

Universität Potsdam

Institut für Chemie

Bioorganische Chemie

**Untersuchungen zur Totalsynthese von Arylnaphthalen-Lignanen mittels  
Photo-Dehydro-Diels-Alder-Reaktion als Schlüsselschritt**

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades

*Doctor rerum naturalium* (Dr. rer. nat.)

in der Wissenschaftsdisziplin „Organische Chemie“

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Potsdam

vorgelegt von

Dominik Badetko

geboren am 11.01.1993 in Berlin





Soweit nicht anders gekennzeichnet, ist dieses Werk unter einem Creative-Commons-Lizenzvertrag Namensnennung 4.0 lizenziert.  
Dies gilt nicht für Zitate und Werke, die aufgrund einer anderen Erlaubnis genutzt werden.  
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:  
<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.de>

Hauptbetreuer: Prof. Dr. Pablo Wessig  
Betreuer: Prof. Dr. Bernd Schmidt  
Gutachter: Prof. Dr. Paul Margaretha

Online veröffentlicht auf dem  
Publikationsserver der Universität Potsdam:  
<https://doi.org/10.25932/publishup-59306>  
<https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus4-593065>



*„Man merkt nie, was schon getan wurde, man sieht immer nur, was noch zu tun bleibt.“*

Marie Curie



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass die vorliegende Arbeit von mir selbständig verfasst und ohne unerlaubte Hilfe und ausschließlich unter Verwendung der aufgeführten Quellen und Hilfsmittel angefertigt wurde. Zudem versichere ich auch, dass die von mir eingereichte schriftliche Version mit der digitalen zur Verfügung gestellten Version übereinstimmt. Weiterhin erkläre ich, dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde und/oder Hochschule als der Universität Potsdam vorgelegen hat. Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die Arbeit der Öffentlichkeit zugänglich gemacht wird.

Berlin, den 11.01.2023

---

Dominik Badetko



## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation .....	1
2	Problemstellung und Zielsetzung .....	4
3	Stand der Forschung .....	7
3.1	Lignane .....	8
3.1.1	Aufbau und Klassifizierung der Lignane .....	8
3.1.2	Vorkommen und Biosynthese der Lignane .....	10
3.1.3	Totalsynthese ausgewählter Lignane .....	13
3.2	Grundlagen der Photochemie .....	16
3.3	Präparative Photochemie .....	19
3.3.1	Aufbau von konventionellen Reaktoren vs. Flow-Reaktoren .....	19
3.3.2	Lichtquellen, Lösemittel und Materialien .....	24
3.4	Photo-Dehydro-DIELS-ALDER-Reaktion (PDDA)-Reaktion .....	30
3.4.1	Reaktionsmechanismus der PDDA-Reaktion .....	33
3.4.2	Regioselektivität der PDDA-Reaktion .....	34
3.4.3	Erste Anwendung der PDDA-Reaktion in der Totalsynthese von Lignanen .....	40
4	Ergebnisse und Diskussion .....	42
4.1	Voruntersuchungen zu intermolekularen Systemen .....	42
4.2	Einfluss des Bügels auf die PDDA-Reaktion .....	45
4.2.1	Position der Verknüpfung .....	46
4.2.2	Art des Bügels .....	52
4.2.3	Bügellänge .....	57
4.3	Einfluss der aromatischen Reste auf die PDDA-Reaktion .....	63
4.3.1	Einführung verschiedener Schutzgruppen als Reste .....	64
4.3.2	Anwendungsbeispiel .....	71

4.4	Einfluss der Reste an den Acetylen-Einheiten auf die PDDA-Reaktion.....	73
4.4.1	Synthese der PDDA-Vorläufer mit unterschiedlichen Acetylen-Resten .....	74
4.4.2	Präparative und theoretische Untersuchungen zur Regioselektivität der asymmetrischen PDDA-Systeme .....	76
4.5	Funktionalisierung der 4-Position .....	81
4.6	Allgemeine kinetische Untersuchungen der PDDA-Reaktion .....	84
4.7	Totalsynthese ausgewählter Lignane mittels PDDA-Reaktion .....	90
4.7.1	Totalsynthese von Alashinol D .....	90
4.7.2	Totalsynthese verschiedener Norlignane .....	93
5	Zusammenfassung und Ausblick .....	105
6	Experimenteller Teil.....	112
6.1	Allgemeines.....	112
6.1.1	Arbeitsweise, verwendete Lösemittel und Chemikalien .....	112
6.1.2	Chromatographische Methoden .....	112
6.1.3	Physikalische Methoden.....	113
6.2	Photoreaktoren .....	115
6.3	Röntgenstrukturanalyse .....	117
6.3.1	Allgemeine Details .....	117
6.3.2	Kristallographische Daten .....	118
6.3.3	Visualisierungen der Kristallstrukturen .....	123
6.3.4	Konformationsanalyse.....	126
6.4	Experimentell bestimmte Spektren .....	128
6.4.1	UV/VIS-Spektren .....	128
6.4.2	Phosphoreszenzspektren.....	136
6.4.3	HPLC-Elugramme.....	139
6.5	Berechnungen.....	141
6.5.1	Geschwindigkeitskonstanten .....	141



6.5.2	Berechnung der Aktivierungsenergie der Benzoyl-Migration .....	142
6.6	Synthesevorschriften .....	144
6.6.1	Allgemeine Synthesevorschrift (ASV).....	144
6.6.2	Spezifische Synthesevorschriften.....	149
7	Abkürzungsverzeichnis .....	235
8	Wissenschaftliche Publikationen.....	238
9	Abbildungsverzeichnis .....	239
10	Tabellenverzeichnis.....	271
11	Literaturverzeichnis.....	272
12	Danksagung.....	283
13	Anhang .....	284
13.1	NMR-Spektren .....	284



## 1 Einleitung und Motivation

Bereits vor 2000 Jahren wurde in Westchina ein bitter schmeckendes Harz aus den Wurzeln des Himalaya-Maiapfels (*Sinopodophyllum hexandrum*) (siehe Abbildung 1) extrahiert, welches unter anderem als Antitumormittel verwendet wurde.<sup>[1][2]</sup> Auch die Einheimischen Nordamerikas setzten Extrakte aus dem schildförmigen Fußblatt (*Podophyllum peltatum*) einerseits als Medizin aber auch als Suizidmittel ein.<sup>[1][3]</sup> Wie spätere Untersuchungen zeigten, war vor allem der hohe Gehalt an Podophyllotoxin (siehe Abbildung 1) in den Pflanzen für die pharmakologische Wirkung der Extrakte verantwortlich. Aufgrund der hohen Toxizität und der starken Nebenwirkungen scheiterte das Podophyllotoxin zwar in der klinischen Anwendung, führte allerdings zur Entwicklung der semisynthetischen Verbindungen Etoposid und Teniposid, die erfolgreich als Zytostatika in der Chemotherapie zum Einsatz kommen.<sup>[1][4][5][6]</sup>

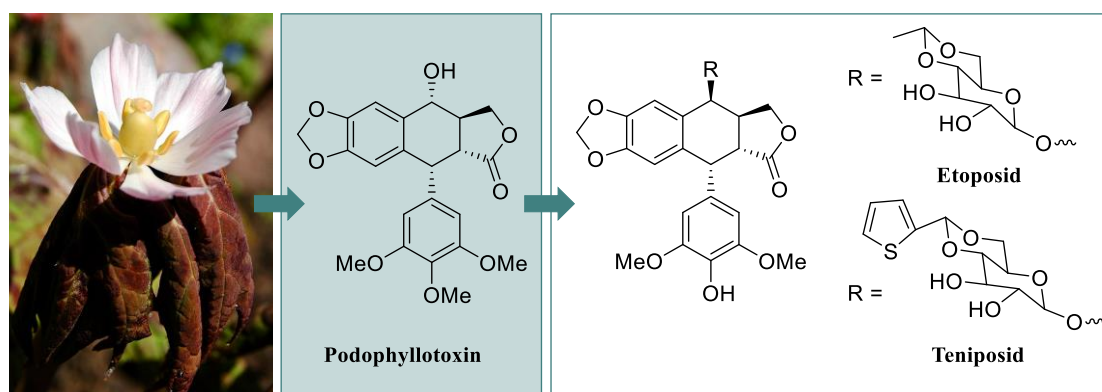


Abbildung 1: Blüte des Himalaya-Maiapfels (links),<sup>[7]</sup> Strukturformel von Podophyllotoxin (mitte), Strukturformel von Etoposid und Teniposid (rechts).

Diese Beispiele sind keine Einzelfälle, schon seit Jahrtausenden bildet die Pflanzenwelt die Grundlage der traditionellen Volksmedizin und inspiriert Wissenschaftler bei der Erforschung, Isolation und Synthese neuartiger biologisch aktiver Substanzen.<sup>[8]</sup> So ist es nicht verwunderlich, dass heutzutage rund 25 % aller verschreibungspflichtigen Arzneimittel pflanzlichen Ursprungs sind.<sup>[9]</sup> Einen nicht zu unterschätzenden Einfluss spielen Naturstoffe insbesondere in der Krebsforschung. Nahezu 60 % aller zugelassenen Krebsmedikamente sind entweder Naturstoffe, Naturstoffderivate oder enthalten Pharmakophore,<sup>a</sup> die sich von Naturstoffen ableiten lassen.<sup>[11][12][13][14]</sup>

<sup>a</sup> Laut IUPAC-Definition, wird der Teil eines Moleküls, der für die pharmakologische Wirkung verantwortlich ist als Pharmakophor bezeichnet.<sup>[10]</sup>

Insbesondere die in Pflanzen weit verbreitete, strukturell vielfältige Naturstoffklasse der Lignane (zu denen auch das Podophyllotoxin gehört) hat aufgrund ihrer attraktiven pharmakologischen Aktivitäten große Aufmerksamkeit auf sich gezogen.<sup>[15]</sup> In Pflanzen fungieren diese sekundären Metabolite als Abwehrstoffe<sup>[16]</sup> und regulieren das Pflanzenwachstum.<sup>[9]</sup> Für uns Menschen gewannen die Lignane vor allem wegen ihrer antiviralen,<sup>[17]</sup> antibakteriellen,<sup>[18]</sup> antioxidativen,<sup>[19]</sup> antihypertensiven,<sup>b[20]</sup> zytotoxischen<sup>[21]</sup> und antitumoralen<sup>[22][23]</sup> sowie fungiziden Eigenschaften an wissenschaftlicher Relevanz.

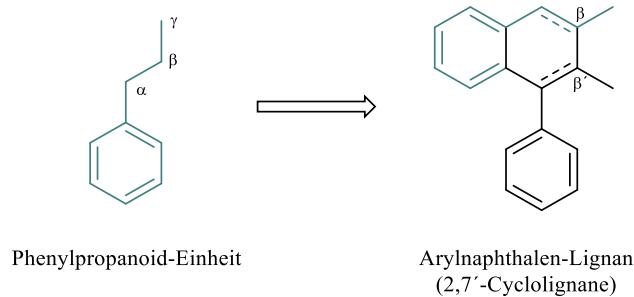


Abbildung 2: Phenylpropanoid-Einheit und Grundgerüst der Arylnaphthalen-Lignane.

Der charakteristische Grundkörper der Lignane ist dabei durch die Dimerisierung zweier  $C_6C_3$ -Einheiten gekennzeichnet, wodurch diese Substanzklasse zu den Phenylpropanoiden gezählt wird und sich biosynthetisch von diversen Zimtsäurederivaten ableiten lässt (siehe Abbildung 2).<sup>[24]</sup> Aufgrund der unterschiedlichen Anordnungs- und Verknüpfungsmöglichkeiten der beiden  $C_6C_3$ -Einheiten und je nach Oxidationsgrad des Grundgerüsts, weist die zuerst trivial aussehende Substanzklasse ein diverses und strukturell breit gefächertes Spektrum auf, welches sich auch in den vielfältigen biologischen Funktionen widerspiegelt.<sup>[25][26]</sup> Je nach strukturellem Aufbau lassen sich die Lignane in fünf verschiedene Hauptgruppen mit diversen Untergruppen einteilen, auf die im Abschnitt 3.1 nochmals genauer eingegangen wird. Im Fokus dieser Arbeit stehen hingegen ausschließlich die Arylnaphthalen-Lignane<sup>c</sup> (ANL) (siehe Abbildung 2). Definitionsgemäß sind die  $C_6C_3$ -Einheiten bei den ANL über das zentrale Kohlenstoffatom der Propylseitenkette  $\beta$ - $\beta'$  miteinander verknüpft. Alleine in den letzten 20 Jahren<sup>d</sup> wurden über 300 verschiedene solcher ANL isoliert und charakterisiert.<sup>[27]</sup> Einen groben Überblick über die häufigsten Strukturvariationen (**I-V**) der ANL gibt Abbildung 3. Häufig befinden sich an der 2- und 3-Position (**I**) des Grundgerüsts eine

---

<sup>b</sup> Blutdrucksenkend.

<sup>c</sup> In der Literatur auch oft als 2,7'-Cyclolignane bezeichnet.

<sup>d</sup> Von 1999 bis 2019.

Butenolid-Einheit, freie Carbonsäuren, Aldehyde, Wasserstoffatome oder Hydroxy-Gruppen. Die Hydroxy-Gruppen der Ringe A und C liegen hingegen entweder frei vor oder tragen eine Methoxy- oder Methylendioxy-Gruppe (**II** und **IV**). Als weitere Variationsmöglichkeit können die Sauerstoffatome am Ring A entweder an Position 6,7 oder 7,8 lokalisiert sein (**III**). Zusätzlich tragen einige der ANL einen weiteren Sauerstoffrest an der 4-Position (Ring B, **V**), an dem teilweise glykosidische Reste gekoppelt sein können. Die strukturelle Vielfalt der ANL wird somit primär durch das Substitutionsmuster am Grundgerüst bestimmt und ergibt sich aus den Kombinationen der unterschiedlichen funktionellen Gruppen (**I-V**).<sup>[28]</sup>

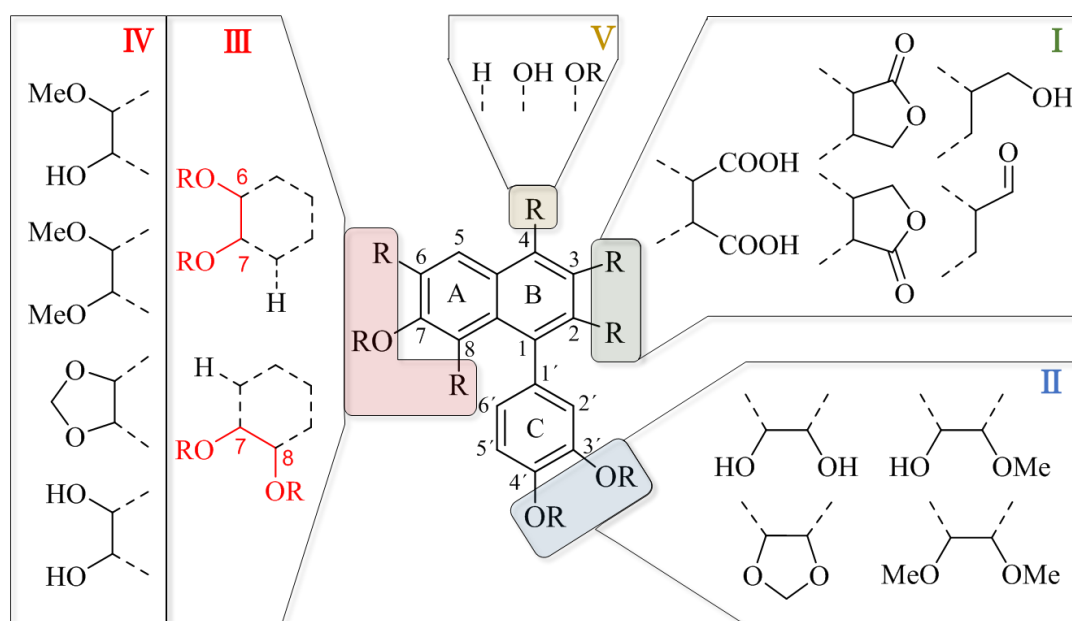


Abbildung 3: Ausgewählte Strukturvariationen von Arylnaphthalen-Lignan. Abbildung wurde aus einer bereits erschienenen Veröffentlichung entnommen.<sup>[28]</sup> Die Nummerierung des C<sub>18</sub>-Gerüsts erfolgte nach den aktuellen (2013) IUPAC-Regeln.<sup>[29]</sup>

Dabei sind diverse Lignane in nahezu allen morphologischen Strukturen verschiedener Pflanzen aufzufinden. Allerdings ist die Zugänglichkeit durch Isolierung aus den pflanzlichen Rohstoffen aufgrund der geringen Substanzkonzentration begrenzt. In Anbetracht ihrer bedeutenden pharmakologischen Eigenschaften ist es somit wenig verwunderlich, dass die Entwicklung neuer Totalsynthesen für diese Substanzfamilie und ihrer Analoga erstrebenswert ist und in der organischen Synthesechemie auf großes Interesse stößt.<sup>[30][31][32]</sup> Die Vielzahl der bereits veröffentlichten Totalsynthesen lassen sich grob in einen von zwei konzeptionellen Ansätze einteilen (siehe Abbildung 4): Bei dem Syntheseansatz A wird von einem bereits existierenden Naphthalengerüst ausgegangen, welches anschließend funktionalisiert wird.<sup>[33][34]</sup> Der Syntheseansatz B hingegen basiert auf der Errichtung des charakteristischen Naphthalengerüsts.<sup>[35][36][37]</sup>

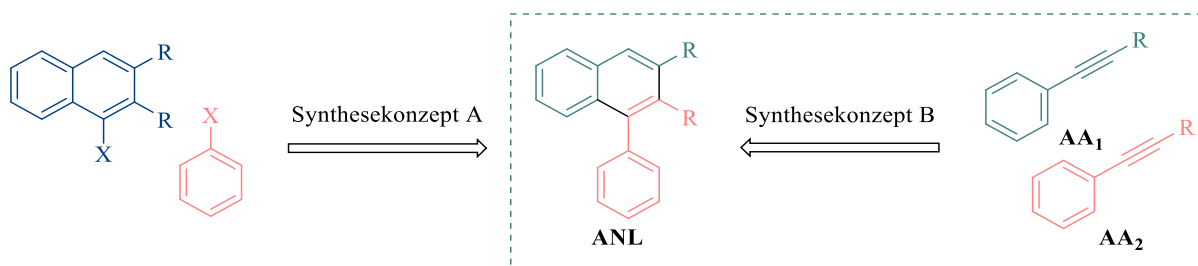


Abbildung 4: Beispielhafte Darstellung der Synthesekonzepte A und B zu den ANL. Die PDDA-Reaktion entspricht dem Synthesekonzept B.

Wie der Titel der vorliegenden Arbeit bereits andeutet, soll das synthetische Potential der durch WESSIG *et al.* bereits intensiv erforschten Photo-Dehydro-Diels-Alder-Reaktion (PDDA-Reaktion)<sup>[38][39][40][41]</sup> für die Totalsynthese von ANL untersucht und angewendet werden. Die PDDA-Reaktion verfolgt dabei das Synthesekonzept B, wobei photochemisch eine [4+2]-Cycloaddition zwischen zwei Arylacetylenen (**AA<sub>1</sub>** und **AA<sub>2</sub>**) initiiert wird, welche schließlich zur Bildung von Arylnaphthalen führt (Abbildung 4). Somit ist die PDDA-Reaktion prädestiniert dafür, als Schlüsselschritt für die Synthese von ANL zu fungieren.

## 2 Problemstellung und Zielsetzung

Die strukturelle Diversität der Arylnaphthalen-Lignane ist einerseits der Grund für die vielfältigen und interessanten pharmakologischen Eigenschaften der Substanzklasse, welche wiederum die Wissenschaft zur Erforschung neuer Totalsynthesen motiviert. Andererseits stellt die Vielfalt der Verbindungen ein herausforderndes Problem dar, eine universelle Synthesestrategie zu entwickeln mit der sich das gesamte ANL-Spektrum (siehe Abbildung 3) synthetisch darstellen lässt. Anhand fünf konkreter ANL sollen die synthetischen Herausforderungen aufgezeigt werden (siehe Abbildung 5):

1. Um den Zugang von Alashinol D (**1**) und Heloxanthin (**2**) zu ermöglichen, wäre eine regioselektive Steuerung der Sauerstoffreste in 6,7- bzw. in 7,8-Position ideal.
2. Da ANL wie Justicidin B (**3**) jedoch unterschiedliche Substituenten am A- und C-Ring aufweisen können, wäre eine asymmetrische Synthesestrategie sinnvoll.
3. Auch eine gezielte Funktionalisierung der 4-Position wäre hier wünschenswert, um Moleküle wie Justicidin D (**4**) zu synthetisieren.
4. Zusätzlich könnte eine regioselektive Implementierung verschiedener funktioneller Gruppen in 2,3-Position die Synthese von Vitrofolal E (**5**) und Analoga ermöglichen.

## 2 Problemstellung und Zielsetzung

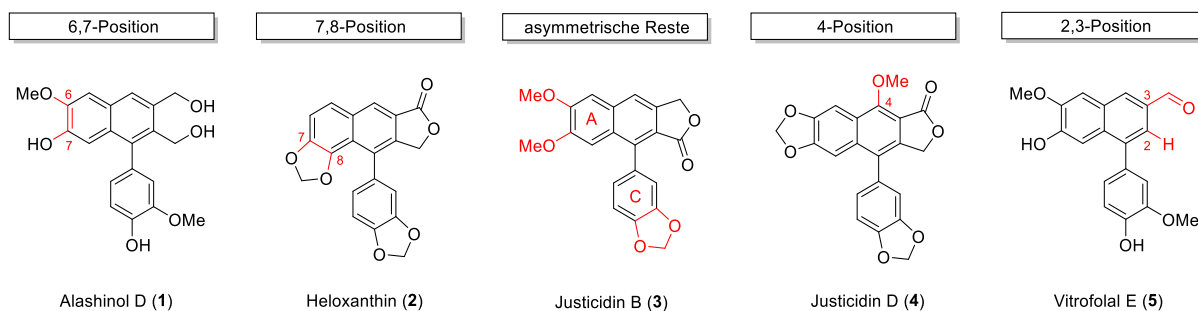


Abbildung 5: Darstellung der fünf synthetischen Herausforderungen anhand ausgewählter Lignane 1-5 mit verschiedenen strukturellen Merkmalen.

Bei einer Vielzahl der bereits entwickelten Totalsynthesen, stellt die regioselektive Bildung der ANL immer noch eine der größten Herausforderungen dar, welche den Bedarf an neuen und vor allem selektiven Methoden aufzeigt. An dieser Stelle knüpft diese Arbeit an und führt die langjährigen Untersuchungen der PDDA-Reaktion durch die Arbeitsgruppe WESSIG fort. Insbesondere die neusten Erfahrungen der [1,7]-Naphthalenophane etablierten die PDDA als idealen Schlüsselschritt für die Totalsynthese von ANL.<sup>[41]</sup> Der Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit liegt demnach bei der Weiterentwicklung der bestehenden Methode und der Implementierung neuer Systeme, die den synthetischen Zugang zu neuen ANL ermöglichen soll.

Für die Verwirklichung einer universellen Synthesestrategie sind jedoch komplexere Systeme mit einem hohen Maß an Variabilität notwendig, die wenn möglich einfach aus wenigen Grundbausteinen nach dem Baukastenprinzip miteinander verknüpft werden können. Die Komplexität der Photoedukte verursacht jedoch zusätzliche Probleme bei der Selektivität. Abbildung 6 zeigt den schematischen Aufbau der möglichen ANL-Vorläufer und verdeutlicht das Selektivitätsproblem.

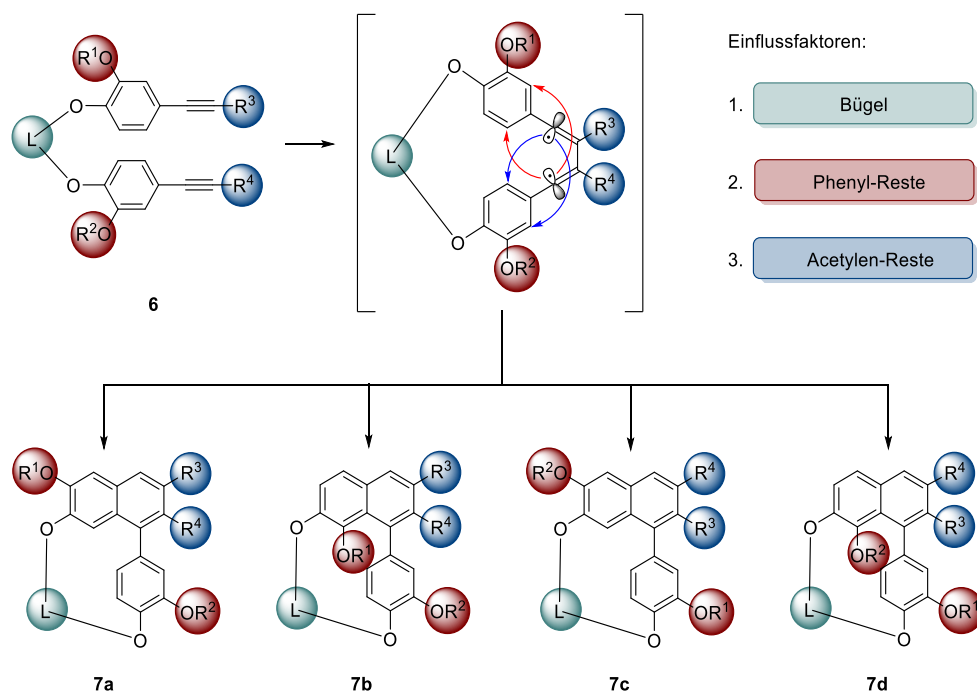


Abbildung 6: Strukturelle Einflussfaktoren der intramolekularen PDDA-Reaktion phenolesterverknüpfter Systeme.

Je nach gewünschtem ANL ist ein hoher Grad an Asymmetrie im Photoedukt **6** unabdingbar, wodurch bei der Bestrahlung mechanistisch bedingt (siehe Abschnitt 3.4.1) bis zu vier verschiedene Photoprodukte (**7a-d**) gebildet werden können. Dabei wäre in erster Linie herauszufinden, ob und in welchem Maße die Einflussfaktoren Bügel, phenylgebundene und acetylenegebundene Reste Einfluss auf die Regioselektivität der PDDA-Reaktion nehmen.

Der erste Teil dieser Arbeit widmet sich dementsprechend auch der Erarbeitung eines Konzeptes zur Synthese verschiedener Testsysteme, die zur systematischen Voruntersuchung dieser Problematik dienen sollen. Ziel ist es, ein allgemeines Grundverständnis für die Steuerung der komplexen Systeme durch die drei Einflussfaktoren zu generieren, um zukünftig eine optimale Synthesepanung zu gewährleisten (siehe Abschnitt 4.2 bis 4.5).

Des Weiteren liegt der Forschungsfokus auf der allgemeinen Optimierung der photochemischen Reaktionsbedingungen der PDDA-Reaktion. Dazu soll mit Hilfe kinetischer Untersuchungen der potentielle Einsatz verschiedener Photosensibilisatoren untersucht werden. Idealerweise wäre die Verwendung langwelliger UVA-Strahlung zu Initiierung der Reaktion, um die Gefahr einer möglichen Photozersetzung und die damit einhergehenden Ausbeuteverluste zu minimieren (siehe Abschnitt 4.6).



Der letzte Abschnitt soll abschließend auf dem Erkenntnisgewinn der vorherigen Ziele aufbauen. Dabei sollen die gebündelten Erfahrungen auf reelle und komplexere Systeme ausgeweitet und angewandt werden, um den konzeptionellen Beweis der Synthesestrategie zu untermauern. Erstrebenswert wäre hier die Synthese sowie Charakterisierung mindestens eines Arylnaphthalen-Lignanes (siehe Abschnitt 4.7).

### 3 Stand der Forschung

Einleitend in die Thematik soll das folgende Kapitel den aktuellen Stand der Wissenschaft der Arylnaphthalen-Lignane wiedergeben. Dazu wird zunächst auf den Aufbau der Lignane sowie auf deren Biosynthese eingegangen. Anhand ausgewählter Lignane werden zudem bereits bekannte Synthesekonzepte vorgestellt. Anschließend erfolgt ein kurzer Exkurs in die Grundlagen der präparativen Photochemie, indem vor allem die Vorteile der Flow-Chemie ausgearbeitet wurden. Abschließend soll ein Einblick in den bisherigen Forschungsfortschritt der Photo-Dehydro-Diels-Alder-Reaktion gegeben werden. Im Vordergrund steht primär die regioselektive Steuerung der PDDA-Reaktion, die für eine effiziente Totalsynthese von Lignanen ausschlaggebend ist.

### 3.1 Lignane

#### 3.1.1 Aufbau und Klassifizierung der Lignane

Erstmals wurde der Begriff „Lignane“ 1936 von HAWORTH etabliert, um eine Gruppe von natürlich vorkommenden Phenylpropanoid-Dimeren zu beschreiben, die über eine  $\beta$ - $\beta'$ -Bindung miteinander verknüpft sind.<sup>[42]</sup> FREUDENBERG und WEINGES führten 1961 ergänzend dazu ein einheitliches Nummerierungssystem der beiden Einheiten ein, in der die erste  $C_6C_3$ -Einheit mit Ziffern von 1-9 und die zweite Einheit mit 1'-9' nummeriert werden (siehe Abbildung 7).<sup>[43]</sup> Mit der Entdeckung immer neuartiger und zusätzlicher Dimer-Skelette, wurde der Begriff „Lignane“ allmählich auf alle Naturstoffe mit einem niedrigen Molekulargewicht ausgedehnt, die durch die oxidative Kopplung von p-Hydroxyphenylpropen-Einheiten zurückzuführen ist.<sup>[44]</sup> Mittlerweile sind unzählige Naturstoffe isoliert worden, die zu der Stoffklasse der Lignane zugeordnet und entsprechend ihrer strukturellen Merkmale in eine der fünf Übergruppen (Lignane, Norlignane, Neolignane, Oligomer-Lignane und Hybrid-Lignane) eingeteilt wurden.<sup>[25]</sup> Wobei zu erwähnen sei, dass die Einteilung und die Nomenklatur in der Literatur weder zwischen den Gruppen noch innerhalb der Untergruppen komplett einheitlich ist, und sich teilweise überschneidet.<sup>[26]</sup>

So besitzen die klassischen HAWORTH-Lignane immer ein  $C_{18}$ -Grundgerüst und eine  $\beta$ - $\beta'$ -Verknüpfung. Zu den Norlignanen hingegen werden alle Dimere gezählt, die eine  $C_{17}$ -Kernstruktur aufweisen, bei denen ein Kohlenstoffatom der Seitenkette fehlt, was wahrscheinlich auf eine Decarboxylierung zurückzuführen ist.<sup>[45]</sup> Die von GOTTLIEB eingeführten „Neolignane“ umfassen indessen alle Einheiten, die nicht über eine  $\beta$ - $\beta'$ -Bindung verknüpft sind (z. B. 3-3' oder 3-8', siehe Abbildung 7).<sup>[46]</sup> Der Vollständigkeit halber sollten auch noch die Oligomer-Lignane, bestehend aus verschiedenen verknüpften Tri- und Tetramer-Einheiten, und die Hybrid-Lignane (lignanähnliche Strukturen mit Flavonoid- und/oder Xanthon-Merkmalen) erwähnt werden.<sup>[25]</sup>

Die Hauptgruppe der Lignane wird wiederum in eine von sechs Untergruppen (Dibenzylbutyrolactone, Tetrahydrofurane, Dibenzylbutane, Furofurane, Dibenzocyclooctadiene, Arylnaphthalene) eingeteilt. Die Einteilung erfolgt dabei nach dem Cyclisierungsmuster und der Art und Weise, wie der Sauerstoff in das Gerüst eingebaut ist.<sup>[47]</sup> Schlussendlich lassen sich die arbeitsrelevanten Arylnaphthalen-Lignane je nach Oxidationsgrad des B-Rings, in vier weitere Gruppen unterteilen:

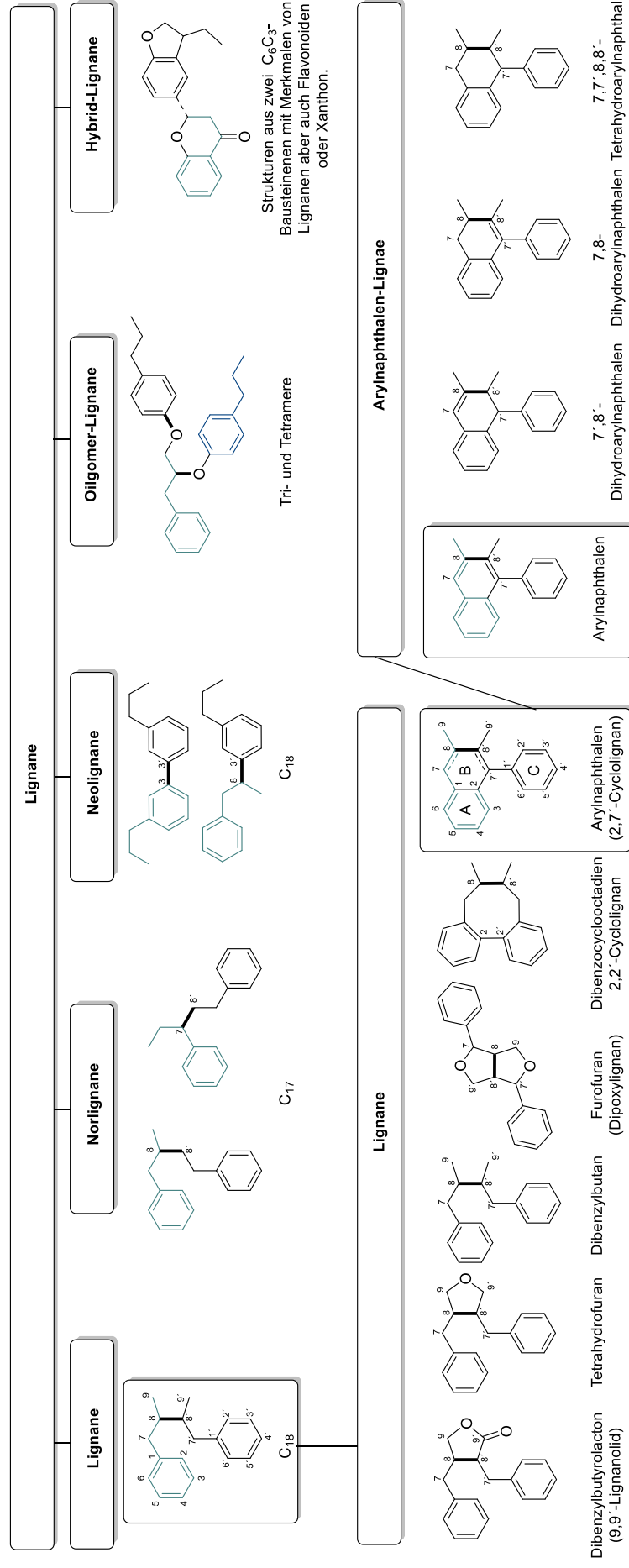
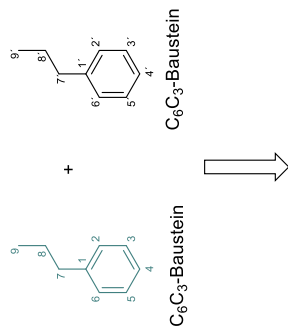


Abbildung 7: Einteilung der Lignane in die verschiedenen Über- und Untergruppen. Aufgezeigt ist immer nur das Grundgerüst ohne weitere Substituenten. [25][26]

Die Arylnaphthalene, 7',8'-Dihydroarylnaphthalene, 7,8-Dihydroarylnaphthalene und 7,7',8,8'-Tetrahydroarylnaphthalene. Im Fokus dieser Arbeit stehen allerdings nur die Arylnaphthalen-Lignane. Auch die vier weiteren Lignan-Hauptgruppen weisen ein breites Spektrum an Untergruppen auf, auf die hier allerdings nicht weiter eingegangen wird. Der Übersicht halber ist in Abbildung 7 jeweils nur das Grundgerüst der Über- und Untergruppen dargestellt. Jede einzelne Gruppe weist zusätzlich ein diverses Substitutionsmuster auf, wie einleitend schon anhand der Arylnaphthalen-Lignane aufgezeigt wurde, und verdeutlicht nochmals die enorme Diversität dieser Stoffklasse. Zusätzlich sollte noch erwähnt werden, dass die Nummerierungen der Lignane und der Cyclophane nicht identisch sind. Da im Rahmen dieser Arbeit Cyclophane als Schlüsselintermediate für die Synthese von ANL genutzt werden, erfolgt die Nummerierung in der Diskussion nach dem Nomenklatorsystem der Phane und nicht nach dem der Lignane.<sup>[48]</sup>

#### 3.1.2 Vorkommen und Biosynthese der Lignane

Lignane wurden bisher in mehr als 70 verschiedenen Pflanzenfamilien, nicht aber in Wasserpflanzen nachgewiesen.<sup>[25]</sup> Es wird davon ausgegangen, dass die Phenylpropanoide und damit auch die Lignane einen entscheidenden Beitrag bei der evolutionären Anpassung von einer aquatischen zu einer terrestrischen Umgebung beitrugen. Dabei übernehmen die Phenylpropanoide Verteidigungsfunktionen (Lignane), tragen zur strukturellen Unterstützung bei (Lignin) und dienen als UV-Schutz (Flavonoide). Sowohl in Wurzeln, Rhizomen, Stängeln, Rinde, Blättern, Samen und Früchten sind Lignane vorzufinden.<sup>[30]</sup> Dabei variiert die enthaltene Menge an Naturstoff stark und ist von der Pflanzenart und deren Gewebetypen abhängig.<sup>[15]</sup> Beispielhaft kann hier der Riesen-Lebensbaum (*Thuja plicata*) genannt werden, dessen Pflanzengewebe bis zu 20 % Lignane und phenolische Oligomere enthalten kann.<sup>[49]</sup> Andererseits enthalten Extrakte des Wurzelwerks der *Vitex rotundifolia* nur eine sehr geringe Lignankonzentration. Aus 12.1 kg trockenen Pflanzenmaterials konnte die Arbeitsgruppe von KAWAZOE gerade mal 13.1 mg (31 ppm) des Lignans Vitrofolal E (**5**) isolieren.<sup>[18]</sup>

Der genaue Mechanismus der biosynthetischen Bildung der Lignane ist allerdings bisher noch nicht vollständig aufgeklärt. Als bereits anerkannt gilt hingegen, dass Monolignole wie der Coniferylalkohol (**12**) als Vorläufer fungieren. Wie der Großteil der aromatischen

Verbindungen, wird der Coniferylalkohol (**12**) über den Phenylpropanoidreaktionsweg<sup>e</sup> aus Phenylalanin (**11**) synthetisiert, an dem mehrere Enzyme beteiligt sind (siehe Abbildung 8).<sup>[50]</sup> Die essentielle proteinogene Aminosäure **11** leitet sich wiederum von der Shikimisäure (**10**) ab, welche durch die Kondensation von Phosphoenolpyruvat (**8**) und Erythrose-4-Phosphat (**9**) über den komplexen Shikimisäureweg seinen Ursprung findet.<sup>[52][53]</sup>

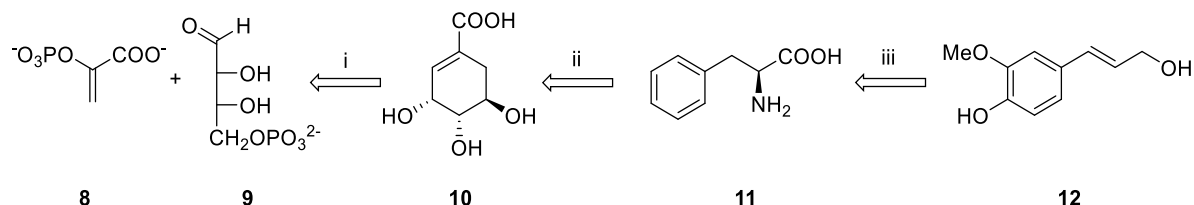


Abbildung 8: Biosynthetischer Syntheseweg von Monolignol (Coniferylalkohol **12**) ausgehend von Phosphoenolpyruvat (**8**) und Erythrose-4-phosphat (**9**). i) Shikimisäureweg<sup>[53]</sup> ii) Biosynthese von Phenylalanin<sup>[52]</sup> iii) Phenylpropanoidweg.<sup>[50]</sup>

Der entscheidende Schlüsselschritt der Lignansynthese ist jedoch die oxidative Dimerisierung der zwei Phenylpropanoideinheiten (z. B.: Coniferylalkohol **12**). Anfänglich wurde fälschlicherweise davon ausgegangen, dass die Monomere mittels einer enzymkatalysierten Ein-Elektronen-Oxidation oxidiert und die entsprechende Radikalspezies eine zufällige Radikalkopplung durchlaufen. Unter solchen Bedingungen verläuft die bimolekulare radikalische Kopplung allerdings weder regio- noch stereospezifisch. LEWIS *et al.* zeigte in *in vitro*-Experimenten, dass in Gegenwart einer Oxidase immer Dimerengemische entstehen, die neben dem gewünschten 8-8'-verknüpften Dimer (**14**) auch die 8-O-4'- (**15**) oder 8-5'-Produkte (**13**) enthielten (siehe Abbildung 9).<sup>[15][54]</sup> Somit konnte die Hypothese der zufälligen Kopplung nicht die beobachtete optische Aktivität der natürlich vorkommenden Lignane erklären, die meistens nur als Enantiomere oder im Enantiomerenüberschuss vorzufinden sind.<sup>[54][55][56][57]</sup> Der Bildungsmechanismus der optisch reinen Lignane blieb lange ein Rätsel, bis zur Entdeckung eines neuartigen Dirigentproteins (DP), welches erstmalig aus dem Goldflieder (*Forsythia intermedia*) isoliert wurde.<sup>[58]</sup> Das Auxiliar-Protein DP ist primär für die Bindung und Ausrichtung der Phenoxy-Radikale zuständig, besitzt selber aber kein aktives Oxidationszentrum. Die Bildung der freien Radikale erfordert somit zusätzlich die Anwesenheit eines weiteren Enzyms, wie der nicht-stereoselektiven Laccase<sup>f</sup>.

<sup>e</sup> Phenylpropanoide stellen die größte Gruppe der Sekundärmetabolite dar und bilden etwa 20 % des gesamten Kohlenstoffs in der terrestrischen Biosphäre. In der Natur werden jährlich 10 Gigatonnen synthetisiert.<sup>[50][51]</sup>

<sup>f</sup> Nicht zu verwechseln mit der Lactase. Die Laccase wurde erstmals 1883 in Japan isoliert.<sup>[59]</sup>

Erst durch die Kombination der beiden Proteine, wird hauptsächlich die enantio- und stereoselektive Kopplung zweier Coniferylalkohole unter Bildung von (+)-Pinoresinol (**14**) beobachtet. Die neuesten Erkenntnisse lassen darauf schließen, dass wahrscheinlich zuerst die freien Radikale erzeugt und dann an das Dirigentprotein gebunden werden, bevor diese kuppeln.<sup>[54][60]</sup>

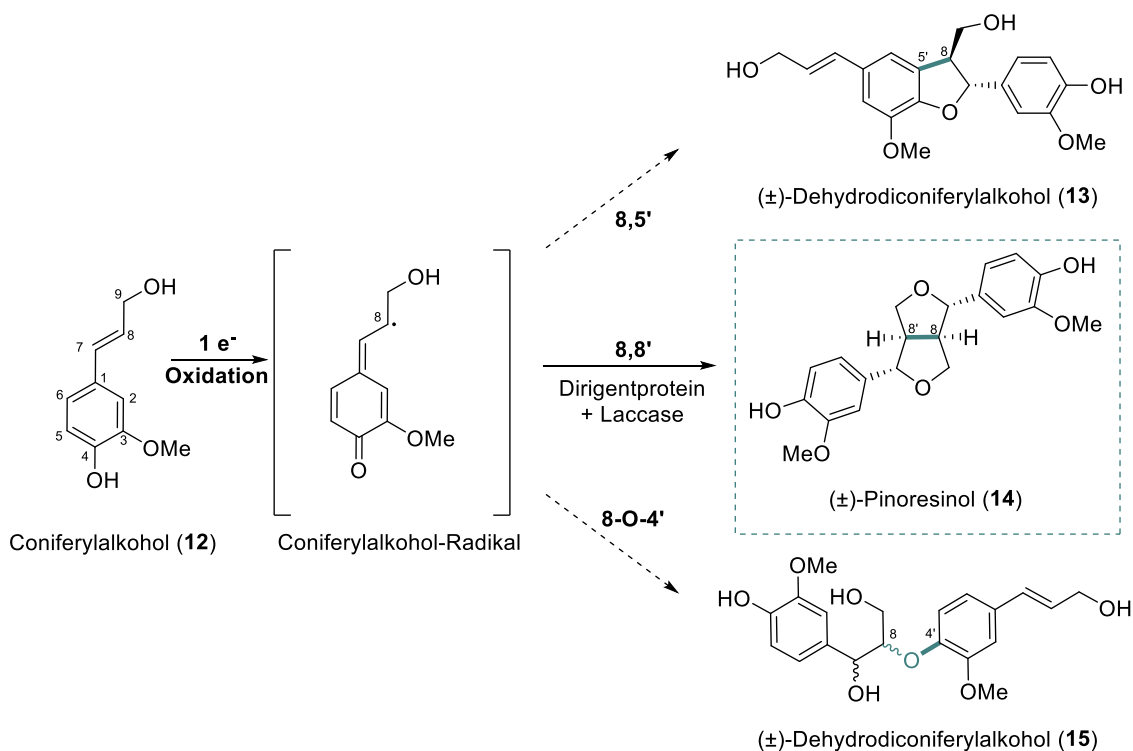


Abbildung 9: Phenoxyradikal-Kupplungsprodukte ausgehend vom E-Coniferylalkohol (**12**). Abbildung wurde in veränderter Form übernommen.<sup>[54]</sup>

Der weitere biosynthetische Weg der Lignane ist komprimiert in Abbildung 10 dargestellt. Dabei fungiert das (-)-Matairesinol (**16**) (Dibenzylbutyrolactone) als Ausgangsmaterial für eine Reihe von verschiedenen Naturstoffen. Die gezielte Dehydrierung und mehrstufige Modifizierungen von **16** führt zu den entsprechenden Arylnaphthalen-Lignan (**18**).<sup>[61][62][63]</sup> Der genaue Bildungsmechanismus von **16** ist nach wie vor unklar. Fest steht allerdings, dass die selektive Oxidation<sup>§</sup> von (-)-Secoisolariciresinol (**15**) (Dibenzylbutan) zur Bildung von **16** führt.<sup>[64]</sup> Die Darstellung von **15** erfolgt wiederum durch die stufenweise Reduzierung von (+)-Pinoresinol (**14**), welche enzymatisch durch die Pinoresinol- und Lariciresinol-Reduktase katalysiert wird.<sup>[65][66]</sup>

<sup>§</sup> Mittels Secoisolariciresinol-Dehydrogenase.

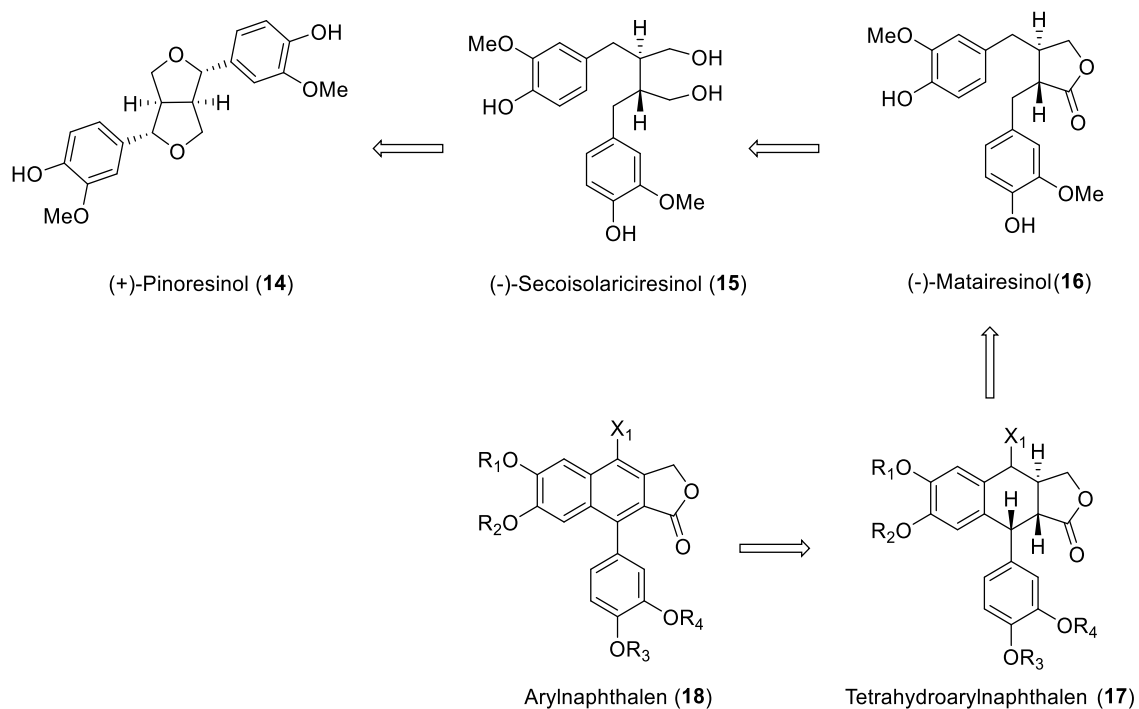


Abbildung 10: Biosynthetischer Syntheseweg von Arylnaphthalen-Lignan ausgehend vom (+)-Pinoresinol (14).<sup>[61][63][67]</sup>

Obwohl bei der Aufklärung des biosynthetischen Bildungsmechanismus bereits enorme Fortschritte erfolgten, ist dieser nicht trivial und wird immer noch nicht in Gänze verstanden. Alleine die Umwandlung von Coniferylalkohol zum Matairesinol, ist in Bezug auf die Stereochemie, sehr vielfältig und führt nicht immer zu enantiomerenreinen Produkten. Zudem kann sich das Enantiomerenverhältnis der Zwischenstufen nicht nur von Pflanzenart zu Pflanzenart, sondern auch innerhalb einer Pflanze, je nach morphologischen Pflanzenbestandteil stark unterscheiden.<sup>[67]</sup>

#### 3.1.3 Totalsynthese ausgewählter Lignane

Aufgrund der attraktiven pharmakologischen Eigenschaften der Lignane und der eher schlechten Zugänglichkeit aus Pflanzen, ist das wissenschaftliche Interesse entsprechend hoch neue und effektive synthetische Wege aufzufinden diese im Labor darzustellen. Unzählige Arbeitsgruppen haben bereits enorme synthetische Anstrengungen unternommen um neue Lignan-Totalsynthesen zu entwickeln.<sup>[11][33][35][68][69]</sup> An dieser Stelle sollen stellvertretend zwei Beispiele kurz erwähnt werden.

2015 veröffentlicht SHIA *et al.* die Totalsynthese mehrerer ANL, darunter Justicidin E (23) und Heloxanthin (2) (siehe Abbildung 11). Prinzipiell wird bei der Methode der

Naphthalenring unter Verwendung einer Mn(III)-vermittelten radikalischen Cyclisierungskaskaden-Reaktion gebildet. Ausgangsstoff für die Synthese ist der  $\alpha$ -Cyanoester **19** welcher über eine modifizierte KNOEVENAGEL-Kondensation mit Piperonal und anschließender Reduktion zur Bildung des Schlüsselintermediats **20** führte. Verbindung **20** wiederum wurde der bereits erwähnten Mangan(III)-acetat vermittelten Tandemreaktion unterzogen und in die entsprechenden  $\alpha$ -Cyanolactone (**21** und **22**) überführt. Bei der unselektiven Cyclisierung entsteht ein nicht trennbares Gemisch aus den Regioisomeren **21** und **22** im Verhältnis 3:1. Die Naturstoffe Justicidin E (**23**) und Heloxanthin (**2**) konnten abschließend durch Decyanierung und Aromatisierung aus dem Isomerengemisch in akzeptablen Ausbeuten gewonnen werden.<sup>[70]</sup>

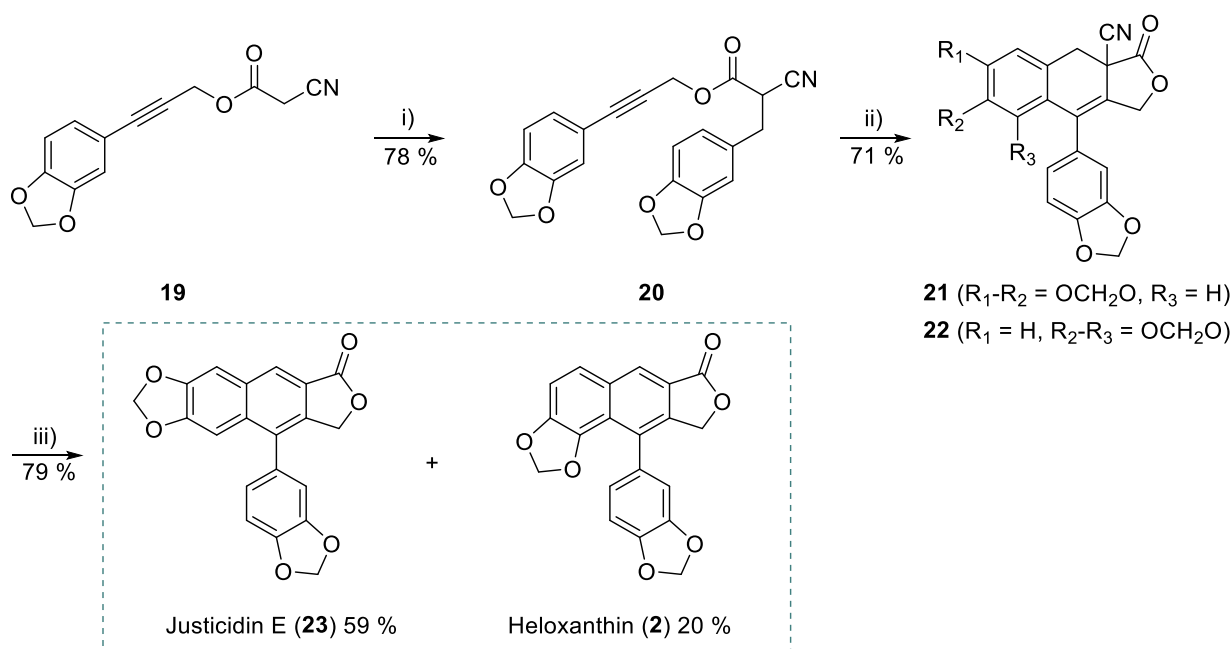


Abbildung 11: Totalsynthese von Justicidin E (**23**) und Heloxanthin (**2**) nach SHIA et. al. 2015.<sup>[70]</sup> i) Piperonal, L-Prolin, Hantzsch-Ester, EtOH, 60 °C, ii) Mn(OAc)<sub>3</sub>, PhH, 90°C, iii) 1. SmI<sub>2</sub>, THF 0 °C, 2. NEt<sub>3</sub>.

Einen völlig anderen Ansatz verfolgte dagegen die Arbeitsgruppe von HAM, deren Synthesestrategie auf einer HAUSER-KRAUS-Anellierung<sup>h</sup> und einer SUZUKI-MIYAUURA-Kreuzkupplung basiert (siehe Abbildung 12). Im ersten Schritt erfolgt dabei die Synthese des Naphthalens **26** über die HAUSER-KRAUS-Anellierung zwischen einem Cyanophthalid (**24**) und einem  $\gamma$ -Crotonolactone (**25**) in Anwesenheit von Lithium-bis(trimethylsilyl)amid

<sup>h</sup> Bei der HAUSER-KRAUS-Anellierung handelt es sich um eine Reaktionssequenz, eingeleitet durch eine MICHAEL-Addition gefolgt von einer DIECKMANN-Kondensation und einer finalen Eliminierung.



(LiHMDS) und anschließender *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc) Schutzgruppeneinführung. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Kreuzkupplung der zweiten Aryl-Einheit **28**. Dazu wurde die phenolische Hydroxygruppe zuerst in das entsprechende Triflat **27** umgewandelt, gefolgt von der SUZUKI-MIYAUURA-Kupplung mit dem entsprechenden Kaliumtrifluoroborat **28** zu Taiwanin E (**29**). Die gleiche Strategie wurde erfolgreich auf die Synthese sechs weiterer ANL (darunter auch Justicidin C und D) angewandt.<sup>[71]</sup>

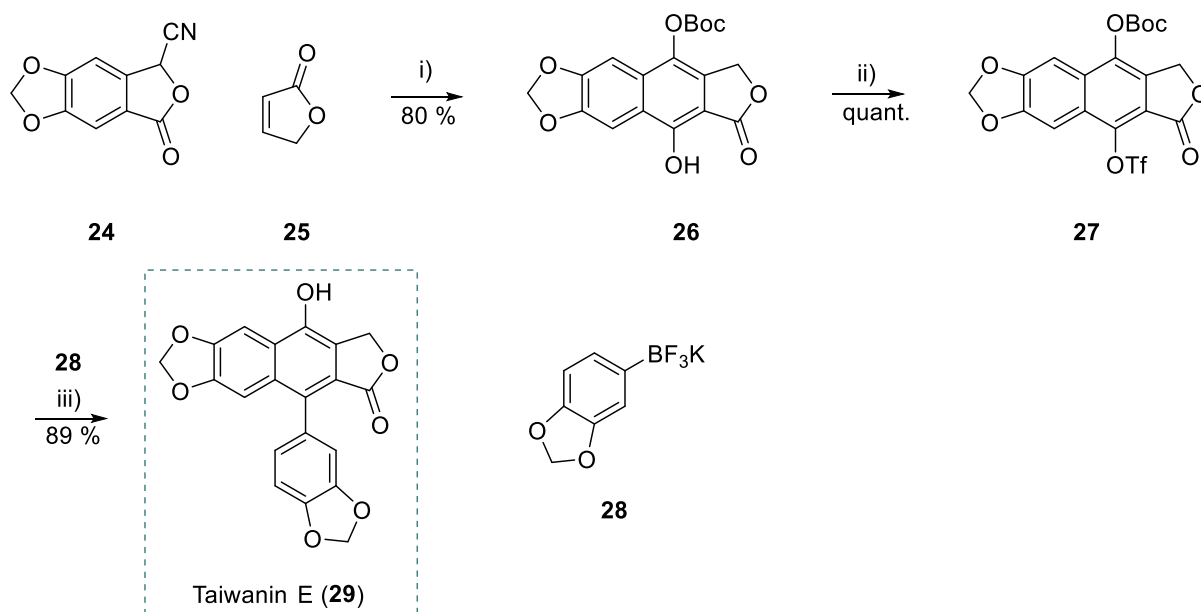


Abbildung 12: Totalsynthese von Taiwanin E (**29**) nach HAM et al. 2017.<sup>[71]</sup> i) 1. LiHMDS, THF, 2.  $\text{Boc}_2\text{O}$ , ii)  $\text{Tf}_2\text{O}$ , Pyridin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , iii)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PCy}_3$ ,  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ , 1,4-Dioxan.

Zusammengefasst lässt sich sagen, dass bereits eine Vielzahl von eleganten Synthesemethoden zur Darstellung von Lignanen entwickelt wurde. Allerdings sollte auch erwähnt werden, dass die meisten Methoden nur eingeschränkt zur Synthese aller ANL eingesetzt werden können. Zudem weisen viele Methoden ein Selektivitätsproblem auf, wie im ersten Beispiel von SHIA aufgezeigt wurde. Besonders für die pharmazeutische Industrie wäre allerdings eine universelle und selektive Methode, die mit wenigen Grundbausteinen auskommt und den Zugang zum gesamten diversen Arylnaphthalen-Spektrum ermöglicht sehr erstrebenswert. Die Grundlage für die Entwicklung einer solchen Methode soll diese Arbeit leisten.

## 3.2 Grundlagen der Photochemie

Entsprechend den 1996 veröffentlichten IUPAC-Empfehlungen, wird die Photochemie als ein Teilgebiet der Chemie definiert, welches sich mit den chemischen Effekten des Lichtes beschäftigt.<sup>[72][73]</sup> Die Grundlage für das Stattfinden einer photochemischen Reaktion ist demnach die Absorption eines Photons durch das Substrat oder einem Teil des Substrats (GROTHUSS-DRAPER-Gesetz), welches anschließend als Folge der Lichtabsorption in einen angeregten Zustand übergeht.<sup>[74][75]</sup> Erst bei der Erfüllung der Resonanzbedingungen kann jedoch die elektromagnetische Strahlung absorbiert und das Substrat angeregt werden. Die Energie  $E$  eines Photons ist dabei direkt proportional zur Frequenz  $\nu$  der Strahlung (1):

$$E = h\nu = hc\tilde{\nu} \quad (1)$$

$h$  = PLANCKSCHES Wirkungsquantum [Js],  $\nu$  = Frequenz [Hz],  $c$  = Lichtgeschwindigkeit [m/s],  $\tilde{\nu}$  = Wellenzahl [ $\text{cm}^{-1}$ ].

Des Weiteren kann nach dem STARK-EINSTEIN-Gesetz (Quantenäquivalentgesetz) jeder Lichtquant nur ein einziges Molekül aktivieren und in den angeregten Zustand anheben.<sup>[75]</sup> In den letzten Jahrzehnten entwickelte sich die Photochemie zu einem äußerst wertvollen Werkzeug in der organischen Synthesechemie, was in erster Linie an dem enormen Reaktivitätspotential der elektronisch angeregten Moleküle liegt. Neben dem Grundzustand zeigen die elektronisch angeregten Singulett- und Triplett-Zustände meist ein deutlich unterschiedliches chemisches Verhalten auf, wodurch neue Reaktionswege und Moleküle erschlossen werden können, die mit konventionellen thermischen Methoden nicht erreicht werden.<sup>[76]</sup>

Neben der bereits erwähnten direkten photochemischen Anregung eines Moleküls durch die Absorption eines Photons, können diese auch indirekt über Energieübertragungsprozesse von einem Photosensibilisator angeregt werden. Im Folgenden soll mit Hilfe des JABLOŃSKI-Diagramms (siehe Abbildung 13) kurz auf die Unterschiede der beiden Anregungsprozesse eingegangen werden. Der Vollständigkeit halber sollte erwähnt werden, dass noch weitere Formen der Anregung existieren, die jedoch nicht weiter von Relevanz für diese Arbeit sind.<sup>i</sup> Bei der direkten photochemischen Anregung (1) wird das sich im Grundzustand befindende

---

<sup>i</sup> Beispielhaft kann hier der FÖRSTER-Resonanzenergietransfer als photoinduzierte Energietransferprozesse oder die oxidative Eielektronenübertragung als photoinduzierter Elektronentransferprozesse (PET) genannt werden.<sup>[76][77]</sup>

Substrat ( $S_0$ , Singulettzustand) durch die Photonenabsorption in einen Zustand höherer Energie ( $S_1$  oder höher) angeregt. Unabhängig von der Anregungsenergie sind die inneren Relaxationsprozesse (elektronische und vibronische Relaxation, nicht in Abbildung 13 dargestellt) aus höher liegenden Singulettzuständen  $S_2$ - $S_n$  gewöhnlich so schnell, dass Emissionsprozesse (Fluoreszenz oder Phosphoreszenz) oder photochemische Reaktionen, gemäß der Regel von KASHA, typischerweise aus dem niedrigsten angeregten  $S_1$ - oder  $T_1$ -Zustand erfolgen.<sup>[78]j</sup> Ausgehend vom  $S_1$ -Zustand kann das Molekül entweder über konkurrierende Desaktivierungsprozesse (2) (strahlende und strahlungslose Prozesse) in den  $S_0$ -Grundzustand zurückkehren oder eine photochemische Reaktion eingehen. Als dritte Option kann das Molekül über einen spinverbotenen Interkombinationsübergang (ISC) (3) in den Triplettzustand  $T_1$  gelangen. Aus dem  $T_1$ -Zustand kann das Molekül wiederum über die strahlenden oder strahlungslosen Prozesse desaktiviert werden oder eine photochemische Reaktion (7) eingehen. Der synthetische Nutzen und die Gesamteffizienz der photochemischen Reaktionen sind dabei stark von der Lebensdauer der angeregten Zustände abhängig, welche wiederum von den physikalischen Eigenschaften der Substrate abhängt.<sup>[83]</sup> Alternativ kann der vergleichbar langlebige  $T_1$ -Zustand auch indirekt durch die Energieübertragung (6) von einem Triplettensensibilisator im  $T_1$ -Zustand auf das im  $S_0$ -Zustand befindliche Substrat übertragen werden ( $S_0 \rightarrow T_1$ ).<sup>[84]</sup> Dabei wird die Energie durch vibronisch und rotatorische Prozesse bei der Kollision mit dem Sensibilisator übertragen, welcher beim Spinaustausch in den Grundzustand  $S_0$  zurückkehrt. Zuvor erfolgt die photochemische Anregung (4) des Sensibilisators in den  $S_1$ -Zustand, wobei die Sensibilisator-Absorptionswellenlänge nicht mit der des Substrats übereinstimmen muss. Der darauffolgende schnelle und sehr effiziente ISC sowie ein langlebiger  $T_1$ -Zustand sind dabei entscheidend für eine effiziente Triplettensensibilisierung. Außerdem sollte die Triplettenergie  $E_T$  des Sensibilisators (Donor) höher sein als die des Substrats (Akzeptor)  $E_T$  (Sens) >  $E_T$  (Substrat). Zudem sollte das Substrat einen großen Extinktionskoeffizienten aufweisen, wodurch eine effiziente Lichtabsorption auch bei geringen Konzentrationen gewährleistet wird.<sup>[83][85]</sup> Durch die Zugabe eines Triplettensensibilisators kann jedoch nicht nur die Quanteneffizienz einer photochemischen Reaktion deutlich verbessert werden, sondern je nach Reaktion kann gezielt zwischen einer Singulett- oder Triplettchemie gewechselt und das Reaktionsergebnis somit gesteuert werden.

---

<sup>j</sup> Wie bei den meisten Regeln gibt es auch bei der Regel von KASHA Ausnahmen.<sup>[79][80][81][82]</sup>.

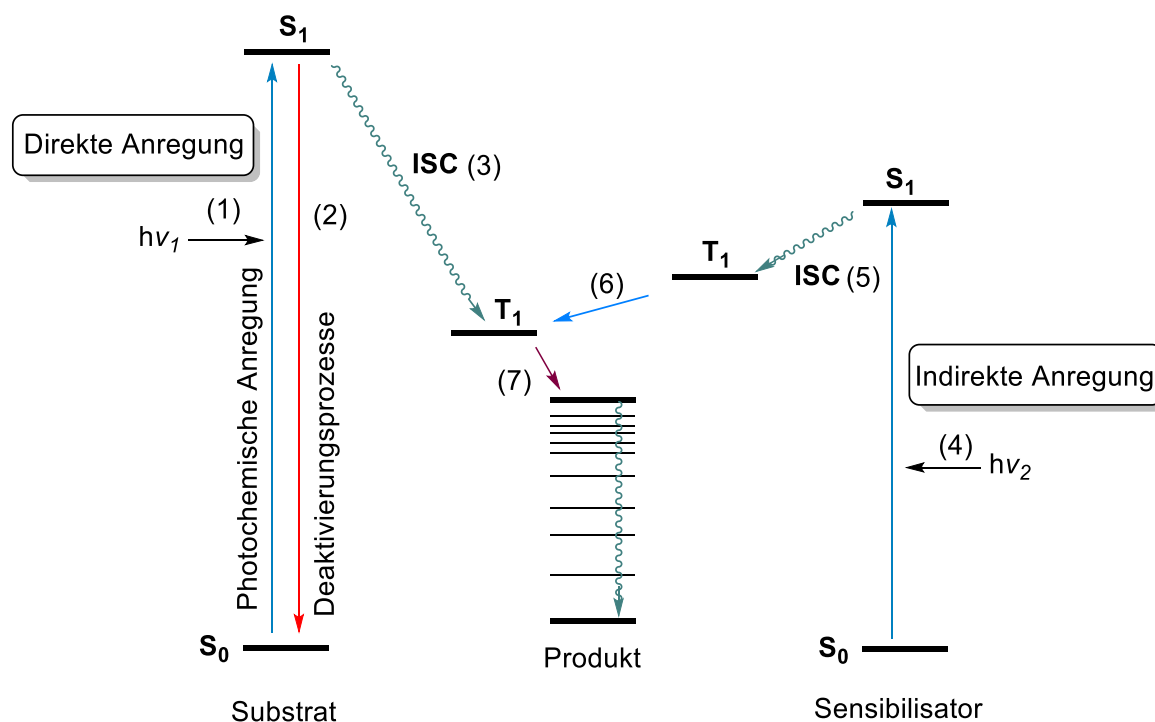


Abbildung 13: Vereinfachte Darstellung des JABLONSKI-Diagramms der triplettensensibilisierten Anregung: (1) direkte Photoanregung des Substrats in den  $S_1$ -Zustand, (2) Relaxation in den Grundzustand durch strahlende und strahlungslose Desaktivierung, (3) ISC in einen angeregten Tripletzustand  $T_1$ , (4) Photoanregung des Sensibilisators in den  $S_1$ -Zustand (5), schneller und effizienter ISC in den  $T_1$ -Zustand, (6) Triplettenergietransfer, (7) Chemische Reaktion und Relaxation in den Grundzustand. Grafik wurde in veränderter Form aus der Veröffentlichung von BOOKER-MILBURN übernommen.<sup>[83]</sup>

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die beiden vorgestellten photochemischen Anregungsprozesse bei der Initiierung der PDDA-Reaktion zum Einsatz kommen. Bevor jedoch genauer auf die arbeitsrelevante Reaktion und deren Mechanismus eingegangen wird, folgt im nächsten Abschnitt ein kurzer Exkurs in die präparative Photochemie. Denn neben einem fundierten Wissen über die Aktivierungs- und Desaktivierungsprozesse einer photochemischen Reaktion, ist auch das geeignete Equipment entscheidend.

### 3.3 Präparative Photochemie

Der folgende Abschnitt widmet sich den technischen und experimentellen Aspekten der präparativen Photochemie und geht einleitend auf die verschiedenen Bauarten von Photoreaktoren ein. Anschließend werden weitere relevante Parameter erläutert, die bei photochemischen Prozessen zu beachten sind.

#### 3.3.1 Aufbau von konventionellen Reaktoren vs. Flow-Reaktoren

Konventionell werden in der präparativen Photochemie schon seit Jahrzehnten sogenannte Batch-Reaktoren verwendet. Dabei handelt es sich standardmäßig um Tauchapparaturen (siehe Abbildung 14), die größtenteils mit einer Quecksilberdampfentladungslampe ausgestattet sind. Für ein optimales Abführen der Lampenwärme dient ein wassergekühlter Doppelmantel, welcher in den Reaktorraum getaucht wird. Dieser enthält das gelöste photoaktive Substrat. Je nach gewünschter Filterwirkung besteht der äußere Kühlmantel aus Quarz ( $>170$  nm), Vycor ( $>220$  nm) Pyrex ( $>300$  nm) oder Uranglas ( $>350$  nm).<sup>[86][87]</sup> In der Regel wird die Reaktionslösung vor der Bestrahlung entgast, um Neben- und Folgereaktionen durch im Lösemittel gelösten Sauerstoff zu vermindern. Zusätzlich wird während der Bestrahlung Stickstoff in die Reaktionslösung eingeleitet. Durch das Verwenden eines Magnetrührers kann ein inhomogener Reaktionsverlauf vermieden werden.<sup>[88]</sup>

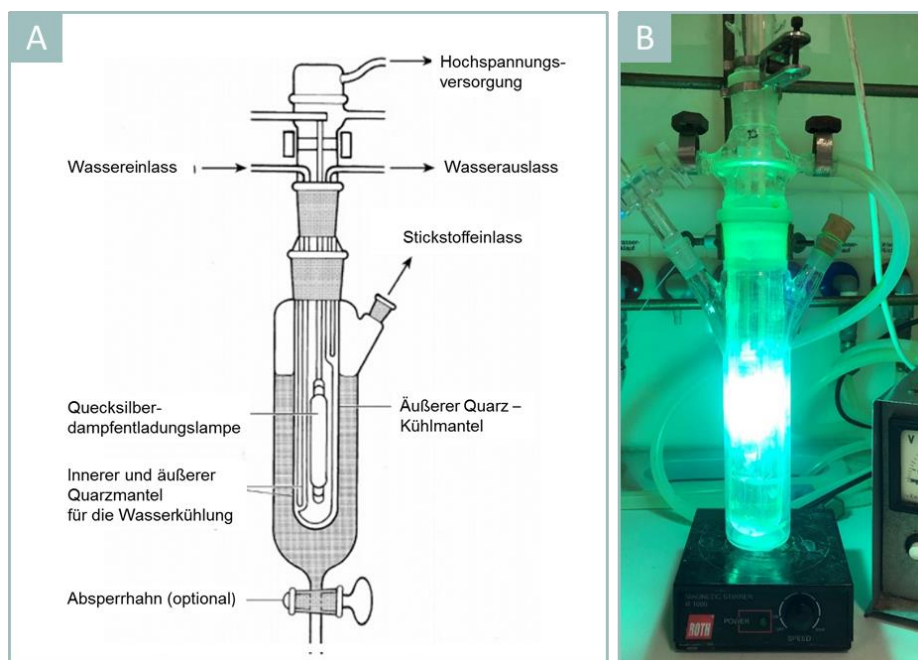


Abbildung 14: A) Schematische Darstellung eines Standard-(Batch)-Tauchreaktors mit interner Wasserkühlung.<sup>[89]</sup> B) Abbildung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Tauchreaktors.

Vorteilhaft bei dieser Art des Aufbaus ist die einfache Probenentnahme während der Bestrahlung, wodurch eine kontinuierliche Kontrolle des Reaktionsverlaufes (zur Vermeidung von Überbestrahlung) durch konventionelle Methoden wie Dünnschicht- oder Gaschromatographie erfolgen kann.<sup>[87]</sup> Eine effektive Reflektion und Abschirmung der austretenden UV-Strahlung, wird meistens durch das Umwickeln des Glasreaktors mit Aluminiumfolie realisiert. Dadurch kann einerseits eine verbesserte Lichtausbeute erzielt und andererseits eine exzessive Exposition des Experimentators gegenüber der starken UV-Strahlung reduziert werden.

An dieser Stelle sollten noch zwei weitere Reaktorsysteme kurz erwähnt werden, die in den letzten Jahren entwickelt wurden und Anwendung in der präparative Photochemie finden, allerdings weniger relevant für diese Arbeit sind. Systeme mit mehreren externen Bestrahlungsquellen (Rayonet-Apparaturen) und Fallfilmreaktoren:

Die sogenannten Rayonet-Apparaturen besitzen im Gegensatz zum Tauchreaktor mehrere Lichtquellen (8 bis 16 Lampen), die kreisförmig um eine im Zentrum lokalisierte Probe angeordnet sind und oft einen Lüfter als Kühleinheit verbaut haben.<sup>k</sup> Somit handelt es sich hierbei um eine externe Bestrahlung. Bei diesem Aufbau sollte beachtet werden, dass die Strahlendosis pro Fläche umgekehrt proportional zum Quadrat des Abstands (von der Strahlenquelle) abnimmt.<sup>1</sup> Folglich sollte für eine effiziente Bestrahlung das Reaktionsgefäß möglichst nahe an der Lichtquelle positioniert werden.<sup>[90]</sup>

Bei den Fallfilmreaktoren wird die Substratlösung als Film über eine Glasplatte oder einem Rohr an der Lichtquelle vorbeigeleitet, wodurch eine effiziente Bestrahlung (durch die sehr kurze Weglänge) ermöglicht wird.<sup>[87]</sup> Nachteilig bei dieser Art von Reaktor ist allerdings der sehr hohe Anschaffungspreis und die kurze, schwerkraft gesteuerte Verweilzeit. Diese kann dazu führen, dass für vollständige Umsätze mehrere Bestrahlungsdurchgänge notwendig sind, was wiederum zu Folgereaktionen und/oder einer Überbestrahlung führen kann.<sup>[89][90]</sup>

---

<sup>k</sup> Erstmals wurde diese Art von Reaktor von der Southern New England Ultraviolet Co. unter dem Namen Rayonet vermarktet. Heutzutage wird diese Bezeichnung auch von anderen Unternehmen verwendet.

<sup>1</sup> Dieser Zusammenhang ist auch unter dem Abstandsquadratgesetz bekannt.

Ungeachtet dessen können Fallfilmreaktoren als ein leistungsstarkes Werkzeug für die organische Photochemie angesehen werden, wie der Bericht von GRIESBECK *et al.*<sup>m</sup> zeigt.<sup>[91]</sup>

Trotz aller Vorteile konventioneller Batchreaktoren sind diese nur begrenzt für Synthesen im großen Maßstab geeignet, denn die Hauptvoraussetzung für eine photochemische Reaktion ist die effektive Bestrahlung der Reaktionslösung. Einfallende Strahlung kann dabei von den Edukten sowie Produkten, aber auch vom Lösemittel und den Photosensibilisatoren und -katalysatoren absorbiert werden und somit die Intensität des Lichtes abschwächen. Die Stärke der Intensitätsabschwächung kann mittels des BOUGUER-LAMBERT-BEERSCHEN-Gesetz (2) beschrieben werden.<sup>[92]</sup>

$$E_{\lambda} = \log_{10} \left( \frac{I_0}{I_1} \right) = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (2)$$

$E_{\lambda}$  = Extinktion der Wellenlänge  $\lambda$  [nm],  $I_0$  = Intensität des eingestrahnten Lichts [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ],  $I_1$  = Intensität des transmittierten Lichts [ $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$ ],  $\varepsilon_{\lambda}$  = dekadischer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge  $\lambda$  [ $\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ],  $c$  = Stoffmengenkonzentration [ $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ],  $d$  = Schichtdicke des durchstrahlenden Körpers [m].

Aufgrund der logarithmischen Abnahme der Strahlungsintensität sind die meisten photochemischen Batchreaktionen ineffizient (siehe Abbildung 15, links), da für eine ausreichende Lichtdurchdringung mit hochverdünnten Lösungen gearbeitet werden muss. Bei höheren Konzentrationen hingegen verläuft die Reaktion nur sehr träge, was oft zu einer exzessiven Überbestrahlung der Produkte führt.

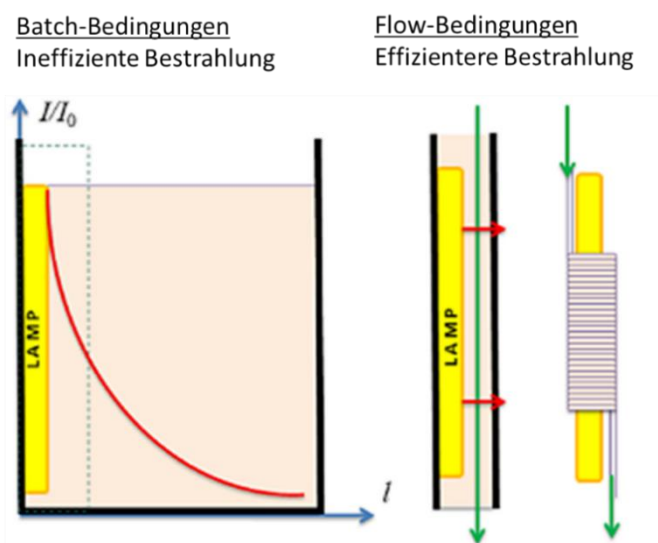
Hier kommen die Vorteile der Flow-Reaktoren zum Ausdruck. Durch die Reduzierung des Reaktionsraumes, zum Beispiel durch die Verwendung von Schläuchen mit nur wenigen Millimetern Durchmesser, verbessert sich das Oberflächen-zu-Volumen-Verhältnis, wodurch eine effektivere Lichtabsorption durch die Substanz erfolgen kann (siehe Abbildung 15, rechts). Zudem ist unter Flowbedingungen immer nur ein vergleichsweise kleiner Teil der Reaktionslösung der intensiven UV-Strahlung ausgesetzt, wobei kontinuierlich das Produkt aus dem Reaktorraum gepumpt wird. Dadurch findet nicht nur weniger Überbestrahlung statt, sondern auch die potentielle Brandgefahr ausgehend von den brennbaren Lösemitteln wird minimiert. Darüber hinaus kann über das Reaktorvolumen und die Flussrate eine genaue

---

<sup>m</sup> GRIESBECK *et al.* entwickelte einen Fallfilmreaktor mit einer leistungsstarken XeCl-Excimer-Lampe (monochromatische UV-Quelle bei 308 nm).<sup>[91]</sup>

Kontrolle der UV-Verweilzeit der Substanz realisiert werden, wodurch eine effiziente und einheitliche Bestrahlung auch von hochkonzentrierten Lösungen möglich ist, was wiederum die Produktivität signifikant steigert. Um konkurrierende intermolekulare Reaktionen zu unterdrücken, können auch große Volumen stark verdünnter Lösungen problemlos über einen längeren Zeitraum bestrahlt werden. So ist es wenig verwunderlich, dass sich Flow-Reaktoren in den letzten Jahren zu einem nützlichen Routinewerkzeug organischer Synthesechemiker entwickelt haben und das nicht nur auf dem Gebiet der Photochemie.<sup>[87][93][94]</sup>

Abbildung 15: Logarithmischer Abfall der Lichtintensität (rote Linie) über die Bestrahlungsweglänge ( $l$ ) in



Batch-Reaktoren (links). Effizientere Bestrahlung, durch sehr kurze Bestrahlungsweglänge in Flow-Reaktoren (rechts). Originalbild wurde abgeändert.<sup>[95]</sup>

Nichtsdestotrotz ist die Flow-Chemie noch eine relativ junge Technologie, die erst im 21. Jahrhundert drastisch an Beachtung gewonnen hat.<sup>[96][94][93]</sup> Auch für die Anwendung in photochemischen Prozessen sind nur wenige Berichte zu finden (z. B. Vitamin D-Synthese, 1959<sup>[97]</sup> oder Methylchlorid-Synthese, 1971<sup>[98]</sup>). Allerdings hat die Flow-Photochemie im letzten Jahrzehnt beachtliche Fortschritte gemacht und immer neuere Reaktorsysteme finden zunehmend Einzug in die organische Synthesechemie.<sup>[93]</sup> Grob lassen sich die entwickelten photochemischen Reaktoren in zwei Gruppen einteilen: Mikroflow-Reaktoren<sup>[99]</sup> oder Makroflow-Reaktoren<sup>[89]</sup> (siehe Abbildung 16).



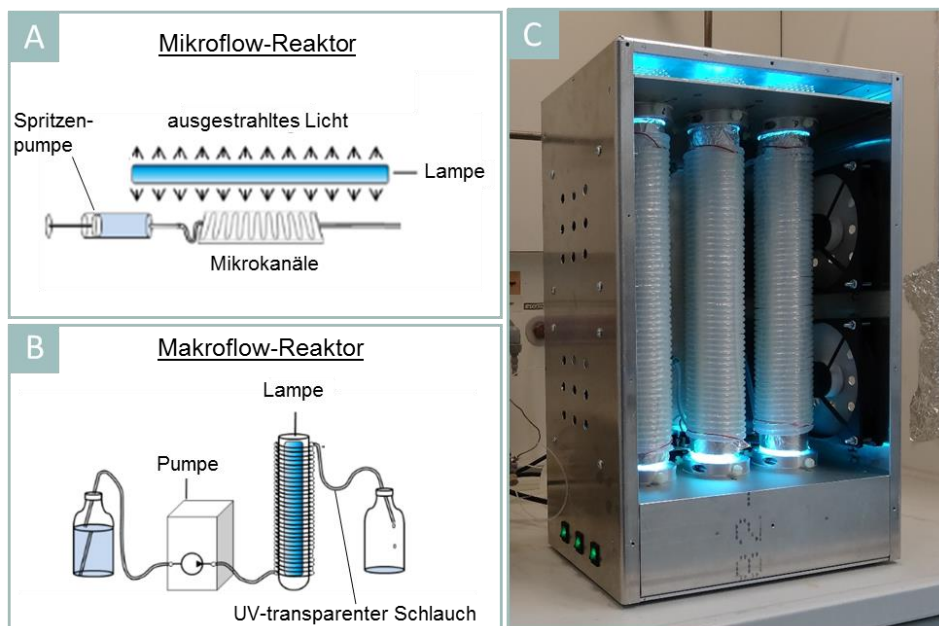


Abbildung 16: A) Schematische Darstellung eines Mikroflow-Photoreaktors mit einer externen Lichtquelle.<sup>[100]</sup>  
B) Schematische Darstellung eines typischen Makroflow-Photoreaktors mit einer internen Lichtquelle.<sup>[100]</sup>  
C) Abbildung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Makroflow-Reaktors.<sup>[101]</sup>

Hochmoderne Mikroflow-Reaktoren (auch bekannt als Chiplabore<sup>n</sup>) besitzen in der Regel eine planare Oberfläche (bestehend aus einem Polymer oder Glas) in die Mikrokanäle mit einer Dicke von bis zu maximal 1 mm eingräst oder eingätzt sind (siehe Abbildung 16A). Diese Art von Reaktor wird typischerweise mit einer Flussgeschwindigkeit von bis zu 1 mL/min betrieben. Aufgrund der sehr geringen Tiefe dieser Reaktoren, ist sowohl die Temperaturkontrolle als auch die Lichtdurchdringung besonders effizient. Dies gilt auch bei relativ hochkonzentrierten Lösungen.<sup>[86][102]</sup>

In Makroflow-Reaktoren hingegen sind UV-durchlässige Schläuche aus Polymermaterialien (siehe Abschnitt 3.3.2) mit einem Durchmesser von  $> 0.5$  mm verbaut, die gewöhnlich direkt um die Lichtquelle gewickelt werden (siehe Abbildung 16B). Hier wird meistens mit einer Flussgeschwindigkeit von über 1 mL/min gearbeitet. Besonders die geringen Anschaffungskosten und die hervorragende Produktivität der Reaktoren führen dazu, dass diese Technologie nicht nur vermehrt in akademischen, sondern auch industriellen Einrichtungen zum Einsatz kommt.<sup>[89]</sup> Auch der in dieser Arbeit eingesetzte Reaktor, beruht auf dieser Technologie (siehe Abbildung 16C).

<sup>n</sup> Chiplabor oder auch Labor-auf-dem-Chip bzw. englisch: *lab-on-a-chip*.

Identisch zu den Batchreaktoren, kann die Bestrahlung bei Flow-Reaktoren sowohl extern als auch intern erfolgen (Abschnitt 3.3.2 geht noch mal genauer auf die Lichtquellen ein). Wobei das Einfangen von Photonen am effektivsten durch das direkte Umwickeln eines Schlauches um die Lampe realisiert werden kann. Die Veröffentlichung von BOOKER-MILBURN legt nahe, dass mit einem dreilagigen Schlauchsystem die Produktivität nochmals um bis zu 50 % gesteigert werden kann.<sup>[103]</sup> Die Wahl der richtigen Pumpe für das Befördern der Substratlösung durch den Reaktor ist dabei von Faktoren wie der Flussgeschwindigkeit, dem vorherrschenden Druck im System und dem verwendeten Lösemittel abhängig. HPLC-Pumpen sind besonders bei hohem Gegendruck unabdingbar, aber auch bei Flussgeschwindigkeiten von über 0.1 mL/min werden diese oft eingesetzt. Die Substratlösung kann dabei einfach aus einem Vorratsgefäß angesaugt werden oder bei feuchtigkeits- oder sauerstoffempfindlichen Materialien über eine Probenschleife injiziert werden. Bei sehr geringen Drücken und Flussraten hingegen, sind vor allem Spritzenpumpen für eine präzise Lösemittelbeförderung ideal. Sollte ein direkter Kontakt der Pumpe mit den Chemikalien vermieden werden, ist das Verwenden einer peristaltischen Pumpe zu empfehlen.<sup>[93][104]</sup>

Obwohl die Flow-Reaktoren gegenüber den Batchreaktoren oft als die überlegene Technologie verkauft werden, kann die Frage, welche der beiden Technologien die bessere ist, nicht pauschal beantwortet werden. Vielmehr ist die Wahl des Reaktors von dem Maßstab der Reaktion und dem Ziel der Untersuchung abhängig. So sind Batchreaktoren immer noch eine gute Wahl für das erstmalige Untersuchen von Reaktionen, da hier die Reaktionsüberwachung und Optimierung einfacher, schneller und günstiger umsetzbar ist. Die Flow-Reaktoren hingegen können vorrangig beim Hochskalieren von Reaktionen ein wichtiges Synthesewerkzeug darstellen, da hier größere Mengen kontrollierter, sicherer und effizienter verarbeitet werden können.

#### 3.3.2 Lichtquellen, Lösemittel und Materialien

Das so genannte „erste Gesetz der Photochemie“ besagt, dass photochemische Reaktionen zwingend die Absorption von Licht beinhalten müssen. Dementsprechend muss die Lichtquelle stets so gewählt werden, dass sich das Emissionsspektrum der Lampe (zumindest teilweise) mit dem Absorptionsspektrum der photoaktiven Spezies überschneidet. Chemiker können zu diesem Zwecke aus einer Vielfalt verschiedener Lichtquellen wählen, die sowohl in Batch- als auch Flow-Reaktoren eingesetzt werden können. Die am häufigsten verwendeten Lichtquellen sollen im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt werden.

Eine der ersten und ältesten Methoden zur Anregung photochemischer Prozesse ist die Verwendung von Sonnenlicht. Dabei handelt es sich um eine frei zugängliche, umweltfreundliche und oft vernachlässigte Lichtquelle. Der Pionier und Begründer der Photochemie GIACOMO CIAMICIAN nutzte diese Quelle bereits Ende des 19. Jahrhunderts in Experimenten, indem er Erlenmeyerkolben mit verschiedenen chemischen Verbindungen auf dem Dach seines Labors, in Bologna, dem Sonnenlicht aussetzte (siehe Abbildung 17A).<sup>[105][106]</sup> Bei heutigen hochmodernen Apparaturen wird das Sonnenlicht mit parabolischen Spiegeln konzentriert auf ein zentral liegendes, Substrat enthaltendes, Rohr fokussiert (siehe Abbildung 17B).<sup>[90]</sup> Diese Systeme werden vollautomatisch betrieben und richten sich je nach atmosphärischer Situation und Sonnenstand optimal aus.<sup>[106]</sup> Nachteilig bei dieser Art der Lichtquelle sind hingegen die geringe Dichte und das kontinuierliche Emissionsspektrum, sowie die offensichtlich schlechte Reproduzierbarkeit in Abhängigkeit der Jahreszeit und des Wetters. Weiterhin einschränkend ist der geringe UV-Anteil, wodurch die Anwendungen limitiert sind.<sup>[86][106]</sup>

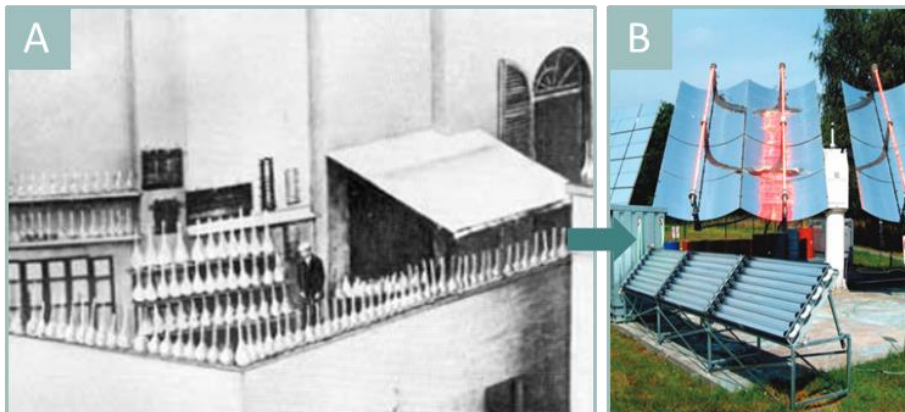


Abbildung 17: Sonnenlicht als Lichtquelle. A) Giacomo Ciamician auf einer Terrasse im Instituto Chimico der Universität Bologna. Die Erlenmeyerkolben werden zur Anregung dem Sonnenlicht ausgesetzt.<sup>[107]</sup> B) Moderner photochemischer Reaktor mit parabolischen Spiegeln für eine optimale Nutzung des Sonnenlichts.<sup>[106]</sup>

In klassischen Batch-Reaktoren kommen häufig Mittel- oder Hochdruck-Quecksilberdampflampen mit einer elektrischen Leistung von 100 bis 1000 Watt zum Einsatz (siehe Abbildung 18 B und C). Das Emissionsspektrum dieser Lampen ist ein Linienspektrum mit markanten Spektrallinien bei 254, 313, 365, 405, 436 und 546 nm. Diese Lampen generieren allerdings im laufenden Betrieb eine beachtliche Wärmemenge und benötigen mehrere Minuten, um die optimale Arbeitstemperatur und ihre volle Intensität zu erreichen, weswegen diese auch auf eine intensive Wasserkühlung angewiesen sind.<sup>[90]</sup>

Niederdruckquecksilberdampflampen sind hingegen die am weitesten verbreitete Lichtquelle in der Photochemie, was auf mehrere Gründe zurückzuführen ist. Einerseits sind die Lampen nicht nur langlebiger ( $>10000$  h), sondern auch günstiger in der Anschaffung und energieeffizienter als die Mittel- oder Hochdrucklampen. Erhältlich sind die Lampen in verschiedenen Längen (20 - 60 cm). Unbeschichtet (Quarzglas) emittieren sie etwa 80 % ihrer spektralen Leistung bei 254 nm (UVC). Erhältlich sind die Lampen aber auch mit einem Pyrexrohr (UVB) oder mit einer Reihe von Phosphorbeschichtungen (UVA), wodurch das Emissionsspektrum je nach Bedarf beliebig eingestellt werden kann (siehe Abbildung 18A).<sup>[100]</sup>

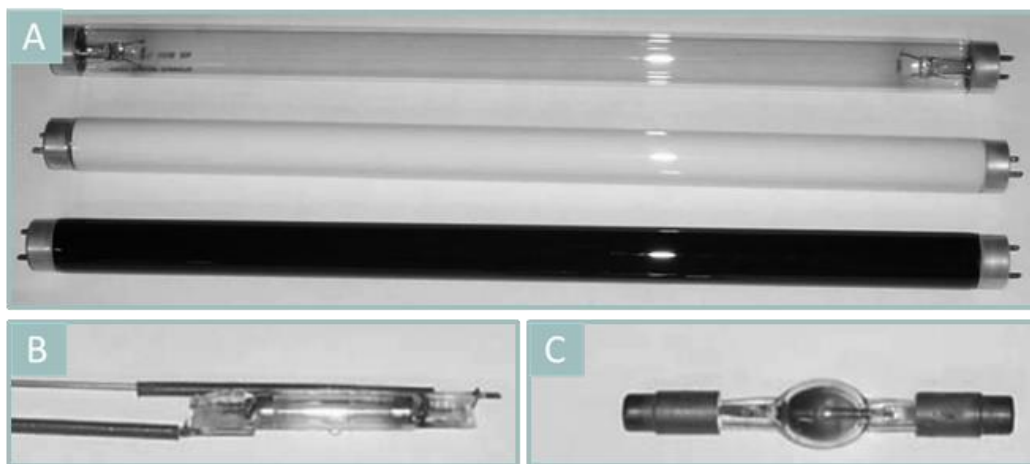


Abbildung 18: Verschiedene Lichtquellen, die in der Photochemie zum Einsatz kommen. A) Verschiedene Niederdruck-Quecksilberdampflampen mit und ohne Phosphorbeschichtung. B) Mitteldruck-Quecksilberdampflampen. C) Hochdruck-Quecksilberdampflampen. Bild Quelle.<sup>[90]</sup>

Auch im Makroflow-Reaktor der Arbeitsgruppe WESSIG sind drei verschiedene, kommerziell erhältliche Niederdrucklampen verbaut (siehe Abbildung 16C).<sup>o</sup> In Abbildung 19 sind die entsprechenden Emissionsspektren der UVA, -B und -C-Lampen dargestellt. Die Emission der UVC-Lampe wird hauptsächlich durch das Linienspektrum des Quecksilberbogens dominiert. Auch die UVB-Lampe zeigt ein vergleichbares Spektrum, mit dem Unterschied, dass der Bereich unter 300 nm abgeschnitten ist. Die innenbeschichtete UVA-Lampe hingegen hat eine breite Emissionsbande zwischen 320 und 400 nm und deckt somit den UVA-Bereich ideal ab. Anhand des Beispiels wird allerdings deutlich, dass keine der Lampen ausschließlich im angegebenen UV-Bereich emittiert. Ist eine spezifische

---

<sup>o</sup> PL-L 36 W UV-Lampen (41.7 cm  $\times$  3.9 cm  $\times$  1.8 cm, mit einer 2G11 Sockel-Einheit, Philips), der genaue Aufbau des Flow-Reaktors kann der folgenden Veröffentlichung entnommen werden.<sup>[101]</sup>

Anregungswellenlänge gewünscht oder notwendig (um z. B. Nebenreaktionen zu unterdrücken) muss entweder während des Betriebs mit speziellen Filtern gearbeitet werden oder auf eine Lichtquelle mit einem schmaleren Emissionsspektrum ausgewichen werden (z. B. LEDs oder Eximer-Lampen).

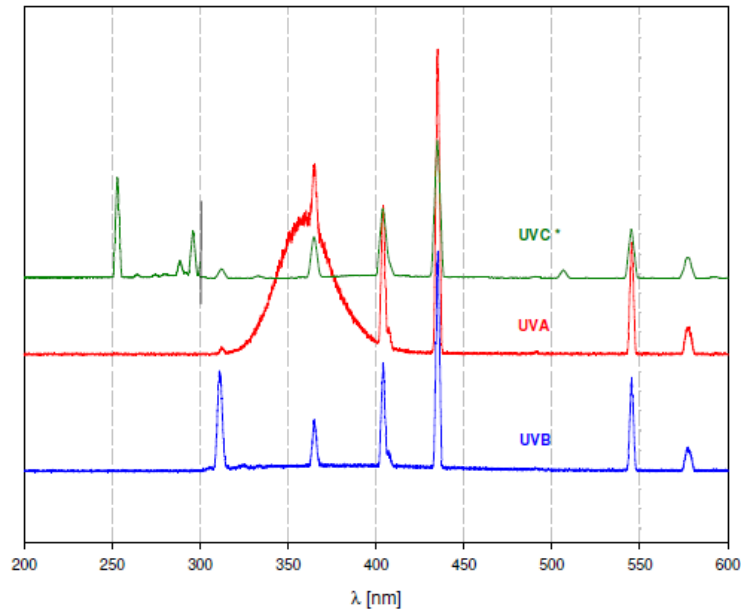


Abbildung 19: Emissionsspektren der verwendeten UVA-, UVB- und UVC-Niederdrucklampen (PL-L, 36 W, Philips). Die Abbildung wurde aus folgender Publikation entnommen.<sup>[108]</sup>

Leuchtdioden oder auch kurz LEDs<sup>p</sup> emittieren Licht durch Elektrolumineszenz, was zu einer schmalbandigen Emission führt.<sup>[109]</sup> Im Vergleich zu anderen Lichtquellen sind LEDs zudem nicht nur quecksilberfrei, sondern energieeffizienter, kompakter, langlebiger, haben eine konstantere Lichtintensität und ihre Temperatur ist leichter zu kontrollieren.<sup>[110]</sup> Nachteilig sind jedoch die noch relativ hohen Kosten von UV-LEDs, vor allem im Bereich von 200-300 nm. Nicht unerwähnt sollten aber die enormen Fortschritte der letzten Jahre auf dem Gebiet der UV-LEDs bleiben. Die Literatur prognostiziert der Technologie in naher Zukunft nicht nur eine Steigerung der Effizienz, sondern auch gleichzeitig sinkende Kosten. Vieles deutet darauf hin, dass LEDs aufgrund ihrer Vorteile in Zukunft die Lichtquelle der Wahl sein werden, um photochemische Reaktionen und Prozesse anzuregen.<sup>[110][111][112]</sup> Abschließend sollten der Vollständigkeit halber noch die Eximer-Lampen und Laser<sup>q</sup> als potentielle

---

<sup>p</sup> LED: aus dem Englischen: light-emitting diode, deutsch: lichtemittierende Diode.

<sup>q</sup> Laser Akronym für englisch light amplification by stimulated emission of radiation, deutsch: Licht-Verstärkung durch stimulierte Emission von Strahlung.

Lichtquelle erwähnt werden, wobei nicht detaillierter auf die Vor- und Nachteile eingegangen wird, da diese für die Arbeit weniger relevant sind.<sup>[91][113]</sup>

#### Lösemittel und Materialien:

Die zweite Regel der Photochemie besagt, dass nichts mit den Photonen interferieren darf bevor es zur Absorption durch die photoaktive Spezies kommt. Daher ist es nicht nur wichtig, dass die Lichtquelle auf das Substrat abgestimmt ist, sondern auch der Reaktor selbst sollte eine hohe Lichttransmission und eine geringe Lichtstreuung bei der gewünschten Wellenlänge aufweisen, aber auch das Lösemittel sollte nicht konkurrierend absorbieren. Wie oben bereits erwähnt, agiert bei Tauchreaktoren der äußere Kühlmantel, je nach Material, zusätzlich als ein Filter. Quarzglas weist dabei die höchste Transmission auf und je nach Bedarf kann mit dem passenden Material die gewünschte Wellenlänge eingestellt werden. Die Cut-Off-Wellenlänge<sup>r</sup> der entsprechenden Materialien sind in Abbildung 20A abgebildet. Jedoch sind glasbasierte Materialien aufgrund ihrer schlechten Verarbeitbarkeit nur limitiert einsetzbar.

Auf der anderen Seite sind polymerbasierte Materialien nicht nur kostengünstiger, sondern auch einfacher zu verarbeiten und werden deswegen bevorzugt in Flow-Apparaturen verwendet. Dabei sollte beachtet werden, dass gewisse Polymere wie das Polymethylmethacrylat (PMMA, Cut-Off >300 nm) in der Gegenwart von organischen Lösemitteln quellen und somit in ihrer Anwendung limitiert sind. Daher werden Schläuche aus polyfluorierte Alkylverbindungen, wie das Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen-Copolymer (FEP)<sup>s</sup> eingesetzt.<sup>[89][114]</sup> FEP-Schläuche sind dank ihrer hohen Flexibilität und hohen Transmission (auch im UV-Bereich) besonders interessant und sind zusätzlich gegen starke Basen/Säuren und organische Lösemittel inert.<sup>[86][87]</sup>

Schließlich ist die Wahl des Lösemittels äußerst entscheidend. Idealerweise sollte das Lösemittel: 1) eine Reihe verschiedener Substrate lösen können. 2) nur eine minimale UV-Absorption aufweisen. 3) und keinen löschenden Effekt auf die angeregten Zustände haben. Einige relevante Cut-Off-Wellenlängen gängiger Lösemittel sind in Abbildung 20B zusammengestellt. Acetonitril ist aufgrund seiner Eigenschaften bei photochemischen

---

<sup>r</sup> Die Cut-Off-Wellenlänge gibt die Welllänge an, bei der die Transmission durch die Eigenabsorption auf 50 % abfällt.

<sup>s</sup> FEP, Perfluor(ethylen-propylen) auch Fluorethylen-Propylen genannt.

Reaktionen oft die erste Wahl, da es polare Substanzen löst, nicht über 200 nm absorbiert und leicht am Rotationsverdampfer zu entfernen ist.<sup>[87]</sup>

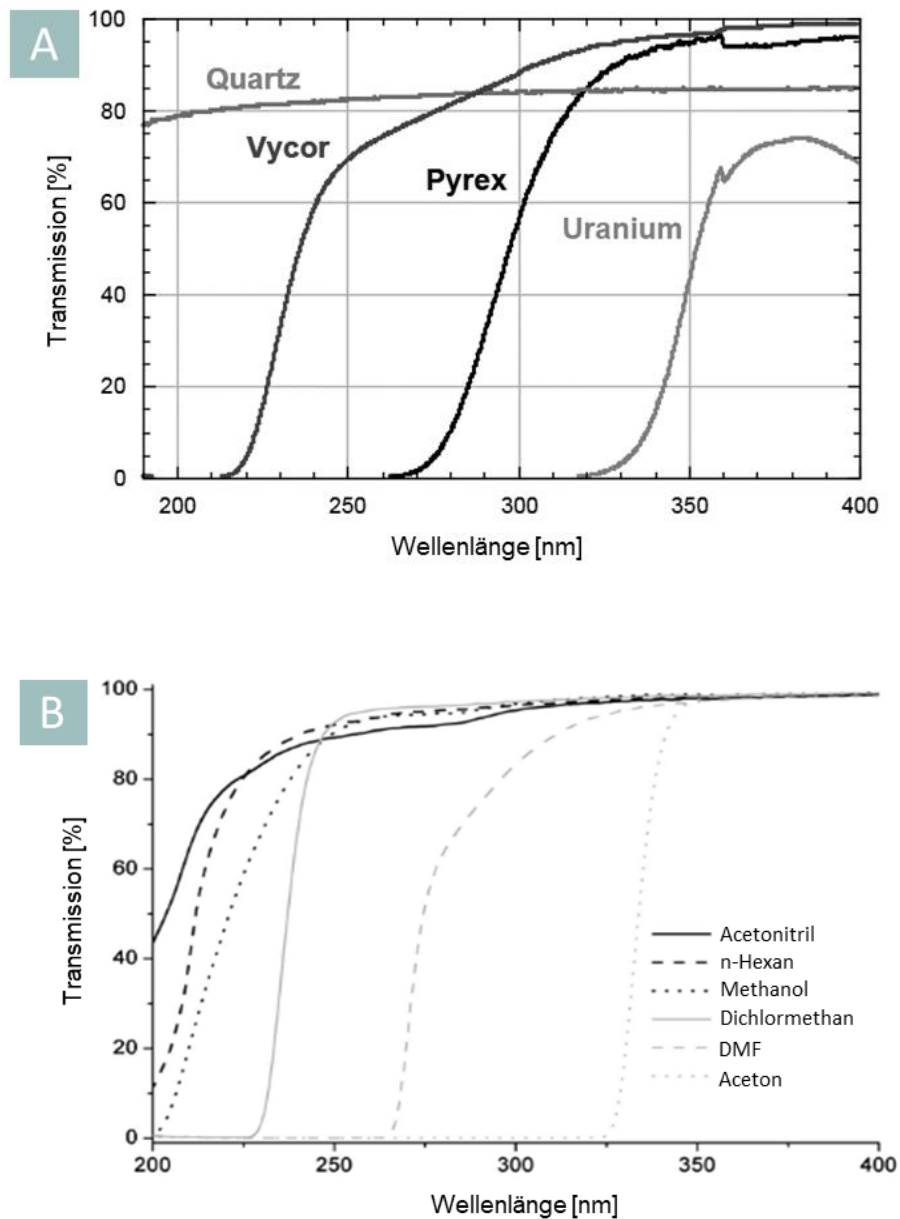


Abbildung 20: A) Cut-Offs verschiedener glasbasierter Materialien im UV-Bereich bei einer optischen Weglänge von 1 cm.<sup>[115]</sup> B) Cut-Offs verschiedener Lösemittel im UV-Bereich bei einer optischen Weglänge von 1 cm. Aufgetragen ist die Transmission in % gegen die Wellenlänge in nm. Das Originalbild wurde abgeändert.<sup>[106]</sup>





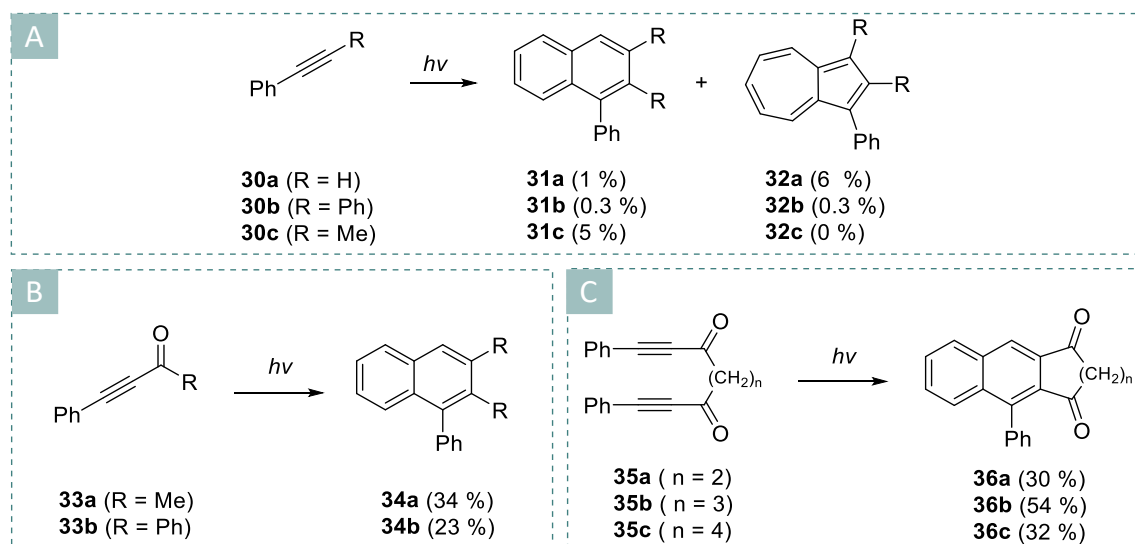


Abbildung 22: A) Photodimerisierung von Phenylacetylenen **30a-c**.<sup>[123][124][125]</sup> B) Intermolekulare PDDA-Reaktion von Alkinonen **33**.<sup>[38][39]</sup> C) Intramolekulare PDDA-Reaktion von Dialkinon **35**.<sup>[38]</sup>

Die Einführung photoaktiver Chromophore durch WESSIG *et al.* hingegen, ermöglichte die Verwendung langwelliger UV-Strahlung und den Einsatz von normalem Laborglas. Zudem konnten die Bestrahlungszeit signifikant verkürzt (auf wenige Stunden) und die Ausbeuten erhöht werden, was anhand der intermolekularen PDDA-Reaktion der Alkinone **33** zu den entsprechenden Phenyl-naphthalenen **34** (siehe Abbildung 22B) demonstriert wurde.<sup>[38]</sup> Aufgrund der begrenzten Lebensdauer der angeregten Zustände, ist die intermolekulare PDDA-Reaktion jedoch stark benachteiligt, da die Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens zweier Phenylacetylene zu gering ist. Durch die Verbrückung der beiden reagierenden Spezies, wie beim Dialkinon **35**, konnten die Ausbeuten der Reaktion signifikant verbessert werden. Zusätzlich konnte durch die Modifizierung nicht nur die Geschwindigkeit, sondern auch die Effizienz der photochemischen Cyclisierung zu **36** optimiert werden (siehe Abbildung 22C). Einerseits etablierten die Ergebnisse die intramolekulare PDDA-Reaktion erstmals als eine präparativ wertvolle Methode und stellten andererseits den Startpunkt für die langjährige und umfangreiche Erforschung weiterer neuartig verbrückter Systeme dar.<sup>[38][39]</sup> Wie in Abbildung 23 dargestellt, gibt es zwei Möglichkeiten die Acetyleneinheiten **AA** miteinander zu verknüpfen. Die intramolekularen Systeme der 1. Generation basierten auf der Verbrückung der beiden Einheiten **AA** über die Reste  $R_1$ . Untersuchungen erwiesen, dass 3-4 Brückenatome zu optimalen Ergebnissen führen. Sowohl symmetrische als auch asymmetrische Bügel wurden hier implementiert. Im Gegensatz zu den symmetrischen können bei den asymmetrischen Systemen, mechanistisch bedingt (siehe Abschnitt 3.4.1), zwei verschiedene Regioisomere nach dem Typ **A** oder Typ **B** entstehen.

Diese asymmetrisch verbrückten Systeme wurden bereits von anderen Arbeitsgruppen zur Synthese von ANL genutzt (siehe Abschnitt 3.4.3).

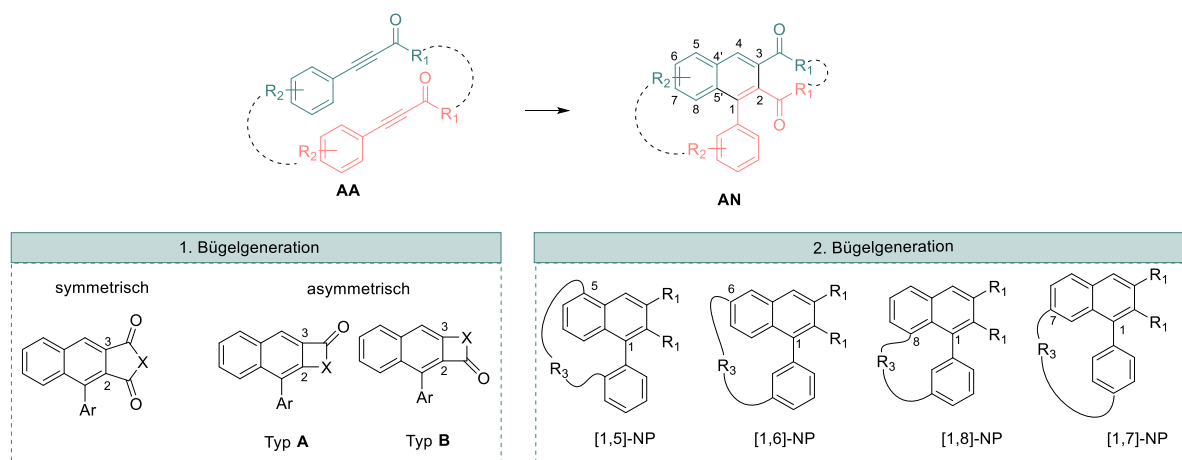


Abbildung 23: Intramolekulare PDDA-Systeme der ersten und zweiten Generation. Generation 1: PDDA-Produkte mit symmetrischen und asymmetrischen Bügel über die Reste R<sub>1</sub>. Asymmetrische Bügel führen theoretisch zu zwei verschiedenen Produkten nach Typ A oder B. Generation 2: Verbrückung über die Reste R<sub>2</sub> führt zu Cyclophanen. Je nach Position des Bügels entstehen [1,5]-<sup>[40]</sup>, [1,6]- oder [1,8]-<sup>[126]</sup> und [1,7]-<sup>[41]</sup> Naphthalenophane.

Des Weiteren besteht die Möglichkeit die Acetyleneinheiten **AA** über die Reste R<sub>2</sub> zu verbrücken (2. Generation). Die dabei entstehenden Arylnaphthalene **AN** bezeichnet man als Naphthalenophane (NP).<sup>†</sup> Die Bügelposition des Photoeduktes ist dabei ausschlaggebend und gibt das Cyclisierungsprodukt vor. *Ortho*-verknüpfte Systeme führen somit immer zu [1,5]-NP<sup>[40]</sup> und *para*-verknüpfte Systeme zu [1,7]-NP.<sup>[41]</sup> Die *meta*-verknüpfte Systeme können hingegen [1,6]- und [1,8]-NP<sup>[126]</sup> bilden. Nach der IUPAC-Nomenklatur der Cyclophane kennzeichnen die vorgestellten Ziffern dabei die Positionen der Bügelverknüpfung im Cyclisierungsprodukt (siehe Abbildung 23).<sup>[48]</sup> Die intensiven Untersuchungen der letzten Jahre durch WESSIG *et al.* zeigten deutlich auf, dass besonders die [1,7]-NP aufgrund ihrer sehr effizienten und selektiven Bildung (Bestrahlungszeiten von wenigen Minuten) vielversprechende Vorläufer für die Totalsynthese von Lignan darstellen und weswegen diese auch im Zentrum dieser Arbeit stehen. Weitere Untersuchungen zeigten jedoch, dass eine stereo- und regioselektive Steuerung der PDDA-Reaktion nicht trivial ist. Bevor im Abschnitt 3.4.2 genauer auf die Steuerung der Regioselektivität eingegangen wird, beschreibt der folgende Abschnitt 3.4.1 den Mechanismus der PDDA-Reaktion.

<sup>†</sup> Naphthalenophane sind Cyclophane mit einem Naphthalengerüst als Grundkörper.<sup>[48]</sup>

## 3.4.1 Reaktionsmechanismus der PDDA-Reaktion

Entsprechend der WOODWARD-HOFFMANN-Regeln handelt es sich bei der photochemisch initiierten DDA-Reaktion um einen stufenweise ablaufenden Prozess und nicht um eine konzertierte Reaktion.<sup>[127]</sup> Der heutige Kenntnisstand des PDDA-Mechanismus basiert hauptsächlich auf den umfangreichen quantenchemischen Berechnungen sowie H/D-Austauschexperimenten von WESSIG *et al.*, die maßgeblich zur Aufklärung beitrugen.<sup>[38][128]</sup>

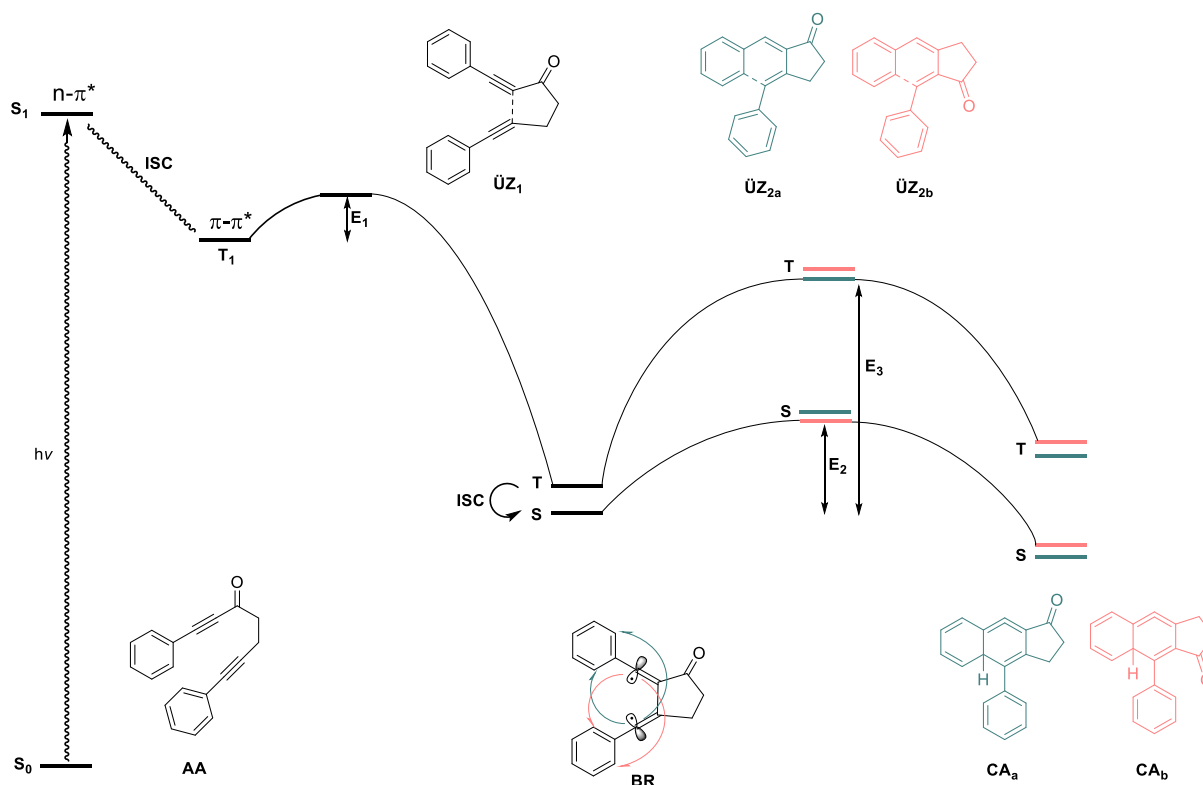


Abbildung 24: Erste Reaktionsschritte der PDDA-Reaktion eines Testsystems (Ynone **AA**) in einem vereinfachten JABLONSKI-Diagramm. Abbildung wurde in abgeänderter Form übernommen.<sup>[39]</sup>

Wie in Abbildung 24 schematisch dargestellt führt die photochemische Anregung des Arylacetylens **AA** zunächst in den angeregten **S<sub>1</sub>**-Zustand mit einem  $n \rightarrow \pi^*$ -Charakter. Durch eine sehr effiziente Interkombination (engl. Intersystem Crossing, **ISC**) geht der Reaktant anschließend in den  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Triplett-Zustand **T<sub>1</sub>** über (**S<sub>1</sub>**→**T<sub>1</sub>**). Der Folgeschritt ist durch die stark exotherme Bildung des Biradikals **BR** geprägt. Die C-C-Bindungsbildung erfolgt dabei über den Übergangszustand **ÜZ<sub>1</sub>** mit einer sehr geringen Aktivierungsbarriere **E<sub>1</sub>** von 3-6 kcal/mol. In diesem Stadium ist der Triplett- und der Singulett-Zustand des neu gebildeten Biradikals **BR** nahezu entartet, was einen zweiten effektiven **ISC** zurück zum Singulett-Zustand ermöglicht. Diese Annahme konnte durch die Betrachtung der Aktivierungsenergien

des Folgeschrittes gestützt werden. Denn der Angriff des Radikals an der *ortho*-Position des gegenüberliegenden Aromaten über den Übergangszustand ( $\ddot{U}Z_a$  bzw.  $\ddot{U}Z_b$ ) ist im Triplett-Zustand um ein vielfaches höher als im Singulett-Zustand ( $E_2 \approx 7-8$  kcal/mol,  $E_3 \approx 20$  kcal/mol). Resultat dieses Schrittes ist die Bildung der stark gespannten cyclischen Allene  $CA_a$  und  $CA_b$ . Die Anzahl der unterschiedlichen *ortho*-Positionen im Edukt, entspricht der Anzahl der Angriffspunkte und ist somit ausschlaggebend für die Anzahl der theoretisch möglichen PDDA-Produkte (maximal 4). Im finalen Schritt erfolgt dann unter Verringerung der Ringspannung und Rearomatisierung eine lösungsmittelvermittelte Protonierungs- und Deprotonierungssequenz zum Arylnaphthalen **38** statt, was durch Deuterium-Austausch-Experimente belegt werden konnte (siehe Abbildung 25). Der alternative Reaktionsweg einer doppelten [1,2]-H-Verschiebung, vom  $CA_a$  zu **38** über **39**, konnte hingegen aufgrund der hohen Aktivierungsbarriere der ersten H-Verschiebung ausgeschlossen werden.<sup>[38][128]</sup>

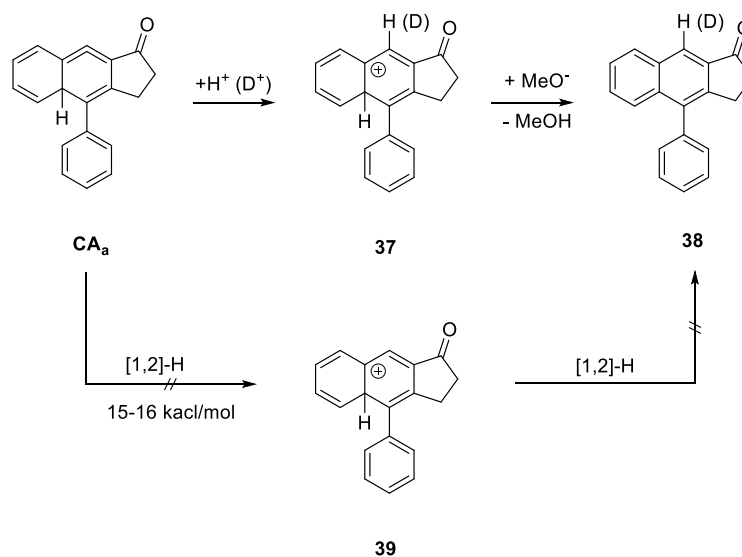


Abbildung 25: Isomerisierung des Cycloallens  $CA_a$  zum Arylnaphthalen **38**; Lösemittelvermittelt (oberer Weg) und über eine doppelte [1,2]-H-Verschiebung (unterer Weg).<sup>[38]</sup>

### 3.4.2 Regioselektivität der PDDA-Reaktion

Wie im vorherigen Abschnitt bereits erwähnt wurde, gibt die Anzahl der unterschiedlichen *ortho*-Positionen die theoretischen Regioisomere vor, wobei diese nicht immer im gleichen Maße gebildet werden. Anhand ausgewählter Systeme soll im nächsten Kapitel darauf eingegangen werden, ob und wie durch eine gezielte Blockierung oder durch elektronische sowie sterische Effekte die PDDA-Reaktion regioselektiv gesteuert werden kann.

## 3.4.2.1 Steuerung durch Blockierung

Das wohl naheliegendste Instrument um die PDDA-Reaktion zu steuern und die Bildung eines Isomers zu unterdrücken, ist die Blockierung der beiden *ortho*-Positionen einer der Aryleinheiten. Zu diesem Zweck wurde das photochemische Verhalten der Systeme **40** und **42** untersucht (siehe Abbildung 26). Während die Blockierung der *ortho*-Position mittels Methylsubstituenten bei der Bestrahlung von **40** wie erhofft nur zur Bildung des Regiosimeres **41** (58 %) führte, wurde bei der Bestrahlung von **42** neben der Verbindung **43** (56 %) auch das unerwartete Nebenprodukt **44** (9 %) isoliert. Quantenchemische Berechnungen bestätigten die Vermutung einer sigmatropen 1,2-Methylwanderung die in **44** resultierte.<sup>[38]</sup> In darauffolgenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Methoxygruppen keine Migrationstendenz zeigten und eher zur Unterdrückung des Radikalangriffs geeignet sind.<sup>[129]</sup> Festzuhalten ist, dass eine Blockierung der *ortho*-Positionen generell einen gewünschten Effekt haben kann, allerdings muss die Wanderungstendenz des eingesetzten Substituenten beachtet werden. Außerdem ist die Blockierung der Position nicht für alle Zielmoleküle vorteilhaft, wenn der eingeführte Substituent im Nachhinein aufwendig entfernt werden muss.

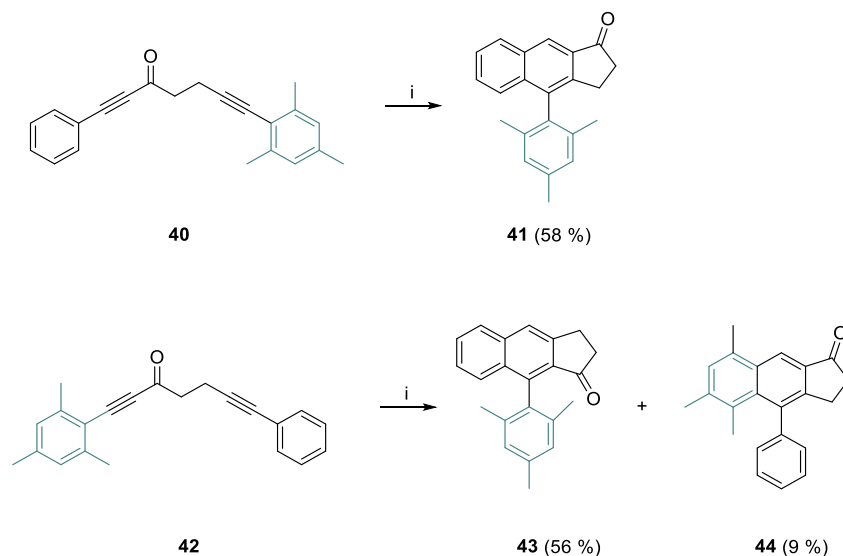


Abbildung 26: Photochemisches Verhalten der Systeme **40** und **42**. i)  $h\nu$ , 15 h, Batch-Bedingungen, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel.

## 3.4.2.2 Steuerung über elektronische Effekte

Als eine weitere Möglichkeit der regioselektiven Steuerung der Reaktion, soll der elektronisch induzierte Einfluss der aromatisch gebundenen Reste diskutiert werden. Hierzu wurden bereits mehrere Untersuchungen sowohl an intra- als auch an intermolekularen Systemen durchgeführt.

WESSIG und Mitarbeiter untersuchten zu diesem Zweck anfänglich den elektronischen Einfluss an einem intermolekularen Testsystem. Dazu wurde das Alkinon **45** in Anwesenheit von äquimolaren Mengen unterschiedlicher Arylacetylene **46a-c** bestrahlt. Aus den Ergebnissen lassen sich drei generelle Aussagen tätigen (siehe Abbildung 27):

1. In allen Fällen wurde hauptsächlich die heteromolekulare PDDA-Reaktion beobachtet und höchstens Spuren der Dimerisierungsprodukte isoliert.
2. Das Arylacetylen **45** fungiert bevorzugt als Dienophil, wobei **47** als Hauptprodukt entsteht.
3. Im Vergleich zu **47a** weist die elektronenschiebende Gruppe (**47b**) eine geringere und die elektronenziehende Gruppe (**47c**) eine höhere Regiospezifität auf.

Neben dem elektronischen Einfluss wurde auch angemerkt, dass die disubstituierten *ortho*-Produkte (**48a-c**) zusätzlich sterisch benachteiligt sind, was wiederum zur beobachteten Selektivität beitragen könnte. Nichtsdestotrotz lässt sich aus dem Experiment ein potentieller elektronischer Effekt ableiten, bei dem die Einführung einer elektronenziehenden Gruppe die PDDA-Reaktion zugunsten von **47** beeinflussen kann.<sup>[130]</sup>

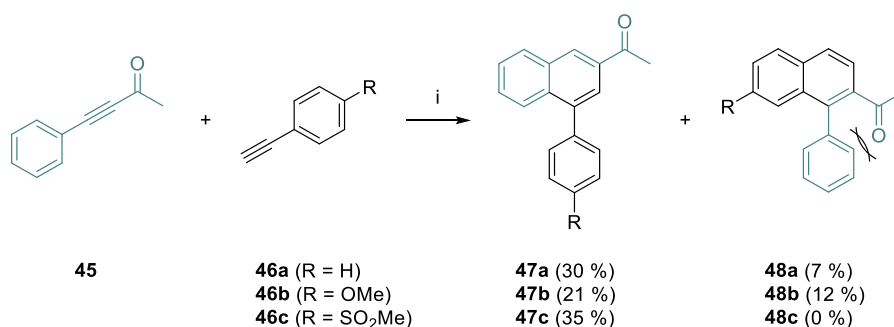


Abbildung 27: Intermolekulare heteromolekulare PDDA-Reaktion. *i*) *hν*, MeOH, Batch-Bedingungen, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel.

Eine ähnliche Tendenz konnte auch bei den verschiedenen intramolekularen Systemen **49a-g** beobachtet werden (siehe Abbildung 28 und Tabelle 1). Bei der Bestrahlung der

Ausgangsverbindung **49a** wurden die Naphthalene **50a** und **51a** in Verhältnis 2:1 erhalten. Die Einführung einer elektronenschiebenden Methoxygruppe (Eintrag 2 und 3) zeigt, wie bereits beim intramolekularen Fall, nur einen marginalen Einfluss auf die PDDA-Selektivität. Elektronenziehende Reste dagegen, zeigen die Tendenz das Verhältnis der entstehenden Produkte beeinflussen zu können. So führt das Einbringen eines Chloratoms in Ring B zu einer beachtlichen Steigerung der Selektivität zugunsten von **50d** (4.6:1), wohingegen ein Chlor in Ring A das **50:51**-Verhältnis umdreht (Eintrag 4 und 5). Dieser Effekt wird nochmals erhöht, wenn die stärker ziehende CF<sub>3</sub>-Gruppe (Eintrag 6 und 7) eingeführt wird.

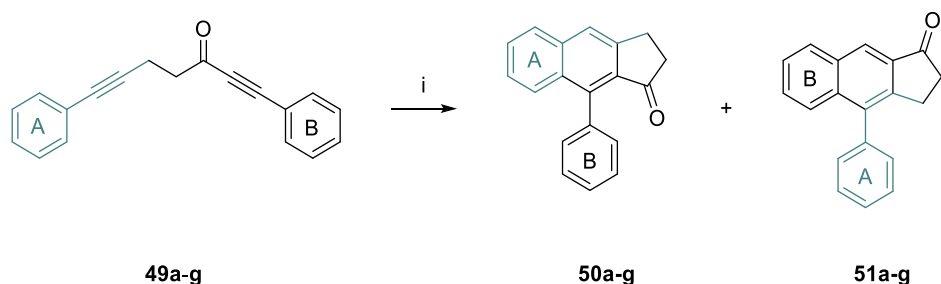


Abbildung 28: Photochemisches Verhalten der intermolekularen Dialkinone **49a-g**, i)  $h\nu$ , MeOH, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel.

Tabelle 1: Ausbeuten der Bestrahlung der Dialkinone **49a-g**.<sup>[38][130]</sup>

Eintrag	Reaktand	Ring A	Ring B	Ausbeuten [%] <sup>[a]</sup>	Produkt-Verhältnis 50 : 51
1	<b>49a</b>			74	2:1
2	<b>49b</b>			87	1.9:1
3	<b>49c</b>			87	1.7:1
4	<b>49d</b>			73	4.6:1
5	<b>49e</b>			54	1:1.5
6	<b>49f</b>			69	7.3:1
7	<b>49g</b>			68	1:1.7

[a] Summe aus beiden Produkten.

Offensichtlich scheint der Ring mit einem elektronenziehenden Substituenten eher als Dienophil zu fungieren, was sich positiv auf die Selektivität der Reaktion ausübt. Beachtet werden sollte allerdings, dass hier neben der unterschiedlichen Elektronendichte der beiden Phenylringe auch die unterschiedliche Reaktivität der beiden Radikalzentren betrachtet werden sollte. Aus Berechnungen ist demnach bekannt, dass das Radikalzentrum in  $\beta$ -Position zur Carbonyl-Gruppe eine wesentlich geringere Elektronendichte aufweist. Diese kann durch die elektronenziehende Wirkung der Substituenten nochmals verringert werden.<sup>[38][39]</sup>

### 3.4.2.3 Steuerung durch sterische Effekte

Die bisher diskutierten Ansätze basierten entweder auf der Blockierung der *ortho*-Position oder auf der Induzierung elektronischer Effekte. Als drittes Element der Steuerung sollten sterische Effekte in Betracht gezogen werden. Bei diesem Konzept soll durch das Einbauen raumfüllender Gruppen die bevorzugte Bildung eines Regioisomers erzwungen werden. Dabei können die raumfüllenden Gruppen entweder in den Bügel (siehe Abbildung 29) oder direkt an die Phenylringe (siehe Abbildung 30) implementiert werden.

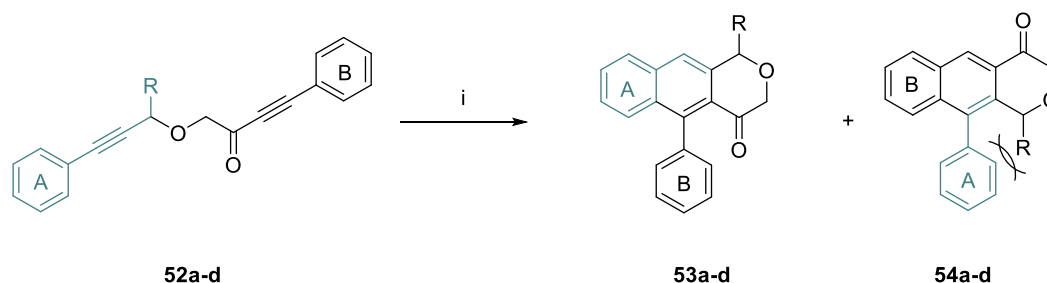


Abbildung 29: Photochemisches Verhalten der intermolekularen Dialkinone **52a-d**; Ergebnisse der Bestrahlung sind in Tabelle 2 zusammengefasst. i)  $h\nu$ , 1-5 h, MeOH, *t*-BuOH, MeCN, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel.<sup>[128]</sup>

Eintrag	Reaktand	R	Ausbeute [%] <sup>[a]</sup>	Verhältnis 53 : 54
1	<b>52a</b>	H	77	1:1.3
2	<b>52b</b>	Me	37	1.5:1
3	<b>52c</b>	Ph	39	1.6:1
4	<b>52d</b>	<i>t</i> -Bu	49	1:0

Tabelle 2: Photochemisches Verhalten in Abhängigkeit verschiedener Reste R.

[a] Summierte Ausbeuten beider Produkte.



Die zusammengefassten Ergebnisse in Abbildung 29 und Tabelle 2 demonstrieren eindrucksvoll, wie mit steigendem sterischen Anspruch von R die Regioselektivität zugunsten von **53** gesteigert werden kann. Während eine Methylgruppe (Me) in Verbindung **52b** die Bildung des Regiosimeres **54b** nicht vollständig unterdrücken kann (Eintrag 2), zeigt die *tert*-Butylgruppe (*t*-Bu) den gewünschten Effekt und führt exklusiv zur Bildung von **53d** (Eintrag 4). Überraschenderweise hatte die geräumige Phenylgruppe (Ph) nur einen unwesentlichen Einfluss auf die Selektivität (Eintrag 3). Diese Beobachtung konnte man sich nur durch konkurrierende Effekte erklären, indem mögliche  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen (z. B.:  $\pi$ -Stacking) die sterische Abstoßung teilweise kompensiert.<sup>[128]</sup>

Die jüngsten Erkenntnisse aus den Untersuchungen der [1,7]-Naphthalenophane zeigen, dass auch das Anbringen zusätzlicher, sterisch anspruchsvoller Phenylreste das Resultat der PDDA-Reaktion beeinflussen kann (siehe Abbildung 30). Verglichen wurde dazu der Einfluss der Methyl-Gruppe (**55a**; Me) gegenüber der Benzyl-Gruppe (**55b**; Bn). Die Bestrahlung von **55a** führte zur Bildung der [1,7]-Naphthalenophane **56a** und **57a** in einem Verhältnis 2:1. Alleine durch das Austauschen der Methyl- gegen die sperrige Benzyl-Gruppe (**55b**) konnte die Bildung vom Regioisomer **57b** vollkommen unterdrückt werden und ausschließlich **56b** wurde gebildet.<sup>[28][114]</sup>

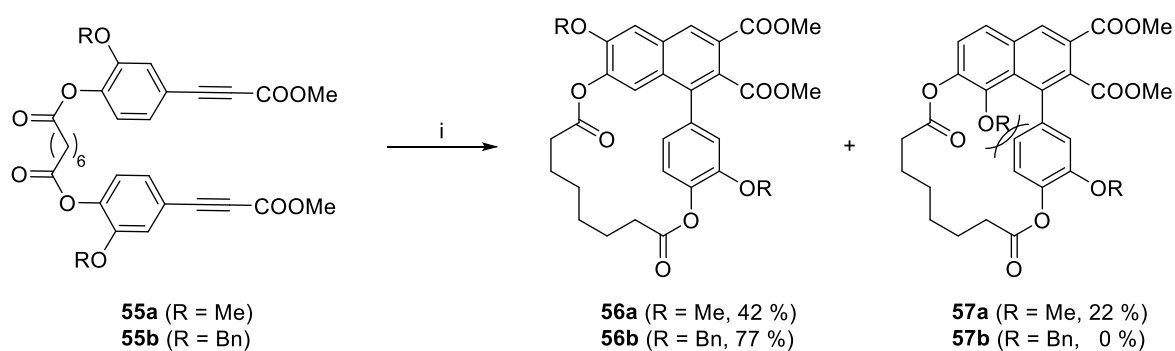


Abbildung 30: Photochemisches Verhalten der intramolekularen Systeme **55a,b**. i)  $h\nu$ , DCM, Flowreaktor 10 mL/min. UVB-Niederdrucklampen (PL-L, 36 W, Philips).<sup>[28,131]</sup>

Final kann zusammengefasst werden, dass eine regioselektive Steuerung der PDDA-Reaktion generell möglich ist und sowohl durch sterische als auch elektronische Effekte und die Blockierungen der *ortho*-Position erzwungen werden kann. Die intensiven Bestrahlungsversuche haben allerdings auch gezeigt, dass die Steuerung nicht trivial ist und nicht immer zur exklusiven Bildung nur eines Regiosimeres führt. Des Weiteren muss man bei komplexen Systemen davon ausgehen, dass teilweise mehrere Effekte gleichzeitig zur Selektivität beitragen können. Da die Übergangszustände der jeweiligen Regioisomere

ausschlaggebend für den Verlauf der PDDA-Reaktion sind, sollten diese bei der Planung einer möglichen Steuerung immer mitbetrachtet werden.

### 3.4.3 Erste Anwendung der PDDA-Reaktion in der Totalsynthese von Lignan

Aufbauend auf den zuvor gezeigten Erkenntnissen gelang es CZARNECKI erstmals die PDDA-Reaktion als Schlüsselschritt für die Synthese von zwei ANL zu nutzen. Dabei fungiert das selektiv gebildete Photoprodukt **56b** als vielseitiger Baustein für die weitere Synthese. Durch eine gezielte Bügelabspaltung und eine gezielte Entfernung der Schutzgruppen wurde das namenlose ANL **59** erhalten. Auch die Synthese von Taiwanin C (**63**) geht von Baustein **56b** aus. Nach der Bügelabspaltung, wurde **58** partiell entschützt und dann in die Methylenedioxy-Verbindung **61** umgewandelt. Die folgende selektive Verseifung des Methylesters in 3-Position und Lactonisierung führte zum gewünschten ANL **63**. [28][101]

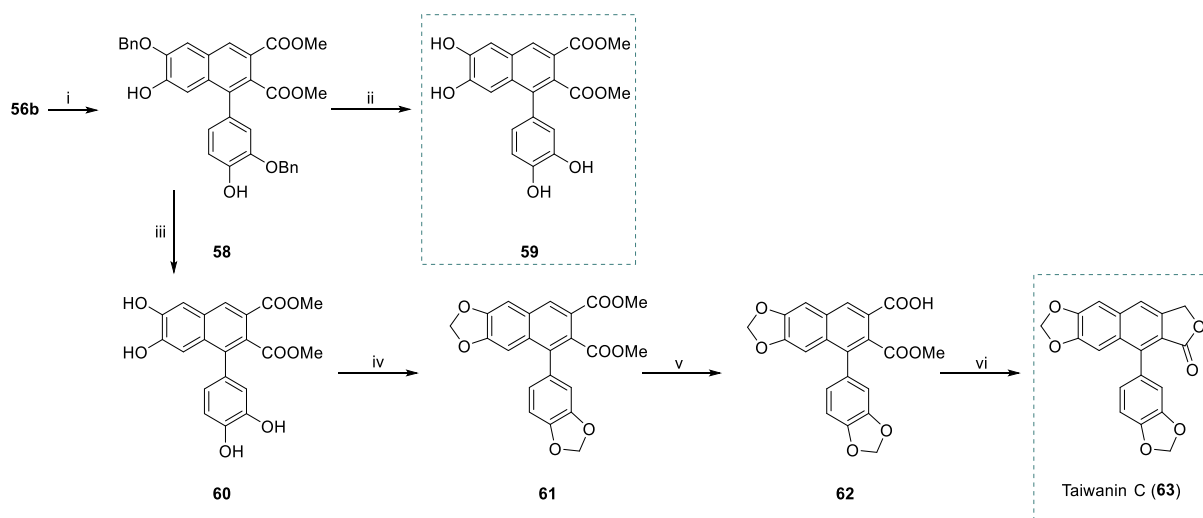


Abbildung 31: Totalsynthese von Taiwanin C (**63**) und Lignan **59** mittels PDDA als Schlüsselschritt. i) NaOH, MeOH; ii) 10 äq. BBr<sub>3</sub>, DCM, -20 °C; iii) 4 äq. BBr<sub>3</sub>, DCM, -20 °C; iv) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DCM, N,N-Dimethylformamide (DMF) v) NaOH, H<sub>2</sub>O/MeOH, 1:1, 60 °C, 20 h; vi) BH<sub>3</sub>·Me<sub>2</sub>S, THF, 16 h, r.t. [28]

Aber auch andere Arbeitsgruppen haben bereits das synthetische Potential der PDDA-Reaktion zur Darstellung von ANL für sich entdeckt. Dabei adaptierte LI die Ergebnisse von WESSIG *et al.* (aus dem Jahr 2005) und nutzte ähnliche Systeme (**64**), die über die Acetylene miteinander verknüpft wurden (siehe Abbildung 32). Die Bestrahlung der Phenylpropiole **64** führte zwar zur Bildung der gewünschten ANL **63** und **23**, verlief jedoch nicht selektiv. Teilweise wurde auch die Bildung der Regioisomere mit Resten in 7-8-Position beobachtet, wobei anzumerken ist, dass die Produkte mit Resten in 7-6-Position scheinbar bevorzugt gebildet werden.

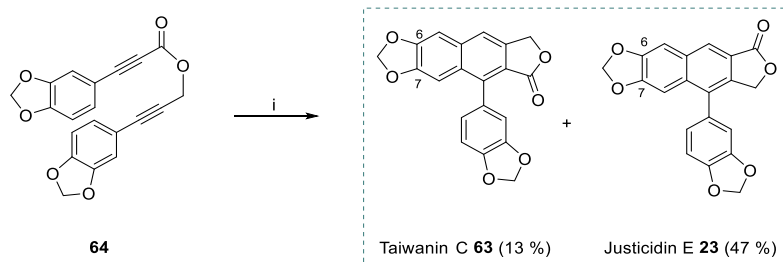


Abbildung 32: Totalsynthese von Taiwanin C (**63**) und Justicidin E (**23**) mittels PDDA als Schlüsselschritt.<sup>[132]</sup>

Beide Beispiele verdeutlichen nochmals das enorme Potential der PDDA-Reaktion für die Totalsynthese von ANL und motivierten die weitere Erforschung der Reaktion und deren mögliche regioselektive Steuerung.

### 4 Ergebnisse und Diskussion

Die Präsentation und Diskussion der gewonnenen Forschungsergebnisse wurde in sieben Abschnitte unterteilt.

- Einleitend werden die Bestahlungsergebnisse der intermolekularen Systeme präsentiert.
- In den Abschnitten 4.2-4.4 wird der Einfluss der drei Faktoren, Bügel, phenylgebundene und acetylengebundene Reste auf die Selektivität der PDDA-Reaktion evaluiert.
- Der fünfte Abschnitt widmet sich den Untersuchungen zur Funktionalisierung der 4-Position.
- Die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zur triplettensensibilisierten PDDA stehen im Fokus des sechsten Abschnitts.
- Abschließend wird ein Teil der gewonnenen Erkenntnisse, aus den Voruntersuchungen, auf komplexere Systeme übertragen und bei der Totalsynthese von Arylnaphthalen-Lignanen angewendet.

#### 4.1 Voruntersuchungen zu intermolekularen Systemen

Der wohl einfachste Weg um ANL mittels PDDA-Reaktion darzustellen ist die intermolekulare Dimerisierung von 3-(Hydroxyaryl)propionsäureestern. Zwar sind diese stark gegenüber der intramolekularen Reaktion benachteiligt (siehe Abschnitt 3.4), allerdings ist bisher noch nichts über die Bestahlung solcher Systeme bekannt. Um zu untersuchen, ob solche Systeme als potentielle ANL-Vorläufer geeignet sind, wurden die Methyl-*o*-, *m*- und *p*-Hydroxyphenyl-Propiolate **68a-c** hergestellt (siehe Abbildung 33). Die Synthese erfolgte ausgehend von den entsprechenden kommerziell erwerblichen Iodphenolen **65a-c**. Vor der Kreuzkupplung der Bausteine mit Methylpropiolat über die SONOGARHIRA-Reaktion,<sup>[133]</sup> wurden die Iodphenole mit sehr guten Ausbeuten in die entsprechenden Acetate **66a-c** überführt. Die vorherige Schützung der Phenole ist notwendig, um im darauffolgenden Schritt eine unerwünschte MICHAEL-ähnliche-Addition an das Methylpropiolat zu verhindern.<sup>[134]</sup> Über die Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion wurden die (Acetoxyphenyl)propiolate **37a-c** in guten Ausbeuten von bis zu 71 % erhalten. Über eine darauffolgende Verseifung konnten die gewünschten Photoedukte **68a-c** in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden.

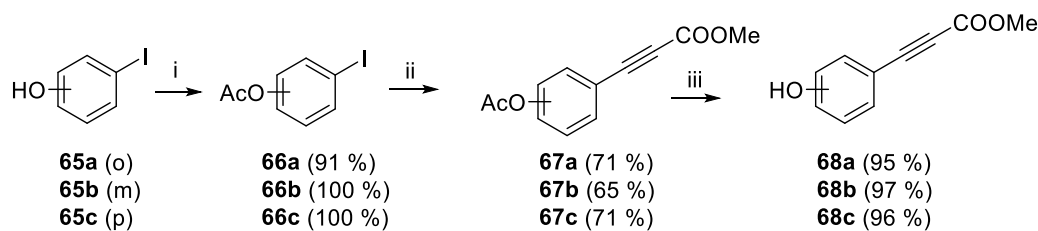


Abbildung 33: Synthese der Methyl-3-Hydroxyphenyl-Propiolate **68a-c** als Testsysteme. i)  $\text{Ac}_2\text{O}$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ , DCM ii) Methylpropiolat,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF iii)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MeOH}$ .

Das photochemische Verhalten der Photoedukte **68a-c** zeichnet sich vor allem durch eine geringe Reaktivität und Selektivität aus (siehe Abbildung 34, links). Bei der Bestrahlung von **68a** konnte statt des gewünschten Dimerisierungsproduktes, nur das 2-(2-Hydroxybenzoyl)-acetat **69**<sup>[135]</sup> mit einer geringen Ausbeute von 20 % isoliert werden. Die unerwartete Bildung der  $\beta$ -Dicarbonylverbindung **69** ist höchstwahrscheinlich auf die Anlagerung von Wasser (spurenhafte im Lösemittel enthalten) an die C-C-Dreifachbindung zurückzuführen. Ähnliche Reaktionen sind bereits literaturbekannt, jedoch nur unter basischen<sup>[136]</sup> oder katalytischen<sup>[137]</sup> Bedingungen. Es kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall die Anlagerung von Wasser photochemisch initiiert wurde. Weitere Untersuchungen dieses Phänomens wurden aufgrund der geringen Ausbeuten nicht durchgeführt. Bei Bestrahlung der *meta*- als auch der *para*-Fälle hingegen, konnten die Naphthalene **70** (6.5 %) und **71** (20 %), wenn auch nur mit marginalen Ausbeuten, isoliert werden. Anzumerken ist, dass bei beiden Versuchen beachtliche Mengen an Edukt zurückgewonnen wurden. Auch eine Verlängerung der Bestrahlungszeiten hatte keine Ausbeutesteigerung zur Folge, sondern führte im Gegenteil nur zur vermehrten unspezifischen Photozersetzung. Da die freien Phenole offensichtlich unter den gewählten Photobedingungen labil sind, wurden stattdessen die acetylgeschützten Systeme **37a-c** untersucht. Auch die Bestrahlung der acetylgeschützten *ortho*-Spezies **67a** führte zu einem überraschendem Ergebnis (siehe Abbildung 34, rechts). Als primäres Hauptprodukt wurde das Benzofuran **72** mit einer Ausbeute von 11 % erhalten. Zum genauen Mechanismus der Bildung der Verbindung **72** können nur Vermutungen aufgestellt werden. Es scheint allerdings plausibel, dass der initiale Schritt eine photochemische Acetyl-Abspaltung beinhaltet, wie sie auch bei der Photo-FRIESS-Umlagerung beobachtet werden kann.<sup>[138]</sup> Darüber hinaus konnte die Verbindung **73** in Spuren isoliert und eindeutig durch Röntgenkristallstrukturanalyse nachgewiesen werden (siehe Anhang). Verbindung **73** scheint offensichtlich das Folgeprodukt einer Photo-Pinacol-Kupplung des Benzofurans **72** zu sein.<sup>[139][140]</sup>

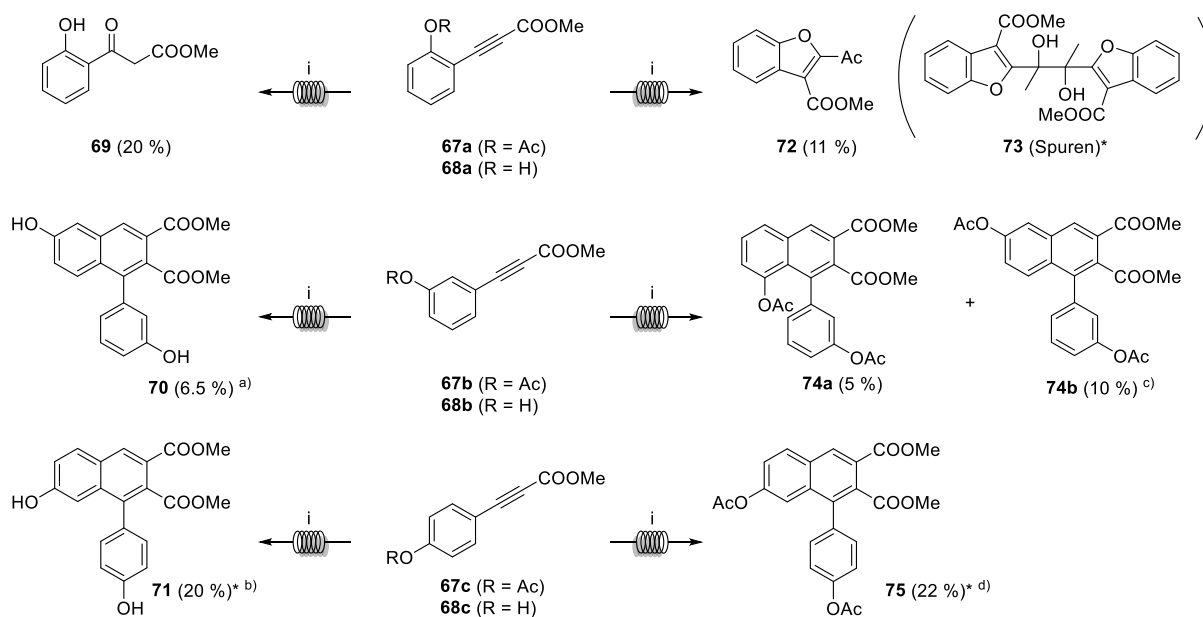


Abbildung 34: Photochemisches Verhalten der Methyl-3-Hydroxyphenyl-Propiolate **68a-c** und der (Acetoxyphenyl)propiolate **67a-c**. i)  $h\nu$ , DCM, UVB,  $c=20$  mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 26 min a) 13 % vom Photoedukt **68a** wurde zurückgewonnen; b) 55 % vom Photoedukt **68c** wurde zurückgewonnen c) 67 % vom Photoedukt **67b** wurde zurückgewonnen; d) 62 % vom Photoedukt **67c** wurde zurückgewonnen.\* Eindeutige Strukturauflösung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

Wie bereits bei den freien Phenolen führte auch die Bestrahlung der geschützten Photoedukte **67b** und **67c** zu den erhofften Dimersierungsprodukten (**74** und **75**), wenn auch nur in geringen Ausbeuten. Bei der Bestrahlung von **67b** wurden diesmal beide möglichen PDDA-Regioisomere im Verhältnis 1:2 (**74a**:**74b**) erhalten. Zusammenfassend können die Ergebnisse der Bestrahlungsreihe allerdings eher als enttäuschend bezeichnet werden und zeigen nochmals die Schwächen der intermolekularen PDDA-Systeme auf. Zwar konnte mit der Schützung der freien Phenole eine marginale Verbesserung der Ausbeuten erreicht werden, jedoch ist diese Steigerung nicht zufriedenstellend. Die Verwendung eines Bügels sollte Abhilfe leisten und eine signifikante Reaktivitätssteigerung zur Folge haben. Der nächste Abschnitt beschäftigt sich dementsprechend mit der Implementierung des Bügels und dessen möglichen regioselektiven Einfluss auf die PDDA-Reaktion.

## 4.2 Einfluss des Bügels auf die PDDA-Reaktion

Schon frühere Untersuchungen ähnlicher Systeme haben gezeigt, dass durch das Verwenden eines Bügels eine Steigerung der Reaktivität und Selektivität erzielt werden kann (siehe Abschnitt 3.4).<sup>[38][141]</sup> Für die Synthese der ANL muss der Bügel hingegen bestimmte Anforderungen erfüllen. Er muss einerseits leicht zu implementieren und idealerweise orthogonal zu den anderen Resten abspaltbar sein. Zugleich sollte er keinen negativen Einfluss auf die photochemische Cyclisierung haben. Somit sollte der Bügel weder Nebenreaktionen eingehen, noch sollte er aufgrund seiner Länge zu hoch ringgespannten Systemen führen. In der jüngsten Vergangenheit konnten bereits phenolische Einheiten über eine Disäure miteinander verknüpft werden.<sup>[131]</sup> Jedoch fehlen bisher systematische Untersuchungen zu dem photochemischen Verhalten dieser Disäure-Bügel. Dieser Abschnitt widmet sich dieser Untersuchung und ergründet den Einfluss des Bügels auf die PDDA-Reaktion. Dabei sollen die folgenden drei Fragen beantwortet werden (siehe Abbildung 35):

1. Welchen Einfluss hat die Bügelposition auf die Regioselektivität?
2. Können verschiedene Arten von Bügeln implementiert werden?
3. Hat die Bügellänge einen Einfluss auf die Selektivität der Reaktion?

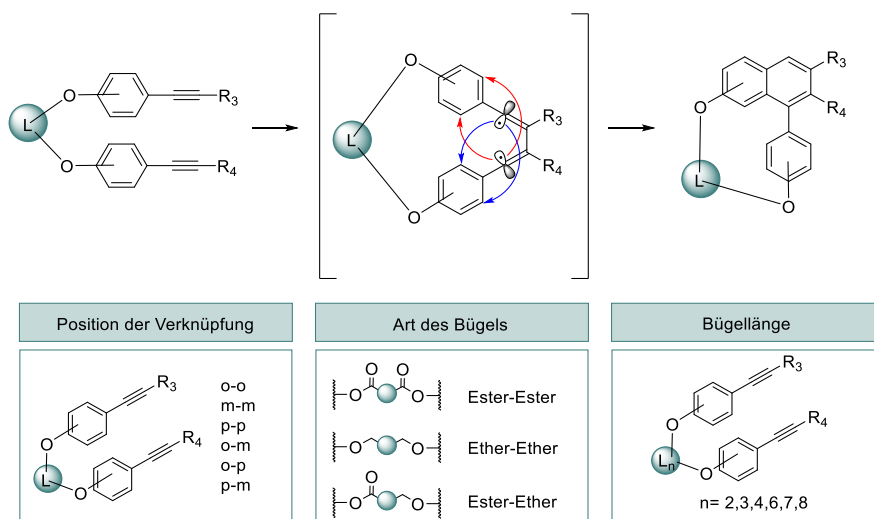


Abbildung 35: Darstellung der potentiellen Bügelvariationen. 1. Position der Verknüpfung; 2. Art des Biegels; 3. Bügelgröße.

## 4.2.1 Position der Verknüpfung

Aufbauend auf den Erfahrungen vorheriger Arbeiten wurden für die ersten Untersuchungen die symmetrisch verknüpften *ortho*-, *meta*-, und *para*-Testsysteme **77a-c** mit einem Korksäure-Bügel über zwei Stufen synthetisiert und untersucht (siehe Abbildung 36).<sup>[131]</sup>

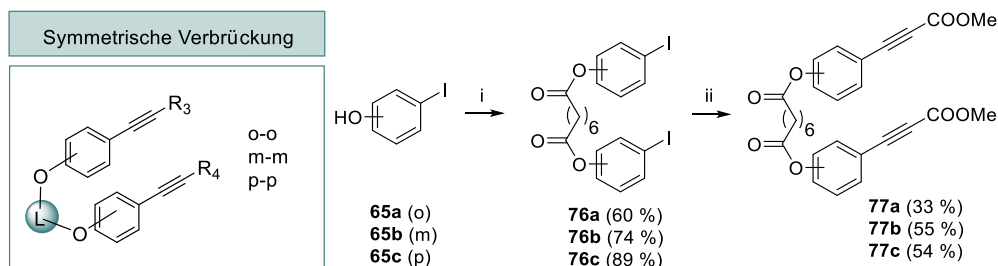


Abbildung 36: Synthese der Korksäure verbrückten Testsysteme **77a-c**. i) Korksäure, DCM, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), *N,N'*-Diisopropylcarbodiimide (DIC). ii) Methylpropiolat, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF.

Die Synthese der verbrückten Systeme ging erneut von den *ortho*-, *meta*- bzw. *para*-Iodphenolen **65a-c** aus, welche mit Korksäure unter STEGLICH-Bedingungen in akzeptablen Ausbeuten verestert wurden.<sup>[142]</sup> Mit der darauffolgenden SONOGASHIRA-Kupplung konnten alle drei intramolekularen Systeme realisiert werden, wobei die Ausbeuten zwischen 33 und 55 % lagen.<sup>[133]</sup> Anschließend wurden die photochemisch aktiven Systeme **77a-c** unter Flow-Bedingungen bestrahlt (siehe Abbildung 37). Dabei zeigten die *ortho*-verknüpften Systeme (**77a**) bei der Bestrahlung nur eine unspezifische Zersetzung und führten nicht zur Bildung des gewünschten [1,5]-Naphthalenophans **78**. In Anbetracht der zuvor beobachteten Nebenreaktionen, bei den *ortho*-Fällen, ist dieses Ergebnis allerdings nicht weiter verwunderlich.

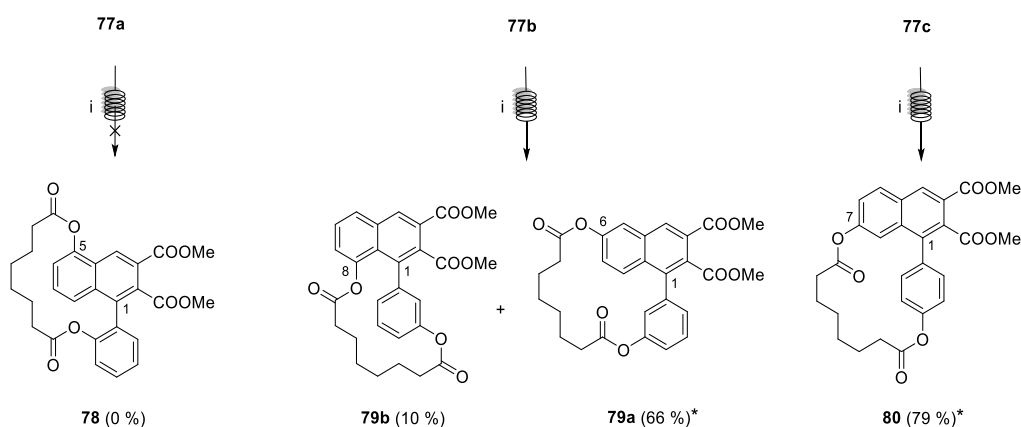


Abbildung 37: Photochemisches Verhalten der Testsysteme **77a-c**. i) *hν*, DCM, UVB, *c*=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. \* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.



Anders sah es bei den *meta*- und *para*-Systemen aus, diese cyclisierten in guten und deutlich gesteigerten Ausbeuten zu den Naphthalenophanen **79** und **80**. Im direkten Vergleich mit den intermolekularen Systemen (**74a:74b**; 1:2), zeigten die verbrückten *meta*-Fälle zudem eine verbesserte Regioselektivität bezüglich der 6- und 8-Position auf (**79a:79b**; 1:6.6).

Um eine eindeutige Aussage über die photochemische Reaktivität der verschiedenen Systeme tätigen zu können, wurden zusätzliche kinetische Untersuchungen mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) unternommen. Die Abbaukurven der Bestrahlungsversuche sowie die relativen Geschwindigkeitskonstanten sind zusammengefasst in Abbildung 38 dargestellt. Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte durch Extrapolation auf den anfänglichen Umsatz ( $t=0$ ). Dabei sind die abgebildeten Konstanten  $k_{REL}$  relative Werte und beziehen sich auf den langsamsten Zerfall (**67c**).

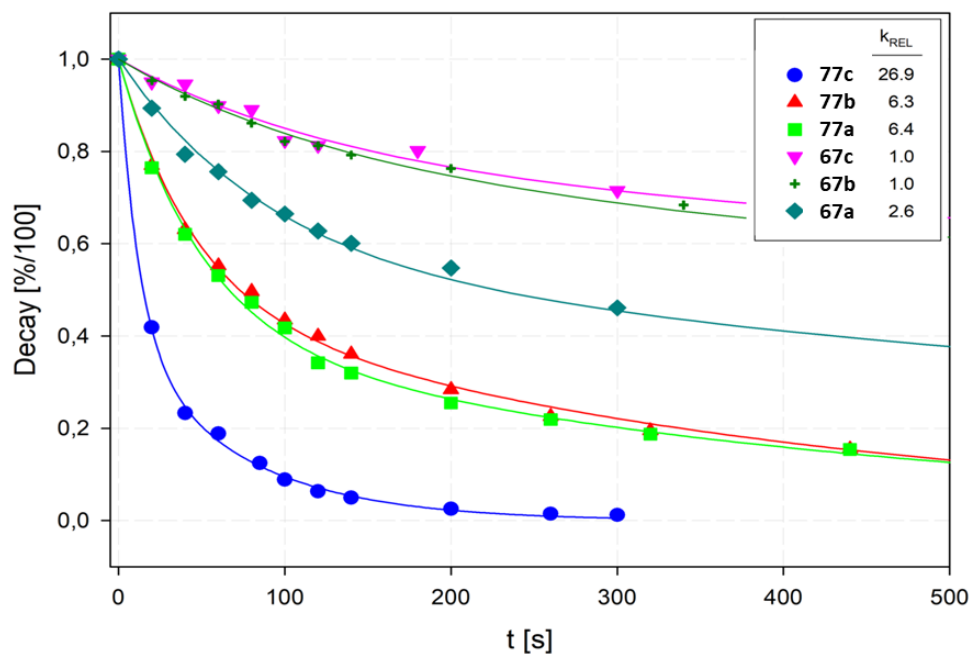


Abbildung 38: Die Abbaukurven der photochemischen Bestrahlung der intermolekularen Systeme **67a-c** und der intramolekularen Systeme **77a-c** sowie die entsprechenden relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{REL}$  im Vergleich. Aufgetragen wurde die relative Peakfläche der Photoedukte gegen die Bestrahlungszeit (in Sekunden). Der Graph wurde aus der folgenden Publikation entnommen.<sup>[28]</sup>

Ein direkter Vergleich der Abbaukurven verdeutlicht eindrucksvoll die deutliche Überlegenheit der intramolekularen PDDA-Systeme. Mit Abstand am reaktivsten scheinen die *para*-verbügelten Systeme zu sein, die im Vergleich zu der unverbrückten *para*-Verbindung (**67c**) eine 26-fach höhere Abbaurate aufweisen. Aber auch innerhalb der intramolekularen Systeme ist **77c** bei weitem am reaktivsten (4-mal höhere Abbaurate als der *meta*-Fall). Diese klare Überlegenheit hatte bereits CZARNECKI bei vergleichbaren *para*-

Verbindungen beobachtet. Obwohl noch nicht vollständig aufgeklärt, konnten Konformationsanalysen und DFT-Berechnungen zeigen, dass diese Systeme bevorzugt in einer gefalteten Konformation vorliegen, wodurch die Alkineinheiten an räumlicher Nähe gewinnen, was wiederum für die effizientere Photocyclisierung verantwortlich ist.<sup>[41,131]</sup>

Die bisher betrachteten Systeme basierten auf einer symmetrischen Verbrückung (*o-o*; *m-m*; *p-p*) der Einheiten, die asymmetrischen Verbrückungen (*p-m*; *p-o*; *o-m*) wurden hingegen bisher vernachlässigt. Da die Bestrahlungsversuche der phenolischen Bausteine mit einer *ortho*-Verknüpfung von Nebenreaktionen und unspezifischer Photozersetzung geprägt waren, wurde an dieser Stelle auf eine genauere Untersuchung dieser *o*-Systeme verzichtet.

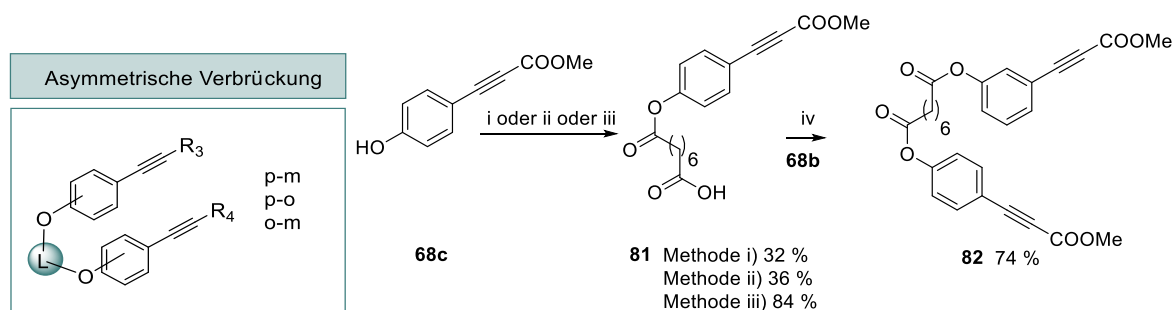


Abbildung 39: Synthese des asymmetrisch verbrückten Testsystems **82**. i) 1 äq. Korksäure, DCM, DMAP, DIC ii) Methode II: 1 äq. Korksäureanhydrid, DCM, Triethylamin (TEA). iii) Methode II: wie ii) nur mit 4 äq. Korksäureanhydrid iv) 1. 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, TEA, THF 2. Baustein **68b**, DAMP, THF.

Für die Synthese der asymmetrischen *p-m*-Verbindung gibt es grundsätzlich zwei Ansatzmöglichkeiten. Beim ersten Ansatz erfolgt zuerst die stufenweise Verknüpfung der Iodphenole (**65b** und **65c**) mittels Bügel, gefolgt von der gleichzeitigen Einführung der Methylpropiolat-Einheiten (analog zur symmetrischen Synthese). Alternativ kann zuerst die Synthese der Methyl-3-Hydroxyphenyl-Propiolate **68b** (63 % über 3 Stufen) und **68c** (68 % über 3 Stufen, siehe Abbildung 33) erfolgen, die dann im darauffolgenden Schritt stufenweise verknüpft werden. Bei der Synthese der *para-meta*-Verbindung wurde der zweite Syntheseansatz verfolgt, da dieser zukünftig die Implementierung von unterschiedlichen Alkin-Einheiten erlaubt (siehe Abbildung 39).

Aufbauend auf den Syntheserfahrungen der symmetrischen Systeme, wurden die STEGLICH-Bedingungen auf die Synthese des Monoesters **81** übertragen, wobei diesmal nur ein Äquivalent der phenolischen Verbindung **68c** eingesetzt wurde (Methode i). Unter den gewählten Bedingungen wurde neben dem Monoesters **81** (25 %), der entsprechenden Diester **77c** als Hauptprodukt (35 %) isoliert. Dementsprechend wurde zunächst versucht die

Korksäure durch das Korksäureanhydrid<sup>u</sup> zu ersetzen, wodurch die Bildung des Diesters vermieden werden sollte (Methode ii). Zwar konnte die Ausbeute von **81** durch die Maßnahme erhöht werden (36 %), dennoch wurden erneut beachtliche Mengen des Diesters (33 %) gebildet. Für das vorerst überraschende Ergebnis konnten in der Literatur jedoch zwei Gründe gefunden werden. Erstens konnte DENG *et al.* mit Hilfe von HPLC-Untersuchungen zeigen, dass das Korksäureanhydrid nicht ausschließlich als cyclische Verbindung vorliegt, sondern oft mit einem Gemisch aus verschiedenen Polykorksäureanhydriden verunreinigt ist. Zweitens kann die Bildung der symmetrischen Diester während der Reaktion auch mechanistisch erklärt werden (siehe Abbildung 40). Im Anschluss an die gewollte Bildung der asymmetrischen Spezies **81-H<sup>+</sup>** kann ein zweiter nukleophiler Angriff an ein weiteres Korksäureanhydrid-Molekül (**83**) stattfinden, wodurch das gemischte Anhydrid **84** gebildet wird. Die neugebildete Spezies **84** kann nun wiederum auf zwei Wegen vom Phenol **68c-H<sup>+</sup>** angegriffen werden (Angriff A oder B), wodurch sowohl die Di- (**77c**) als auch die Monoverbindung **81** gebildet werden kann.<sup>[145]</sup>

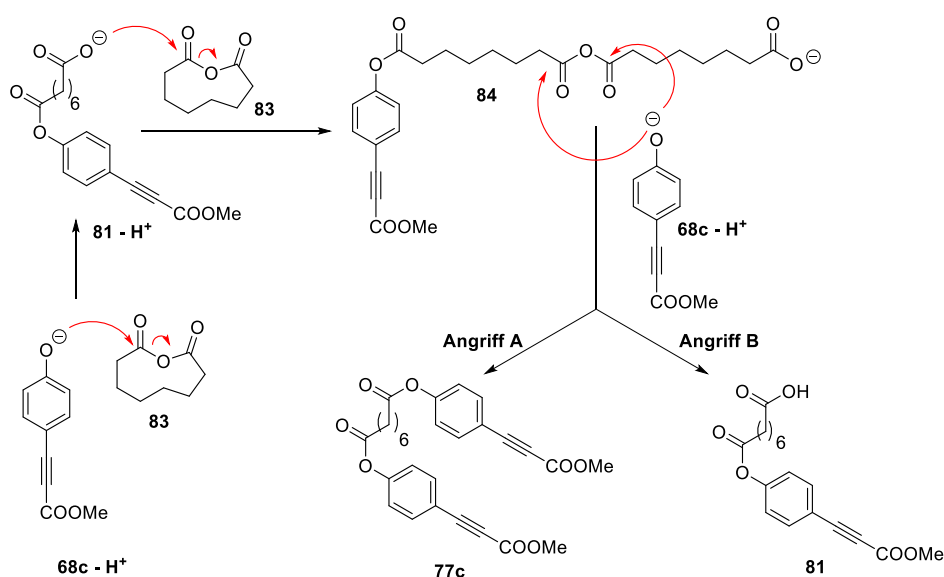


Abbildung 40: Mechanistischer Vorschlag der symmetrischen Diester-Bildung **77c** basierend auf dem postulierten Mechanismus von DENG *et al.*<sup>[145]</sup>

Letztlich konnte die Ausbeute durch die Erhöhung der Korksäureanhydridäquivalente (von 1 auf 4) drastisch verbessert (84 %; Methode iii) und die Bildung des Diesters **77c** stark unterdrückt werden (5 %). Der Monoester **81** konnte in der nächsten Stufe mit dem zweiten

<sup>u</sup> Die Synthese des Korksäureanhydrids erfolgte quantitativ nach der literaturbekannten Vorschrift.<sup>[143][144]</sup>

Phenolbaustein **68b** gekoppelt werden. Die Veresterung erfolgte diesmal nach dem YAMAGUCHI-Verfahren.<sup>[146][147]</sup> Dazu wurde die Monosäure **81** mit dem 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid in das gemischte Anhydrid überführt und anschließend wurde mit stöchiometrischen Mengen an DMAP und dem Phenol **68b** das gewünschte Photoprodukt **82** (74 %) generiert.<sup>[148]</sup>

Theoretisch können bei der Cyclisierung des *p-m*-verbrückten Photoeduktes **82** bis zu drei verschiedene Regioisomere entstehen. Die photochemische Anregung zeigte, dass das Regioisomer **83** (62 %) dabei als Hauptprodukt gebildet wird (siehe Abbildung 41). Unerklärlicherweise konnte als weiteres isolierbares Produkt, einzig die Verbindung **80** (20 %) identifiziert werden.

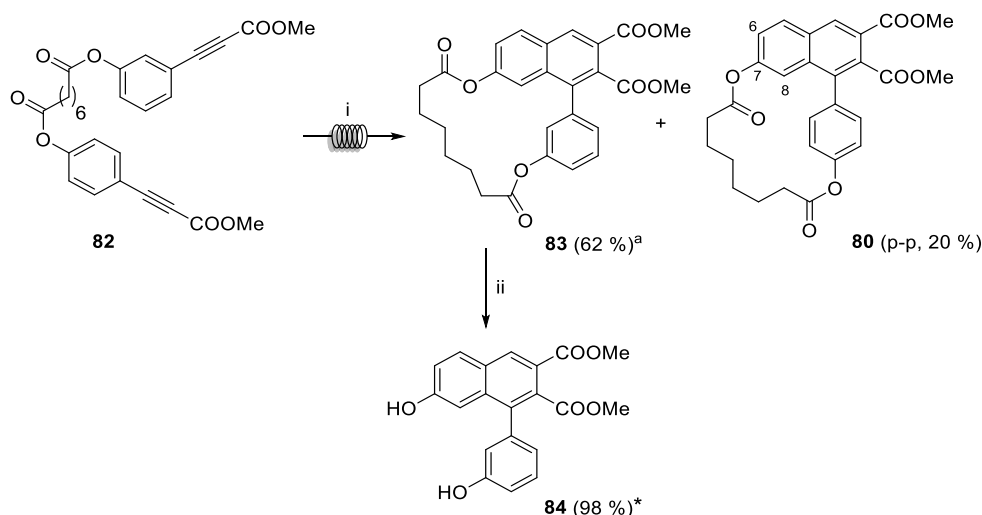


Abbildung 41: Photochemisches Verhalten der asymmetrisch verbrückten Verbindung **82**. i)  $h\nu$ , DCM, UVB,  $c=5$  mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. ii) NaOH, MeOH. a) 6 % des Photoeduktes wurde reisoliert. \* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

Verwunderlich daran ist, das **80** eigentlich das charakteristische Bestrahlungprodukt des symmetrischen *p-p*-Vorläufers **77c** ist. Zur Erklärung dieser Beobachtung wurden zwei mögliche Theorien aufgestellt. Theorie 1 geht davon aus, dass bei der Synthese von **82** unbemerkter Weise auch das Photoedukt **77c** gebildet wurde.<sup>v</sup> Theorie 2 hingegen geht davon aus, dass bei der Cyclisierung, der Esterbügel von der benachbarten Position (6 oder 8) an die 7-Position gewandert ist. Da die Wanderung verschiedener Gruppen während der PDDA-Reaktion bereits in der Vergangenheit beobachtet wurde, wäre dies somit ein denkbares

<sup>v</sup> Es sollte darauf hingewiesen werden, dass keine der gängigen Analysemethoden ermöglichte, hierzu eine eindeutige Aussage zu tätigen.

Szenario (siehe Abschnitt 3.4.2.1). Auf eine weitere Untersuchung des Phänomens wurde allerdings verzichtet, da die untersuchten *p-m*-Systeme aufgrund der Vielzahl an theoretischen Regioisomeren, unattraktiv in Bezug auf eine selektive Synthese von ANL erschienen.

Obwohl der Bestrahlungsversuch in diesem Fall eher enttäuschend ausfiel, konnte mit der Untersuchung erstmalig ein Synthesekonzept zur Darstellung asymmetrischer Systeme vorgestellt werden. Im Laufe der Arbeit werden diese optimierten Synthesebedingungen genutzt, um komplexere Verbindungen zu realisieren. Ohne auf die folgenden Ergebnisse einzugehen, kann hier jedoch vorweggenommen werden, dass in keinem der folgenden Experimente eine ähnliche Problematik (wie beim *p-m*-Fall) aufgetreten ist.

## 4.2.2 Art des Bügels

Die vorrangegangenen Untersuchungen haben aufgezeigt, dass die phenolischen Aryleinheiten besonders effizient cyclisieren, wenn diese einen symmetrischen Korksäure-Bügel an der *para*-Position tragen. Bisher völlig unbekannt ist hingegen, ob auch alternative

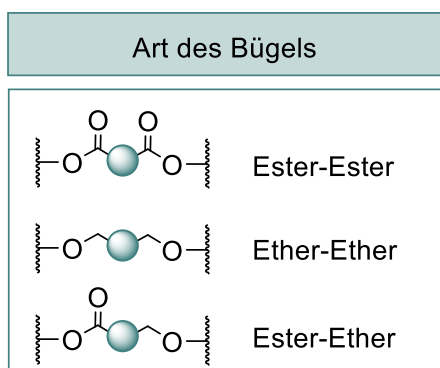


Abbildung 42: Ausgewählte Bügelvariationen zur Verbrückung phenolischer phenolischer Einheiten.

$\omega$ -Bromalkansäuren anstelle der Dicarbonsäure möglich ist.

Bügel eingesetzt werden können und welchen Einfluss diese auf die Reaktivität der PDDA-Reaktion haben. Die Implementierung verschiedener Bügel würde die Synthese neuer Systeme erlauben sowie den Baukasten für die Totalsynthese von ANL erweitern. Da die Verbrückung der Einheiten zwingend über die OH-Gruppe erfolgen muss, sind die Alternativen jedoch

begrenzt. Im Folgenden soll untersucht werden, ob die Implementierung von Dibromalkanen und

Als Erstes erfolgten Versuche einen Ether-Ether-Bügel zu implementieren. Um eine vergleichbare Bügellänge zur Korksäure (Octandisäure) zu gewährleisten, wurde dafür das 1,8-Dibromoctan gewählt (siehe Abbildung 43). Im ersten Anlauf wurde dementsprechend das Iodphenol **65c** mit dem Dibromalkan über die WILLIAMSON-Ether-Synthese quantitativ in den Diether **85** überführt.<sup>[149]</sup> Die Synthese der gewünschten Zielverbindung **86** unter den gewählten SONOGASHIRA-Bedingungen scheiterte hingegen. Eine Begründung dafür kann bei näherer Betrachtung des Aromaten gefunden werden. Es ist literaturbekannt, dass bei Kreuzkupplungsreaktionen elektronenarme Aromaten aktiver sind als elektronenreiche, da diese besser mit dem Palladium-Katalysator wechselwirken können.<sup>[150]</sup> Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Ether-Bügel die Elektronendichte im Aromaten erhöht hat, was sich wiederum negativ auf die Reaktivität ausgewirkt hat. Zusätzlich sollte beachtet werden, dass Acetylene mit elektronenziehenden Gruppen (wie beim Methylpropiolat) generell nur bedingt mit Arylhalogeniden reagieren.<sup>[151]</sup> Die Kombination beider Faktoren scheint dazu beizutragen, dass die Kupplung nicht stattfindet. Da die Synthese auf dem ersten Weg ergebnislos war, wurde im zweiten Anlauf zuerst das Methyl-3-(4-Hydroxyphenyl)-Propiolat **68c** synthetisiert, welches anschließend unter den gleichen Bedingungen wie zuvor mit dem Dibromalkan verbrückt wurde. Zwar konnte somit der gewünschte Photovorläufer **86** dargestellt werden, allerdings nur in schlechten Ausbeuten (25 %). Vermutet wird, dass die

elektronenziehende Gruppe die Nukleophilie des Bausteins **68c** im Vergleich zum Iodphenol **65c** herabgesetzt hat.

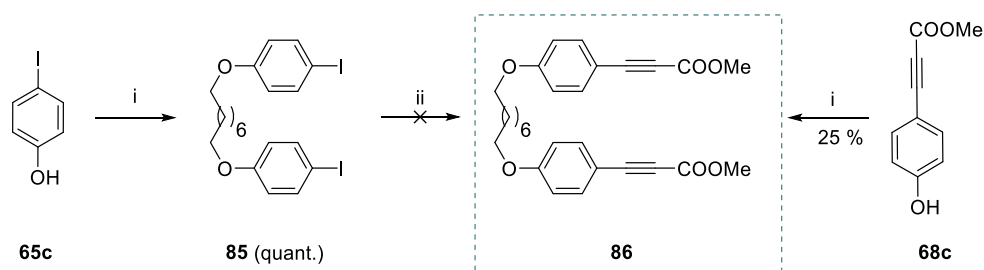


Abbildung 43: Synthese des Systems **86** mit einer Ether-Verbrückung als Bügel. i) 1,8-Dibromooctan, ACN,  $K_2CO_3$ . ii) Methylpropiolat,  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ , CuI,  $K_2CO_3$ , THF.

Auch bei dem System mit einem Ether-Ester-Bügel wurde darauf geachtet, dass der Bügel eine Länge von acht Kohlenstoffatomen aufweist. Die Einführung der 8-Bromooctansäure stellte sich dabei komplizierter heraus, als anfänglich vermutet (siehe Abbildung 41). Um bei der Synthese die zuvor beschriebenen Probleme zu umgehen, wurde diesmal direkt der Baustein **68c** über die bereits etablierte Methode mit der 8-Bromooctansäure zu Verbindung **90** verknüpft (66 %). Die Einführung des zweiten Phenol-Bausteins, über die WILLIAMSON-Ether-Synthese, war hingegen erfolglos und führte vielmehr zur Abspaltung der bereits gekoppelten Einheit. Anders sah es hingegen aus, wenn stattdessen das Iodphenol **65c** eingesetzt wurde. Die Veresterung erfolgte diesmal über das Säurechlorid, welches zuvor hergestellt und sofort zu **87** (83 %) umgesetzt wurde. Anschließend konnte ohne Probleme das zweite Iodphenol verknüpft und Verbindung **88** (52 %) isoliert werden. Die Kreuzkupplungs-Reaktion erwies sich hingegen, wie erwartet als schwierig. Aus den oben genannten Gründen wurde nur die esterverknüpfte Einheit, nicht aber die Ether-Einheit mit dem Methylpropiolat gekuppelt (Bedingungen iii). Wird jedoch als Kreuzkupplungspartner der elektronenreichere Orthoester (3,3,3-Triethoxyprop-1-in) eingesetzt verläuft die Reaktion problemlos und Verbindung **89b** wird mit einer Ausbeute von 78 % erhalten (Bedingungen iv). Diese Beobachtung bestätigt die zuvor aufgestellte Vermutung, dass die Kombination aus elektronenreichen Aromaten und elektronenarmen Acetylenen die Kreuzkupplungs-Reaktion unterbindet.

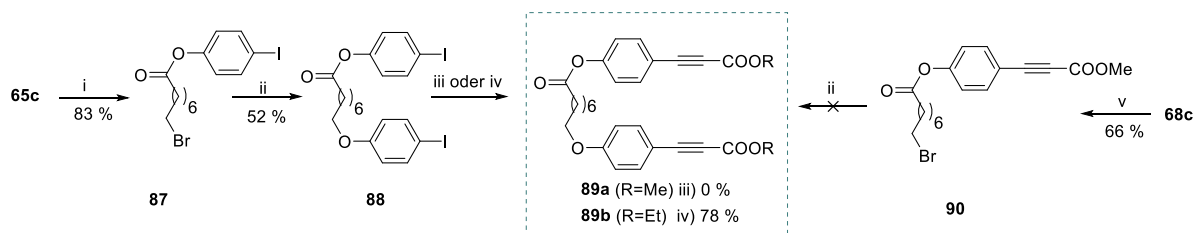


Abbildung 44: Synthese des Systems **89b** mit einer Ether-Ester-Verbrückung als Bügel. i) *p*-Iodphenol **65c**, 8-Bromooctansäure, DIC, DMAP, DCM. ii) *p*-Iodphenol **65c**, NaH, DMF. iii) Methylpropiolat, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF. iv) 3,3,3-Triethoxyprop-1-in, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, TEA. v) 1. Thionylchlorid, 2. Methyl-3-Hydroxyphenyl-Propiolat **68c**, DCM.

Vor der Bestrahlung der verschiedenen Systeme wurden diese spektroskopisch untersucht und deren Absorptionseigenschaften miteinander verglichen (siehe Abbildung 45). Wie dem UV/VIS-Spektrum zu entnehmen ist, ist mit einer zunehmenden Anzahl an aromaten-gebundenen Ethergruppen eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von bis zu 20 nm zu beobachten, welche auf den elektronenschiebenden Charakter des Etherbügels zurückzuführen ist. So sollte eine photochemische Anregung und PDDA-Reaktion der Verbindung **77c** mit UVA-Strahlung (380–315 nm) kaum oder nur sehr träge ablaufen. Die Cyclisierung des Systems mit einem Ether-Ether-Bügel **86** hingegen, sollte ohne weiteres auch mit der längerwelligen UV-Strahlung angeregt werden können. Um einheitliche Reaktionsbedingungen zu gewährleisten, erfolgte die Bestrahlung aller drei Systeme im UVB-Bereich (315-280 nm).

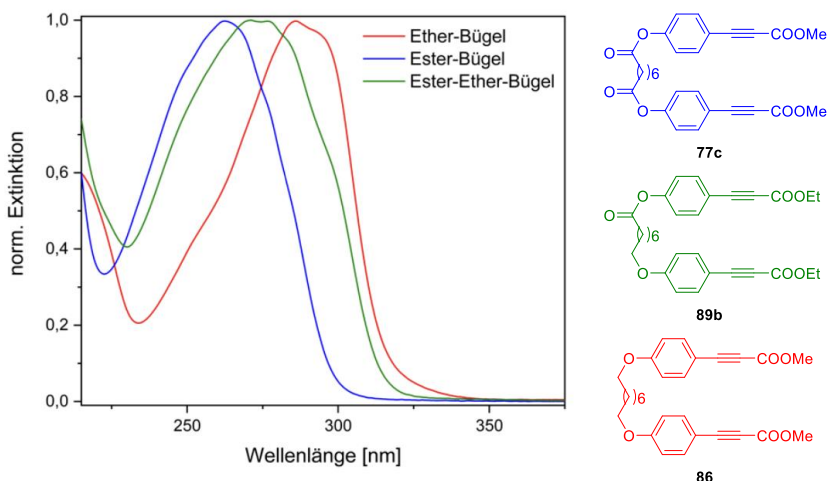


Abbildung 45: Normierte UV/VIS-Spektren der drei PDDA-Vorläufer **77c**, **89b** und **86** mit unterschiedlichen Bügeln. Alle Spektren wurden in Acetonitril aufgenommen.



Abbildung 46 zeigt das photochemische Verhalten der drei Testsysteme **77c**, **86** und **89b**, die in guten Ausbeuten zwischen 69–79 % zu den jeweiligen [1,7]-Naphthalenophanen cyclisieren. Im direkten Vergleich der beiden symmetrischen Bügel fällt auf, dass sowohl die Einführung der Disäure als auch das photochemische Verhalten des reinen Ester-Bügel zu deutlich besseren Ergebnissen führt, als der Ether-Bügel. Mittels Röntgenkristallstrukturanalyse wird deutlich, welchen Einfluss die Bügeleinheit auf die Konformation der Verbindungen hat (siehe Abbildung 47). Gesondert betrachtet werden sollte das System mit einem asymmetrischen Bügel **89b**, denn in diesem Fall können bei Bestrahlung zwei verschiedene Regioisomere **92a** und **92b** gebildet werden. Erhofft wurde, dass die elektronischen Eigenschaften der beiden Aromaten aufgrund des Ester-Ether-Bügel ausreichend unterschiedlich sind, um die PDDA-Reaktion regioselektiv zu beeinflussen. Entgegen der Erwartung konnte die bevorzugte Bildung nur eines Regioisomers jedoch nicht beobachtet werden, viel mehr entstand ein untrennbares Gemisch beider Verbindungen im Verhältnis 1:1. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass ein Disäure-Bügel somit für die ANL-Synthese am geeignetsten erscheint, da die beiden anderen Bügel weder einen synthetischen noch einen selektivitäts Vorteil aufweisen. Zudem erscheint die letztlich notwendige Entfernung des Bügels, bei einem phenolischen Ester-Bügel, am einfachsten realisierbar zu sein.

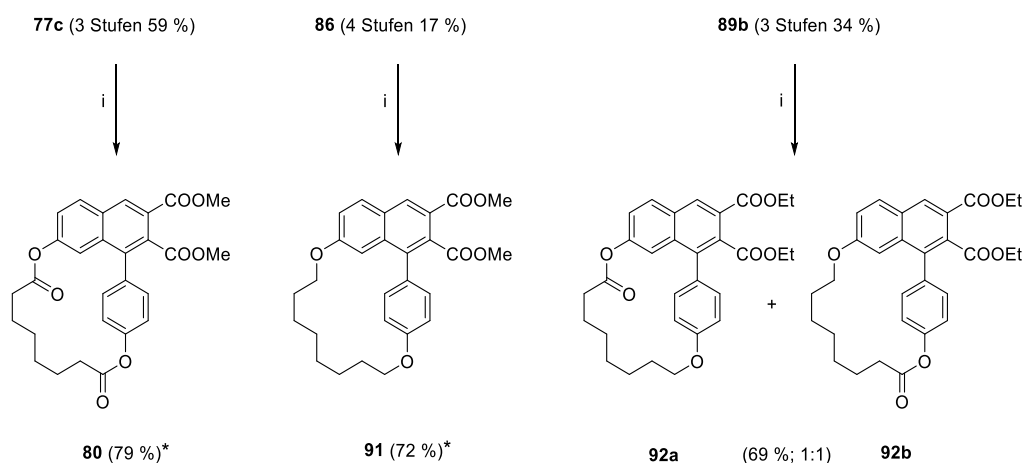


Abbildung 46: Photochemisches Verhalten der PDDA-Vorläufer **77c**, **86** und **89b**. i)  $h\nu$ , 10 min, Batch-Bedingungen, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel. \* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

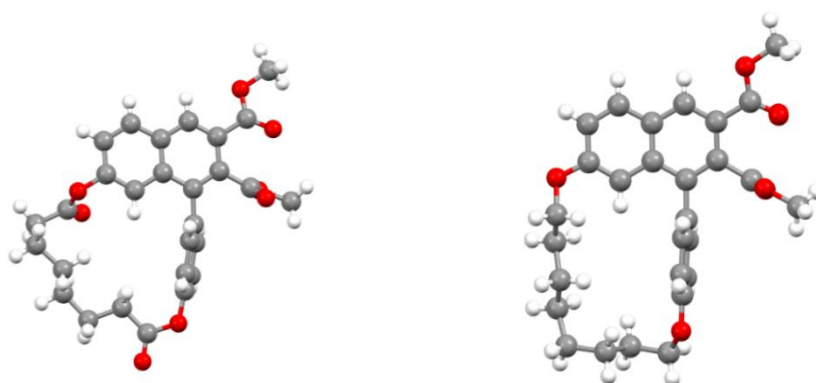
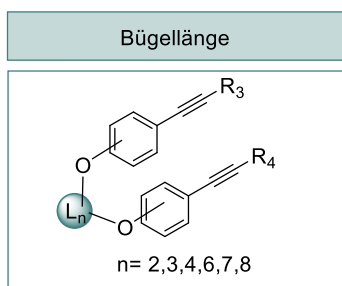


Abbildung 47: Röntgenstruktur der Verbindung mit Ester-Ester-Bügel **80** (links) und mit Ether-Ether-Bügel **91** (rechts).

## 4.2.3 BÜGELLÄNGE



Als weiterer Reaktionsparameter wurde der Einfluss der Bügelänge untersucht. Dass die Bügelänge einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität der PDDA-Reaktion hat, konnte bereits in der Vergangenheit gezeigt werden. Dabei stellte sich heraus, dass mit kürzer werdendem Bügel die Deformation und die Verbiegung der Cyclisierungsprodukte zunimmt, was eine Erhöhung der Ringspannung und einen Ausbeuteverlust zur Folge hat.<sup>[40][41][131]</sup> Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde die Theorie aufgestellt, dass bei einer Verkürzung des *meta*-Bügels, die Ringspannung der [1,6]-Naphthalenophane drastisch steigt und dementsprechend die Bildung der [1,8]-Naphthalenophane bevorzugt erfolgen sollte. Diese regioselektive Steuerung würde den synthetischen Zugang zu Lignanen mit einem zusätzlichen Sauerstoffrest in 8-Position ermöglichen (z. B. Heloxanthin (**2**)).

Zur Bestätigung dieser Hypothese wurden vier Testsysteme mit unterschiedlicher Bügelänge synthetisiert und bestrahlt (siehe Abbildung 48). Analog zur zuvor gezeigten Synthese der symmetrischen Systeme wurde das *meta*-Iodphenol (**65b**) mit den verschiedenen Disäuren (Korksäure, Adipinsäure, Glutarsäure und Bernsteinsäure) über die STEGLICH-Veresterung in die entsprechenden Diiodide **76b** und **93-95** überführt (Ausbeuten zwischen 70-87 %). Die Einführung der Alkineinheit erfolgte erneut mit variierenden Ausbeuten (57-74 %) mittels der SONOGASHIRA-Reaktion. Erst die darauffolgenden Bestrahlungsversuche unter Flow-Bedingungen zeigten ein äußerst überraschendes Ergebnis. Entgegen der aufgestellten Vermutung sowie früherer Annahmen,<sup>[131]</sup> hatte eine Verkürzung des Bügels nicht den gewünschten Effekt der regioselektiven Steuerung. Vielmehr wurde eher das gegenteilige Ergebnis beobachtet. Bereits eine Reduzierung des Bügels um zwei Kohlenstoffatome (Adipinsäure-Bügel) führte praktisch zur vollständigen Unterdrückung des Regioisomers **100b**. Eine nochmalige Verkürzung um ein weiteres Kohlenstoffatom (Glutarsäure-Bügel) führte zur ausschließlichen Bildung des [1,6]-Naphthalenophans **101a**, allerdings mit drastischen Ausbeuteeinbußen (22 %). Auch der kürzeste Bügel (Bernsteinsäure-Bügel) führte nach längerer Bestrahlungszeit nicht zum gewünschten Ergebnis, stattdessen konnte neben der Reisolierung des Edukts **98** (45 %) nur eine unspezifische Photozersetzung beobachtet werden.

