw), 1611 (vw), 1447 (w), 1401 (vw), 1377 (vw), 1342 (vw), 1016 (vw), 849 (w), 814 (vw), 774 (w), 732 (m), 709 (w), 661 (vw), 632 (vw), 551 (vw), 439 (vw).

5. Experimentalteil

5,8,11-Tris(2,4,6-trimethylphenyl)cyclopenta[1,2-c:4,3-c']difluoren-5-yl (145):



In Anlehnung an eine Vorschrift von Yang et al. wurden unter Schutzgas 100 mg der Verbindung **144** (144 μmol , 1.00 $\text{\AA}q.$) und 229 mg KO^tBu (2.04 mmol, 14.2 $\text{\AA}q.$) in 7 mL wasserfreiem THF gelöst und für 16 h auf 60 °C erhitzt.^[168] Nach Abkühlen auf RT erfolgte die Zugabe von 160 mg *p*-Chloranil (649 μg , 4.51 $\text{\AA}q.$), eine kurze Rührzeit von 4 min und das Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung (*n*-Hex/DCM 4:1) konnten 84 mg (121 μmol , 84%) eines schwarzen Feststoffs erhalten werden. Erneute Aufnahme in 2 mL entgastes Chloroform, welches im Anschluss mit 3 mL entgastem MeOH überschichtet wurde, lieferte nach wenigen Tagen ungestörter Diffusion schwarze, stabförmige und für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle.

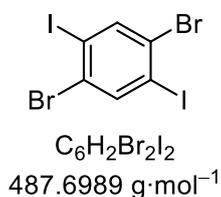
$R_f = 0.35$ (*n*-Hex/DCM)

MS (FAB): m/z (%) = 694.4 (20) $[M+1]^+$, 136.0 (100).

HRMS: m/z $[M]^+$ berechnet für $C_{54}H_{45}$: 693.3516, gefunden: 693.3518

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2962 (w), 2914 (w), 1610 (w), 1459 (w), 1442 (w), 1376 (w), 1347 (w), 1260 (w), 1189 (w), 1140 (w), 1090 (w), 1014 (w), 941 (w), 847 (w), 807 (m), 793 (m), 745 (m), 692 (m), 549 (w).

1,4-Dibrom-2,5-diiodbenzol (151):



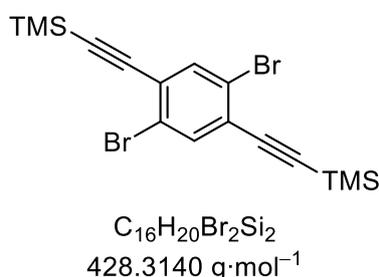
15.0 g 1,4-Dibrombenzol (**150**) (63.6 mmol, 1.00 $\text{\AA}q.$) wurden in Anlehnung an eine Vorschrift von Martinez et al. einem Druckrohr in 120 mL H_2SO_4 (96%) suspendiert und auf 60 °C erhitzt. 62.0 g Iod

5. Experimentalteil

(244 mmol, 3.80 mmol) wurden vorsichtig zugegeben, dann wurde das Reaktionsgefäß verschlossen und 24 h auf 130 °C erhitzt (An der Gefäßwand resublimiertes Iod wurde alle 2 h durch Schütteln der Apparatur wieder in die Reaktionslösung eingebracht).^[179] Nach Abkühlen auf RT wurde auf 300 mL Eiswasser gegossen und abfiltriert. Der feste Rückstand wurde in DCM aufgenommen, verbliebenes Iod wurde durch eine 10%-Metabisulfit-Lösung entfernt. Die organische Phase wurde zweimal mit 10%-Metabisulfit-Lösung, zweimal mit ges. NaHCO₃-Lösung und zweimal mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die vollständige Aufreinigung erfolgte durch Umkristallisation aus Benzol und lieferte 14.9 g (30.6 mmol, 48%) eines farblosen feinkristallinen Feststoffs. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[179]

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.04 (s, 2 H, ArH).

((2,5-Dibrom-1,4-phenylen)bis(ethin-2,1-diyl))bis(trimethylsilan) (152):



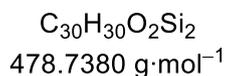
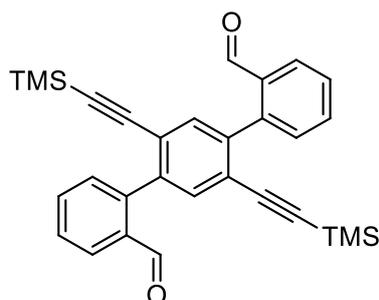
Nach einer Vorschrift von Marsden et al. wurden 4.00 g Diiodid 151 (8.20 mmol, 1.00 Äq.) unter Schutzgas in einem Gemisch von 40 mL wasserfreiem THF und 40 mL *N,N*-Diisopropylamin gelöst, dann wurde 15 min im Ultraschallbad entgast.^[180] Nachfolgend wurden 2.50 mL TMS-Acetylen (1.77 g, 18.0 mmol, 2.20 Äq.), 190 mg CuI (1.00 mmol, 12%_{mol}) und 580 mg Pd(PPh₃)₄ (500 μ mol, 6%_{mol}) hinzugefügt und 15 h bei RT gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Nach Filtrieren über Kieselgur wurde das Lösemittel erneut entfernt, die vollständige Aufreinigung erfolgte säulenchromatographisch (*n*-Hex). Es wurden 2.76 g (6.35 mmol, 77%) eines farblosen Feststoffs erhalten. Die NMR-Daten stimmen mit der Literatur überein.^[180]

$R_f = 0.43$ (*n*-Hex)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7.67 (s, 2 H, ArH), 0.27 (s, 18 H, CH₃).

5. Experimentalteil

2',5'-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-[1,1':4',1''-terphenyl]-2,2''-dicarbaldehyd (153):



Nach **ASV IV** wurden 1.00 g Dibromid **152** (2.33 mmol, 1.00 Äq.), 700 mg 2-Formylphenylboronsäure (4.67 mmol, 2.00 Äq.), 1.91 g Cs_2CO_3 (5.86 mmol, 2.52 Äq.), 26 mg $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (116 μmol , 5%_{mol}) sowie 100 mg SPhos (244 μmol , 10%_{mol}) in einem Gemisch von 30 mL Dioxan und 5 mL Wasser umgesetzt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (*n*-Hex/EtOAc, 10:1) lieferte 838 mg (1.75 mmol, 75%) eines hellbraunen Feststoffs.

