

Die Dehydro-Diels-Alder-Reaktion als neue Methode zur Darstellung von Naphthalenophanen

Ein neuer Zugang zu gespannten Ringsystemen und
zur asymmetrischen Synthese
von Biarylen

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades
DOCTOR RERUM NATURALIUM
im
Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von
Dipl.-Chem. Annika Matthes
geb. am 29.09.1980 in Berlin

Potsdam, 08. Januar 2013

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung - Keine kommerzielle Nutzung - Weitergabe unter gleichen
Bedingungen 3.0 Deutschland
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URL <http://opus.kobv.de/ubp/volltexte/2013/6526/>
URN [urn:nbn:de:kobv:517-opus-65264](http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-65264)
<http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:kobv:517-opus-65264>

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom Februar 2007 bis Januar 2013 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Wessig am Institut für Chemie an der Humboldt-Universität zu Berlin und am Institut für Chemie an der Universität Potsdam.

An erster Stelle möchte ich hier Herrn Prof. Dr. Wessig für das spannende und herausfordernde Forschungsthema und für die vielen wertvollen Ratschläge und Anregungen danken.

Ich danke:

allen Arbeitskollegen für die gute Arbeitsatmosphäre und Hilfsbereitschaft,

Dr. Charlotte Pick, Dr. Gunnar Müller, Dr. Olaf Mühling und Roswitha Merkel für die vielen wissenschaftlichen und privaten Gespräche,

meinen Forschungspraktikanten Elvira Feldbusch und Benjamin Heckel für ihr Interesse und Einsatz,

Herrn Dr. M. Heidenreich und Frau A. Krtitschka für das Messen der D-NMR-Spektren,

Herrn Prof. Dr. M. U. Kumke und Herrn Dr. Sascha Eidner für die Durchführung der zahlreichen Stop-Flow-Experimente,

Frau A. Krtitschka und Frau A. Thiesis (HU-Berlin) für das Messen der zahlreichen NMR-Spektren,

Frau Dr. I. Starke, Frau S. Fürstenberg, Frau Woyda (HU-Berlin) und Herrn Dr. M. Löwis (HU-Berlin) für die Aufnahme der Massenspektren,

Frau B. Hannemann für die IR-spektroskopischen Untersuchungen,

Herrn Prof. Dr. U. Schilde, Frau A. Kelling und Herrn Dr. B. Ziemer (HU-Berlin) für das Anfertigen der Röntgenkristallstrukturen,

meinen Onkel Gunnar für die Hilfe beim Layout und Druck meiner Arbeit.

Ganz besonderer Dank gilt meinen beiden Schwestern Nele und Wiebke, meinen Freunden Katrin, Wiebke, Charlotte und Madlen die mich mit ihrem Humor die ganze Zeit unterstützt haben und Mirco, der auch meine schlechten Launen ertragen musste.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	11
2	Nomenklatur	15
3	Die Herstellung von Naphthalenophanen	16
3.1	Strategie 1: Cyclisierung an der Alkylseitenkette, die dann das Naphthalengerüst überbrückt.....	18
3.1.1	Nucleophile Substitution:.....	18
3.1.2	C-C-Kupplungsreaktionen	20
3.1.3	[2+2]-Cycloaddition	22
3.2	Strategie 2: Aufbau des Naphthalengerüsts aus einem Cyclophan	22
3.2.1	Diels-Alder-Reaktion	23
4	Die Dehydro-Diels-Alder-Reaktion (DDA-Reaktion).....	25
4.1	Historie der DDA-Reaktion.....	25
4.1.1	Entdeckung der DDA-Reaktion	26
4.1.2	Der Mechanismus der thermischen Dehydro-Diels-Alder-Reaktion (TDDA-Reaktion).....	27
4.1.3	Die Photo-Dehydro-Diels-Alder-Reaktion (PDDA-Reaktion)	28
4.1.4	Der Mechanismus der PDDA-Reaktion	29
4.2	Die Reaktionsbedingungen der DDA-Reaktion	31
4.2.1	Übergangsmetallkatalysierte DDA-Reaktion.....	31
4.2.2	„Die basisch katalysierte DDA-Reaktion“	32
4.2.3	Die photochemisch initiierte DDA-Reaktion	33
4.2.4	Der Einfluss des Lösungsmittels auf die DDA-Reaktion.....	33
4.2.4.1	Verwendung protischer Lösungsmittel	33
4.2.4.2	Verwendung aprotischer Lösungsmittel	34
4.3	Einfluss des Eduktaufbaus auf die Selektivität der DDA-Reaktion	36
4.3.1	Inter- und Intramolekulare DDA-Reaktion	36
4.3.2	Regioselektivität der DDA-Reaktion	39
4.3.2.1	o,o'-Selektivität.....	39
4.3.2.2	Ar, Ar'-Selektivität.....	40
4.3.2.3	Stereoselektivität der DDA-Reaktion	41
4.3.2.4	Die Bestimmung der Konfiguration der Biarylachse.....	42
4.4	Die Asymmetrische DDA-Reaktion	43
5	Thema der Dissertation	45
6	Ergebnisse und Diskussion	46
6.1	Gespannte Ringe und Rotoren.....	47