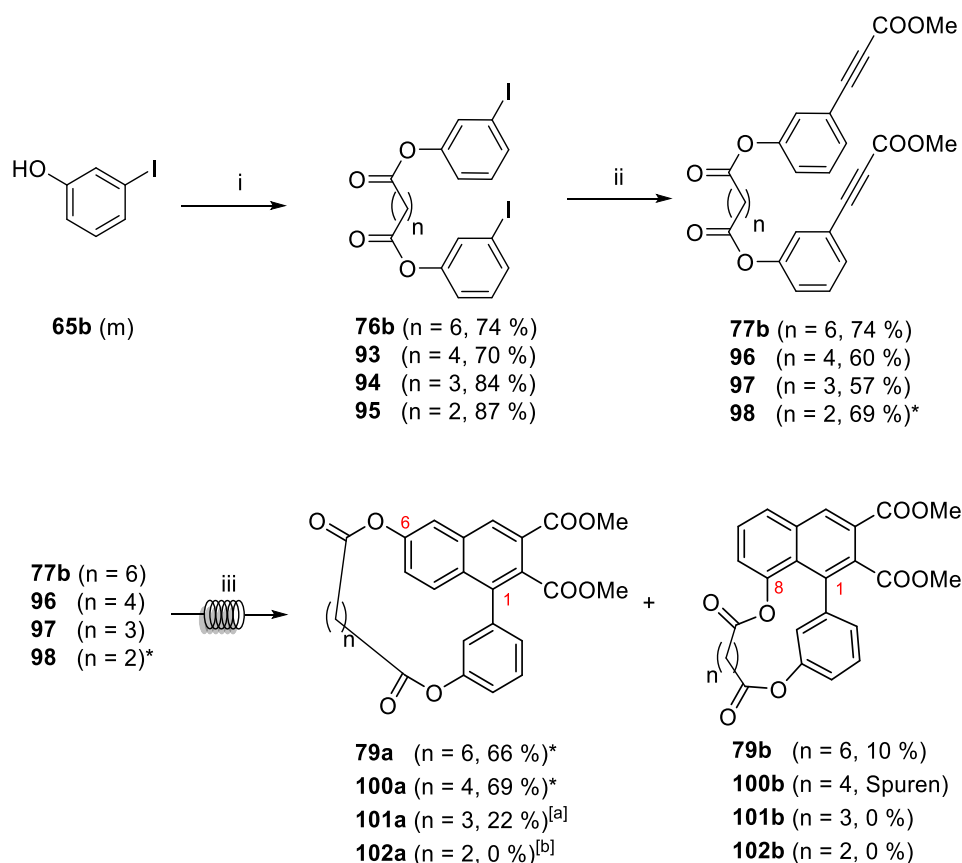


Abbildung 48: Synthese und photochemisches Verhalten der PDDA-Vorläufer **77b**, **96**, **97**, **98** mit unterschiedlichen Bügellängen. i) Disäure (Korksäure, Adipinsäure, Glutarsäure oder Bernsteinsäure), DCM, DMAP, DIC. ii) Methylacryolat, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF. iii) hv, DCM, UVB, c=1.5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 13 min. a) 30 % Photoedukt **97** wurde reisoliert. b) Nach dreifacher Bestrahlungszeit wurden nur 45 % des Photoeduktes **98** reisoliert. \* Eindeutige Strukturauflklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

Der eindeutige Strukturbeweis des gebildeten Regioisomers **100a** konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse erbracht werden (siehe Abbildung 49). Alle weiteren Regioisomere konnten anschließend über NMR-Experimente eindeutig zugeordnet werden. Die Röntgenkristallstruktur von **100a** zeigt, dass die Cyclisierung bereits mit einem Adipinsäure-Bügel zu einer drastisch deformierten Struktur führt. Insbesondere konnten drei markante Deformationsmerkmale identifiziert werden:

1. Während der Cyclisierung wird der kurze Biegel stark gespannt, was sich an den untypischen Diederwinkeln A und B (Abbildung 49) bemerkbar macht.<sup>w</sup> Zudem wird der Ester (I) an der Naphthaleneinheit in eine ungünstige s-cis-Konformation gezwungen.<sup>x</sup>
2. Auch die Aryl-Aryl-Bindung, wird bei der Cyclisierung stark verbogen und weist einen untypischen Diederwinkel auf (Diederwinkel C).<sup>w</sup> Ein ähnliches Phänomen ist besonders typisch bei den [1,7]-Naphthalenophane. Hier stellte sich der Phenylring als das schwächste Glied in der Naphthalenophanstruktur heraus, welcher mit kürzer werdenen Biegelänge stark deformiert wird.<sup>[41]</sup>
3. Wie in Abbildung 50 zu sehen ist, liegt zusätzlich die Naphthaleneinheit stark verdrillt vor und weicht um  $11^\circ$  von einer idealen planaren Konformation ( $180^\circ$ ) ab. Bereits in früheren Arbeiten zeigten die [1,5]-Naphthalnophane ein ähnliches Verhalten. Dabei konnte eine eindeutige Korrelation zwischen der Biegelänge, dem Grad der Naphthalenverdrillung und der daraus resultierenden Ringspannung nachgewiesen werden.<sup>[40]</sup>

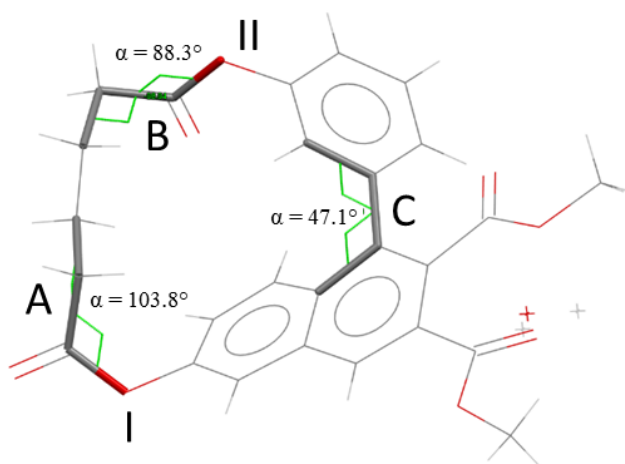


Abbildung 49: Röntgenkristallstruktur der Verbindung **100a** inklusive markanter Deformationsmerkmale. A) untypischer Diederwinkel  $\alpha = 103.8^\circ$ . B) und  $\alpha = 88.3^\circ$ . C) Verbiegung der Aryl-Aryl-Bindung  $\alpha = 47.1^\circ$ . I) s-cis-Ester. II) s-trans-Ester.

<sup>w</sup> Mittels Mogul-Geometrieanalyse (CSD-Core, Cambridge Structural Database, Program Mercury)<sup>[152]</sup> konnten insbesondere drei untypische Diederwinkel (A-C, siehe Abbildung 49) identifiziert werden, die den Grad der Deformation zusätzlich belegen. Dazu wurden die Diederwinkel der Kristallstruktur **100a** mit 1841 ähnlichen Verbindungen verglichen. Die Ergebnisse der Analyse und die dazugehörigen Histogramme sind in Abschnitt 6.3 zu finden. Die Analyse wurde durchgeführt von Dr. ERIC SPERLICH.

<sup>x</sup> An dieser Stelle sollte darauf hingewiesen werden, dass in der Literatur gegenteilige Aussagen zur Nomenklatur von Estern, mit unterschiedlicher Konformation, zu finden sind.<sup>[153][154]</sup> Für die Benennung der dargestellten Ester wurde die Definition von NAKANISHI gewählt.<sup>[154]</sup>

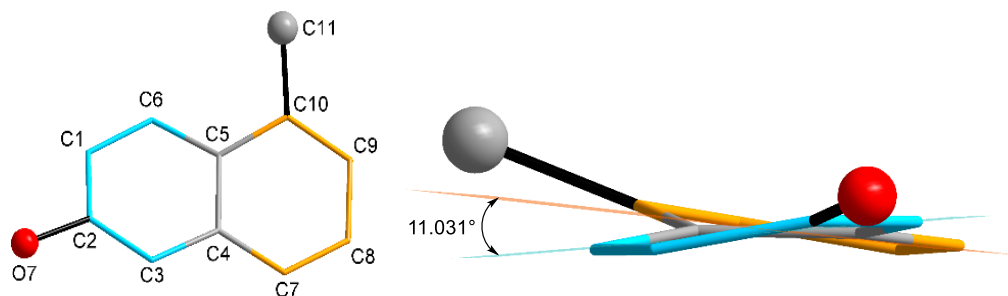


Abbildung 50: Vereinfachte Darstellung des [1,8]-Naphthalenophans **100a** mit deformierter Naphthaleneinheit. Durch den kurzen Adipinsäure-Bügel wird die normalerweise planare Einheit infolge der photochemischen Cyclisierung um ca.  $11^\circ$  verdrillt.

Betrachtet man das Ausmaß der Deformation ist es umso verwunderlicher, dass auch Systeme mit einem Glutarsäure-Bügel überhaupt noch cyclisieren. Es kann angenommen werden, dass der Ringschluss unter extremer Deformation der Struktur stattfindet und eine große Ringspannung aufgebaut wird, was sich auch in der geringen Ausbeute (22 %) widerspiegelt. Die Grenze scheint jedoch mit einem Bernsteinsäure-Bügel erreicht zu sein, da hier die PDDA-Reaktion vollständig unterdrückt wird. Diese Beobachtungen stehen im Gegensatz zu früheren theoretischen Berechnungen, die einen klaren energetischen Vorteil der [1,8]-Naphthalenophane mit kürzer werdenden Bügel zeigten.<sup>[131]</sup> Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch eine alleinige Verkürzung des Bügels, keine gezielte Bildung der [1,8]-Naphthalenophane erzwungen werden konnte. Zu klären wäre, ob das Einführen von zusätzlichen Sauerstoffresten (*ortho* zum Bügel) einen Einfluss auf die Regioselektivität hat. Frühere Untersuchungen (an 1,7-Naphthalenophanen, siehe Abschnitt 3.4.2.3) haben gezeigt, dass der Einsatz von sperrigen Resten die Selektivität der PDDA-Reaktion positiv beeinflussen kann.

Dementsprechend wurde ein zusätzlicher Sauerstoff-Substituent in den PDDA-Reaktanten eingeführt. Im ersten Schritt erfolgte die Synthese der Grundbausteine **106a,b** (siehe Abbildung 51). Ausgangspunkt der Synthese bilden die monogeschützten Brenzcatechine **103a<sup>y</sup>** und **103b**, die entweder eine Methyl- oder Benzylgruppe tragen. Anschließend erfolgte in nahezu quantitativen Ausbeuten die Einführung der Acetylgruppe. Die Verbindungen **104a**

---

<sup>y</sup> GAVRYUSHIN *et al.* synthetisierten den Baustein **106a** bereits im Jahr 2012, die Synthese von Baustein **106b** adaptiert das Synthesekonzept.<sup>[155]</sup>

und **104b** wurden anschließend über eine regioselektive Kerniodierung mit Iodmonochlorid in die entsprechenden Iodderivate **105a,b** (84-100 %) überführt. Im letzten Schritt wurde die Acetylgruppe unter basischen Bedingungen wieder abgespalten, wobei auch hier gute bis sehr gute Ausbeuten verzeichnet wurden (78-99 %).

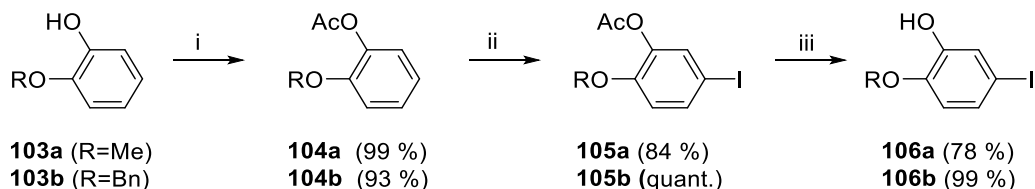


Abbildung 51: Synthese der geschützten 4-Iodbrenzcatechine **106a,b**. i)  $\text{AcO}_2$ ,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{DCM}$ . ii)  $\text{ICl}$ ,  $\text{DCM}$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ . iii)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MeOH}$ .

Nach erfolgreicher Synthese der Grundbausteine **106a** und **106b**, wurden diese analog zur vorherigen Synthese jeweils mit Adipin- und Korksäure verknüpft und anschließend in die vier PDDA-Reaktanten **109** und **110** überführt (siehe Abbildung 52).<sup>z</sup> Bei der Synthesesequenz fällt auf, dass die Ausbeuten je nach verwendeten Baustein und Bügel, unerklärlicherweise stark variieren. Bei den folgenden Bestrahlungsversuchen wurde indes festgestellt, dass auch die zusätzlich eingeführten Reste das Ergebnis der PDDA-Reaktion nicht beeinflussen konnten. Als einziges [1,8]-Naphthalenophan konnte das Regioisomer **114b** (Benzylgruppe und Korksäure-Bügel) isoliert werden, allerdings in kaum nennenswerten Ausbeuten (4 %). Bei genauerer Betrachtung der Ergebnisse zeigt sich, dass das elektronenarme Radikal bevorzugt an der elektronenreicheren Position, *para* zum Bügel, angreift (siehe Abbildung 53). Somit scheint der elektronenschiebende Charakter des Bügels selbst für die Bildung der [1,6]-Regioisomere maßgeblich verantwortlich zu sein. Bestätigt wird diese Theorie dadurch, dass bei früheren Systemen, mit einem elektronenziehenden Bügel, die gewünschte Steuerung mittels Bügelverkürzung erzielt werden konnte.<sup>[126]</sup> Nicht außer Acht gelassen werden sollte die Tatsache, dass die Position des gewünschten Angriffs zudem sterisch benachteiligt ist. Zudem könnte die Alkylkette in 8-Position so gefaltet sein, dass diese durch ungünstig abstoßende H-H-Wechselwirkungen die Bildung der [1,8]-Naphthalenophane zusätzlich benachteiligt.

<sup>z</sup> Der methylgeschützte PDDA-Vorläufer **109a** mit einem Adipinsäure-Bügel wurde in ähnlichen Ausbeuten erstmalig von MACIEJ CZARNECKI synthetisiert.<sup>[131]</sup>

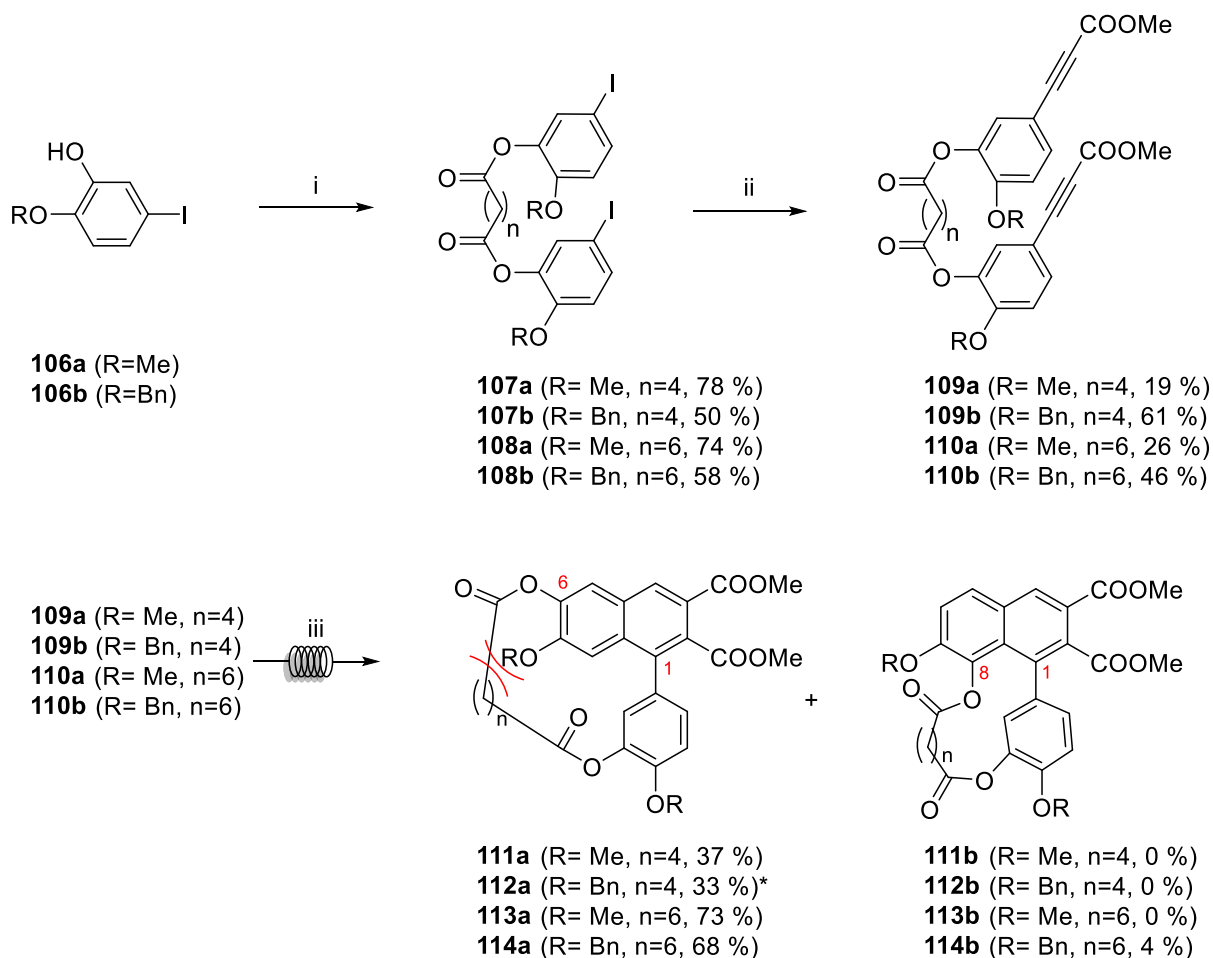


Abbildung 52: Synthese und photochemisches Verhalten der PDDA-Vorläufer **109** und **110**. i) Disäure (Korksäure oder Adipinsäure) DCM, DMAP, DIC. ii) Methylpropiolat, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF. iii) hv, DCM, UVB, c=4 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 3 min. \* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

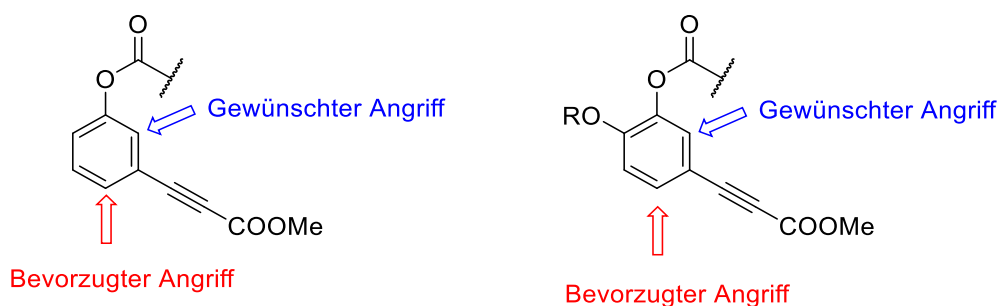


Abbildung 53: Schematische Darstellung des gewünschten und bevorzugten Angriffs des Radikals nach der photochemischen Anregung.



### 4.3 Einfluss der aromatischen Reste auf die PDDA-Reaktion

Nach der intensiven Untersuchung des Bügeleinflusses, fokussiert sich dieser Abschnitt auf die Implementierung verschiedener Sauerstoff-Reste in die PDDA-Vorläufer. Dabei soll untersucht werden, ob die asymmetrisch funktionalisierten PDDA-Systeme, selektiv in asymmetrische Naphthalenophane umgewandelt werden könnten, um so zukünftig einen Zugang zu asymmetrischen Lignanene wie dem Justicidin B zu erschließen (siehe Abbildung 54).

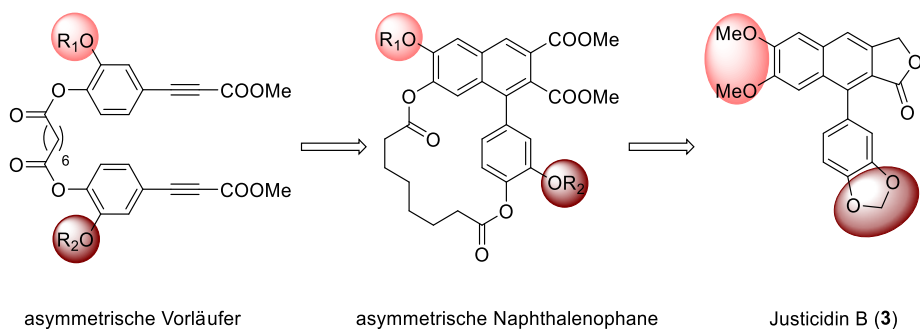


Abbildung 54: Verkürzte Synthesestrategie für asymmetrische Lignane wie Justicidin B (3).

Durch die asymmetrische Funktionalisierung entstehen jedoch zusätzliche Probleme bei der Selektivität der PDDA-Reaktion, da theoretisch bis zu vier verschiedene Regioisomere gebildet werden können (siehe Abbildung 55). Fraglich ist, ob durch den gezielten Einsatz von Schutzgruppen mit verschiedenen sterischen und elektronischen Eigenschaften eine Selektivität erreicht werden kann. Vorrangiges Ziel der vorliegenden Arbeit war es, zunächst eine Strategie zur Darstellung verschiedener geschützter Halogen-Catechol-Derivate zu erarbeiten. Diese sollten idealerweise hinsichtlich der asymmetrischen Lignansynthese orthogonal voneinander abspaltbare Reste tragen.

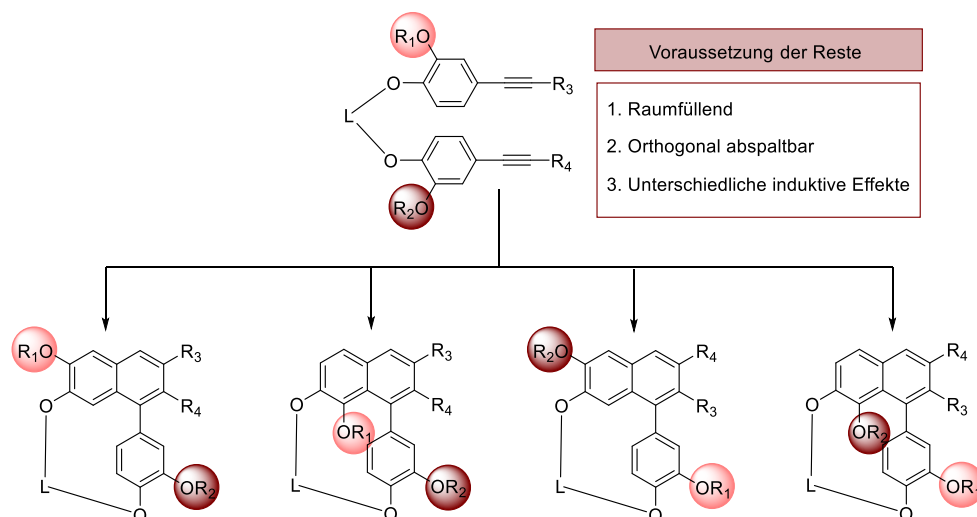
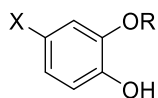


Abbildung 55: Darstellung des Selektivitätsproblems bei der Bestrahlung der asymmetrisch funktionalisierten PDDA-Vorläufer.

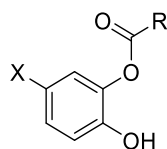
#### 4.3.1 Einführung verschiedener Schutzgruppen als Reste

Für die Synthese der Grundbausteine wurde eine Variation von verschiedenen Hydroxyschutzgruppen aus den Klassen der Acyl-, Silylether-, sowie Acetal-Schutzgruppen ausgewählt (siehe Abbildung 56). Die Bausteine mit einer implementierten Ether-Schutzgruppe (benzyl- bzw. methylgeschützten Iod-Catechol) sind bereits in wenigen Stufen und guten Ausbeuten zugänglich und sind zudem auch käuflich erwerblich.<sup>[28][131]</sup>

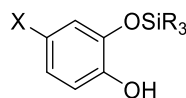
Ether-Schutzgruppen



Acyl-Schutzgruppen



Silylether-Schutzgruppen



Acetal-Schutzgruppen

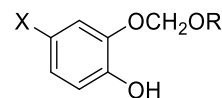


Abbildung 56: Geplante Variation der Schutzgruppen in den Halogen-Catechol-Derivaten, die als potentielle Grundbausteine für die Synthese von ANL fungieren sollen.

##### 4.3.1.1 Halogen-Catechol-Derivate mit Acyl-Schutzgruppen

Die Grundbausteine mit einer Acyl-Schutzgruppe sind besonders interessant, da sie einerseits effizient eingeführt und andererseits aufgrund ihrer Basenlabilität orthogonal von der Benzyl-Gruppe abgespalten werden könnten. Als besonders sterisch anspruchsvolle Vertreter wurde die Benzoyl- (Bz) sowie Pivaloyl-Schutzgruppe (Piv) ausgewählt.

Umfassende Untersuchungen haben gezeigt, dass die Synthese des benzoylgeschützten Bausteins **117a** jedoch nicht realisierbar ist (siehe Abbildung 57). Zwar konnte das Monobenzoat **116** leicht über eine SCHOTTEN-BAUMANN-Veresterung mit Benzoylchlorid dargestellt werden (55 %),<sup>[156]</sup> die darauffolgende selektive Iodierung war hingegen nicht erfolgreich. Es konnte nur ein untrennbares Produktgemisch aus **117a** und **117b** (Verhältnis 1:0.8) isoliert werden. In einem zweiten Ansatz konnte zwar das Halogen selektiv in das triisopropylgeschützte (TIPS) Benzoat **118**, eingeführt werden (quantitative Umsetzung mit Silbertrifluoracetat und elementarem Iod zu **119**), nach der Abspaltung der Silylschutzgruppe wurde jedoch erneut das Produktgemisch erhalten (Verhältnis 1:0.7). In Anbetracht dieser Beobachtung wurde vermutet, dass eine Acyl-Migration der Grund für das Selektivitätsproblem ist. In der Literatur lassen sich zur intermolekularen Wanderungstendenz von Acyl-Gruppen eine Vielzahl von Berichten finden, die die Migration sowohl unter sauren, basischen als auch pH-neutralen Bedingungen aber auch enzymkatalysiert beschreiben.<sup>[157][158][159]</sup> Auch die Benzoyl-Wanderung wurde bereits zuvor von HELFERICH *et al.* in Monobenzoyl-Saligeninen beobachtet.<sup>[160]</sup>

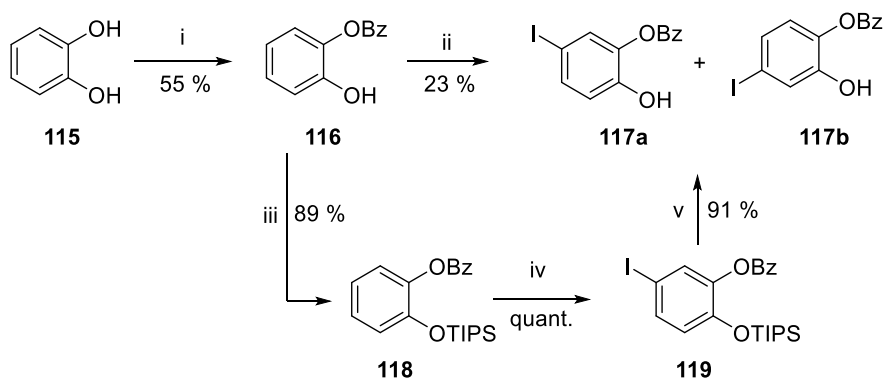


Abbildung 57: Synthese der benzoylgeschützten Iod-Catechol-Derivate **117a** und **117b**. i) Benzoylchlorid, NaOH, H<sub>2</sub>O, RT, pH = 7.8. ii) pTsOH, NIS, ACN, 14 h. iii) TIPSCl, Imidazol, DMF, RT. iv) ICl, DCM, 0 °C. x) NEt<sub>3</sub>\*HF, THF, RT.

Zur Quantifizierung der beobachteten Benzoyl-Migration, wurde unter pH-neutralen Bedingungen eine temperaturabhängige Hochleistungsflüssigchromatographie-Studie durchgeführt (siehe Abbildung 58). Das Chromatogramm (Eurospher 100, Hexan/iPrOH 98:2, f = 1 mL/min) zeigt bei einer Temperatur von 6 °C eindeutig zwei nahezu basislinienseparierte Peaks bei einer Retentionszeit  $t_R$  von 4.3 min sowie 5.5 min. Diese können jeweils einer der beiden Spezies **117a** und **117b** zugeordnet werden. Eine sukzessive Erhöhung der Temperatur führt zu einer allmählich Verbreiterung der Peaks und zur Ausbildung eines Plateaus. Bei einer Temperatur von 40 °C koaleszieren die Peaks

schließlich, was an der beschleunigten Wanderungsgeschwindigkeit liegt, die eine chromatographische Trennung der beiden Spezies nicht mehr möglich macht. Über die Parameter des Elutionsprofils konnte schlussendlich die Geschwindigkeitskonstante ( $k = 4.977 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) experimentell bestimmt und die Aktivierungsenergie der Benzoyl-Migration (20.5 kcal/mol) berechnet werden.<sup>aa</sup> Zusammenfassend zeigten die Ergebnisse, dass eine Synthese des benzoylgeschützten Bausteins **117a** aufgrund der hohen Migrationstendenz nicht möglich ist.

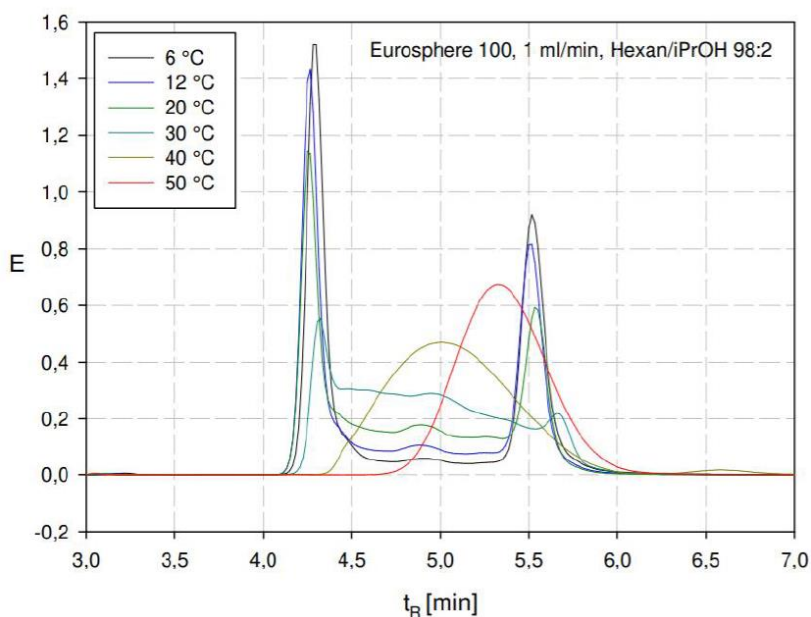


Abbildung 58: Temperaturbedingte Wanderung der Benzoyl-Schutzgruppe in dem Iod-Catechol-Baustein **117** unter pH-neutralen Bedingungen. Säule: Eurosphere 100, Flussrate 1 mL/min, Mobile Phase: Hexan/iPrOH 98:2.<sup>bb</sup>

In einem Patent aus dem Jahr 2002 beschreibt CHO *et al.* die erfolgreiche Synthese eines Brom-Catechol-Derivats mit einer Pivaloyl-Schutzgruppe.<sup>[162]</sup> In der Hoffnung doch noch einen Acylgeschützten Baustein zu realisieren, wurde die Reproduzierbarkeit der Syntheseroute geprüft. Fraglich ist, ob die Pivaloyl-Schutzgruppe eine ähnliche Wanderungstendenz aufweist, wie die Benzoyl-Schutzgruppe. Die Synthese geht erneut vom Brenzcatechin **115** aus (siehe Abbildung 59). Die Einführung der Pivaloyl-Gruppe erfolgte wie zuvor über die SCHOTTEN-Baumann-Methode mit einer geringen Ausbeute von 32 %.

<sup>aa</sup> Die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie der Isomerisierung erfolgte über die EYRING-Gleichung.<sup>[161]</sup> Die Gleichgewichtskonstante  $k$  wurde mittels des DXplorers von O. TRAPP mit dem Chromatogramm der Benzoyl-Migration bei 6 °C ermittelt. Die Berechnungen sind in Abschnitt 6.5 aufzufinden.

<sup>bb</sup> Daten wurden durch Prof. Dr. PABLO WESSIG bereitgestellt.

Zwar konnte das Brom, in der zweiten Stufe, mit einer sehr guten Ausbeute eingeführt werden (91 %), entgegen der Ergebnisse von CHO *et al.* wurde jedoch wiederholt ein nicht trennbares Gemisch der beiden bromierten Isomere **121a** und **121b** isoliert (Verhältnis 1:0.6).<sup>cc</sup> Analog zur Bz-Gruppe konnte auch bei der Piv-Gruppe, über eine HPLC-Studie, die Wanderung des Esters nachgewiesen werden (Elugramm ist im experimentellen Teil abgebildet). Die Berechnung der Aktivierungsbarriere für die Pivaloyl-Migration konnte aufgrund der begrenzten Reinheit des Chromatogramms jedoch nicht erfolgen. Die Wanderung der Piv-Gruppe wurde bereits von weiteren Gruppen an ähnlichen Systemen beobachtet. Besonders die intensiven Untersuchungen von IHARA *et al.* zeigten eine erhebliche Beschleunigung der Wanderungsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur, welche im basischen Milieu nochmals erhöht wird.<sup>[158]</sup> Unter Betrachtung der vorgestellten Ergebnisse scheint die Implementierung von Acyl-Schutzgruppen in Halogen-Catechol-Derivate somit perspektivlos. Aus diesem Grund konzentrierte sich die weitere Forschung auf die Implementierung von Silylether-Schutzgruppen.

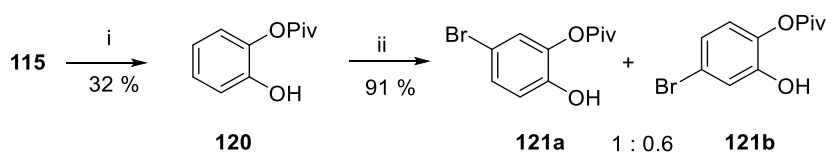


Abbildung 59: Synthese des pivaloylgeschützten Brom-Catechol-Derivats **121a** und **121b**. i) NaH, DMF, Pivaloylchlorid, 0 °C. ii) Br<sub>2</sub>, DCM, -75 °C.

#### 4.3.1.2 Halogen-Catechol-Derivate mit Silylether-Schutzgruppen

Besondere Popularität genießen die Silylether-Schutzgruppen, da sie unter milden Bedingungen gebildet und wieder abgespalten werden können, die fast keine anderen funktionellen Gruppen betreffen. Zudem kann ihre Reaktivität einfach durch die Variation der Substituenten am Silicium fein abgestimmt werden.<sup>[163][164]</sup> Als besonders sterisch anspruchsvolle Vertreter wurde die Triisopropylsilyl-Schutzgruppe (TIPS), sowie die *tert*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe (TBDMS) ausgewählt. Im Folgenden sind die synthetischen Bemühungen der ersteren Gruppe zusammengefasst.

<sup>cc</sup> Der Aromatenbereich des NMR-Spektrums, welches die Anwesenheit beider Spezies zeigt, ist im experimentellen Teil zu finden.

Die ersten Versuche den Monocatecholether **122** selektiv zu iodieren scheiterten jedoch (siehe Abbildung 60). Während die Silylschätzung problemlos realisiert werden konnte (80 %), wurde bei der Kerniodierung lediglich ein Produktgemisch der iodierten Spezies **123a** und **123b** erhalten (Verhältnis 1:0.76). Im Hinblick auf die beobachtete Acyl-Migration wurde auch für das vorliegende System eine Silyl-Migration angenommen. Ein ähnliche intramolekulare Silyl-Wanderung wurde bereits im Zusammenhang mit Heterometallkomplexen<sup>[165]</sup> beobachtet und wird zur gezielten Synthese von D-Xylose-Derivaten<sup>[10]</sup> ausgenutzt. Gemeinsam haben die Berichte, dass die Wanderung immer unter basischen Bedingung beobachtet wird. Mechanistisch gesehen folgte nach der Deprotonierung der freien phenolischen Hydroxygruppe die Ausbildung eines fünfgliedrigen cyclischen Intermediats, welches wiederum nach der Ringöffnung das Migrationsprodukt freisetzt. Mittels HPLC-Studie konnte nachgewiesen werden, dass die Migration im neutralen Milieu und erhöhten Temperaturen (50 °C) hingegen nicht stattfindet. Dementsprechend wurde eine neue Synthesestrategie entworfen, um die basischen Reaktionsbedingungen während der Iodierung zu umgehen (siehe Abbildung 61).

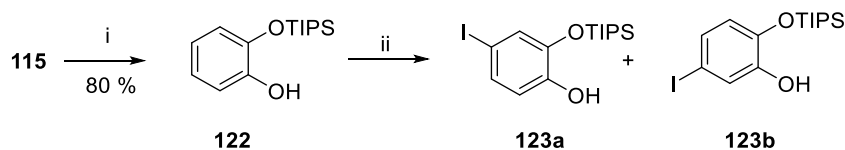


Abbildung 60: Synthese des triisopropylsilylgeschützten Iod-Catechol-Derivats **123a** und **123b**. i) TIPSCl, Imidazol, DMF, RT. ii) NaI, NaOCl, NaOH, MeOH -15 °C.

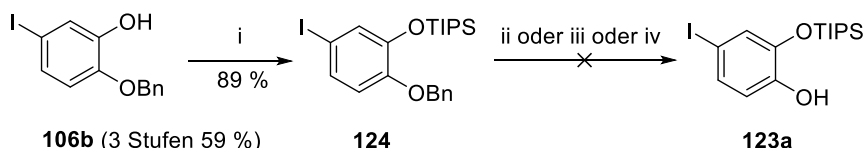


Abbildung 61: Weiterer Syntheseansatz zur Darstellung des triisopropylsilylgeschützten Iod-Catechol-Derivats **123a**. i) ICl, DCM, 0 °C. ii) H<sub>2</sub>, Pd/C, Ethylacetat, atm. iii) H<sub>2</sub>, Pd/C, Ethylacetat, 100 bar. iv) H<sub>2</sub>, Pd(OH)<sub>2</sub>/C, Ethylacetat, 100 bar.

Der Ansatz verfolgt dabei die Annahme, dass durch die Verwendung einer Benzylschutzgruppe, die TIPS-Wanderung, bei der milden hydrogenolytischen Benzylabspaltung nicht stattfinden sollte. Die Synthese geht vom benzylierten Baustein **106b** aus, welche bereits im vorherigen Abschnitt vorgestellt wurde. Die Einführung der

<sup>dd</sup> Elugramm ist im experimentellen Teil abgebildet.

Silylschutzgruppe konnte erneut in guten Ausbeuten (89 %) realisiert werden, jedoch war es nicht möglich im Anschluss die benzyliche Gruppe zu entfernen. Auch eine Parametervariation war nicht erfolgreich (siehe Abbildung 61, Reaktionsbedingungen ii – iv). Eine weitere Synthesestrategie für den Baustein **123a** wurde nach diesem Misserfolg nicht mehr verfolgt.

In Anbetracht der Erkenntnisse der TIPS-Wanderung wurde auch auf die Synthese des Bausteins mit einer *tert*-Butyldimethylsilyl-Schutzgruppe verzichtet, da diese nicht erfolgsversprechend erschien. Auch aus diversen Literaturberichten geht hervor, dass die TBDMS-Gruppe die Tendenz aufweist zu wandern.<sup>[166][167][168]</sup> Das Wanderungsverhalten der Gruppe wurde z. B. von VAN BOCKEL *et al.* in *trans*-Diol-Kohlenhydrat-Derivaten<sup>[167]</sup> und von QUILLIAM *et al.* anhand verschiedener Uridin-Derivate<sup>[166]</sup> beobachtet.

### 4.3.1.3 Halogen-Catechol-Derivate mit Acetal-Schutzgruppen

Da weder die Synthese der acyl- noch der silylgeschützten Bausteine erfolgreich war, wurde als alternative Hydroxyschutzgruppe die Acetal-Schutzgruppe herangezogen. Als synthetisch interessante Vertreter der Alkoxymethyl-Schutzgruppen wurde die robustere, jedoch sterisch weniger anspruchsvolle Methoxymethyl-Schutzgruppe (MOM), sowie die raumfüllende Benzyloxymethyl-Schutzgruppe (BOM) ausgewählt.<sup>[163][164]</sup>

Bereits literaturbekannt ist die effiziente, dreistufige Synthese von 4-Bromo-2-(methoxymethoxy)phenol **129a**, die reproduziert werden konnte.<sup>[169][170]</sup> Diese geht vom Salicylaldehyd **125** aus, welche unter Zuhilfenahme von Methoxymethylbromid in das geschützte MOM-Aldehyd **126a** (77 %) überführt werden konnte (siehe Abbildung 62). Über eine anschließende DAKIN-Oxidation<sup>[171]</sup> wird das angestrebte monogeschützte Catechol **128a** erhalten, wobei der Mechanismus der DAKIN-Reaktion dem einer BAEYER-VILLIGER-Oxidationsreaktion<sup>[172]</sup> ähnelt. In der ersten Stufe wird mit *meta*-Chlorperbenzoesäure der Ester **127a** erhalten, welcher unter basischen Bedingungen das Phenol **128a** freisetzt (80 % über 2 Stufen). Diese Synthesestrategie wurde auf die sterisch anspruchsvolle BOM-Schutzgruppe übertragen und der Baustein **128b** konnte mit vergleichbaren Ausbeuten realisiert werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

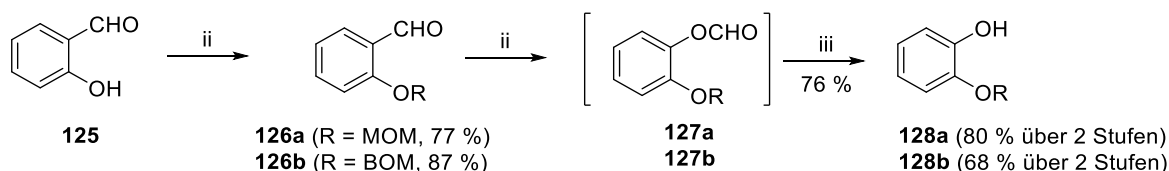


Abbildung 62: Synthese der acetalgeschützten Phenole **128a** und **128b** ausgehend von Salicylaldehyd **125**. i) MoMBr oder BoMCl, Diisopropylamin, DCM, 0 °C. ii) meta-Chlorperbenzoesäure, DCM, RT. iii) KOH, MeOH, 0 °C.

Wie Abbildung 63 zu entnehmen ist, konnte auch die darauffolgende selektive Bromierung mittels N-Bromsuccinimid (NBS) erfolgreich bei beiden Bausteinen angewandt werden. In beiden Fällen werden die gewünschten halogenierten Catechol-Derivate **129a** und **129b** in sehr guten Ausbeuten erhalten. Eine Schutzgruppen-Migration wurde diesmal nicht beobachtet. Im Kontrast dazu, war die Iodierung der Catechol-Derivate **130a** und **130b** unter Verwendung von N-Iodsuccinimid (NIS) nicht erfolgreich. Erklären lässt sich die mangelnde Reaktivität durch den eher schwachen elektrophilen Charakter des Iods, weswegen das Iod auch zum am wenigsten reaktiven Halogen bei der elektrophilen aromatischen Substitution zählt.<sup>[173]</sup>

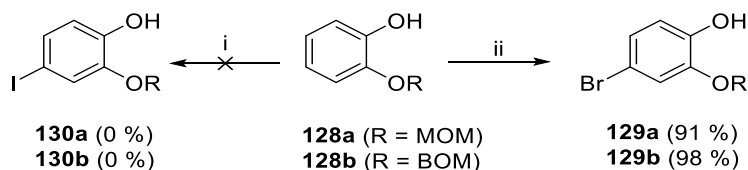


Abbildung 63: Synthese verschiedener Halogen-Catechol-Derivate mit Acetal-Schutzgruppe. i) NIS, DMF, 0 °C. ii) NBS, DMF, 0 °C.

Zusammenfassend konnten die Brom-Catechol-Bausteine **129a** und **129b** über vier Stufen in einer Gesamtausbeute von 57 % bzw. 51 % erhalten werden. Ein Syntheseweg für die iodierten Analoga konnte hingegen nicht gefunden werden. Besonders die Verbindung **129b** weist ein großes Potential als zukünftiger Baustein für die Totalsynthese von asymmetrischen Lignan auf. Da jedoch die zum Ziel gesetzten Lignane dieser Forschungsarbeit (siehe Abschnitt 4.7) größtenteils bereits methylgeschützte Phenole aufweisen, standen vor allem Systeme mit einer bereits implementierten Methoxygruppe im Fokus der weiteren Untersuchungen. Der BOM-Baustein **129b** stellt allerdings eine interessante Erweiterung des Baukastensystems für zukünftige Totalsynthesen dar und kann je nach Zielsetzung und Syntheseproblematik eingesetzt werden.



## 4.3.2 Anwendungsbeispiel

In diesem Kapitel sollen in einer Machbarkeitsstudie zwei Bausteine asymmetrisch miteinander verknüpft werden, um den Nachweis des Konzepts der regioselektiven Steuerung durch sterische und elektronische Effekte zu erbringen. Dafür wurde das Testsystem **134** synthetisiert und dessen photochemisches Verhalten untersucht. Im Folgenden ist die stufenweise Synthese beschrieben (siehe Abbildung 64).

Für die Synthese des Monoesters **132** wird zunächst der benzylgeschützte Baustein **131b** eingesetzt, der über die vorher optimierten Bedingungen, mit dem Korksäureanhydrid verknüpft wurde (66 %). Anzumerken ist, dass auch diesmal 10 % des Diesters gebildet wurden. Die Knüpfung des zweiten Bausteins **131a** zum asymmetrischen Diester **133** erfolgte auf zwei verschiedenen Wegen, wobei sich herausstellte, dass die STEGLICH-Bedingungen (ii) dafür ungeeignet sind, da jeweils 5 % der jeweiligen symmetrischen Ester als Folge einer Umesterungsreaktion gebildet werden. Über die YAMAGUCHI-Methode (iii) hingegen konnte das gewünschte Produkt **133**, ohne Bildung der Nebenprodukte, mit einer Ausbeute von 75 % isoliert werden. Auch die darauffolgende Kreuzkupplungsreaktion verlief problemlos, wodurch der asymmetrische PDDA-Vorläufer **134** (54 %) erhalten wurde.

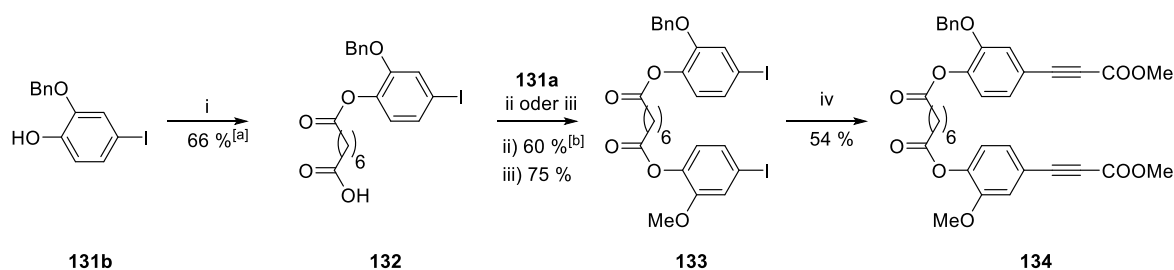


Abbildung 64: Synthese des asymmetrischen PDDA-Vorläufers **134** mit verschiedenen aromatisch gebundenen Resten. i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) DIC, DMAP, DCM. iii) 1. 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, TEA, THF, 2. 4-iod-2-methoxyphenol (**131a**), DMAP, THF. iv) Methylpropiolat, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF. [a] 10 % des entsprechenden Diesters wurden isoliert. [b] 5 % der jeweiligen symmetrischen Produkte sind entstanden.

In Abbildung 65 ist das photochemische Verhalten des PDDA-Vorläufers **134** zusammengefasst. Insgesamt sind drei, der vier theoretisch möglichen Regioisomere **135a**, **135c** und **135d** im Verhältnis von 1:1.9:1.6 in einer Gesamtausbeute von 91 % entstanden. Die Bildung des Regioisomers **135b** wurde erfolgreich unterdrückt. Die Auftrennung der Bestrahlungsprodukte stellte sich als nicht trivial heraus, denn nur ein Regioisomer **135c** konnte sauber isoliert werden. Die Isomere **135a** und **135d** liegen als Gemisch vor. Das Experiment hat gezeigt, dass eine erste Regioselektivität zwar erzielt werden konnte, der

elektronische Einfluss der Ether-Reste auf die Selektivität jedoch als marginal angenommen werden kann. Die Unterdrückung von **135b** wird hauptsächlich durch sterische Effekte hervorgerufen. Ein besonders großes Potential die Regioselektivität zukünftig doch noch zu verbessern, weißt dabei der BOM-geschützte Baustein **129b** auf. Dieser sollte zumindestens aufgrund des räumlichen Anspruchs in der Lage sein, ein weiteres Isomer (**135d**) zu unterdrücken. Im Hinblick auf die regioselektive Synthese asymmetrischer Naphthalenophane wäre es jedoch erstrebenswert, gezielt nur ein Regioisomer zu erhalten. Zu untersuchen wäre, ob dieses Ziel in Kombination mit einem asymmetrischen Bügel doch noch erreicht werden kann.

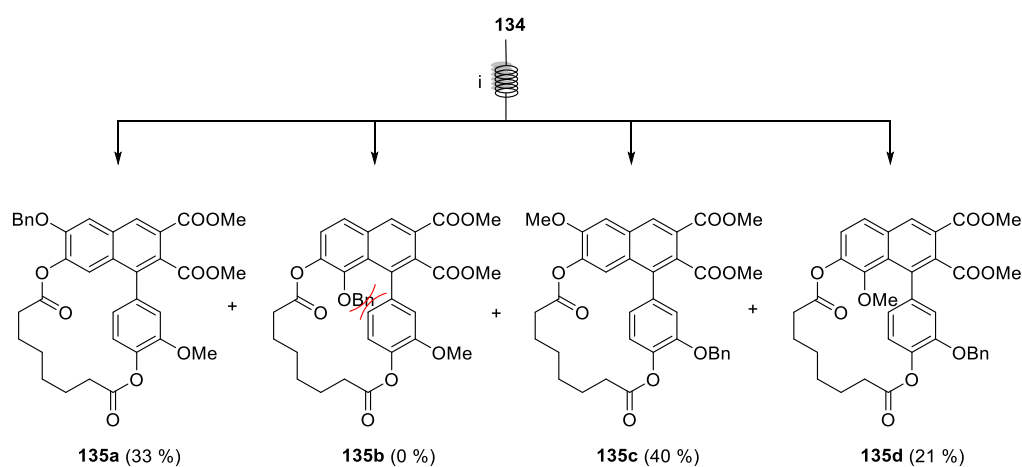


Abbildung 65: Photochemisches Verhalten des asymmetrischen PDDA-Vorläufers **135**. Es werden drei, der vier theoretisch möglichen [1,7]-Naphthalenophane im Verhältnis von 1:1.9:1.6 gebildet. i)  $h\nu$ , DCM, UVB,  $c=5$  mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min.

#### 4.4 Einfluss der Reste an den Acetylen-Einheiten auf die PDDA-Reaktion

Als letzter Einflussfaktor auf die Selektivität der PDDA-Reaktion wurde der Einfluss der acetylengebundenen Reste untersucht. Motiviert wird diese Untersuchungsreihe dadurch, dass eine Reihe von Lignaneneinheiten, wie das Vitrofolal E, unterschiedliche Reste an den Positionen 2 und 3 im Naphthalengerüst tragen (siehe Abbildung 66). Prinzipiell können zwei verschiedene Synthesestrategien verfolgt werden, um die Asymmetrie zu erreichen. Synthesestrategie A geht von identischen Acetylenresten aus, welche im Nachhinein selektiv funktionalisiert werden müssen. Vielversprechender ist hingegen die Synthesestrategie B, die auch im Rahmen dieser Arbeit verfolgt wurde. Hier werden im Gegensatz zur ersten Strategie, unterschiedliche Acetylenreste bereits in die PDDA-Vorläufer implementiert, die resultierenden Naphthalenophane können anschließend einfach in die entsprechenden Lignane überführt werden.

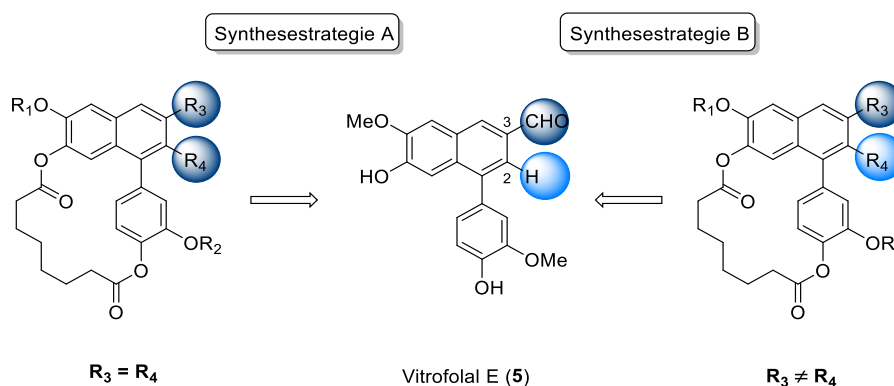


Abbildung 66: Zwei mögliche, synthetische Herangehensweisen zur Darstellung von Lignaneneinheiten mit unterschiedlichen Resten in 2- und 3-Position (z. B. Vitrofolal E 5).

Wie bei der vorherigen Untersuchung bereits aufgezeigt, führt jede Asymmetrie in den PDDA-Vorläufern jedoch zu einer Verkomplizierung des Selektivitätsproblems. Bei ansonsten identischen *para*-verknüpften Einheiten können bei der Bestrahlung somit maximal zwei verschiedene Photoprodukte entstehen (siehe Abbildung 67). Für die grundlegenden Untersuchungen wurde dementsprechend eine Reihe verschiedener Testsysteme, mit unterschiedlichen Acetylenresten, synthetisiert und bestrahlt. Als photoaktiver Chromophor wurde stets eine Methylpropiolat-Einheit implementiert, unterdessen wurde der zweite Rest variiert. Der nächste Abschnitt widmet sich der Synthese der Testsysteme, gefolgt von den photochemischen und theoretischen Untersuchungen.

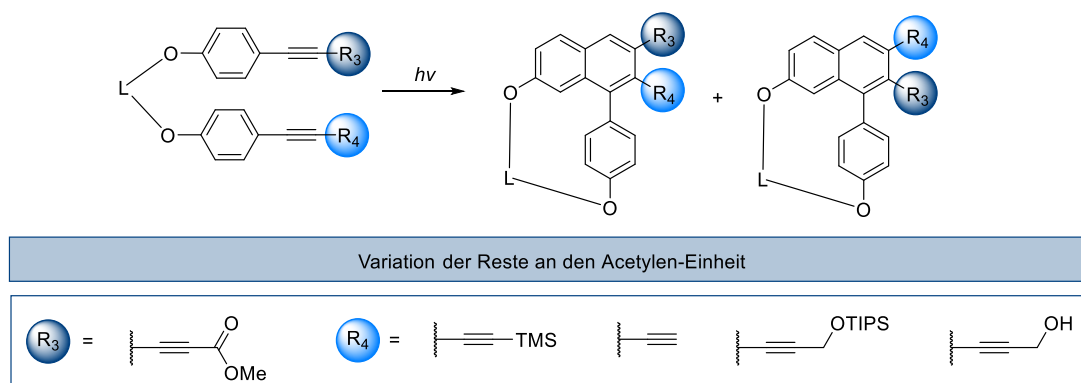


Abbildung 67: Variation der Acetylenreste und deren Einfluss auf die Selektivität der PDDA-Reaktion.

#### 4.4.1 Synthese der PDDA-Vorläufer mit unterschiedlichen Acetylen-Resten

Da die Acetylen-Einheiten nicht identisch sind, müssen zuerst die einzelnen phenolischen Bausteine synthetisiert und anschließend miteinander kombiniert werden (siehe Abbildung 68). Die Verknüpfung erfolgte bei allen Testsystemen über einen *para*-Korksäurebügel. Von den drei angestrebten Bausteinen, ist das 4-((Trimethylsilyl)ethynyl)phenol **137** kommerziell erwerblich<sup>ee</sup> und die Synthese des Bausteins **68c** wurde bereits zuvor vorgestellt. Einzig die Synthese des 4-(3-((Triisopropylsilyl)oxy)prop-1-yn-1-yl)phenols **136** musste noch erschlossen werden (siehe Abbildung 69). Analog zu den anderen beiden Bausteinen geht die Synthese von *para*-Iodphenol **65c** aus. Über eine kupfervermittelte SONOGASHIRA-Reaktion mit dem TIPS-geschützten Propargylalkohol **139**, wird der Baustein **136** mit einer guten Ausbeute von 87 % erhalten. Die vorherige (quantitative) Silylierung des Propargylalkohols **138** ist notwendig, damit in der folgenden Veresterung keine Nebenprodukte entstehen.

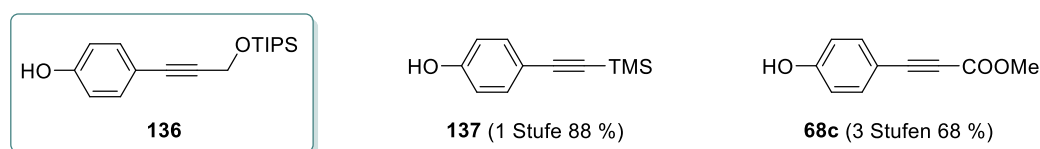


Abbildung 68: Die Grundbausteine mit unterschiedlichen Acetylenresten. Bisher ist kein synthetischer Zugang zu Baustein **136** bekannt. Baustein **137** ist kommerziell erwerblich. Die Synthese von **68c** wurde bereits in Abschnitt 4.1 dargestellt.

<sup>ee</sup> Die literaturbekannte Synthese verläuft einstufig und konnte auch mit einer Ausbeute 88 % reproduziert werden.<sup>[174]</sup>

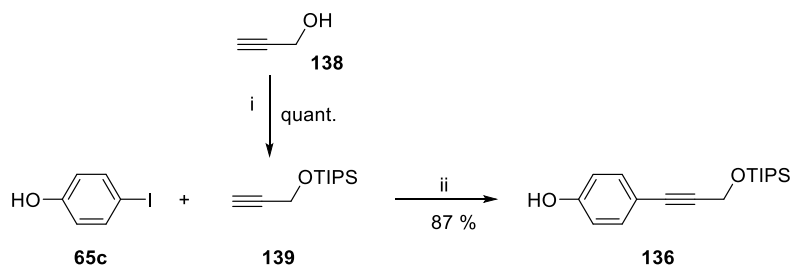


Abbildung 69: Synthese des Bausteins **136** mit TIPS-geschützter Propargyl-Einheit ausgehend vom para-Iodphenol **65c**. i) TIPSCl, Imidazol, DMF, RT. ii) TEA/Dioxan (1:1), CuI, PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Triisopropyl(prop-2-yn-1-yloxy)silan, RT.

Mit dem Baustein **137** beginnend, wird der Monoester **140** über die basische Veresterung mit dem Korksäureanhydrid erhalten (siehe Abbildung 70). In der zweiten Stufe erfolgte die Kopplung mit dem Methylpropiolat-Baustein **68c** unter Bildung des ersten PDDA-Vorläufers **141** (55 %). Als Vergleichssystem wurde auch der Vorläufer ohne TMS-Gruppe synthetisiert. Die standardmäßige Abspaltung der terminalen TMS-Gruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) führte zwar zur gewünschten Verbindung **142**, jedoch in ernüchternden Ausbeuten (13 %).<sup>[175]</sup> Neben dem Produkt wurden auch beachtliche Mengen der unverknüpften phenolischen Bausteine isoliert, was darauf schließen lässt, dass unter den gewählten Bedingungen, der basenlabile Phenolesterbügel verseift wurde. Die hydrolytische Abspaltung der TMS-Gruppe mit Kaliumfluorid (in Wasser) führte hingegen zu einem signifikant besseren Ergebnis (72 %).<sup>[176]</sup>

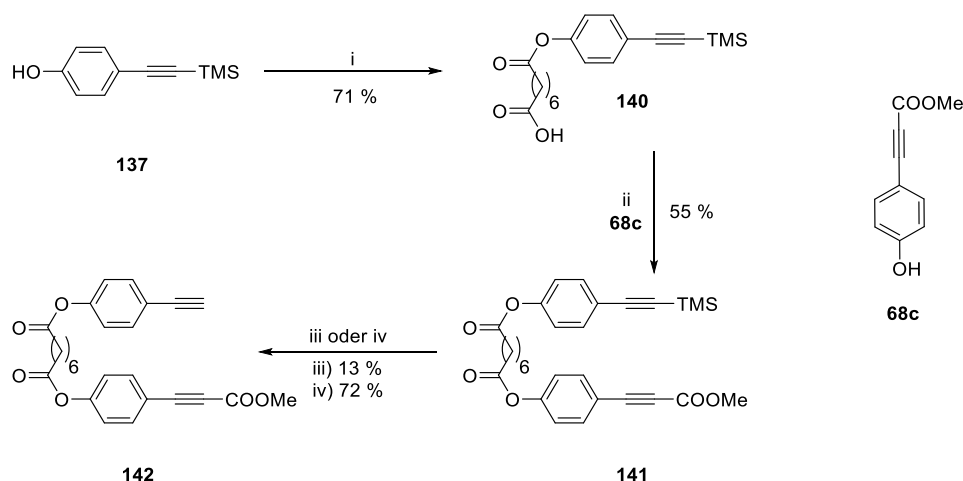


Abbildung 70: Synthese der photoaktiven Vorläufer **141** und **142**. i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, TEA, THF. 2. Methyl 3-(4-hydroxyphenyl)propiolat (**68c**), DMAP, THF. iii) Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF), THF, 0 °C. iv) KF, H<sub>2</sub>O/ACN.

Die Synthese der Testsysteme **144** und **145** verliefen analog (siehe Abbildung 71). Dazu wurde in einer stufenweisen Synthesesequenz, zuerst der Methylpropiolat-Baustein **68c** in den Monoester **81** umgewandelt (84 %). Durch die Kopplung des Monoesters mit dem TIPS-geschützten Propargylalkohol-Baustein **136** wird der Diester **143** (34 %) erhalten. Nach erfolgter doppelter Veresterung konnte auch die TIPS-Schutzgruppe problemlos mit Fluorwasserstoff in Acetonitril wieder entfernt werden, wodurch Verbindung **144** erhalten wird (60 %).<sup>[164]</sup>

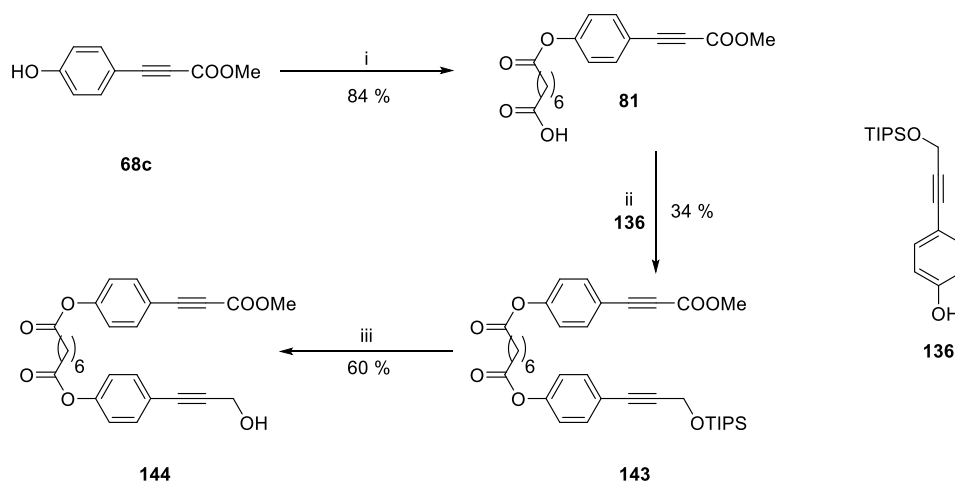


Abbildung 71: Synthese der photoaktiven Vorläufer **143** und **144**. i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, TEA, THF. 2. 4-(3-((Triisopropylsilyloxy)prop-1-yn-1-yl)phenol (**136**), DMAP, THF. iii) HF, ACN, 0 °C.

#### 4.4.2 Präparative und theoretische Untersuchungen zur Regioselektivität der asymmetrischen PDDA-Systeme

Das photochemische Verhalten der vier Testsysteme **141**, **142**, **143** und **144** ist in Abbildung 72 und 73 zusammengefasst. Sowohl das System **141** mit TMS-Gruppe als auch **142** mit einem terminalen Alkin lieferten bei der Bestrahlung in Dichlormethan ausschließlich die (1,7)-Naphthalenophane **145a** (58 %) bzw. **146a** (68 %) mit einer Estergruppe in 3-Position. Die Regioisomere **145b** und **146b** wurden hingegen nicht gebildet. Die exklusive Bildung der beiden Regioisomere konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse eindeutig bestätigt werden.

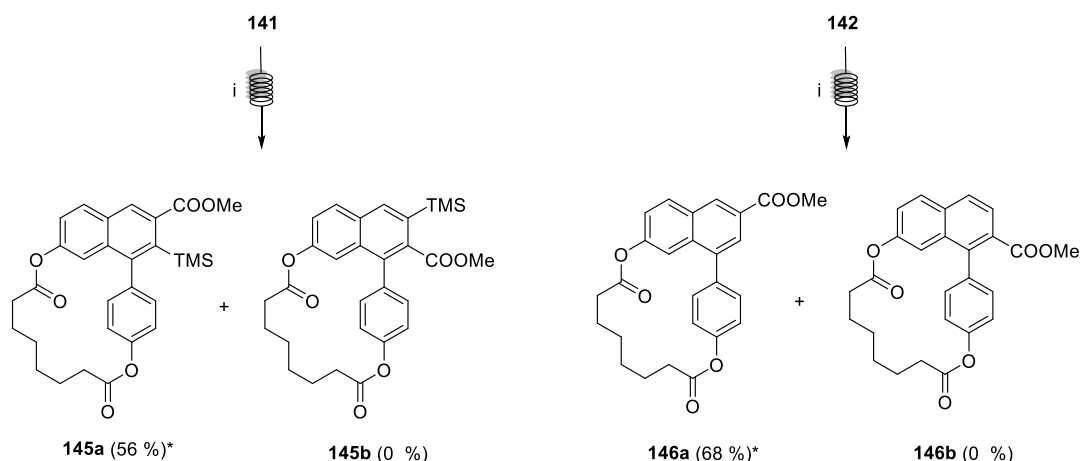


Abbildung 72: Photochemisches Verhalten der Testsysteme **141** und **142**. i)  $h\nu$ , DCM, UVA, 1 äq. Xanthon,  $c=5$  mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.2 min. \* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

Im Gegensatz dazu wurden bei den Testsystemen **143** und **144** (siehe Abbildung 73) jeweils zwei Cyclisierungsprodukte gebildet. In beiden Fällen wird das Produkt mit der Carbonylgruppe in 3-Position (**147a** und **148a**) bevorzugt gebildet, jedoch entsteht immer das entsprechende Regioisomer (**147b** und **148b**), welches die Carbonylgruppe in 2-Position trägt. Diese Beobachtung steht im Konsens mit den Ergebnissen der Arbeitsgruppe von LI, die in ähnlichen Systemen stets das Cyclisierungsprodukt mit Carbonylgruppe in 3-Position im Überschuss erhalten haben.<sup>[132]</sup> Anders als das System **143**, durchläuft das System **144** mit ungeschützter Propargyleinheit eine Tandemreaktion, welche in den Produkten **148a** und **148b** resultiert. Nach der ersten photochemisch initiierten Cyclisierung folgt ein zweiter Ringschluss, unter Abspaltung von Methanol und Ausbildung einer Butenolideinheit (siehe Abbildung 74). Das primäre PDDA-Produkt konnte in diesem Fall nicht isoliert werden, was darauf schließen lässt, dass die Bildung der stabilen Lactoneinheit sehr effizient und irreversibel stattfindet. Da eine Vielzahl der Lignane eine Lactoneinheit aufweist, könnte die Tandemreaktion zukünftig ausgenutzt werden, um diese bei Bedarf gezielt einzuführen. Zwar wurde bisher stets ein Produktgemisch erhalten, aber die Regioisomere **148a** und **148b** konnten aufgrund des divergenten Retentionsverhaltens unproblematisch voneinander abgetrennt werden. Auch hier besteht die Hoffnung, dass in Kombination mit einem asymmetrischen Bügel die Selektivität nochmals verbessert werden könnte.

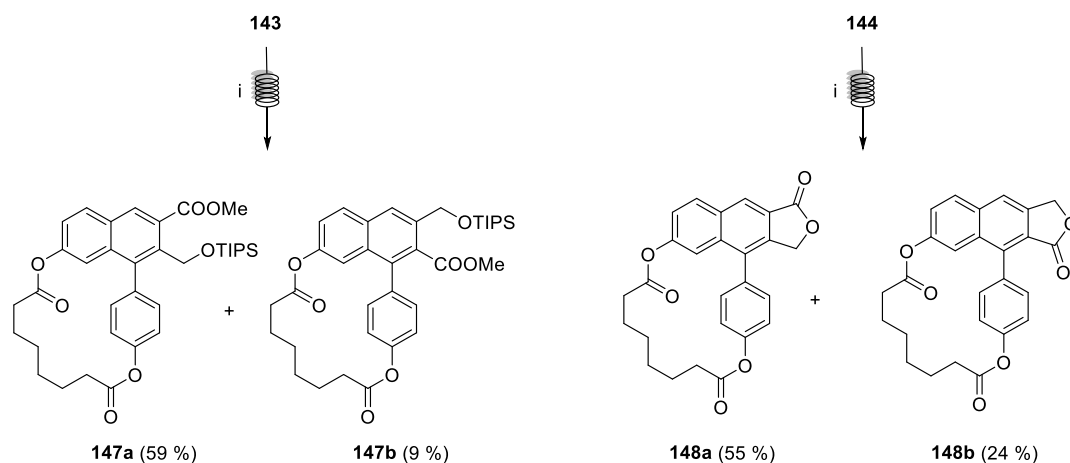


Abbildung 73: Photochemisches Verhalten der Testsysteme **143** und **144**. i)  $h\nu$ , DCM, UVB,  $c=5$  mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.2 min.

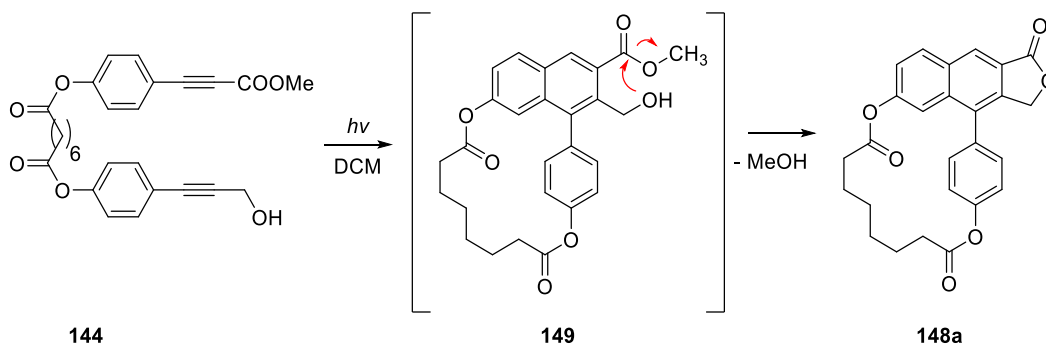


Abbildung 74: Tandemreaktion des Testsystems **144** nach photochemischer Initiierung.

Besonders das Resultat der **141/142**-Bestrahlung, war anfänglich überraschend, da vielmehr das entgegengesetzte Ergebnis erwartet wurde. Mit Hilfe von quantenchemischen Berechnungen konnte eine Erklärung für dieses Phänomen gefunden werden. Wie bereits zuvor im Abschnitt 3.4.1 ausführlich aufgezeigt, erfolgt im ersten Schritt der PDDA-Reaktion die Bildung des Biradikals **BR**. Der entscheidene Reaktionsschritt hinsichtlich der Produktbildung ist der folgende Angriff eines der Radikalzentren am gegenüberliegenden Aromaten, wobei einer der beiden Übergangszustände  $\ddot{U}Z_A$  oder  $\ddot{U}Z_B$  durchlaufen wird (siehe Abbildung 75). Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den beiden Übergangszuständen ist somit ausschlaggebend und bestimmt, welches Cycloallen **CA<sub>A</sub>** oder **CA<sub>B</sub>** und dementsprechend welches Regioisomer gebildet wird. Die quantenchemisch berechneten  $\Delta E$ -Werte (MN15/def2-TZVP//B3LYP-D3/6-31G\*) für verschiedene funktionelle Gruppen (R = TMS, H, Me) sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Bei näherer Betrachtung der Werte fällt auf, dass bei allen drei Fällen der Übergangszustand  $\ddot{U}Z_A$  bevorzugt ist. Besonders das System mit einer TMS-Gruppe zeigte eine starke Präferenz gegenüber  $\ddot{U}Z_A$  ( $\Delta E = -5.7$  kcal/mol, Eintrag



1). Bei der Deutung der Ergebnisse sollte beachtet werden, dass sowohl theoretische als auch experimentelle Untersuchungen gezeigt haben, dass der elektronische Zustand des Cycloallens **CA** eher einen zwitterionischen als einen biradikalischen Charakter aufweist.<sup>[177]</sup> Dieser elektronische Zustandswechsel deutet sich bereits im Übergangszustand  $\ddot{U}Z$  an und ist beispielhaft in Abbildung 76 dargestellt. Somit scheint die TMS-Gruppe den  $\ddot{U}Z_A$  durch den  $\beta$ -Silicium-Effekt zu stabilisieren, was wiederum die exklusive Bildung von **145a** erklärt.<sup>[178]</sup> Wird die TMS-Gruppe hingegen gegen ein Wasserstoffatom ausgetauscht, gleichen sich die Energien der beiden Zustände allmählich an. Ungeachtet dessen ist der Übergangszustand  $\ddot{U}Z_A$  mit  $-2.4$  kcal/mol ( $R = H$ , Eintrag 2) immer noch deutlich bevorzugt, was höchstwahrscheinlich auf sterische Effekte zurückzuführen ist. Im Vergleich dazu, ist die Energiedifferenz von  $\ddot{U}Z_A$  und  $\ddot{U}Z_B$  im Falle der Methylgruppe ( $R = Me$ , Eintrag 3) nur noch marginal. Dieser geringe Unterschied der Energien könnte die Ursache für die beobachtete schlechte Regioselektivität bei der Bestrahlung der Testsysteme **143** und **144** sein. Abschließend kann demnach festgehalten werden, dass je nach Wahl der Acetylen-Reste eine exklusive Regioselektivität erreicht werden kann. Aber auch die Systeme mit einer implementierten Propargyleinheit, stellten sich als vielversprechende Lignan-Vorläufer heraus, wobei weitere Untersuchungen erforderlich sind, um die Regioselektivität weiter zu verbessern.

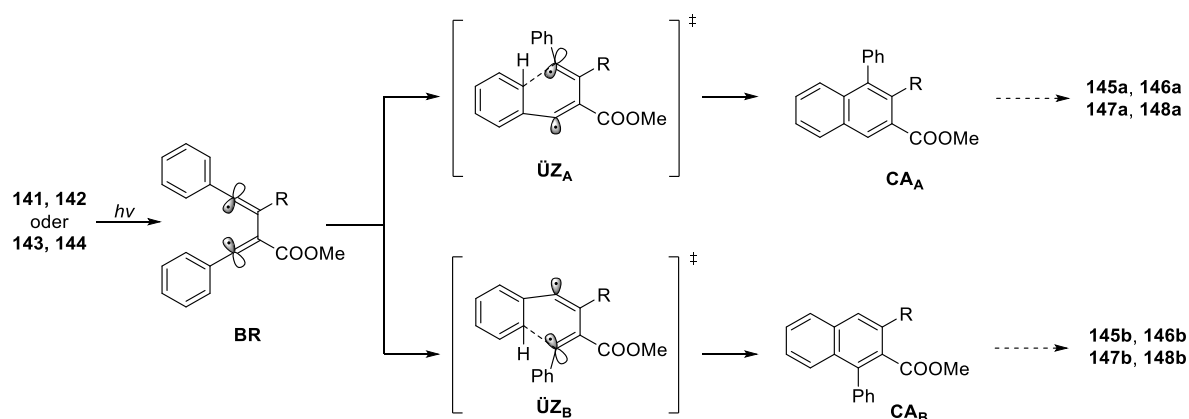


Abbildung 75: Vereinfachter PDDA-Mechanismus mit den Übergangszuständen  $\ddot{U}Z_A$  und  $\ddot{U}Z_B$ .

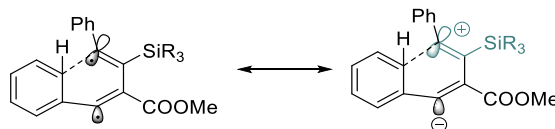


Abbildung 76: Stabilsierung der positiven Ladung im Übergangszustand  $\ddot{U}Z_A$  durch den  $\beta$ -Silicium-Effekt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

Tabelle 3: DFT-Energiedifferenzen zwischen den Übergangszuständen  $\ddot{U}Z_A$  und  $\ddot{U}Z_B$ .<sup>[a][b]</sup>

Eintrag	R	$\Delta E^{[c]}$ [kcal/mol]
1	TMS	- 5.7
2	H	- 2.4
3	Me	- 0.6

[a] Die Daten wurden von Prof. Dr. PABLO WESSIG zur Verfügung gestellt. [b] MN15/def2-TZVP//B3LYP-D3/6-31G\*. [c]  $\Delta E = E(\ddot{U}Z_B) - E(\ddot{U}Z_A)$ .

## 4.5 Funktionalisierung der 4-Position

Die vorangegangenen Kapitel thematisierten die regioselektive Steuerung der PDDA durch strukturelle Elemente. Keine der vorgestellten Strategien ermöglicht jedoch die Synthese von Arylnaphthalen-Lignanene mit einem zusätzlichen Sauerstoffsubstituenten in 4-Position wie z. B. Justicidin D (**4**). Die synthetische Herausforderung besteht darin, dass der entsprechende Substituent nicht bereits im PDDA-Edukt eingebaut werden kann, da das entsprechende C-Atom aus einem der Acetylen-Kohlenstoffe gebildet wird. Eine potentielle Lösung des Problems könnte erneut bei näherer Betrachtung der elektronischen Eigenschaften des Cycloallens **CA-I** (siehe Abbildung 77) gefunden werden. Wie zuvor erwähnt, kann das **CA** als Diradikal (**CA-II**) oder aber auch als Zwitterion (**CA-III**) angesehen werden. Dominant ist jedoch die ionische Struktur mit einer stark nukleophilen 4-Position. RODRIGUEZ *et al.* konnte experimentell nachweisen, dass die Position erfolgreich mit einem Chloratom bei der Bestrahlung in  $\text{CCl}_4$  substituiert werden kann.<sup>[177]</sup>

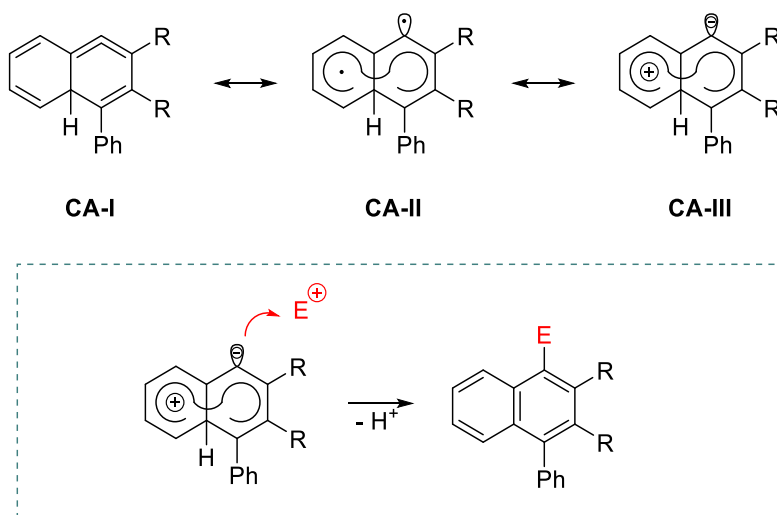


Abbildung 77: Elektronische Struktur der Cycloallene **CA** (oben). Potentielle Synthesestrategie zur Funktionalisierung der 4-Position mittels Abfangreaktion mit einem Elektrophil (unten).

In systematischen Untersuchungen wurde erforscht, ob die Position auch mit anderen Elektrophilen abgefangen werden kann. Dazu wurde das Testsystem **77c** in Anwesenheit von verschiedenen Elektrophilen bestrahlt (siehe Abbildung 78). Die Ergebnisse der Bestrahlungsversuche sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Zur Referenz ist in der Tabelle auch die Bestrahlung in reinem DCM (Eintrag 1) aufgelistet. Die Bestrahlung in Tetrachlormethan führte im Gegensatz zu den Versuchen von RODRIGUEZ nicht zum gewünschten Abfangprodukt (Eintrag 2). Auch die Zugabe von gängigen Silylierungsreagenzien (siehe Einträge 3-5) hatte nicht den gewünschten Effekt. In allen drei

Fällen wurde das normale PDDA-Produkt **80** erhalten, wobei die Ausbeuten deutlich schlechter ausfielen. Da die Lignane in 4-Position stets ein Sauerstoffatom tragen, wäre eine direkte O-Substitution besonders erstrebenswert. Aus diesem Grund wurde eine Reihe von  $O^+$ -Reagenzien ausgetestet (Einträge 6-8). Auch bei den  $O^+$ -Reagenzien wurde jedoch durchgehend das PDDA-Produkt **80** isoliert. Im Falle des *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP, Eintrag 6) kann davon ausgegangen werden, dass das acide Proton das Allen abfängt. Erfreulicherweise konnte durch die Zugabe von 1.2 Äquivalenten von N-Chlor-Succinimid (NCS, Eintrag 9) erstmals das halogenierte Abfangprodukt **150i** synthetisiert werden. Um zu bestätigen, dass die Halogenierung während und nicht nach der PDDA-Reaktion erfolgt, wurde das bereits isolierte PDDA-Produkt **80** nochmals unter den gleichen Bedingungen in Anwesenheit von NCS bestrahlt. Hierbei wurde neben unspezifischen Zersetzungsprodukten, etwa 28 % vom Photoedukt **80** zurückgewonnen. Somit kann zu mindestens davon ausgegangen werden, dass die Chlorierung simultan zur PDDA-Reaktion abläuft. Auch bei der Bestrahlung mit NBS und NIS (Eintrag 10-11) wurde keine Ausbeuteverbesserung erzielt. Unabhängig vom Halogen wird das gewünschte Produkt maximal in einer Ausbeute von 17 % erhalten. Wobei die Ausbeuten von  $Cl > Br > I$  (mit größer werdenden Atomradius) abnehmen. Auch durch die Erhöhung der NBS-Äquivalente auf 3 bzw. 6 (Eintrag 12-13) führte nicht zu verbesserten Ausbeuten. Vielmehr wurde vermehrt eine unspezifische Produktzersetzung beobachtet.

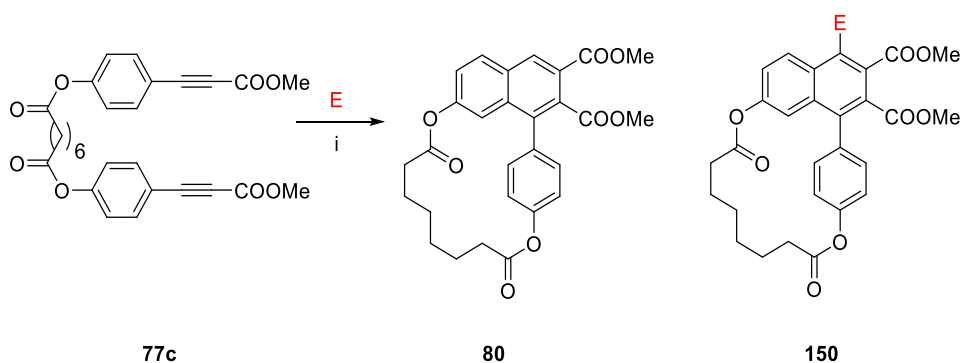


Abbildung 78: Photochemisches Verhalten von **77c** in Anwesenheit verschiedener Elektrophile **E**. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. i) **E**,  $h\nu$ , DCM, Batch-Bedingung, 150 W Quecksilber-Hochdrucklampe, PYREX-Mantel.

Abschließend kann festgehalten werden, dass die 4-Position durch die Zugaben von verschiedenen N-Halogen-Succinimiden funktionalisiert werden kann. In einem Folgeexperiment konnte zudem gezeigt werden, dass die Halogenierung wie erwartet durch

das Abfangen des stark nukleophilen Cycloallens erfolgt und nicht das Produkt einer Folgereaktion ist. Weitere Versuche mit anderen Elektrophilen schlugen jedoch fehl. Trotz

der erfolgreichen Substitution hat die Methode in Anbetracht der schlechten Ausbeuten jedoch keinen präparativen Nutzen für die Totalsynthese von Lignanen und wurde deswegen nicht weiter verfolgt.

Tabelle 4: Zusammengefasste Ergebnisse der intermolekularen Abfangreaktion mit verschiedenen Elektrophilen.

Eintrag	Substanzklasse (E)	Elektrophil (E)	Äquivalente (E)	Ausbeuten [%]	
				80	150
1	Lösemittel	DCM (a)	–	79	–
2		CCl <sub>4</sub> (b)	–	77	–
3	Silylierungsreagenzien	TMSCl (c)	10	20	–
4		HMDS (d)	20	70	–
5		BSTFA (e)	20	35	–
6	O <sup>+</sup> -Reagenzien	TBHP (f)	1.2	56	–
7		DTBP (g)	1.2	58	–
8		DMDO (h)	1.2	74	–
9	N-Halogen-Succinimide	NCS (i)	1.2	51	17
10		NBS (j)	1.2	29	14
11		NIS (k)	1.2	42	11
12		NBS (j)	3	26	14
13		NBS (j)	6	22	12

TMSCl = Trimethylchlorsilan, HMDS = Hexamethyldisilazan, BSTFA = *N,O*-Bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide, TBHP = *tert*-Butylhydroperoxid, DTBP = Di-*tert*-butylperoxid, DMDO = Dimethyldioxiran, NCS = N-Chlorsuccinimid, NBS = N-Bromsuccinimid, NIS = N-Iodsuccinimid.

### 4.6 Allgemeine kinetische Untersuchungen der PDDA-Reaktion

Im Kontrast zu den bisherigen Untersuchungen konzentriert sich dieser Abschnitt auf die allgemeine Optimierung der photochemischen Reaktionsbedingungen der PDDA-Reaktion. Wie einleitend bereits erwähnt wurde, hat die Wahl der richtigen Bestrahlungsparameter (Lichtquellen, Reaktoren, Filter, Lösungsmittel, usw.) einen ausschlaggebenden Einfluss auf die absoluten Ausbeuten von photochemischen Verfahren. Aber auch die Wirtschaftlichkeit (Energieverbrauch) und die Produktivität (spezifische Produktleistung oder auch Raum-Zeit-Ausbeute), kann insbesondere durch die Wahl der richtigen Lichtquelle optimiert werden.

Die Untersuchungen erfolgten am System **77c** mit einem *para*-Korksäurebügel, da dieses sich in vorangegangenen Untersuchungen als besonders effizient herausstellte. Im Vorfeld der Optimierung wurden UV-Spektren des Photoedukts **77c** und des Produkts **80** aufgenommen (siehe Abbildung 79). Das Produktspektrum (**80**) weist insgesamt drei Absorptionsbanden auf (245 nm, 290 nm und 330 nm) und absorbiert im Gegensatz zum Edukt auch noch bei Wellenlängen über 300 nm. Das Absorptionsspektrum von **77c** zeigt hingegen nur eine breite Bande mit einem Maximum bei etwa 265 nm und absorbiert ab einer Wellenlänge über 300 nm so gut wie gar nicht mehr. Aufgrund der fehlenden Überlappung mit dem Emissionsspektrum von UVA-Lampen (380-315 nm) wäre somit eine effiziente Anregung der Reaktion nicht mehr möglich oder würde höchstens sehr träge ablaufen. Die Verwendung von UVA-Lampen wäre dennoch erstrebenswert, da hierdurch die Gefahr einer Photozersetzung durch Überbestrahlung minimiert werden könnte. Wie bereits bei anderen photochemischen Reaktionen literaturbekannt ist, könnte in diesem Fall ein Photokatalysator (z. B.: ein Triplettensensibilisator) Abhilfe leisten.<sup>[179][180][181]</sup>

## 4 Ergebnisse und Diskussion

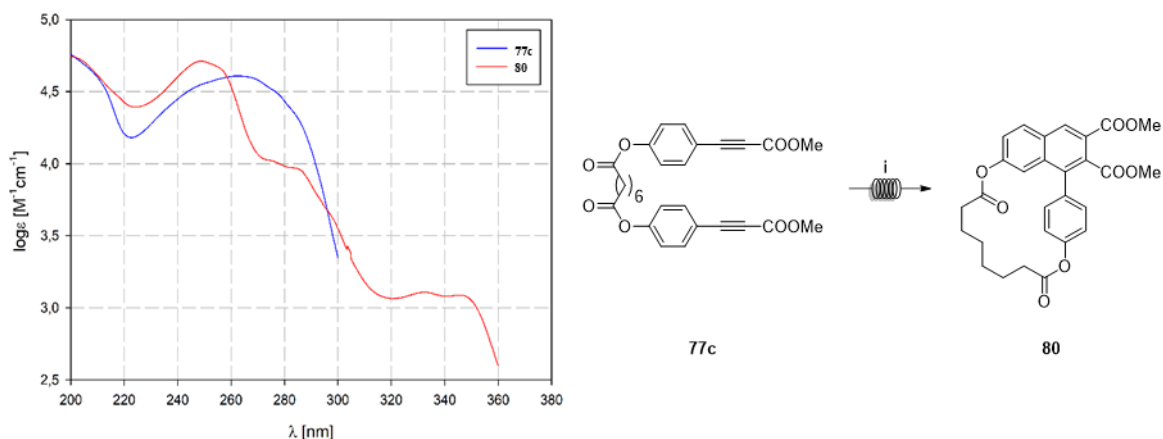


Abbildung 79: UV/VIS-Spektrum der Verbindungen **77c** und **80** (links). Spektrum wurde in Acetonitril aufgenommen. Optimierung der photochemischen Reaktion mittels Parametervariation (rechts). Die Grafik wurde aus der Publikation von 2022 entnommen.<sup>[108]</sup>

Für die Evaluierung, der indirekten Anregung der PDDA-Reaktion durch einen Triplettensensibilisator, wurden die drei häufig verwendeten Photosensibilisatoren Benzophenon **BP**, Xanthon **X** und Thioxanthon **TX** ausgewählt (siehe Abbildung 80, rechts). Durch den Vergleich der Triplettenergien und der Absorptionseigenschaften aller Substanzen, kann bereits im Vorfeld eine erste Einschätzung getätigt werden, ob und welcher Sensibilisator besonders geeignet sein könnte. Dementsprechend wurden zuvor die Triplettenergien mit Hilfe von Phosphoreszenzmessungen<sup>ff</sup> bestimmt (siehe Tabelle 5) und zusätzlich die UV-Spektren der Photosensibilisatoren aufgenommen (siehe Abbildung 80).

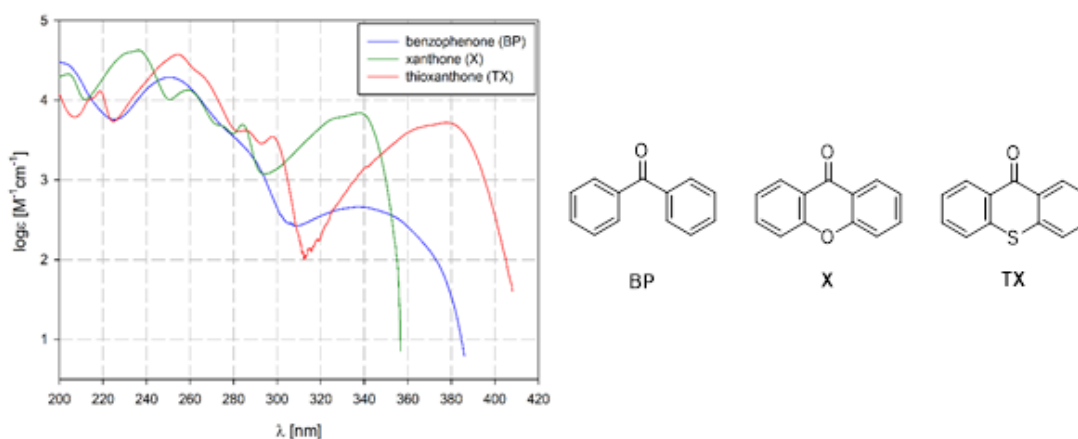


Abbildung 80: UV/VIS-Spektrum der Triplettensensibilisatoren Benzophenon (**BP**), Xanthon (**X**) und Thioxanthon (**TX**). Alle UV-Spektren wurden in Acetonitril aufgenommen. Die Grafik wurde aus der Publikation von 2022 entnommen.<sup>[108]</sup>

<sup>ff</sup> Die Messung erfolgte in einer EPA-Glasmatrix (EPA = Diethylether, Isopentan, Ethanol im Verhältnis 5 : 5 : 1) bei 77K. Die Phosphoreszenzspektren sind im Abschnitt 6.4 aufzufinden.

Wie den Absorptionsspektren zu entnehmen ist, erfüllen alle drei Sensibilisatoren die Hauptvoraussetzung und absorbieren im relevanten UVA-Bereich, wobei der molare Absorptionskoeffizient von **X** und **TX** zehnmal größer ist als der von **BP**. Aus der Betrachtung der Triplettenergien (Tabelle 5) geht hervor, dass **X** besonders als Photosensibilisator geeignet sein sollte. Jedoch ist fraglich, ob die Energieübertragung von **BP** und **TX** hinreichend effizient ist, da **BP** eine nur marginal höhere und **TX** eine um 4 kcal/mol niedrigere Triplettenergie aufweist. Deutlich niedriger ist die Triplettenergie des Photoproduktes **80**, wodurch eine unerwünschte Triplettensensibilisierung von **80** generell möglich ist, wodurch die Sensibilisierung des Eduktes (**77c**) mit steigender Produktkonzentration beeinträchtigt werden könnte. Dieser Effekt wurde jedoch nicht beobachtet.

Tabelle 5: Triplettenergien von **77c**, **80**, **BP**, **X** und **TX**. Gemessen in EPA bei 77K.

Verbindung	E <sub>T</sub> [kcal/mol]
<b>77c</b>	69.5
<b>80</b>	59.6
<b>BP</b>	70.0
<b>X</b>	73.2
<b>TX</b>	65.4

Zwei weitere Aspekte sollten bei der triplettensensibilisierten PDDA-Reaktionen jedoch beachtet werden:

1. Das Absorptionsspektrum des PDDA-Produktes ist im Vergleich zum PDDA-Edukt rotverschoben. Somit könnte mit zunehmender Produktkonzentration die photochemische Reaktion durch einen inneren Filtereffekt allmählich gehemmt werden.
2. Zudem absorbiert das Produkt **80** bei einer ähnlichen Wellenlänge wie die Sensibilisatoren, wodurch die Photosensibilisierung beeinträchtigt werden könnte.

Wie im Folgenden gezeigt wird, sind die Bedenken in diesem speziellen Fall jedoch unbegründet. Untersucht wurde die Performance der PDDA-Reaktion in Abhängigkeit verschiedener UV-Lampen (UVA, -B und -C) und der drei Photosensibilisatoren. Die



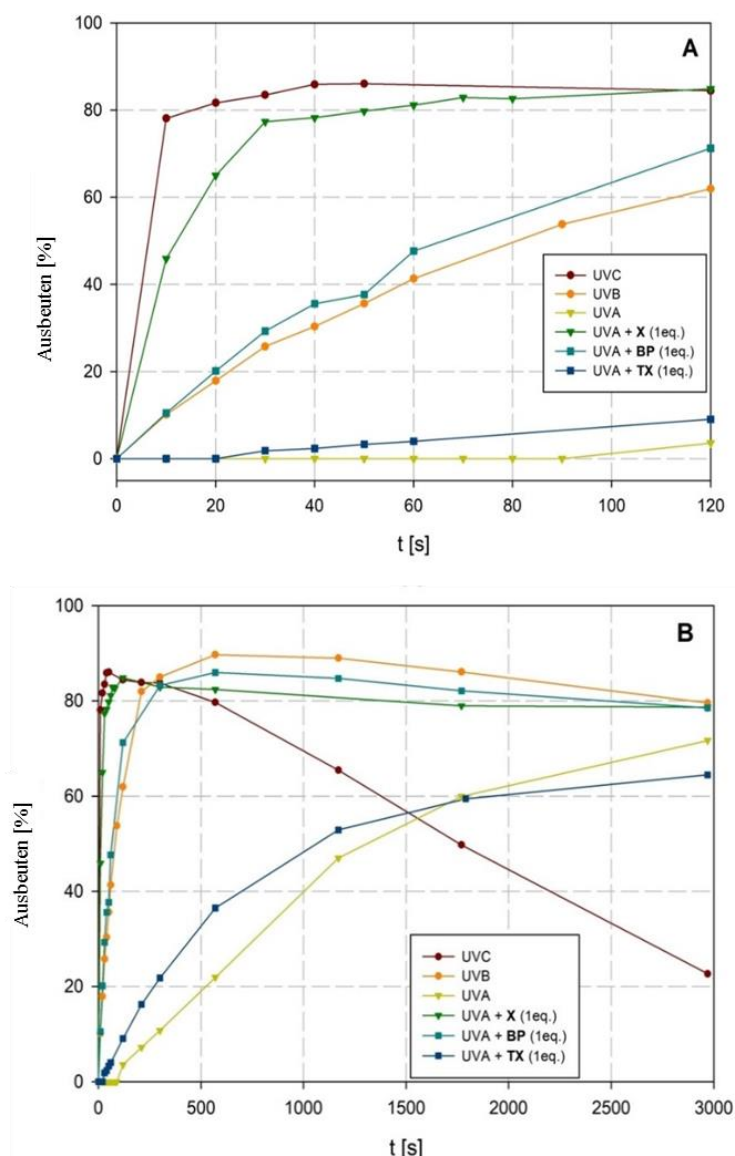


Abbildung 81: Produktaufbaukurven bei der Bestrahlung von **77c** bei verschiedenen Bestrahlungsbedingungen. A: Photochemisches Verhalten in den ersten 120 s. B: Photochemisches Verhalten bei einer Langzeitbestrahlung. Grafik wurde bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

Erneut ist die schlechte Performance auf die mangelnde Übereinstimmung zwischen dem UV-Spektrum und der Lampenemission zurückzuführen. Die Graphen zeigen auch, dass durch die Zugabe von äquimolaren Mengen eines Tripletsensibilisators eine signifikante Beschleunigung der Produktbildung, bei der Anregung mit UVA-Strahlung, erreicht werden kann. Wobei die Effizienz des Energietransfers sich je nach Tripletsensibilisator **BP** (■), **X** (▽), **TX** (■), erheblich unterscheidet. Wie zu erwarten war, ist der Energietransfer vom **X** auf das Photoedukt am effektivsten und der Produktaufbau ist vergleichbar schnell wie bei einer UVC- und deutlich schneller als bei einer UVB-Bestrahlung. Besonders bei der Langzeitbestrahlung wird die klare Überlegenheit der sensibilisierten PDDA-Reaktion

Quantifizierung des Produktaufbaus unter photoflow Bedingungen ( $c = 0.5 \text{ mM}$  in DCM) erfolgte über die analytische HPLC. Die entsprechenden Produktaufbaukurven sind in Abbildung 81 zusammengefasst. Abbildung A zeigt hierbei das photochemische Verhalten der Reaktion und den Produktaufbau innerhalb der ersten 120 s. Abbildung B indessen dient vielmehr zur Evaluierung der Produktstabilität bei einer Langzeitbestrahlung von mehreren tausend Sekunden. Wie zu erwarten war, ist die Produktbildungsrate bei der Bestrahlung im UVA-Bereich, ohne weitere Zugabe eines Sensibilisators (▼), sehr gering. Im Vergleich dazu zeigt die UVB-Lampe (○) eine leicht verbesserte Performance, ist jedoch signifikant langsamer als bei der UVC-Lampe (●).

deutlich. So führen längere Bestrahlungszeiten mit der energiereichen UVC-Strahlung zu einer extremen Photozersetzung des Produktes **80**. Im Vergleich dazu ist der Produktabbau bei der Sensibilisierung mit **X** auch bei Bestrahlungszeiten von 3000 s marginal. Die schlechte Performance von **BP** und vor allem **TX** kann mit der niedrigen Triplettenergie begründet werden. Setzt man die Geschwindigkeitskonstante der Sensibilisierung ( $k_{\text{SENS}}$ )<sup>§§</sup> in Korrelation zur  $\Delta E_T$  kann eine nahezu lineare Abhängigkeit beobachtet werden (siehe Abbildung 82).  $\Delta E_T$  gibt dabei die Differenz der Triplettenergien zwischen dem Reaktant **77c** und dem Photosensibilisatoren an.

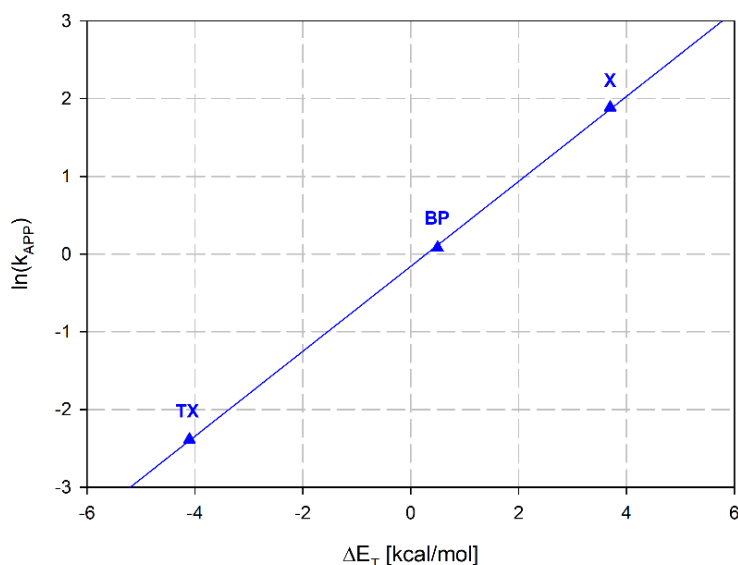


Abbildung 82: Korrelation zwischen  $\Delta E_T$  und der Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{SENS}}$  des Produktaufbaus (**77c**). Abbildung wurde aus bereits veröffentlichter Publikation entnommen.<sup>[108]</sup>

Nach den erfreulichen Resultaten der analytischen Untersuchung wurden die optimierten Bedingungen auf Ansätze im präparativen Maßstab übertragen. Tabelle 6 fasst die Bestrahlungsergebnisse der Versuche mit zehnfach höhere Konzentration ( $c = 5\text{mM}$ ) zusammen. Bereits bei der Verwendung von einem Äquivalent Xanthon konnte eine deutlich verbesserte Ausbeute erzielt werden. Eine nochmalige Erhöhung der Sensibilisatoräquivalente hatte eine weitere Steigerung der Naphthalenophan-Ausbeuten (von 73 % auf 87 %) zur Folge.

<sup>§§</sup> Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante ( $k_{\text{SENS}}$ ) erfolgte über die HPLC-Messungen erhaltenen Produktaufbaukurven bei  $t=0$ . Für die Berechnung siehe Abschnitt 6.5.

Tabelle 6: Zusammengefasste Ergebnisse der präparativen Bestrahlung von **77c**.<sup>[a]</sup>

Eintrag	Bedingungen	Ausbeute [%]
1	UVB	64
2	UVA+ <b>X</b> <sup>[b]</sup>	73
3	UVA+ <b>X</b> <sup>[c]</sup>	87

[a] c= 5 mM, Flowrate = 2 mL/min. [b] 1 äq. Xanthon. [c] 3 äq. Xanthon.

Die Versuchsreihe konnte zeigen, dass alle drei Sensibilisatoren in der Lage sind die PDDA-Reaktion zu aktivieren, wobei die Effizienz der Energieübertragung direkt mit der Energiedifferenz der Triplettenergien  $\Delta E_T$  korreliert. Besonders die Verwendung von Xanthon **X** als Sensibilisator (bei UVA-Bestrahlung) konnte als eine leistungsstarke Alternative zur UVB- und UVC-Bestrahlung etabliert werden. Die optimierten Bedingungen ermöglichen eine effiziente und schnelle Bestrahlung, ohne die Gefahr einer übermäßigen Photozersetzung durch Überbestrahlung zu riskieren.

### 4.7 Totalsynthese ausgewählter Lignane mittels PDDA-Reaktion

Nach den vielversprechenden Ergebnissen der Voruntersuchungen, soll in diesem Abschnitt ein Teil der entwickelten Synthesestrategien auf die Totalsynthese von Lignanen übertragen werden. Je nach vorherrschender Asymmetrie der Naturstoffe, kann es jedoch von Vorteil sein verschiedene Synthesestrategien zu verfolgen.

Wie im Abschnitt 4.7.1 aufgezeigt wird, können mit einer stufenweisen Synthese besonders effizient symmetrische Lignane in wenigen Stufen über die PDDA-Reaktion realisiert werden. Dies soll beispielhaft anhand der Totalsynthese von Alashinol D demonstriert werden. Für die Synthese von komplexeren Lignanen mit einem hohen Grad an Asymmetrie sollte hingegen eine Synthese nach dem Baukastenprinzip verfolgt werden. Diese wird im Abschnitt 4.7.2 anhand ausgewählter ANL aufgezeigt.

#### 4.7.1 Totalsynthese von Alashinol D

Im Folgenden wird die erste Totalsynthese des Alashinol D (**1**) und dem Analogon **154** vorgestellt (siehe Abbildung 83). Das Alashinol D wurde 2016 erstmals von SU *et al.* aus dem Fiederblättriger Flieder (*Syringa pinnatifolia*) isoliert, welcher hauptsächlich in den Gebirgen der Inneren Mongolei vorkommt und dessen Stamm und Wurzeln als mongolisches Volksheilmittel bei Herz- und Lungenkrankheiten zum Einsatz kommt.<sup>[183]</sup> Eine Totalsynthese des Alashinol D (**1**) ist bisher nicht bekannt. Strukturell gesehen, gehört das Alashinol D zu den weniger komplexen Lignanen, ohne asymmetrische Merkmale. Da der Naturstoff zwei Methoxygruppen in Position 6 und 3' trägt, ging die Synthese vom methoxygeschützten Grundbaustein **131a** aus. Dies hat zwar zur Folge, dass bei der PDDA-Reaktion zwei verschiedene Produkte entstehen, jedoch kann somit auf eine aufwendige Umschützungsstrategie verzichtet werden. Über eine symmetrische STEGLICH-Veresterung mit der Korksäure wird zuerst das Diiodid **151** in einer sehr guten Ausbeute von 94 % erhalten. In der zweiten Stufe wird über die Kreuzkupplungsreaktion der PDDA-Vorläufer **55a** erhalten (74 %). Mittels der triplettensensibilisierten PDDA-Reaktion werden anschließend die beiden Isomere **56a** (42 %) und **57a** (22 %) gebildet, welche säulenchromatographisch leicht voneinander getrennt werden konnten. Nach der Entfernung des Bügels des Überschussisomers **56a**, wird nach folgender Reduktion der Ester, das Alashinol D (**1**) erhalten. Der Naturstoff konnte schließlich in fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 8,9 % isoliert werden. Der eindeutige Strukturnachweis erfolgte über eine

Röntgenkristallstrukturanalyse. Die Synthese des Analogons **154** erfolgte mit vergleichbaren Ausbeuten aus dem [1,8]-Naphthalenophan **57a** (7.3 % über fünf Stufen). Die Vermutung, dass die geringen Ausbeuten der Reduktion auf die freien Hydroxy-Gruppen zurückzuführen sind, konnte mit einer Testreaktion bestätigt werden (siehe Abbildung 84). Durch die vorherige Schützung der freien Phenole (**155**) konnte eine deutliche Steigerung der Ausbeuten für die Reduktion erreicht werden.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

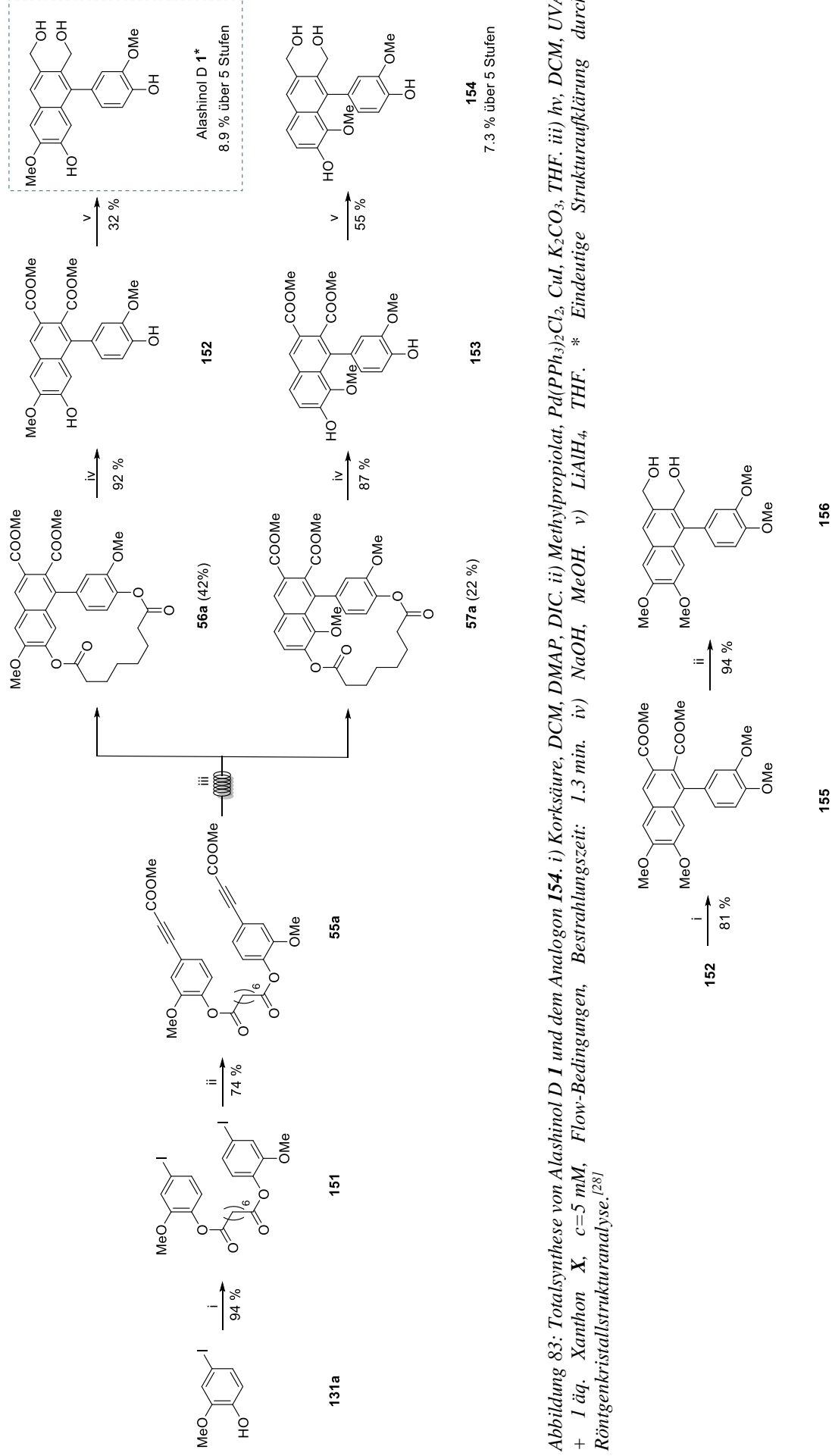


Abbildung 83: Totalsynthese von Alashinol D I und dem Analogon **154**: i) Korksäure, DCM, DMAP, DIC. ii) Methylpropiolat, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF. iii) hv, DCM, UVA + 1 äq. Xanthon X, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. iv) NaOH, MeOH. v) LiAlH<sub>4</sub>, THF. \* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.<sup>[28]</sup>

Abbildung 84: Reduktion der Verbindung **155** mit geschützten Phenolen. i) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MeI, Aceton. ii) LiAlH<sub>4</sub>, THF.

## 4.7.2 Totalsynthese verschiedener Norlignane

In der Literatur lassen sich eine Vielzahl von Lignaneneinheiten ohne Substituenten in 2-Position finden.<sup>[27]</sup> Streng genommen zählen diese Verbindungen, mit einem charakteristischen C17-Grundkörper, zu der Klasse der Norlignane. Aufgrund ihrer strukturellen Ähnlichkeit zu den Arylnaphthalenlignaneneinheiten werden diese oft zu den letzteren gezählt (siehe Abschnitt 3.1.1). Dieser Abschnitt beschreibt die Totalsynthese von Noralashinol C (**157**), Vitrofolal E (**5**) und Ternifoliuslignan E (**158**) (siehe Abbildung 85). Bis zum heutigen Zeitpunkt ist lediglich für das Noralashinol C (**157**) eine semisynthetische Totalsynthese, ausgehend vom Hydroxymatairesinol, bekannt.<sup>[184]</sup> Im Folgenden werden die Naturstoffe kurz vorgestellt:

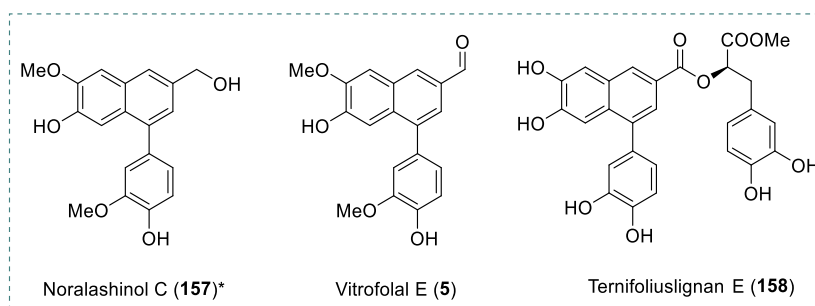


Abbildung 85: Ausgewählte Arylnaphthalen-Lignane als Zielmoleküle dieser Arbeit.

Das Vitrofolal E (**5**) wurde im Jahre 2001 erstmalig aus der *Vitex rotundifolia*<sup>[18]</sup> extrahiert, welche an den Küstengebieten Japans und Chinas stark verbreitet ist. Aber auch aus dem chinesischen Mönchspfeffer (*Vitex negundo*)<sup>[185]</sup> konnten bereits geringe Mengen **5** isoliert werden. Noralashinol C (**157**) hingegen wurde erst vier Jahre nach seiner ersten Synthese in der *Syringa pinnatifolia*<sup>[186]</sup> aufgefunden und weist vor allem antibakterielle Eigenschaften<sup>[187]</sup> auf. Das Ternifoliuslignan E (**158**) wurde aus der *Isodon ternifolius* isoliert, eine Pflanzenart welche hauptsächlich in den tropischen und subtropischen Regionen Asiens anzutreffen ist. Erste Untersuchungen deuten darauf hin, dass **158** die Produktion von entzündlichen Zytokinen unterdrücken kann.<sup>[188]</sup>

Die vorgestellten Naturstoffe sind strukturell komplizierter aufgebaut als das Alashinol D (**1**). Aufgrund der Asymmetrie der Reste an der Position 2 und 3 muss hier auf das Baukastensystem und die Synthesestrategie aus den Voruntersuchungen zurückgegriffen werden. Die fehlende funktionelle Gruppe in 2-Position sollte jedoch einfach über die asymmetrischen Systeme mit verschiedenen Arylacetylenen realisierbar sein. Da das Noralashinol C und Vitrofolal E bereits zwei Methoxygruppen enthalten, ging deren Synthese

vom Iodgujacol **131b** aus. Das Grundgerüst des Ternifoliuslignan E (**158**) weist im Gegensatz dazu, vier freie phenolische Gruppen auf, weshalb hier vom benzylgeschützten Derivat **131a** ausgegangen wurde. Somit wird einerseits eine erhöhte Selektivität bei der PDDA-Reaktion erzielt und andererseits lässt sich die Schutzgruppe im Nachhinein unter milden hydrogenolytischen Bedingung entfernen. Die Synthese der Grundbausteine **159a,b** und **160a,b** ist in Abbildung 86 dargestellt. Wie bereits bei den Testsystemen (siehe Abschnitt 4.4.1) konnten die TMS-Alkine **159a,b** in guten Ausbeuten realisiert werden (76 %-88 %). Die Synthese des zweiten Bausteins erfolgte diesmal direkt ausgehend vom freien Phenol über die STEPHENS–CASTRO-Reaktion.<sup>[189]</sup> Während die Ausbeute von **160a** zufriedenstellend ausfiel, wurde bei **150b** nur eine marginale Ausbeute von 23 % erzielt.

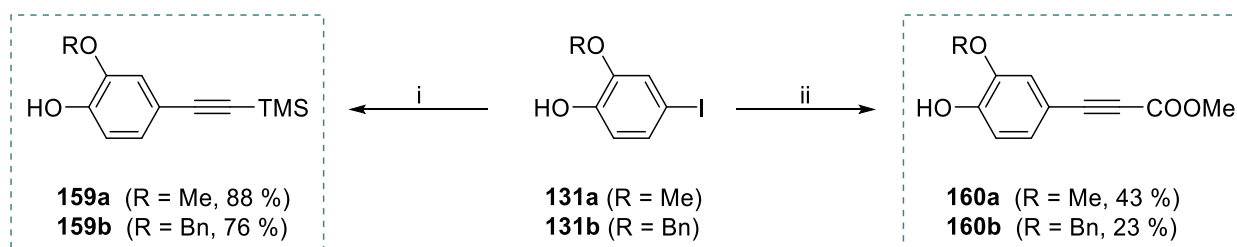


Abbildung 86: Synthese der Grundbausteine **159a,b** und **160a,b**. i) Trimethylsilylacetylen, TEA, CuI, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. ii) Cu<sub>2</sub>O, Methylpropiolat, DMF, 110 °C.

Eine Ausbeutesteigerung der Bausteinsynthese, konnte erneut durch eine Schutzgruppenstrategie erzielt werden (siehe Abbildung 87), wobei der Umweg über den TBDMS-Ether (64 % über drie Stufen) zur einer besseren Gesamtausbeute führte als mit der Acetylschutzgruppe (14 % über drei Stufen). Zwar konnten beide Gruppen mit sehr guten Ausbeuten eingeführt werden und auch die darauffolgende SONOGASHIRA-Kupplung verlief bei beiden Systemen gut (65 %-82 %). Jedoch wurde bei der Abspaltung des Esters ein deutlicher Ausbeuteverlust verzeichnet. Das Entfernen des TBDMS-Ethers erfolgte dagegen problemlos, wodurch der gewünschte Baustein **160b** erhalten wurde. Für die Synthese von Noralashinol C (**157**) und Vitrofolal E (**5**) wurden die Grundbausteine **159a** und **160a** asymmetrisch mit einem Korksäurebügel verknüpft (siehe Abbildung 88). Im ersten Schritt wurde der Baustein **160a** dementsprechend mit dem Korksäureanhydrid gekoppelt, wodurch der Monoester **165** erhalten wird (76 %). Unter YAMAGUCHI-Bedingungen wird der Monoester mit dem zweiten Baustein **159a** verknüpft und in den entsprechenden PDDA-Vorläufer **166** umgewandelt (64 %).



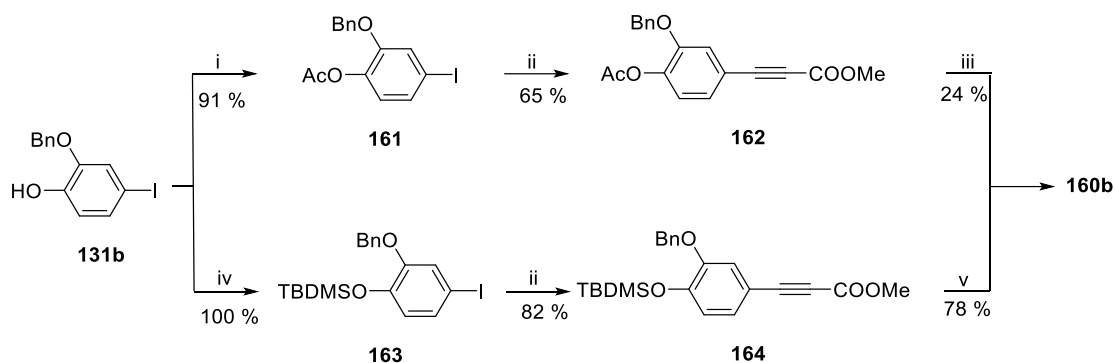


Abbildung 87: Alternative Synthese von **160b**. i)  $\text{AcO}_2$ , TEA, DCM. ii) Methylpropiolat,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , CuI,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  iii) NaOH, MeOH. iv) TBDMSCl, Imidazol, DMF. v) HF, ACN,  $0^\circ\text{C}$ .

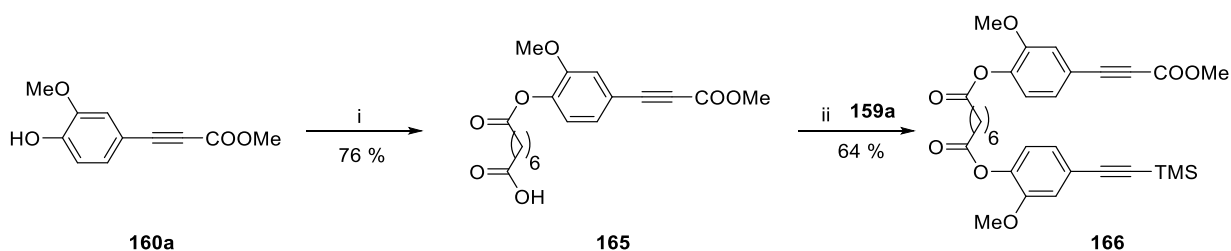


Abbildung 88: Synthese des PDDA-Vorläufers **166**. i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid, TEA, THF. 2. Grundbaustein **159a**, DMAP, THF.

Die Cyclisierung von **166** erfolgte über die triplettensensibilisierte PDDA-Reaktion. Die Gesamtausbeute der Bestrahlung fiel mit 28 % eher gering aus (siehe Abbildung 89). Von vier möglichen PDDA-Produkten werden die beiden Regioisomere **167a** (OMe-Rest in 8-Position) und **167b** (OMe-Rest in 6-Position) zu jeweils 14 % isoliert. Die Bildung der beiden Regioisomere ist nicht weiter verwunderlich, da der geringe sterische Anspruch der Methoxygruppe, bekannterweise nicht zu einer Selektivitätssteigerung beiträgt. Wie zuvor beim Testsystem **141** beobachtet, wurden auch bei dem komplexeren System die jeweiligen Isomere mit TMS-Gruppe in 3-Position nicht gebildet. Anhand des Isomers **167b** konnte exemplarisch demonstriert werden, dass die Abspaltung der TMS-Gruppe nach der Cyclisierung grundsätzlich möglich ist, allerdings nur in moderaten Ausbeuten erfolgt (49 %).<sup>[176]</sup> Insgesamt scheint die TMS-Gruppe die Reaktivität der PDDA-Reaktion allgemein herabzusetzen, was wahrscheinlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Diese Hypothese konnte durch die Entfernung der TMS-Gruppe, vor der Cyclisierung, bestätigt werden (siehe Abbildung 90). Das System **169** mit einem terminalen Alkin zeigt eine drastisch verbesserte photochemische Reaktivität auf. Betrachtet man den photochemischen Abbau der Photoedukte (**166** vs. **169**) ist eine Reaktivitätssteigerung um den Faktor 15 festzustellen (siehe Abbildung 91).

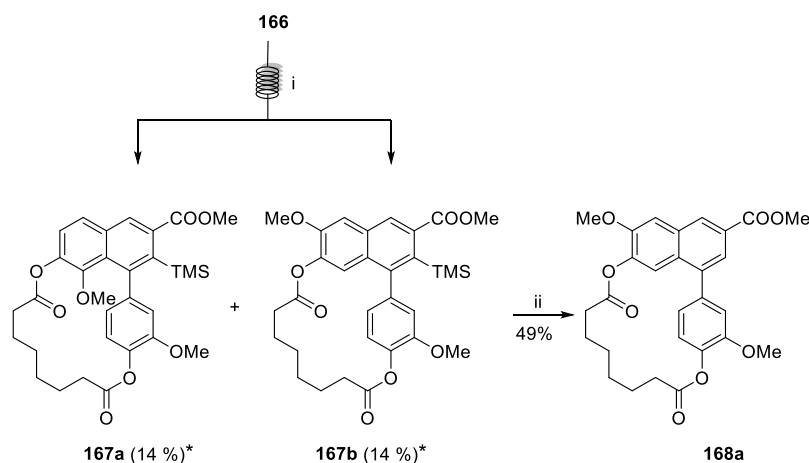


Abbildung 89: Photochemisches Verhalten von **166** und TMS-Abspaltung. i)  $h\nu$ , DCM, UVA, 1 äq. Xanthon,  $c=5\text{ mM}$ , Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. \* Eindeutige Strukturauflklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. ii)  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ,  $\text{CHCl}_3$ .

Ogleich durch die Entfernung der TMS-Gruppe die Reaktivität verbessert werden konnte (Gesamtausbeute 75 %), zeigen die Systeme mit einem terminalen Alkin eine schlechtere Regioselektivität auf. Überraschenderweise wurde neben den Isomeren **168a** und **168b** auch das Isomer **168c** mit einer Estergruppe in der 2-Position isoliert (siehe Abbildung 90). Anzunehmen ist, dass durch die Implementierung der elektronenschiebenden Gruppe (OMe) sich die Energien der Übergangszustände ( $\ddot{\text{U}}\text{Z}_\text{A}$  und  $\ddot{\text{U}}\text{Z}_\text{B}$ , siehe Abbildung 75) angleichen, wodurch die Bildung weiterer Regioisomere möglich wird. Zudem führt die Entfernung der TMS-Gruppe dazu, dass der vorher postulierte  $\beta$ -Silicium-Effekt nicht mehr zum Tragen kommt.

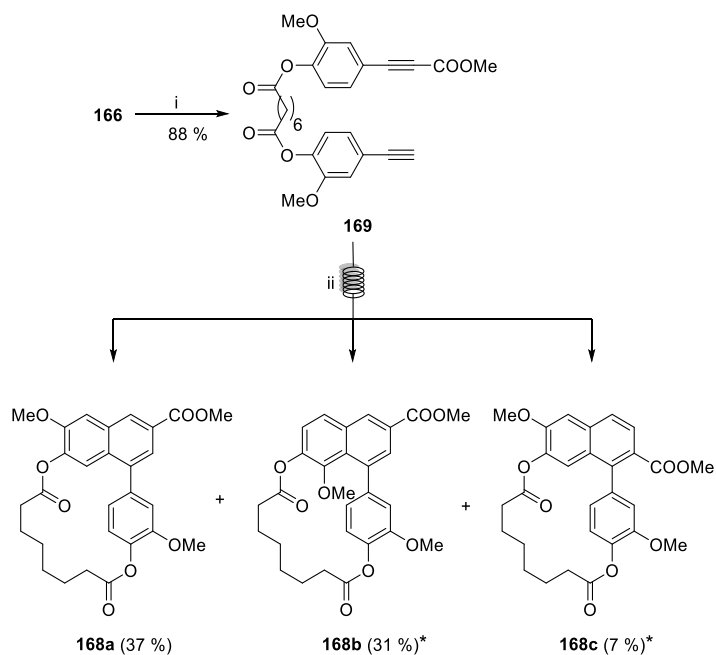


Abbildung 90: Synthese und photochemisches Verhalten von **169**. i) KF, H<sub>2</sub>O/ACN. ii) hv, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. \* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

Das Produktgemisch aus **168a**, **168b** und **168c** konnte problemlos aufgetrennt werden, wodurch das Isomer **168a** als Vorläufer für die die Totalsynthese von Noralashinol C **157** und Vitrofolal E **5** genutzt werden konnte. Anzumerken ist, dass der Zugang zu **168a** insgesamt durch die Abspaltung der TMS-Gruppe vor der PDDA effektiver ist. Wie später gezeigt wird, konnte auch das unerwartet gebildete Isomer **168c** (7 %) trotz der geringen Ausbeute, für die Darstellung von Vitexdoin C **169** genutzt werden, ein Lignan ohne Rest in 3-Position.<sup>[186]</sup>

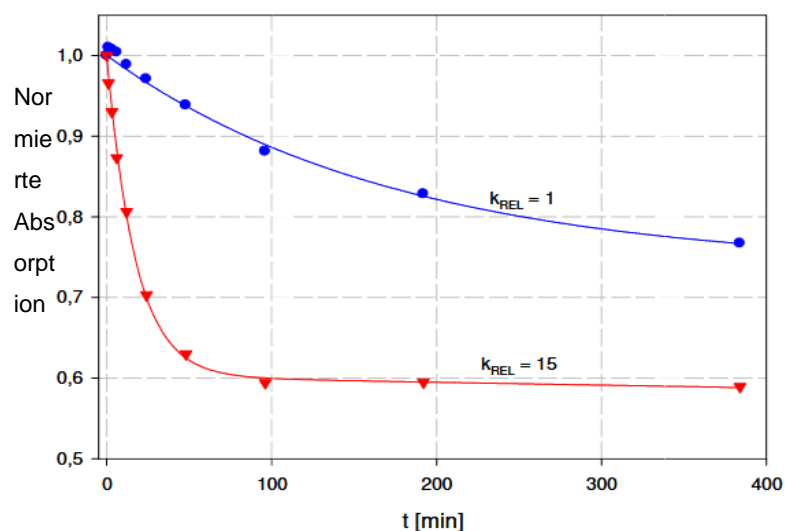


Abbildung 91: Photochemische Abbaukurven der PDDA-Edukte **166** (blau) und **169** (rot) und die entsprechenden relativen Geschwindigkeitskonstanten.

Nach der nahezu quantitativen Verseifung des Korksäurebügels wurde Verbindung **170** erhalten. Die folgende Reduktion des Esters mit  $\text{LiAlH}_4$  setzt das Noralashinol C (**157**) frei (87 %, siehe Abbildung 92). Das Vitrofolal E (**5**) wiederum wird durch die Oxidation des primären Alkohols von **157** mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) in einer moderaten Ausbeute erhalten.<sup>[190]</sup> Weitere Versuche die Ausbeute mit verschiedenen bekannten Oxidationsmitteln, wie dem DESS-MARTIN-Periodinan<sup>[191]</sup>,  $\text{MnO}_2$ <sup>[192]</sup> oder TEMPO/DMAP/ $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ <sup>[193]</sup> zu verbessern, scheiterten.

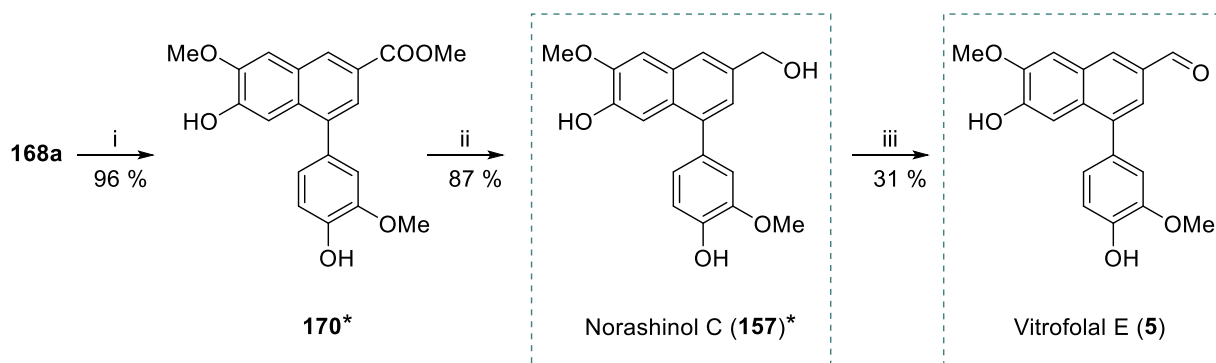


Abbildung 92: Synthese der Naturstoffe Noralashinol C **157** und Vitrofolal E **5**. i)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MeOH}$ . ii)  $\text{LiAlH}_4$ , THF. iii) PCC, THF, RT. \* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

Die Synthese von Vitexdoin C (**169**) geht vom Regioisomer **168c** aus, welches bei der Bestrahlung von **169** erhalten wurde. Durch die Bügelabspaltung und simultane Reduktion mit drei Äquivalenten  $\text{LiAlH}_4$ , wird das entsprechende Triol **171** gebildet, jedoch in nur mäßigen Ausbeuten (siehe Abbildung 93). Analog zur vorherigen Oxidation mittels PCC, konnte das Molekül **171** mit einer akzeptablen Ausbeute (60 %) zum erhofften Vitexdoin C (**169**) oxidiert werden. Die Synthese der drei Naturstoffe ist in der Übersichtsgrafik (Abbildung 94) nochmals zusammengefasst.

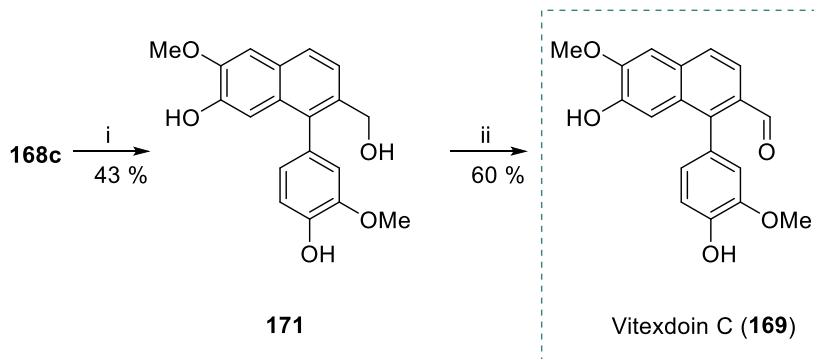


Abbildung 93: Synthese des Naturstoffs Vitexdoin C **169**. i) 3 äq.  $\text{LiAlH}_4$ , THF. ii) PCC, THF, RT.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

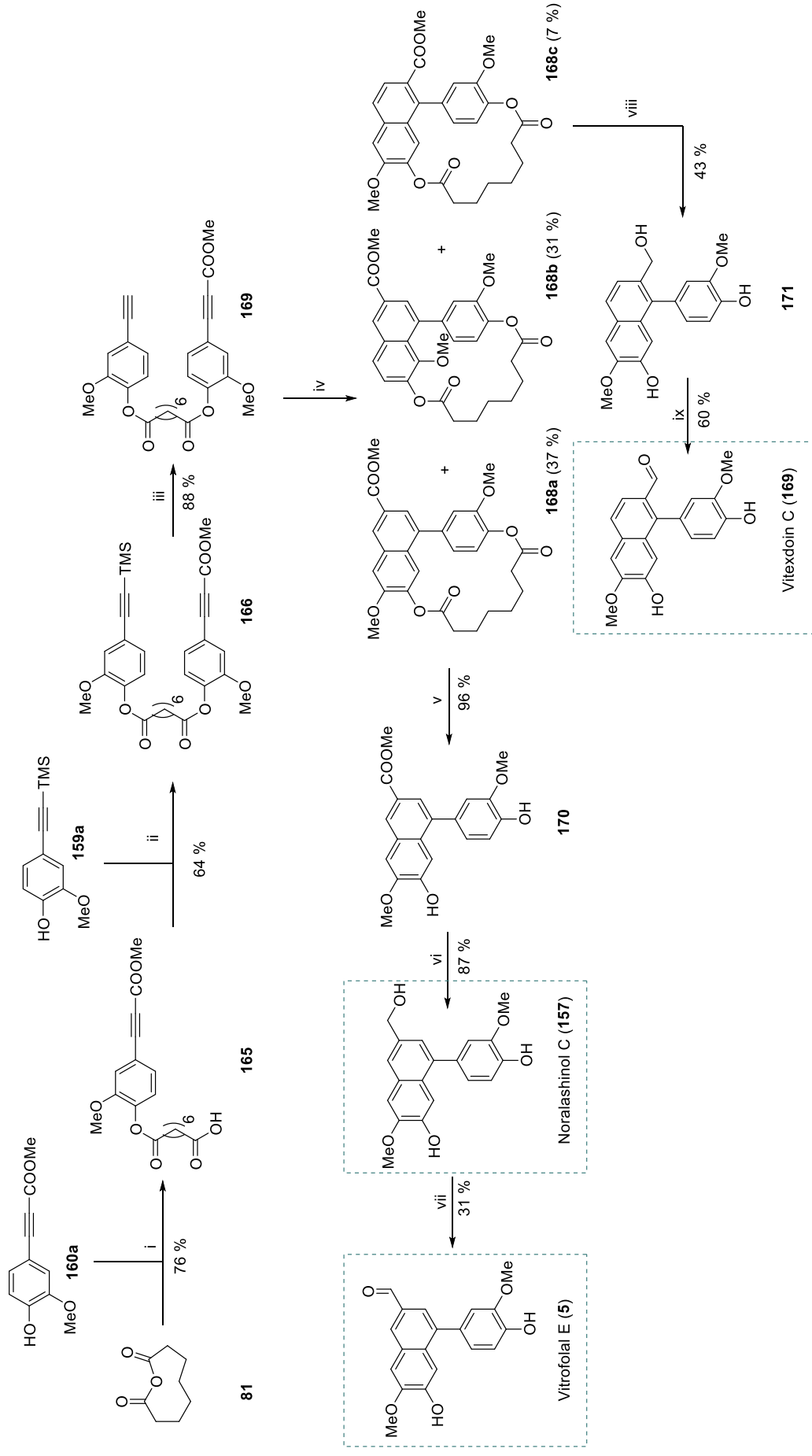


Abbildung 94: Totalsynthese von **5**, **157** und **169**. i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid, TEA, THF. 2. Grundbaustein **159a**, DMAP, THF. iii) KF, H<sub>2</sub>O/ACN. iv) hv, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. v) NaOH, MeOH vi) LiAlH<sub>4</sub>, THF. vii) PCC, THF, RT. viii) 3 äq. LiAlH<sub>4</sub>, THF. ix) PCC, THF, RT. Totalsynthese wurde bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

Im Unterschied zu den bisher synthetisierten Lignan, weist das Ternifoliuslignan E (**158**) ein Chiralitätszentrum mit einer R-Konfiguration auf. Retrosynthetisch betrachtet ist **158** der Ester aus der Tetrahydroxy-1-phenylnaphthalin-3-carbonsäure und dem Danshensu-Methylester (R-3-(3,4-Dihydroxyphenyl)milchsäure, siehe Abbildung 95).<sup>[194]</sup> Um die beiden Bausteine gezielt zu verestern müssen die überschüssigen Phenole zuvor geschützt werden. Die separate Synthese der jeweiligen benzylgeschützten Bausteine **178** und **182** wurde wie folgt durchgeführt. Die Synthese des Naphthalen-Bausteins erfolgte gemäß der eben vorgestellten Methodik (siehe Abbildung 96). Ausgehend von Grundbaustein **159b** wurde der Monoester **172** nach der Veresterung mit dem Korksäureanhydrid isoliert. Anschließend wurde der Monoester in das aktivere Säurechlorid überführt und mit dem zweiten Grundbaustein **160b** gekoppelt. Der resultierende Diester **173** wurde in einer akzeptablen Ausbeute von 50 % erhalten. In Anbetracht der vorherigen Erkenntnisse zur Trägheit der TMS-geschützten Vorläufer während der photochemischen Cyclisierung, wurde **173** direkt desilyliert und in das Photoedukt **174** überführt (65 %). Bei der Untersuchung des photochemischen Verhaltens von **174** wurde eine deutlich verbesserte Regioselektivität beobachtet, als beim vorherigen System mit Methoxyschutzgruppen (zwei von vier Isomeren werden gebildet, siehe Abbildung 97). Zwar wurde erneut, aus bereits erwähnten Gründen, das unerwünschte Regioisomer **175b** ohne Rest in 3-Position gebildet, allerdings in geringen Mengen. Als Hauptprodukt, mit 58 %, wird die gewünschte Verbindung **175a** erhalten. Die verbesserte Selektivität ist auf die sperrige Benzylgruppe zurückzuführen, die die Bildung des Produktes mit einem Substituenten in 8-Position vollständig unterdrückt.

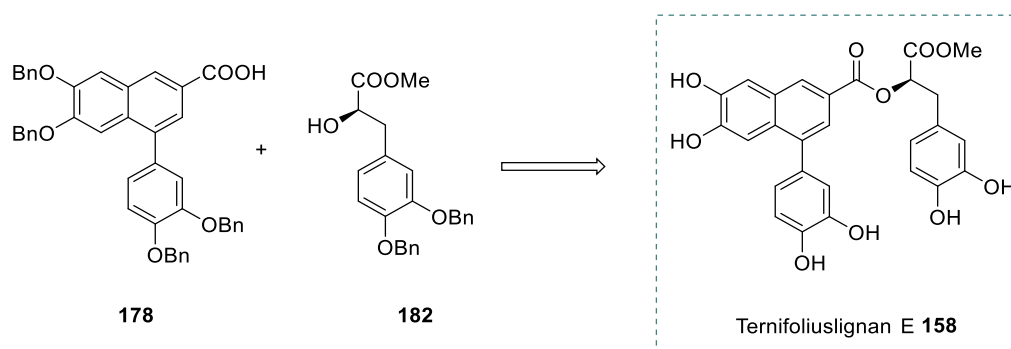


Abbildung 95: Retrosynthese von Ternifoliuslignan E (**158**).

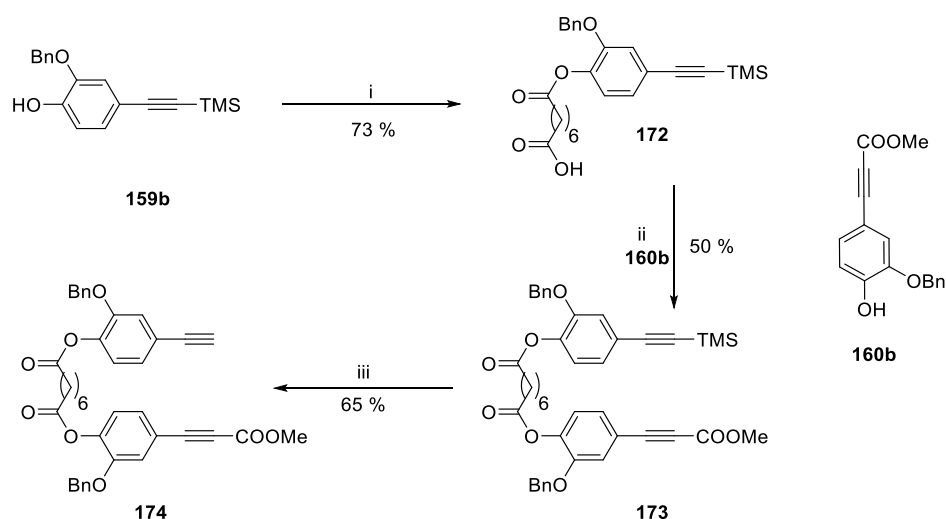


Abbildung 96: Synthese der PDDA-Vorläufer **173** und **174**. i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. (COCl)<sub>2</sub>, kat. DMF. 2. Grundbaustein **160b**, DCM, EtN(iPr)<sub>2</sub>. iii) KF, H<sub>2</sub>O/ACN.

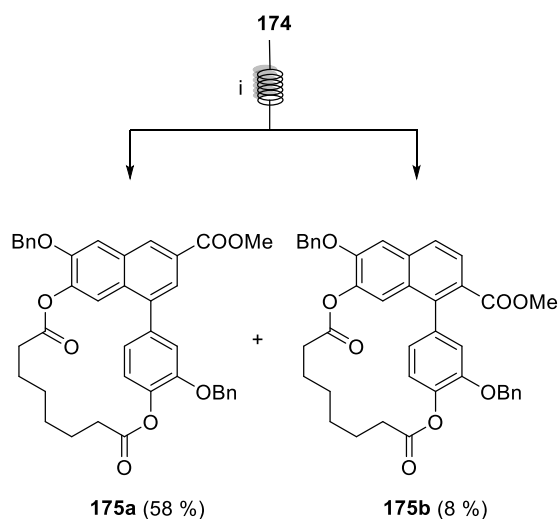


Abbildung 97: Photochemisches Verhalten von **174**. i) *hν*, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, *c*=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min.

Nach der unkomplizierten Entfernung des Bügels wird Verbindung **176** (91 %) erhalten (siehe Abbildung 98). Im Anschluss daran, werden Hydroxygruppen mit Benzylbromid geschützt und der Methylester wird verseift, sodass die Carbonsäure **178** erhalten wird.

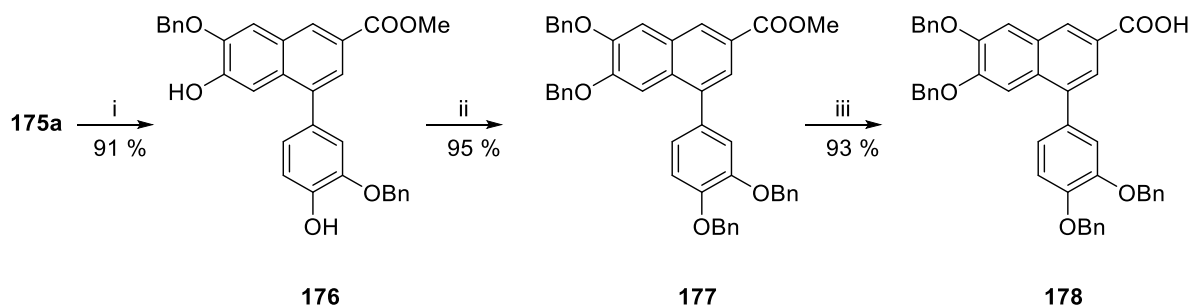


Abbildung 98: Synthese von **178** ausgehend vom PDDA-Produkt **175a**. i) NaOH, MeOH. ii) BnBr, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ACN. iii) NaOH, THF.

Die Synthese des Danshensu-Bausteins **182** erfolgte ausgehend von der kommerziell erwerblichen Rosmarinsäure (**179**) in zwei Stufen (siehe Abbildung 99).<sup>[195][196]</sup> Hierfür werden im ersten Schritt die phenolischen OH-Gruppen der Rosmarinsäure über die WILLIAMSON-ETHER-Synthese alkyliert, wobei simultan der Benzylester gebildet wird (56 %).<sup>[197]</sup> Die darauffolgende Verseifung setzt neben dem gewünschten Baustein **182** (70 %) das Zimtsäurederivat **181** (86 %) frei. Die Verseifungs-Bedingungen (methanolische Lösung) wurden so gewählt, dass zeitgleich die jeweiligen Methylester gebildet werden. Zur Knüpfung der Bausteine **178** und **182** wurde das Kupplungsreagenz 1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid (EDC) herangezogen, wodurch der Hexabenzylether **183** erhalten wird, welcher ohne weitere Aufreinigung weitergenutzt wurde (siehe Abbildung 100). Im finalen Schritt werden alle sechs Benzylether unter hydrogenolytischen Bedingungen abgespalten, wobei das Ternifoliuslignan E (**158**) erhalten wird. Die gesamte Totalsynthese ist in Abbildung 101 der Übersicht halber zusammengefasst.

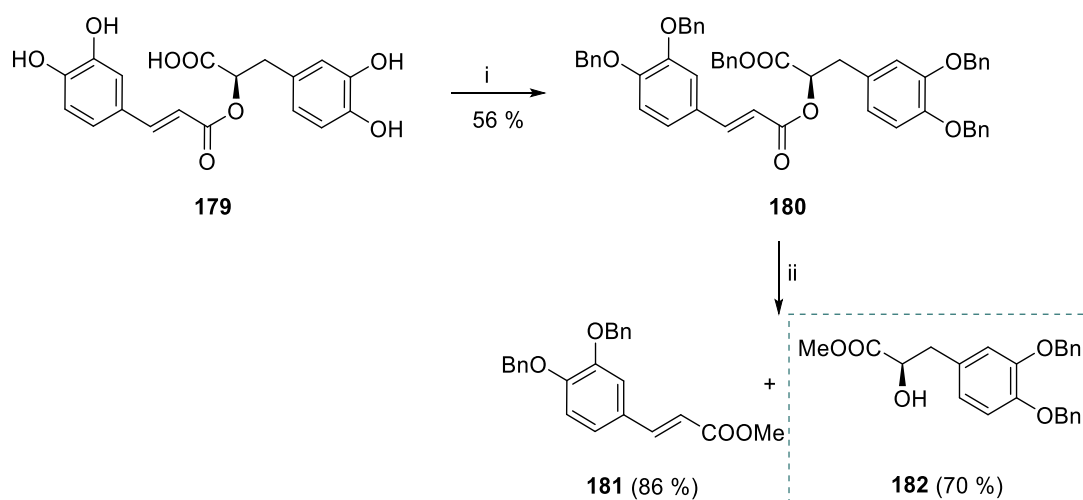


Abbildung 99: Synthese des (*R*)-3-[3,4-Bis(benzyloxy)phenyl]-2-hydroxypropansäuremethylester **182** ausgehend von der Rosmarinsäure **179**. i) BnBr, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ACN. ii) NaOH, MeOH.



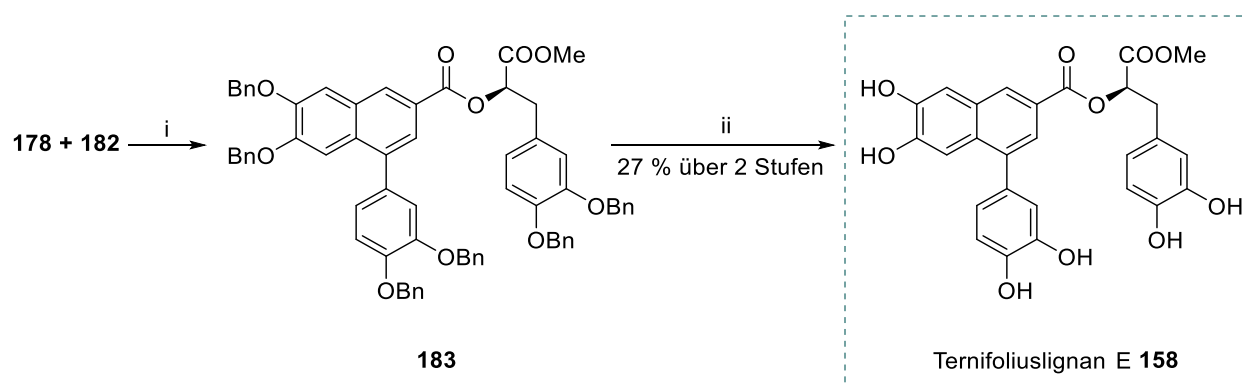


Abbildung 100: Synthese des Naturstoffs Ternifoliuslignan E 158. i) EDC, DCM/DMF, RT. ii)  $H_2$ ,  $Pd(OH)_2$ , THF, 80 bar.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

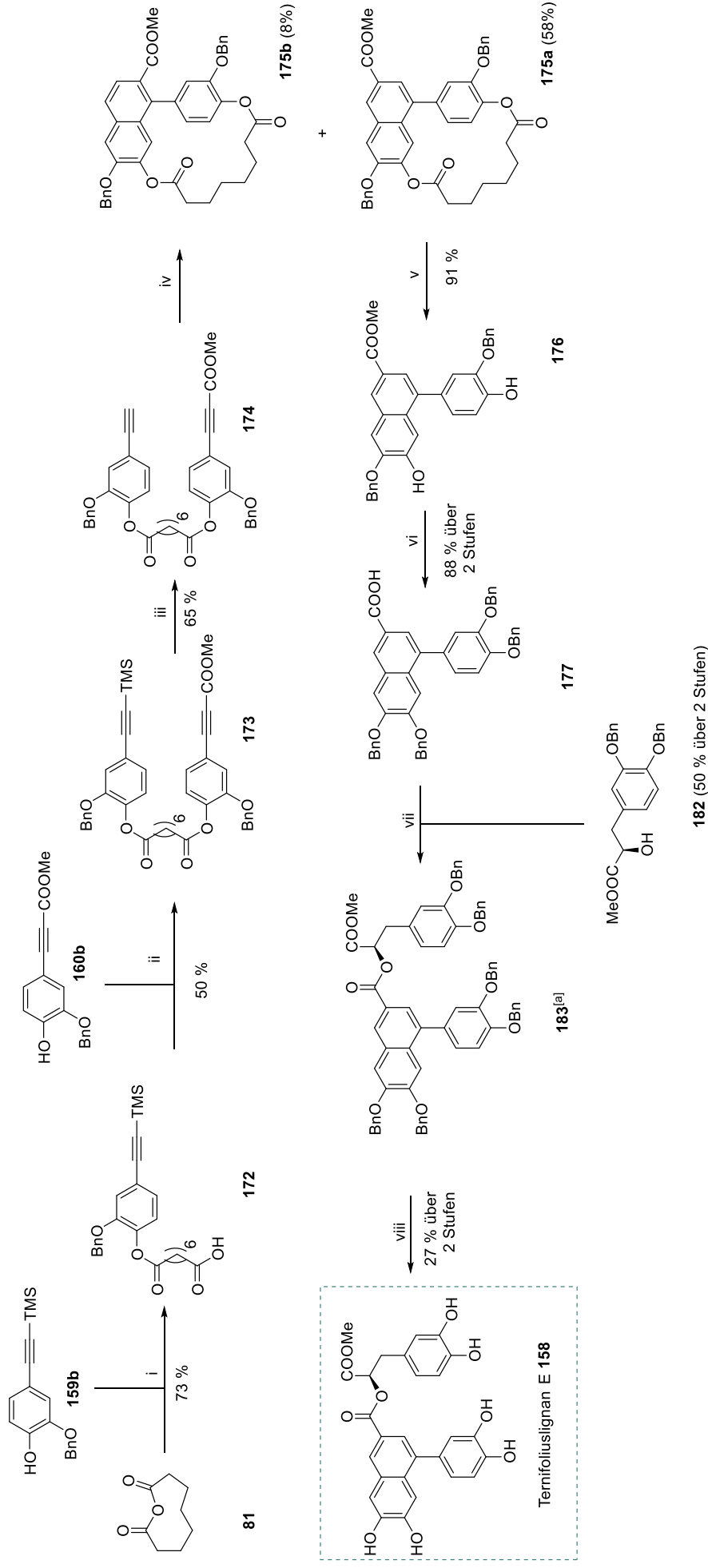


Abbildung 101: Totalsynthese von Ternifoliusignan E (158). i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. (COCl)<sub>2</sub>, kat. DMF. 2. Grundbaustein 160b, DCM, EtN(iPr)<sub>2</sub>. iii) KF, H<sub>2</sub>O/ACN. iv) hv, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. v) NaOH, MeOH. vi) 1. BnBr, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ACN. 2. NaOH, THF/H<sub>2</sub>O. vii) EDC, DCM/DMF, RT. viii) H<sub>2</sub>, Pd(OH)<sub>2</sub>, THF, 80 bar. Totalsynthese wurde bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

### 5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde in systematischen Untersuchungen das synthetische Potential der Photo-Dehydro-DIELS-ALDER-Reaktion, als Schlüsselschritt für die Totalsynthese von Arylnaphthalen-Lignanen, evaluiert. Hierfür erfolgte im Vorfeld eine Reihe an Voruntersuchungen zur regioselektiven Steuerung der PDDA-Reaktion.

Dabei wurde zunächst in präparativen sowie kinetischen Untersuchungen die klare Überlegenheit der intramolekularen Testsysteme (**77a-c**) gegenüber den intermolekularen Systemen (**67a-c**) aufgezeigt. Die Verknüpfung der 3-(Hydroxyaryl)propionsäureester-Einheiten über einen flexiblen Bügel hatte eine drastisch gesteigerte Reaktivität zur Folge (siehe Abschnitt 4.2, Abbildung 38). Als besonders reaktiv stellten sich dabei Systeme mit einem *para*-verknüpften Korksäure-Bügel heraus (**77c**). Im Vergleich dazu waren die Bestrahlungsversuche der *ortho*-verknüpften Systeme durch Nebenreaktionen und Photozersetzung und die *meta*-Fälle durch eine unselektive Cyclisierung geprägt.

Die Implementierung eines alternativen Ether-Ether-Bügel oder eines asymmetrischen Ester-Ether-Bügel war zwar erfolgreich, hatte jedoch weder präparative Vorteile, noch konnte somit eine gesteigerter Reaktivität erzielt werden (siehe Abschnitt 4.2.2).

In einer weiteren Parametervariation wurde der Einfluss der Bügellänge auf die Regioselektivität der *meta*-verknüpften Systeme untersucht. Das gesetzte Ziel, die selektive Bildung der [1,8]-Naphthalenophane, über eine Bügelverkürzung zu erzwingen war hingegen nicht erfolgreich. Im Kontrast zu vorherigen Ergebnissen konnte aufgezeigt werden, dass die Verknüpfung über einen Adipinsäure- oder einen Glutarsäure-Bügel zur ausschließlichen Bildung von stark ringgespannten [1,6]-Naphthalenophanen, mit einer stark verdrillten Naphthalen- und deformierten Benzoleinheit, führte. Auch durch die zusätzliche Implementierung von sperrigen Resten, konnte nicht der gewünschte Selektivitätseffekt forciert werden (siehe Abschnitt 4.2.3). Mit dem Ziel Lignane wie Helioxanthin (**2**) darzustellen, müsste in weiteren Experimenten untersucht werden, ob eine selektive Bildung der [1,8]-Naphthalenophane womöglich doch noch durch eine Blockierung einer der *ortho*-Positionen erreicht werden kann (siehe Abbildung 102). Voraussetzung für die Strategie ist jedoch die anschließende rückstandlose Entfernung der zuvor eingeführten Blockierungselemente.

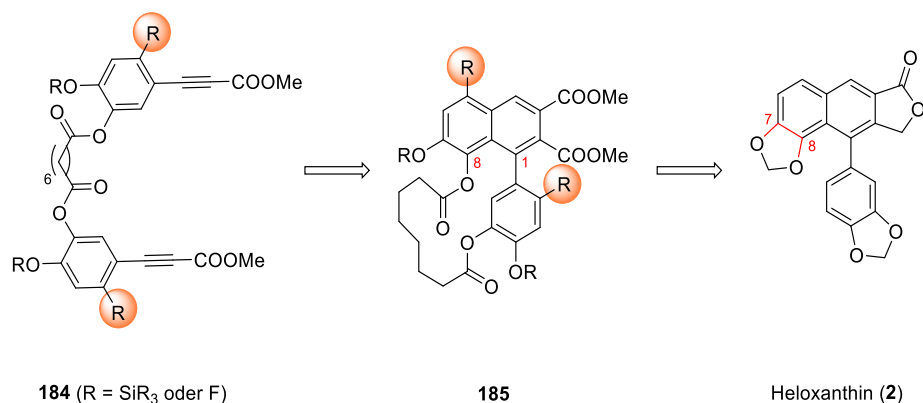


Abbildung 102: Syntheseansatz zur selektiven Bildung der [1,8]-Naphthalenophane durch ortho-Blockierung.

Um den Selektivitätseinfluss der aromatisch gebundenen Reste auf die PDPA-Reaktion zu untersuchen, erfolgten Versuche verschiedene Halogen-Catechol-Derivate darzustellen. Die Synthese der Grundbausteine mit einer Acyl- sowie der Silyl-Schutzgruppe scheiterte jedoch, da diese eine Tendenz zur Schutzgruppen-Migration aufwiesen, welche mittels HPLC-Studien nachgewiesen werden konnte. Als vielversprechend erscheint hingegen die Verwendung von Acetal-Schutzgruppen. Hierfür konnte ein effizienter Zugang zu den MOM- bzw. BOM-geschützten Brom-Catechol-Derivaten **129a** und **129b** gefunden werden (Abschnitt 4.3.1). Des Weiteren konnte mit der Synthese des PDPA-Vorläufers **134** erstmalig die Darstellung eines asymmetrisch geschützten, komplexen Systems aufgezeigt werden. Bei der Bestrahlung von **134** zeigte sich hingegen, dass der sterische und elektronische Einfluss der eingebauten Benzylether- und Methylether-Schutzgruppen nicht ausreichend ist, um eine bevorzugte Selektivität zu erreichen, jedoch konnte mindestens eines der vier möglichen Regioisomere erfolgreich unterdrückt werden (Abschnitt 4.3.2). Großes Potential weist an dieser Stelle vor allem der neu synthetisierte, sperrige BOM-geschützte Baustein **129b** auf, der potentiell die Selektivität der Photocyclisierung weiter verbessern und den Zugang zu asymmetrischen Lignanien wie dem Justicidin B (**3**) eröffnen könnte (siehe Abbildung 103).

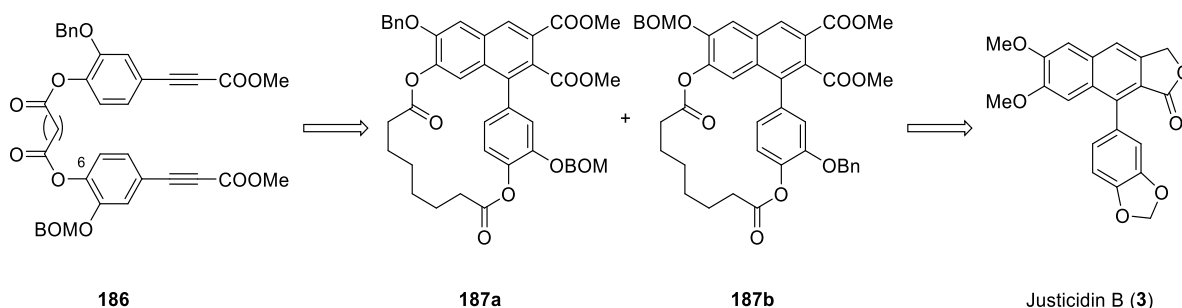


Abbildung 103: Potentieller Syntheseansatz zur Synthese von Justicidin B (**3**).

Als letztes strukturelles Element wurde der Einfluss der acetylenebenen Reste auf die PDDA-Selektivität untersucht. Dazu wurden vier verschiedene asymmetrische Testsysteme (**141**, **142**, **143**, **144**) nach dem Baukastenprinzip synthetisiert, bei denen eines der endständigen Estersubstituenten durch verschiedene funktionelle Gruppe ersetzt wurde. Bei der Bestrahlung der Systeme mit einem terminalen Alkin oder einer TMS-Gruppe (**141** und **142**) konnte ausschließlich die Bildung der Regioisomere mit einem Methylester in 3-Position beobachtet werden. Die Photoedukte mit einer implementierten Propargyleinheit (**143** und **144**) führten hingegen zur Bildung zweier Regioisomere, wobei bevorzugt das Isomer mit einer Esterfunktion in 3-Position gebildet wurde (siehe Abbildung 104). Mittels theoretischer Berechnungen konnte gezeigt werden, dass vor allem der  $\beta$ -Silicium-Effekt im Testsystem **141** zur Stabilisierung einer der beiden zwitterionischen Übergangszustände und somit zur regioselektiven Photocyclisierung beiträgt (siehe Abschnitt 4.4.2). Wird die TMS-Gruppe stattdessen durch ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ersetzt, gleichen sich die Energien der Übergangszustände allmählich an, wodurch auch die Bildung mehrerer Regioisomere möglich ist. Das System **144** mit einer freien Hydroxygruppe reagierte nach der photochemischen Anregung in einer Tandemreaktion direkt weiter und bildete nach der primären Cyclisierung, eine in Lignanene oft vorkommende, Lacton-Einheit aus. Bevor diese Folgereaktion gezielt für die Synthese von Lignanene ausgenutzt werden kann, bedarf es allerdings weiterer Untersuchungen zur selektiven Steuerung der PDDA-Selektivität.

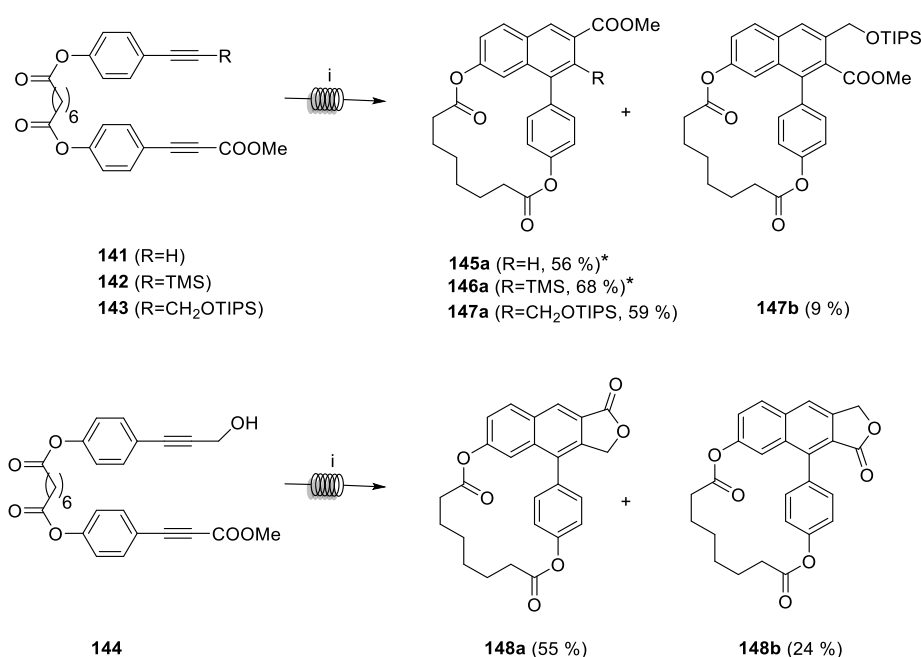


Abbildung 104: Photochemisches Verhalten der Testsysteme **141**, **142**, **143** und **144**. i) DCM, hv. \* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.

Als besondere Herausforderung stellte sich hingegen die Funktionalisierung der 4-Position heraus. Schließlich konnte erstmals gezeigt werden, dass das Abfangen des Cycloallens, mit Halogen-Succinimiden (siehe Abbildung 105), während der Cyclisierung grundsätzlich möglich ist, jedoch keinen präparativen Nutzen für die Totosynthese der Lignane hat (Abschnitt 4.5). Experimente mit weiteren Abfangreagenzien (Elektrophilen) scheiterten. Somit bleibt die Funktionalisierung der 4-Position weiterhin eines der größten zu bewältigenden synthetischen Herausforderungen.

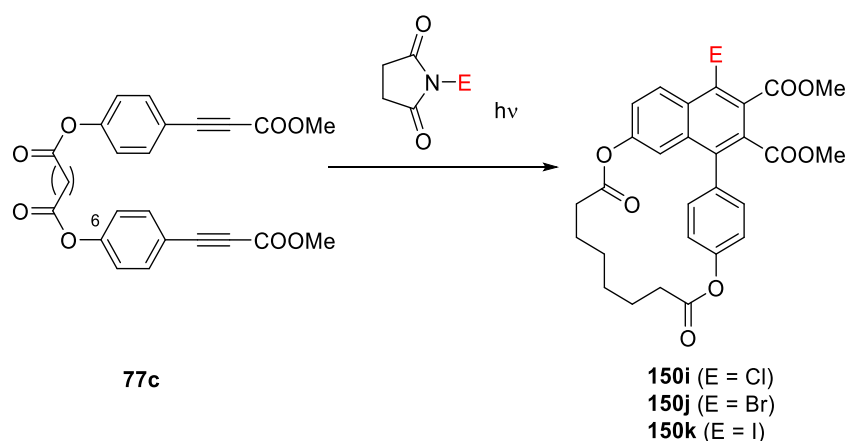


Abbildung 105: Abfangreaktion mittels Halogen-Succinimiden.

Im Rahmen dieser Forschungsarbeit konnten in umfangreichen kinetischen Untersuchungen erstmals gezeigt werden, dass die Effizienz der PDDA-Reaktion deutlich durch die Verwendung eines Triplettensensibilisators gesteigert werden kann und den Einsatz von UVA-Lichtquellen ermöglicht. Dabei stellte sich heraus, dass alle drei untersuchten Sensibilisatoren Xanthon (**X**), Benzophenon (**BP**) und Thioxanthon (**TX**) in der Lage sind, die PDDA-Reaktion mit UVA-Licht zu initiieren, wobei die Effizienz der Energieübertragung stark mit der Energiedifferenz  $\Delta E_T$  zwischen den Triplettenergien des Sensibilisators und dem Photoedukt korreliert. Xanthon mit dem höchsten  $\Delta E_T$ -Wert von 3.7 kcal/mol, stellte sich hierbei als besonders effektiver Photokatalysator heraus. Hervorzuheben ist, dass besonders bei langen Bestrahlungszeiten die triplettensensibilisierte PDDA-Reaktion klar überlegen ist, da die Photozersetzung durch exzessive Überbestrahlung stark minimiert ist.

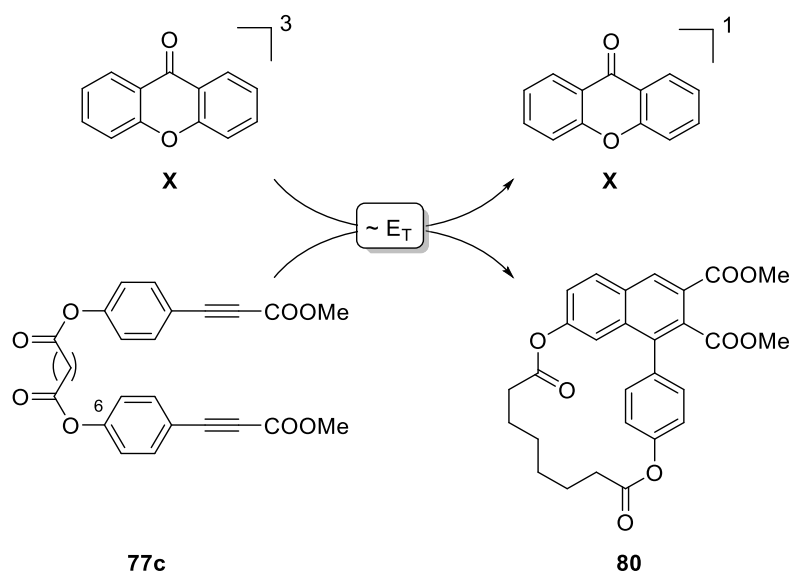


Abbildung 106: Triplettsensibilisierte PDDA-Reaktion mit Xanthon (X) als Triplettsensibilisator.

Abschließend wurden aufbauend auf den Erkenntnissen der Voruntersuchungen unterschiedliche Synthesekonzepte für die Totalsynthese fünf verschiedener Lignane sowie diverser Analoga vorgestellt. Den Schlüsselschritt der Lignansynthese stellte dabei stets die triplettsensibilisierte PDDA-Reaktion dar, die mittels UVA-Strahlung initiiert wurde und durchgehend unter Photoflowbedingungen stattgefunden hat. Die Synthese des Alashinol D (**1**) erfolgte dabei über einen stufenweisen linearen Syntheseweg in fünf einfachen Stufen (siehe Abbildung 83). Bei der Synthese der komplexeren Norlignane hingegen, wurde eine asymmetrische Synthesestrategie nach dem Baukastenprinzip verfolgt (siehe Abbildung 94 und Abbildung 101). Dafür wurde das vorher entwickelte Konzept der asymmetrisch substituierten Diarylsuberate auf die komplexeren Chatechol-Derivate übertragen. Dabei zeigte sich, dass obwohl das System **166** mit einer terminalen TMS-Gruppe selektiv cyclisiert, die Gruppe aufgrund der geringeren photochemischen Reaktivität eher nachteilig ist und vor der Bestrahlung entfernt werden sollte. Die wichtigsten Details der Naturstoffe Alashinol D (**1**), Noralashinol C (**157**), Vitrofolal E (**5**), Vitexdoin C (**169**) und Ternifoliuslignan E (**158**) sind nochmals in Tabelle 7 zusammengefasst. Des Weiteren konnte im Rahmen dieser Arbeit die Struktur von 19 verschiedenen Verbindungen eindeutig mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden, davon zwei Naturstoffe (siehe Abschnitt 6.3).

### **Fazit:**

In dieser Arbeit konnte die PDDA-Reaktion als besonders effizientes Synthesewerkzeug für die Totalsynthese von Arylnaphthalen-Lignanen etabliert werden.

Nach wie vor Bedarf es zwar weiterer Untersuchungen zur Selektivitätssteigerung der PDDA-Reaktion sowie zur gezielten Funktionalisierung der 4-Position, jedoch wurden mit der Arbeit grundlegende Erkenntnisse gewonnen und neue Synthesestrategien entwickelt, die die Konstruktion komplexer, asymmetrischer Systeme, aus wenigen Grundbausteinen, ermöglicht. Durch die Ergebnisse dieser Arbeit konnte das enorme Potential der PDDA-Reaktion, als Schlüsselschritt in der Lignansynthese aufgezeigt und Grundlagen zur weiteren Entwicklung der Methode geschaffen werden, welche zur Erschließung neuer pharmakologisch interessanter Lignane beitragen können.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

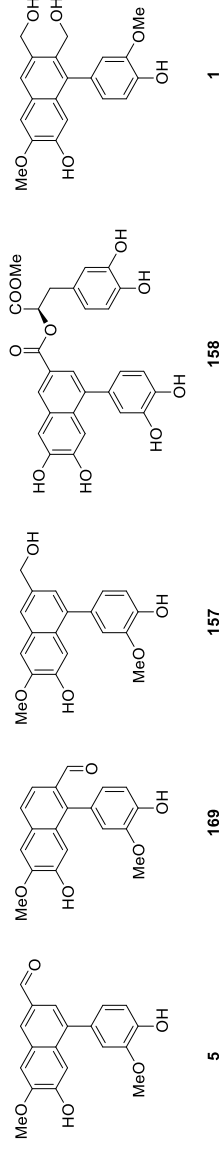


Tabelle 7: Übersicht und zusammengefasste Informationen über die synthetisierten Lignane.

Name	Erstmalig Isoliert	Pflanze	Fundort	Biochemische Aktivität	Totalsynthese	Ausbeuten <sup>[d]</sup>
Vitrofolal E (5)	2000 <sup>[18]</sup>	<i>Vitex rotundifolia</i> <sup>[18]</sup>	Japan	Cholinesterase Inhibitor <sup>[185]</sup> Tyrosinase Inhibitor <sup>[198]</sup>	nicht bekannt <sup>[e]</sup>	1.0 % (11 Stufen)
Vitexdoin C (169)	2009 <sup>[199]</sup>	<i>Vitex negundo</i> <sup>[185]</sup>	Pakistan	Stickoxid (NO)-Inhibierung	nicht bekannt <sup>[e]</sup>	0.2 % (10 Stufen)
Noralashinol C (157)	2017 <sup>[186]</sup>	<i>Syringa pinnatifolia</i>	China	antibakteriell <sup>[187]</sup>	2013 <sup>[187][184][a]</sup>	3.1 % (10 Stufen)
Terminfoliuslignan E (158)	2018 <sup>[188]</sup>	<i>Isodon ternifolius</i>	China	Stickoxid (NO)-Inhibierung entzündungshemmend, hemmt die Bildung von TNF- $\alpha$ <sup>[b]</sup> und PGE2 <sup>[c]</sup>	nicht bekannt <sup>[e]</sup>	0.05 % (19 Stufen)
Alashinol D (1)	2016 <sup>[183]</sup>	<i>Syringa pinnatifolia</i>	China	Stickoxid (NO)-Inhibierung	nicht bekannt <sup>[e]</sup>	8.9 % (5 Stufen)

<sup>[a]</sup> Semisynthetisch hergestellt aus Hydroxymatairesinol. <sup>[b]</sup> Tumornekrosefaktor- $\alpha$ . <sup>[c]</sup> Prostaglandin. <sup>[d]</sup> Inklusive Bausteinsynthese. <sup>[e]</sup> Bis zur Veröffentlichung dieser Dissertation.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeines

#### 6.1.1 Arbeitsweise, verwendete Lösemittel und Chemikalien

Alle verwendeten Chemikalien und Lösemittel wurden von den Firmen ABCR, ALDRICH, FLUKA, LANCASTER und MERCK bezogen und wenn nicht anders angegeben ohne weitere Aufreinigung verwendet. Lösemittel wurden vor dem Gebrauch mindestens einmal destilliert und gegebenenfalls nach literaturbekannten Standardmethoden gereinigt und getrocknet.<sup>[200]</sup> Bei luft- oder feuchtigkeitsempfindlichen Reaktionen wurde die Schlenktechnik herangezogen und die Reaktionen erfolgten in ausgeheizten Glasapparaturen und unter einer Stickstoffatmosphäre. Bei lichtempfindlichen Reaktionen wurden zusätzlich die Glasapparaturen mit Aluminiumfolie abgedeckt. Als Heizquelle wurde ein Poly(tetrafluorethylen) (PTFE) beschichteter Aluminiumheizmantel verwendet. Die Trocknung der organischen Phasen erfolgte mit  $\text{MgSO}_4$ , anschließend wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer bei 40 °C (Wasserbadtemperatur) eingeengt. Lösemittelreste wurden im Feinvakuum ( $1 \times 10^{-3}$  mbar) und mittels eines Kugelrohrfens entfernt.

#### 6.1.2 Chromatographische Methoden

Dünnschichtchromatographie (DC): Der Reaktionsverlauf aller Reaktionen wurde mittels Kieselgel-Aluminiumfolien mit Fluoreszenzindikator verfolgt. Hierbei kamen die DC-Kieselgel-Platten 60 F<sub>254</sub> der Firma MERCK zum Einsatz. Die Visualisierung der Fraktionen erfolgte durch die Bestrahlung mit UV/Vis-Licht ( $\lambda = 254$  und/oder 355 nm) oder durch das Einfärben mit einer Entwickler-Lösung und anschließendem Erhitzen mit einem Heißluftföhn (Kaliumpermanganat-Lösung: 3.0 g  $\text{KMnO}_4$ , 20.0 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 5 mL 5 %-ige NaOH in 300 mL  $\text{H}_2\text{O}$ )

Flash-Säulen-Chromatographie (FSC): Die säulenchromatographisch Aufreinigung der meisten Substanzen erfolgte über eine Normalglassäule mit Kieselgel 60 (40–63  $\mu\text{m}$ ) der Firma FLUKA. Als mobile Phase wurden verschiedene Lösemittelgemische aus DCM, PE, EE und MeOH teilweise mit Zusatz von Ameisensäure oder Trifluoressigsäure verwendet. Die genauen Lösemittelgemische sind den entsprechenden spezifischen Synthesevorschriften in Abschnitt 6.6.2 zu entnehmen. Je nach Trennungsproblem wurde zwischen einer Gradientenelution und einer isokratischer Elution unterschieden.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC): Die kinetischen Untersuchungen aus Abschnitt 4.2 wurden mit einer HPLC-Pumpe von KONTRON instruments (System 322) mit einer Eurospher II-Säule (100-5 Si) von KNAUER durchgeführt. Eine Normalphasensäule mit einer Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  und einer Porengröße von 100  $\text{\AA}$  wurde verwendet. Für die Elution wurde ein Lösemittelgemisch aus DCM:MeOH im Verhältnis 100:1 als mobile Phase mit einer Flussrate von 1 mL/min verwendet. Auch für die HPLC-Studie aus Abschnitt 4.3 wurde die HPLC von KONTRON verwendet. Die kinetischen Untersuchungen aus Abschnitt 4.6 wurden indessen mit Hilfe einer HPLC-Pumpe von JASCO (PU-2080) und der Eurospher II-Säule (100-5 Si) von KNAUER durchgeführt. Auch hier wurde eine Normalphasensäule mit einer Partikelgröße von 5  $\mu\text{m}$  und einer Porengröße von 100  $\text{\AA}$  wurde verwendet. Für die Elution wurde ein Lösemittelgemisch aus DCM:MeOH im Verhältnis 200:1, als mobile Phase, mit einer Flussrate von 1 mL/min verwendet.

### 6.1.3 Physikalische Methoden

Waagen: Die Feinwaage der Firma SCALTEC (TYP SBC32) wurde bei Einwaagen von bis zu 100 mg verwendet. Bei Einwaagen ab 100 mg erfolgte die Messung an der ENTRIS Waage des Herstellers SARTORIUS (TYP LC3201D).

Schmelzpunkte (Smp): Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte an dem Schmelzpunktmessgerät der Firma ELEKTROTHERMAL (Typ 9100).

Kernresonanzspektroskopie (NMR): Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte an einem der folgenden Spektrometer der Firma BRUKER: *Avance* 300 MHz oder *Avance* 400 MHz oder *Avance* NEO 500 MHz und *Avance* III 600 MHz. Die chemischen Verschiebungen ( $\delta$ ) aller Spektren ist in ppm (*parts per million*) und die Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Die Messungen erfolgten ausschließlich in deuteriertem Lösungsmittel. Die Restprotonensignale der Lösungsmittel dienen als innerer Standard.  $\text{CDCl}_3$ :  $\delta_{\text{H}} = 7.26$  und  $\delta_{\text{C}} = 77.00$ ;  $\text{DMSO-d}_6$ :  $\delta_{\text{H}} = 2.50$  und  $\delta_{\text{C}} = 39.43$ ;  $\text{D}_2\text{O}$ :  $\delta_{\text{H}} = 4.79$ ;  $\text{MeOD-d}_4$ :  $\delta_{\text{H}} = 4.84, 3.31$  und  $\delta_{\text{C}} = 49.05$ . Die Multiplettanalyse der einzelnen Signale wurde mit Singulett (s), Dublett (d), Triplet (t), Dublett vom Dublett (dd), Dublett vom Triplet (dt), Triplet vom Dublett (td), Quadruplett (q) und Multiplett (m) abgekürzt. Die Signale der *para*-disubstituierten Benzene mit verschiedenen Substituenten (AA'BB'-Systeme) wurden als Multipletts gekennzeichnet. Zur eindeutigen Identifizierung der Strukturen wurden zusätzlich Korrelations-Spektroskopie-Experimente (COSY, HSQC, HMBC, NOESY) hinzugezogen. Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte über das Programm MESTRENOVA (Version Mnova 14).

Massenspektroskopie (MS): Die Aufnahme der hochaufgelösten Massenspektren (HRMS) erfolgte mit einem ESI-Q-TOFmicro (Quadrupol - Time of Flight)-Massenspektrometer (Elektronenspray-Ionisation (ESI)) oder einem GC-MS Trace DSQ II- und einem GC-TOF (GC - Time of Flight)-Spektrometer (Elektronenstoß-Ionisation (EI), 70 eV, Temperaturbereich 293 bis 593 K). Die Messungen wurden von Dr. Ines Starke und Sylvia Fürstenberg an der Universität Potsdam durchgeführt.

Infrarot-Spektroskopie (IR): Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mittels des Spectrum Two IR-Spektrometers der Firma PERKINELMER (UATR Two). Die Software PERKINELMERSPECTRUM wurde verwendet. Die Schwingungsbanden ( $\tilde{\nu}$ ) wurden ohne Zuordnung in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

UV/VIS-Spektroskopie: Die Aufnahme der UV/VIS-Spektren erfolgte in hochreinen Lösemitteln (UVASOL<sup>®</sup>) mit dem Zweistrahlphotometer der Firma JASCO (V-630). Die UV/VIS-Spektren sind in Abschnitt 6.4 abgebildet.

Phosphoreszenzspektroskopie: Alle Phosphoreszenzspektren wurden in einer EPA-Matrix bei 77 K mit einem Fluoromax 4 (HORIBA-JOBIN-YVON)-Spektrometer gemessen. Die Bestimmung der Triplettenergien erfolgte über die kurzwelligste Bande des Emissionsspektrums unter Verwendung des Wendepunkts. Die Phosphoreszenzspektren sind in Abschnitt 6.4.2 abgebildet.

pH-Messung: Die Messung des pH-Werts wurde anhand von Indikatorpapier, sowie mittels des pH-Meters der Firma SCHOTT (CG818) durchgeführt.

### 6.2 Photoreaktoren

#### Analytische Bestrahlung:

Die Bestrahlungen im analytischen Maßstab erfolgten in einer Quarzküvette (1 cm Schichtdicke) am Bestrahlungstand der Arbeitsgruppe WESSIG. Der Reaktionsverlauf wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie verfolgt. Die entsprechenden UV/VIS-Spektren sind in Abschnitt 6.4.1 zusammengefasst. Als Strahlungsquelle wurde ein Quecksilber-Hochdruckstrahler mit einem Steilkantenfilter verwendet.

#### Batch-Reaktor:

Ein Teil der präparativen Bestrahlungen wurden in einem selbstgebauten 100 mL-Tauchreaktor durchgeführt (siehe Abbildung 14). Die Bestrahlung erfolgte mit einer 150 W Quecksilberhochdrucklampe der Firma HERAEUS (TQ150). Die Lampenkühlung wird durch einen Kühlmantel realisiert. Der Tauchstab ist mit einem weiteren Ringmantel aus Pyrex-Glas umgeben. Alle Photoreaktionen erfolgten unter einem dauerhaften Stickstoffstrom. Der Reaktionsverlauf wurde stets dünnschichtchromatographisch verfolgt.

#### Flow-Reaktoren

Reaktor A: Ein Teil der präparativen Bestrahlungsversuche erfolgte in dem selbstgebauten Durchflussreaktor der Arbeitsgruppe WESSIG (siehe Abbildung 107), in dem eine 36-W-Niederdruckquecksilberentladungslampe (PL-L 36 W, 41.7 cm × 3,9 cm × 1.8 cm, Sockel 2G11; PHILIPS; Polen) untergebracht ist. Das Emissionsspektrum der verbauten UVB-Lampe ist in Abbildung 19 dargestellt. Um die UV-Lampe wurde ein PMMA-Rohr verbaut. Um das PMMA-Rohr wiederum wurde eine einzelne Lage FEP-Schlauch (0.81 mm × 1.57 mm, Reaktorvolumen 13 mL) gewickelt, welche durch eine zusätzliche Lage eines Wasserschlauchs (Silikonschlauch) gekühlt wird. Die Reaktionslösung wurde mit einer HPLC-Pumpe (KNAUER, Deutschland, einstellbare Flussrate von 0.5 bis 50 mL/min) durch den Durchflussreaktor befördert.<sup>[28][131]</sup>



Abbildung 107: Aufbau des Durchflussreaktors links (Vorderansicht und geschlossene Ansicht): A) Lüftungsöffnungen, B) Stromversorgung; Mitte (Seitenansicht): C) Silikonschläuche als Wasser-Kühlungsein- und -auslässe. D) FEP-Schlauch. rechts (geöffnete Form): E) Ventilatoren, F) PL-L 36 W UV-Lampe (41.7 cm × 3.9 cm × 1.8 cm, 2G11 Sockel; Philips, Polen). G) Wasserkühlung. Abbildung wurde bereits veröffentlicht.<sup>[28]</sup>

Reaktor B: Alle Bestrahlungsversuche aus dem Abschnitt 4.6 und alle triplettsensibilisierten PDDA-Reaktionen mit UVA-Strahlung, erfolgten mit dem in Abbildung 108 dargestellten Durchflussreaktor. Im Reaktor sind drei verschiedene 36-W-Niederdruck-Quecksilberentladungslampen (UVA, -B und -C) der Firma PHILIPS verbaut, die je nach Gebrauch einzeln oder in Reihe geschaltet werden können. Die Emissionsspektren der drei verbauten Lampen sind in Abbildung 19 dargestellt. Die Reaktionslösung wurde mit einer HPLC-Pumpe (KNAUER, Deutschland, einstellbare Flussrate von 0,5 bis 50 mL/min) durch den Durchflussreaktor befördert. Für mehr Details zum Reaktor siehe vorherige Veröffentlichungen.<sup>[101]</sup>

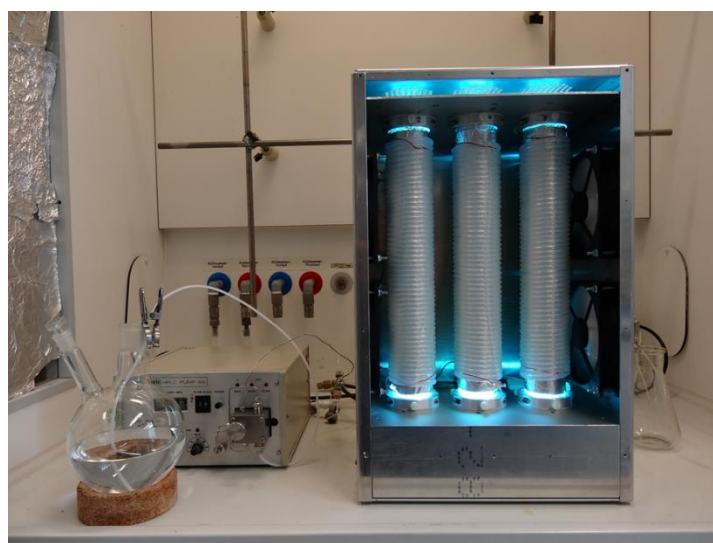


Abbildung 108: Durchflussreaktor mit drei verschiedenen UV-Lampen.<sup>[101]</sup>

### 6.3 Röntgenstrukturanalyse

#### 6.3.1 Allgemeine Details

Die Probenvorbereitung erfolgte bei allen Verbindungen nach der gleichen Methodik. Die Proben wurden vollständig in EE gelöst und anschließend wurde das Lösungsmittel kontrolliert verdampft, bis geeignete Kristalle gebildet wurden. Die Einkristalle wurden mit einem LEICA M205C Lichtmikroskop ausgewählt und mit einem Öl aus Perfluorpolyalkylether getrennt und auf den MicroGripper befestigt. Die Röntgenbeugungsexperimente wurde auf einem STOE STADIVARI mit monochromer Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) und einem PILATUS 200 K-Detektor durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 210 K mit einem OXFORD Crysosteam-Kühlgerät. Die Datenkorrektur erfolgte über das Programm X-Area.<sup>[201]</sup> Die Strukturen wurden mit SHELXS-2013/1<sup>[202]</sup> oder SHELXT-2018<sup>[203]</sup> gelöst und mit dem Full-Matrix-Least-Squares-Verfahren auf F<sup>2</sup> mit dem Programm SHELXL-2018<sup>[204]</sup> verfeinert. Die Visualisierung der Strukturen erfolgte über das Programm Diamond 4.<sup>[205]</sup> Alle Messungen und Auswertungen zur Röntgenkristallstrukturanalyse wurden von Dr. Eric Sperlich und Frau Alexandra Kelling an der Universität Potsdam durchgeführt. Die Verbindung **77c** wurde von Prof. Dr. Uwe Schilde vermessen.

## 6.3.2 Kristallographische Daten

Tabelle 8: Kristallographische Daten für die Verbindungen **71**, **75**, **73** und **80**. Daten sind bereits teilweise veröffentlicht.<sup>[28]</sup>

Parameter	<b>71</b>	<b>75</b>	<b>73</b>	<b>80</b>
Empirische Formel	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> · 0.95(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O)	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	396.27	436.40	438.41	490.49
<i>T</i> [K]	210	210	210	210
$\lambda$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	triclinic	orthorhombic	triclinic
Raumgruppe	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> -1
Zellendimensionen				
<i>a</i> [Å]	8.1792(16)	11.154(2)	13.1155(3)	8.299(2)
<i>b</i> [Å]	9.5951(19)	13.424(3)	16.9435(4)	10.217(3)
<i>c</i> [Å]	12.311(3)	15.734(3)	18.5040(6)	15.448(4)
$\alpha$ [°]	108.98(3)	72.00(3)	90	103.16(2)
$\beta$ [°]	92.14(3)	89.68(3)	90	90.55(2)
$\gamma$ [°]	104.77(3)	71.68(3)	90	111.16(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	875.8(4)	2116.1(9)	4112.00(19)	1183.3(6)
<i>Z</i>	2	4	8	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.503	1.370	1.416	1.377
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.112	0.104	0.107	0.101
<i>F</i> (000)	368	912	1840	516
Kristall Beschreibung	yellow, plate	colorless, plate	colorless, prism	colorless, prism
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.40 x 0.23 x 0.10	0.40 x 0.22 x 0.05	0.77 x 0.49 x 0.26	0.40 x 0.32 x 0.14
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ [°]	3.202 – 28.992	2.494 – 26.00	3.106 – 27.495	2.722 – 24.998
Indexgrenzen	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -16 ≤ <i>l</i> ≤ 16	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -16 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 19	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -21 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 24	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Gesammelte Reflexionen	21402	36999	71402	40410
Unabhängige Reflexionen	4626	8287	4709	4160
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0389	0.0294	0.0365	0.0975
Reflektion I>2σ(I)	2838	6197	3655	3597
Parameter	258	605	297	327
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [I>2σ(I)]	0.0477/0.1289	0.0501/0.1238	0.0383/0.0968	0.0468/0.1292
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0812/0.1415	0.0720/0.1368	0.0552/0.1076	0.0531/0.1357
min./max. Δρ [10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]	-0.204/0.326	-0.229/0.321	-0.224/0.254	-0.263/0.319
Goof	0.968	1.041	1.025	1.074
CCDC	2141591	2141592	2141594	2141596



## 6 Experimenteller Teil

Tabelle 9: Kristallographische Daten für die Verbindungen **1**, **79a** und **84**. Daten sind bereits teilweise veröffentlicht.<sup>[28]</sup>

	<b>79a</b>	<b>1</b>	<b>84</b>
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> O <sub>6</sub> · H <sub>2</sub> O	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	490.49	374.37	352.33
<i>T</i> [K]	210	210	210
$\lambda$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
Unit cell dimensions			
<i>a</i> [Å]	8.8850(3)	6.9336(14)	9.2295 (6)
<i>b</i> [Å]	14.0475(4)	11.344(2)	10.1081 (7)
<i>c</i> [Å]	20.6359(6)	12.323(3)	10.5754 (7)
$\alpha$ [°]	99.194(2)	71.16(3)	63.322 (5)
$\beta$ [°]	95.456(2)	85.98(3)	69.848 (5)
$\gamma$ [°]	105.302(2)	76.66(3)	79.013 (5)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2426.77(13)	892.6(4)	826.85 (10)
<i>Z</i>	4	2	2
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.342	1.393	1.415
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.099	0.106	0.11
<i>F</i> (000)	1032	396	368
Crystal description	colorless, block	yellow, prism	prism, colorless
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.30 x 0.25 x 0.23	0.80 x 0.50 x 0.35	0.18 × 0.13 × 0.07
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ [°]	2.635/30.012	2.997/ 27.500	27.5/ 3.2
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -19 ≤ <i>k</i> ≤ 19 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 29	-5 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -15 ≤ <i>l</i> ≤ 15	11 ≤ <i>h</i> ≤ 11 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 13 -13 ≤ <i>l</i> ≤ 13
Reflection collected	53273	20946	18681
Independent reflection	14141	4060	3764
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0359	0.0305	0.034
Reflections <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )	9461	3287	2458
Parameter	694	271	243
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0.0481/0.1271	0.0456/ 0.1365	0.048/ 0.139
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0784/0.1404	0.0545/ 0.1424	-
min./max. Δρ [10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]	-0.259/0.539	-0.259/ 0.649	0.36/ -0.28
CCDC	2141597	2141599	-

## 6 Experimenteller Teil

Tabelle 10: Kristallographische Daten für die Verbindungen **91**, **98**, **110a** und **112a**.