$R_f = 0.28$ (*n*-Hex/EtOAc, 10:1)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.93 (s, 2 H, CHO), 8.06 (dd, $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz, 2 H, ArH), 7.67 (t, $^3J = 7.5$ Hz, 2 H, ArH), 7.58–7.53 (m, 4 H, ArH), 7.42 (t, $^3J = 7.9$ Hz, 2 H, ArH), 0.01 (s, 18 H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 191.4 (CHO), 191.2 (CHO), 142.6 ($2\times\text{C}_q$), 140.9 ($2\times\text{C}_q$), 134.3 ($2\times\text{C}_q$), 133.7 ($2\times\text{CH}$), 133.5 ($2\times\text{CH}$), 131.2 ($2\times\text{CH}$), 128.7 ($2\times\text{CH}$), 127.2 ($2\times\text{CH}$), 124.0 ($2\times\text{C}_q$), 102.6 ($2\times\text{C}_q$), 102.5 ($2\times\text{C}_q$), -0.6 ($6\times\text{CH}_3$).

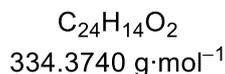
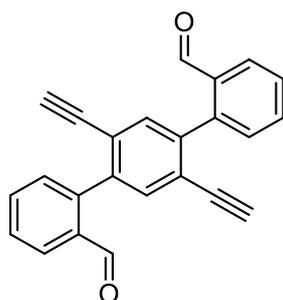
MS (FAB): m/z (%) = 479.3 (60) $[\text{M}+1]^+$, 463.2 (100) $[\text{M}-\text{O}]^+$, 411.3 (53), 389.2 (45), 379.3 (30), 361.2 (42), 313.1 (37), 289.1 (42).

HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{O}_2^{28}\text{Si}_2$: 479.1857, gefunden: 479.1855.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2958 (w), 2898 (w), 2840 (w), 2750 (w), 2161 (w), 1692 (m), 1596 (w), 1503 (w), 1473 (w), 1447 (w), 1397 (w), 1378 (w), 1287 (w), 1249 (m), 1234 (w), 1195 (m), 1100 (w), 839 (m), 759 (m), 709 (w), 637 (w), 624 (m), 537 (w).

5. Experimentalteil

2',5'-Diethinyl-[1,1':4',1''-terphenyl]-2,2''-dicarbaldehyd:



300 mg Terphenyl 153 (627 μmol , 1.00 Äq.) wurden in einem Gemisch von 6.5 mL *n*-Hex, 3.2 mL THF, 12.8 mL MeOH und 1.28 mL ges. K_2CO_3 -Lösung 4 bei RT gerührt. Dann wurde unter vermindertem Druck das Lösemittel entfernt und in 10 mL Wasser und 10 mL DCM aufgenommen. Nach Trennen der Phasen wurde noch zweimal mit je 10 mL DCM extrahiert, dann wurde die vereinigte organische Phase zweimal mit Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck erfolgte die vollständige Aufreinigung säulenchromatographisch (*n*-Hex/EtOAc, 10:1 \rightarrow 1:1). Es wurden 190 mg (568 μmol , 91%) eines braunen Feststoffs erhalten.

$R_f = 0.18$ (*n*-Hex/EtOAc, 10:1)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 9.96 (s, 2 H, CHO), 8.07 (d, $^3J = 7.8$ Hz, 2 H, ArH), 7.70 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 2 H, ArH), 7.61–7.57 (m, 4 H, ArH), 7.45 (t, $^3J = 9.2$ Hz, 2 H, ArH), 3.08 (s, 2 H, CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 191.4 (CHO), 191.2 (CHO), 142.2 ($2\times\text{C}_q$), 140.9 ($2\times\text{C}_q$), 134.6 ($2\times\text{CH}$), 134.1 ($2\times\text{C}_q$), 133.9 (CH), 133.8 (CH), 131.2 (CH), 131.1 (CH), 129.0 ($2\times\text{CH}$), 127.8 ($2\times\text{CH}$), 123.2 ($2\times\text{C}_q$), 84.1 ($2\times\text{CH}$), 81.21 ($2\times\text{C}_q$).

MS (FAB): m/z (%) = 335.1 (10) $[\text{M}+1]^+$, 195.0 (35), 154.0 (100).

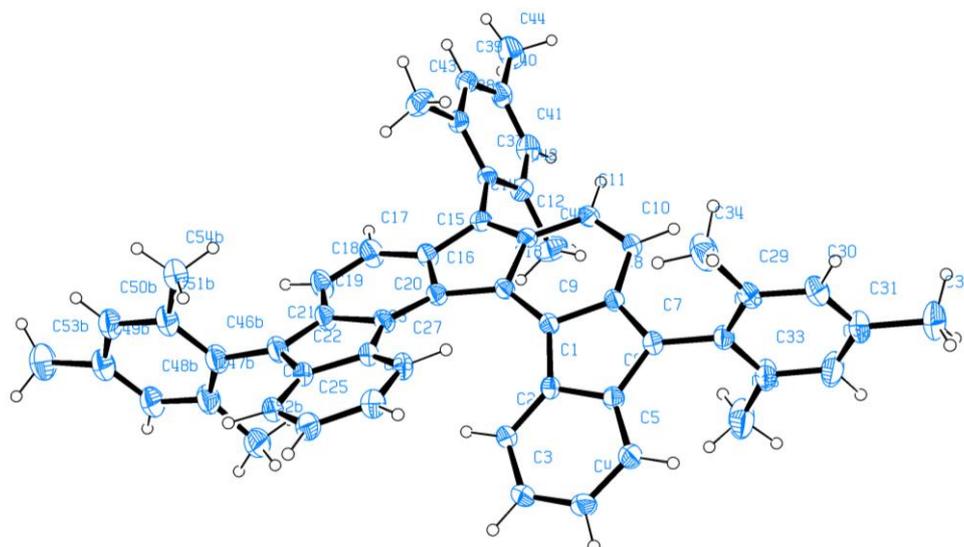
HRMS: m/z $[\text{M}+1]^+$ berechnet für $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_2$: 335.1067, gefunden: 335.1066.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3265 (w), 2847 (w), 1687 (m), 1596 (m), 1447 (w), 1397 (w), 1374 (w), 1231 (w), 1196 (w), 934 (w), 825 (w), 773 (m), 750 (m), 670 (m), 635 (m), 530 (w), 436 (w).