6.1.1	Herstellung der PDDA- Edukte unter Variierung der Kettenlänge und des Substituentenmusters am Aromaten	47
6.1.2	Die PDDA-Reaktion der Verbindungen 160a-p	51
6.1.2.1	Die PDDA-Reaktion der Systeme 160a-f, m-p mit chemisch identischen ortho-Positionen	52
6.1.3	Die physikalischen Eigenschaften der (1,5)Naphthalenophane	54
6.1.3.1	UV-Absorbtion und Lumineszenzeigenschaften	54
6.1.3.2	Die Ringspannung der (1,5)Naphthalenophane	56
6.1.3.3	Enantiomerentrennung	63
6.1.4	Dynamische HPLC (DHPLC) von Naphtalenophanen	67
6.1.4.1	Grundlagen zur Dynamischen HPLC (DHPLC)	67
6.1.4.2	Ergebnisse der dynamischen HPLC der (1,5)Naphthalenophane 167m und 167p	70
6.1.5	Die PDDA-Reaktion der 160g-l mit zwei chemisch verschiedenen ortho-Positionen an der Aryleinheit	71
6.1.5.1	Unterscheidung der Regioisomere über ¹ H-NMR- und ¹ H- ¹ H-COSY-Experimente am Beispiel von 168i und 169i	73
6.1.6	Die physikalischen Eigenschaften der (1,6) und (1,8)Naphthalenophane 168h-k und 169h-k	77
6.1.6.1	Bestimmung der Rotationsstabilität der (1,6) und (1,8)Naphthalenophane 168h-k und 169h-k	77
6.1.6.2	Die dynamische NMR (DNMR)	77
6.1.6.3	Die Rotationsstabilität der (1,6)Naphthalenophane 168h-k	79
6.1.6.4	Die Rotationstabilität der (1,8)Naphthalenophane 169h-k	83
6.1.6.5	Die Phosphoreszenzeigenschaften der (1,6)Naphthalenophane 168h-k	85
6.1.6.6	Die Phosphoreszenzeigenschaften der (1,8)Naphthalenophane 169h-k	86
6.1.6.7	Zusammenhang zwischen der Verbiegungsenergie des Naphthalengerüsts bei Naphthalenophanen und deren geometrischen Daten	87
6.1.7	Vergleich der (1,5), (1,6) und (1,8)Naphthalenophane	90
6.2	Die asymmetrische DDA-Reaktion	92
6.2.1	Die Systeme der asymmetrischen PDDA-Reaktion	92
6.2.1.1	Die Einführung der Chiralität für die asymmetrische PDDA-Reaktion	92
6.2.1.2	Die asymmetrische PDDA-Reaktion von 170a-e	93
6.2.1.3	Die Bestimmung des Diasteremerenverhältnisses am Beispiel von 171b ..	95
6.2.1.4	Die Modifizierung des PDDA-Systems für die asymmetrische PDDA-Reaktion	97
6.2.1.5	Die PDDA-Reaktion der Systeme 175a und 175b	98

6.2.2	Die Systeme der asymmetrischen TDDA-Reaktion.....	99
6.2.2.1	Intermolekulares Testsystem für die TDDA-Reaktion.....	100
6.2.2.2	Die Einführung der Chiralität in die TDDA-Systeme 191a-f	101
6.2.2.3	Die asymmetrische thermische DDA-Reaktion der Systeme 191a-f	103
6.2.2.4	Die Bestimmung der Konfiguration der Chiralitätsachse.....	106
6.2.3	Die Diastereoselektivität der photochemischen und thermischen DDA-Reaktion	108
6.2.3.1	Die Diastereoselektivität bei PDDA- und TDDA-Systemen mit Weinsäurederivaten als Linker.....	108
6.2.3.2	Die Diastereoselektivität des TDDA-Systems 192b	111
6.3	Quantenchemische Untersuchung zum Reaktionsmechanismus der thermischen DDA-Reaktion.....	112
7	Zusammenfassung.....	117
7.1	Synthese von chiralen Naphtalenophanen.....	117
7.2	Zusammenhang zwischen Verbiegungsenergie E_{ND} , mittlerem Diederwinkel δ_c und der Dicke D_N des Naphthalengerüsts.....	118
7.3	Diastereoselektive Synthese von Naphthalenophanen.....	119
7.4	Quantenchemischen Untersuchung des Reaktionsmechanismus der TDDA-Reaktion..	121
8	Ausblick.....	122
9	Experimenteller Teil.....	124
9.1	Chemikalien.....	124
9.1.1	Ausgangsstoffe.....	124
9.1.2	Lösungsmittel.....	124
9.2	Methoden.....	125
9.2.1	Unter Inertgas durchgeführte Reaktionen.....	125
9.2.2	Photochemische Reaktionen.....	125
9.2.3	Reinigung.....	125
9.2.3.1	Trocknen.....	125
9.2.3.2	Flash-Säulenchromatographie (FSC).....	125
9.2.4	Analytische Methoden.....	126
9.2.4.1	Dünnschichtchromatographie (DC).....	126
9.2.4.2	Analytische HPLC.....	126
9.2.4.3	Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	126
9.2.4.4	Hochaufgelöste Massenspektrometrie (HRMS).....	127
9.2.4.5	Infrarotspektroskopie (IR).....	127
9.2.4.6	UV-Vis-Spektroskopie.....	127