	<b>91</b>	<b>98</b>	<b>110a</b>	<b>112a</b>
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>30</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>24</sub> H <sub>18</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>26</sub> H <sub>22</sub> O <sub>8</sub>	(C <sub>42</sub> H <sub>38</sub> O <sub>10</sub> )(C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> )
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	462.52	434.38	462.43	702.72
<i>T</i> [K]	210	210	210	210
$\lambda$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P1</i>	<i>P21/n</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Unit cell dimensions				
<i>a</i> [Å]	9.807 (2)	11.135 (2)	23.510 (5)	14.372 (3)
<i>b</i> [Å]	10.068 (2)	6.3457 (13)	5.8845 (12)	33.364 (7)
<i>c</i> [Å]	13.509 (3)	14.863 (3)	16.039 (3)	8.6022 (17)
$\alpha$ [°]	94.59 (3)	-	-	-
$\beta$ [°]	110.46 (3)	97.28 (3)	96.62 (3)	98.91 (3)
$\gamma$ [°]	100.87 (3)	-	-	-
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1211.7 (5)	1041.8 (4)	2204.1 (8)	4075.1 (15)
<i>Z</i>	2	2	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.268	1.385	1.394	1.145
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.09	0.11	0.1	0.08
<i>F</i> (000)	492	452	968	1480
Crystal description	Plate, colorless	Prism, colorless	Needle, colorless	Plate, colorless
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.90 × 0.49 × 0.18	0.10 × 0.10 × 0.10	0.30 × 0.12 × 0.03	0.50 × 0.37 × 0.10
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ [°]	3.2/ 30.0	3.5/ 32.5	28.0/ 2.9	3.0/ 26.5
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 27 -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7 -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	18 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -41 ≤ <i>k</i> ≤ 38 -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10
Reflection collected	30944	16119	52382	72112
Independent reflection	7055	3757	5320	8426
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.034	0.059	0.095	0.052
Reflections <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	4885	2336	3134	5996
Parameter	319	146	318	539
min./max. Δρ [10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]	-0.28/ 0.39	-0.27/ 0.39	-0.21/ 0.27	-0.25/ 0.20
CCDC	-	-	-	-

## 6 Experimenteller Teil

Tabelle 11: Kristallographische Daten für die Verbindungen **145a**, **146a**, **157** und **167b**. Daten sind teilweise bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

	<b>157</b>	<b>145a</b>	<b>146a</b>	<b>167b</b>
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> O <sub>6</sub> Si	C <sub>26</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>31</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub> Si
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	326.33	504.63	432.46	564.69
<i>T</i> [K]	210	210	210	210
$\lambda$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	triclinic	orthorhombic
Space group	<i>I</i> 2/a	<i>I</i> 2/a	<i>P</i> -1	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Unit cell dimensions				
<i>a</i> [Å]	19.394(4)	9.1638(18)	10.2708(6)	8.0193(5)
<i>b</i> [Å]	8.6320(17)	10.253(2)	12.8228(7)	15.6365(6)
<i>c</i> [Å]	21.407(4)	55.757(11)	18.1455(10)	24.1683(10)
$\alpha$ [°]	90	90	69.716(4)	90
$\beta$ [°]	109.23(3)	91.48(3)	84.377(4)	90
$\gamma$ [°]	90	90	86.604(5)	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3383.8(13)	5237.2(18)	2230.0(2)	3030.6(3)
<i>Z</i>	8	8	4	4
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.281	1.280	1.288	1.377
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.093	0.131	0.091	0.101
<i>F</i> (000)	1376	2144	912	516
Crystal description	colorless, block	colorless, plate	colorless, block	colorless, needle
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.90 x 0.34 x 0.20	0.40 x 0.40 x 0.20	0.30 x 0.20 x 0.20	0.44 x 0.20 x 0.10
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ [°]	3.172 – 27.500	2.699 – 24.998	2.389 – 27.500	3.049 – 24.994
Index ranges	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 25 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -27 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10 -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -65 ≤ <i>l</i> ≤ 66	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -23 ≤ <i>l</i> ≤ 23	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 27
Reflection collected	13880	16581	44905	25134
Independent reflection	3801	4566	10245	5333
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0381	0.0423	0.0397	0.0287
Reflections <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	2533	4566	7537	4546
Parameter	225	3897	606	404
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0425/0.1070	0.0497/0.1251	0.0558/0.1497	0.0358/0.851
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0731/0.1188	0.0611/0.1456	0.0771/0.1675	0.0475/0.908
min./max. Δρ [10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]	-0.234/0.310	-0.329/0.483	-0.259/0.479	-0.189/0.132
GooF	1.007	1.070	1.021	1.027
CCDC	2194653	2194654	2194655	2194656

## 6 Experimenteller Teil

Tabelle 12: Kristallographische Daten für die Verbindungen **167a**, **168b**, **170** und **188**. Daten sind teilweise bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

	<b>167a</b>	<b>168b</b>	<b>170</b>	<b>188</b>
Empirical formula	C <sub>31</sub> H <sub>36</sub> O <sub>8</sub> Si	C <sub>28</sub> H <sub>28</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
<i>M</i> [g mol <sup>-1</sup> ]	564.69	492.50	354.34	354.34
<i>T</i> [K]	210	210	210	210
$\lambda$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073	0.71073
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>C</i> 2/ <i>c</i>
Unit cell dimensions				
<i>a</i> [Å]	8.1312(5)	20.864(4)	16.974(3)	30.386 (6)
<i>b</i> [Å]	21.8681(11)	8.0293(16)	7.5020(15)	7.6926 (15)
<i>c</i> [Å]	16.9992(10)	29.906(6)	13.950(3)	14.411 (3)
$\alpha$ [°]	90	90	90	90
$\beta$ [°]	103.113(5)	102.59(3)	108.93(3)	92.74 (3)
$\gamma$ [°]	90	90	90	90
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	2943.9(3)	4889.5(18)	1680.4(6)	3364.7 (12)
<i>Z</i>	4	8	4	8
$\rho_{\text{calc}}$ [g cm <sup>-3</sup> ]	1.274	1.338	1.401	1.399
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.129	0.098	0.104	0.10
<i>F</i> (000)	1200	2080	744	1488
Crystal description	colorless, block	colorless, prism	colorless, plate	colorless, plate
Crystal size [mm <sup>3</sup> ]	0.80 x 0.50 x 0.50	0.50 x 0.15 x 0.02	0.40 x 0.40 x 0.20	0.30 x 0.22 x 0.10
$\theta_{\text{min}} / \theta_{\text{max}}$ [°]	3.087/24.997	3.060/28.500	3.087/27.492	3.1/29.0
Index ranges	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -25 ≤ <i>k</i> ≤ 26 -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	-28 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -39 ≤ <i>l</i> ≤ 40	-22 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -9 ≤ <i>k</i> ≤ 9 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-41 ≤ <i>h</i> ≤ 41 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10 -14 ≤ <i>l</i> ≤ 19
Reflection collected	24436	38194	32920	38536
Independent reflection	5110	5933	3854	4481
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0269	0.0558	0.0246	0.024
Reflections <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )	3739	3558	3093	3559
Parameter	367	348	243	246
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	0.0372/0.942	0.0470/0.1102	0.0435/ 0.1209	-
<i>R</i> <sub>1</sub> / <i>wR</i> <sub>2</sub> [all data]	0.0589/0.1021	0.0911/0.1229	0.0544/ 0.1287	-
min./max. Δρ [10 <sup>-6</sup> e pm <sup>-3</sup> ]	-0.253/0.285	-0.225/0.251	-0.169/ 0.271	-0.21/ 0.28
GooF	1.043	0.994	1.053	-
CCDC	2194657	2194658	2194660	-

### 6.3.3 Visualisierungen der Kristallstrukturen

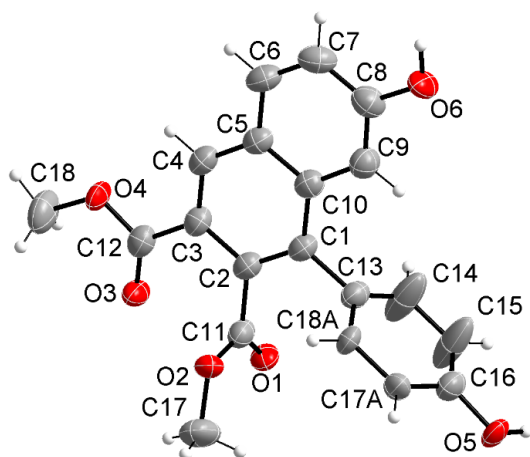


Abbildung 109: Kristallstruktur von 71.

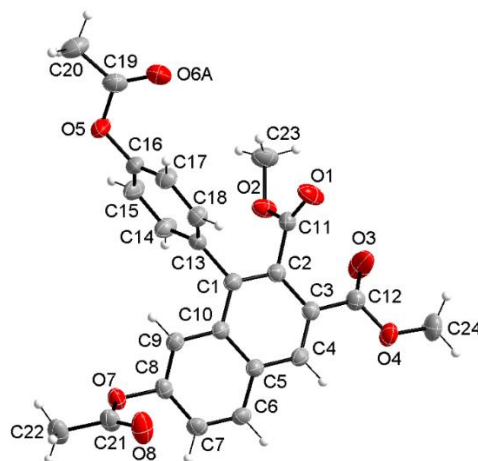


Abbildung 110: Kristallstruktur von 75.

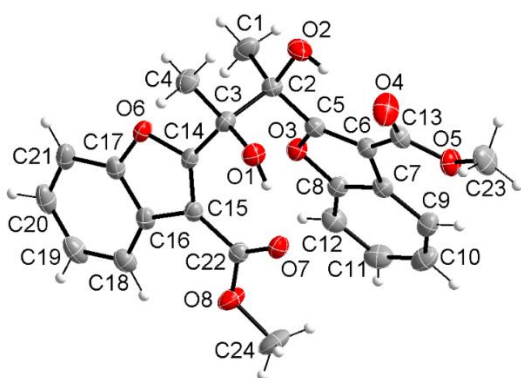


Abbildung 111: Kristallstruktur von 73.

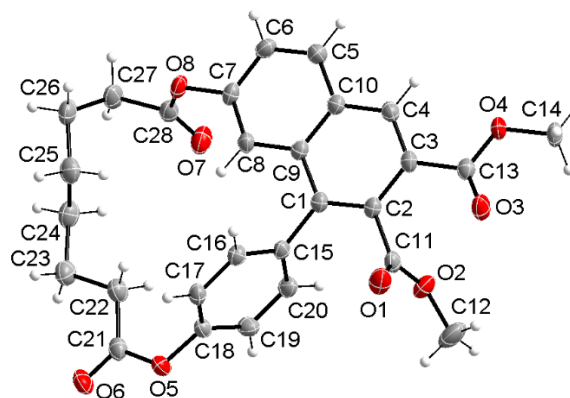


Abbildung 112: Kristallstruktur von 80.

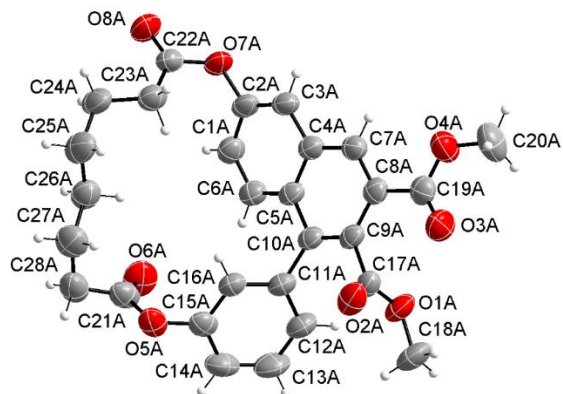


Abbildung 113: Kristallstruktur von 79a.

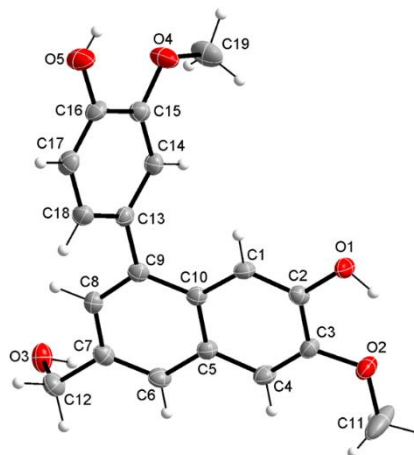


Abbildung 114: Kristallstruktur von 157.

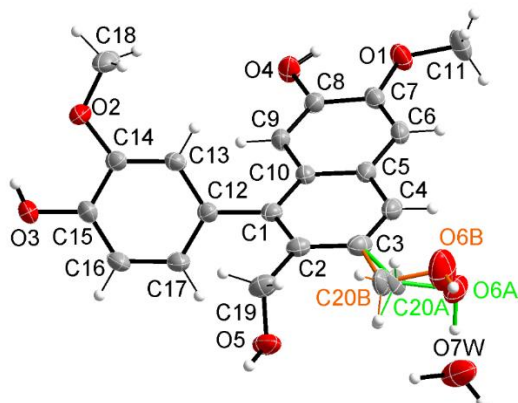


Abbildung 115: Kristallstruktur von **1**.

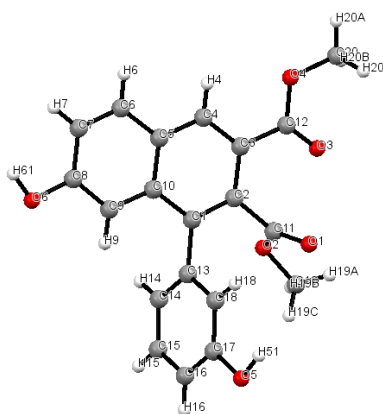


Abbildung 116: Kristallstruktur von **84**.

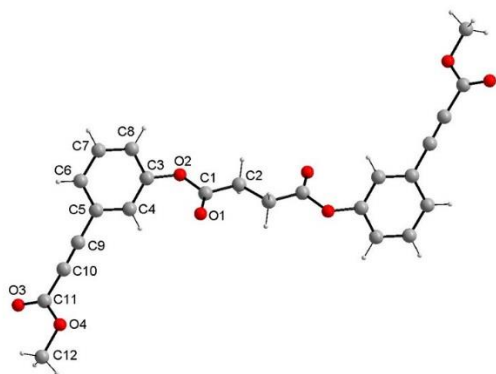


Abbildung 117: Kristallstruktur von **98**.

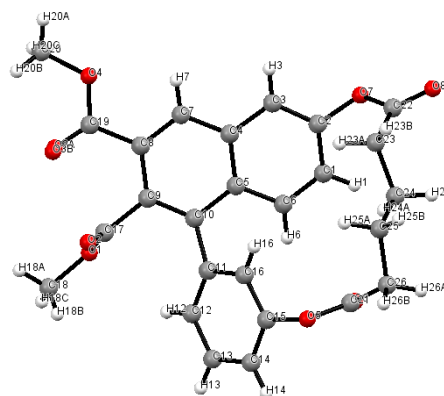


Abbildung 118: Kristallstruktur von **100a**.

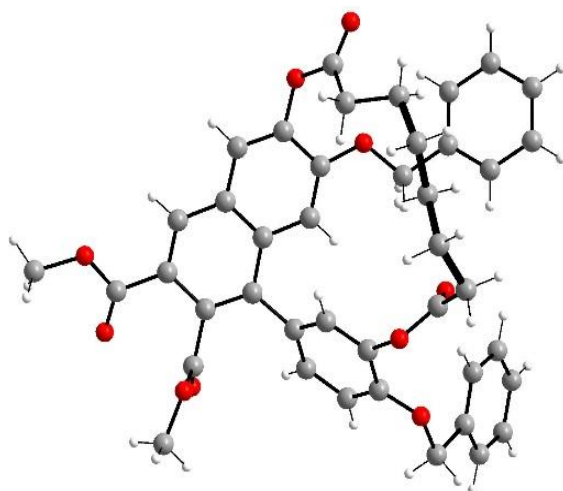


Abbildung 119: Kristallstruktur von **112a**.

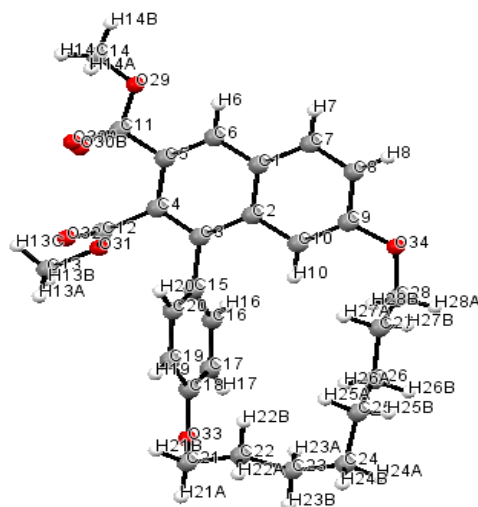


Abbildung 120: Kristallstruktur von **91**.

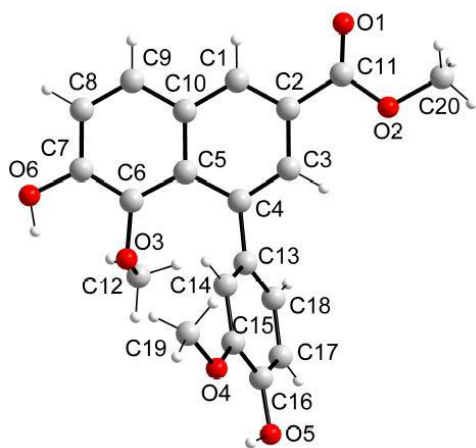


Abbildung 121: Kristallstruktur von **188**.

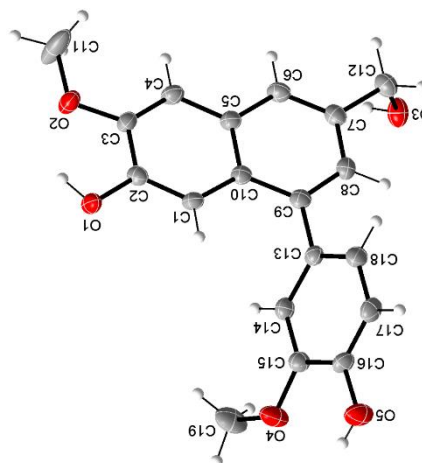


Abbildung 122: Kristallstruktur von **170**.

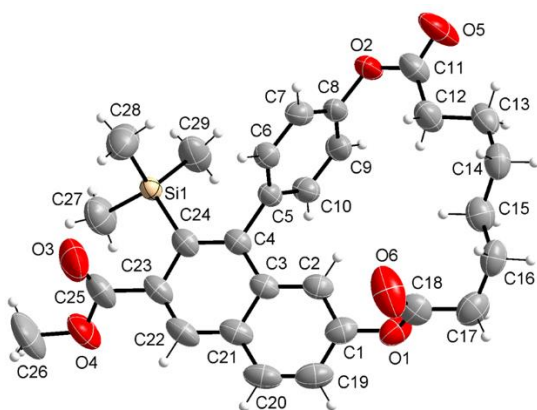


Abbildung 123: Kristallstruktur von **145a**.

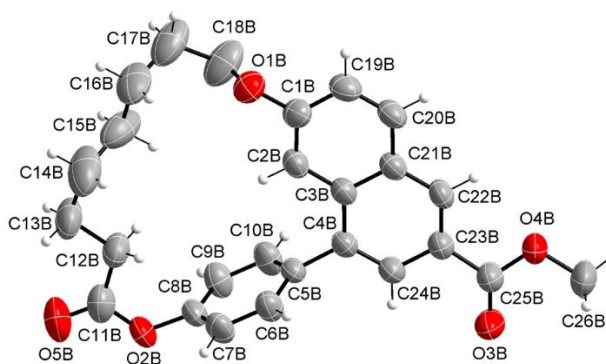


Abbildung 124: Kristallstruktur von **146a**.

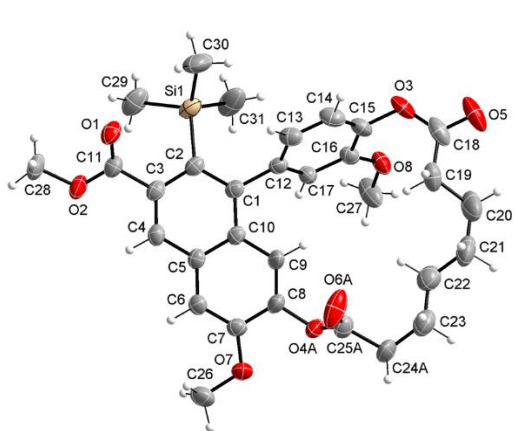


Abbildung 125: Kristallstruktur von **167b**.

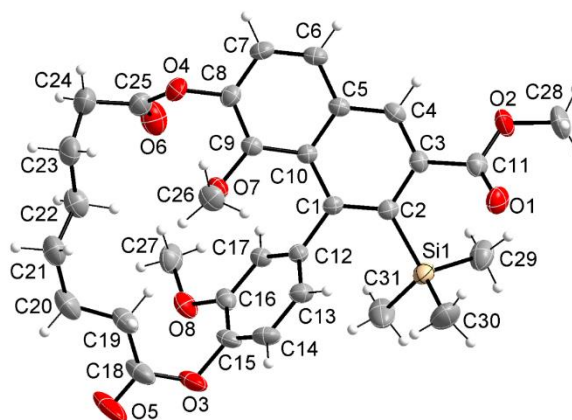


Abbildung 126: Kristallstruktur von **167a**.

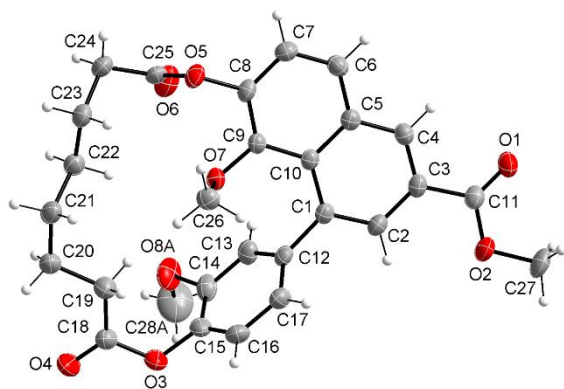


Abbildung 127: Kristallstruktur von **168b**.

### 6.3.4 Konformationsanalyse

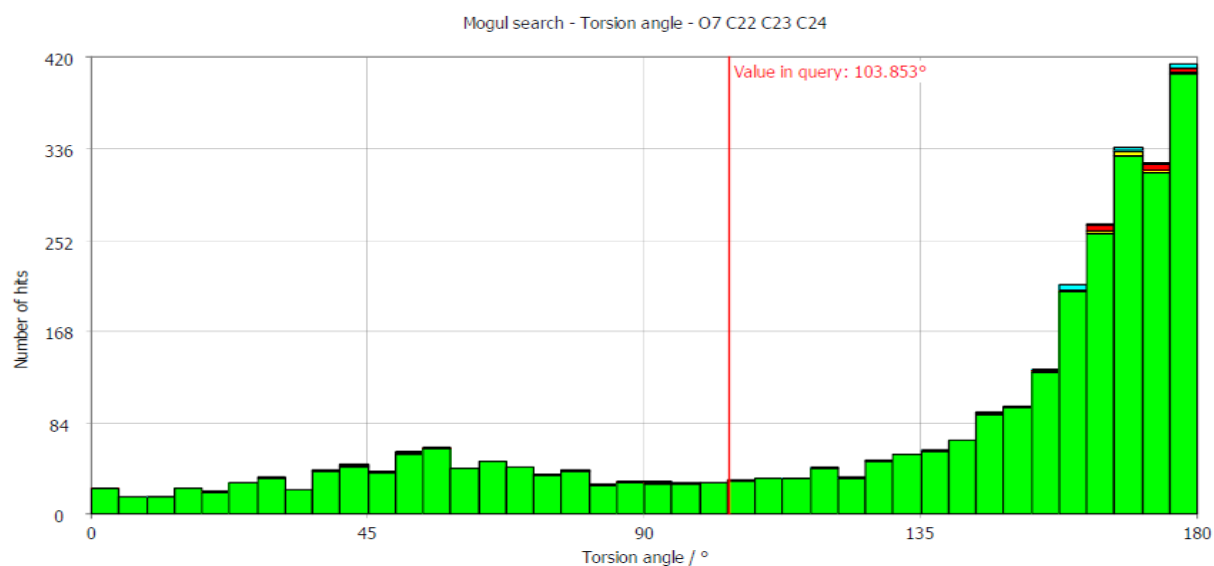


Abbildung 128: Ergebnisse der CCDC-Mogul-Geometrieanalyse (CSD-Core) durchgeführt mit dem Mercury-Programm. Für die Analyse wurde der Diederwinkel von 3058 ähnlichen Strukturen mit dem Diederwinkel A der Verbindung **100a** verglichen. (Für mehr Details siehe Abschnitt 4.2.3). Daten wurden abgerufen am 16.11.2022.



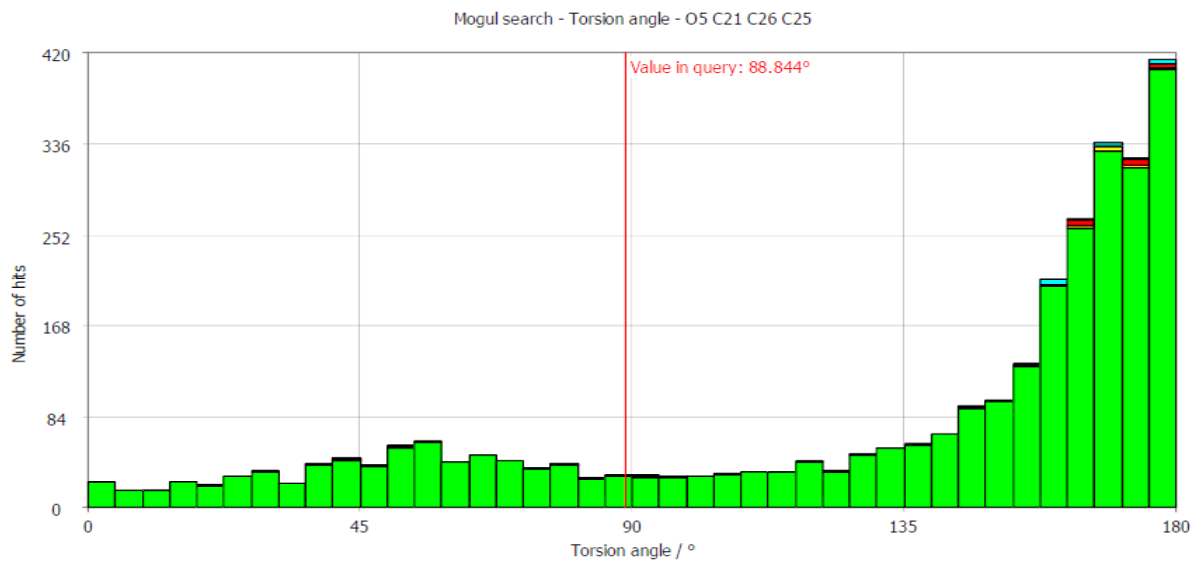


Abbildung 129: Ergebnisse der CCDC-Mogul-Geometrieanalyse (CSD-Core) durchgeführt mit dem Mercury-Programm. Für die Analyse wurde der Diederwinkel von 3058 ähnlichen Strukturen mit dem Diederwinkel B der Verbindung **100a** verglichen. (Für mehr Details siehe Abschnitt 4.2.3). Daten wurden abgerufen am 16.11.2022.

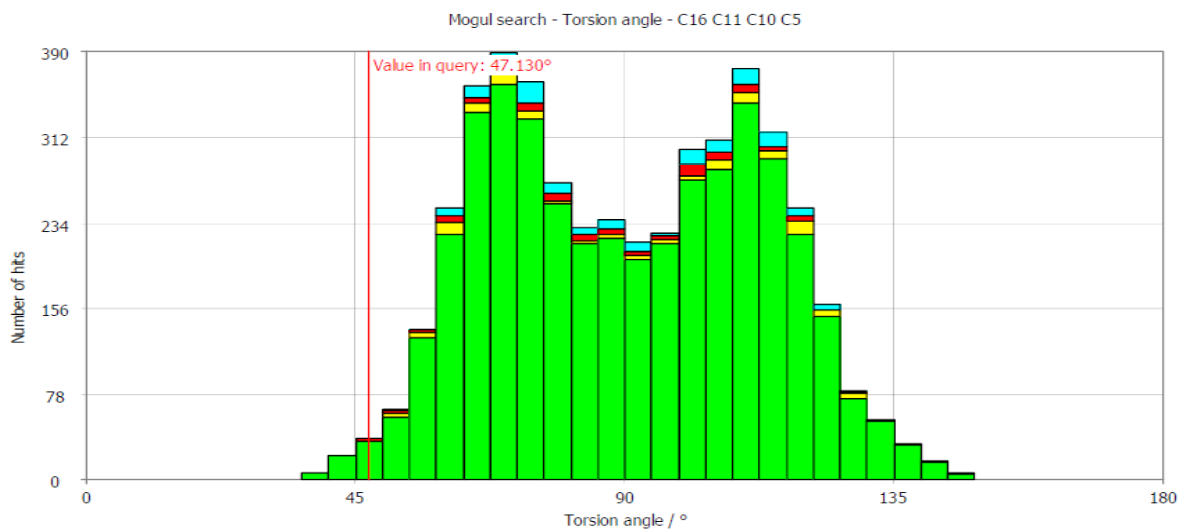


Abbildung 130: Ergebnisse der CCDC-Mogul-Geometrieanalyse (CSD-Core) durchgeführt mit dem Mercury-Programm. Für die Analyse wurde der Diederwinkel von 4699 ähnlichen Strukturen mit dem Diederwinkel C der Verbindung **100a** verglichen. (Für mehr Details siehe Abschnitt 4.2.3). Daten wurden abgerufen am 16.11.2022.

## 6.4 Experimentell bestimmte Spektren

## 6.4.1 UV/VIS-Spektren

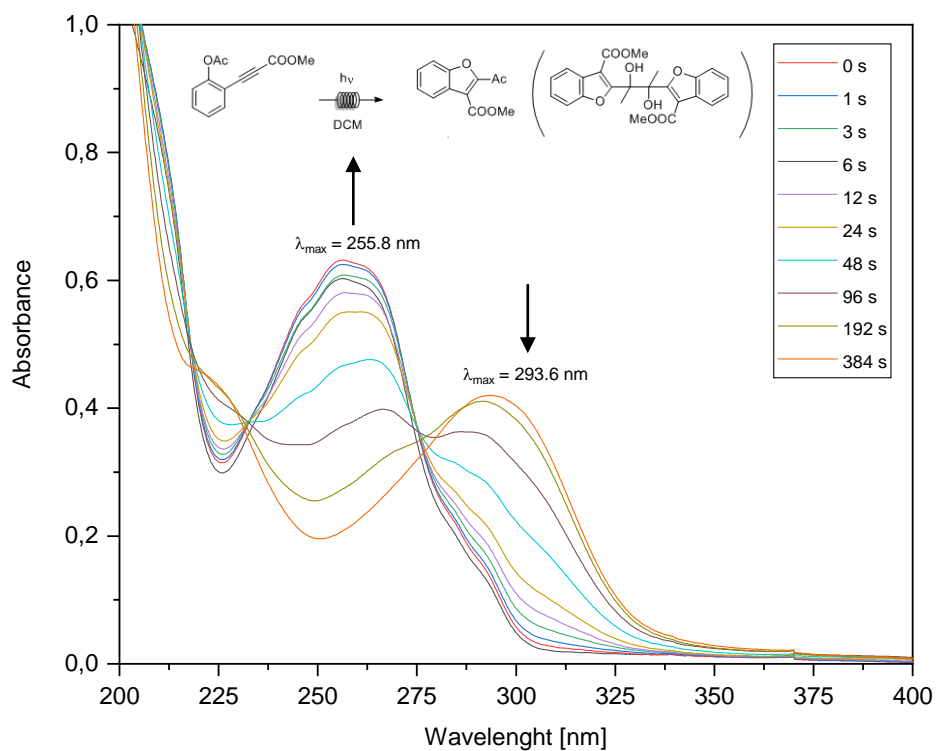


Abbildung 131: Bestrahlungsspektrum der Verbindung **67a**, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht.<sup>[28]</sup>

## 6 Experimenteller Teil

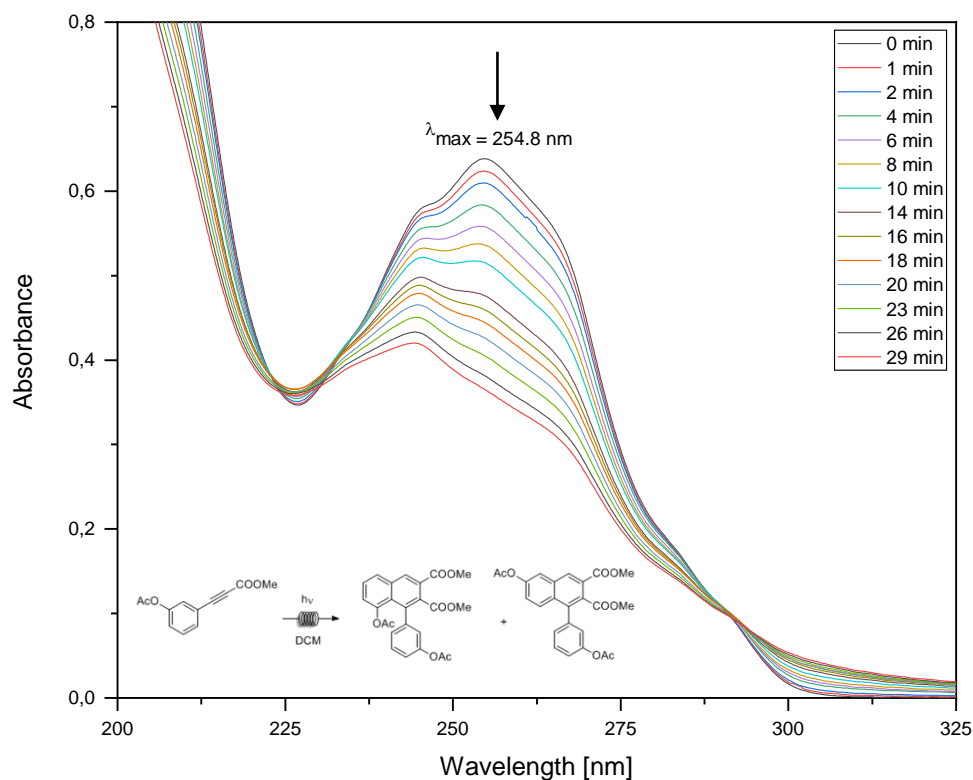


Abbildung 132: Bestrahlungsspektrum der Verbindung 67b, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup>

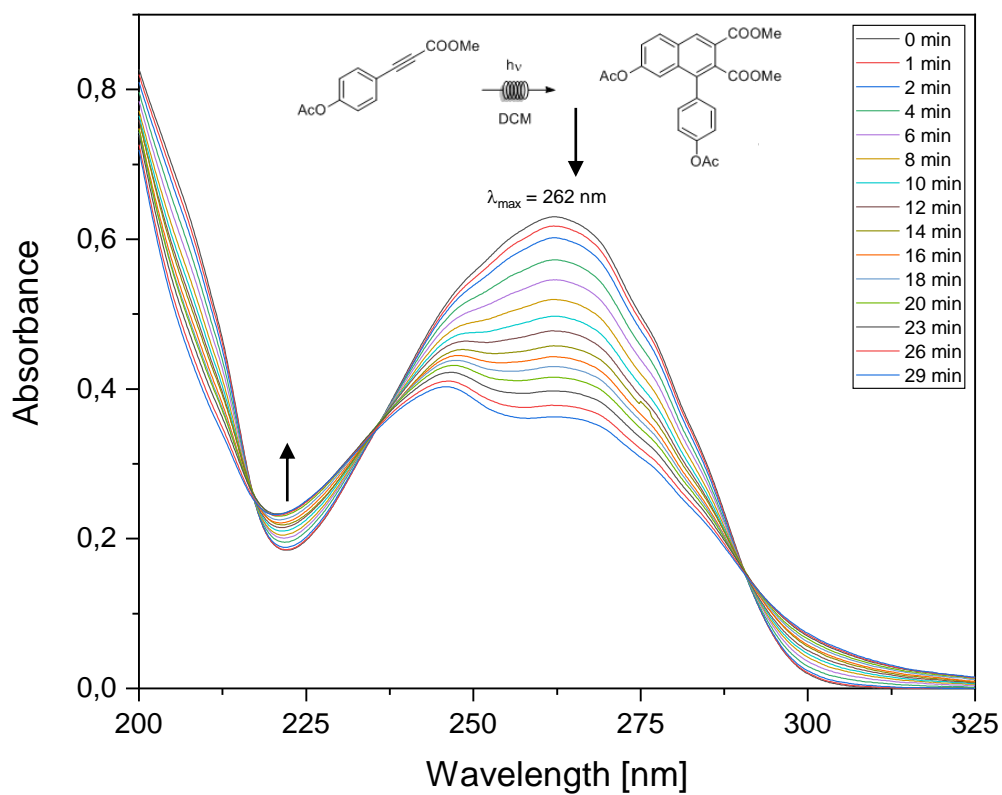


Abbildung 133: Bestrahlungsspektrum der Verbindung 67c, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup>

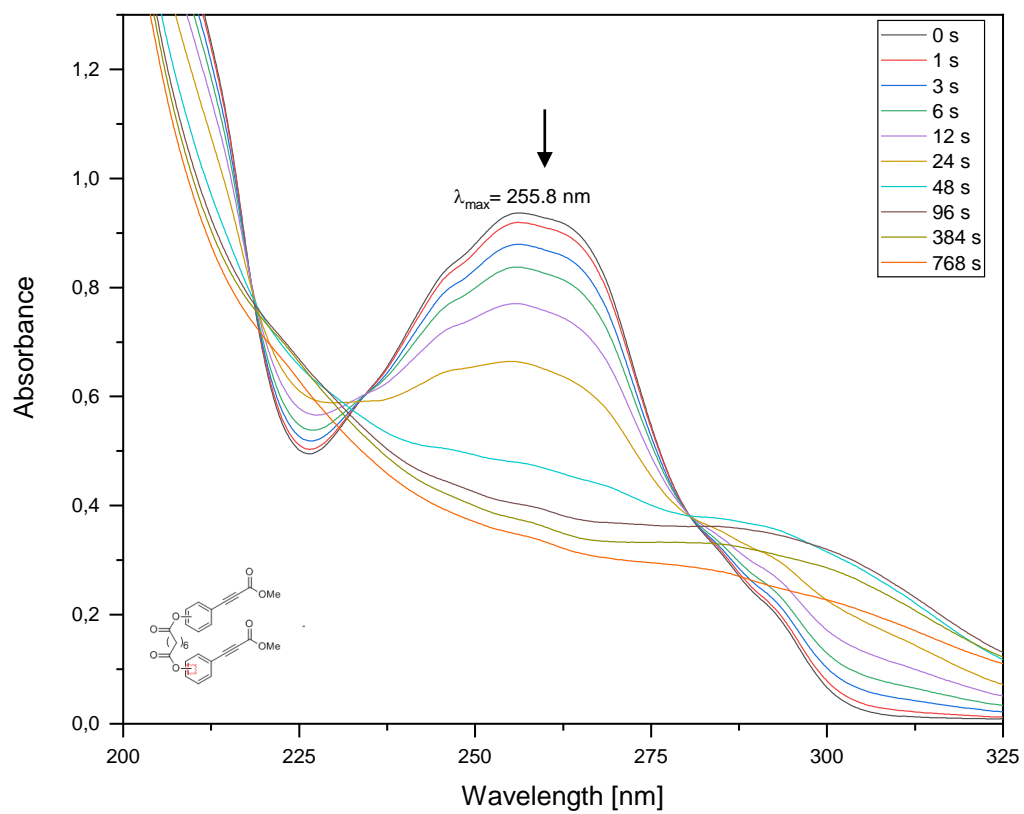


Abbildung 134: Bestrahlungsspektrum der Verbindung 77a, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup>

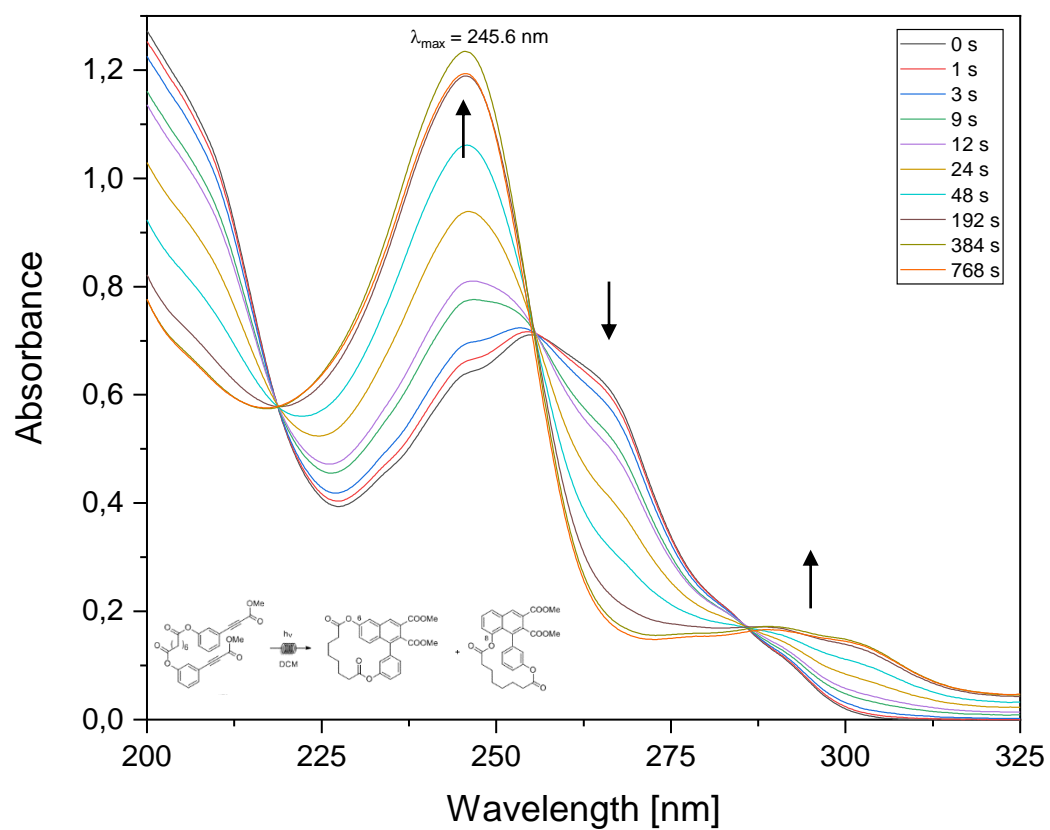


Abbildung 135: Bestrahlungsspektrum der Verbindung 77b, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. [28]

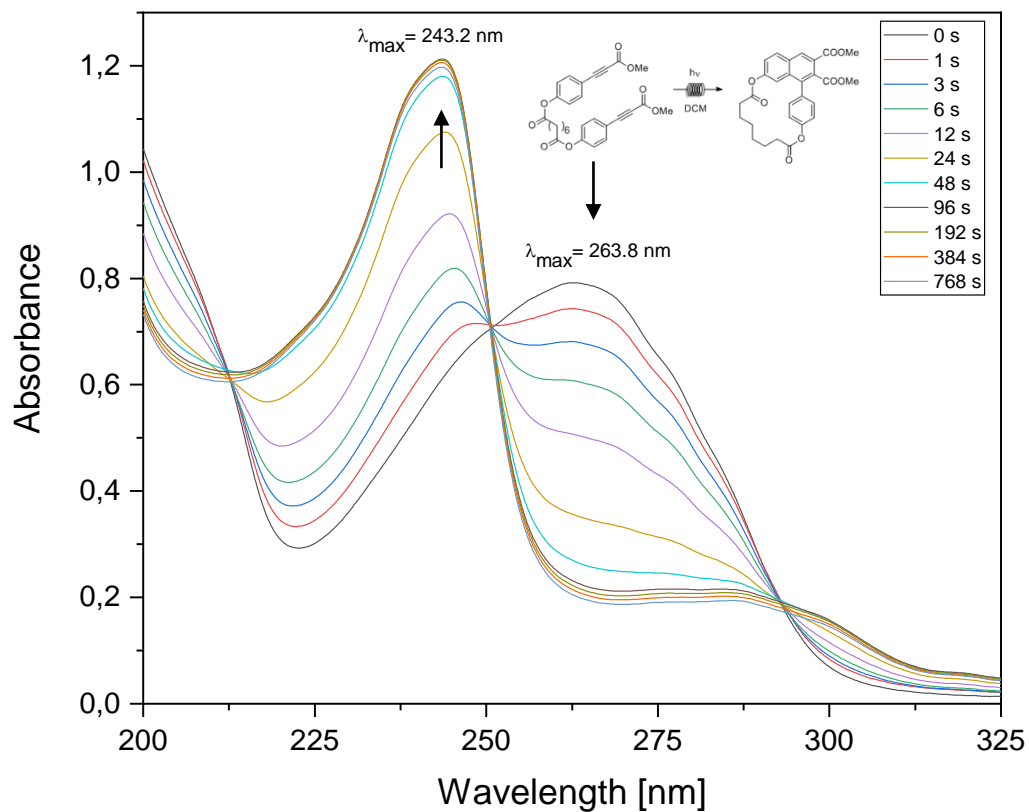


Abbildung 136: Bestrahlungsspektrum der Verbindung 77c, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup>

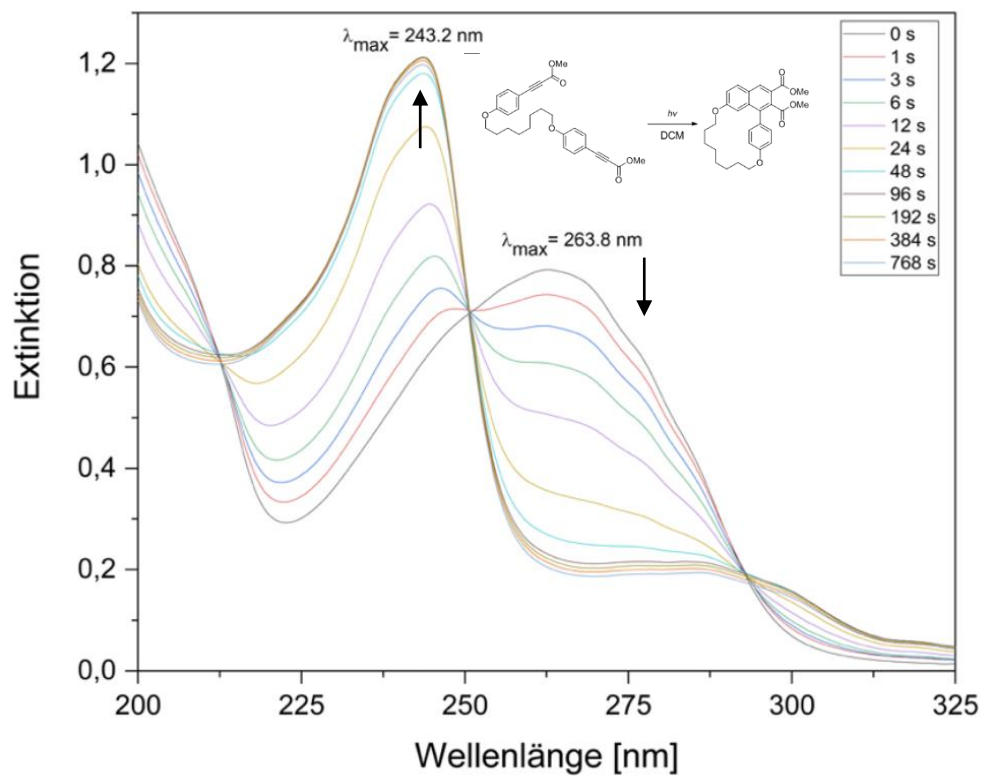


Abbildung 137: Bestrahlungsspektrum der Verbindung 91, gemessen in Acetonitril.

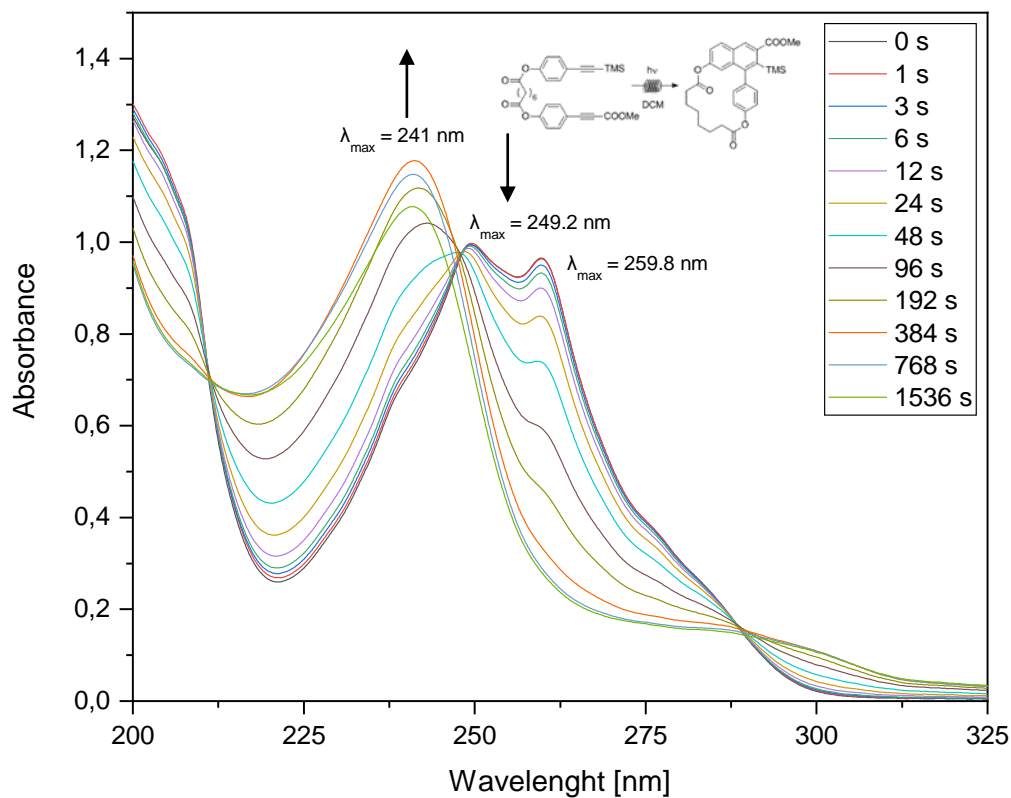


Abbildung 138: Bestrahlungsspektrum der Verbindung **141**, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

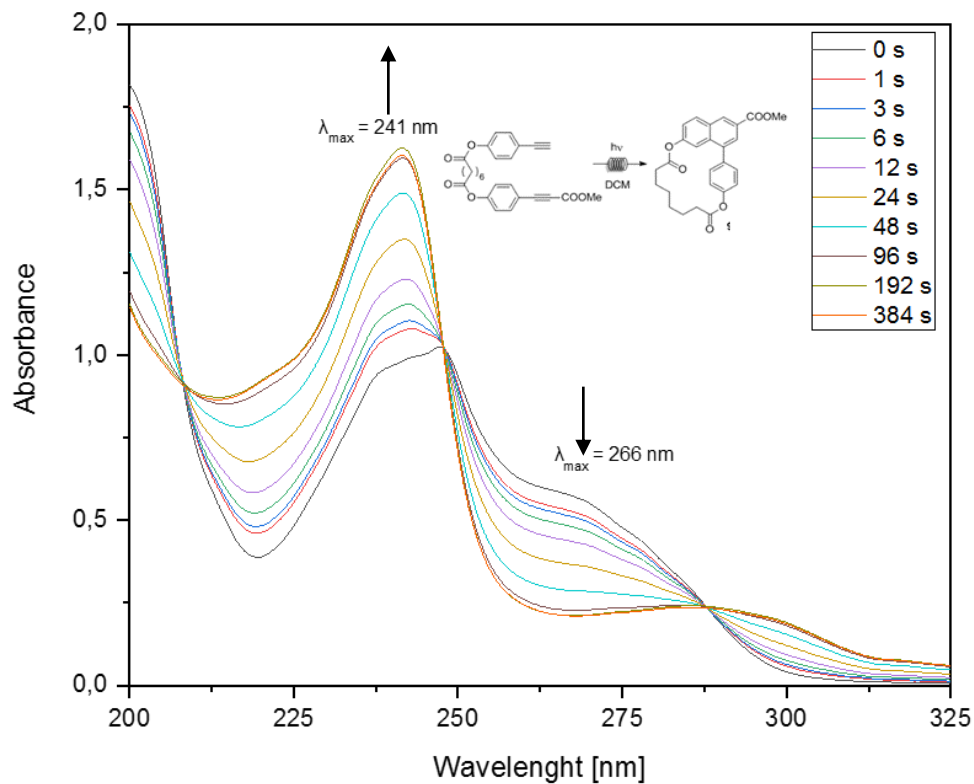


Abbildung 139: Bestrahlungsspektrum der Verbindung **142**, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

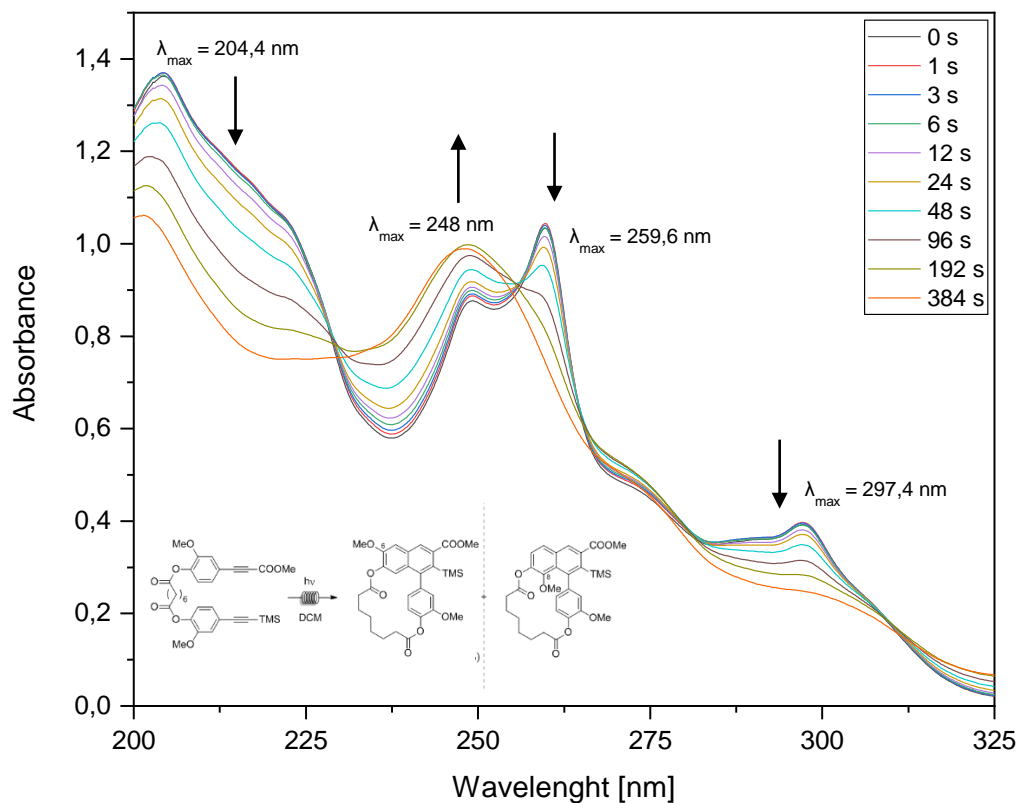


Abbildung 140: Bestrahlungsspektrum der Verbindung **166**, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

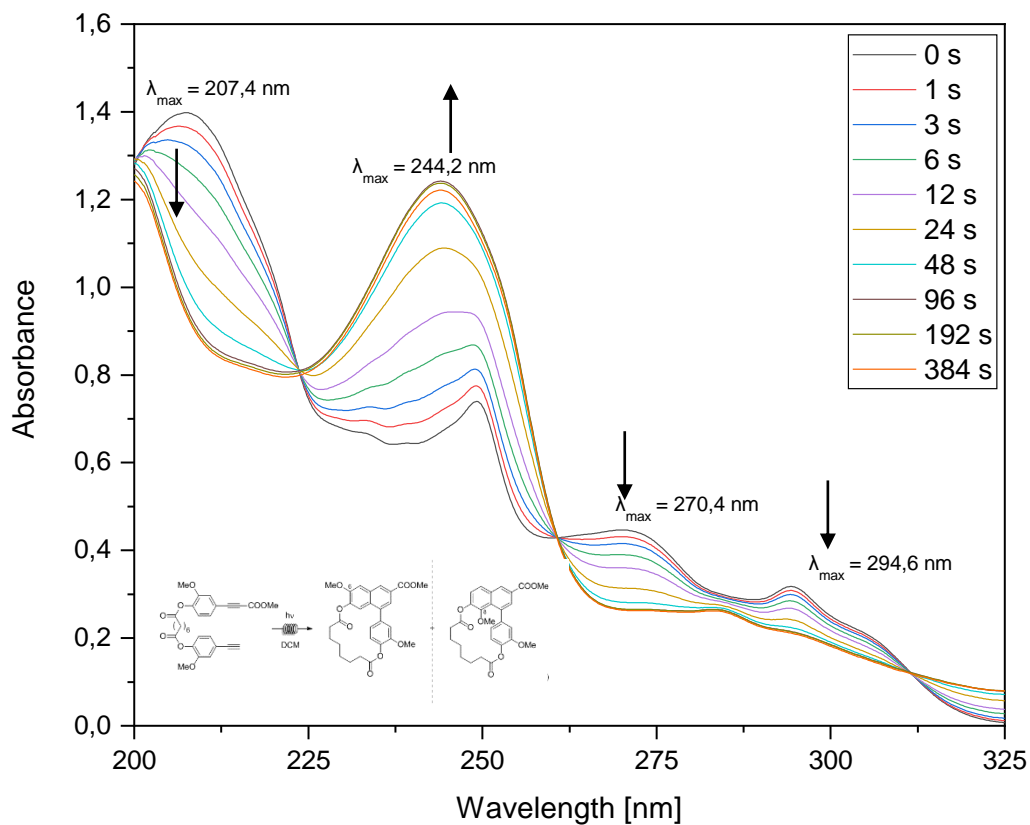


Abbildung 141: Bestrahlungsspektrum der Verbindung **169**, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>



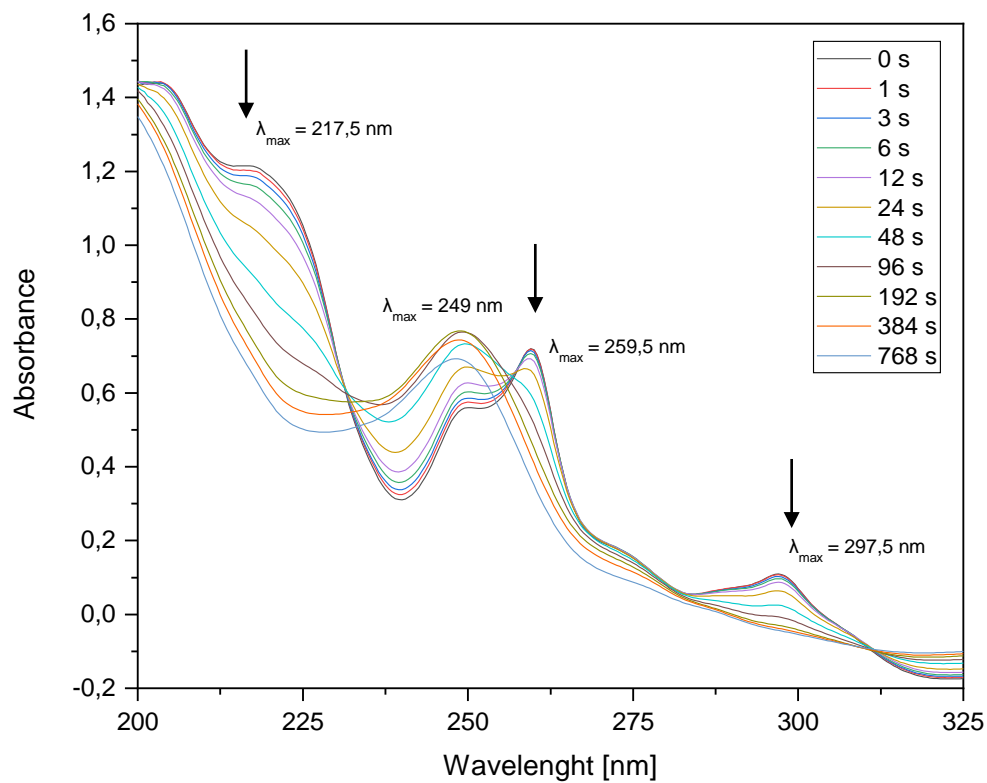


Abbildung 142: Bestrahlungsspektrum der Verbindung 173, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

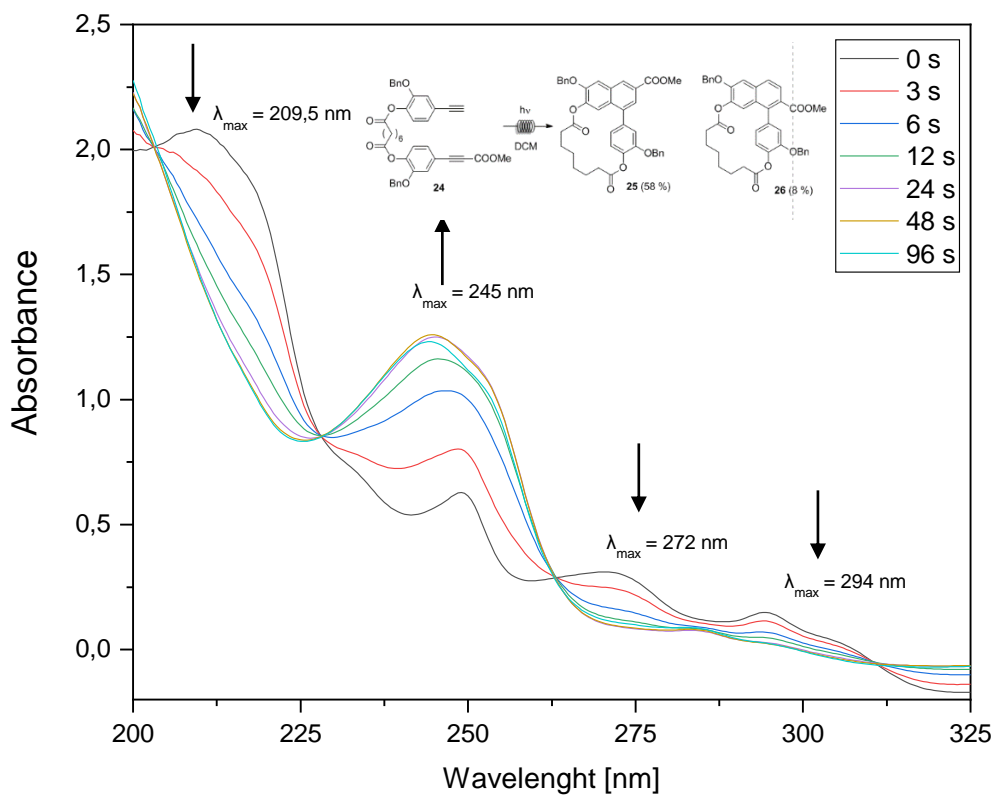


Abbildung 143: Bestrahlungsspektrum der Verbindung 174, gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht.<sup>[182]</sup>

## 6.4.2 Phosphoreszenzspektren

Alle Phosphoreszenzspektren wurden in einer EPA-Matrix bei 77 K mit einem Fluoromax 4 (Horiba-Jobin-Yvon)-Spektrometer gemessen. Die Bestimmung der Triplettenergien erfolgte über die kurzweiligste Bande des Emissionsspektrums unter Verwendung des Wendepunkts.

$$E_T = \frac{hc}{\lambda}$$

$$E_T \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right] = \frac{28566.24178 \left[ \frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right]}{\lambda \text{ [nm]}}$$

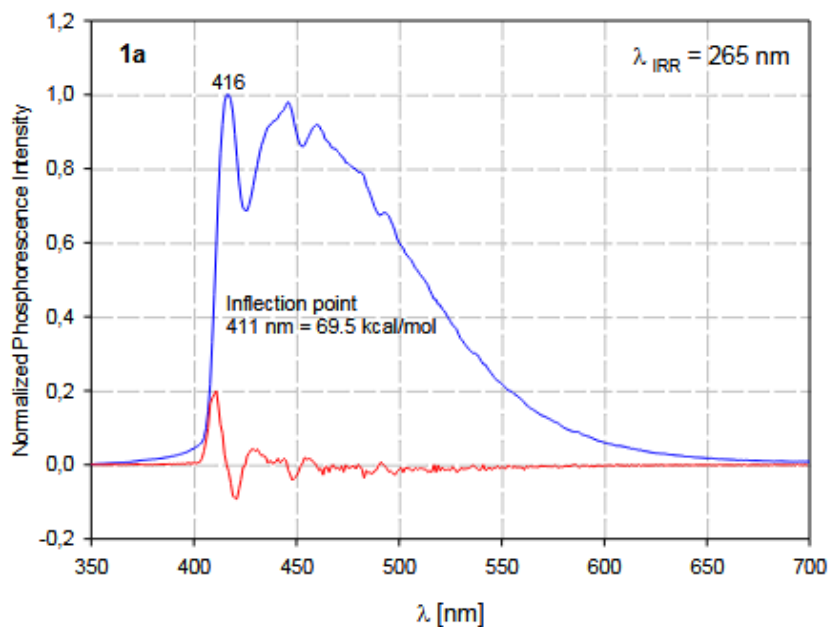


Abbildung 144: Phosphoreszenz-Spektrum der Verbindung 77c, Anregungswellenlänge 265 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettenergie wurde der Wendepunkt verwendet. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung.<sup>[108]</sup>

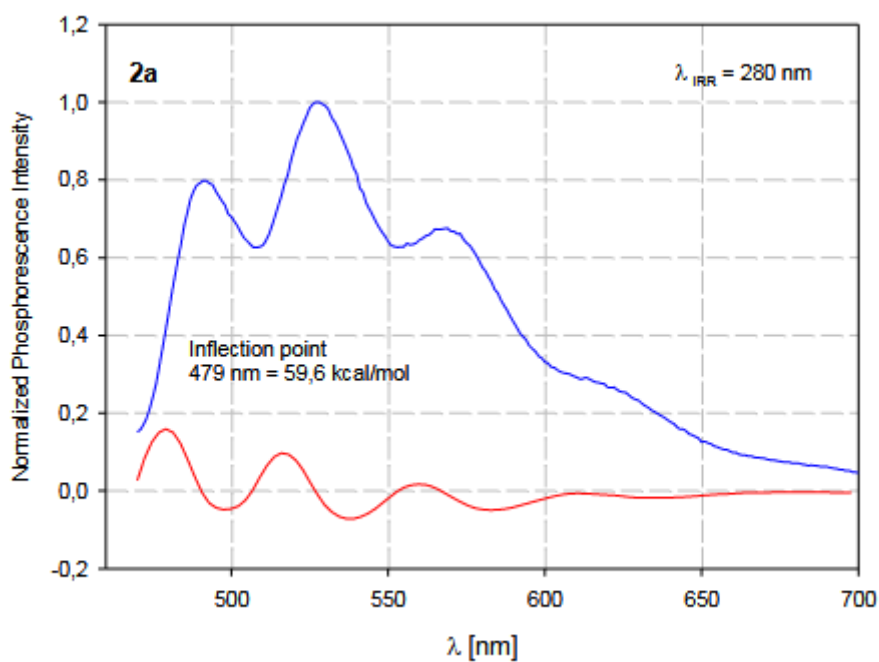


Abbildung 145: Phosphoreszenz-Spektrum der Verbindung **80**, Anregungswellenlänge 280 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettenergie wurde der Wendepunkt verwendet. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung.<sup>[108]</sup>

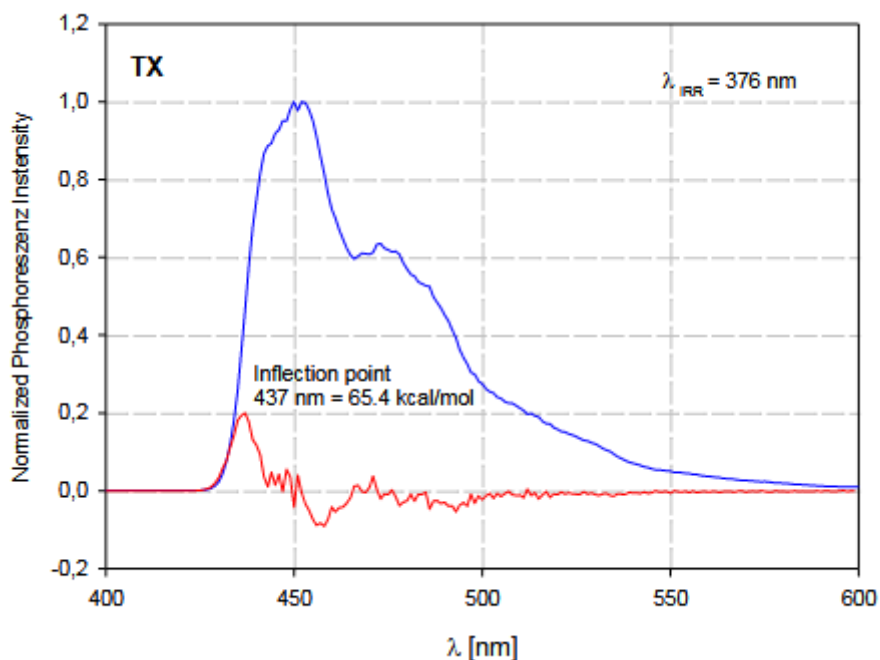


Abbildung 146: Phosphoreszenz-Spektrum des Photosensibilisators Thioxanthon **TX**, Anregungswellenlänge 376 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettenergie wurde der Wendepunkt verwendet. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung.<sup>[108]</sup>

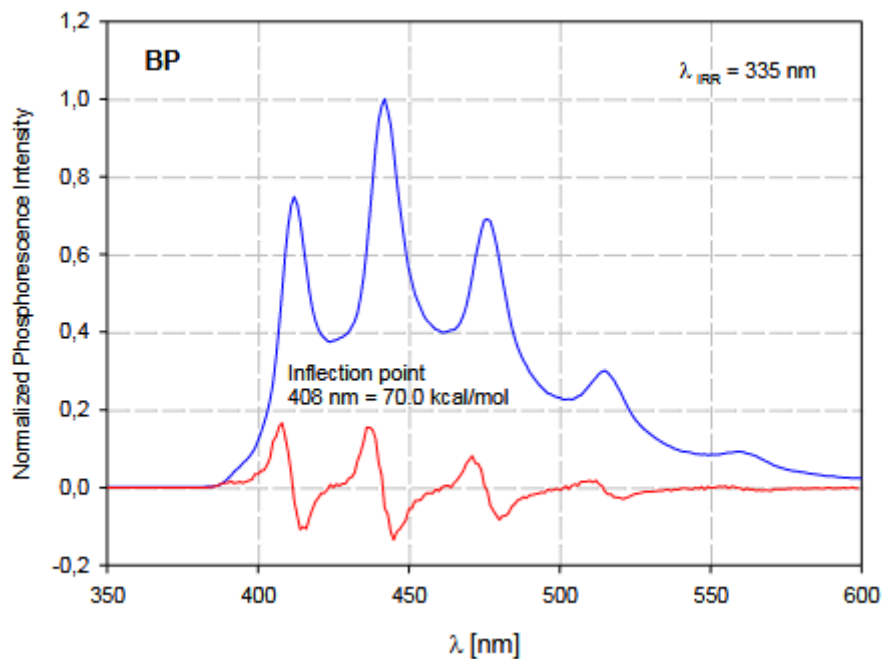


Abbildung 147: Phosphoreszenz-Spektrum des Photosensibilisators Benzophenon **BP**, Anregungswellenlänge 335 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettenergie wurde der Wendepunkt verwendet. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung.<sup>[108]</sup>

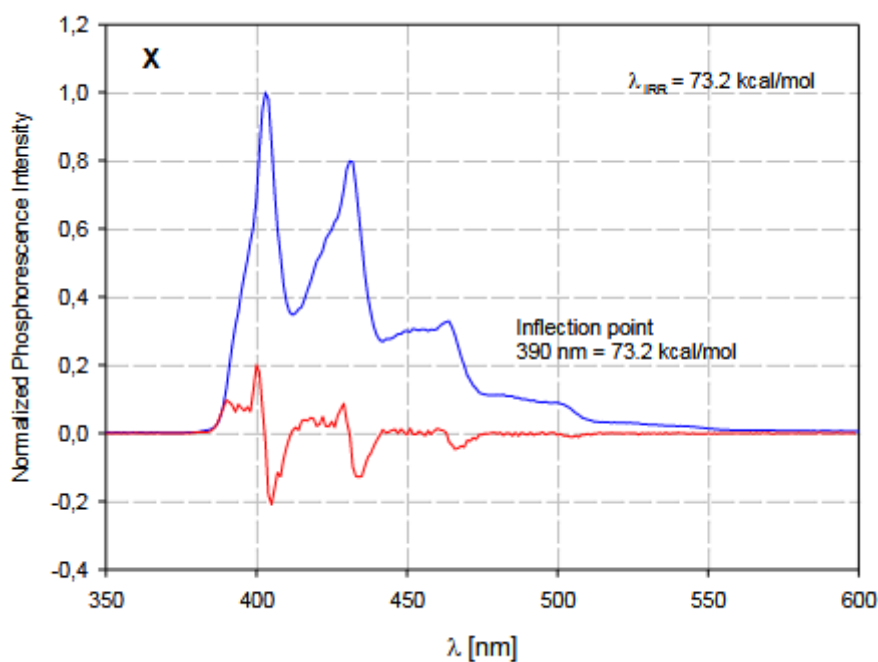


Abbildung 148: Phosphoreszenz-Spektrum des Photosensibilisators Xanthon **X**, Anregungswellenlänge 376 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettenergie wurde der Wendepunkt verwendet. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung.<sup>[108]</sup>

### 6.4.3 HPLC-Elugramme

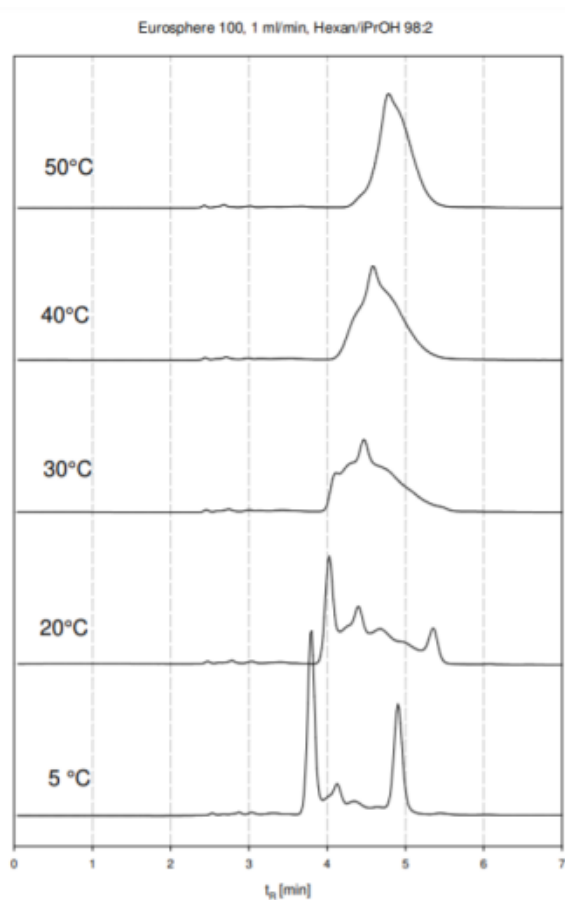


Abbildung 149: Temperaturbedingte Wanderung der Pivaloyl-Schutzgruppe in den Brom-Catechol-Bausteinen **121a** und **121b** unter pH-neutralen Bedingungen. Säule: Eurosphere 100,  $f = 1 \text{ mL/min}$ , mobile Phase: Hexan/iPrOH 98:2.<sup>PP</sup>

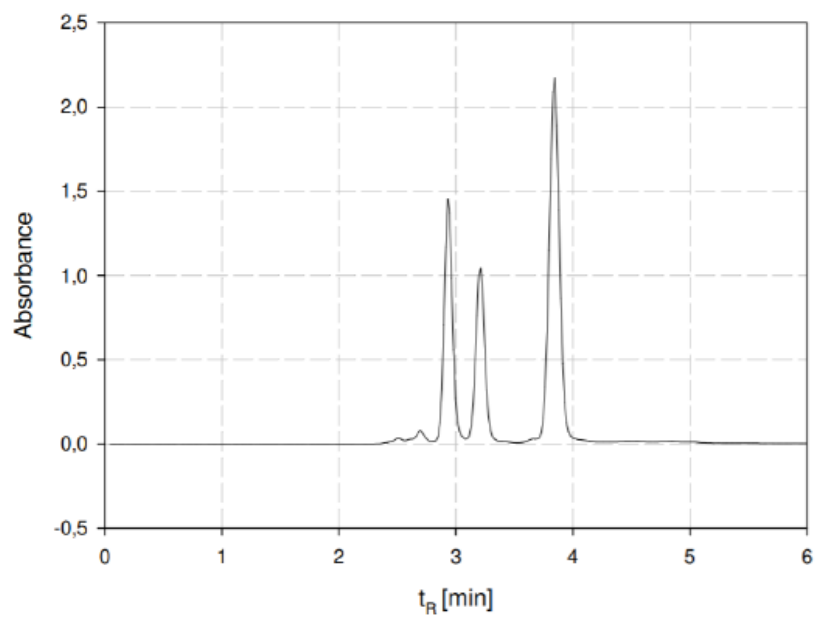


Abbildung 150: Elogramm der triisopropylsilyl-geschützten Halogen-Catechol-Derivate **123a** und **123b**. Das Elogramm zeigt einen dritten Peak, welcher dem Edukt zugeordnet werden konnte. Eurosphere 100, Temperatur 4°C,  $f = 1$  mL/min, mobile Phase: Hexan/ iPrOH 98:2. Unter neutralen Bedingungen und steigenden Temperaturen von bis zu 50 °C wurde keine Silyl-Migration beobachtet.

## 6.5 Berechnungen

### 6.5.1 Geschwindigkeitskonstanten

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rel}}$  (siehe Abschnitt 4.1) wurden aus den experimentell erhaltenen Eduktabbaukurven bestimmt. Folgende Gleichungen wurden verwendet. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm SIGMAPLOT<sup>®</sup> (Fa. SystatSoftware, Inc.).<sup>99</sup>

Die Abbaukurven wurden über folgenden Gleichung angepasst:

$$y = ae^{-bx} + c^{-dx} \quad (a + c = 1)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{APP}}$  wurde wie folgt erhalten:

$$k_{\text{APP}} [t = 0]: \quad k = ab + cd$$

Die relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{rel}}$  wurden durch Division mit  $k_{\text{APP}}$  von **67c** erhalten.

Produkt	a	b	c	d	$k_{\text{APP}}$	$k_{\text{rel}}$
<b>77c</b>	0.6022	0.0821	0.3978	0.0143	0.05513	26.93
<b>77b</b>	0.5202	0.0223	0.4798	0.0026	0.01285	6.28
<b>77a</b>	0.5978	0.0203	0.4022	0.0023	0.01306	6.38
<b>67c</b>	0.2647	0.0069	0.7353	0.0003	0.00205	1.00
<b>67b</b>	0.2529	0.0073	0.7471	0.0004	0.00214	1.05
<b>67a</b>	0.4475	0.0111	0.5525	0.0008	0.00541	2.64

Die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{SENS}}$  (siehe Abschnitt 4.6) wurden aus den Produktaufbaukurven des Produktes **80** in Gegenwart der verschiedenen Photosensibilisatoren

<sup>99</sup> Die Berechnungen wurden von Prof. Dr. Pablo Wessig durchgeführt.

BP, TX und X unter Verwendung der folgenden Gleichungen ermittelt. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm Sigmaplot<sup>®</sup> (Fa. SystatSoftware, Inc.).<sup>rr</sup>

$$y = a(1 - e^{-bx}) \quad y: \text{Ausbeuten } [\%], x: t [\text{s}]$$

$$k_{\text{SENS}} = ab \text{ (Steigung bei } x = 0)$$

Produkt	Sensibilisator	a	b	k <sub>SENS</sub>	ln k <sub>SENS</sub>	ΔE <sub>T</sub> [kcal/mol]
80	BP	95.2	0.0114	1.086	0.0825	+0.5
80	TX	65.7	0.0014	0.092	-2.3860	-4.1
80	X	82.9	0.0795	6.590	1.8856	+3.7

### 6.5.2 Berechnung der Aktivierungsenergie der Benzoyl-Migration

Die Aktivierungsenergie der Benzoyl-Wanderung (**117a** und **117b**) erfolgte über die EYRING-Gleichung. Die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie ΔG<sup>‡</sup> erfolgte wie folgt:

$$k = \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

$$\ln k = \ln \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} - \frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

$$\left( \ln k - \ln \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \right) = -\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}$$

$$\left( \ln k - \ln \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \right) \cdot R \cdot T = -\Delta G^\ddagger$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}$$

$$k = 4.977 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\text{s}}^{\text{ss}}$$

$$T = 6^\circ\text{C} = 279.15 \text{ K}$$

<sup>rr</sup> Die Berechnungen wurden von Prof. Dr. PABLO WESSIG durchgeführt.

<sup>ss</sup> k wurde mit dem Programm DXplorer von O. TRAPP mit dem Chromatogramm der Benzoyl-Migration bei einer Temperatur von 6 °C ermittelt.



## 6 Experimenteller Teil

---

BOLTZMANN-Konstante

$$R = 8.314 \frac{Kg \cdot m^2}{s^2 \cdot mol \cdot K}$$

Universelle Gaskonstante

Gleichgewichtskonstante

$$h = 6.616 \cdot 10^{-34} J \cdot s$$

PLANCK'SCHENS Wirkungsquantum

Temperatur

$$k = 1$$

Transmissionskoeffizient

$$\Delta G^\ddagger = 85772 \frac{J}{mol} = 20.5 \frac{kcal}{mol}$$

### 6.6 Synthesevorschriften

#### 6.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift (ASV)

##### 6.6.1.1 ASV1

###### Synthesevorschrift zur Acetyl-Schützung:

Das entsprechende Phenol wird in trockenem DCM vorgelegt und mit TEA und Ac<sub>2</sub>O versetzt. Die Reaktionslösung wird anschließend 1 Tag lang bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit 1 M HCl (aq.) gequenchet und mit DCM (2x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Alle flüchtigen Verbindungen werden im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. Die acetylgeschützte Verbindung wird erhalten.

##### 6.6.1.2 ASV2

###### Synthesevorschrift der Kreuzkupplungsreaktion unter SONOGASHIRA-Bedingungen:

Das Aryliodid wird in trockenem THF in einem Dreihalskolben vorgelegt. Die Reaktionslösung wird anschließend, bei RT, mit K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CuI und PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> versetzt. Über eine Spritzenpumpe wird das in THF gelöste Methylpropiolat tropfenweise (0,5 mL/min), bei 65 °C, zur Lösung zugegeben und bis zum vollständigen Umsatz gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, um das gewünschte Produkt zu erhalten.

##### 6.6.1.3 ASV3

###### Synthesevorschrift zur Spaltung der Phenolester:

Der Phenolester wird in MeOH suspendiert, und mit frisch gemahlenen NaOH versetzt. Die Reaktion wird anschließend etwa 30 Minuten lang bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Bei vollständigem Umsatz wird die Reaktion durch Zugabe von 1 M HCl-Lösung (aq.) abgebrochen und mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach beendeter Reaktion werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das

Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wodurch das gewünschte Produkt erhalten wird.

### 6.6.1.4 ASV4

#### Synthesevorschrift zur photochemischen Bestrahlung unter Flow-Bedingungen:

Das Photoedukt wird in DCM gelöst. Je nach Reaktion wird die Lösung zusätzlich mit 1 äq. eines Triplettensensibilisators versetzt. Die Lösung wird anschließend unter Durchflussbedingungen mit einer präparativen HPLC-Pumpe durch den Bestrahlungsreaktor befördert. Dabei wird die Reaktionslösung mit der entsprechenden UV-Quelle (genauere Angaben sind den spezifischen Synthesevorschriften zu entnehmen) bestrahlt. Nach beendeter Reaktion werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wodurch das gewünschte Produkt erhalten wird.

### 6.6.1.5 ASV5

#### Synthesevorschrift zur Veresterung unter STEGLICH-Bedingungen:

Die Carbonsäure und das entsprechende Phenol werden in einem Schlenkrundkolben vorgelegt und in trockenem DCM gelöst. Die Reaktionslösung wird anschließend mit DIC und DMAP versetzt und bis zu 3 Tage lang bei 50 °C gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird die Reaktionslösung über ein Celitepad filtriert und mit DCM gewaschen. Abschließend werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wodurch das gewünschte Produkt erhalten wird.

### 6.6.1.6 ASV6

#### Synthesevorschrift zur Darstellung der Monoester mit Korksäureanhydrid:

Das entsprechende Phenol und das Korksäureanhydrid werden in einem Schlenkrundkolben vorgelegt und in trockenem DCM gelöst. Im nächsten Schritt wird die Reaktionslösung mit TEA versetzt und unter Rückfluss gekocht. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Reaktion wird anschließend mit 1 M HCl-Lösung (aq.) abgebrochen und mit EE extrahiert. Nach der Phasentrennung, wird die organische Phase ein Mal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Abschließend werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum

entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wodurch das gewünschte Produkt erhalten wird.

### 6.6.1.7 ASV7

#### Synthesevorschrift zur Darstellung der asymmetrischen Diester unter YAMAGUCHI-Bedingungen:

Die entsprechende Monocarbonsäure wird in einem Schlenkrundkolben vorgelegt und in trockenem THF gelöst. Die Reaktionslösung wird mit trockenem TEA und 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid versetzt. Die entgaste Lösung wird dann zwei Stunden lang bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach der Bildung des Aktivesters wird die Reaktionslösung auf 75° C erhitzt und das Phenol und DMAP, gelöst in trockenem THF, wird innerhalb einer Stunde über eine Spritze zum Reaktionsgemisch zugegeben. Der Reaktionsverlauf wird erneut dünnschichtchromatographisch verfolgt. Die Reaktion wird durch die Zugabe einer gesättigten Ammoniumchloridlösung beendet. Die Extraktion erfolgt mit DCM. Die vereinigten organischen Phasen werden mit einer Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Abschließend werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wodurch das gewünschte Produkt erhalten wird.

### 6.6.1.8 ASV8

#### Synthesevorschrift zur Schützung von Phenolen als Silylether:

Das entsprechende Phenol wird zusammen mit Imidazol in einem Schlenkrundkolben vorgelegt und in DMF gelöst. Unter Schutzgasgegenstrom wird zur Reaktionslösung das entsprechende Chlorsilan zugetropft. Die Lösung wird anschließend 10 Stunden bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Das Reaktionsgemisch wird nach beendeter Reaktion auf Eis gegossen und mit PE extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Abschließend werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wodurch das gewünschte Produkt erhalten wird.

### 6.6.1.9 ASV9

#### Synthesevorschrift zur Kerniodierung mit Silbertrifluoracetat:

In einem Zweihalskolben mit aufgesetztem Innenraumthermometer und Tropftrichter wird die zu iodierende Phenolspezies vorgelegt und in trockenem DCM gelöst. Das Reaktionsgemisch wird unter Verwendung eines Eisbads auf 0°C gekühlt. Anschließend wird das Silbertrifluoracetat zugegeben und in der Reaktionslösung suspendiert. Zur Suspension wird das Iod gelöst in DCM über den Tropftrichter langsam innerhalb einer Stunde zugetropft. Aluminiumfolie wird verwendet, um die Reaktionsapparatur vor einfallender Strahlung zu schützen. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Durch die Zugabe einer 10 %-igen Natriumthiosulfatlösung wird die Reaktion abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wird dreimal mit DCM extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Abschließend werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. Gegebenenfalls ist eine weitere Aufreinigung durch Umkristallisation in PE notwendig, um das gewünschte Produkt zu erhalten.

### 6.6.1.10 ASV10

#### Synthesevorschrift zur Kerniodierung mit Natriumiodid und Natriumhypochlorit:

In einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler, Innenraumthermometer und Tropftrichter wird die zu iodierende Spezies in MeOH vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird unter Verwendung eines Kryostats auf -10°C gekühlt. Die Lösung wird anschließend mit NaOH und NaI versetzt und bis zur vollständigen Dissoziation gerührt. Über den Tropftrichter wird anschließend eine 9 %-ige Natriumhypochloritlösung zur Reaktionslösung getropft. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Durch die Zugabe einer 10 %-igen Natriumthiosulfatlösung wird die Reaktion abgebrochen. Bei einer Temperatur von 0°C wird das Gemisch mit einer 6 M HCl-Lösung (aq.) versetzt. Die Lösung wird mit DCM extrahiert und die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Abschließend werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. Gegebenenfalls ist eine weitere Aufreinigung durch Umkristallisation in PE notwendig, um das gewünschte Produkt zu erhalten.

### 6.6.1.11 ASV11

#### Synthesevorschrift zur Abspaltung der TMS-Gruppe:

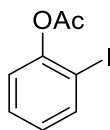
Der TMS-geschützte Reaktant wird in einem Rundkolben vorgelegt und in einem DMF/Wasser Gemisch im Verhältnis 10:1 gelöst. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Kaliumfluorid versetzt und zwei Stunden lang bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung nochmals mit Wasser verdünnt und mit EE extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Abschließend werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wodurch das gewünschte Produkt erhalten wird.

### 6.6.1.12 ASV12

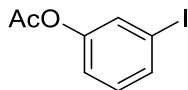
#### Synthesevorschrift zur Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub>:

In einem Schlenkrundkolben wird das zu reduzierende Edukt vorgelegt und in trockenem THF gelöst. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Eisbads auf 0 °C abgekühlt und anschließend wird das LiAlH<sub>4</sub> portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für drei Stunden bei RT gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Gegebenfalls wird das Reaktionsgemisch unter Rückfluss gekocht. Nach beendeter Reaktion erfolgt die Zugabe von Wasser. Die Lösung wird mit 1 M HCl-Lösung (aq.) angesäuert und mit DCM extrahiert und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Abschließend werden alle flüchtigen Verbindungen im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt, wodurch das gewünschte Produkt erhalten wird.

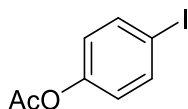
## 6.6.2 Spezifische Synthesevorschriften

2-Iodphenylacetat (**66a**)

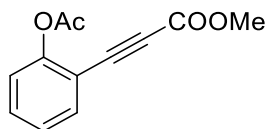
Ac<sub>2</sub>O (2.44 mL, 25.85 mmol), 2-Iodphenol **65a** (4.74 g, 21.54 mmol), TEA (4.48 mL, 32.32 mmol), trockenes DCM (20 mL) wurden wie in ASV1 beschrieben umgesetzt. Das gewünschte Produkt **66a** (5.12 g, 19.52 mmol, 91 %) wurde als gelbliches Öl isoliert. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.83 (dd, *J* = 7.9, 1.5 Hz, 1H), 7.40 – 7.32 (m, 1H), 7.10 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 7.02 – 6.93 (m, 1H), 2.36 (s, 3H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.7, 151.3, 139.5, 129.5, 127.7, 123.1, 90.6, 21.3. HRMS (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>I 261.9491 [M]<sup>+</sup>, gefunden: 261.9498. IR (ATR): 1766, 1464, 1439, 1366, 1181, 1018, 904, 749 cm<sup>-1</sup>.

3-Iodphenylacetat (**66b**)

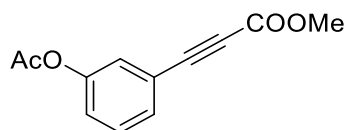
Ac<sub>2</sub>O (2.22 mL, 23.45 mmol), 3-Iodphenol **65b** (4.3 g, 19.54 mmol), TEA (4.06 mL, 29.32 mmol), trockenes DCM (20 mL) wurden wie in ASV1 beschrieben umgesetzt. Das gewünschte Produkt **66b** (5.12 g, 19.73 mmol, quant.) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 32.4 - 34.6 °C. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.57 (dt, *J* = 7.2, 1.7 Hz, 1H), 7.47 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H), 7.14 – 7.06 (m, 2H), 2.29 (s, 3H). <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.1, 151.0, 135.1, 130.9, 130.8, 121.3, 93.6, 21.1. HRMS (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>I 261.9491 [M]<sup>+</sup>; gefunden: 261.9488. IR (ATR): 1762, 1576, 1466, 1419, 1367, 1182, 1160, 1009, 997, 921, 893, 869, 827, 773, 696 cm<sup>-1</sup>.

4-Iodphenylacetat (**66c**)

Ac<sub>2</sub>O (2.11 mL, 22.31 mmol), 4-Iodphenol **65c** (4.09 g, 18.59 mmol), TEA (3.87 mL, 27.89 mmol), dry DCM (20 mL) wurden wie in ASV1 beschrieben umgesetzt. Das gewünschte Produkt **66c** (4.83 g, 18.43 mmol, quant.) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 35.0 - 36.4 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70 – 7.66 (m, 2H), 6.89 – 6.84 (m, 2H), 2.29 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.9, 150.4, 138.4, 123.8, 89.8, 21.1. **HRMS** (EI) m/z: berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>I 261.9491 [M]<sup>+</sup>; gefunden: 261.9489. **IR** (ATR): 1746, 1478, 1369, 1209, 1188, 1163, 1097, 1052, 1017, 1017, 937, 912, 835, 789, 497 cm<sup>-1</sup>.

Methyl-3-(2-Acetoxyphenyl)propiolat (**67a**)

Iodphenylacetat **66a** (3 g, 11.45 mmol), trockenem THF (65 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (3.16, 22.90 mmol), CuI (87.21 mg, 457.93 μmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (321.43 mg, 457.93 μmol) und Methylpropiolat (4.2 mL, 45.79 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das gewünschte Produkt **67a** (1.77 g, 8.13 mmol, 71 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 42.0 -44.9 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.59 (dd, *J* = 7.7, 1.6 Hz, 1H), 7.49 – 7.44 (m, 1H), 7.26 – 7.22 (m, 1H), 7.14 (dd, *J* = 8.2, 1.1 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.37 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.9, 154.1, 153.2, 134.2, 132.1, 126.1, 122.7, 114.1, 84.9, 81.4, 52.9, 20.8. **HRMS** (EI) m/z: berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> 218.0579 [M]<sup>+</sup>; gefunden: 218.0575. **IR** (ATR): 2227, 1765, 1708, 1486, 1302, 1265, 1172, 1102 cm<sup>-1</sup>.

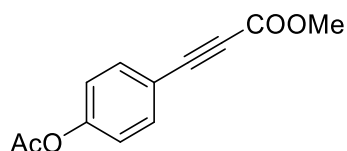
Methyl-3-(3-Acetoxyphenyl)propiolat (**67b**)

Iodphenylacetat **66b** (1.8 g, 6.87 mmol), trockenes THF (30 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.9 g, 13.74 mmol), CuI (52.33 mg, 274.76 μmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (192.86 mg, 274.76 μmol) and Methylpropiolat



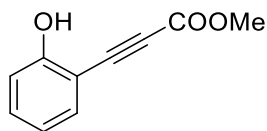
(2.52 mL, 27.48 mmol) gelöst in THF (5 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das gewünschte Produkt **67b** (964.2 mg, 4.42 mmol, 65 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 42.6-43.9 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.46 – 7.43 (m, 1H), 7.42 – 7.34 (m, 1H), 7.35 – 7.29 (m, 1H), 7.19 (ddd, *J* = 8.1, 2.4, 1.2 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 2.30 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 169.1, 154.3, 150.6, 130.5, 129.8, 126.1, 124.5, 120.9, 85.2, 80.9, 53.0, 21.1. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> 218.0579 [M]<sup>+</sup>, gefunden: 218.0581. **IR** (ATR): 2223, 1766, 1705, 1480, 1434, 1371, 1299, 1219, 1183, 1143, 1015, 943, 747, 736 cm<sup>-1</sup>.

#### Methyl-3-(4-Acetoxyphenyl)propiolat (**67c**)



Iodphenylacetat **66c** (2.0 g, 7.63 mmol), trockenem THF (30 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.11 g, 15.26 mmol), CuI (58.14 mg, 305.29 μmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (214.28 mg, 305.29 μmol) and Methylpropiolat (2.8 mL, 30.53 mmol) gelöst in THF (5 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das gewünschte Produkt **67c** (1.18 g, 5.41 mmol, 71 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 89 - 92 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.61 – 7.57 (m, 2H), 7.14 – 7.10 (m, 2H), 3.82 (s, 3H), 2.29 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.8, 154.4, 152.4, 134.4, 122.2, 117.1, 85.7, 80.5, 52.9, 21.1. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> 218.0579 [M]<sup>+</sup>, gefunden: 218.0582. **IR** (ATR): 2225, 1749, 1707, 1596, 1494, 1433, 1366, 1295, 1186, 1162, 1102, 1009, 906, 853, 744 cm<sup>-1</sup>.

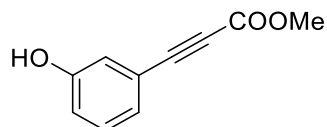
#### Methyl-3-(2-Hydroxyphenyl)propiolat (**68a**)



(Acetoxyphenyl)propiolat **67a** (293.6 mg, 1.35 mmol), MeOH (5 mL), NaOH (53.82 mg, 1.35 mmol) wurden gemäß ASV3 umgesetzt. Das gewünschte Produkt **68a** (233.1 mg, 1.32 mmol, 98 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 80.9 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.46 (dd, *J* = 7.7, 1.7 Hz, 1H), 7.40 – 7.35 (m, 1H), 6.98 (dd, *J* = 8.9, 1.0 Hz, 1H), 6.94 – 6.89 (m, 1H), 6.12 (s, 1H), 3.86 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 158.9, 154.4, 133.6,

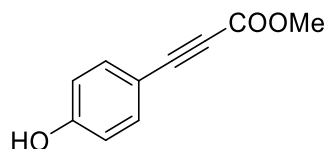
133.3, 120.8, 115.9, 106.0, 87.0, 82.0, 53.1. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{10}H_8O_3$  176.0473  $[M]^+$ ; gefunden: 176.0478. **IR** (ATR): 3374, 2226, 1687, 1675, 1438, 1316, 1214, 1172, 1157  $cm^{-1}$ .

Methyl-3-(3-Hydroxyphenyl)propiolat (**68b**)

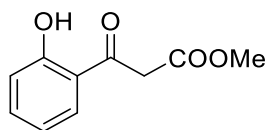


(Acetoxyphenyl)propiolat **67b** (450.0 mg, 2.06 mmol), MeOH (5 mL), NaOH (82.48 mg, 2.06 mmol) wurden gemäß ASV3 umgesetzt. Das gewünschte Produkt **68b** (358.5 mg, 2.03 mmol, 97 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 77.1 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.26 – 7.22 (m, 1H), 7.15 (dt,  $J = 7.7, 1.2$  Hz, 1H), 7.08 – 7.02 (m, 1H), 6.99 – 6.91 (m, 1H), 5.48 (s, 1H), 3.85 (s, 3H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  155.8, 155.1, 130.0, 125.6, 120.4, 119.5, 118.6, 86.9, 80.0, 77.4, 77.1, 76.8, 53.2. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{10}H_8O_3$  176.0473  $[M]^+$ ; gefunden: 176,0477. **IR** (ATR): 3336, 2220, 1682, 1575, 1439, 1312, 1220, 1156  $cm^{-1}$ .

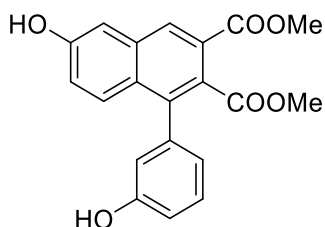
Methyl-3-(4-Hydroxyphenyl)propiolat (**68c**).



(Acetoxyphenyl)propiolat **67c** (600.0 mg, 2.75 mmol), MeOH (5 mL), NaOH (109.98 mg, 2.75 mmol) wurden gemäß ASV3 umgesetzt. Das gewünschte Produkt **68c** (436.2 mg, 2.63 mmol, 96 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 116.1 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.50 – 7.46 (m, 2H), 6.85 – 6.81 (m, 2H), 5.53 (s, 1H), 3.83 (s, 3H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  158.1, 155.1, 135.3, 116.0, 111.5, 87.6, 79.8, 52.9. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{10}H_8O_3$  176.0473  $[M]^+$ ; gefunden: 176.0479. **IR** (ATR): 3409, 2218, 2190, 1675, 1600, 1581, 1511, 1433, 1273, 1200, 1159  $cm^{-1}$ .

Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)-3-oxopropanoate (**69**)

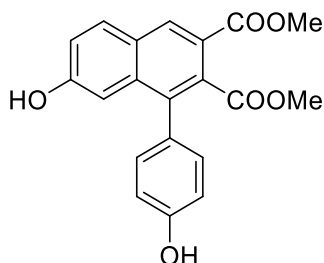
Das Photoedukt **68a** (106.0 mg, 0.6 mmol) gelöst in DCM (30.0 mL, 20 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 0.5 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Verbindung **69** (22.3 mg, 0.114 mmol, 20 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 56-56.5 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 11.83 (s, 1H), 7.66 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.50 (ddd, *J* = 8.7, 7.2, 1.6 Hz, 1H), 7.00 (dd, *J* = 8.7, 1.2 Hz, 1H), 6.92 (ddd, *J* = 8.2, 7.2, 1.2 Hz, 1H), 4.02 (s, 2H), 3.77 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 198.3, 167.4, 162.8, 137.3, 130.4, 119.4, 119.0, 118.8, 52.8, 45.7. **HRMS** (ESI) *m/z*: berechnet für C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub> 195.0657 [M+H]<sup>+</sup>; gefunden: 195.0663. **IR** (ATR): 3379, 2217, 1682, 1593, 1578, 1434, 1311, 1218, 1151, 1165, 938, 784, 681 cm<sup>-1</sup>.

Dimethyl 6-hydroxy-1-(3-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylate (**70**)

Das Photoedukt **68b** (200.0 mg, 1.14 mmol) gelöst in DCM (57.0 mL, 20 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 0.5 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **70** (12.7 mg, 36.04 μmol, 6.5 %) wurde als gelbliches Öl isoliert. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.19 (s, 1H), 7.34 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.24 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 7.09 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 6.99 (dd, *J* = 9.2, 2.5 Hz, 1H), 6.89 (dd, *J* = 7.9, 2.8 Hz, 2H), 6.83 – 6.76 (m, 2H), 6.74 – 6.73 (m, 1H), 3.90 (s, 3H), 3.61 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 170.8, 166.8, 155.6, 155.3, 138.5, 138.0, 133.9, 129.9, 129.5, 128.98, 128.93, 128.0, 124.7, 122.3, 121.2, 117.3, 115.4, 111.0, 52.8, 52.6. **HRMS** (EI) *m/z*:

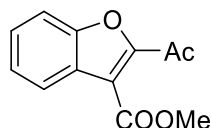
berechnet für  $C_{20}H_{16}O_6$  352.0947  $[M]^+$ ; gefunden: 352.0950. **IR** (ATR): 3394, 2953, 2223, 1717, 1595, 1442, 1391, 1265, 1163, 1054, 910, 787, 733  $cm^{-1}$ .

Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (**71**)



Das Photoedukt **68c** (100.0 mg, 567  $\mu$ mol) gelöst in DCM (29.0 mL, 20 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 0.5 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **71** (22.6 mg, 58.47  $\mu$ mol, 20 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **71** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 248.8-250.6°C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz, MeOD):  $\delta$  8.49 (d,  $J = 3.3$  Hz, 1H), 7.93 – 7.87 (m, 1H), 7.18 (dd,  $J = 8.9, 2.3$  Hz, 1H), 7.13 – 7.08 (m, 2H), 6.92 – 6.88 (m, 2H), 6.86 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 3.91 (s, 3H), 3.60 (s, 3H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz, MeOD):  $\delta$  171.9, 167.8, 159.8, 158.4, 138.0, 137.9, 132.6, 132.5, 132.4, 132.1, 129.0, 128.4, 122.2, 121.0, 115.9, 109.5, 52.8, 52.6. **HRMS** (EI) m/z: berechnet für  $C_{20}H_{16}O_6$  352.0947  $[M]^+$ ; gefunden: 352.0959. **IR** (ATR): 3401, 2956, 2525, 1712, 1688, 1613, 1446, 1310, 1262, 1204, 1167, 1135  $cm^{-1}$ .

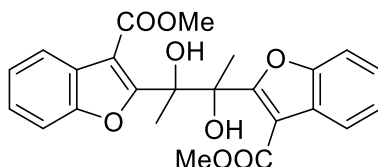
Methyl 3-Acetylbenzofuran-2-carboxylat (**72**)



Das Photoedukt **67a** (73.0 mg, 334.54  $\mu$ mol) gelöst in DCM (16.73 mL, 20 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 0.5 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **72** (8.1 mg, 37.12  $\mu$ mol, 11 %) wurde als gelbliches Öl isoliert.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.95 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.60 – 7.57 (m, 1H), 7.54 – 7.49 (m, 1H), 7.42 – 7.37 (m, 1H), 4.02 (s, 3H), 2.71 (s, 3H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,

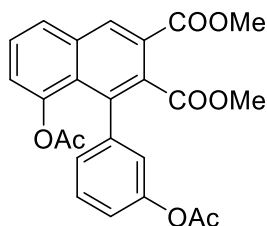
CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  189.4, 163.4, 153.9, 152.1, 128.5, 125.8, 124.9, 123.4, 116.4, 112.3, 52.7, 28.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub> 218.0579 [M]<sup>+</sup>; gefunden: 218.0573. **IR** (ATR): 2956, 2227, 1729, 1572, 1435, 1367, 1286, 1242, 1197, 1130, 1110, 1059, 755 cm<sup>-1</sup>.

Dimethyl-2,2'-(2,3-Dihydroxybutane-2,3-diyl)bis(benzofuran-3-carboxylat) (**73**)



Das Photoedukt **67a** (73.0 mg, 334.54  $\mu$ mol) gelöst in DCM (16.73 mL, 20 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 0.5 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Verbindung **73** wurde in analytischen Spuren als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **73** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 173.2- 175.5°C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  7.91 – 7.89 (m, 2H), 7.50 (d,  $J$  = 1.3 Hz, 2H), 7.34 – 7.30 (m, 6H), 3.61 (s, 6H), 1.76 (s, 6H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  167.0, 166.8, 153.0, 126.0, 125.3, 124.2, 122.8, 111.8, 111.2, 80.3, 52.5, 22.2. **HRMS** (ESI)  $m/z$ : berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>23</sub>O<sub>8</sub> 439.1393; gefunden: 439.1394 [M+H]<sup>+</sup>. **IR** (ATR): 3276, 2956, 2227, 1736, 1682, 1435, 1244, 1216, 1186, 1138, 1107, 1061, 748 cm<sup>-1</sup>.

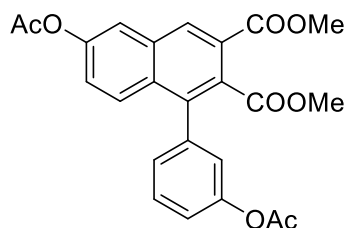
Dimethyl 8-Acetoxy-1-(3-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (**74a**)



Das Photoedukt **67b** (350.0 mg, 1.6 mmol) gelöst in DCM (80.0 mL, 20 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 0.5 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **74a** (17.6 mg, 38.95  $\mu$ mol, 5%) wurde als gelbliches Öl isoliert: **<sup>1</sup>H NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.66 (s, 1H), 7.93 (dd,  $J$  = 8.2, 1.3 Hz, 1H), 7.61 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 7.41 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 7.22 (dd,  $J$  = 7.6, 1.2 Hz, 1H), 7.17 (dt,  $J$  = 7.6, 1.2 Hz, 1H),

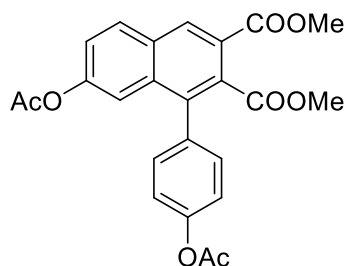
7.13 – 7.10 (m, 1H), 7.06 (t,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.53 (s, 3H), 2.30 (s, 3H), 1.55 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170.1, 169.5, 168.6, 165.7, 150.1, 147.2, 140.5, 134.4, 134.3, 134.0, 132.5, 128.4, 127.7, 127.5, 126.6, 124.5, 124.2, 123.3, 121.2, 52.8, 52.3, 21.2, 20.0. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8$  436.1158 [ $\text{M}^+$ ]; gefunden: 436.1155. IR (ATR): 2955, 2930, 2860, 1765, 1724, 1463, 1434, 1368, 1335, 1192, 1088, 1012, 925  $\text{cm}^{-1}$ .

Dimethyl-6-Acetoxy-1-(3-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (**74b**)



Das Photoedukt **67b** (350.0 mg, 1.6 mmol) gelöst in DCM (80.0 mL, 20 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 0.5 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **74b** (35.33 mg, 80.95  $\mu\text{mol}$ , 10%) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Smp.: 68.8–70.8.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.55 (s, 1H), 7.72 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 7.61 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 7.48 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.29 (dd,  $J = 9.2, 2.3$  Hz, 1H), 7.22 – 7.18 (m, 2H), 7.08 (t,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 2.36 (s, 3H), 2.30 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.3, 168.9, 166.1, 150.5, 149.7, 137.8, 137.6, 133.1, 131.9, 131.3, 131.2, 129.2, 128.7, 127.8, 125.5, 124.5, 123.7, 121.6, 120.0, 52.8, 52.4, 21.3, 21.2. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8$  436.1158 [ $\text{M}^+$ ]; gefunden: 436.1153. IR (ATR): 2951, 1764, 1725, 1450, 1370, 1270, 1197, 1152, 1121, 1052  $\text{cm}^{-1}$ .

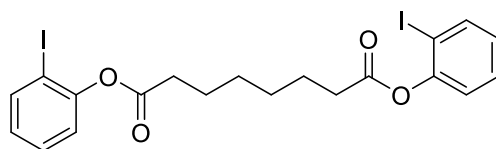
Dimethyl-7-Acetoxy-1-(4-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (**75**)



Das Photoedukt **67c** (1.17 g, 5.36 mmol) gelöst in DCM (268.0 mL, 20 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 0.5 mL/min durch den Reaktor

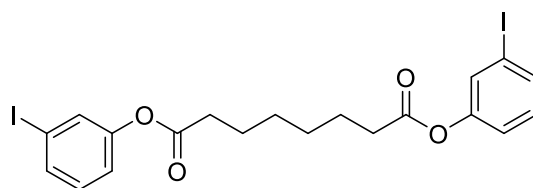
gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **75** (258.8 mg, 593.01  $\mu\text{mol}$ , 22%) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **75** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 58.5–61.8 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.61 (s, 1H), 8.01 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 7.42 – 7.30 (m, 3H), 7.27 – 7.19 (m, 3H), 3.95 (s, 3H), 3.60 (s, 3H), 2.34 (s, 3H), 2.29 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.4, 169.3, 169.1, 166.1, 151.1, 150.7, 137.5, 135.0, 133.7, 132.2, 131.5, 131.4, 131.0, 130.4, 124.4, 123.4, 121.5, 118.0, 52.7, 52.3, 21.3, 21.2. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_8$  436.1158 [ $\text{M}^+$ ]; gefunden: 436.1168. **IR** (ATR): 2958, 1759, 1732, 1722, 1448, 1370, 1180, 1160, 1138, 1044, 1010  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Bis(2-iodphenyl)octanedioat (**76a**)



Iodphenol **65a** (1.0 g, 4.54 mmol), Korksäure (395.8 mg, 2.27 mmol), DIC (879.6  $\mu\text{L}$ , 5.68 mmol), DMAP und trockenes DCM (30 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **76a** (788.0 mg, 1.36 mmol, 60%) wurde als farbloses Öl isoliert.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.83 (dd,  $J = 7.4, 1.5$  Hz, 2H), 7.40 – 7.32 (m, 2H), 7.10 (dd,  $J = 8.0, 1.5$  Hz, 2H), 7.02 – 6.93 (m, 2H), 2.66 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.91 – 1.82 (m, 4H), 1.57 – 1.51 (m, 4H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.3, 151.3, 139.5, 129.5, 127.6, 123.2, 90.6, 34.4, 28.8, 24.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{I}_2$  577.9451 [ $\text{M}^+$ ]; gefunden: 577.9450. **IR** (ATR): 2932, 1759, 1577, 1464, 1439, 1200, 1117, 1018, 749  $\text{cm}^{-1}$ .

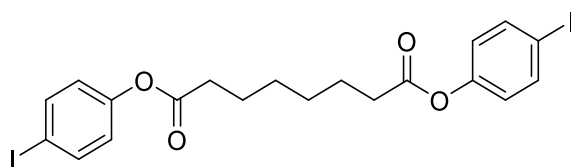
#### Bis(3-Iodphenyl)octanedioat (**76b**)



Iodphenol **65b** (1.1 g, 4.59 mmol), Korksäure (399.1 mg, 2.29 mmol), DIC (886.8  $\mu\text{L}$ , 5.73 mmol), DMAP, und trockenes DCM (20 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das

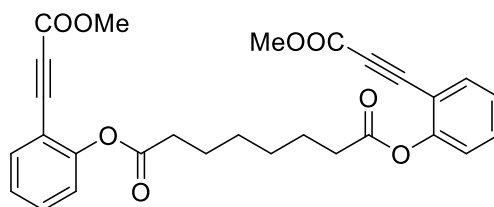
Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **76b** (986.0 mg, 1.71 mmol, 74%) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 69.4 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.56 (dt, *J* = 7.3, 1.6 Hz, 2H), 7.46 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.16–7.03 (m, 4H), 2.56 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.87–1.69 (m, 4H), 1.54–1.40 (m, 4H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 171.8, 151.1, 135.0, 130.9, 130.8, 121.3, 93.6, 34.2, 28.8, 24.7. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>I<sub>2</sub> 577.9451 [M<sup>+</sup>]; gefunden: 577.9458. **IR** (ATR): 2924, 1751, 1741, 1576, 1464, 1196, 1144, 1122, 1053, 780 cm<sup>-1</sup>.

Bis(4-Iodphenyl)octanedioat (**76c**)



Iodphenol **65c** (2.59 g, 11.77 mmol), Korksäure (1.1 g, 5.74 mmol), DIC (1.96 mL, 12.69 mmol), DMAP, und trockenes DCM (20 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **76c** (2.95 g, 5.10 mmol, 89%) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 117–119 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.71 – 7.65 (m, 4H), 6.88 – 6.82 (m, 4H), 2.56 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.83 – 1.72 (m, 4H), 1.51 – 1.42 (m, 4H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 171.8, 150.6, 138.5, 123.8, 89.8, 34.3, 28.8, 24.7. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>I<sub>2</sub> 577.9451 [M<sup>+</sup>]; gefunden: 577.9441. **IR** (ATR): 2940, 1750, 1479, 1327, 1206, 1164, 1129, 1052, 1003, 923, 843 cm<sup>-1</sup>.

Bis-(2-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**77a**)

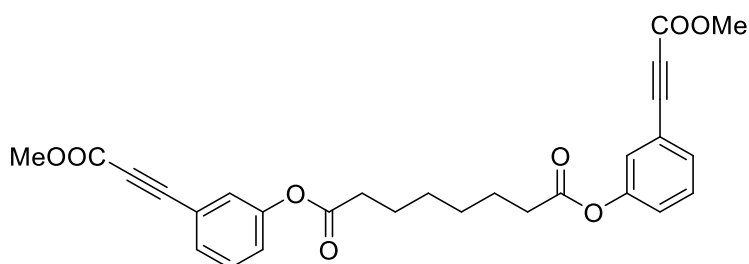


Diiodid **76a** (500.0 mg, 864.78 μmol), trockenes THF (30 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (478.1 mg, 3.46 mmol), CuI (13.18 mg, 69.18 μmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (24.28 mg, 34.59 μmol), und Methylpropiolat (615.5 μL, 6.92 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt.



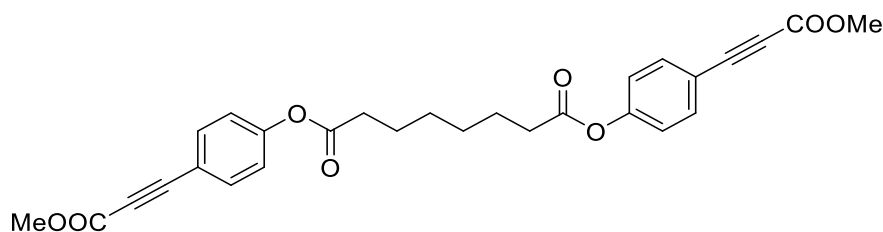
Die Zielverbindung **77a** (138.0 mg, 281.34  $\mu\text{mol}$ , 33 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 79.0 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.60 (dd,  $J = 7.7, 1.7$  Hz, 2H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.26 – 7.21 (m, 2H), 7.14 (dd,  $J = 8.2, 1.1$  Hz, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.66 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.88 – 1.80 (m, 4H), 1.54 – 1.49 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.5, 154.1, 153.1, 134.3, 132.1, 126.0, 122.8, 114.0, 84.8, 81.5, 52.8, 34.1, 28.8, 24.6. **HRMS** (ESI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_8$  490.1706 [ $\text{M} + \text{H}^+$ ]; gefunden: 490.1685. **IR** (ATR): 2931, 2227, 1749, 1700, 1486, 1447, 1302, 1265, 1176, 1096, 920, 762  $\text{cm}^{-1}$ .

Bis-(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**77b**)



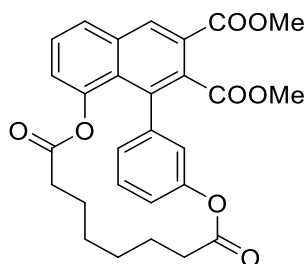
Diiodid **76b** (500.0 mg, 864.78  $\mu\text{mol}$ ), trockenes THF (30 mL),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (478.1 mg, 3.46 mmol), CuI (13.18 mg, 69.18  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (24.28 mg, 34.59  $\mu\text{mol}$ ) und Methylpropiolat (615.5  $\mu\text{L}$ , 6.92 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **77b** (234.0 mg, 477.06  $\mu\text{mol}$ , 55%) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 83.8 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.46 – 7.42 (m, 2H), 7.38 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.32 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H), 7.20 – 7.17 (m, 2H), 3.83 (s, 6H), 2.58 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.83 – 1.74 (m, 4H), 1.52 – 1.46 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.7, 154.3, 150.6, 130.4, 129.8, 126.1, 124.5, 120.9, 85.2, 80.9, 53.0, 34.2, 28.7, 24.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_8$  490.1628 [ $\text{M}^+$ ]; gefunden: 490.1637. **IR** (ATR): 2928, 2218, 1758, 1708, 1578, 1426, 1296, 1211, 1142, 1111, 939, 808, 748, 683  $\text{cm}^{-1}$ .

Bis-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**77c**)



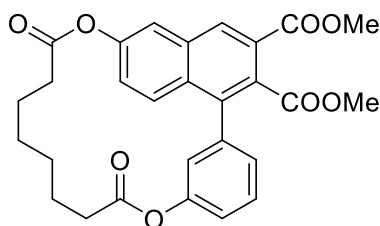
Diiodid **65c** (1.0 g, 1.73 mmol), trockenes THF (60 mL),  $K_2CO_3$  (970.0 mg, 7.02 mmol), CuI (26.6 mg, 139.7  $\mu$ mol),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (50.7 mg, 72.2  $\mu$ mol), und Methylpropiolat (1.25 mL, 14.04 mmol) gelöst in THF (20 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **77c** (467.0 mg, 952.0  $\mu$ mol, 54%) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 83.8°C. **Mp:** 123.9 °C.  **$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.62 – 7.57 (m, 4H), 7.14 – 7.09 (m, 4H), 3.84 (s, 6H), 2.58 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 4H), 1.83 – 1.75 (m, 4H), 1.55 – 1.45 (m, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  171.6, 154.5, 152.6, 134.5, 122.2, 117.1, 85.8, 80.6, 52.9, 34.3, 28.8, 24.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{28}H_{26}O_8$  490.1628 [ $M^+$ ]; gefunden: 490.1633. **IR** (ATR): 2952, 2222, 1752, 1698, 1598, 1494, 1434, 1330, 1292, 1201, 1160, 1119, 929, 844, 747  $cm^{-1}$ .

Dimethyl-4,1<sup>1</sup>-Dioxo-3,1<sup>2</sup>-dioxo-1(1,8)-naphthalena-2(1,3)benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**79b**)



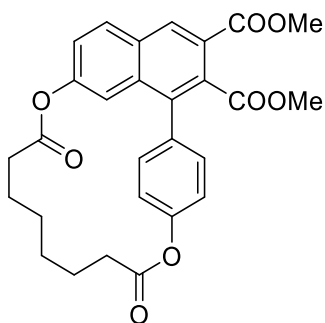
Das Photoedukt **77b** (100.0 mg, 203.8  $\mu$ mol) gelöst in DCM (41.0 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **79b** (10.3 mg, 21.0  $\mu$ mol, 10 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Abtrennung der Spezies **79a** von **79b** stellt sich als nicht trivial heraus, deshalb wurde die Ausbeute mittels quantitativer NMR Experimente bestimmt. Nach mehreren Reinigungszyklen war nicht mehr ausreichend reine Probe vorhanden, um die vollständige Analyse durchzuführen.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.67 (s, 1H), 7.93 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H), 7.84 – 7.81 (m, 1H), 7.59 (t,  $J$  = 7.9 Hz, 1H), 7.39 (t,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 7.20 – 7.16 (m, 2H), 6.99 – 6.96 (m, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 2.80 – 2.65 (m, 2H), 2.49 – 2.39 (m, 2H), 2.04 – 1.99 (m, 2H), 1.80 – 1.74 (m, 2H), 1.09 – 1.02 (m, 4H). **HRMS** (ESI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{28}H_{27}O_8$  491.1706 [ $M + H^+$ ]; gefunden: 491.1724.

Dimethyl 4,1<sup>1</sup>-Dioxo-3,1<sup>2</sup>-dioxo-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylate (**79a**)



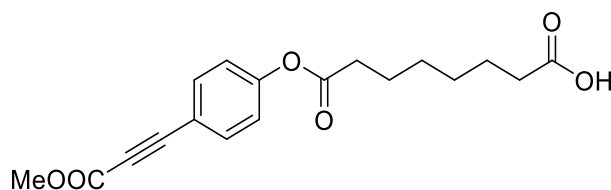
Das Photoedukt **77b** (100.0 mg, 203.8  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (41.0 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **79a** (65.95 mg, 134.45  $\mu\text{mol}$ , 66 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **79a** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 165.9 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.55 (s, 1H), 7.66 (d,  $J = 9.2$  Hz, 1H), 7.64 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 7.61 (dt,  $J = 7.8, 1.3$  Hz, 1H), 7.55 (t,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.26 (dd,  $J = 9.2, 2.5$  Hz, 1H), 7.16 (ddd,  $J = 8.0, 2.5, 1.3$  Hz, 1H), 6.52 (t,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.78 (s, 3H), 2.59 – 2.44 (m, 2H), 2.06 – 1.88 (m, 2H), 1.78 – 1.62 (m, 3H), 1.56 – 1.36 (m, 2H), 1.17 – 0.96 (m, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  173.6, 171.8, 168.9, 165.8, 151.0, 150.8, 137.8, 137.6, 133.9, 133.5, 130.9, 130.6, 130.6, 130.1, 128.7, 126.0, 125.9, 124.2, 121.6, 118.5, 52.9, 52.6, 34.2, 32.1, 28.5, 27.8, 25.5, 24.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> 490.1628 [M<sup>+</sup>]; gefunden: 490.1623. **IR** (ATR): 2944, 1783, 1748, 1732, 1718, 1452, 1269, 1233, 1208, 1152, 1091, 1047, 966 cm<sup>-1</sup>.

Dimethyl 4,1<sup>1</sup>-Dioxo-3,1<sup>2</sup>-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylate (**80**)



Das Photoedukt **77c** (100.0 mg, 203.8  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (41.0 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **80** (79.8 mg, 162.69  $\mu\text{mol}$ , 79 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **80** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 179.3 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.64 (s, 1H), 8.03 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.41 – 7.36 (m, 2H), 7.30 (dd,  $J = 8.8, 2.3$  Hz, 1H), 7.24 – 7.21 (m, 2H), 6.60 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 3.98 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 2.58 – 2.51 (m, 2H), 2.17 – 2.12 (m, 2H), 1.75 – 1.65 (m, 4H), 1.41 – 1.34 (m, 2H), 1.15 – 1.09 (m, 2H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.2, 168.9, 166.1, 162.5, 152.4, 151.1, 137.0, 135.5, 135.0, 132.3, 131.7, 131.4, 130.4, 124.6, 123.1, 122.0, 118.7, 52.8, 52.6, 34.2, 32.8, 28.7, 27.1, 25.8, 23.9. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_8$  490.1628 [ $\text{M}^+$ ]; gefunden: 490.1631. **IR** (ATR): 2950, 1757, 1721, 1496, 1439, 1264, 1186, 1128  $\text{cm}^{-1}$ .

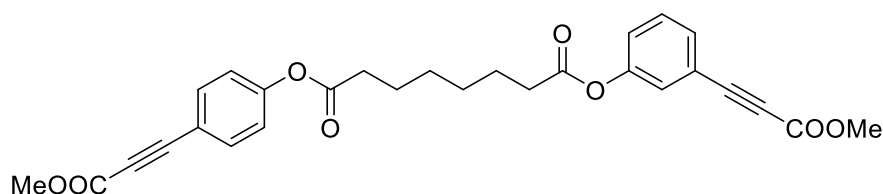
#### 8-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1in-1yl)phenoxy)-8-oxooctansäure (**81**)



*p*-Hydroxyphenylpropiolat **68c** (200 mg, 1.14 mmol), Korkäureanhydrid **83** (177.3 mg 1.14 mmol) und TEA (316.5  $\mu\text{L}$  2.2 mmol) wurden gemäß ASV6 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM:MeOH = 50/1) gereinigt. Die Zielverbindung **81** (135 mg, 406.2  $\mu\text{mol}$ , 36 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 98.3 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.66 – 7.55 (m, 2H), 7.16 – 7.08 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.56 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 2.37 (t,  $J = 7.4$  Hz, 2H), 1.82 – 1.71 (m, 2H), 1.71 – 1.62 (m, 2H), 1.48 – 1.37 (m, 4H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  179.6, 171.7, 154.5, 152.6, 134.5, 122.2, 117.1, 85.8,

80.6, 53.0, 34.3, 34.0, 28.8, 28.7, 24.7, 24.5. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{18}H_{20}O_6$  332,1260 [ $M^+$ ]; gefunden: 332,1255. **IR** (ATR): 2930, 2226, 1762, 1698, 1500, 1296, 1243, 1197, 1178, 1161, 1118  $cm^{-1}$ .

1-(3-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)octandioat (**82**)



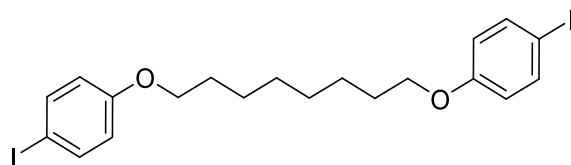
Monosäure **81** (50 mg, 150  $\mu$ mol), TEA (120  $\mu$ L, 882,45  $\mu$ mol), 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid (25.9  $\mu$ L, 165,5  $\mu$ mol) wurden in Toluol (20 mL) vorgelegt und zusammen mit *m*-Hydroxyphenyl-Propiolat **68b** (26.5 mg, 150.5  $\mu$ mol) und einer Spatelspitze DMAP gelöst in Toluol (15 mL) wurden gemäß ASV7 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **82** (13.0 mg, 26.5  $\mu$ mol, 18 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 83.1°C. **Mp:** 123.9 °C.  **$^1H$  NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.61 – 7.58 (m, 2H), 7.44 (dt,  $J = 7.7, 1.3$  Hz, 1H), 7.38 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H), 7.31 (t,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.18 (ddd,  $J = 8.1, 2.4, 1.3$  Hz, 1H), 7.13 – 7.10 (m, 2H), 3.84 (s, 6H), 2.60 – 2.56 (m, 4H), 1.80 – 1.76 (m, 4H), 1.50 – 1.46 (m, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (75 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  171.79, 171.63, 154.52, 154.38, 152.57, 150.66, 134.52, 130.49, 129.85, 126.16, 124.48, 122.22, 120.94, 117.11, 85.82, 85.24, 80.96, 80.59, 53.02, 52.97, 34.34, 34.27, 28.795, 28.790, 24.73, 24.70. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{28}H_{26}O_8$  490.1628 [ $M^+$ ]; gefunden: 490.1612. **IR** (ATR): 2222, 1751, 1705, 1504, 1484, 1433, 1333, 1296, 1201, 1165, 1147, 1123, 921, 846, 744  $cm^{-1}$ .

Dimethyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**83**)



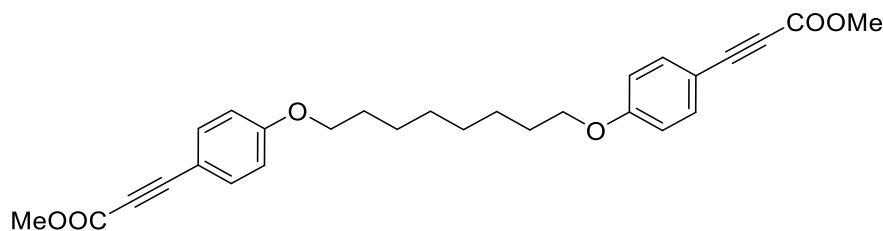
52.6. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{28}H_{26}O_8$  352.0947 [ $M^+$ ]; gefunden: 352.0944. **IR** (ATR): 3323, 2947, 1716, 1595, 1691, 1440, 1270, 1210, 1160, 1137, 1050  $cm^{-1}$ .

#### 1,8-Bis(4-iodphenoxy)octan (**85**)



4-Iodphenol **65c** (100 mg, 454.5  $\mu$ mol), 1,8-Dibromooctan (61.8 mg, 227.3  $\mu$ mol) und  $K_2CO_3$  (125.6 mg, 909.0  $\mu$ mol) werden in ACN (5 mL) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach beendeter Reaktion wird das ACN am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand wird in DCM (20 mL) aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird in Aceton umkristallisiert. Die Zielverbindung **88** (125.1 mg, 228  $\mu$ mol, 100 %) wird als farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten. **Smp.:** 110.0- 111.4°C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.55 – 7.52 (m, 4H), 6.68 – 6.65 (m, 4H), 3.91 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 1.80 – 1.73 (m, 4H), 1.47 – 1.41 (m, 4H), 1.39 – 1.35 (m, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  159.1, 138.3, 117.0, 82.5, 68.1, 29.3, 29.2, 26.0. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{20}H_{24}O_2I_2$  549.9866 [ $M^+$ ]; gefunden: 549.9866. **IR** (ATR): 2983, 2905, 1484, 1471, 1285, 1245, 1173, 1100, 1029, 808  $cm^{-1}$ .

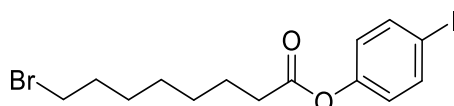
#### Dimethyl-3,3'-((octane-1,8-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))dipropiolat (**86**)



Baustein **68c** (82.0 mg, 465.5  $\mu$ mol), 1,8-Dibromooctan (63.3 mg, 232.7  $\mu$ mol) und  $K_2CO_3$  (128.6 mg, 930.9  $\mu$ mol) werden in ACN (5 mL) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gekocht. Nach beendeter Reaktion wird das ACN am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand wird in DCM (20 mL) aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 5/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **86**

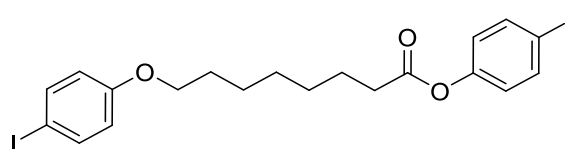
(27.4 mg, 59.3  $\mu\text{mol}$ , 25 %) wird als farbloser, fein kristalliner Feststoff erhalten. Da nicht ausreichende Substanz vorhanden war, konnte keine vollständige Analytik durchgeführt werden. **Smp.:** 163.7 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.53 – 7.50 (m, 4H), 6.87 – 6.85 (m, 4H), 3.97 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 3.82 (s, 6H), 1.80 – 1.75 (m, 4H), 1.48 – 1.35 (m, 8H).

#### 4-Iodphenyl 8-bromooctanoat (**87**)



4-Iodphenol **65c** (2.03 g, 9.23  $\mu\text{mol}$ ), 8-Bromooctansäure (2.17 g, 9.23 mmol), DIC (1.71 mL, 11.07 mmol), DMAP und trockenes DCM (25 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **87** (3.27 g, 7.68 mmol, 83 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 38.2 – 40.6 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.69 – 7.66 (m, 2H), 6.87 – 6.83 (m, 2H), 3.41 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.54 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.90 – 1.83 (m, 2H), 1.78 – 1.71 (m, 2H), 1.48 – 1.36 (m, 6H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.8, 150.6, 138.5, 123.8, 89.8, 34.3, 33.9, 32.7, 28.9, 28.4, 28.0, 24.8. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{BrI}$  423.9535 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 423.9540. **IR** (ATR): 2925, 2851, 1745, 1583, 1479, 1319, 1145, 842, 724  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 4-Iodphenyl 8-(4-iodphenoxy)octanoat (**88**)

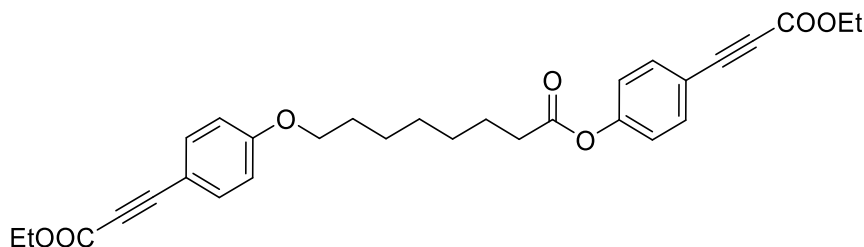


4-Iodphenol **65c** (2.82 g, 2.82 mmol) wurde in DMF (10 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Anschließend erfolgte die sukzessive Zugabe von NaH (80.0 mg, 3.39 mmol). Die Lösung wurde anschließend 1 h gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Anschließend erfolgte die Zugabe vom Ester **87** (1.2 g, 2.82 mmol) und die Lösung wird weitere 20 h bei 60 °C gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde die Reaktionsmischung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (12 mL) versetzt. Die wässrige Phase wurde mit EE (3x30 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen mit Wasser und Brine-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 5/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **88**



(820 mg, 1.46 mmol, 52 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 98.4-101.1 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.70 – 7.66 (m, 2H), 7.56 – 7.52 (m, 2H), 6.89 – 6.82 (m, 2H), 6.70 – 6.63 (m, 2H), 3.91 (t, *J* = 6.5 Hz, 2H), 2.55 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 1.81 – 1.72 (m, 4H), 1.50 – 1.39 (m, 6H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 171.8, 159.0, 150.6, 138.5, 138.2, 123.8, 117.0, 89.8, 82.5, 68.0, 34.3, 29.1, 29.0, 25.9, 24.8. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>I<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 563.9658 [M<sup>+</sup>], gefunden: 563.9668. **IR** (ATR): 3093, 3063, 2934, 2851, 1753, 1588, 1480, 1374, 821 cm<sup>-1</sup>.

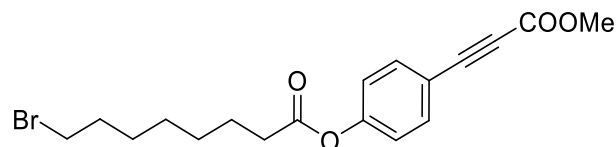
Diethyl-3,3'-(((1-oxooctane-1,8-diyl)bis(oxy))bis(4,1-phenylene))dipropiolat (**89b**)



In einem ausgeheizten Kolben wurde das Diiodid **88** (300.0 g, 532 μmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (75.0 mg, 106.0 μmol) und CuI (41.0 mg, 213.0 μmol) sowie der Orthoester 3,3,3-Triethoxyprop-1-in (275.0 mg, 1.6 mmol) in trockenem TEA (9.0 mL) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 24 Stunden bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch in EE aufgenommen und mit einer 1M Salzsäure (250 mL) versetzt. Nachdem 4 h bei RT gerührt wurde, werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase mit EE gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Brine gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (PE:EE 20:1 -> 3:1) gereinigt. Die Zielverbindung **89b** (210.0 mg, 415.0 μmol, 78 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 78.5 – 79.9 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.64 – 7.61 (m, 2H), 7.56 – 7.53 (m, 2H), 7.14 – 7.12 (m, 2H), 6.90 – 6.87 (m, 2H), 4.35 – 4.28 (m, 4H), 4.00 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 2.59 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.85 – 1.75 (m, 4H), 1.53 – 1.46 (m, 6H), 1.40 – 1.35 (m, 6H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 171.7, 161.1, 154.5, 154.1, 152.5, 135.0, 134.4, 122.1, 117.2, 114.8, 111.3,

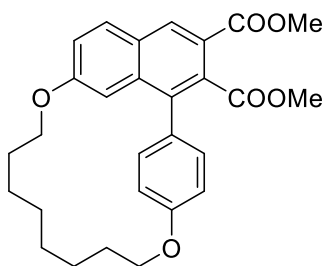
87.1, 85.3, 80.9, 80.2, 68.1, 62.3, 62.0, 34.4, 29.1, 29.09, 29.08, 25.9, 24.8, 14.27, 14.23. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{30}H_{32}O_7$  504.2148 [ $M^+$ ], gefunden: 504.2138. **IR** (ATR): 2940, 1855, 2203, 1759, 1693, 1601, 1506, 1161, 1023  $cm^{-1}$ .

4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl 8-bromooctanoat (**90**)



8-Bromooctansäure (100.0 mg, 0.44 mmol) wurde in trockenem DCM (15 mL) gelöst und mit Thionylchlorid (0.195 mL, 2.69 mmol) versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei RT wurde das Lösemittel entfernt. Der Baustein **68c** (79.0 mg, 0.44 mmol) wurde in einer Lösung aus getrocknetem DCM (10 mL) und Pyridin (0.048  $\mu$ L, 0.44 mmol) zum Säurechlorid in DCM (5 mL) langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde die Lösung mit Wasser gewaschen und mit DCM ( $2 \times 20$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **90** (111.6 mg, 0.292 mmol, 66 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 39.2-40.5 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.59 – 7.56 (m, 2H), 7.12 – 7.08 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.39 (t,  $J = 6.8$  Hz, 2H), 2.54 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.87 – 1.80 (m, 2H), 1.76 – 1.67 (m, 2H), 1.46 – 1.34 (m, 6H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  171.5, 154.3, 152.5, 134.3, 122.1, 116.9, 85.6, 80.5, 52.8, 34.2, 33.8, 32.6, 28.8, 28.4, 27.9, 24.6. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{18}H_{21}BrO_4$  380.0623 [ $M^+$ ], gefunden: 380.0633.

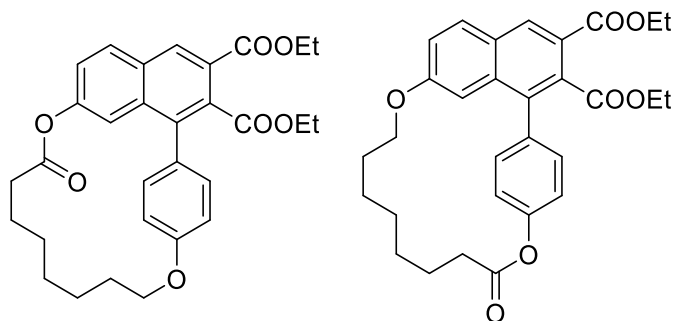
Dimethyl 3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**91**)



Das Photoedukt **86** (26.5 mg, 57.3  $\mu$ mol) gelöst in DCM (80 mL, 0.3 mM) wurde für 10 min im Batchreaktor mit PYREX-Mantel bestrahlt. Das Rohprodukt wurde

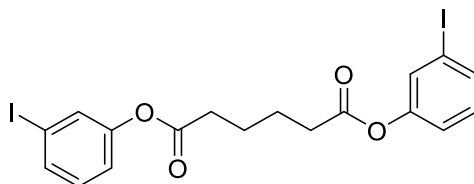
säulenchromatographisch (PE/EE = 5/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **91** (17.9 mg, 41.4  $\mu\text{mol}$ , 73 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. Die Struktur von **91** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 193.2 – 195.0 °C.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.51 (s, 1H), 7.83 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 7.26 – 7.24 (m, 2H), 7.14 (dd,  $J = 9.0, 2.5$  Hz, 1H), 7.05 – 7.02 (m, 2H), 6.60 (d,  $J = 2.5$  Hz, 1H), 4.33 (t,  $J = 5.7$  Hz, 2H), 3.96 – 3.92 (m, 3H), 3.65 (s, 3H), 1.77 – 1.66 (m, 2H), 1.64 – 1.55 (m, 2H), 1.53 – 1.44 (m, 2H), 1.34 – 1.25 (m, 2H), 1.14 – 0.99 (m, 4H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.8, 166.5, 159.2, 156.7, 137.0, 135.2, 131.6, 131.3, 131.1, 131.0, 129.2, 127.6, 121.8, 121.4, 116.4, 105.0, 68.3, 67.1, 52.5, 52.3, 28.1, 27.6, 27.4, 25.4, 24.4, 23.1. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_6$  462.2034 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 462.2035. **IR** (ATR): 2938, 1723, 1607, 1444, 1296, 1264, 1237, 1202, 1165, 1133  $\text{cm}^{-1}$ .

Diethyl 11-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**92a**) und Diethyl 4-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-12,13-dicarboxylat (**92b**)



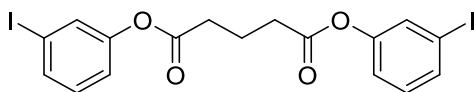
Das Photoedukt **89b** (140.0 mg, 553.98  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (140 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 8 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 5/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Es wurde nur ein Gemisch aus beiden Regioisomeren im Verhältnis von 1:1 isoliert werden. Die Verbindungen **92a** und **92b** (95.1 mg, 191.4  $\mu\text{mol}$ , 69 % summierte Ausbeute) wurden als gelbe Flüssigkeit isoliert. Auf eine weitere Charakterisierung des Gemisches wurde verzichtet. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{O}_7$  504.2148 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 504.2152.

Bis(3-iodphenyl)adipat (**93**)



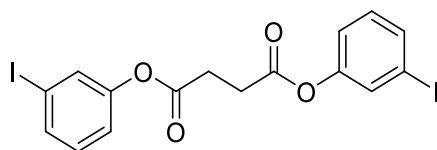
Iodphenol **65c** (1.55 g, 7.05 mmol), Adipinsäure (514.8 mg, 3.52 mmol), DIC (1.1 mL, 7.05 mmol), DMAP und trockenes DCM (20 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **93** (1 g, 1.82 mmol, 52 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 47 – 48 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.62 – 7.53 (m, 2H), 7.50 – 7.45 (m, 2H), 7.15 – 7.04 (m, 4H), 2.66 – 2.59 (m, 4H), 1.91 – 1.83 (m, 4H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 171.4, 151.0, 135.1, 130.9, 130.8, 121.2, 93.7, 33.9, 24.2. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>I<sub>2</sub> 549.9138 [M<sup>+</sup>], gefunden: 423.9540. **IR** (ATR): 2924, 1741, 1576, 1463, 1195, 1122, 780 cm<sup>-1</sup>. Analytische Daten sind übereinstimmend mit der Literatur.<sup>[131]</sup>

#### Bis(3-iodphenyl)glutarat (**94**)



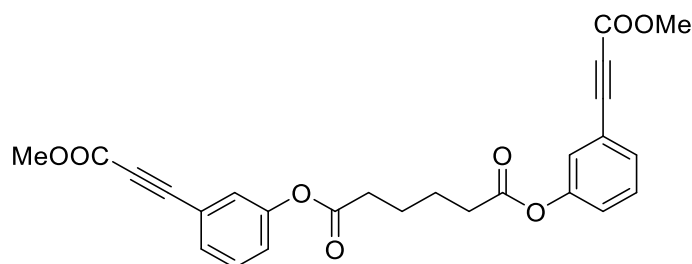
3-Iodphenol **65b** (2.0 g, 8.9 mmol), Glutarsäure (588.5 mg, 4.45 mmol), DIC (1.72 mL, 11.14 mmol), DMAP und trockenes DCM (20 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **94** (2.0 g, 3.7 mmol, 82 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 44.0-45.0°C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.61 – 7.54 (m, 2H), 7.53 – 7.43 (m, 2H), 7.13 – 7.07 (m, 4H), 2.71 (t, *J* = 7.2 Hz, 4H), 2.23 – 2.13 (m, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 170.9, 150.8, 135.1, 130.8, 130.8, 121.2, 93.6, 33.1, 19.9. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>I<sub>2</sub> 535.8982 [M<sup>+</sup>], gefunden: 535.8962. **IR** (ATR): 1754, 1576, 1466, 1366, 1228, 1216, 1190, 1161, 1117, 733 cm<sup>-1</sup>.

#### Bis(3-iodphenyl)succinat (**95**)



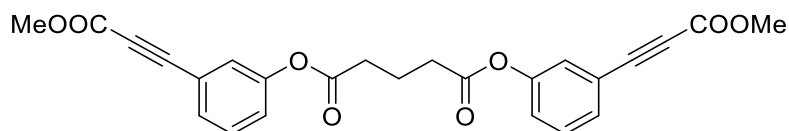
3-Iodphenol **65b** (2.03 g, 9.23 mmol) und Pyridin (372.3  $\mu\text{L}$ , 4.61 mmol) gelöst in DMF (5 mL) wurden in einem Kolben vorgelegt und mit einem Eisbad auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlt. Anschließend wurde das Bernsteinsäurechlorid (714.9 g, 4.61 mmol) langsam zugetropft. Die Lösung wurde auf RT gebracht und 1 h nachgerührt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **95** (2.09 g, 4.01 mmol, 87 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:**  $97.5^\circ\text{C}$ .  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.66 – 7.55 (m, 2H), 7.55 – 7.33 (m, 2H), 7.15 – 7.06 (m, 4H), 2.97 (s, 4H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  170.4, 150.8, 135.2, 130.8, 130.7, 121.2, 93.6, 29.2. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{I}_2$  521.8837 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 521.8835. **IR** (ATR): 1760, 1745, 1574, 1462, 1304, 1198, 1122, 1056, 790, 780  $\text{cm}^{-1}$ .

Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat (**96**)



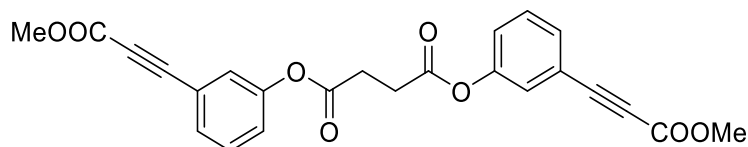
Diiodid **93** (1.6 g, 2.91 mmol), trockenes THF (20 mL),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1.61 g, 11.63 mmol), CuI (44.3 mg, 232.7  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (163.3 mg, 232.7  $\mu\text{mol}$ ) und Methylpropiolat (2.13 mL, 23.3 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **96** (820.0 mg, 1.77 mmol, 60 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:**  $60 - 62^\circ\text{C}$ .  **$^1\text{H}$  NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.47 – 7.30 (m, 6H), 7.25 – 7.15 (m, 2H), 3.83 (s, 6H), 2.69 – 2.56 (m, 4H), 1.94 – 1.79 (m, 4H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.3, 154.4, 150.6, 130.5, 129.9, 126.1, 124.4, 121.0, 85.2, 81.0, 53.0, 34.0, 24.3. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_8$  462.1315 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 462.1308. **IR** (ATR): 2956, 2219, 1753, 1707, 1300, 1213, 1116, 680  $\text{cm}^{-1}$ . Analytische Daten sind übereinstimmend mit der Literatur.<sup>[131]</sup>

Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)glutarat (**97**)



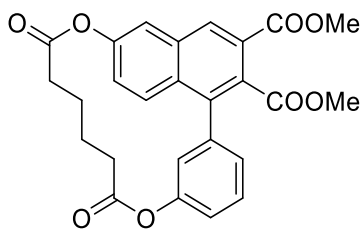
Diiodid **94** (1.0 g, 1.87 mmol), trockenes THF (20 mL),  $K_2CO_3$  (1.03 g, 7.46 mmol), CuI (28.4 mg, 149.2  $\mu\text{mol}$ ),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (104.7 mg, 149.2  $\mu\text{mol}$ ) und Methylpropiolat (1.37 mL, 14.9 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **97** (477.1 mg, 1.06 mmol, 57 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 79.6-80.5°C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.42 – 7.37 (m, 2H), 7.33 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.29 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H), 7.21 – 7.13 (m, 2H), 3.78 (s, 6H), 2.68 (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H), 2.18 – 2.06 (m, 2H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  170.7, 153.9, 150.2, 130.2, 129.6, 125.8, 124.2, 120.5, 84.8, 80.7, 52.7, 32.8, 19.6. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{25}H_{20}O_8$  448.1158 [ $M^+$ ], gefunden: 448.1162. **IR** (ATR): 2956, 2207, 1756, 1704, 1435, 1427, 1295, 1208, 1139, 1118, 746, 683  $cm^{-1}$ .

Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)succinat (**98**)



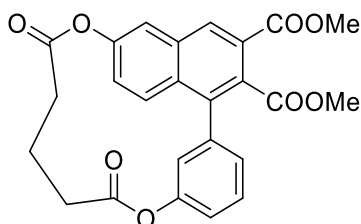
Diiodid **95** (1.0 g, 1.92 mmol), trockenes THF (20 mL),  $K_2CO_3$  (1.06 g, 7.66 mmol), CuI (29.2 mg, 153.2  $\mu\text{mol}$ ),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (107.6 mg, 153.2  $\mu\text{mol}$ ) und Methylpropiolat (1.41 mL, 15.3 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **98** (569.4 mg, 1.31 mmol, 69 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **98** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 140 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.49 – 7.42 (m, 2H), 7.39 (t,  $J = 7.9$  Hz, 2H), 7.34 (t,  $J = 1.9$  Hz, 2H), 7.25 – 7.14 (m, 2H), 3.84 (s, 6H), 3.00 (s, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  170.4, 154.3, 150.4, 130.7, 129.9, 126.0, 124.3, 121.0, 85.1, 81.0, 53.0, 29.2. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{24}H_{18}O_8$  423.9535 [ $M^+$ ], gefunden: 434.1011. **IR** (ATR): 2226, 1759, 1705, 1436, 1422, 1300, 1216, 1144, 1221, 939  $cm^{-1}$ .

Dimethyl-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclodecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**100a**)



Das Photoedukt **96** (400.0 mg, 864.9  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (570 mL, 1.5 mM) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 2 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **100a** (275.0 mg, 594.7  $\mu\text{mol}$ , 69 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **100a** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 207.0 - 209.5 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.53 (s, 1H), 7.72 (dt,  $J = 7.8, 1.1$  Hz, 1H), 7.61 (t,  $J = 1.4$  Hz, 1H), 7.56 (t,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.24 – 7.10 (m, 3H), 6.00 (t,  $J = 2.1$  Hz, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 2.51 – 2.41 (m, 1H), 2.24 – 2.13 (m, 2H), 1.97 – 1.81 (m, 3H), 1.32 – 1.25 (m, 1H), 1.15 – 1.04 (m, 1H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.1, 171.1, 168.5, 166.0, 151.2, 150.5, 139.1, 138.5, 135.7, 133.9, 131.3, 130.5, 130.2, 130.0, 129.9, 126.4, 125.5, 123.9, 121.6, 117.4, 53.0, 52.8, 33.7, 33.6, 25.8, 25.5. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_8$  462.1315 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 462.1322. **IR** (ATR): 2951, 1730, 1455, 1150, 1107, 898, 706  $\text{cm}^{-1}$ .

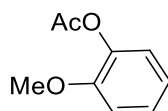
Dimethyl-4,8-dioxo-3,9-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclononaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**101a**)



Das Photoedukt **65b** (280.0 mg, 624.4  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (416.0 mL, 1.5 mM) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 2 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **101a** (61.8 mg, 137.8  $\mu\text{mol}$ , 22 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 214.8-216.0°C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.43 (s, 1H), 7.76 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 7.55 – 7.45 (m, 2H), 7.17 – 7.07 (m, 3H), 5.49 (t,  $J = 2.1$  Hz,

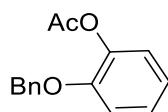
1H), 3.96 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 2.75 – 2.66 (m, 1H), 2.28 – 2.10 (m, 3H), 2.02 – 1.93 (m, 1H), 1.48 – 1.40 (m, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  174.8, 171.2, 168.2, 166.2, 152.0, 150.5, 140.4, 140.0, 138.2, 134.7, 134.2, 133.0, 130.0, 129.9, 129.5, 126.8, 125.1, 124.0, 121.1, 116.0, 52.9, 52.8, 33.1, 30.9, 21.3. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{O}_8$  448.1158  $[\text{M}^+]$ , gefunden: 448.1146. **IR** (ATR): 2970, 2951, 1754, 1724, 1483, 1449, 1264, 1230, 1151  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2-Methoxyphenylacetat (**104a**)



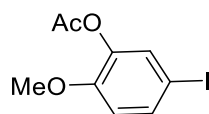
$\text{Ac}_2\text{O}$  (8.3 mL, 117.2 mmol), Phenol **103a** (5.0 g, 39.1 mmol), TEA (8.1 mL, 58.6 mmol), trockenes DCM (20 mL) wurden wie in ASV1 beschrieben umgesetzt. Das gewünschte Produkt **106b** (6.2 g, 37.4 mmol, 95 %) wurde als gelbliches Öl isoliert.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.25 – 7.16 (m, 1H), 7.04 (dd,  $J = 7.8, 1.7$  Hz, 1H), 6.99 – 6.92 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.32 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.22, 151.25, 139.90, 127.02, 122.96, 120.90, 112.54, 55.97, 20.82. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  166.0630  $[\text{M}^+]$ , gefunden: 166.0631. **IR** (ATR): 1741, 1499, 1256, 1211, 1193, 1170, 1158, 1110, 1024, 747  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2-(Benzyloxy)phenylacetat (**104b**)

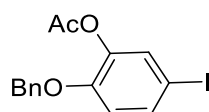


$\text{Ac}_2\text{O}$  (1.13 mL, 11.9 mmol), Phenol **103b** (2.0 g, 9.99 mmol), TEA (1.66 mL, 11.9 mmol), trockenes DCM (20 mL) wurden wie in ASV1 beschrieben umgesetzt. Das gewünschte Produkt **104b** (2.24 g, 9.25 mmol, 93 %) wurde als gelbliches Öl isoliert.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.47 – 7.30 (m, 5H), 7.24 – 7.15 (m, 1H), 7.10 (dd,  $J = 7.9, 1.7$  Hz, 1H), 7.07 – 6.94 (m, 2H), 5.12 (s, 2H), 2.30 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.1, 150.3, 140.3, 136.8, 128.6, 127.9, 127.2, 126.9, 122.9, 121.2, 114.1, 70.6, 20.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  242.0943  $[\text{M}^+]$ , gefunden: 242.0934. **IR** (ATR): 3034, 1604, 1760, 1497, 1454, 1368, 1254, 1209, 1176, 1158, 1108, 1041, 1009, 932, 904, 826, 788, 744, 696, 598, 463  $\text{cm}^{-1}$ .



5-Iod-2-methoxyphenylacetat (**105a**)

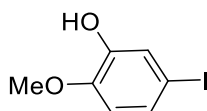
Baustein **104a** (6.0 g, 36.1 mmol) wurden in trockenem DCM (50 mL) in einem Schlenkkolben vorgelegt und auf eine Temperatur von 0 °C (Eisbad) gekühlt. Anschließend wurde das Iodmonochlorid (6.1 g, 37.9 mmol) gelöst in trockenem DCM (200 mL) unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Eine Abdeckung der Versuchsanordnung mittels Aluminiumfolie bietet dem Reaktionsgemisch Schutz vor einfallender Strahlung. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch die tropfenweise Zugabe 10 %-iger Natriumthiosulfatlösung bis zur Auflösung der roten Färbung. Die wässrige Phase wurde anschließend dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeignet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/DCM = 2/1 v/v) gereinigt. Nach Entfernung der Lösungsmittelrückstände wurde die Zielverbindung **105a** (8.9 g, 30.47 mmol, 84 %) als weißer Feststoff erhalten. **Smp.:** 85.8 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.49 (dd, *J* = 8.6, 2.1 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 3.81 (s, 3H), 2.30 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.7, 151.5, 140.6, 135.8, 131.7, 114.4, 81.4, 56.1, 20.6. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>IO<sub>3</sub> 291.9596 [M<sup>+</sup>], gefunden: 291.9595. **IR** (ATR): 1763, 1494, 1367, 1298, 1207, 1194, 1175, 1129, 1021, 801 cm<sup>-1</sup>.

2-(Benzyloxy)-5-iodophenylacetat (**105b**)

2-(Benzyloxy)phenylacetat **104b** (1.50 g, 6.19 mmol) wurden in trockenem DCM (50 mL) in einem Schlenkkolben vorgelegt und auf eine Temperatur von 0 °C (Eisbad) gekühlt. Anschließend wurde das Iodmonochlorid (3.54 g, 18.57 mmol) gelöst in trockenem DCM (200 mL) unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Eine Abdeckung der Versuchsanordnung mittels Aluminiumfolie bietet dem Reaktionsgemisch Schutz vor einfallender Strahlung. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch die tropfenweise Zugabe 10 %-iger Natriumthiosulfatlösung bis zur Auflösung der roten Färbung. Die wässrige Phase wurde anschließend dreimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden einmal

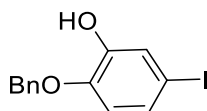
mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeignet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/DCM = 2/1 v/v) gereinigt. Nach Entfernung der Lösungsmittelrückstände wurde die Zielverbindung **105b** (2.27 g, 6.18 mmol, 100 %) als weißer, feinkörniger Feststoff erhalten. **Smp.:** 170.0-172.1 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.45 (dd, *J* = 8.6, 2.1 Hz, 1H), 7.42 – 7.28 (m, 6H), 6.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 5.07 (s, 2H), 2.26 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 168.8, 150.5, 141.0, 136.3, 135.7, 131.7, 128.7, 128.2, 127.2, 115.9, 81.9, 70.8, 20.6. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>I 367.9909 [M<sup>+</sup>], gefunden: 367.9903. **IR** (ATR): 3357, 1714, 1583, 1492, 1450, 1409, 1258, 1218, 1110, 1054, 1023, 873, 811, 702, 575 cm<sup>-1</sup>.

#### 5-Iod-2-methoxyphenol (**106a**)



Verbindung **105a** (12.6 g, 43.3 mmol), MeOH (10 mL), NaOH (1.7, 43.4 mmol) wurden gemäß ASV3 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Das gewünschte Produkt **106a** (10.7 g, 43.9 mmol, 99 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 89.2 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.23 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.16 (dd, *J* = 8.5, 2.1 Hz, 1H), 6.60 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 5.59 (s, 1H), 3.86 (s, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 146.8, 146.7, 129.1, 123.5, 112.6, 83.1, 56.1. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>IO<sub>3</sub> 249.9491 [M<sup>+</sup>], gefunden: 249.9495. **IR** (ATR): 3468, 3393, 1489, 1253, 1219, 1172, 1128, 1021, 856, 797 cm<sup>-1</sup>.

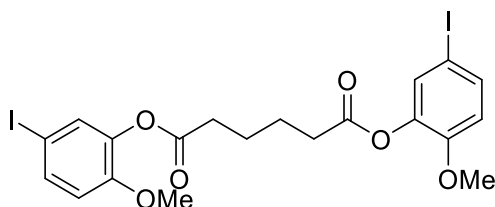
#### 2-(Benzyloxy)-5-iodphenol (**106b**)



Verbindung **105b** (2.0 g, 5.43 mmol), MeOH (5 mL), NaOH (217.3 mg, 5.43 mmol) wurden gemäß ASV3 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Das gewünschte Produkt **106b** (1.75 g, 5.38 mmol, 99 %) wurde als farbloser Öl isoliert. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.43 – 7.35 (m, 5H), 7.26 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 7.14 (dd, *J* = 8.5, 2.1 Hz, 1H), 6.66 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 5.66 (s, 1H), 5.08 (s, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 146.9, 145.9, 135.9, 129.1, 128.9, 128.7, 127.9, 123.8, 114.1, 83.6,

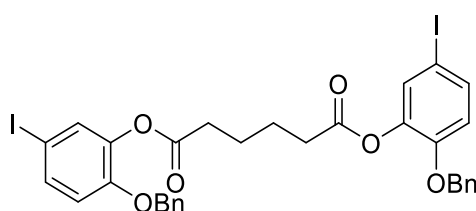
71.3. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{13}H_{11}O_2I$  325.9804 [ $M^+$ ], gefunden: 325.9810. **IR** (ATR): 3511, 3031, 1738, 1584, 1489, 1466, 1454, 1381, 1324, 1285, 1256, 1206, 1125, 1002, 851, 695, 788, 762, 742, 637, 573  $cm^{-1}$ .

Bis(5-iod-2-methoxyphenyl)adipat (**107a**)



Phenol **106a** (1,5 g, 6.0 mmol), Adipinsäure (438.4 mg, 3.0 mmol), DIC (1.2 mL, 7.5 mmol), DMAP und trockenes DCM (20 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **107a** (1.44 g, 2.35 mmol, 78 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 47 – 48 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.49 (dd,  $J = 8.6, 2.2$  Hz, 2H), 7.33 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H), 6.72 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 3.79 (s, 6H), 2.67 – 2.61 (m, 4H), 1.93 – 1.87 (m, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  171.0, 151.4, 140.6, 135.8, 131.7, 114.4, 81.4, 56.0, 33.6, 24.3. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{20}H_{20}O_6 I_2$  609.9349 [ $M^+$ ], gefunden: 609.9338. **IR** (ATR): 2924, 1741, 1576, 1463, 1195, 1122, 780  $cm^{-1}$ .

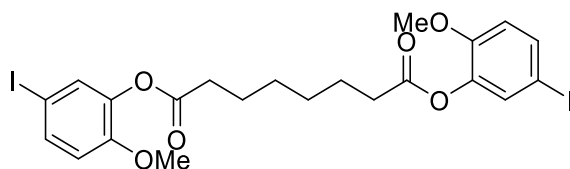
Bis(2-(benzyloxy)-5-iodphenyl)adipat (**107b**)



Phenol **106b** (670.0 mg, 2.05 mmol), Adipinsäure (150.1 mg, 1.03 mmol), DIC (397.7  $\mu$ L, 2.57 mmol), DMAP und trockenes DCM (10 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **107b** (383.0 g, 502.4  $\mu$ mol, 50 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 120,0-122,2°C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.46 (dd,  $J = 8.6, 2.1$  Hz, 2H), 7.40 – 7.28 (m, 12H), 6.75 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 5.03 (s, 4H), 2.51 – 2.41 (m, 4H), 1.75 – 1.66 (m, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  170.9, 150.5, 140.9, 136.1, 135.6, 131.7, 128.6, 128.3, 127.5, 115.7, 81.8, 70.8, 33.4, 24.2. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{32}H_{29}O_6 I_2$  763.0054 [ $M^+$ ], gefunden:

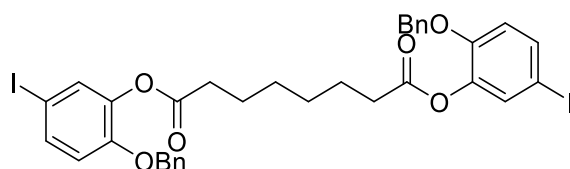
763.0030. **IR** (ATR): 2931, 1759, 1489, 1453, 1381, 1294, 1248, 1186, 1125, 1003, 799, 734, 695  $\text{cm}^{-1}$ .

Bis(5-iod-2-methoxyphenyl)octanedioat (**108a**)

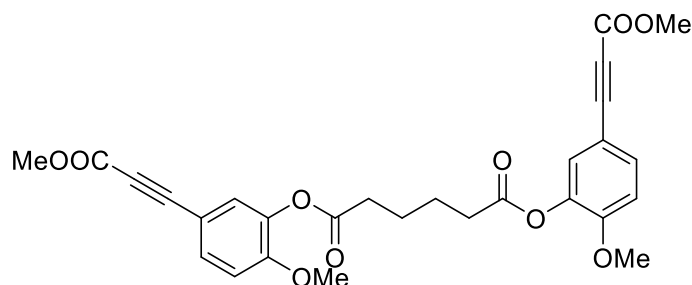


Phenol **106a** (1.5 g, 6.0 mmol), Korksäure (522.5 mg, 3.0 mmol), DIC (1.2 mL, 7.5 mmol), DMAP und trockenes DCM (20 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **108a** (1.42 g, 2.23 mmol, 74 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 94.2  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.48 (dd,  $J = 8.6, 2.2$  Hz, 2H), 7.32 (d,  $J = 2.2$  Hz, 2H), 6.71 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 3.79 (s, 6H), 2.58 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.83 – 1.73 (m, 4H), 1.53 – 1.45 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.3, 151.4, 140.6, 135.7, 131.7, 114.3, 81.4, 56.0, 33.89, 28.7, 24.8. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{O}_6$  637.9662 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 637.9683. **IR** (ATR): 1752, 1489, 1466, 1295, 1264, 1250, 1190, 1171, 1118, 804  $\text{cm}^{-1}$ .

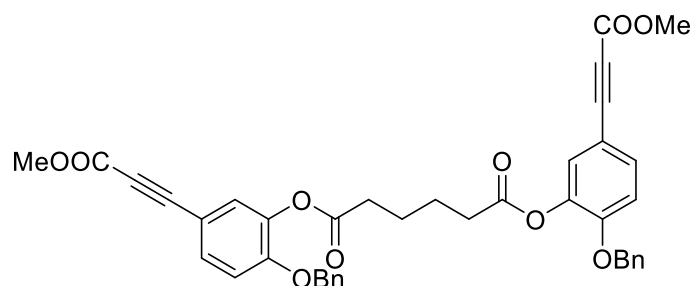
Bis(2-(benzyloxy)-5-iodphenyl)octanedioat (**108b**)



Phenol **106b** (820.0 mg, 2.51 mmol), Korksäure (218.9 mg, 1.26 mmol), DIC (486.7  $\mu\text{L}$ , 3.14 mmol), DMAP und trockenes DCM (10 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **108b** (580.0 mg, 373.8  $\mu\text{mol}$ , 58 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 105.6-107.1  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.48 (dd,  $J = 8.6, 2.2$  Hz, 2H), 7.45 – 7.30 (m, 12H), 6.77 (d,  $J = 8.7$  Hz, 2H), 5.06 (s, 4H), 2.51 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.72 – 1.59 (m, 4H), 1.40 – 1.24 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.2, 150.5, 140.9, 136.1, 135.5, 131.7, 128.5, 128.1, 127.4, 115.7, 81.8, 70.7, 33.8, 28.5, 24.6. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{O}_6$  790.0288 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 790.0286. **IR** (ATR): 3456, 3016, 2864, 1740, 1582, 1488, 1366, 1295, 1216, 1126, 738  $\text{cm}^{-1}$ .

Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat (**109a**)

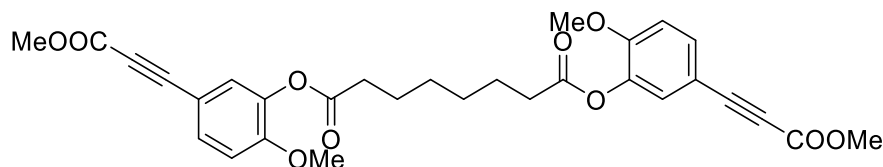
Diodid **107a** (1 g, 1.64 mmol), trockenes THF (20 mL),  $K_2CO_3$  (905.9 mg, 6.56 mmol), CuI (24.9 mg, 131.1  $\mu\text{mol}$ ),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (46.0 mg, 65.5  $\mu\text{mol}$ ) und Methylpropiolat (1.17 mL, 13.11 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **109a** (163.0 mg, 311.9  $\mu\text{mol}$ , 19 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 60.0 – 62.4 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.42 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.24 (s, 2H), 6.90 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 3.80 (s, 6H), 3.78 (s, 6H), 2.65 - 2.59 (m, 4H), 1.90 – 1.82 (m, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  170.8, 154.4, 153.5, 139.5, 132.6, 127.4, 112.3, 111.4, 85.9, 80.0, 55.9, 52.7, 33.4, 24.1. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{28}H_{26}O_{10}$  522.1514 [ $M^+$ ], gefunden: 522.1511. **IR** (ATR): 2956, 2219, 1753, 1707, 1300, 1213, 1116, 680  $cm^{-1}$ .

Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat (**109b**)

Diodid **107b** (383.0 mg, 502.4  $\mu\text{mol}$ ), trockenes THF (20 mL),  $K_2CO_3$  (277.7 mg, 2.01 mmol), CuI (7.65 mg, 40.2  $\mu\text{mol}$ ),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (28.2 mg, 40.2  $\mu\text{mol}$ ) und Methylpropiolat (0.357 mL, 4.02 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **109b** (205.3 mg, 304.3  $\mu\text{mol}$ , 61%) wurde als gelber Feststoff isoliert. **Smp.:** 154.2-154.4 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.42 (dd,  $J = 8.5, 2.1$  Hz, 2H), 7.39 – 7.28 (m, 10H), 7.26 (d,  $J = 2.1$  Hz, 2H), 6.96 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 5.07 (s, 4H), 3.82 (s, 6H), 2.52 – 2.38 (m, 4H), 1.74 – 1.63 (m, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  170.9, 154.6, 152.7,

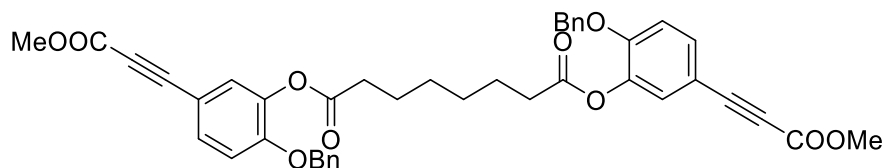
139.9, 135.7, 132.6, 128.7, 128.4, 127.6, 127.5, 113.6, 111.9, 86.0, 80.2, 70.8, 52.8, 33.5, 24.2. **HRMS** (ESI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{40}H_{35}O_{10}$  675.2230  $[M+H^+]$ , gefunden: 675.2253. **IR** (ATR): 3066, 2211, 1760, 1711, 1607, 1509, 1246, 1204, 1114, 998, 815, 735  $cm^{-1}$ .

Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**110a**)



Diodid **108a** (386.0 mg, 604.8  $\mu$ mol), trockenes THF (20 mL),  $K_2CO_3$  (334.3 mg, 2.42 mmol), CuI (9.21 mg, 48.4  $\mu$ mol),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (16.9 mg, 24.1  $\mu$ mol) und Methylpropiolat (0.430 mL, 4.84 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **110a** (85.0 mg, 154.4  $\mu$ mol, 26 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 109.1 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.48 (dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, 2H), 7.28 (d,  $J = 1.9$  Hz, 2H), 6.96 (d,  $J = 8.6$  Hz, 2H), 3.87 (s, 6H), 3.84 (s, 6H), 2.62 (t,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 1.85 – 1.78 (m, 4H), 1.55 – 1.48 (m, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  171.3, 154.6, 153.7, 139.7, 132.7, 127.6, 112.4, 111.7, 86.1, 80.1, 56.1, 52.8, 33.9, 28.7, 24.8. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{30}H_{30}O_{10}$  551.1917  $[M^+]$ , gefunden: 551.1897. **IR** (ATR): 2213, 1751, 1696, 1608, 1509, 1247, 1202, 1172, 1102, 1024  $cm^{-1}$ .

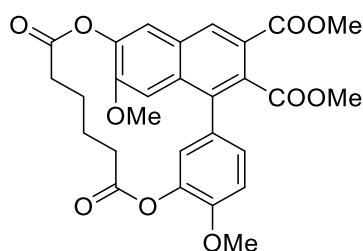
Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**110b**)



Diodid **108b** (550.0 mg, 695.8  $\mu$ mol), trockenes THF (20 mL),  $K_2CO_3$  (384.6 mg, 2.78 mmol), CuI (10.6 mg, 55.7  $\mu$ mol),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (39.0 mg, 55.7  $\mu$ mol) und Methylpropiolat (0.495 mL, 5.57 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **110b** (226.0 mg, 321.7  $\mu$ mol, 46 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 113.4 – 113.9 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.43 (dd,  $J = 8.5, 2.0$  Hz, 2H), 7.41 – 7.29 (m, 10H), 7.28 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H), 6.97 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 5.09 (s, 4H), 3.82 (s, 6H),

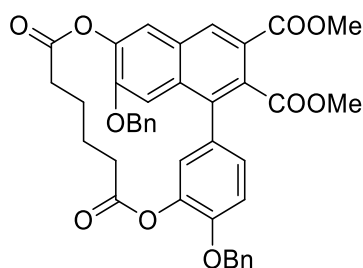
2.49 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.66 – 1.58 (m, 4H), 1.33 – 1.26 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.3, 154.6, 152.8, 140.1, 135.8, 132.5, 128.7, 128.4, 127.7, 127.5, 113.7, 112.0, 86.1, 80.2, 70.8, 52.8, 33.9, 28.6, 24.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{O}_{10}$  703.2543 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 703.2532. **IR** (ATR): 3072, 2948, 2863, 2214, 1762, 1705, 1606, 1505, 1298, 1242, 1117  $\text{cm}^{-1}$ .

Dimethyl-1<sup>7</sup>,2<sup>4</sup>-dimethoxy-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**111a**)



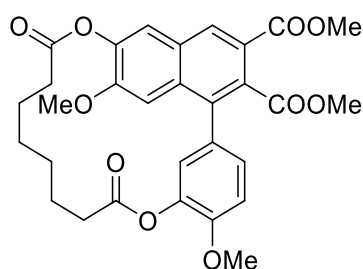
Das Photoedukt **109a** (100.0 mg, 148.21  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (37.0 mL, 4 mM) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 6 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **111a** (58.9 mg, 106.8  $\mu\text{mol}$ , 22 %) wurde als gelbes Öl isoliert.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.42 (s, 1H), 7.66 (dd,  $J = 8.4, 2.2$  Hz, 1H), 7.55 (s, 1H), 7.09 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.68 (s, 1H), 5.94 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.94 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 2.70 – 2.63 (m, 2H), 1.97 – 1.76 (m, 4H), 1.67 – 1.48 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.2, 172.4, 166.0, 162.3, 152.3, 152.1, 142.6, 137.9, 137.1, 136.5, 131.7, 130.6, 130.5, 129.7, 128.5, 128.2, 126.2, 118.2, 112.4, 109.6, 56.1, 55.6, 52.5, 52.5, 34.3, 33.2, 25.9, 25.1. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_{10}$  522.152 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 522.1526. **IR** (ATR): 2935, 1697, 1500, 1463, 1410, 1253, 1150, 1028  $\text{cm}^{-1}$ .

Dimethyl-1<sup>7</sup>,2<sup>4</sup>-bis(benzyloxy)-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**112a**)



Das Photoedukt **109b** (100.0 mg, 148.21  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (37.0 mL, 4 mM) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 6 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **112a** (58.9 mg, 106.8  $\mu\text{mol}$ , 22 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **112a** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 100.3 - 105.7 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.43 (s, 1H), 7.62 (dd,  $J = 8.4, 2.3$  Hz, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.47 – 7.31 (m, 10H), 7.14 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.78 (s, 1H), 6.00 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 5.34 (d,  $J = 11.4$  Hz, 1H), 5.28 – 5.19 (m, 2H), 4.75 (d,  $J = 11.4$  Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 2.70 – 2.58 (m, 1H), 2.25 – 2.06 (m, 2H), 1.85 – 1.69 (m, 2H), 1.64 – 1.50 (m, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.3, 171.5, 169.0, 151.6, 151.2, 142.8, 140.7, 137.2, 136.6, 136.3, 135.3, 132.0, 130.9, 129.9, 128.7, 128.7, 128.6, 128.4, 128.3, 128.2, 127.8, 127.6, 127.5, 126.3, 123.8, 118.5, 114.4, 110.7, 71.0, 70.1, 52.7, 52.7, 34.4, 33.4, 26.1, 25.4. **HRMS** (ESI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{O}_{10}$  675.2230  $[\text{M}+\text{H}^+]$ , gefunden: 675.2252. **IR** (ATR): 2952, 1718, 1511, 1449, 1226, 1150, 1129, 1091, 1057, 1045, 734  $\text{cm}^{-1}$ .

Dimethyl-1<sup>7</sup>,2<sup>4</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo dodecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**113a**)

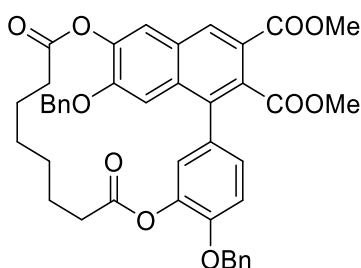


Das Photoedukt **110a** (63.0 mg, 114.4  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (28.6 mL, 4 mM) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 6 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **113a** (46.0 mg, 83.5  $\mu\text{mol}$ , 73 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 223,2 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.41 (s, 1H), 7.59 – 7.52 (m, 2H), 7.10 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.51 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.90 (s, 3H), 3.82



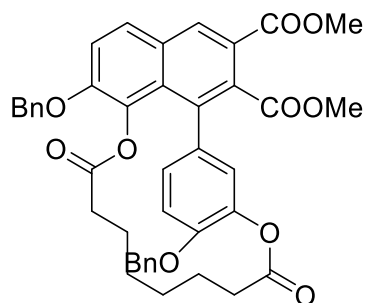
(s, 3H), 3.75 (s, 3H), 2.68 – 2.58 (m, 1H), 2.47 – 2.35 (m, 1H), 2.07 – 1.94 (m, 1H), 1.82 – 1.73 (m, 2H), 1.72 – 1.63 (m, 1H), 1.64 – 1.49 (m, 2H), 1.48 – 1.36 (m, 1H), 1.11 – 0.91 (m, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.2, 172.1, 169.2, 165.8, 152.2, 151.9, 143.2, 139.3, 135.5, 134.9, 131.1, 130.2, 129.3, 129.2, 128.2, 127.1, 123.1, 119.1, 112.4, 107.9, 55.9, 55.8, 52.5, 52.4, 34.4, 30.5, 28.0, 27.9, 26.0, 23.9. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$  551.1917 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 551.1929. IR (ATR): 3602, 3527, 2948, 1776, 1729, 1707, 1442, 1289, 1248, 1230, 1135, 1092, 1064  $\text{cm}^{-1}$ .

Dimethyl-1<sup>7</sup>,2<sup>4</sup>-bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**114a**)



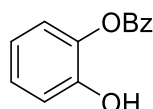
Das Photoedukt **110b** (220.0 mg, 148.21  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (78.0 mL, 4 mM) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 6 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **114a** (149.8 mg, 213.1  $\mu\text{mol}$ , 68 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Smp.: 108.1 -110.8 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.48 (s, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.56 (dd,  $J = 8.4, 2.2$  Hz, 1H), 7.50 – 7.28 (m, 10H), 7.19 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.15 (s, 1H), 6.64 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 5.38 (d,  $J = 12.1$  Hz, 1H), 5.27 (s, 2H), 4.98 (d,  $J = 12.1$  Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 2.76 – 2.65 (m, 1H), 2.53 – 2.42 (m, 1H), 2.19 – 2.07 (m, 1H), 1.91 – 1.78 (m, 1H), 1.77 – 1.60 (m, 3H), 1.43 – 1.28 (m, 2H), 1.16 – 1.03 (m, 2H), 0.99 – 0.92 (m, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.3, 172.1, 165.9, 151.2, 151.2, 143.5, 139.9, 136.4, 135.6, 135.6, 134.9, 130.2, 129.7, 129.6, 128.6, 128.5, 128.3, 128.1, 128.0, 127.3, 127.3, 127.2, 119.2, 114.3, 109.3, 70.8, 70.1, 52.6, 52.5, 34.6, 30.5, 28.0, 27.9, 26.1, 23.8. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{42}\text{H}_{39}\text{O}_{10}$  703.2543 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 703.2555. IR (ATR): 2948, 1772, 1720, 1513, 1499, 1450, 1277, 1229, 1189, 1098, 735  $\text{cm}^{-1}$ .

Dimethyl-1<sup>7</sup>,2<sup>4</sup>-bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,8)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat **114b**



Das Photoedukt **110b** (220.0 mg, 148.21  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (78.0 mL, 4 mM) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 6 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Jedoch konnte die Zielverbindung **114b** auch nicht bei mehrmaliger Aufreinigung vom zweiten Regioisomer abgetrennt werden. Die Ausbeuten wurden über die NMR-Integrale bestimmt. Sowohl auf eine weitere Aufreinigung, als auch auf eine weiterführende Charakterisierung wurde verzichtet (8.5 mg, 12.1  $\mu\text{mol}$ , 4 %).

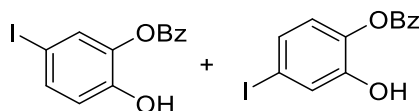
### 2-Hydroxyphenylbenzoat (**116**)



Brenzcatechin **115** (5.50 g, 49.95 mmol) wird in Wasser (30 mL) vorgelegt. Der pH- Wert der Lösung wird durch die Zugabe von 10 %-iger Natronlauge und mit Hilfe einer pH- Elektrode auf einen Wert von 7.8 eingestellt. Sodann wird dem Reaktionsgemisch Benzoylchlorid (6.04 mL, 52.45 mmol) innerhalb von 30 min unter der Verwendung einer Spritzenpumpe zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird das Rohprodukt aus einem Gemisch aus PE und EE umkristallisiert. 2- Hydroxyphenylbenzoat **116** (5.90 g, 27.54 mmol, 55 %) wird als farbloser, feinkristalliner Feststoff gewonnen. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein. **Smp.:** 127.5 – 128.5 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.27 – 8.19 (m, 2H), 7.72 – 7.63 (m, 1H), 7.58 – 7.49 (m, 2H), 7.23 – 7.13 (m, 2H), 7.06 (dd,  $J = 8.0$ , 1.5 Hz, 1H), 6.98 (td,  $J = 7.7$ , 1.6 Hz, 1H), 5.53 (s, 1H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$

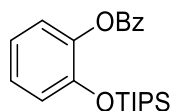
165.2, 147.4, 138.9, 134.1, 130.5, 128.9, 128.8, 127.3, 122.6, 121.2, 118.1. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{22}H_{30}O_3Si$  371.2042 [ $M^+$ ], gefunden: 371.2025. **IR** (ATR): 3406, 2970, 1712, 1595, 1509, 1459, 1343, 1295, 1260, 1216, 1097, 1067, 855, 751, 708  $cm^{-1}$ .

2-Hydroxy-5-iodphenylbenzoat (**117a**) und 2-Hydroxy-4-iodphenylbenzoat (**117b**)



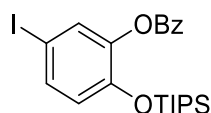
**Methode A:** *Para*-Toluolsulfonsäure (*p*TsOH) (86.10 mg 500.00  $\mu$ mol) und N-Iodsuccinimid (NIS) (112.49 mg, 500.00  $\mu$ mol) und 2-Hydroxyphenylbenzoat **116** (150 mg, 500.00  $\mu$ mol) werden in Acetonitril (10 mL) vorgelegt und mit einer gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und die organische Phase wird mit  $MgSO_4$  getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1, v/v). Es wird ein gelbes viskoses Öl erhalten (22%). NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass ein untrennbares Gemisch aus **117a** und **117b** entstanden ist (Verhältnis 1:0.8). Sowohl auf eine weitere Aufreinigung, als auch auf eine weiterführende Charakterisierung wurde verzichtet. **Methode B:** Zu einer Lösung aus 5-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat **119** (1.0 g 2.01 mmol) in THF (15 mL) werden Triethylamintrishydrofluorid (974.17  $\mu$ L, 6.04 mmol) zugegeben und 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird diese durch Zugabe von gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung abgebrochen. Die wässrige Phase wird je drei Mal mit 10 mL DCM ausgeschüttelt und die vereinigten organischen Phasen werden anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer evaporiert. Es wird erneut ein untrennbares Produktgemisch aus **117a** und **117b** im Verhältnis von 1:1 erhalten. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{13}H_9O_3I$  339.9596 [ $M^+$ ], gefunden: 339.9596.

2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat (**118**)



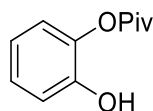
2-Hydroxyphenylbenzoat **116** (2 g, 9.34 mmol) und Triisopropylchlorsilan (2.38 mL, 11.20 mmol) mit Imidazol (762 mg, 11.20 mmol) in DMF (5 mL) werden gemäß ASV umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1, v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **118** (3.10 g, 8.37 mmol 89 %) wurde als farbloser Feststoff erhalten. **Smp.:** Substanz schmilzt bei Raumtemperatur. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.25 – 8.14 (m, 2H), 7.67 – 7.57 (m, 1H), 7.54 – 7.46 (m, 2H), 7.20 – 7.08 (m, 2H), 7.03 – 6.90 (m, 2H), 1.25 – 1.14 (m, 3H), 1.01 (d, *J* = 7.4 Hz, 18H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.6, 148.0, 141.9, 133.4, 130.3, 129.8, 128.5, 126.7, 123.4, 121.2, 120.1, 17.9, 12.9. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>Si 371.2042 [M<sup>+</sup>], gefunden: 371.2025. **IR** (ATR): 2944, 2892, 2867, 1743, 1603, 1499, 1289, 1256, 1106, , 1079, 1176, 1060, 817, 703, cm<sup>-1</sup>.

#### 5-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat (**119**)



Baustein **118** (100 mg, 269.86 μmol) gelöst in trockenem DCM (3 mL) wird mit Silbertrifluoracetat (77.49 mg, 350.82 μmol) und Iod (68.49 mg, 269.86 μmol) gelöst trockenem DCM (8 mL) gemäß ASV umgesetzt. Die Zielverbindung **119** (133.9 mg, 269.8 μmol, quantitativ) wurde ohne weiter Aufarbeitung als farbloses viskoses Öl erhalten. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.23 – 8.12 (m, 2H), 7.65 – 7.59 (m, 1H), 7.54 – 7.43 (m, 3H), 7.42 (dd, *J* = 8.6, 2.2 Hz, 1H), 6.72 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 1.23 – 1.12 (m, 3H), 0.99 (d, *J* = 7.4 Hz, 18H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 164.2, 148.3, 142.7, 135.7, 133.6, 132.3, 130.3, 129.3, 128.6, 121.8, 81.7, 17.8, 12.8. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>29</sub>IO<sub>3</sub>Si 496.0931 [M<sup>+</sup>], gefunden: 496.0933. **IR** (ATR): 2944, 2866, 1588, 1744, 1488, 1451, 1297, 1244, 1077, 1122, 1023, 1176, 1055, 917, 882, 842, 675 cm<sup>-1</sup>.

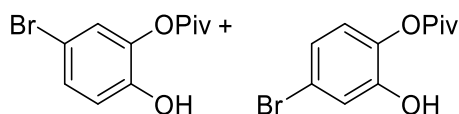
#### 2-Hydroxyphenylpivalat (**120**)



Brenzcatechin **115** (5.00 g, 45.41 mmol) werden mit NaH (1.82 g, 75.83 mmol) in trockenem DMF (25 mL) gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 30 Minuten bei einer Temperatur von 0

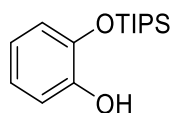
°C gerührt. Anschließend werden der farblosen Suspension Pivaloylchlorid (3.01 g, 24.97 mmol) zugesetzt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird Wasser (25 mL) zu dem Reaktionsgemisch gegeben. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase mittels eines Scheidetrichters getrennt und drei Mal mit jeweils 15 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 4/1, v/v). Die Zielverbindung **120** (2.8 g, 14.42 mmol, 32 %) wird ein gelber Feststoff erhalten. **Smp.:** 31.3 – 34.4 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.13 – 7.02 (m, 2H), 6.97 – 6.87 (m, 2H), 5.55 (s, 1H), 1.39 (s, 9H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 177.4, 147.2, 139.1, 126.9, 122.3, 121.0, 118.0, 39.4, 27.3. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> 194.0943 [M<sup>+</sup>], gefunden: 194.0947. **IR** (ATR): 3387, 2976, 2873, 1725, 1615, 1598, 1509, 1478, 1459, 1397, 1353, 1286, 1218, 1172, 1135, 1098, 1033, 939, 899, 863, 814, 559 cm<sup>-1</sup>.

5-Bromo-2-hydroxyphenylpivalat (**121a**) und 4-Bromo-2-hydroxyphenylpivalat (**121b**)



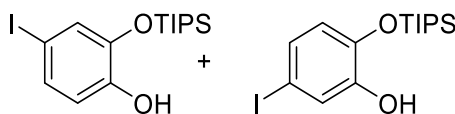
Das Monopivaloat **120** (500 mg, 2.57 mmol) wird in trockenem DCM (15 mL) gelöst und die Lösung wird mit einem Eisbad auf 0°C abgekühlt. Innerhalb von mehreren Minuten wird mittels eines Tropftrichters dem Reaktionsgemisch eine Lösung aus Brom (473 mg 2.96 mmol) in trockenem Dichlormethan (5 mL) zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit 10%ige Natriumthiosulfat-Lösung versetzt. Diese Lösung wird drei Mal mit Essigsäureethylester extrahiert und die organischen Phasen werden vereinigt. Das Extrakt wird zunächst mit Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 4/1, v/v). Es wird ein farbloser Feststoff erhalten (91 %). NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass ein untrennbares Gemisch aus **121a** und **121b** entstanden ist (Verhältnis 1:0.61). Auf eine weitere Charakterisierung des Gemisches wurde verzichtet. **Smp.:** 94.7 – 99.9 °C. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>Br 272.0048 [M<sup>+</sup>], gefunden: 272.0056.

2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenol (**122**)



Brenzcatechin **115** (5.00 g, 45.41 mmol), Triisopropylchlorsilan (11.57 mL, 54.49 mmol) und Imidazol (3.71 g, 54.49 mmol) werden in DMF (10 mL) gemäß ASV umgesetzt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 4/1, v/v). Die Zielverbindung **122** (3.91 g, 40.15 mmol, 80 %) wird als farbloses, viskoses Öl isoliert.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  6.96 (dd,  $J = 8.3, 1.7$  Hz, 1H), 6.92 – 6.83 (m, 2H), 6.81 – 6.71 (m, 1H), 5.65 (s, 1H), 1.43 – 1.29 (m, 3H), 1.15 (d,  $J = 7.5$  Hz, 18H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  147.2, 142.8, 122.0, 120.0, 117.5, 114.8, 18.0, 12.8. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$  266.1702 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 266.1688. IR (ATR): 3500 – 3300, 3010, 1510, 1175, 750  $\text{cm}^{-1}$ .

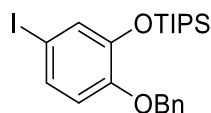
4-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenol (**123a**) und 5-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenol (**123b**)



Methode A: Verbindung **115** (1.56 g, 5.87 mmol), NaOH (258.4 mg, 6.46 mmol), NaI (880.3 mg, 5.87 mmol) und 9% NaOCl (8.27 g, 10.54 mmol) gelöst in MeOH (300 mL) wurden gemäß ASV1 umgesetzt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (DCM). Es wird ein orangefarbenes, viskoses Öl erhalten. NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass ein untrennbares Gemisch aus **123a** und **123b** entstanden ist (Verhältnis 1:0.76).

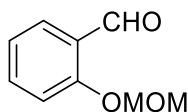
Eine weitere Aufreinigung, sowie eine weiterführende Charakterisierung ist nicht erfolgt. Methode B: Verbindung **124** (100mg, 207.26  $\mu\text{mol}$ ) wurde in trockenem THF (5 mL) vorgelegt und mit Katalysator (10 % Palladium auf Kohle) versetzt. Eine Wasserstoffatmosphäre wird mithilfe eines, an einer Kanüle befestigten, Ballons hergestellt. Das Gemisch wurde für 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Über Methode B erfolgte kein Umsatz und die Ausgangsverbindung **124** wurde quantitativ zurückerhalten. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{ISi}$  392.0663 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 392.0670.

(2-(Benzyloxy)-5-iodphenoxy)triisopropylsilan (**124**)

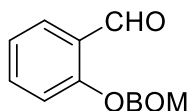


Das geschützte Phenol **106b** (700.00 mg, 2.15 mmol), Triisopropylchlorsilan (546.59  $\mu\text{L}$ , 2.58 mmol), sowie Imidazol (175.35 mg, 2.58 mmol) in DMF (5 mL) wurden gemäß ASV umgesetzt. Die Aufreinigung des Konzentrats erfolgt säulenchromatographisch (PE/ EE = 10/1 PE/ EE = 3/1). Die Zielverbindung **124** (919.00 mg, 2.15 mmol, 89 %) wurde als farbloses, viskoses Öl erhalten.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.44 – 7.29 (m, 5H), 7.21 – 7.12 (m, 2H), 6.63 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 5.02 (s, 2H), 1.25 – 1.15 (m, 3H), 1.05 (d,  $J = 7.3$  Hz, 18H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  150.4, 147.0, 136.7, 130.3, 129.4, 128.5, 128.1, 127.9, 115.8, 82.6, 70.9, 18.0, 12.9. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{31}\text{IO}_2\text{Si}$  482.1133 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 482.1132. IR (ATR): 2943, 2865, 1738, 1577, 1491, 1464, 1396, 1266, 1213, 998, 792, 734, 636, 577  $\text{cm}^{-1}$ .

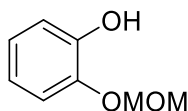
#### 2-(Methoxymethoxy)benzaldehyd (**126a**)



Salicylaldehyd **125** (2.00g, 16.38 mmol) und Diisopropylethylamin (6.35 g, 49.13 mmol) werden in trockenem DCM (60 mL) vorgelegt und die Lösung wird mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Über eine Spritze wird anschließend 95%iges Methoxymethylbromid (2.59 g, 19.54 mmol) zugetropft. Anschließend wird die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (18 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1, v/v). Die Zielverbindung **126a** (2.10 g, 12.64 mmol, 77 %) wird als rötliches, viskoses Öl isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.50 (s, 1H), 7.83 (dd,  $J = 7.8, 1.9$  Hz, 1H), 7.55 – 7.48 (m, 1H), 7.23 – 7.19 (m, 1H), 7.10 – 7.04 (m, 1H), 5.30 (s, 2H), 3.52 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  189.8, 159.7, 135.9, 128.4, 125.5, 121.9, 115.1, 94.7, 56.5. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$  166.0630 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 166.0634. IR (ATR): 2903, 1685, 1598, 1392, 1281, 1233, 1194, 1151, 1100, 1079, 1038, 976, 832, 757, 654  $\text{cm}^{-1}$ .

2-((Benzyloxy)methoxy)benzaldehyd (**126b**)

Salicylaldehyd **125** (1.00g, 8.19 mmol) und Diisopropylethylamin (3.18 g, 24.57 mmol) werden in trockenem DCM (60 mL) vorgelegt und die Lösung wird mit Hilfe eines Eisbades auf 0 °C gekühlt. Über eine Spritze wird anschließend Brommethoxymethylbenzol (1.98 g, 9.83 mmol) zugetropft. Anschließend wird die Lösung 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion wird die Lösung mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (20 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit jeweils 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1, v/v). Die Zielverbindung **129b** (1.72 g, 7.10 mmol, 87 %) wird als gelbliches Öl isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  10.42 (s, 1H), 7.78 (dd,  $J = 7.7, 1.9$  Hz, 1H), 7.52 – 7.40 (m, 1H), 7.32 – 7.19 (m, 6H), 7.08 – 6.95 (m, 1H), 5.36 (s, 2H), 4.70 (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  189.7, 159.6, 136.8, 135.9, 128.5, 128.4, 128.1, 125.4, 121.9, 115.0, 92.5, 70.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$  242.0943 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 242.0940. **IR** (ATR): 3032, 2867, 1739, 1686, 1597, 1480, 1456, 1384, 1280, 1189, 1158, 1086, 1039, 978, 832, 738, 697  $\text{cm}^{-1}$ .