5. Experimentalteil

5.4. Kristallographischer Anhang

5,8,11-Tris(2,4,6-trimethylphenyl)cyclopenta[1,2-*c*:4,3-*c'*]difluoren-5-yl (145):



Kristalldaten:

Empirical Formula	$C_{54.75}H_{45.75}Cl_{2.25}$
Formula Weight	783.42
Temperature / K	200(2)
Crystall system	monoclinic
Space group	$P2_1/c$
$a / \text{\AA}$	20.2500(7)
$b / \text{\AA}$	25.6491(8)
$c / \text{\AA}$	17.0445(6)
$\alpha / ^\circ$	90
$\beta / ^\circ$	105.088(3)
$\gamma / ^\circ$	90
Volumen / \AA^3	8547.6(5)
Z	8
$\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.218
μ / mm^{-1}	0.204
$F(000)$	3300.0
Crystal size / mm^3	0.2×0.2×0.15
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2θ range for data collection / $^\circ$	2.62 to 50.998
Index ranges	$-24 \leq h \leq 19, -27 \leq k \leq 31, -20 \leq l \leq 20$
Reflections collected	35392
Independent reflections	15869 [$R_{\text{int}} = 0.0423, R_{\text{sigma}} = 0.0619$]
Data / restraints / parameters	15869 / 2470 / 1401
Goodness-of-fit on F^2	1.017
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0712, \omega R_2 = 0.1575$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1428, \omega R_2 = 0.1987$
Largest diff. Peak / hole / $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.38/−0.41

6. Literaturverzeichnis

- [1] N. Chouaieb, A. Goriely, J. H. Maddocks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 9398–9403.
- [2] C.-F. Chen, Y. Shen, *Helicene Chemistry. From Synthesis to Applications*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2017**.
- [3] H. G. Zachmann, A. Jüngel, *Mathematik für Chemiker*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [4] M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 968–1006.
- [5] M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4765–4770.
- [6] Y. Shen, C.-F. Chen, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1463–1535.
- [7] R. H. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1974**, *13*, 649–660.
- [8] K. Mori, T. Murase, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6847–6851.
- [9] V. Gold, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [10] P. M. Giles, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 587–643.
- [11] H. Wynberg, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 65–73.
- [12] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385–415.
- [13] R. H. Janke, G. Haufe, E.-U. Würthwein, J. H. Borkent, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6031–6035.
- [14] J. Barroso, J. L. Cabellos, S. Pan, F. Murillo, X. Zarate, M. A. Fernandez-Herrera, G. Merino, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 188–191.
- [15] G. Portella, J. Poater, J. M. Bofill, P. Alemany, M. Solà, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2509–2521.
- [16] D. J. Wolstenholme, C. F. Matta, T. S. Cameron, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8803–8813.
- [17] M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3420–3421.
- [18] R. Amemiya, M. Yamaguchi, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 26–35.
- [19] T. Verbiest, S. V. Elshocht, M. Kauranen, L. Hellemans, J. Snauwaert, C. Nuckolls, T. J. Katz, A. Persoons, *Science* **1998**, *282*, 913–915.
- [20] Y.-H. Tian, G. Park, M. Kertesz, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3266–3277.
- [21] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [22] W.-L. Zhao, M. Li, H.-Y. Lu, C.-F. Chen, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13793–13803.
- [23] M. Flammang-Barbieux, J. Nasielski, R. H. Martin, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 743–744.
- [24] C. Goedicke, H. Stegemeyer, *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *17*, 492–494.
- [25] M. Del Mar Real, J. Pérez Sestelo, L. A. Sarandeses, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9111–9114.
- [26] G. Pieters, A. Gaucher, D. Prim, J. Marrot, *Chem. Commun.* **2009**, 4827–4828.
- [27] J. Storch, J. Sýkora, J. Cermák, J. Karban, I. Císarová, A. Růžicka, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3090–3093.
- [28] H. Wynberg, M. B. Groen, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5339–5341.
- [29] R. H. Martin, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, M. Gelbcke, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3507–3510.
- [30] M. S. Newman, W. B. Lutz, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3420–3421.
- [31] H. Kagan, A. Moradpour, J. F. Nicoud, G. Balavoine, R. H. Martin, J. P. Cosyn, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2479–2482.
- [32] I. Starý, I. G. Stará, Z. Alexandrová, P. Sehnal, F. Teplý, D. Šaman, L. Rulišek, *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 495–499.
- [33] I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, F. Teplý, Š. Vyskočil, D. Šaman, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1993–1996.
- [34] F. Teplý, I. G. Stará, I. Starý, A. Kollárovič, D. Šaman, S. Vyskočil, P. Fiedler, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5193–5197.