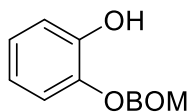
2-(Methoxymethoxy)phenol (**128a**)

Salicylaldehyd-Derivat **126a** (1.80 g, 10.83 mmol) wird in trockenem DCM (20 mL) gelöst und mit 50 %iger *meta*-Chlorperbenzoesäure (5.23 g, 15.16 mmol) versetzt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird der entstehende farblose Feststoff über Celite abfiltriert und mit DCM gewaschen. Das Filtrat wird mit gesättigter Natriumsulfat-Lösung sowie Natriumhydrogensulfat-Lösung gewaschen. Nach der Trocknung mit Magnesiumsulfat wird das organische Lösemittel am Rotationsverdampfer eingengt. Das entstandene Ester-



Intermediat wird ohne weiter Aufreinigung weiter eingesetzt und in einer methanolischen Lösung (30 mL) mit KOH (985 mg, 17.52 mmol) versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 1 M Salzsäure neutralisiert und drei Mal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 v/v). Die Zielverbindung **128a** (1.13 g, 7.33 mmol, 85 %) wird als farbloses, dickflüssiges Öl isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.11 – 7.07 (m, 1H), 6.98 – 6.92 (m, 2H), 6.87 – 6.79 (m, 1H), 5.99 (s, 1H), 5.20 (s, 2H), 3.52 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  146.5, 144.6, 123.3, 120.4, 115.7, 115.5, 96.1, 56.5. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  154.0630 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 154.0626. IR (ATR): 3422, 2955, 2828, 1737, 1595, 1497, 1408, 1354, 1258, 1207, 1150, 1105, 1034, 980, 920, 743, 837  $\text{cm}^{-1}$ .

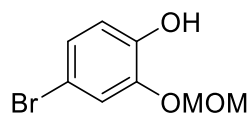
#### 2-((Benzyloxy)methoxy)phenol (**128b**)



Salicylaldehyd-Derivat **126b** (1.50 g, 9.08 mmol) wird in trockenem DCM (20 mL) gelöst und mit 50 %iger *meta*-Chlorperbenzoesäure (2.18 g, 15.16 mmol) versetzt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird der entstehende farblose Feststoff über Celite abfiltriert und mit DCM gewaschen. Das Filtrat wird mit gesättigter Natriumsulfat-Lösung sowie Natriumhydrogensulfat-Lösung gewaschen. Nach der Trocknung mit Magnesiumsulfat wird das organische Lösemittel am Rotationsverdampfer eingeengt. Das entstandene Ester-Intermediat wird ohne weiter Aufreinigung weiter eingesetzt und in einer methanolischen Lösung (30 mL) mit KOH (869 mg, 15.49 mmol) versetzt und 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 1M Salzsäure neutralisiert und drei Mal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 v/v). Die Zielverbindung **128b** (1.18 g, 5.12 mmol, 67 %) wird als farbloses Öl isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.46 – 7.36 (m, 5H), 7.24 (dd,  $J = 8.1, 1.5$  Hz, 1H), 7.10 – 6.99 (m, 2H), 6.95 – 6.87 (m, 1H), 5.36 (s, 2H), 4.81 (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  146.4, 144.6, 136.8, 128.5, 128.0, 128.0, 123.2, 120.3,

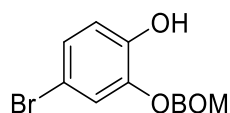
115.7, 115.4, 93.8, 70.5. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{15}H_{14}O_3$  242.0943 [ $M^+$ ], gefunden: 242.0940. **IR** (ATR): 3032, 2867, 1739, 1686, 1597, 1480, 1456, 1384, 1280, 1189, 1158, 1086, 1039, 978, 832, 738, 697  $cm^{-1}$ .

### 4-Brom-2-(methoxymethoxy)phenol (**129a**)



Der MOM-geschützte Arylbaustein **128a** (500 mg, 3.24 mmol) trockenem DMF (15 mL) vorgelegt und NBS (577 mg, 3.24 mmol) gelöst in DMF (5 mL) wird tropfenweise bei 0°C (Eisbad) hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird die Lösung mit Wasser (10 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat gewaschen und am Rotationsverdampfer eingengt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 → 3:1 v/v). Die Zielverbindung **129a** (740 mg, 3.18 mmol, 89 %) wird als rötliches, viskoses Öl isoliert.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.24 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 7.05 (dd,  $J$  = 8.5, 2.3 Hz, 1H), 6.82 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 5.87 (s, 1H), 5.19 (s, 2H), 3.52 (s, 3H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  145.5, 145.1, 125.9, 118.8, 116.7, 111.6, 96.0, 56.5. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_8H_9O_3Br$  231.9704 [ $M^+$ ], gefunden: 231.9709. **IR** (ATR): 3387, 2970, 1738, 1603, 1491, 1427, 1353, 1259, 1152, 1112, 1080, 977, 921, 883, 856, 804, 778, 631, 576  $cm^{-1}$ .

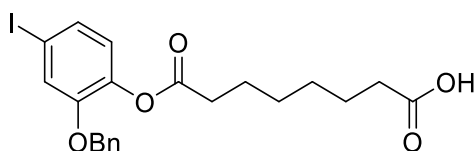
### 2-((Benzyloxy)methoxy)-4-bromphenol (**129b**)



Der BOM-geschützte Arylbaustein **128b** (153 mg, 664.4  $\mu$ mol) trockenem DMF (10 mL) vorgelegt und NBS (118.2 mg, 664.4  $\mu$ mol) gelöst in DMF (5 mL) wird tropfenweise bei 0°C (Eisbad) hinzugegeben. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wird die Lösung mit Wasser (5 mL) versetzt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit je 20 mL DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zwei Mal mit Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat gewaschen und am

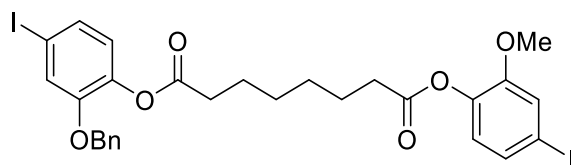
Rotationsverdampfer eingengt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 → 3:1 v/v). Die Zielverbindung **129b** (200 mg, 646.9 μmol, 98 %) wird als orangefarbenes, viskoses Öl isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.38 – 7.33 (m, 5H), 7.31 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 7.07 (dd,  $J = 8.5, 2.3$  Hz, 1H), 6.84 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 5.85 (s, 1H), 5.30 (s, 2H), 4.76 (s, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  145.6, 145.2, 128.7, 128.3, 128.1, 126.0, 118.7, 111.7, 93.9, 70.9. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$  308.0048 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 308.0044. IR (ATR): 3472, 3001, 2981, 2976, 1752, 1701, 1583, 1491, 1367, 1351, 1340, 1259, 1248, 1241, 1210, 1118, 1041, 1002, 613, 599, 475  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 8-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)-8-oxooctansäure (**132**)



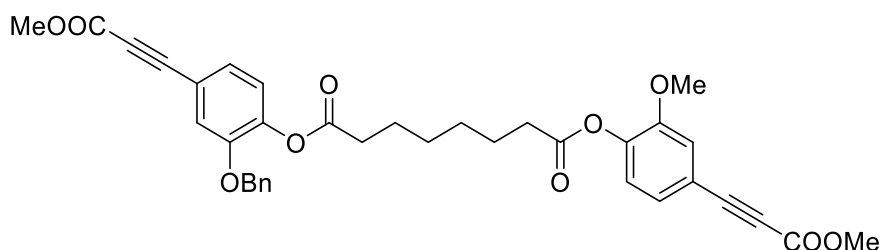
Phenol **131a** (7.46 g, 22.90 mmol), Korkäureanhydrid **83** (3.59 g, 22.97 mmol) und TEA (3.49 g, 34.45 mmol) in DCM (60 mL) wurden gemäß ASV6 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM:MeOH = 50/1) gereinigt. Die Zielverbindung **132** (7.28 g, 15.02 mmol, 66 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. Smp.: 58.3 - 59.8 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.40 – 7.27 (m, 7H), 6.78 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 5.02 (s, 2H), 2.49 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.32 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.69 – 1.53 (m, 4H), 1.37 – 1.25 (m,  $J = 5.5, 4.6$  Hz, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  179.5, 171.5, 151.2, 140.4, 136.0, 130.4, 128.7, 128.3, 127.7, 124.6, 123.1, 90.0, 71.1, 34.0, 33.9, 28.7, 28.7, 24.8, 24.5. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{I}$  483.0669 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 483.0641. IR (ATR): 2932, 2863, 1746, 1706, 1594, 1491, 1462, 1411, 1298, 1255, 1231, 1184, 1080, 1047, 942, 918, 891, 876, 834, 808, 746, 695  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 1-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenyl)8-(4-iod-2-methoxyphenyl)octandioat (**133**)



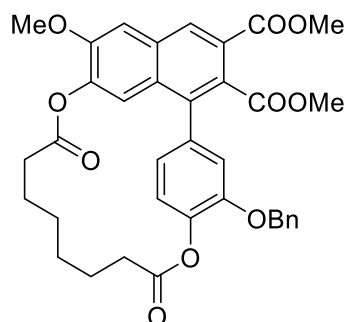
Monosäure **132** (300 mg, 622  $\mu\text{mol}$ ), TEA (130  $\mu\text{L}$ , 933  $\mu\text{mol}$ ), 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid (97.2  $\mu\text{L}$ , 622.0  $\mu\text{mol}$ ) wurden in Toluol (10 mL) vorgelegt und zusammen mit Phenol **131b** (155.5 mg, 622  $\mu\text{mol}$ ) und einer Spatelspitze DMAP gelöst in Toluol (15 mL) wurden gemäß ASV7 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **133** (330.5 mg, 462.6  $\mu\text{mol}$ , 75 %) wurde als farbloses Öl isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.39 – 7.21 (m, 9H), 6.78 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 6.75 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 5.02 (s, 2H), 3.79 (s, 3H), 2.58 – 2.47 (m, 4H), 1.77 – 1.62 (m, 4H), 1.44 – 1.31 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.48, 171.47, 151.2, 140.4, 136.0, 130.4, 130.0, 128.6, 128.3, 127.7, 124.6, 124.6, 123.1, 121.8, 90.18, 90.07, 71.0, 56.2, 33.99, 33.96, 28.7, 28.6, 24.8, 24.7. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{I}_2$  713.9975 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 713.9966. IR (ATR): 2936, 2857, 1759, 1593, 1455, 1392, 1296, 1253, 1116, 1023, 898, 815, 739, 697, 575  $\text{cm}^{-1}$ .

1-(2-(Benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octandioat (**134**)



Diester **133** (250 mg, 349.98  $\mu\text{mol}$ ), trockenes THF (25 mL),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (193.47 mg 1.4 mmol), CuI (5.33 mg, 28.0  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (16.65 mg, 28.0  $\mu\text{mol}$ ) und Methylpropiolat (356  $\mu\text{L}$ , 2.8 mmol) gelöst in THF (5 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das gewünschte Produkt **134** (136.7 mg, 217.2  $\mu\text{mol}$ , 54 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Smp.: 122.2- 124.0  $^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.38 – 7.33 (m, 5H), 7.24 – 7.14 (m, 4H), 7.05 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.02 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 5.05 (s, 2H), 3.840 (s, 3H), 3.835 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 2.59 – 2.50 (m, 4H), 1.75 – 1.64 (m, 4H), 1.42 – 1.35 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.29, 171.28, 154.4, 151.2, 150.4, 142.6, 142.2, 135.9, 128.7, 128.4, 127.6, 126.6, 126.3, 123.48, 123.45, 117.9, 116.7, 86.08, 86.01, 80.29, 80.26, 70.9, 56.1, 52.9, 33.99, 33.96, 28.7, 28.6, 24.8, 24.7. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$  626.2125 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 626.2125. IR (ATR): 2928, 2219, 1763, 1436, 1713, 1599, 1507, 1454, 1378, 1243, 1153, 1119, 1051, 1240  $\text{cm}^{-1}$ .

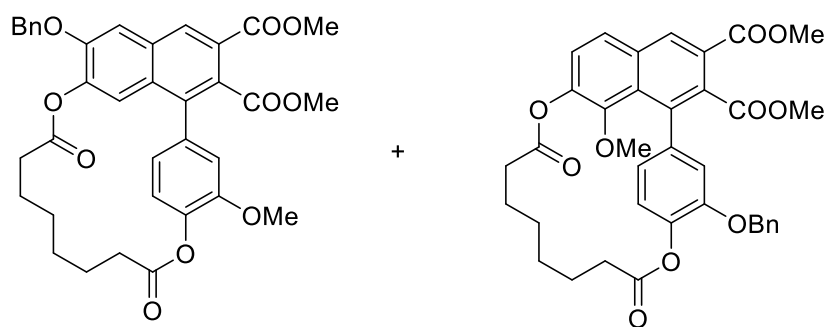
Dimethyl-2<sup>3</sup>-(benzyloxy)-1<sup>6</sup>-methoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**135c**)



Das Photoedukt **134** (42 mg, 62.07  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (26 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **135c** (17 mg, 27.13  $\mu\text{mol}$ , 40 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 194.5 - 195.1 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.52 (s, 1H), 7.39 – 7.28 (m, 6H), 7.21 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.05 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 6.96 (dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, 1H), 6.58 (s, 1H), 5.18 – 5.06 (m, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.97 (s, 3H) 3.63 (s, 3H), 2.61 – 2.54 (m, 2H), 2.17 – 2.08 (m, 2H), 1.73 – 1.64 (m, 4H), 1.34 – 1.29 (m, 2H), 1.10 – 1.04 (m, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  172.5, 171.8, 169.1, 166.3, 152.1, 149.7, 142.0, 136.9, 135.9, 135.8, 131.9, 130.1, 129.7, 128.8, 128.3, 127.5, 125.1, 123.8, 122.8, 120.2, 117.4, 108.5, 71.0, 56.2, 52.8, 52.5, 34.1, 31.5, 28.8, 27.1, 26.1, 23.8. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für C<sub>36</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub> 626.2152 [M<sup>+</sup>], gefunden: 626.2148. **IR** (ATR): 2948, 1763, 1722, 1627, 1504, 1458, 1439, 1363, 1331, 1248, 1149, 1116, 1058, 1022, 972, 905, 792, 737, 698 cm<sup>-1</sup>.

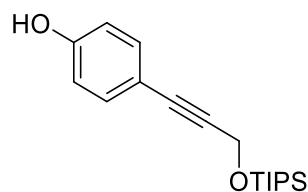
Dimethyl-1<sup>6</sup>-(benzyloxy)-2<sup>3</sup>-methoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7) naphthalena- 2(1,4)-benzenacyclododecaphan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**135a**)

und Dimethyl-2<sup>3</sup>-(benzyloxy)-1<sup>8</sup>-methoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)naphthalena- 2(1,4)-benzenacyclododecaphan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**135d**)



Das Photoedukt 134 (42 mg, 62.07  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (26 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Es wird ein untrennbares Produktgemisch aus **135a** (14 mg, 22.34  $\mu\text{mol}$ , 31 %) und **135d** (9 mg, 14.36  $\mu\text{mol}$ , 21 %) erhalten. Die Ausbeuten wurden über die NMR-Integrale bestimmt. Sowohl auf eine weitere Aufreinigung, als auch auf eine weiterführende Charakterisierung wurde verzichtet. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$  626.2152 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 626.2145.

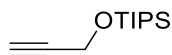
#### 4-(3-((Triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenol (**136**)



Zur einer Lösung von 4-Iodphenol **65c** (110.0 mg, 499.9  $\mu\text{mol}$ ) in TEA und Dioxan (5 mL, 1:1) wurde CuI (1,9 mg, 10.0  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (3.5 mg, 5.0  $\mu\text{mol}$ ) und Triisopropyl(prop-2-in-1-yloxy)silan **139** (127.4 mg, 599.9  $\mu\text{mol}$ ) gegeben und die Reaktion über Nacht bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung ein Mal mit Wasser (10 mL) gewaschen und in Ether (10 mL) aufgenommen. Anschließend wurde die organische Phase drei Mal mit 1 M HCl (je 20 mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 5/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **136** (138.0 mg, 281.34  $\mu\text{mol}$ , 33 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 67.4 – 67.9°C.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.31 – 7.24 (m, 2H), 6.83 – 6.76 (m, 2H), 6.23 (s, 1H), 4.64 (s, 2H), 1.25 – 1.12 (m, 21H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  156.0, 133.3, 115.6, 115.0, 86.1, 85.1, 52.7, 18.0, 12.1. **HRMS**

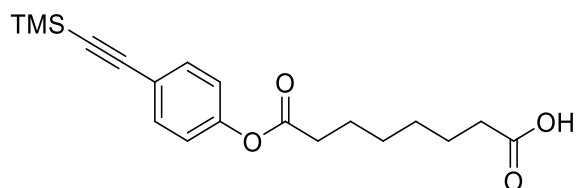
(EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{18}H_{28}O_2Si$  304.1859 [ $M^+$ ], gefunden: 304.1848. **IR** (ATR): 3259, 2969, 2943, 2864, 2849, 1738, 1512, 1365, 1275, 1217, 1031  $cm^{-1}$ .

Triisopropyl(prop-2-in-1-yloxy)silan (**139**)



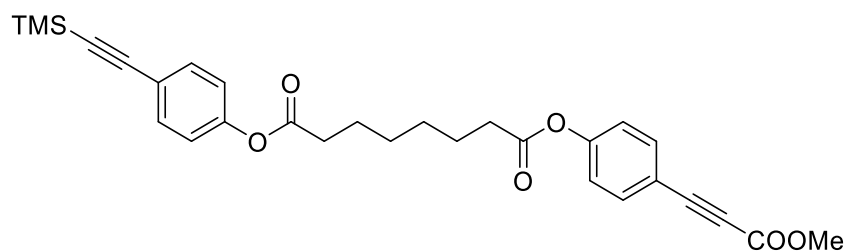
Propargylalkohol **138** (1.1 g, 19.62 mmol), Triisopropylchlorsilan (4.6 mL, 21.6 mmol) und Imidazol (1.5 g, 21.6 mmol) werden in DMF (5 mL) gemäß ASV umgesetzt. Die Aufreinigung des Rohprodukts erfolgt säulenchromatographisch (PE/EE = 4/1, v/v). Die Zielverbindung **138** (4.18 g, 19.68 mmol, 100 %) wird als farbloses, viskoses Öl isoliert. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  4.36 (d,  $J = 2.4$  Hz, 2H), 2.36 (t,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 1.11 – 1.03 (m, 21H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  82.5, 72.7, 51.8, 17.9, 12.0. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{12}H_{24}OSi$  212.1596 [ $M^+$ ], gefunden: 212.1584.

8-Oxo-8-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)octansäure (**140**)



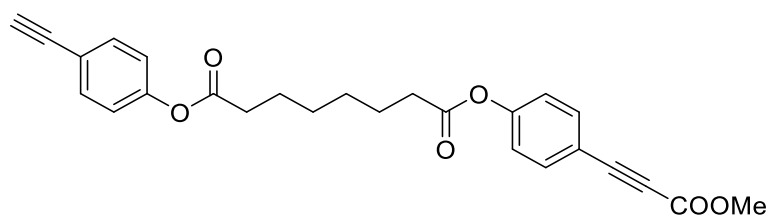
Baustein **137** (1.13 g, 5.94 mmol), Korksäureanhydrid **81** (3.71 g, 23.7 mmol) und TEA (1.15 mL 2.2 mmol) wurden gemäß ASV6 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM:MeOH = 50/1) gereinigt. Die Zielverbindung **140** (1.47 g, 4.24  $\mu$ mol, 71 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 89.0 – 91.2 °C.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.50 – 7.42 (m, 2H), 7.07 – 6.97 (m, 2H), 2.54 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.37 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H), 1.78 – 1.64 (m, 4H), 1.47 – 1.36 (m, 5H), 0.24 (s, 9H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  171.9, 150.8, 133.2, 121.6, 120.8, 109.5, 104.3, 94.4, 34.3, 28.8, 28.7, 24.7, 24.5, 0.08. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{19}H_{26}O_4Si$  346.1600 [ $M^+$ ], gefunden: 346.1597. **IR** (ATR): 2936, 2160, 1751, 1720, 1502, 1204, 843  $cm^{-1}$ .

1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl) octanedioat (**141**)



Monosäure **140** (600.0 mg, 1.73 mmol), TEA (363.0  $\mu$ L, 2.60  $\mu$ mol), 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid (324.8  $\mu$ L, 2.08  $\mu$ mol) wurden in trockenen THF (20 mL) vorgelegt und zusammen mit Methyl 3-(4-hydroxyphenyl)prop-2-ynoat **68c** (26.5 mg, 150.5  $\mu$ mol) und DMAP (126.9 mg, 1.04 mmol) gemäß ASV7 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **141** (476.7 mg, 944.6  $\mu$ mol, 55 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 98.2 – 101.1  $^{\circ}$ C.  **$^1$ H NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.64 – 7.56 (m, 2H), 7.49 – 7.44 (m, 2H), 7.16 – 7.06 (m, 2H), 7.06 – 6.98 (m, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.64 – 2.52 (m, 4H), 1.83 – 1.71 (m, 4H), 1.52 – 1.42 (m, 4H), 0.24 (s, 9H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.8, 171.6, 154.5, 152.5, 150.7, 134.5, 133.2, 122.2, 121.6, 120.8, 117.0, 104.3, 94.4, 85.8, 80.5, 52.9, 34.3, 28.7, 24.7, 24.6, 0.06. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}$  504.1968 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 504.1952. **IR** (ATR): 2970, 2928, 2225, 2150, 1750, 1711, 1501, 1434, 1377, 1203, 1121, 840  $\text{cm}^{-1}$ .

1-(4-Ethynylphenyl) 8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**142**)

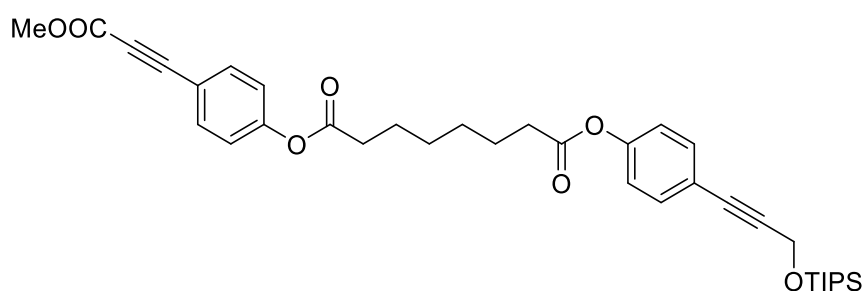


**Methode A:** Verbindung **141** (50.0 mg, 99.1  $\mu$ mol) wurde in trockenem THF (15 mL) gelöst und mit einem Eisbad auf 0 $^{\circ}$ C gekühlt. Anschließend wurde über eine Spritze eine 1M TBAF-THF-Lösung (118.9  $\mu$ L, 118.9  $\mu$ mol) zum Reaktionsgemisch getropft. Reaktionslösung wurde anschließend für 1 h bei RT gerührt und mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt (10 mL) und je drei Mal mit DCM (20 mL) extrahiert.



Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **142** (5.7 mg, 13.2  $\mu\text{mol}$ , 13 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Methode B:** Verbindung **141** (55.0 mg, 108.9  $\mu\text{mol}$ ), KF (10.1 mg, 174.4  $\mu\text{mol}$ ), DMF (4 mL) und Wasser (0.4 mL) wurden gemäß ASV1 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **142** (34.0 mg, 78.6  $\mu\text{mol}$ , 72 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 89.1 – 90.5 °C.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.63 – 7.56 (m, 2H), 7.53 – 7.46 (m, 2H), 7.15 – 7.08 (m, 2H), 7.08 – 6.99 (m, 2H), 3.83 (s, 3H), 3.06 (s, 1H), 2.62 – 2.53 (m, 4H), 1.81 – 1.73 (m, 4H), 1.51 – 1.43 (m, 4H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.8, 171.6, 154.4, 152.5, 151.0, 134.4, 133.4, 122.2, 121.7, 119.8, 117.0, 85.7, 82.9, 80.5, 52.9, 34.3, 28.7, 24.7, 24.6. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_6$  432.1573 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 432.1562. **IR** (ATR): 3274, 2929, 2222, 1765, 1753, 1710, 1501, 1198, 1165, 1124  $\text{cm}^{-1}$ .

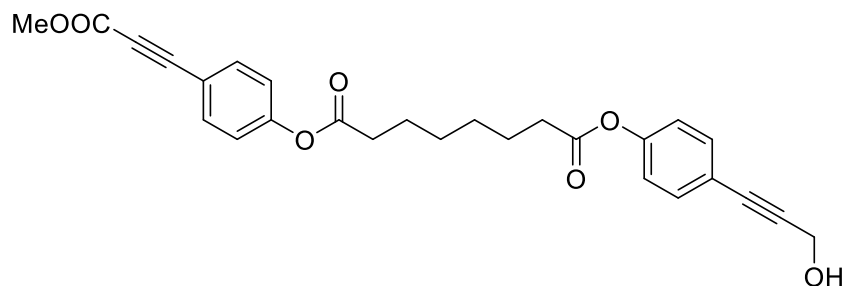
1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-((triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**143**)



Monosäure **81** (104.0 mg, 312.9  $\mu\text{mol}$ ), TEA (65.4  $\mu\text{L}$ , 469.4  $\mu\text{mol}$ ), 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid (59.9  $\mu\text{L}$ , 375.5  $\mu\text{mol}$ ) wurden in trockenen Toluol (20 mL) vorgelegt und zusammen mit 4-(3-((Triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenol **136** (93.4 mg, 306.7  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (22.9 mg, 187.8  $\mu\text{mol}$ ) gemäß ASV7 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **143** (66.0 mg, 106.7  $\mu\text{mol}$ , 34 %) wurde als gelbliches Öl isoliert.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.62 – 7.57 (m, 2H), 7.45 – 7.39 (m, 2H), 7.14 – 7.09 (m, 2H), 7.06 – 6.97 (m, 2H), 4.59 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.61 – 2.52 (m, 4H), 1.82 – 1.73 (m, 4H), 1.51 – 1.43 (m, 4H), 1.20 – 1.13 (m, 3H), 1.11 (d,  $J = 5.9$  Hz, 18H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.8, 171.5, 154.4, 152.5, 150.5, 134.4, 132.8, 122.1, 121.6, 117.0, 88.2, 85.7, 83.8, 52.9, 52.5, 34.2, 28.7, 24.7,

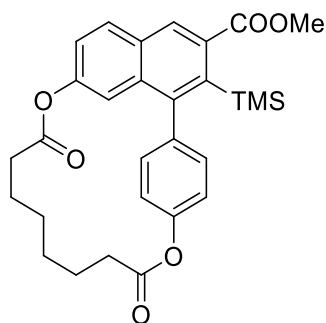
24.6, 18.0, 12.1. **HRMS** (ESI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{36}H_{47}O_7Si$  619.3091  $[M+H^+]$ , gefunden: 619.3085. **IR** (ATR): 2944, 2866, 2223, 1765, 1709, 1200, 1164, 1115, 1079, 1063  $cm^{-1}$ .

1-(4-(3-Hydroxyprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**144**)



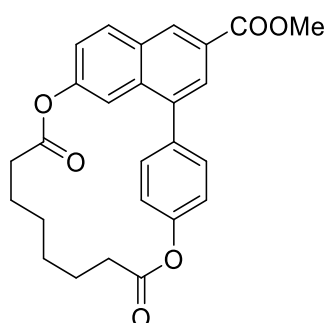
Die Verbindung **143** (35.0 mg, 56.6  $\mu$ mol) wurde in ACN (5 mL) gelöst und bei 0 °C (Eisbad) mit einer 48 %igen-HF-Lösung (2,83 mg, 67.9  $\mu$ mol) versetzt. Das Gemisch wurde auf RT gebracht und über Nacht unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde diese mit  $NaHCO_3$  (aq) gequench und mit EE (2  $\times$  20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3:1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **144** wurde als weißer Feststoff isoliert (15.5 mg, 33.5  $\mu$ mol, 60 %). **Smp.:** 96.6 - 99.8 °C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.65 – 7.54 (m, 2H), 7.46 – 7.38 (m, 2H), 7.15 – 7.07 (m, 2H), 7.07 – 6.99 (m, 2H), 4.48 (d,  $J$  = 6.1 Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 2.63 – 2.53 (m, 4H), 1.84 – 1.72 (m, 5H), 1.52 – 1.42 (m, 4H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  171.9, 171.6, 152.5, 150.8, 134.5, 132.9, 122.2, 121.8, 120.2, 117.1, 87.4, 85.8, 85.0, 52.9, 51.7, 34.3, 28.7, 24.7, 24.6. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{27}H_{26}O_7$  462.1733  $[M^+]$ , gefunden: 462.1730. **IR** (ATR): 3328, 290, 2225, 1757, 1745, 1716, 1503, 1201, 1163, 1125  $cm^{-1}$ .

Methyl-4,11-dioxo-1<sup>2</sup>-(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**145a**)



Das Photoedukt **141** (30.0 mg, 59.4  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (12.0 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB-Lampe). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **145a** (17.5 mg, 34.8  $\mu\text{mol}$ , 58 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **145a** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 251.2 – 255.0 °C.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.28 (s, 1H), 7.92 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.38 – 7.34 (m, 2H), 7.25 – 7.20 (m, 3H), 6.58 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 3.96 (s, 3H), 2.56 – 2.52 (m, 2H), 2.23 – 2.17 (m, 2H), 1.77 – 1.67 (m, 4H), 1.42 – 1.36 (m, 2H), 1.20 – 1.10 (m, 2H), 0.04 (s, 9H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.4, 172.3, 170.8, 152.2, 149.9, 146.8, 139.7, 135.6, 135.3, 134.8, 133.1, 130.4, 129.3, 122.4, 121.6, 118.5, 52.5, 34.2, 32.6, 28.5, 27.1, 25.8, 23.9, 2.4. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{Si}$  504.1962 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 504.1988. **IR** (ATR): 3016, 2970, 2861, 1726, 1438, 1366, 1208, 839  $\text{cm}^{-1}$ .

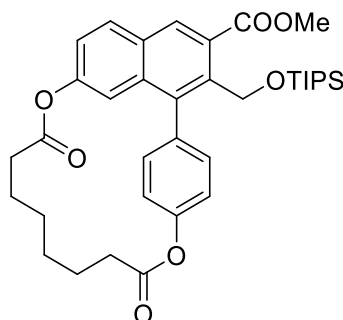
Methyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**146a**)



Das Photoedukt **142** (32.0 mg, 73.9  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (15.0 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB-Lampe). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **146a** (21.8 mg, 50.41  $\mu\text{mol}$ , 68 %) wurde als farbloser Feststoff

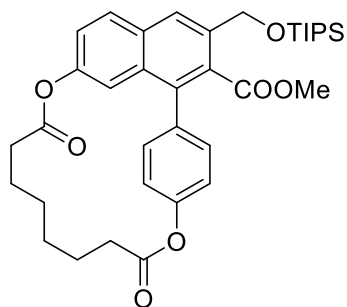
isoliert. Die Struktur von **146a** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 188.0 – 192.0 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.66 (s, 1H), 8.13 (d, *J* = 1.6 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.43 – 7.39 (m, 2H), 7.29 – 7.20 (m, 4H), 6.76 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 2.57 – 2.53 (m, 2H), 2.18 – 2.12 (m, 2H), 1.75 – 1.67 (m, 4H), 1.41 – 1.34 (m, 2H), 1.19 – 1.08 (m, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 172.6, 172.4, 167.0, 152.2, 150.6, 139.2, 137.9, 135.7, 131.8, 131.6, 130.8, 126.9, 125.1, 121.99, 121.95, 118.1, 52.5, 34.3, 32.6, 28.8, 27.2, 26.0, 24.0. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub> 432.1582 [M<sup>+</sup>], gefunden: 432.1582. **IR** (ATR): 2935, 2859, 1761, 1719, 1500, 1453, 1300, 1246, 1210, 1182, 1122, 976, 912 cm<sup>-1</sup>.

Methyl 4,11-dioxo-1<sup>2</sup>-(((triisopropylsilyl)oxy)methyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**147a**)



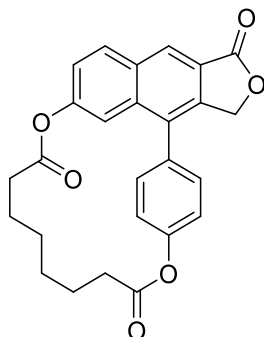
Das Photoedukt **144** (24.0 mg, 38.8 μmol) gelöst in DCM (8 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB-Lampe). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **147a** (14.2 mg, 22.9 μmol, 59 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 125.1-128.0°C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.28 (s, 1H), 7.94 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.26 – 7.23 (m, 2H), 7.24 – 7.17 (m, 1H), 6.49 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 5.05 (s, 2H), 3.96 (s, 3H), 2.57 – 2.50 (m, 2H), 2.22 – 2.14 (m, 2H), 1.71 – 1.62 (m, 4H), 1.39 – 1.32 (m, 6H), 1.16 – 1.08 (m, 4H), 0.93 (d, *J* = 4.9 Hz, 18H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 178.5, 172.3, 169.3, 152.1, 150.0, 137.6, 136.6, 135.3, 135.0, 132.4, 130.6, 130.4, 130.1, 129.8, 122.0, 121.8, 118.5, 61.0, 52.5, 34.2, 34.0, 28.5, 28.0, 24.6, 23.8, 18.0, 12.0. **HRMS** (EI) *m/z*: nicht ausreichend Substanz vorhanden. **IR** (ATR): 2969, 2940, 2864, 1737, 1441, 1365, 1228, 1216, 1124, 1090 cm<sup>-1</sup>.

Methyl 4,11-dioxo-1<sup>3</sup>-(((triisopropylsilyl)oxy)methyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>-carboxylat (**147b**)



Das Photoedukt **144** (24.0 mg, 38.8  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (8 mL, 5 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB-Lampe). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Jedoch konnte die Zielverbindung **147b** (2.1 mg, 3.4  $\mu\text{mol}$ , 9 %) nicht sauber vom zweiten Regioisomer **147a** abgetrennt werden. Die Ausbeuten wurden über die NMR-Integrale bestimmt. Sowohl auf eine weitere Aufreinigung, als auch auf eine weiterführende Charakterisierung wurde verzichtet.

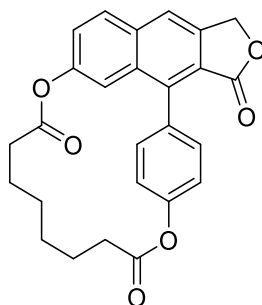
$1^1,1^3$ -Dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-c]furana-2(1,4)-benzenacyclododecapane- $1^1,4,11$ -trion (**148a**)



Das Photoedukt **144** (12.0 mg, 25.9  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (8 mL, 3 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB-Lampe). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **148a** (6.1 mg, 14.2  $\mu\text{mol}$ , 55 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 248.2 – 249.6°C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.57 (s, 1H), 8.14 (d,  $J = 8.9$  Hz, 1H), 7.44 – 7.39 (m, 2H), 7.38 – 7.28 (m, 3H), 6.77 (d,  $J = 2.3$  Hz, 1H), 5.37 (s, 2H), 2.60 – 2.54 (m, 2H), 2.22 – 2.09 (m, 2H), 1.79 – 1.68 (m, 4H), 1.43 – 1.34 (m, 2H), 1.18 – 1.10 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.4, 172.0, 170.7, 152.9, 151.2, 138.6, 136.6, 134.0, 132.4, 132.1, 131.5, 127.0, 123.2, 122.9, 122.4, 117.7, 69.2, 34.3, 32.8, 28.7, 27.2,

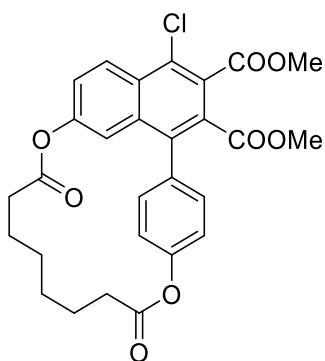
25.8, 23.9. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{26}H_{22}O_6$  430.1416 [ $M^+$ ], gefunden: 430.1423. **IR** (ATR): 3369, 2924, 2852, 1760, 1633, 1503, 1345, 1209, 1120, 1017, 733  $cm^{-1}$ .

1<sup>1</sup>,1<sup>3</sup>-Dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-c]furana-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>,4,11-trion (**148b**)



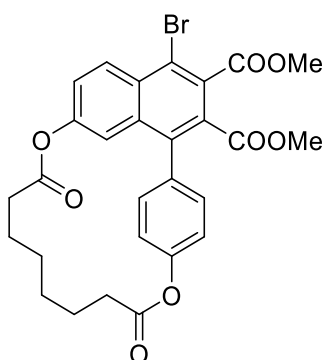
Das Photoedukt **144** (12.0 mg, 25.9  $\mu$ mol) gelöst in DCM (8 mL, 3 mM) wurde gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVB-Lampe). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **148b** (2.7 mg, 6.3  $\mu$ mol, 24 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 250.1 – 251.9 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  8.02 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 7.97 (s, 1H), 7.41 – 7.36 (m, 3H), 7.31 – 7.28 (m, 2H), 6.86 (d,  $J$  = 2.3 Hz, 1H), 5.51 (s, 2H), 2.59 – 2.55 (m, 2H), 2.20 – 2.15 (m, 2H), 1.78 – 1.68 (m, 6H), 1.45 – 1.33 (m, 4H), 1.23 – 1.09 (m, 3H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  175.1, 172.5, 172.4, 152.5, 149.3, 140.0, 139.8, 134.2, 134.2, 133.3, 131.7, 130.0, 125.6, 124.3, 122.0, 120.8, 119.4, 68.7, 34.3, 32.8, 28.7, 27.2, 25.9, 23.9. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{26}H_{22}O_6$  430.1416 [ $M^+$ ], gefunden: 430.1418. **IR** (ATR): 2933, 1759, 1617, 1502 1209, 1162, 1118, 734  $cm^{-1}$ .

Dimethyl-1<sup>4</sup>-chloro-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**150i**)



Das Photoedukt **77c** (130.0 mg, 265.0  $\mu\text{mol}$ ) und *N*-Chlorsuccinimid (42.5 mg, 318.1  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (88 mL, 3 mM) wurde für 30 min im Batchreaktor mit PYREX-Mantel bestrahlt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **150i** (23.0 mg, 43.8  $\mu\text{mol}$ , 17 %) wurde als gelbliches Öl isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.48 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H), 7.41 (dd,  $J = 9.1, 2.3$  Hz, 1H), 7.37 – 7.30 (m, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 2H), 6.65 (d,  $J = 2.2$  Hz, 1H), 4.00 (s, 2H), 3.63 (s, 2H), 2.59 – 2.52 (m, 2H), 2.20 – 2.12 (m, 2H), 1.75 – 1.66 (m, 4H), 1.42 – 1.35 (m, 2H), 1.18 – 1.10 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.2, 172.0, 168.0, 166.8, 152.3, 150.7, 139.6, 137.7, 136.7, 135.4, 135.0, 131.7, 130.7, 129.3, 127.7, 124.5, 121.9, 119.7, 53.2, 52.7, 32.8, 29.8, 28.5, 27.0, 25.6, 23.8. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{Cl}$  524.1238 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 524.1246.

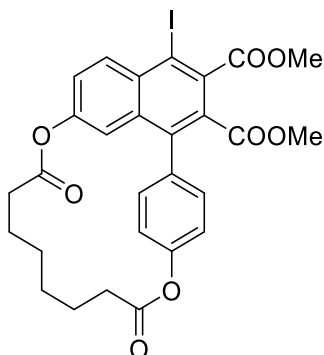
Dimethyl-1<sup>4</sup>-bromo-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**150j**)



Das Photoedukt **77c** (120.0 mg, 244.6  $\mu\text{mol}$ ) und *N*-Bromsuccinimid (52.3 mg, 293.6  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (82 mL, 3 mM) wurde für 25 min im Batchreaktor mit PYREX-Mantel bestrahlt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **150j** (20.0 mg, 35.1  $\mu\text{mol}$ , 14 %) wurde als gelblicher Feststoff

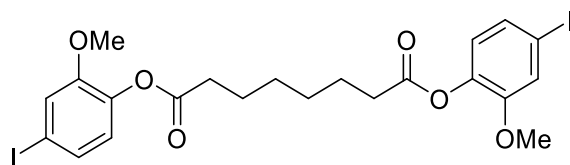
isoliert. **Smp.:** 219.5– 223.8°C. **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.48 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.40 (dd, *J* = 9.1, 2.3 Hz, 1H), 7.37 – 7.32 (m, 2H), 7.24 (dd, *J* = 6.6, 4.5 Hz, 2H), 6.66 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.62 (s, 3H), 2.59 – 2.50 (m, 2H), 2.22 – 2.12 (m, 2H), 1.80 – 1.65 (m, 4H), 1.44 – 1.33 (m, 2H), 1.22 – 1.05 (m, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 172.1, 172.0, 167.6, 166.7, 152.3, 150.6, 138.5, 135.5, 134.7, 131.9, 131.6, 130.6, 130.6, 128.7, 124.7, 121.9, 121.6, 119.6, 53.2, 52.8, 34.1, 32.8, 28.5, 27.1, 25.6, 23.8. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>Br 568.0733 [M<sup>+</sup>], gefunden: 568.0727.

Dimethyl-1<sup>4</sup>-iod-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**150k**)

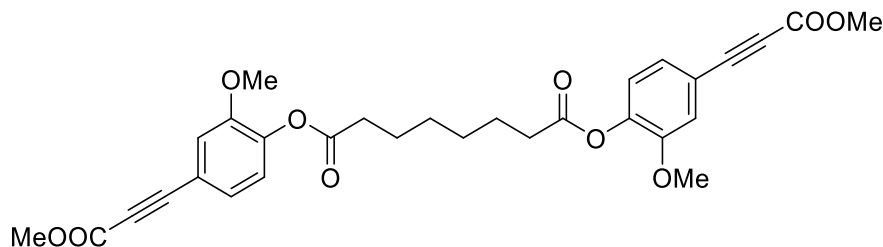


Das Photoedukt **77c** (130.0 mg, 265.1 μmol) und *N*-Iodsuccinimid (73.8 mg, 318.1 μmol) gelöst in DCM (88 mL, 3 mM) wurde für 30 min im Batchreaktor mit PYREX-Mantel bestrahlt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **150k** (18.1 mg, 29.4 μmol, 11 %) wurde als gelbliches Öl isoliert. **<sup>1</sup>H NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 8.40 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H), 7.41 – 7.31 (m, 3H), 7.27 – 7.18 (m, 2H), 6.63 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 4.01 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 2.60 – 2.49 (m, 2H), 2.22 – 2.09 (m, 2H), 1.81 – 1.65 (m, 4H), 1.44 – 1.32 (m, 2H), 1.17 – 1.08 (m, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 172.1, 172.0, 168.9, 166.6, 152.3, 150.6, 140.8, 139.4, 137.3, 136.0, 135.5, 133.8, 133.1, 131.6, 128.7, 125.0, 121.9, 119.5, 53.2, 52.7, 34.1, 32.8, 28.5, 27.0, 25.6, 23.8. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>O<sub>8</sub>I 616.0594 [M<sup>+</sup>], gefunden: 616.0593.



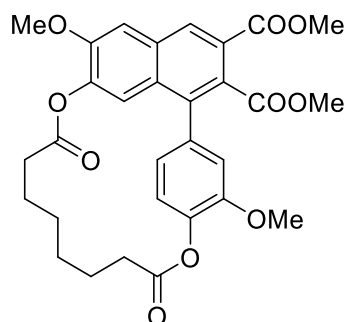
Bis(4-iod-2-methoxyphenyl)octandioat (**151**)

4-Iod-2-methoxyphenol **131b** (18.59 g, 74.34 mmol), Korksäure (6.47 g 37.17 mmol), DIC (12.79 mL, 81.77 mmol), DMAP und trockenes DCM (150 mL) wurden gemäß ASV5 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Die Zielverbindung **151** (22.3 g, 34.94 mmol, 94 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 68 - 70°C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.35 – 7.18 (m, 4H), 6.77 (d, 8.2 Hz, 2H), 3.82 (s, 6H), 2.60 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.85 – 1.72 (m, 4H), 1.56 – 1.46 (m, 4H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 171.4, 151.9, 139.9, 130.0, 124.6, 121.8, 90.1, 56.2, 33.95, 28.7, 24.8. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>I<sub>2</sub> 637.9662 [M<sup>+</sup>], gefunden: 637.9663. **IR** (ATR): 2936, 1759, 1593, 1492, 1391, 1254, 1196, 1171, 1117, 1023 cm<sup>-1</sup>.

Bis(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octandioat (**55a**)

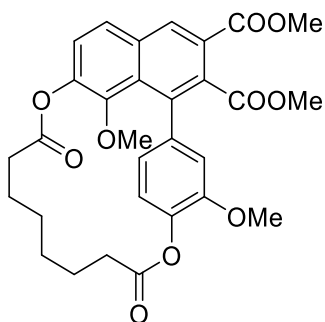
Diiodid **151** (2 g, 3.13 mg), trockenes THF (15 mL), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.73 g, 12.53 mmol), CuI (47.8 mg, 250.7 μmol), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (175.9 mg, 250.7 μmol) und Methylpropiolat (1.15 mL, 12.6 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **55a** (1.28 g, 2.32 mmol, 74 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 78-80 °C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.20 (dd, *J* = 8.1, 1.8 Hz, 2H), 7.15 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H), 7.02 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 3.83 (s, 6H), 3.81 (s, 6H), 2.59 (t, *J* = 7.4 Hz, 4H), 1.82 – 1.75 (m, 4H), 1.53 – 1.45 (m, 4H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 171.2, 154.5, 151.3, 142.3, 126.3, 123.5, 118.0, 116.8, 86.1, 80.3, 56.2, 52.9, 34.0, 28.7, 24.9. **HRMS** (EI) *m/z*: berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub> 550.1839 [M<sup>+</sup>], gefunden: 550.1826. **IR** (ATR): 2953, 2223, 1712, 1508, 1433, 1241, 1111, 1028, 857 cm<sup>-1</sup>.

Dimethyl-1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodecaphan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**56a**)



Das Photoedukt **55a** (1.7g, 3.09 mmol) gelöst in DCM (620 mL, 5 mM) und Xanthon **X** (605.83 mg, 3.09 mmol) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVA). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 5/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **56a** (711.0, 1.29  $\mu$ mol, 42 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 225 – 227°C. **<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  8.52 (s, 1H), 7.35 (s, 1H), 7.19 (d,  $J$  = 8.5 Hz, 1H), 7.01 – 6.91 (m, 2H), 6.63 (s, 1H), 3.97 (s, 6H), 3.84 (s, 3H), 3.71 (s, 3H), 2.62 – 2.55 (m, 2H), 2.24 – 2.03 (m, 2H), 1.80 – 1.64 (m, 4H), 1.42 – 1.32 (m, 2H), 1.18 – 1.08 (m, 2H). **<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  172.5, 171.7, 169.1, 166.3, 152.2, 150.9, 142.7, 141.5, 137.1, 136.0, 131.9, 130.1, 129.8, 128.9, 125.2, 123.3, 122.6, 120.4, 115.6, 108.6, 56.4, 56.2, 52.8, 52.6, 34.2, 31.4, 28.9, 27.2, 26.1, 23.9. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>O<sub>10</sub> 550.1839 [M<sup>+</sup>], gefunden: 550.1834. **IR** (ATR): 2948, 1758, 1716, 1503, 1435, 1253, 1150, 1110, 1022 cm<sup>-1</sup>.

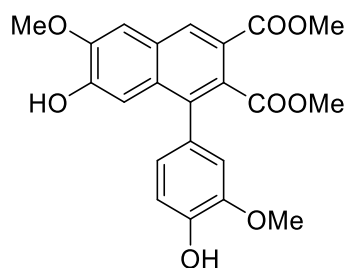
Dimethyl-18,23-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)benzenacyclododecaphan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**57a**)



Das Photoedukt **55a** (305.0 mg, 553.98  $\mu$ mol) gelöst in DCM (110 mL, 5 mM) und Xanthon **X** (108.7 mg, 553.9 mmol) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer

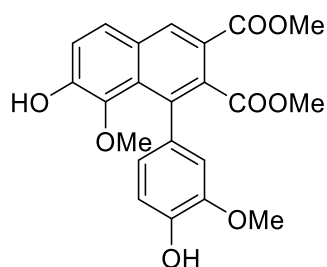
Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVA). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 5/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **57a** (58.9 mg, 106.8  $\mu$ mol, 22 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 240 – 242°C.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.62 (s, 1H), 7.81 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 1H), 7.35 (d,  $J$  = 8.7 Hz, 1H), 7.18 (dd,  $J$  = 8.0, 1.9 Hz, 1H), 7.08 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 6.66 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1H), 3.94 (s, 3H), 3.69 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 3.05 (s, 3H), 2.46 – 2.33 (m, 2H), 1.81 – 1.71 (m, 2H), 1.69 – 1.45 (m, 4H), 1.42 – 1.24 (m, 2H), 1.20 – 1.07 (m, 2H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.1, 171.0, 168.8, 165.6, 150.4, 148.4, 145.2, 141.2, 138.1, 134.9, 132.7, 132.4, 132.2, 129.6, 126.8, 124.09, 124.02, 120.4, 119.9, 116.0, 62.7, 55.8, 52.7, 52.4, 34.2, 30.9, 28.5, 26.4, 25.7, 23.4. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{10}$  550.1839 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 550.1836. **IR** (ATR): 2949, 1761, 1721, 1508, 1456, 1260, 1216, 1114, 1089  $\text{cm}^{-1}$ .

Dimethyl 7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-6-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat (**152**)



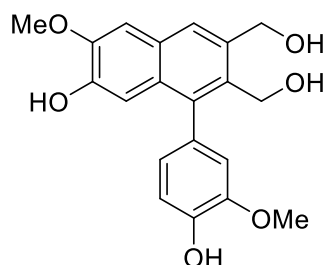
Photoprodukt **56a** (103.70 mg, 188.35  $\mu$ mol), NaOH (11.03 mg, 282.53  $\mu$ mol) wurde in Methanol (25 mL) suspendiert und gemäß ASV3 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 4/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **152** (67.90 mg, 164.65  $\mu$ mol, 87 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 72 – 74°C.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.44 (s, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.05 (s, 1H), 6.98 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 6.83 – 6.80 (m, 2H), 6.05 (s, 1H), 5.68 (s, 1H), 4.06 (s, 3H), 3.93 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.63 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  168.8, 166.0, 150.2, 147.1, 146.2, 135.8, 130.5, 129.0, 127.7, 127.6, 122.5, 121.2, 115.3, 114.1, 108.7, 108.3, 55.7, 52.4, 51.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_8$  412.1158 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 412.1148. **IR** (ATR): 3361, 1714, 1505, 1439, 1248, 1198, 1154, 1120, 1022  $\text{cm}^{-1}$ .

Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat (**153**)



Photoprodukt **57a** (120.0 mg, 217.96  $\mu\text{mol}$ ), NaOH (13.1 mg, 326.9  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Methanol (25 mL) suspendiert und gemäß ASV3 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 4/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **153** (79.0 mg, 191.6  $\mu\text{mol}$ , 88 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 86 – 88°C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.53 (s, 1H), 7.74 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.36 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 6.92 (m, 2H), 6.87 (m, 1H), 6.06 (s, 1H), 5.68 (s, 1H), 3.93 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.61 (s, 3H), 3.15 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (75 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  168.7, 166.0, 150.2, 147.1, 146.1, 139.3, 135.8, 132.4, 129.0, 128.9, 127.6, 127.5, 122.4, 121.1, 114.0, 109.5, 108.6, 108.2, 55.7, 55.6, 52.3, 51.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_8$  412.1158 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 412.1146. **IR** (ATR): 3358, 2949, 1716, 1609, 1439, 1259, 1200, 1140, 1023, 992  $\text{cm}^{-1}$ .

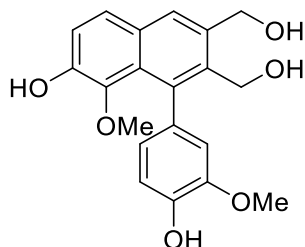
#### Alashinol D (**1**)



Verbindung **153** (50.00 mg 121.24  $\mu\text{mol}$ ), Lithiumaluminiumhydrid (18.41 mg, 484.97  $\mu\text{mol}$ ) in THF (20 mL) wurden gemäß ASV1 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **1** (14.00 mg, 39.28  $\mu\text{mol}$ , 32 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **1** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 170.0 – 171.2°C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz, MeOD):  $\delta$  7.78 (s, 1H), 7.26 (s, 1H), 6.94 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 6.89 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 6.77 (s, 1H), 6.74 (dd,  $J = 7.9, 1.9$  Hz, 1H), 5.50 (s, 1H), 4.94 (s, 2H), 4.62 (d,  $J = 11.3$  Hz, 1H), 4.57 (d,  $J = 11.3$  Hz, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.85 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz, MeOD):  $\delta$  150.2, 148.7, 147.8, 146.8, 140.0, 136.7, 133.4, 132.1, 130.2, 130.0, 127.2, 124.1, 115.9, 115.2, 110.7, 107.4, 64.4, 60.6, 56.4, 56.1. **HRMS** (EI)  $m/z$ :

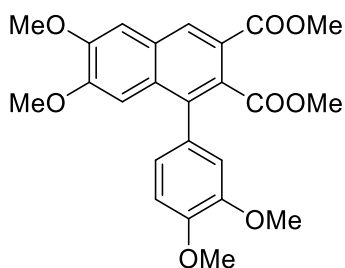
berechnet für  $C_{20}H_{20}O_6$  356.1260  $[M^+]$ , gefunden: 356.1267. **IR** (ATR): 3430, 2948, 2529, 2299, 1505, 1468, 1434, 1260, 1227, 1190, 1165, 1032, 969  $cm^{-1}$ .

(7-Hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol  
(**154**)



Verbindung **153** (50.00 mg 121.24  $\mu mol$ ), Lithiumaluminiumhydrid (27.61 mg, 727.46  $\mu mol$ ) in THF (25 mL) wurden gemäß ASV1 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **154** (23.90 mg, 67.06  $\mu mol$ , 55 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** Zersetzung 188.0 – 189.0°C.  **$^1H$  NMR** (400 MHz, MeOD):  $\delta$  7.80 (s, 1H), 7.52 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.15 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 6.87 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 6.82 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.74 (dd,  $J = 8.0, 1.9$  Hz, 1H), 4.90 (s, 2H), 4.48 (s, 2H), 3.81 (s, 3H), 3.15 (s, 3H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz, MeOD):  $\delta$  149.5, 147.7, 146.0, 143.2, 137.8, 137.0, 136.4, 134.8, 130.8, 129.0, 128.9, 126.0, 123.3, 119.9, 114.9, 60.9, 59.9, 56.3. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{20}H_{20}O_6$  356.1260  $[M^+]$ , gefunden: 356.1253. **IR** (ATR): 3339, 2933, 1605, 1500, 1464, 1416, 1328, 1255, 1197, 1152, 1031  $cm^{-1}$ .

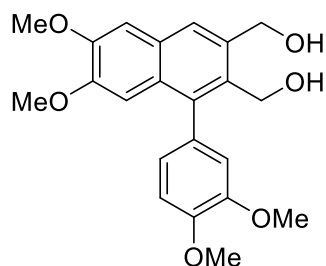
Dimethyl 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat (**155**)



Verbindung **162** (100.00 mg 242.49  $\mu mol$ ), Kaliumcarbonat (100.54 mg, 727.46  $\mu mol$ ) wurden in trockenem Aceton (25 mL) vorgelegt. Anschließend erfolgte die Zugabe von Methyljodid (45  $\mu L$ , 727.46  $\mu mol$ ). Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss gekocht bis die Reaktion beendet ist (DC-Kontrolle). Der weiße Feststoff wurde abfiltriert und in DCM

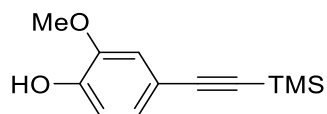
aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und anschließend säulenchromatographisch gereinigt. Die Zielverbindung **155** (86.10 mg, 195.48  $\mu\text{mol}$  81 %) ohne weitere Aufarbeitung weiter verwendet.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.44 (s, 1H), 7.23 (s, 1H), 6.98 – 6.86 (m, 4H), 4.01 (s, 3H), 3.95 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.85 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 3.63 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.8, 166.4, 151.7, 150.5, 148.5, 148.4, 136.6, 130.6, 130.0, 129.4, 128.4, 122.5, 113.3, 110.7, 107.2, 105.3, 56.0, 55.9, 55.8, 55.7, 52.4, 52.2. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_8$  440.1471 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 440.1479.

(1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol (**156**)

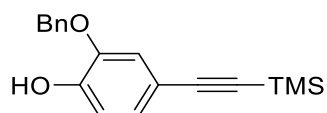


Verbindung **155** (115.00, 261.10  $\mu\text{mol}$ ), Lithiumaluminiumhydrid (59.46 mg, 1.57 mmol) in THF (40 mL) wurden gemäß ASV1 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **156** (94.10 mg, 244.78  $\mu\text{mol}$ , 94 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 178 – 179°C.

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.72 (s, 1H), 7.14 (s, 1H), 7.01 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.92 – 6.86 (m, 2H), 6.77 (s, 1H), 4.93 (s, 2H), 4.65 (d,  $J = 11.9$  Hz, 1H), 4.61 (d,  $J = 11.9$  Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 3.72 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  149.7, 149.6, 148.7, 148.2, 139.2, 135.7, 133.1, 131.3, 128.8, 128.6, 127.3, 122.4, 113.3, 111.0, 106.2, 106.0, 65.5, 60.8, 55.98, 55.94, 55.93, 55.6. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_6$  384.1573 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 384.1572. IR (ATR): 3295, 2936, 1503, 1470, 1431, 1239, 1163, 1142, 1012, 883, 851, 825, 760  $\text{cm}^{-1}$ .

2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenol (**159a**)

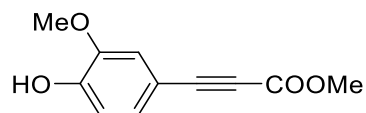
Verbindung **131a** (4.0 g, 16.0 mmol), Trimethylsilylacetylen (4.43 mL, 32.0 mmol), trockenes TEA (30 mL), CuI (91.4 mg, 479.9  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (336.87 mg, 479.9  $\mu\text{mol}$ ) wurden 3 Tage in einem Rundkolben unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch über einem Celit-Pad filtriert und mit EE gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend mit 1M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EA = 20/1 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **159a** (3.1 g, 14.1 mmol, 88 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 80.9°C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.03 (dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, 1H), 6.96 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.83 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 5.76 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 0.24 (s, 9H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  146.6, 146.2, 126.2, 114.9, 114.5, 114.3, 105.5, 92.1, 56.1, 0.2. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{Si}$  220.0920 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 220.0920. **IR** (ATR): 3361, 2958, 2156, 1508, 1447, 1287, 1242, 1199, 1028, 852, 834, 798, 758  $\text{cm}^{-1}$ .

2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenol (**159b**)

Verbindung **131b** (1.39 g, 4.26 mmol), Trimethylsilylacetylen (662.7  $\mu\text{L}$ , 4.69 mmol), trockenes TEA (10 mL), CuI (40.59 mg, 213.1  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (89.7 mg, 127.8  $\mu\text{mol}$ ) wurden 3 Tage in einem Rundkolben unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch über einem Celit-Pad filtriert und mit EE gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend mit 1M Salzsäure und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösemittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch (PE/EA = 20/1 10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **159b** (953.9 mg, 3.22 mmol, 76 %) wurde als gelbliches, zähflüssiges Öl isoliert.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.47 – 7.35 (m, 5H), 7.16 – 7.02 (m, 2H), 6.87 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 5.81 (s, 1H), 5.08 (s, 2H), 0.26 (s, 9H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  146.7, 145.4, 136.0, 128.9, 128.7, 128.1, 126.6, 115.6, 114.8, 114.7, 105.4, 92.1, 71.3, 0.2.

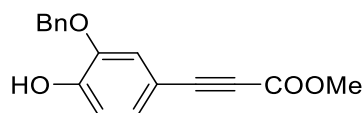
**HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{18}H_{20}O_2Si$  296.1233 [ $M^+$ ], gefunden: 296.1230. **IR** (ATR): 3525, 3033, 2957, 2897, 2149, 1604, 1507, 1454, 1420, 1388, 1358, 1246, 1116, 1010, 957, 839, 795, 696, 619  $cm^{-1}$ .

Methyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propiolat (**160a**)



Verbindung **131a** (5.0 g, 20.0 mmol), Methylpropiolat (7.12 mL, 79.9 mmol), trockenes DMF (10 mL) und  $Cu_2O$  (4.29 g, 30.0 mmol) wurden in einem Rundkolben für 18 Stunden bei  $110^\circ C$  gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch ein Celite-Pad filtriert. Das Filtrat wird in EE aufgenommen und zwei Mal mit Wasser und einmal mit 10% Lithiumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 6/1  $\rightarrow$  2/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **160a** wurde als weißer Feststoff isoliert (1.78 g, 8.63 mmol, 43 %). **Smp.:**  $54.9^\circ C$ .  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.16 (dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, 1H), 7.06 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.89 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 6.00 (s, 1H), 3.88 (s, 3H), 3.82 (s, 3H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  54.8, 148.7, 146.4, 128.0, 115.2, 115.0, 110.9, 87.8, 79.4, 56.2, 52.8. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{11}H_{10}O_4$  206.0579 [ $M^+$ ], gefunden: 206.0575. **IR** (ATR): 3504, 2206, 1694, 1509, 1449, 1441, 1252, 1224, 1197, 1120, 1027, 850  $cm^{-1}$ .

Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)propiolat (**160b**)

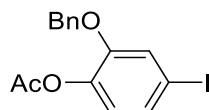


Methode A: Verbindung **131b** (200 mg, 613.25  $\mu$ mol), Methylpropiolat (218.2  $\mu$ L, 2.45 mmol), trockenes DMF (10 mL) und  $Cu_2O$  (131.62 mg, 919.87  $\mu$ mol) wurden in einem Rundkolben für 18 Stunden bei  $110^\circ C$  gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch ein Celite-Pad filtriert. Das Filtrat wird in EE aufgenommen und zwei Mal mit Wasser und einmal mit 10% Lithiumchloridlösung gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden anschließend



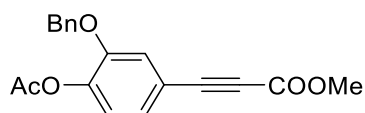
über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (PE/EA = 6/1 → 2/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **160b** wurde als weißer Feststoff isoliert (40,0 mg, 141,70  $\mu\text{mol}$ , 23 %). **Methode B:** Die Verbindung **164** (300 mg, 756,5  $\mu\text{mol}$ ) wurde in ACN (5 mL) gelöst und bei 0 °C (Eisbad) mit einer 48 %igen-HF-Lösung (32,6  $\mu\text{g}$ , 907,8  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Das Gemisch wurde auf RT gebracht und über Nacht unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde diese mit  $\text{NaHCO}_3$  (aq) gequench und mit EE (2  $\times$  20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 5:1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **160b** wurde als weißer Feststoff isoliert (166,4 mg, 589,4  $\mu\text{mol}$ , 78 %). **Smp.:** 135.6 – 137.0 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.45 – 7.35 (m, 5H), 7.18 (dd,  $J = 8.2, 1.8$  Hz, 1H), 7.13 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.91 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 6.18 (s, 1H), 5.07 (s, 2H), 3.81 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  154.7, 148.8, 145.6, 135.5, 128.8, 128.7, 128.2, 128.0, 116.5, 115.2, 110.7, 87.6, 79.4, 77.1, 71.3, 52.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4$  282.0892 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 282.0887. **IR** (ATR): 2952, 2214, 1649, 1583, 1508, 1431, 1276, 1206, 1127, 1021  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 2-(Benzyloxy)-4-iodphenylacetat (**161**)



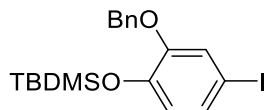
$\text{Ac}_2\text{O}$  (719.6 mL, 7.61 mmol), Phenol **131b** (8.07 g, 6.34 mmol), TEA (1.32 mL, 9.52 mmol), trockenes DCM (20 mL) wurden wie in ASV1 beschrieben umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM) gereinigt. Das gewünschte Produkt **161** (2.11 g, 5.73 mmol, 91 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 90 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.41 – 7.34 (m, 5H), 7.34 – 7.29 (m, 2H), 6.81 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 5.05 (s, 2H), 2.26 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  168.8, 151.1, 140.4, 136.1, 130.4, 128.7, 128.2, 127.3, 124.6, 123.2, 90.1, 71.0, 20.6. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{IO}_3$  367.9909 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 367.9900. **IR** (ATR): 2970, 1739, 1488, 1366, 1253, 1228, 1216, 1202, 1182, 1169  $\text{cm}^{-1}$ .

#### Methyl 3-(4-acetoxy-3-(benzyloxy)phenyl)propiolat (**162**)

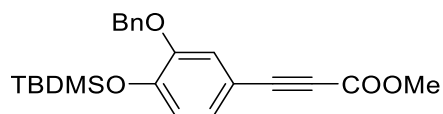


Verbindung **161** (1 g, 2.72 mmol), trockenem THF (40 mL),  $K_2CO_3$  (750.8 mg 5.43 mmol), CuI (20.7 mg, 108.7  $\mu$ mol),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (76.3 mg, 108.7  $\mu$ mol) und Methylpropiolat (996.5  $\mu$ L, 10.9 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Das gewünschte Produkt **162** (571.1 mg, 1.76 mmol, 65 %) wurde als gelbliches Öl isoliert.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.38 – 7.24 (m, 5H), 7.19 – 7.06 (m, 2H), 7.01 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 1H), 4.96 (s, 2H), 3.75 (s, 3H), 2.19 (s, 3H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  168.0, 153.9, 150.0, 142.3, 135.7, 128.3, 127.9, 126.9, 126.2, 123.1, 117.6, 117.5, 85.4, 80.0, 70.3, 52.4, 20.1. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{19}H_{16}O_5$  324.0998 [ $M^+$ ], gefunden: 324.0992. IR (ATR): 2218, 1765, 1707, 1505, 1412, 1237, 1207, 1150, 1116, 1007  $cm^{-1}$ .

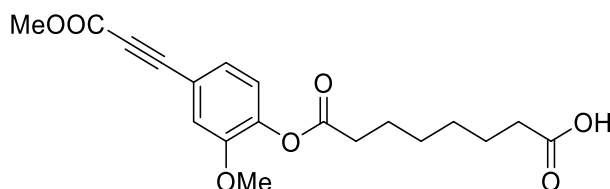
#### 2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)(tert-butyl)dimethylsilan (**163**)



Verbindung **131b** (4,89 g, 14,9 mmol) wurde in trockenem DMF (10 mL) gelöst. Der Reaktionskolben wurde mit tert-Butyldimethylsilylchlorid (2,77 g, 17,9 mmol) und Imidazol (1,24 g, 17,9 mmol) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Gemisch auf Eis gegossen und mit PE (3  $\times$  20 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **163** wurde als farbloses Öl erhalten (6,6 g, 14,9 mmol, 100 %).  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.51 – 7.37 (m, 5H), 7.28 (d,  $J$  = 2.1 Hz, 1H), 7.22 (dd,  $J$  = 8.3, 2.1 Hz, 1H), 6.69 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 1.03 (s, 9H), 0.16 (s, 6H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  151.3, 145.5, 136.3, 130.4, 128.5, 128.1, 128.0, 123.0, 122.8, 83.4, 71.0, 25.7, 18.4, -4.5. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{19}H_{25}O_2Si$  440.0669 [ $M^+$ ], gefunden: 440.0664. IR (ATR): 2952, 2927, 2856, 1490, 1469, 1293, 1253, 1211, 1122, 908, 827, 809, 781  $cm^{-1}$ .

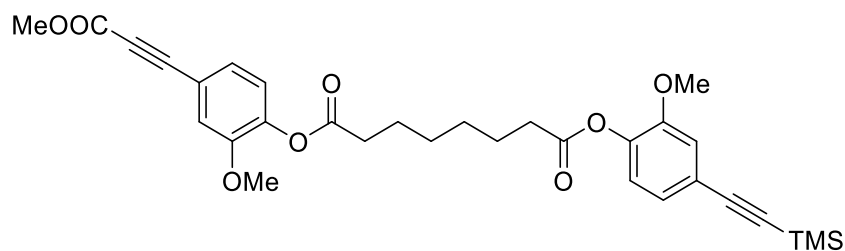
Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-((tert-butyldimethylsilyl)oxy)phenyl)propiolat (**164**)

Verbindung **163** (3.0 g, 6.8 mmol), trockenem THF (65 mL),  $K_2CO_3$  (1.9 mg 13.6 mmol), CuI (51.9 mg, 272.5  $\mu$ mol),  $PdCl_2(PPh_3)_2$  (191.3 mg, 272.5  $\mu$ mol) und Methylpropiolat (2.5 mL, 27.3 mmol) gelöst in THF (10 mL) wurden gemäß ASV2 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Das gewünschte Produkt **164** (2.21 mg, 5.57 mmol, 82 %) wurde als farbloses Öl isoliert.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.44 – 7.33 (m, 5H), 7.18 – 7.11 (m, 2H), 6.84 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 5.03 (s, 2H), 3.83 (s, 3H), 0.95 (s, 9H), 0.11 (s, 6H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  154.8, 150.2, 148.5, 136.3, 128.6, 128.3, 128.0, 127.5, 121.3, 118.1, 112.2, 87.6, 79.6, 70.9, 52.8, 25.7, 18.4, -4.4. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{23}H_{28}O_4Si$  396.1757 [ $M^+$ ], gefunden: 396.1762. IR (ATR): 2952, 2929, 2212, 1709, 1508, 1276, 1252, 1217, 1122, 897, 836, 782  $cm^{-1}$ .

8-(2-Methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenoxy)-8-oxooctansäure (**165**)

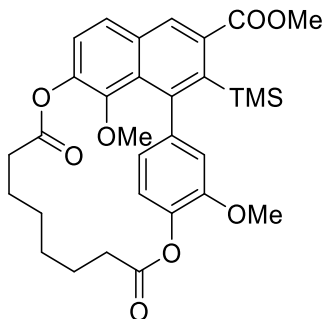
Baustein **160a** (100 mg, 484.97  $\mu$ mol), Korksäureanhydrid **83** 302.97 mg, 1,94 mmol) und TEA (135.2  $\mu$ L, 969.95  $\mu$ mol) in trockenem DCM (30 mL) wurden gemäß ASV6 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM:MeOH = 100:1  $\rightarrow$  50/1) gereinigt. Die Zielverbindung **165** (134.40 mg, 370.88  $\mu$ mol, 76 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. Smp.: 85 °C.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  7.20 (dd,  $J$  = 8.1, 1.8 Hz, 1H), 7.15 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 1H), 7.02 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 3.84 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 2.57 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 2.36 (t,  $J$  = 7.4 Hz, 2H), 1.82 – 1.72 (m, 2H), 1.72 – 1.61 (m, 2H), 1.49 – 1.36 (m, 4H).  $^{13}C\{^1H\}$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  179.8, 171.3, 154.5, 151.3, 142.3, 126.3, 123.4, 118.0, 116.8, 86.1, 80.2, 56.1, 53.0, 34.0, 33.9, 28.8, 28.7, 24.8, 24.6. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{19}H_{22}O_7$  363.1444 [ $M^+$ ], gefunden: 363.1458. IR (ATR): 2946, 2865, 2208, 1762, 1706, 1508, 1240, 1192, 1145, 1119, 1098, 1033, 865  $cm^{-1}$ .

1-(2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl) 8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-yn-1-yl)phenyl) octanedioat (**166**)



Monosäure **165** (1.19, 3.28 mmol), TEA (549.3  $\mu$ L, 3.94 mmol), 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid (564.7  $\mu$ L, 3.61 mmol) wurden in THF (20 mL) vorgelegt und zusammen mit Phenol **159a** (795.9 mg, 3.61 mmol) und einer Spatelspitze DMAP gelöst in THF (15 mL) wurden gemäß ASV7 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **166** (1.29g, 2.28 mmol, 69 %) wurde als gelbliches Öl isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.19 (dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, 1H), 7.15 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.05 (dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, 1H), 7.04 – 7.00 (m, 2H), 6.94 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 2.62 – 2.53 (m, 4H), 1.83 – 1.72 (m, 4H), 1.52 – 1.45 (m, 4H), 0.24 (s, 9H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.5, 171.3, 154.5, 151.3, 150.9, 142.3, 140.4, 126.3, 125.0, 123.5, 122.9, 121.8, 118.0, 116.8, 115.9, 104.6, 94.2, 86.1, 80.3, 56.2, 56.1, 53.0, 34.00, 33.99, 28.8, 24.90, 24.87, 0.1. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Si}$  564.2179 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 564.2167. IR (ATR): 2952, 2217, 1762, 1712, 1506, 1404, 1240, 1194, 1151, 1116, 1032, 842  $\text{cm}^{-1}$ .

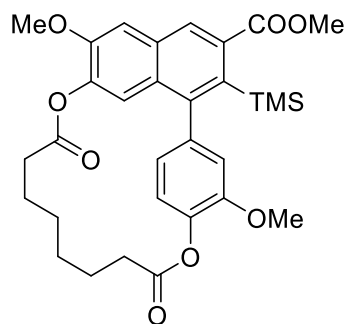
1<sup>8</sup>,2<sup>3</sup>-Dimethoxy-4,11-dioxo-1<sup>2</sup>-(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**167a**)



Das Photoedukt **166** (108.0 mg, 191.3  $\mu$ mol) gelöst in DCM (38.3 mL, 5 mM) und Xanthon **X** (37.5 mg, 191.3  $\mu$ mol) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 11 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVA). Das Rohprodukt wurde

säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 5/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **167a** (15.0 mg, 26.6  $\mu\text{mol}$ , 14 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **167a** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 227.1 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.28 (s, 1H), 7.71 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.30 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.23 (dd,  $J = 7.9, 1.9$  Hz, 1H), 7.12 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 6.78 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 3.95 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 2.98 (s, 3H), 2.63 – 2.38 (m, 4H), 1.84 – 1.74 (m, 2H), 1.67 – 1.57 (m, 4H), 1.48 – 1.33 (m, 2H), 0.03 (s, 9H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.5, 171.3, 170.5, 150.4, 148.6, 145.4, 144.4, 142.9, 141.8, 136.1, 135.3, 133.1, 129.7, 129.1, 125.9, 123.5, 121.2, 120.3, 117.1, 62.7, 56.0, 52.5, 34.6, 31.0, 28.6, 26.7, 26.0, 23.6, 2.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Si}$  565.2258 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 565.2220. **IR** (ATR): 2944, 1760, 1723, 1505, 1259, 1225, 1181, 1153, 1109, 1072, 1026, 997, 843  $\text{cm}^{-1}$ .

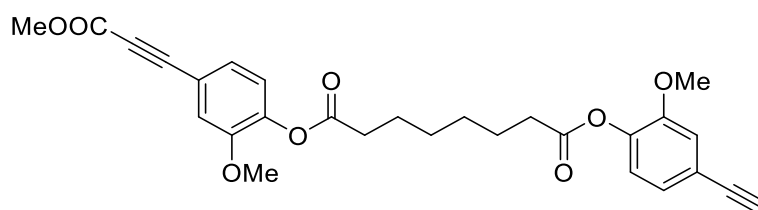
Methyl 1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-1<sup>2</sup>-(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**167b**)



Das Photoedukt **166** (108.0 mg, 191.3  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (38.3 mL, 5 mM) und Xanthon **X** (37.5 mg, 191.3  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 11 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVA). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 5/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **167b** (15.0 mg, 26.6  $\mu\text{mol}$ , 14 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **167b** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 255.0 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.19 (s, 1H), 7.26 (d,  $J = 3.0$  Hz, 1H), 7.21 – 7.18 (m, 1H), 6.98 – 6.92 (m, 2H), 6.64 (s, 1H), 3.96 (s, 3H), 3.95 (s, 3H),

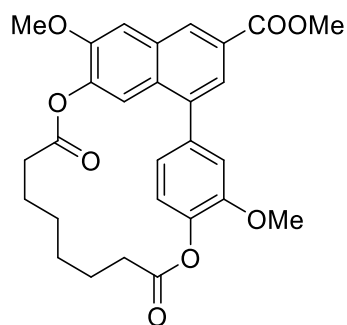
3.85 (s, 3H), 2.63 – 2.55 (m, 2H), 2.25 – 2.11 (m, 2H), 1.81 – 1.65 (m, 4H), 1.43 – 1.32 (m, 2H), 1.20 – 1.10 (m, 2H), 0.06 (s, 9H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.7, 171.9, 170.9, 151.7, 150.7, 146.9, 141.4, 140.7, 135.9, 132.4, 131.8, 129.3, 128.2, 124.3, 122.2, 120.3, 116.5, 107.8, 56.4, 56.1, 52.5, 34.2, 31.3, 28.7, 27.2, 26.1, 23.9, 2.5. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{O}_8\text{Si}$  565.2258 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 565.2272. IR (ATR): 2940, 1760, 1718, 1504, 1436, 1416, 1246, 1133, 1114, 1032, 837  $\text{cm}^{-1}$ .

1-(4-Ethynyl-2-methoxyphenyl)-8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**169**)



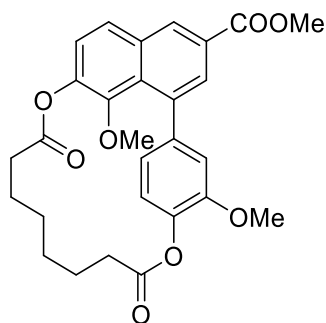
Verbindung **166** (203.0 mg, 359.5  $\mu\text{mol}$ ), KF (41.8 mg, 718.9  $\mu\text{mol}$ ), DMF (10 mL) und Wasser (2.0 mL) wurden gemäß ASV1 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  5/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **169** (156.0, 316.74  $\mu\text{mol}$ , 88 %) wurde als farbloses Öl isoliert.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.19 (dd,  $J = 8.1, 1.8$  Hz, 1H), 7.15 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.10 – 7.05 (m, 2H), 7.02 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 6.96 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 3.82 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.80 (s, 3H), 3.06 (s, 1H), 2.63 – 2.54 (m, 4H), 1.83 – 1.73 (m, 4H), 1.52 – 1.44 (m, 4H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.4, 171.2, 154.4, 151.2, 150.9, 142.2, 140.6, 126.2, 125.0, 123.4, 123.0, 120.7, 117.9, 116.7, 116.0, 86.0, 83.1, 80.2, 77.2, 56.1, 56.0, 52.9, 33.90, 33.89, 28.7, 24.8, 24.8. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8$  492.1784 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 492.1780. IR (ATR): 2939, 2217, 1759, 1709, 1598, 1505, 1463, 1405, 1317, 1281, 1240, 1195, 1147, 1116, 1031, 854  $\text{cm}^{-1}$ .

Methyl-1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-13- carboxylat (**168a**)



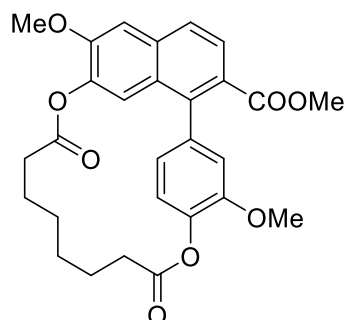
**Method A:** Das TMS-geschützte [1,7]-Naphthalenophan **167b** (14,00 mg, 24,79  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Chloroform (0,1 mL) aufgenommen. Nach Zugabe von Trifluoressigsäure (0,1 mL, 1,31 mmol) wurde die Lösung für 12 Stunden gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das Gemisch mit DCM verdünnt und zweimal mit 10 mL gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die organische Phase wurde mit Salzlösung gewaschen. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **168a** wurde als gelblicher Feststoff erhalten (6,00 mg, 12,18  $\mu\text{mol}$ , 49 %). **Method B:** Das Photoedukt **169** (147,0 mg, 298,46  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (59,7 mL, 5 mM) und Xanthon **X** (58,6 mg, 298,46  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 11 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVA). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **168a** (55,1 mg, 111,67  $\mu\text{mol}$ , 37 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **168a** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 246,7 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8,54 (s, 1H), 8,01 (d,  $J = 1,6$  Hz, 1H), 7,37 (s, 1H), 7,21 (d,  $J = 8,5$  Hz, 1H), 7,01 – 6,94 (m, 2H), 6,80 (s, 1H), 3,99 (s, 3H), 3,96 (s, 3H), 3,85 (s, 3H), 2,64 – 2,54 (m, 2H), 2,17 – 2,10 (m, 2H), 1,77 – 1,65 (m, 4H), 1,42 – 1,32 (m, 2H), 1,19 – 1,10 (m, 2H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172,7, 172,2, 167,2, 151,3, 150,8, 142,0, 141,2, 139,3, 138,9, 132,1, 130,1, 129,4, 127,4, 122,8, 122,7, 122,6, 119,8, 115,1, 108,8, 56,3, 56,1, 52,5, 34,3, 31,3, 28,9, 27,3, 26,2, 24,0. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8$  492,1784 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 492,1775. **IR** (ATR): 2938, 1763, 1719, 1704, 1504, 1450, 1409, 1247, 1234, 1155, 1104, 1024, 904  $\text{cm}^{-1}$ .

Methyl-1<sup>8</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo  
dodecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**168b**)



Das Photoedukt **169** (147.0 mg, 298.5  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (59.7 mL, 5 mM) und Xanthon **X** (58.6 mg, 298.5  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 11 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVA). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **168b** (45.0 mg, 91.4  $\mu\text{mol}$ , 31 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **168b** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 208.6 °C.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.62 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 8.09 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 7.84 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.34 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.22 (dd,  $J = 7.9, 1.9$  Hz, 1H), 7.15 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 6.73 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 4.00 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 3.02 (s, 3H), 2.50 – 2.39 (m, 2H), 1.94 – 1.54 (m, 8H), 1.40 – 1.04 (m, 4H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  173.5, 171.5, 166.9, 150.2, 147.8, 144.5, 141.5, 141.2, 137.7, 133.5, 131.2, 129.7, 127.1, 126.9, 126.8, 122.8, 120.6, 118.9, 116.1, 62.5, 55.8, 52.5, 34.6, 30.9, 28.8, 26.8, 26.1, 23.7. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8$  492.1784 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 492.1771. **IR** (ATR): 2950, 1764, 1707, 1496, 1464, 1434, 1346, 1264, 1222, 1179, 1094, 1070, 976  $\text{cm}^{-1}$ .

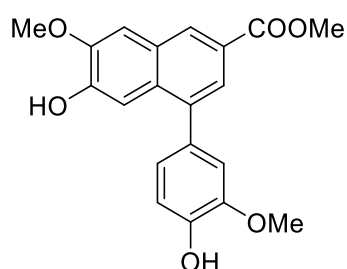
Methyl-1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1<sup>2</sup>- carboxylat (**168c**)



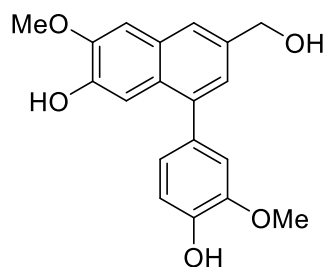


Das Photoedukt **169** (147.0 mg, 298.46  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (59.7 mL, 5 mM) und Xanthon **X** (58.6 mg, 298.46  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 11 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVA). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **168c** (10.0 mg, 20.3  $\mu\text{mol}$ , 7 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **168c** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 202.7 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.04 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.82 (d,  $J = 8.7$  Hz, 1H), 7.19 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 6.91 – 6.84 (m, 2H), 6.63 (d,  $J = 0.8$  Hz, 1H), 3.97 (s, 3H), 3.84 (s, 3H), 3.74 (s, 3H), 2.64 – 2.53 (m, 2H), 2.28 – 2.10 (m, 2H), 1.79 – 1.67 (m, 4H), 1.43 – 1.34 (m, 2H), 1.19 – 1.11 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.9, 171.9, 167.6, 152.2, 150.8, 140.9, 140.69, 140.67, 138.9, 134.7, 128.4, 126.7, 126.4, 124.6, 122.4, 122.3, 121.1, 114.6, 107.2, 56.3, 56.1, 52.2, 34.1, 31.4, 28.8, 27.0, 26.0, 23.8. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_8$  492.1784 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 492.1797. **IR** (ATR): 2933, 1754, 1712, 1504, 1477, 1428, 1372, 1326, 1258, 1196, 1102, 1015, 795  $\text{cm}^{-1}$ .

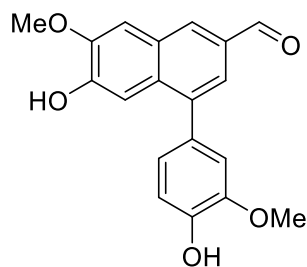
Methyl 6-hydroxy-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-2-naphthoat (**170**)



Photoprodukt **168a** (356.0 mg, 722.8  $\mu\text{mol}$ ), NaOH (43.4 mg, 1.1 mmol) wurde in Methanol (50 mL) suspendiert und gemäß ASV3 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 5/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **170** (247.0 mg, 697.04  $\mu\text{mol}$ , 87 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 205.5 °C.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  8.32 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 7.68 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.32 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.23 (s, 1H), 6.99 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 6.94 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.86 (dd,  $J = 8.0, 2.0$  Hz, 1H), 3.99 (s, 3H), 3.92 (s, 3H), 3.88 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  169.2, 150.5, 150.4, 148.9, 147.2, 139.9, 133.5, 132.1, 130.0, 129.7, 125.4, 125.0, 123.6, 116.2, 114.5, 109.3, 109.0, 56.5, 56.3, 52.5. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_6$  354.1103 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 354.1098. **IR** (ATR): 3486, 2946, 1709, 1505, 1481, 1449, 1426, 1302, 1265, 1244, 1222, 1166, 1108, 1024, 1007, 857, 769  $\text{cm}^{-1}$ .

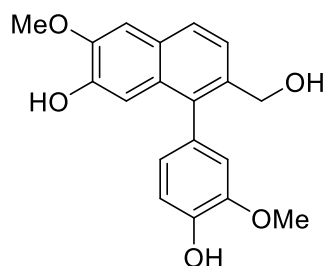
Norlashinol C (**157**)

Verbindung **170** (50.0 mg 141.1  $\mu\text{mol}$ ), Lithiumaluminiumhydrid (11.8 mg, 296.3  $\mu\text{mol}$ ) in THF (5 mL) wurden gemäß ASV1 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **157** (40.0 mg, 122.6  $\mu\text{mol}$ , 87 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. Die Struktur von **157** wurde eindeutig mittels Röntgenkristallstrukturanalyse aufgeklärt, für mehr Details siehe Abschnitt 6.3. **Smp.:** 202.5 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  7.65 – 7.59 (m, 1H), 7.25 (s, 1H), 7.22 (d,  $J = 0.7$  Hz, 1H), 7.21 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.00 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.92 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.88 (dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, 1H), 4.72 (s, 2H), 3.97 (s, 3H), 3.87 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  150.1, 148.8, 147.8, 146.9, 140.0, 137.2, 134.4, 131.0, 128.7, 125.6, 124.9, 123.6, 116.1, 114.6, 109.3, 107.8, 65.6, 56.5, 56.2. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$  326.1154 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 326.1156. **IR** (ATR): 3341, 2934, 2562, 2488, 2324, 1505, 1460, 1448, 1421, 1257, 1238, 1192, 1162, 1113, 1026, 982, 890, 860, 831, 761  $\text{cm}^{-1}$ .

Vitrofolal E (**5**)

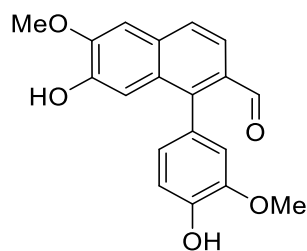
Noralashinol C **157** (113.0 mg, 346.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde in trockenem THF (30 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit Pyridinchlorochromat (111.9 mg, 519.4  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und 3 Stunden lang bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde die Lösung mit Wasser (15 mL) versetzt und mit EE (2-mal je 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1  $\rightarrow$  1:3 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **5** (35.0 mg, 107.9  $\mu\text{mol}$ , 31 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 120.2 °C.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  10.05 (s, 1H), 8.27 (s, 1H), 7.63 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 7.51 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.01 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 6.96 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.90 (dd,  $J = 8.0, 1.9$  Hz, 1H), 4.04 (s, 3H), 3.90 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  194.3, 151.2, 150.7, 148.9, 147.3, 140.7, 133.5, 133.3, 133.2, 133.0, 130.2, 123.6, 122.6, 116.2, 114.4, 109.8, 109.4, 56.5, 56.3. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5$  324.0998 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 324.0992. **IR** (ATR): 3380, 2962, 1678, 1604, 1508, 1481, 1427, 1260, 1206, 1151, 1105, 1020, 796  $\text{cm}^{-1}$ .

8-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(hydroxymethyl)-3-methoxynaphthalen-2-ol (**171**)



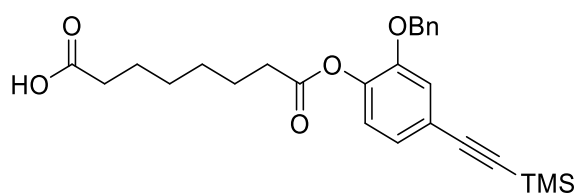
Verbindung **168c** (30.0 mg 84.7  $\mu\text{mol}$ ), Lithiumaluminiumhydrid (23.7 mg, 592.6  $\mu\text{mol}$ ) in THF (2 mL) wurden gemäß ASV1 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **171** (11.9 mg, 36.4  $\mu\text{mol}$ , 43 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert.  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  7.72 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.48 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 7.24 (s, 1H), 6.94 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.84 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.80 (s, 1H), 6.71 (dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, 1H), 4.47 (s, 2H), 3.98 (s, 3H), 3.84 (s, 3H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  149.9, 148.9, 147.8, 146.8, 137.6, 135.3, 131.7, 130.5, 130.0, 127.1, 124.7, 124.0, 116.1, 115.0, 110.2, 107.4, 63.4, 56.4, 56.2. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{O}_5$  326.1154 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 326.1160.

Vitexdoin C (**169**)



Das 8-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(hydroxymethyl)-3-methoxynaphthalen-2-ol **171** (10.0 mg, 30.64  $\mu\text{mol}$ ) wurde in trockenem THF (2 mL) gelöst. Die Lösung wurde mit Pyridinchlorochromat (13.21 mg, 61.28  $\mu\text{mol}$ ) versetzt und 4 Stunden lang bei RT gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde die Lösung mit Wasser (15 mL) versetzt und mit EE (2-mal je 20 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1  $\rightarrow$  1:3 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **169** (6.0 mg, 18.50  $\mu\text{mol}$ , 60 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  9.88 (s, 1H), 7.90 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.74 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.20 (s, 1H), 7.15 (s, 1H), 7.06 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 6.88 (dd,  $J = 8.0, 1.9$  Hz, 1H), 6.85 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H), 5.90 (s, 1H), 5.76 (s, 1H), 4.07 (s, 3H), 3.88 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  193.2, 149.5, 146.4, 146.3, 145.8, 145.3, 132.5, 130.6, 129.0, 127.4, 126.8, 124.3, 120.7, 114.4, 113.5, 109.9, 106.2, 56.3, 56.2. HRMS (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5$  324.0998 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 324.0993. IR (ATR): 3375, 2920, 2850, 1732, 1665, 1597, 1509, 1478, 1435, 1265, 1121, 1020, 857  $\text{cm}^{-1}$ .

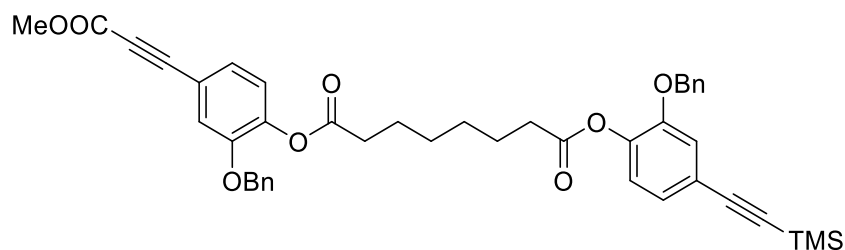
#### 8-(2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)-8-oxooctansäure (**172**)



Der Baustein **159b** (900 mg, 3.04 mmol), Korksäureanhydrid **83** (1.9 g 12.1 mmol) und TEA (376.1  $\mu\text{L}$  3.64 mmol) in trockenem DCM (20 mL) wurden gemäß ASV6 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM:MeOH = 100/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **172** (995.9 mg, 2.20 mmol, 73 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 60.5 – 63.2  $^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.40 – 7.31 (m, 5H), 7.17 – 7.04 (m, 2H), 6.98 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 5.04 (s, 2H), 2.50 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 2.32 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 1.68 – 1.55 (m, 4H), 1.36 – 1.28 (m, 4H), 0.25 (s, 9H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  179.8, 171.5, 150.1, 140.8, 136.3, 128.6, 128.2, 127.7, 125.3, 122.9, 121.7, 117.1, 104.5, 94.2, 70.9, 34.0,

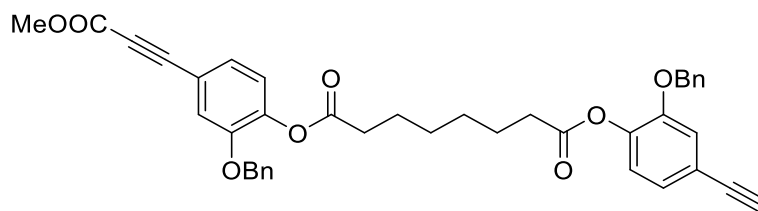
28.73, 28.73, 24.8, 24.5, 0.08. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{26}H_{32}O_5Si$  452.2019 [ $M^+$ ], gefunden: 452.2002. **IR** (ATR): 2937, 1763, 1731, 1504, 1408, 1297, 1283, 1249, 1199, 1159, 1116, 1014, 841  $cm^{-1}$ .

1-(2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl)-8-(2-(benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**173**)



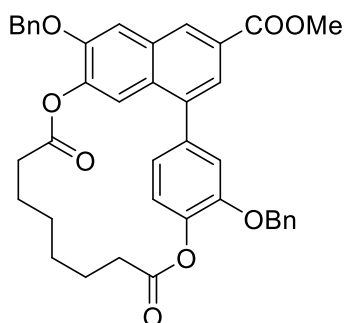
Monoester **172** (1,1 g, 2,43 mmol) wurde in trockenem DCM (5 mL) gelöst und mit Oxalylchlorid (2,19 mL, 24,3 mmol) sowie eine katalytische Menge DMF versetzt. Nach dreistündigem Rühren bei RT wurde das Lösemittel entfernt. Der Baustein **160b** (599,2 mg, 12,12 mmol) wurde in einer Lösung aus getrocknetem DCM (10 mL) und DIEA (722,0  $\mu$ L, 4,25 mmol) zum Säurechlorid in DCM (5 mL) langsam zugetropft. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde die Lösung mit Wasser gewaschen und mit DCM (2  $\times$  20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **173** (754,1 mg, 1,05 mmol, 50 %) wurde als gelbliches Öl isoliert.  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$   $^1H$  NMR (400 MHz, Chloroform-*d*)  $\delta$  7.42 – 7.29 (m, 10H), 7.25 – 7.18 (m, 2H), 7.18 – 7.10 (m, 2H), 7.07 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 7.00 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 5.03 (s, 3H), 3.83 (s, 3H), 2.56 – 2.41 (m, 4H), 1.68 – 1.56 (m, 4H), 1.34 – 1.24 (m, 4H), 0.28 (s, 9H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  71.2, 171.01, 171.01, 154.2, 150.2, 150.0, 142.5, 140.6, 136.1, 135.7, 128.5, 128.4, 128.2, 128.0, 127.49, 127.47, 126.4, 125.1, 123.3, 122.7, 121.5, 117.7, 117.7, 116.9, 104.4, 94.0, 85.8, 80.1, 70.7, 70.6, 52.7, 33.7, 33.7, 28.4, 24.5, 24.5, -0.07. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{43}H_{44}O_8Si$  716.2805 [ $M^+$ ], gefunden: 716.2816. **IR** (ATR): 948, 2218, 1761, 1709, 1504, 1410, 1199, 1152, 1114, 1017, 841, 745, 696  $cm^{-1}$ .

1-(2-(Benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(2-(benzyloxy)-4-ethynylphenyl) octanedioat (**174**)



Verbindung **173** (1.1 g, 1.53 mmol), KF (142.6 mg, 2.46 mmol), DMF (15 mL) und Wasser (1.5 mL) wurden gemäß ASV1 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1 -> 5/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **174** (642.1, 995.9  $\mu\text{mol}$ , 65 %) wurde als gelblicher Feststoff isoliert. **Smp.:** 92.0 – 94.2 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.39 – 7.31 (m, 10H), 7.24 – 7.21 (m, 2H), 7.16 – 7.11 (m, 2H), 7.07 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.01 (d,  $J = 8.1$  Hz, 1H), 5.04 (s, Hz, 4H), 3.84 (s, 3H), 3.08 (s, 1H), 2.51 - 2.47 (m, 4H), 1.66 – 1.58 (m, 4H), 1.32 – 1.27 (m, 4H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  171.3, 171.1, 154.3, 150.3, 150.1, 142.6, 140.9, 136.1, 135.8, 128.6, 128.5, 128.3, 128.1, 127.5, 126.5, 125.3, 123.4, 122.9, 120.5, 117.8, 117.8, 117.2, 85.9, 83.0, 80.2, 77.2, 70.8, 70.7, 52.8, 33.9, 33.8, 28.5, 24.67, 24.64. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_8$  644.2410 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 644.2410. **IR** (ATR): 3263, 2942, 2218, 1760, 1704, 1504, 1238, 1112, 1097, 1074  $\text{cm}^{-1}$ .

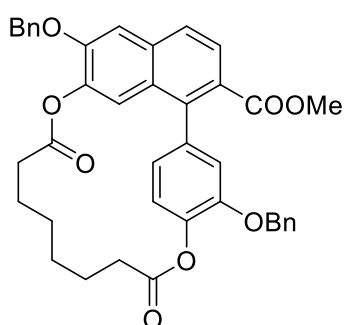
Methyl-1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclopentadecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**175a**)



Das Photoedukt **174** (120 mg, 186.1  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (38 mL, 5 mM) und Xanthon **X** (36.5 mg, 186.1  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVA). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 5/1 -> 1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **175a** (68.9 mg, 106.8  $\mu\text{mol}$ , 58 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 97.0-99.2 °C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.49 (s, 1H), 7.99 (d,  $J = 1.5$  Hz, 1H), 7.44 – 7.31 (m, 11H), 7.24 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 7.08 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.00 (dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, 1H), 6.78 (s, 1H), 5.26 (s, 2H), 5.16 – 5.09 (m, 2H), 3.99 (s, 3H), 2.61 – 2.52 (m, 2H), 2.17 – 2.08 (m, 2H), 1.73 – 1.63

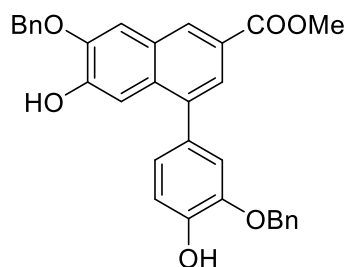
(m, 4H), 1.37 – 1.28 (m, 2H), 1.15 – 1.02 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.7, 172.2, 167.2, 150.4, 149.9, 142.4, 141.9, 139.1, 138.9, 136.1, 136.0, 132.0, 130.3, 129.5, 128.86, 128.85, 128.39, 128.32, 127.48, 127.41, 127.2, 123.4, 122.8, 122.7, 119.8, 117.1, 110.5, 71.2, 70.7, 52.5, 34.3, 31.5, 28.9, 27.3, 26.4, 23.9. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_8$  644.2410 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 644.2412. **IR** (ATR): 2931, 1760, 1715, 1584, 1504, 1454, 1382, 1324, 1226, 1154, 1104, 1020, 906, 732, 696  $\text{cm}^{-1}$ .

Methyl-1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1<sup>2</sup>-carboxylat (**175b**)



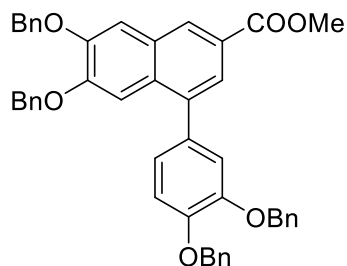
Das Photoedukt **174** (120 mg, 186.1  $\mu\text{mol}$ ) gelöst in DCM (38 mL, 5 mM) und Xanthon **X** (36.5 mg, 186.1  $\mu\text{mol}$ ) wurden gemäß ASV4 umgesetzt. Die Lösung wurde mit einer Flussrate von 10 mL/min durch den Reaktor gepumpt (UVA). Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 5/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **175b** (9.0 mg, 13.96  $\mu\text{mol}$ , 8 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 89.0-92.0 °C.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.02 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.78 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.47 – 7.32 (m, 11H), 7.22 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 7.00 (d,  $J = 1.6$  Hz, 1H), 6.89 (dd,  $J = 8.0, 1.8$  Hz, 1H), 6.62 (s, 1H), 5.25 (s, 2H), 5.17 – 5.08 (m, 2H), 3.67 (s, 3H), 2.63 – 2.53 (m, 2H), 2.27 – 2.12 (m, 2H), 1.73 – 1.64 (m, 4H), 1.38 – 1.28 (m, 2H), 1.18 – 1.06 (m, 2H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  172.87, 171.89, 167.5, 151.3, 149.6, 141.3, 141.0, 140.7, 138.8, 136.1, 134.6, 132.2, 132.1, 132.09, 132.07, 128.8, 128.7, 128.58, 128.55, 128.2, 127.5, 127.2, 126.8, 126.4, 124.6, 123.0, 122.5, 121.0, 116.6, 108.7, 71.1, 70.7, 52.1, 34.0, 31.6, 28.8, 27.0, 26.1, 23.8. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{40}\text{H}_{36}\text{O}_8$  644.2410 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 644.2408. **IR** (ATR): 2935, 1759, 1725, 1503, 1454, 1237, 1186, 1118, 1022, 695  $\text{cm}^{-1}$ .

Methyl 7-(benzyloxy)-4-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)-6-hydroxy-2-naphthoat (**176**)



Photoprodukt **175a** (261.0 mg, 404.8  $\mu\text{mol}$ ), NaOH (24.2 mg, 607.2  $\mu\text{mol}$ ) wurde in Methanol (20 mL) suspendiert und gemäß ASV3 umgesetzt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **176** (185.0 mg, 365.2  $\mu\text{mol}$ , 91 %) wurde als gelbes Öl isoliert.  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.41 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 7.86 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 7.49 – 7.39 (m, 11H), 7.35 (s, 1H), 7.07 – 7.04 (m, 2H), 7.00 (dd,  $J = 8.1, 1.9$  Hz, 1H), 6.11 (s, 1H), 5.76 (s, 1H), 5.28 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 3.96 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  167.6, 148.0, 146.9, 145.7, 145.5, 139.0, 136.2, 135.6, 132.4, 129.05, 129.03, 128.9, 128.8, 128.7, 128.6, 128.2, 128.1, 125.2, 125.0, 123.4, 114.7, 114.0, 108.8, 108.5, 71.38, 71.31, 52.2. HRMS (ESI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{32}\text{H}_{27}\text{O}_6$  507.1808  $[\text{M}+\text{H}^+]$ , gefunden: 507.1827. IR (ATR): 3513, 2948, 1707, 1607, 1506, 1479, 1433, 1379, 1299, 1242, 1115, 1014, 867, 730, 696  $\text{cm}^{-1}$ .

Methyl 6,7-bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoat (**177**)

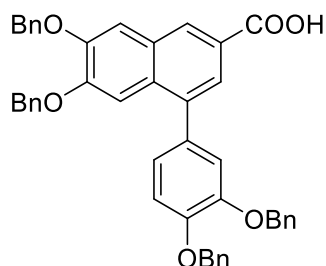


Verbindung **176** (119,0 mg, 234,9  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (64,9 mg, 469,8  $\mu\text{mol}$ ) und Benzylbromid (55,8  $\mu\text{L}$ , 469,8  $\mu\text{mol}$ ) wurden in trockenen ACN (20 mL) gelöst und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 10/1  $\rightarrow$  3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **177** wurde als farbloser Feststoff erhalten (73,2 mg, 106,5  $\mu\text{mol}$ , 46 %). Smp.: 135.3-137.0  $^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  8.39 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 7.83 (d,  $J = 1.7$  Hz, 1H), 7.60 – 7.30 (m, 22H), 7.08 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.05 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 6.84 (dd,  $J = 8.2, 2.0$  Hz, 1H), 5.38 (s, 2H), 5.33 (s, 2H), 5.18 (s, 2H), 5.13 (s, 2H), 3.99 (s, 3H).  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  150.7, 149.3, 149.0, 148.4, 138.8,



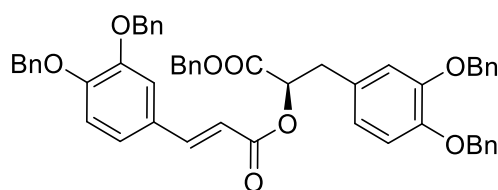
136.8, 136.6, 130.3, 128.7, 128.76, 128.72, 128.6, 128.1, 128.04, 128.01, 127.9, 127.5, 127.4, 127.3, 127.2, 124.8, 122.9, 116.6, 115.1, 110.5, 107.6, 71.5, 71.4, 70.8, 70.5, 52.2. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{46}H_{38}O_6$  686.2668 [ $M^+$ ], gefunden: 686.2672. **IR** (ATR): 3029, 2858, 1721, 1507, 1479, 1448, 1375, 1269, 1229, 1174, 1141, 1036, 1023, 727, 691  $cm^{-1}$ .

6,7-Bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoic acid (**178**)



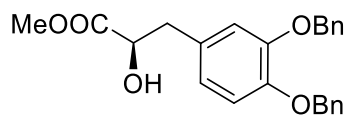
Verbindung **177** (65,0 mg, 95,5  $\mu$ mol) wurde in THF (4 mL) gelöst und eine wässrige NaOH-Lösung (2,4 mL, 2,0 M) wurde hinzugefügt und 2 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abschluss der Reaktion wurde mit 1 M HCl aq gequench und mit EE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1  $\rightarrow$  1/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **178** (59,6 mg, 88,59  $\mu$ mol, 93 %) wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Smp.:** 150.3-152.3  $^{\circ}C$ .  **$^1H$  NMR** (400 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  8.04 (s, 1H), 7.37 (s, 1H), 7.30 (s, 1H), 7.22 – 6.93 (m, 20H), 6.89 (s, 1H), 6.82 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 6.78 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 6.47 (dd,  $J = 8.3, 2.0$  Hz, 1H), 4.97 (s, 2H), 4.91 (s, 2H), 4.81 (s, 2H), 4.72 (s, 2H).  **$^{13}C\{^1H\}$  NMR** (101 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  168.0, 150.3, 149.0, 148.5, 148.0, 138.3, 137.5, 136.9, 136.7, 132.9, 129.0, 128.78, 128.75, 128.6, 128.3, 128.15, 128.10, 128.0, 127.8, 127.7, 127.6, 122.4, 115.8, 114.6, 110.5, 107.0, 70.46, 70.45, 70.1, 69.9. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $C_{45}H_{36}O_6$  672.2512 [ $M^+$ ], gefunden: 672.2505. **IR** (ATR): 2860, 1675, 1507, 1477, 1447, 1428, 1376, 1233, 1171, 1140, 1010, 730, 692  $cm^{-1}$ .

(R)-1-(benzyloxy)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-1-oxopropan-2-yl (E)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)acrylate (**180**)



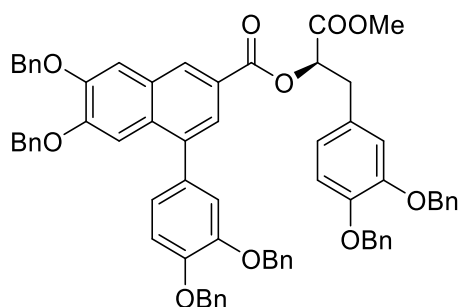
Verbindung **179** (213.0 mg, 561.6  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (776.1 mg, 5.62 mmol) und Benzylbromid (680.7  $\mu\text{L}$ , 5.62 mmol) wurden in trockenen DMF (20 mL) gelöst und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle) wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **180** wurde als farbloser Feststoff erhalten (251.5 mg, 310.2  $\mu\text{mol}$ , 56 %). **Smp.:** 86.2-88.0°C.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  7.60 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H), 7.58 – 7.15 (m, 25H), 7.12 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H), 7.05 (dd,  $J = 8.3, 2.0$  Hz, 1H), 6.91 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.88 – 6.79 (m, 2H), 6.74 (dd,  $J = 8.2, 2.0$  Hz, 1H), 6.26 (d,  $J = 15.9$  Hz, 1H), 5.40 – 5.32 (m, 1H), 5.20 (s, 2H), 5.16 (s, 2H), 5.14 (s, 2H), 5.12 (s, 2H), 5.07 (s, 2H), 3.20 – 3.03 (m, 2H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  169.8, 166.4, 151.4, 149.0, 149.0, 148.2, 146.0, 137.4, 137.3, 136.9, 136.8, 135.3, 129.2, 128.72, 128.70, 128.6, 128.5, 128.5, 128.4, 128.3, 128.1, 127.9, 127.8, 127.7, 127.4, 127.3, 127.2, 123.3, 122.5, 116.5, 115.2, 115.0, 114.3, 113.9, 73.1, 71.5, 71.4, 71.4, 71.0, 67.1, 37.1. **HRMS** (ESI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{53}\text{H}_{47}\text{O}_8$  811.3271 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ], gefunden: 811.3244. **IR** (ATR): 3037, 2918, 2871, 1752, 1713, 1509, 1256, 1133, 1001, 733, 683  $\text{cm}^{-1}$ .

Methyl (R)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-hydroxypropanoat (**182**)



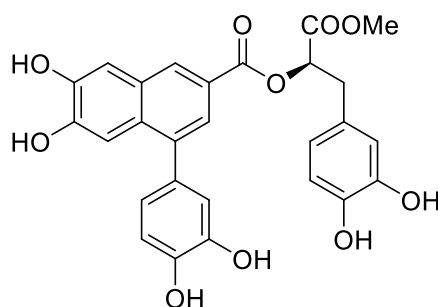
Verbindung **180** (200.0 mg, 246.6  $\mu\text{mol}$ ) wurde in einem Chloroform/Methanol Gemisch gelöst (5 mL, 9:1) und mit NaOH (19.73 mg, 493.2  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Die Lösung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mit 1N HCl auf einen pH-Wert von 3-4 angesäuert. Die wässrige Lösung wird je drei Mal mit EE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **182** (67.5 mg, 171.8  $\mu\text{mol}$ , 70 %) wurde als farbloses Öl isoliert.  **$^1\text{H NMR}$**  (400 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  7.47 – 7.37 (m, 4H), 7.36 – 7.25 (m, 6H), 6.96 – 6.87 (m, 2H), 6.76 (dd,  $J = 8.2, 2.0$  Hz, 1H), 5.06 (s, 2H), 5.03 (s, 2H), 4.33 (dd,  $J = 6.9, 5.0$  Hz, 1H), 3.64 (s, 3H), 2.97 (dd,  $J = 12.5, 5.0$  Hz, 1H), 2.84 (dd,  $J = 12.5, 6.9$  Hz, 1H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  175.6, 150.0, 148.9, 138.7, 138.7, 132.0, 129.3, 129.3, 128.8, 128.7, 128.6, 128.6, 123.6, 117.7, 116.3, 73.0, 72.4, 72.3, 52.3, 41.0. **HRMS** (EI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_5$  392.1624 [ $\text{M}^+$ ], gefunden: 392.1626. **IR** (ATR): 3488, 3031, 2951,

1737, 1511, 1454, 1264, 1137, 1023, 736  $\text{cm}^{-1}$ . (R)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-1-methoxy-1-oxopropan-2-yl 6,7-bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoat (**183**)



In einem Gemisch aus trockenem DCM (1 mL) und trockenem DMF (0,2 mL) wurde Verbindung **178** (65,0 mg, 95,5  $\mu\text{mol}$ ) gelöst. (R)-Methyl-3[3,4-bis(benzyloxy)phenyl]-2-hydroxypropanoat **182** (65,0 mg, 95,5  $\mu\text{mol}$ ), EDC (65,0 mg, 95,5  $\mu\text{mol}$ ) und DMAP (65,0 mg, 95,5  $\mu\text{mol}$ ) wurden zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 1,5 Stunden lang unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Der Reaktionsverlauf wird mittels DC kontrolliert. Nach beendeter Reaktion wurde die organische Phase mit Wasser ( $2 \times 10$  mL) und gesättigter NaCl-Lösung ( $2 \times 10$  mL) gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum eingedampft und das Rohprodukt **183** wurde ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet.

Ternifoliuslignan E (**158**)



Verbindung **183** (75.0 mg, 71.62  $\mu\text{mol}$ ) wurden in THF (90 mL) und Isopropanol (30 mL) gelöst und die Lösung wurde mit  $\text{Pd}(\text{OH})_2$  (30.1 mg, 21.5  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Die Lösung wurde anschließend mit 100 bar Wasserstoff versetzt und über Nacht im Autoklaven gerührt. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung über ein Celite-Pad filtriert und der Rückstand wurde am Rotationsverdampfer eingengt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (DCM/MeOH+1%TFA = 50/1  $\rightarrow$  10/1 v/v) gereinigt. Die Zielverbindung **158** (24.6 mg, 48.57  $\mu\text{mol}$ , 27 %) wurde über zwei Stufen, als farbloser Feststoff isoliert. Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein. <sup>[188]</sup>  **$^1\text{H}$  NMR** (400 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  8.24 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H), 7.61 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.27 (s, 1H), 6.92 – 6.87 (m, 2H), 6.81 – 6.73 (m, 2H), 6.70 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 1H), 6.64 (dd,  $J$  = 8.1, 2.0 Hz, 1H), 5.33 (dd,  $J$  = 7.2, 5.5 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.21 – 3.05 (m, 2H).  **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR** (101 MHz, Methanol- $d_4$ ):  $\delta$  172.1, 168.1, 150.3, 148.3, 146.2, 146.1, 145.8, 145.3, 140.1, 133.7, 132.0, 130.3, 129.4, 128.8, 124.5, 124.2, 122.4, 121.9, 117.9, 117.5, 116.3, 112.3, 109.4, 75.0, 61.54, 52.7, 37.9. **HRMS** (ESI)  $m/z$ : berechnet für  $\text{C}_{27}\text{H}_{23}\text{O}_{10}$  507.1291 [ $\text{M}+\text{H}^+$ ], gefunden: 507.1301. **IR** (ATR): 3218, 1667, 1606, 1526, 1443, 1189, 1140, 1114, 974, 798, 722  $\text{cm}^{-1}$ .  **$[\alpha]_D^{23.23}$**  = + 35.3915 (c=0.1, MeOH).

### 7 Abkürzungsverzeichnis

AA	Arylacetylen
Ac	Acetyl
ACN	Acetonitril
AN	Arylnaphthalene
ASV	Allgemeine Synthesevorschrift
Äq	Äquivalente
ANL	Arylnaphthalenlignan
ASV	Allgemeine Synthesevorschrift
ATR	engl. <i>attenuated total reflexion</i>
Bn	Benzyl
BOM	Benzyloxymethyl
BR	Biradikal
Bz	Benzoyl
CA	Cycloallen
d	Dublett
dd	Dublett vom Dublett
ddd	Dublett vom Dublett vom Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DIC	N,N'-Diisopropylcarbodiimid
DIPEA	Diisopropylethylamin, HÜNIG-Base
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	N,N'-Dimethylformamid

DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylether
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
ESI	Elektrospray-Ionisation
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
FEP	Tetrafluorethylen-Hexafluorpropylen
HPLC	engl. <i>High Performance Liquid-Chromatographie</i>
HRMS	hochauflösende Massenspektrometrie
IR	Infrarot-Spektroskopie
IUPAC	Internationale Union für reine und angewandte Chemie (Engl. International Union of Pure and Applied Chemistry)
ISC	Interkombination (engl. <i>intersystem crossing</i> )
IR	innere Relaxation (engl. <i>internal relaxation</i> )
LED	Leuchtdiode, eng. <i>light-emitting diode</i>
m	Multipllett
Me	Methyl
MeOH	Methanol
MOM	Methoxymethyl
nb	nicht bekannt
NBS	N-Bromsuccinimid
NCS	N-Chlorsuccinimid
NIS	N-Iodsuccinimid
NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
NP	Naphthalenophane

## 7 Abkürzungsverzeichnis

---

PCC	Pyridiniumchlorochromat
PDDA	Photo-Dehydro-Diels-Alder
PE	Petrolether
ppm	engl. <i>parts per million</i>
q	Quadruplett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
TMS	Trimethylsilyl
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TBDMS	tert-Butyldimethylsilyl
td	Triplett vom Dublett
TEA	Triethylamin
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylchlorid
UV	Ultraviolettstrahlung
VIS	engl. <i>Visible</i>

## 8 Wissenschaftliche Publikationen

- 1) P. Wessig, D. Badetko, M. Czarnecki, L. Wichterich, P. Schmidt, C. Brudy, E. Sperlich, A. Kelling, *J. Org. Chem.* **2022**, 87, 5904. DOI: 10.1021/acs.joc.2c00195.
- 2) P. Wessig, D. Badetko, M. Koebe, *Chemistry Select* **2022**, 7.  
DOI: 10.1002/slct.202202648.
- 3) P. Wessig, D. Badetko, L. Wichterich, E. Sperlich, A. Kelling, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**. DOI: 10.1002/ejoc.202201234.



## 9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Blüte des Himalaya-Maiapfels (links), <sup>[7]</sup> Strukturformel von Podophylloxin (mitte), Strukturformel von Etoposid und Teniposid (rechts).....	1
Abbildung 2: Phenylpropanoid-Einheit und Grundgerüst der Arylnaphthalen-Lignane. ....	2
Abbildung 3: Ausgewählte Strukturvariationen von Arylnaphthalen-Lignanen. Abbildung wurde aus einer bereits erschienenen Veröffentlichung entnommen. <sup>[28]</sup> Die Nummerierung des C <sub>18</sub> -Gerüsts erfolgte nach den aktuellen (2013) IUPAC-Regeln. <sup>[29]</sup> .....	3
Abbildung 4: Beispielhafte Darstellung der Synthesekonzepte A und B zu den ANL. Die PDDA-Reaktion entspricht dem Synthesekonzept B.....	4
Abbildung 5: Darstellung der fünf synthetischen Herausforderungen anhand ausgewählter Lignane <b>1-5</b> mit verschiedenen strukturellen Merkmalen.....	5
Abbildung 6: Strukturelle Einflussfaktoren der intramolekularen PDDA-Reaktion phenolesterverknüpfter Systeme. ....	6
Abbildung 7: Einteilung der Lignane in die verschiedenen Über- und Untergruppen. Aufgezeigt ist immer nur das Grundgerüst ohne weitere Substituenten. <sup>[25][26]</sup> .....	9
Abbildung 8: Biosynthetischer Syntheseweg von Monolignol (Coniferylalkohol <b>12</b> ) ausgehend von Phosphoenolpyruvat ( <b>8</b> ) und Erythrose-4-phosphat ( <b>9</b> ). i) Shikimisäureweg <sup>[53]</sup> ii) Biosynthese von Phenylalanin <sup>[52]</sup> iii) Phenylpropanoidweg. <sup>[50]</sup> .....	11
Abbildung 9: Phenoxyradikal-Kupplungsprodukte ausgehend vom E-Coniferylalkohol ( <b>12</b> ). Abbildung wurde in veränderter Form übernommen. <sup>[54]</sup> .....	12
Abbildung 10: Biosynthetischer Syntheseweg von Arylnaphthalen-Lignanen ausgehend vom (+)-Pinoresinol ( <b>14</b> ). <sup>[61][63][67]</sup> .....	13
Abbildung 11: Totalsynthese von Justicidin E ( <b>23</b> ) und Heloxanthin ( <b>2</b> ) nach SHIA et al. 2015. <sup>[70]</sup> i) Piperonal, L-Prolin, Hantzsch-Ester, EtOH, 60 °C, ii) Mn(OAc) <sub>3</sub> , PhH, 90°C, iii) 1. SmI <sub>2</sub> , THF 0 °C, 2. NEt <sub>3</sub> . ....	14
Abbildung 12: Totalsynthese von Taiwanin E ( <b>29</b> ) nach HAM et al. 2017. <sup>[71]</sup> i) 1. LiHMDS, THF, 2. Boc <sub>2</sub> O, ii) Tf <sub>2</sub> O, Pyridin, CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , iii) Pd(OAc) <sub>2</sub> , PCy <sub>3</sub> , Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , 1,4-Dioxan. ....	15
Abbildung 13: Vereinfachte Darstellung des JABŁOŃSKI-Diagramms der triplettensensibilisierten Anregung: (1) direkte Photoanregung des Substrats in den S <sub>1</sub> -Zustand, (2) Relaxation in den Grundzustand durch strahlende und strahlungslose Desaktivierung, (3) ISC in einen	

angeregten Triplettzustand $T_1$ , (4) Photoanregung des Sensibilisators in den $S_1$ -Zustand (5), schneller und effizienter ISC in den $T_1$ -Zustand, (6) Triplettenergietransfer, (7) Chemische Reaktion und Relaxation in den Grundzustand. Grafik wurde in veränderter Form aus der Veröffentlichung von BOOKER-MILBURN übernommen. <sup>[83]</sup> .....	18
Abbildung 14: A) Schematische Darstellung eines Standard-(Batch)-Tauchreaktors mit interner Wasserkühlung. <sup>[89]</sup> B) Abbildung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Tauchreaktors. ....	19
Abbildung 15: Logarithmischer Abfall der Lichtintensität (rote Linie) über die Bestrahlungsweglänge (l) in Batch-Reaktoren (links). Effizientere Bestrahlung, durch sehr kurze Bestrahlungsweglänge in Flow-Reaktoren (rechts). Originalbild wurde abgeändert. <sup>[95]</sup>	22
Abbildung 16: A) Schematische Darstellung eines Mikroflow-Photoreaktors mit einer externen Lichtquelle. <sup>[100]</sup> B) Schematische Darstellung eines typischen Makroflow-Photoreaktors mit einer internen Lichtquelle. <sup>[100]</sup> C) Abbildung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Makroflow-Reaktors. <sup>[101]</sup> .....	23
Abbildung 17: Sonnenlicht als Lichtquelle. A) Giacomo Ciamician auf einer Terrasse im Instituto Chimico der Universität Bologna. Die Erlenmeyerkolben werden zur Anregung dem Sonnenlicht ausgesetzt. <sup>[107]</sup> B) Moderner photochemischer Reaktor mit parabolischen Spiegeln für eine optimale Nutzung des Sonnenlichts. <sup>[106]</sup> .....	25
Abbildung 18: Verschiedene Lichtquellen, die in der Photochemie zum Einsatz kommen. A) Verschiedene Niederdruck-Quecksilberdampflampen mit und ohne Phosphorbeschichtung. B) Mitteldruck- Quecksilberdampflampen. C) Hochdruck- Quecksilberdampflampen. Bild Quelle. <sup>[90]</sup> .....	26
Abbildung 19: Emissionsspektren der verwendeten UVA-, UVB- und UVC-Niederdrucklampen (PL-L, 36 W, Philips). Die Abbildung wurde aus folgender Publikation entnommen. <sup>[108]</sup> .....	27
Abbildung 20: A) Cut-Offs verschiedener glasbasierter Materialien im UV-Bereich bei einer optischen Weglänge von 1 cm. <sup>[115]</sup> B) Cut-Offs verschiedener Lösemittel im UV-Bereich bei einer optischen Weglänge von 1 cm. Aufgetragen ist die Transmission in % gegen die Wellenlänge in nm. Das Originalbild wurde abgeändert. <sup>[106]</sup> .....	29
Abbildung 21: Vergleich der DA-Reaktion mit der DDA-Reaktion. ....	30

Abbildung 22: A) Photodimerisierung von Phenylacetylenen <b>30a-c</b> . <sup>[123][124][125]</sup> B) Intermolekulare PDDA-Reaktion von Alkinonen <b>33</b> . <sup>[38][39]</sup> C) Intramolekulare PDDA-Reaktion von Dialkinon <b>35</b> . <sup>[38]</sup> .....	31
Abbildung 23: Intramolekulare PDDA-Systeme der ersten und zweiten Generation. Generation 1: PDDA-Produkte mit symmetrischen und asymmetrischen Bügel über die Reste R <sub>1</sub> . Asymmetrische Bügel führen theoretisch zu zwei verschiedenen Produkten nach Typ <b>A</b> oder <b>B</b> . Generation 2: Verbrückung über die Reste R <sub>2</sub> führt zu Cyclophanen. Je nach Position des Bügels entstehen [1,5]- <sup>[40]</sup> , [1,6]- oder [1,8]- <sup>[126]</sup> und [1,7]- <sup>[41]</sup> Naphthalenophane.....	32
Abbildung 24: Erste Reaktionsschritte der PDDA-Reaktion eines Testsystems (Ynone <b>AA</b> ) in einem vereinfachten JABŁOŃSKI-Diagramm. Abbildung wurde in abgeänderter Form übernommen. <sup>[39]</sup> .....	33
Abbildung 25: Isomerisierung des Cycloallens <b>CA<sub>a</sub></b> zum Arylnaphthalen <b>38</b> ; Lösemittelvermittelt (oberer Weg) und über eine doppelte [1,2]-H-Verschiebung (unterer Weg). <sup>[38]</sup> .....	34
Abbildung 26: Photochemisches Verhalten der Systeme <b>40</b> und <b>42</b> . i) hv, 15 h, Batch-Bedingungen, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel. ....	35
Abbildung 27: Intermolekulare heteromolekulare PDDA-Reaktion. i) hv, MeOH, Batch-Bedingungen, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel. ....	36
Abbildung 28: Photochemisches Verhalten der intermolekularen Dialkinone <b>49a-g</b> , i) hv, MeOH, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel. ....	37
Abbildung 29: Photochemisches Verhalten der intermolekularen Dialkinone <b>52a-d</b> ; Ergebnisse der Bestrahlung sind in Tabelle 2 zusammengefasst. i) hv, 1-5 h, MeOH, t-BuOH, MeCN, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel. <sup>[128]</sup> .....	38
Abbildung 30: Photochemisches Verhalten der intramolekularen Systeme <b>55a,b</b> . i) hv, DCM, Flowreaktor 10 mL/min. UVB-Niederdrucklampen (PL-L, 36 W, Philips). <sup>[28,131]</sup> .....	39
Abbildung 31: Totalsynthese von Taiwanin C ( <b>63</b> ) und Lignan <b>59</b> mittels PDDA als Schlüsselschritt. i) NaOH, MeOH; ii) 10 äq. BBr <sub>3</sub> , DCM, -20 °C; iii) 4 äq. BBr <sub>3</sub> , DCM, -20 °C; iv) K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , DCM, N,N-Dimethylformamide (DMF) v) NaOH, H <sub>2</sub> O/MeOH, 1:1, 60 °C, 20 h; vi) BH <sub>3</sub> ·Me <sub>2</sub> S, THF, 16 h, r.t. <sup>[28]</sup> .....	40
Abbildung 32: Totalsynthese von Taiwanin C ( <b>63</b> ) und Justicidin E ( <b>23</b> ) mittels PDDA als Schlüsselschritt. <sup>[132]</sup> .....	41

Abbildung 33: Synthese der Methyl-3-Hydroxyphenyl-Propiolate <b>68a-c</b> als Testsysteme. i) $\text{Ac}_2\text{O}$ , $\text{Et}_3\text{N}$ , DCM ii) Methylpropiolat, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , CuI, $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF iii) NaOH, MeOH. 43	
Abbildung 34: Photochemisches Verhalten der Methyl-3-Hydroxyphenyl-Propiolate <b>68a-c</b> und der (Acetoxyphenyl)propiolate <b>67a-c</b> . i) hv, DCM, UVB, $c=20$ mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 26 min a) 13 % vom Photoedukt <b>68a</b> wurde zurückgewonnen; b) 55 % vom Photoedukt <b>68c</b> wurde zurückgewonnen c) 67 % vom Photoedukt <b>67b</b> wurde zurückgewonnen; d) 62 % vom Photoedukt <b>67c</b> wurde zurückgewonnen.* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. ....	44
Abbildung 35: Darstellung der potentiellen Bügelvariationen. 1. Position der Verknüpfung; 2. Art des Bügels; 3. Bügellänge. ....	45
Abbildung 36: Synthese der Korksäure verbrückten Testsysteme <b>77a-c</b> . i) Korksäure, DCM, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP), N,N'-Diisopropylcarbodiimide (DIC). ii) Methylpropiolat, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ , CuI, $\text{K}_2\text{CO}_3$ , THF. ....	46
Abbildung 37: Photochemisches Verhalten der Testsysteme <b>77a-c</b> . i) hv, DCM, UVB, $c=5$ mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min.* Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. ....	46
Abbildung 38: Die Abbaukurven der photochemischen Bestrahlung der intermolekularen Systeme <b>67a-c</b> und der intramolekularen Systeme <b>77a-c</b> sowie die entsprechenden relativen Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{REL}}$ im Vergleich. Aufgetragen wurde die relative Peakfläche der Photoedukte gegen die Bestrahlungszeit (in Sekunden). Der Graph wurde aus der folgenden Publikation entnommen. <sup>[28]</sup> ....	47
Abbildung 39: Synthese des asymmetrisch verbrückten Testsystems <b>82</b> . i) 1 äq. Korksäure, DCM, DMAP, DIC ii) Methode II: 1 äq. Korksäureanhydrid, DCM, Triethylamin (TEA)). iii) Methode II: wie ii) nur mit 4 äq. Korksäureanhydrid iv) 1. 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, TEA, THF 2. Baustein <b>68b</b> , DAMP, THF. ....	48
Abbildung 40: Mechanistischer Vorschlag der symmetrischen Diester-Bildung <b>77c</b> basierend auf dem postulierten Mechanismus von DENG et al. <sup>[145]</sup> ....	49
Abbildung 41: Photochemisches Verhalten der asymmetrisch verbrückten Verbindung <b>82</b> . i) hv, DCM, UVB, $c=5$ mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. ii) NaOH, MeOH. a) 6 % des Photoeduktes wurde reisoliert. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. ....	50

Abbildung 42: Ausgewählte Bügelvariationen zur Verbückung phenolischer phenolischer Einheiten.....	52
Abbildung 43: Synthese des Systems <b>86</b> mit einer Ether-Verbrückung als Bügel. i) 1,8-Dibromoctan, ACN, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . ii) Methylpropiolat, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CuI, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF.....	53
Abbildung 44: Synthese des Systems <b>89b</b> mit einer Ether-Ester-Verbrückung als Bügel. i) p-Iodphenol <b>65c</b> , 8-Bromoctansäure, DIC, DMAP, DCM. ii) p-Iodphenol <b>65c</b> , NaH, DMF. iii) Methylpropiolat, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CuI, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF. iv) 3,3,3-Triethoxyprop-1-in, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CuI, TEA. v) 1. Thionylchlorid, 2. Methyl-3-Hydroxyphenyl-Propiolat <b>68c</b> , DCM.....	54
Abbildung 45: Normierte UV/VIS-Spektren der drei PDDA-Vorläufer <b>77c</b> , <b>89b</b> und <b>86</b> mit unterschiedlichen Bügeln. Alle Spektren wurden in Acetonitril aufgenommen.....	54
Abbildung 46: Photochemisches Verhalten der PDDA-Vorläufer <b>77c</b> , <b>86</b> und <b>89b</b> . i) hv, 10 min, Batch-Bedingungen, 150 W Quecksilberhochdrucklampe, PYREX-Mantel. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.....	55
Abbildung 47: Röntgenstruktur der Verbindung mit Ester-Ester-Bügel <b>80</b> (links) und mit Ether-Ether-Bügel <b>91</b> (rechts).....	56
Abbildung 48: Synthese und photochemisches Verhalten der PDDA-Vorläufer <b>77b</b> , <b>96</b> , <b>97</b> , <b>98</b> mit unterschiedlichen Bügellängen. i) Disäure (Korksäure, Adipinsäure, Glutarsäure oder Bernsteinsäure), DCM, DMAP, DIC. ii) Methylpropiolat, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CuI, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF. iii) hv, DCM, UVB, c=1.5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 13 min. a) 30 % Photoedukt <b>97</b> wurde reisoliert. b) Nach dreifacher Bestrahlungszeit wurden nur 45 % des Photoeduktes <b>98</b> reisoliert. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.....	58
Abbildung 49: Röntgenkristallstruktur der Verbindung <b>100a</b> inklusive markanter Deformationsmerkmale. A) untypischer Diederwinkel $\alpha = 103.8^\circ$ . B) und $\alpha = 88.3^\circ$ . C) Verbiegung der Aryl-Aryl-Bindung $\alpha = 47.1^\circ$ . <sup>w</sup> I) s-cis-Ester. II) s-trans-Ester.....	59
Abbildung 50: Vereinfachte Darstellung des [1.8]-Naphthalenophans <b>100a</b> mit deformierter Naphthaleneinheit. Durch den kurzen Adipinsäure-Bügel wird die normalerweise planare Einheit infolge der photochemischen Cyclisierung um ca. 11° verdrillt.....	60
Abbildung 51: Synthese der geschützten 4-Iodbrenzcatechine <b>106a,b</b> . i) AcO <sub>2</sub> , Et <sub>3</sub> N, DCM. ii) ICl, DCM, 0 °C → RT. iii) NaOH, MeOH.....	61

Abbildung 52: Synthese und photochemisches Verhalten der PDDA-Vorläufer <b>109</b> und <b>110</b> . i) Disäure (Korksäure oder Adipinsäure) DCM, DMAP, DIC. ii) Methylpropiolat, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CuI, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF. iii) hv, DCM, UVB, c=4 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 3 min. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse.....	62
Abbildung 53: Schematische Darstellung des gewünschten und bevorzugten Angriffs des Radikals nach der photochemischen Anregung. ....	62
Abbildung 54: Verkürzte Synthesestrategie für asymmetrische Lignane wie Jusitocidin B ( <b>3</b> ). .....	63
Abbildung 55: Darstellung des Selektivitätsproblems bei der Bestrahlung der asymmetrisch funktionalisierten PDDA-Vorläufer.....	64
Abbildung 56: Geplante Variation der Schutzgruppen in den Halogen-Catechol-Derivaten, die als potentielle Grundbausteine für die Synthese von ANL fungieren sollen. ....	64
Abbildung 57: Synthese der benzoylgeschützten Iod-Catechol-Derivate <b>117a</b> und <b>117b</b> . i) Benzoylchlorid, NaOH, H <sub>2</sub> O, RT, pH = 7.8. ii) pTsOH, NIS, ACN, 14 h . iii) TIPSCl, Imidazol, DMF, RT. iv) ICl, DCM, 0 °C. x) NEt <sub>3</sub> *HF, THF, RT. ....	65
Abbildung 58: Temperaturbedingte Wanderung der Benzoyl-Schutzgruppe in dem Iod-Catechol-Baustein <b>117</b> unter pH-neutralen Bedingungen. Säule: Eurosphere 100, Flussrate 1 mL/min, Mobile Phase: Hexan/iPrOH 98:2.....	66
Abbildung 59: Synthese des pivaloylgeschützten Brom-Catechol-Derivats <b>121a</b> und <b>121b</b> . i) NaH, DMF, Pivaloylchlorid, 0 °C. ii) Br <sub>2</sub> , DCM, -75 °C. ....	67
Abbildung 60: Synthese des triisopropylsilylgeschützten Iod-Catechol-Derivats <b>123a</b> und <b>123b</b> . i) TIPSCl, Imidazol, DMF, RT. ii) NaI, NaOCl, NaOH, MeOH -15 °C. ....	68
Abbildung 61: Weiterer Syntheseansatz zur Darstellung des triisopropylsilylgeschützten Iod-Catechol-Derivats <b>123a</b> . i) ICl, DCM, 0 °C. ii) H <sub>2</sub> , Pd/C, Ethylacetat, atm. iii) H <sub>2</sub> , Pd/C, Ethylacetat, 100 bar. iv) H <sub>2</sub> , Pd(OH) <sub>2</sub> /C, Ethylacetat, 100 bar. ....	68
Abbildung 62: Synthese der acetalgeschützten Phenole <b>128a</b> und <b>128b</b> ausgehend von Salicylaldehyd <b>125</b> . i) MoMBr oder BoMCl, Diisopropylamin, DCM, 0 °C. ii) meta-Chlorperbenzoesäure, DCM, RT. iii) KOH, MeOH, 0 °C.....	70
Abbildung 63: Synthese verschiedener Halogen-Catechol-Derivate mit Acetal-Schutzgruppe. i) NIS, DMF, 0 °C. ii) NBS, DMF, 0 °C.....	70

Abbildung 64: Synthese des asymmetrischen PDDA-Vorläufers <b>134</b> mit verschiedenen aromatisch gebundenen Resten. i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) DIC, DMAP, DCM. iii) 1. 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, TEA, THF, 2. 4-iod-2-methoxyphenol ( <b>131a</b> ), DMAP, THF. iv) Methylpropiolat, Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CuI, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , THF. [a] 10 % des entsprechenden Diesters wurden isoliert. [b] 5 % der jeweiligen symmetrischen Produkte sind entstanden.....	71
Abbildung 65:Photochemisches Verhalten des asymmetrischen PDDA-Vorläufers <b>135</b> . Es werden drei, der vier theoretisch möglichen [1,7]-Naphthalenophane im Verhältnis von 1:1.9:1.6 gebildet. i) hv, DCM, UVB, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min.....	72
Abbildung 66: Zwei mögliche, synthetische Herangehensweisen zur Darstellung von Lignanen mit unterschiedlichen Resten in 2- und 3-Position (z. B. Vitrofolal E <b>5</b> ). .....	73
Abbildung 67: Variation der Acetylenreste und deren Einfluss auf die Selektivität der PDDA-Reaktion. ....	74
Abbildung 68: Die Grundbausteine mit unterschiedlichen Acetylenresten. Bisher ist kein synthetischer Zugang zu Baustein <b>136</b> bekannt. Baustein <b>137</b> ist kommerziell erwerblich. Die Synthese von <b>68c</b> wurde bereits in Abschnitt 4.1 dargestellt.....	74
Abbildung 69: Synthese des Bausteins <b>136</b> mit TIPS-geschützter Propargyl-Einheit ausgehend vom para-Iodphenol <b>65c</b> . i) TIPSCl, Imidazol, DMF, RT. ii) TEA/Dioxan (1:1), CuI, PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> , Triisopropyl(prop-2-yn-1-yloxy)silan, RT.....	75
Abbildung 70: Synthese der photoaktiven Vorläufer <b>141</b> und <b>142</b> . i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, TEA, THF. 2. Methyl 3-(4-hydroxyphenyl)propiolat ( <b>68c</b> ), DMAP, THF. iii) Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF), THF, 0 °C. iv) KF, H <sub>2</sub> O/ACN. ....	75
Abbildung 71: Synthese der photoaktiven Vorläufer <b>143</b> und <b>144</b> . i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. 2,4,6-Trichlorobenzoylchlorid, TEA, THF. 2. 4-(3-((Triisopropylsilyl)oxy)prop-1-yn-1-yl)phenol ( <b>136</b> ), DMAP, THF. iii) HF, ACN, 0 °C. ....	76
Abbildung 72: Photochemisches Verhalten der Testsysteme <b>141</b> und <b>142</b> . i) hv, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.2 min. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. ....	77

Abbildung 73: Photochemisches Verhalten der Testsysteme <b>143</b> und <b>144</b> . i) $h\nu$ , DCM, UVB, $c=5$ mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.2 min. ....	78
Abbildung 74: Tandemreaktion des Testsystems <b>144</b> nach photochemischer Initiierung.....	78
Abbildung 75: Vereinfachter PDDA-Mechanismus mit den Übergangszuständen $\ddot{U}Z_A$ und $\ddot{U}Z_B$ .....	79
Abbildung 76: Stabilisierung der positiven Ladung im Übergangszustand $\ddot{U}Z_A$ durch den $\beta$ -Silicium-Effekt. ....	79
Abbildung 77: Elektronische Struktur der Cycloallene <b>CA</b> (oben). Potentielle Synthesestrategie zur Funktionalisierung der 4-Position mittels Abfangreaktion mit einem Elektrophil (unten). ....	81
Abbildung 78: Photochemisches Verhalten von <b>77c</b> in Anwesenheit verschiedener Elektrophile <b>E</b> . Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. i) <b>E</b> , $h\nu$ , DCM, Batch-Bedingung, 150 W Quecksilber-Hochdrucklampe, PYREX-Mantel.....	82
Abbildung 79: UV/VIS-Spektrum der Verbindungen <b>77c</b> und <b>80</b> (links). Spektrum wurde in Acetonitril aufgenommen. Optimierung der photochemischen Reaktion mittels Parametervariation (rechts). Die Grafik wurde aus der Publikation von 2022 entnommen. <sup>[108]</sup> .....	85
Abbildung 80: UV/VIS-Spektrum der Triplettensensibilisatoren Benzophenon ( <b>BP</b> ), Xanthon ( <b>X</b> ) und Thioxanthon ( <b>TX</b> ). Alle UV-Spektren wurden in Acetonitril aufgenommen. Die Grafik wurde aus der Publikation von 2022 entnommen. <sup>[108]</sup> .....	85
Abbildung 81: Produktaufbaukurven bei der Bestrahlung von <b>77c</b> bei verschiedenen Bestrahlungsbedingungen. A: Photochemisches Verhalten in den ersten 120 s. B: Photochemisches Verhalten bei einer Langzeitbestrahlung. Grafik wurde bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	87
Abbildung 82: Korrelation zwischen $\Delta E_T$ und der Geschwindigkeitskonstante $k_{SENS}$ des Produktaufbaus ( <b>77c</b> ). Abbildung wurde aus bereits veröffentlichter Publikation entnommen. <sup>[108]</sup> .....	88
Abbildung 83: Totalsynthese von Alashinol D <b>1</b> und dem Analogon <b>154</b> . i) Korksäure, DCM, DMAP, DIC. ii) Methylpropiolat, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ , CuI, $K_2CO_3$ , THF. iii) $h\nu$ , DCM, UVA + 1 äq. Xanthon <b>X</b> , $c=5$ mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. iv) NaOH, MeOH. v) $LiAlH_4$ , THF. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. <sup>[28]</sup> .....	92



Abbildung 84: Reduktion der Verbindung <b>155</b> mit geschützten Phenolen. i) $K_2CO_3$ , MeI, Aceton. ii) $LiAlH_4$ , THF. ....	92
Abbildung 85: Ausgewählte Arylnaphthalen-Lignane als Zielmoleküle dieser Arbeit. ....	93
Abbildung 86: Synthese der Grundbausteine <b>159a,b</b> und <b>160a,b</b> . i) Trimethylsilylacetylen, TEA, CuI, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ . ii) $Cu_2O$ , Methylpropiolat, DMF, 110 °C. ....	94
Abbildung 87: Alternative Synthese von <b>160b</b> . i) $ACO_2$ , TEA, DCM. ii) Methylpropiolat, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ , CuI, $K_2CO_3$ iii) NaOH, MeOH. iv) TBDMSCl, Imidazol, DMF. v) HF, ACN, 0 °C. ....	95
Abbildung 88: Synthese des PDDA-Vorläufers <b>166</b> . i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid, TEA, THF. 2. Grundbaustein <b>159a</b> , DMAP, THF. ....	95
Abbildung 89: Photochemisches Verhalten von <b>166</b> und TMS-Abspaltung. i) hv, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. ii) $CF_3COOH$ , $CHCl_3$ . ....	96
Abbildung 90: Synthese und photochemisches Verhalten von <b>169</b> . i) KF, $H_2O/ACN$ . ii) hv, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. ....	97
Abbildung 91: Photochemische Abbaukurven der PDDA-Edukte <b>166</b> (blau) und <b>169</b> (rot) und die entsprechenden relativen Geschwindigkeitskonstanten. ....	97
Abbildung 92: Synthese der Naturstoffe Noralashinol C <b>157</b> und Vitrofolal E <b>5</b> . i) NaOH, MeOH. ii) $LiAlH_4$ , THF. iii) PCC, THF, RT. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. ....	98
Abbildung 93: Synthese des Naturstoffs Vitexdoin C <b>169</b> . i) 3 äq. $LiAlH_4$ , THF. ii) PCC, THF, RT. ....	98
Abbildung 94: Totalsynthese von <b>5</b> , <b>157</b> und <b>169</b> . i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. 2,4,6-Trichlorbenzoylchlorid, TEA, THF. 2. Grundbaustein <b>159a</b> , DMAP, THF. iii) KF, $H_2O/ACN$ . iv) hv, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. v) NaOH, MeOH vi) $LiAlH_4$ , THF. vii) PCC, THF, RT. viii) 3 äq. $LiAlH_4$ , THF. ix) PCC, THF, RT. Totalsynthese wurde bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> ....	99
Abbildung 95: Retrosynthese von Ternifoliuslignan E ( <b>158</b> ). ....	100

Abbildung 96: Synthese der PDDA-Vorläufer <b>173</b> und <b>174</b> . i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. (COCl) <sub>2</sub> , kat. DMF. 2. Grundbaustein <b>160b</b> , DCM, EtN(iPr) <sub>2</sub> . iii) KF, H <sub>2</sub> O/ACN. ....	101
Abbildung 97: Photochemisches Verhalten von <b>174</b> . i) hv, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. ....	101
Abbildung 98: Synthese von <b>178</b> ausgehend vom PDDA-Produkt <b>175a</b> . i) NaOH, MeOH. ii) BnBr, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ACN. iii) NaOH, THF. ....	102
Abbildung 99: Synthese des (R)-3-[3,4-Bis(benzyloxy)phenyl]-2-hydroxypropansäuremethylester <b>182</b> ausgehend von der Rosmarinsäure <b>179</b> . i) BnBr, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ACN. ii) NaOH, MeOH. ....	102
Abbildung 100: Synthese des Naturstoffs Ternifoliuslignan E <b>158</b> . i) EDC, DCM/DMF, RT. ii) H <sub>2</sub> , Pd(OH) <sub>2</sub> , THF, 80 bar. ....	103
Abbildung 101: Totalsynthese von Ternifoliuslignan E ( <b>158</b> ). i) 4 äq. Korksäureanhydrid, DCM, TEA. ii) 1. (COCl) <sub>2</sub> , kat. DMF. 2. Grundbaustein <b>160b</b> , DCM, EtN(iPr) <sub>2</sub> . iii) KF, H <sub>2</sub> O/ACN. iv) hv, DCM, UVA, 1 äq. Xanthon, c=5 mM, Flow-Bedingungen, Bestrahlungszeit: 1.3 min. v) NaOH, MeOH. vi) BnBr, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , ACN. vii) EDC, DCM/DMF, RT. viii) H <sub>2</sub> , Pd(OH) <sub>2</sub> , THF, 80 bar. Totalsynthese wurde bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	104
Abbildung 102: Syntheseansatz zur selektiven Bildung der [1,8]-Naphthalenophane durch ortho-Blockierung. ....	106
Abbildung 103: Potentieller Syntheseansatz zur Synthese von Justicidin B ( <b>3</b> ).....	106
Abbildung 104: Photochemisches Verhalten der Testsysteme <b>141</b> , <b>142</b> , <b>143</b> und <b>144</b> . i) DCM, hv. * Eindeutige Strukturaufklärung durch Röntgenkristallstrukturanalyse. ....	107
Abbildung 105: Abfangreaktion mittels Halogen-Succinimiden.....	108
Abbildung 106: Triplettensensibilisierte PDDA-Reaktion mit Xanthon ( <b>X</b> ) als Triplettensensibilisator.....	109
Abbildung 107: Aufbau des Durchflussreaktors links (Vorderansicht und geschlossene Ansicht): A) Lüftungsöffnungen, B) Stromversorgung; Mitte (Seitenansicht): C) Silikonschläuche als Wasser-Kühlungsein- und -auslässe. D) FEP-Schlauch. rechts (geöffnete Form): E) Ventilatoren, F) PL-L 36 W UV-Lampe (41.7 cm × 3.9 cm × 1.8 cm, 2G11 Sockel; Philips, Polen). G) Wasserkühlung. Abbildung wurde bereits veröffentlicht.. <sup>[28]</sup> .....	116
Abbildung 108: Durchflussreaktor mit drei verschiedenen UV-Lampen. <sup>[101]</sup> .....	116

Abbildung 109: Kristallstruktur von <b>71</b> .	Abbildung 110: Kristallstruktur von <b>75</b> .....	123
Abbildung 111: Kristallstruktur von <b>73</b> .	Abbildung 112: Kristallstruktur von <b>80</b> .....	123
Abbildung 113: Kristallstruktur von <b>79a</b> .	Abbildung 114: Kristallstruktur von <b>157</b> .....	123
Abbildung 115: Kristallstruktur von <b>1</b> .	Abbildung 116: Kristallstruktur von <b>84</b> .....	124
Abbildung 117: Kristallstruktur von <b>98</b> .	Abbildung 118: Kristallstruktur von <b>100a</b> .....	124
Abbildung 119: Kristallstruktur von <b>112a</b> .	Abbildung 120: Kristallstruktur von <b>91</b> .....	124
Abbildung 121: Kristallstruktur von <b>188</b> .	Abbildung 122: Kristallstruktur von <b>170</b> .....	125
Abbildung 123: Kristallstruktur von <b>145a</b> .	Abbildung 124: Kristallstruktur von <b>146a</b> ..	125
Abbildung 125: Kristallstruktur von <b>167b</b> .	Abbildung 126: Kristallstruktur von <b>167a</b> ....	125
Abbildung 127: Kristallstruktur von <b>168b</b> .....		126
Abbildung 128: Ergebnisse der CCDC-Mogul-Geometrieanalyse (CSD-Core) durchgeführt mit dem Mercury-Programm. Für die Analyse wurde der Diederwinkel von 3058 ähnlichen Strukturen mit dem Diederwinkel A der Verbindung <b>100a</b> verglichen. (Für mehr Details siehe Abschnitt 4.2.3). Daten wurden abgerufen am 16.11.2022.....		126
Abbildung 129: Ergebnisse der CCDC-Mogul-Geometrieanalyse (CSD-Core) durchgeführt mit dem Mercury-Programm. Für die Analyse wurde der Diederwinkel von 3058 ähnlichen Strukturen mit dem Diederwinkel B der Verbindung <b>100a</b> verglichen. (Für mehr Details siehe Abschnitt 4.2.3). Daten wurden abgerufen am 16.11.2022.....		127
Abbildung 130: Ergebnisse der CCDC-Mogul-Geometrieanalyse (CSD-Core) durchgeführt mit dem Mercury-Programm. Für die Analyse wurde der Diederwinkel von 4699 ähnlichen Strukturen mit dem Diederwinkel C der Verbindung <b>100a</b> verglichen. (Für mehr Details siehe Abschnitt 4.2.3). Daten wurden abgerufen am 16.11.2022.....		127
Abbildung 131: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>67a</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup> .....		128
Abbildung 132: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>67b</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup> .....		129
Abbildung 133: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>67c</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup> .....		129

Abbildung 134: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>77a</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup> .....	130
Abbildung 135: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>77b</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup> .....	131
Abbildung 136: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>77c</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[28]</sup> .....	132
Abbildung 137: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>91</b> , gemessen in Acetonitril.....	132
Abbildung 138: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>141</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	133
Abbildung 139: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>142</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	133
Abbildung 140: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>166</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	134
Abbildung 141: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>169</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	134
Abbildung 142: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>173</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	135
Abbildung 143: Bestrahlungsspektrum der Verbindung <b>174</b> , gemessen in Acetonitril. Spektrum wurde bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	135
Abbildung 144: Phosphoreszenz-Spektrum der Verbindung <b>77c</b> , Anregungswellenlänge 265 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettergie wurde der Wendepunkt verwendet. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung. <sup>[108]</sup> .....	136
Abbildung 145: Phosphoreszenz-Spektrum der Verbindung <b>80</b> , Anregungswellenlänge 280 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettergie wurde der Wendepunkt verwendet.. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung. <sup>[108]</sup> .....	137
Abbildung 146: Phosphoreszenz-Spektrum des Photosensibilisators Thioxanthon <b>TX</b> , Anregungswellenlänge 376 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettergie wurde der Wendepunkt verwendet. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung. <sup>[108]</sup> .....	137

Abbildung 147: Phosphoreszenz-Spektrum des Photosensibilisators Benzophenon <b>BP</b> , Anregungswellenlänge 335 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettergie wurde der Wendepunkt verwendet. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung. <sup>[108]</sup> .....	138
Abbildung 148: Phosphoreszenz-Spektrum des Photosensibilisators Xanthon <b>X</b> , Anregungswellenlänge 376 nm, gemessen in EPA bei 77 K. Zur Bestimmung der Triplettergie wurde der Wendepunkt verwendet. Spektrum wurde zuvor bereits veröffentlicht. Der rote Graph entspricht der ersten Ableitung. <sup>[108]</sup> .....	138
Abbildung 149: Temperaturbedingte Wanderung der Pivaloyl-Schutzgruppe in den Brom-Catechol-Bausteinen <b>121a</b> und <b>121b</b> unter pH-neutralen Bedingungen. Säule: Eurosphere 100, f = 1 mL/min, mobile Phase: Hexan/iPrOH 98:2.....	139
Abbildung 150: Elugramm der triisopropylsilyl-geschützten Halogen-Catechol-Derivate <b>123a</b> und <b>123b</b> . Das Elugramm zeigt einen dritten Peak, welcher dem Edukt zugeordnet werden konnte. Eurosphere 100, Temperatur 4°C, f = 1 mL/min, mobile Phase: Hexan/ iPrOH 98:2. Unter neutralen Bedingungen und steigenden Temperaturen von bis zu 50 °C wurde keine Silyl-Migration beobachtet.....	140
Abbildung 151: <sup>1</sup> H NMR (400 MHz; CDCl <sub>3</sub> ) Spektrum von 2-Iodphenylacetat ( <b>66a</b> ).....	284
Abbildung 152: <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} NMR (101 MHz; CDCl <sub>3</sub> ) Spektrum von 2-Iodphenylacetat ( <b>66a</b> ). .....	284
Abbildung 153: <sup>1</sup> H NMR (400 MHz; CDCl <sub>3</sub> ) Spektrum von 3-Iodphenylacetat ( <b>66b</b> ). .....	285
Abbildung 154: <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} NMR (101 MHz; CDCl <sub>3</sub> ) Spektrum von 3-Iodphenylacetat ( <b>66b</b> ). .....	285
Abbildung 155: <sup>1</sup> H NMR (400 MHz; CDCl <sub>3</sub> ) Spektrum von of 4-Iodphenyl acetate ( <b>66c</b> )..	286
Abbildung 156: <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} NMR (101 MHz; CDCl <sub>3</sub> ) Spektrum von 4-Iodphenyl acetate ( <b>66c</b> ). .....	286
Abbildung 157: <sup>1</sup> H NMR (400 MHz; CDCl <sub>3</sub> ) Spektrum von Methyl-3-(2-acetoxyphenyl)propiolat ( <b>67a</b> ). .....	287
Abbildung 158: <sup>13</sup> C{ <sup>1</sup> H} NMR (101 MHz; CDCl <sub>3</sub> ) Spektrum von Methyl-3-(2-acetoxyphenyl)propiolat ( <b>67a</b> ). .....	287
Abbildung 159: <sup>1</sup> H NMR (400 MHz; CDCl <sub>3</sub> ) Spektrum von Methyl-3-(3-acetoxyphenyl)propiolat ( <b>67b</b> ). .....	288

Abbildung 160: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(3-acetoxyphenyl)propiolat ( <b>67b</b> ).....	288
Abbildung 161: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(4-acetoxyphenyl)propiolat ( <b>67c</b> ). .....	289
Abbildung 162: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(4-acetoxyphenyl)propiolat ( <b>67c</b> ). .....	289
Abbildung 163: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)propiolat ( <b>68a</b> ). .....	290
Abbildung 164: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)propiolat ( <b>68a</b> ). .....	290
Abbildung 165: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(3-hydroxyphenyl)propiolat ( <b>68b</b> ).....	291
Abbildung 166: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(3-hydroxyphenyl)propiolat ( <b>68b</b> ).....	291
Abbildung 167: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(4-hydroxyphenyl)propiolat ( <b>68c</b> ). .....	292
Abbildung 168: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(4-hydroxyphenyl)propiolat ( <b>68c</b> ). .....	292
Abbildung 169: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)-3-oxopropanoat ( <b>69</b> ). .....	293
Abbildung 170: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)-3-oxopropanoat ( <b>69</b> ).....	293
Abbildung 171: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-6-hydroxy-1-(3-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>70</b> ).....	294
Abbildung 172: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-6-hydroxy-1-(3-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>70</b> ).....	294
Abbildung 173: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>71</b> ).....	295
Abbildung 174: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>71</b> ).....	295

Abbildung 175: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-acetylbenzofuran-2-carboxylat ( <b>72</b> ). .....	296
Abbildung 176: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-acetylbenzofuran-2-carboxylat ( <b>72</b> ). .....	296
Abbildung 177: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-2,2'-(2,3-dihydroxybutane-2,3-diyl)bis(benzofuran-3-carboxylat) ( <b>73</b> ). .....	297
Abbildung 178: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-2,2'-(2,3-dihydroxybutane-2,3-diyl)bis(benzofuran-3-carboxylat) ( <b>73</b> ). .....	297
Abbildung 179: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-8-acetoxy-1-(3-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>74a</b> ). .....	298
Abbildung 180: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-8-acetoxy-1-(3-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>74a</b> ). .....	298
Abbildung 181: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-6-acetoxy-1-(3-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>74b</b> ). .....	299
Abbildung 182: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-6-acetoxy-1-(3-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>74b</b> ). .....	299
Abbildung 183: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-acetoxy-1-(4-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>75</b> ). .....	300
Abbildung 184: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-acetoxy-1-(4-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat ( <b>75</b> ). .....	300
Abbildung 185: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-iodphenyl)octanedioat ( <b>76a</b> ). .....	301
Abbildung 186: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-iodphenyl)octanedioat ( <b>76a</b> ). .....	301
Abbildung 187: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)octanedioat ( <b>76b</b> ). .....	302
Abbildung 188: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)octanedioat ( <b>76b</b> ). .....	302
Abbildung 189: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(4-iodphenyl)octanedioat ( <b>76c</b> ). .....	303

Abbildung 190: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(4-iodphenyl)octanedioat ( <b>76c</b> ).....	303
Abbildung 191: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis-(2-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>77a</b> ). .....	304
Abbildung 192: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis-(2-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>77a</b> ). .....	304
Abbildung 193: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis-(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>77b</b> ). .....	305
Abbildung 194: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis-(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>77b</b> ). .....	305
Abbildung 195: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>77c</b> ).....	306
Abbildung 196: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>77c</b> ).....	306
Abbildung 197: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) verunreinigtes Spektrum von Dimethyl-4,1 <sup>1</sup> -dioxo-3,1 <sup>2</sup> -dioxo-1(1,8)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>79a</b> ). .....	307
Abbildung 198: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,1 <sup>1</sup> -dioxo-3,1 <sup>2</sup> -dioxo-1(1,8)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>79a</b> ).....	307
Abbildung 199: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,1 <sup>1</sup> -dioxo-3,1 <sup>2</sup> -dioxo-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>79b</b> ). .....	308
Abbildung 200: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,1 <sup>1</sup> -dioxo-3,1 <sup>2</sup> -dioxo-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>79b</b> ). .....	308
Abbildung 201: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,1 <sup>1</sup> -dioxo-3,1 <sup>2</sup> -dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>80</b> ).....	309
Abbildung 202: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,1 <sup>1</sup> -dioxo-3,1 <sup>2</sup> -dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>80</b> ). .....	309
Abbildung 203: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenoxy)-8-oxooctansäure ( <b>81</b> ).....	310



Abbildung 204: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenoxy)-8-oxooctansäure ( <b>81</b> ).....	310
Abbildung 205: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(3-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxopr-1-in-1-yl) octandioat ( <b>82</b> ).....	311
Abbildung 206: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(3-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxopr-1-in-1-yl) octandioat ( <b>82</b> ). ....	311
Abbildung 207: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>83</b> ).....	312
Abbildung 208: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>83</b> ). ....	312
Abbildung 209: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(3-hydroxyphenyl)naphthalen-2,3-dicarboxylat ( <b>84</b> ).....	313
Abbildung 210: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(3-hydroxyphenyl)naphthalen-2,3-dicarboxylat ( <b>84</b> ).....	313
Abbildung 211: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1,8-Bis(4-iodphenoxy)octan ( <b>85</b> ). .....	314
Abbildung 212: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1,8-Bis(4-iodphenoxy)octan ( <b>85</b> ). ....	314
Abbildung 213: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-3,3'-((octane-1,8-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))dipropiolat ( <b>86</b> ). ....	315
Abbildung 214: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl 8-bromooctanoat ( <b>87</b> ). ....	316
Abbildung 215: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl 8-bromooctanoat ( <b>87</b> ). ....	316
Abbildung 216: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl 8-(4-iodphenoxy)octanoat ( <b>88</b> ). ....	317
Abbildung 217: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl 8-(4-iodphenoxy)octanoat ( <b>88</b> ). ....	317
Abbildung 218: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Diethyl-3,3'-(((1-oxooctane-1,8-diyl)bis(oxy))bis(4,1-phenylene))dipropiolat ( <b>89b</b> ).....	318

Abbildung 219: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Diethyl-3,3'-(((1-oxooctane-1,8-diyl)bis(oxy))bis(4,1-phenylene))dipropiolat ( <b>89b</b> ).....	318
Abbildung 220: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl 8-bromooctanoat ( <b>90</b> ).....	319
Abbildung 221: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl 8-bromooctanoat ( <b>90</b> ).....	319
Abbildung 222: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>91</b> ).....	320
Abbildung 223: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>91</b> ).....	320
Abbildung 224: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion aus Diethyl 11-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -di carboxylat ( <b>92a</b> ) und Diethyl 4-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-12,13-dicarboxylat ( <b>92b</b> ).....	321
Abbildung 225: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion aus Diethyl 11-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -di carboxylat ( <b>92a</b> ) und Diethyl 4-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-12,13-dicarboxylat ( <b>92b</b> ).....	321
Abbildung 226: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)adipat ( <b>93</b> ). .	322
Abbildung 227: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)adipat ( <b>93</b> ). ..	322
Abbildung 228: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)glutarat ( <b>94</b> ).323	323
Abbildung 229: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)glutarat ( <b>94</b> ). ..	323
Abbildung 230: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)succinat ( <b>95</b> ). ..	324
Abbildung 231: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)succinat ( <b>95</b> ). ..	324
Abbildung 232: $^1\text{H}$ NMR (300 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat ( <b>96</b> ). ..	325

Abbildung 233: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat ( <b>96</b> ).....	325
Abbildung 234: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)glutarat ( <b>97</b> ).....	326
Abbildung 235: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)glutarat ( <b>97</b> ).....	326
Abbildung 236: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)succinat ( <b>98</b> ).....	327
Abbildung 237: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)succinat ( <b>98</b> ).....	327
Abbildung 238: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclodecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>100a</b> ).....	328
Abbildung 239: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclodecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>100a</b> ).....	328
Abbildung 240: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,8-dioxo-3,9-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclononaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>101a</b> ).....	329
Abbildung 241: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,8-dioxo-3,9-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclononaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>101a</b> ).....	329
Abbildung 242: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Methoxyphenylacetat ( <b>104a</b> ).....	330
Abbildung 243: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Methoxyphenylacetat ( <b>104a</b> ).....	330
Abbildung 244: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(benzyloxy)phenylacetat ( <b>104b</b> ).....	331
Abbildung 245: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(benzyloxy)phenylacetat ( <b>104b</b> ).....	331
Abbildung 246: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-methoxyphenylacetat ( <b>105a</b> ).....	332
Abbildung 247: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-methoxyphenylacetat ( <b>105a</b> ).....	332

Abbildung 248: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-5-iodphenylacetat ( <b>105b</b> ).....	333
Abbildung 249: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-5-iodphenylacetat ( <b>105b</b> ).....	334
Abbildung 250: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-methoxyphenol ( <b>106a</b> ). .....	334
Abbildung 251: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-methoxyphenol ( <b>106a</b> ).....	335
Abbildung 252: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-5-iodphenol ( <b>106b</b> ).....	335
Abbildung 253: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-5-iodphenol ( <b>106b</b> ).....	336
Abbildung 254: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(5-iod-2-methoxyphenyl)adipat ( <b>107a</b> ). ....	336
Abbildung 255: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(5-iod-2-methoxyphenyl)adipat ( <b>107a</b> ). ....	337
Abbildung 256: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-iodphenyl)adipat ( <b>107b</b> ).....	337
Abbildung 257: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-iodphenyl)adipat ( <b>107b</b> ).....	338
Abbildung 258: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(5-iod-2-methoxyphenyl)octanedioat ( <b>108a</b> ).....	338
Abbildung 259: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(5-iod-2-methoxyphenyl)octanedioat ( <b>108a</b> ).....	339
Abbildung 260: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-iodphenyl)octanedioat ( <b>108b</b> ). ....	339
Abbildung 261: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-iodphenyl)octanedioat ( <b>108b</b> ). ....	340
Abbildung 262: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat ( <b>109a</b> ). ....	341

Abbildung 263: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat ( <b>109a</b> ). .....	341
Abbildung 264: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat ( <b>109b</b> ). .....	342
Abbildung 265: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat ( <b>109b</b> ). .....	342
Abbildung 266: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat ( <b>110a</b> ). .....	343
Abbildung 267: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat ( <b>110a</b> ). .....	343
Abbildung 268: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat ( <b>110b</b> ). .....	344
Abbildung 269: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat ( <b>110b</b> ). .....	344
Abbildung 270: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>7</sup> ,2 <sup>4</sup> -dimethoxy-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>111a</b> ). .....	345
Abbildung 271: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>7</sup> ,2 <sup>4</sup> -dimethoxy-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>111a</b> ). .....	345
Abbildung 272: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-17,24-bis(benzyloxy)-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-12,13-dicarboxylat ( <b>112a</b> ). .....	346
Abbildung 273: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-17,24-bis(benzyloxy)-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-12,13-dicarboxylat ( <b>112a</b> ). .....	346
Abbildung 274: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>7</sup> ,2 <sup>4</sup> -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>113a</b> ). .....	347

Abbildung 275: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>7</sup> ,2 <sup>4</sup> -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>113a</b> ). .....	347
Abbildung 276: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>7</sup> ,2 <sup>4</sup> -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>114a</b> ). .....	348
Abbildung 277: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>7</sup> ,2 <sup>4</sup> -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>114a</b> ). .....	348
Abbildung 278: 279: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion der Verbindungen <b>114a</b> und <b>114b</b> . Eine weitere Aufreinigung war nicht möglich. ....	349
Abbildung 280: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Hydroxyphenylbenzoat ( <b>116</b> ). .....	350
Abbildung 281: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Hydroxyphenylbenzoat ( <b>116</b> ). .....	350
Abbildung 282: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion <b>117a</b> und <b>117b</b> .	351
Abbildung 283: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat ( <b>118</b> ). .....	352
Abbildung 284: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat ( <b>118</b> ). .....	352
Abbildung 285: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat ( <b>119</b> ). .....	353
Abbildung 286: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat ( <b>119</b> ). .....	353
Abbildung 287: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Hydroxyphenylpivalat ( <b>120</b> ). .....	354
Abbildung 288: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Hydroxyphenylpivalat ( <b>120</b> ). .....	354

Abbildung 289 Aromatenbereich des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der untrennbaren Brom-Catechol-Bausteine <b>121a</b> und <b>121b</b> mit Piv-Schutzgruppe. Beobachtung der Piv-Migration durch zwei verschiedene Spezies P1 und P2. ....	355
Abbildung 290: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenol ( <b>122</b> ). ....	356
Abbildung 291: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenol ( <b>122</b> ). ....	356
Abbildung 292: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion von 4-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenol ( <b>123a</b> ) und 5-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenol ( <b>123b</b> )....	357
Abbildung 293: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (2-(Benzyloxy)-5-iodphenoxy)triisopropylsilan ( <b>124</b> ). ....	358
Abbildung 294: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (2-(Benzyloxy)-5-iodphenoxy)triisopropylsilan ( <b>124</b> ). ....	358
Abbildung 295: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Methoxymethoxy)benzaldehyd ( <b>126a</b> ). ....	359
Abbildung 296: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Methoxymethoxy)benzaldehyd ( <b>126a</b> ). ....	359
Abbildung 297: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)benzaldehyd ( <b>126b</b> ). ....	360
Abbildung 298: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)benzaldehyd ( <b>126b</b> ). ....	360
Abbildung 299: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Methoxymethoxy)phenol ( <b>128a</b> ). ....	361
Abbildung 300: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Methoxymethoxy)phenol ( <b>128a</b> ). ....	361
Abbildung 301: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)phenol ( <b>128b</b> ). ....	362
Abbildung 302: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)phenol ( <b>128b</b> ). ....	362

Abbildung 303: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Brom-2-(methoxymethoxy)phenol ( <b>129a</b> ).....	363
Abbildung 304: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Brom-2-(methoxymethoxy)phenol ( <b>129a</b> ).....	363
Abbildung 305: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)-4-bromphenol ( <b>129b</b> ).....	364
Abbildung 306: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)-4-bromphenol ( <b>129b</b> ).....	364
Abbildung 307: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)-8-oxooctansäure ( <b>132</b> ).....	365
Abbildung 308: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)-8-oxooctansäure ( <b>132</b> ).....	365
Abbildung 309: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenyl)8-(4-iod-2-methoxyphenyl)octandioat ( <b>133</b> ).....	366
Abbildung 310: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenyl)8-(4-iod-2-methoxyphenyl)octandioat ( <b>133</b> ).....	366
Abbildung 311 : $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octandioat ( <b>134</b> ).....	367
Abbildung 312: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octandioat ( <b>134</b> ).....	367
Abbildung 313: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-2 <sup>3</sup> -(benzyloxy)-1 <sup>6</sup> -methoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphan-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>135c</b> ).....	368
Abbildung 314 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-2 <sup>3</sup> -(benzyloxy)-1 <sup>6</sup> -methoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphan-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>135c</b> ).....	368
Abbildung 315: Aromatenbereich des $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums der untrennbaren PDDA-Produkte <b>135a</b> und <b>135d</b> .....	369



Abbildung 316: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-(3-((Triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenol ( <b>136</b> ).....	370
Abbildung 317: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-(3-((Triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenol ( <b>136</b> ).....	370
Abbildung 318: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Triisopropyl(prop-2-in-1-yloxy)silan ( <b>139</b> ).....	371
Abbildung 319: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Triisopropyl(prop-2-in-1-yloxy)silan ( <b>139</b> ).....	371
Abbildung 320: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-Oxo-8-(4((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy) octansäure ( <b>140</b> ).....	372
Abbildung 321: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-Oxo-8-(4((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy) octansäure ( <b>140</b> ).....	372
Abbildung 322: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) octanedioat ( <b>141</b> ).....	373
Abbildung 323: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) octanedioat ( <b>141</b> ).....	373
Abbildung 324: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-Ethinylphenyl) 8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>142</b> ).....	374
Abbildung 325: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-Ethinylphenyl) 8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>142</b> ).....	374
Abbildung 326: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(4-(3-((triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat ( <b>143</b> ).....	375
Abbildung 327: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(4-(3-((triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat ( <b>143</b> ).....	375
Abbildung 328: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Hydroxyprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>144</b> ).....	376
Abbildung 329: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Hydroxyprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>144</b> ).....	376

Abbildung 330: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-4,11-dioxo-1 <sup>2</sup> -(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo-decaphane-1 <sup>3</sup> -carboxylat ( <b>145a</b> ). .....	377
Abbildung 331: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-4,11-dioxo-1 <sup>2</sup> -(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo-decaphane-1 <sup>3</sup> -carboxylat ( <b>145a</b> ). .....	377
Abbildung 332: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>3</sup> -carboxylat ( <b>146a</b> ). .....	378
Abbildung 333: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>3</sup> -carboxylat ( <b>146a</b> ). .....	378
Abbildung 334: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 4,11-dioxo-1 <sup>2</sup> -(((triisopropylsilyl)oxy)methyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>3</sup> -carboxylat ( <b>147a</b> ). .....	379
Abbildung 335: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 4,11-dioxo-1 <sup>2</sup> -(((triisopropylsilyl)oxy)methyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>3</sup> -carboxylat ( <b>147a</b> ). .....	379
Abbildung 336: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion <b>147a</b> und <b>147b</b> . .....	380
Abbildung 337: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1 <sup>1</sup> ,1 <sup>3</sup> -dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-c]furana-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>1</sup> ,4,11-trion ( <b>148a</b> ). .....	381
Abbildung 338: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1 <sup>1</sup> ,1 <sup>3</sup> -dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-c]furana-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>1</sup> ,4,11-trion ( <b>148a</b> ). .....	381
Abbildung 339: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1 <sup>1</sup> ,1 <sup>3</sup> -dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-c]furana-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>3</sup> ,4,11-trion ( <b>148b</b> ). .....	382
Abbildung 340: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1 <sup>1</sup> ,1 <sup>3</sup> -dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-c]furana-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 <sup>3</sup> ,4,11-trion ( <b>148b</b> ). .....	382
Abbildung 341: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>4</sup> -chloro-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>150i</b> ). .....	383
Abbildung 342: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>4</sup> -chloro-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>150i</b> ). .....	383

Abbildung 343: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>4</sup> -bromo-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>150j</b> ). .....	384
Abbildung 344: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>4</sup> -bromo-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>150j</b> ). .....	384
Abbildung 345: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>4</sup> -iod-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>150k</b> ). .....	385
Abbildung 346: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 <sup>4</sup> -iod-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo decaphane-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>150k</b> ). .....	385
Abbildung 347: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(4-iod-2-methoxyphenyl)octandioat ( <b>151</b> ). .....	386
Abbildung 348: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(4-iod-2-methoxyphenyl)octandioat ( <b>151</b> ). .....	386
Abbildung 349: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octandioat ( <b>55a</b> ). .....	387
Abbildung 350: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octandioat ( <b>55a</b> ). .....	387
Abbildung 351: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 1 <sup>6</sup> ,2 <sup>3</sup> -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)- benzena-cyclododecaphan-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>56a</b> ). .....	388
Abbildung 352: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 1 <sup>6</sup> ,2 <sup>3</sup> -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)- benzena-cyclododecaphan-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>56a</b> ). .....	388
Abbildung 353: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 18,23-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena- 2(1,4)benzena-cyclododecaphan-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>57a</b> ). .....	389

Abbildung 354: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 18,23-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)benzena-cyclododecaphan-1 <sup>2</sup> ,1 <sup>3</sup> -dicarboxylat ( <b>57a</b> ). .....	389
Abbildung 355: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-6-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat ( <b>152</b> ). .....	390
Abbildung 356: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{DMSO-d}_6$ ) Spektrum von Dimethyl 7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-6-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat ( <b>152</b> ). .....	390
Abbildung 357: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Alashinol D ( <b>1</b> ). .....	391
Abbildung 358: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Alashinol D ( <b>1</b> ). .....	391
Abbildung 359: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat ( <b>153</b> ). .....	392
Abbildung 360: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75 MHz; $\text{DMSO-d}_6$ ) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat ( <b>153</b> ). .....	392
Abbildung 361: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von (7-Hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol ( <b>154</b> ). .....	393
Abbildung 362: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von (7-Hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol ( <b>154</b> ). .....	393
Abbildung 363: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat ( <b>155</b> ). .....	394
Abbildung 364: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat ( <b>155</b> ). .....	394
Abbildung 365: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol ( <b>156</b> ). .....	395
Abbildung 366: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol ( <b>156</b> ). .....	395
Abbildung 367: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenol ( <b>159a</b> ). .....	396
Abbildung 368: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenol ( <b>159a</b> ). .....	396

Abbildung 369: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenol ( <b>159b</b> ).....	397
Abbildung 370: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenol ( <b>159b</b> ).....	397
Abbildung 371: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propiolat ( <b>160a</b> ).....	398
Abbildung 372: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propiolat ( <b>160a</b> ).....	399
Abbildung 373: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)propiolat ( <b>160b</b> ).....	399
Abbildung 374: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)propiolat ( <b>160b</b> ).....	400
Abbildung 375: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-iodphenylacetat ( <b>161</b> ).....	400
Abbildung 376: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-iodphenylacetat ( <b>161</b> ).....	401
Abbildung 377: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(4-acetoxy-3-(benzyloxy)phenyl)propiolat ( <b>162</b> ).....	401
Abbildung 378: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(4-acetoxy-3-(benzyloxy)phenyl)propiolat ( <b>162</b> ).....	402
Abbildung 379: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)(tert-butyl)dimethylsilan ( <b>163</b> ).....	402
Abbildung 380: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)(tert-butyl)dimethylsilan ( <b>163</b> ).....	403
Abbildung 381: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-((tert-butyl)dimethylsilyl)oxy)phenyl)propiolat ( <b>164</b> ).....	403
Abbildung 382 : $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-((tert-butyl)dimethylsilyl)oxy)phenyl)propiolat ( <b>164</b> ).....	404
Abbildung 383: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-Methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenoxy)-8-oxooctansäure ( <b>165</b> ).....	404

Abbildung 384: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-Methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenoxy)-8-oxooctansäure ( <b>165</b> ). .....	405
Abbildung 385: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) 8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>166</b> ). .....	405
Abbildung 386: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) 8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>166</b> ). .....	406
Abbildung 387: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von $1^8,2^3$ -Dimethoxy-4,11-dioxo- $1^2$ -(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)- benzenacyclododecaphane- $1^3$ -carboxylat ( <b>167a</b> ). .....	407
Abbildung 388: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von $1^8,2^3$ -Dimethoxy-4,11-dioxo- $1^2$ -(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)- benzenacyclododecaphane- $1^3$ -carboxylat ( <b>167a</b> ). .....	407
Abbildung 389: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von hyl $1^6,2^3$ -dimethoxy-4,11-dioxo- $1^2$ -(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)- benzenacyclododecaphane- $1^3$ -carboxylat ( <b>167b</b> ). .....	408
Abbildung 390: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl $1^6,2^3$ -dimethoxy-4,11-dioxo- $1^2$ -(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)- benzenacyclododecaphane- $1^3$ -carboxylat ( <b>167b</b> ). .....	408
Abbildung 391: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-Ethinyl-2-methoxyphenyl) 8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>169</b> ). .....	409
Abbildung 392: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-Ethinyl-2-methoxyphenyl) 8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>169</b> ). .....	409
Abbildung 393: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl- $1^6,2^3$ -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-13- carboxylat ( <b>168a</b> ). .....	410
Abbildung 394: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl- $1^6,2^3$ -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-13- carboxylat ( <b>168a</b> ). .....	410

Abbildung 395: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1 <sup>8</sup> ,2 <sup>3</sup> -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>3</sup> - carboxylat ( <b>168b</b> ).....	411
Abbildung 396: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1 <sup>8</sup> ,2 <sup>3</sup> -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>3</sup> - carboxylat ( <b>168b</b> ).....	411
Abbildung 397: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1 <sup>6</sup> ,2 <sup>3</sup> -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>2</sup> - carboxylat ( <b>168c</b> ).....	412
Abbildung 398: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1 <sup>6</sup> ,2 <sup>3</sup> -dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>2</sup> - carboxylat ( <b>168c</b> ).....	412
Abbildung 399: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 6-hydroxy-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-2-naphthoat ( <b>170</b> ).....	413
Abbildung 400: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 6-hydroxy-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-2-naphthoat ( <b>170</b> ).....	413
Abbildung 401: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Noralashinol C ( <b>157</b> ).....	414
Abbildung 402: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Noralashinol C ( <b>157</b> )....	414
Abbildung 403: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Vitrofolal E ( <b>5</b> ).....	415
Abbildung 404: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Vitrofolal E ( <b>5</b> ).....	415
Abbildung 405: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von 8-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(hydroxymethyl)-3-methoxynaphthalen-2-ol ( <b>171</b> ).....	416
Abbildung 406: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von 8-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(hydroxymethyl)-3-methoxynaphthalen-2-ol ( <b>171</b> ).....	416
Abbildung 407: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Vitexdoin C ( <b>169</b> ).....	417
Abbildung 408: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Vitexdoin C ( <b>169</b> ).....	417
Abbildung 409: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)-8- oxooctansäure ( <b>172</b> ).....	418
Abbildung 410: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenoxy)-8- oxooctansäure ( <b>172</b> ).....	418

Abbildung 411: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) 8-(2-(benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>173</b> ).....	419
Abbildung 412: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) 8-(2-(benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat ( <b>173</b> ).....	419
Abbildung 413: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(2-(benzyloxy)-4-ethinyl-phenyl) octanedioat ( <b>174</b> ). ....	420
Abbildung 414: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(2-(benzyloxy)-4-ethinyl-phenyl) octanedioat ( <b>174</b> ). .....	420
Abbildung 415: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1 <sup>6</sup> ,2 <sup>3</sup> -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>3</sup> -carboxylat ( <b>175a</b> ). ....	421
Abbildung 416: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1 <sup>6</sup> ,2 <sup>3</sup> -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>3</sup> -carboxylat ( <b>175a</b> ).....	421
Abbildung 417: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1 <sup>6</sup> ,2 <sup>3</sup> -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>2</sup> -carboxylat ( <b>175b</b> ).....	422
Abbildung 418: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1 <sup>6</sup> ,2 <sup>3</sup> -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1 <sup>2</sup> -carboxylat ( <b>175b</b> ). ....	422
Abbildung 419: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 7-(benzyloxy)-4-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)-6-hydroxy-2-naphthoat ( <b>176</b> ). ....	423
Abbildung 420: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 7-(benzyloxy)-4-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)-6-hydroxy-2-naphthoat ( <b>176</b> ). ....	423
Abbildung 421: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 6,7-bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoat ( <b>177</b> ).....	424
Abbildung 422: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 6,7-bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoat ( <b>177</b> ).....	424



Abbildung 423: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; DMSO- $d_6$ ) Spektrum von 6,7-Bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoicssäure ( <b>178</b> ). .....	425
Abbildung 424: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; DMSO- $d_6$ ) Spektrum von 6,7-Bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoicssäure ( <b>178</b> ). .....	425
Abbildung 425: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (R)-1-(benzyloxy)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-1-oxopropan-2-yl (E)-3-(3,4-bis(benzyloxy) phenyl)acrylat ( <b>180</b> ). ..	426
Abbildung 426: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (R)-1-(benzyloxy)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-1-oxopropan-2-yl (E)-3-(3,4-bis(benzyloxy) phenyl)acrylat ( <b>180</b> ). ..	426
Abbildung 427: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Methyl (R)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-hydroxypropanoat ( <b>182</b> ). .....	427
Abbildung 428: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Methyl (R)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-hydroxypropanoat ( <b>182</b> ). .....	427
Abbildung 429: $^1\text{H}$ NMR (400 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Ternifoliuslignan E ( <b>158</b> ). .....	428
Abbildung 430: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz; $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Ternifoliuslignan E ( <b>158</b> ). .....	428

## 10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ausbeuten der Bestrahlung der Dialkinone <b>49a-g</b> . <sup>[38][130]</sup> .....	37
Tabelle 2: Photochemisches Verhalten in Abhängigkeit verschiedener Reste R. ....	38
Tabelle 3: DFT-Energiedifferenzen zwischen den Übergangszuständen $\ddot{\text{U}}\text{Z}_A$ und $\ddot{\text{U}}\text{Z}_B$ . <sup>[a][b]</sup> .	80
Tabelle 4: Zusammengefasste Ergebnisse der intermolekularen Abfangreaktion mit verschiedenen Elektrophilen. ....	83
Tabelle 5: Triplettenergien von <b>77c</b> , <b>80</b> , <b>BP</b> , <b>X</b> und <b>TX</b> . Gemessen in EPA bei 77K. ....	86
Tabelle 6: Zusammengefasste Ergebnisse der präparativen Bestrahlung von <b>77c</b> . <sup>[a]</sup> .....	89
Tabelle 7: Übersicht und zusammengefasste Informationen über die synthetisierten Lignane. ....	111
Tabelle 8: Kristallographische Daten für die Verbindungen <b>71</b> , <b>75</b> , <b>73</b> und <b>80</b> . Daten sind bereits teilweise veröffentlicht. <sup>[28]</sup> .....	118
Tabelle 9: Kristallographische Daten für die Verbindungen <b>1</b> , <b>79a</b> und <b>84</b> . Daten sind bereits teilweise veröffentlicht. <sup>[28]</sup> .....	119

Tabelle 10: Kristallographische Daten für die Verbindungen <b>91</b> , <b>98</b> , <b>110a</b> und <b>112a</b> .....	120
Tabelle 11: Kristallographische Daten für die Verbindungen <b>145a</b> , <b>146a</b> , <b>157</b> und <b>167b</b> . Daten sind teilweise bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	121
Tabelle 12: Kristallographische Daten für die Verbindungen <b>167a</b> , <b>168b</b> , <b>170</b> und <b>188</b> . Daten sind teilweise bereits veröffentlicht. <sup>[182]</sup> .....	122

## 11 Literaturverzeichnis

- [1] L. Bohlin, B. Rosen, *Drug Discovery Today* **1996**, *1*, 343.
- [2] Y. Qian Liu, L. Yang, X. Tian, *Curr. Bioact. Compd.* **2007**, *3*, 37.
- [3] William N. Fenton, *Smithsonian Institution* **1942**, 503.
- [4] T. F. Imbert, *Biochimie* **1998**, *80*, 207.
- [5] M. Kuhn, A. von Wartburg, *Helv. Chim. Acta* **1968**, *51*, 1631.
- [6] H. Stähelin, A. von Wartburg (Hrsg.) *From podophyllotoxin glucoside to etoposide. Progress in Drug Research book series (PDR, volume 33)*, Basel, Switzerland, **1989**.
- [7] "Himalaya-Maiapfel", zu finden unter <https://de.wikipedia.org/w/index.php?title=Himalaya-Maiapfel&oldid=224575984>, **2022**.
- [8] W. M. Hearon, W. S. MacGregor, *Chem. Rev.* **1955**, *55*, 957.
- [9] M. Saleem, H. J. Kim, M. S. Ali, Y. S. Lee, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, *22*, 696.
- [10] pharmacophoric pattern (Pharmacophore), *Glossary of Terms Used in Medicinal Chemistry. (IUPAC Recommendations 1998) I to X*, zu finden unter <https://iupac.qmul.ac.uk/medchem/ix.html#p7>.
- [11] J.-Y. Pan, S.-L. Chen, M.-H. Yang, J. Wu, J. Sinkkonen, K. Zou, *Nat. Prod. Rep.* **2009**, *26*, 1251.
- [12] G. M. Cragg, D. J. Newman, *Expert Opin. Invest. Drugs* **2000**, *9*, 2783.
- [13] G. M. Cragg, D. J. Newman, K. M. Snader, *J. Nat. Prod.* **1997**, *60*, 52.
- [14] A. D. Kinghorn (Hrsg.) *ACS symposium series, Vol. 534*, ACS, Washington, **1993**.
- [15] N. G. Lewis, L. B. Davin in *Comprehensive Natural Products Chemistry* (Hrsg.: D. Barton, O. Meth-Cohn), Pergamon, **1999**, S. 639–712.

- [16] L. B. Davin, N. G. Lewis, *Plant Physiol.* **2000**, *123*, 453.
- [17] H. Yeo, Y. Li, L. Fu, J.-L. Zhu, E. A. Gullen, G. E. Dutschman, Y. Lee, R. Chung, E.-S. Huang, D. J. Austin et al., *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 534.
- [18] K. Kawazoe, A. Yutani, K. Tamemoto, S. Yuasa, H. Shibata, T. Higuti, Y. Takaishi, *J. Nat. Prod.* **2001**, *64*, 588.
- [19] H. Lu, G. T. Liu, *Planta Med.* **1992**, *58*, 311.
- [20] Y. Matsumura, S. Kita, S. Morimoto, K. Akimoto, M. Furuya, N. Oka, T. Tanaka, *Biol. Pharm. Bull.* **1995**, *18*, 1016.
- [21] S.-J. Wu, T.-S. Wu, *Chem. Pharm. Bull.* **2006**, *54*, 1223.
- [22] P. B. McDoniel, J. R. Cole, *J. Pharm. Sci.* **1972**, *61*, 1992.
- [23] A. Capilla, *Eur. J. Med. Chem.* **2001**, *36*, 389.
- [24] Heitner, Cyril, Don Dimmel, John Schmidt, *Lignin and lignans. Advances in chemistry*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **2010**.
- [25] J. Zhang, J. Chen, Z. Liang, C. Zhao, *Chem. Biodiversity* **2014**, *11*, 1.
- [26] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1493.
- [27] S. Li, Z. Liang, J. Li, X. Zhang, R. Zheng, C. Zhao, *Phytochem Rev.* **2020**, *19*, 337.
- [28] P. Wessig, D. Badetko, M. Czarnecki, L. Wichterich, P. Schmidt, C. Brudy, E. Sperlich, A. Kelling, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 5904.
- [29] H. A. Favre, W. H. Powell, *Chemistry International* **2014**, *36*, 22.
- [30] J.-Y. Pan, S.-L. Chen, M.-H. Yang, J. Wu, J. Sinkkonen, K. Zou, *Nat. Prod. Rep.* **2009**, *26*, 1251.
- [31] X. Fang, X. Hu, *Molecules* **2018**, *23*, 1.
- [32] C. Zhao, K. P. Rakesh, S. Mumtaz, B. Moku, A. M. Asiri, H. M. Marwani, H. M. Manukumar, H.-L. Qin, *RSC Adv.* **2018**, *8*, 9487.
- [33] A. I. Meyers, W. B. Avila, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 3881.
- [34] F. Hayat, L. Kang, C.-Y. Lee, D. Shin, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 2945.
- [35] J.-E. Park, J. Lee, S.-Y. Seo, D. Shin, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 818.
- [36] L. S. Kocsis, K. M. Brummond, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 4158.

- [37] N. Eghbali, J. Eddy, P. T. Anastas, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6932.
- [38] P. Wessig, G. Müller, A. Kühn, R. Herre, H. Blumenthal, S. Troelenberg, *Synthesis* **2005**, 1445.
- [39] P. Wessig, G. Müller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2051.
- [40] P. Wessig, A. Matthes, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2642.
- [41] P. Wessig, M. Czarnecki, D. Badetko, U. Schilde, A. Kelling, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 9147.
- [42] R. D. Haworth, *Annu. Rep. Prog. Chem.* **1936**, 266.
- [43] K. Freudenberg, K. Weinges, *Tetrahedron* **1961**, *15*, 115.
- [44] R. S. McCredie, E. Ritchie, W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **1969**, *22*, 1011.
- [45] R. S. Ward, *Natural product reports* **1995**, *12*, 183.
- [46] O. R. GOTTLIEB, *Fortschritte der Chemie organischer Natrustoffe. Neolignans*, SPRINGER-VERLAG, New York, **1978**.
- [47] D. A. Whiting, *Nat. Prod. Rep.* **1985**, *2*, 191.
- [48] F. Vögtle, P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847.
- [49] J. A. F. Gardner, G. M. Barton, H. Maclean, *Can. J. Chem.* **1959**, *37*, 1703.
- [50] O. Yu, J. M. Jez, *The Plant journal* **2008**, *54*, 750.
- [51] D. Peters, *Adv. Biochem. Eng./Biotechnol.* **2007**, *105*, 1.
- [52] G. A. Sprenger, *Microbiol Monogr (5). Aromatic Amino Acids*, **2006**, 93-127.
- [53] K. M. Herrmann, L. M. Weaver, *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **1999**, *50*, 473.
- [54] L. B. Davin, H. B. Wang, A. L. Crowell, D. L. Bedgar, D. M. Martin, S. Sarkanen, N. G. Lewis, *Science* **1997**, *275*, 362.
- [55] Toshiaki Umezawa, *Wood research : bulletin of the Wood Research Institute Kyoto University* **2003**, 27-110.
- [56] T. Umezawa, *Kagaku to Seibutsu* **2005**, *43*, 461.
- [57] S. Suzuki, T. Umezawa, *J. Wood Sci.* **2007**, *53*, 273.
- [58] P. W. Paré, H.-B. Wang, L. B. Davin, N. G. Lewis, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4731.

- [59] H. Yoshida, *J. Chem. Soc., Trans.* **1883**, 43, 472.
- [60] P. W. Paré, H.-B. Wang, L. B. Davin, N. G. Lewis, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 4731.
- [61] V. Seidel, J. Windhövel, G. Eaton, A. W. Alfermann, R. R. Arroo, M. Medarde, M. Petersen, J. G. Woolley, *Planta* **2002**, 215, 1031.
- [62] S. Suzuki, T. Umezawa, *J. Wood Sci.* **2007**, 53, 273.
- [63] G. Bringmann, C. Günther, M. Ochse, O. Schupp, S. Tasler, *Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe / Progress in the Chemistry of Organic Natural Products*, Springer Vienna, Vienna, s.l., **2001**.
- [64] T. Umezawa, L. B. Davin, N. G. Lewis, *Journal of Biological Chemistry* **1991**, 266, 10210.
- [65] T. Katayama, L. B. Davin, N. G. Lewis, *Phytochemistry* **1992**, 31, 3875.
- [66] T. Katayama, L. B. Davin, A. Chu, N. G. Lewis, *Phytochemistry* **1993**, 33, 581.
- [67] T. Umezawa, *Phytochem. Rev.* **2003**, 2, 371.
- [68] R. S. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, 11, 75.
- [69] C. E. Rye, D. Barker, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6636.
- [70] T.-T. Kao, C.-C. Lin, K.-S. Shia, *J. Org. Chem.* **2015**, 80, 6708.
- [71] T. Kim, K. H. Jeong, K. S. Kang, M. Nakata, J. Ham, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 2017, 1704.
- [72] J. W. Verhoeven, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2223.
- [73] in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [74] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced organic chemistry*, 3. Aufl., Plenum Press, New York, **1993**.
- [75] H. D. Roth, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 395.
- [76] A. G. Griesbeck, J. Mattay (Hrsg.) *Molecular and supramolecular photochemistry, volume 12*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, **2019**.
- [77] T. Förster, *Ann. Phys.* **1948**, 437, 55.
- [78] M. Kasha, *Discuss. Faraday Soc.* **1950**, 9, 14.

- [79] A. P. Demchenko, V. I. Tomin, P.-T. Chou, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13353.
- [80] J. Li, P. Wang, Y. Pei, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 3718.
- [81] M. Yoshizawa, K. Suzuki, A. Kubo, S. Saikan, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 43.
- [82] T. Cordes, S. Malkmus, J. A. DiGirolamo, W. J. Lees, A. Nenov, R. de Vivie-Riedle, M. Braun, W. Zinth, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 13364.
- [83] L. D. Elliott, S. Kayal, M. W. George, K. Booker-Milburn, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 14947.
- [84] G. S. Hammond, N. J. Turro, P. A. Leermakers, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1144.
- [85] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [86] T. Noël (Hrsg.) *Photochemical processes in continuous-flow reactors. From engineering principles to chemical applications*, World Scientific, New Jersey, London, Singapore, **2017**.
- [87] J. P. Knowles, L. D. Elliott, K. I. Booker-Milburn, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 2025.
- [88] J. e. a. Aretz, *Photochemie. ReaktorgefäÙe für Lichtreaktionen*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1975**.
- [89] B. D. A. Hook, W. Dohle, P. R. Hirst, M. Pickworth, M. B. Berry, K. I. Booker-Milburn, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7558.
- [90] A. Albini, M. Fagnoni, *Handbook of Synthetic Photochemistry*, 1. Aufl., Wiley-VCH, s.l., **2009**.
- [91] A. G. Griesbeck, N. Maptue, S. Bondock, M. Oelgemöller, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 450.
- [92] P. W. Atkins, *Kurzlehrbuch Physikalische Chemie. Mit 600 Übungen*, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [93] M. B. Plutschack, B. Pieber, K. Gilmore, P. H. Seeberger, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 11796.
- [94] J. C. Pastre, D. L. Browne, S. V. Ley, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 8849.
- [95] K. Gilmore, P. H. Seeberger, *Chem. Rec.* **2014**, *14*, 410.