- [35] M. C. Carreño, R. Hernández-Sánchez, J. Mahugo, A. Urbano, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1387–1390.
- [36] M. Stępień, E. Gońka, M. Żyła, N. Sprutta, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3479–3716.
- [37] V. Talukdar, A. Vijayan, N. Kumar Katari, K. V. Radhakrishnan, P. Das, *Adv. Synth. Catal.* **2021**, *363*, 1202–1245.
- [38] M. Li, Y. Yuan, Y. Chen, *Chin. J. Chem.* **2021**, *39*, 3101–3115.
- [39] R. S. Theobald, K. Schofield, *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 170–189.
- [40] A. Weiß, J. Podlech, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, *2019*, 6697–6701.
- [41] X. Gong, C. Li, Z. Cai, X. Wan, H. Qian, G. Yang, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 8406–8412.
- [42] F. Dumitrascu, D. G. Dumitrescu, I. Aron, *Arkivoc (i)* **2010**, *2010*, 1–32.
- [43] C. Bazzini, S. Brovelli, T. Caronna, C. Gambarotti, M. Giannone, P. Macchi, F. Meinardi, A. Mele, W. Panzeri, F. Recupero, A. Sironi, R. Tubino, *Justus Liebig's Ann. Chem.* **2005**, *2005*, 1247–1257.
- [44] I. Sato, R. Yamashima, K. Kadowaki, J. Yamamoto, T. Shibata, K. Soai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *113*, 1130–1132.
- [45] N. Takenaka, R. S. Sarangthem, B. Captain, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9708–9710.
- [46] N. Takenaka, J. Chen, B. Captain, R. S. Sarangthem, A. Chandrakumar, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4536–4537.
- [47] C. Maeda, K. Nagahata, T. Shirakawa, T. Ema, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 7813–7817.
- [48] T. Otani, A. Tsuyuki, T. Iwachi, S. Someya, K. Tateno, H. Kawai, T. Saito, K. S. Kanyiva, T. Shibata, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3906–3910.
- [49] H. Sakai, T. Kubota, J. Yuasa, Y. Araki, T. Sakanoue, T. Takenobu, T. Wada, T. Kawai, T. Hasobe, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6738–6743.
- [50] N. Saleh, B. Moore, M. Srebro, N. Vanthuyne, L. Toupet, J. A. G. Williams, C. Roussel, K. K. Deol, G. Muller, J. Autschbach, J. Crassous, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 1673–1681.
- [51] X. Zhang, F. Rauch, J. Niedens, R. B. Da Silva, A. Friedrich, A. Nowak-Król, S. J. Garden, T. B. Marder, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 22316–22324.
- [52] J. Full, S. P. Panchal, J. Götz, A.-M. Krause, A. Nowak-Król, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 4350–4357.
- [53] Z. Domínguez, R. López-Rodríguez, E. Álvarez, S. Abbate, G. Longhi, U. Pischel, A. Ros, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 12660–12668.
- [54] L. S. Lerman, *J. Mol. Biol.* **1961**, *3*, 18–30.
- [55] W. D. Wilson, R. L. Jones, *Adv. Pharmacol. Chemother.* **1981**, *18*, 177–222.
- [56] L. H. Hurley, *Nat. Rev. Cancer* **2002**, *2*, 188–200.
- [57] A. Mukherjee, W. D. Sasikala, *Adv. Protein Chem. Struct. Biol.* **2013**, *92*, 1–62.
- [58] A. M. Pyle, J. P. Rehmann, R. Meshoyrer, C. V. Kumar, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3051–3058.
- [59] S. Das, G. S. Kumar, *J. Mol. Struct.* **2008**, *872*, 56–63.
- [60] L. Grycová, J. Dostál, R. Marek, *Phytochemistry* **2007**, *68*, 150–175.
- [61] R. Passeri, G. G. Aloisi, F. Elisei, L. Latterini, T. Caronna, F. Fontana, I. N. Sora, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2009**, *8*, 1574–1582.
- [62] Y. Xu, Y. X. Zhang, H. Sugiyama, T. Umano, H. Osuga, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6566–6567.
- [63] P. A. Summers, A. P. Thomas, T. Kench, J.-B. Vannier, M. K. Kuimova, R. Vilar, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 14624–14634.
- [64] R. Zahradník, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1965**, *4*, 1039–1050.
- [65] J. Reinhold, *Quantentheorie der Moleküle. Eine Einführung*, Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2009**.

- [66] Y. Tobe, *Chem. Rec.* **2015**, *15*, 86–96.
- [67] J. Michl, E. W. Thulstrup, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 205–209.
- [68] Y. Tobe, *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376*, 12.
- [69] A. Konishi, M. Yasuda, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 195–212.
- [70] H. Hopf, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12224–12226.
- [71] T. Kawase, T. Fujiwara, C. Kitamura, A. Konishi, Y. Hirao, K. Matsumoto, H. Kurata, T. Kubo, S. Shinamura, H. Mori, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7728–7732.
- [72] Z. U. Levi, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2796–2797.
- [73] K. Brand, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3071–3077.
- [74] A. Shimizu, S. Nobusue, H. Miyoshi, Y. Tobe, *Pure Appl. Chem.* **2014**, *86*, 517–528.
- [75] J. L. Marshall, M. M. Haley in *Organic Redox Systems* (Ed.: T. Nishinaga), John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, **2016**, 311–358.
- [76] D. T. Chase, A. G. Fix, S. J. Kang, B. D. Rose, C. D. Weber, Y. Zhong, L. N. Zakharov, M. C. Lonergan, C. Nuckolls, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10349–10352.
- [77] A. Shimizu, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6906–6910.
- [78] A. G. Fix, P. E. Deal, C. L. Vonnegut, B. D. Rose, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 1362–1365.
- [79] A. Shimizu, R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, I. Hisaki, M. Miyata, Y. Tobe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076–6079.
- [80] J. J. Dressler, Z. Zhou, J. L. Marshall, R. Kishi, S. Takamuku, Z. Wei, S. N. Spisak, M. Nakano, M. A. Petrukhina, M. M. Haley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 15363–15367.
- [81] C. Duan, J. Zhang, J. Xiang, X. Yang, X. Gao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202201494.
- [82] H.-D. Beckhaus, R. Faust, A. J. Matzger, D. L. Mohler, D. W. Rogers, C. Rüchardt, A. K. Sawhney, S. P. Verevkin, K. P. C. Vollhardt, S. Wolff, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7819–7820.
- [83] E. Hückel, *Z. Physik* **1931**, *70*, 204–286.
- [84] R. Breslow, *Acc. Chem. Res.* **1973**, *6*, 393–398.
- [85] T. Tran Ngoc, N. Grabicki, E. Irran, O. Dumele, J. F. Teichert, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 377–385.
- [86] D. Ajami, O. Oeckler, A. Simon, R. Herges, *Nature* **2003**, *426*, 819–821.
- [87] C. Liu, Y. Ni, X. Lu, G. Li, J. Wu, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2309–2321.
- [88] H. Fliegl, S. Taubert, O. Lehtonen, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 20500–20518.
- [89] P. v. R. Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [90] A. Stanger, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, *2020*, 3120–3127.
- [91] I. Fernandez, *Aromaticity: Modern Computational Methods and Applications*, Elsevier, **2021**.
- [92] E. Cherni, B. Champagne, S. Ayadi, V. Liégeois, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 14678–14691.
- [93] R. Herges, D. Geuenich, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3214–3220.
- [94] D. Geuenich, K. Hess, F. Köhler, R. Herges, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3758–3772.
- [95] J. Jusélius, D. Sundholm, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3952–3963.
- [96] P. Senn, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 819.
- [97] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385–1419.
- [98] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70–78.
- [99] M. Elstner, *Physikalische Chemie II: Quantenmechanik und Spektroskopie*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2021**.
- [100] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH GmbH, Weinheim, **2020**.
- [101] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley, **2001**.