- [96] J. Yoshida, H. Kim, A. Nagaki, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 331.
- [97] C. M. Doede, C. A. Walker, *Chem. Eng.* **1959**, 159.
- [98] R. H. Feehs, N. J. Woodstow, U.S. Patent 3,554,887, **1971**.
- [99] E. E. Coyle, M. Oelgemöller, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2008**, *7*, 1313.
- [100] J. P. Knowles, L. D. Elliott, K. I. Booker-Milburn, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 2025.
- [101] M. Czarnecki, P. Wessig, *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 1823.
- [102] V. Hessel, D. Kralisch, N. Kockmann, T. Noël, Q. Wang, *ChemSusChem* **2013**, *6*, 746.
- [103] Booker-Milburn et. al., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15226.
- [104] P. R. D. Murray, D. L. Browne, J. C. Pastre, C. Butters, D. Guthrie, S. V. Ley, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, *17*, 1192.
- [105] G. Nebbia, G. B. Kauffman, *Chem. Educator* **2007**, 362.
- [106] A. Albini, M. Fagnoni, *Photochemically-generated intermediates in synthesis*, 1. Aufl., Wiley, Hoboken, NJ, **2013**.
- [107] N. D. Heindel, M. A. Pfau, *J. Chem. Educ.* **1965**, *42*, 383.
- [108] P. Wessig, D. Badetko, M. Koebe, *Chemistry Select* **2022**, *7*, e202202648.
- [109] H. Winkler, P. Bodrogi, Q. Trinh, T. Q. Khanh (Hrsg.) *LED lighting. Technology and perception*, Wiley-VCH, Weinheim, **2015**.
- [110] Y. Muramoto, M. Kimura, S. Nouda, *Semicond. Sci. Technol.* **2014**, *29*, 84004.
- [111] H. Hirayama, N. Maeda, S. Fujikawa, S. Toyoda, N. Kamata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2014**, *53*, 100209.
- [112] M. Sender, D. Ziegenbalg, *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89*, 1159.
- [113] E. Bremus-Köbberling, A. Gillner, F. Avemaria, C. Réthoré, S. Bräse, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1213.
- [114] T. Horie, M. Sumino, T. Tanaka, Y. Matsushita, T. Ichimura, J. Yoshida, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 405.
- [115] "Photochemical Cutoff Filters", zu finden unter <https://www.vanderbilt.edu/AnS/Chemistry/Rizzo/stuff/UVfilters.pdf>, **2022**.

- [116] S. Kobayashi, S. Kobayashi, K. A. Jørgensen, *Cycloaddition reactions in organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [117] J. A. Norton, *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 319.
- [118] H. W. Whitlock, E. M. Wu, B. J. Whitlock, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1857.
- [119] Michael, A. and Bucher, J. E., *Chem. Ber.* **1895**, 2511.
- [120] P. J. Garratt, S. B. Neoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3255.
- [121] W. Baidossi, H. Schumann, J. Blum, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8349.
- [122] C. L. Bradford, S. A. Fleming, S. C. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4189.
- [123] G. Büchi, C. W. Perry, E. W. Robb, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 4106.
- [124] H. Polman, A. Mosterd, H. Bos, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1973**, *92*, 845.
- [125] N. Miyamoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 1257.
- [126] P. Wessig, A. Matthes, *Molecules* **2013**, *18*, 1314.
- [127] R. Hoffmann, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4388.
- [128] P. Wessig, G. Müller, R. Herre, A. Kühn, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 2694.
- [129] P. Wessig, G. Müller, *Chem. Commun.* **2006**, 4524.
- [130] P. Wessig, G. Müller, C. Pick, A. Matthes, *Synthesis* **2007**, *2007*, 464.
- [131] Maciej Czarnecki, *Dissertation*, Universität Potsdam, **2021**.
- [132] X. Ge, H. Jiang, J. Li, *Nat. Prod. Lett.* **2021**, *1*.
- [133] K. Sonogashira, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *653*, 46.
- [134] T. Eckert, J. Ipaktschi, *Synth. Commun.* **1998**, *28*, 327.
- [135] D. Stossel, T. H. Chan, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4901.
- [136] V. Gomez, A. Perez-Medrano, J. M. Muchowski, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1219.
- [137] E. Marcheggiani, C. Tubaro, A. Biffis, C. Graiff, M. Baron, *Catalysts* **2020**, *10*, 1.
- [138] C. E. Kalmus, D. M. Hercules, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 449.
- [139] G. Ciamician, P. Silber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1900**, *33*, 2911.
- [140] U. Lindemann, M. Neuburger, M. Neuburger-Zehnder, D. Wulff-Molder, P. Wessig, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2029.



- [141] P. Wessig, A. Matthes, C. Pick, *Org. Biomol. Chem.* **2011**, *9*, 7599.
- [142] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522.
- [143] F. Oger, A. Lecorgne, E. Sala, V. Nardese, F. Demay, S. Chevance, D. C. Desravines, N. Aleksandrova, R. Le Guével, S. Lorenzi et al., *J. Med. Chem.* **2010**, *53*, 1937.
- [144] A. Mai, M. Esposito, G. Sbardella, S. Massa, *Org. Prep. Proced. Int.* **2001**, *33*, 391.
- [145] Y. Deng, C. Ng DiMarco, T. Vakhilt, M. Jonas, J. White, D. Arefyev, R. Tokala, P. Akhtar, L. Zhu, X. Sun et al., *Org. Process Res. Dev.* **2016**, *20*, 1812.
- [146] J. Inanaga, K. Hirata, H. Saeki, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1989.
- [147] Y. Kawanami, Y. Dainobu, J. Inanaga, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 943.
- [148] D. Saha, S. Guchhait, R. K. Goswami, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 745.
- [149] C. A. Schalley, G. Silva, C. F. Nising, P. Linnartz, *Helv. Chim. Acta* **2002**, *85*, 1578.
- [150] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5084.
- [151] N. Yoneda, S. Matsuoka, N. Miyaura, T. Fukuhara, A. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2124.
- [152] I. J. Bruno, J. C. Cole, M. Kessler, J. Luo, W. D. S. Motherwell, L. H. Purkis, B. R. Smith, R. Taylor, R. I. Cooper, S. E. Harris et al., *J. Chem. Inf. Model.* **2004**, *44*, 2133.
- [153] M. I. Sairre, E. S. Bronze-Uhle, P. M. Donate, C. F. Tormena, *J. Mol. Struct.* **2006**, *794*, 221.
- [154] M. Oki, H. Nakanishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43*, 2558.
- [155] Y. Malysheva, S. Combes, A. Fedorov, P. Knochel, A. Gavryushin, *Synlett* **2012**, *23*, 1205.
- [156] H. Bredereck, H. Heckh, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1314.
- [157] D. Buchnea, *Fette, Seifen, Anstrichm.* **1962**, *64*, 887.
- [158] M. Ihara, S. Nakajima, A. Hisaka, Y. Tsuchiya, Y. Sakuma, H. Suzuki, K. Kitani, M. Yano, *J. Pharm. Sci.* **1990**, *79*, 703.
- [159] D. A. Argunov, V. B. Krylov, N. E. Nifantiev, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5504.
- [160] B. Helferich, H.-O. M. von Blumencron, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 1058.

- [161] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
- [162] I.-H. Cho, et al., Patentschrift WO2002-KR1844, **2003**.
- [163] M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2056.
- [164] P. J. Kocienski, *Protecting Groups, 3rd Edition 2005*, 3. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2014**.
- [165] P. Braunstein, M. Knorr, G. Reinhard, U. Schubert, T. Stährfeldt, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4265.
- [166] M. A. Quilliam, K. K. Ogilvie, K. L. Sadana, J. B. Westmore, *J. Chromatogr. A* **1980**, *196*, 367.
- [167] C. A. A. van Boeckel, S. F. van Aelst, T. Beetz, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1983**, *102*, 415.
- [168] D. Crich, T. J. Ritchie, *Carbohydr. Res.* **1990**, *197*, 324.
- [169] L. I. Pilkington, D. Barker, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 1037.
- [170] L. I. Pilkington, D. Barker, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 8156.
- [171] H.D. Dakin, *Am. Chem. J.* **1909**, 477.
- [172] G. R. Krow in *Organic reactions*, Wiley Online Library, [Hoboken, N.J.], **2004**-, S. 251–798.
- [173] A. R. Butler, *J. Chem. Educ.* **1971**, *48*, 508.
- [174] Y. You, F. Cao, Y. Zhao, Q. Deng, Y. Sang, Y. Li, K. Dong, J. Ren, X. Qu, *ACS Nano* **2020**, *14*, 4178.
- [175] F. Doria, C. M. Gallati, M. Freccero, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 7838.
- [176] J. Zhang, M. A. Ciufolini, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2389.
- [177] D. Rodríguez, A. Navarro-Vázquez, L. Castedo, D. Domínguez, C. Saá, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1938.
- [178] R. Beļāuniēks, M. Puriņš, M. Turks, *Synthesis* **2020**, *52*, 2147.
- [179] Z. Lu, T. P. Yoon, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10475.
- [180] K. Singh, S. J. Staig, J. D. Weaver, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5275.
- [181] T. Patra, S. Mukherjee, J. Ma, F. Strieth-Kalthoff, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2019**, *58*, 10514.

- [182] P. Wessig, D. Badetko, L. Wichterich, E. Sperlich, A. Kelling, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, 26, e202201234.
- [183] G. Su, R. Zhang, X. Yang, R. Bai, X. Yin, X. Gao, L. Li, P. Tu, X. Chai, *Fitoterapia* **2016**, 114, 63.
- [184] C. Plumed-Ferrer, K. Väkeväinen, H. Komulainen, M. Rautiainen, A. Smeds, J.-E. Raitanen, P. Eklund, S. Willför, H.-L. Alakomi, M. Saarela et al., *Int. J. Food Microbiol.* **2013**, 166, 163.
- [185] Azhar-Ul-Haq, A. Malik, I. Anis, S. B. Khan, E. Ahmed, Z. Ahmed, S. A. Nawaz, M. I. Choudhary, *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, 52, 1269.
- [186] R.-F. Zhang, X. Feng, G.-Z. Su, X. Yin, X.-Y. Yang, Y.-F. Zhao, W.-F. Li, P.-F. Tu, X.-Y. Chai, *J. Asian Nat. Prod. Res.* **2017**, 19, 416.
- [187] P. Eklund, J.-E. Raitanen, *Molecules* **2019**, 24, 220.
- [188] Y. Zhang, K. Wang, H. Chen, R. He, R. Cai, J. Li, D. Zhou, W. Liu, X. Huang, R. Yang et al., *Phytochemistry (Elsevier)* **2018**, 153, 36.
- [189] R. D. Stephens, C. E. Castro, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 3313.
- [190] B. Zhang, L. Liu, D. Guo, J. Wang, *ChemistrySelect* **2019**, 4, 1195.
- [191] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 4155.
- [192] D. Guo, J. Zhang, B. Zhang, J. Wang, *Org. Lett.* **2018**, 20, 6284.
- [193] M. Guan, C. Wang, J. Zhang, Y. Zhao, *RSC Adv* **2014**, 4, 48777.
- [194] L. Wu, H. Qiao, Y. Li, L. Li, *Phytother. Res.* **2007**, 21, 751.
- [195] T. Eicher, M. Ott, A. Speicher, *Synthesis* **1996**, 1996, 755.
- [196] D. R. Griffith, L. Botta, T. G. St Denis, S. A. Snyder, *J. Org. Chem.* **2014**, 79, 88.
- [197] A. B. Draganov, X. Yang, A. Anifowose, L. K. C. de La Cruz, C. Dai, N. Ni, W. Chen, Z. de Los Santos, L. Gu, M. Zhou et al., *Bioorg. Med. Chem.* **2019**, 27, 3860.
- [198] Azhar-Ul-Haq, A. Malik, M. T. H. Khan, Anwar-Ul-Haq, S. B. Khan, A. Ahmad, M. I. Choudhary, *Phytomedicine* **2006**, 13, 255.
- [199] C.-J. Zheng, B.-K. Huang, T. Han, Q.-Y. Zhang, H. Zhang, K. Rahman, L.-P. Qin, *J. Nat. Prod.* **2009**, 72, 1627.

- [200] C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 5. Aufl., Elsevier Science & Technology, **2003**.
- [201] STOE & Cie GmbH, *X-Area. software package for collecting single-crystal data on STOE area-detector diffractometers, for image processing, for the correction and scaling of reflection intensities and for outlier rejection*, STOE & Cie GmbH, Darmstadt, **2018**.
- [202] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, 64, 112.
- [203] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2015**, 71, 3.
- [204] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, 71, 3.
- [205] *Diamond. Crystal Impact Diamond. Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, K. Brandenburg, H. Putz, Bonn, **2020**.

### 12 Danksagung

An erster Stelle möchte ich meinen tiefsten Dank an meinen Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Pablo Wessig, aussprechen, der mir die Möglichkeit gab, diese Dissertation anzufertigen. Seine fachkundigen Ratschläge, motivierende Führung und unermüdliche Unterstützung während des gesamten Prozesses waren von unschätzbarem Wert.

Bei Herrn Prof. Dr. Bernd Schmidt und Herrn Prof. Dr. Paul Margareta bedanke ich mich für die Übernahme der Koreferate.

Ein großer Dank gilt allen Mitgliedern des Arbeitskreises der Bioorganischen Chemie, für die hilfreichen Ratschläge, das positive Miteinander und die großartige Arbeitsatmosphäre sowie die amüsanten Momente auch nach der Arbeit. Insbesondere danke ich meinem Labornachbarn Max Lehmann für die angenehme Zusammenarbeit und die Zeit auch außerhalb des Labors. Darüber hinaus danke ich Cosima, Lukas und Peter für die tatkräftige Unterstützung im Labor und die freundlichen Gespräche auf wissenschaftlicher sowie freundschaftlicher Ebene.

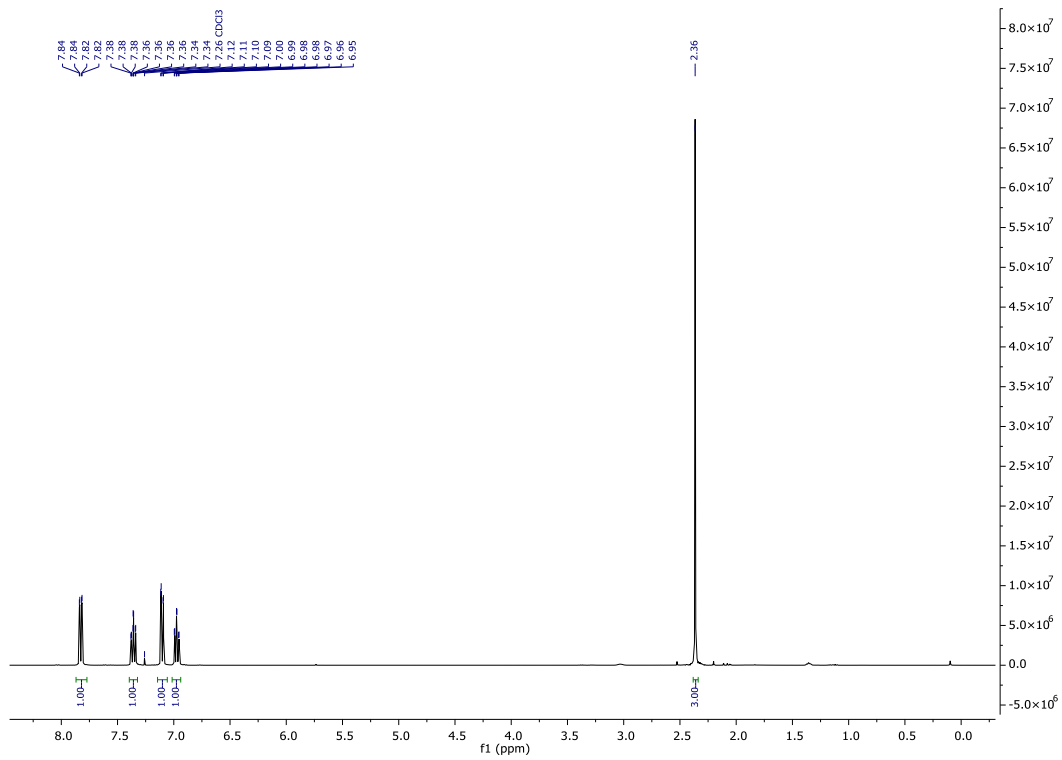
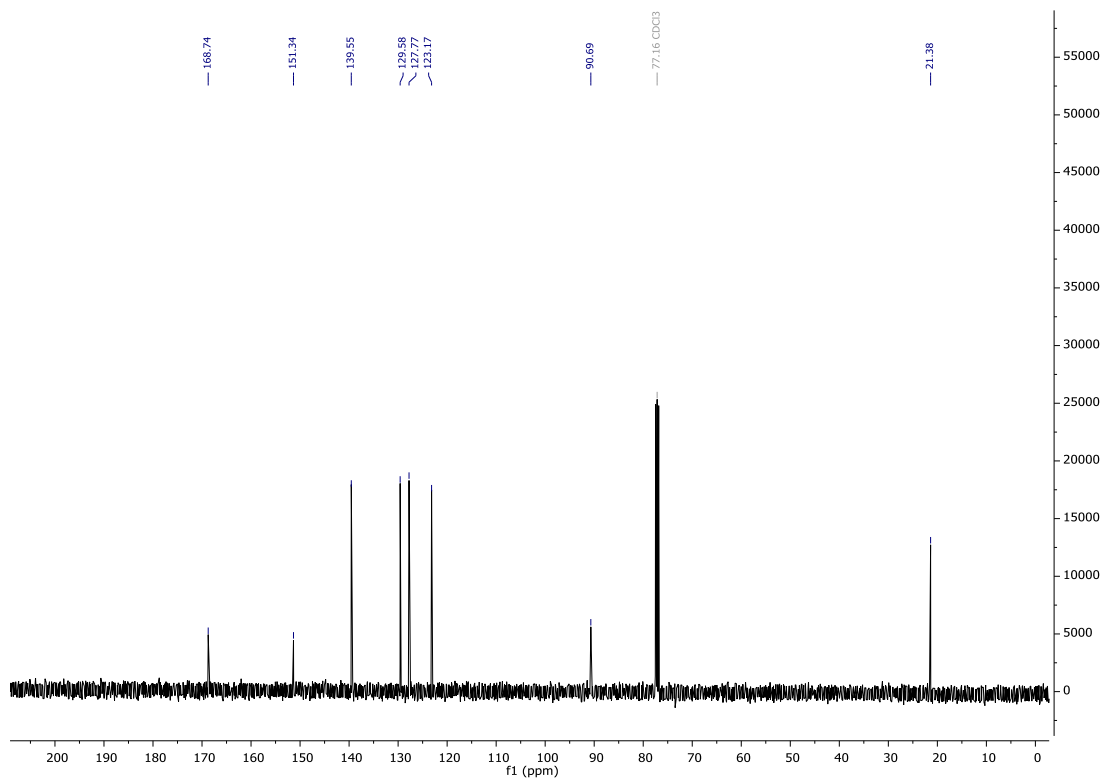
Dem Arbeitskreis der Analytischen Chemie danke ich ebenfalls für die Aufnahme der zahlreichen NMR- und Massenspektren. Prof. Dr. Möller und Herrn Dr. Heidenreich danke ich für ihre hilfreichen Ratschläge bei Fragen zur NMR-Auswertung. Ich danke ebenfalls Eric Sperlich und Frau Alexandra Kelling für ihre wichtigen Beiträge bei den Messungen und Auswertungen zur Röntgenkristallstrukturanalyse.

Für das Korrekturlesen des Manuskripts möchte ich mich besonders bei Dorota und Nora für ihre Unterstützung und ihre hilfreichen Anmerkungen bedanken. Abschließend danke ich auch meiner Familie und meinen Freunden sowie bei Jessica für die Unterstützung und Geduld während des gesamten Studiums.

Ich danke euch.

## 13 Anhang

## 13.1 NMR-Spektren

Abbildung 151:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Iodphenylacetat (**66a**).Abbildung 152:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Iodphenylacetat (**66a**).

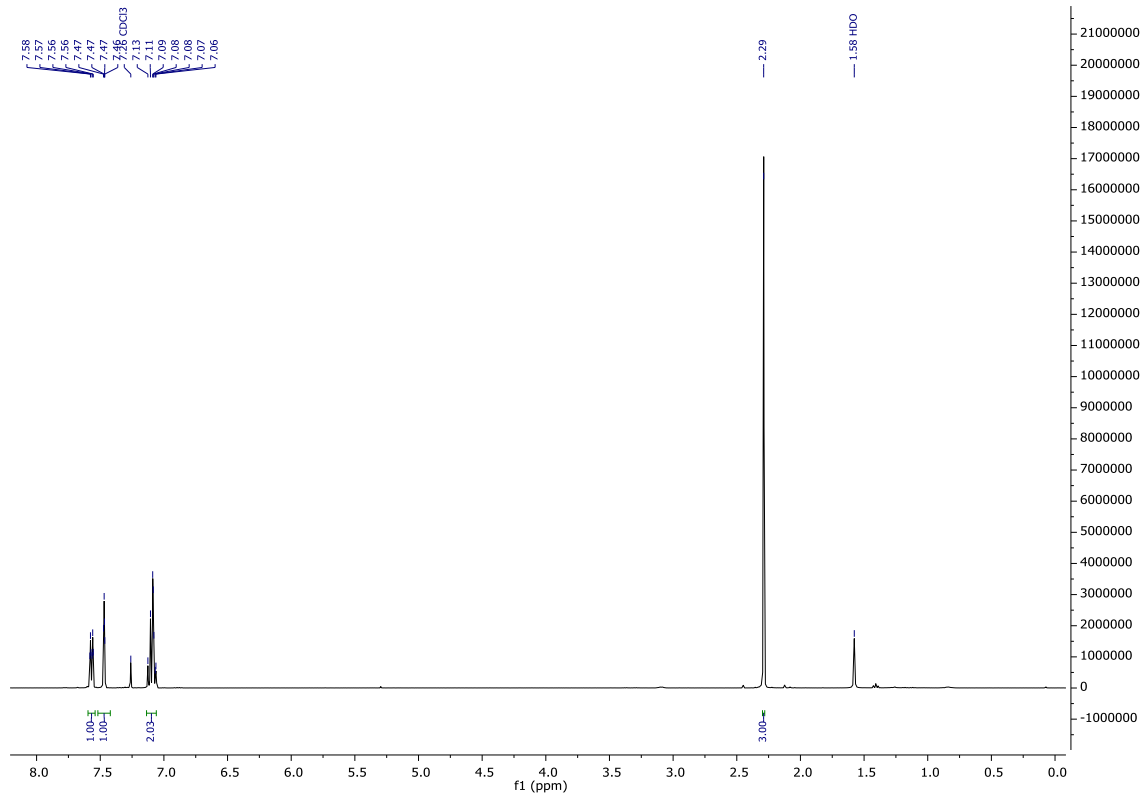


Abbildung 153:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 3-Iodphenylacetat (**66b**).

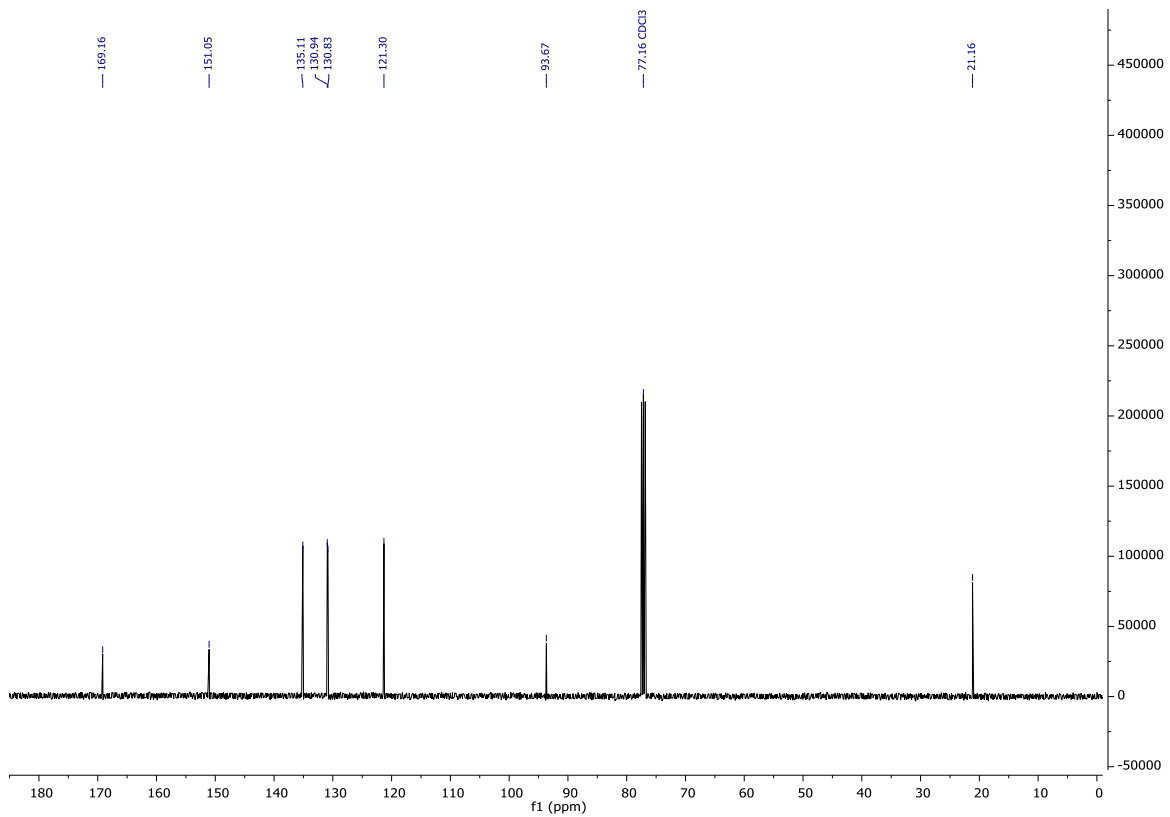


Abbildung 154:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 3-Iodphenylacetat (**66b**).

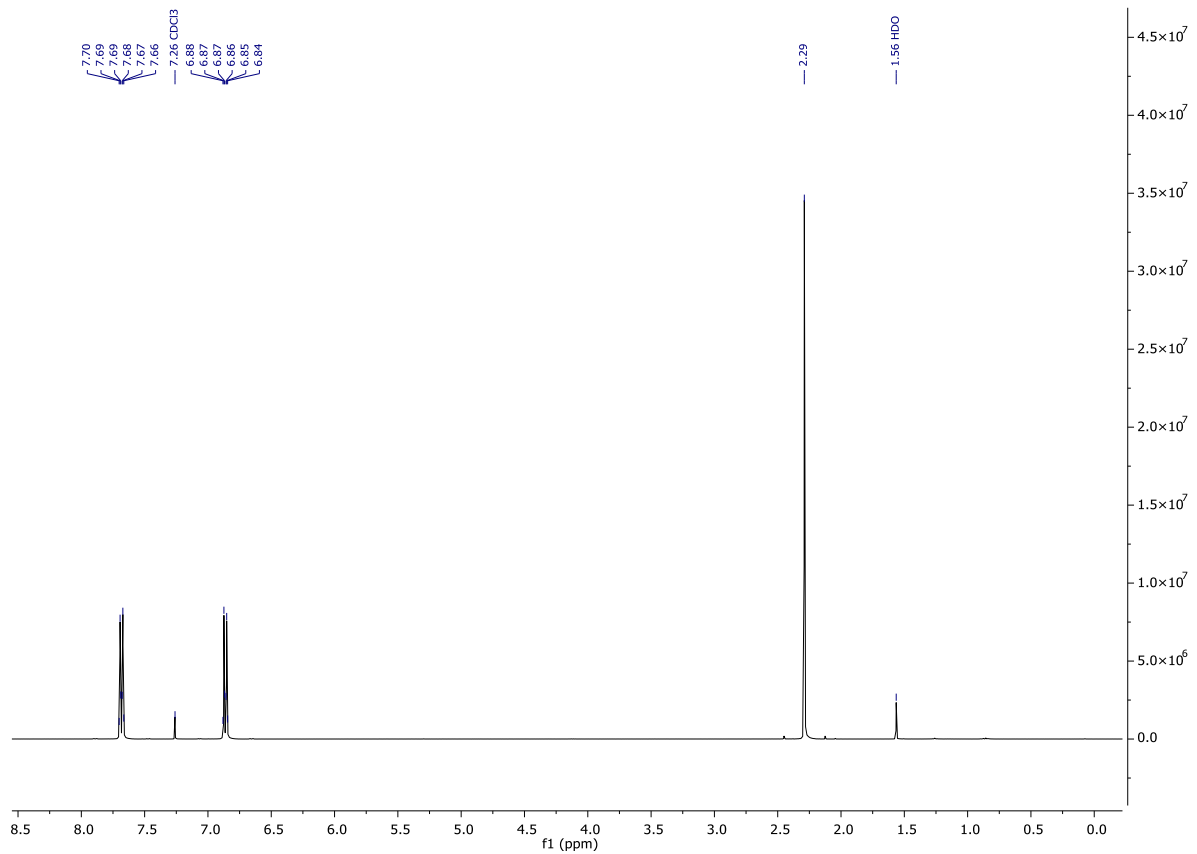


Abbildung 155:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl acetate (**66c**).

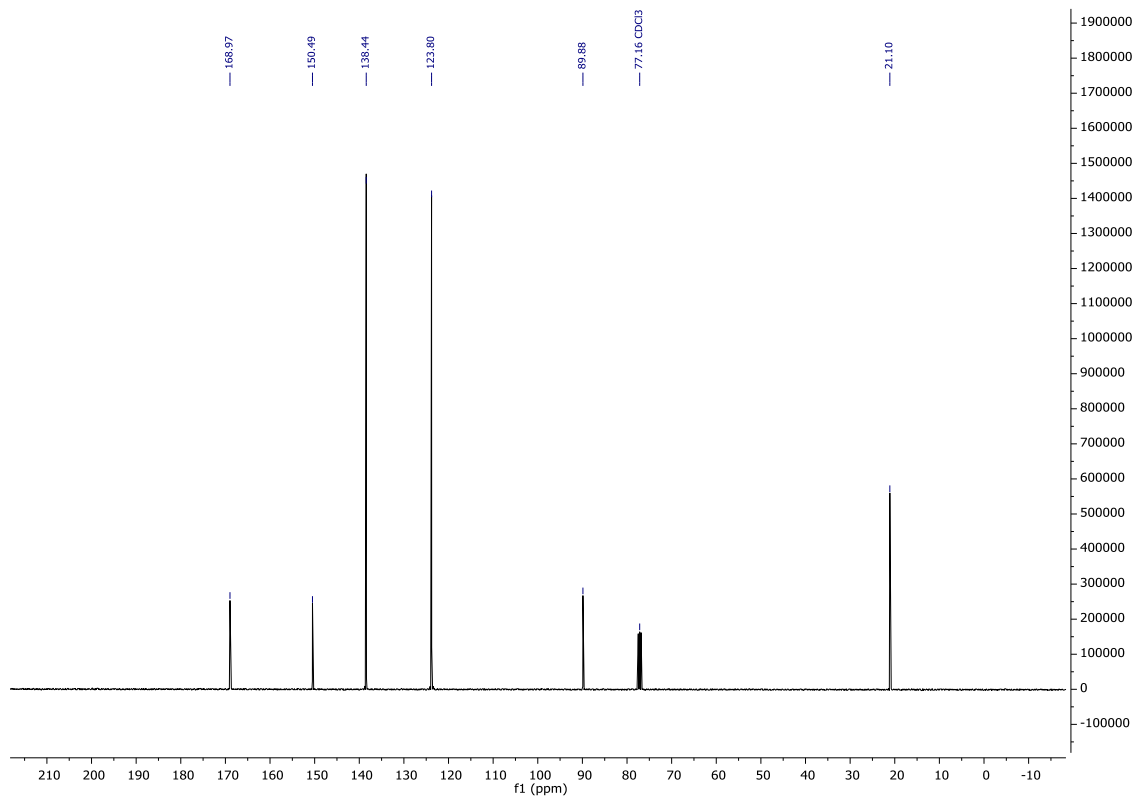


Abbildung 156:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl acetate (**66c**).



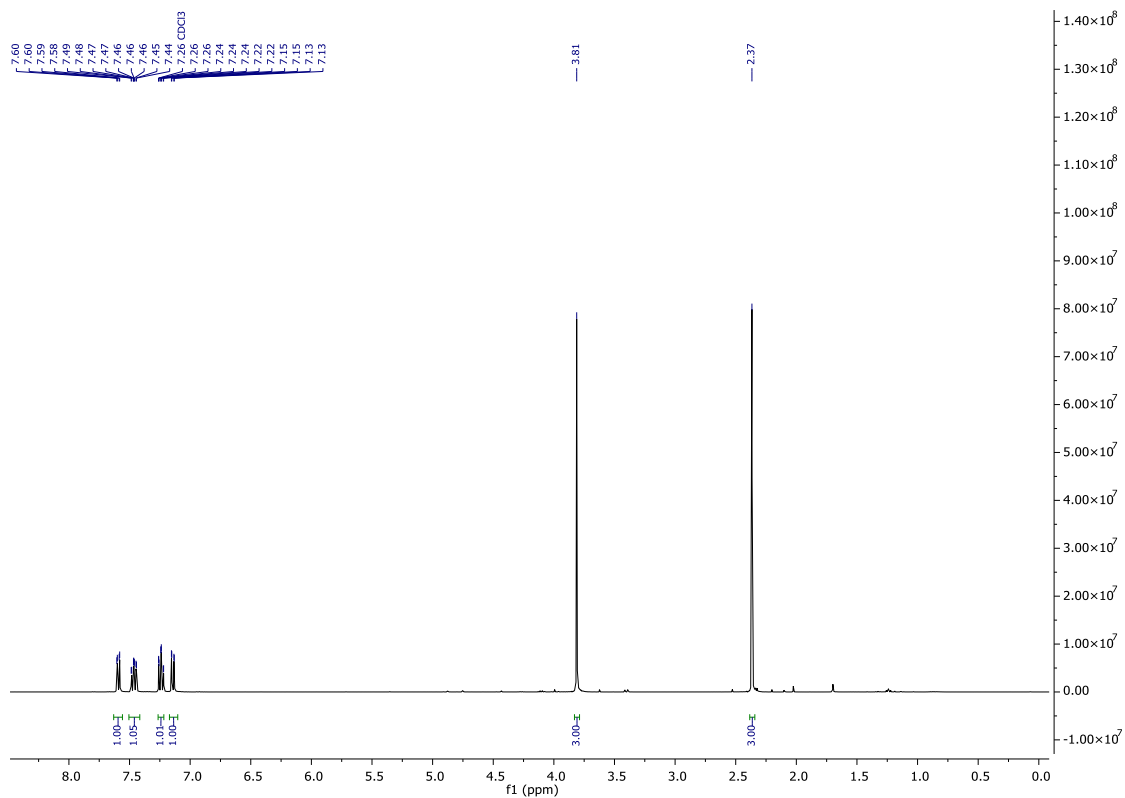


Abbildung 157: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Methyl-3-(2-acetoxyphenyl)propiolat (**67a**).

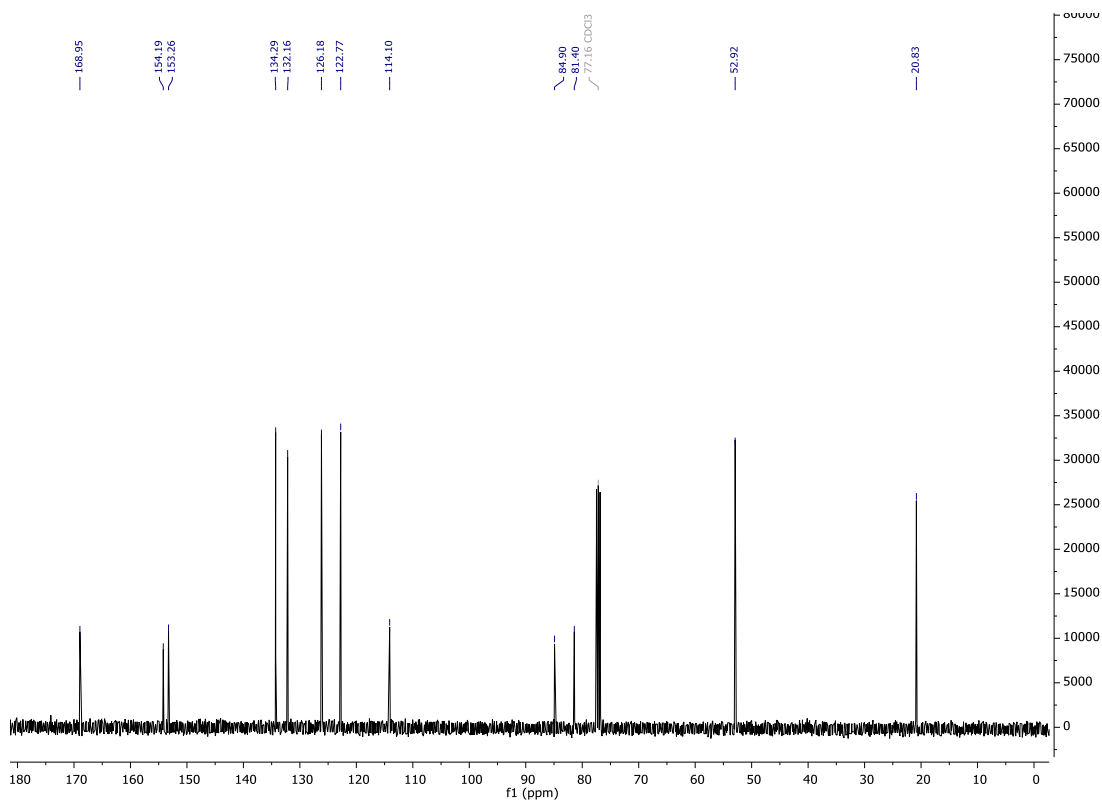


Abbildung 158: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Methyl-3-(2-acetoxyphenyl)propiolat (**67a**).

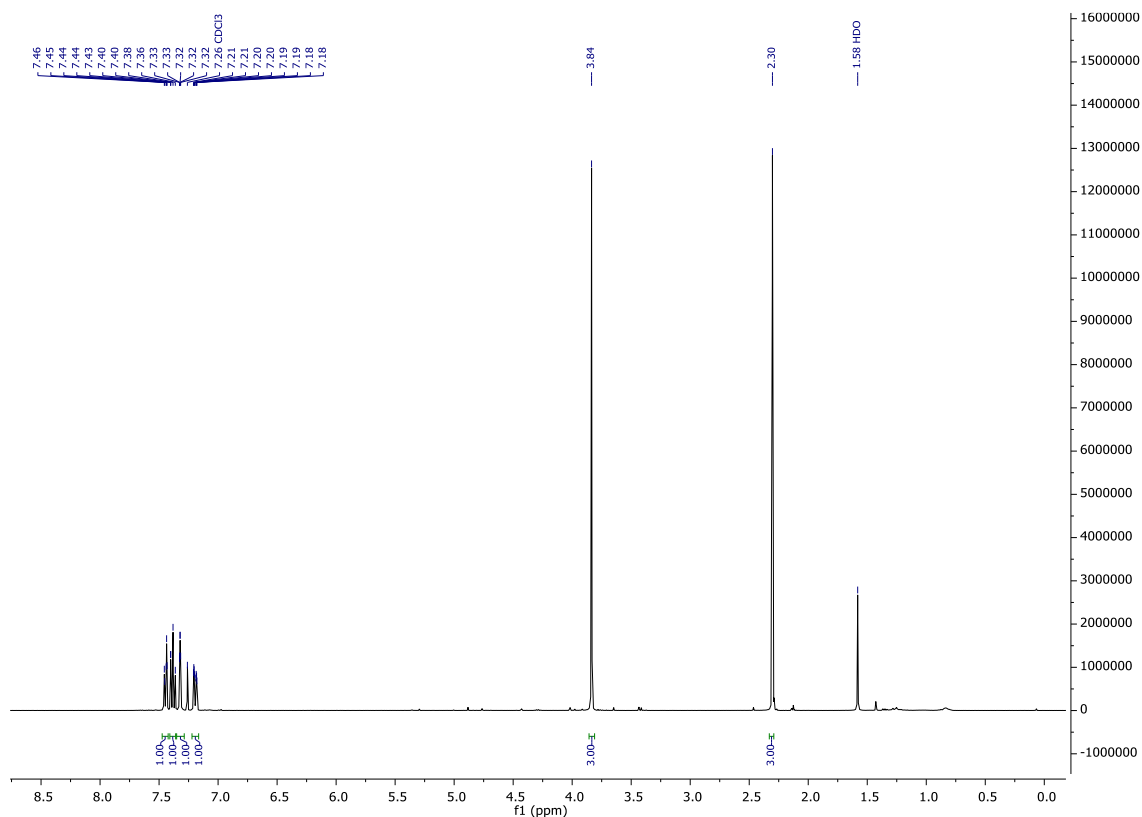


Abbildung 159: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Methyl-3-(3-acetoxyphenyl)propiolat (67b).

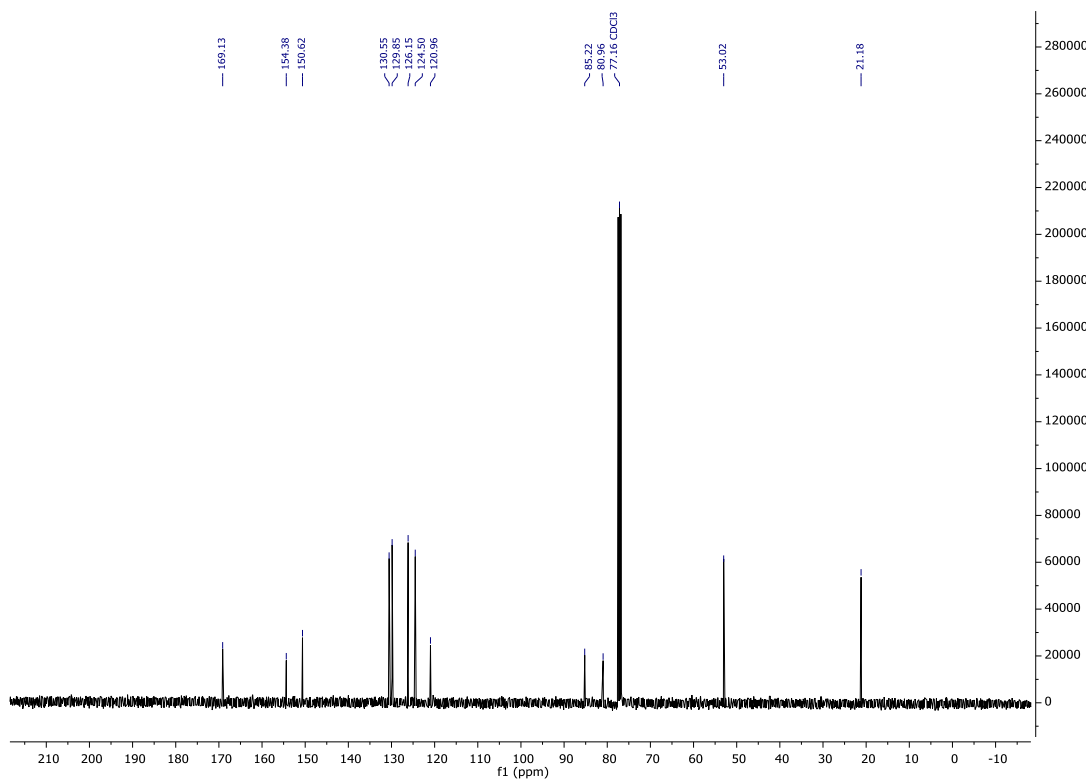


Abbildung 160: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Methyl-3-(3-acetoxyphenyl)propiolat (67b).

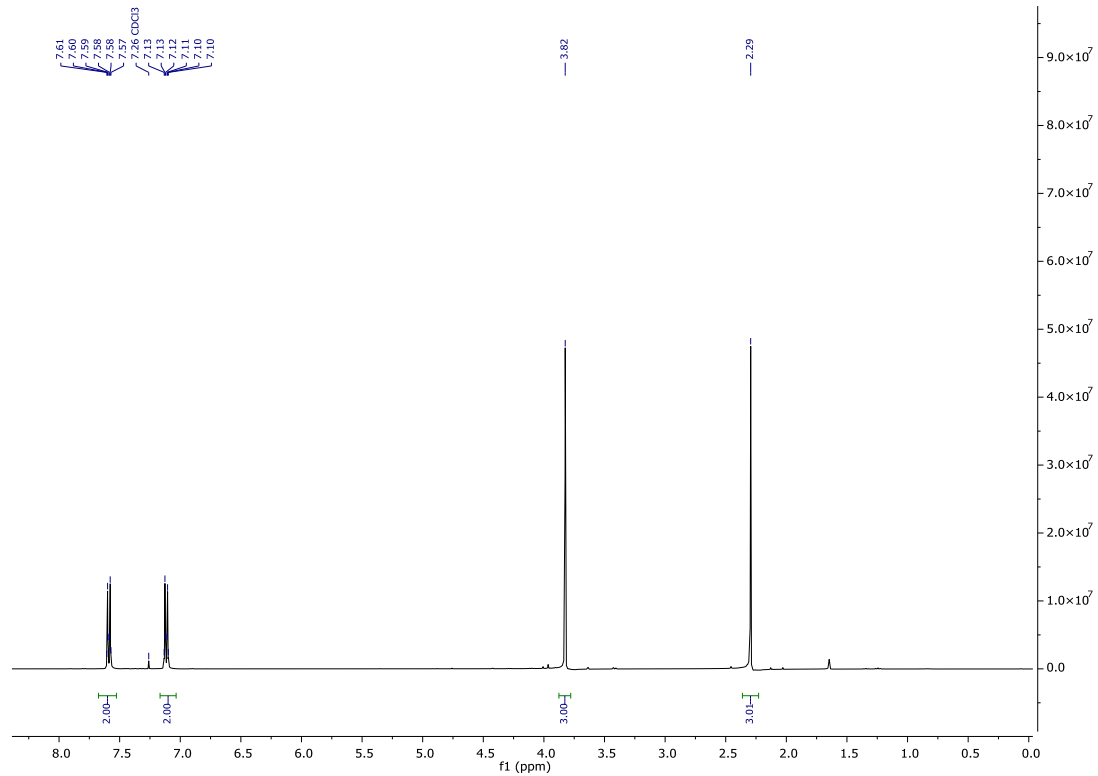


Abbildung 161:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(4-acetoxyphenyl)propiolat (**67c**).

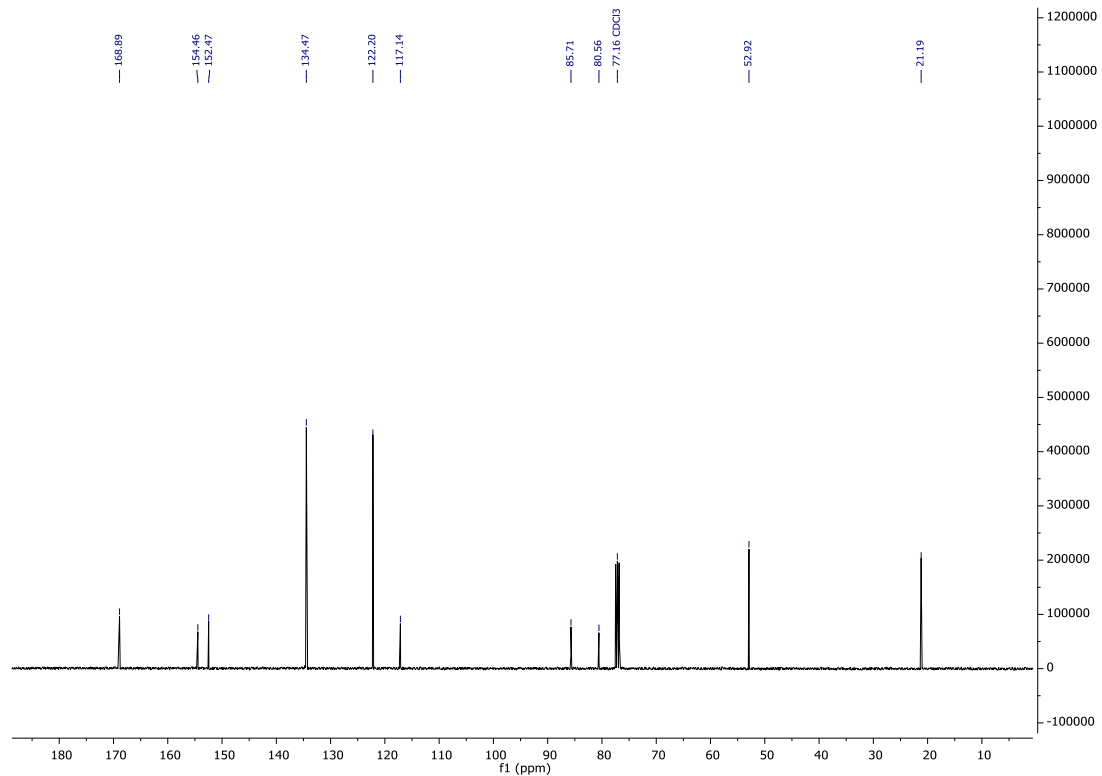


Abbildung 162:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(4-acetoxyphenyl)propiolat (**67c**).

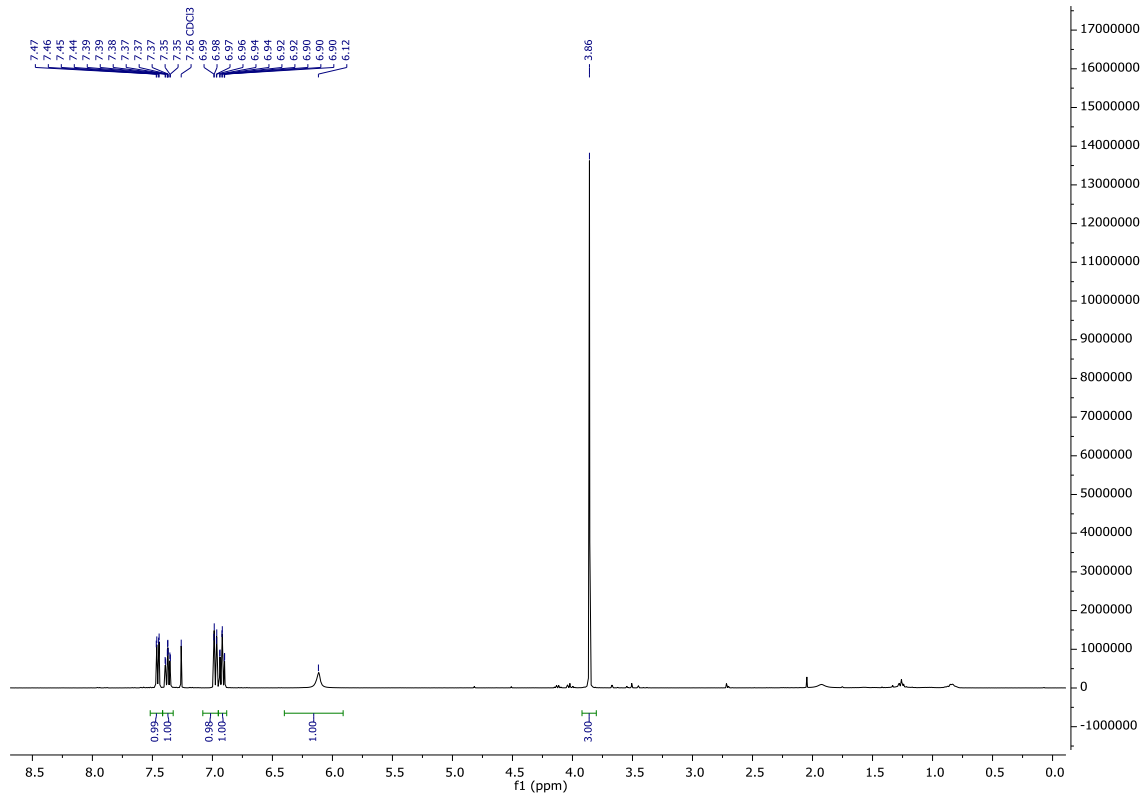


Abbildung 163:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)propiolat (68a).

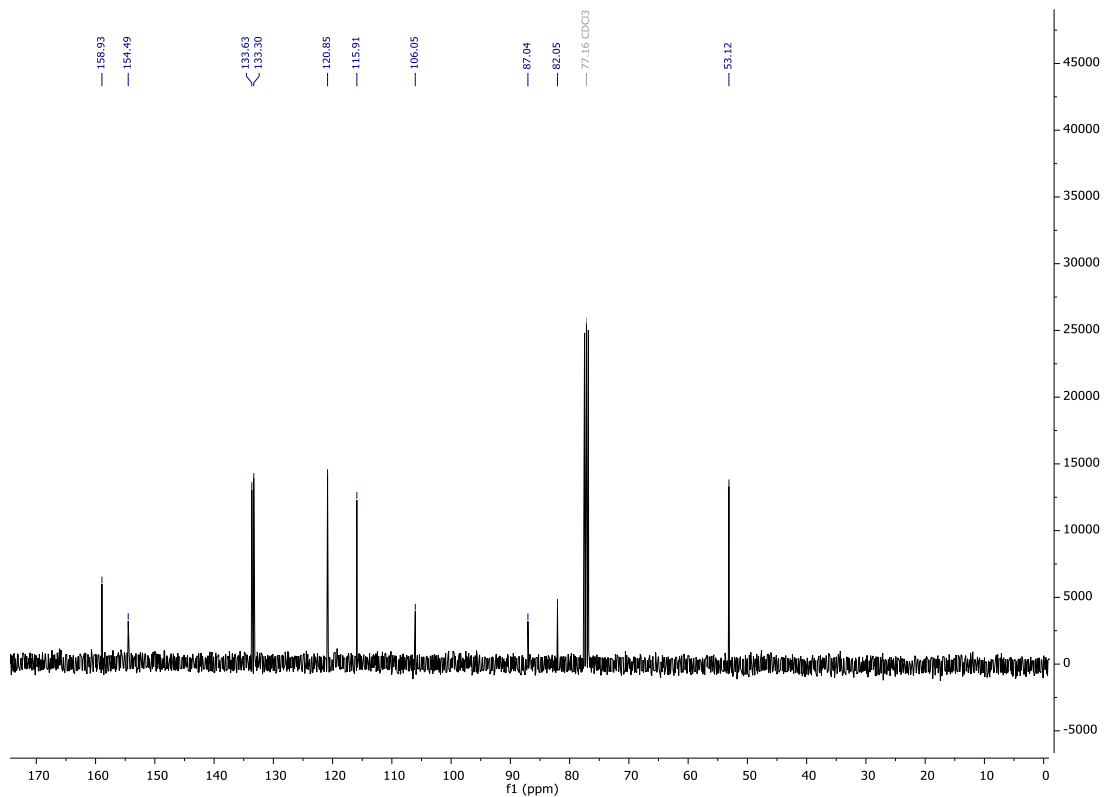


Abbildung 164:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)propiolat (68a).



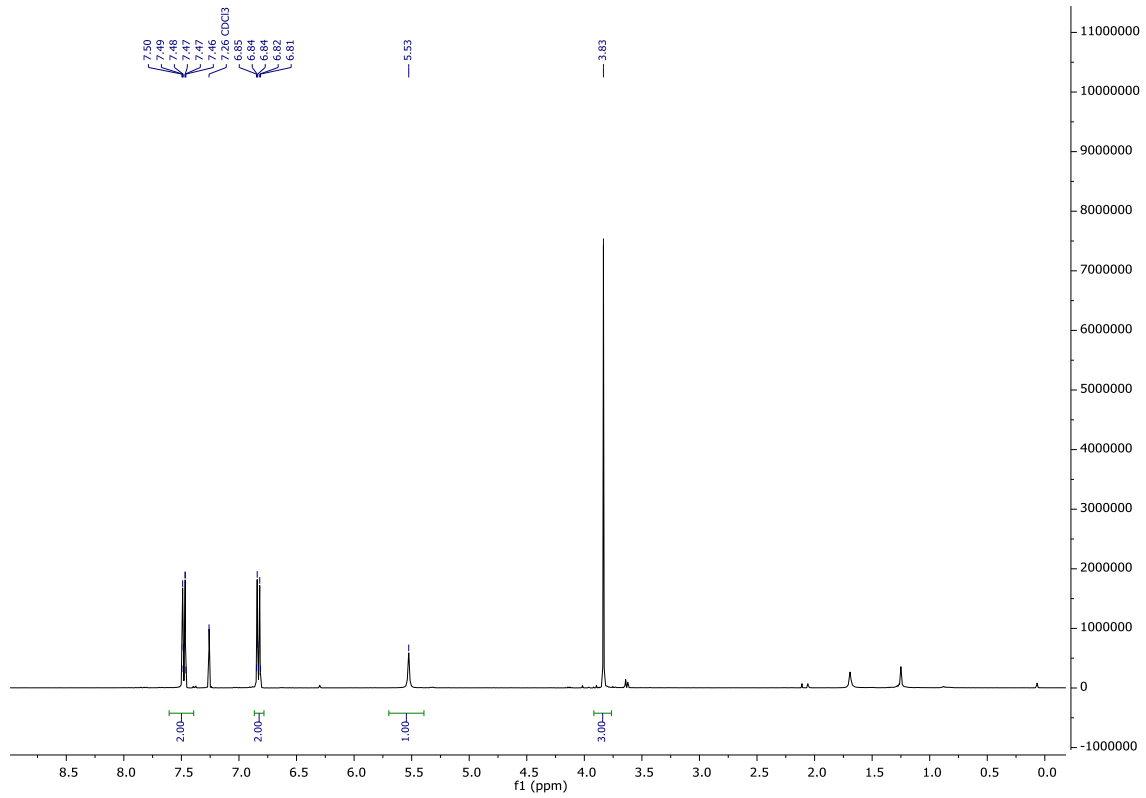


Abbildung 167:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(4-hydroxyphenyl)propiolat (**68c**).

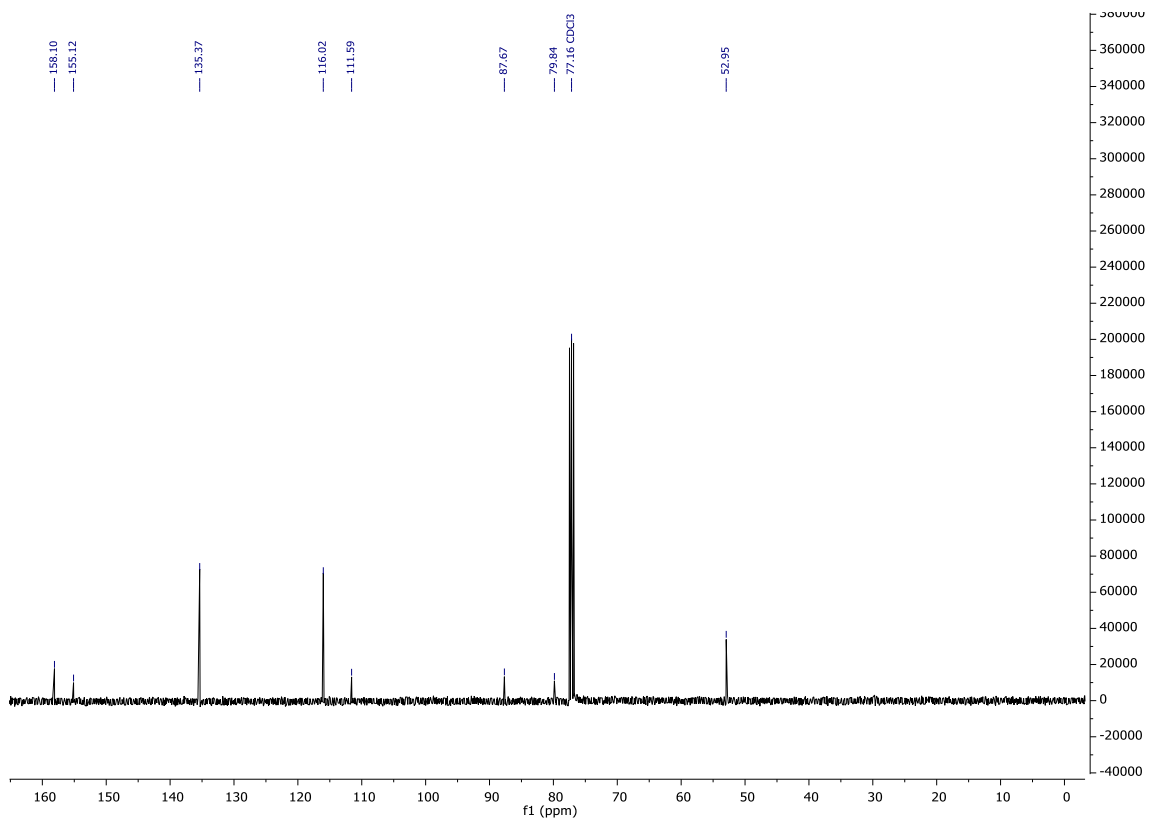


Abbildung 168:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(4-hydroxyphenyl)propiolat (**68c**).

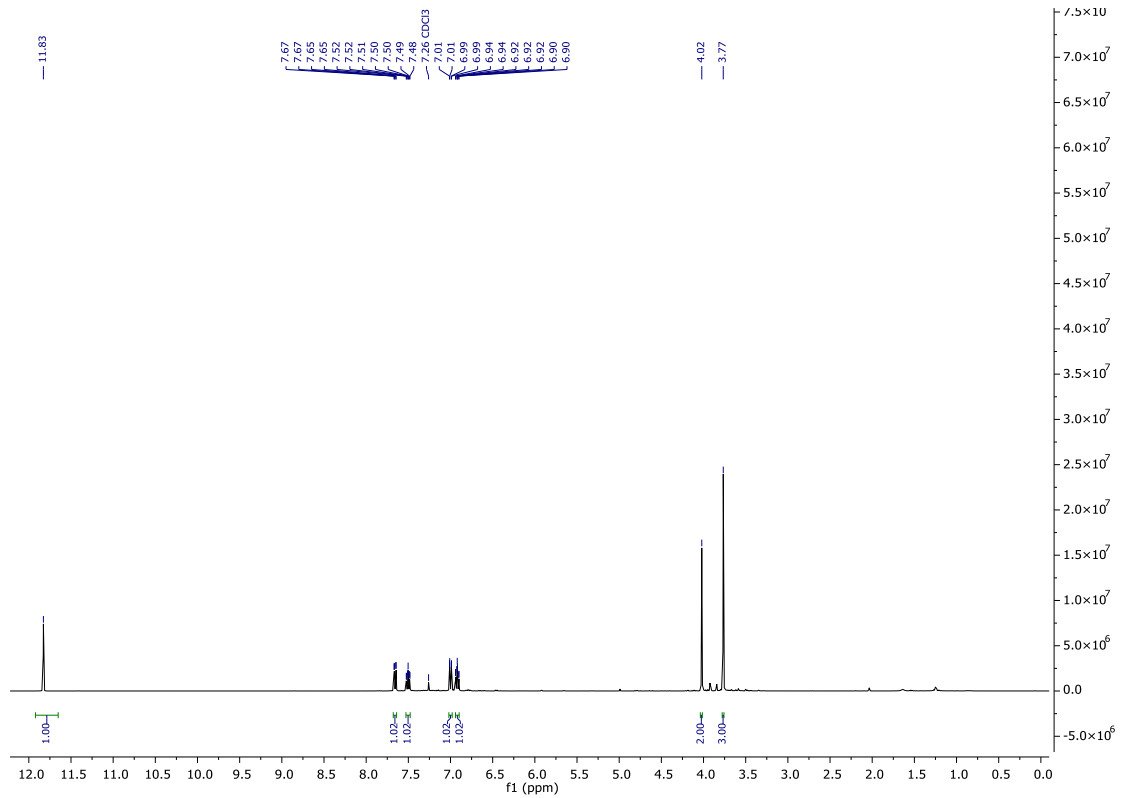


Abbildung 169:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)-3-oxopropanoat (**69**).

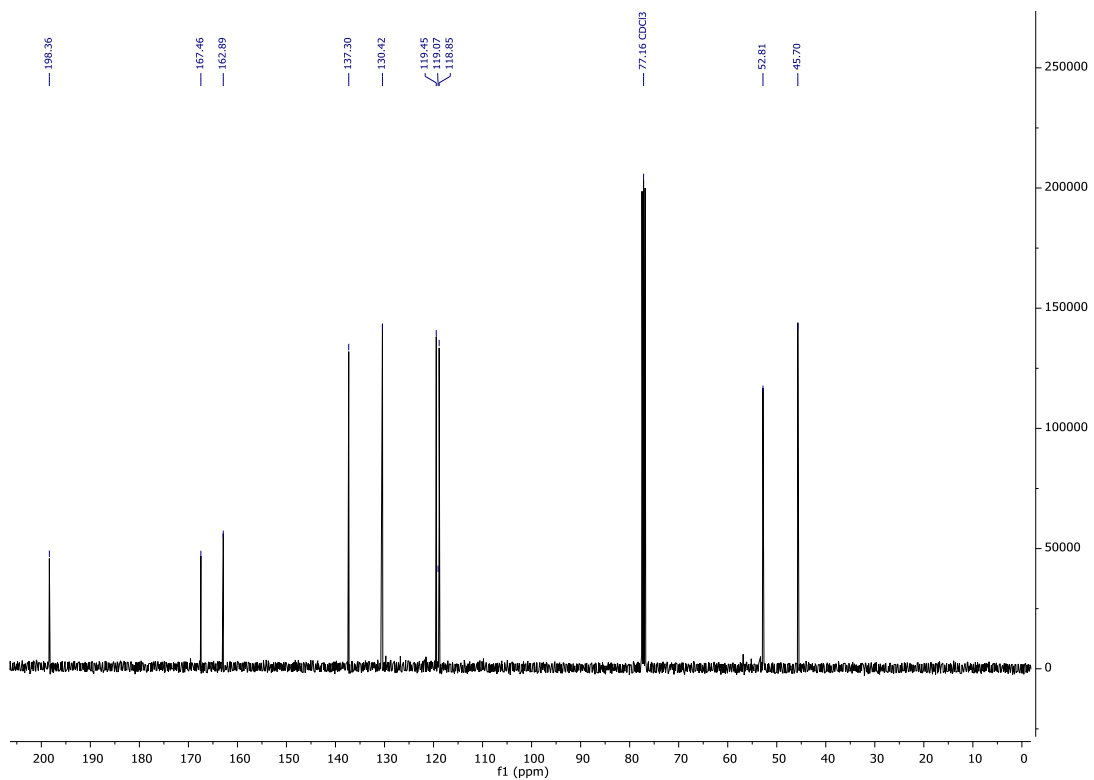


Abbildung 170:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-3-(2-hydroxyphenyl)-3-oxopropanoat (**69**).

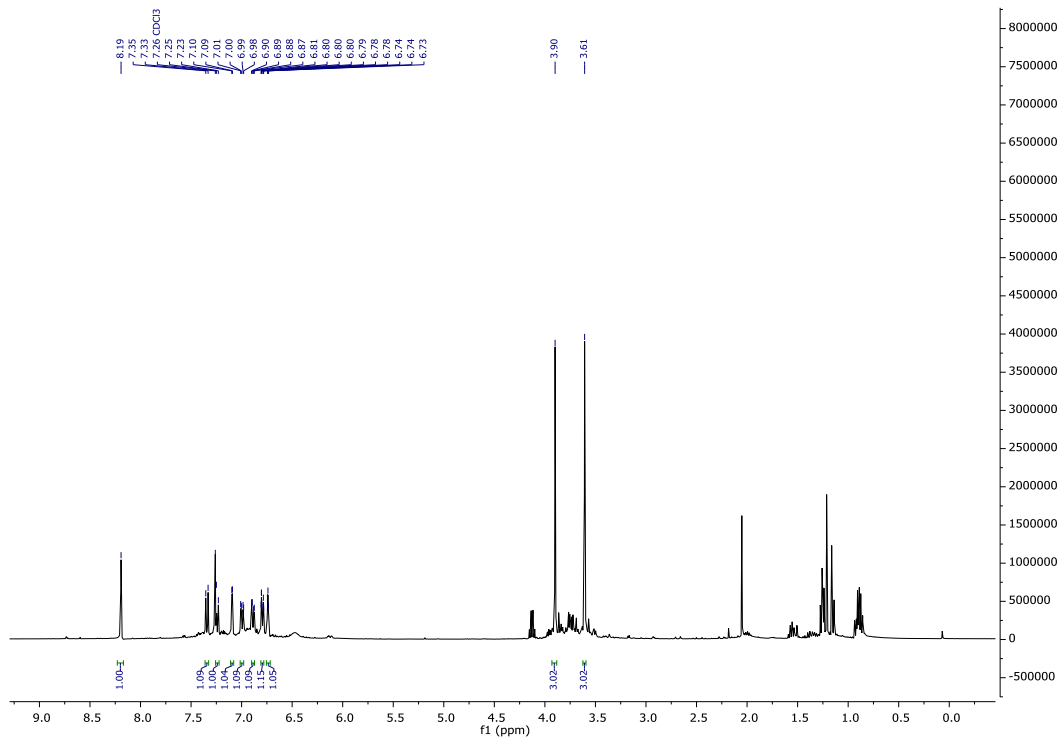


Abbildung 171:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-6-hydroxy-1-(3-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (**70**).

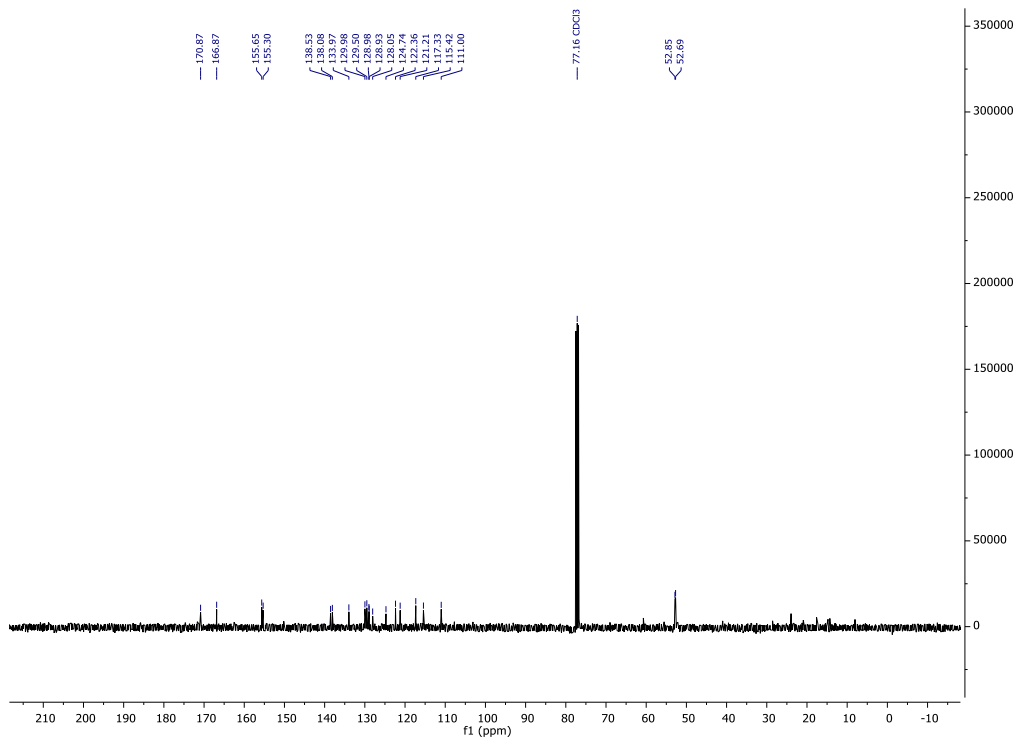


Abbildung 172:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-6-hydroxy-1-(3-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (**70**).



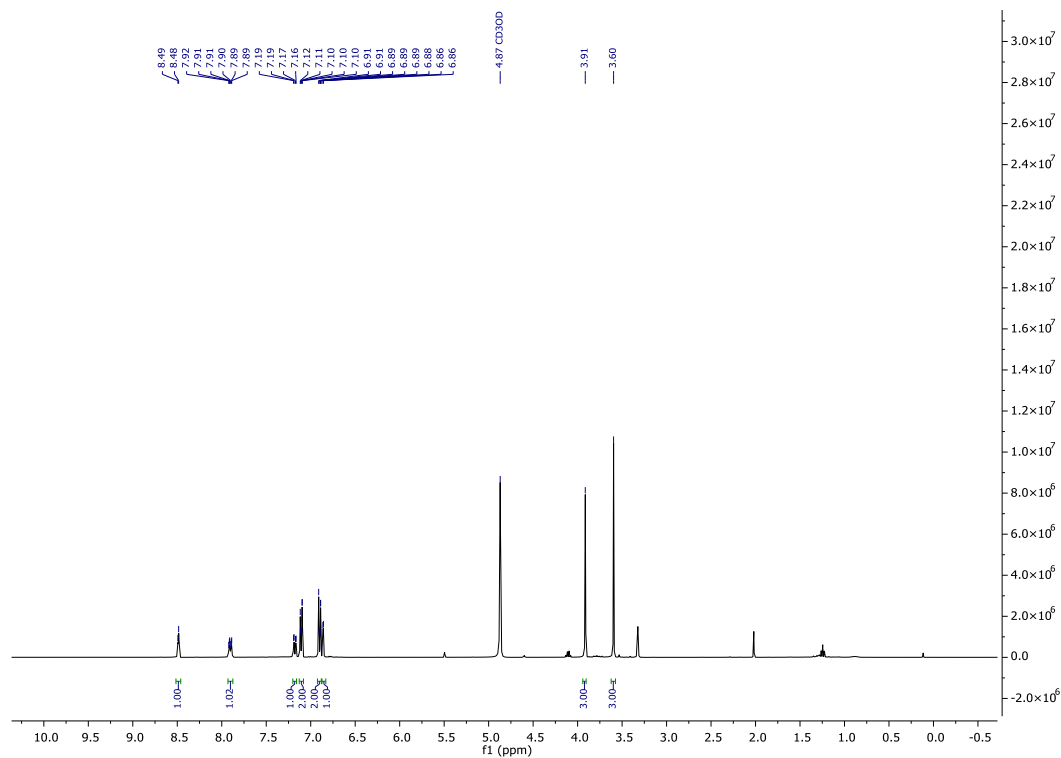


Abbildung 173:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (71).

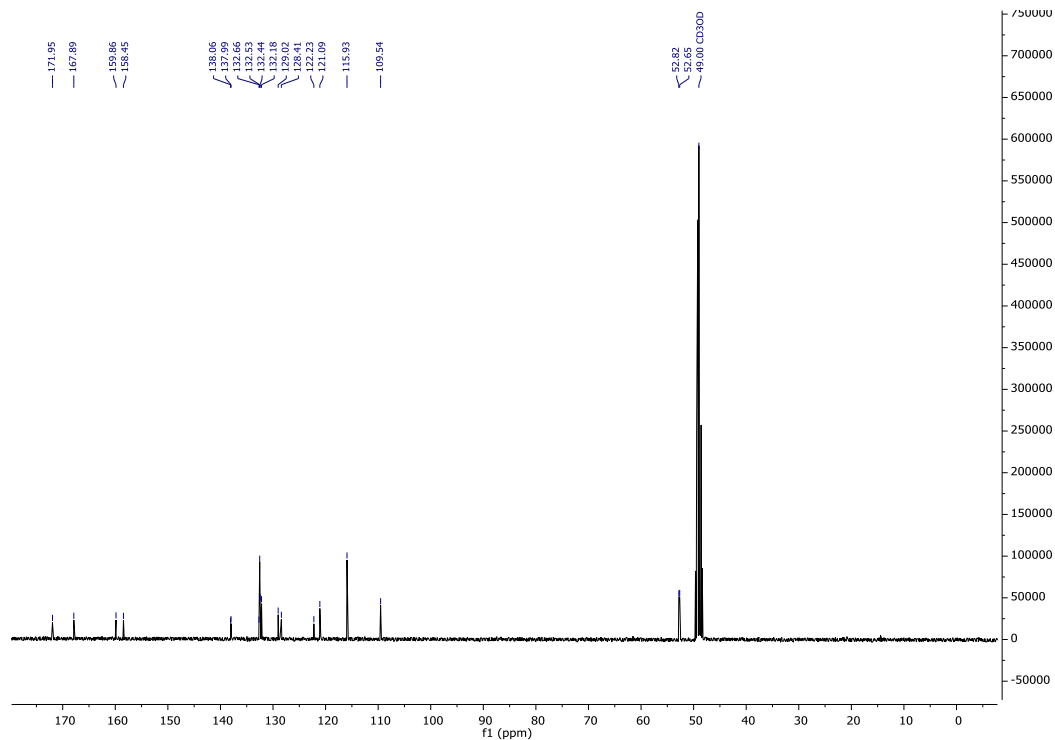


Abbildung 174:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (71).

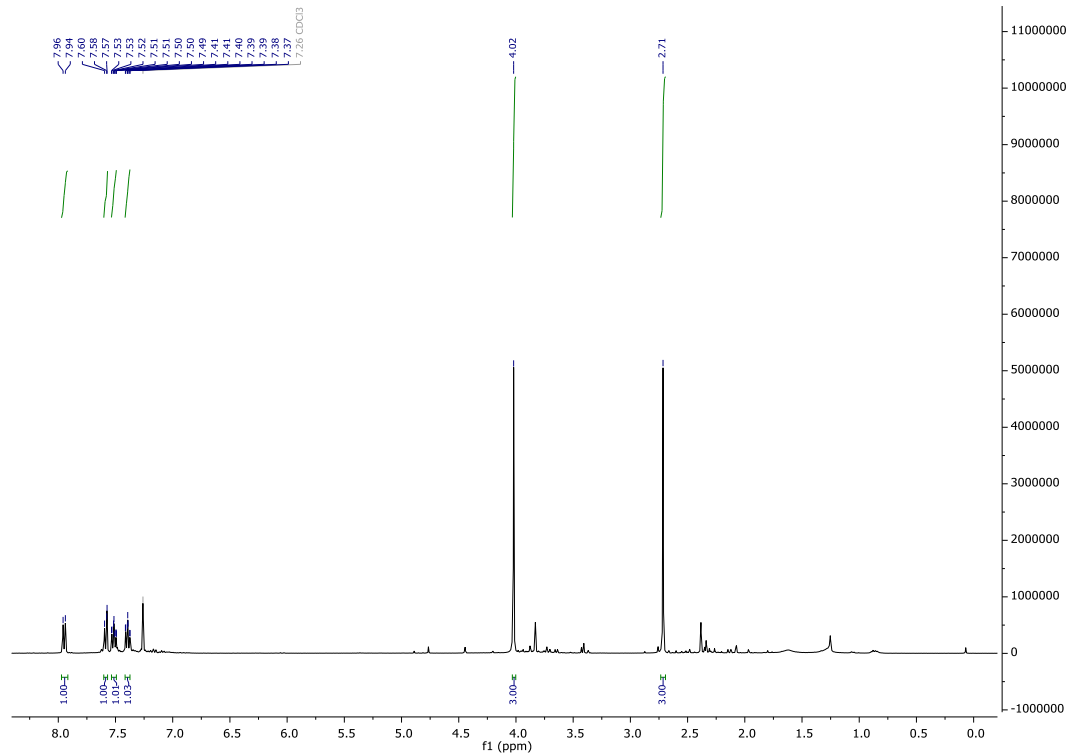


Abbildung 175: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Methyl-3-acetylbenzofuran-2-carboxylat (72).

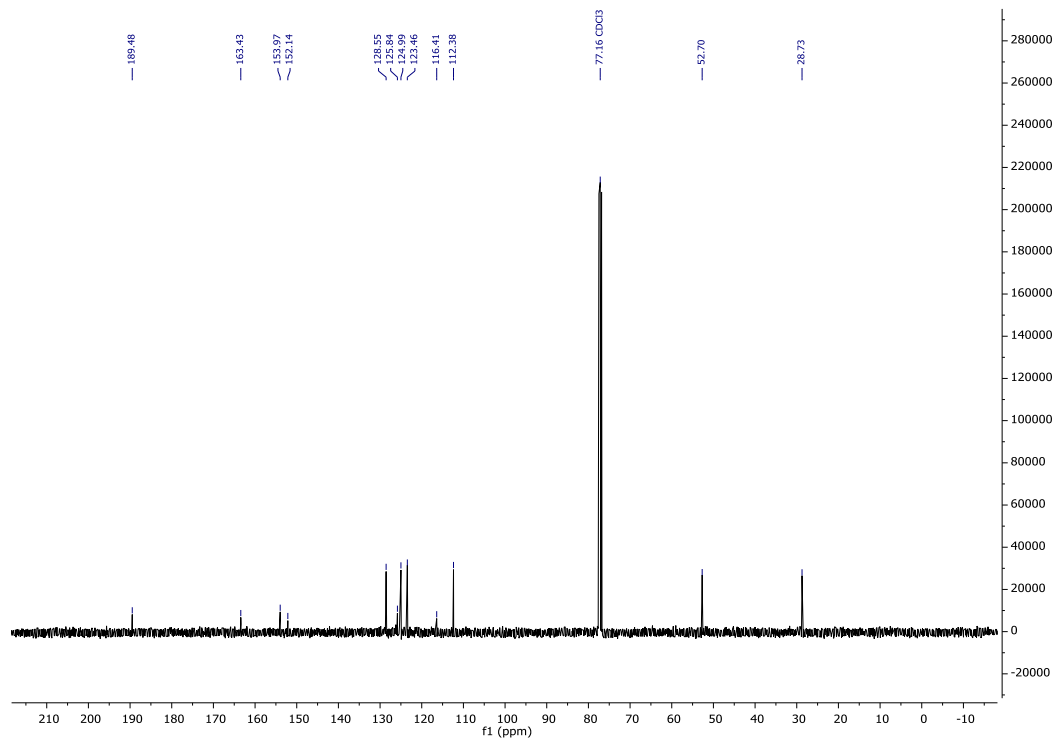


Abbildung 176: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Methyl-3-acetylbenzofuran-2-carboxylat (72).

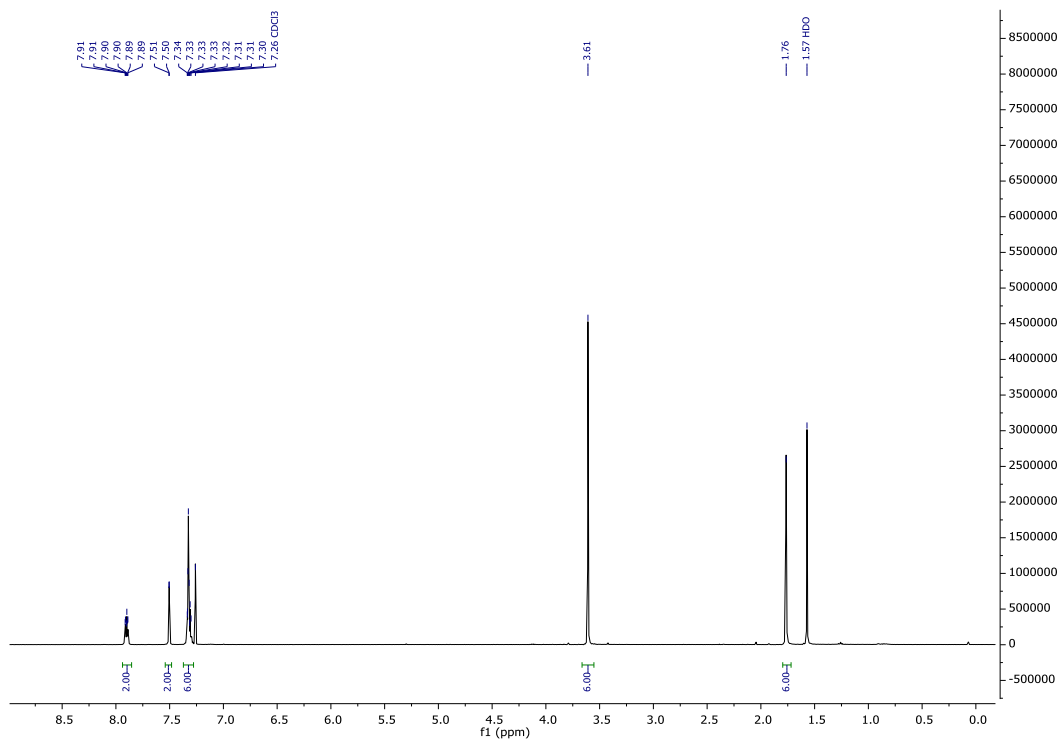


Abbildung 177: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Dimethyl-2,2'-(2,3-dihydroxybutane-2,3-diyl)bis(benzofuran-3-carboxylat) (73).

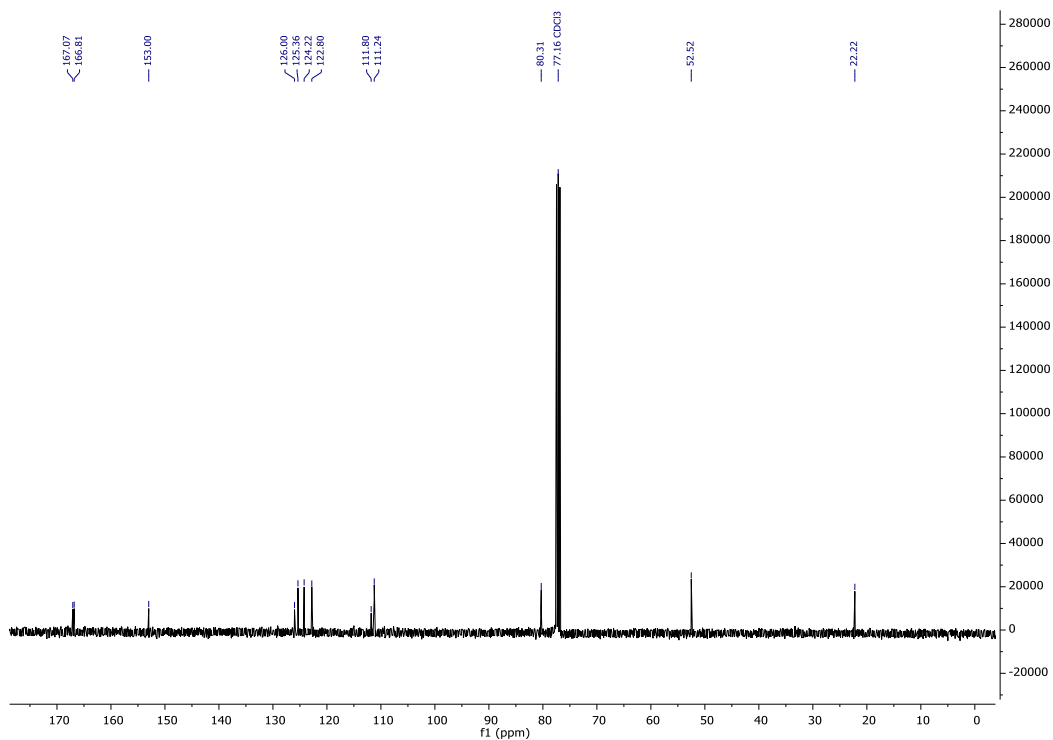


Abbildung 178: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Dimethyl-2,2'-(2,3-dihydroxybutane-2,3-diyl)bis(benzofuran-3-carboxylat) (73).

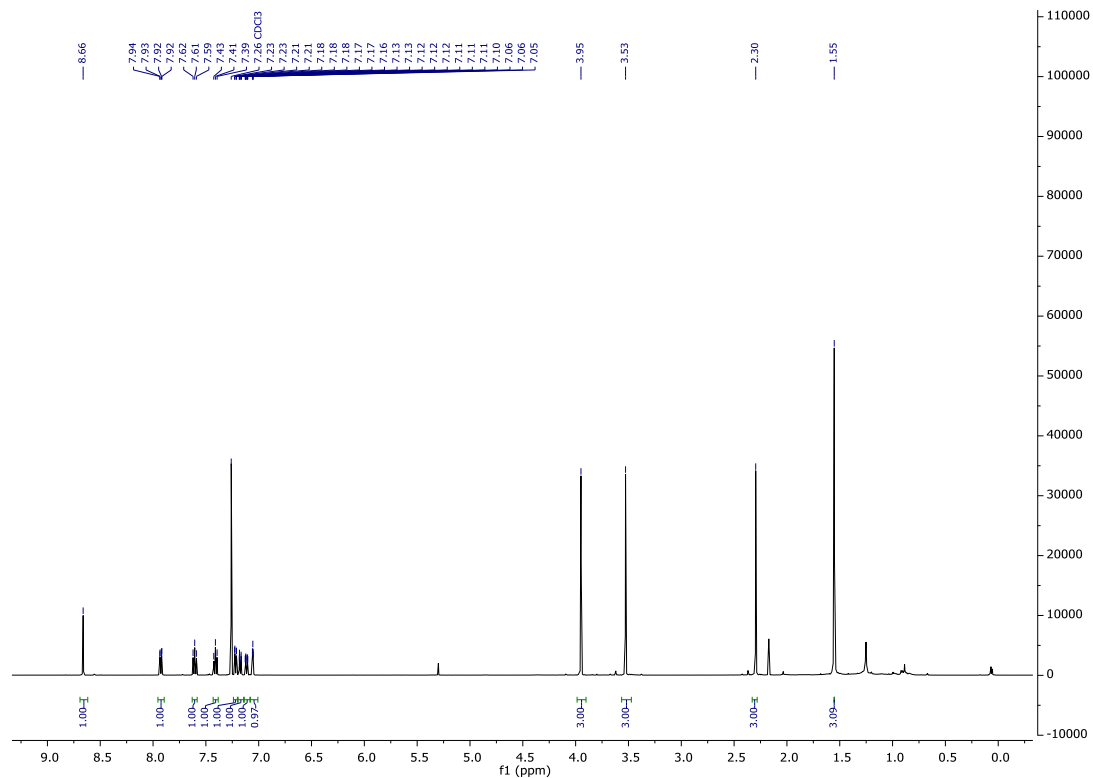


Abbildung 179:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-8-acetoxy-1-(3-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (**74a**).

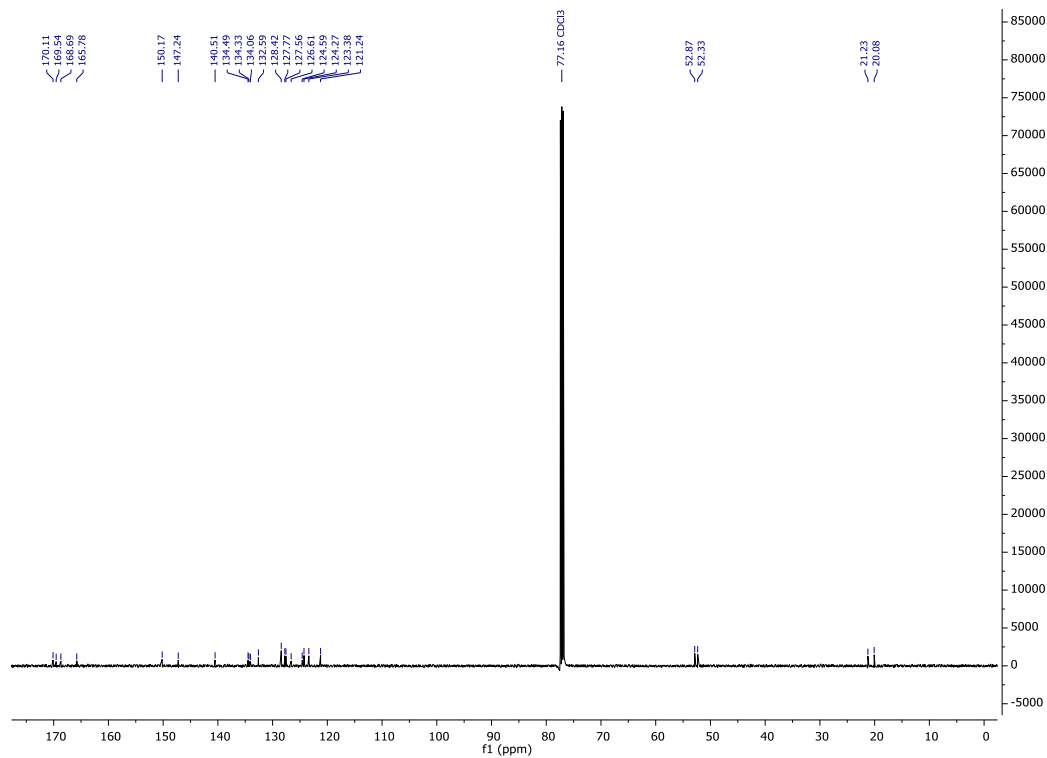


Abbildung 180:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-8-acetoxy-1-(3-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (**74a**).



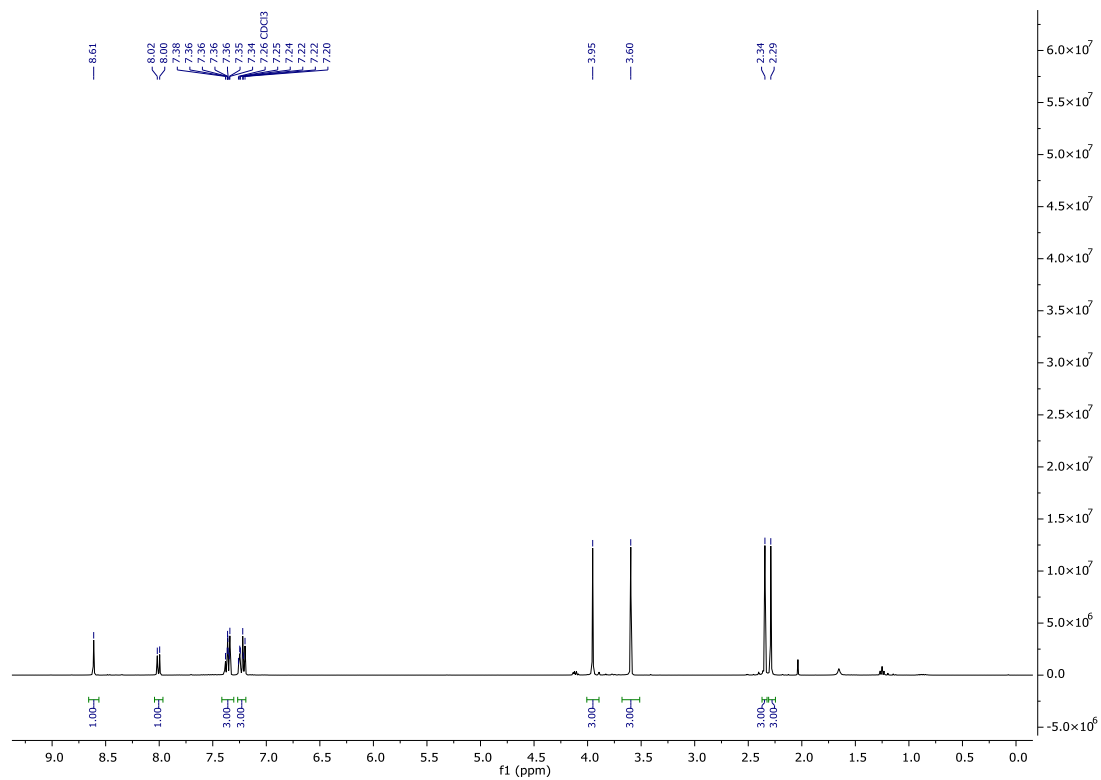


Abbildung 183:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-acetoxy-1-(4-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (75).

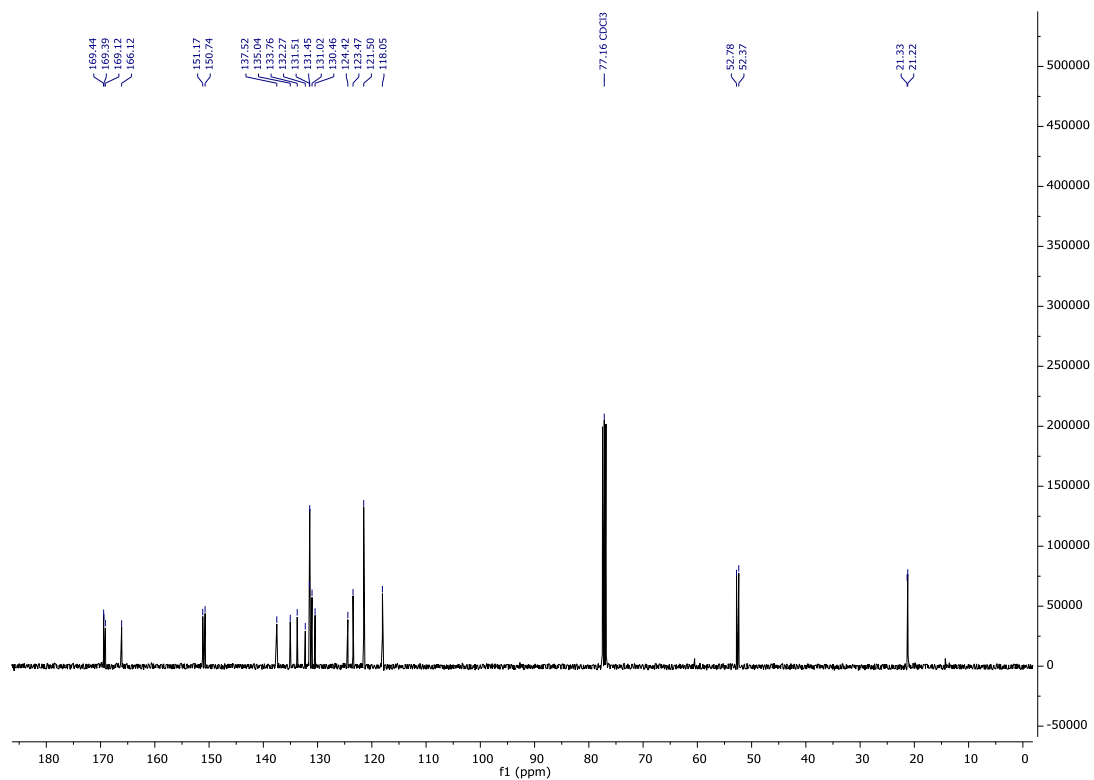


Abbildung 184:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-acetoxy-1-(4-acetoxyphenyl)naphthalene-2,3-dicarboxylat (75).

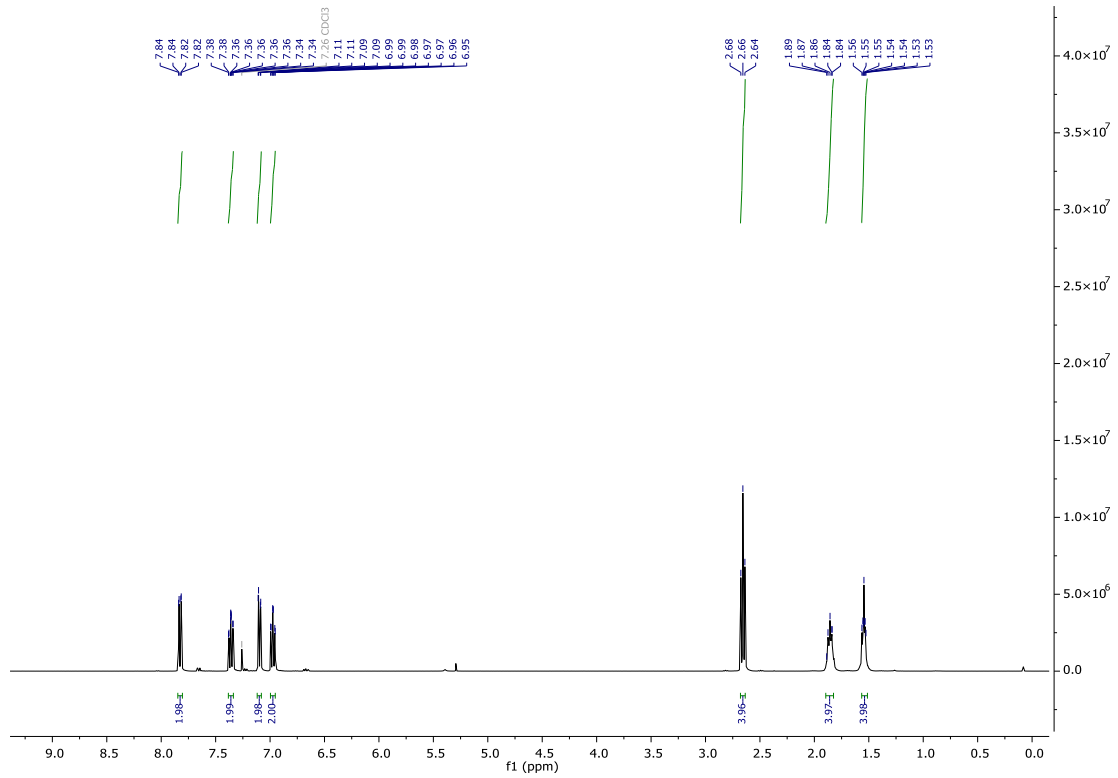


Abbildung 185:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-iodphenyl)octanedioat (**76a**).

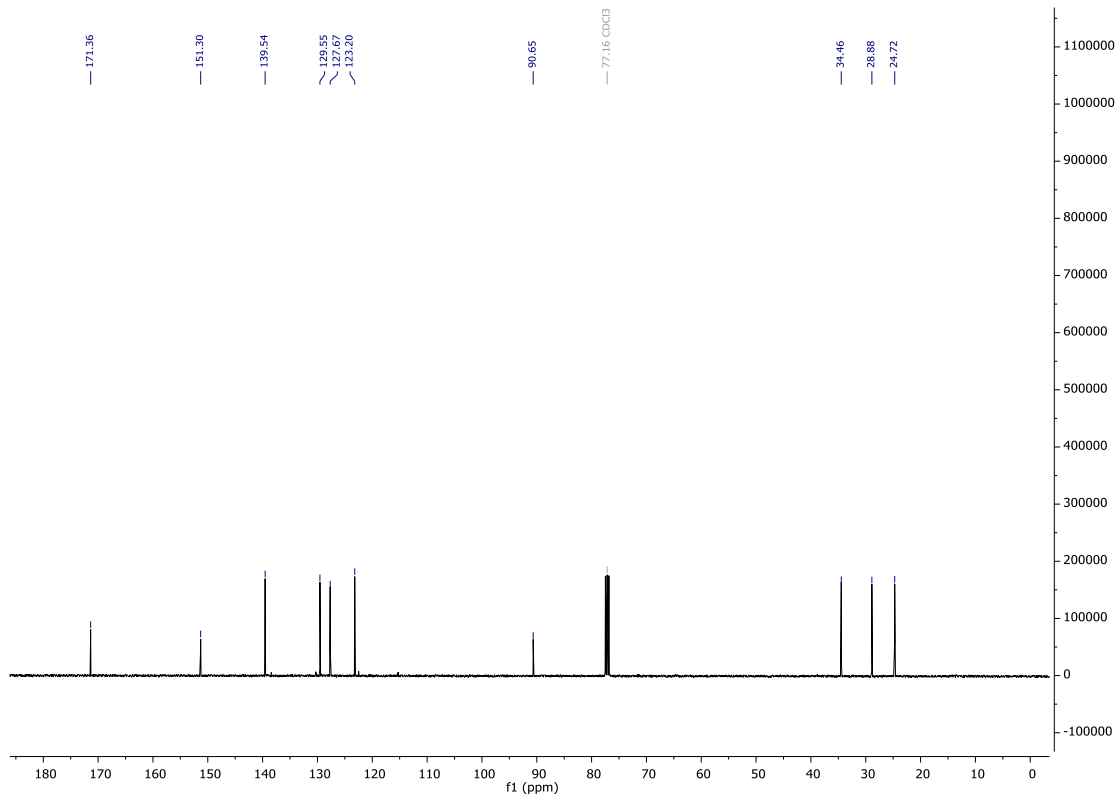


Abbildung 186:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-iodphenyl)octanedioat (**76a**).

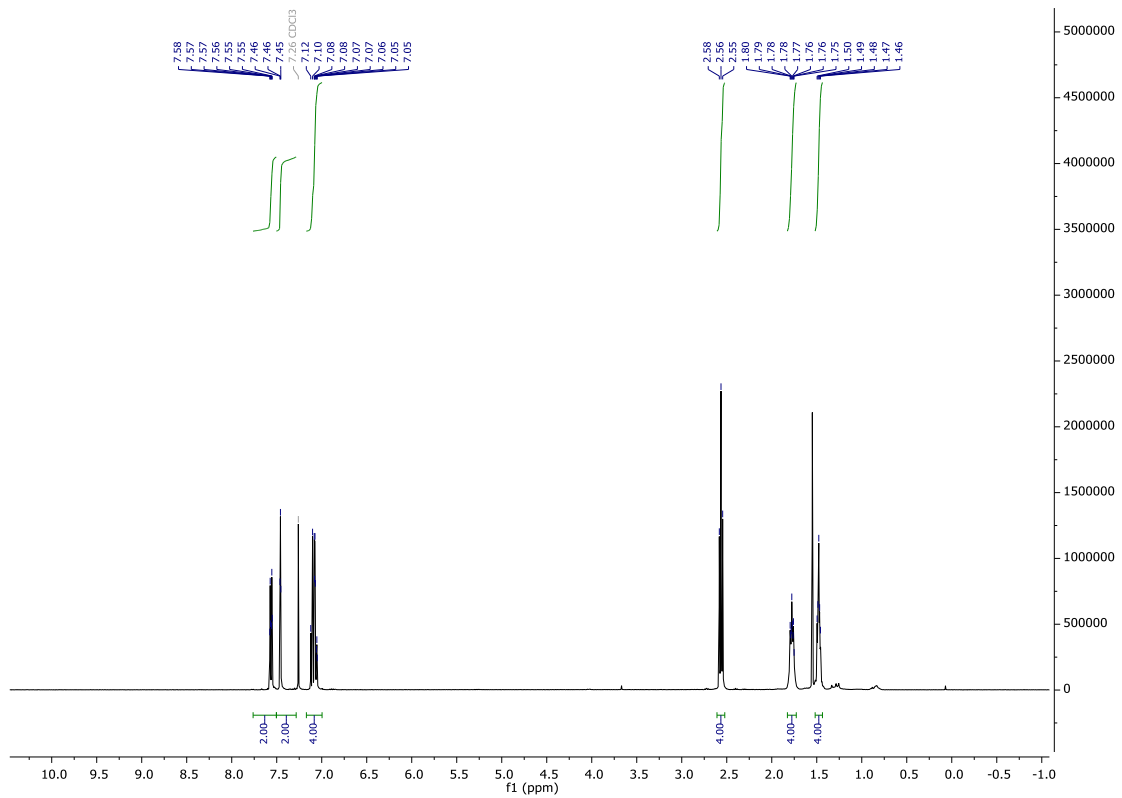


Abbildung 187:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)octanedioat (**76b**).

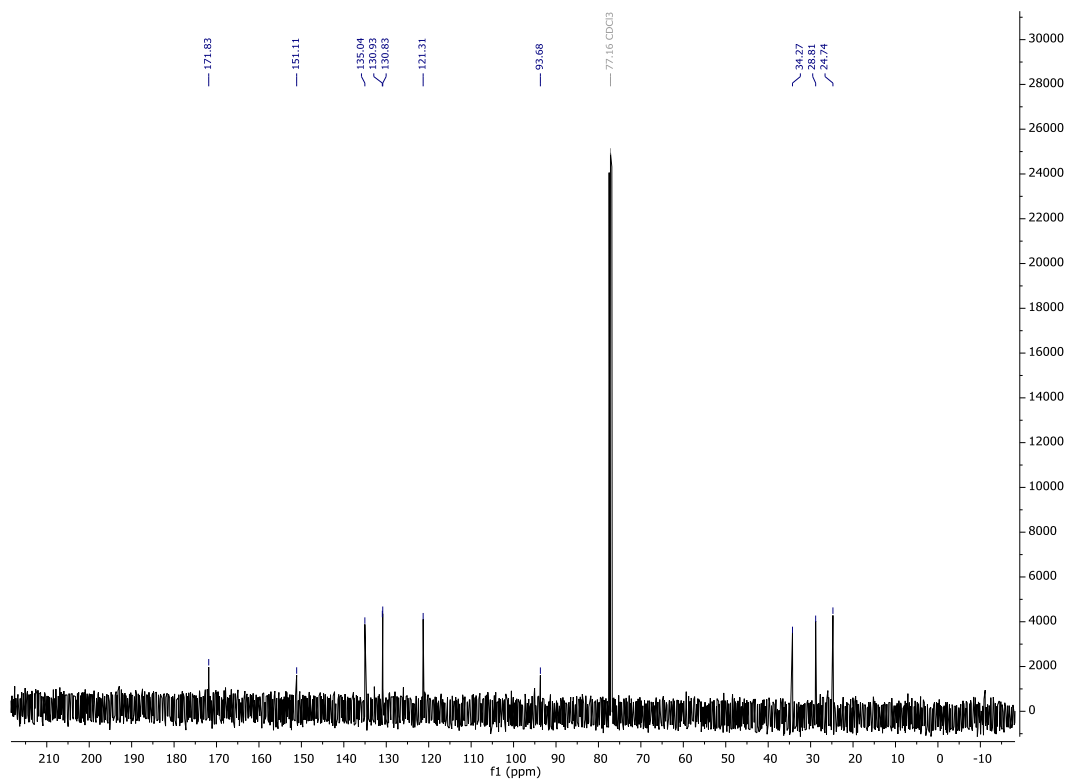
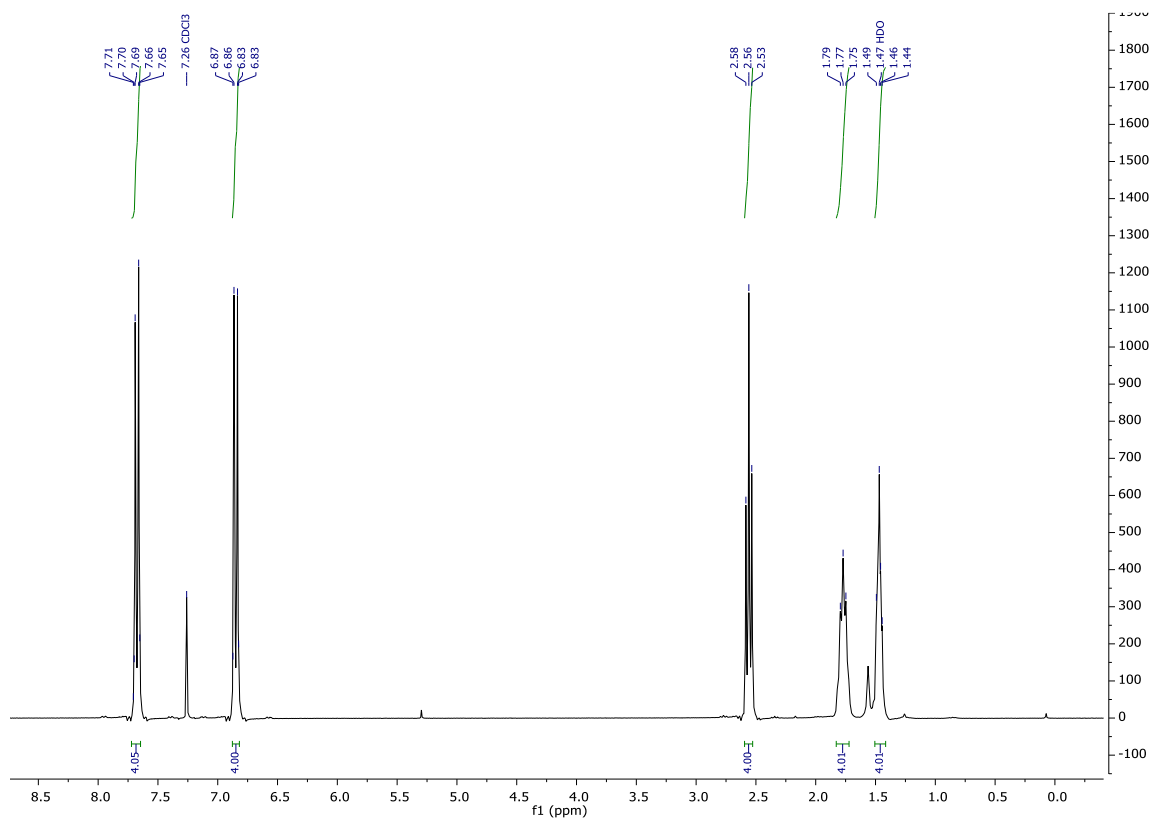
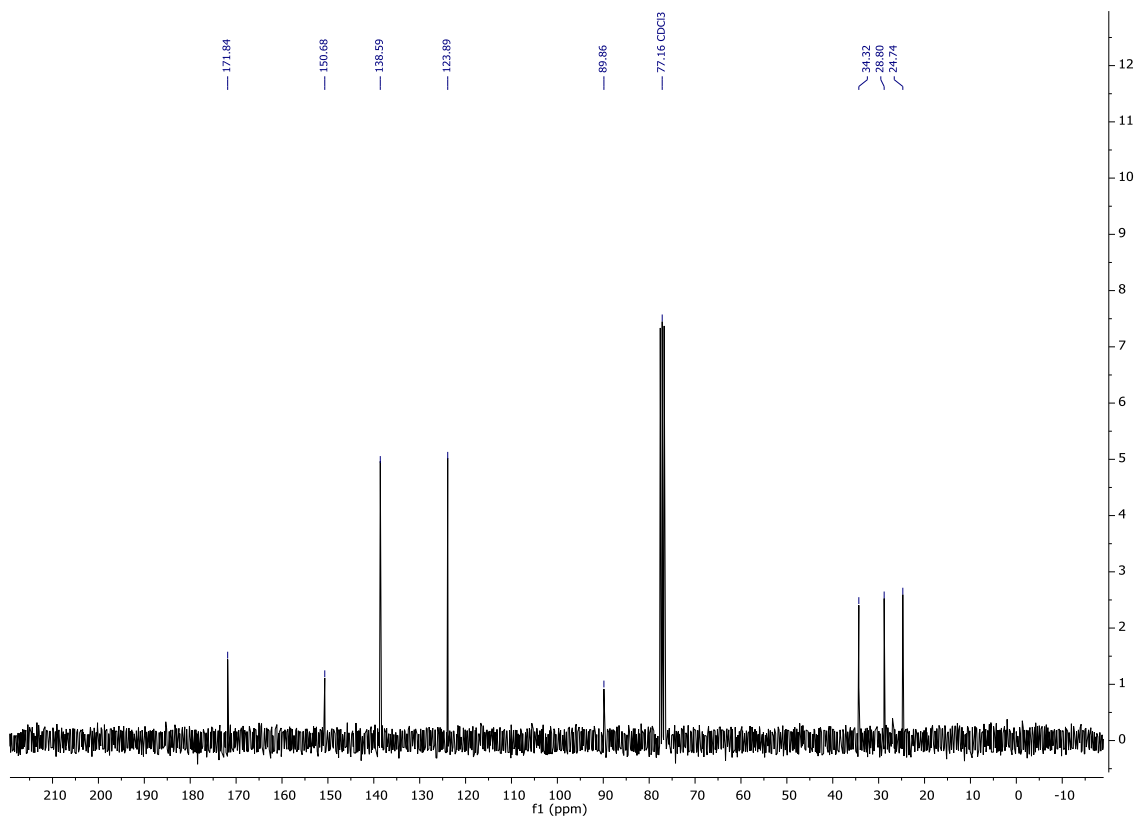


Abbildung 188:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)octanedioat (**76b**).



Abbildung 189:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(4-iodphenyl)octanedioat (76c).Abbildung 190:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(4-iodphenyl)octanedioat (76c).

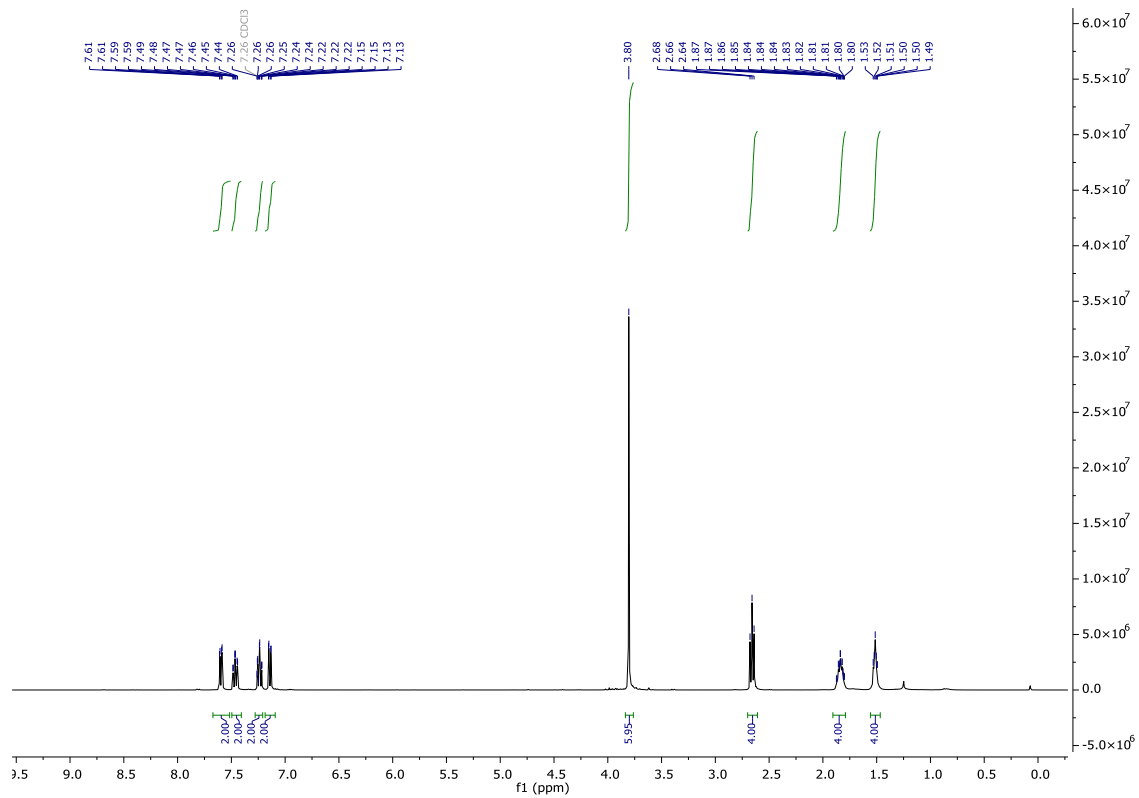


Abbildung 191: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis-(2-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (77a).

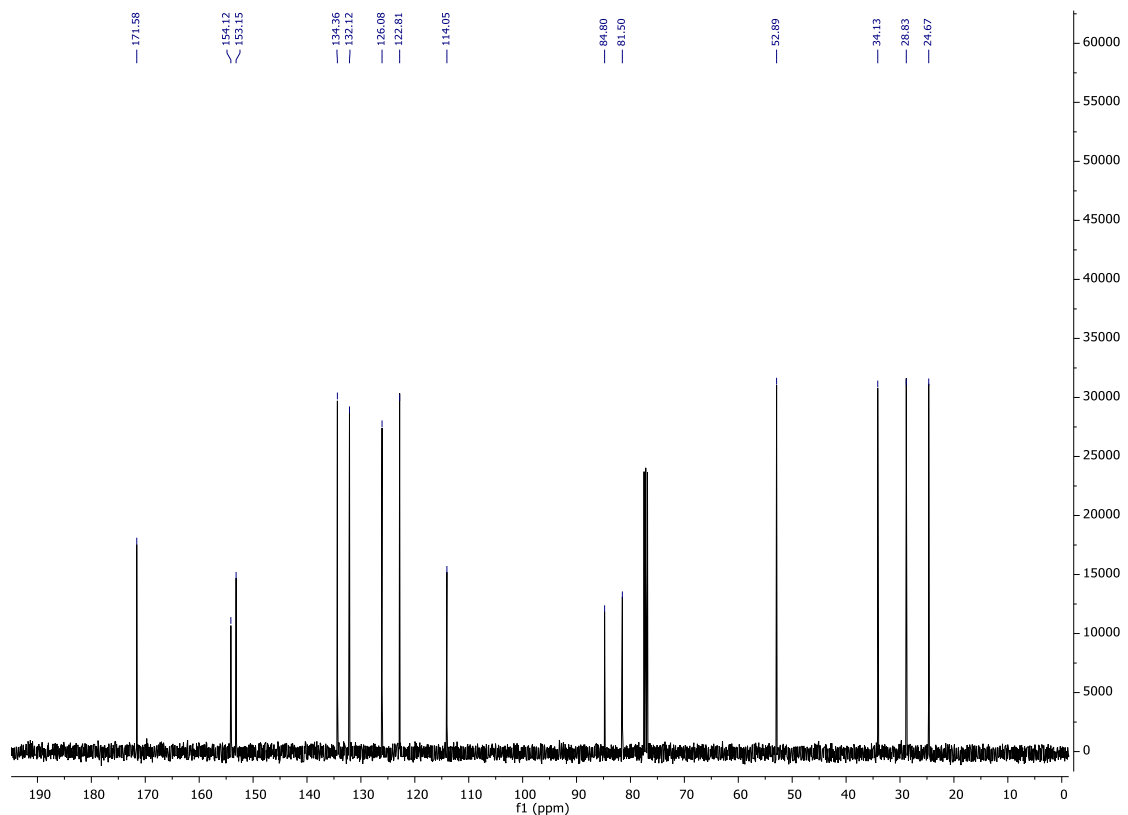


Abbildung 192: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis-(2-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (77a).

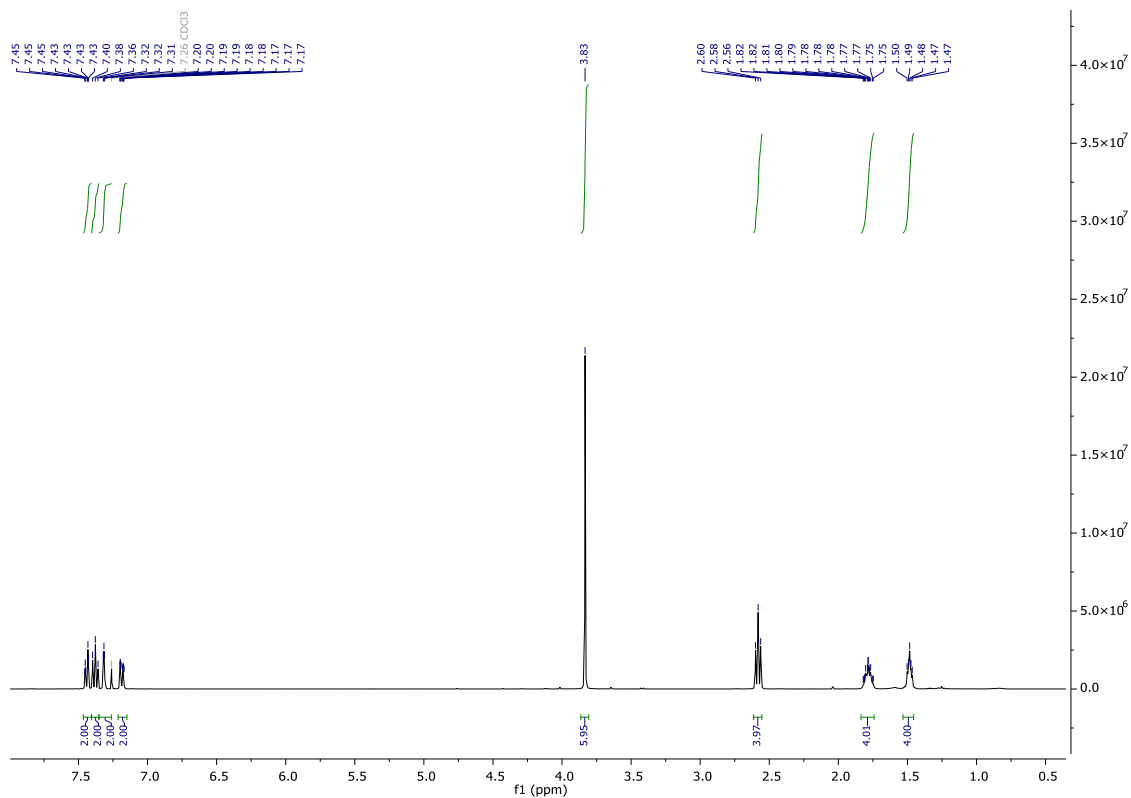


Abbildung 193: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis-(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (77b).

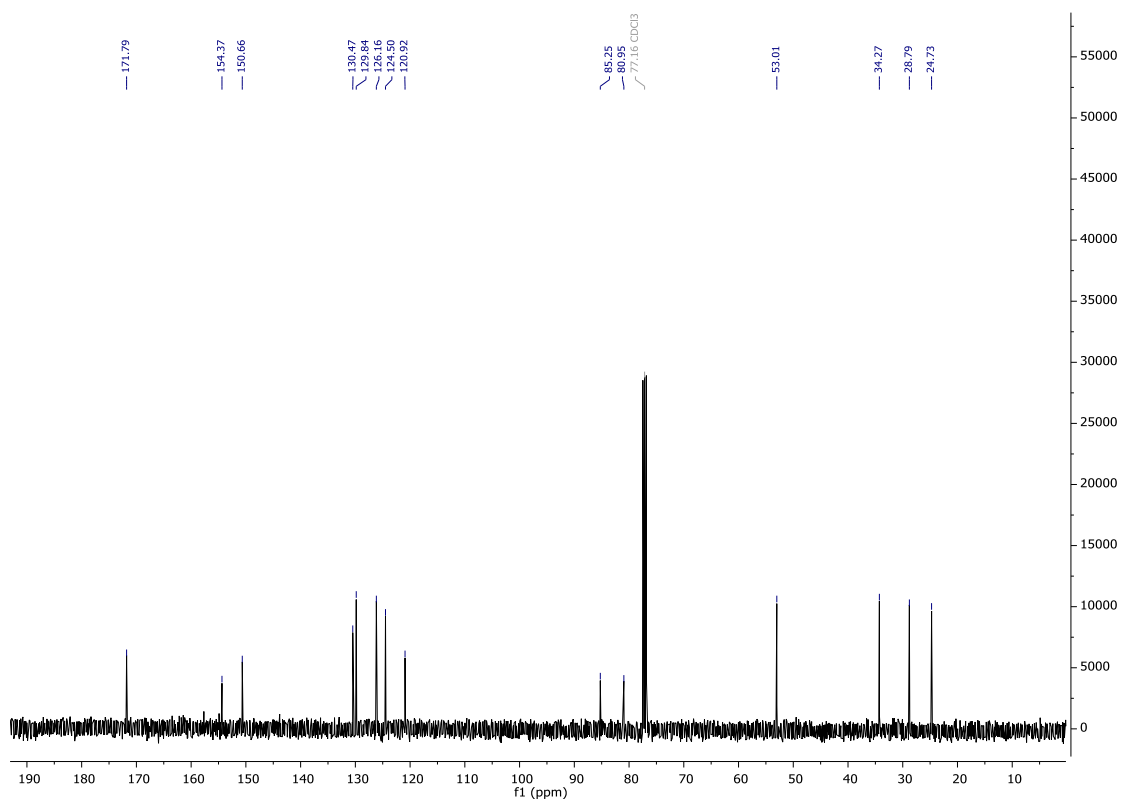


Abbildung 194: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis-(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (77b).

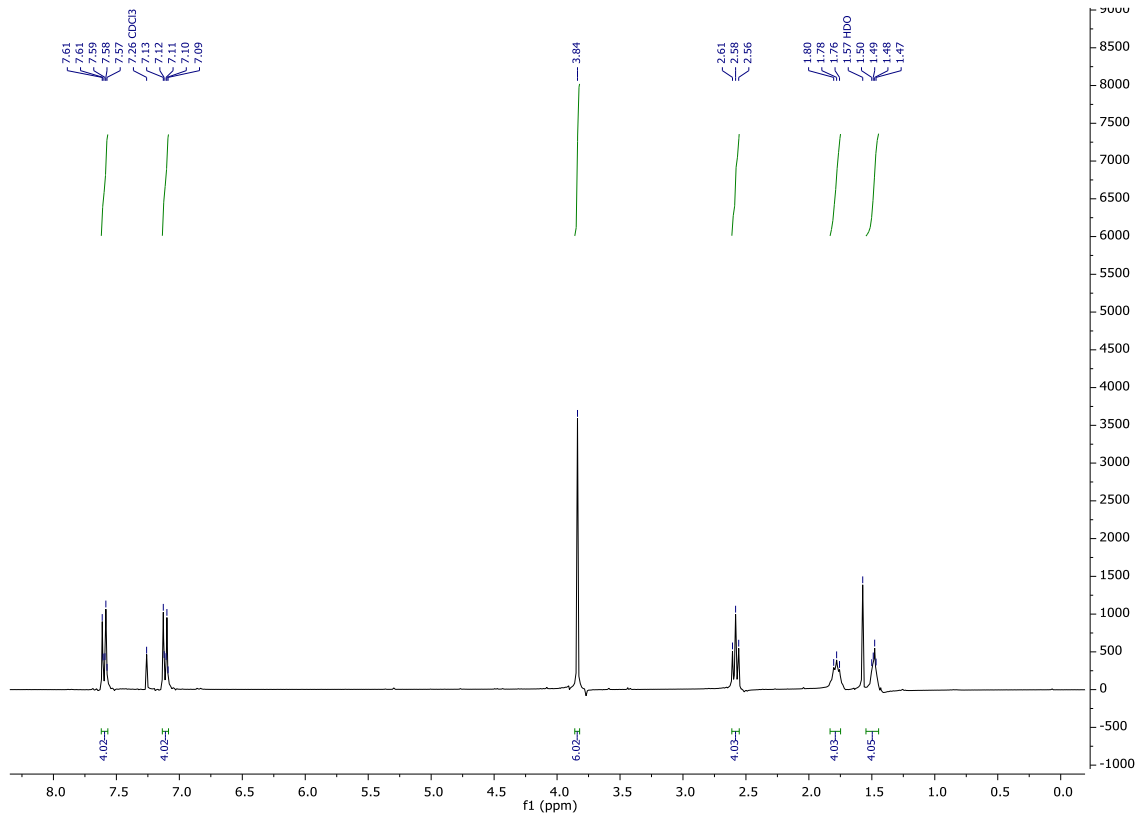


Abbildung 195: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (77c).

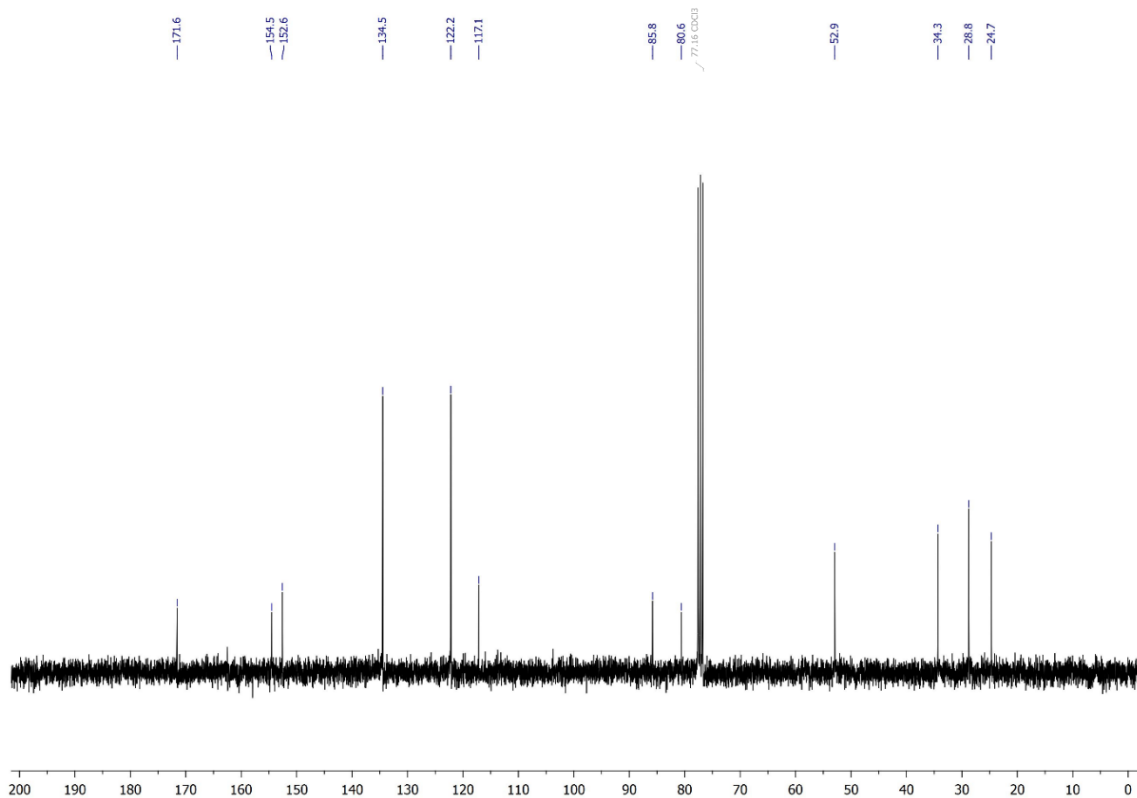


Abbildung 196: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (77c).

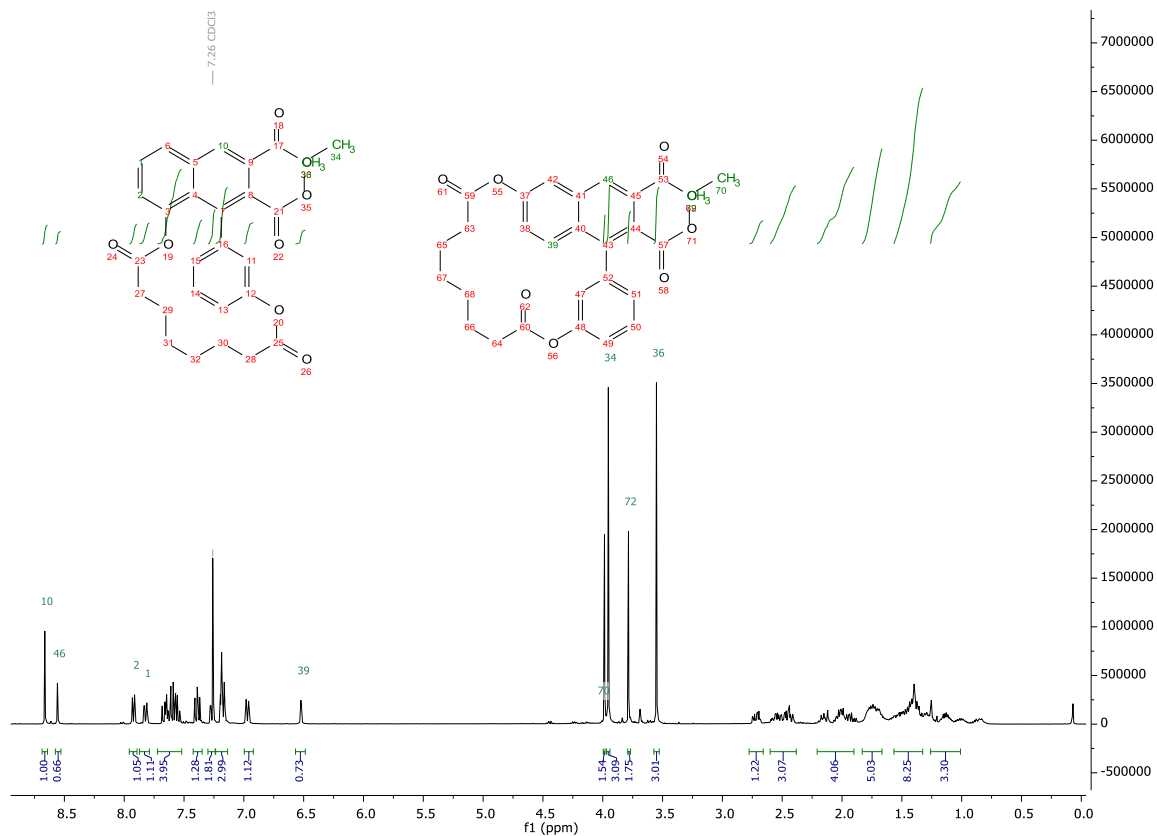


Abbildung 197:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) verunreinigtes Spektrum von Dimethyl-4,1'-dioxo-3,1'-dioxo-1(1,8)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1,2,1'-dicarboxylat (**79a**).

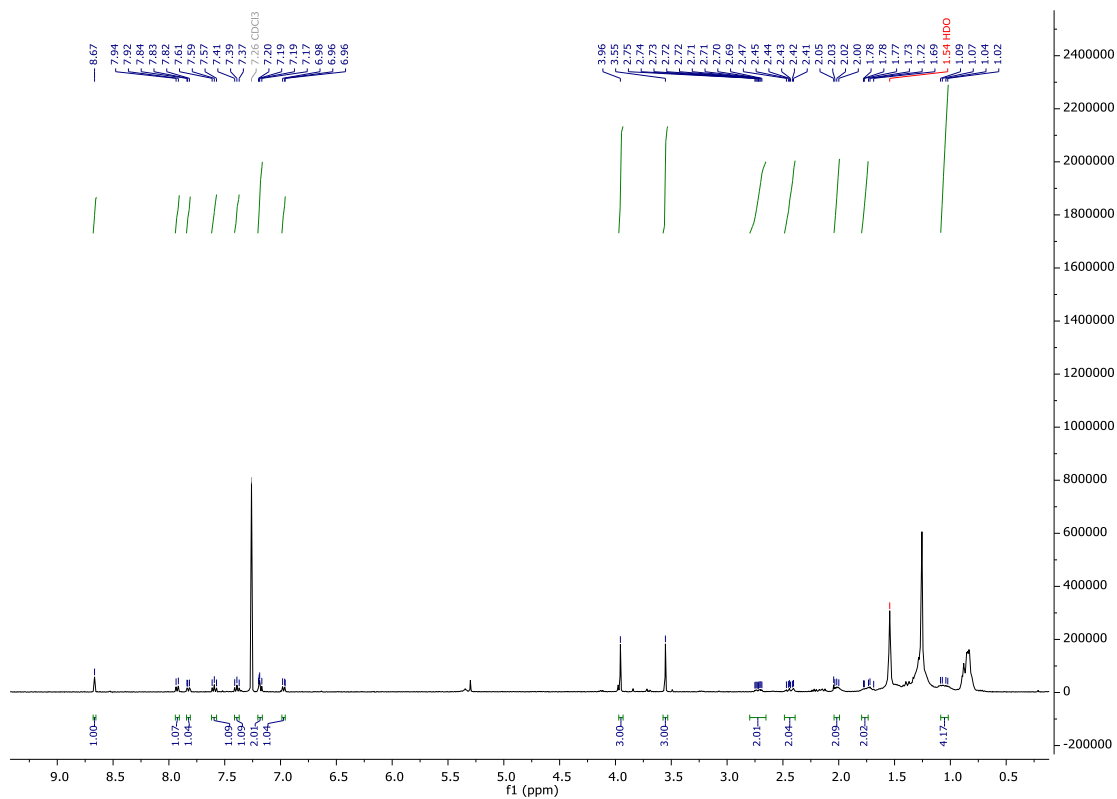


Abbildung 198:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,1'-dioxo-3,1'-dioxo-1(1,8)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1,2,1'-dicarboxylat (**79a**).



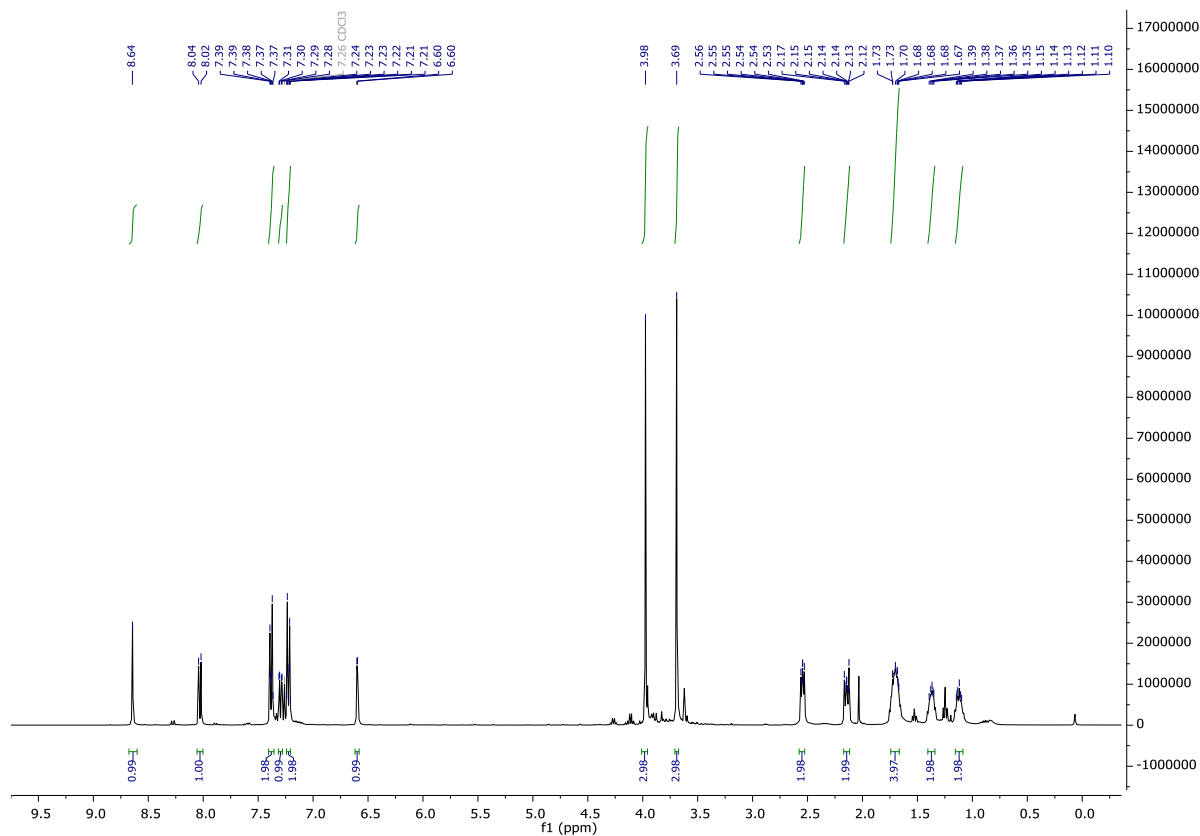


Abbildung 201:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,1<sup>1</sup>-dioxo-3,1<sup>2</sup>-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**80**).

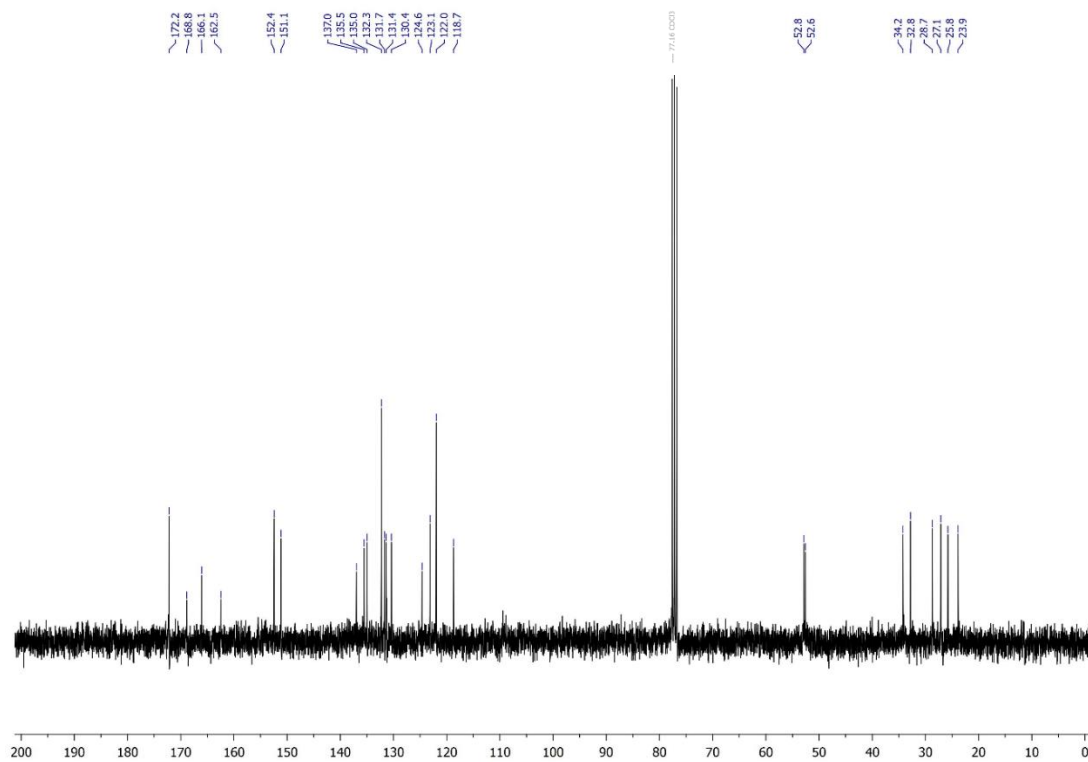


Abbildung 202:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,1<sup>1</sup>-dioxo-3,1<sup>2</sup>-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**80**).

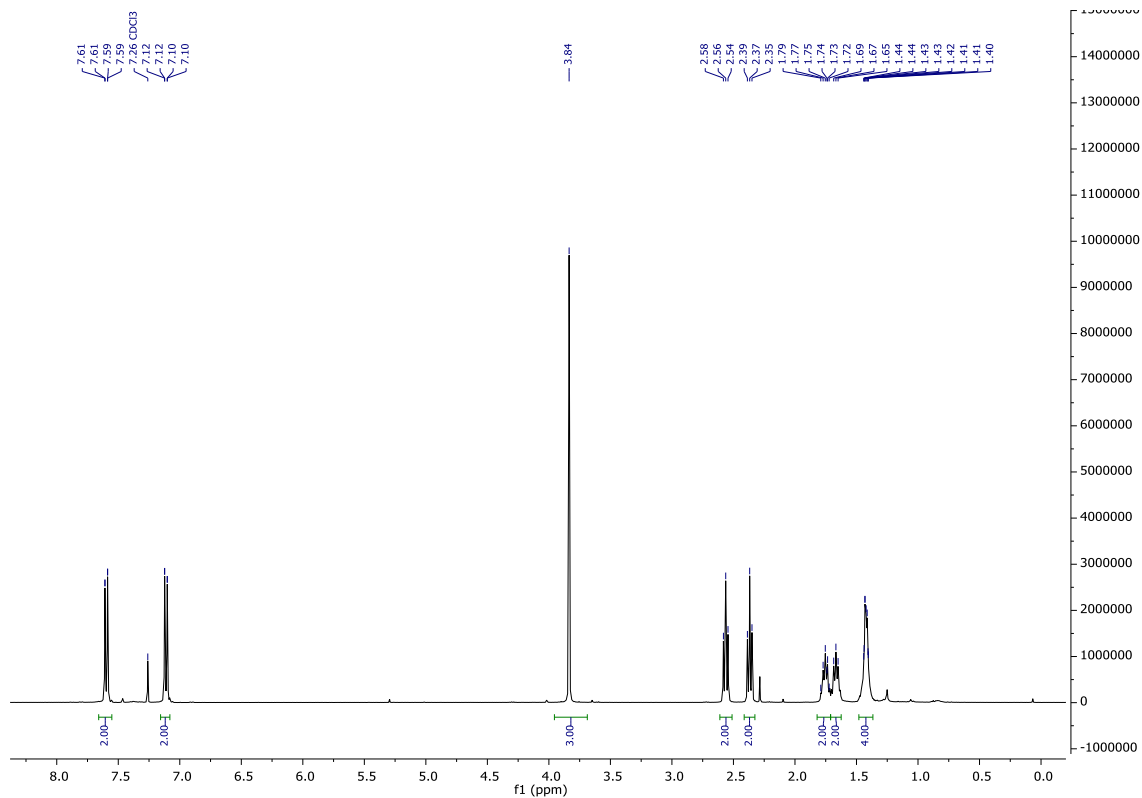


Abbildung 203:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-yl)phenoxy)-8-oxooctansäure (**81**).

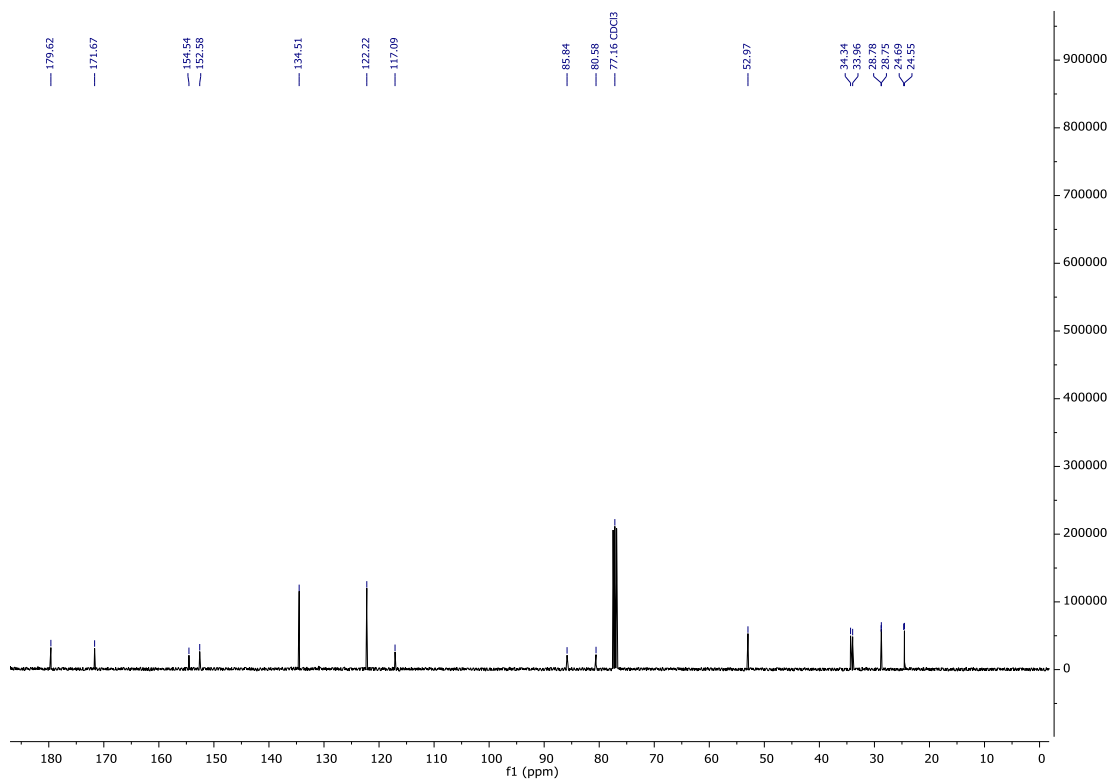


Abbildung 204:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-yl)phenoxy)-8-oxooctansäure (**81**).



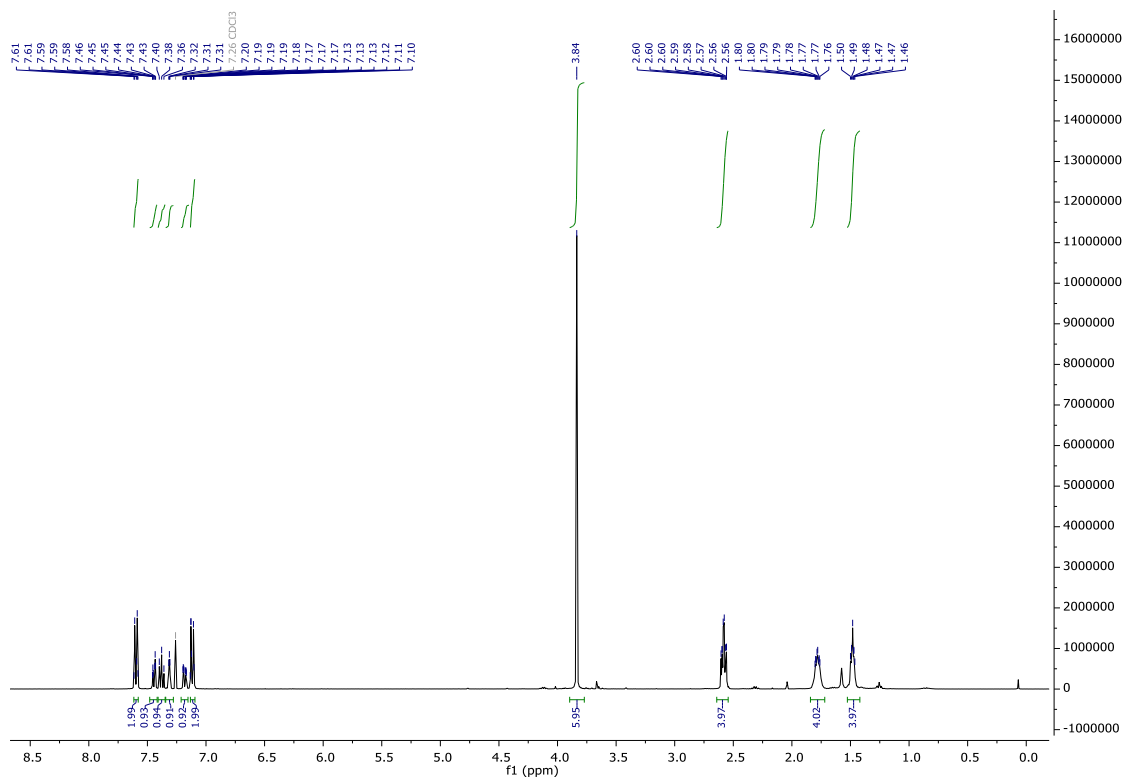


Abbildung 205:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(3-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl) octandioat (82).

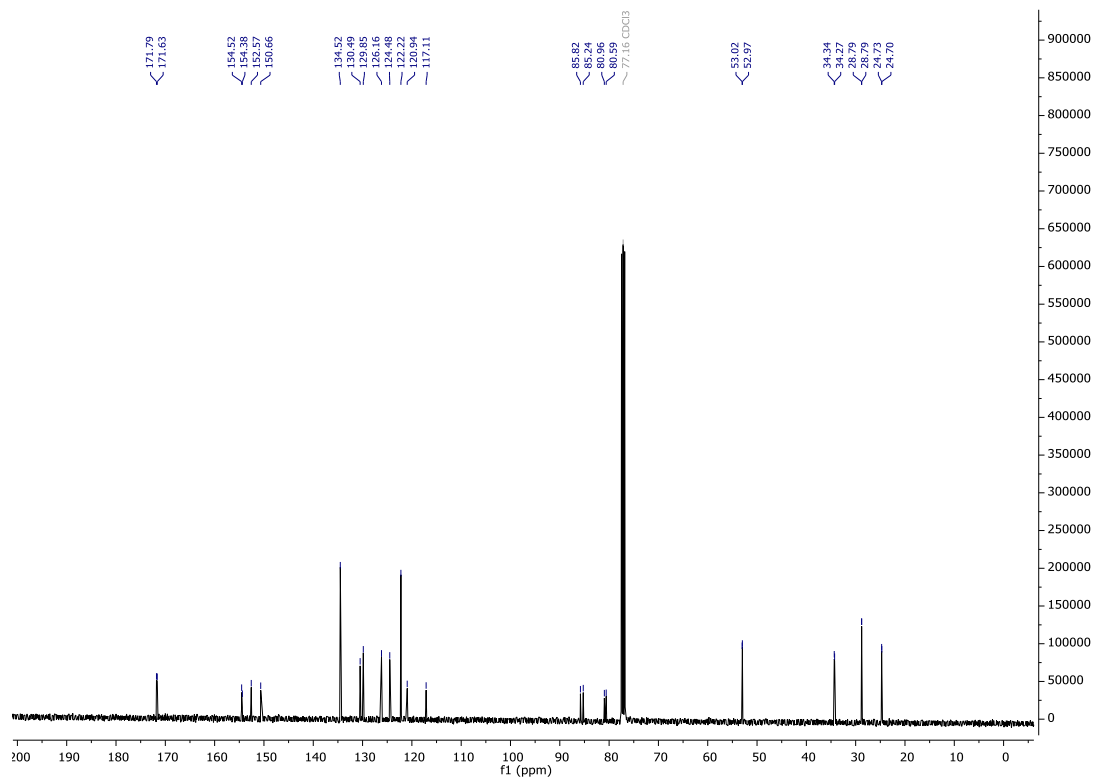


Abbildung 206:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(3-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl) octandioat (82).

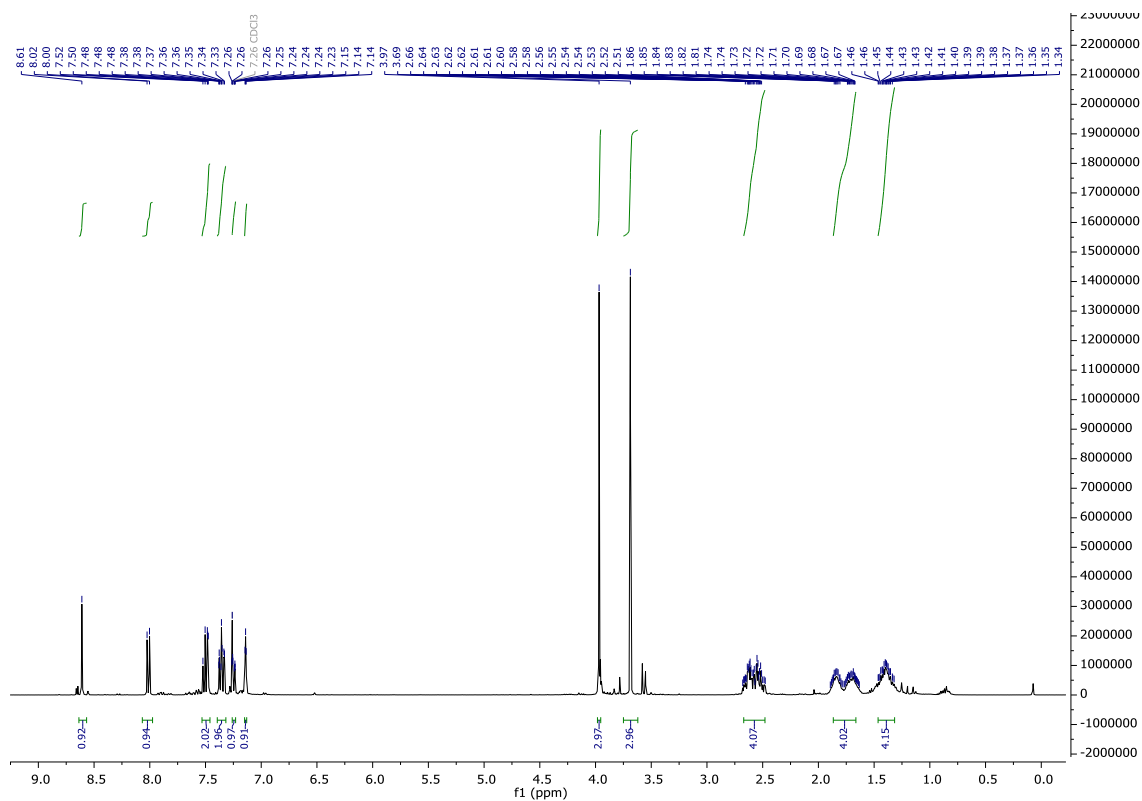


Abbildung 207:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**83**).

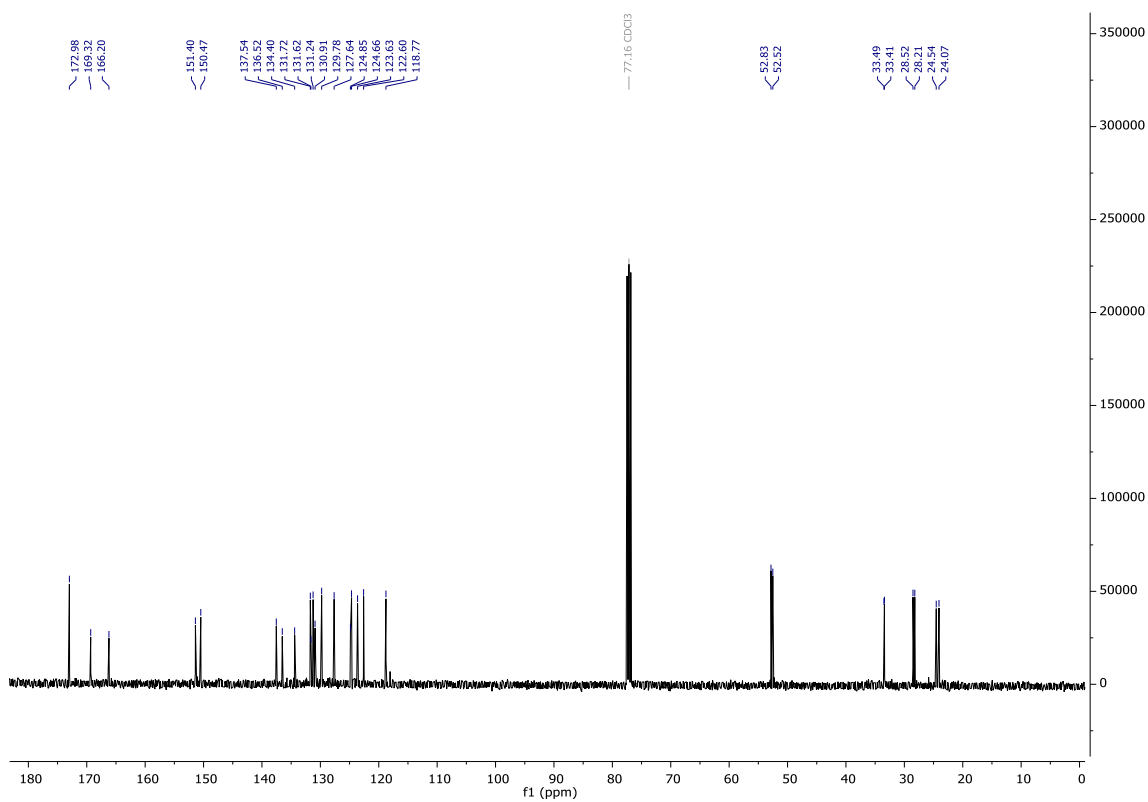


Abbildung 208:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**83**).

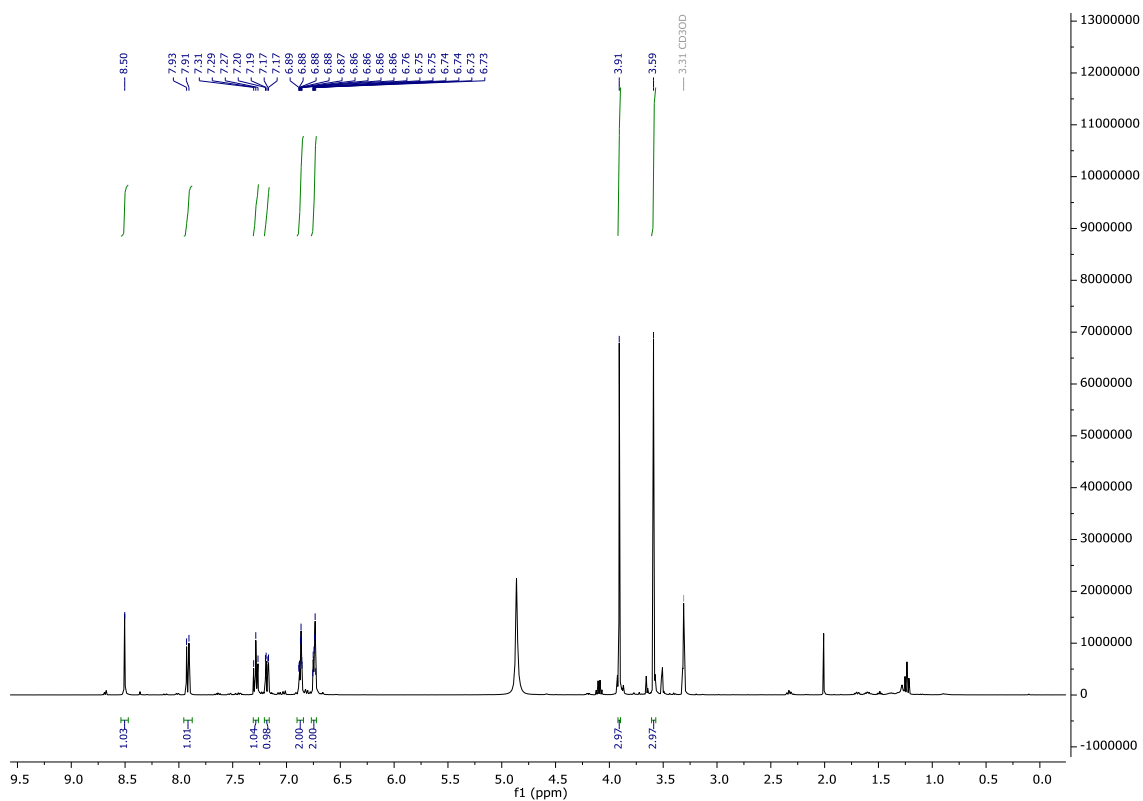


Abbildung 209:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(3-hydroxyphenyl)naphthalen-2,3-dicarboxylat (**84**).

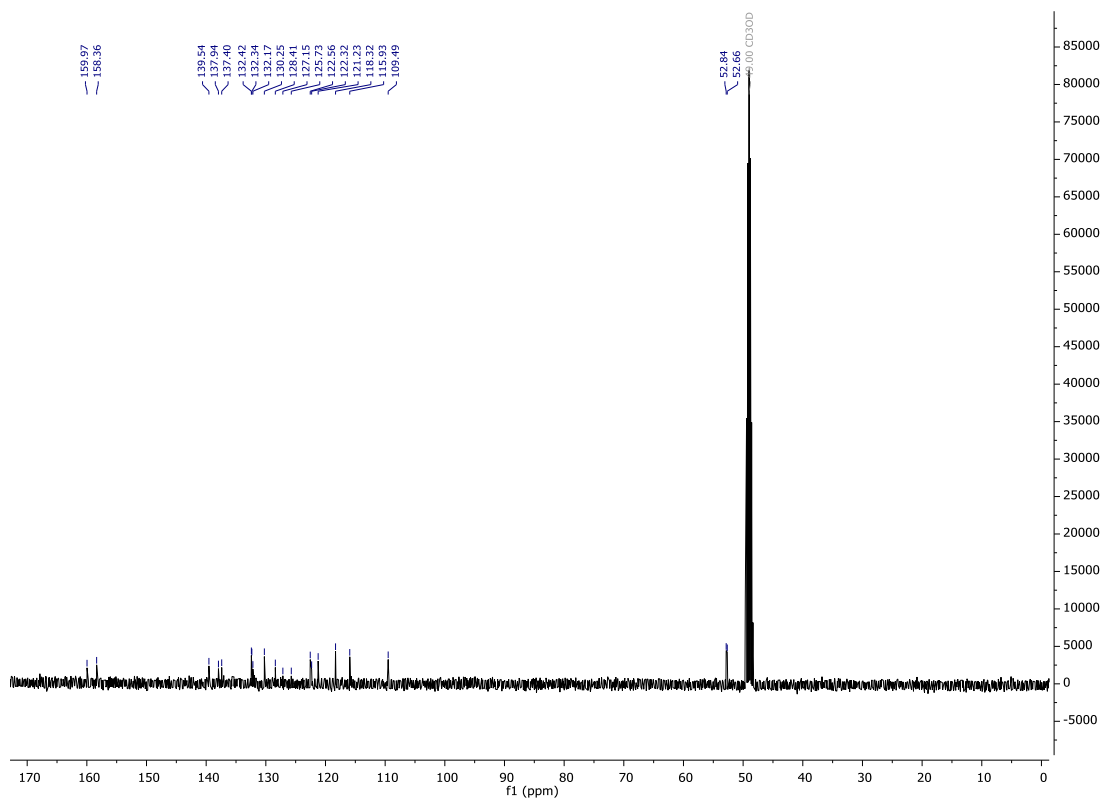


Abbildung 210:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(3-hydroxyphenyl)naphthalen-2,3-dicarboxylat (**84**).

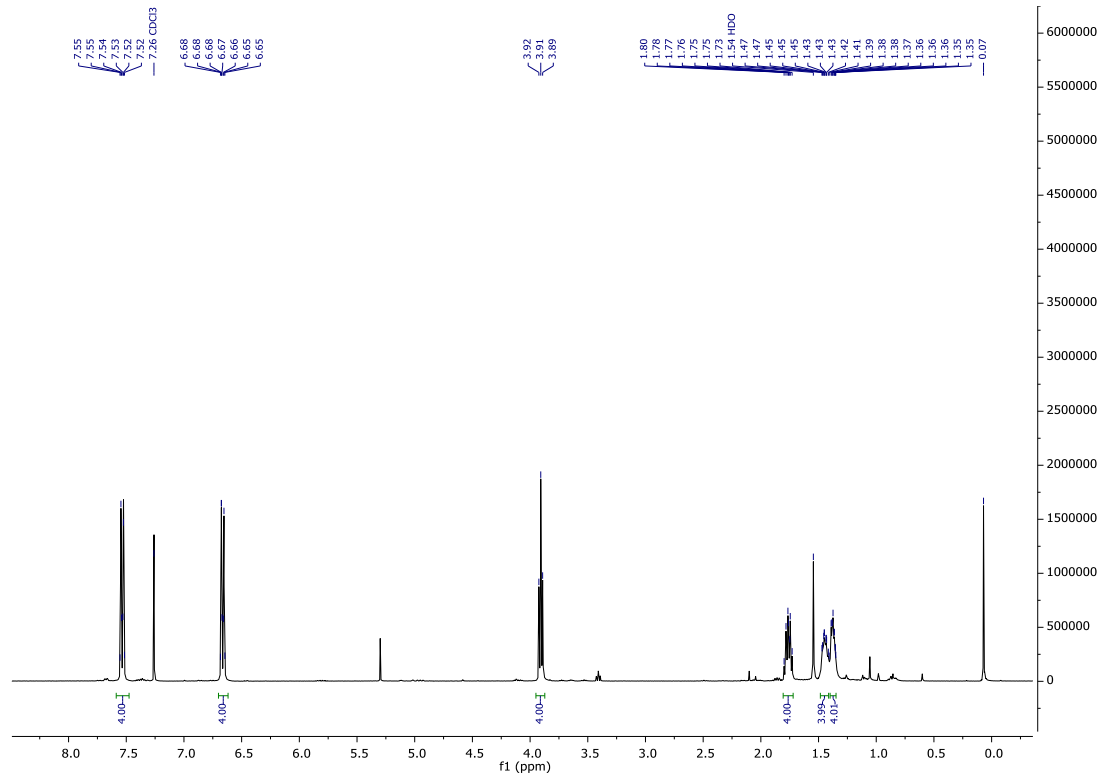


Abbildung 211:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1,8-Bis(4-iodphenoxy)octan (85).

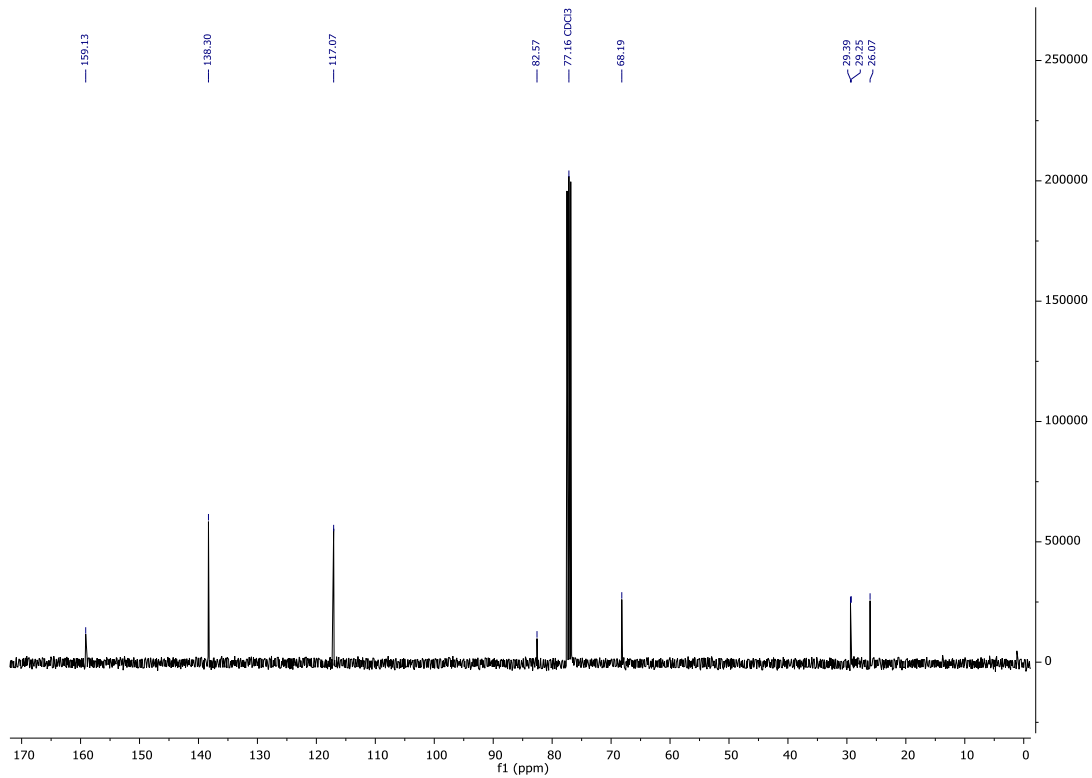


Abbildung 212:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1,8-Bis(4-iodphenoxy)octan (85).

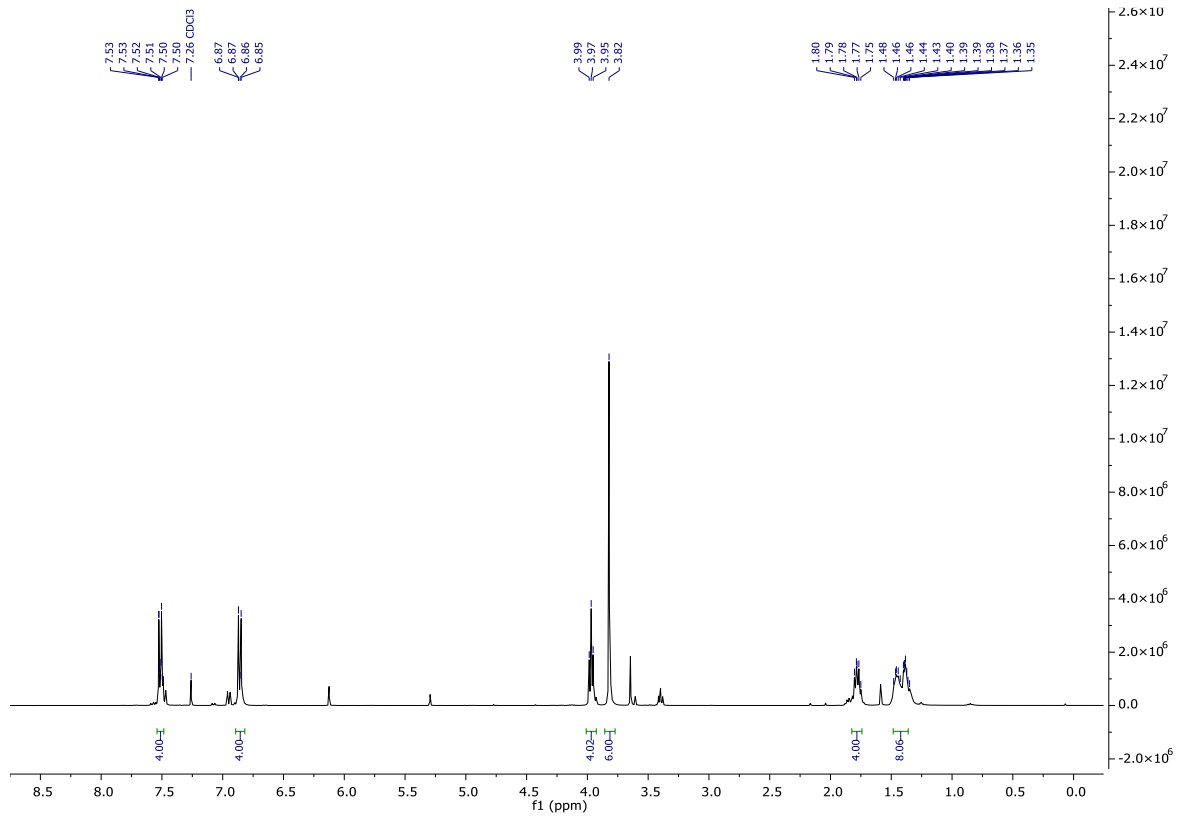
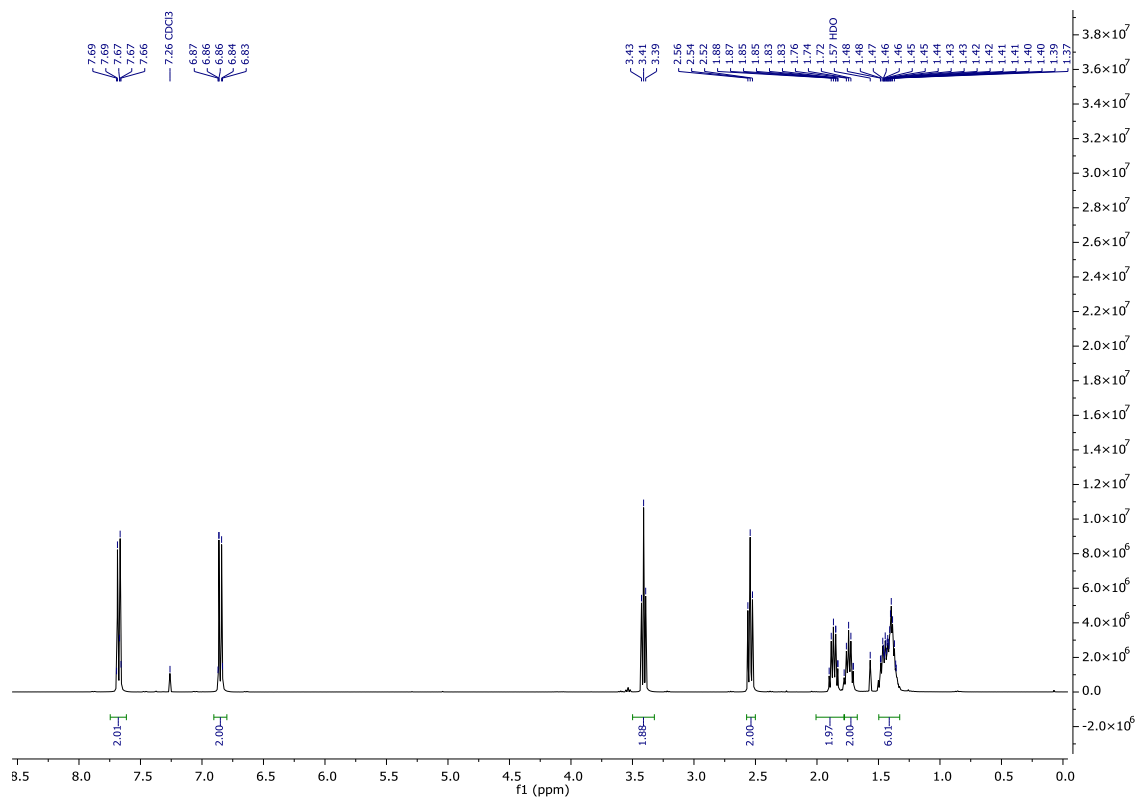
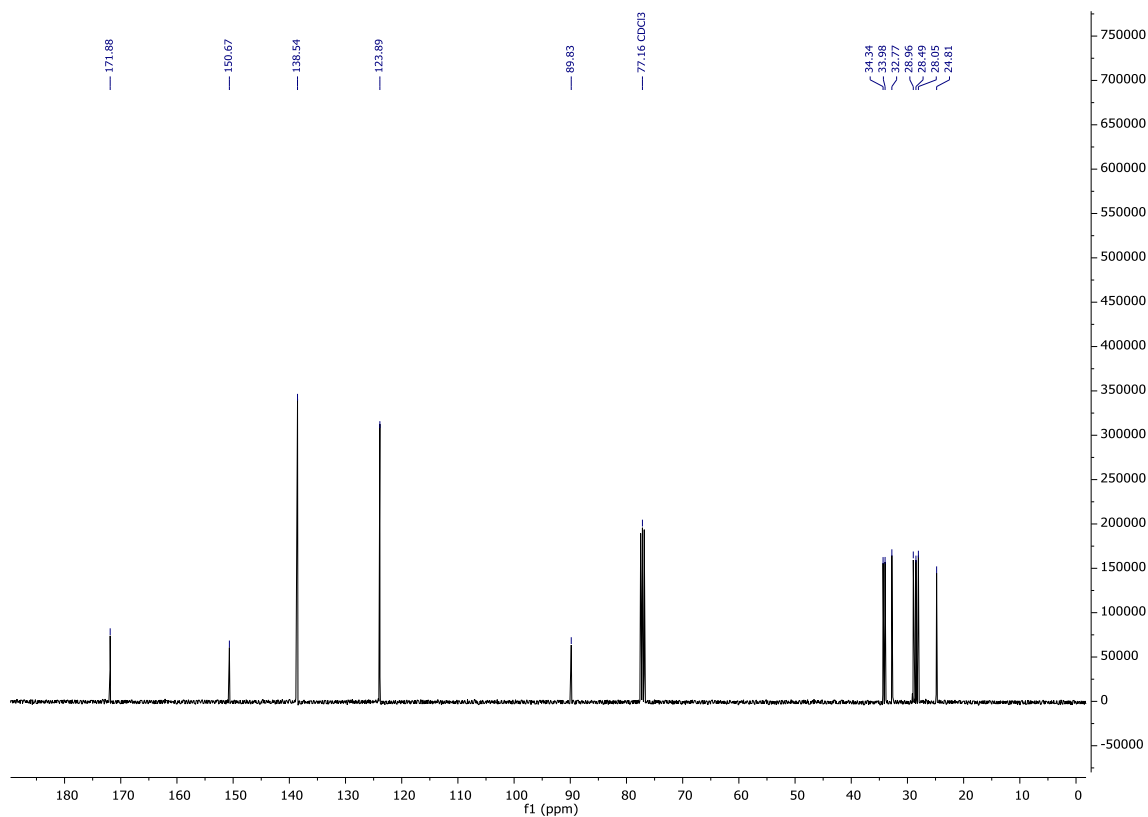


Abbildung 213:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-3,3'-((octane-1,8-diylbis(oxy))bis(4,1-phenylene))dipropiolat (**86**).

Abbildung 214:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl 8-bromooctanoat (87).Abbildung 215:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl 8-bromooctanoat (87).

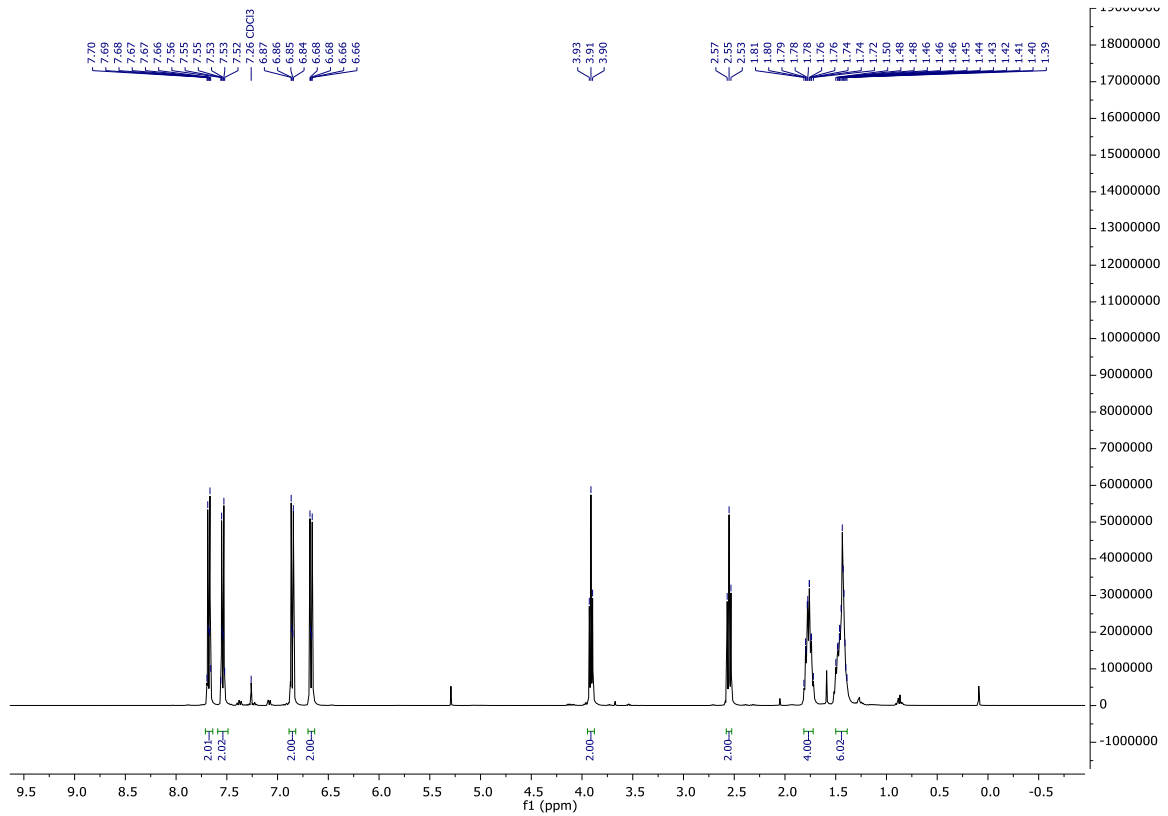


Abbildung 216:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl 8-(4-iodphenoxy)octanoat (**88**).

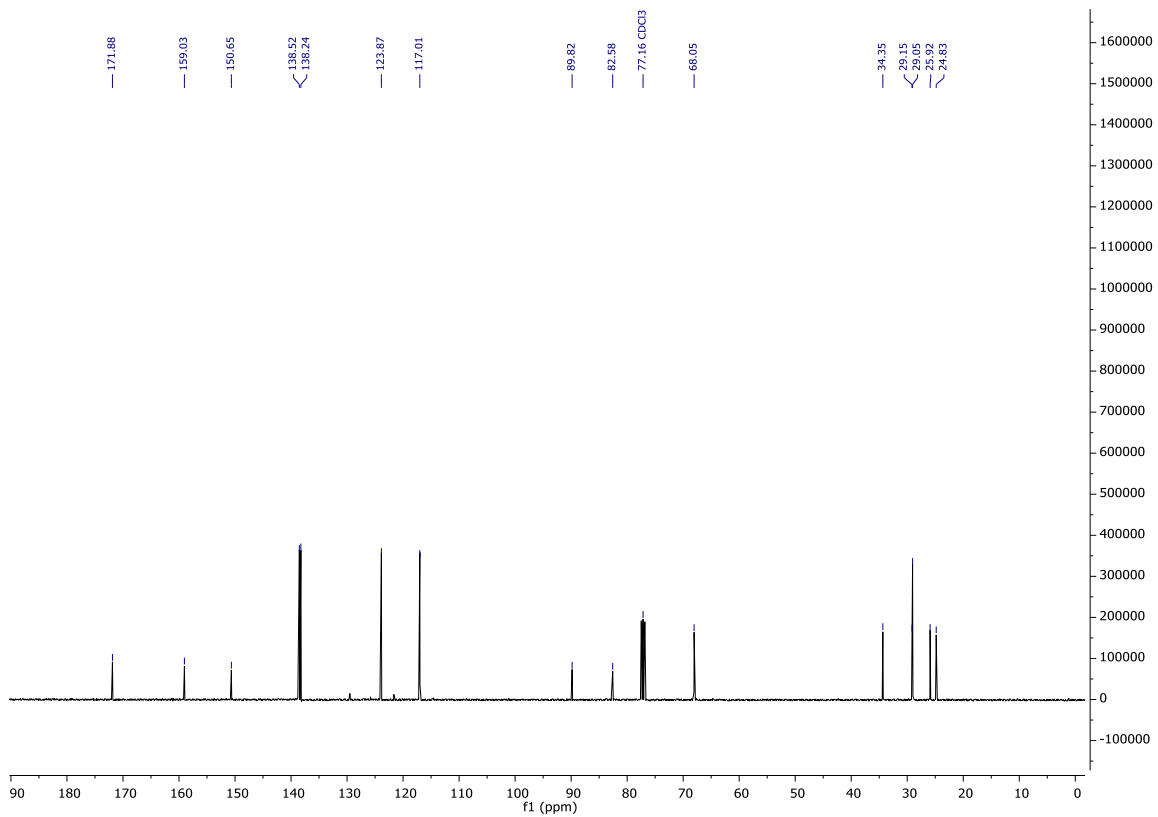


Abbildung 217:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Iodphenyl 8-(4-iodphenoxy)octanoat (**88**).

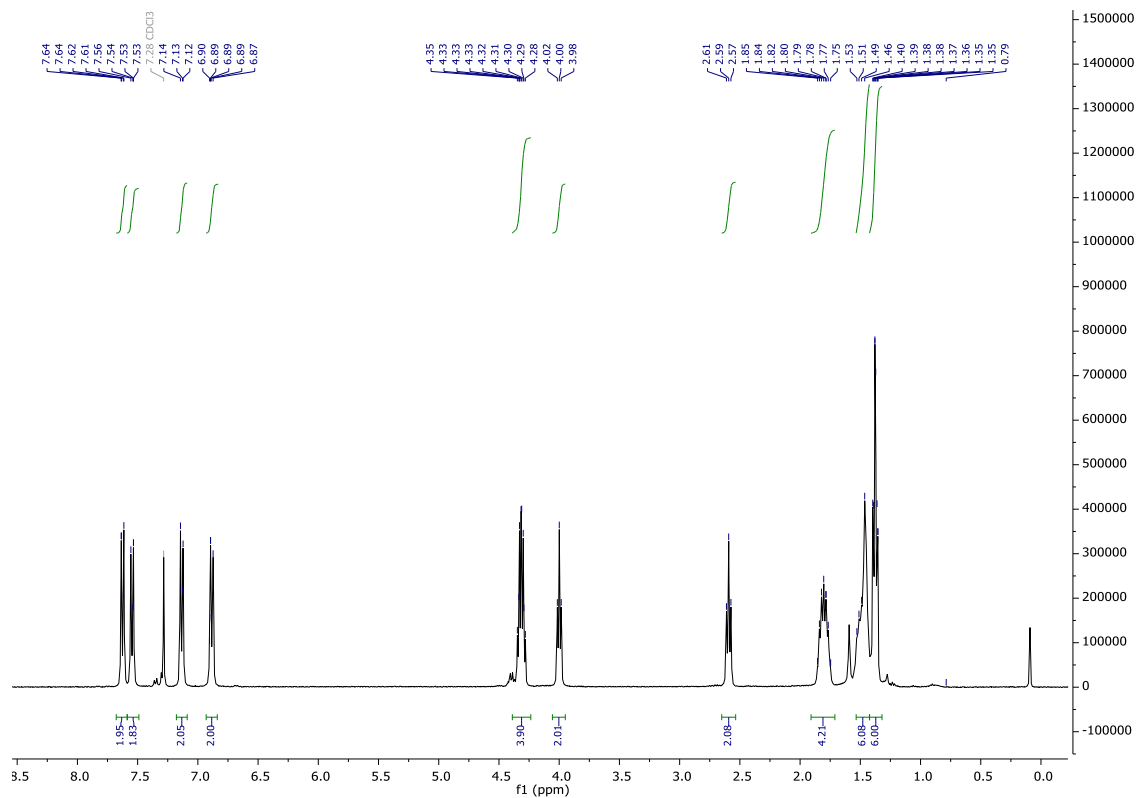


Abbildung 218:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Diethyl-3,3'-(((1-oxooctane-1,8-diyl)bis(oxy))bis(4,1-phenylene))dipropiolat (**89b**).

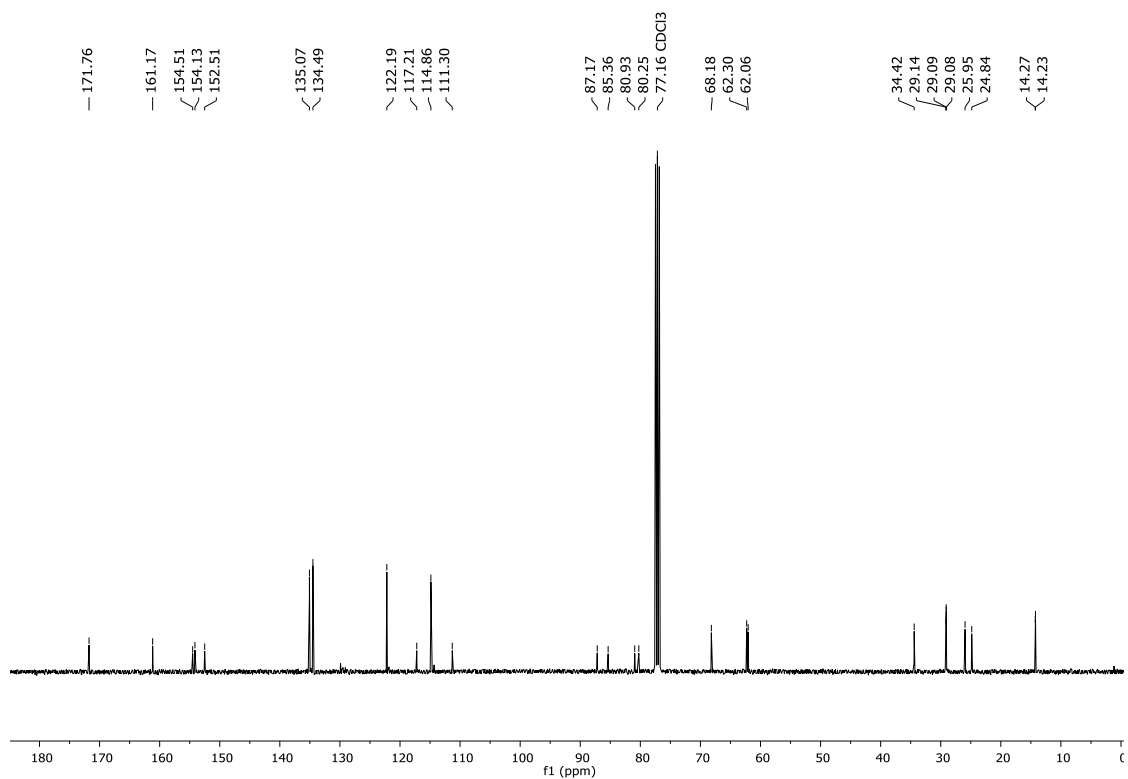


Abbildung 219:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Diethyl-3,3'-(((1-oxooctane-1,8-diyl)bis(oxy))bis(4,1-phenylene))dipropiolat (**89b**).



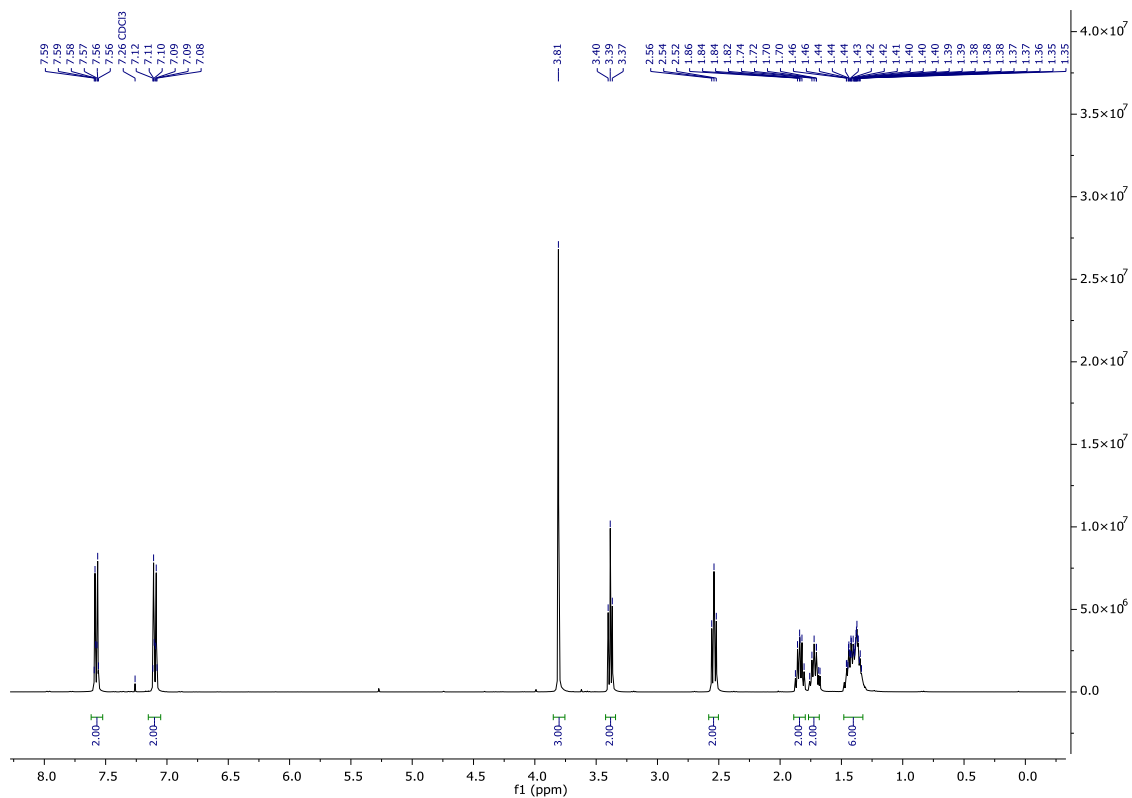


Abbildung 220:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl 8-bromooctanoat (**90**).