- [102] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457–484.
- [103] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385–390.
- [104] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [105] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [106] M. Bursch, J.-M. Mewes, A. Hansen, S. Grimme, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202205735.
- [107] J. P. Perdew, K. Schmidt, *AIP Conf. Proc.* **2001**, *577*, 1–20.
- [108] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, Pederson, D. J. Singh, C. Fiolhais, *Phys. Rev. B* **1992**, *46*, 6671–6687.
- [109] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [110] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [111] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [112] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [113] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Chichester West Sussex, **2017**.
- [114] P. H. Jacobse, R. D. McCurdy, J. Jiang, D. J. Rizzo, G. Veber, P. Butler, R. Zuzak, S. G. Louie, F. R. Fischer, M. F. Crommie, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 13507–13514.
- [115] T. Dumlaff, B. Yang, A. Maghsoumi, G. Velpula, K. S. Mali, C. Castiglioni, S. de Feyter, M. Tommasini, A. Narita, X. Feng, K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4726–4729.
- [116] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879–933.
- [117] R. Huisgen, W. Mack, K. Herbig, N. Ott, E. Anneser, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 412–424.
- [118] S. Hazra, C. C. C. Johansson Seechurn, S. Handa, T. J. Colacot, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13188–13202.
- [119] S. Bräse, C. Gil, K. Knepper, V. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5188–5240.
- [120] S. D. Walker, T. E. Barder, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *116*, 1907–1912.
- [121] T. E. Barder, S. D. Walker, J. R. Martinelli, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4685–4696.
- [122] J. Yin, M. P. Rainka, X.-X. Zhang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1162–1163.
- [123] M. Altemöller, T. Gehring, J. Cudaj, J. Podlech, H. Goesmann, C. Feldmann, A. Rothenberger, *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, *2009*, 2130–2140.
- [124] J. McCauley, *Synlett* **2012**, *23*, 2999–3000.
- [125] J. Xi, Q.-L. Dong, G.-S. Liu, S. Wang, L. Chen, Z.-J. Yao, *Synlett* **2010**, *2010*, 1674–1678.
- [126] N. Tian, A. Thiessen, R. Schiewek, O. J. Schmitz, D. Hertel, K. Meerholz, E. Holder, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2718–2725.
- [127] A. J. J. Lennox, G. C. Lloyd-Jones, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 412–443.
- [128] A. A. Thomas, A. F. Zahrt, C. P. Delaney, S. E. Denmark, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4401–4416.
- [129] D. M. White, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1951–1952.
- [130] G. Maier, L. H. Franz, H.-G. Hartan, K. Lanz, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 3196–3204.
- [131] L. F. Fieser, *Org. Synth.* **1966**, *46*, 44.
- [132] J. Fogle, *Masterarbeit*, Wright State University, Dayton, **2011**.
- [133] H. Gilman, M. Furry, *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50*, 1214–1216.
- [134] G. Schäfer, C. Matthey, J. W. Bode, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9307–9310.
- [135] T. Shioiri, K. Ninomiya, S. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6203–6205.
- [136] S. Benz, J. Mareda, C. Besnard, N. Sakai, S. Matile, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8164–8169.

- [137] X. Huang, M. Hu, X. Zhao, C. Li, Z. Yuan, X. Liu, C. Cai, Y. Zhang, Y. Hu, Y. Chen, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3382–3386.
- [138] M. Y. Jo, S. S. Park, J. H. Kim, *Synth. Met.* **2012**, *162*, 70–78.
- [139] D. C. Ebner, J. T. Bagdanoff, E. M. Ferreira, R. M. McFadden, D. D. Caspi, R. M. Trend, B. M. Stoltz, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12978–12992.
- [140] S. Herzog, I. Marten, A. Weiß, J. Podlech, *Synthesis* **2022**, *54*, 4220–4234.
- [141] W. Rettig, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 969–986.
- [142] N. A. Romero, D. A. Nicewicz, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 10075–10166.
- [143] S. Fukuzumi, H. Kotani, K. Ohkubo, S. Ogo, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1600–1601.
- [144] V. Theodorou, M. Gogou, M. Philippidou, V. Ragoussis, G. Paraskevopoulos, K. Skobridis, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5630–5634.
- [145] J. R. Dunetz, Y. Xiang, A. Baldwin, J. Ringling, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 5048–5051.
- [146] F. Bureš, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 58826–58851.
- [147] R. H. Martin, M. J. Marchant, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 347–349.
- [148] C. Goedicke, H. Stegemeyer, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 937–940.
- [149] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, *9*, 14.
- [150] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Scholars Portal, New York, NY, **2010**.
- [151] T. Yoshihara, S. I. Druzhinin, K. A. Zachariasse, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8535–8539.
- [152] J. L. Marshall, D. Lehnher, B. D. Lindner, R. R. Tykwinski, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 967–1001.
- [153] K. H. Kim, B. R. Park, J. W. Lim, J. N. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 3463–3466.
- [154] E. L. Shapiro, E. I. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4769–4775.
- [155] J. Freudenberg, F. Rominger, U. H. F. Bunz, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8740–8744.
- [156] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 865–879.
- [157] K. Menzel, E. L. Fisher, L. Dimichele, D. E. Frantz, T. D. Nelson, M. H. Kress, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2188–2191.
- [158] R. L.-Y. Bao, R. Zhao, L. Shi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6884–6900.
- [159] B. Haag, M. Mosrin, H. Ila, V. Malakhov, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9794–9824.
- [160] A. Krasovskiy, V. Krasovskaya, P. Knochel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2958–2961.
- [161] W. Lin, O. Baron, P. Knochel, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 5673–5676.
- [162] H. Shen, K. Vollhardt, *Synlett* **2012**, *2012*, 208–214.
- [163] S. Herzog, A. Hinz, F. Breher, J. Podlech, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 2873–2880.
- [164] M. G. Organ, S. Calimsiz, M. Sayah, K. H. Hoi, A. J. Lough, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 2383–2387.
- [165] G. A. Molander, B. Canturk, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9404–9425.
- [166] T. Fukuyama, S. Maetani, K. Miyagawa, I. Ryu, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 3216–3219.
- [167] S. Fujisaki, H. Eguchi, A. Omura, A. Okamoto, A. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 1576–1579.
- [168] X. Yang, Di Zhang, Y. Liao, D. Zhao, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 5761–5770.
- [169] Q. Perron, A. Alexakis, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 2611–2620.
- [170] E. Nakamura, N. Yoshikai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1–12.
- [171] B. H. Lipshutz, K. Siegmann, E. Garcia, F. Kayser, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9276–9282.
- [172] Y. Miyake, M. Wu, M. J. Rahman, M. Iyoda, *Chem. Commun.* **2005**, 411–413.
- [173] H. Oyama, M. Akiyama, K. Nakano, M. Naito, K. Nobusawa, K. Nozaki, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 3654–3657.