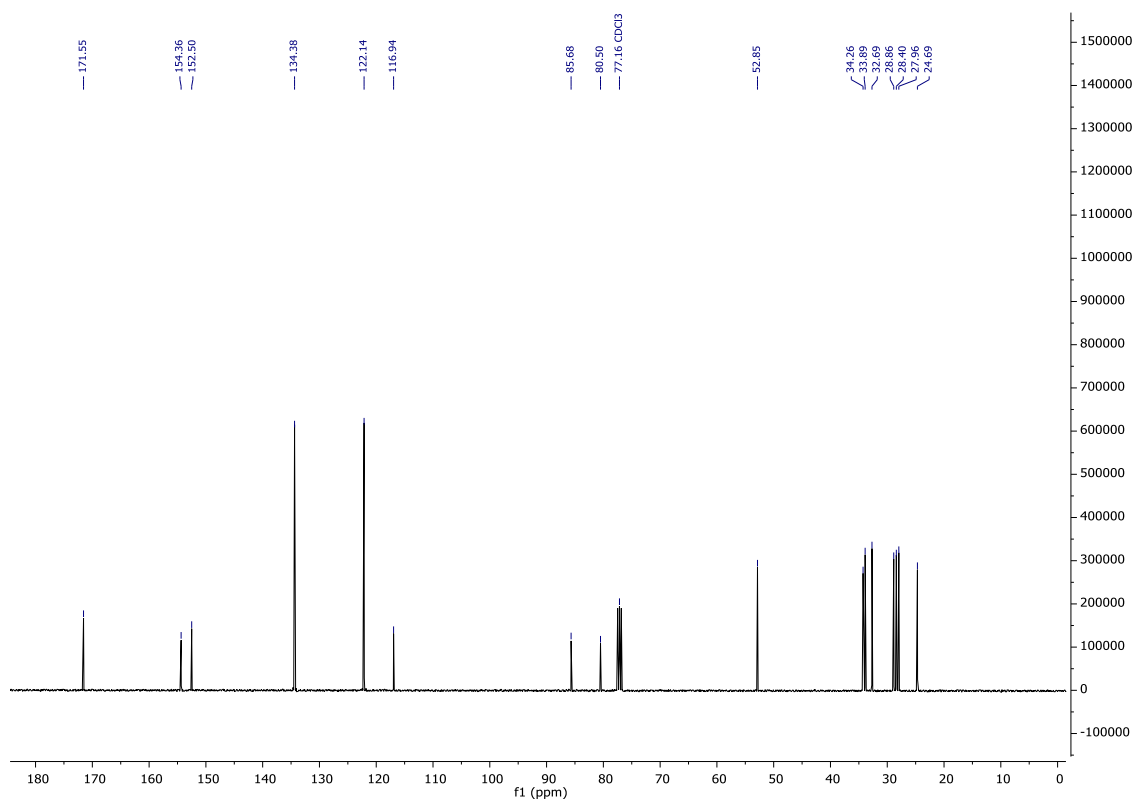


Abbildung 221:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl 8-bromooctanoat (**90**).

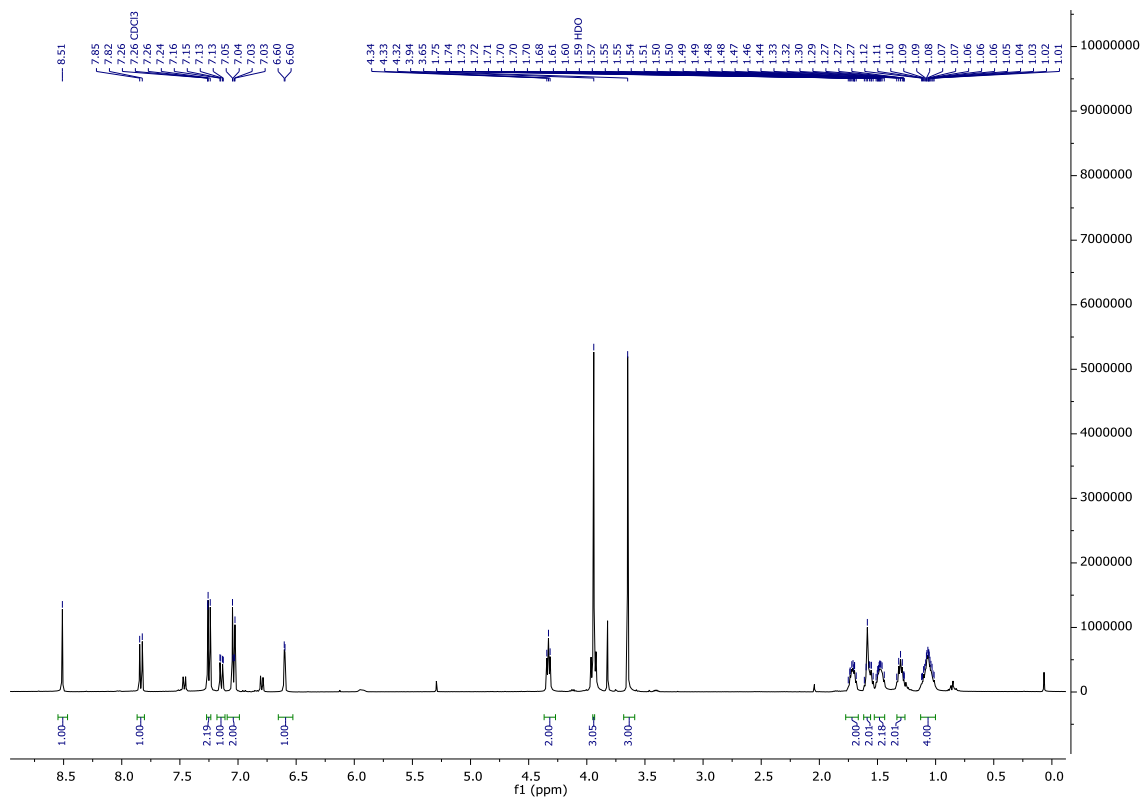


Abbildung 222:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 $^2$ ,1 $^3$ -dicarboxylat (**91**).

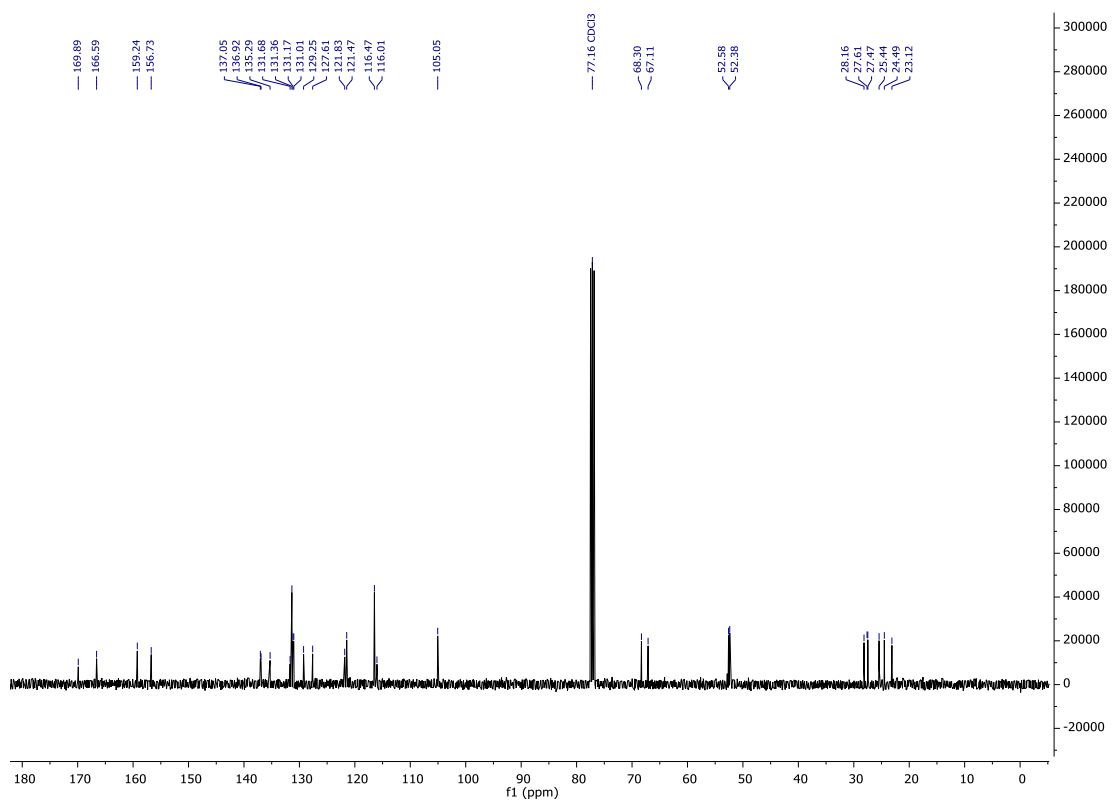


Abbildung 223:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 $^2$ ,1 $^3$ -dicarboxylat (**91**).

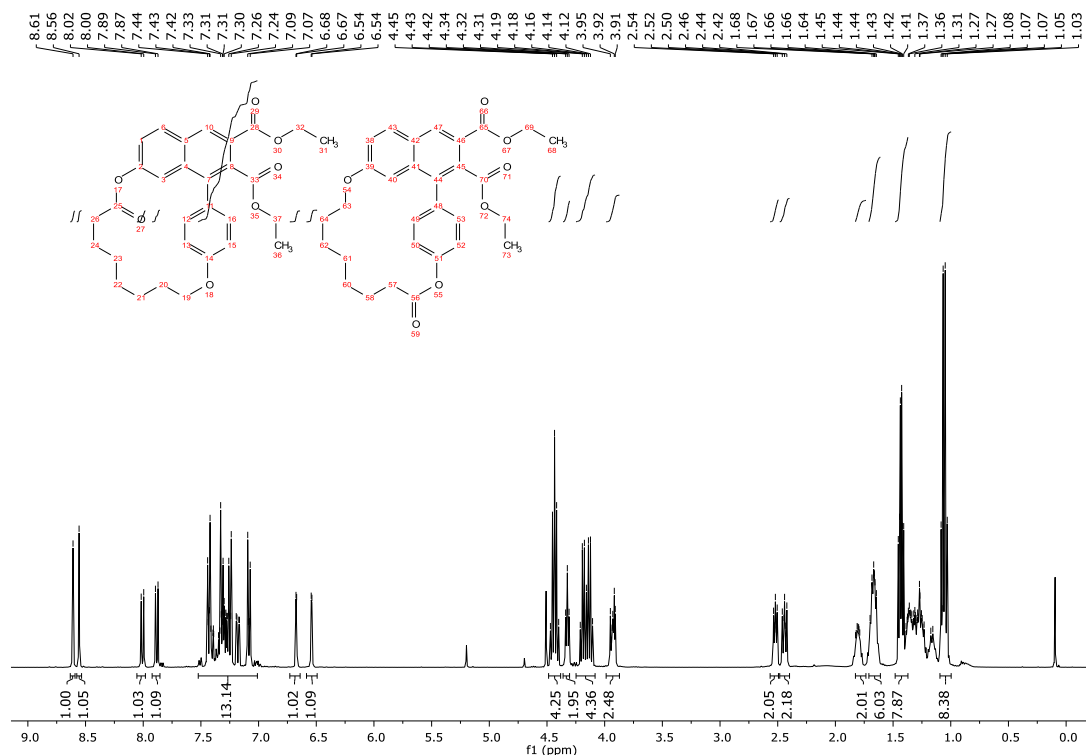


Abbildung 224:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion aus Diethyl 11-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-di carboxylat (**92a**) und Diethyl 4-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-12,13-dicarboxylat (**92b**)

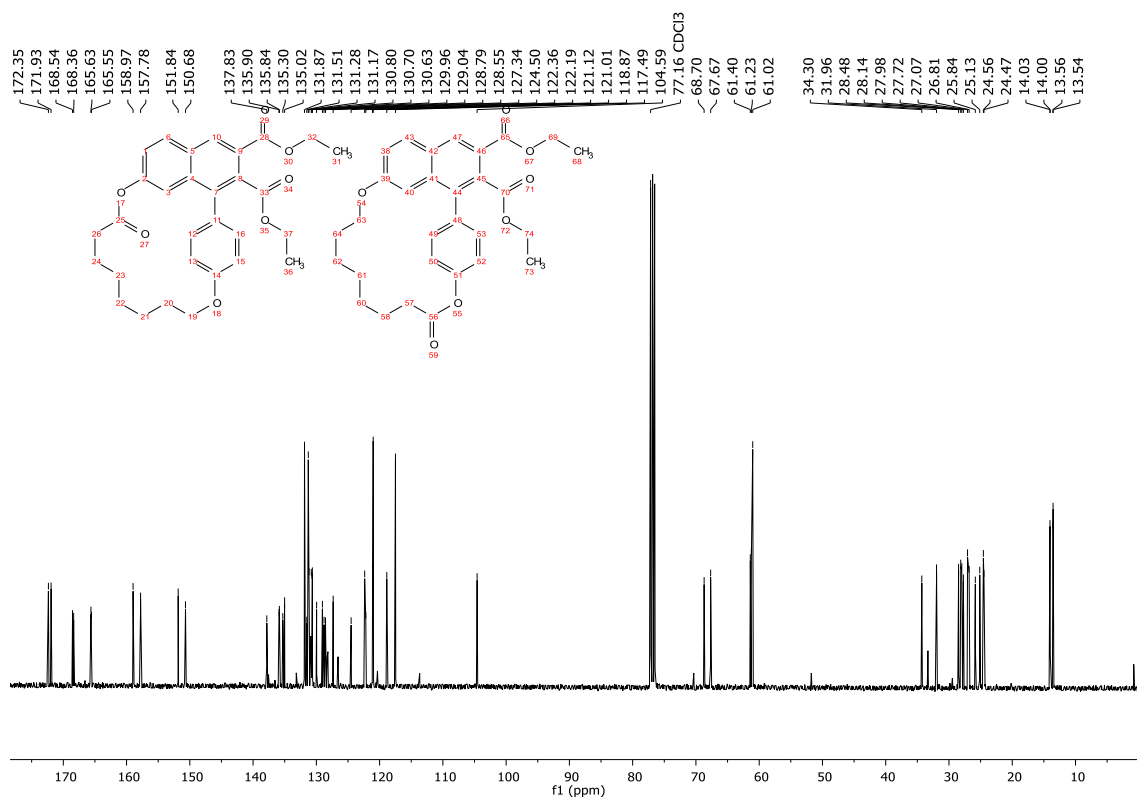


Abbildung 225:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion aus Diethyl 11-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-di carboxylat (**92a**) und Diethyl 4-oxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-12,13-dicarboxylat (**92b**)

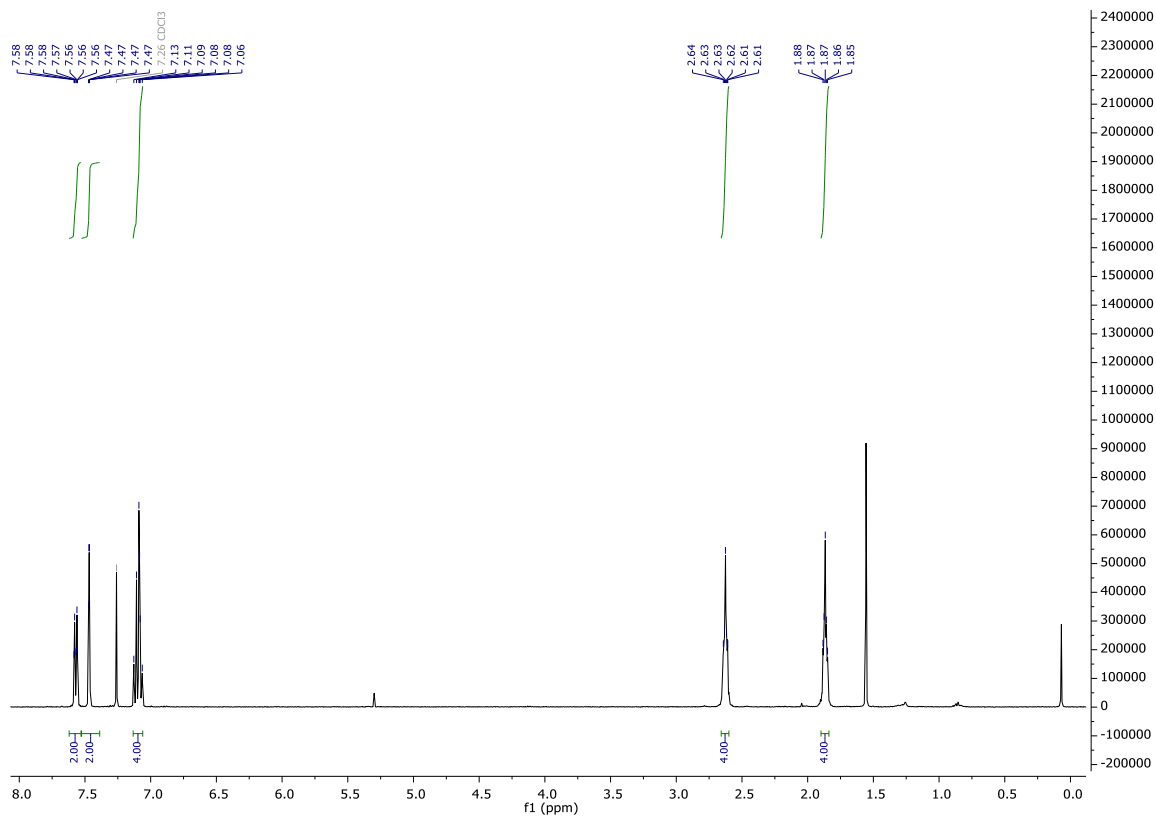


Abbildung 226: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)adipat (**93**).

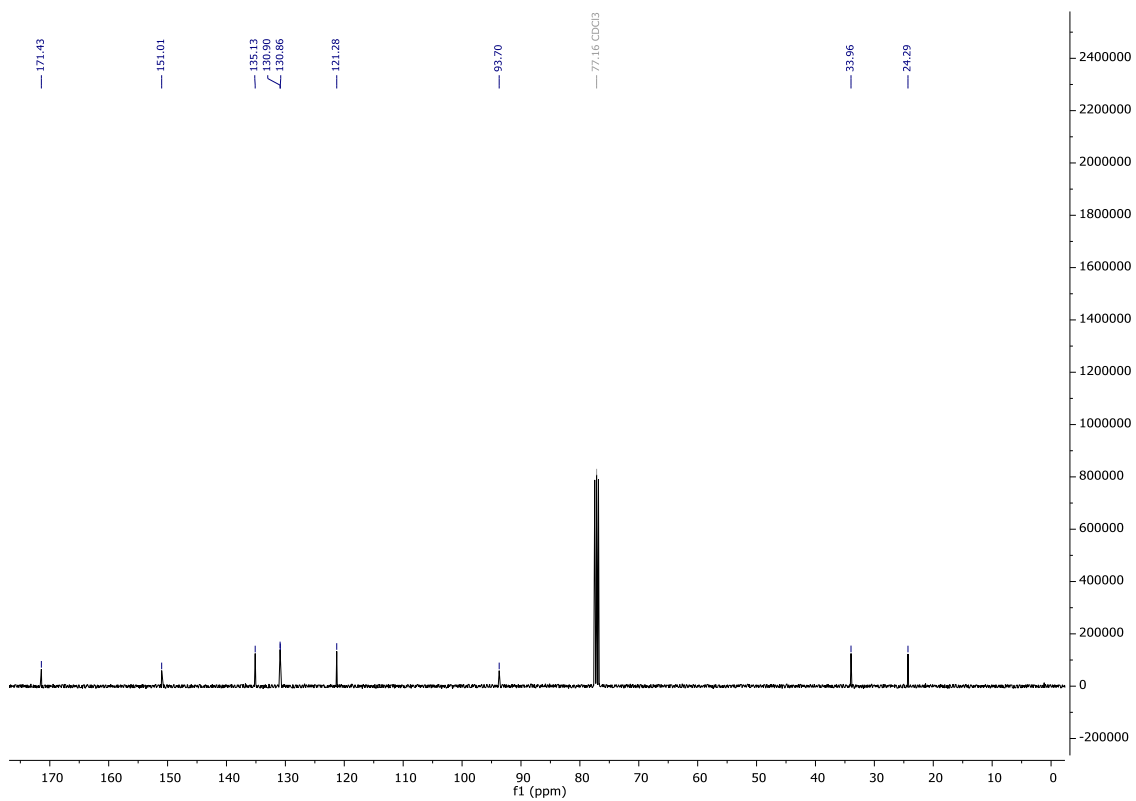


Abbildung 227: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(3-iodphenyl)adipat (**93**).



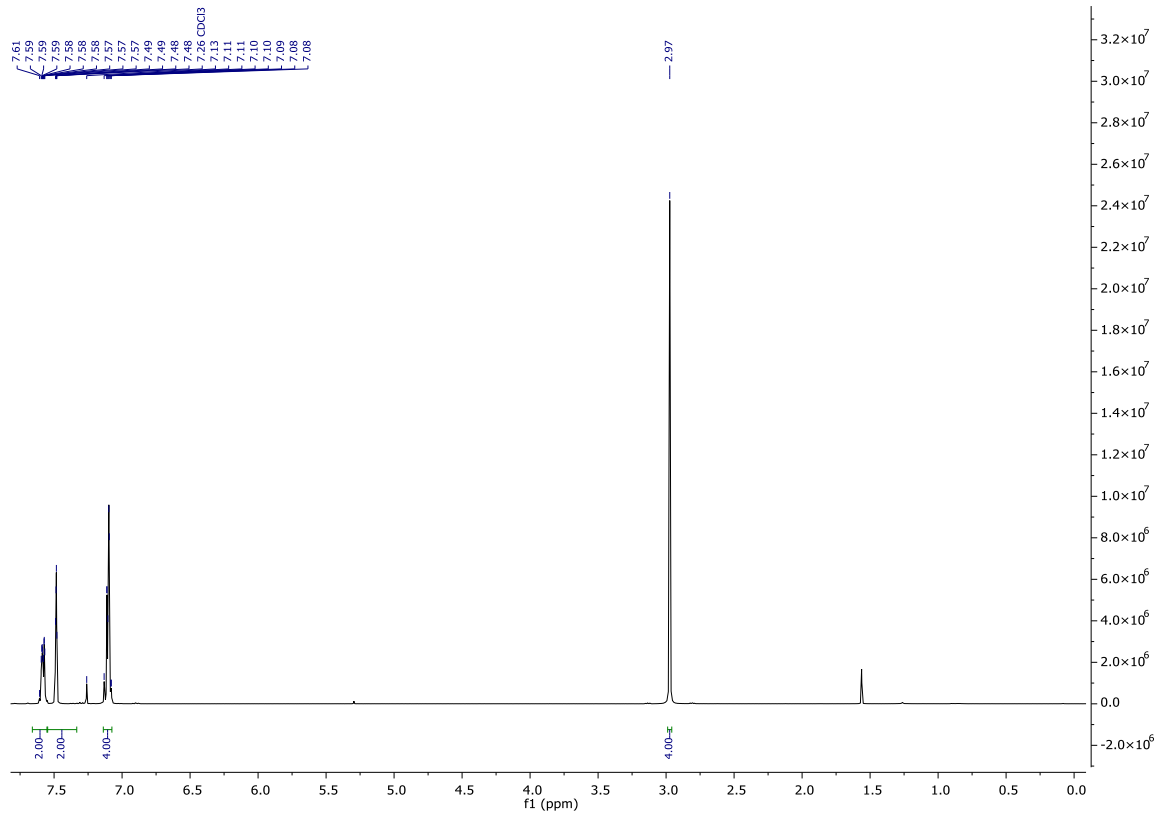


Abbildung 230: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(3-iodophenyl)succinat (95).

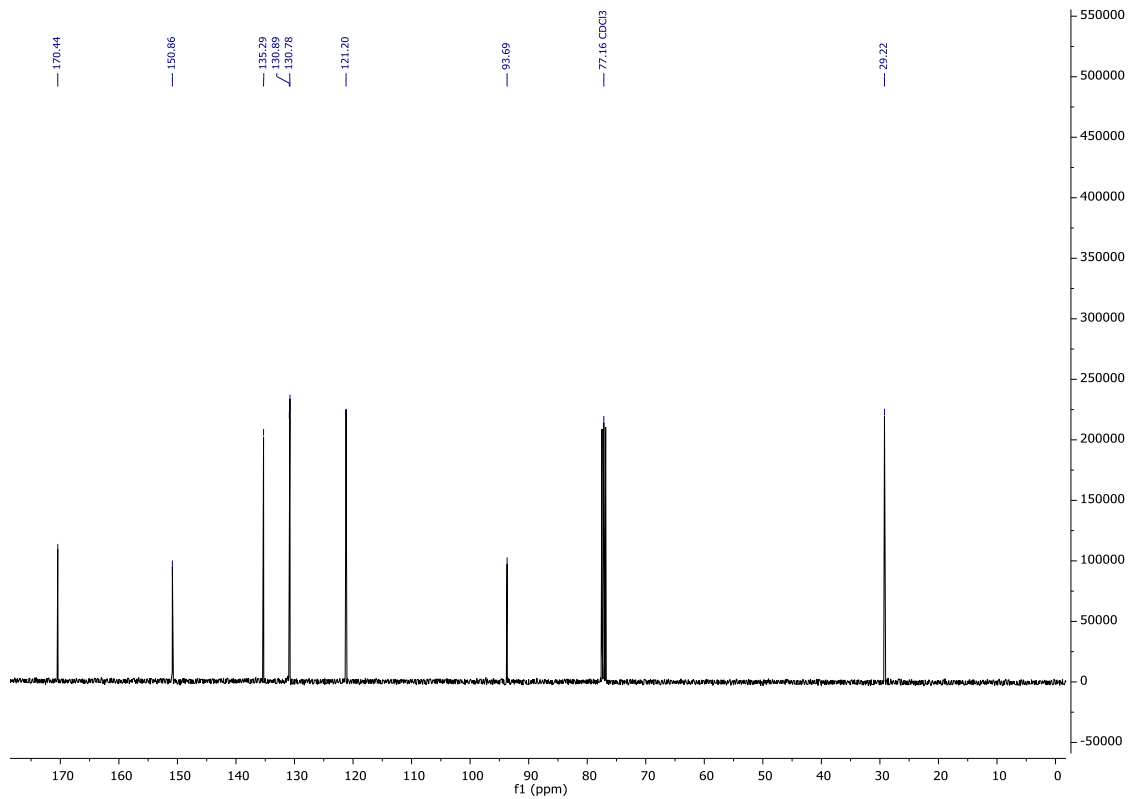


Abbildung 231: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(3-iodophenyl)succinat (95).

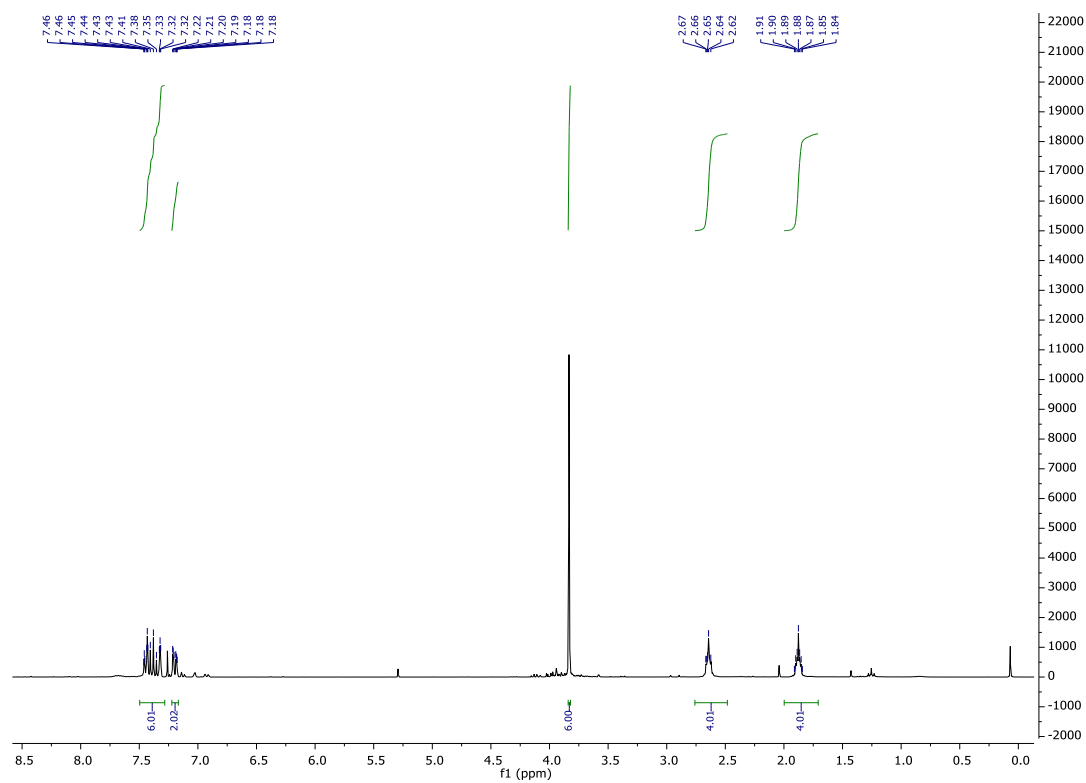


Abbildung 232:  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat (**96**).

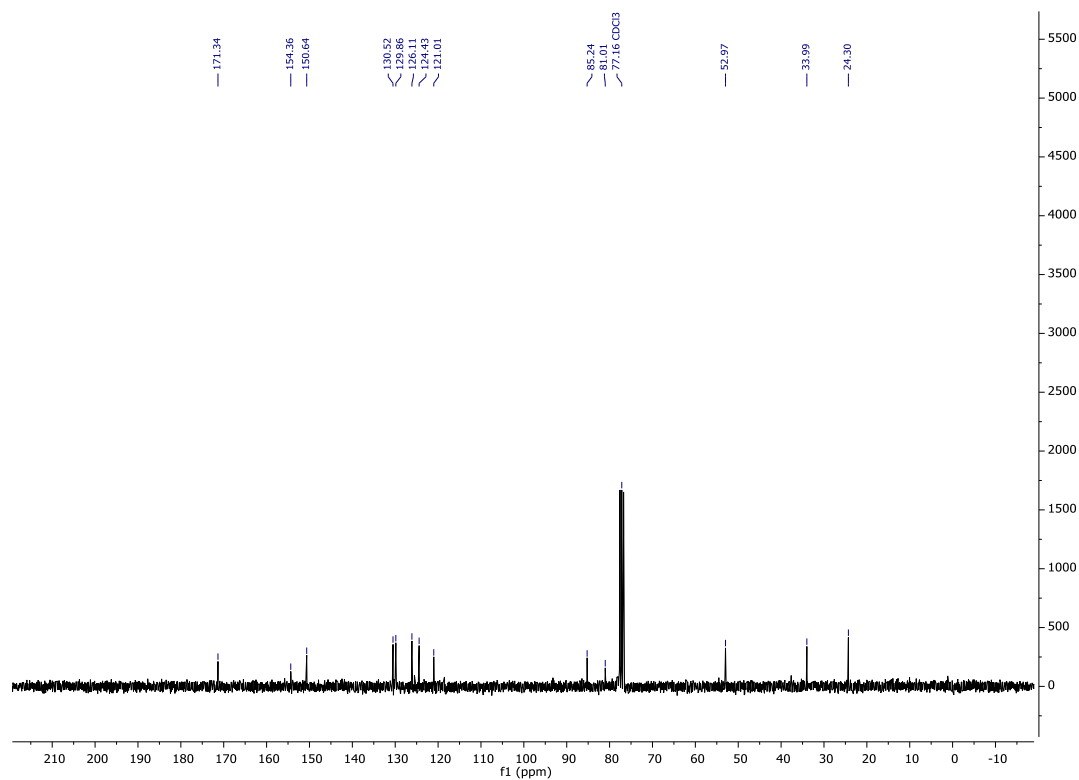


Abbildung 233:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat (**96**).

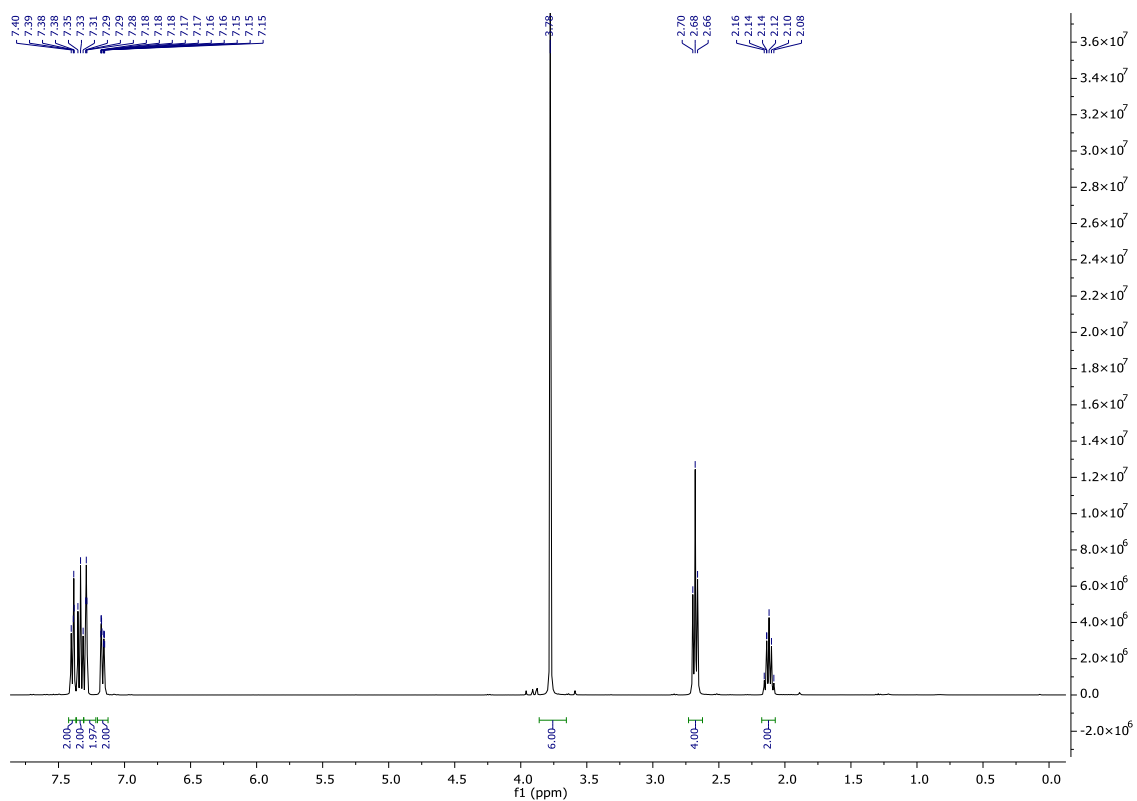


Abbildung 234:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)glutarat (**97**).

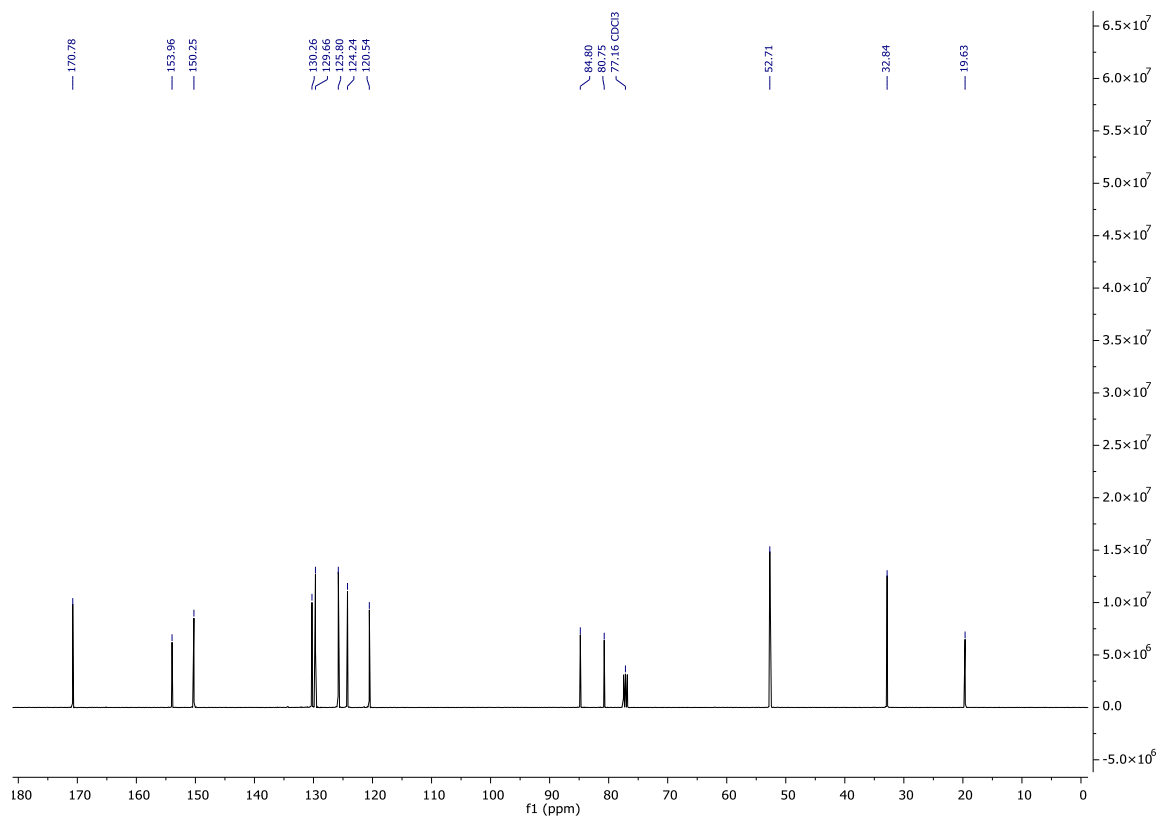


Abbildung 235:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)glutarat (**97**).



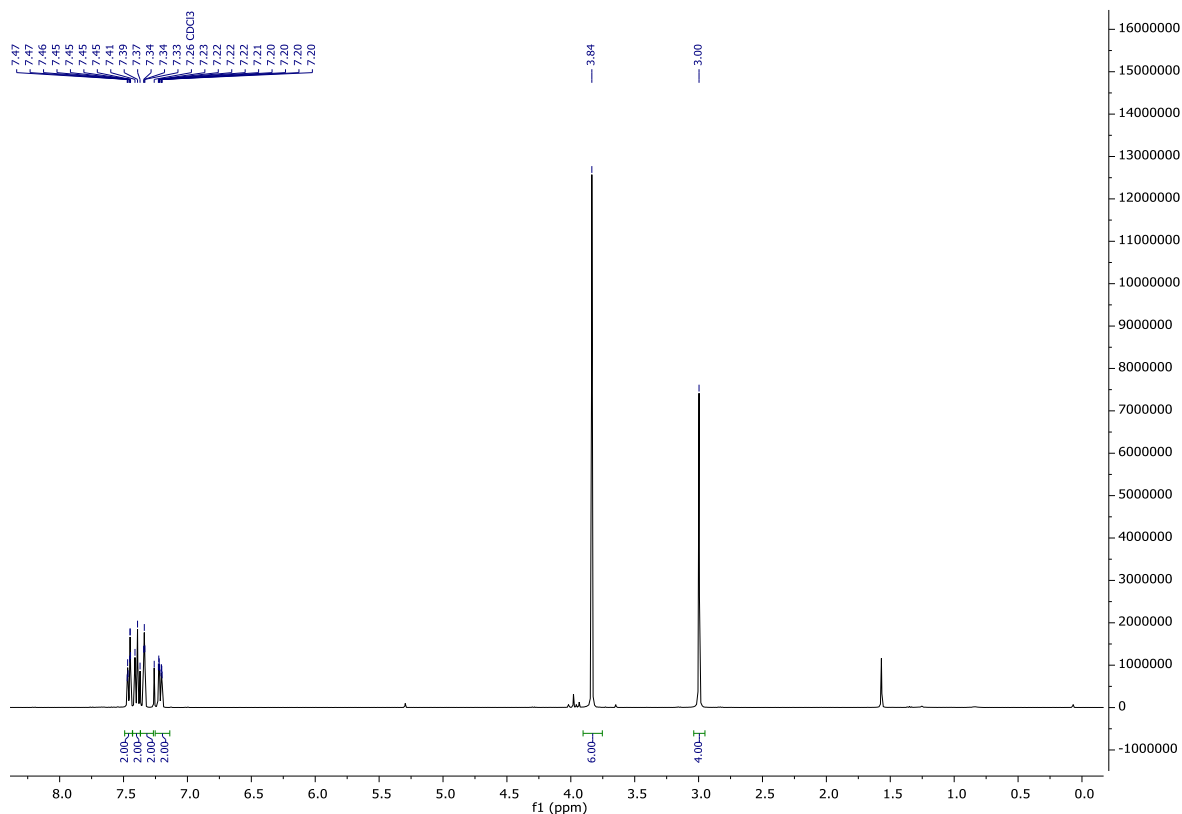


Abbildung 236:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)succinat (**98**).

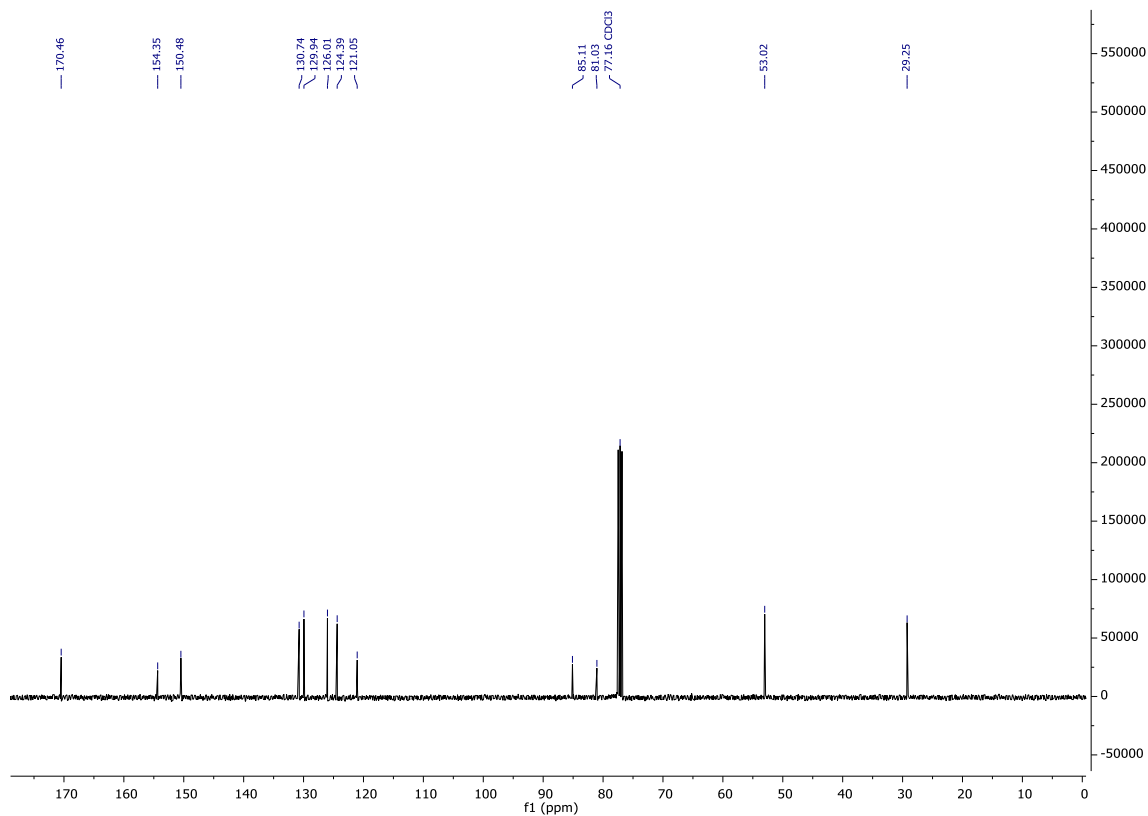


Abbildung 237:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(3-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)succinat (**98**).

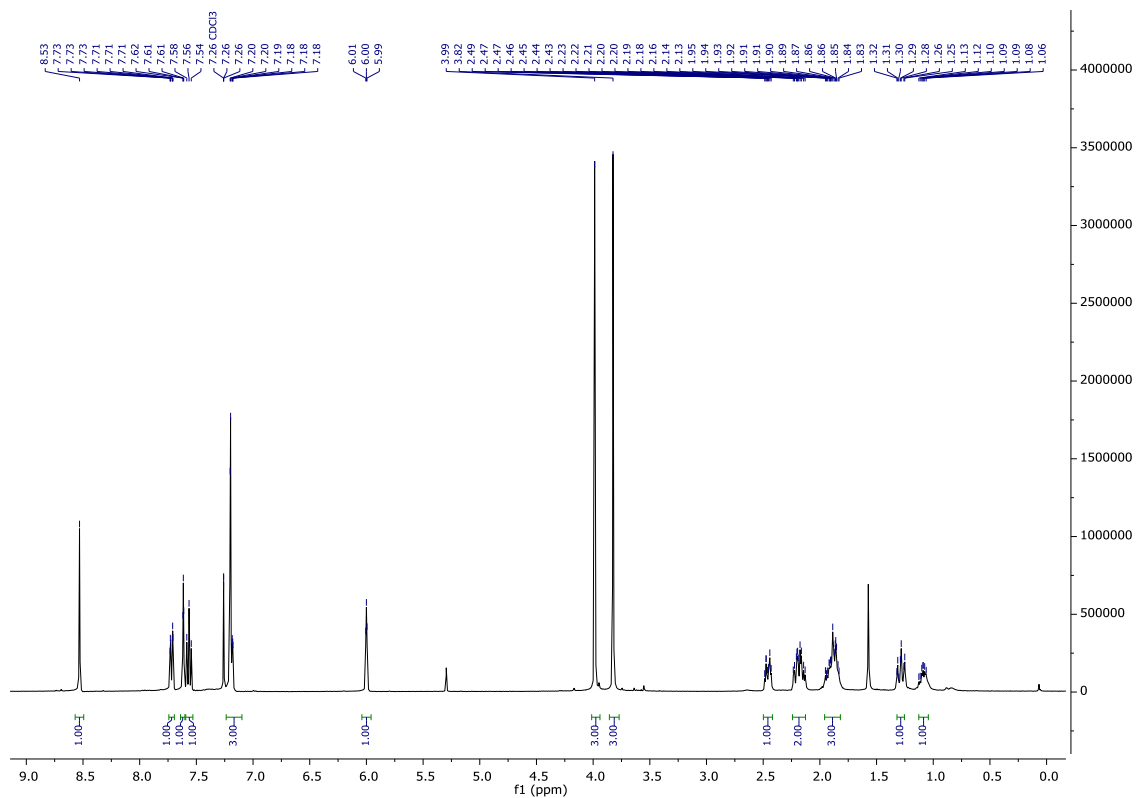


Abbildung 238:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclodecaphane-1 $^2$ ,1 $^3$ -dicarboxylat (**100a**).

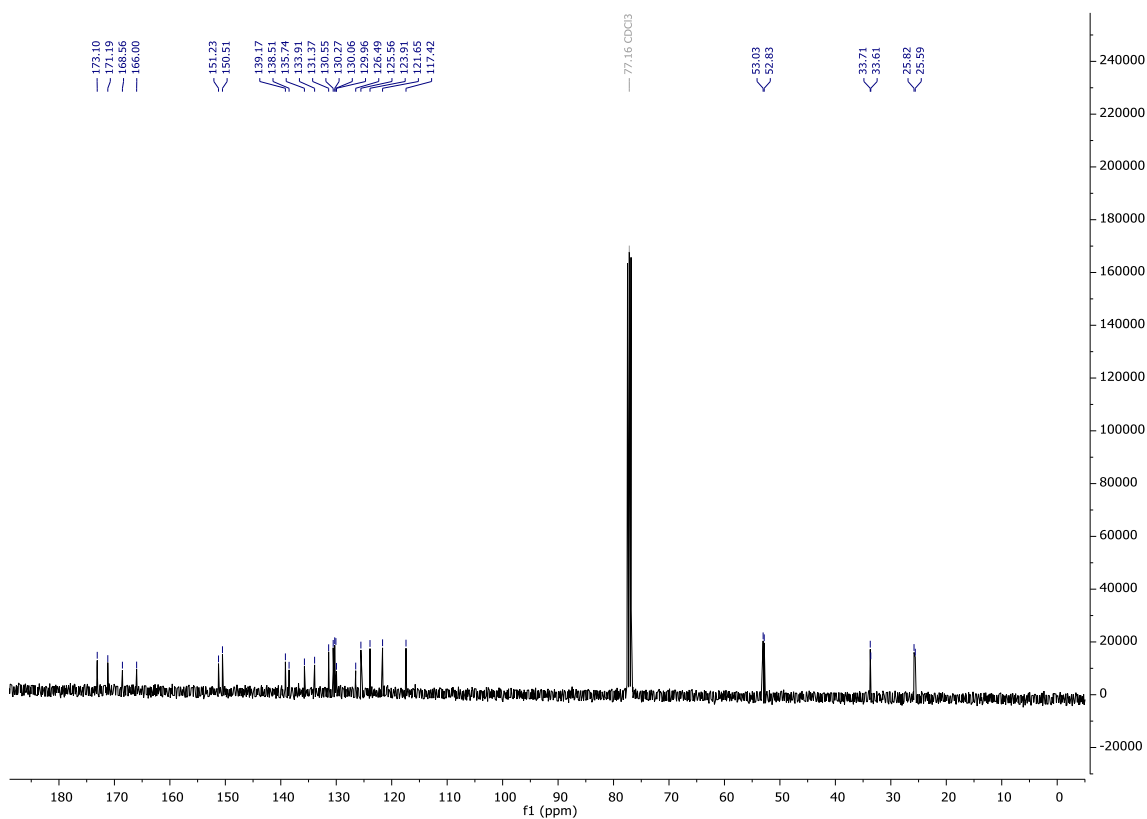


Abbildung 239:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclodecaphane-1 $^2$ ,1 $^3$ -dicarboxylat (**100a**).

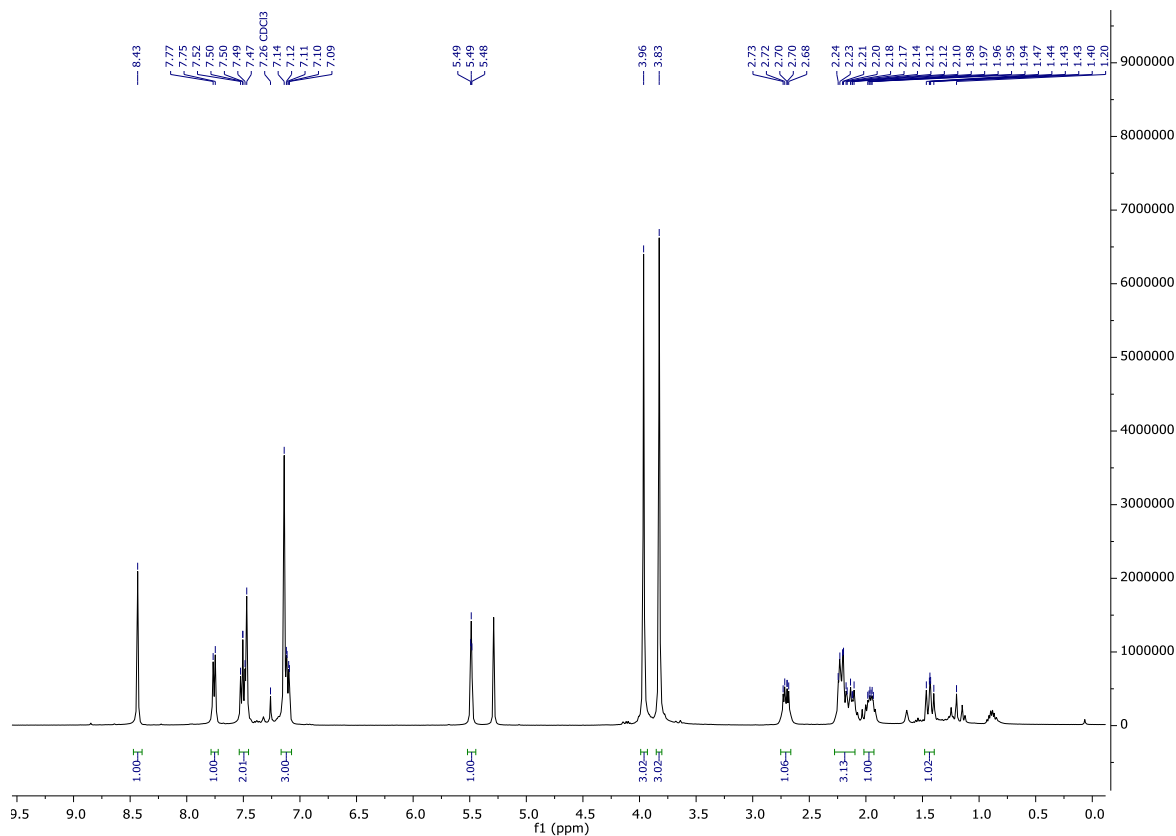


Abbildung 240:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,8-dioxo-3,9-dioxo-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclonaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**101a**).

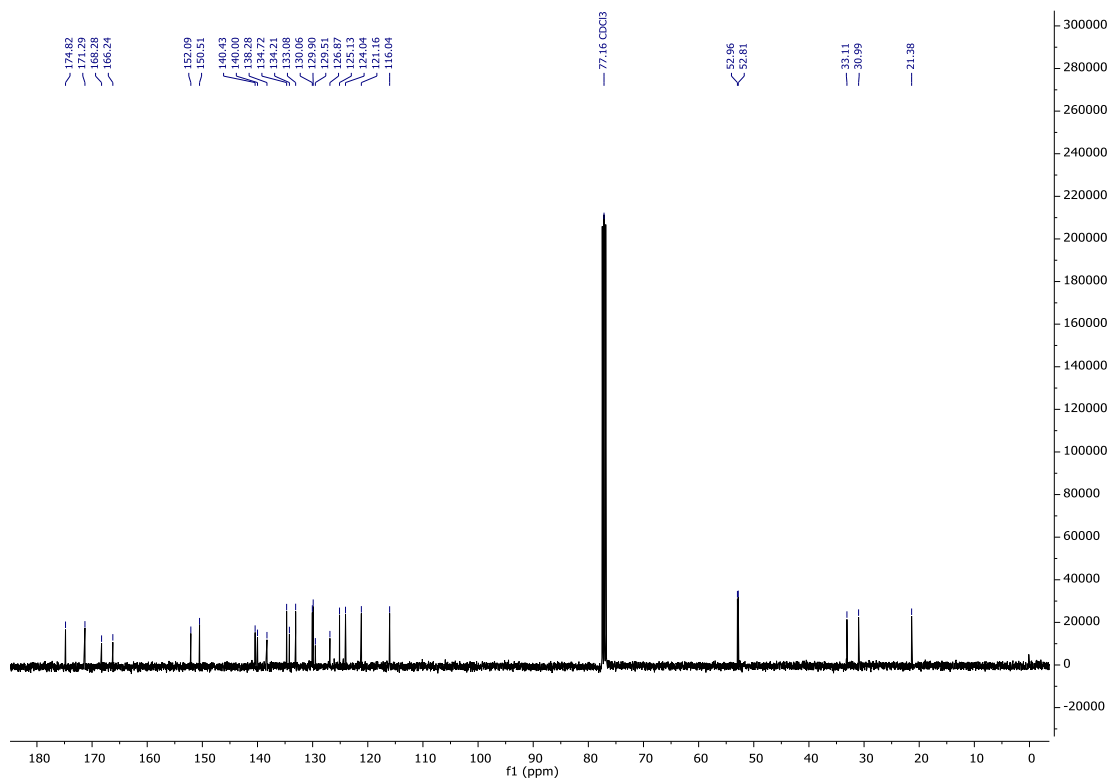


Abbildung 241:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-4,8-dioxo-3,9-dioxo-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclonaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**101a**).

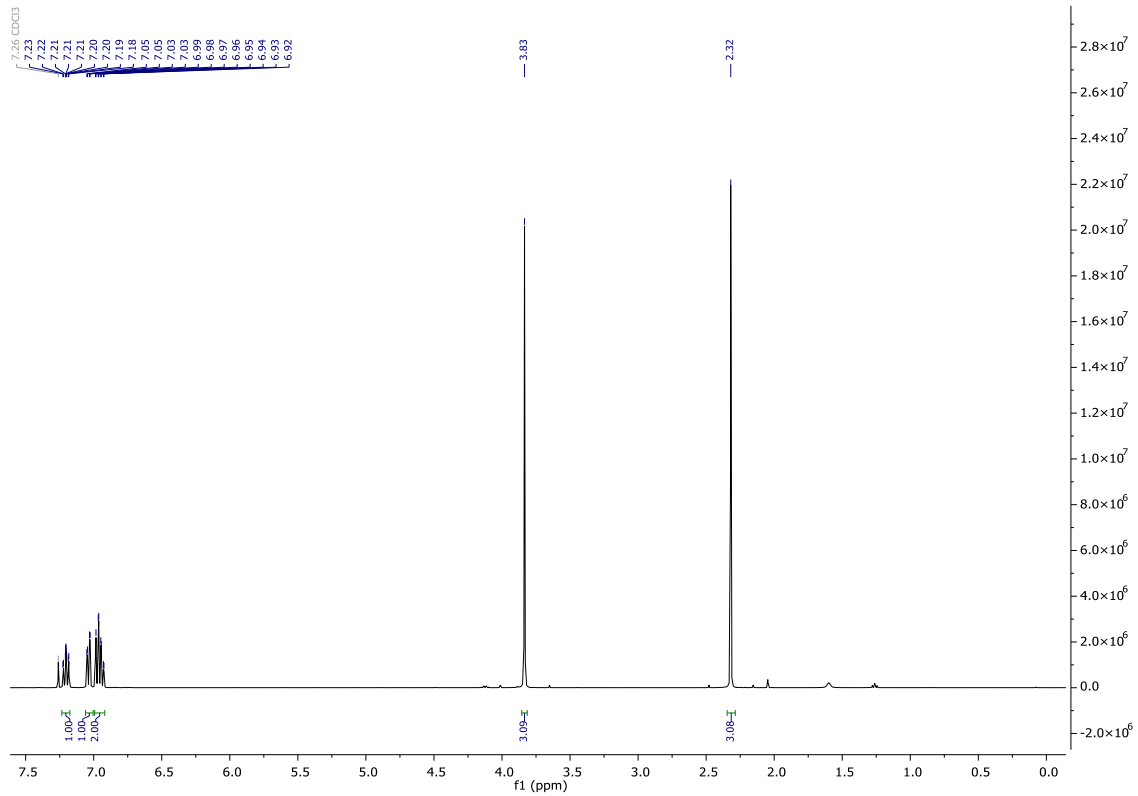


Abbildung 242:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Methoxyphenylacetat (**104a**).

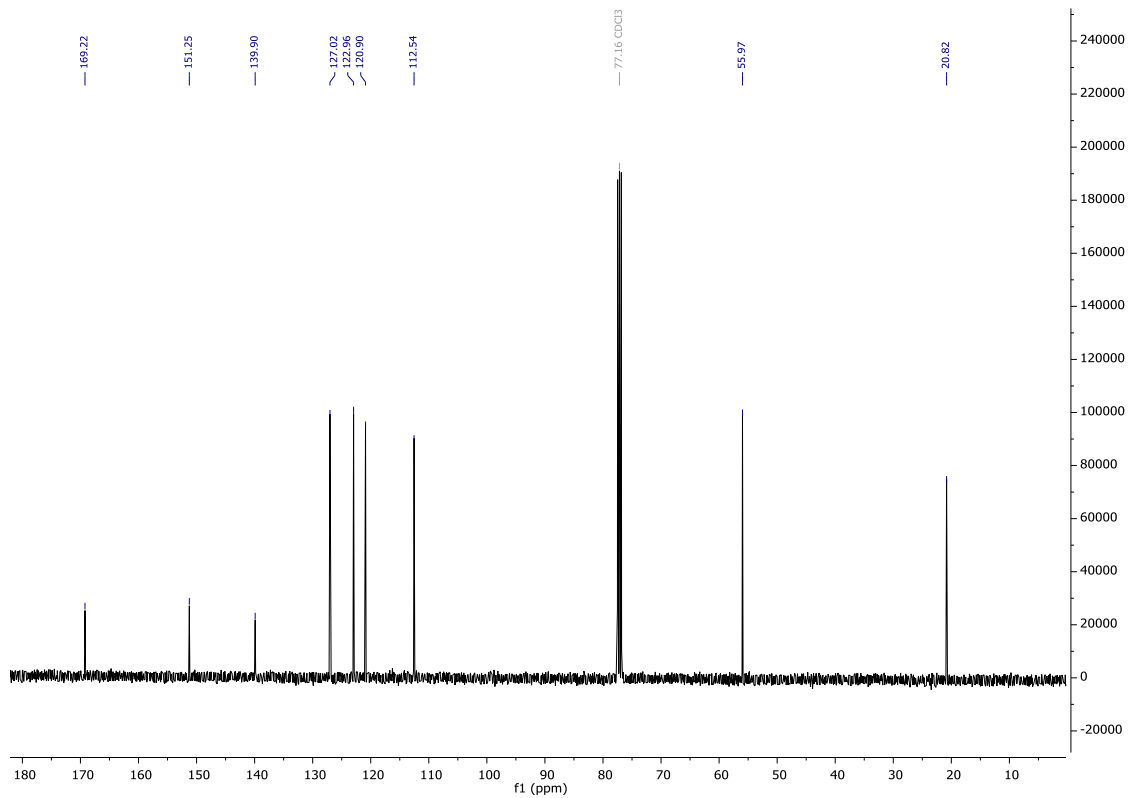
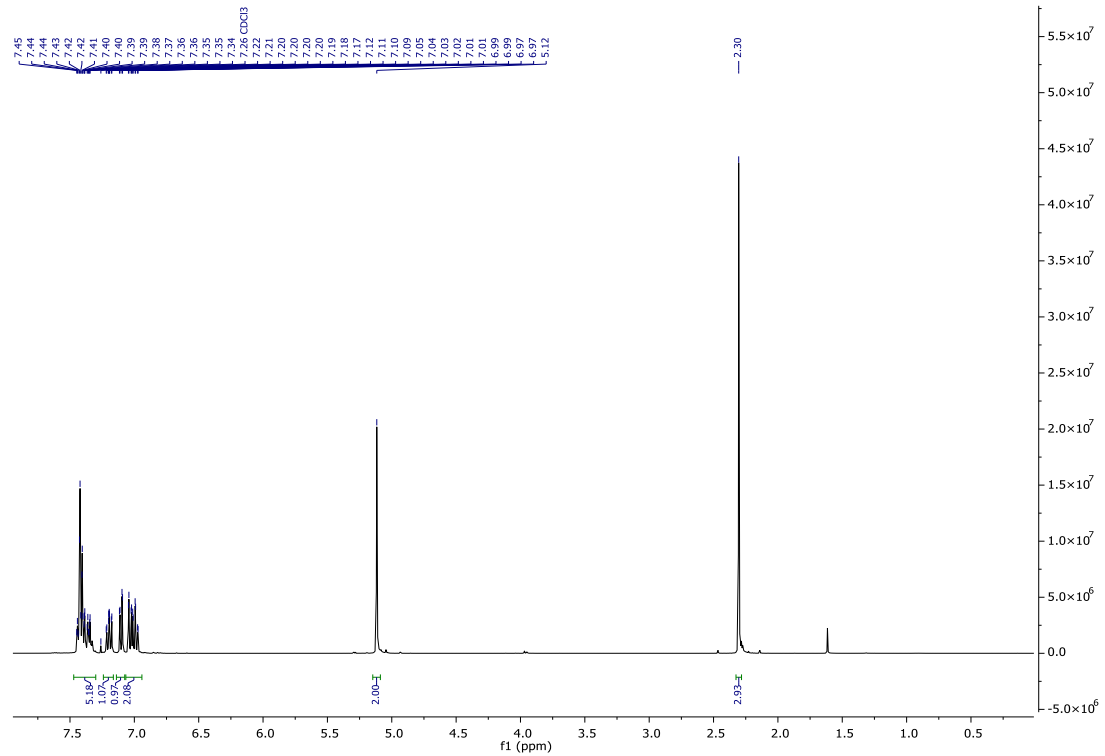
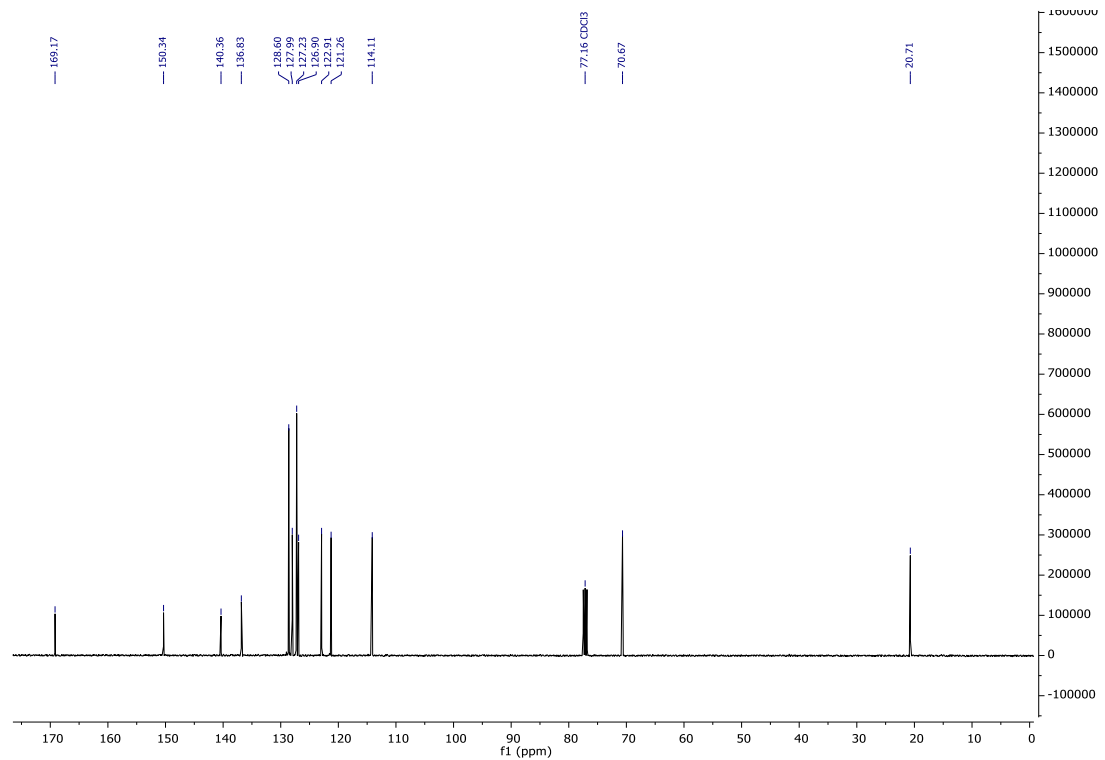
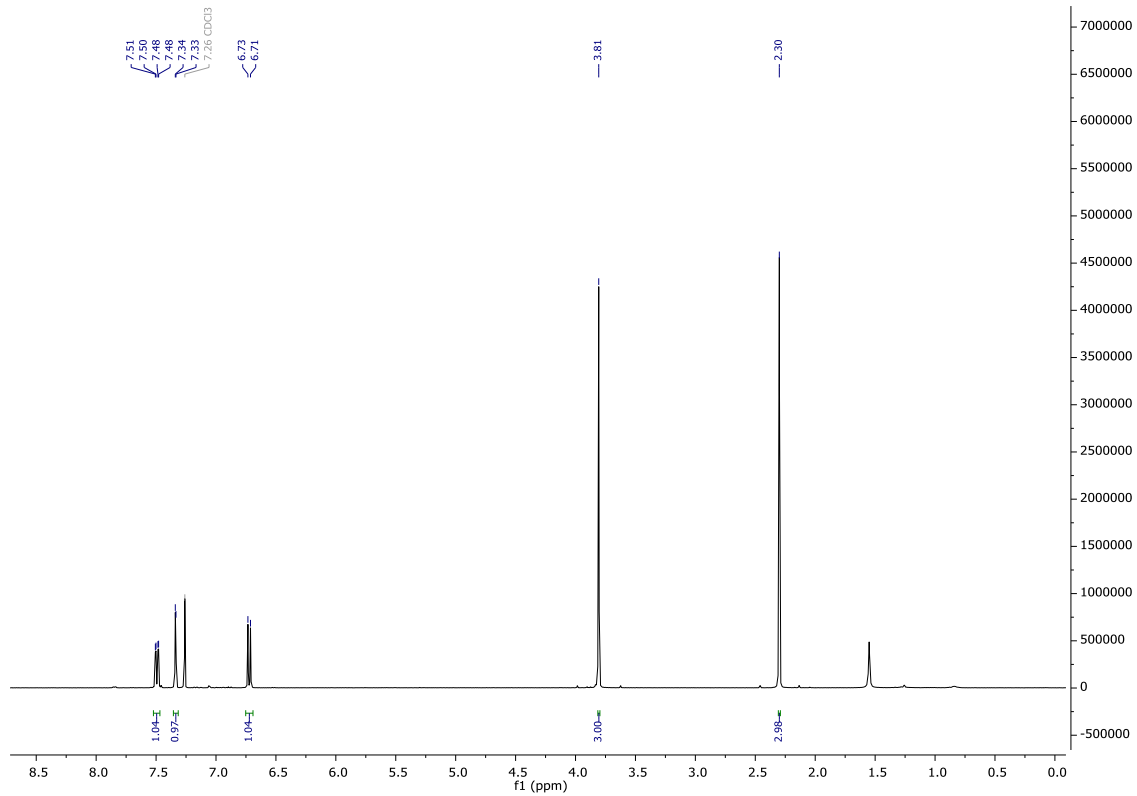
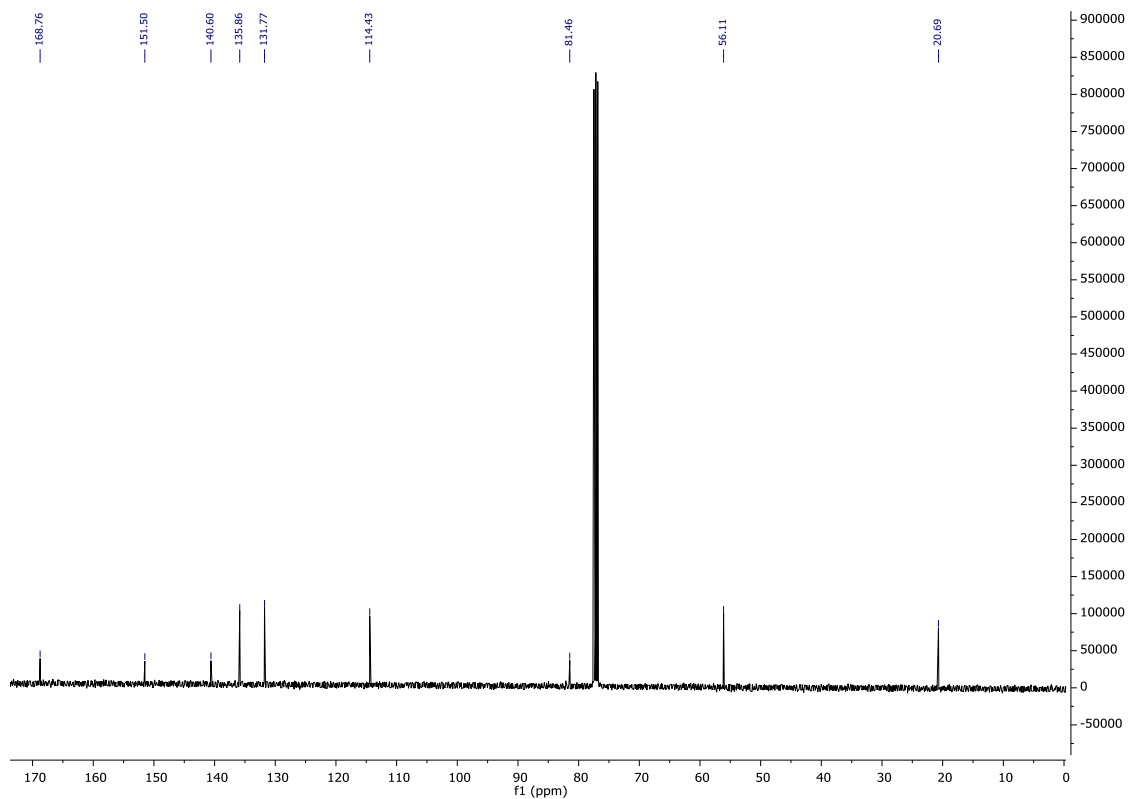


Abbildung 243:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Methoxyphenylacetat (**104a**).

Abbildung 244: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 2-(benzyloxy)phenylacetat (104b).Abbildung 245: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 2-(benzyloxy)phenylacetat (104b).

Abbildung 246:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-methoxyphenylacetat (**105a**).Abbildung 247:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-methoxyphenylacetat (**105a**).

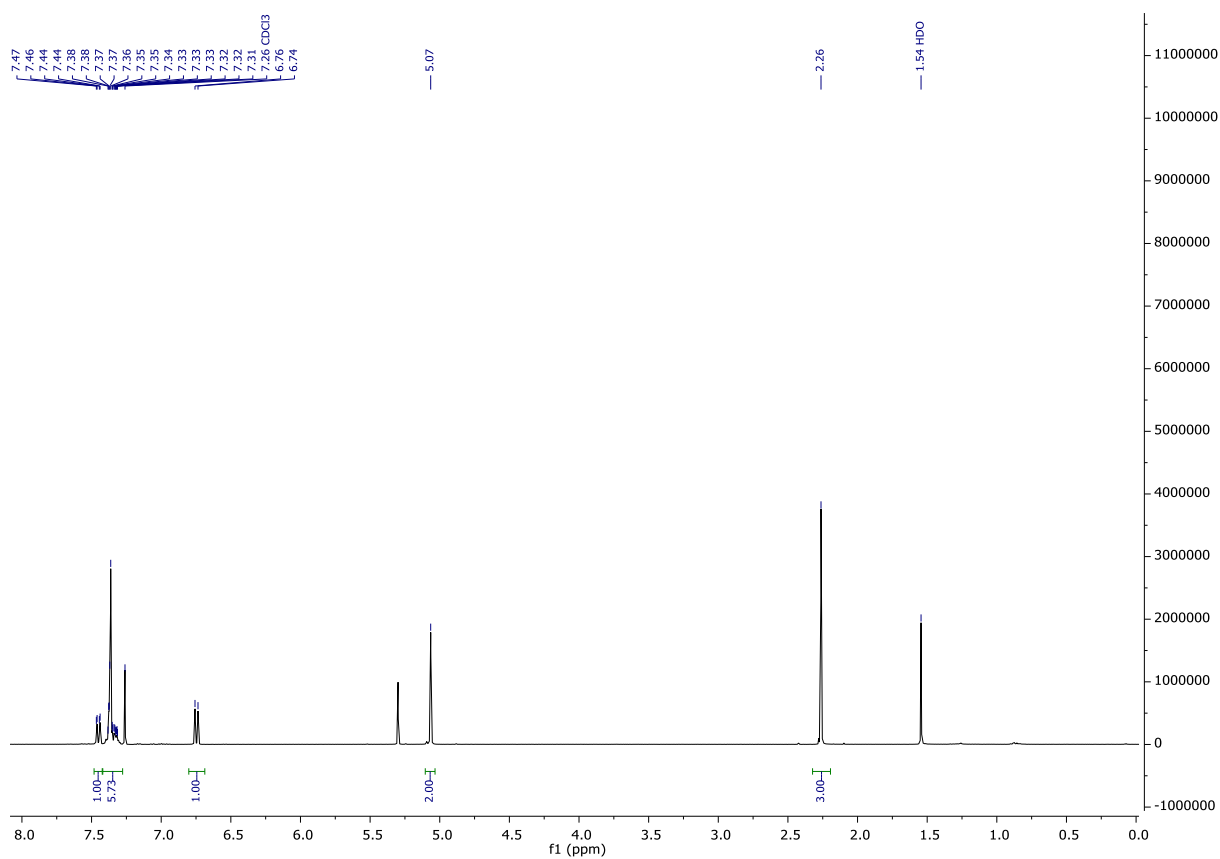


Abbildung 248:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-5-iodphenylacetat (**105b**).

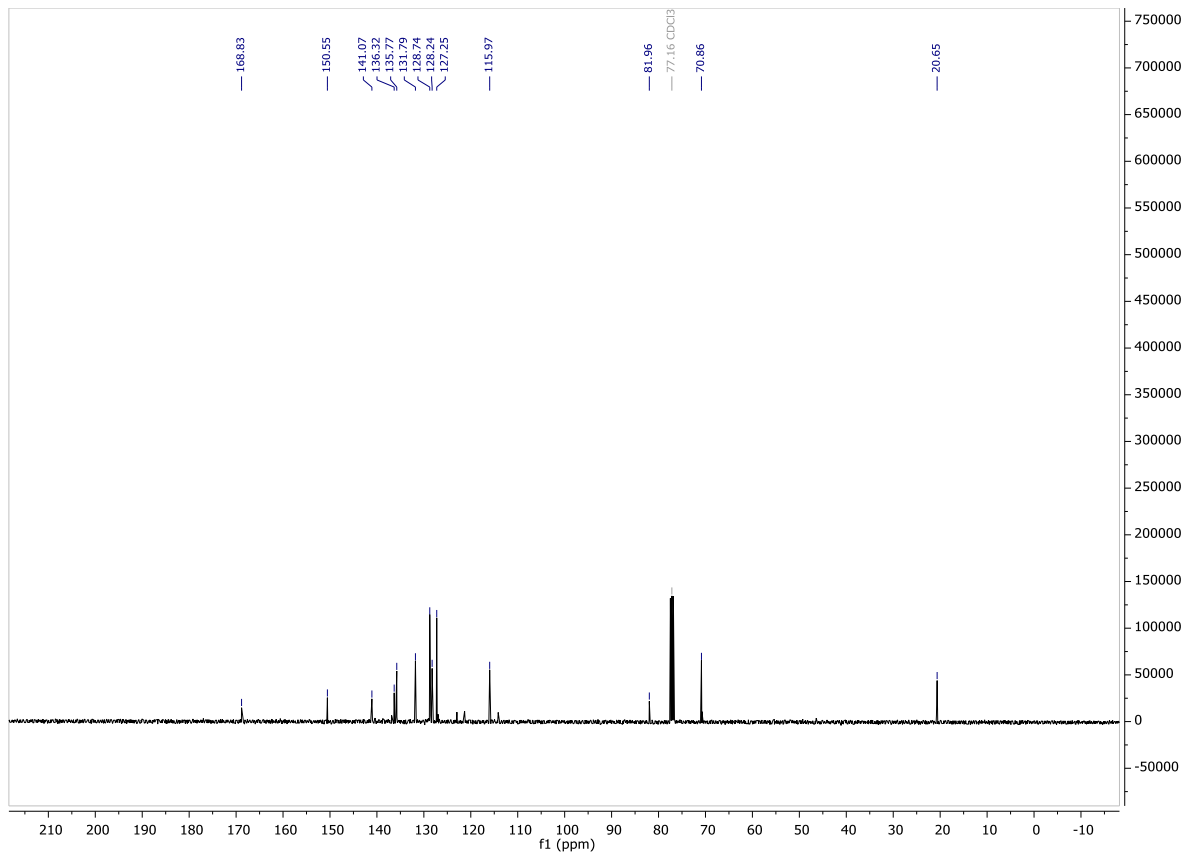


Abbildung 249:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-5-iodphenylacetat (**105b**).

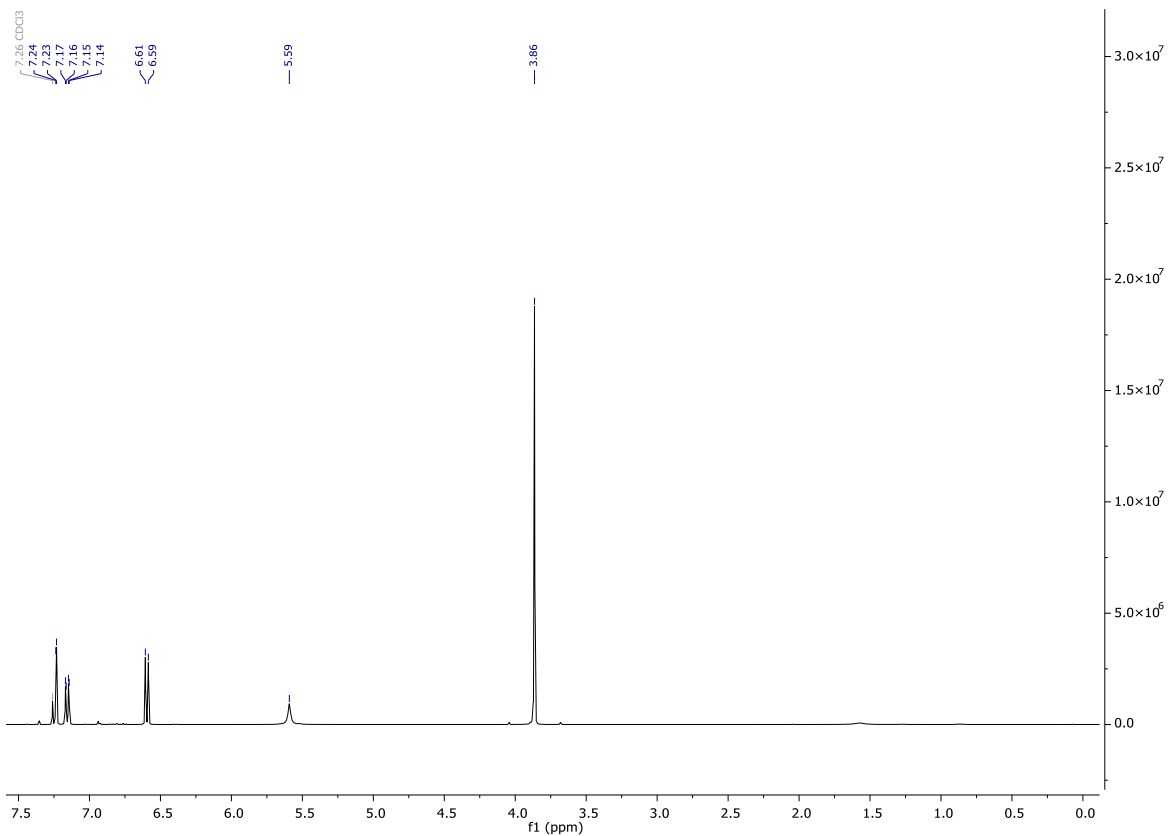


Abbildung 250:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-methoxyphenol (**106a**).



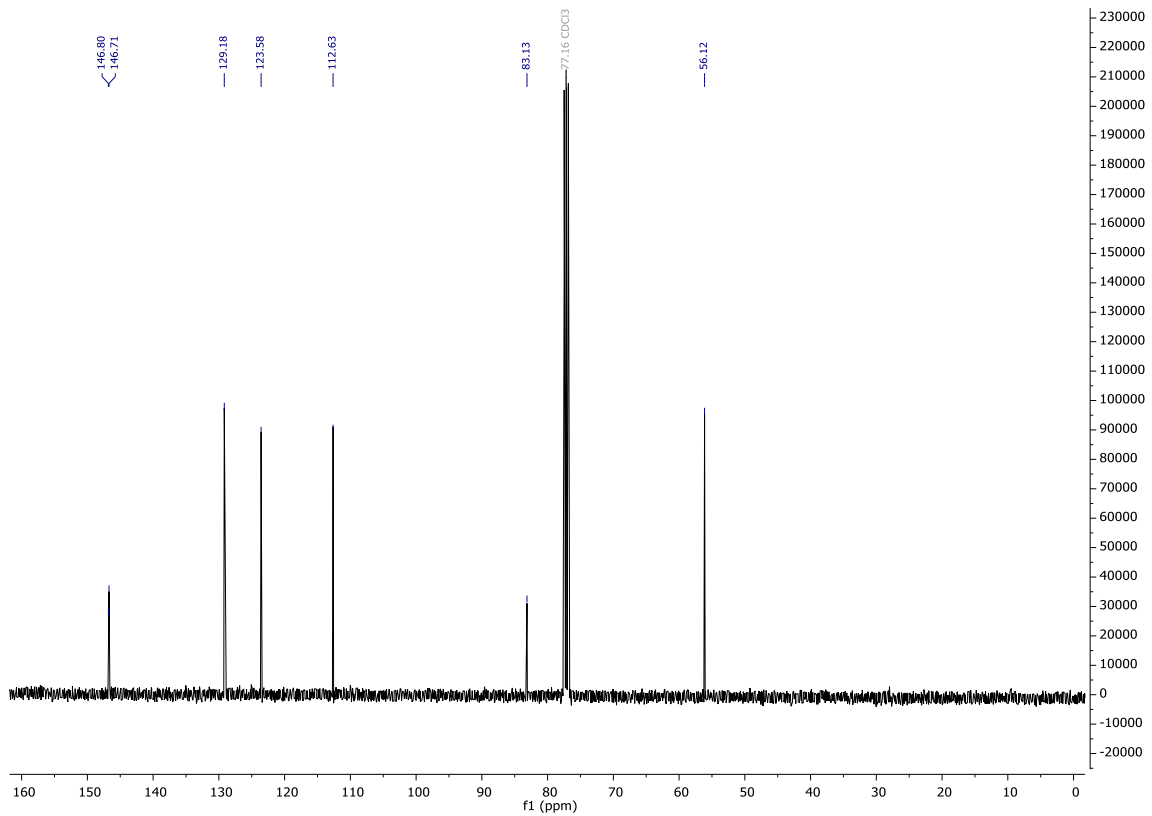


Abbildung 251:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-methoxyphenol (106a).

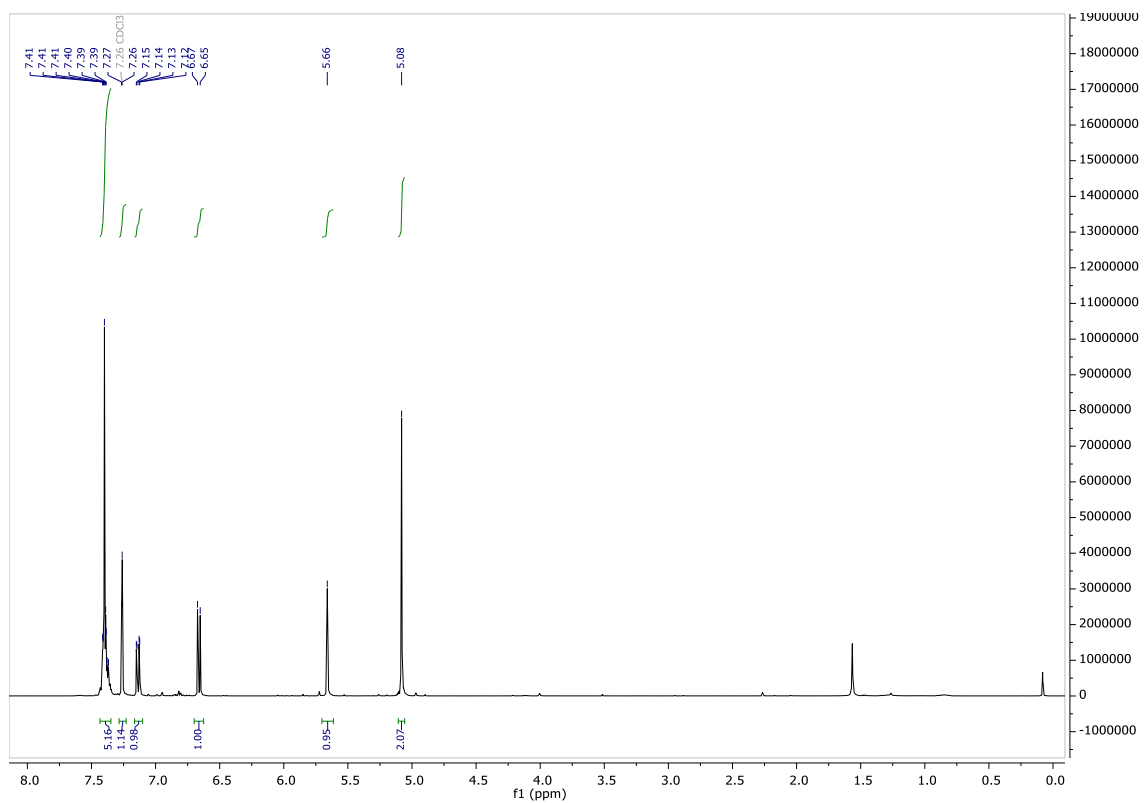


Abbildung 252:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-5-iodphenol (106b).

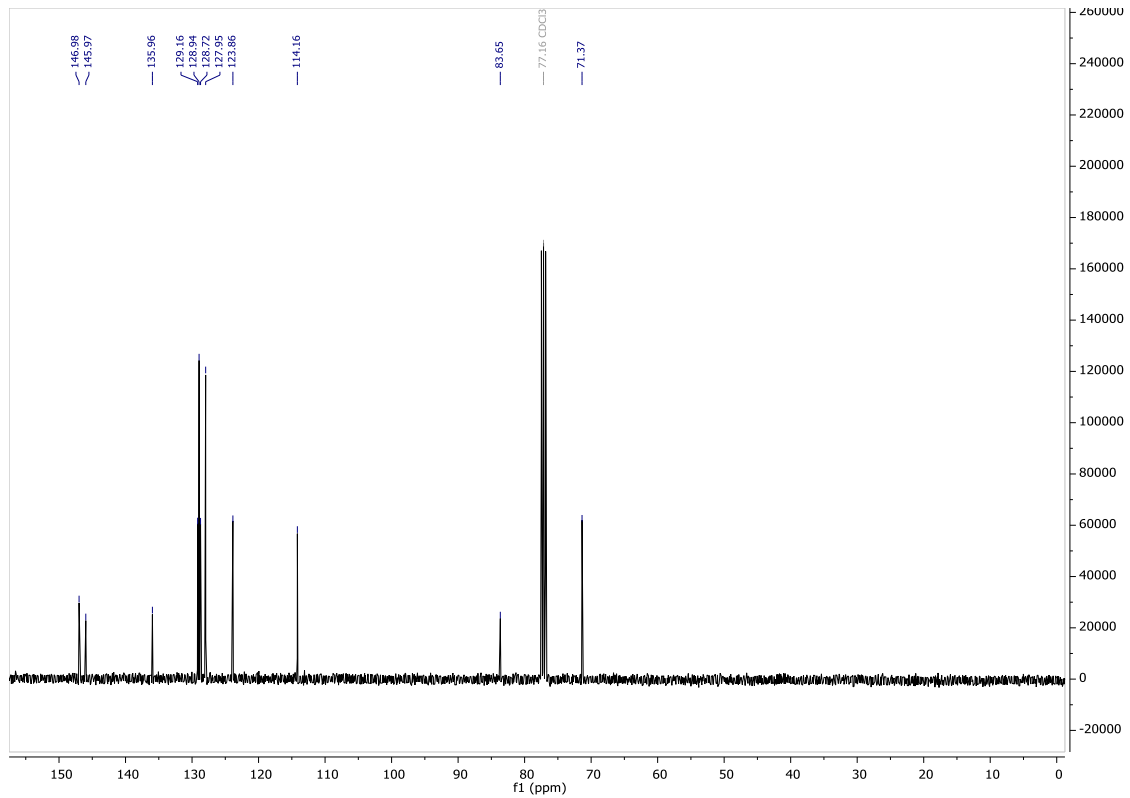


Abbildung 253:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-5-iodphenol (**106b**).

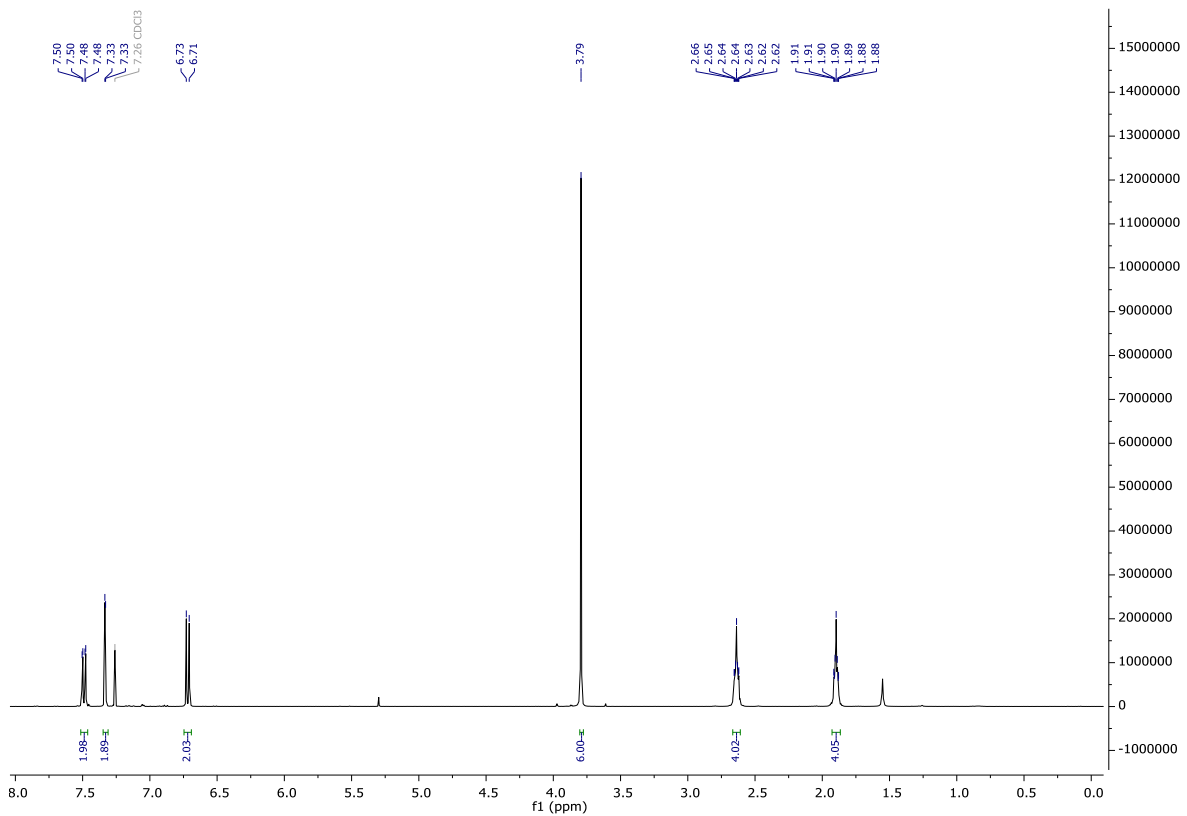
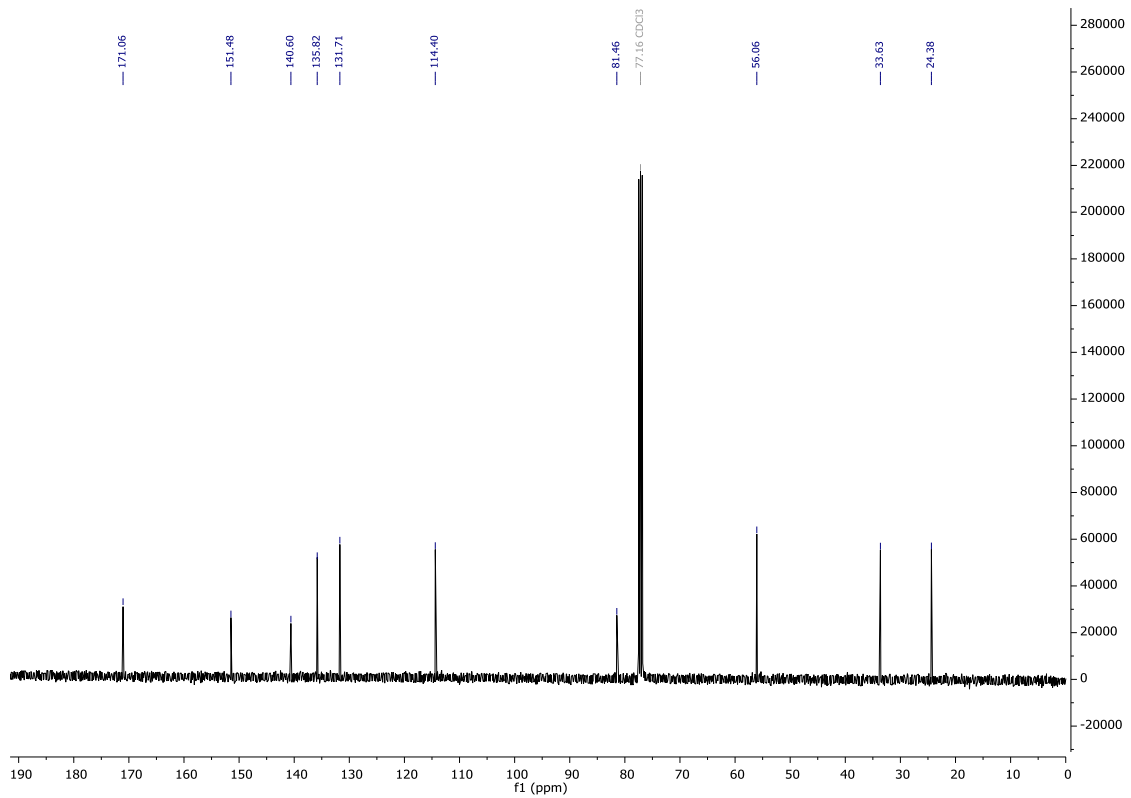
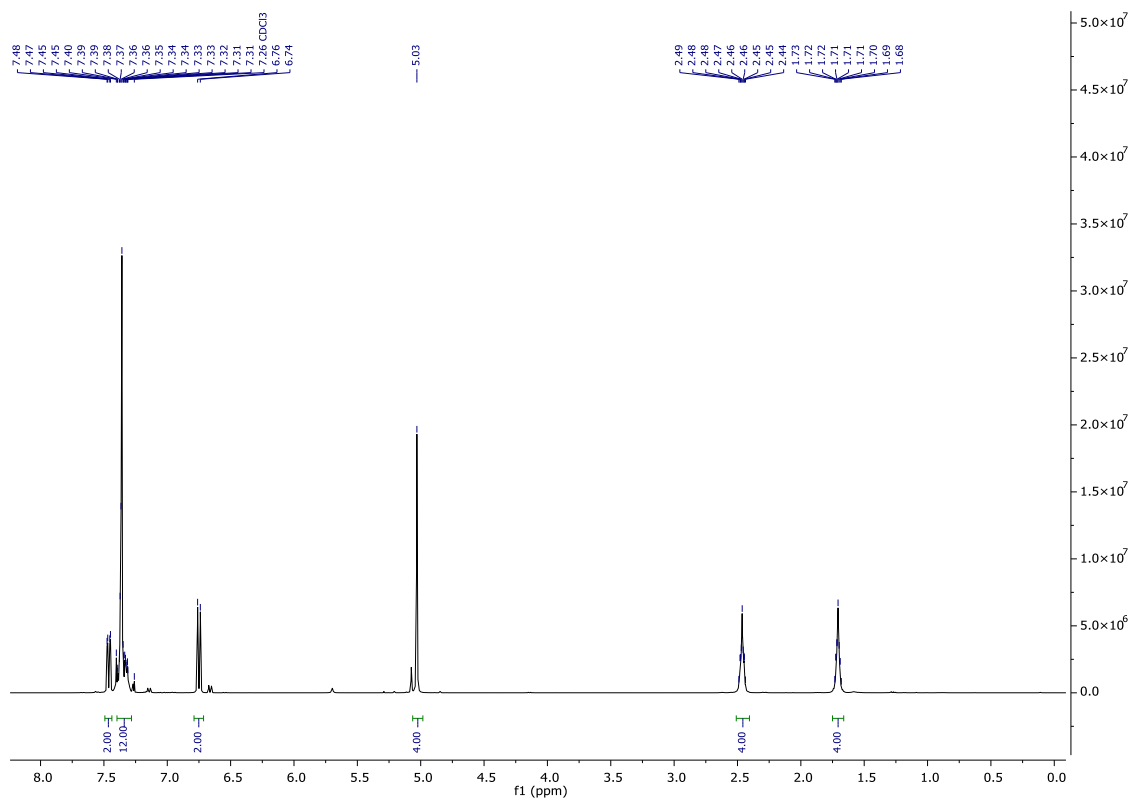


Abbildung 254:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(5-iod-2-methoxyphenyl)adipat (**107a**).

Abbildung 255:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(5-iodo-2-methoxyphenyl)adipat (**107a**).Abbildung 256:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-iodophenyl)adipat (**107b**).

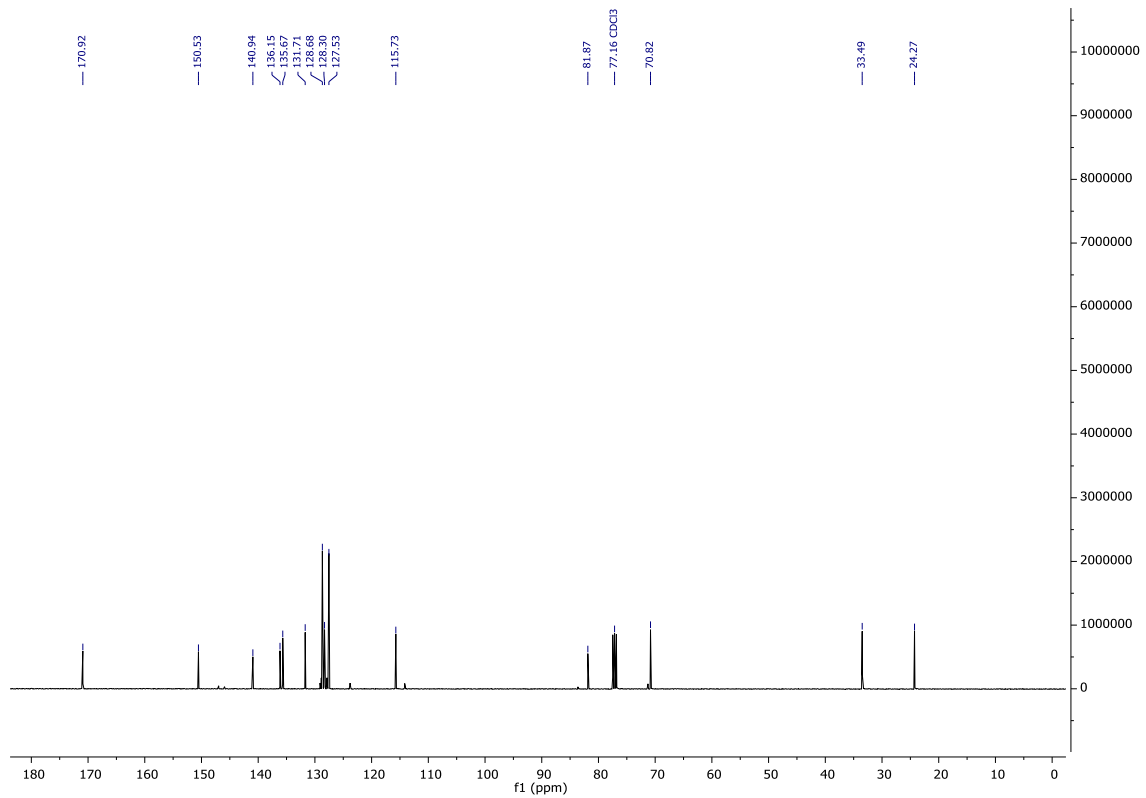


Abbildung 257:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-iodphenyl)adipat (**107b**).

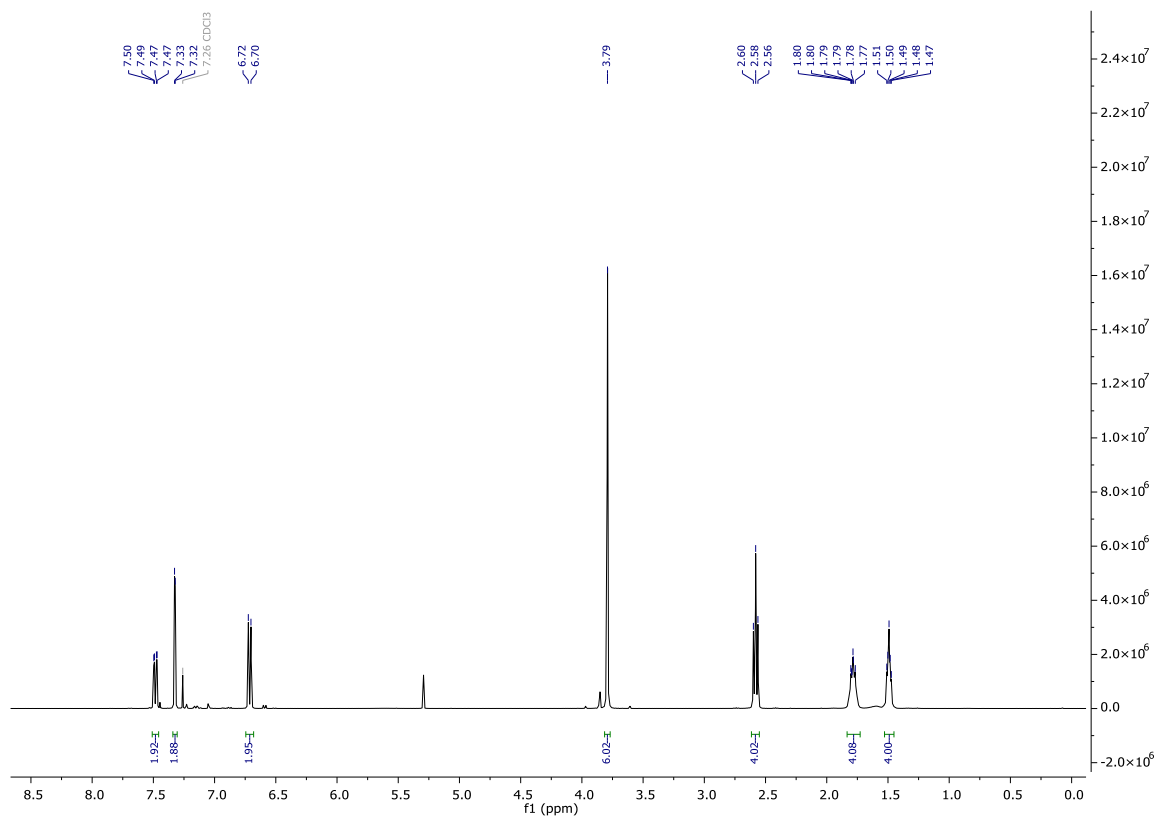


Abbildung 258:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(5-iod-2-methoxyphenyl)octanedioat (**108a**).

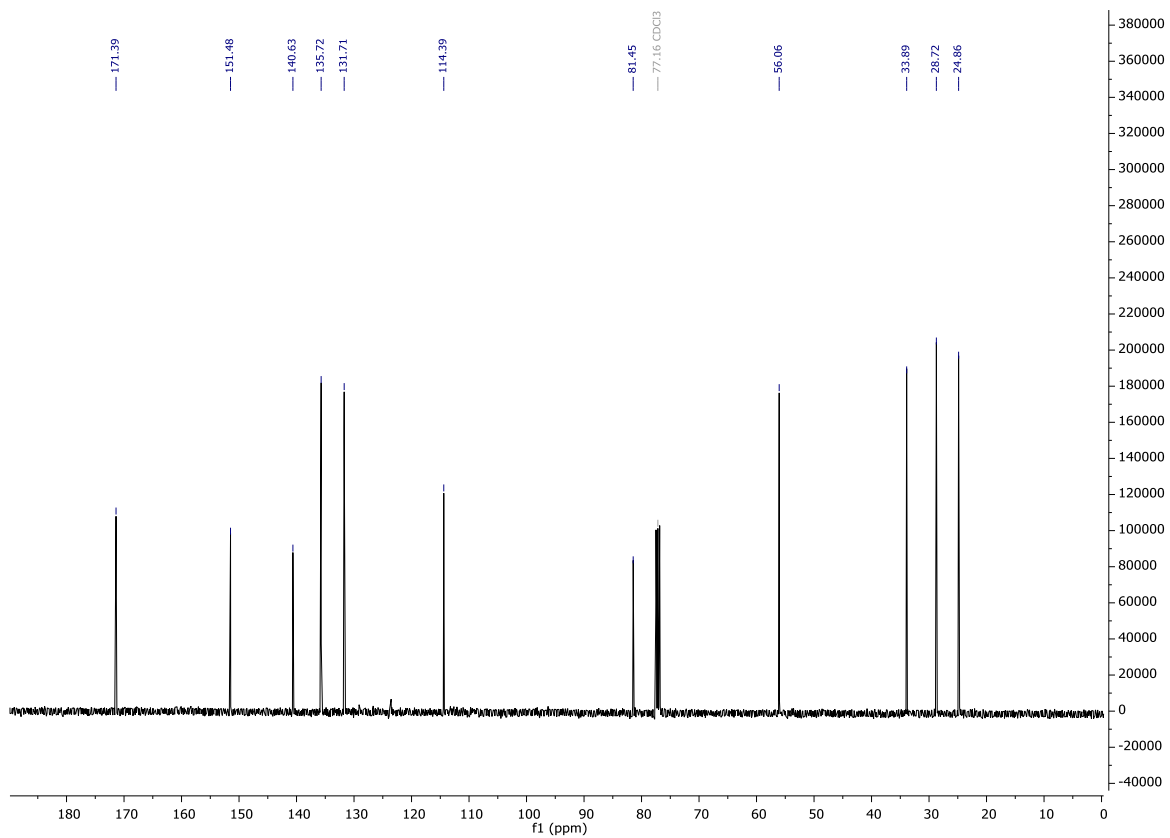


Abbildung 259:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(5-iodo-2-methoxyphenyl)octanedioat (**108a**).

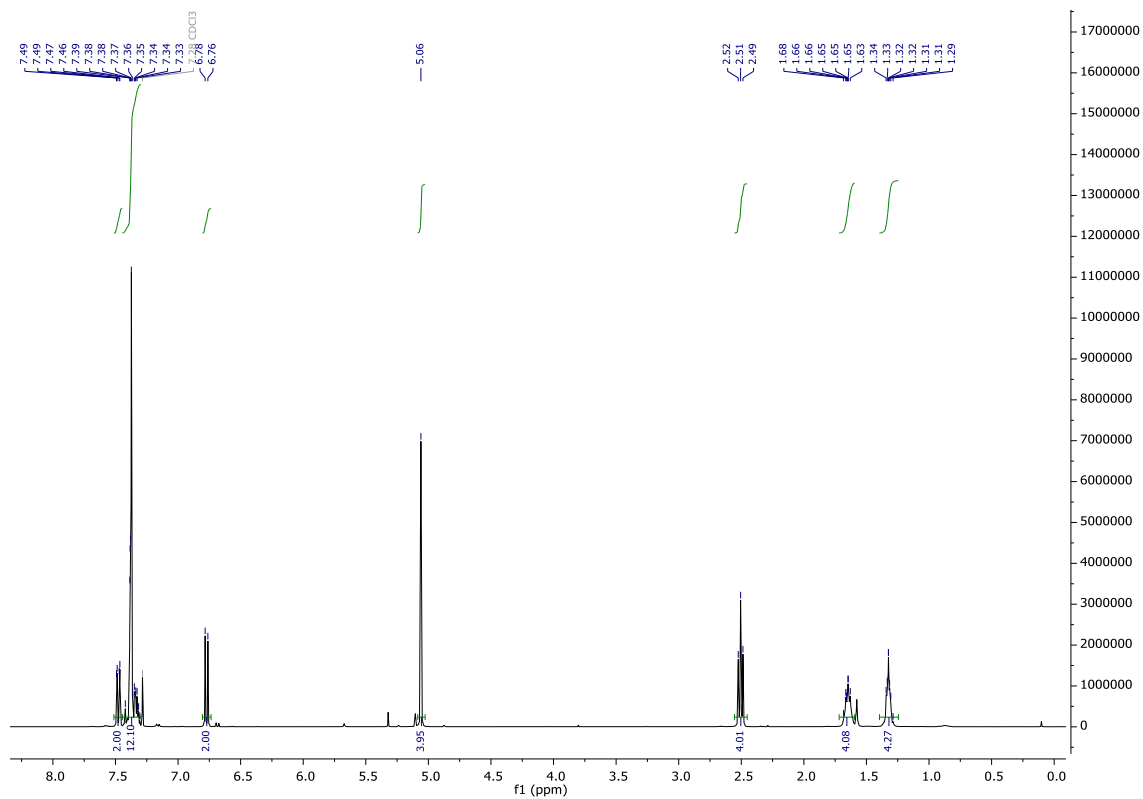


Abbildung 260:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-iodophenyl)octanedioat (**108b**).

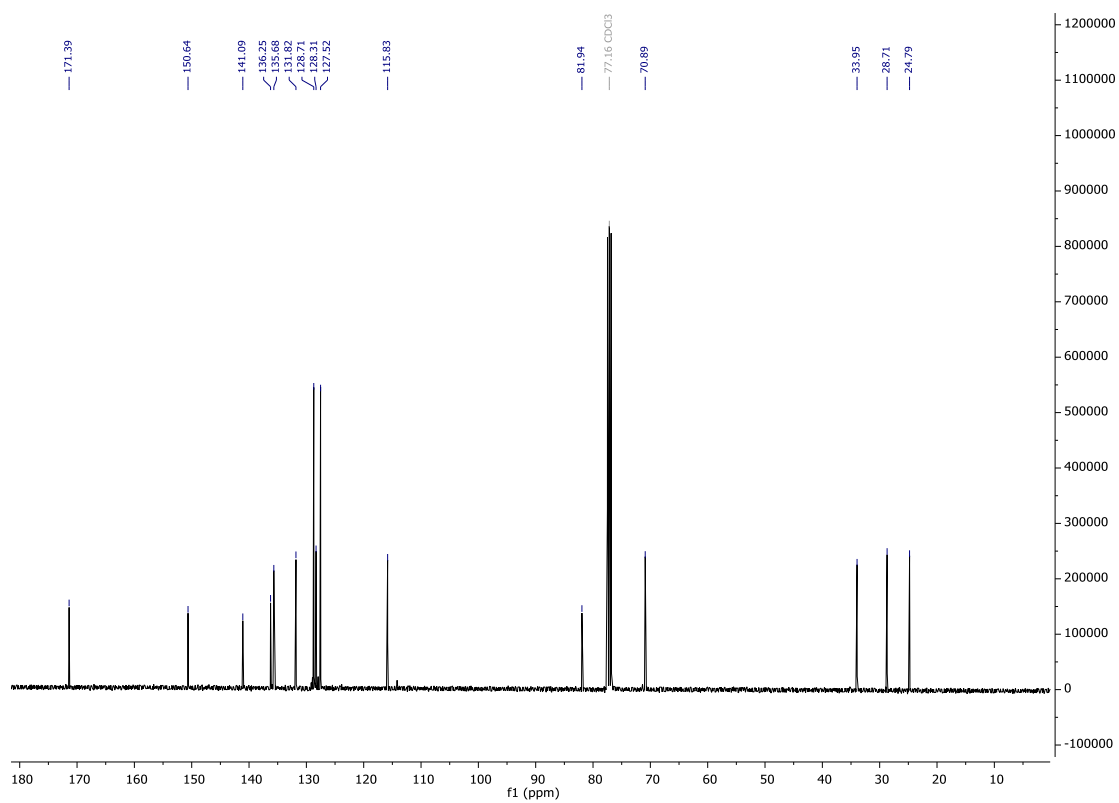


Abbildung 261:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-iodphenyl)octanedioat (**108b**).

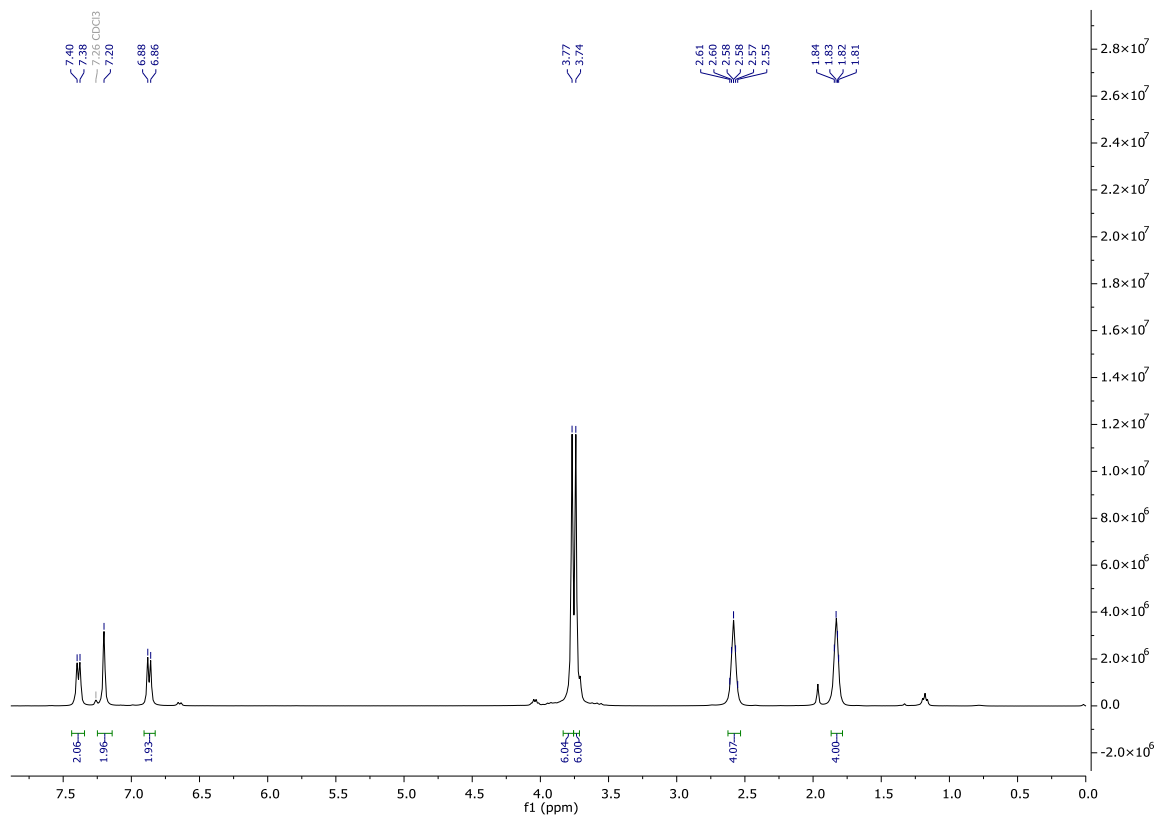


Abbildung 262: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat (**109a**).

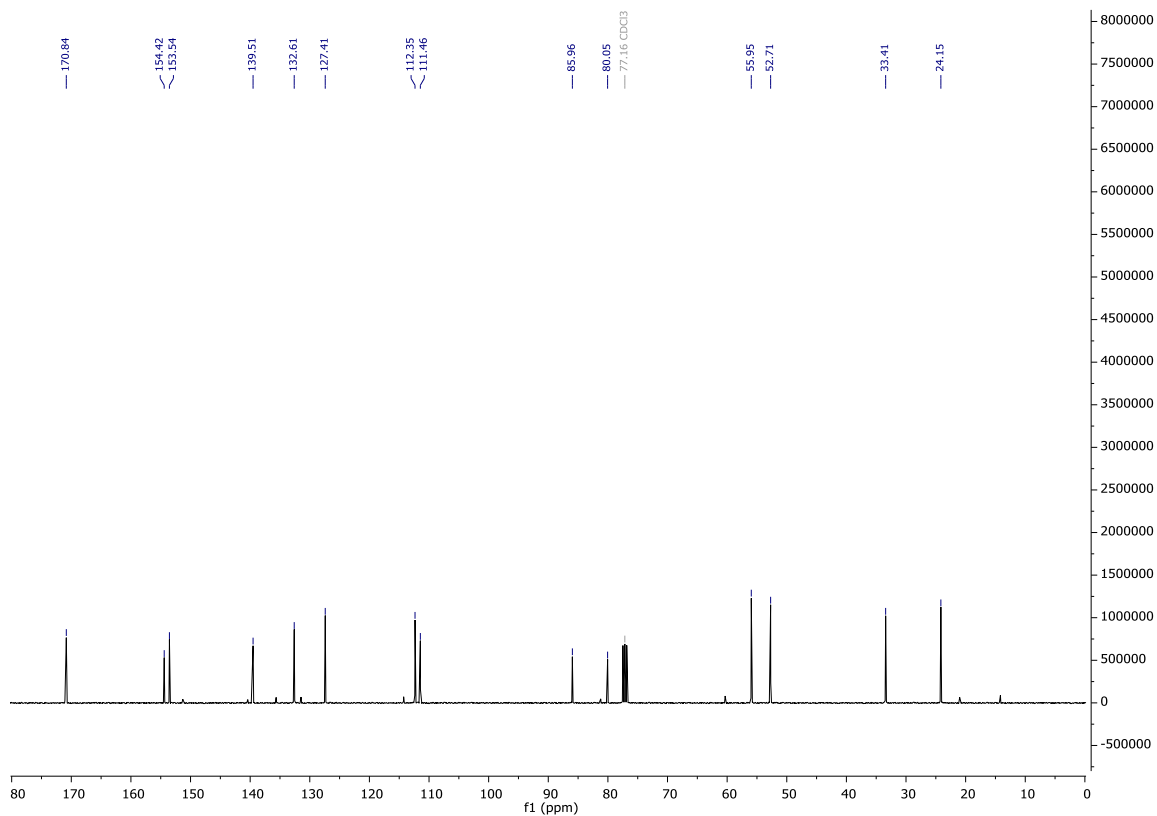


Abbildung 263: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat (**109a**).

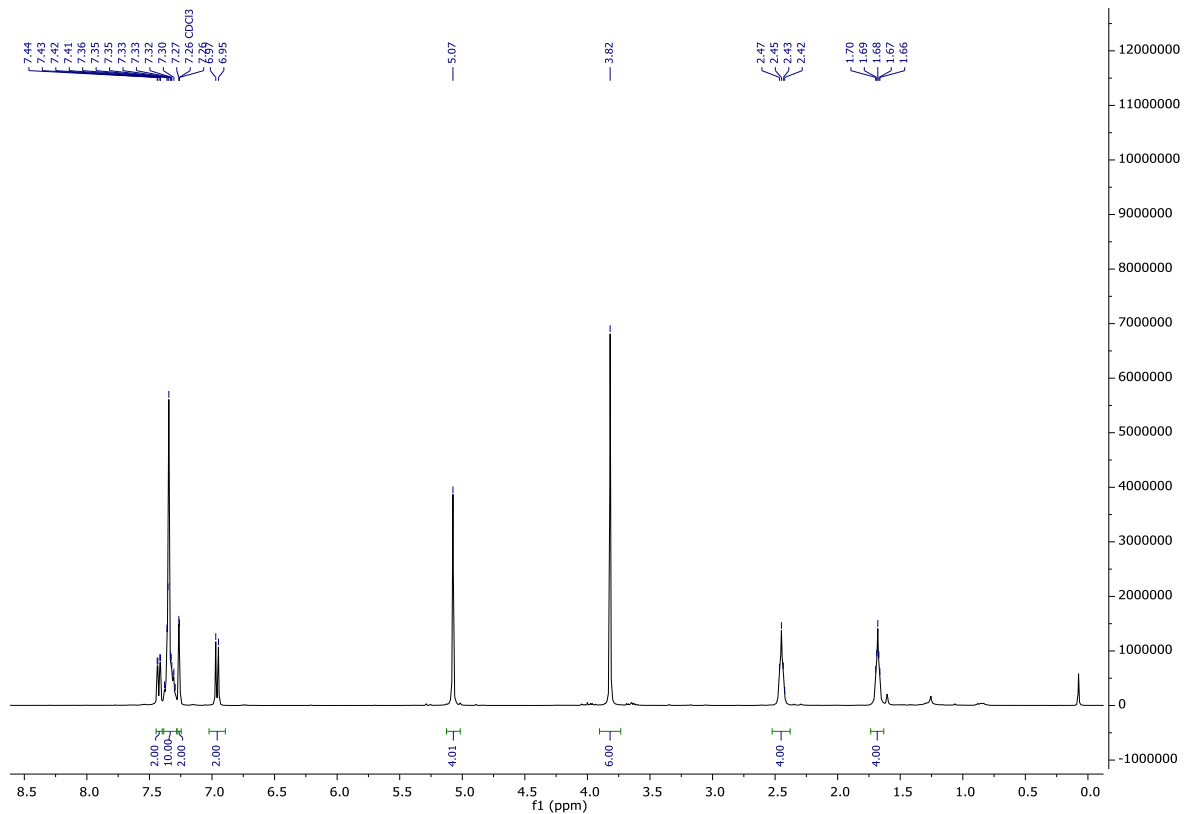


Abbildung 264:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat (**109b**).

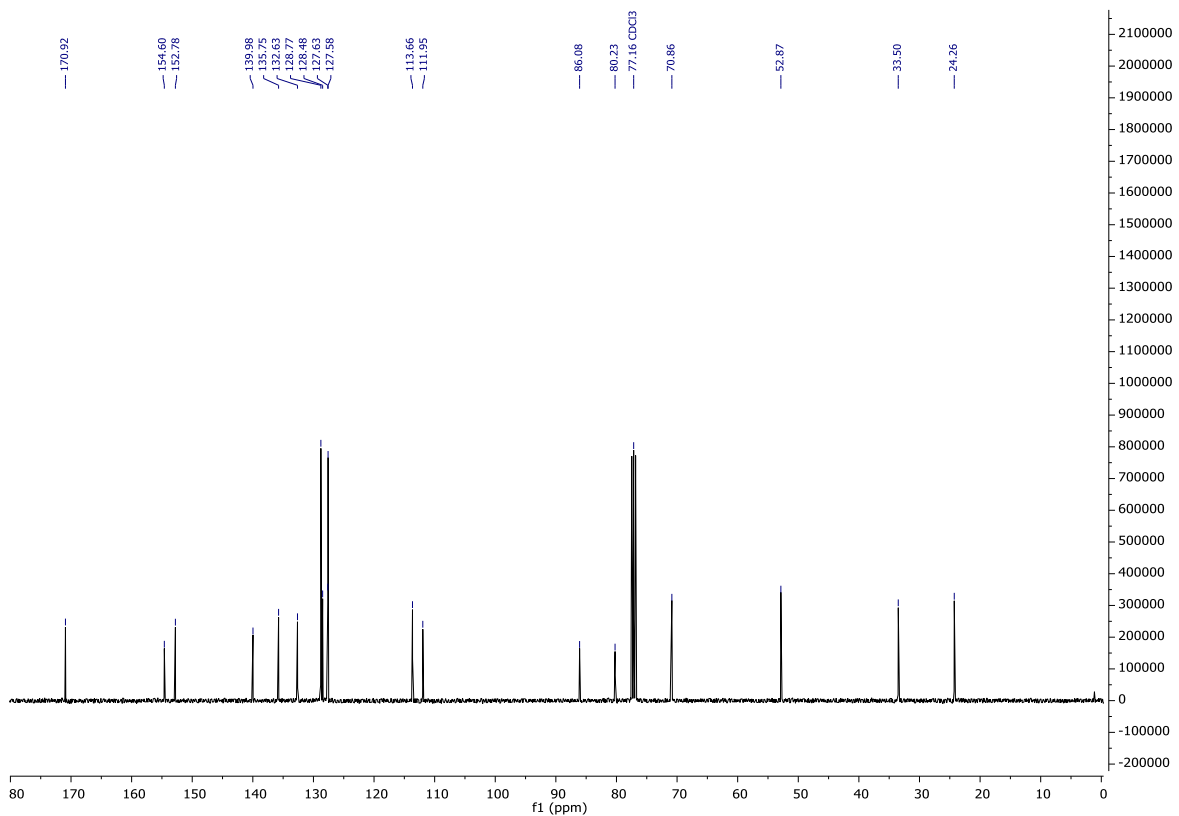


Abbildung 265:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)adipat (**109b**).



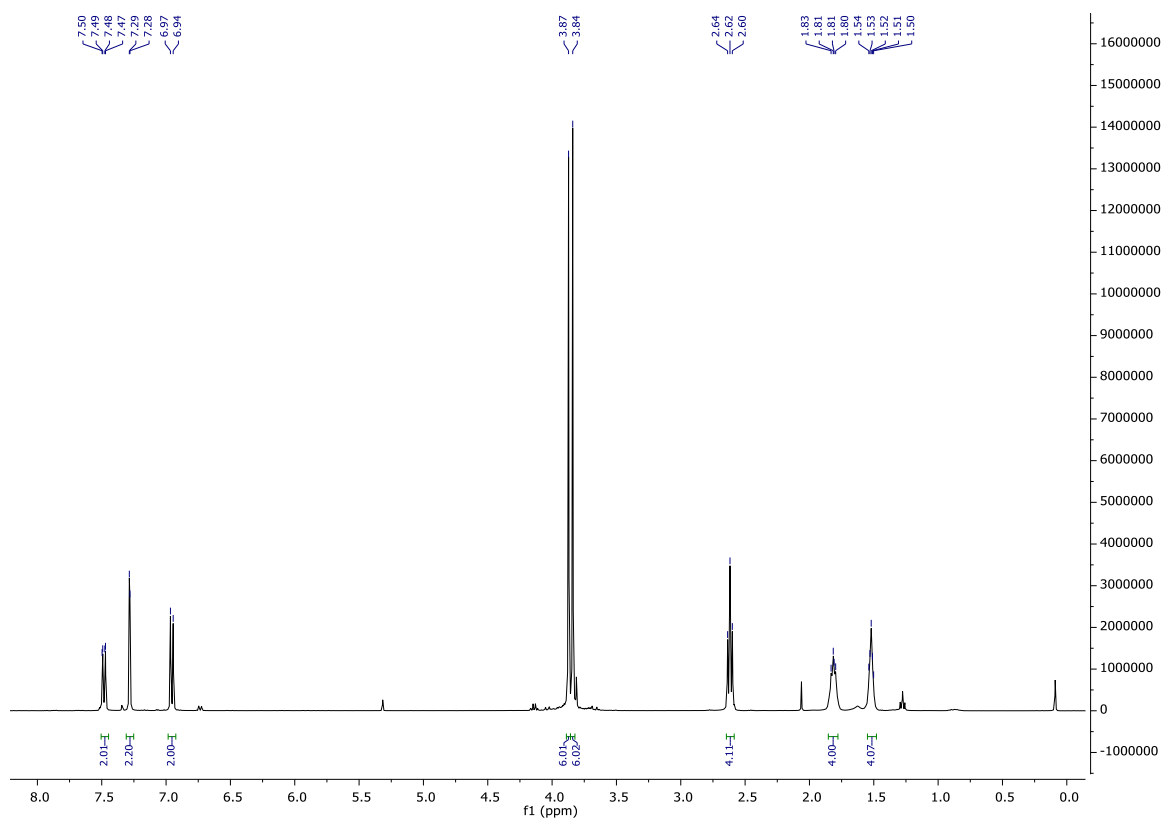


Abbildung 266: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**110a**).

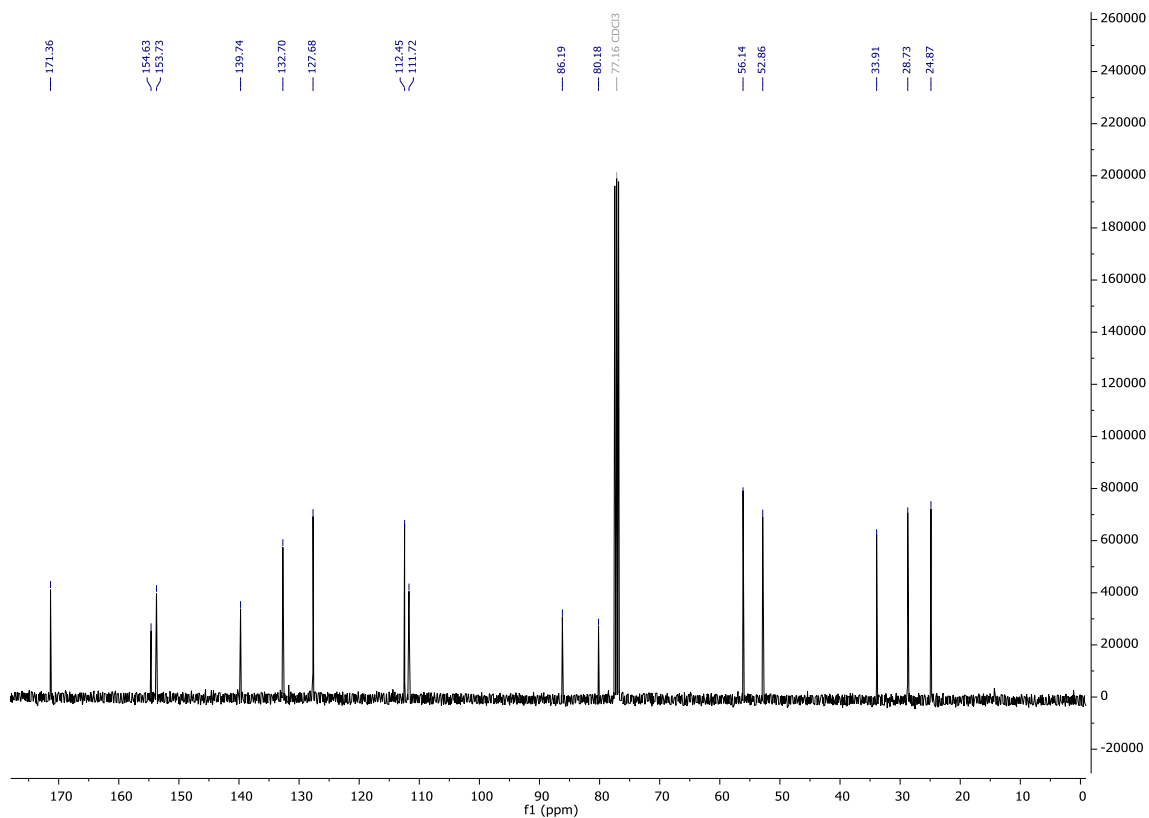


Abbildung 267: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(2-methoxy-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**110a**).

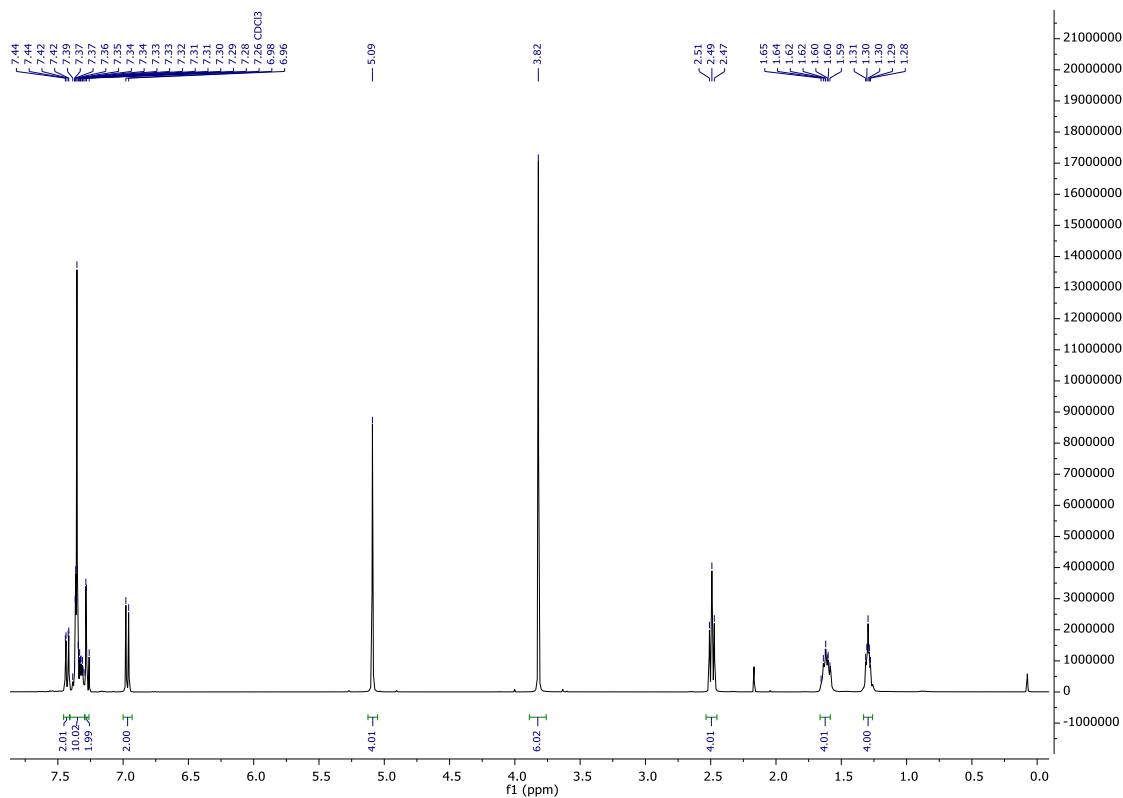


Abbildung 268: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**110b**).

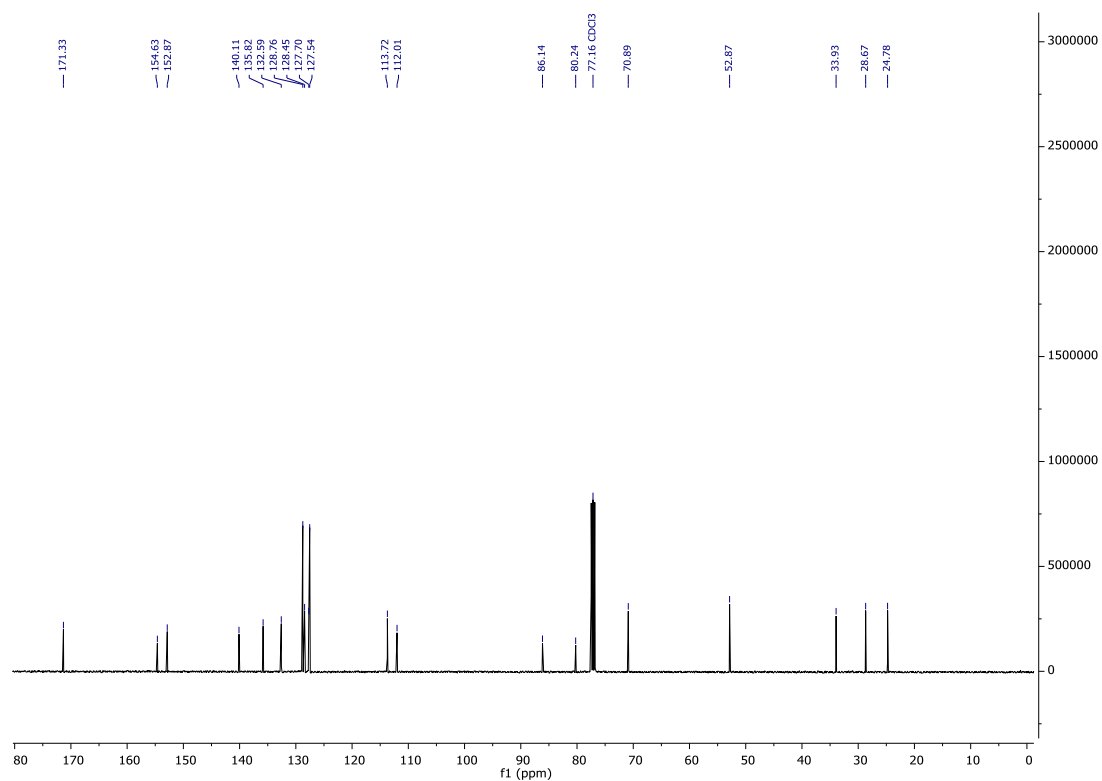


Abbildung 269: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Bis(2-(benzyloxy)-5-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**110b**).

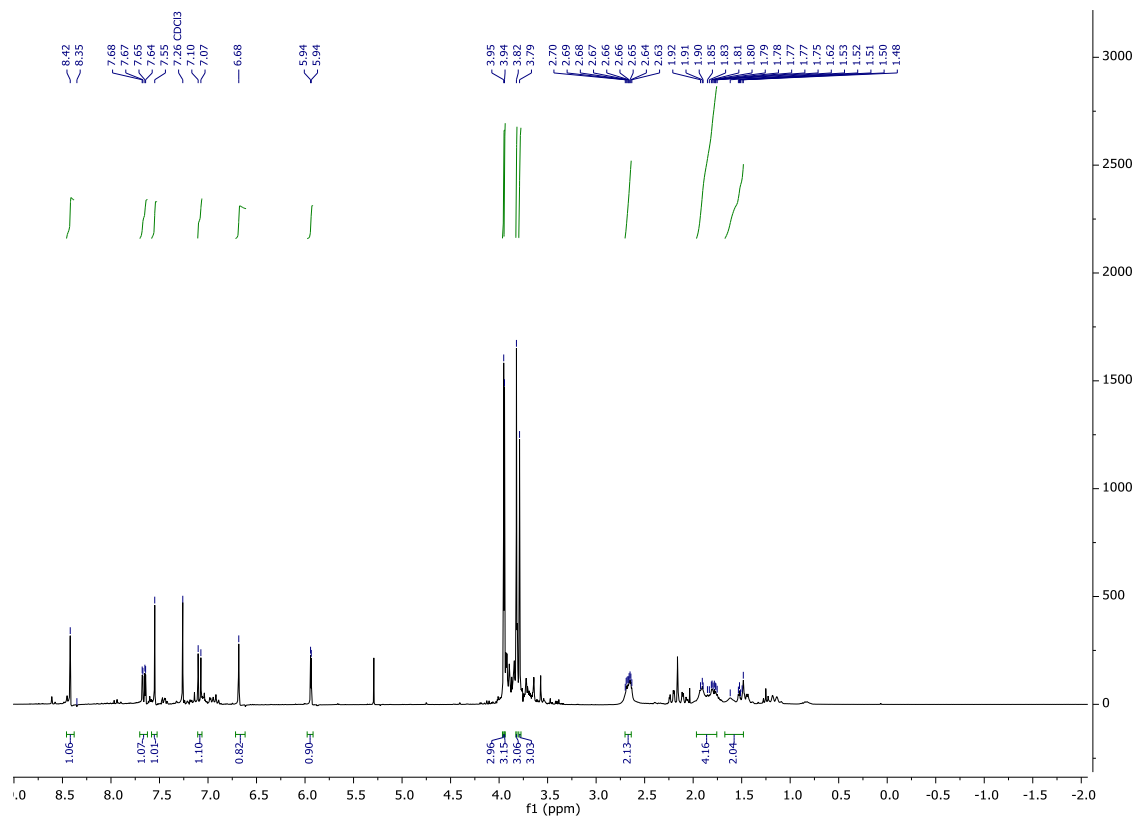


Abbildung 270:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1<sup>7</sup>,2<sup>4</sup>-dimethoxy-4,9-dioxo-3,10-dioxo-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**111a**).

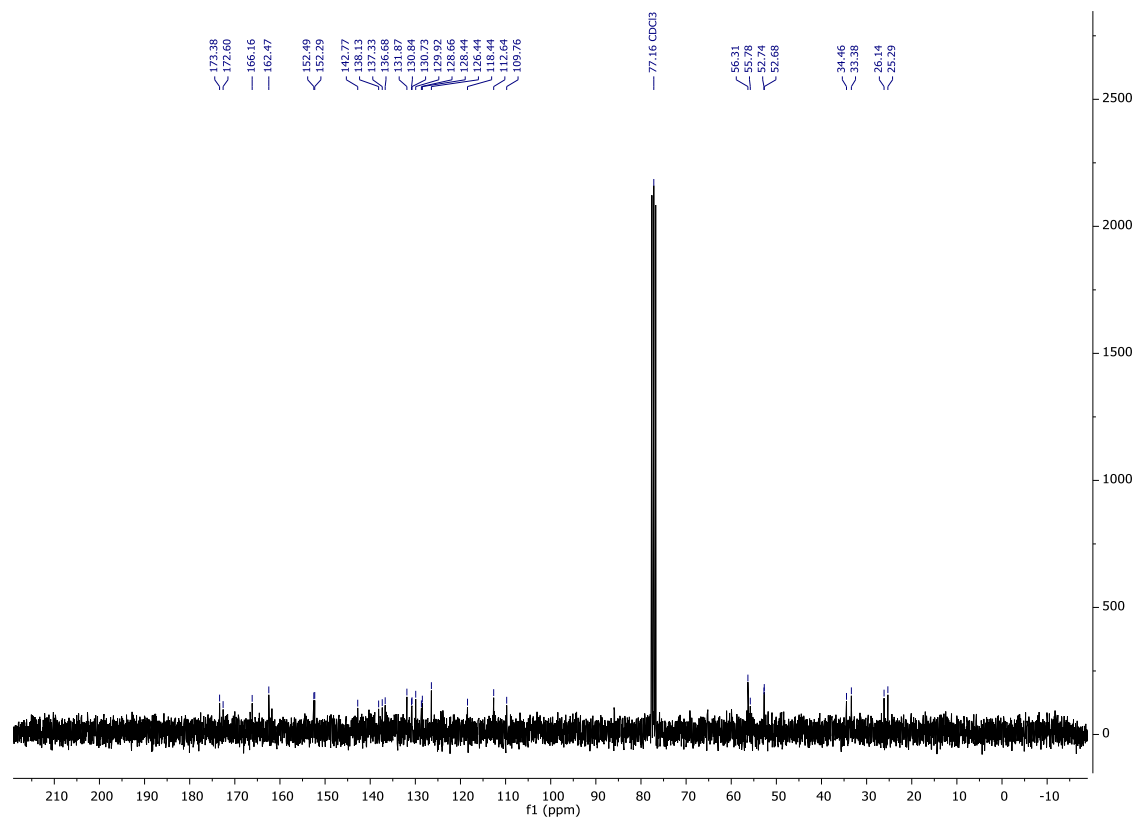


Abbildung 271:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1<sup>7</sup>,2<sup>4</sup>-dimethoxy-4,9-dioxo-3,10-dioxo-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**111a**).

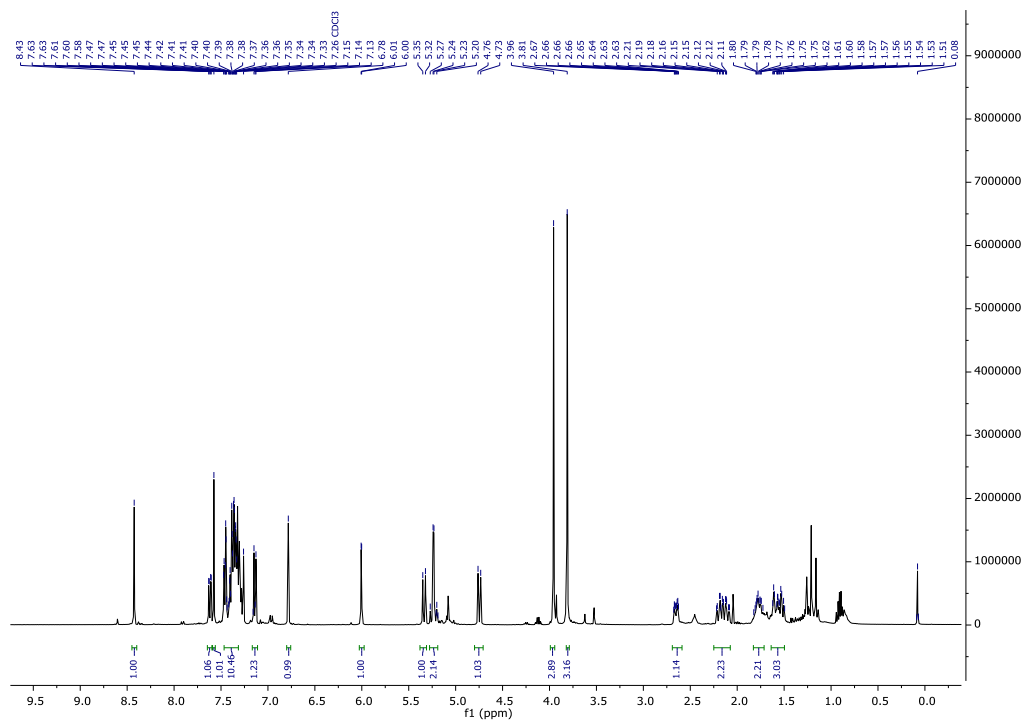


Abbildung 272:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-17,24-bis(benzyloxy)-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-12,13-dicarboxylat (**112a**).

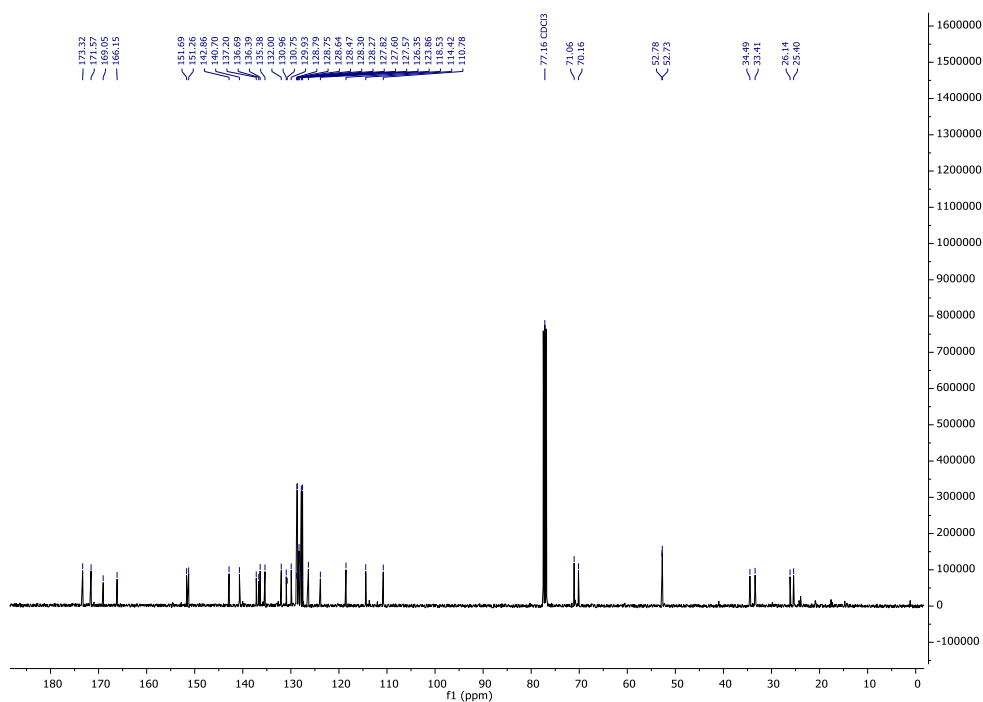


Abbildung 273:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-17,24-bis(benzyloxy)-4,9-dioxo-3,10-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-12,13-dicarboxylat (**112a**).

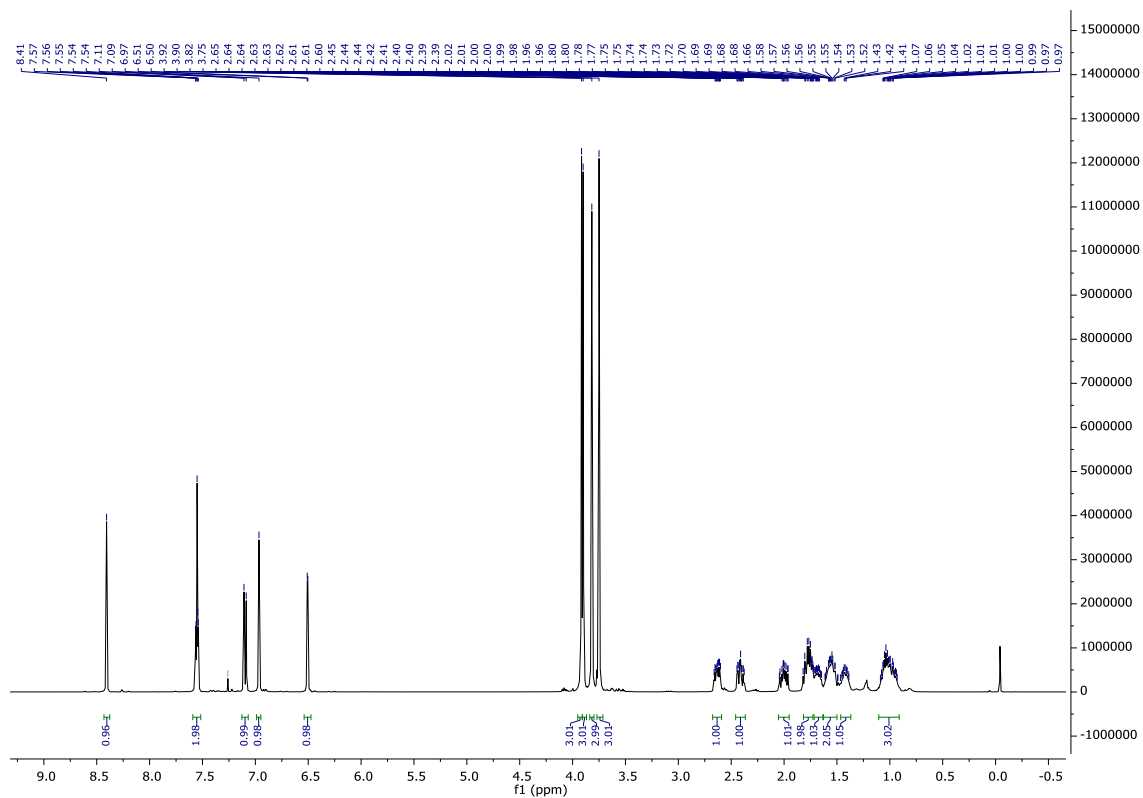


Abbildung 274:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1<sup>7</sup>,2<sup>4</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo dodecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**113a**).

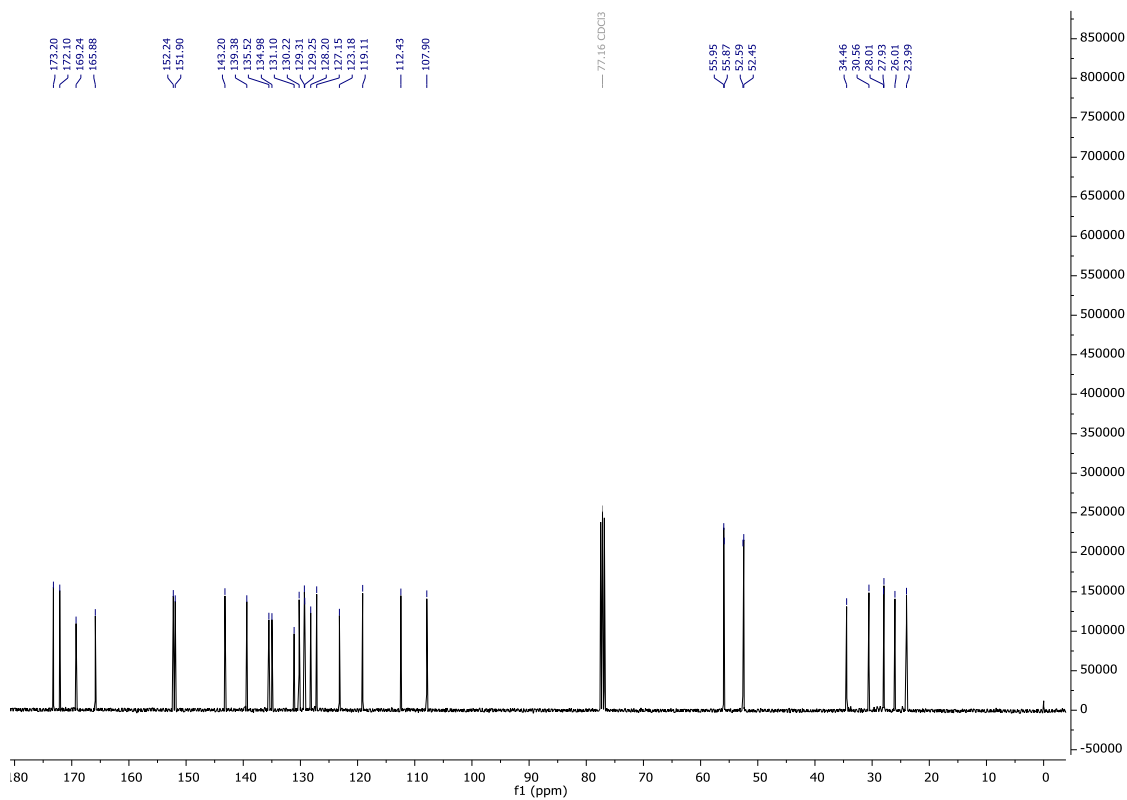


Abbildung 275:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1<sup>7</sup>,2<sup>4</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo dodecaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**113a**).

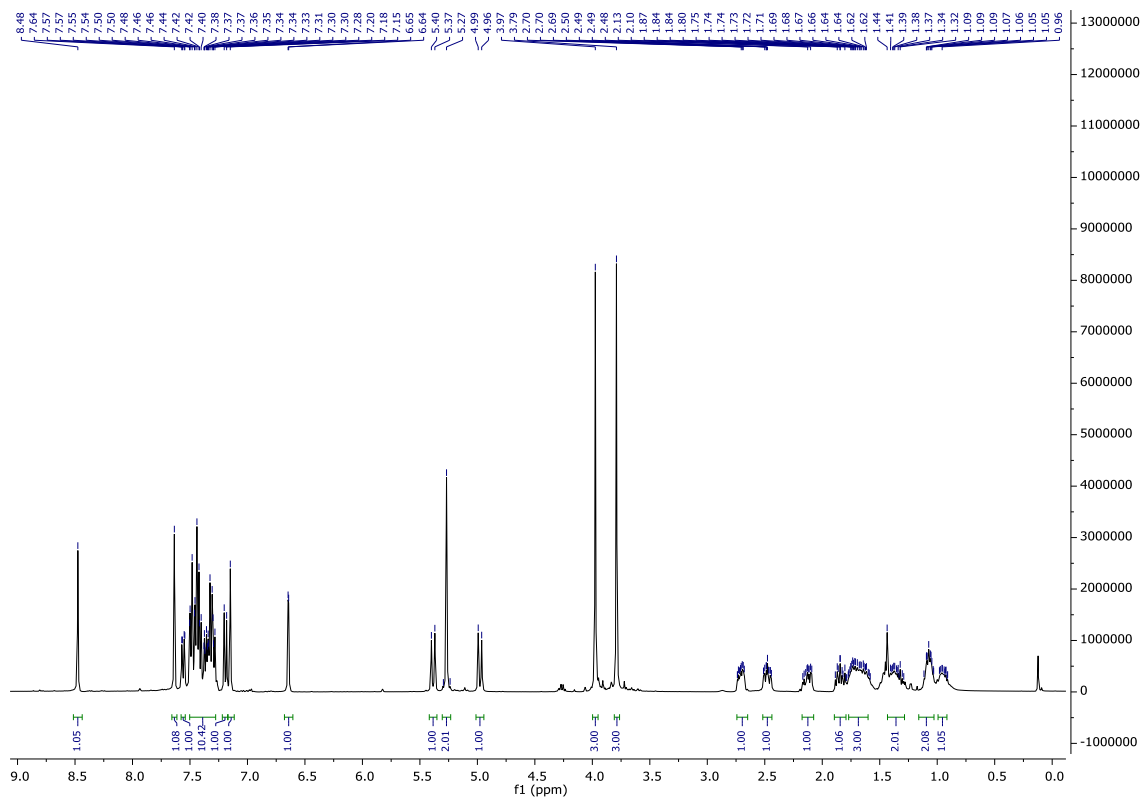


Abbildung 276:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 $^7$ ,2 $^4$ -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1 $^2$ ,1 $^3$ -dicarboxylat (**114a**).

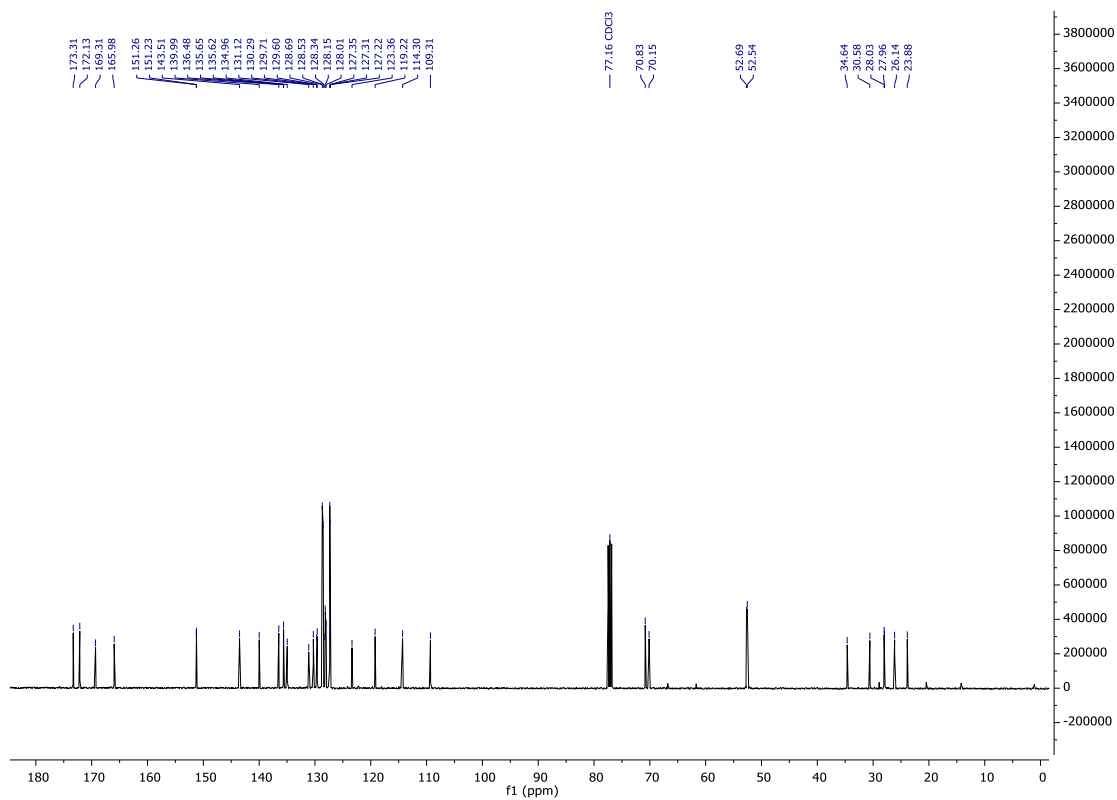


Abbildung 277:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1 $^7$ ,2 $^4$ -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,6)-naphthalena-2(1,3)-benzenacyclo decaphane-1 $^2$ ,1 $^3$ -dicarboxylat (**114a**).

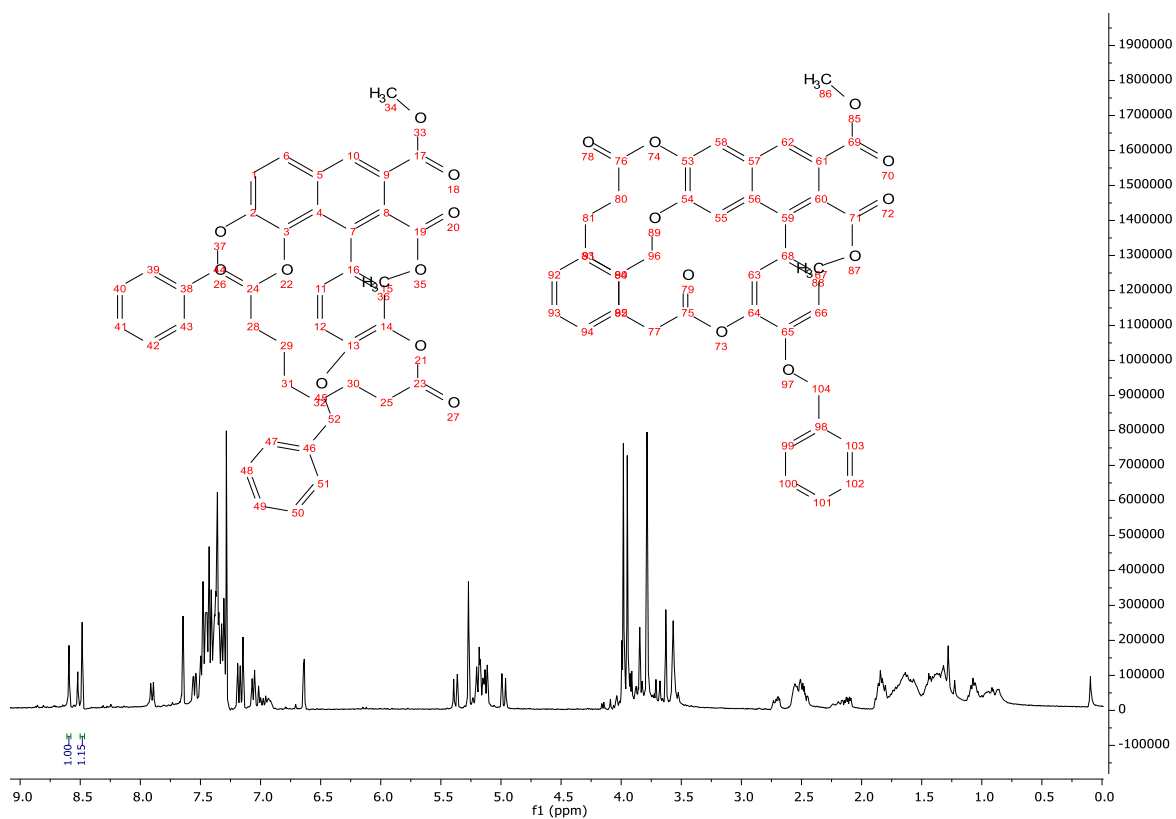


Abbildung 278: 279:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion der Verbindungen **114a** und **114b**. Eine weitere Aufreinigung war nicht möglich.

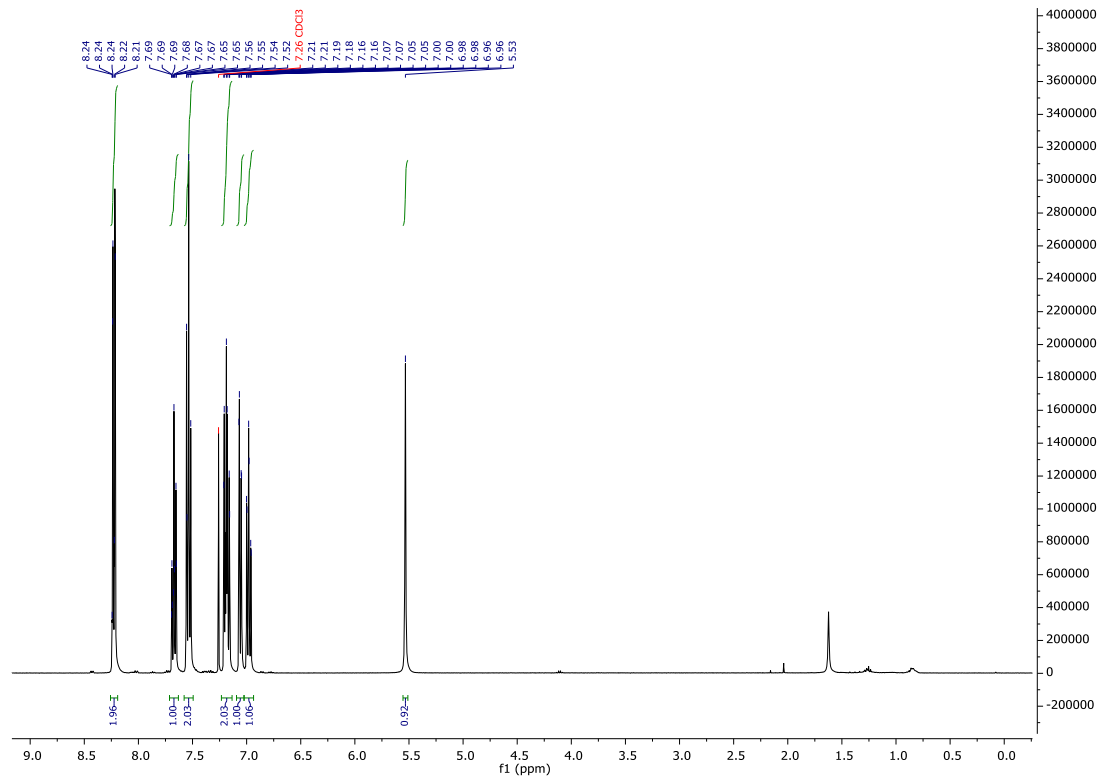


Abbildung 280:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Hydroxyphenylbenzoat (**116**).

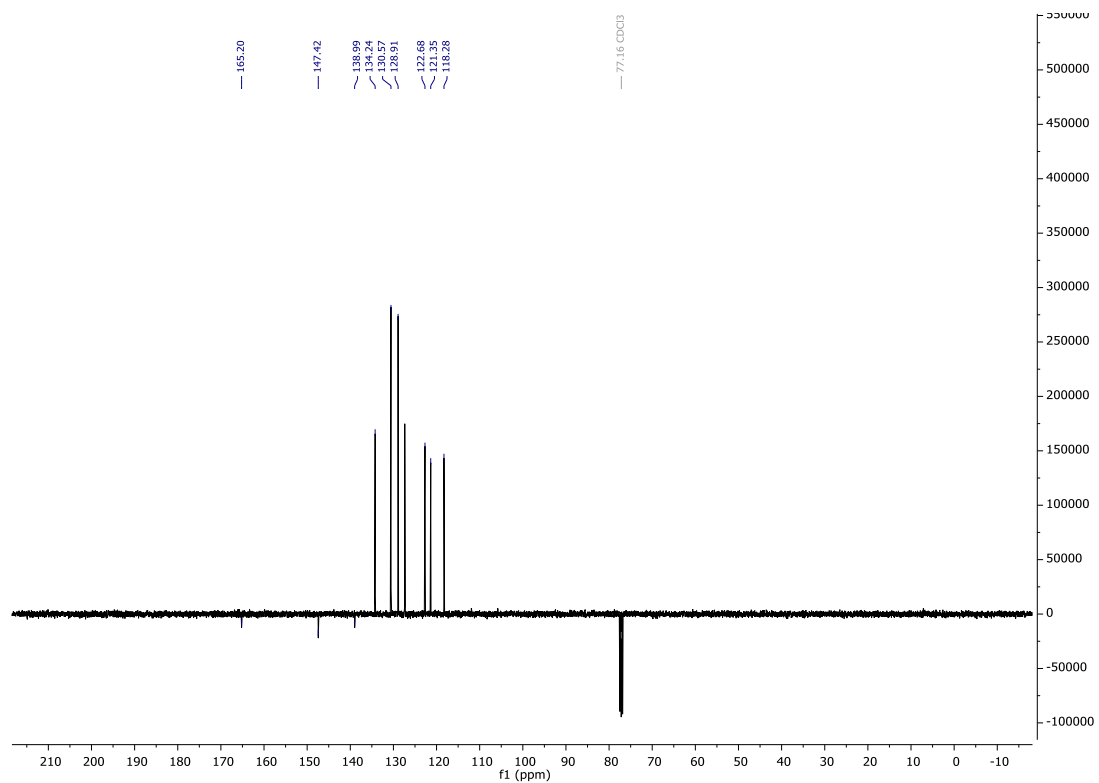


Abbildung 281:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Hydroxyphenylbenzoat (**116**).



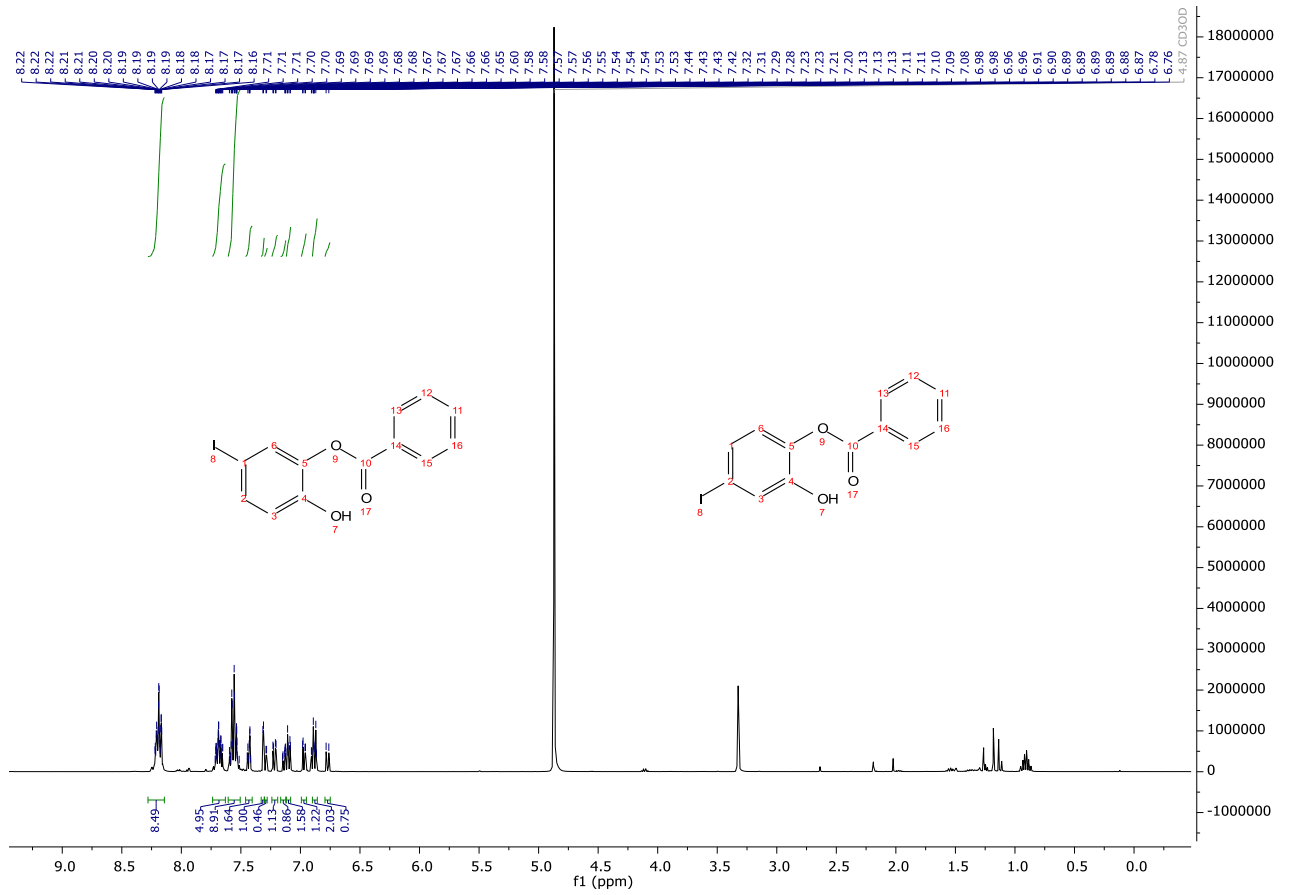


Abbildung 282:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion **117a** und **117b**.

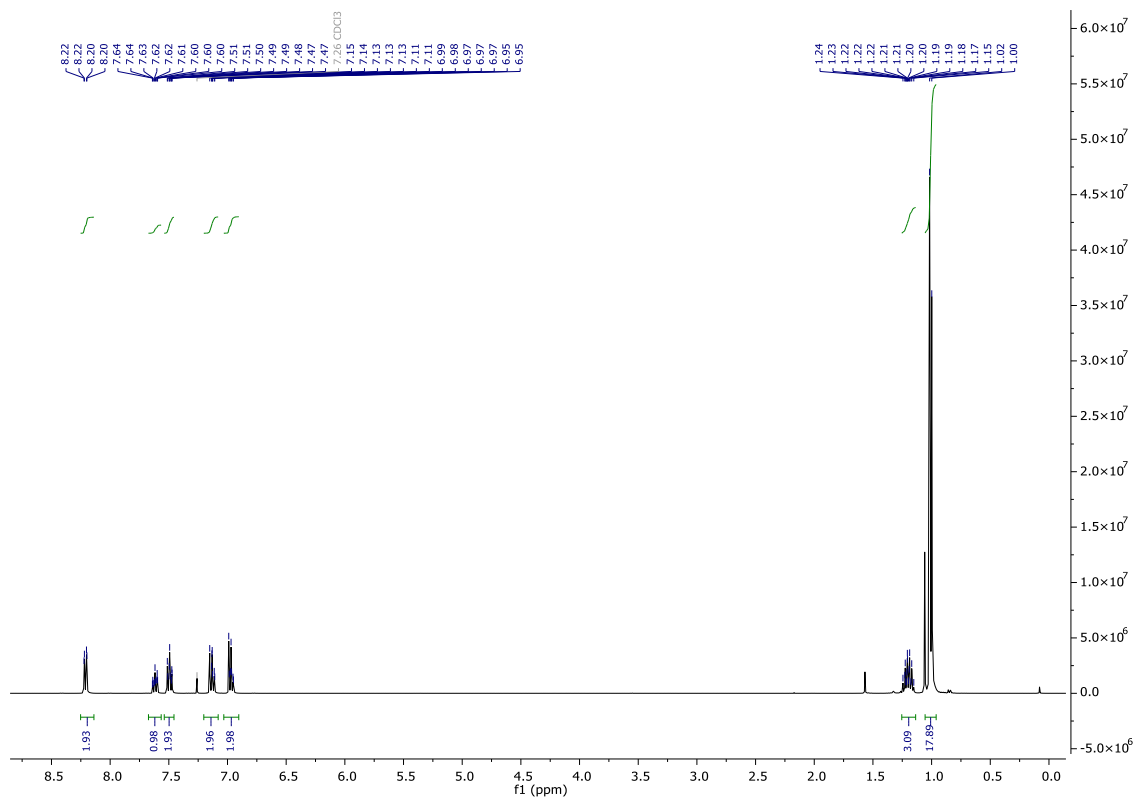


Abbildung 283:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat (**118**).

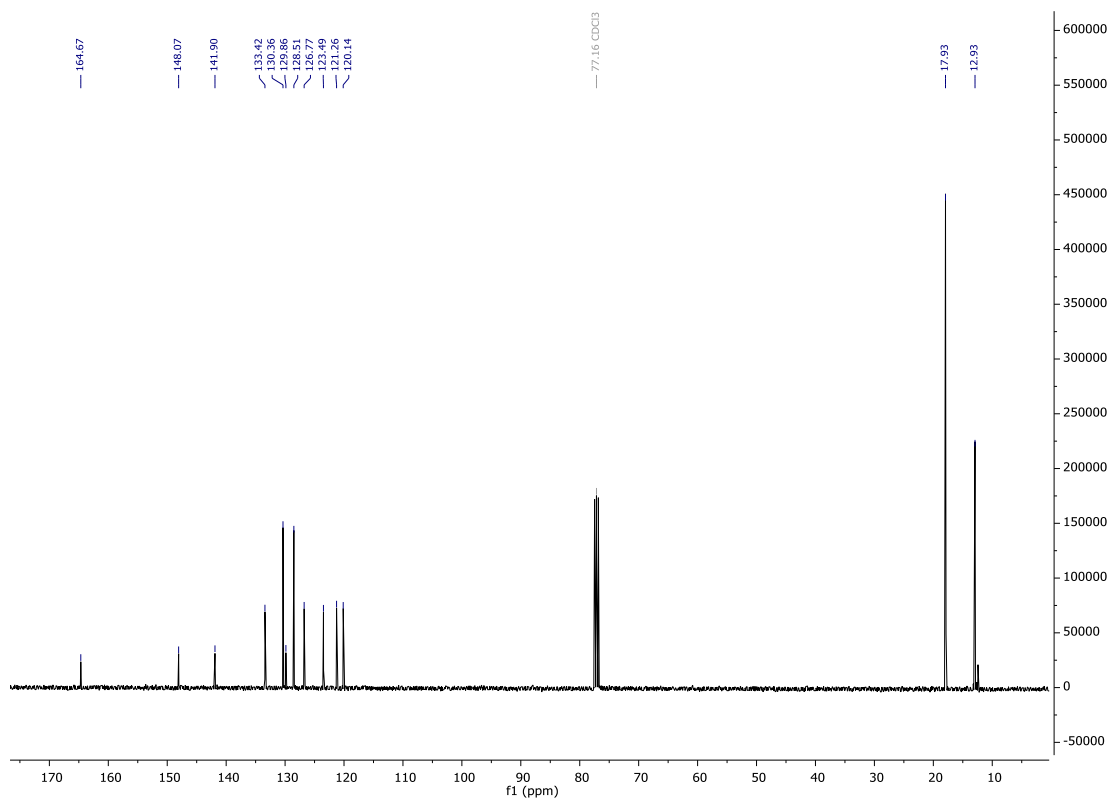


Abbildung 284:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat (**118**).

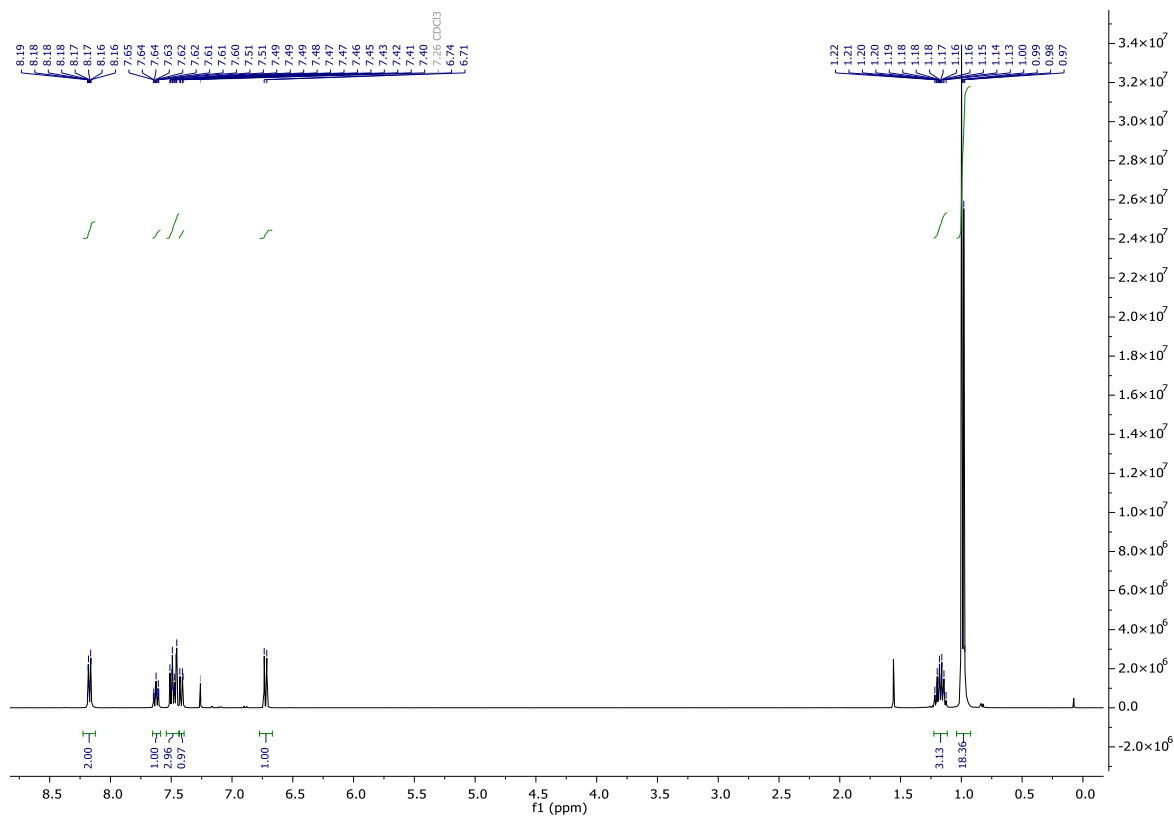


Abbildung 285:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat (**119**).

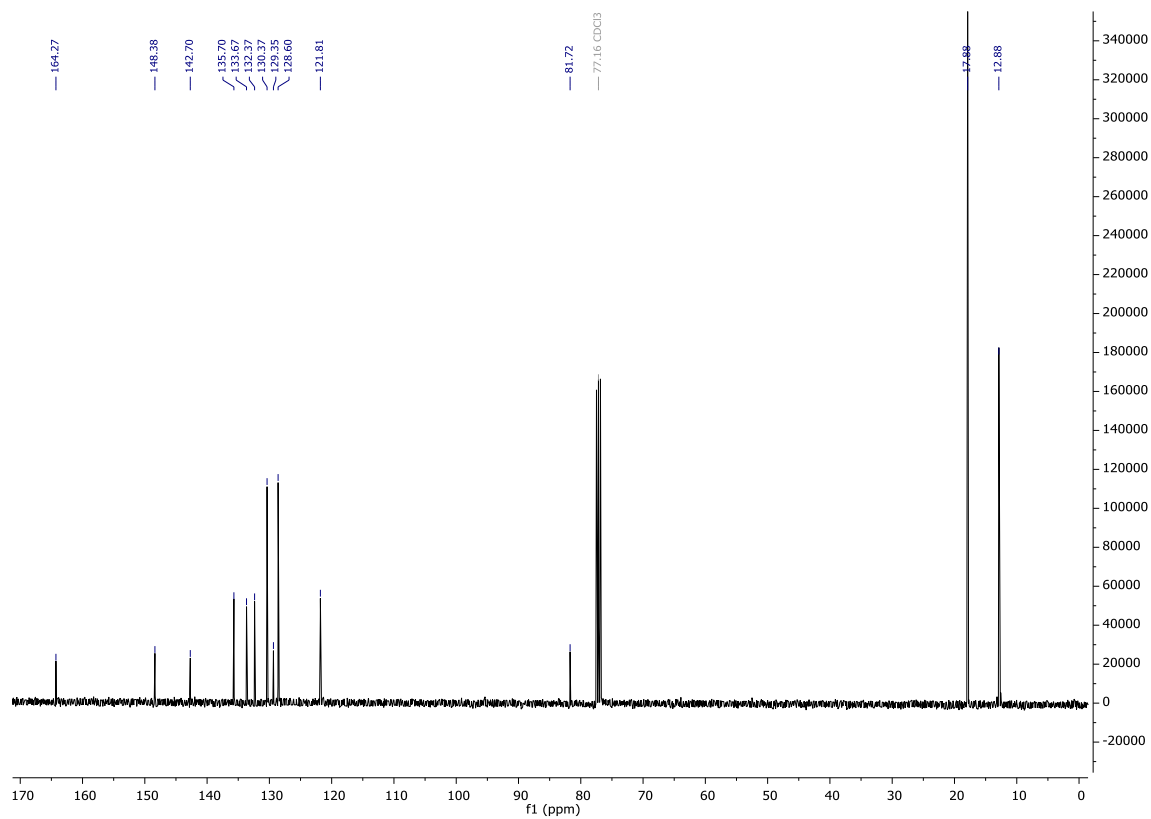


Abbildung 286:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 5-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenylbenzoat (**119**).

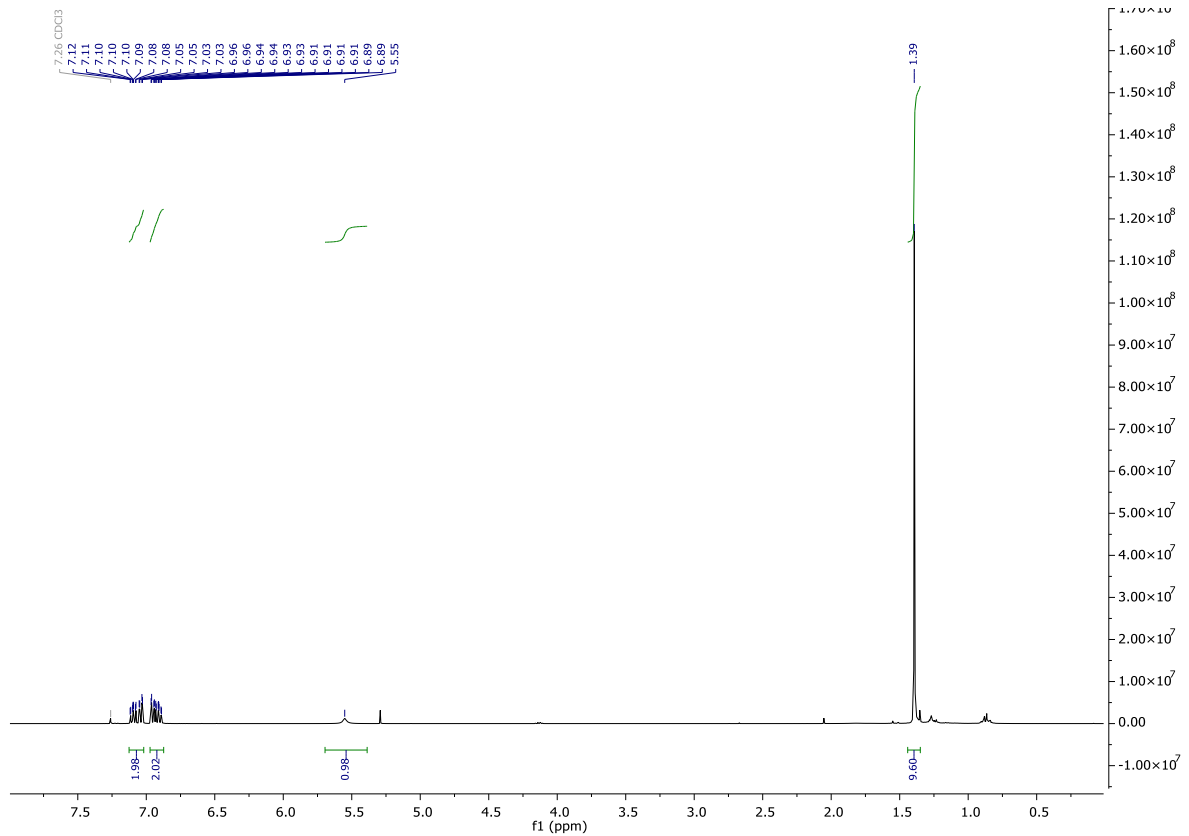


Abbildung 287: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 2-Hydroxyphenylpivalat (**120**).

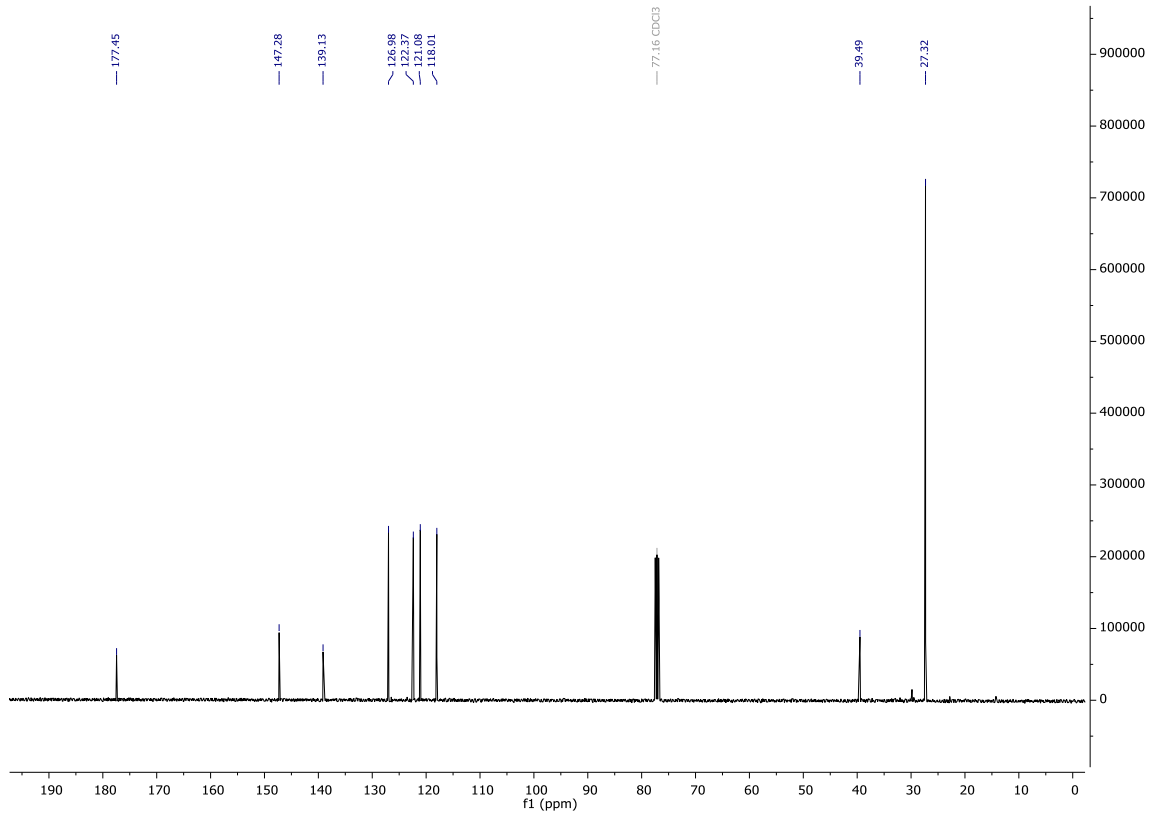


Abbildung 288: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 2-Hydroxyphenylpivalat (**120**).

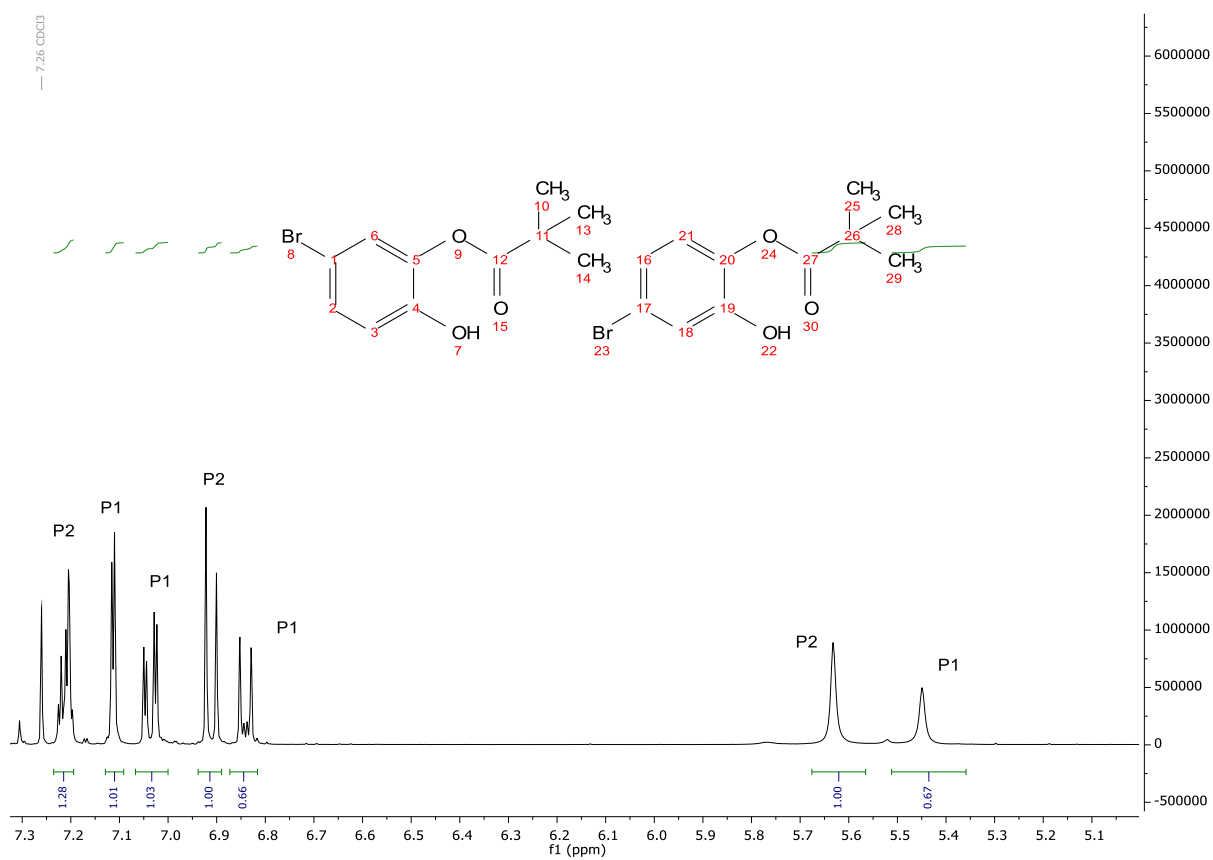


Abbildung 289 Aromatenbereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der untrennbaren Brom-Catechol-Bausteine **121a** und **121b** mit Piv-Schutzgruppe. Beobachtung der Piv-Migration durch zwei verschiedene Spezies P1 und P2.

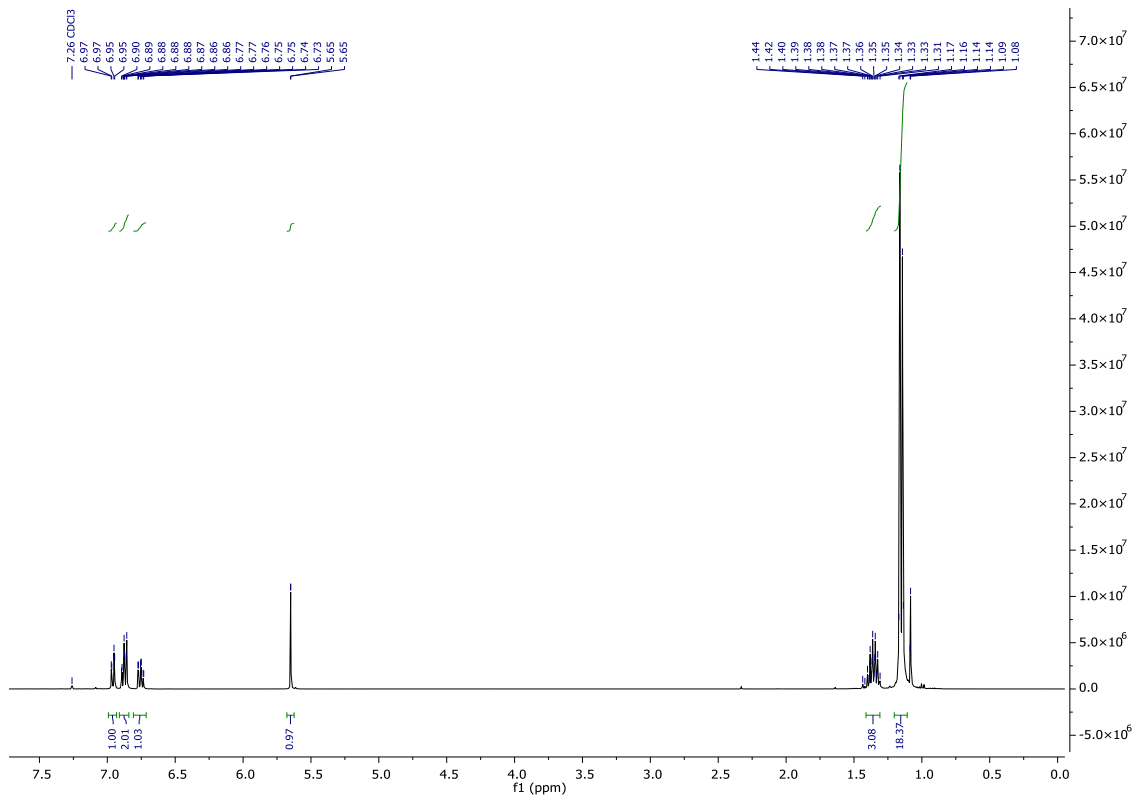


Abbildung 290: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenol (122).

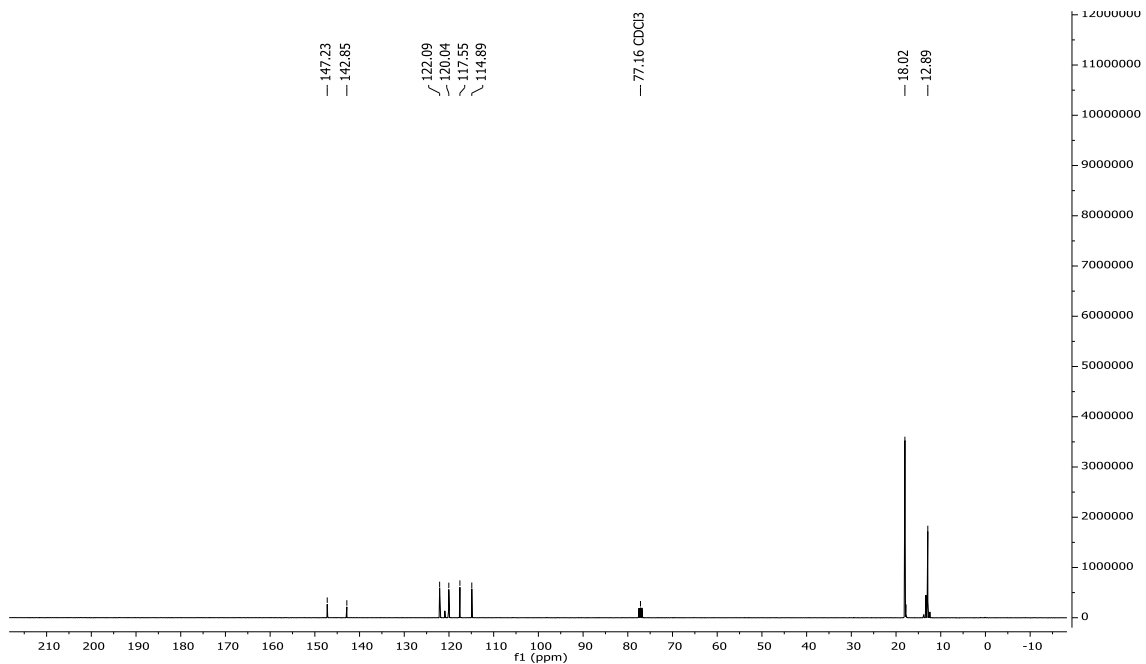


Abbildung 291: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 2-((Triisopropylsilyl)oxy)phenol (122).

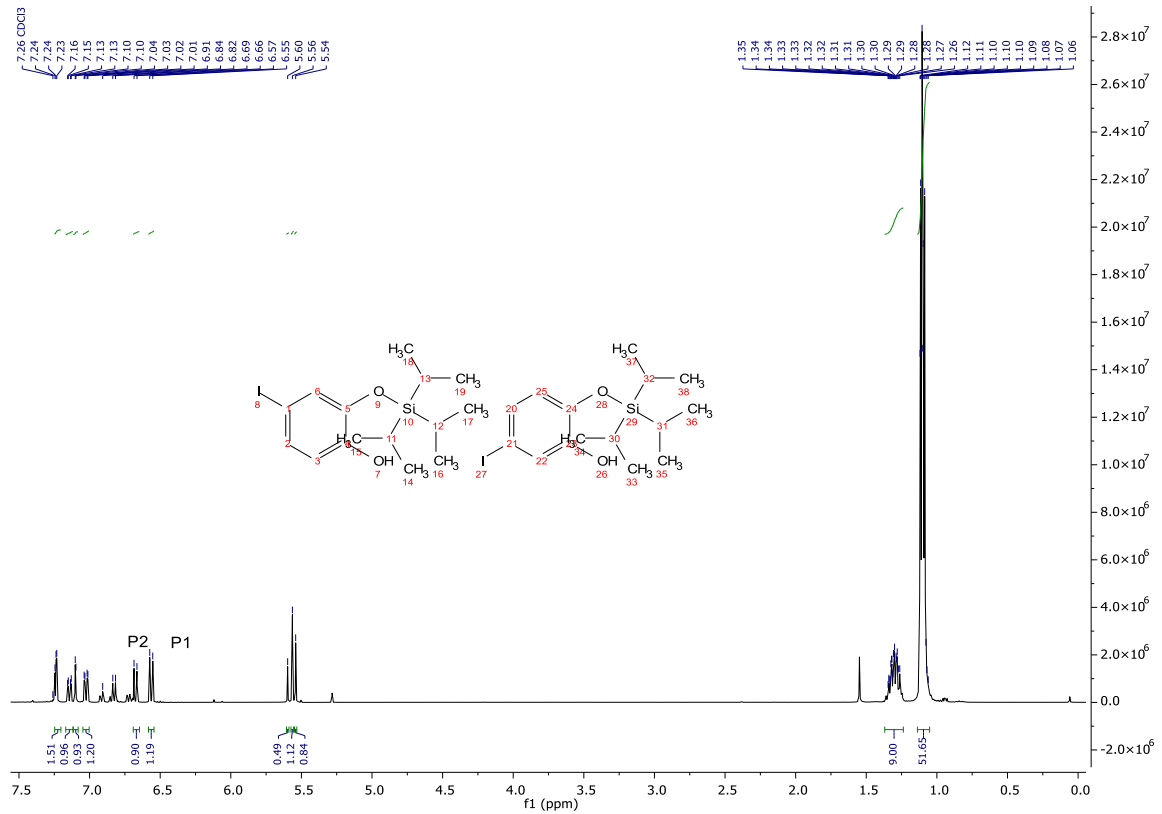


Abbildung 292:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum der Mischfraktion von 4-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenol (**123a**) und 5-Iod-2-((triisopropylsilyl)oxy)phenol (**123b**).

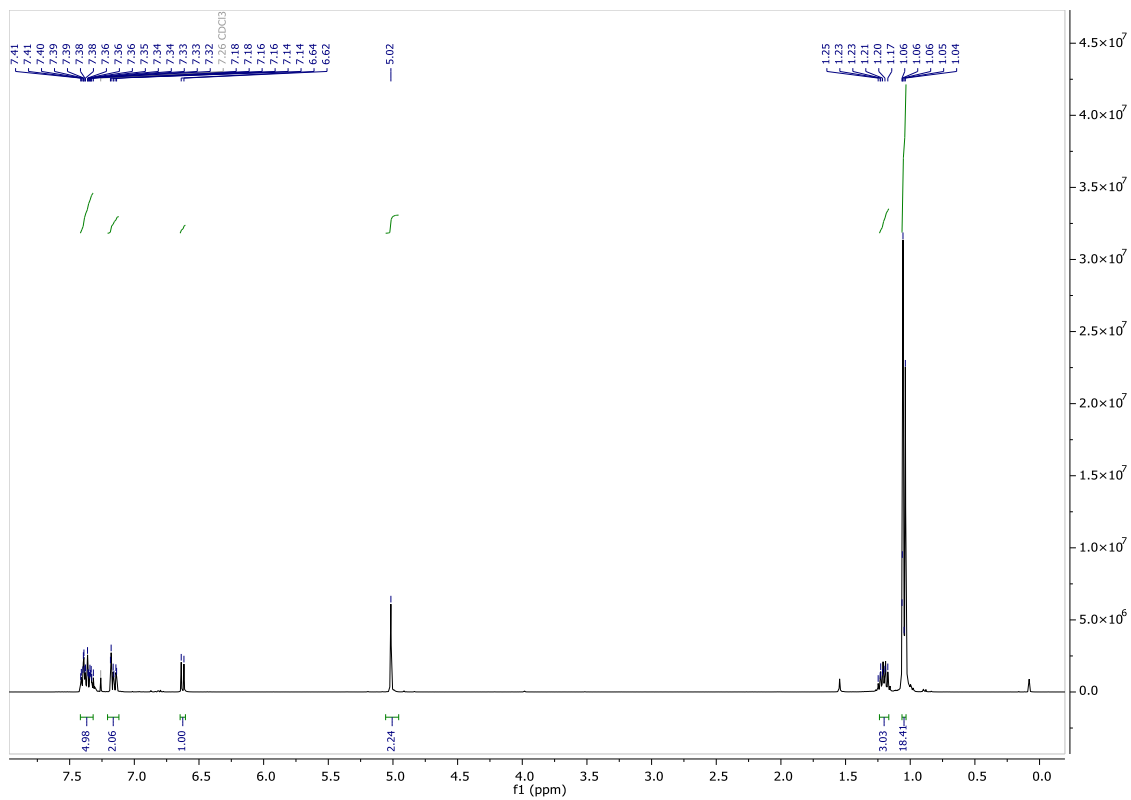


Abbildung 293:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (2-(Benzyloxy)-5-iodphenoxy)triisopropylsilan (**124**).

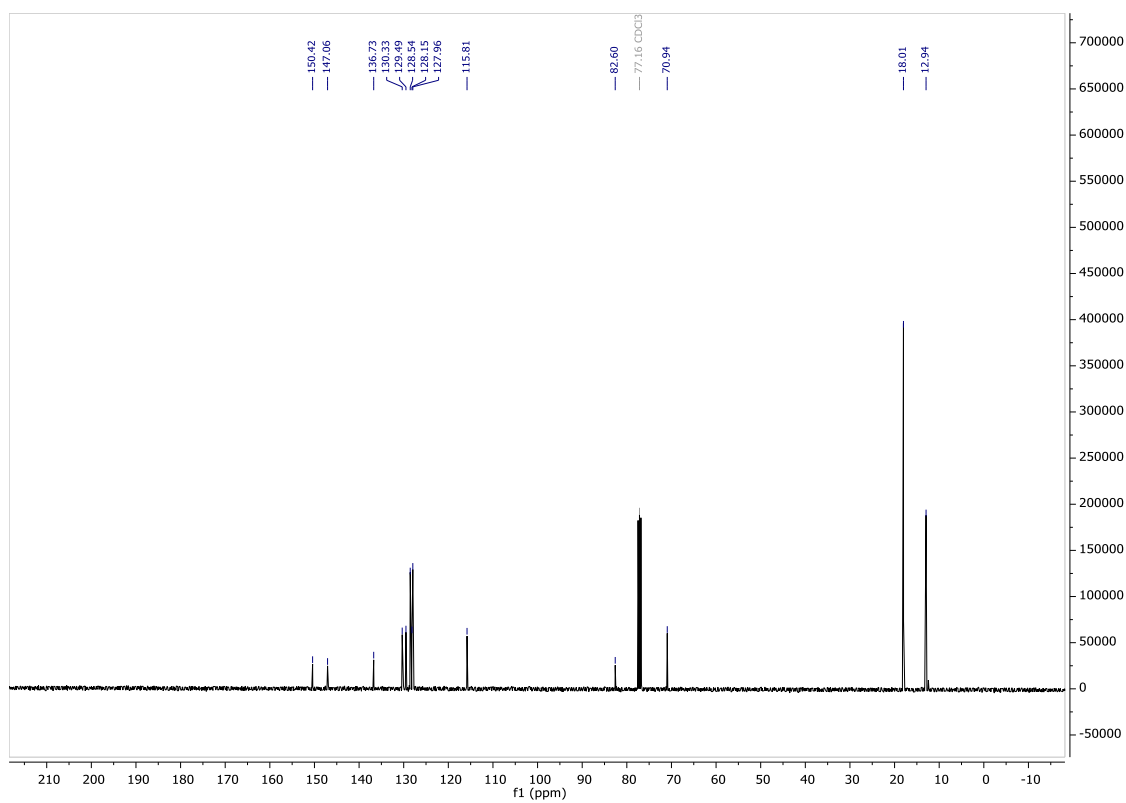


Abbildung 294:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (2-(Benzyloxy)-5-iodphenoxy)triisopropylsilan (**124**).



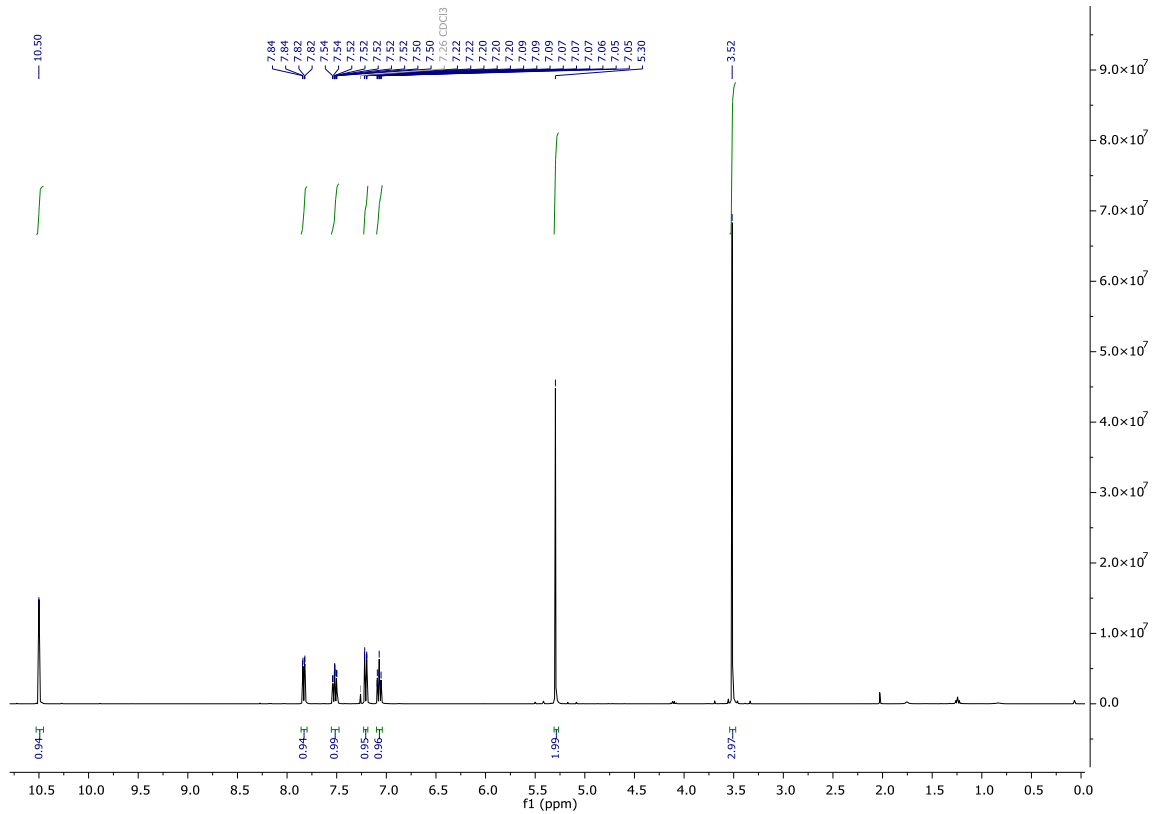


Abbildung 295:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Methoxymethoxy)benzaldehyd (**126a**).

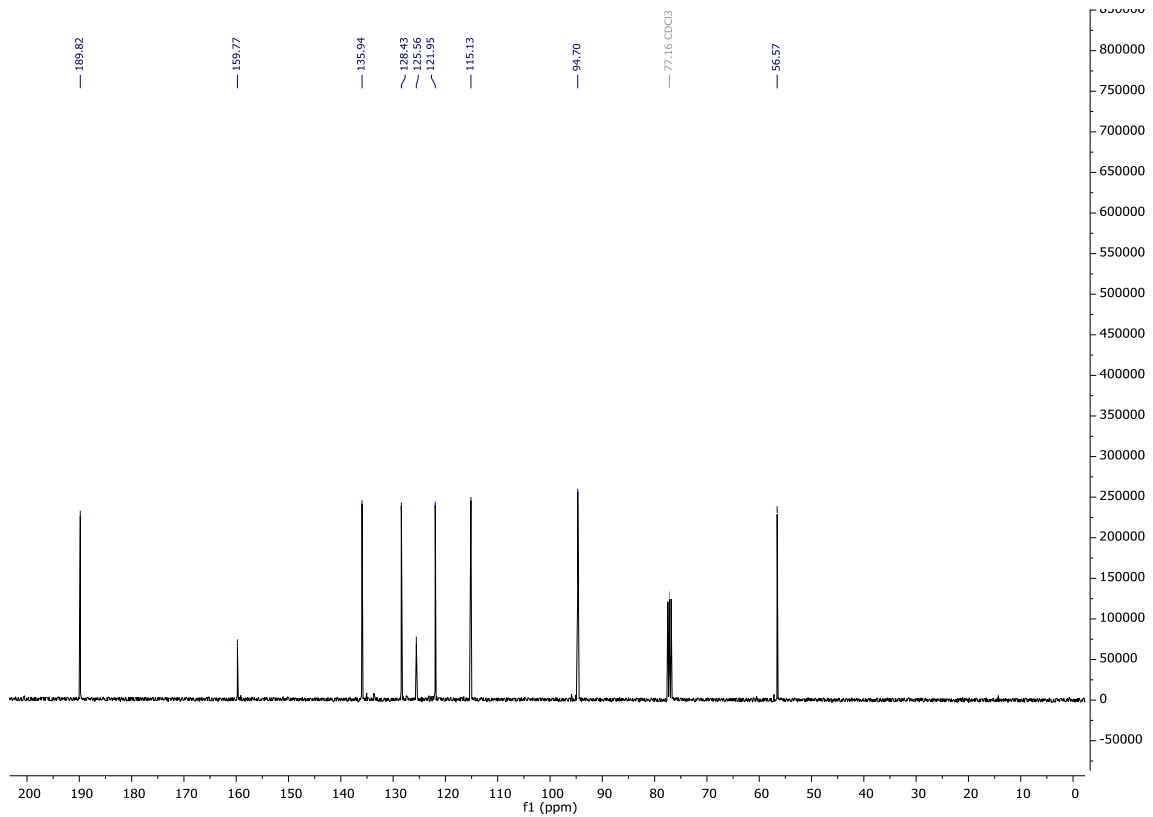


Abbildung 296:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Methoxymethoxy)benzaldehyd (**126a**).

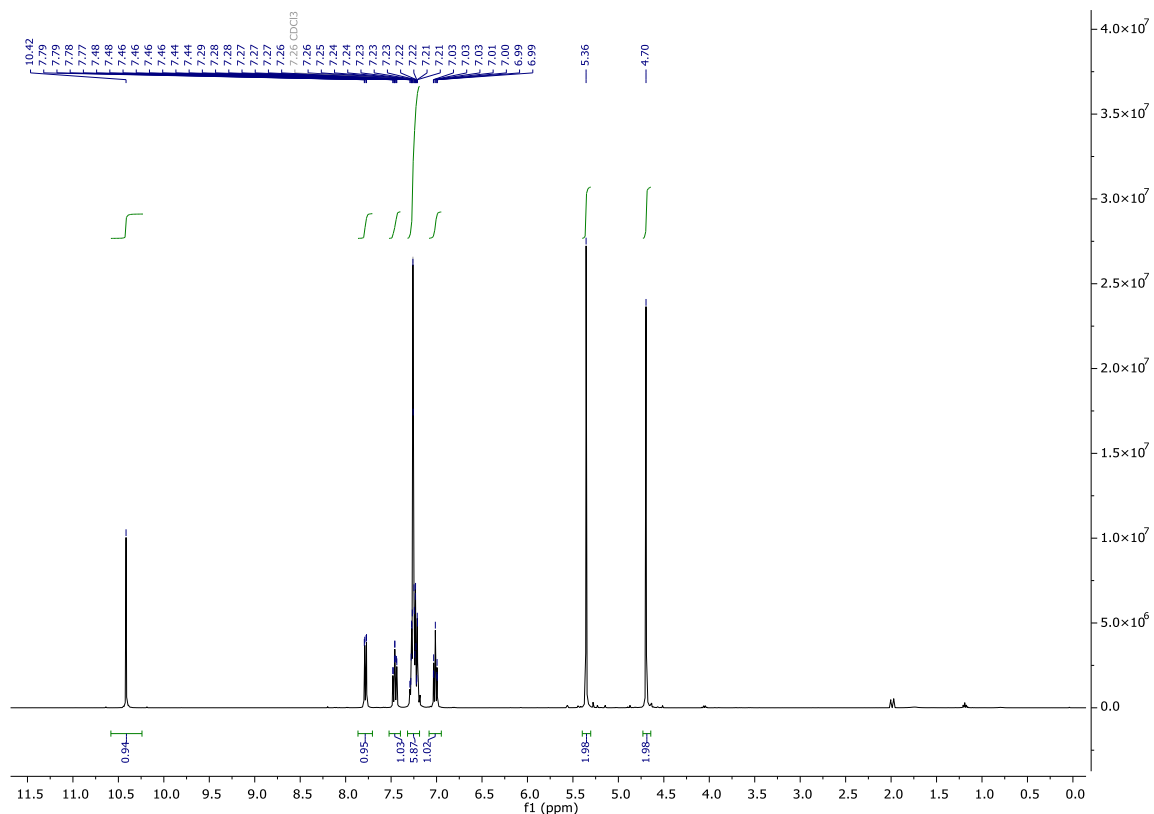


Abbildung 297:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)benzaldehyd (**126b**).

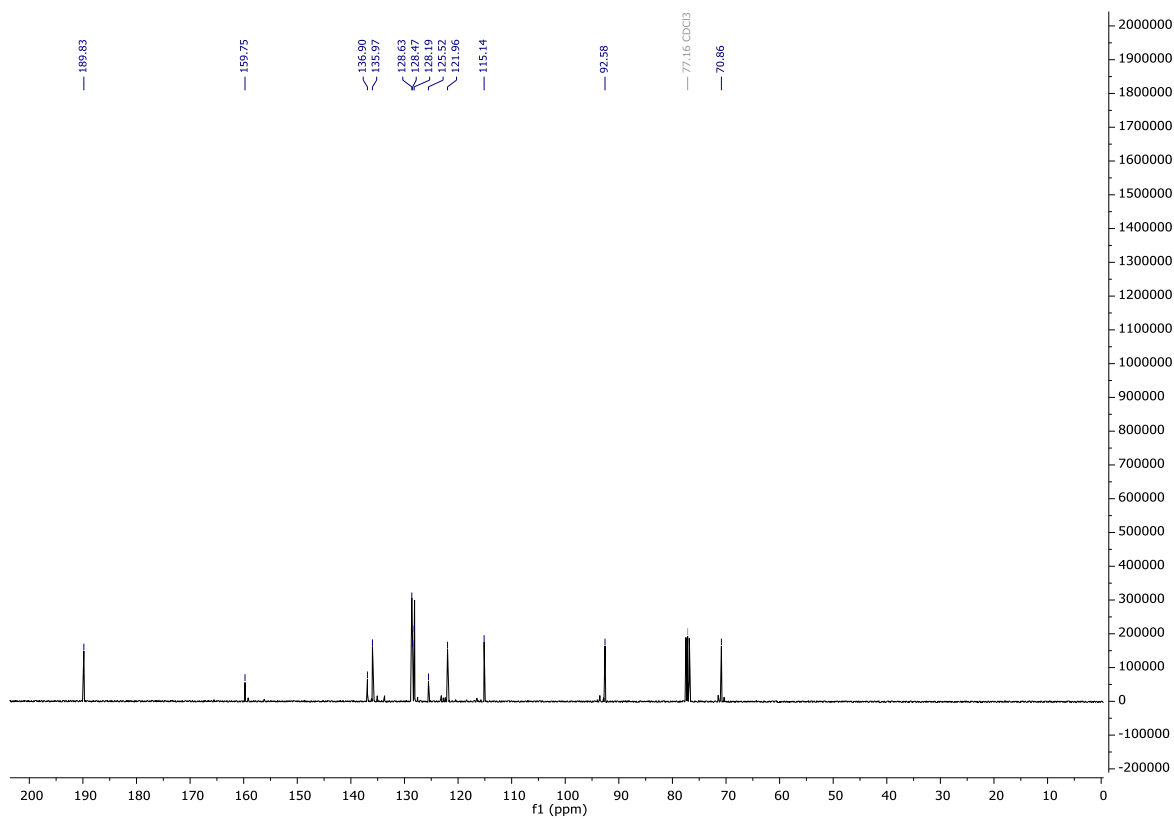
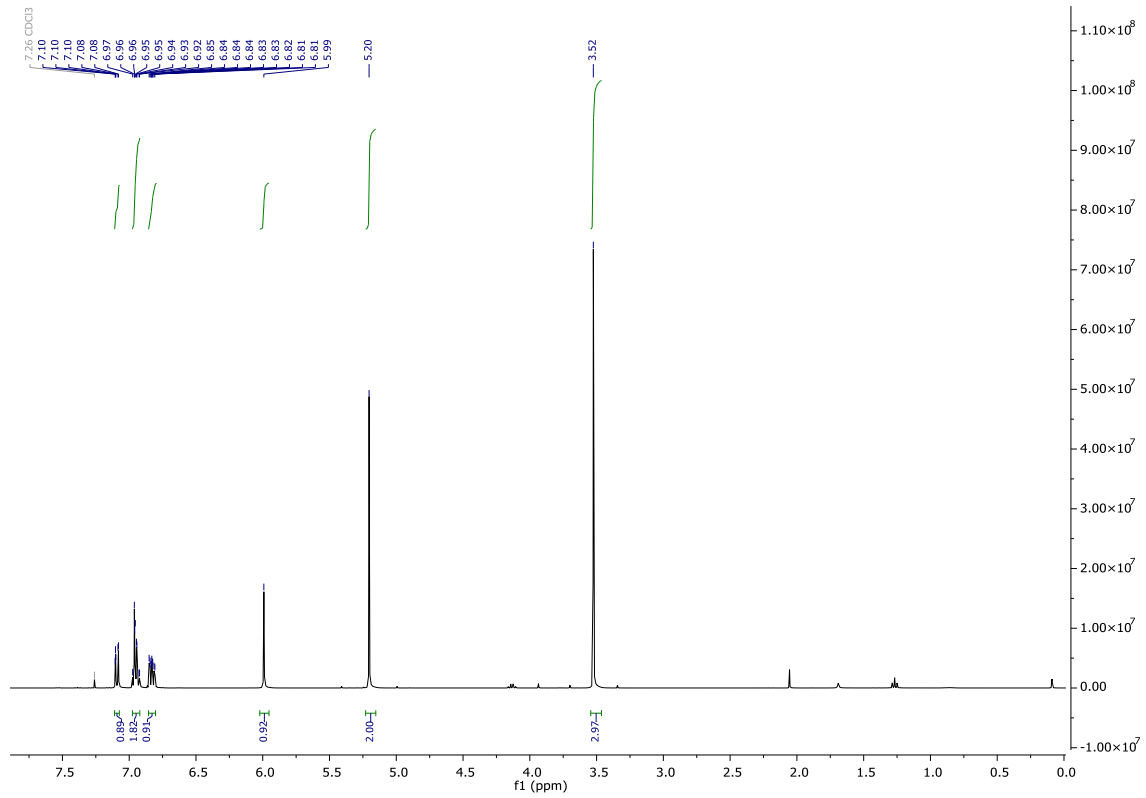
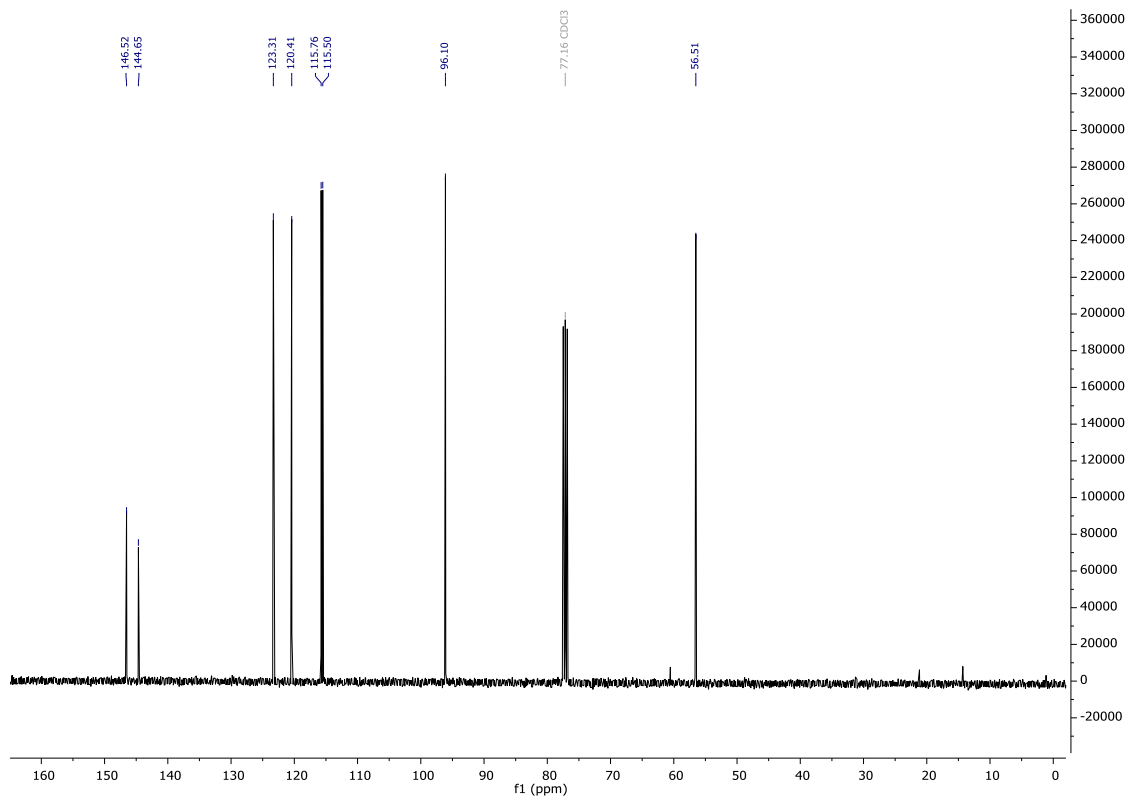


Abbildung 298:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)benzaldehyd (**126b**).

Abbildung 299:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Methoxymethoxy)phenol (**128a**).Abbildung 300:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Methoxymethoxy)phenol (**128a**).

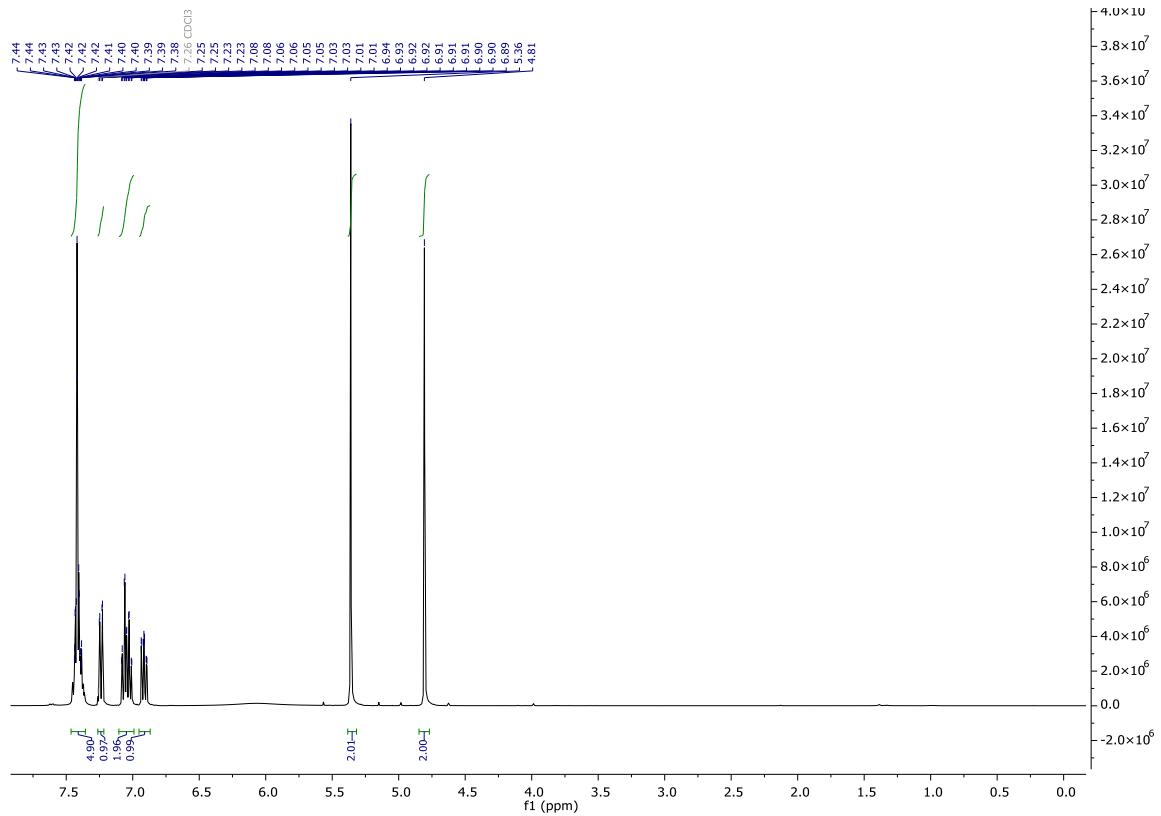


Abbildung 301: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)phenol (**128b**).

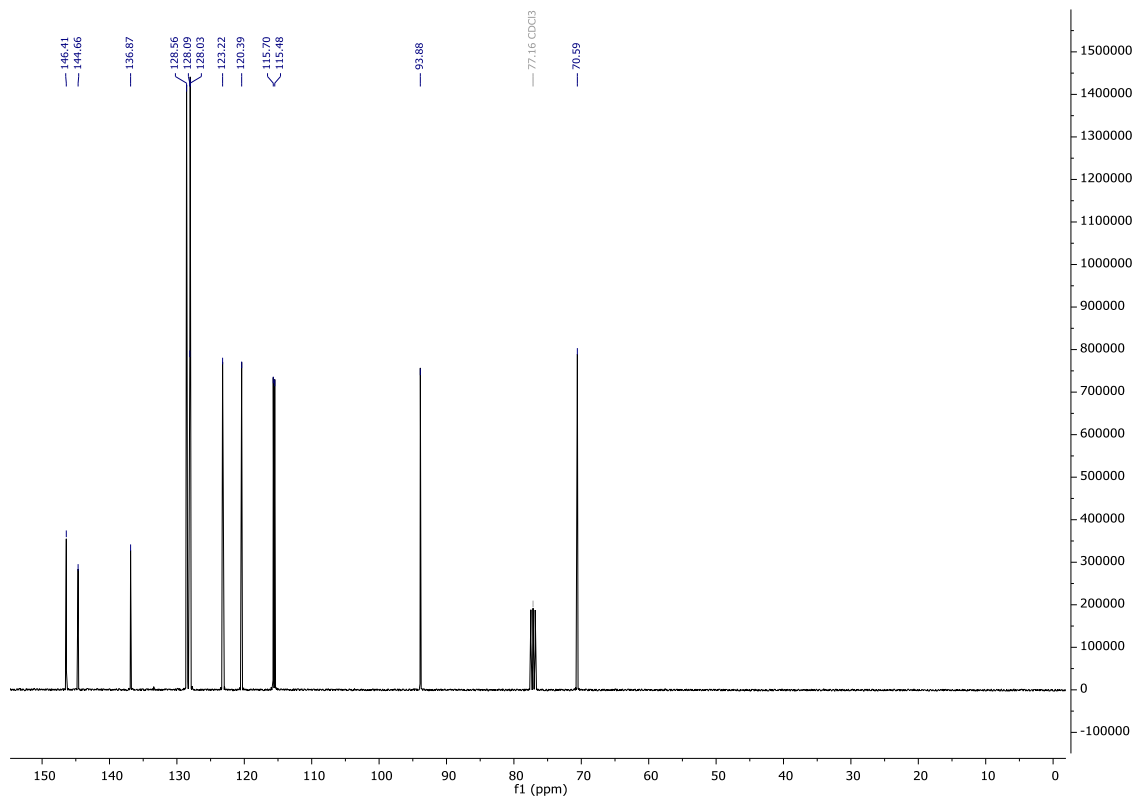


Abbildung 302: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)phenol (**128b**).

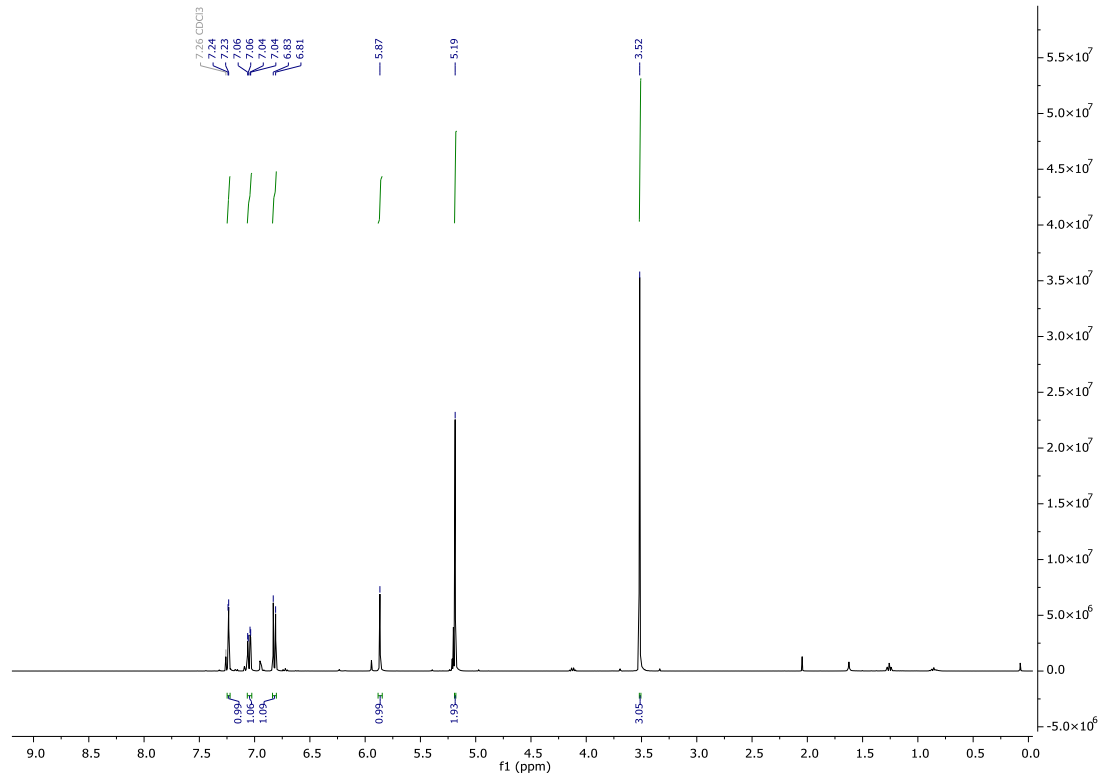


Abbildung 303:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Brom-2-(methoxymethoxy)phenol (**129a**).

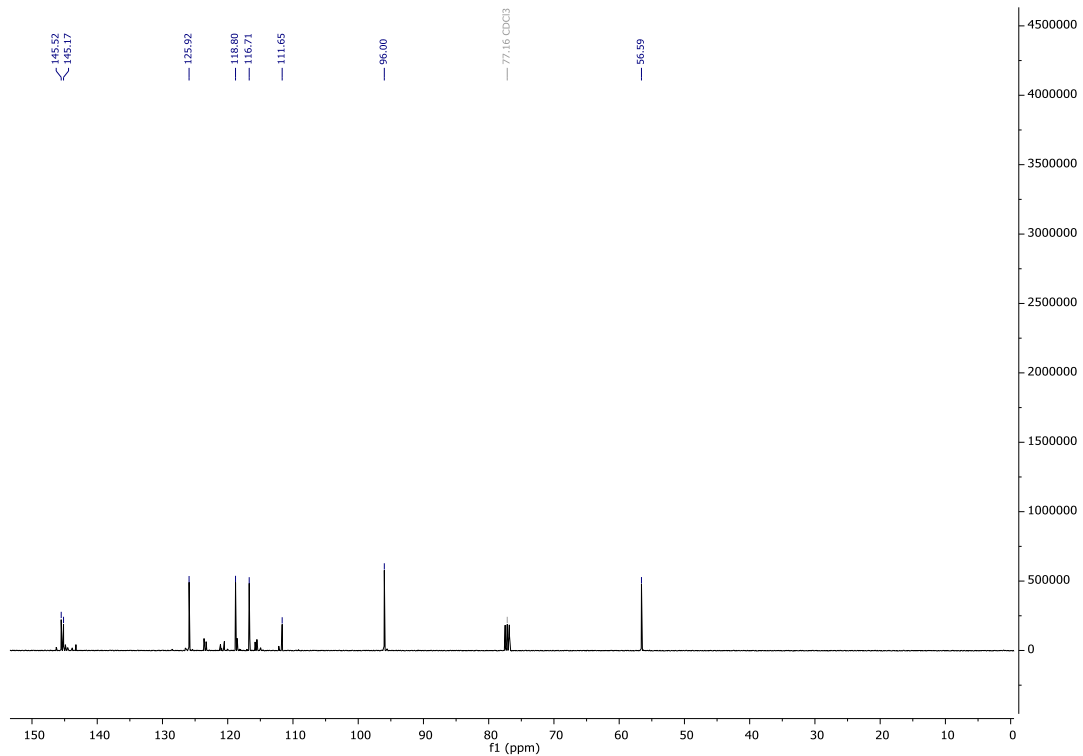
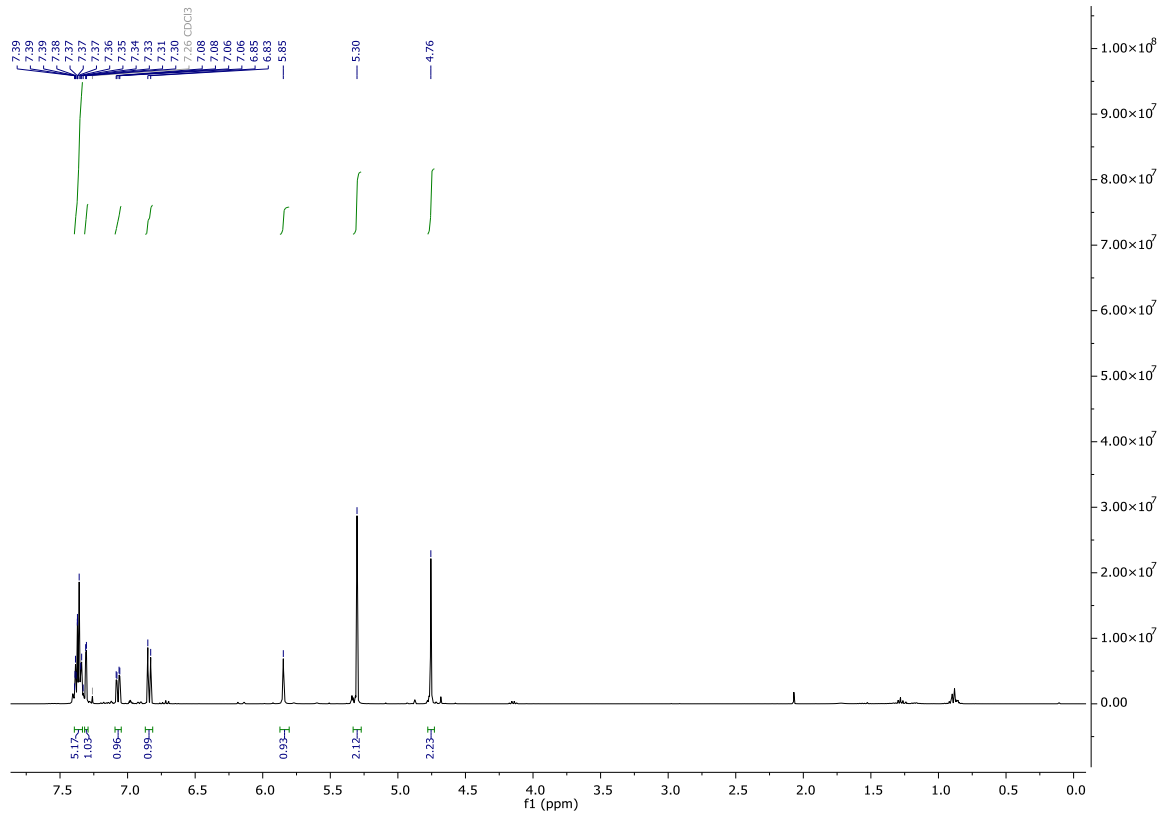
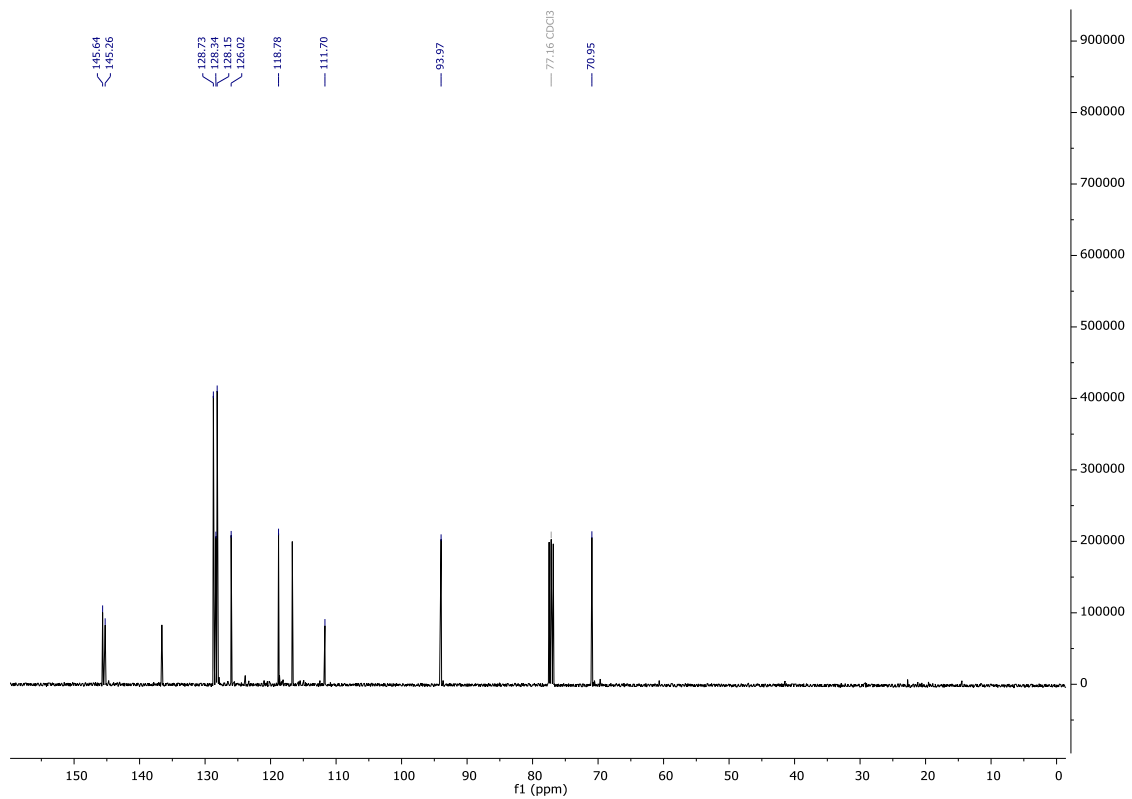


Abbildung 304:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 4-Brom-2-(methoxymethoxy)phenol (**129a**).

Abbildung 305:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)-4-bromphenol (**129b**).Abbildung 306:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-((Benzyloxy)methoxy)-4-bromphenol (**129b**).

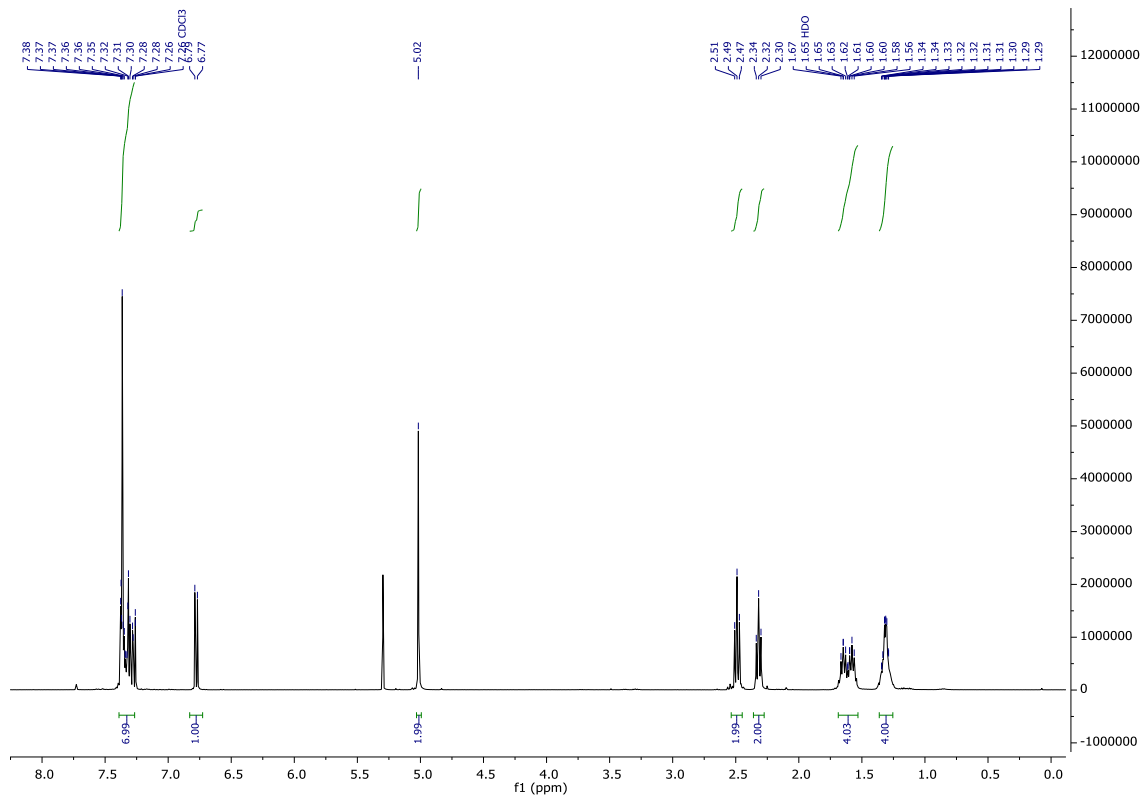


Abbildung 307:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)-8-oxooctansäure (132).

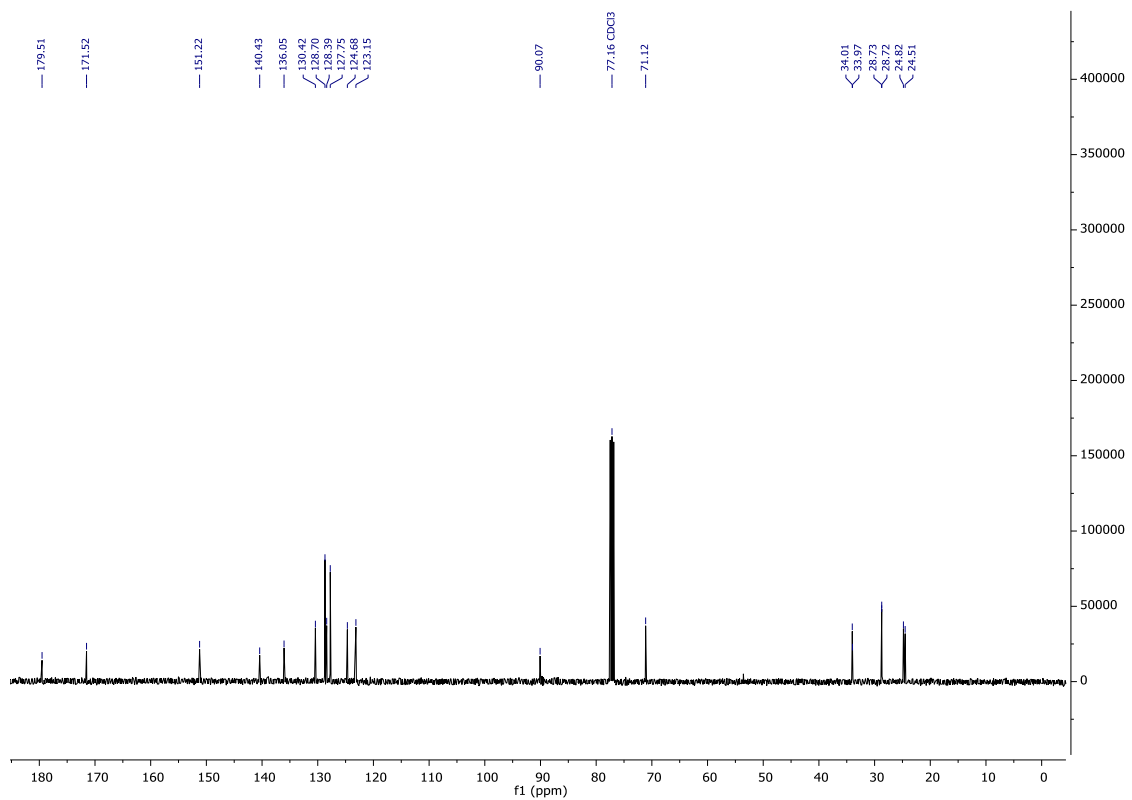


Abbildung 308:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)-8-oxooctansäure (132).

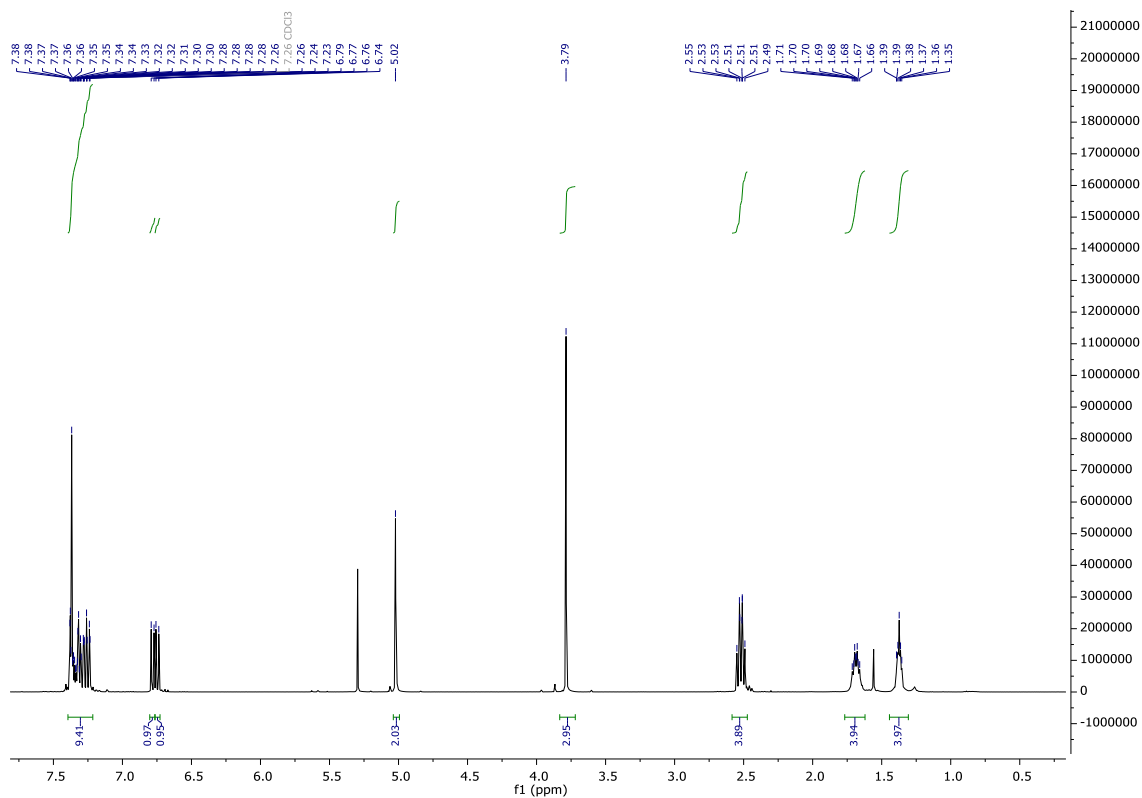


Abbildung 309:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenyl)8-(4-iod-2-methoxyphenyl)octandioat (**133**).

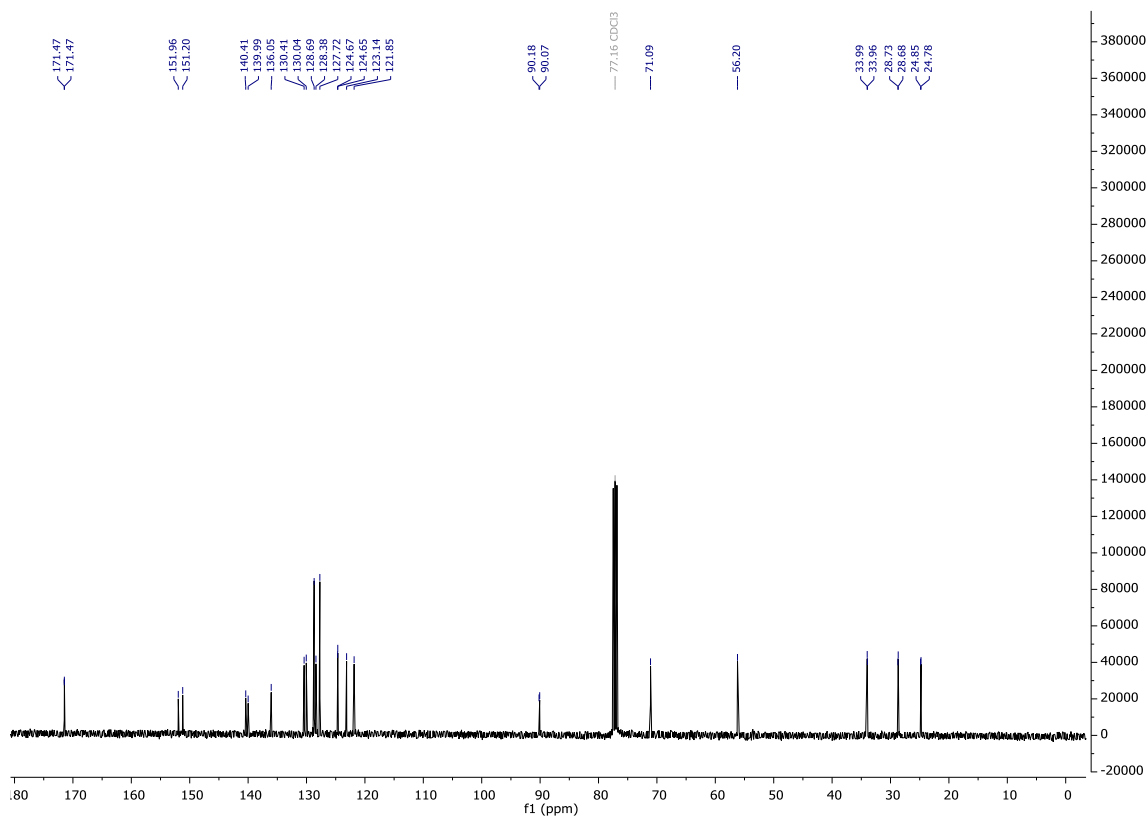


Abbildung 310:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyloxy)-4-iodphenyl)8-(4-iod-2-methoxyphenyl)octandioat (**133**).



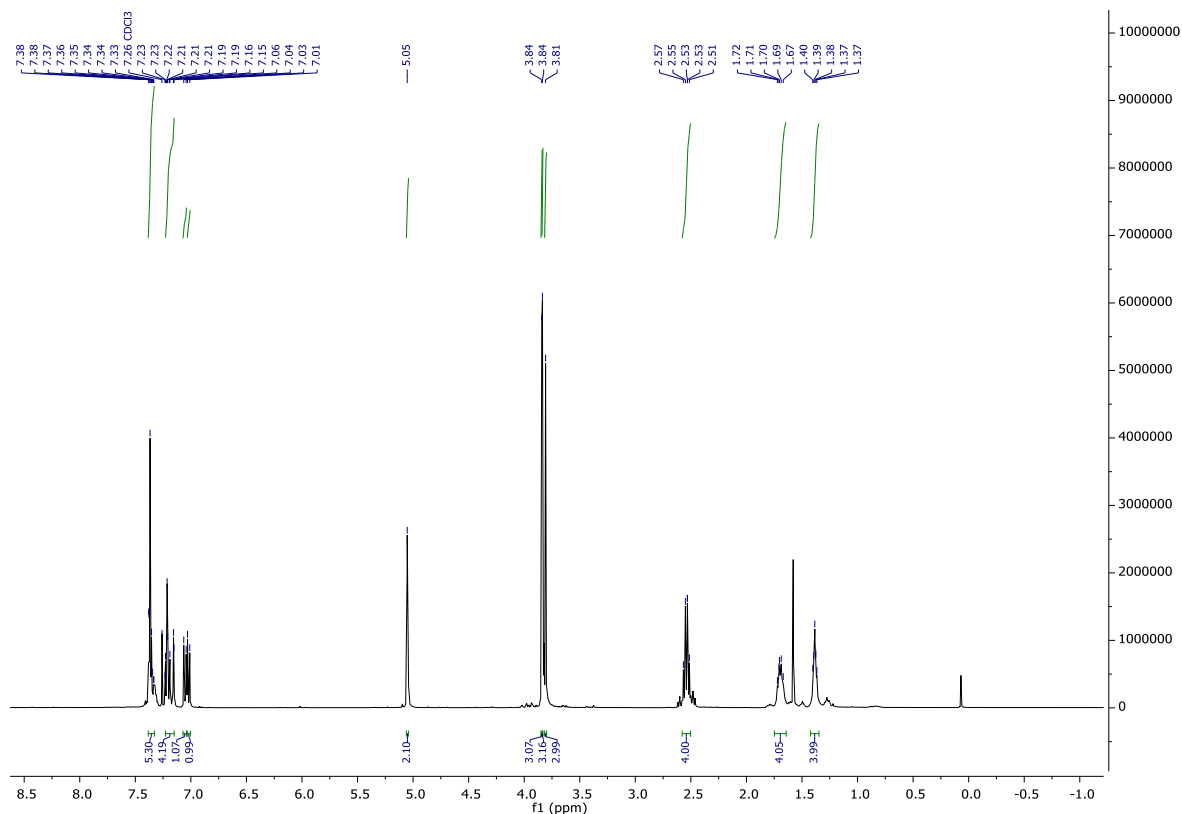


Abbildung 311 :  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyl oxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octandioat (**134**).

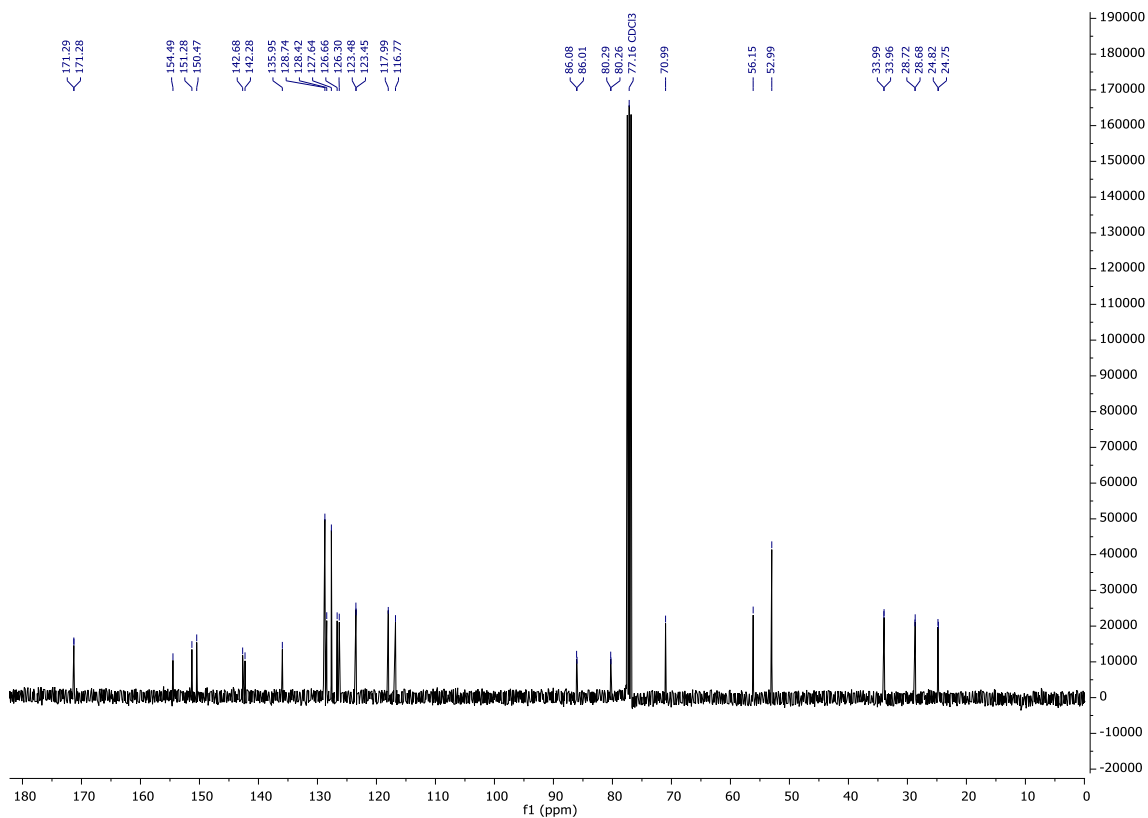


Abbildung 312:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzyl oxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl)octandioat (**134**).

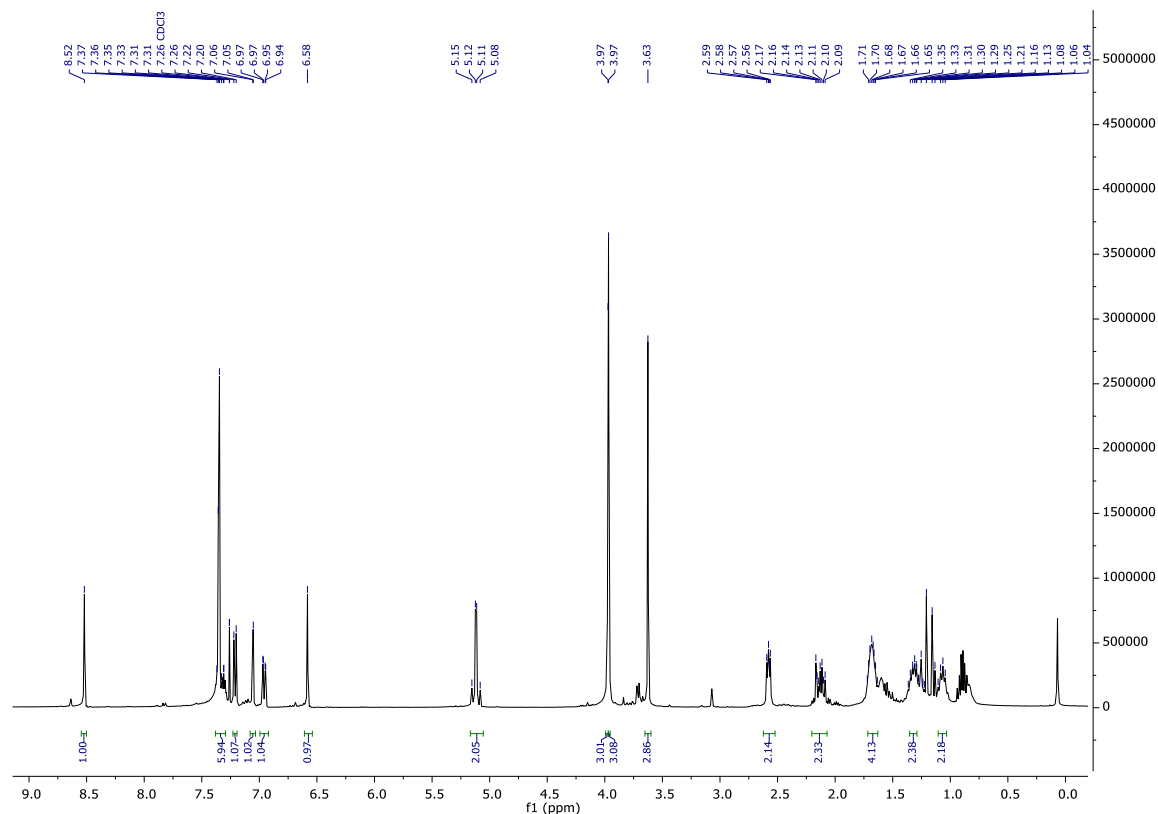


Abbildung 313:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-2<sup>3</sup>-(benzyloxy)-1<sup>6</sup>-methoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecapan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**135c**).

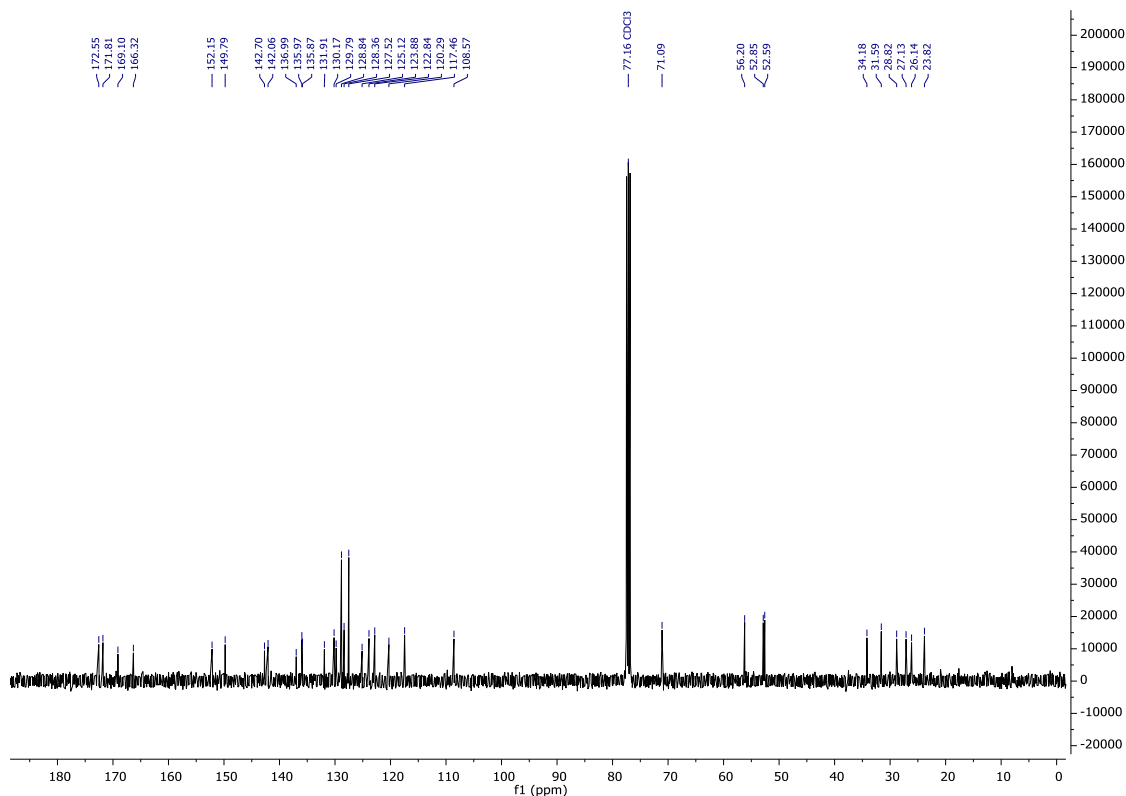


Abbildung 314 :  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-2<sup>3</sup>-(benzyloxy)-1<sup>6</sup>-methoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecapan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**135c**).

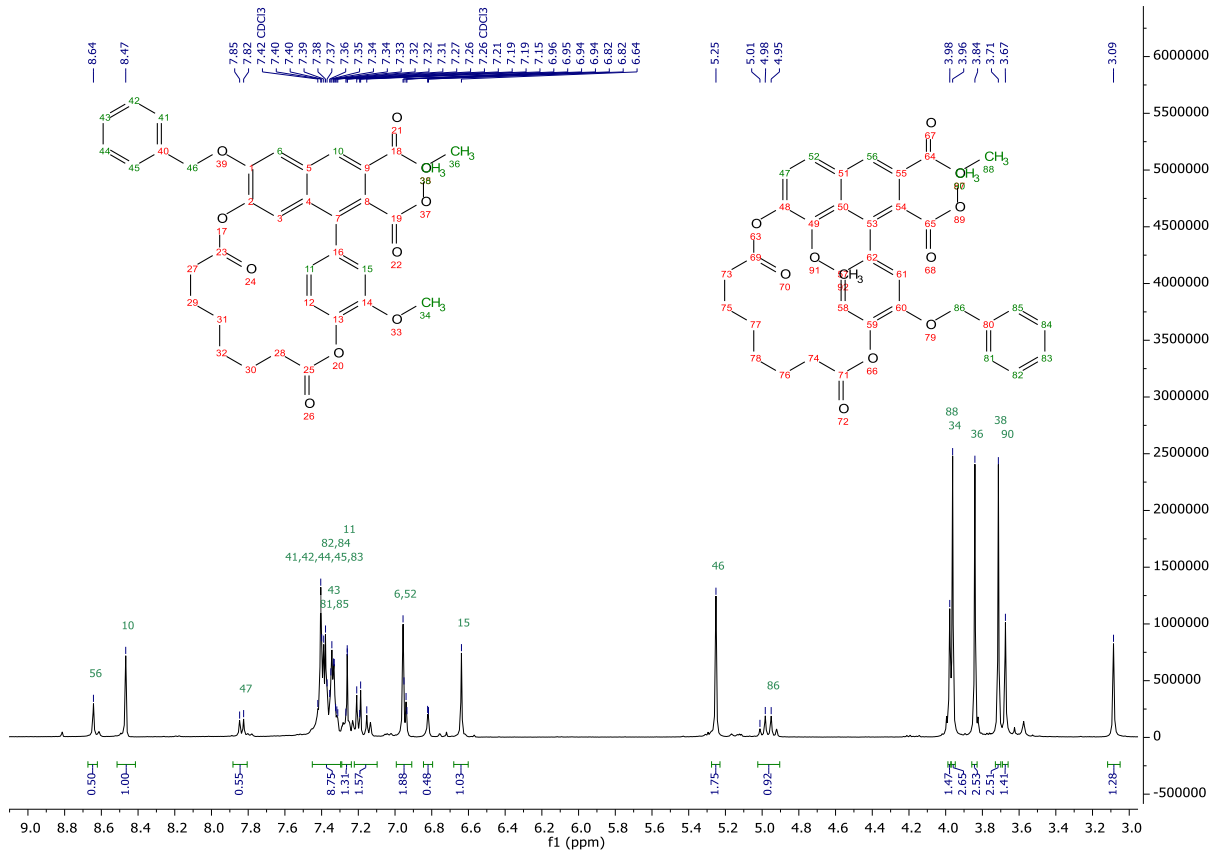


Abbildung 315: Aromatenbereich des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der untrennbaren PDDA-Produkte 135a und 135d.

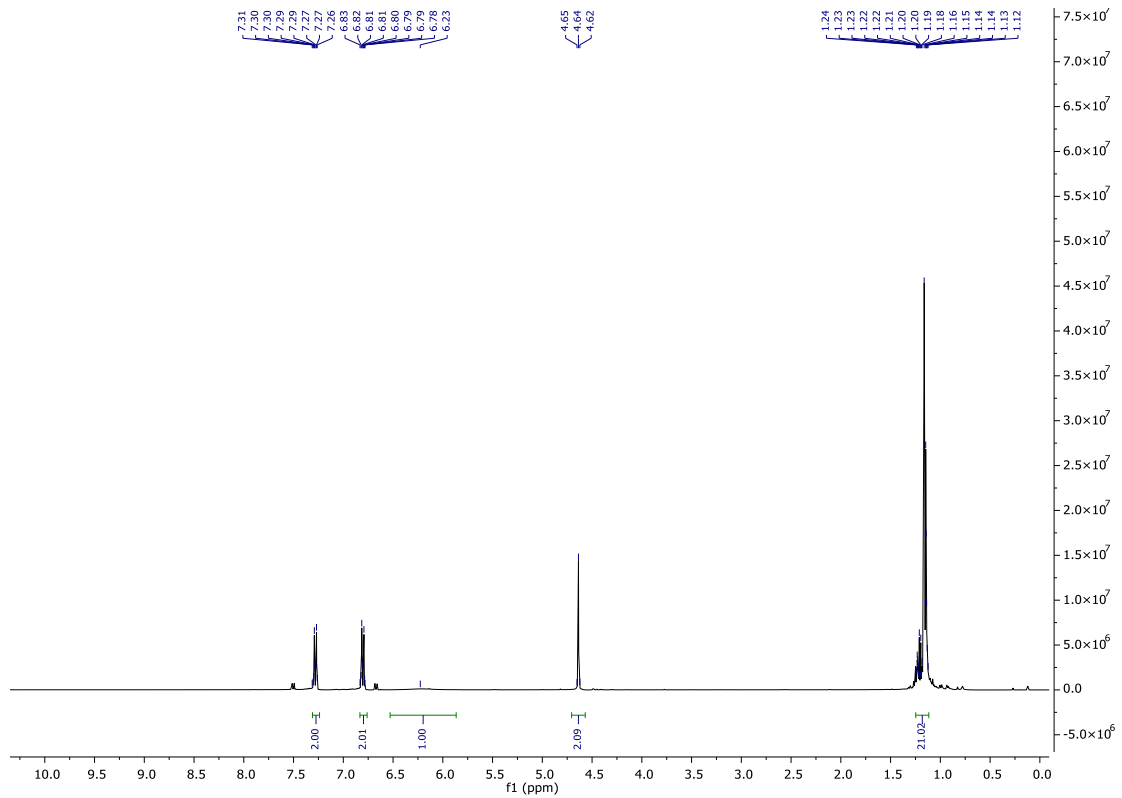


Abbildung 316: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 4-(3-((Triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenol (**136**).

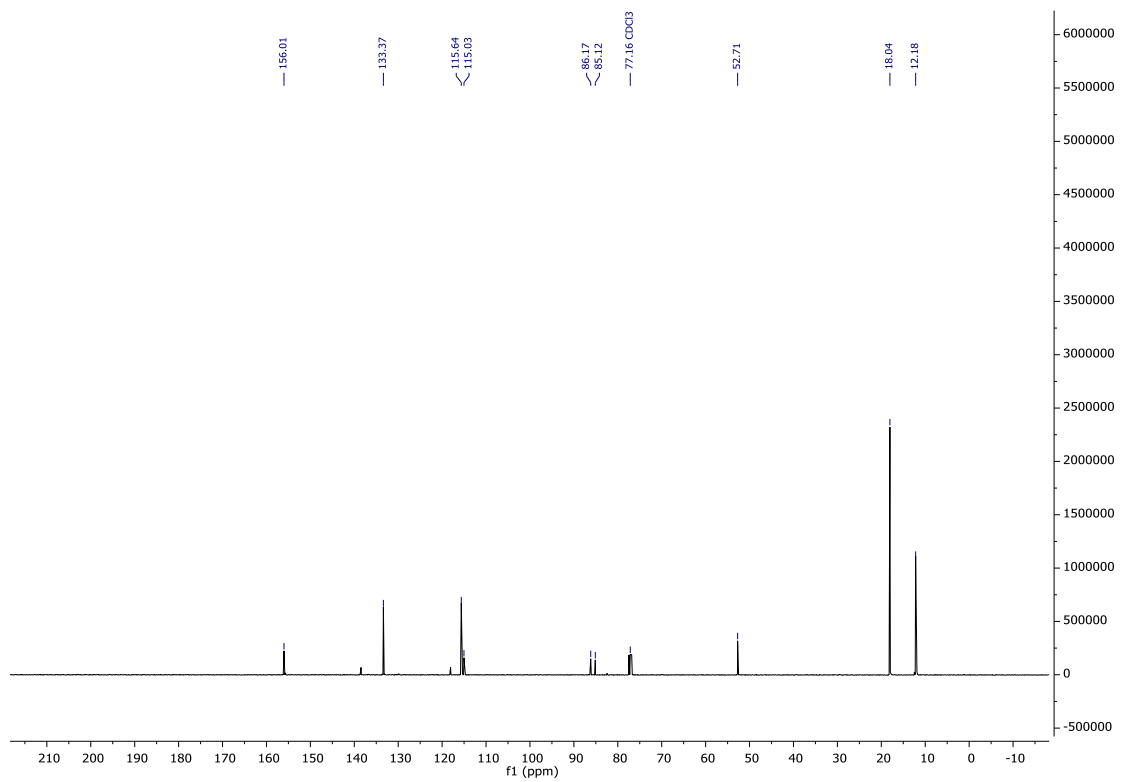


Abbildung 317: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 4-(3-((Triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenol (**136**).

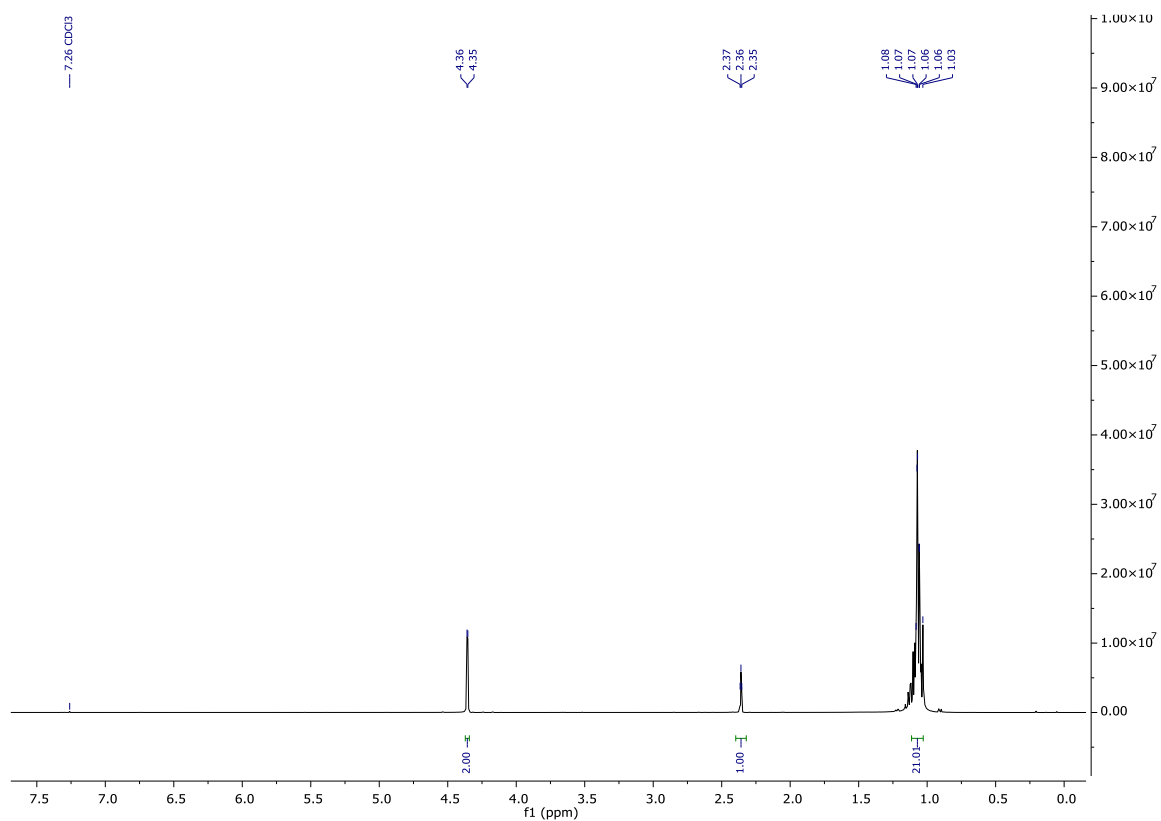


Abbildung 318:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Triisopropyl(prop-2-in-1-yloxy)silan (139).

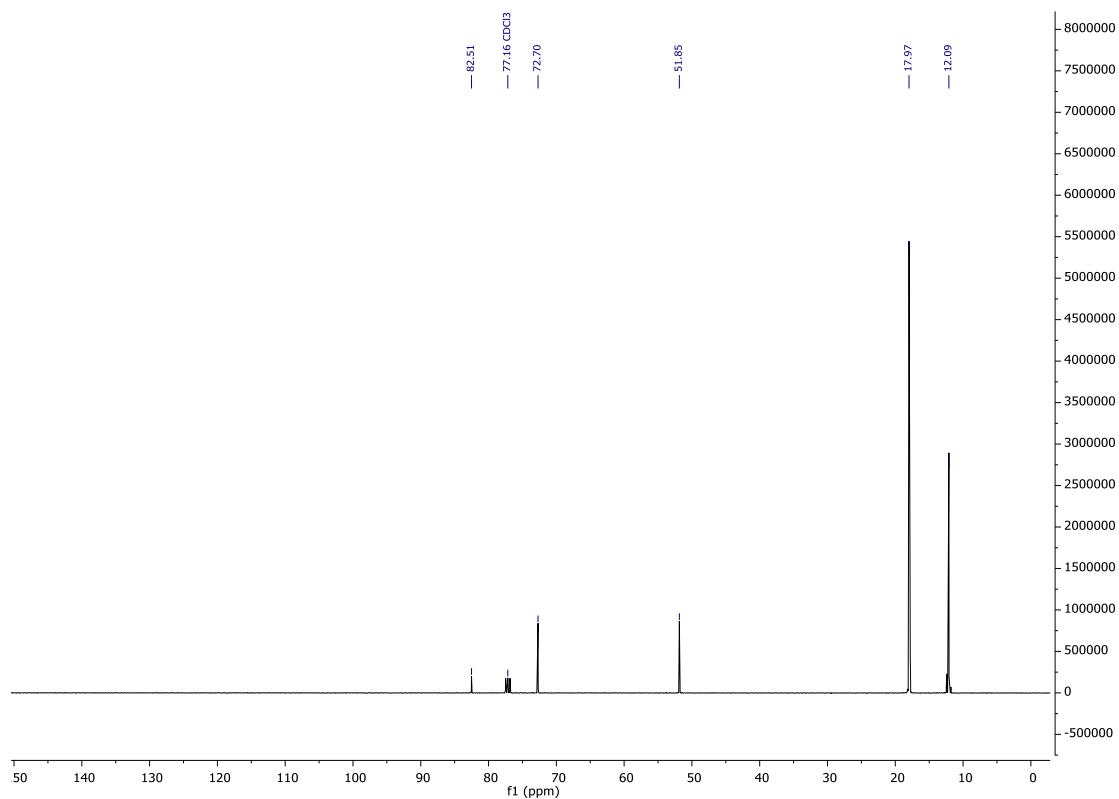


Abbildung 319:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Triisopropyl(prop-2-in-1-yloxy)silan (139).

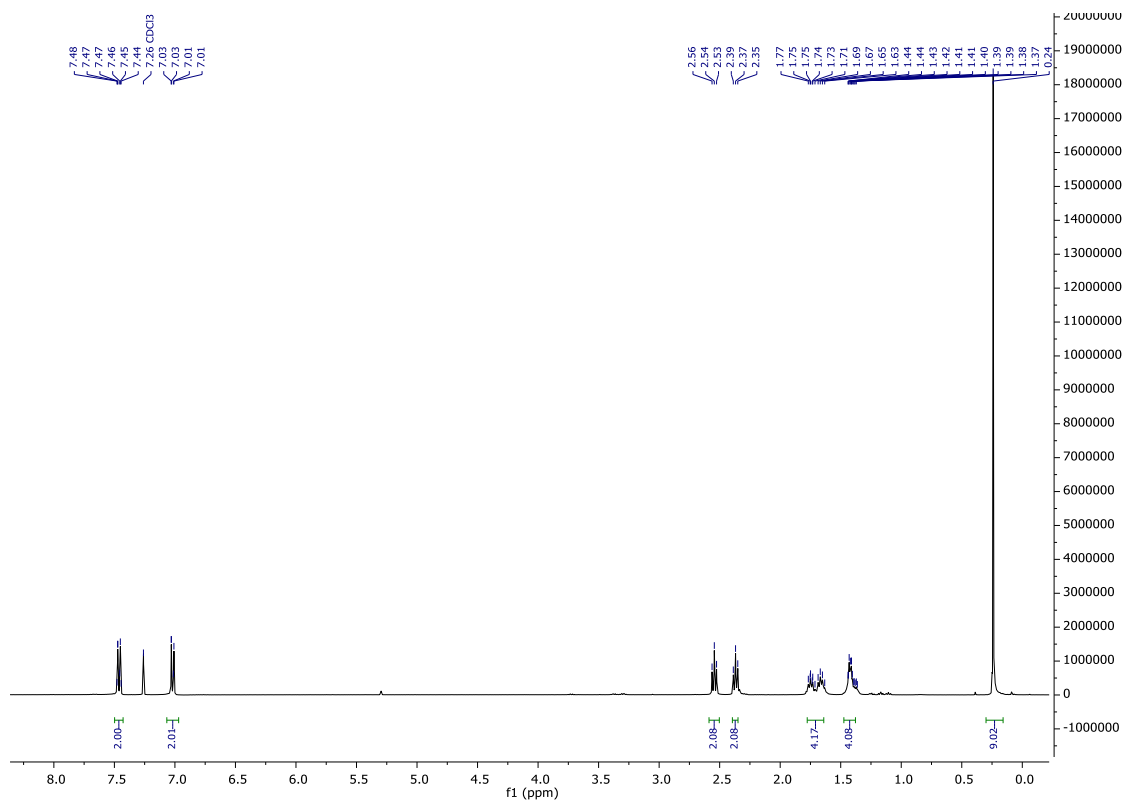


Abbildung 320: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 8-Oxo-8-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)octansäure (**140**).

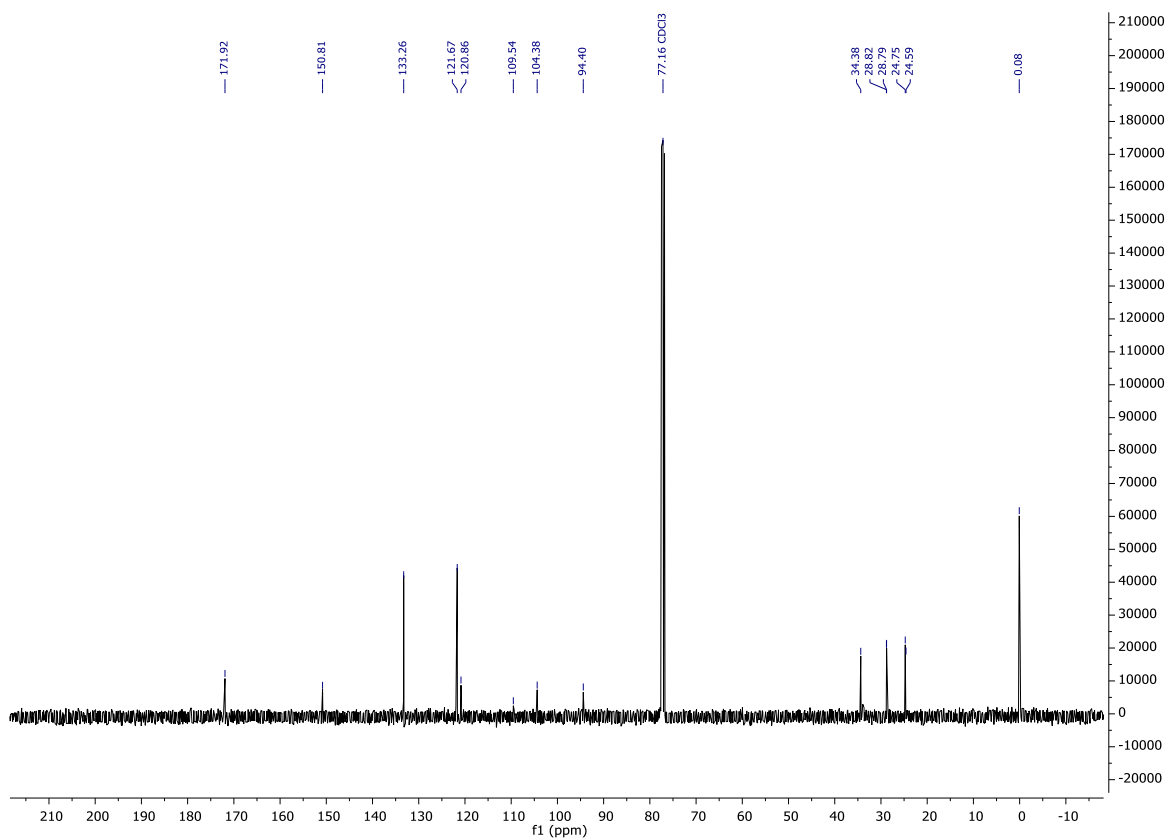


Abbildung 321: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 8-Oxo-8-(4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)octansäure (**140**).

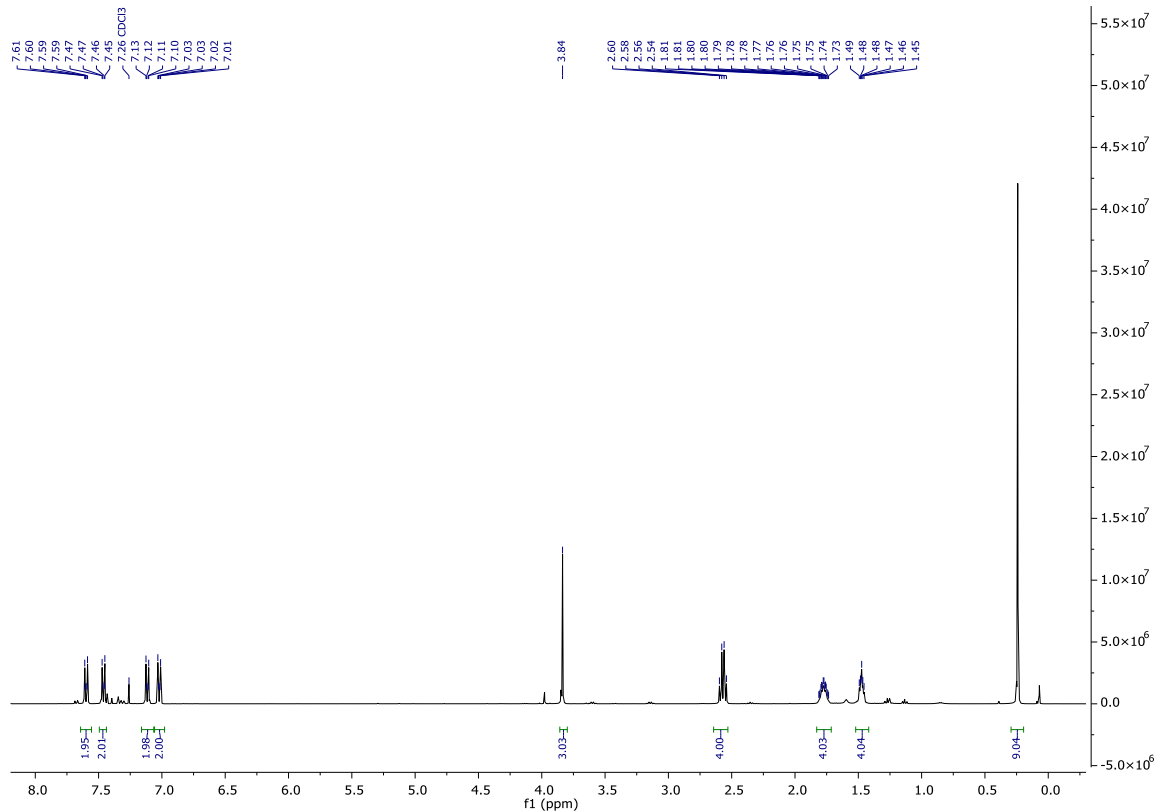


Abbildung 322: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) octanedioat (**141**).

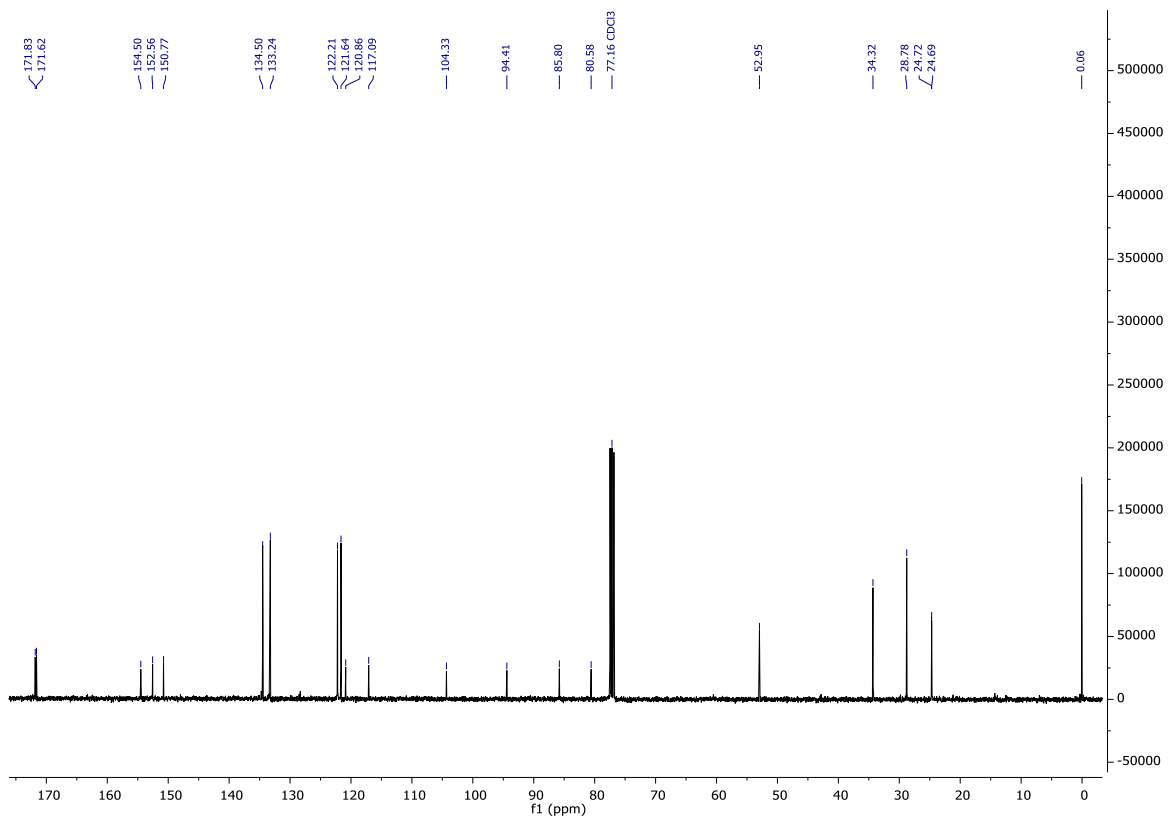


Abbildung 323: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) octanedioat (**141**).

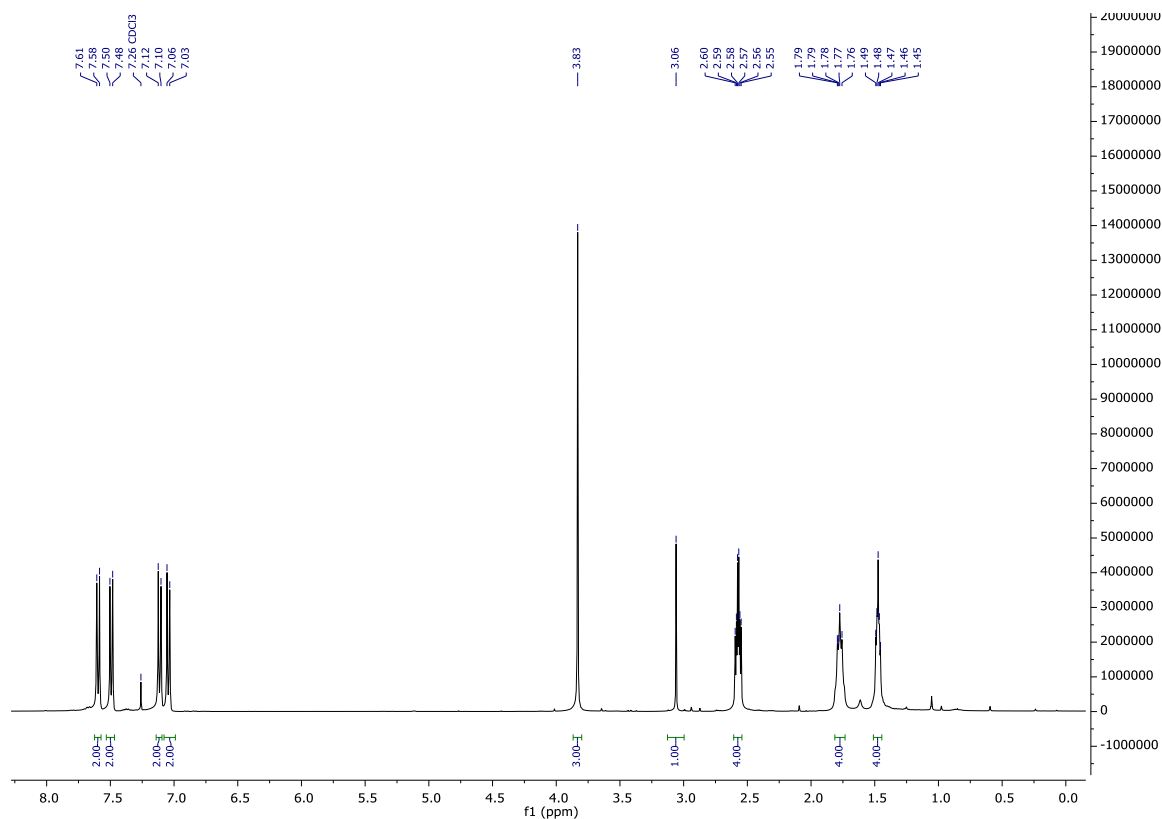


Abbildung 324: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 1-(4-Ethynylphenyl) 8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-yn-1-yl)phenyl) octanedioat (**142**).

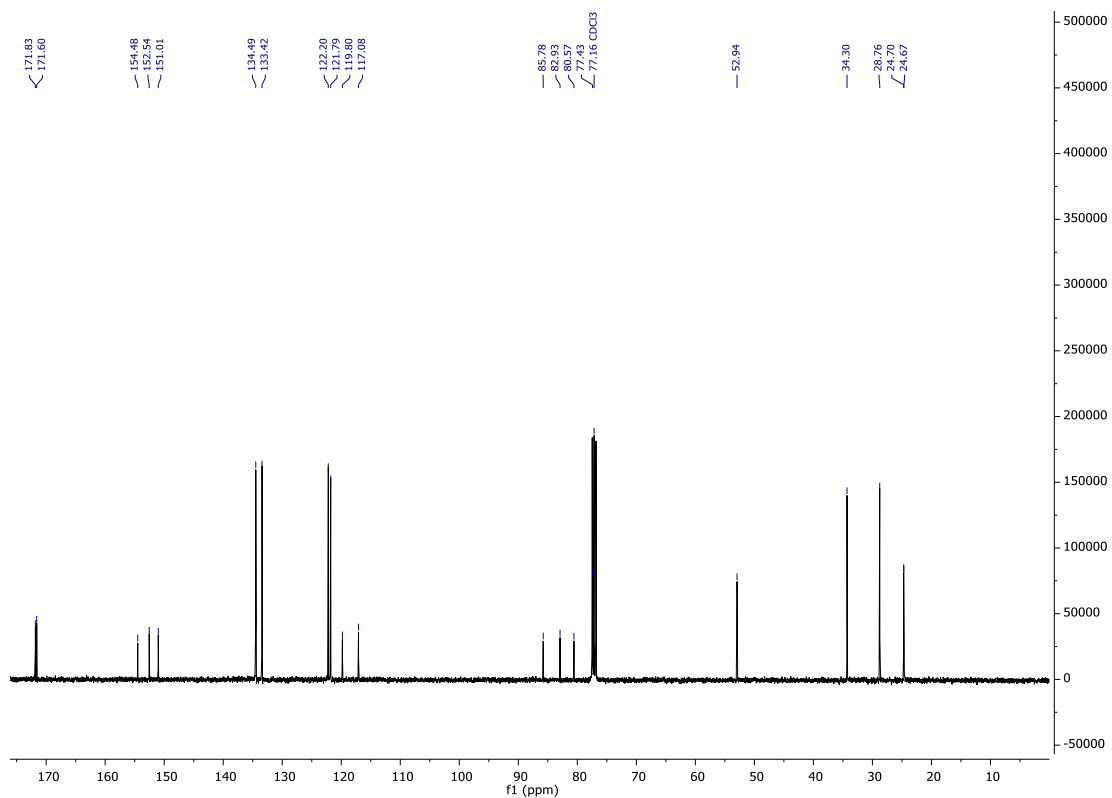


Abbildung 325: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 1-(4-Ethynylphenyl) 8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-yn-1-yl)phenyl) octanedioat (**142**)



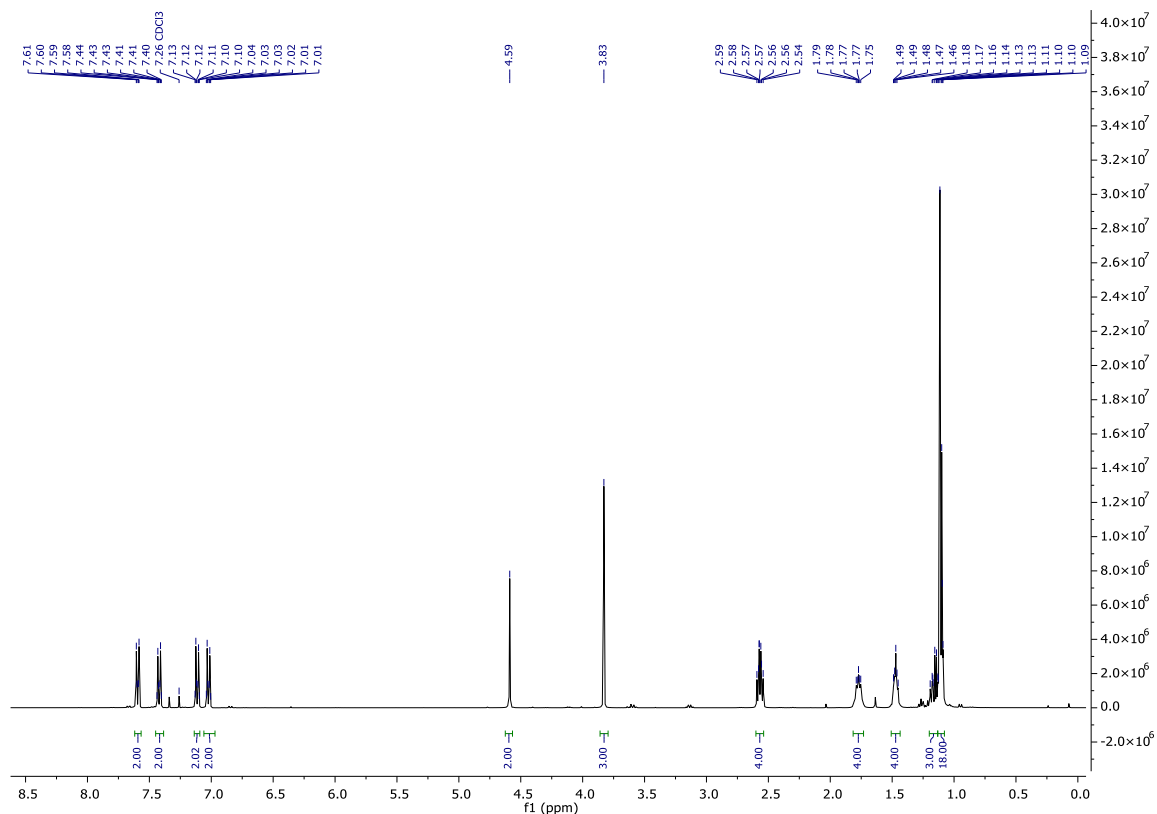


Abbildung 326:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(4-(3-((triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**143**).

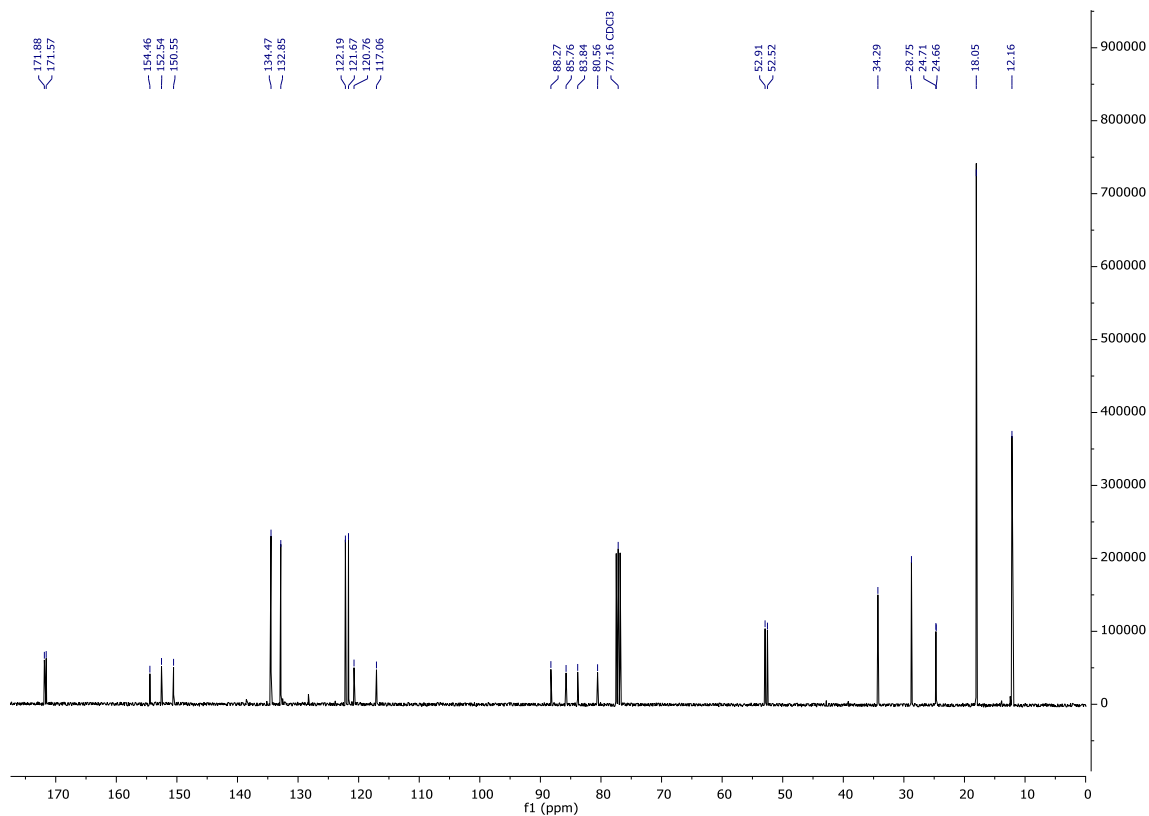


Abbildung 327:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) 8-(4-(3-((triisopropylsilyl)oxy)prop-1-in-1-yl)phenyl)octanedioat (**143**).

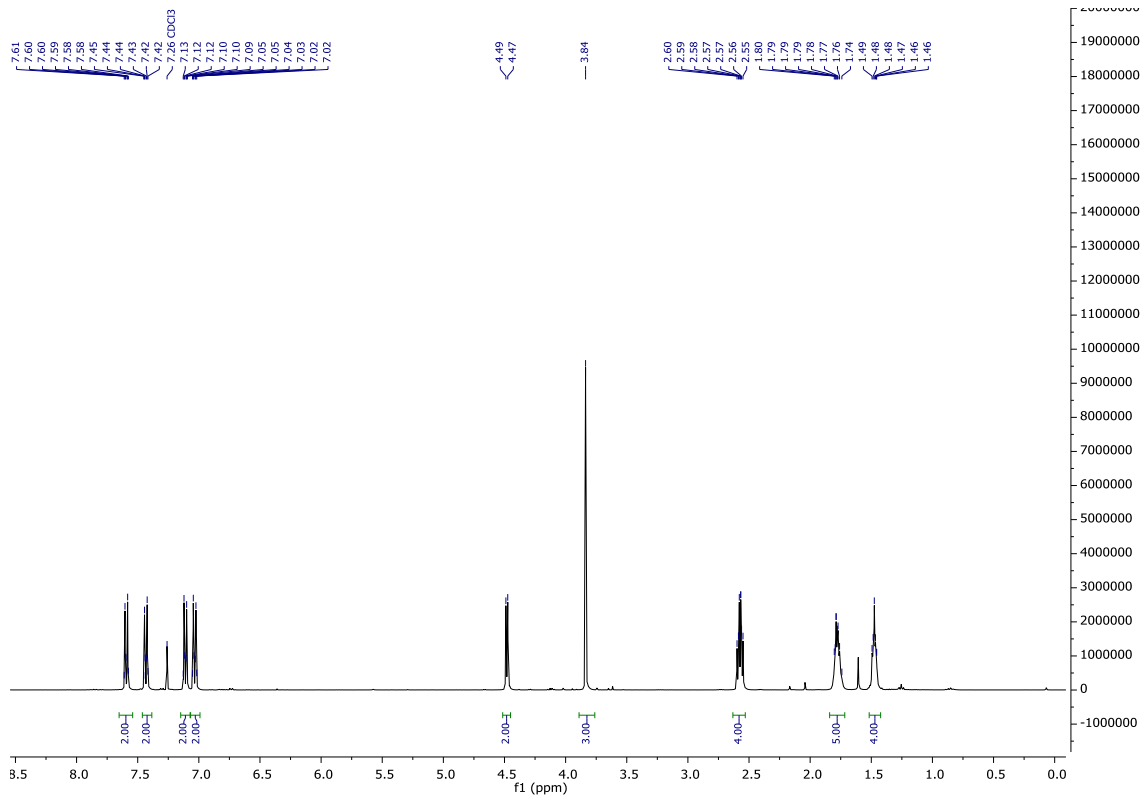


Abbildung 328:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Hydroxyprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**144**).

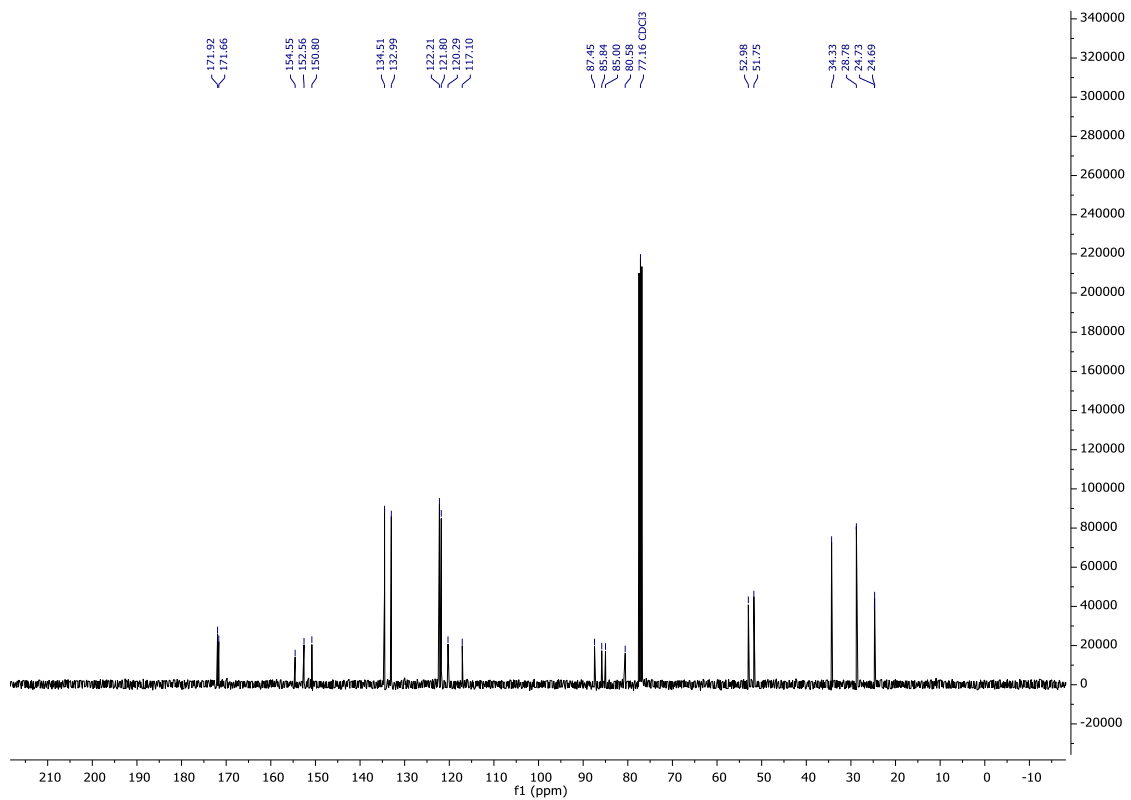


Abbildung 329:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-(3-Hydroxyprop-1-in-1-yl)phenyl)-8-(4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**144**).

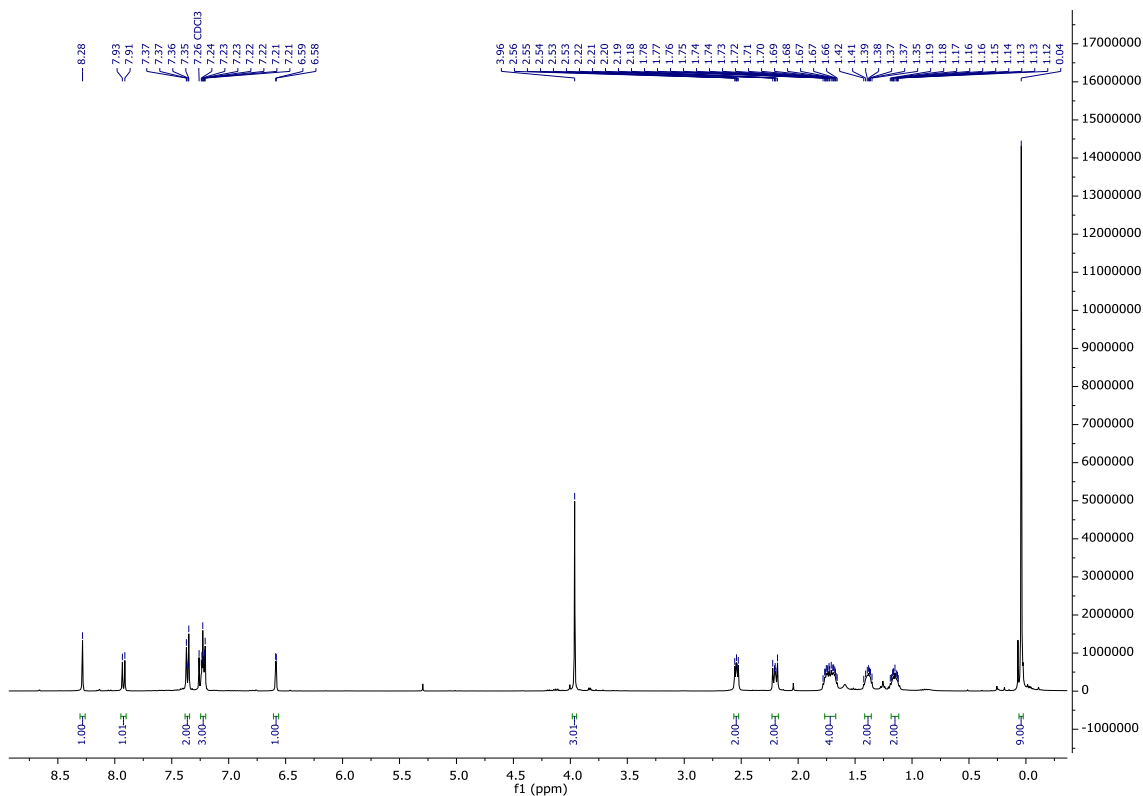


Abbildung 330:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-4,11-dioxo-1<sup>2</sup>-(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo-decaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**145a**).

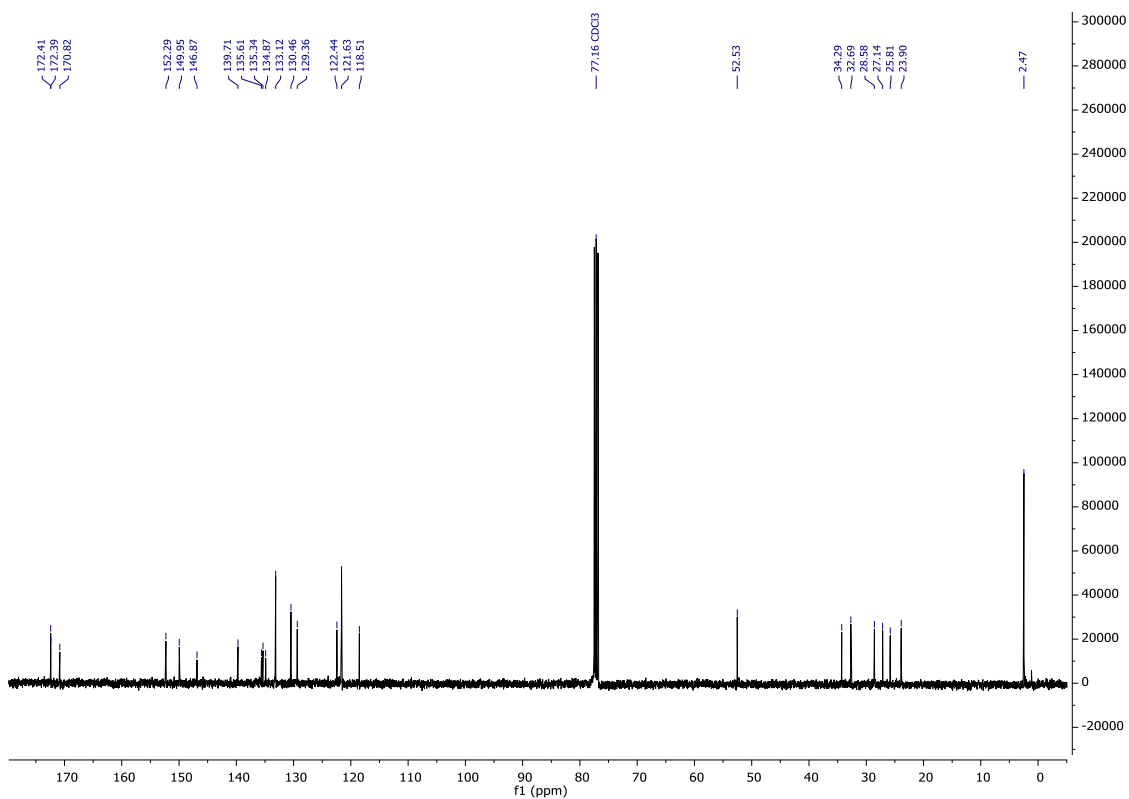


Abbildung 331:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-4,11-dioxo-1<sup>2</sup>-(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclodo-decaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**145a**).

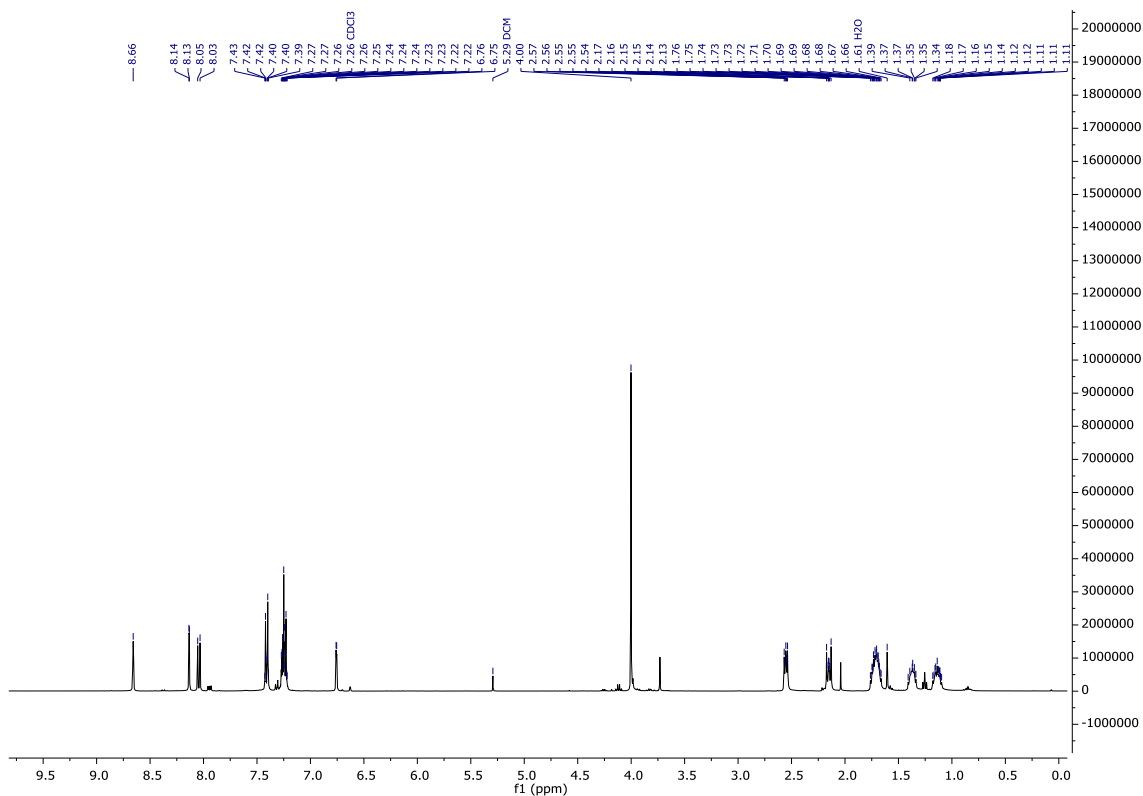


Abbildung 332:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**146a**).

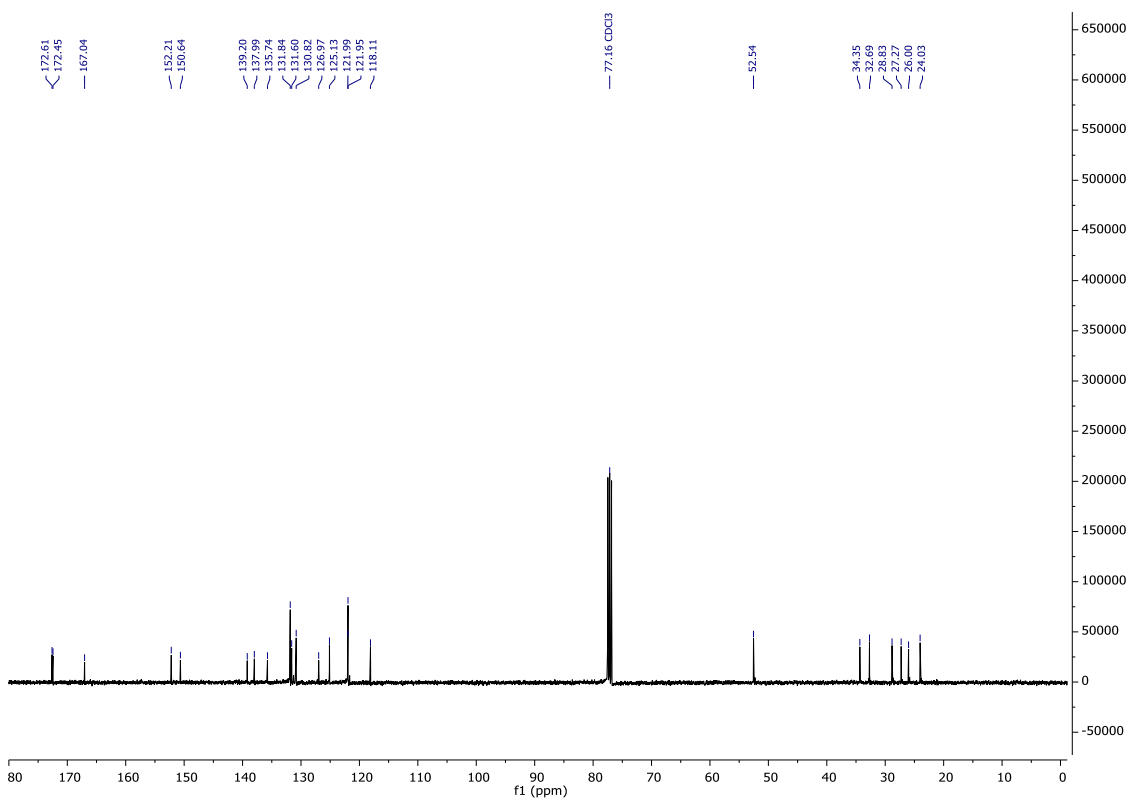


Abbildung 333:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**146a**).

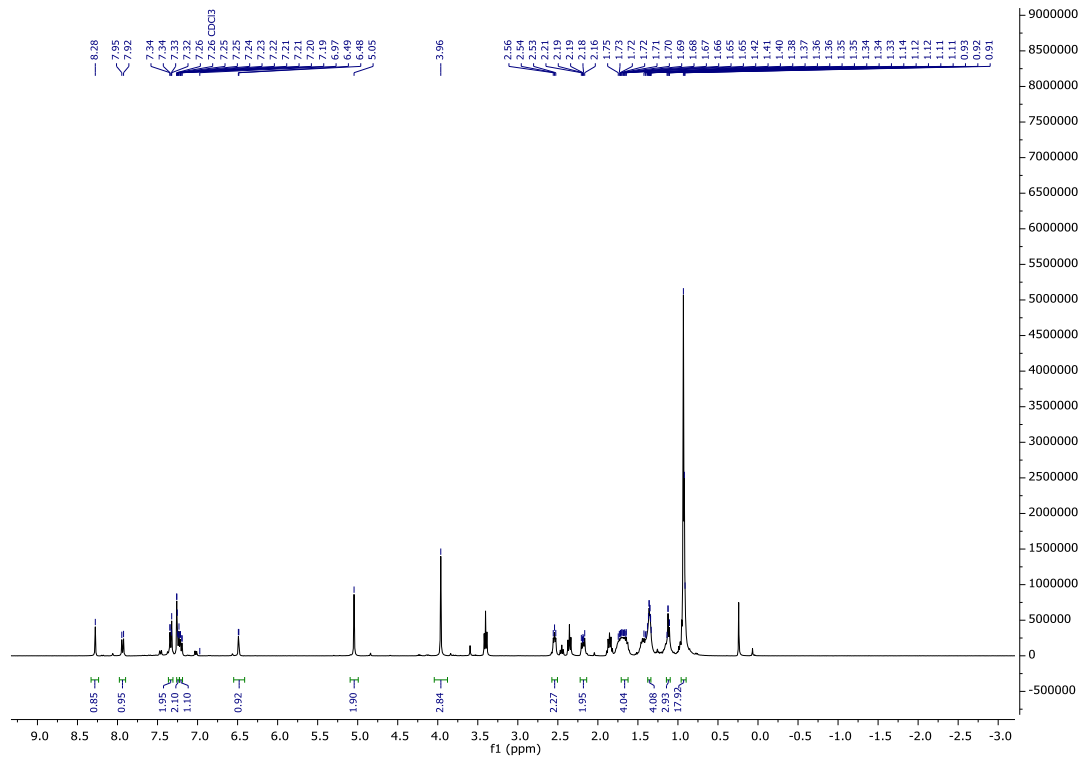


Abbildung 334:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 4,11-dioxo-1<sup>2</sup>-(((triisopropylsilyl)oxy)methyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**147a**).

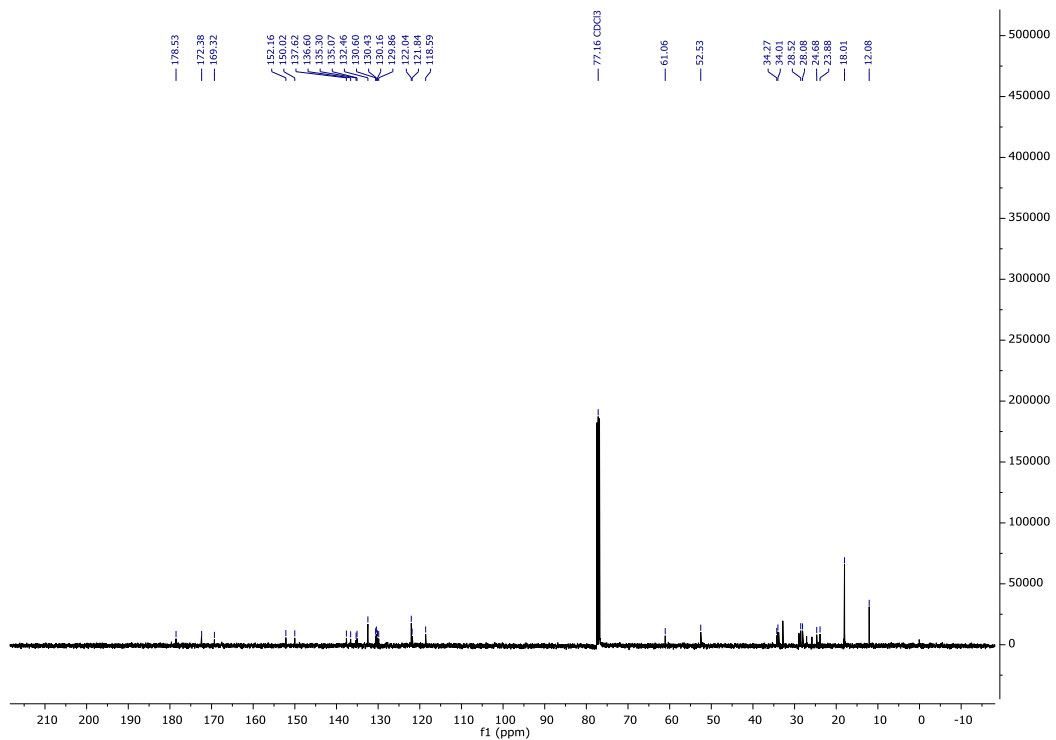


Abbildung 335:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 4,11-dioxo-1<sup>2</sup>-(((triisopropylsilyl)oxy)methyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1<sup>3</sup>-carboxylat (**147a**).



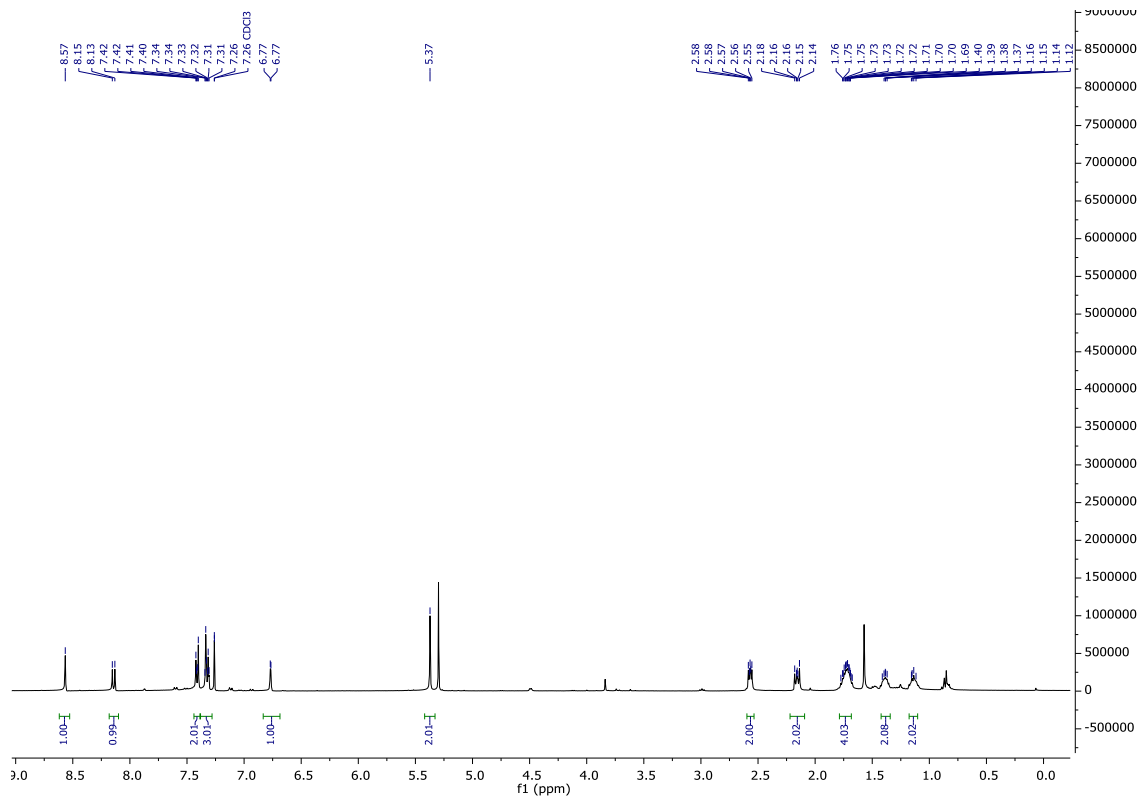


Abbildung 337:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von  $1^1,1^3$ -dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-c]furana-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 $^1,4,11$ -trion (**148a**).

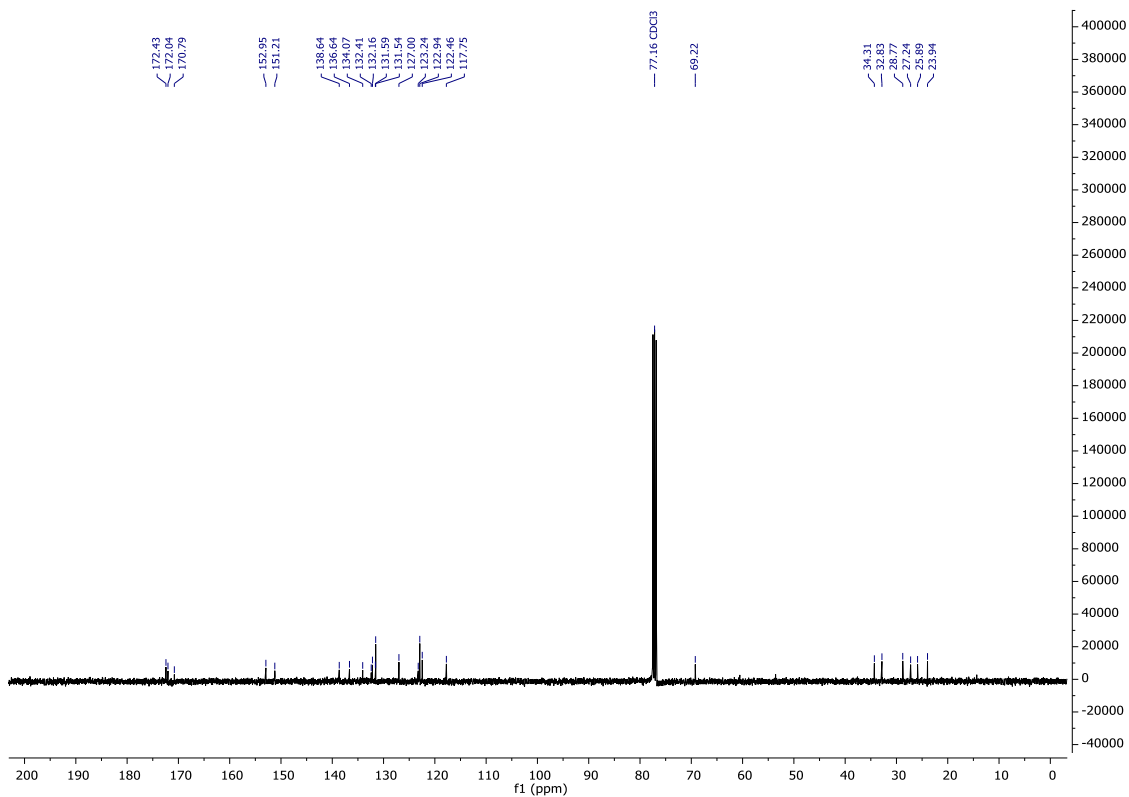


Abbildung 338:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von  $1^1,1^3$ -dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-c]furana-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 $^1,4,11$ -trion (**148a**).

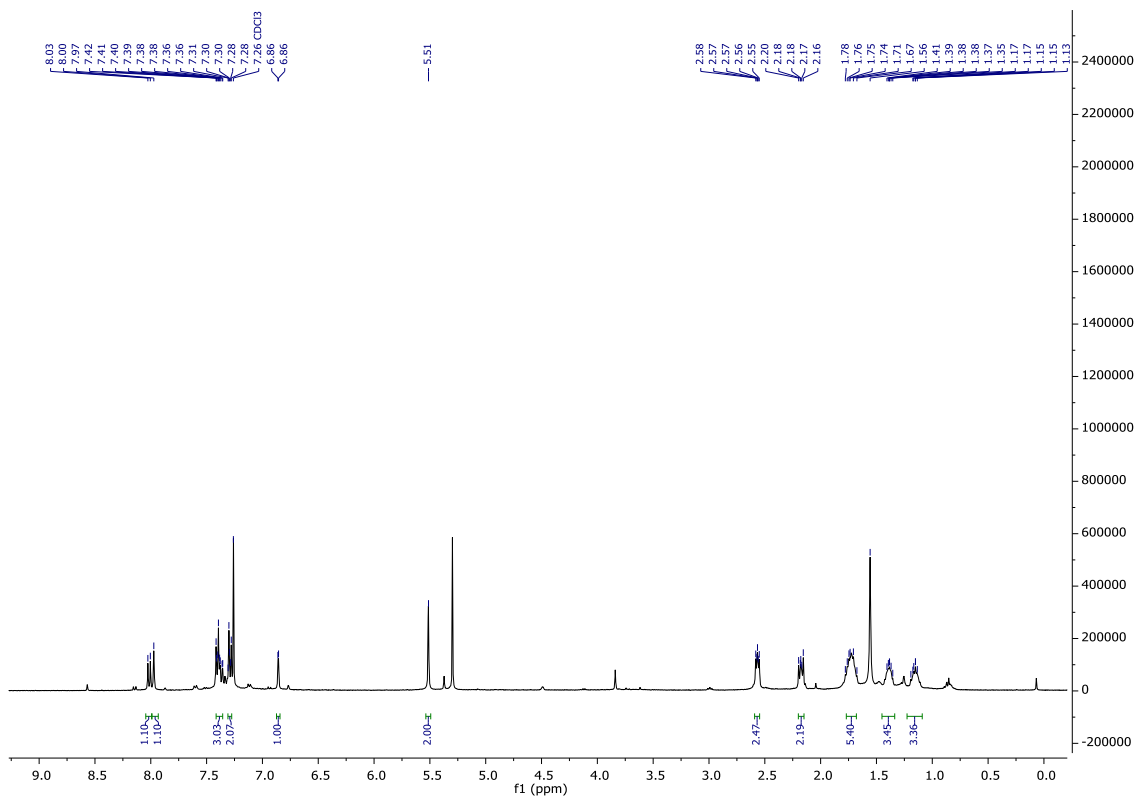


Abbildung 339:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von  $1^1,1^3$ -dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-*c*]furana-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 $^3,4,11$ -trion (**148b**).

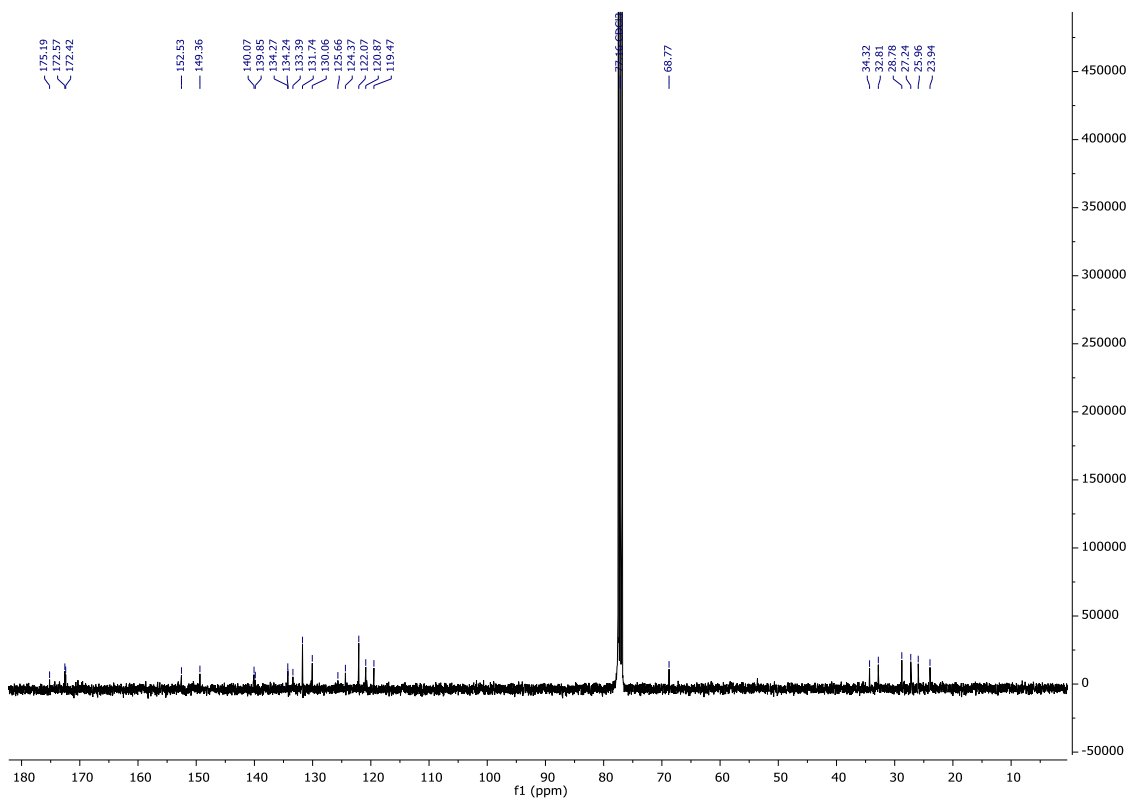


Abbildung 340:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von  $1^1,1^3$ -dihydro-3,12-dioxa-1(4,6)-naphtho[2,3-*c*]furana-2(1,4)-benzenacyclododecaphane-1 $^3,4,11$ -trion (**148b**).



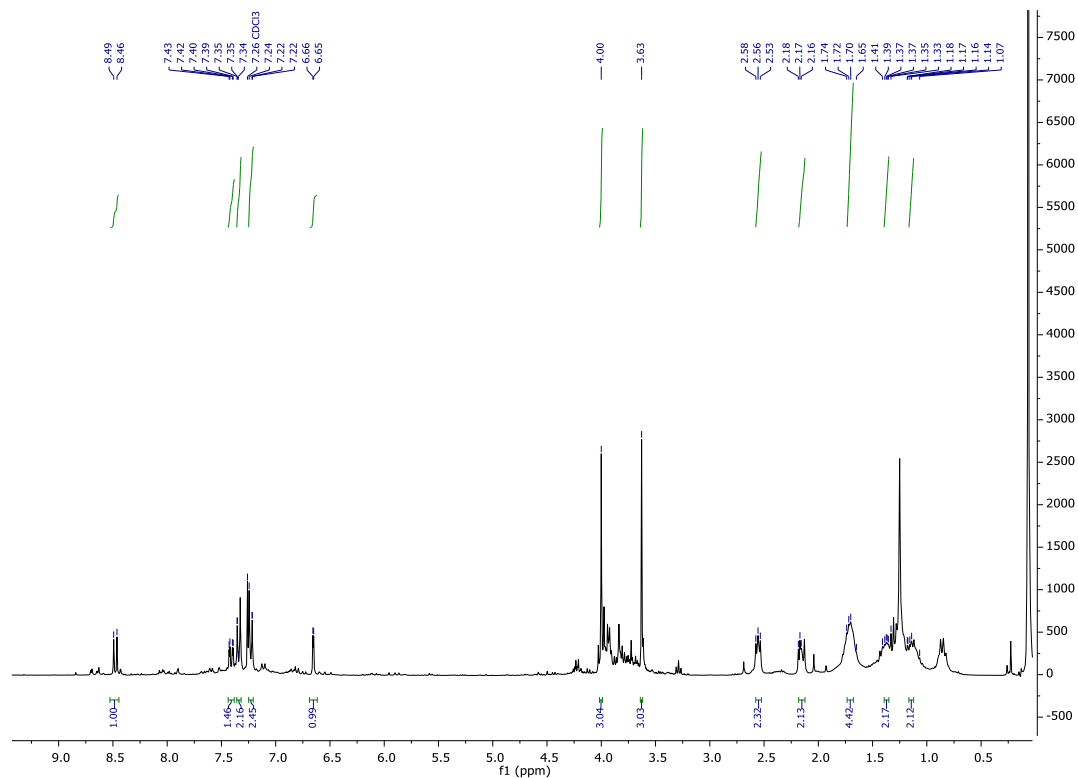


Abbildung 341:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1<sup>4</sup>-chloro-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**150i**).

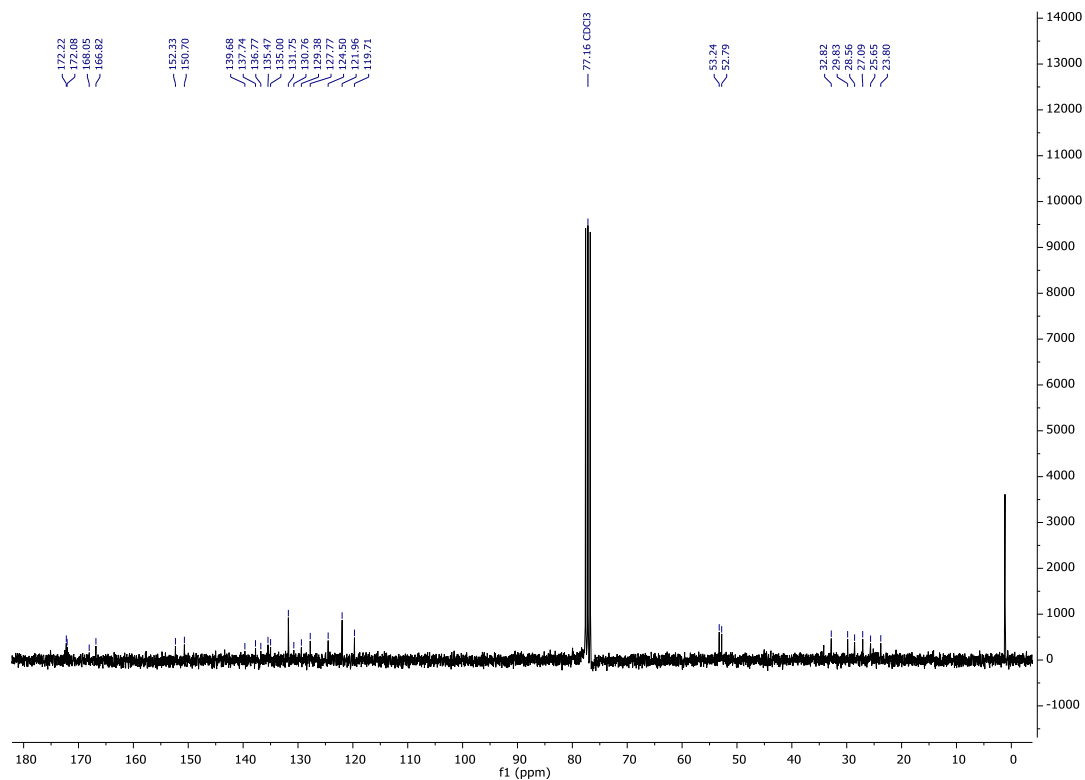


Abbildung 342:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1<sup>4</sup>-chloro-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**150i**).

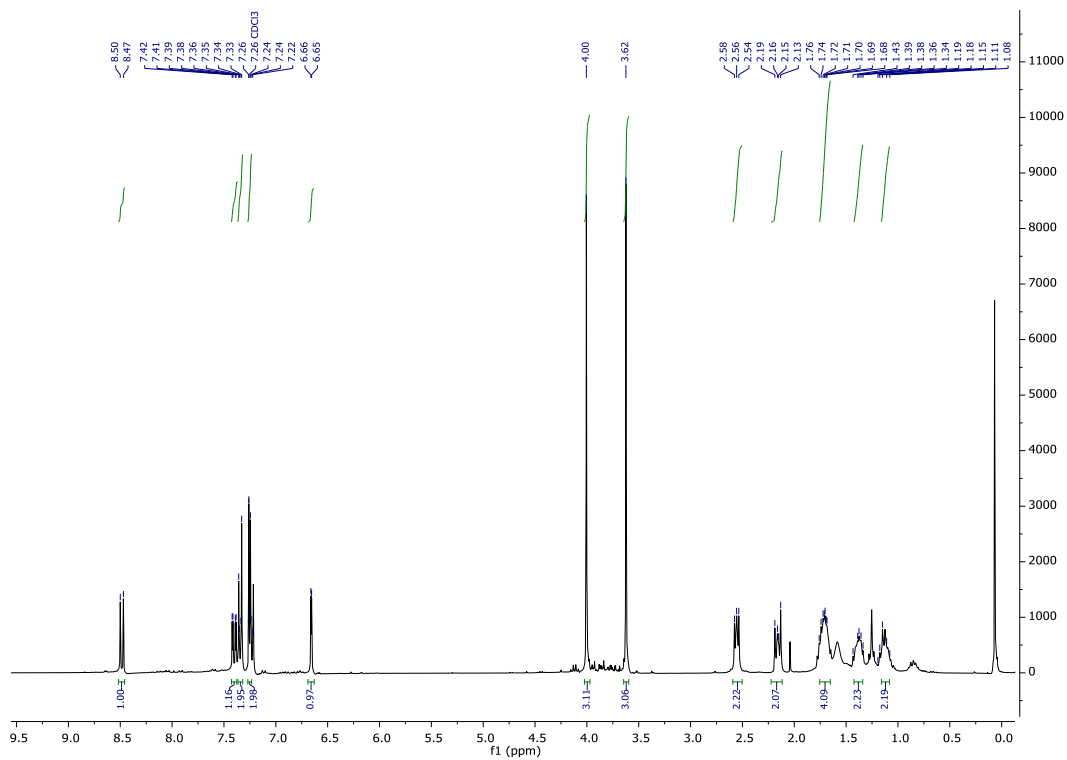


Abbildung 343:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1<sup>4</sup>-bromo-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**150j**).

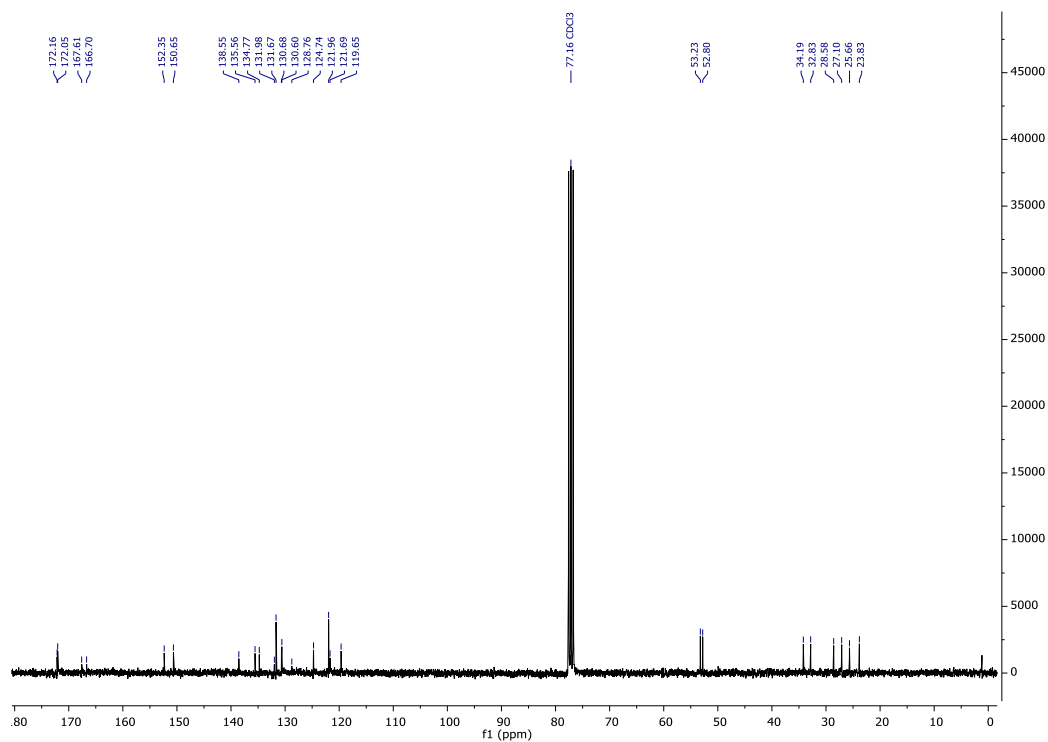


Abbildung 344:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-1<sup>4</sup>-bromo-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**150j**).

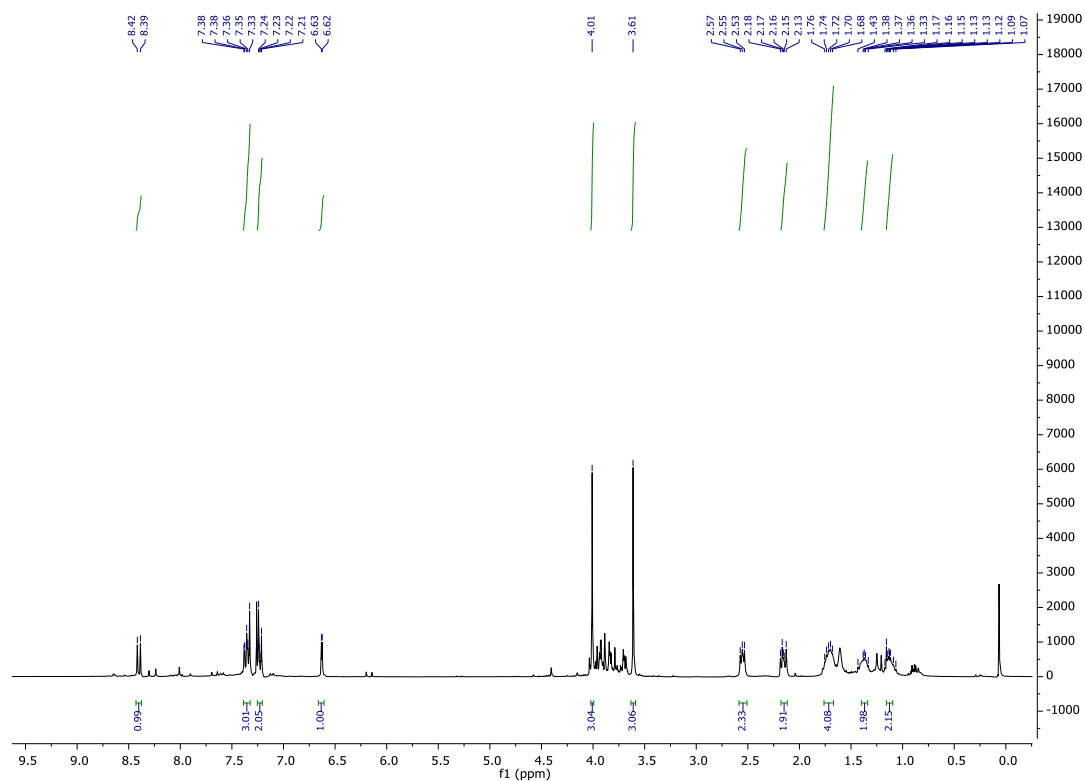


Abbildung 345: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Dimethyl-1<sup>4</sup>-iod-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**150k**).

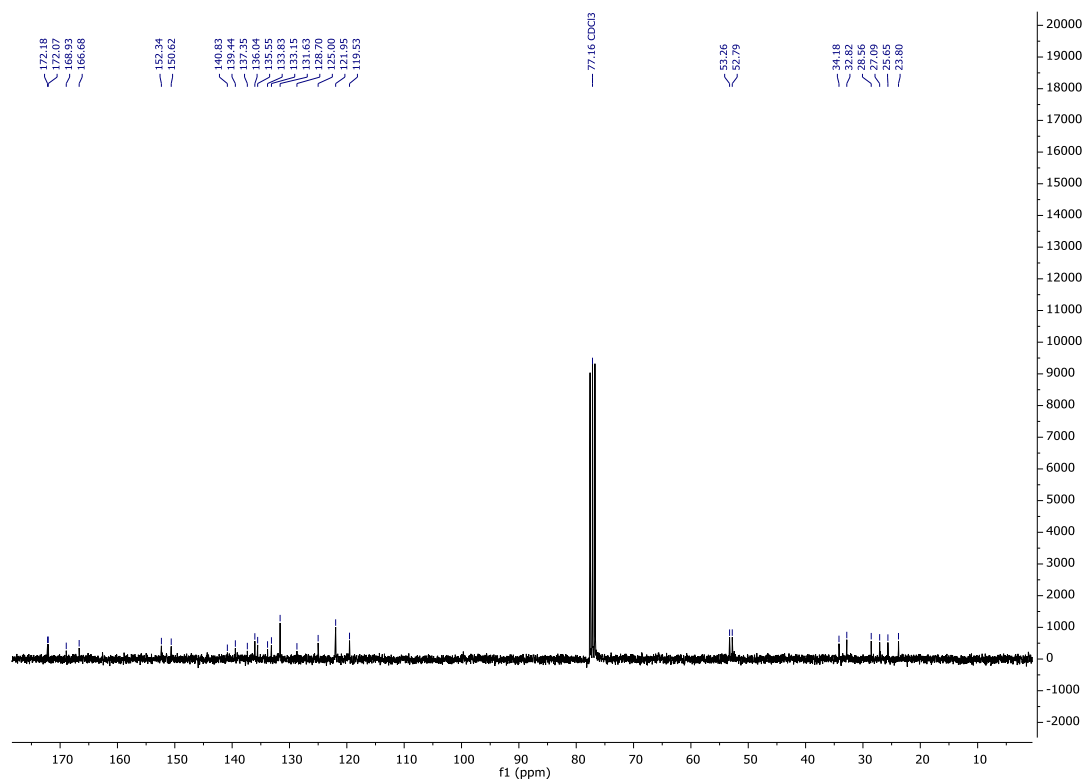


Abbildung 346: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Dimethyl-1<sup>4</sup>-iod-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo decaphane-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**150k**).

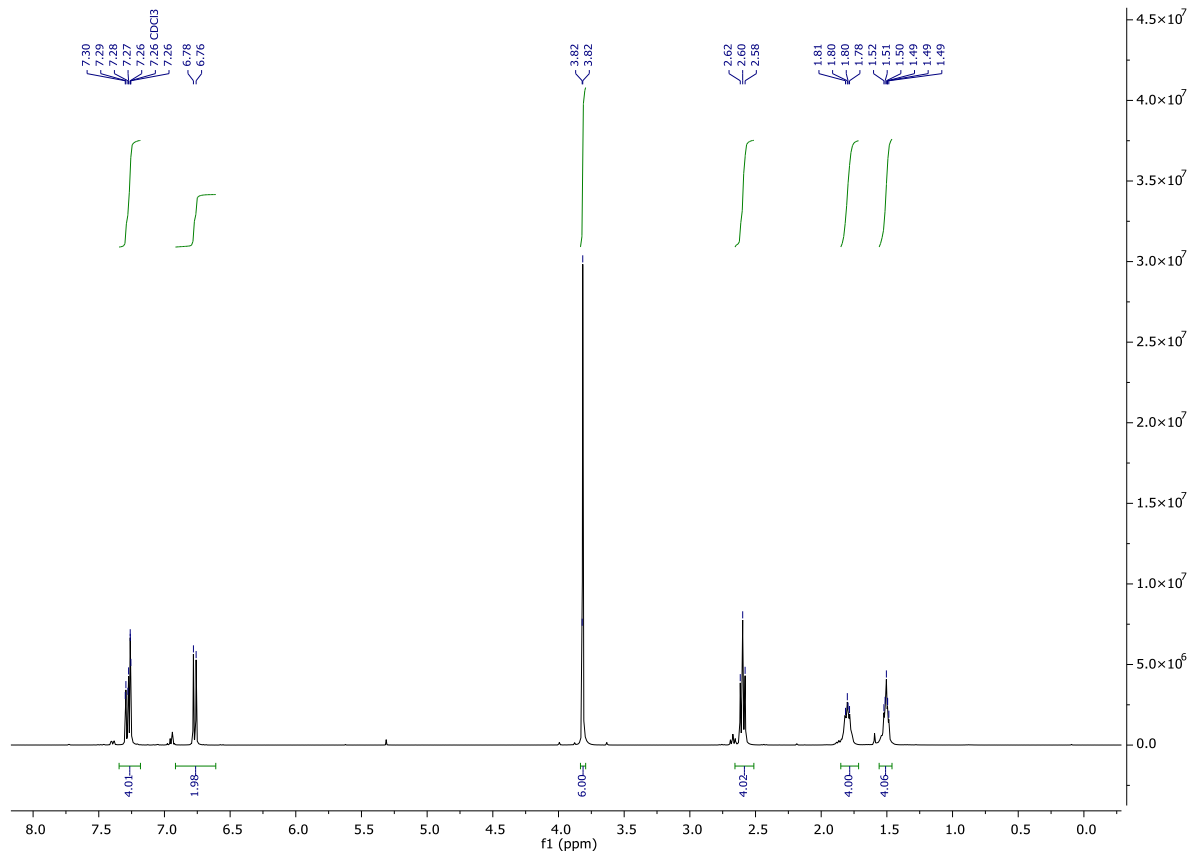


Abbildung 347:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(4-iodo-2-methoxyphenyl)octandioat (**151**).

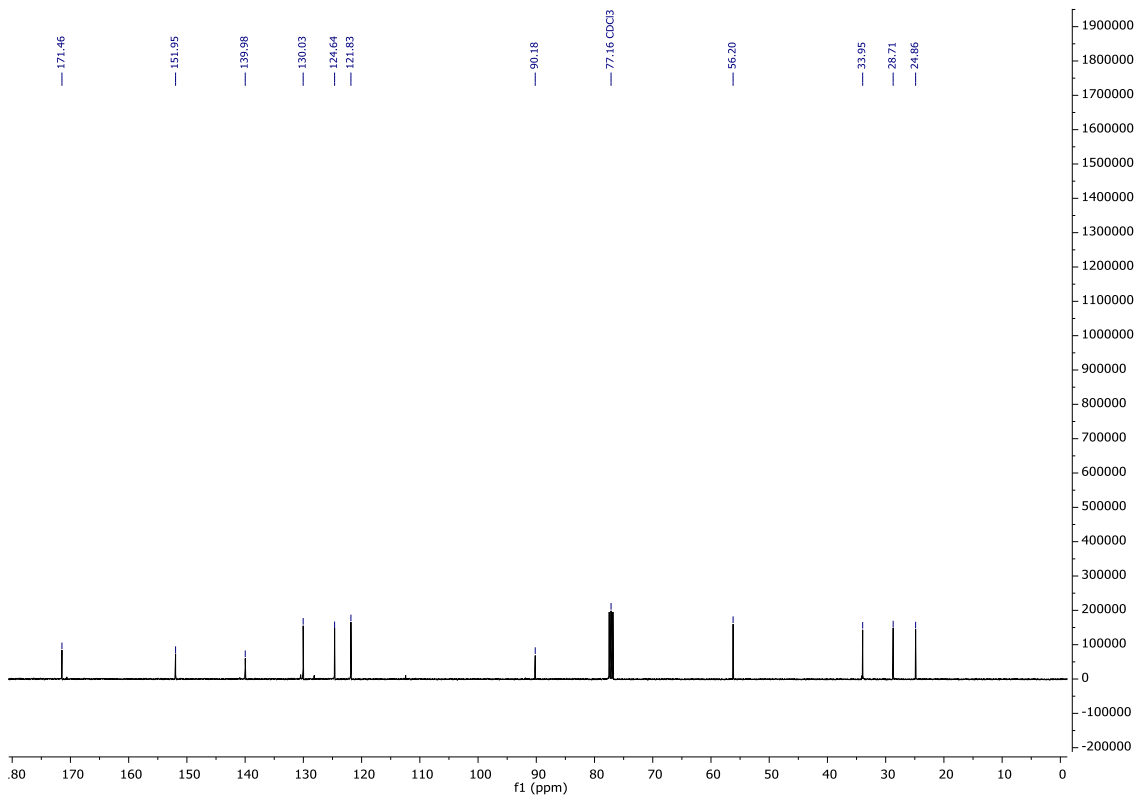


Abbildung 348:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(4-iodo-2-methoxyphenyl)octandioat (**151**).

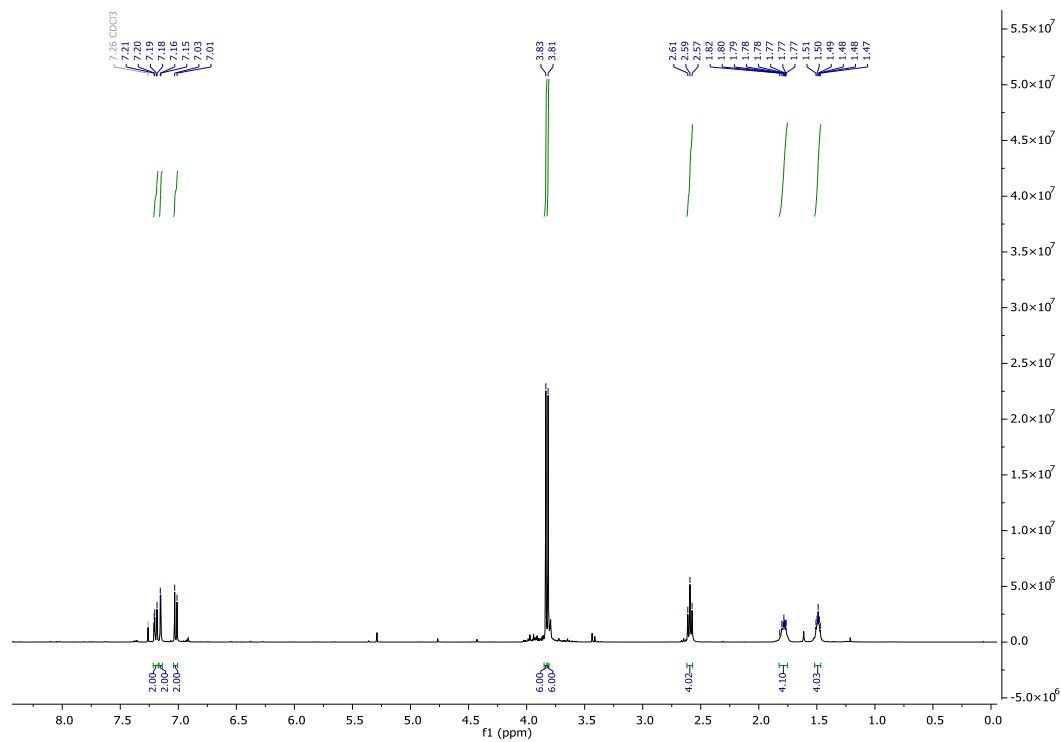


Abbildung 349:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octandioat (**55a**).

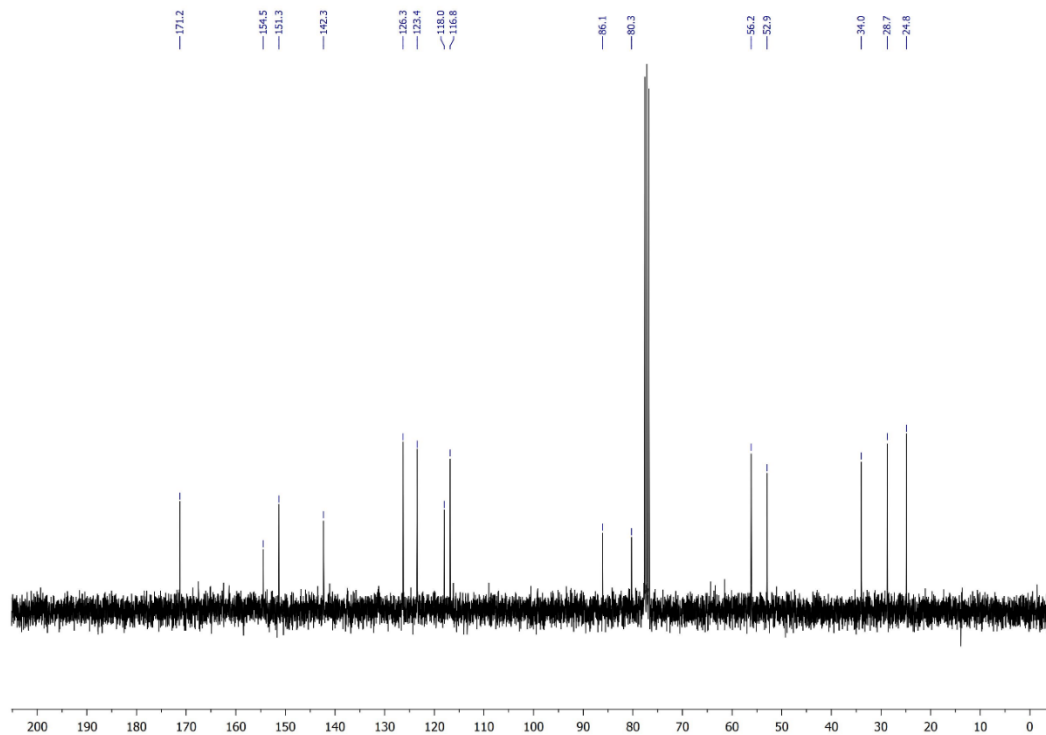


Abbildung 350:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Bis(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octandioat (**55a**).

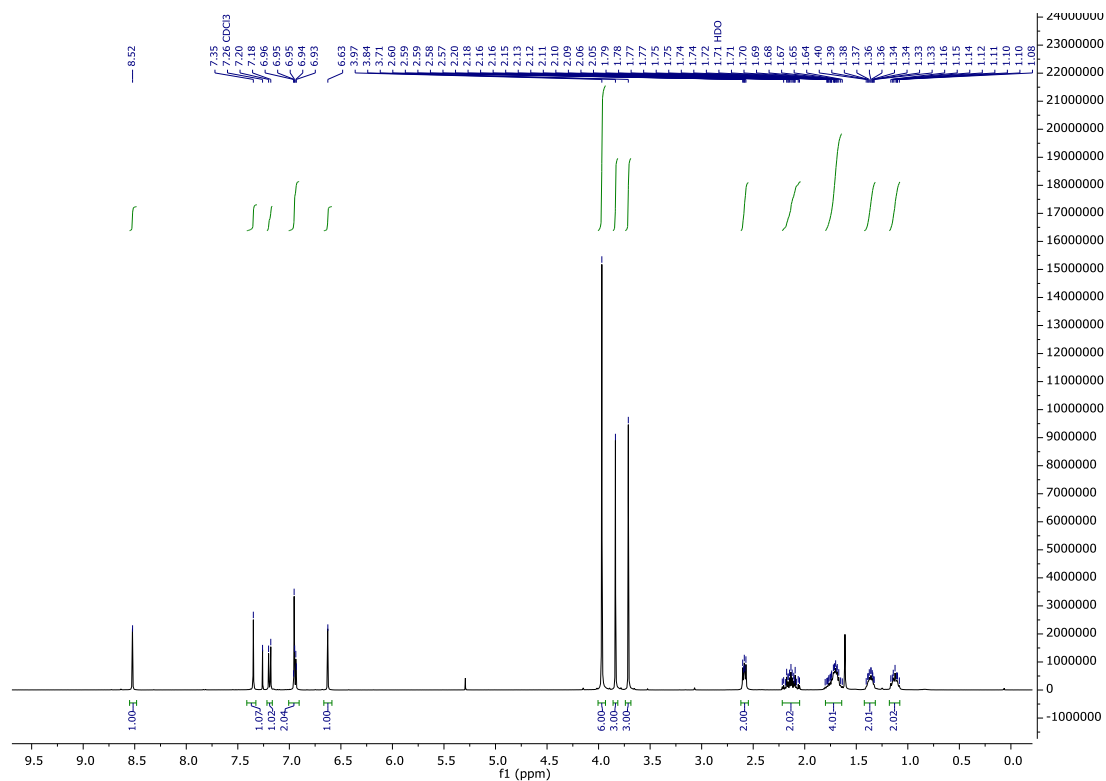


Abbildung 351:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzena-cyclododecaphan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**56a**).

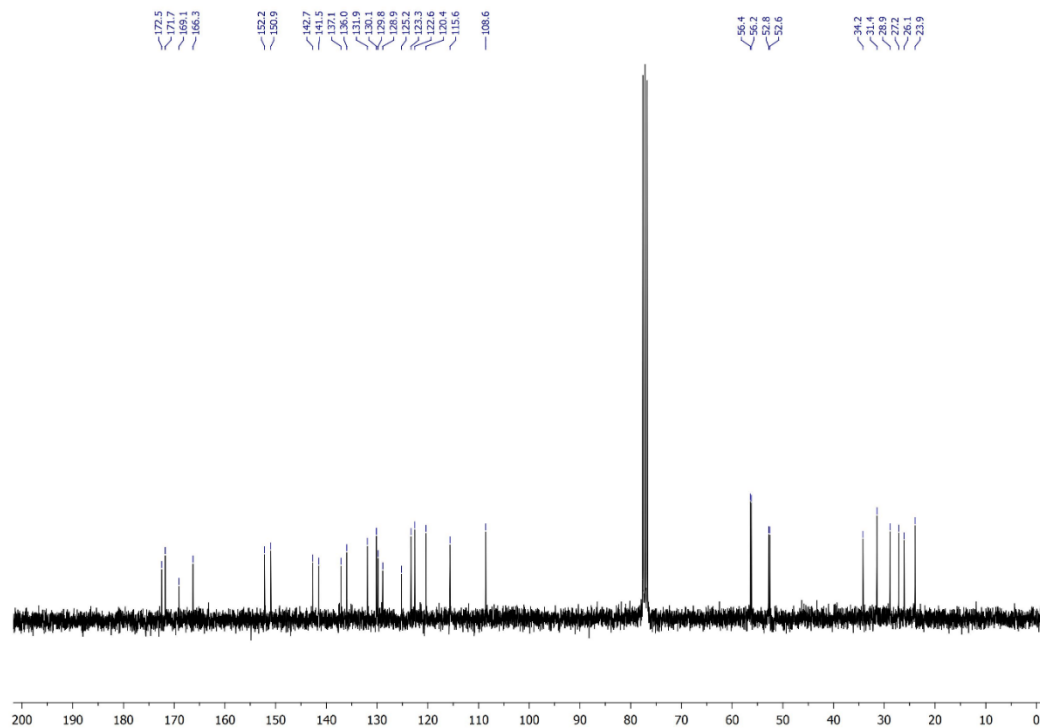


Abbildung 352:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzena-cyclododecaphan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**56a**).

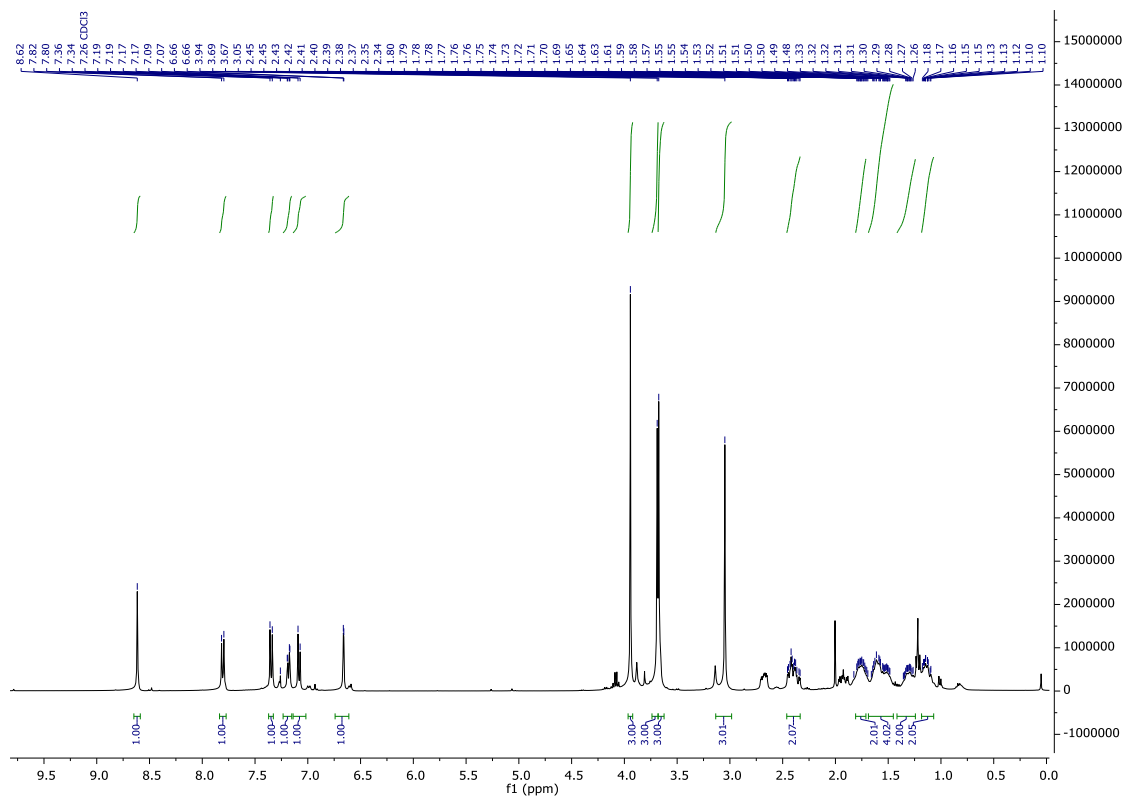


Abbildung 353:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 18,23-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)benzena-cyclododecaphan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**57a**).

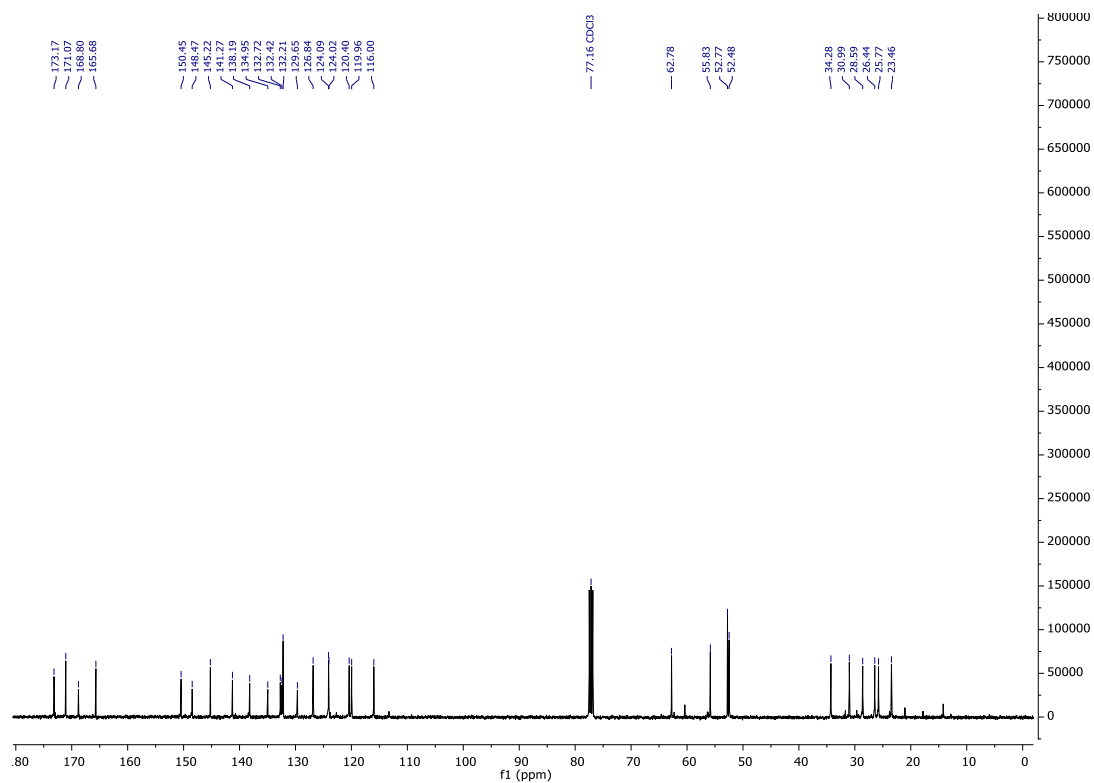


Abbildung 354:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 18,23-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)benzena-cyclododecaphan-1<sup>2</sup>,1<sup>3</sup>-dicarboxylat (**57a**).

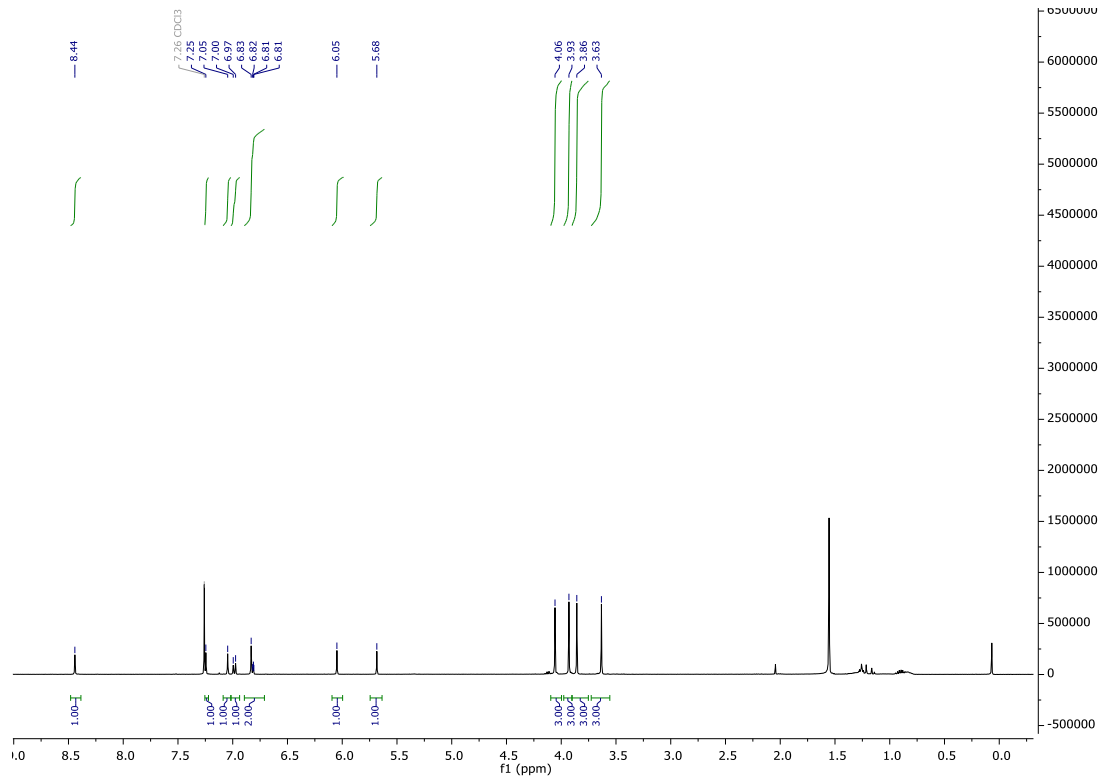


Abbildung 355:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-6-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat (**152**).

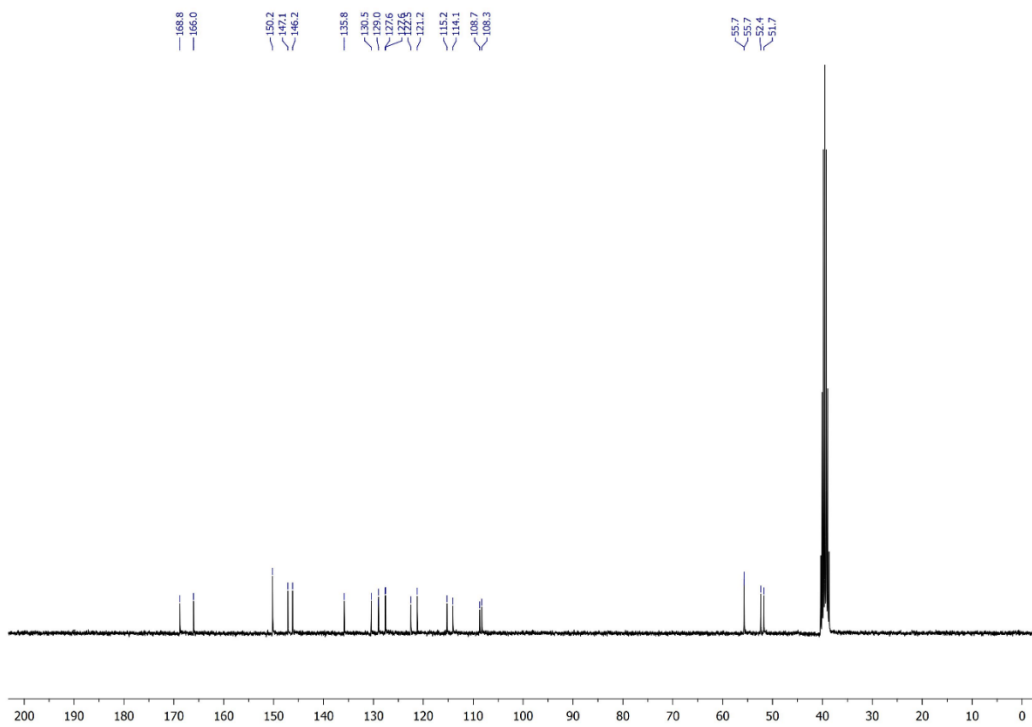


Abbildung 356:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{DMSO-d}_6$ ) Spektrum von Dimethyl 7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-6-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat (**152**).



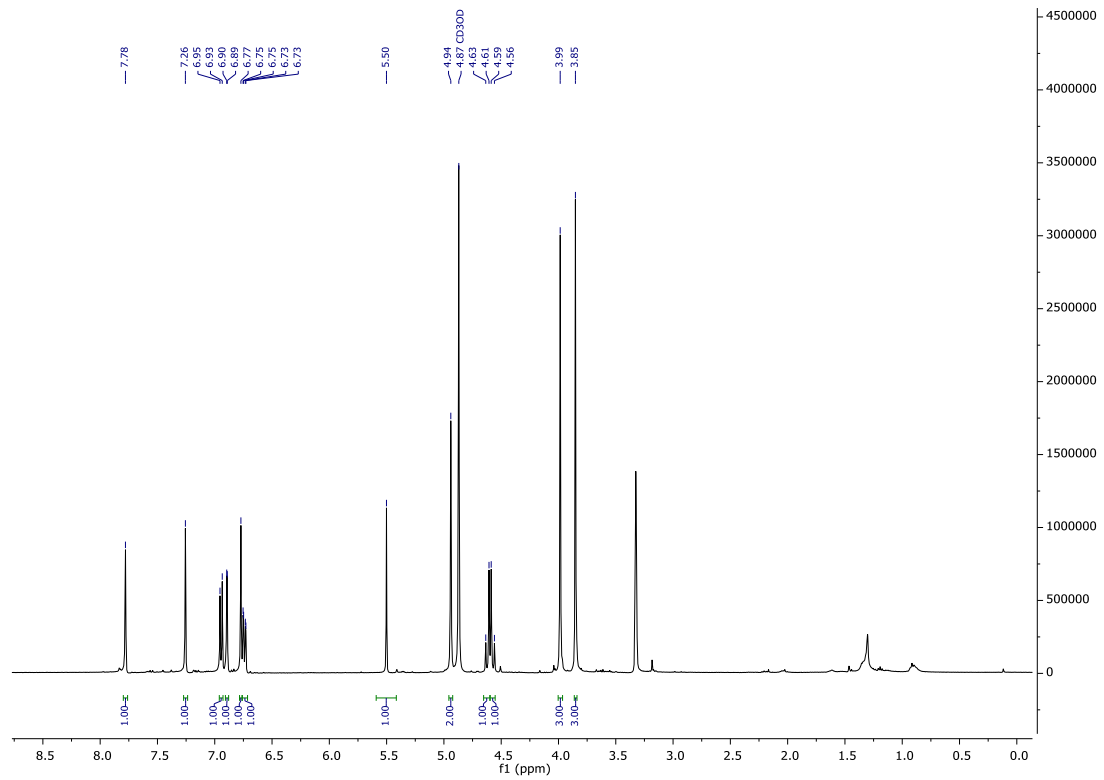


Abbildung 357:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Alashinol D (1).