- [174] R. Savela, M. Majewski, R. Leino, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 4137–4147.
- [175] H. Sharma, P. K. Sharma, S. Das, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 11319–11322.
- [176] X. Yang, X. Shi, N. Aratani, T. P. Gonçalves, K.-W. Huang, H. Yamada, C. Chi, Q. Miao, *Chem. Sci.* **2016**, 7, 6176–6181.
- [177] K. Horii, R. Kishi, M. Nakano, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, A. Konishi, M. Yasuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 3370–3375.
- [178] A. Shimizu, T. Morikoshi, K. Sugisaki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, R. Shintani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, 61, e202205729.
- [179] J. I. Martínez, J. P. Mora-Fuentes, M. Carini, A. Saeki, M. Melle-Franco, A. Mateo-Alonso, *Org. Lett.* **2020**, 22, 4737–4741.
- [180] J. A. Marsden, J. J. Miller, L. D. Shirtcliff, M. M. Haley, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 2464–2476.
- [181] W. Debrouwer, A. Fürstner, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 4271–4275.
- [182] R. Takita, Y. Fukuta, R. Tsuji, T. Ohshima, M. Shibasaki, *Org. Lett.* **2005**, 7, 1363–1366.
- [183] D. A. Engel, G. B. Dudley, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, 7, 4149–4158.
- [184] J. Nishida, S. Tsukaguchi, Y. Yamashita, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 8964–8970.
- [185] C. K. Frederickson, B. D. Rose, M. M. Haley, *Acc. Chem. Res.* **2017**, 50, 977–987.
- [186] B. D. Rose, L. E. Shoer, M. R. Wasielewski, M. M. Haley, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 616-617, 137–141.
- [187] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 877–910.
- [188] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, J. L. Dempsey, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 197–206.
- [189] R. Casares, Á. Martínez-Pinel, S. Rodríguez-González, I. R. Márquez, L. Lezama, M. T. González, E. Leary, V. Blanco, J. G. Fallaque, C. Díaz, F. Martín, J. M. Cuerva, A. Millán, *J. Mater. Chem. C* **2022**, 10, 11775–11782.
- [190] C. M. Cardona, W. Li, A. E. Kaifer, D. Stockdale, G. C. Bazan, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2367–2371.
- [191] J.-L. Bredas, *Mater. Horiz.* **2014**, 1, 17–19.
- [192] T. Koopmans, *Physica* **1934**, 1, 104–113.
- [193] J. Sworakowski, *Synth. Met.* **2018**, 235, 125–130.
- [194] R. Gershoni-Poranne, A. Stanger, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5673–5688.
- [195] A. Stanger, G. Monaco, R. Zanasi, *ChemPhysChem* **2020**, 21, 65–82.
- [196] M. Nakano, *Chem. Rec.* **2017**, 17, 27–62.
- [197] A. Das, T. Müller, F. Plasser, H. Lischka, *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 1625–1636.
- [198] K. Kamada, K. Ohta, A. Shimizu, T. Kubo, R. Kishi, H. Takahashi, E. Botek, B. Champagne, M. Nakano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 937–940.
- [199] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69–89.
- [200] J. A. Pople, R. K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, 22, 571–572.
- [201] T. Stuyver, B. Chen, T. Zeng, P. Geerlings, F. de Proft, R. Hoffmann, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 11291–11351.
- [202] T. Kubo, *Chem. Lett.* **2015**, 44, 111–122.
- [203] F. Kuriakose, M. Commodore, C. Hu, C. J. Fabiano, D. Sen, R. R. Li, S. Bisht, Ö. Üngör, X. Lin, G. F. Strouse, A. E. DePrince, R. A. Lazenby, F. Mentink-Vigier, M. Shatruck, I. V. Alabugin, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 23448–23464.
- [204] F. Gerson, *Electron spin resonance spectroscopy of organic radicals*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [205] P. Karafiloglou, *J. Chem. Educ.* **1989**, 66, 816.
- [206] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923–2925.

- [207] 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*, 2176–2179.
- [208] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. A Found. Adv.* **2015**, *71*, 3–8.
- [209] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. C Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3–8.
- [210] C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1281–1284.
- [211] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, *Gaussian 16 Rev. C.01*, Wallingford, CT, **2016**.
- [212] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [213] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [214] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.
- [215] R. Dennington, T. Keith, J. Millam, *GaussView Ver. 6.1.1*, Shawnee Mission, KS, **2019**.
- [216] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001.
- [217] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.
- [218] N. M. O'Boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839–845.
- [219] A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 883–893.
- [220] A. Stanger, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2281–2288.
- [221] 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 09 Rev. A.02*, Wallingford, CT, **2009**.
- [222] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [223] M. Di Giovannantonio, X. Yao, K. Eimre, J. I. Urgel, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, K. Müllen, R. Fasel, A. Narita, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 12046–12050.
- [224] F. de Nanteuil, J. Waser, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12075–12079.
- [225] S. Xie, Y. Zhang, O. Ramström, M. Yan, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 713–718.
- [226] J.-S. Yang, H.-H. Huang, S.-H. Lin, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3974–3977.
- [227] A. Fürstner, G. Seidel, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 541–543.
- [228] Z. Xiao, S. Song, D. Chen, R. Merkerk, P. E. Wouden, R. H. Cool, W. J. Quax, G. J. Poelarends, B. N. Melgert, F. J. Dekker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *133*, 17655–17662.
- [229] H. G. O. Becker, W. Berger, *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [230] O. Shingo, I. Shunsuke, Y. Kazufumi, M. Katsuaki, N. Takanori, I. Norihisa, H. Yutaka, WO2004108683.
- [231] S. Choi, H.-E. Lee, C. H. Ryu, J. Lee, J. Lee, M. Yoon, Y. Kim, M. H. Park, K. M. Lee, M. Kim, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 11844–11847.
- [232] M. Kim, J. A. Boissonault, P. V. Dau, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *123*, 12401–12404.
- [233] T. Christine, A. Tabey, T. Cornilleau, E. Fouquet, P. Hermange, *Tetrahedron* **2019**, *75*, 130765.