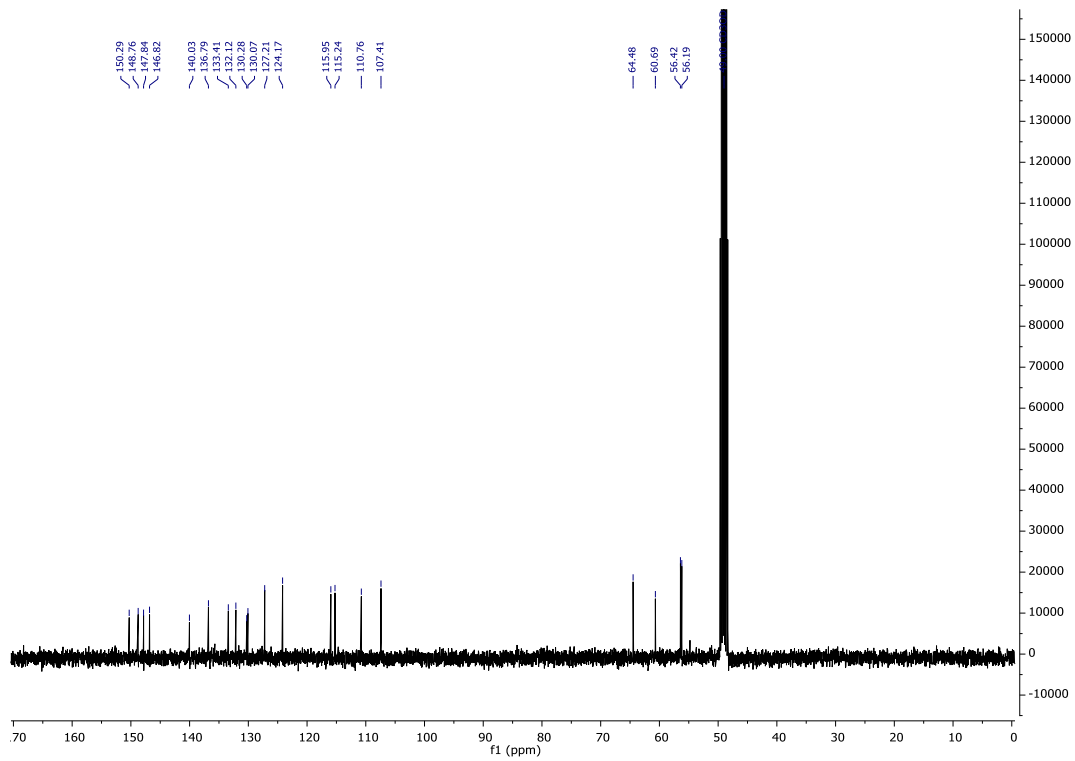


Abbildung 358:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Alashinol D (1).

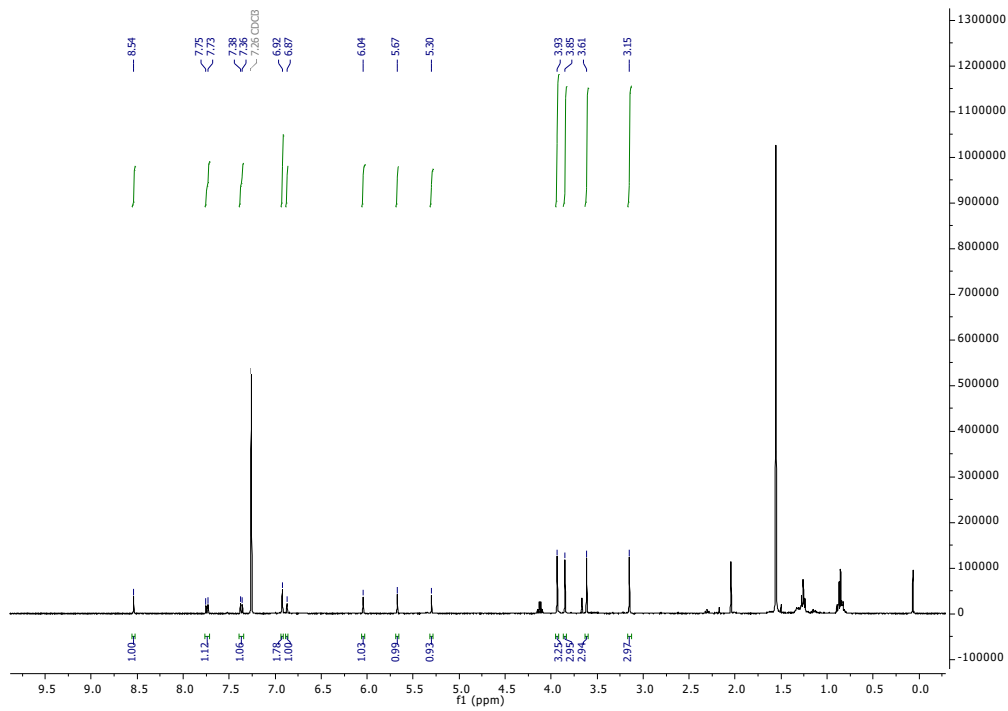


Abbildung 359:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat (**153**).

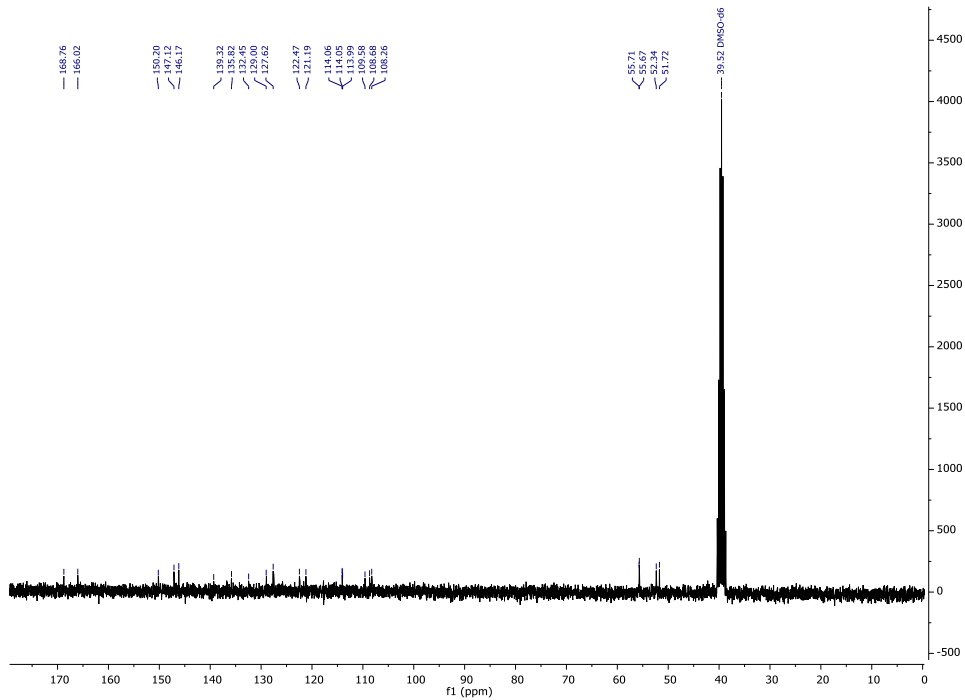


Abbildung 360:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (75 MHz;  $\text{DMSO}-d_6$ ) Spektrum von Dimethyl-7-hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat (**153**).

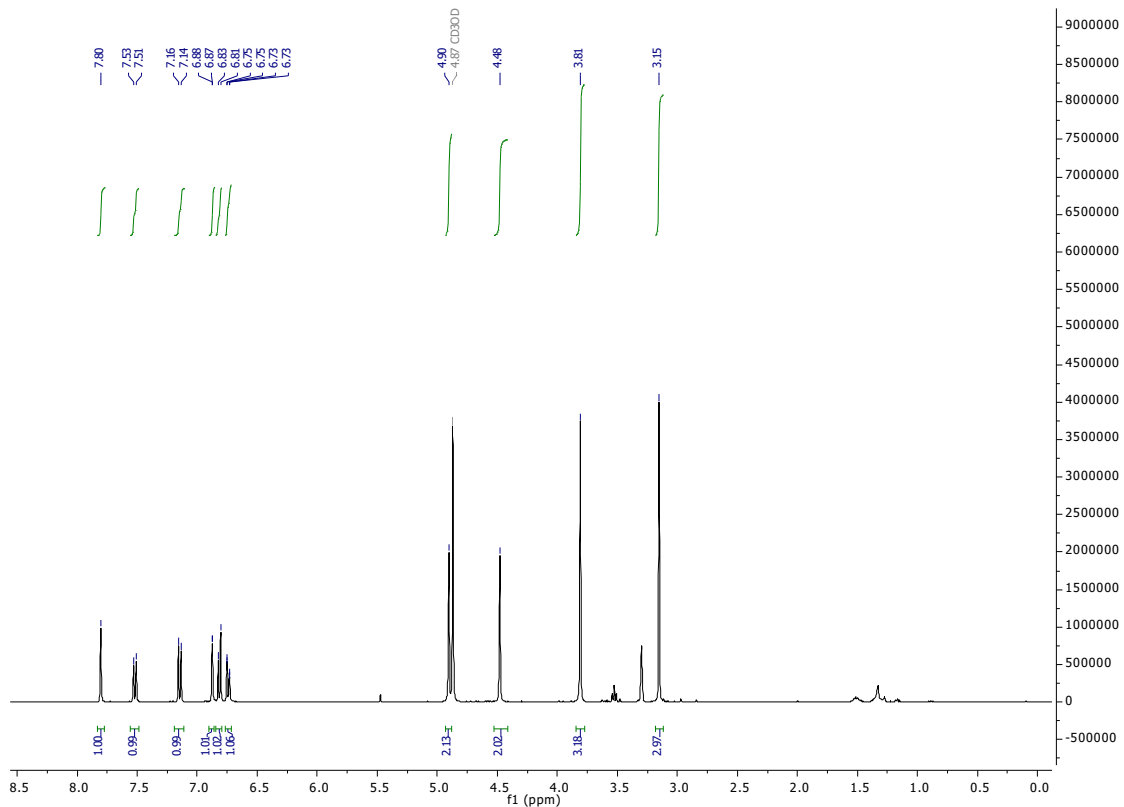


Abbildung 361:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von (7-Hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol (**154**).

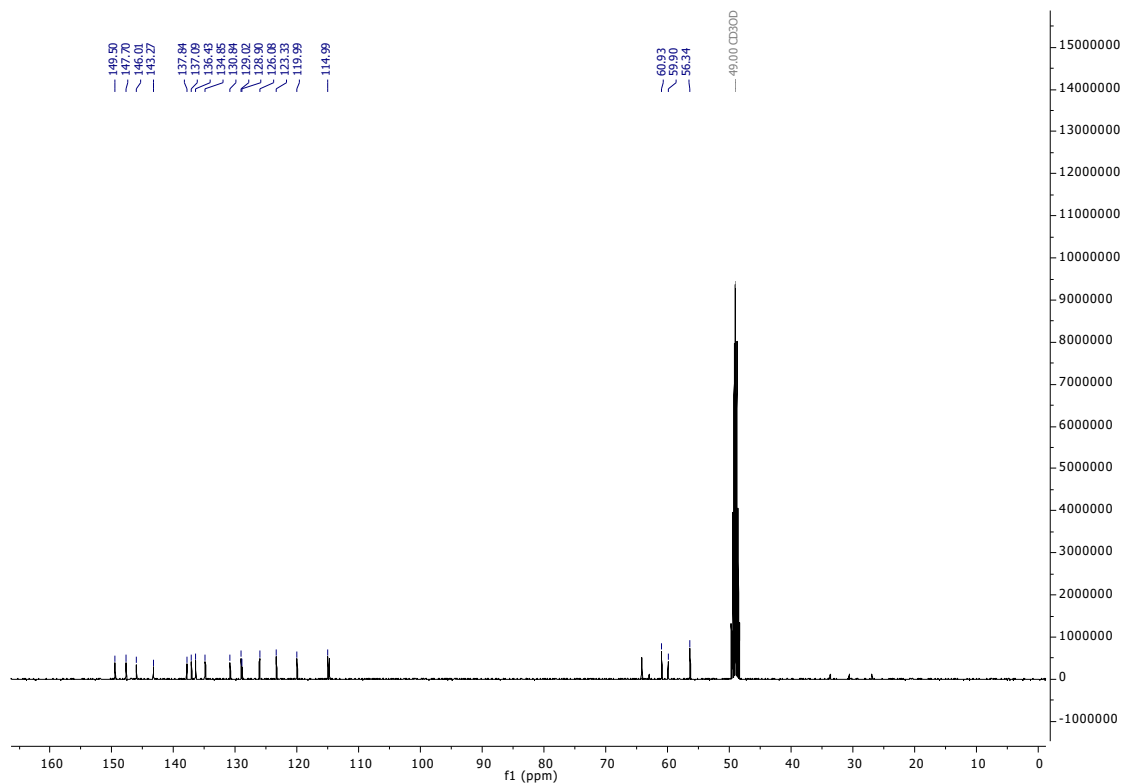


Abbildung 362:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von (7-Hydroxy-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-8-methoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol (**154**).

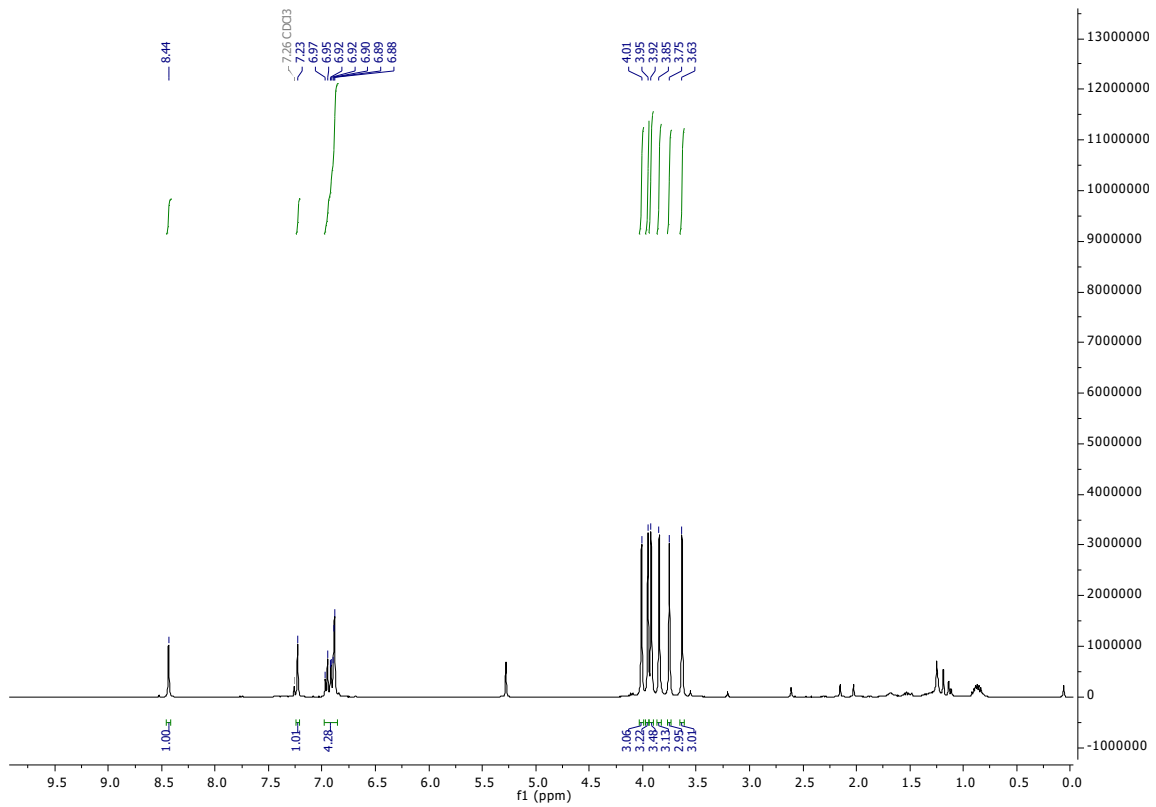


Abbildung 363:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat (**155**).

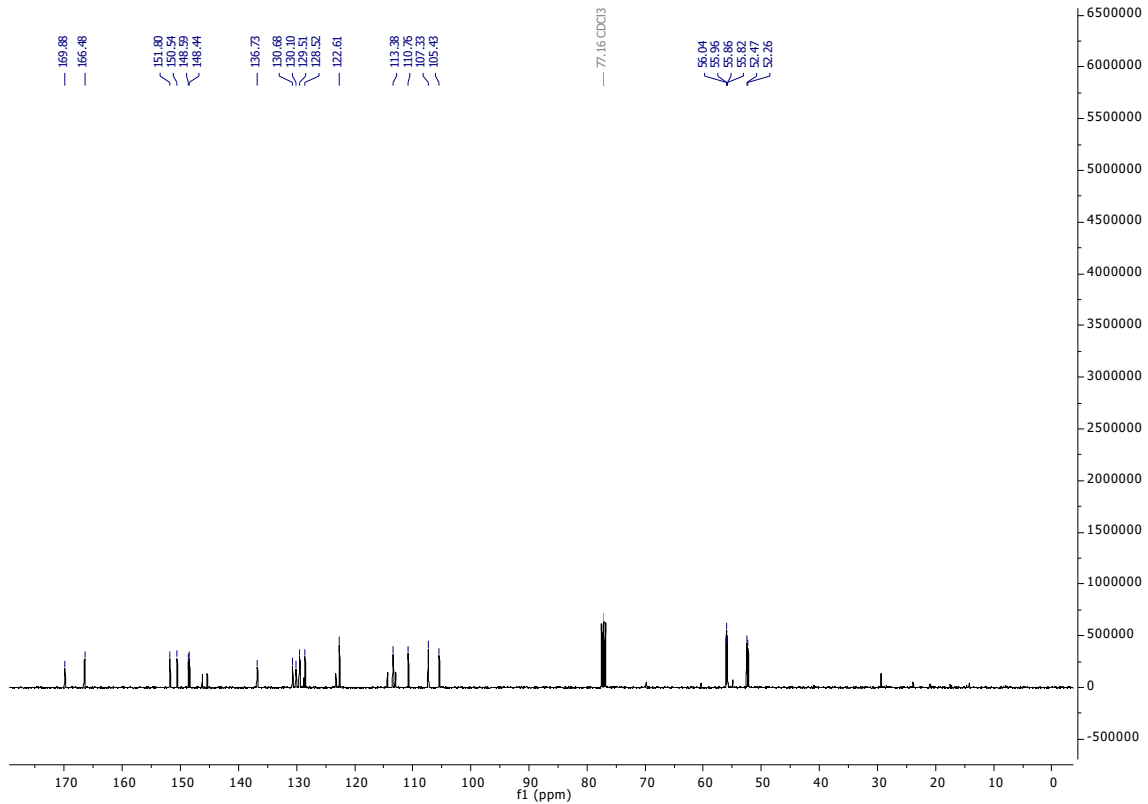


Abbildung 364:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Dimethyl 1-(3,4-dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-dicarboxylat (**155**).

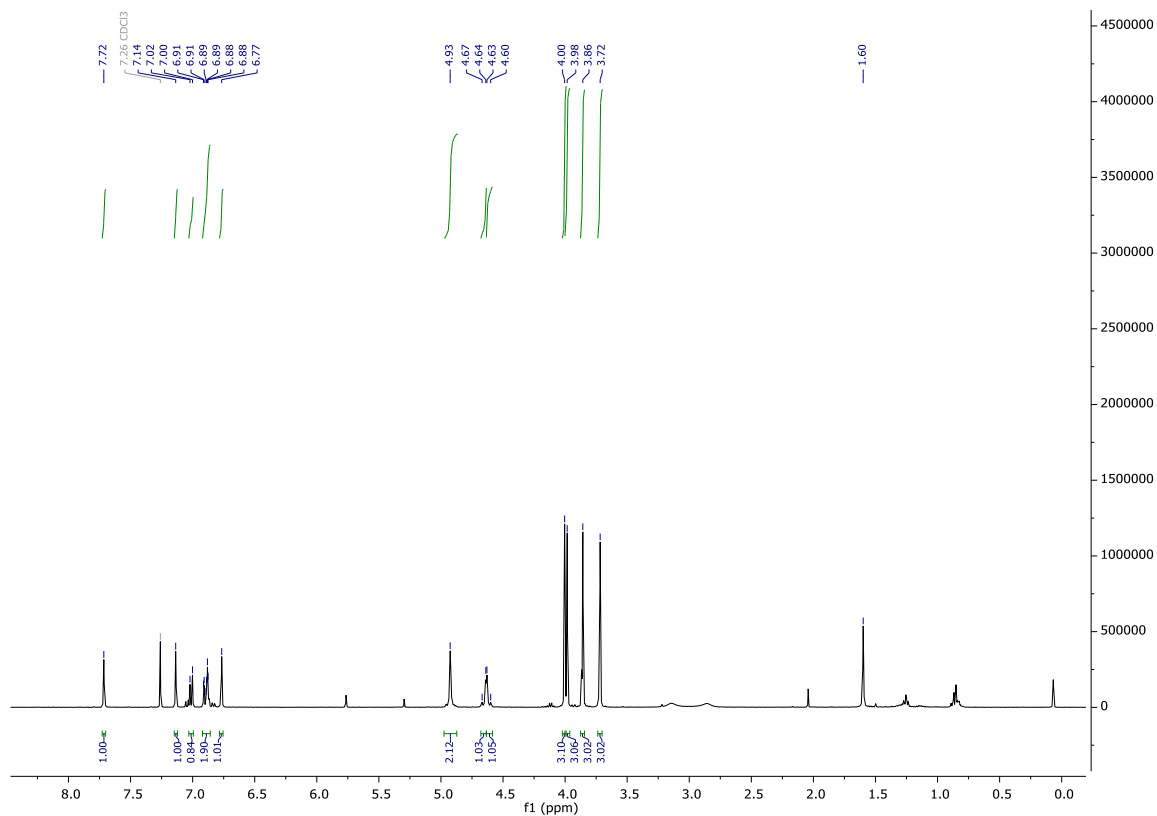


Abbildung 365:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol (**156**).

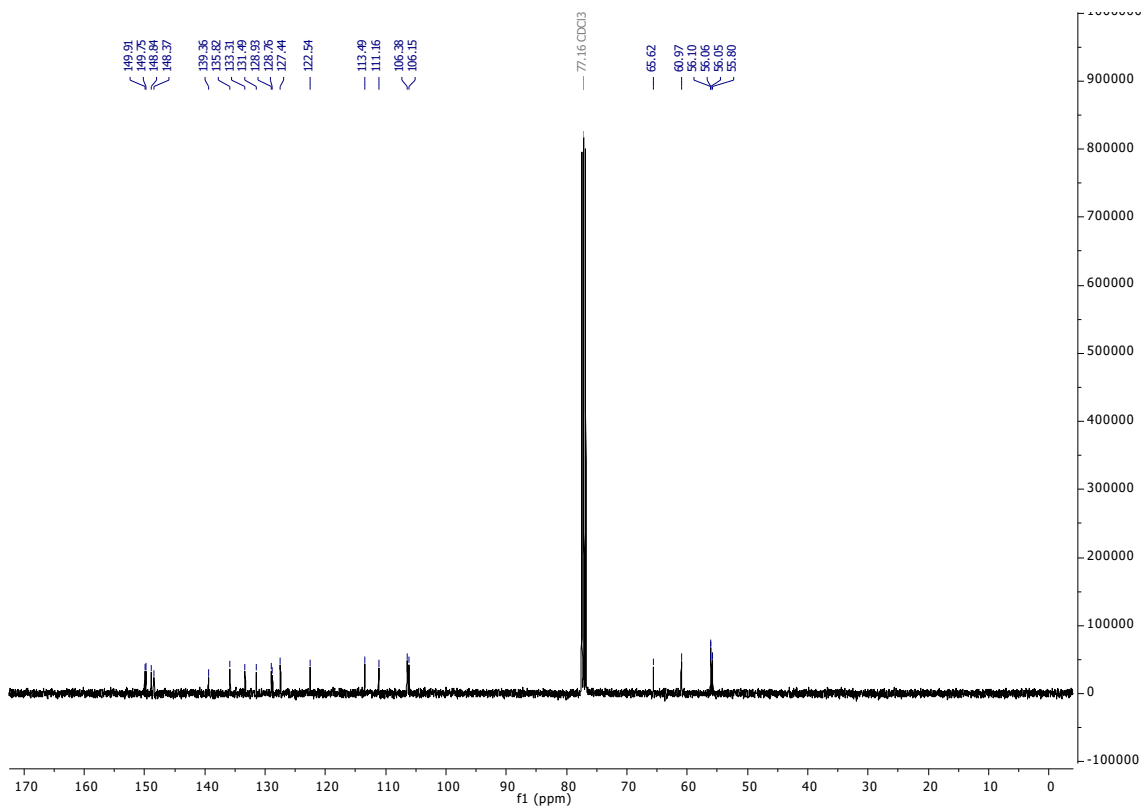


Abbildung 366:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von (1-(3,4-Dimethoxyphenyl)-6,7-dimethoxynaphthalen-2,3-diyl)dimethanol (**156**).

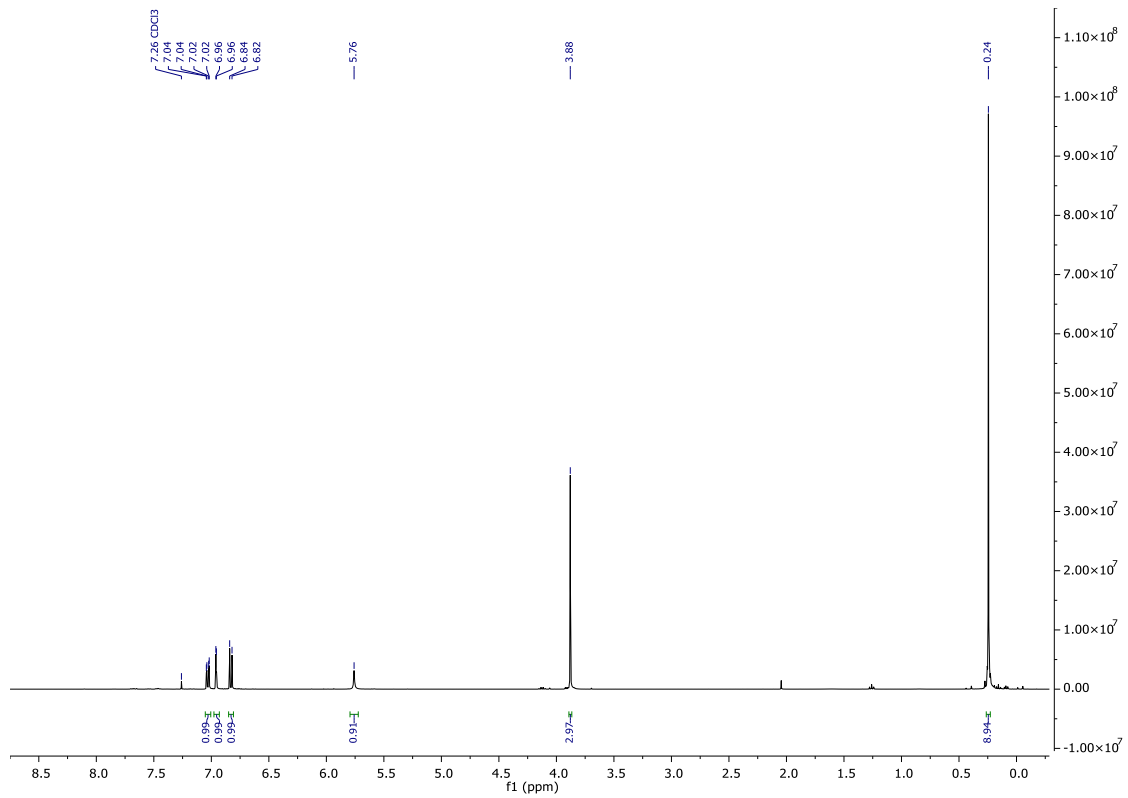


Abbildung 367:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenol (**159a**).

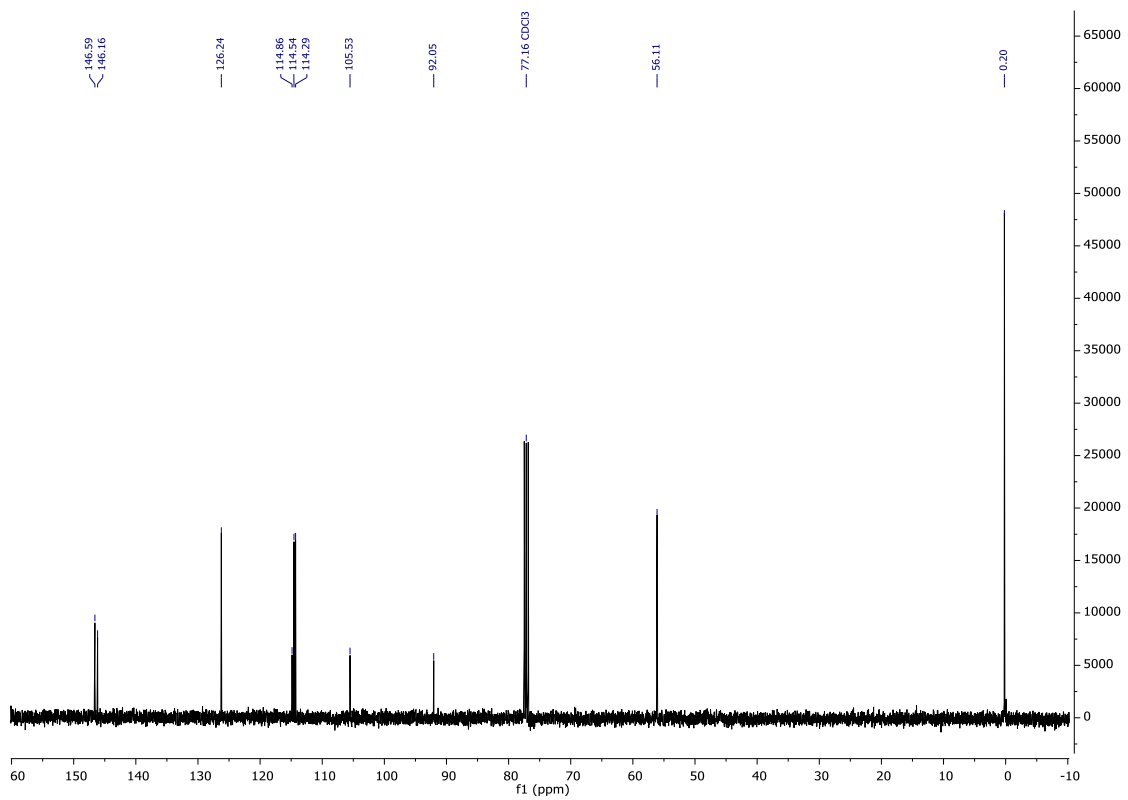


Abbildung 368:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenol (**159a**).

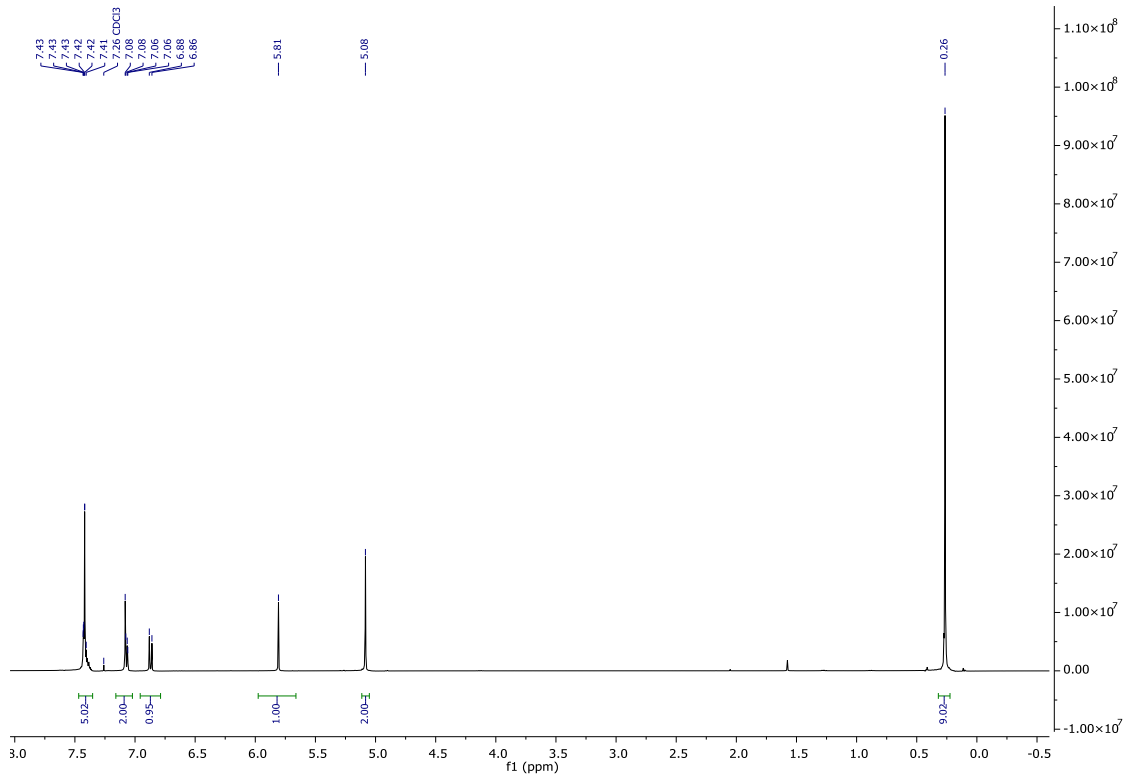


Abbildung 369:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenol (**159b**).

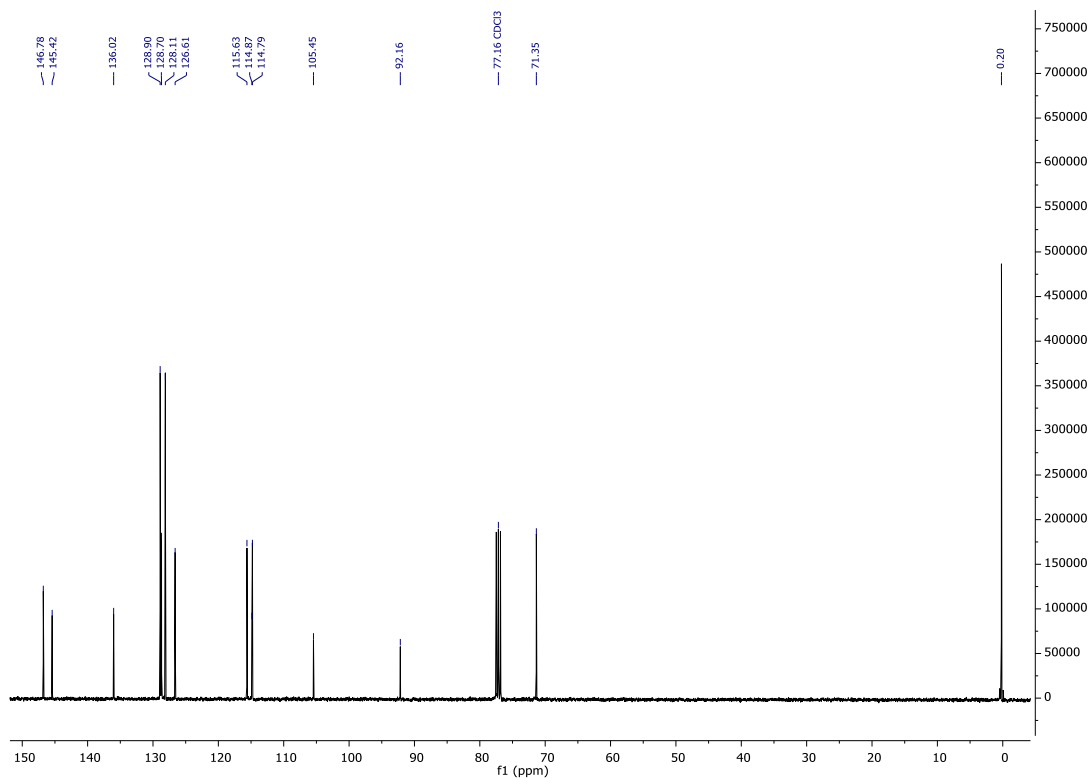


Abbildung 370:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenol (**159b**).

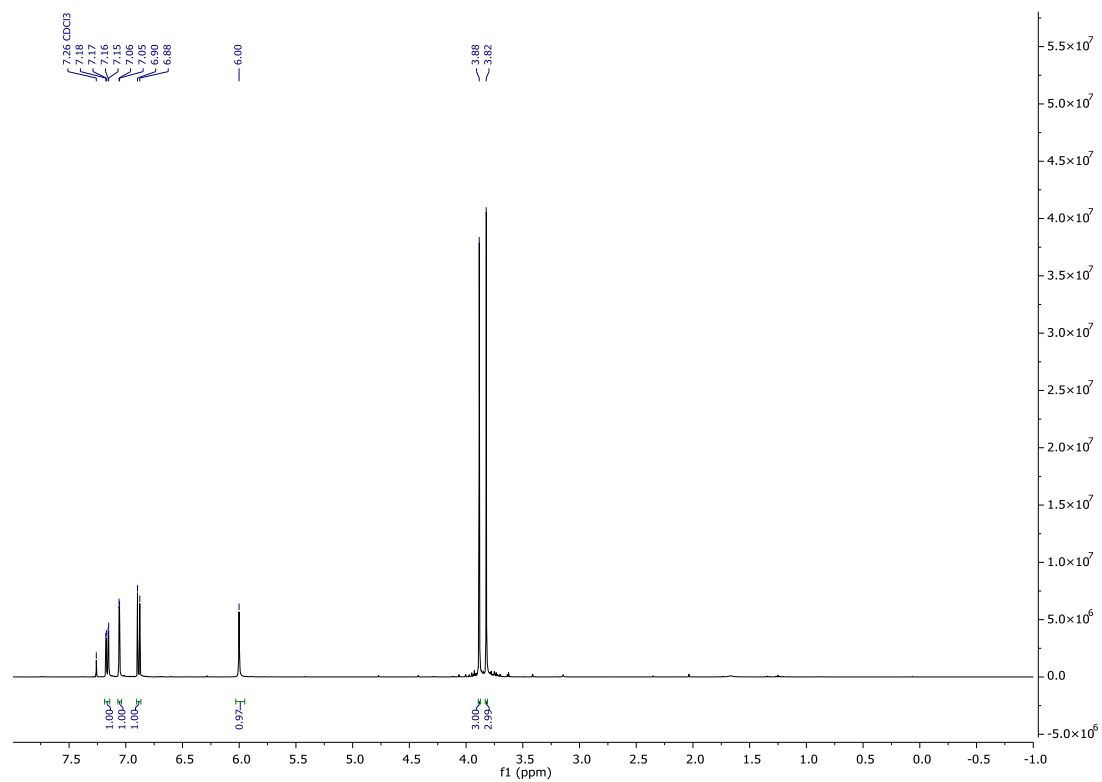


Abbildung 371: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von Methyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propiolat (160a).



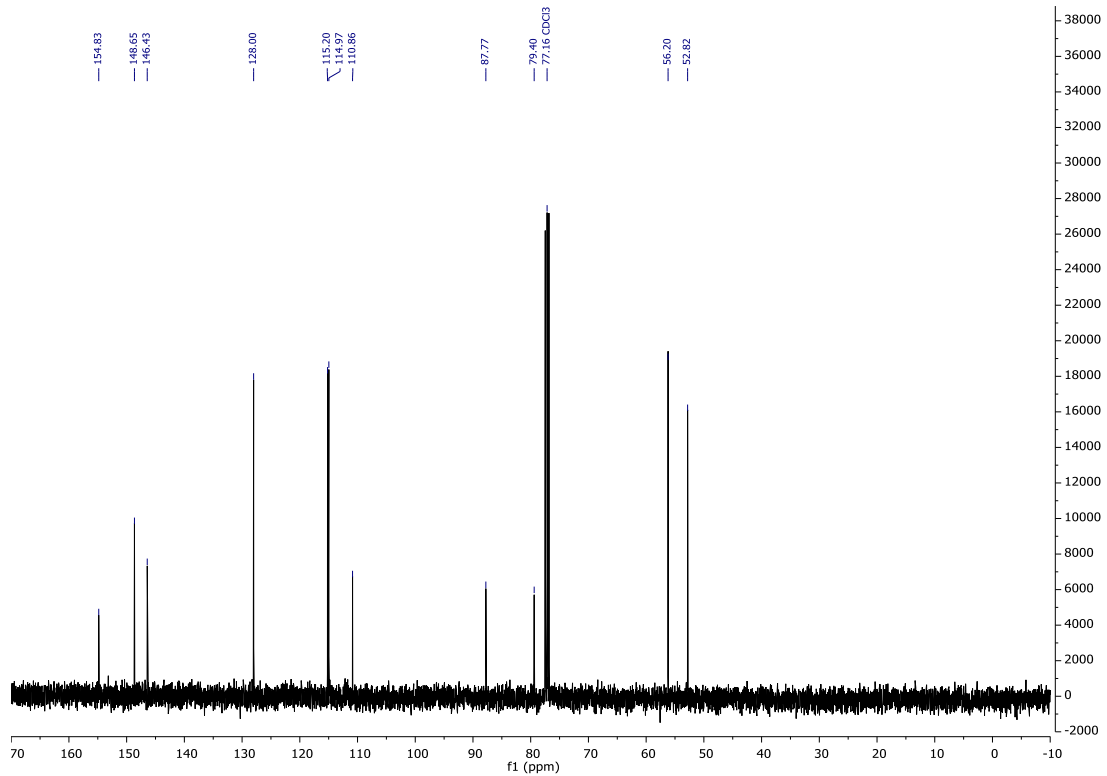


Abbildung 372:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propiolat (**160a**).

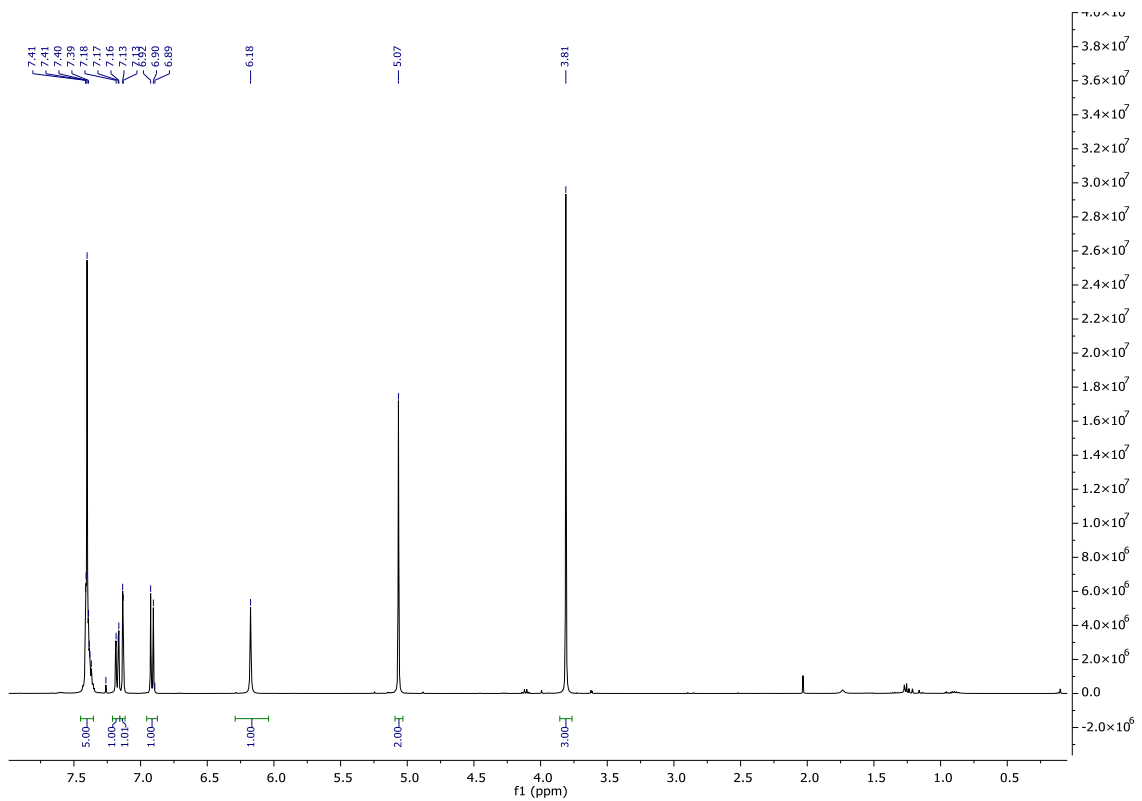


Abbildung 373:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)propiolat (**160b**).

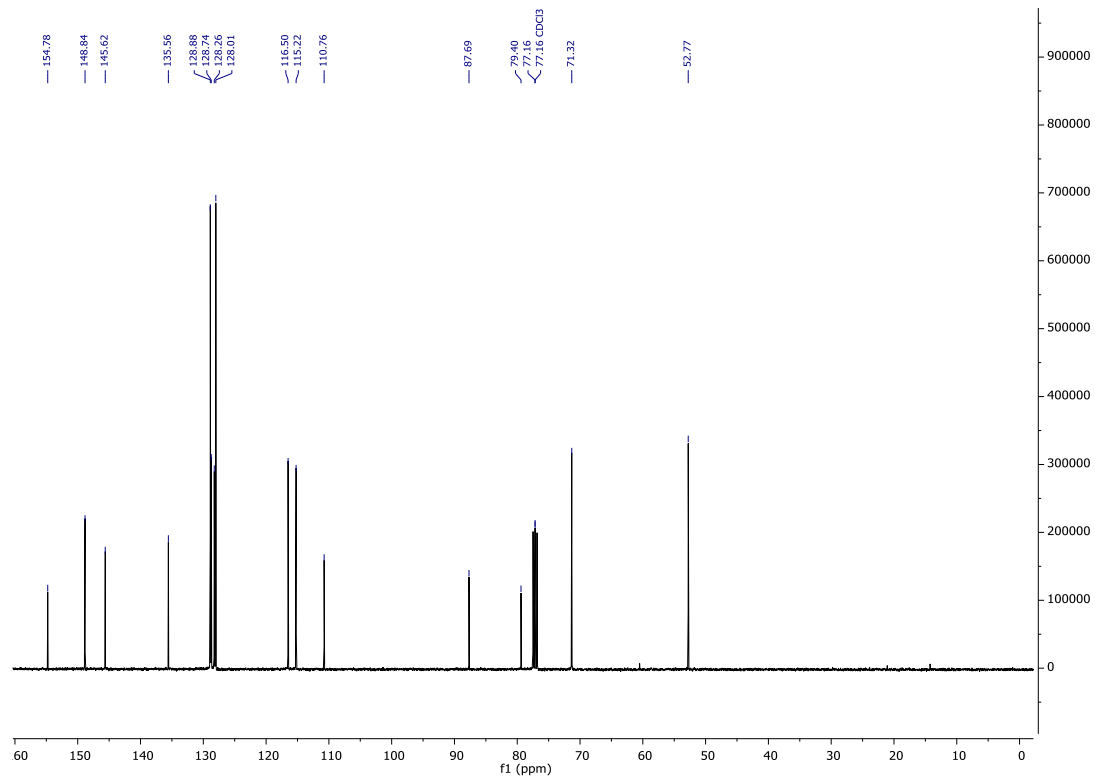


Abbildung 374:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)propioat (**160b**).

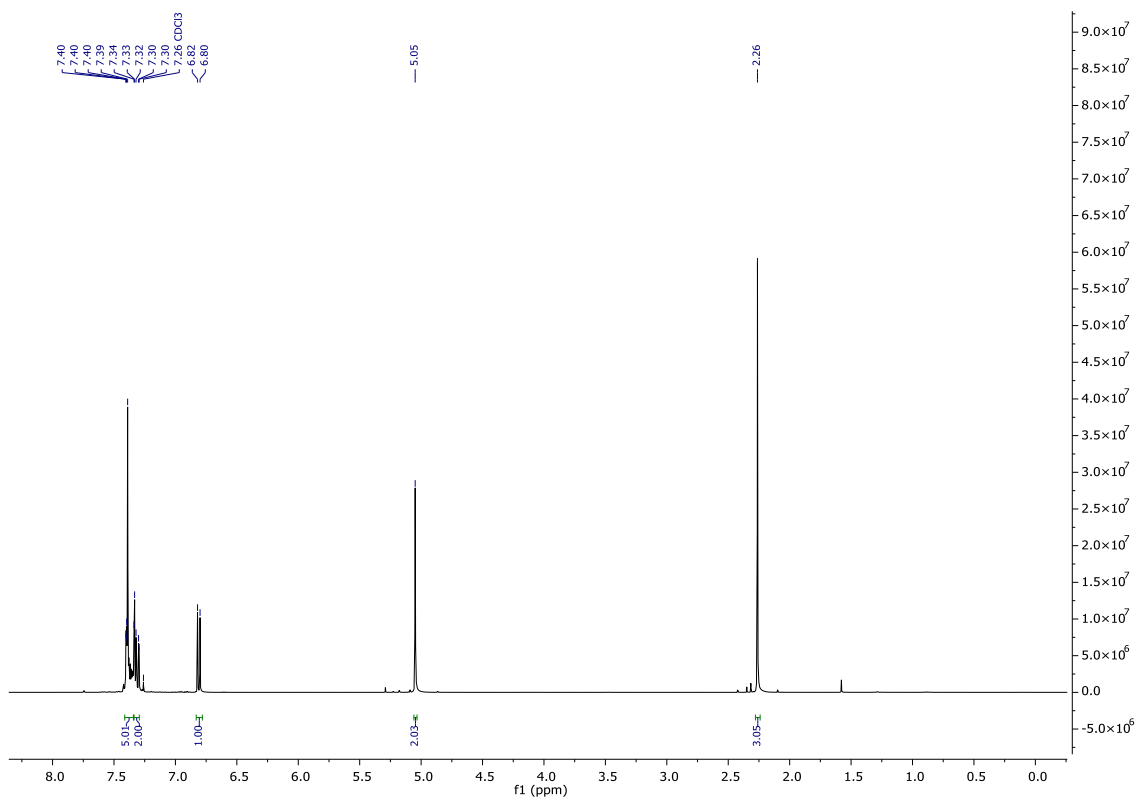


Abbildung 375:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-iodphenylacetat (**161**).

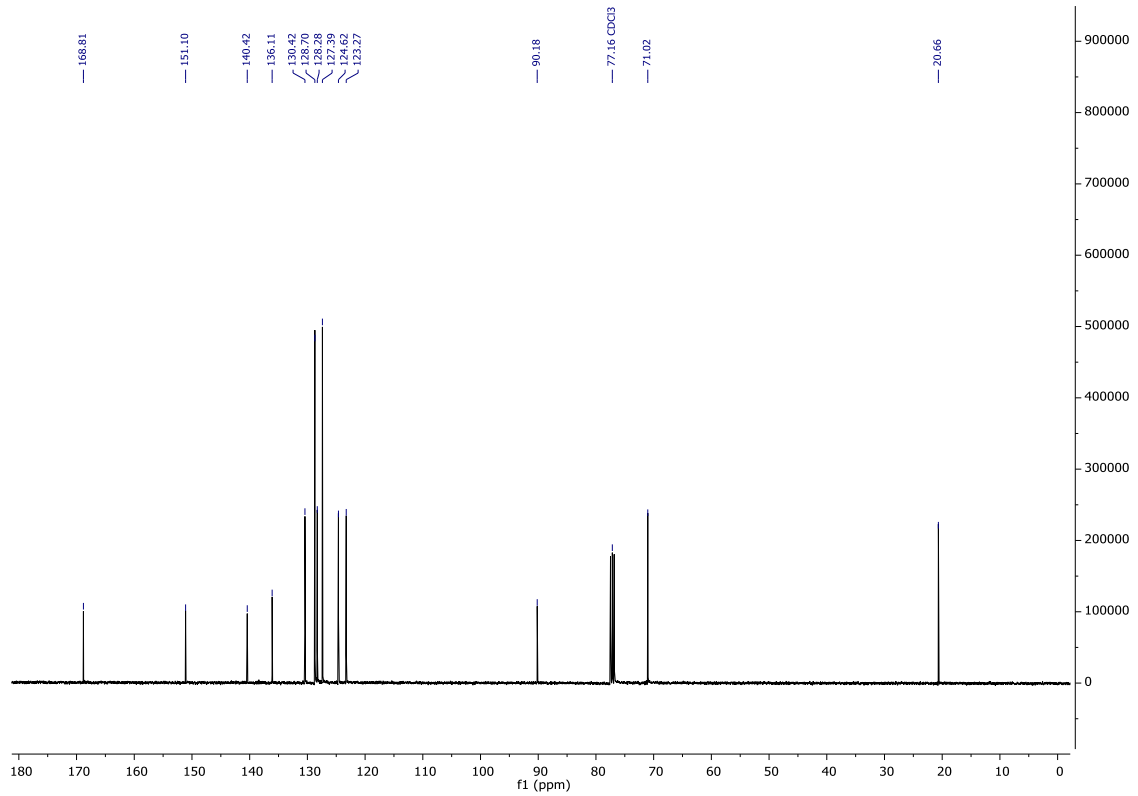


Abbildung 376:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-iodphenylacetat (**161**).

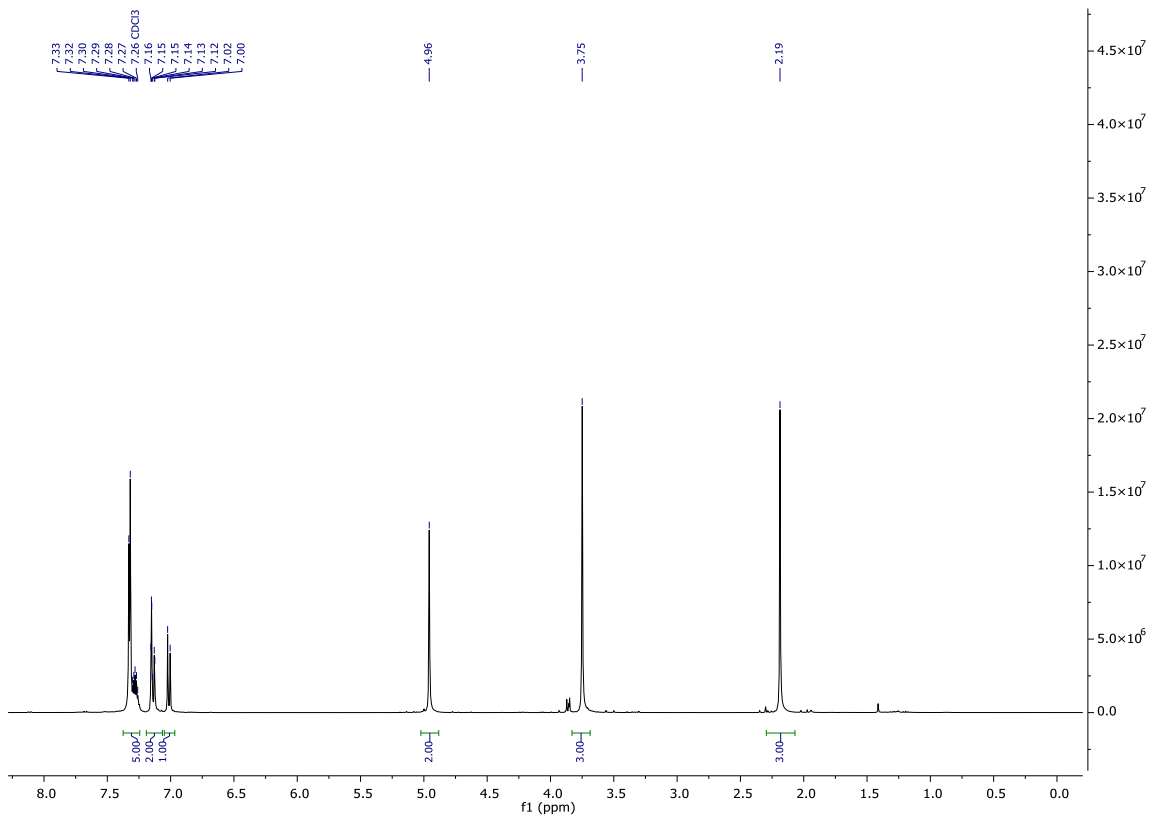


Abbildung 377:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(4-acetoxy-3-(benzyloxy)phenyl)propiolat (**162**).

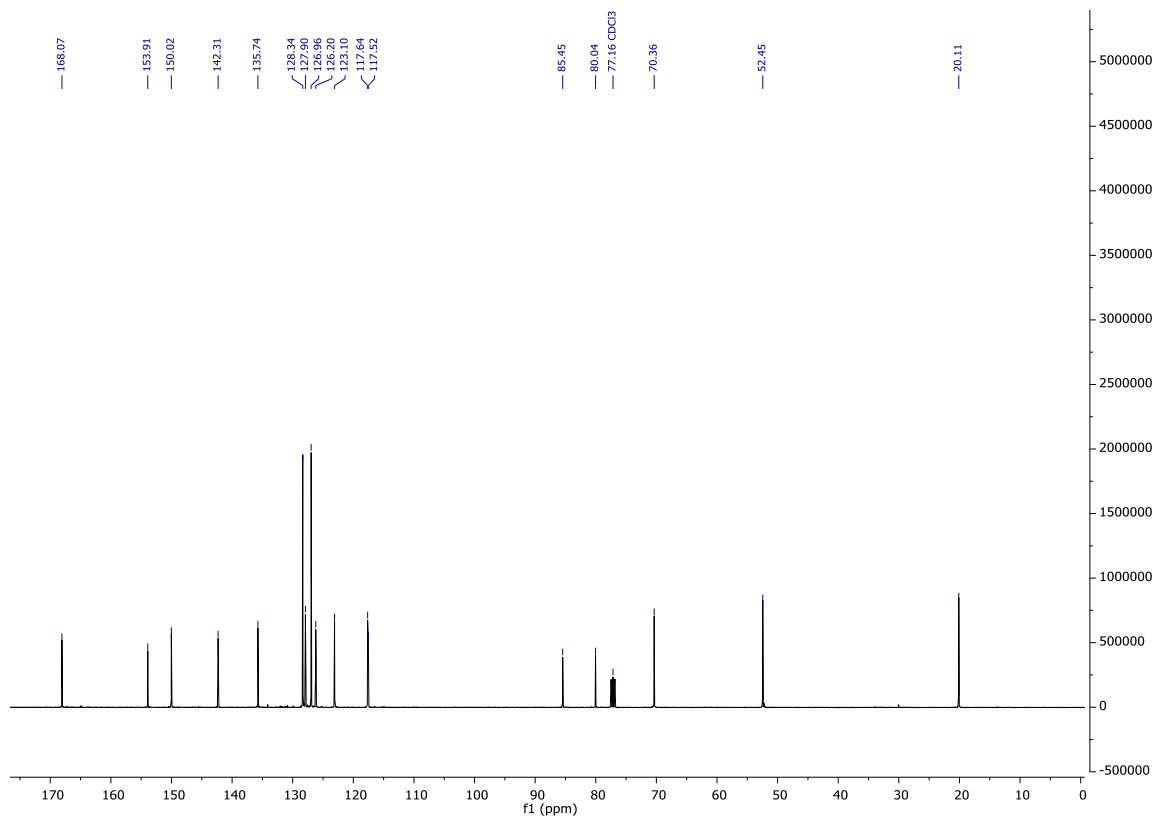


Abbildung 378:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(4-acetoxy-3-(benzyloxy)phenyl)propiolat (**162**).

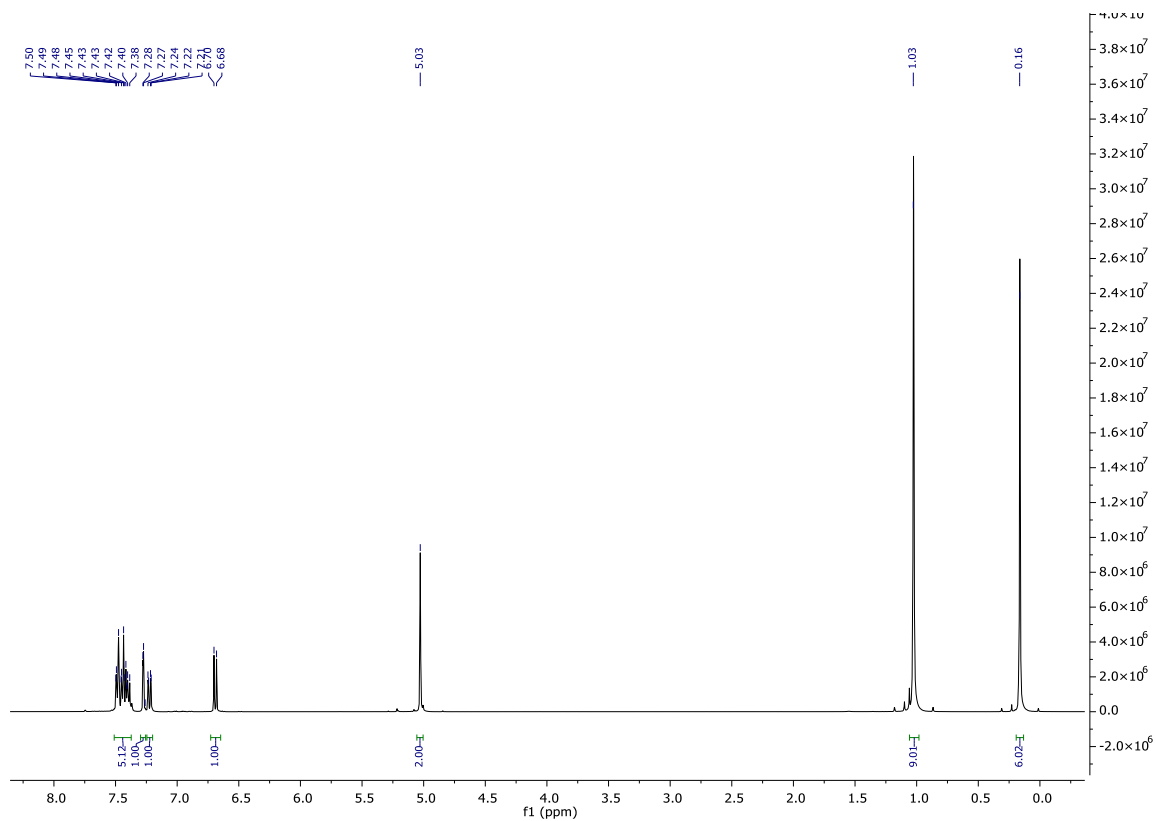


Abbildung 379:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)(tert-butyl)dimethylsilan (**163**).

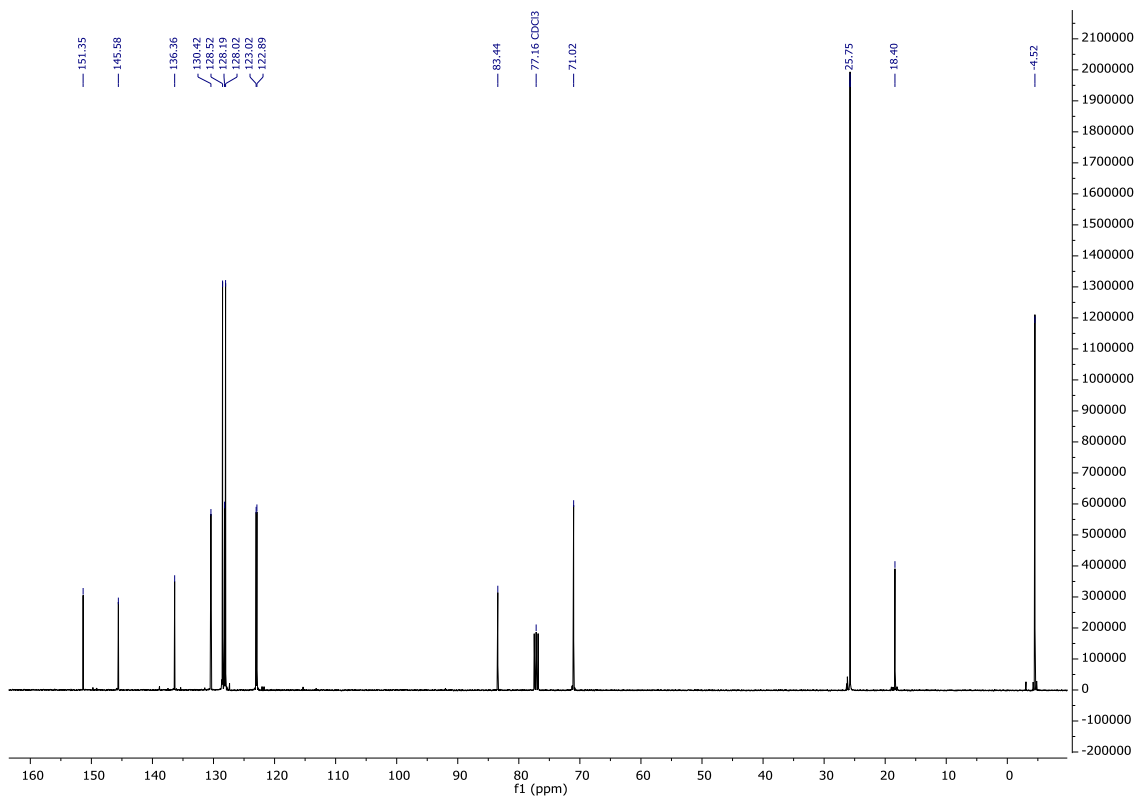


Abbildung 380:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 2-(Benzyloxy)-4-iodphenoxy)(tert-butyl)dimethylsilan (**163**).

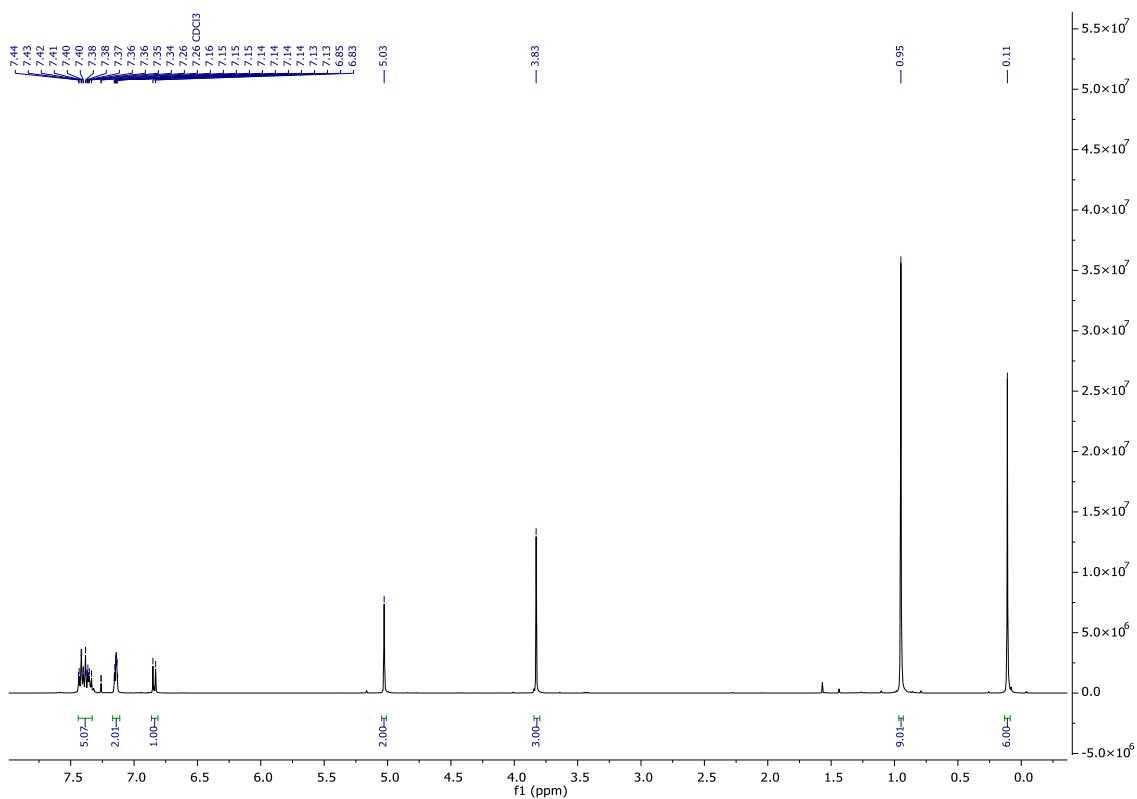


Abbildung 381:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-((tert-butyl)dimethylsilyloxy)phenyl)propioat (**164**).

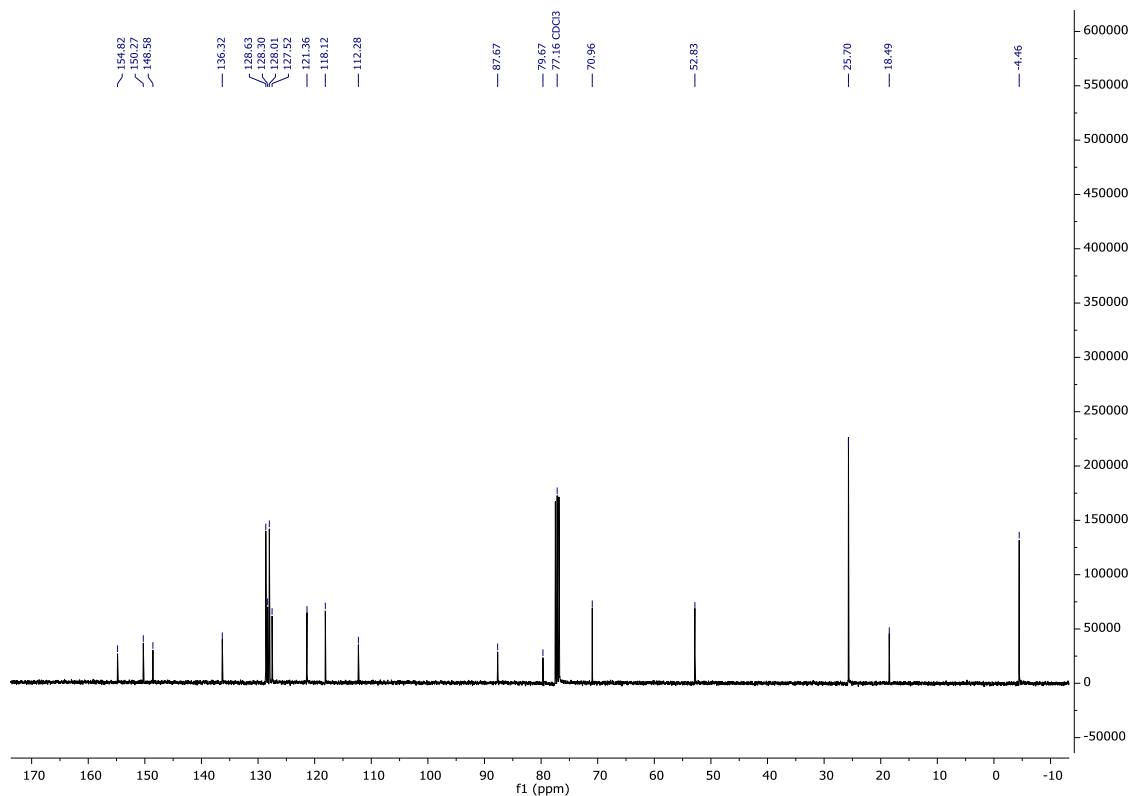


Abbildung 382 :  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 3-(3-(benzyloxy)-4-((tert-butyl)dimethylsilyloxy)phenyl)propiolat (**164**).

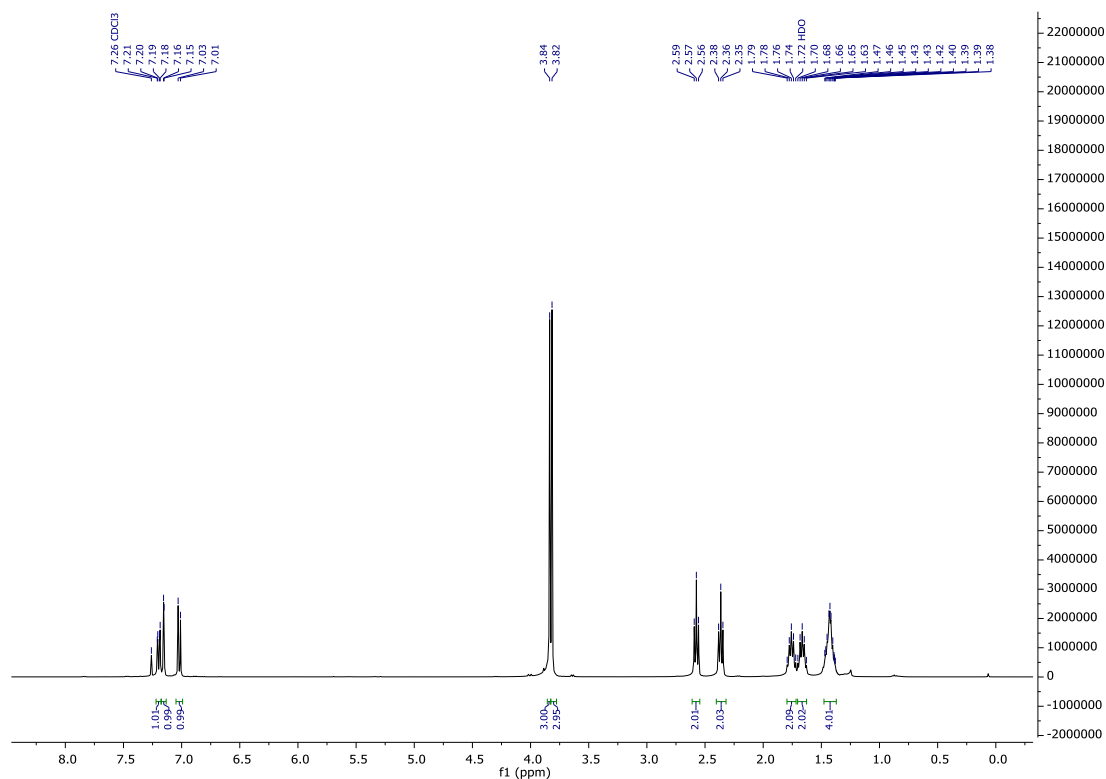


Abbildung 383:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-Methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenoxy)-8-oxooctansäure (**165**).

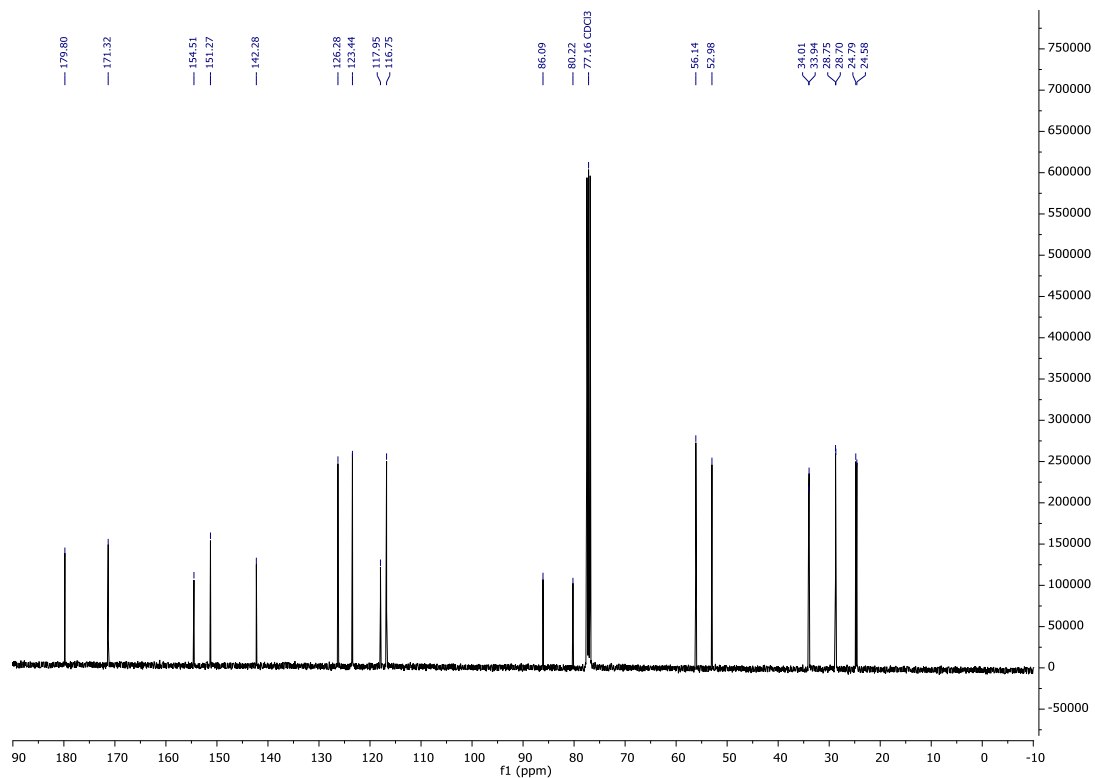


Abbildung 384: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 8-(2-Methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenoxy)-8-oxooctansäure (**165**).

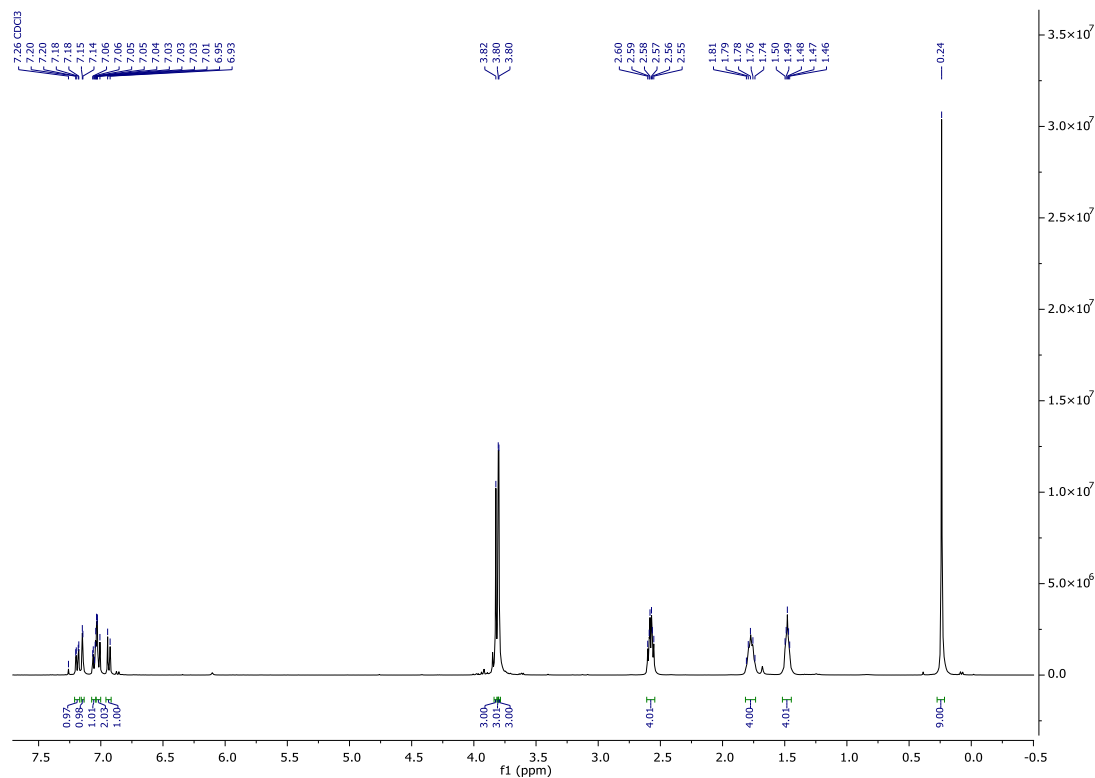


Abbildung 385: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; CDCl<sub>3</sub>) Spektrum von 1-(2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenyl) 8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**166**).

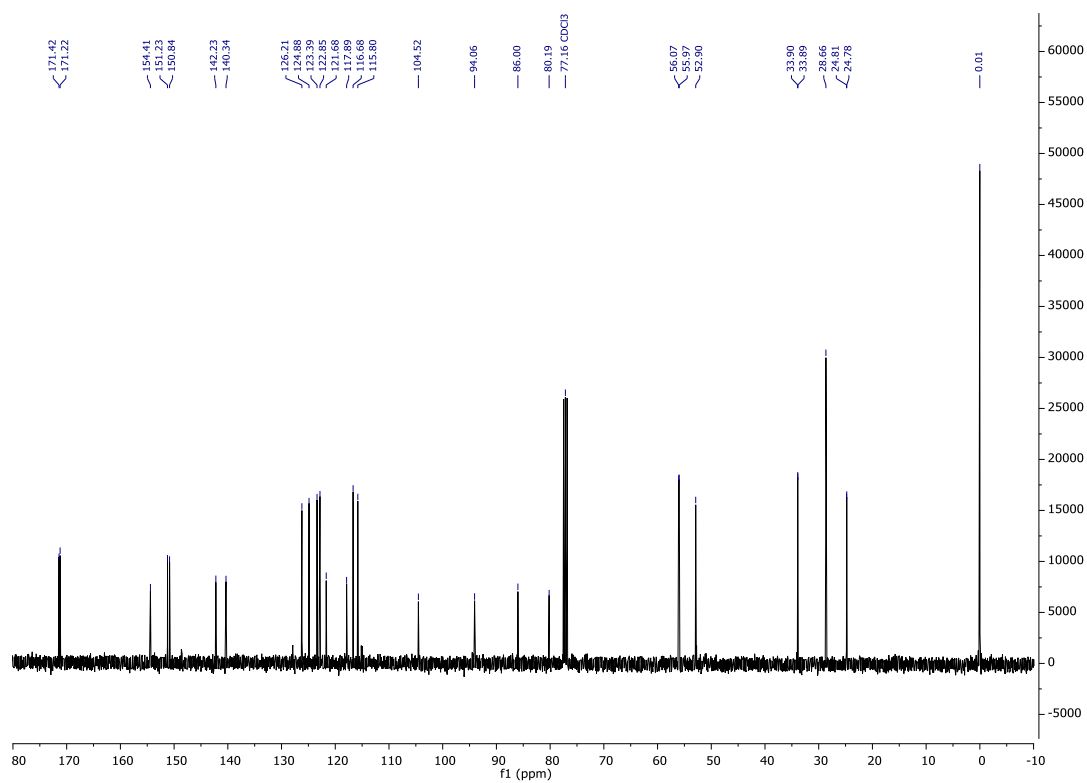


Abbildung 386:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-Methoxy-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) 8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**166**).





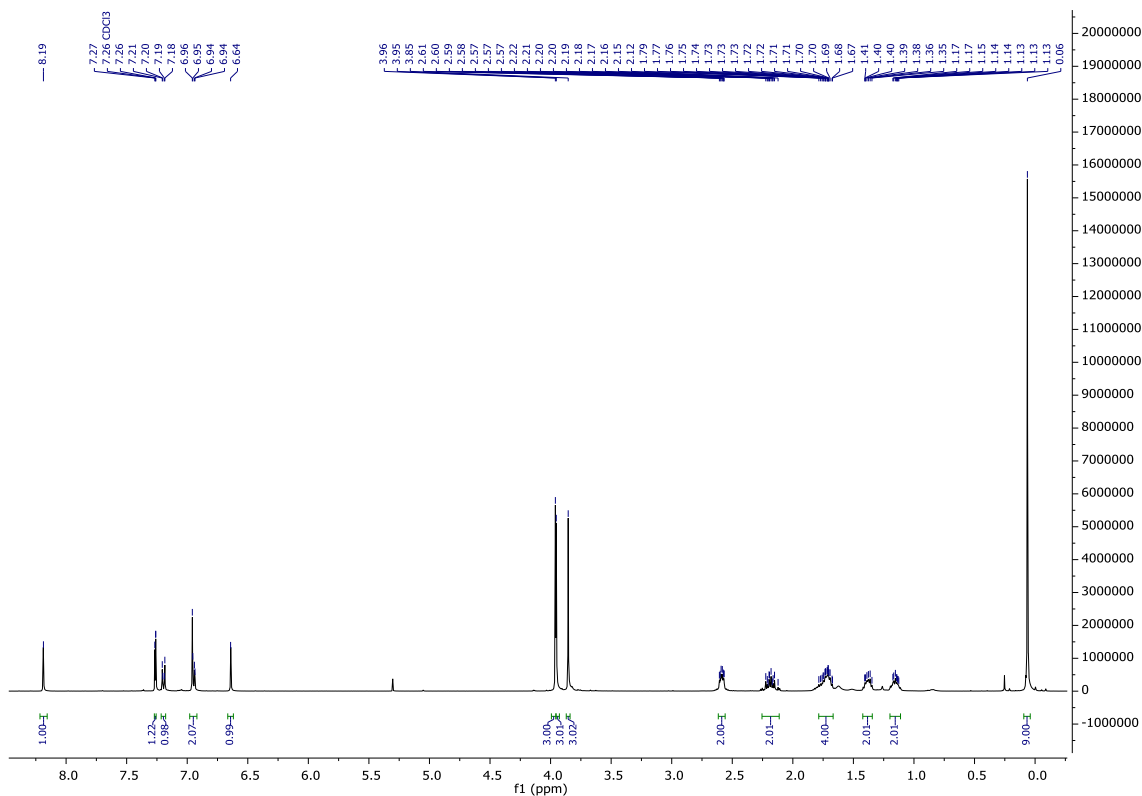


Abbildung 389:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von hyl  $1^6,2^3$ -dimethoxy-4,11-dioxo- $1^2$ -(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane- $1^3$ -carboxylat (**167b**).

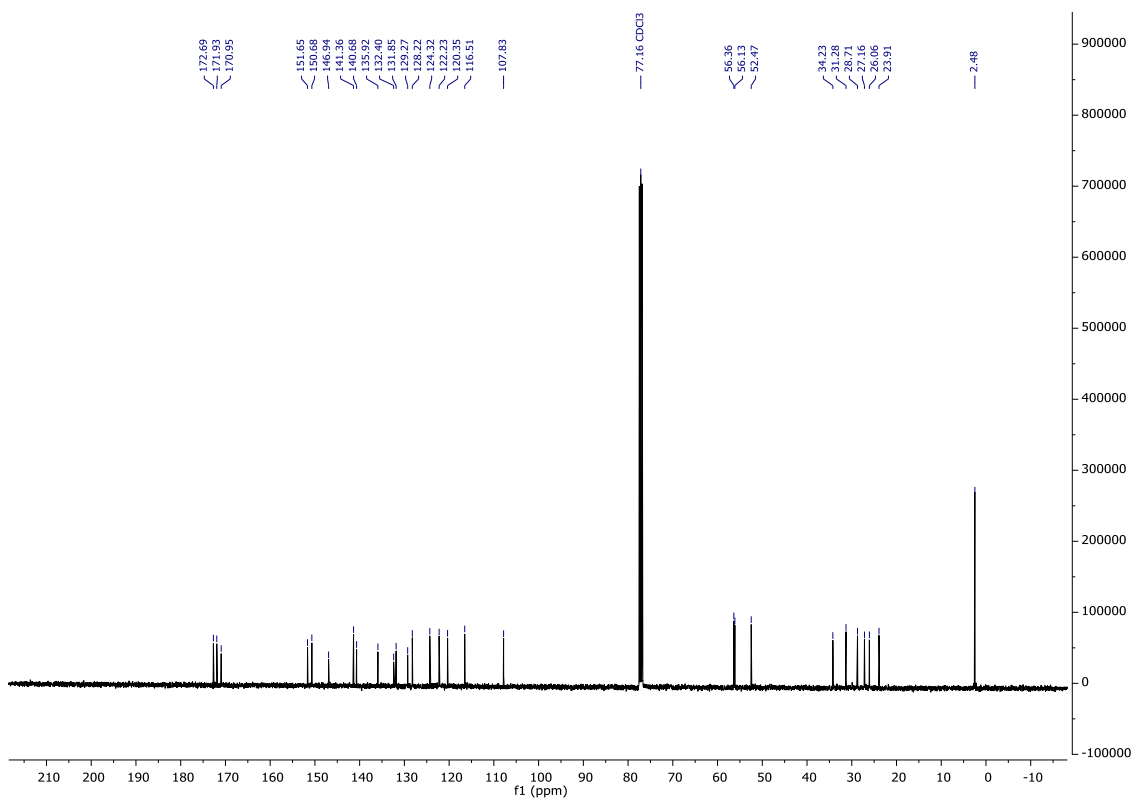


Abbildung 390:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl  $1^6,2^3$ -dimethoxy-4,11-dioxo- $1^2$ -(trimethylsilyl)-3,12-dioxa-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclododecaphane- $1^3$ -carboxylat (**167b**).

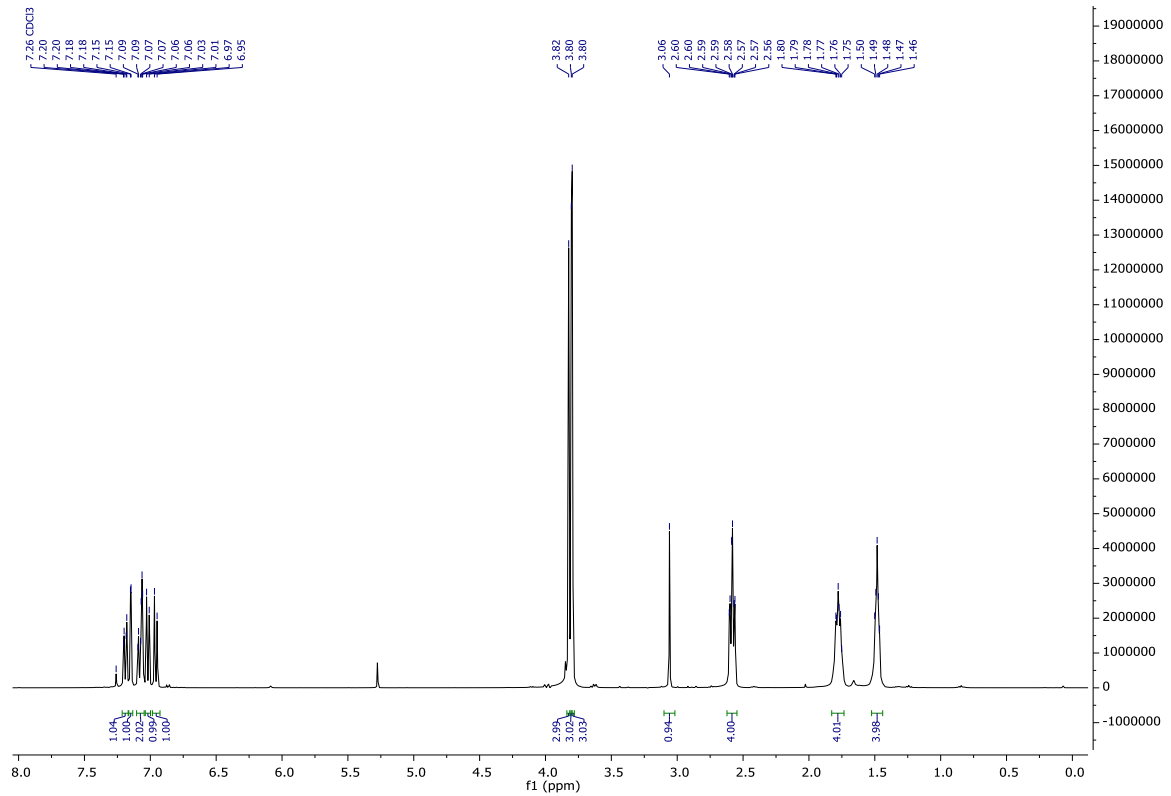


Abbildung 391:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-Ethynyl-2-methoxyphenyl) 8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**169**).

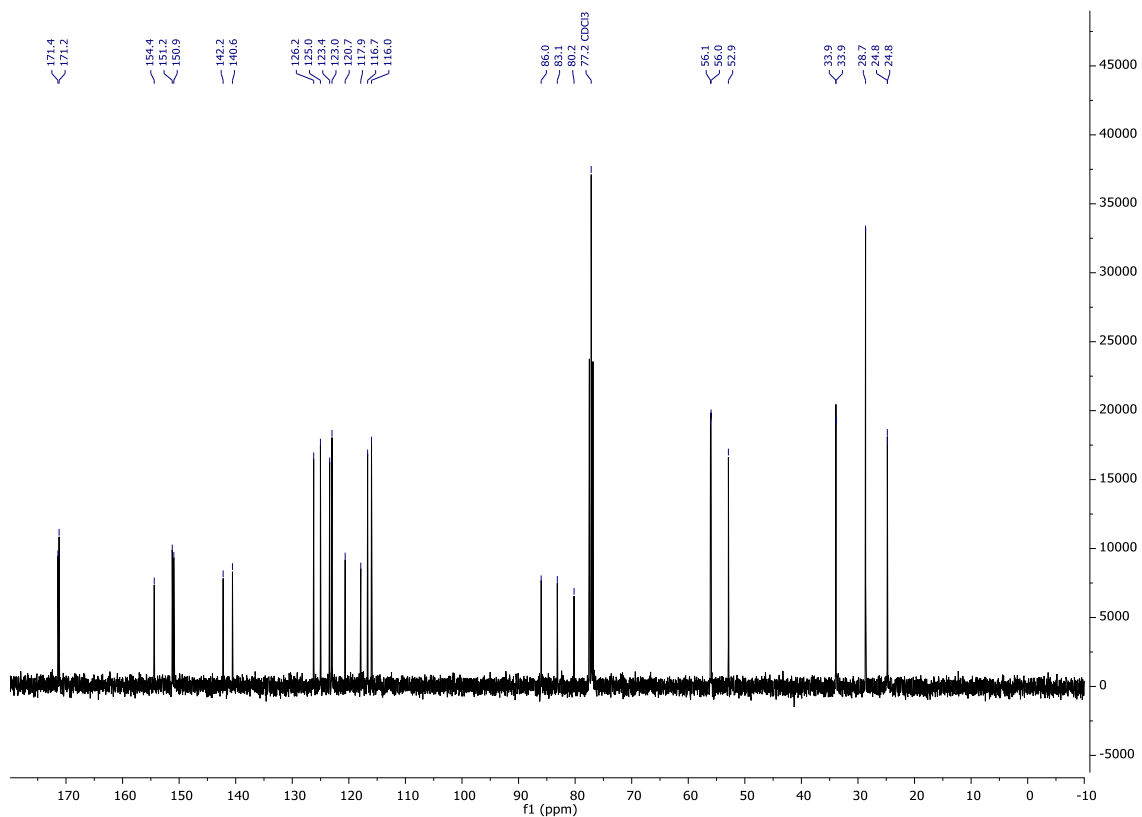


Abbildung 392:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(4-Ethynyl-2-methoxyphenyl) 8-(2-methoxy-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**169**).

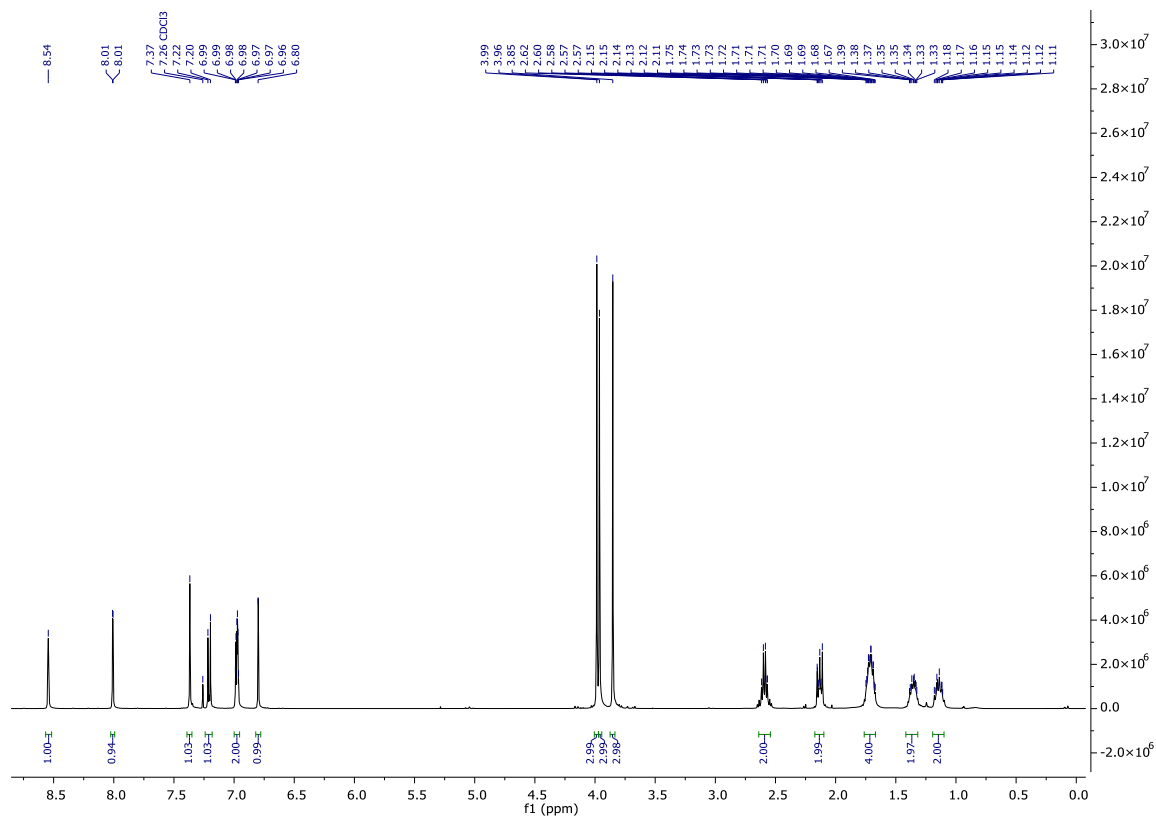


Abbildung 393:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-13- carboxylat (**168a**).

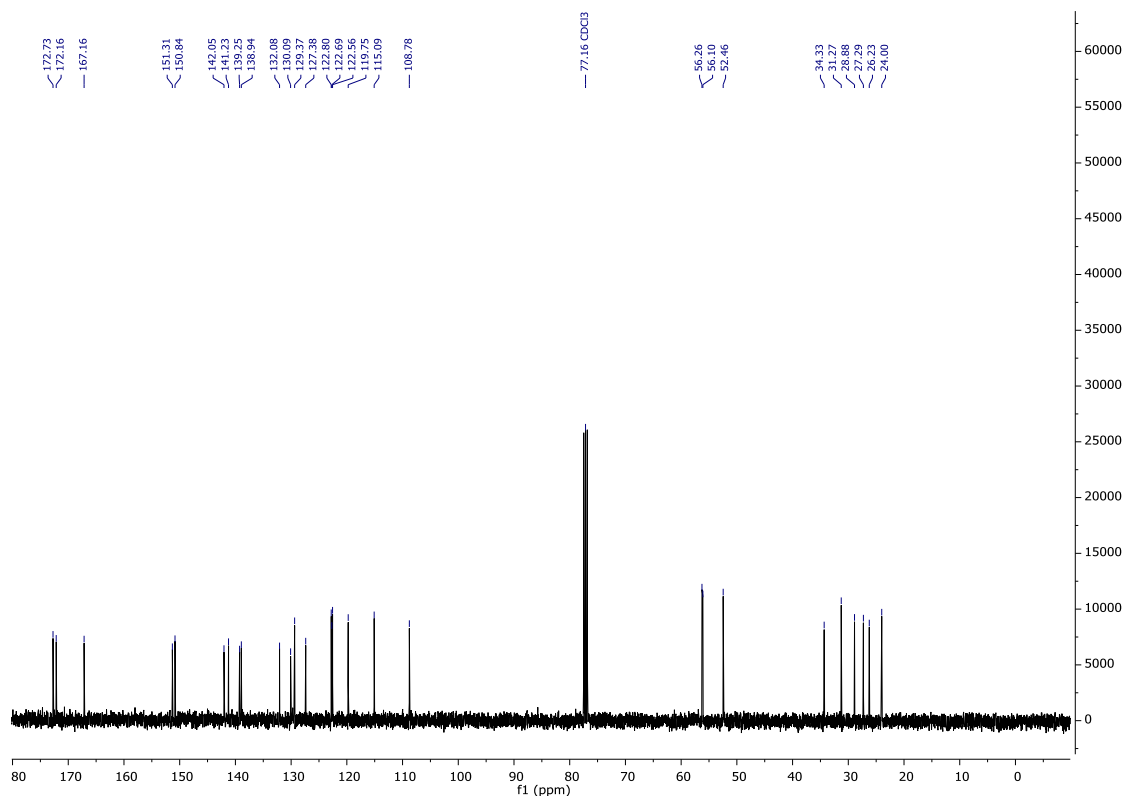


Abbildung 394:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-13- carboxylat (**168a**).

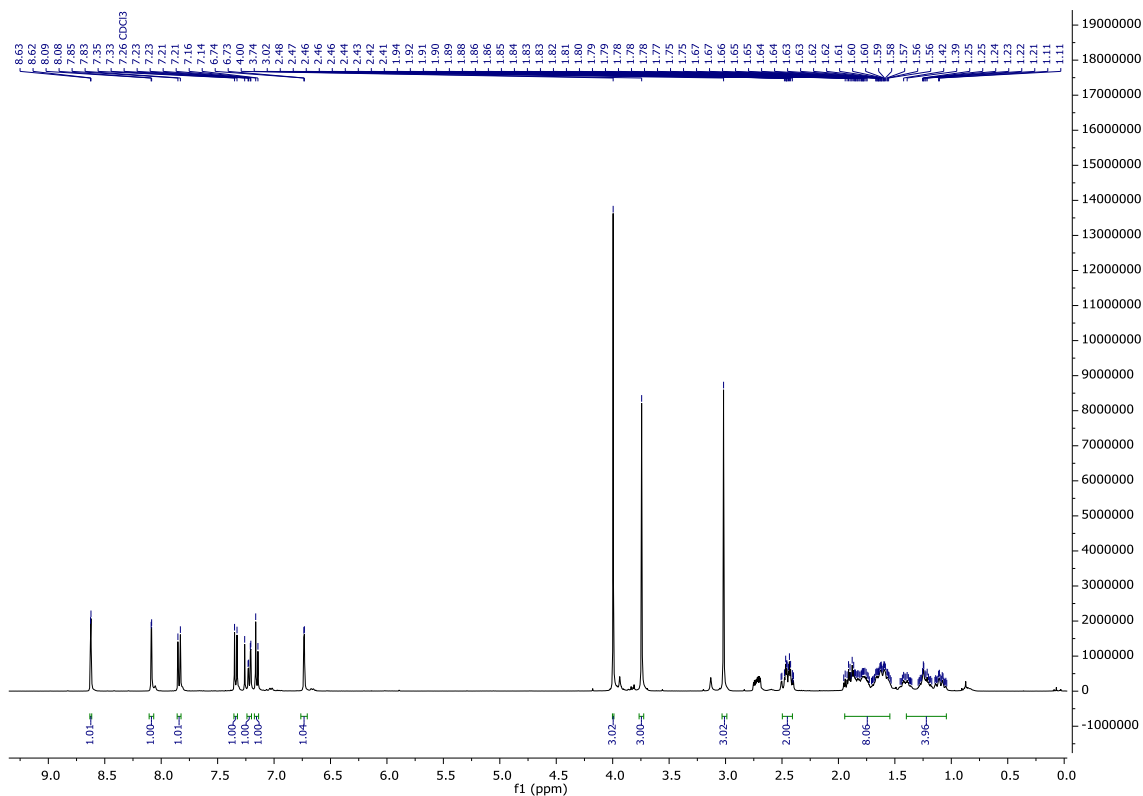


Abbildung 395:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1<sup>8,2</sup><sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1<sup>3</sup>- carboxylat (**168b**).

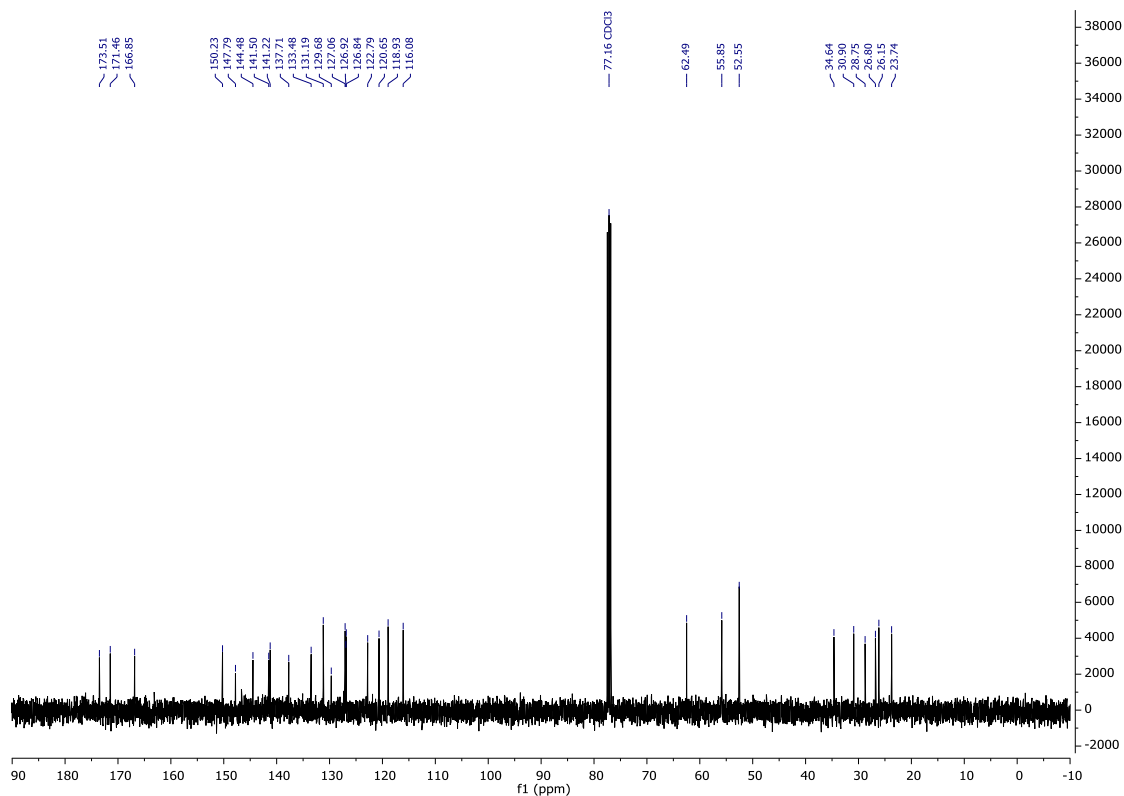


Abbildung 396:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1<sup>8,2</sup><sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1<sup>3</sup>- carboxylat (**168b**).

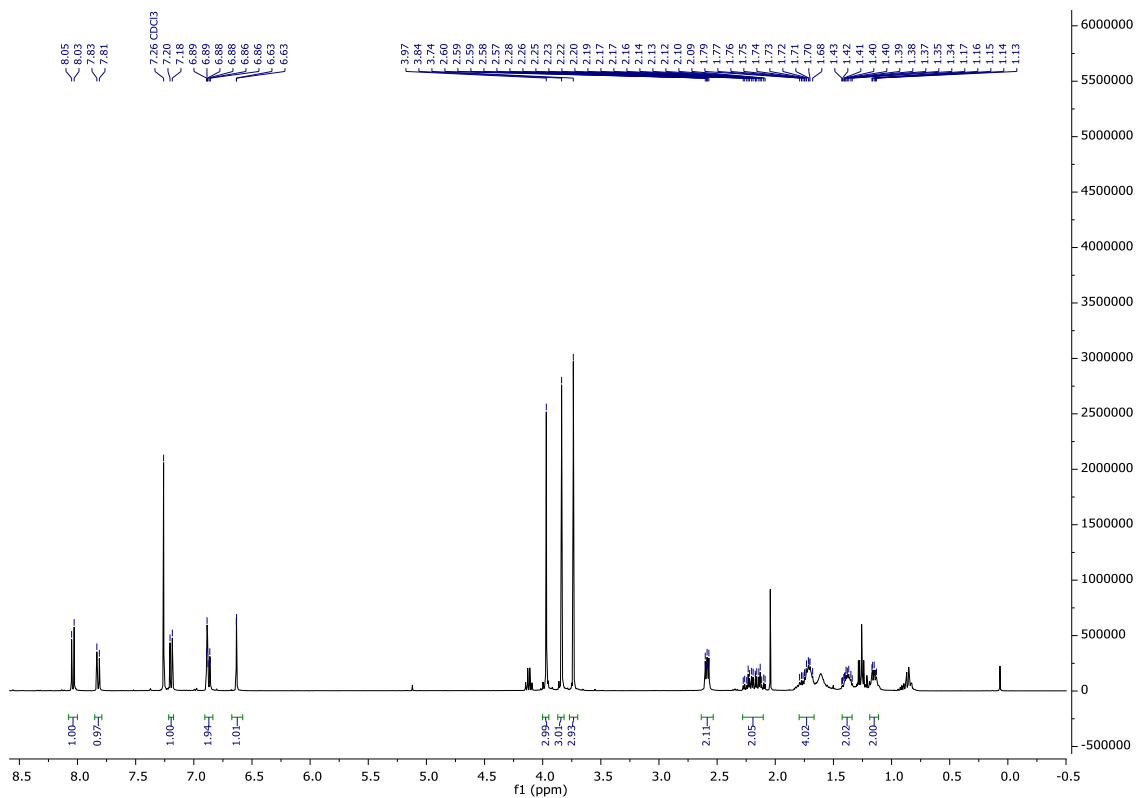


Abbildung 397:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1<sup>2</sup>- carboxylat (**168c**).

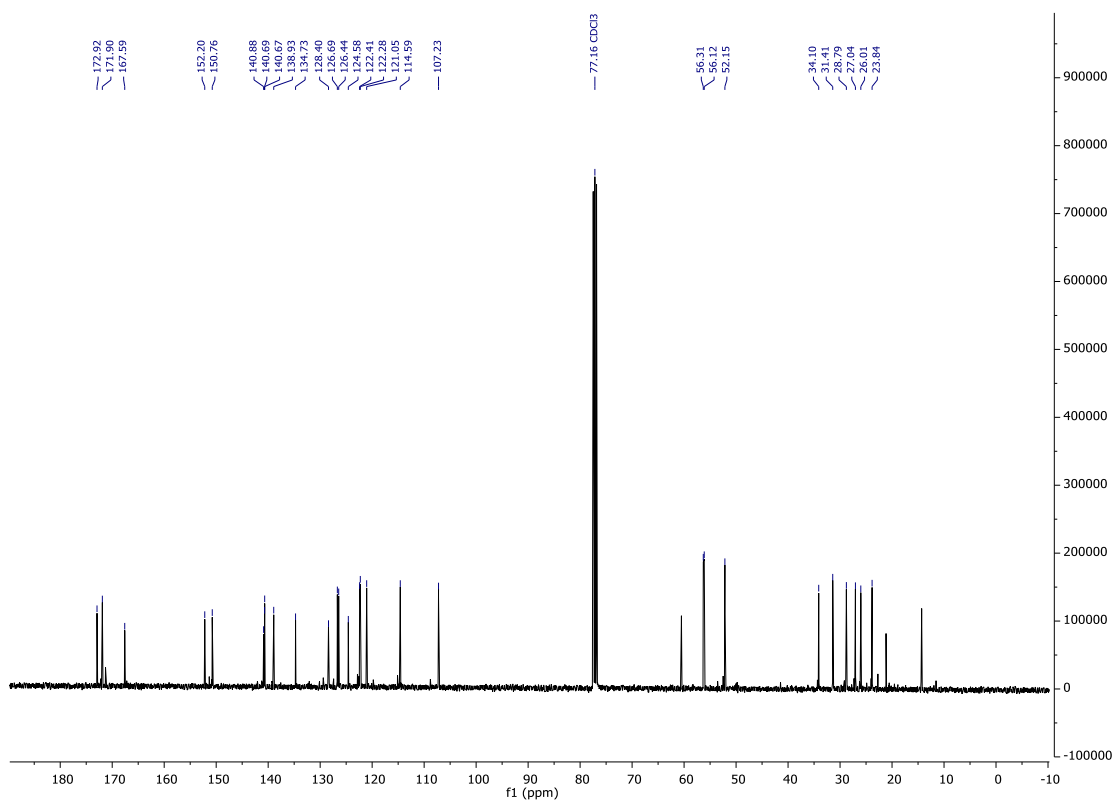


Abbildung 398:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl-1<sup>6</sup>,2<sup>3</sup>-dimethoxy-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane-1<sup>2</sup>- carboxylat (**168c**).

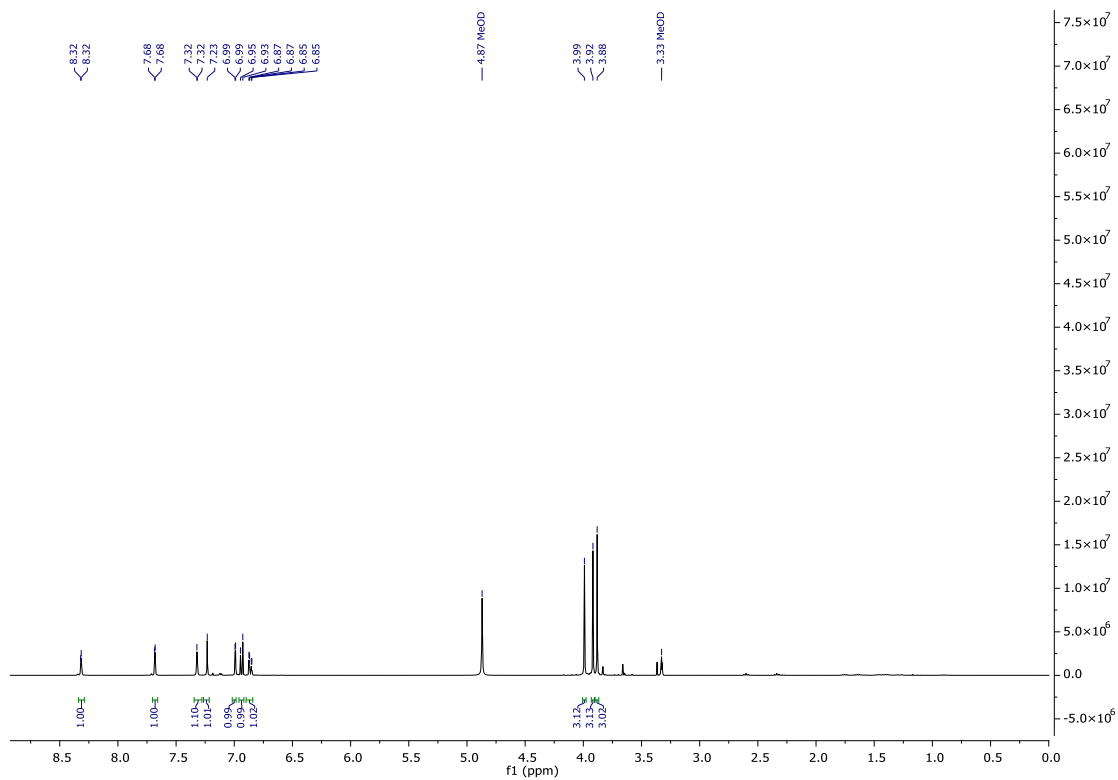


Abbildung 399:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 6-hydroxy-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-2-naphthoat (**170**).

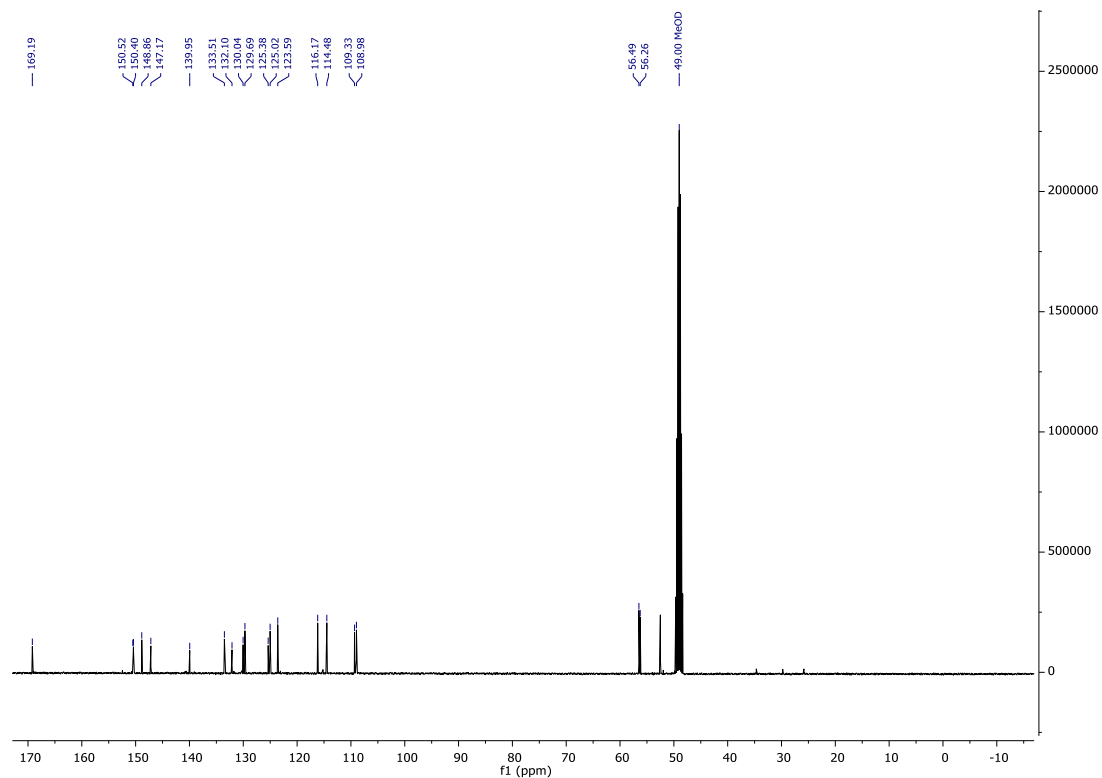


Abbildung 400:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 6-hydroxy-4-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-methoxy-2-naphthoat (**170**).

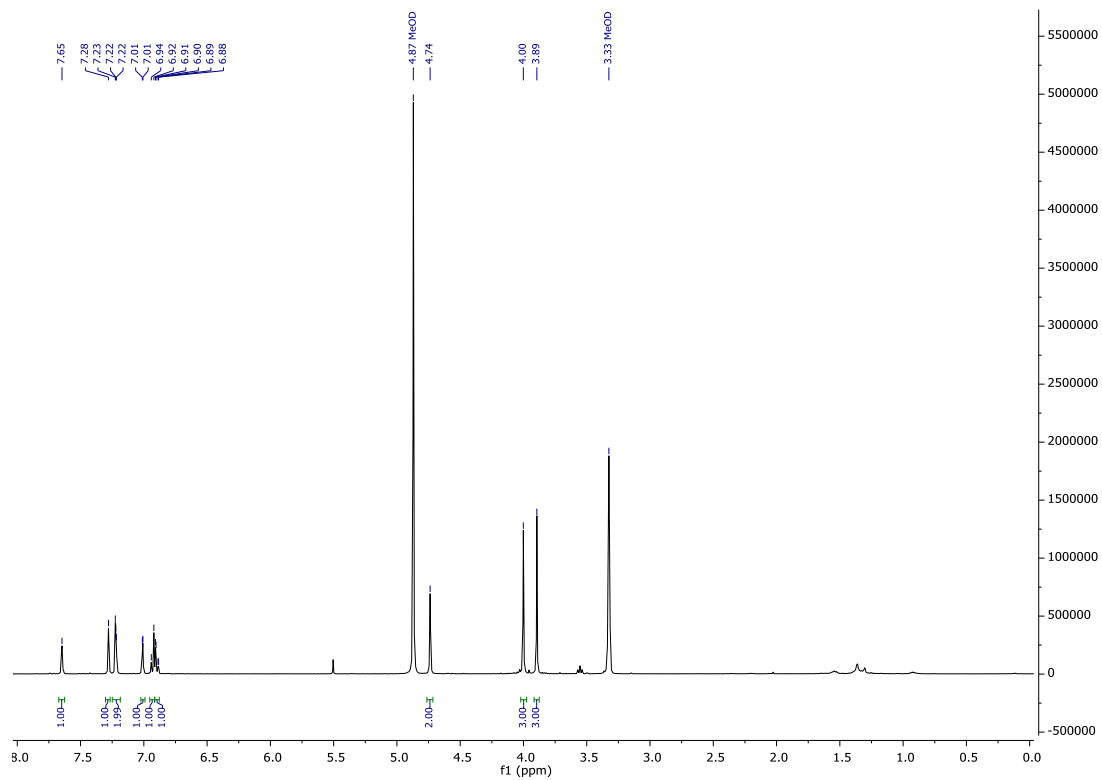


Abbildung 401:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Noralashinol C (157).

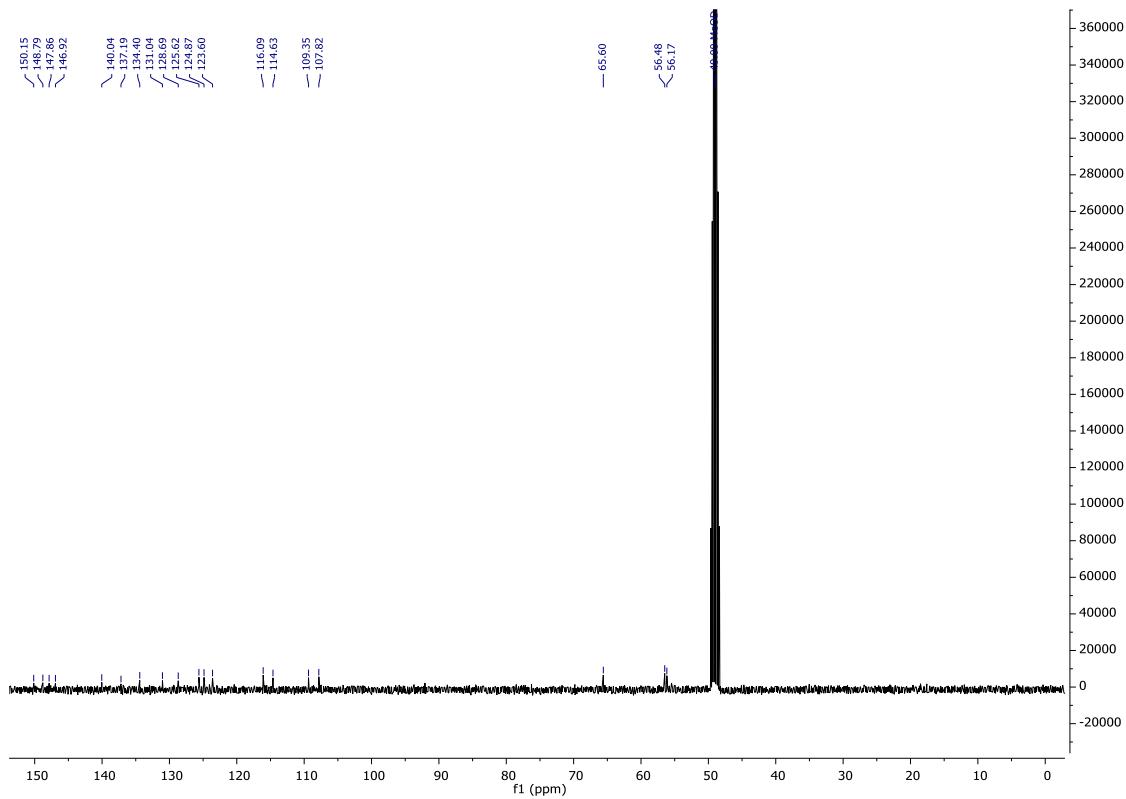


Abbildung 402:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Noralashinol C (157).



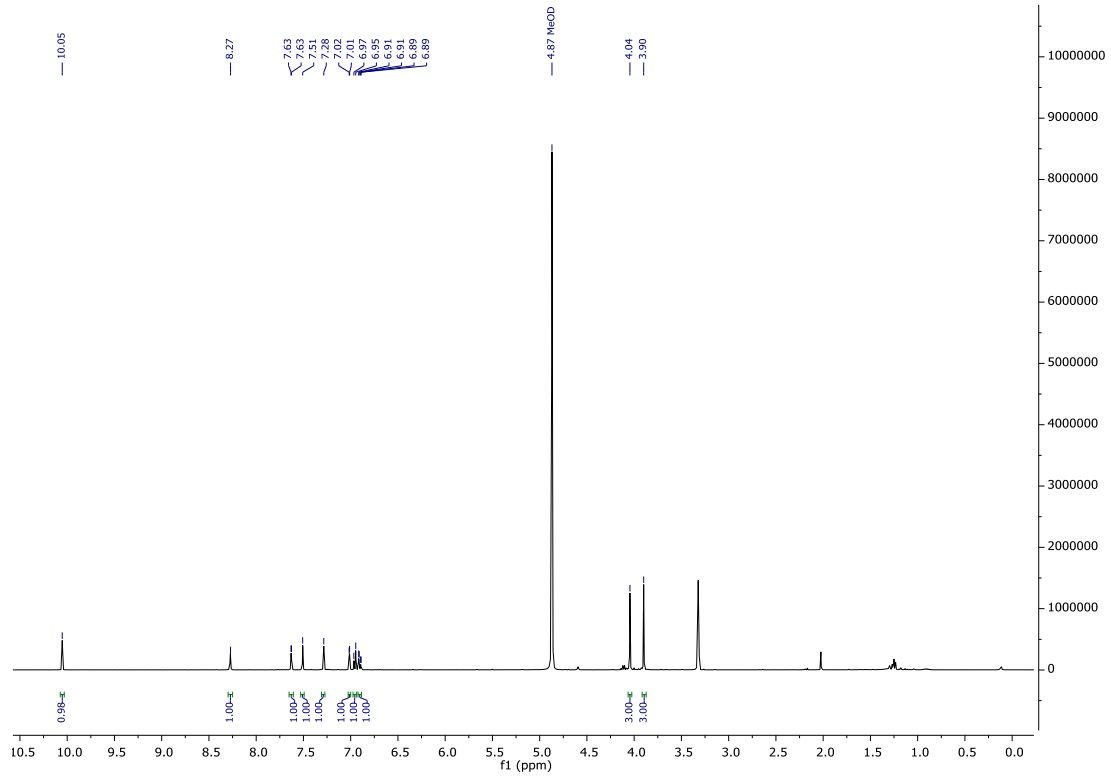


Abbildung 403:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Vitrofolal E (5).

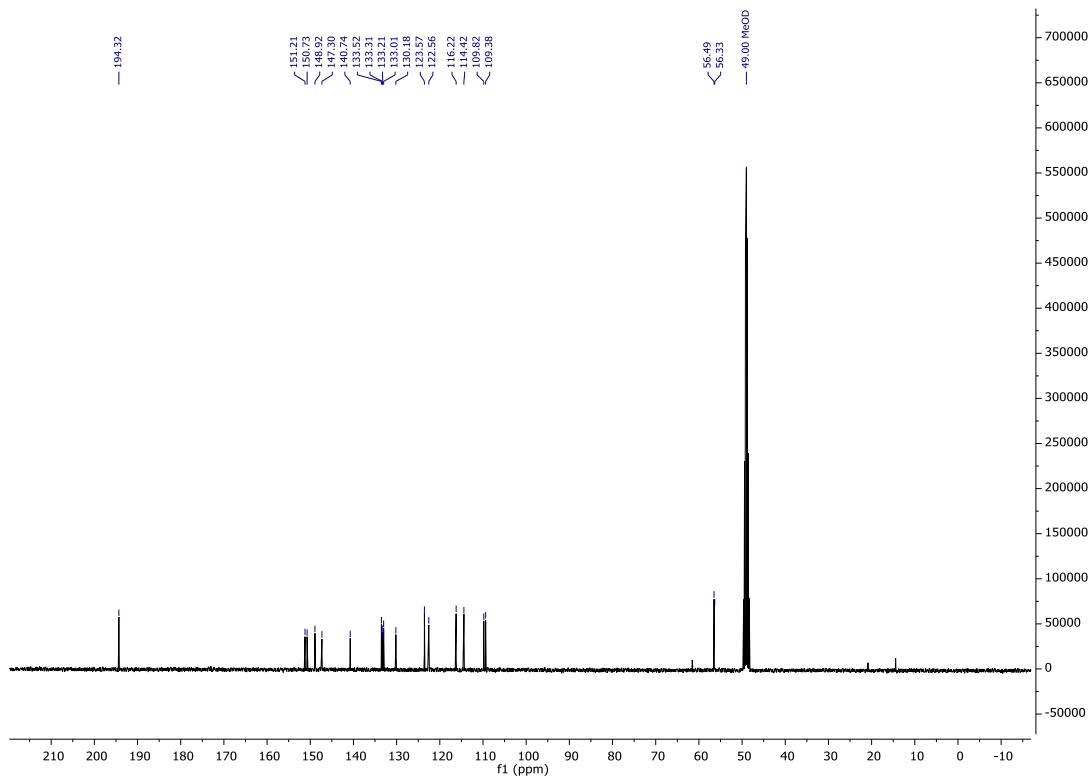


Abbildung 404:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Vitrofolal E (5).

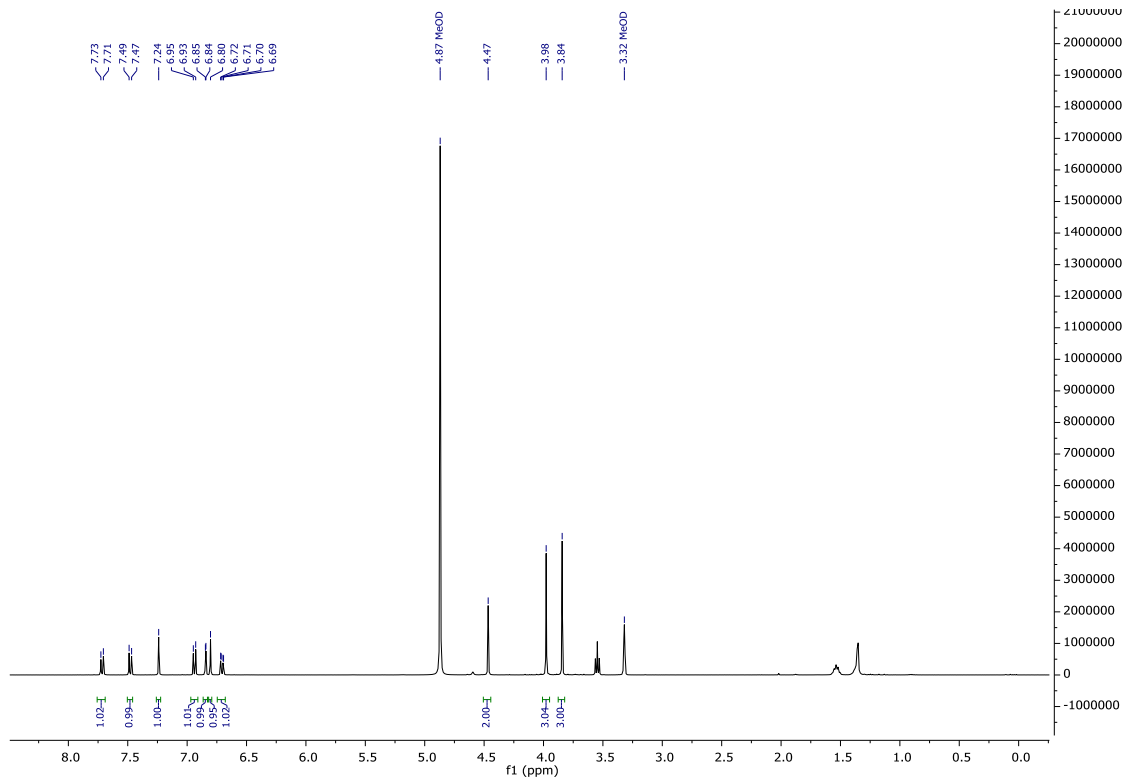


Abbildung 405:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von 8-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(hydroxymethyl)-3-methoxynaphthalen-2-ol (**171**).

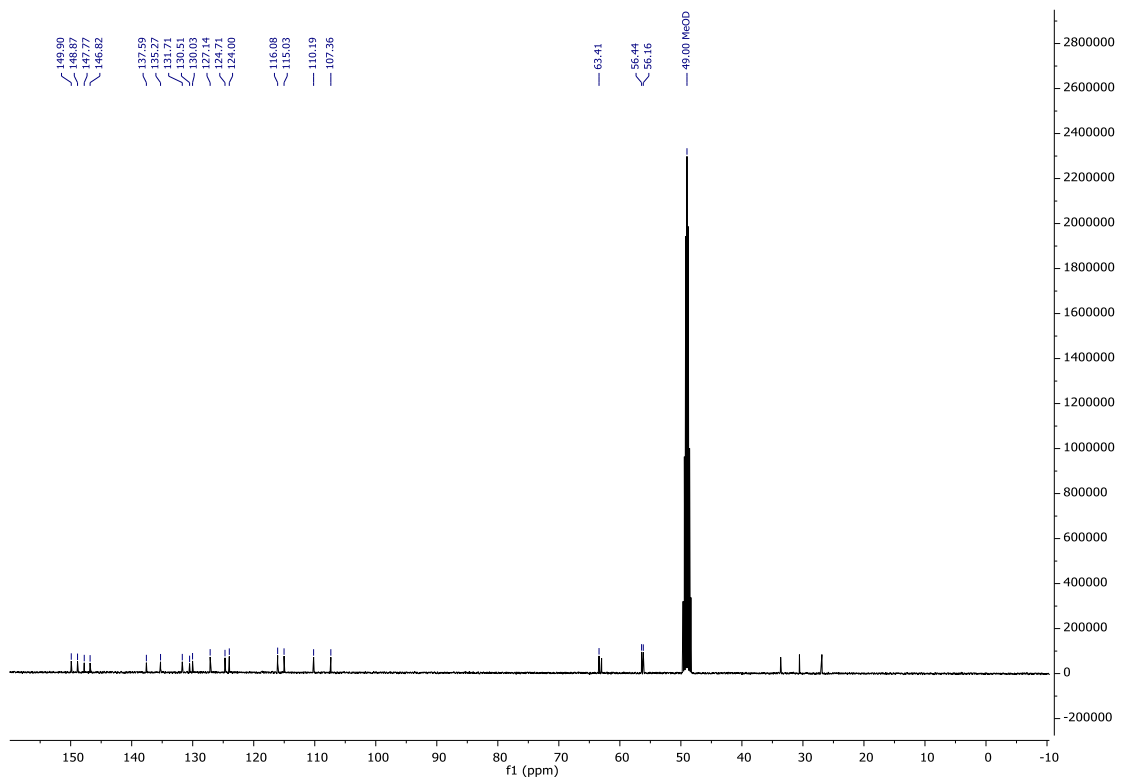


Abbildung 406:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von 8-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-7-(hydroxymethyl)-3-methoxynaphthalen-2-ol (**171**).



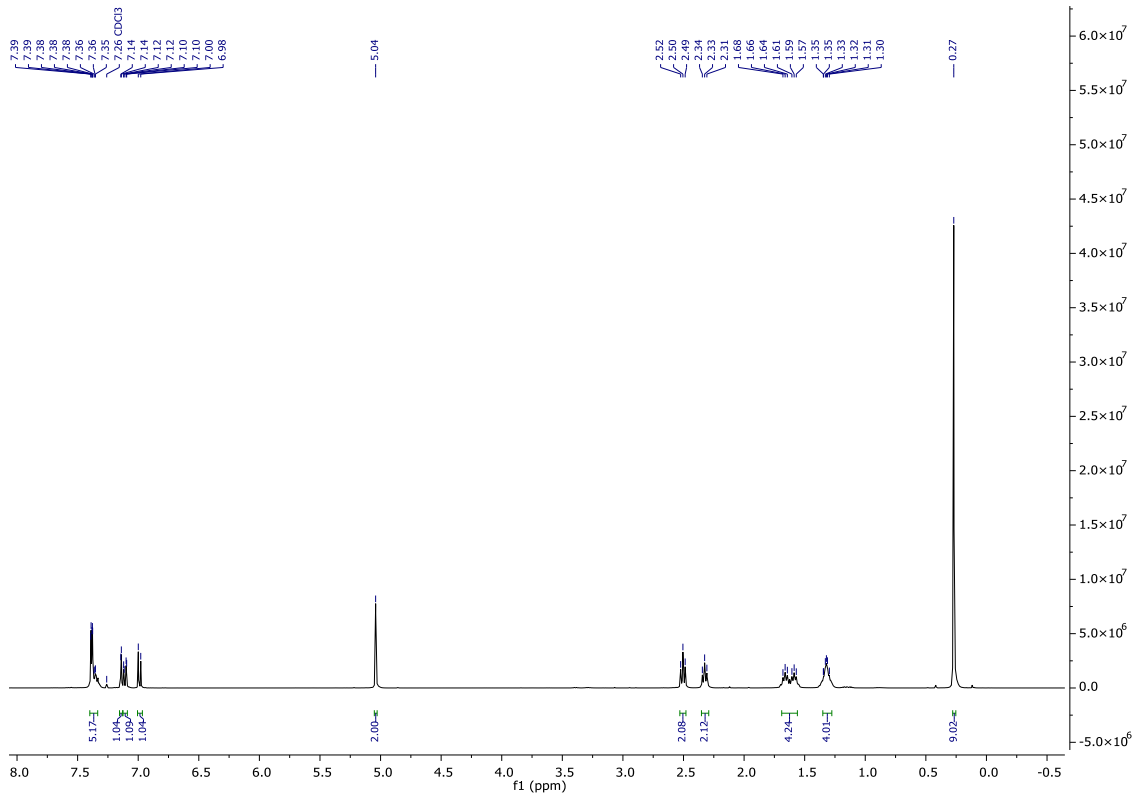


Abbildung 409:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)-8-oxooctansäure (172).

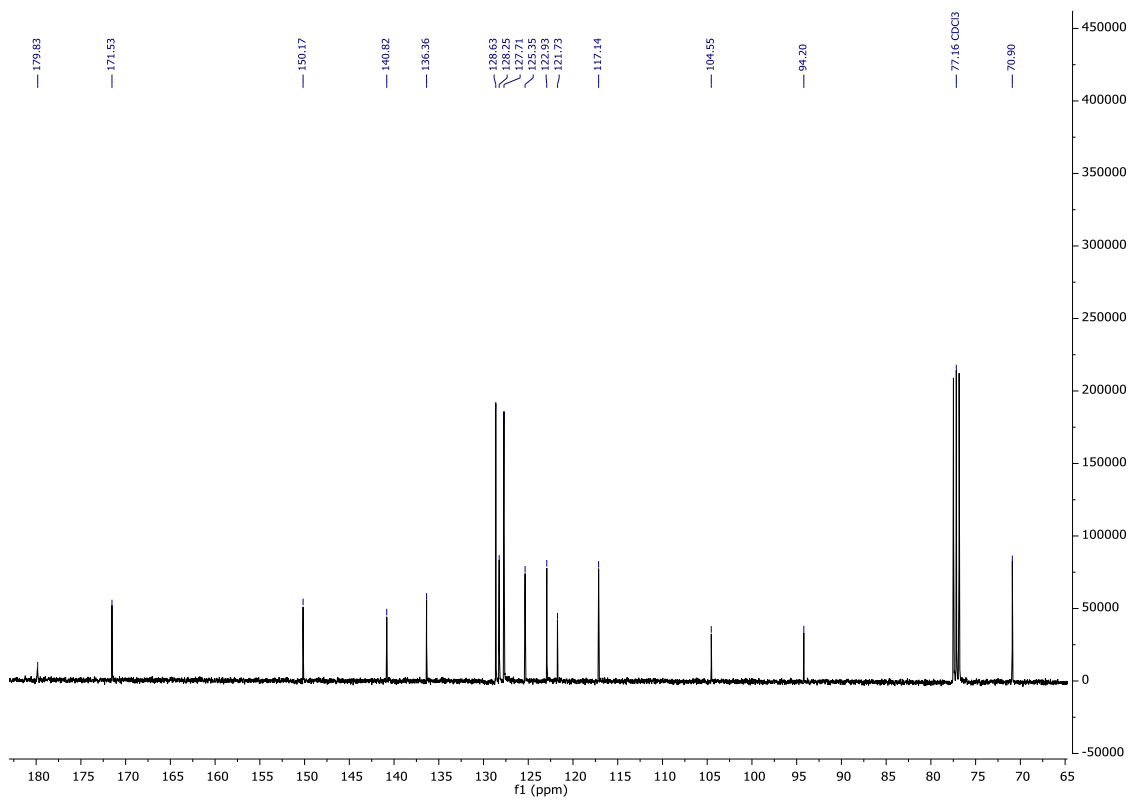


Abbildung 410:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 8-(2-(Benzyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethynyl)phenoxy)-8-oxooctansäure (172).

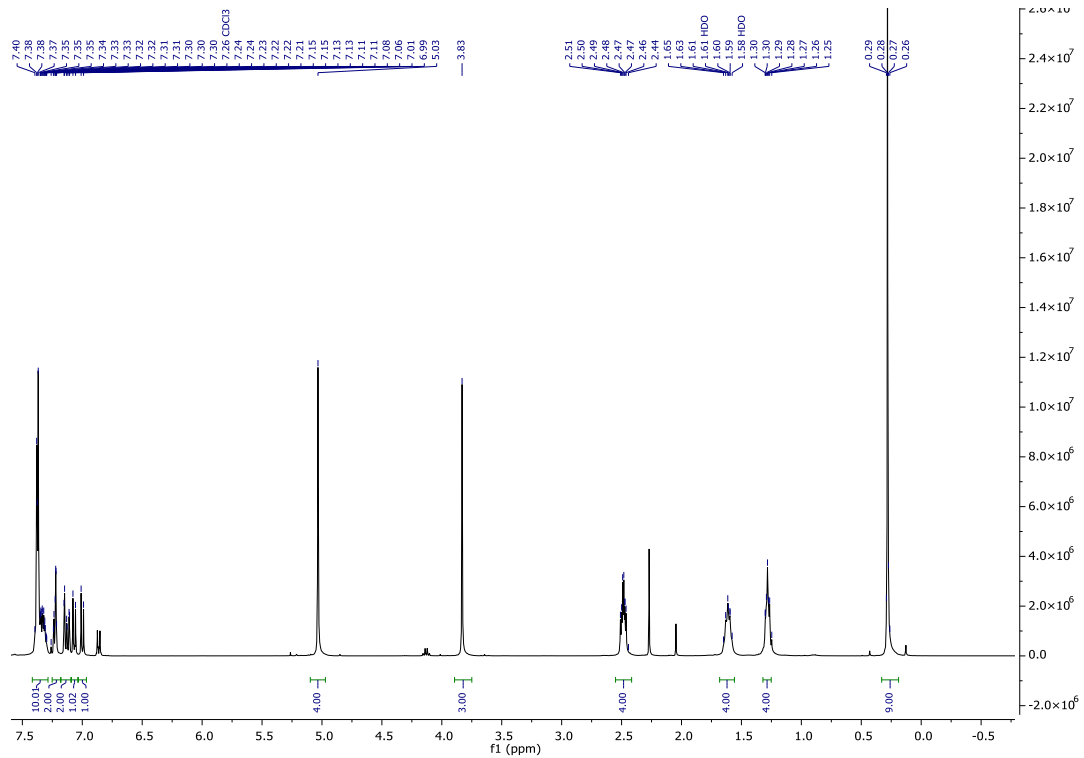


Abbildung 411:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzoyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) 8-(2-(benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**173**).

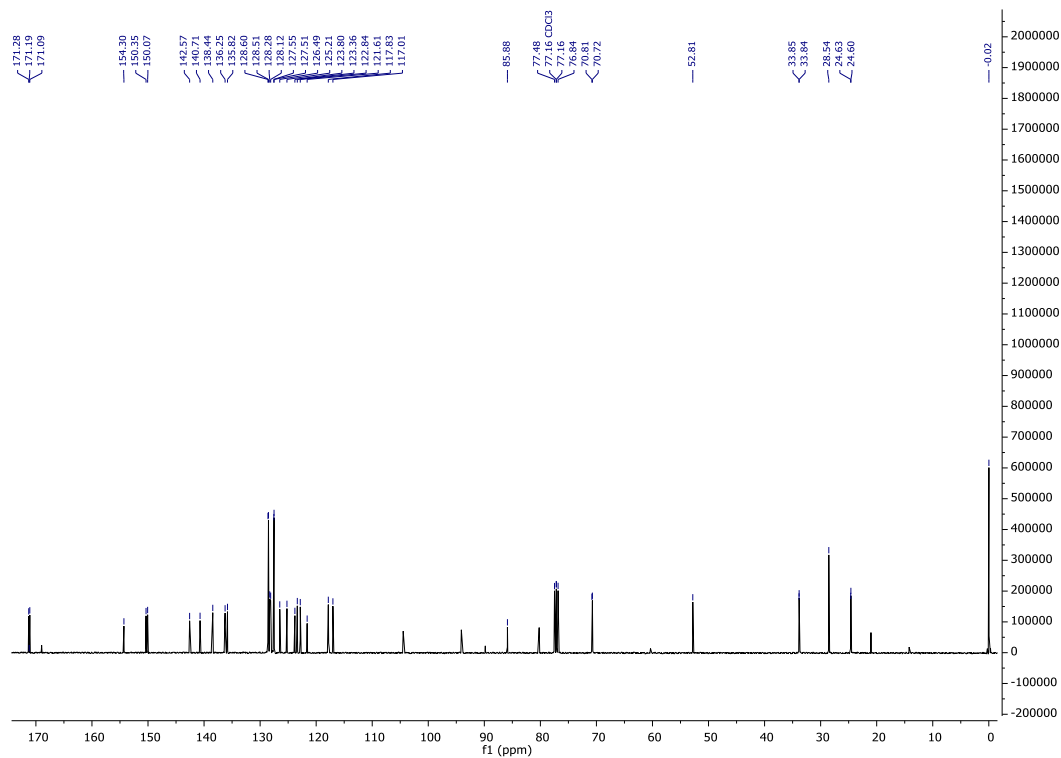


Abbildung 412:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(Benzoyloxy)-4-((trimethylsilyl)ethinyl)phenyl) 8-(2-(benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl) octanedioat (**173**).

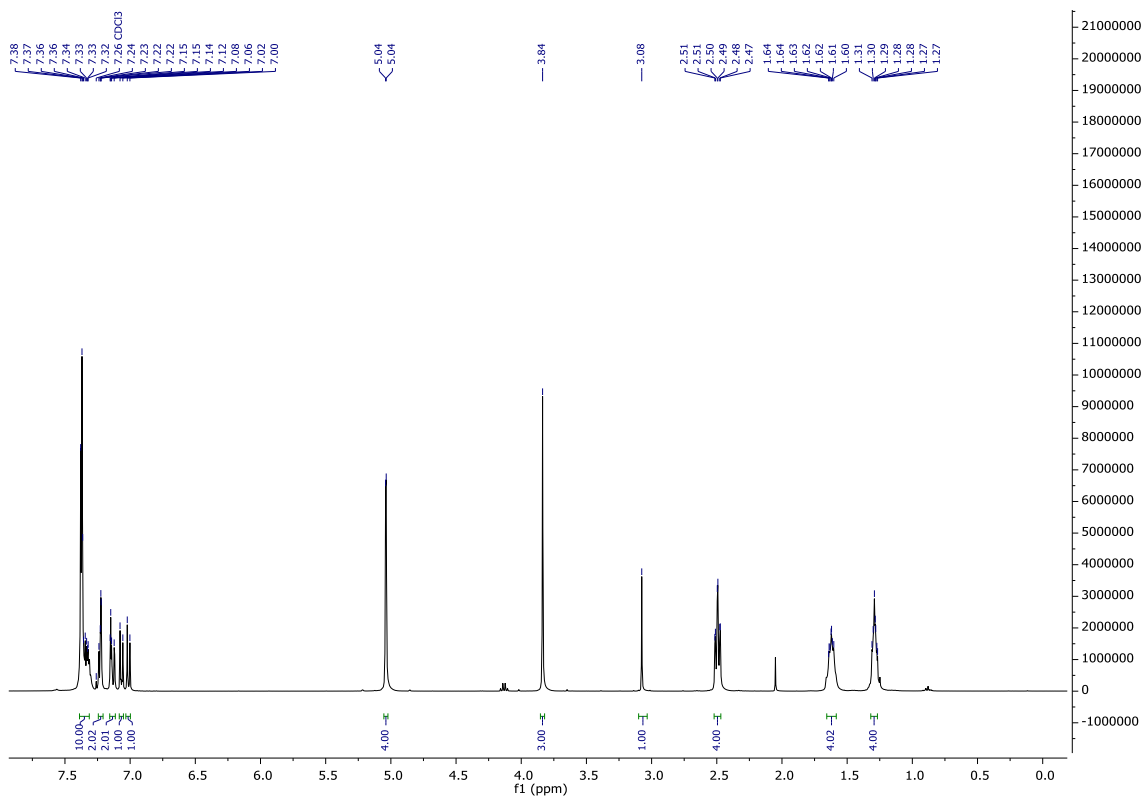


Abbildung 413:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-yl)phenyl) 8-(2-(benzyloxy)-4-ethinyl-phenyl) octanedioat (**174**).

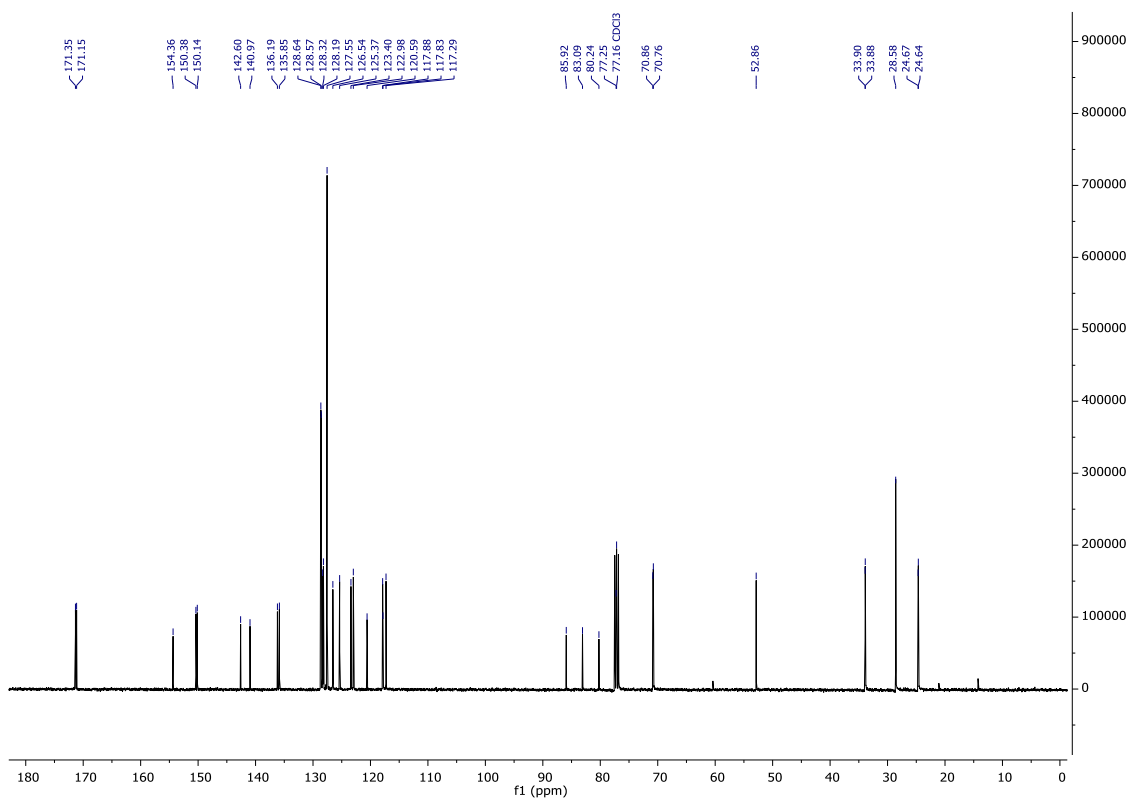


Abbildung 414:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von 1-(2-(benzyloxy)-4-(3-methoxy-3-oxoprop-1-yl)phenyl) 8-(2-(benzyloxy)-4-ethinyl-phenyl) octanedioat (**174**).

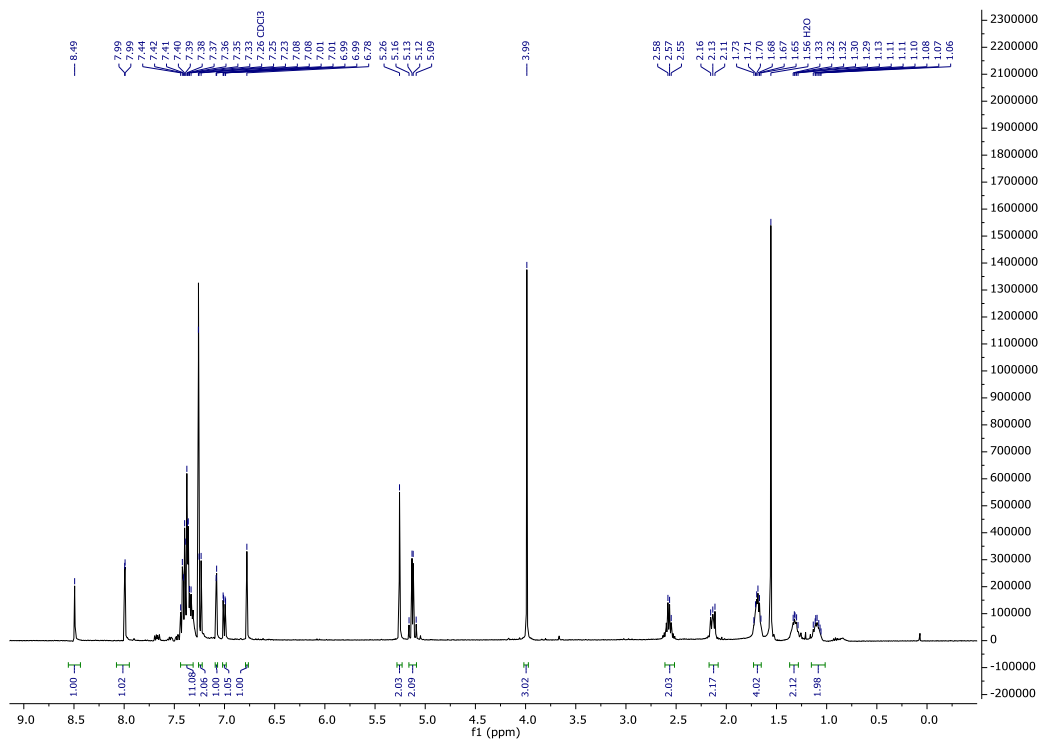


Abbildung 415:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl- $1^6,2^3$ -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane- $1^3$ -carboxylat (**175a**).

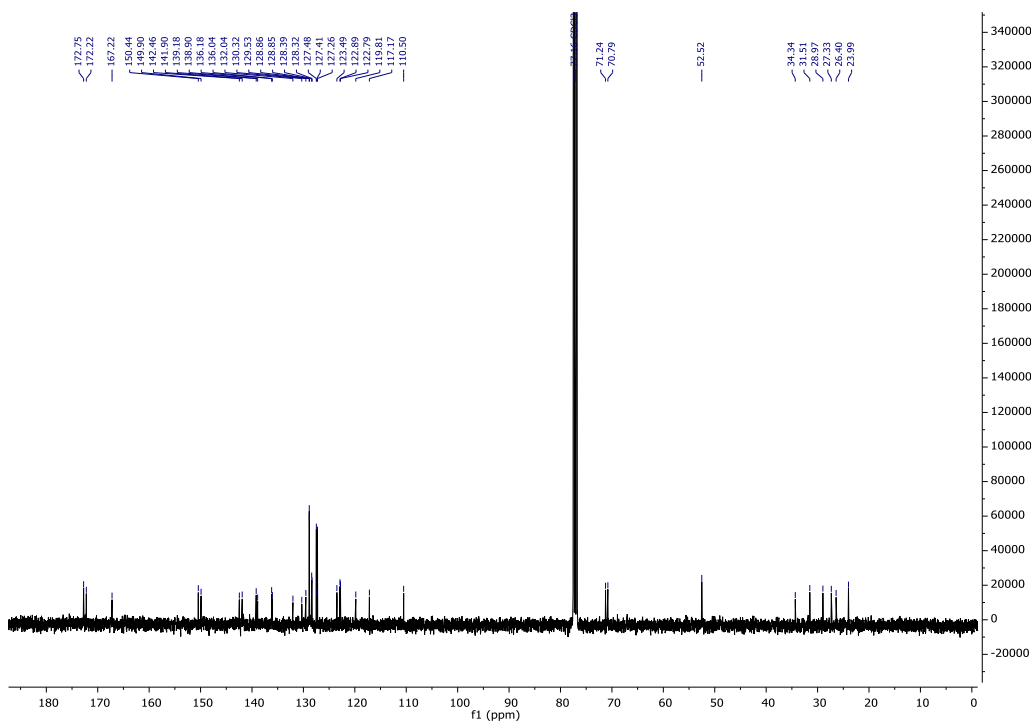


Abbildung 416:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl- $1^6,2^3$ -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane- $1^3$ -carboxylat (**175a**).

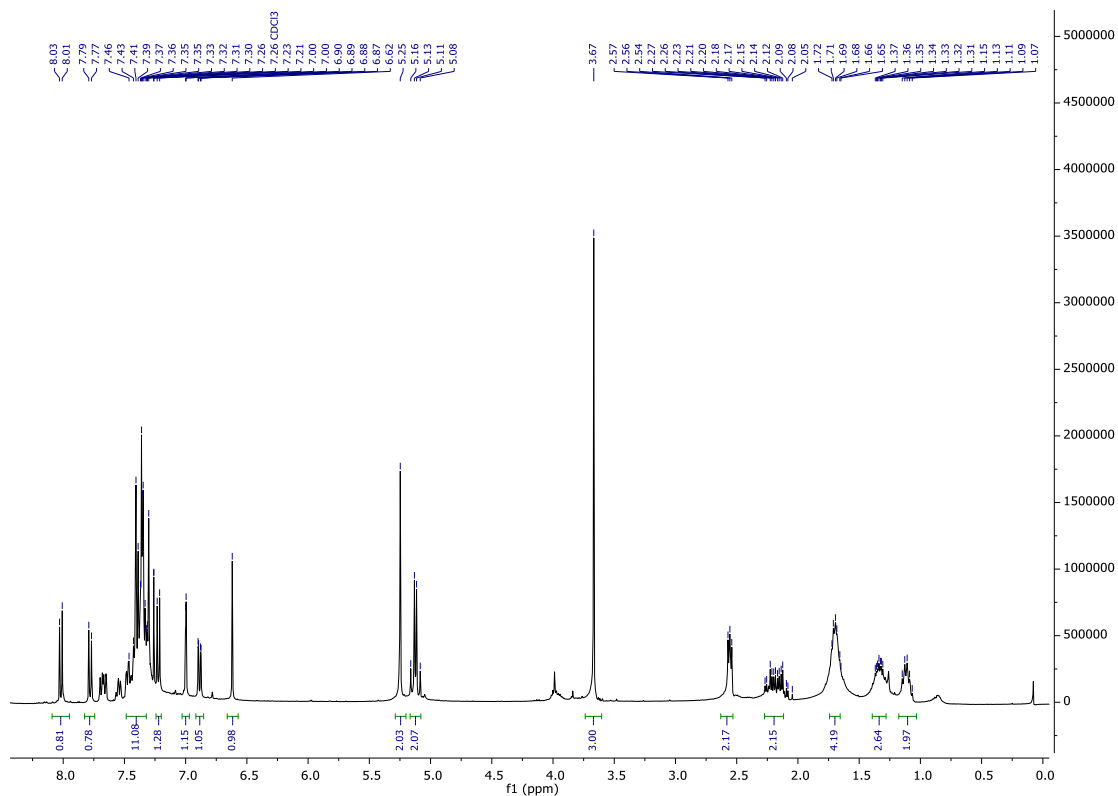


Abbildung 417:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl- $1^6,2^3$ -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane- $1^2$ -carboxylat (**175b**).

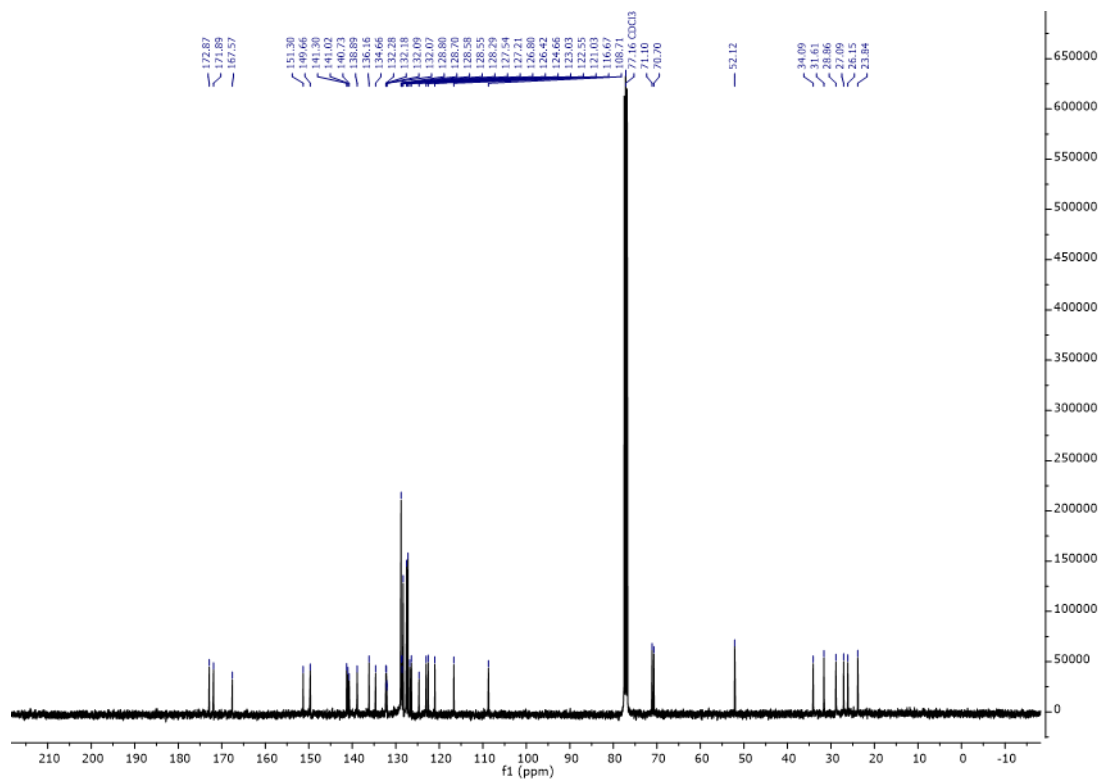


Abbildung 418:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl- $1^6,2^3$ -bis(benzyloxy)-4,11-dioxo-3,12-dioxo-1(1,7)-naphthalena-2(1,4)-benzenacyclo dodecaphane- $1^2$ -carboxylat (**175b**).



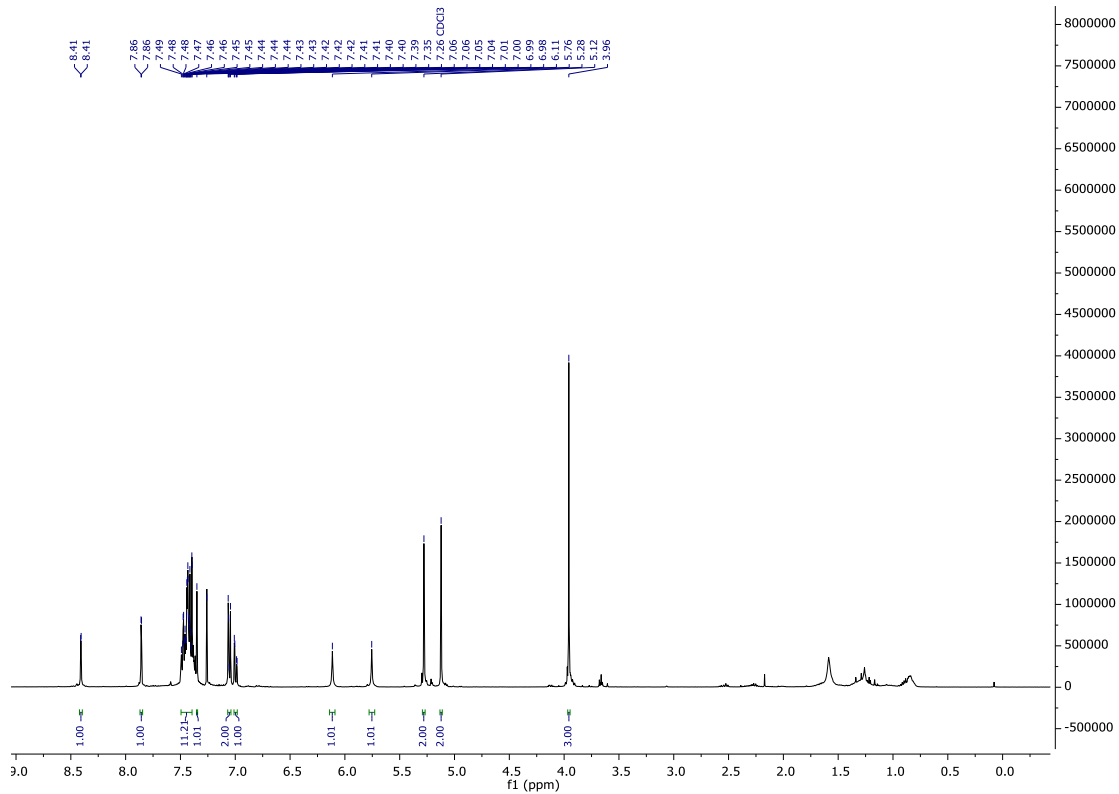


Abbildung 419:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 7-(benzyloxy)-4-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)-6-hydroxy-2-naphthoat (**176**).

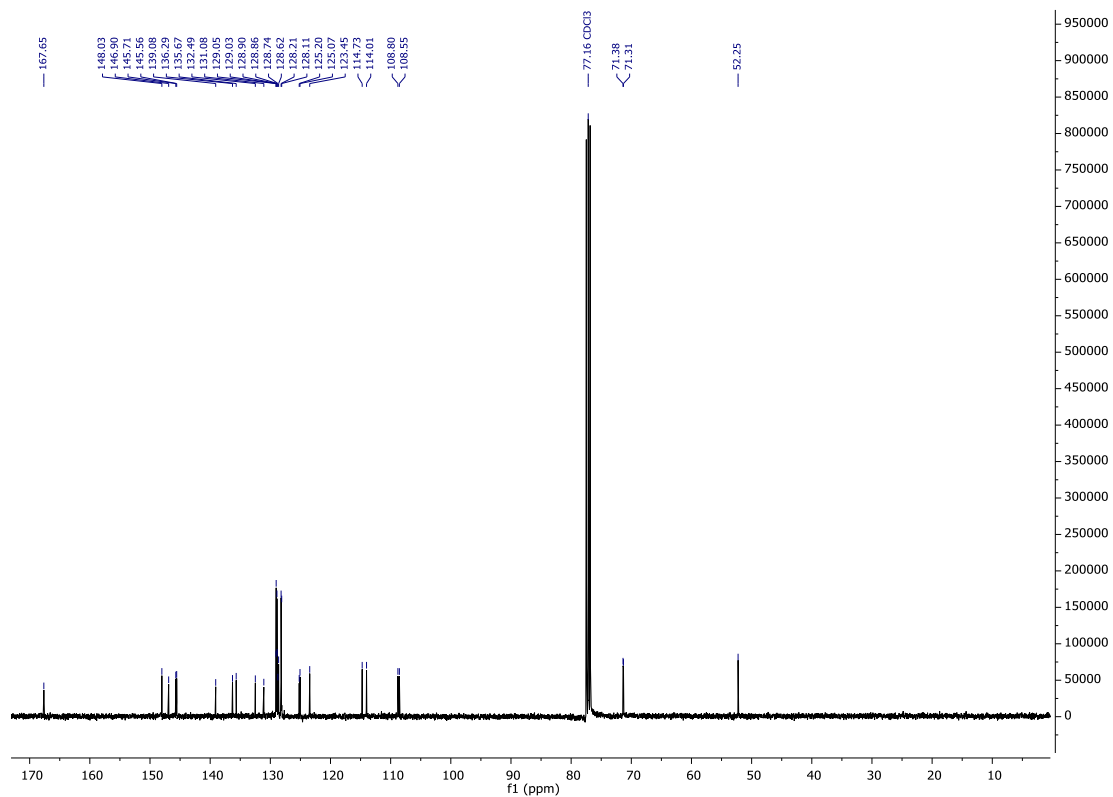


Abbildung 420:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 7-(benzyloxy)-4-(3-(benzyloxy)-4-hydroxyphenyl)-6-hydroxy-2-naphthoat (**176**).

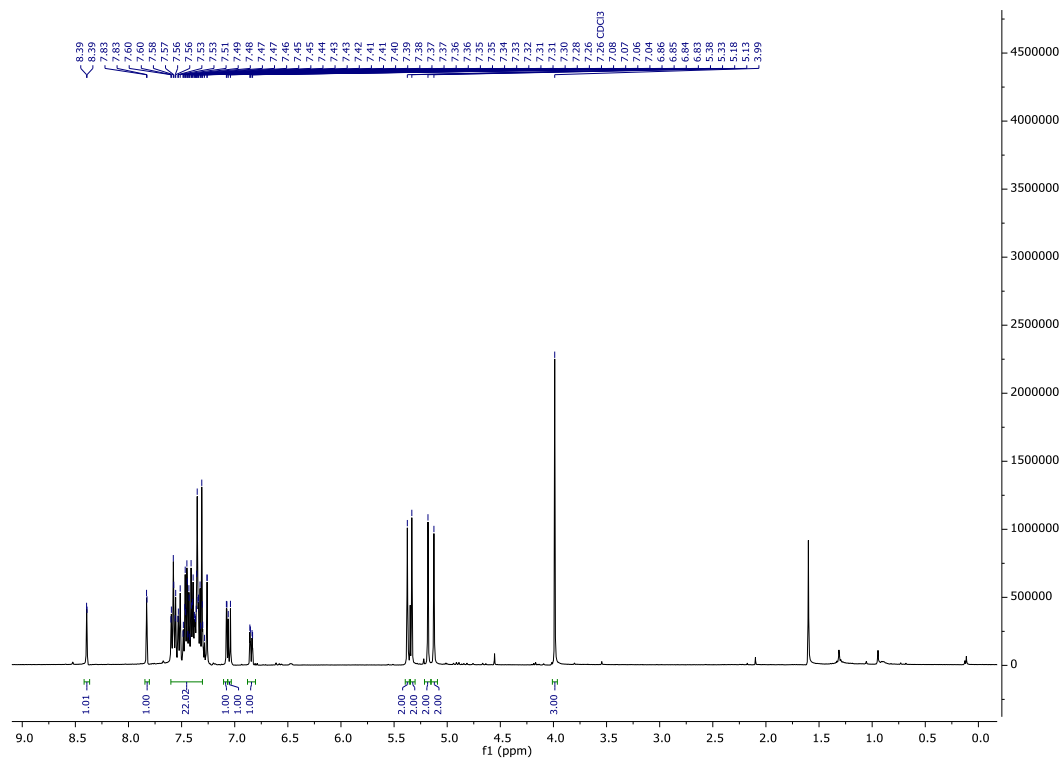


Abbildung 421:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 6,7-bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoat (**177**).

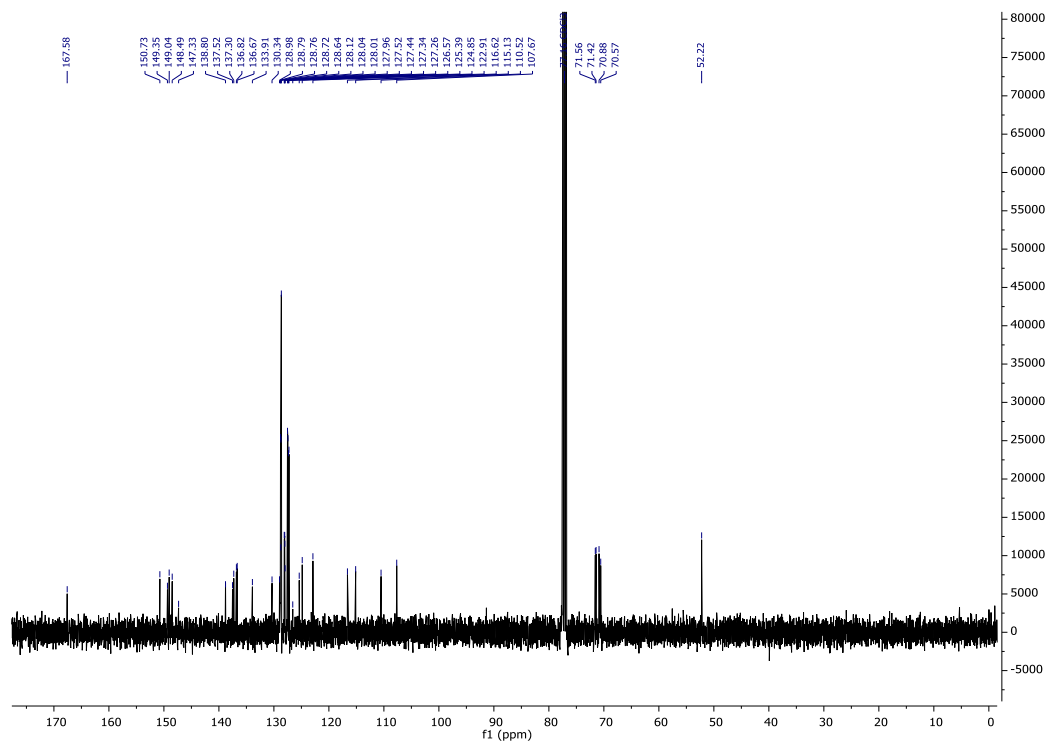


Abbildung 422:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Methyl 6,7-bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoat (**177**).

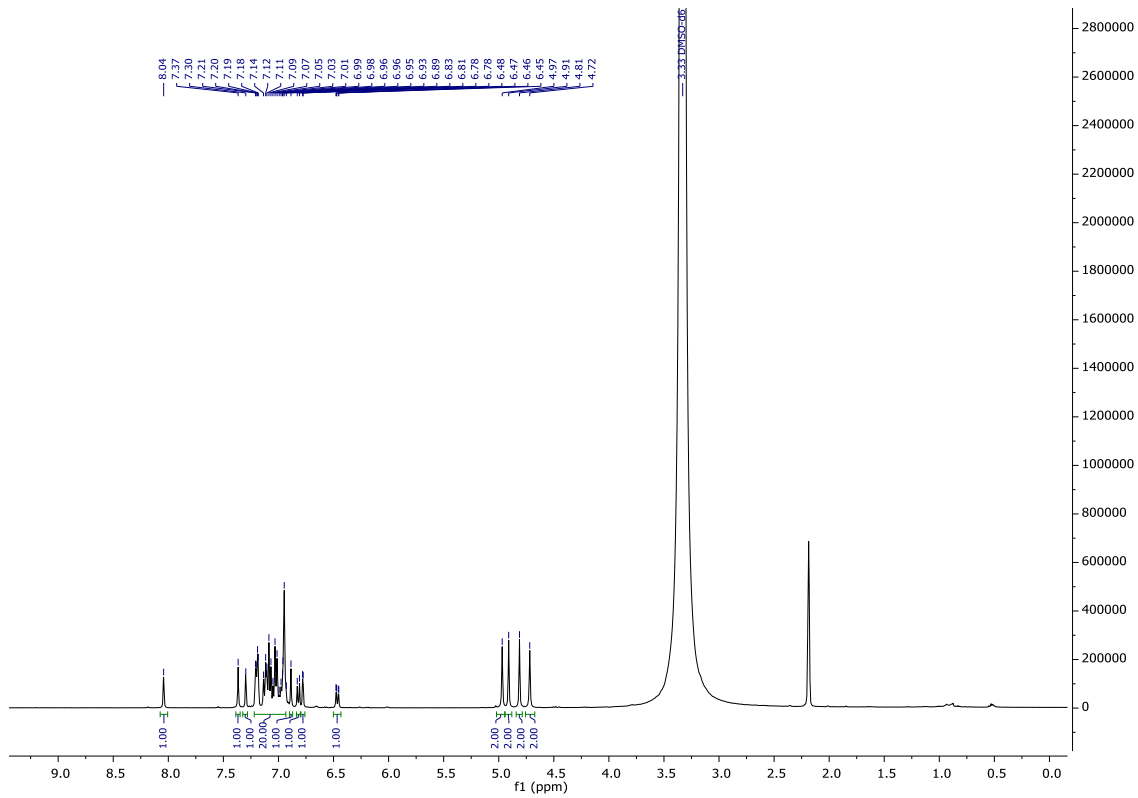


Abbildung 423:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ) Spektrum von 6,7-Bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoic säure (**178**).

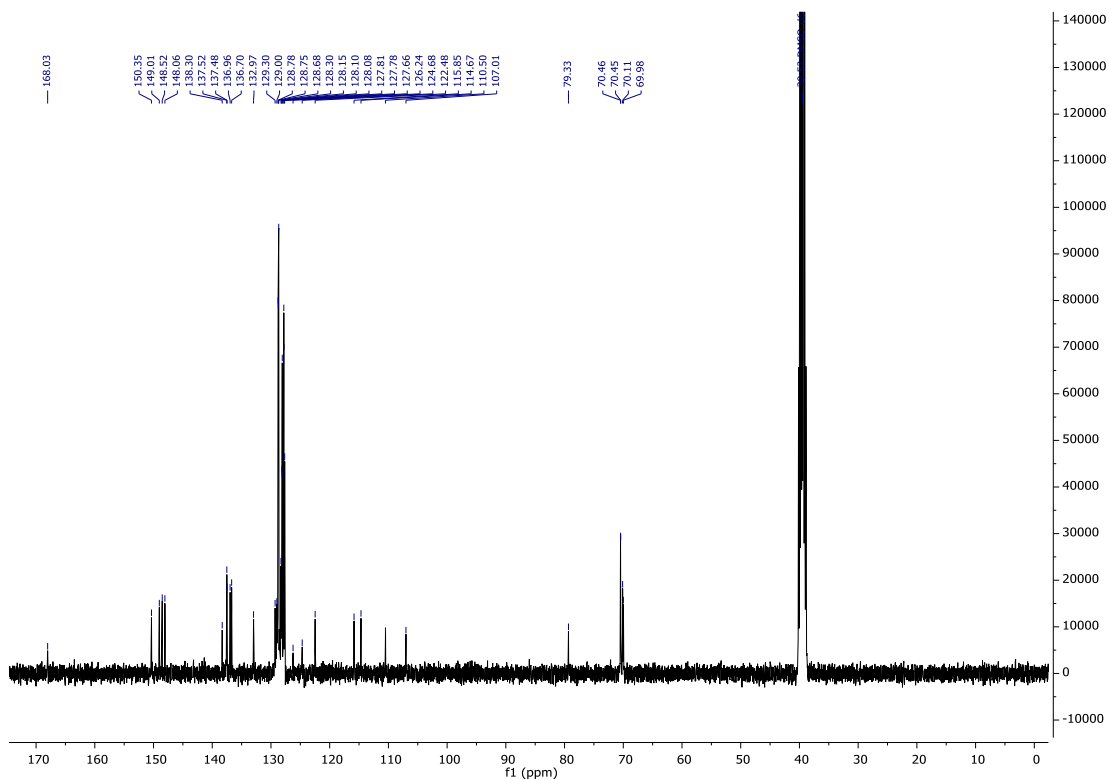


Abbildung 424:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{DMSO-}d_6$ ) Spektrum von 6,7-Bis(benzyloxy)-4-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-naphthoic säure (**178**).

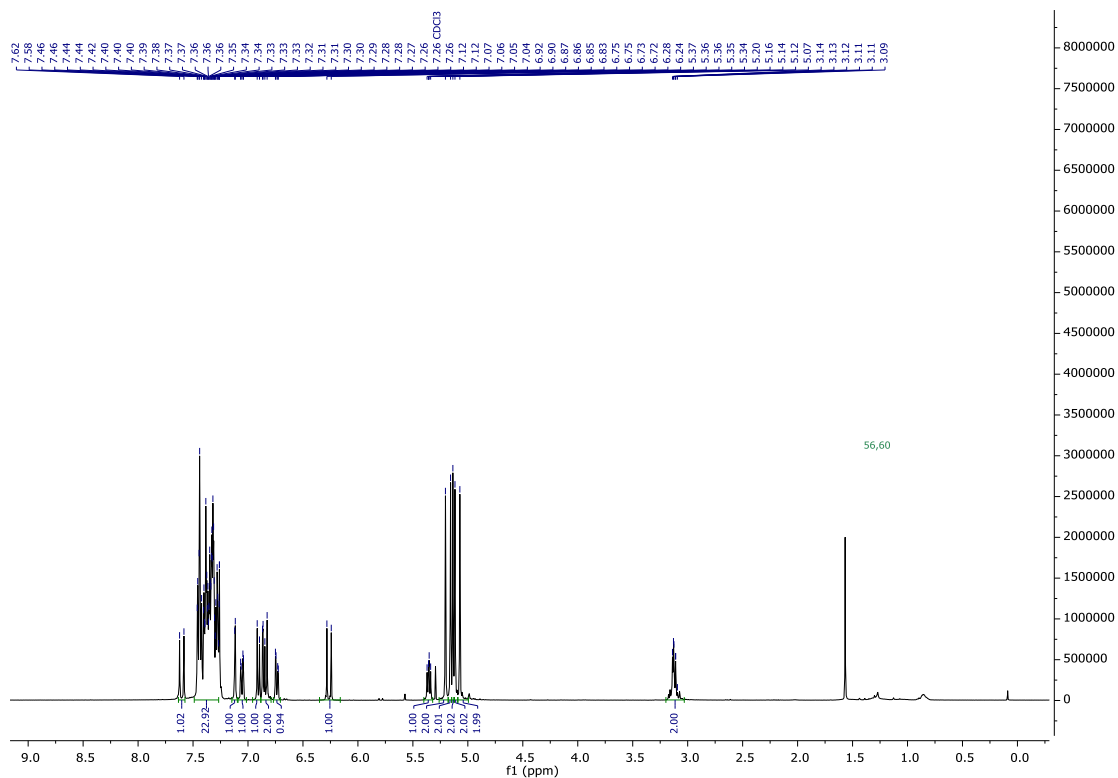


Abbildung 425:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von *(R)*-1-(benzyloxy)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-1-oxopropan-2-yl (*E*)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)acrylat (**180**).

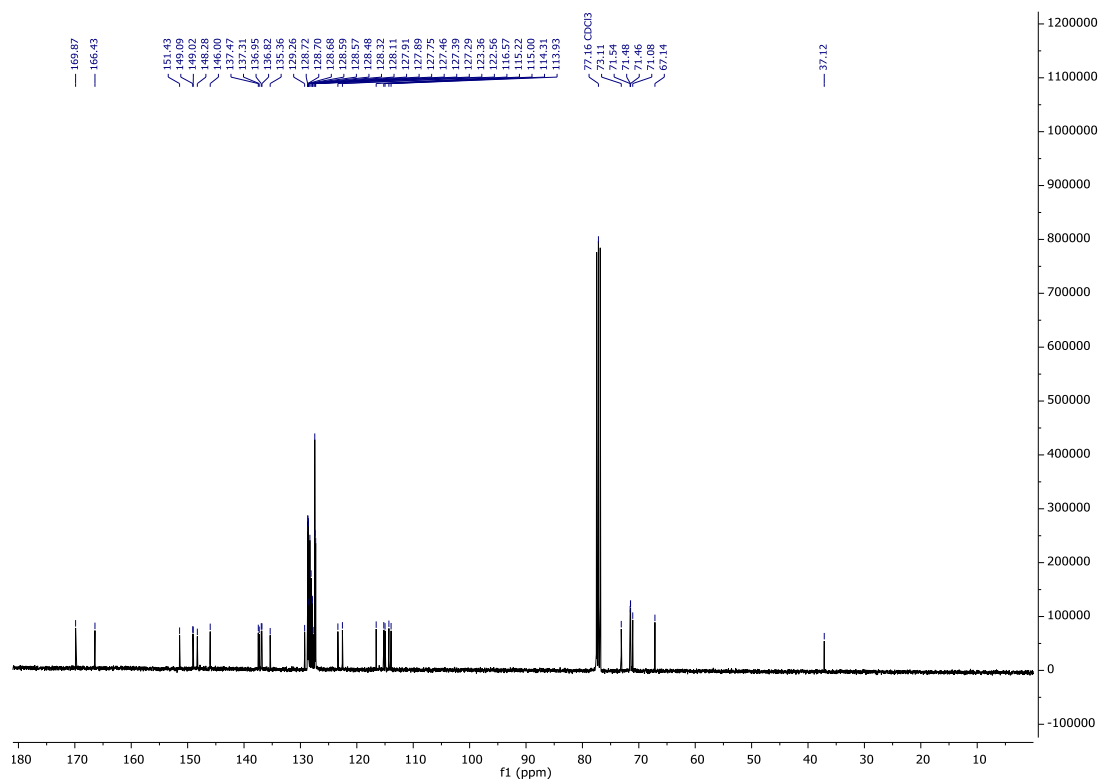


Abbildung 426:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von *(R)*-1-(benzyloxy)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-1-oxopropan-2-yl (*E*)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)acrylat (**180**).

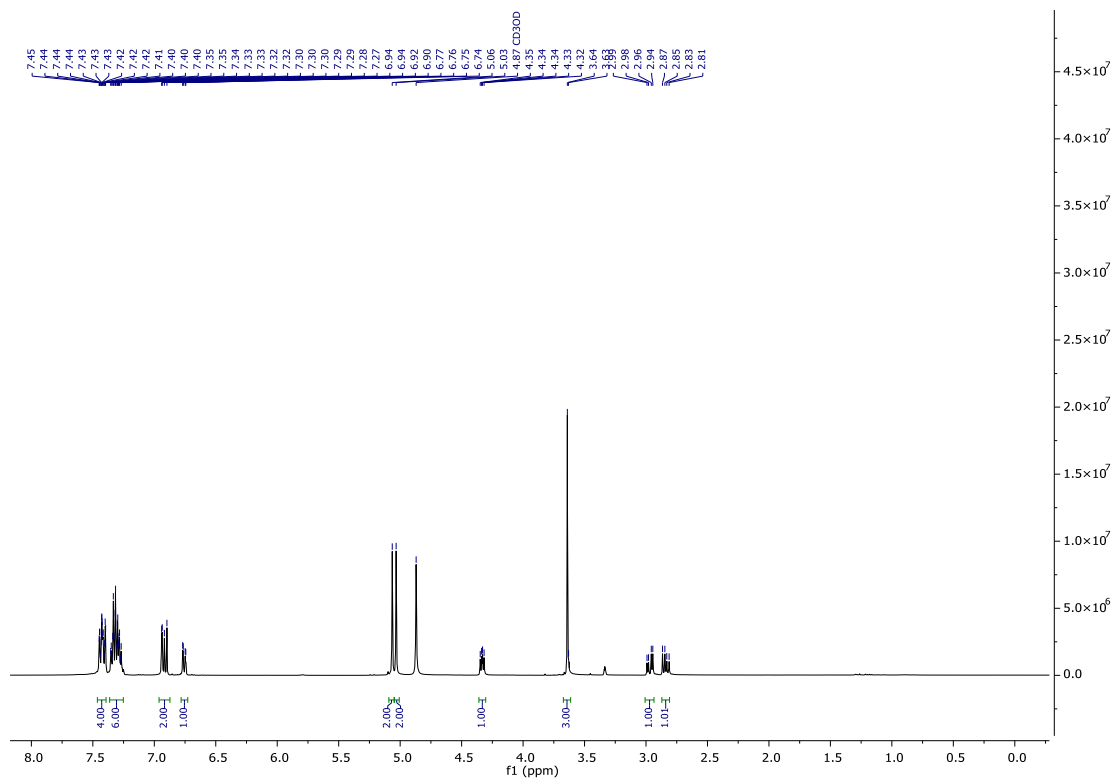


Abbildung 427: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz; MeOD) Spektrum von Methyl (R)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-hydroxypropanoat (182).

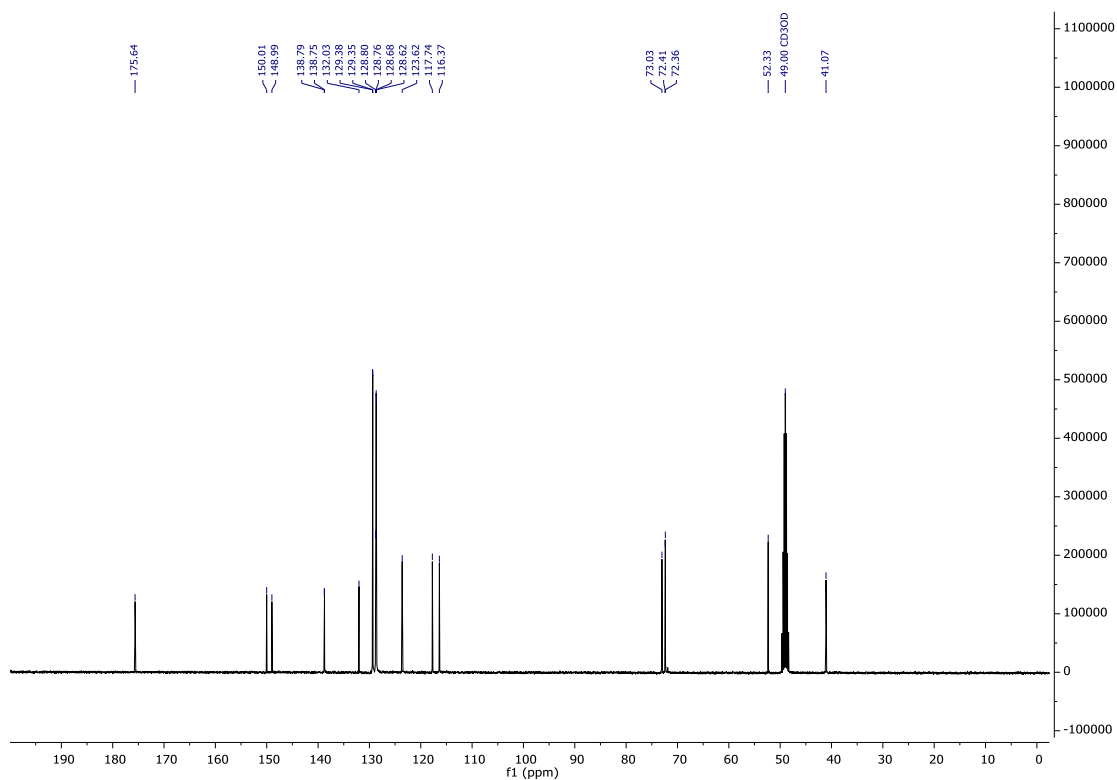
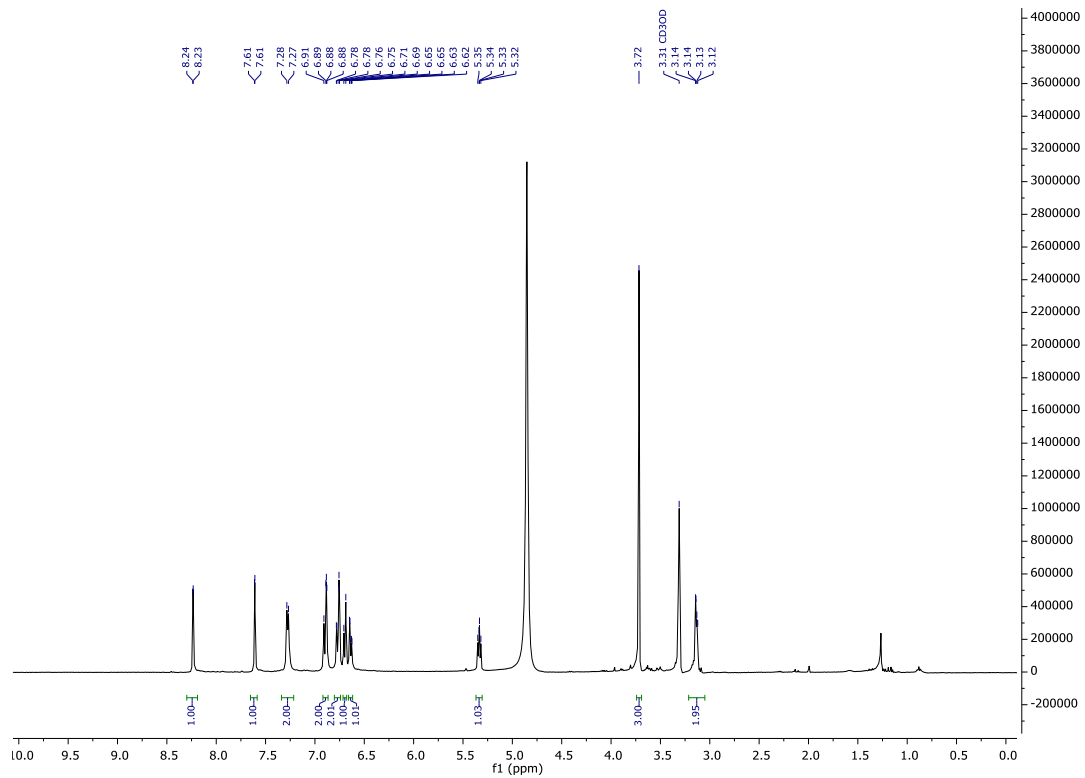
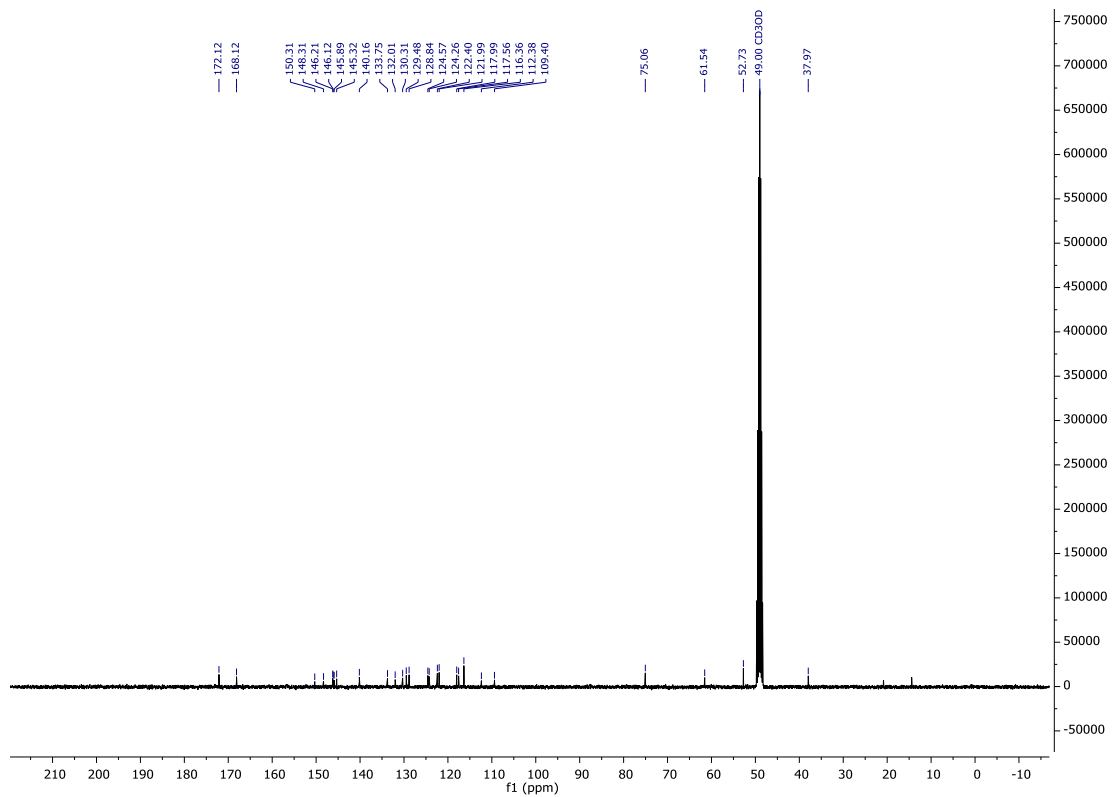


Abbildung 428: <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (101 MHz; MeOD) Spektrum von Methyl (R)-3-(3,4-bis(benzyloxy)phenyl)-2-hydroxypropanoat (182).

Abbildung 429:  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Ternifoliuslignan E (158).Abbildung 430:  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR (101 MHz;  $\text{CDCl}_3$ ) Spektrum von Ternifoliuslignan E (158).