6. Literaturverzeichnis

- [234] J. Velder, T. Robert, I. Weidner, J.-M. Neudörfl, J. Lex, H.-G. Schmalz, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 1309–1315.
- [235] W. Gao, G. Lin, Y. Li, X. Tao, R. Liu, L. Sun, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1849–1857.
- [236] E. Cho, A. Jayaraman, J. Lee, K. C. Ko, S. Lee, *Adv. Synth. Catal.* **2019**, *361*, 1846–1858.
- [237] J. Graff, E. Łastawiecka, L. Guénée, F. Leroux, A. Alexakis, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 2833–2839.
- [238] G. C. Vougioukalakis, M. M. Roubelakis, M. Orfanopoulos, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4124–4130.

7. Abkürzungsverzeichnis

a_0	Bohrscher Radius
Abb.	Abbildung
ACID	Anisotropy of the Induced Current Density
as	asymmetrisch
ASV	Allgemeine Synthesevorschrift
ATR	Attenuated Total Reflection
Å	Ångström
Äq.	Äquivalente
BODIPY	Bordipyrrromethen
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CD	Circular Dichroismus
CH	Cyclohexan
chem.	chemisch
CIP	Cahn-Ingold-Prelog
CGF	Contracted <i>Gaussian</i> Function
COSY	Correlation Spectroscopy
CV	Cyclovoltammetrie
<i>D</i>	Debye
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
d.h.	das heißt
dmol	Dezimol
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
dia	diatrop
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DPPA	Diphenylazidophosphat
EA	Elektronenaffinität
ee	Enantiomerenüberschuss
ESP	Electrostatic Potential
ESR	Elektronenspinresonanz
et al.	et alii
EtOAc	Essigsäureethylester
eV	Elektronvolt
ext	extern
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc/Fc ⁺	Ferrocen/Ferrocenium
FMO	Frontier Molecular Orbital
FT	Fourier-Transformation
ges.	gesättigt

7. Abkürzungsverzeichnis

GGA	Generalized Gradient Approximation
GIMIC	Gauge Including Magnetically Induced Current
halbges.	halbgesättigt
<i>n</i> -Hex	<i>n</i> -Hexan
HF	<i>Hartree-Fock</i>
HOMA	Harmonic Oscillator Model of Aromaticity
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HONO	Highest Occupied Natural Orbital
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
ICT	Internal Charge Transfer
IF	Indenofluoren
ind	induziert
intr.	intrinsisch
IP	Ionisierungspotential
IR	Infrarot
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
konz.	konzentriert
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals
LDA	Local Density Approximation
	Lithiumdiisopropylamid
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LUNO	Lowest Unoccupied Natural Orbital
Mes	Mesityl
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
NBO	Natural Bond Orbital
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NICS	Nucleus Independent Chemical Shift
NIR	Nahinfrarot
NIS	<i>N</i> -Iodsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
norm.	normiert
ORTEP	Oak Ridge Thermal-Ellipsoid Plot
para	paratrop
PEPPSI	Pyridine-Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation
PES	Potential Energy Surface
Piv ₂ O	Pivalinsäureanhydrid
PPA	Polyphosphoric Acid
ppm	parts per million
Py	Pyridin
<i>s</i>	symmetrisch
S	Singulett
SCE	Saturated Calomel Electrode

7. Abkürzungsverzeichnis

SCF	Self Consistent Field
sog.	sogenannt
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
SPhos	2-Dicyclohexylphosphino-2',6'-dimethoxybiphenyl
STO	<i>Slater</i> -type Orbital
T	Triplett
Tab.	Tabelle
TBS	<i>tert</i> -Butyldimethylsilyl
TD	Time Dependent
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
Tf	Trifluormethylsulfonyl
TFA	Trifluoroacetic Acid
TFAA	Trifluoroacetic Acid Anhydrid
THF	Tetrahydrofuran
TICT	Twisted Intramolecular Charge Transfer
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
TMS	Trimethylsilyl
Ts	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
T3P	Propylphosphonsäure Anhydrid
u	unrestricted
u.a.	unter anderem
UV	Ultraviolett
ÜZ	Übergangszustand
Vis	Visible
VT	Variable Temperature
XC	Exchange Correlation
z.B.	zum Beispiel

8. Anhang

8.1. Beruflicher und wissenschaftlicher Werdegang

Persönliche Daten:

Name: Stefan Herzog
Geburtsdatum: 26.07.1995
Geburtsort: 76646 Bruchsal
Staatsangehörigkeit: deutsch

Abitur:

09.2006–07.2014 Allgemeinbildendes Gymnasium, St. Paulusheim, Bruchsal
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Studium:

10.2014–11.2019 Studiengang Chemie mit Schwerpunkt anorganische und organische Chemie, Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Bachelorthesis:

Rastertunnelspektroskopische Untersuchungen der Grenzschicht [BMP][TFSA]/Au(111)

Prof. Dr. Rolf Schuster (KIT)

Abschluss: Bachelor of Science

Masterthesis:

Totalsynthese eines neuen Resorcylsäurelactons

Prof. Dr. Joachim Podlech (KIT)

Abschluss: Master of Science

Promotion:

01.2020–12.2023 Akademischer Mitarbeiter, Institut für organische Chemie am Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

Promotionsarbeit:

Synthese und Charakterisierung stickstoffhaltiger Helicene und helikaler Indenofluorene

Prof. Dr. Joachim Podlech (KIT)

8.2. Publikationen und Teilnahme an Fachtagungen

Publikationen:

- „Cyclopenta-fused polyaromatic hydrocarbons: synthesis and characterisation of a stable, carbon-centred helical radical“ (S. Herzog, A. Hinz, F. Breher, J. Podlech, *Org. Biomol. Chem.* **2022**, *20*, 2873–2880.)
- „Synthesis of Diaza[5]helicenes by *ortho,ortho'*-Fusion of *ortho*-Terphenyls“ (S. Herzog, I. Marten, A. Weiß, J. Podlech, *Synthesis* **2022**, *54*, 4220–4234.)

Fachtagungen:

Eine Teilnahme am regulären Programm sowie eine Posterpräsentation zum Thema „Synthesis and Characterisation of a Stable, Carbon-centered Helical Radical“ erfolgte auf den folgenden Tagungen:

- „Materials for Organic Electronics: Synthesis, Spectroscopy and Theory“ (Symposium des SFB 1249, 10.06.2022–11.06.2022, Heidelberg, Deutschland)
- „ORCHEM 2022“ (Konferenz der GDCh, 05.09.2022–07.09.2022, Münster, Deutschland)
- „Physical Organic Chemistry 2023“ (Gordon Research Conference, 25.06.2023–30.06.2023, Holderness School NH, USA)

9. Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. *Joachim Podlech* für die Möglichkeit bedanken, diese Arbeit in seiner Gruppe anfertigen zu können. Er war stets zu offenem Austausch und Anregungen bereit und ließ mir den nötigen Freiraum, der zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.

Auch den Mitgliedern der Arbeitsgruppe ist zu danken. An erster Stelle möchte ich dabei *Aaron Weiß* nennen, der mich als Betreuer meiner Vertiefearbeit für die organische Synthese begeistern konnte und mit dem ich zu Beginn meiner Promotion das Labor teilte. Er legte den Grundstein für einen Teil dieser Arbeit und seine ehrliche und interessante Meinung zu vielen Themen führte immer wieder zu lebhaften Diskussionen. Mit *Markus Lankau* einem weiteren ehemaligen Mitglied des Labors 404, konnten diese Gespräche bisweilen in ungewollte Regionen abdriften. Ihm gilt mein Dank für die gute Atmosphäre und die gedanklichen Ausflüge in die Welt der „grimdark Fantasy“. Bei *Max(imilian) Gutsche* möchte ich mich zunächst für mein unerlaubtes Eindringen in das Labor 405 zu Beginn meiner Masterarbeit entschuldigen. Er war wohl von allen Gruppenmitgliedern mein längster (Leidens)genosse bei der Isolation gelber Verbindungen, aber auch beim Meistern vieler anderer Schwierigkeiten, wofür ihm mein Dank gebührt. Bei *Inka Marten*, die später die Reihen im Labor 404 vervollständigte, möchte ich mich für ihre ruhige Art, die schnelle Einigung auf einen Radiosender und die Lösung vieler organisatorischer Probleme bedanken. Zu erwähnen ist auch *Victorino Vallejos González*, der eigentliche „Älteste“ der Gruppe, der für äußerst unterhaltsame und denkwürdige Momente sorgte. *Ali Acan*, dem letzten Neuzugang, danke ich für seine stete Hilfsbereitschaft und Freundlichkeit.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit möchte ich *Inka* und *Fabian Weick* herzlich danken. Sowohl inhaltlich als auch sprachlich haben sie die Arbeit auf ein höheres Niveau gebracht. Auch *Max*, der sich durch den Experimententeil gequält hat, soll hier nicht unerwähnt bleiben.

Auch die von mir betreuten Bachelorstudenten *Jasmin Muuß* und *Gianluca Rizzo* trugen durch ihre Arbeiten ihren Anteil zum vorliegenden Werk bei. Ich hoffe sie Verzeihen mir das strenge Korrekturlesen ihrer Abschlussarbeiten.

Mein Dank gilt ebenfalls *Alexander Hinz* für die Bestimmung der Kristallstruktur und die Durchführung der ESR-Experimente, *Bernhard Birenheide* und *Jonas Wenzel* für die Aufnahme der CVs, *Simon Petrick* für die Aufnahme eines UV-Vis-NIR-Spektrums, *Jasmin Seibert* und *Bianca Posselt* für die Unterstützung bei den HPLC-Trennungen und bei der Aufnahme der CD-Spektren und zu guter Letzt *Fabian* für die Messung der Fluoreszenzspektren.

9. Danksagung

Im Zusammenhang mit der Durchführung von Messungen ist auch den entsprechenden Analytik-Abteilungen des IOC zu danken. Hervorheben möchte ich dabei *Angelika Mösle* und *Lara Hirsch* von der Massenspektrometrie-Abteilung und *Andreas Rapp* von der NMR-Abteilung.

Rückblickend möchte ich mich bei allen bedanken, die von Anfang an mit mir im selben Boot "Studium" saßen. *Fabian* und *Sven Schneider*, die mir in den neun Jahren und durch die gemeinsamen Erlebnisse zu engen Freunden wurden. Ihr habt diese Zeit mit all ihren Höhen und Tiefen zu einem wunderbaren Lebensabschnitt gemacht. *Bastian Burgert*, meinem Mitbewohner, als willkommenen abendlichen Gesprächspartner mit manchmal konträrer, aber bisweilen der realistischeren Meinung. *Noah Schwarz* (Noir), mit dem ich unzählige Aussprachen des Wortes „Ammoniak“ lernen durfte. *Philipp Geng*, der als Kenner zeitgenössischer Kunst meine Stimmung immer wieder aufhellen konnte.

Zum Schluss bleibt noch meiner Familie zu danken. Meinen Eltern, die mir alles mit auf den Weg gaben, um so weit zu kommen. Meiner Schwester und ihrer unbestechlichen Art sich nicht um die Meinung anderer zu kümmern, und meinem Bruder, dem Revoluzzer. Danke für die gemeinsamen Jahre und die Möglichkeit, nach Hause zu kommen.

9. Danksagung