9.2.4.7	CD-Spektroskopie.....	127
9.2.4.8	Phosphoreszenzspektroskopie.....	128
9.2.4.9	Polarimetrie.....	128
9.2.4.10	Röntgenkristallstrukturanalysen.....	128
9.2.4.11	Schmelzpunktbestimmung.....	128
9.2.4.12	Quantenchemische Untersuchungen.....	129
9.3	Synthese.....	130
9.3.1	Allgemeine Synthesevorschriften (ASV).....	130
9.3.1.1	ASV1.....	130
9.3.1.2	ASV2.....	131
9.3.1.3	ASV3.....	131
9.3.1.4	ASV4.....	132
9.3.1.5	ASV5.....	133
9.3.1.6	ASV6.....	134
9.3.1.7	ASV 7.....	135
9.3.1.8	ASV8.....	135
9.3.1.9	ASV 9.....	136
9.4	Analytische Daten:.....	137
9.4.1	3-(2-Iodophenyl)propionsäure 157c ^{58d}	137
9.4.2	3-(3-Iodophenyl)propionsäure 157e ^{58e}	138
9.4.3	Di-(2-iodobenzoessäure) ethan-1,2-diyl-ester 158a ⁵³	139
9.4.4	Di-(2-iodobenzoessäure)-butan-1,4-diyl-ester 158b ⁵³	139
9.4.5	Di-(2-(2-Iodophenyl)essigsäure)-ethan-1,2-diylester 158c	140
9.4.6	Di-(2-(2-Iodophenyl)essigsäure)-butan-1,4-diyl-ester 158d	141
9.4.7	Di-(3-(2-iodophenyl)propionsäure)-ethan-1,2-diyl-ester 158e	142
9.4.8	Di-(3-(2-iodophenyl)propionsäure)-butan-1,4-diyl-ester 158f	142
9.4.9	Di-(3-iodobenzoessäure)-ethan-1,2-diyl-ester 158g	143
9.4.10	(Di-3-iodobenzoessäure)-butan-1,4-diyl-ester 158h	144
9.4.11	Di-(3-iodobenzoessäure)-hexan-1,6-diyl-ester 158i	144
9.4.12	Di-(3-iodobenzoessäure)-(ethylendioxy)diethan-2,2'-diyl-ester 158j	145
9.4.13	Di-(3-(3-iodophenyl)propionsäure)-pentan-1,5-diyl-ester 158k	146
9.4.14	Di-(3-(3-iodophenyl)propanionsäure)(ethylendioxy)diethan-2,2'-diyl- ester 158l	147
9.4.15	Di(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoessäure)-ethan-1,2-diyl-ester 159a	148
9.4.16	Di(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoessäure)-butan-1,4-diyl-ester 159b	149
9.4.17	Di(2-(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl)essigsäure)-ethan-1,2-diyl-ester 159c . 149	

9.4.18	Di(2-(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl)essigsäure)-butan-1,4-diyl-ester 159d	150
9.4.19	Di(3-(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-butan-1,4-diyl- ester 159e	151
9.4.20	Di(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-ethan-1,2-diyl-ester 159g	152
9.4.21	Di(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-butan-1,4-diyl-ester 159h	153
9.4.22	Di(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-hexan-1,6-diyl-ester 159i	154
9.4.23	Di(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-(ethylendioxy)diethan-2,2'- diyl-ester 159j	155
9.4.24	Di(3-(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl)propion)-pentan-1,5-diyl-ester 159k ..	156
9.4.25	Di(3-(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl) propionsäure)(ethylendioxy)di- ethan-2,2'-diyl-ester 159l	157
9.4.26	Di(2-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-ethan-1,2-diyl-ester 160a	157
9.4.27	Di(2-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-butan-1,4-diyl-ester 160b	158
9.4.28	Di(2-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)essigsäure)-ethan-1,2-diyl-ester 160c	159
9.4.29	Di(2-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)essigsäure)-butan-1,4-diyl-ester 160d	160
9.4.30	Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-ethan-1,2-diyl-ester 160e	161
9.4.31	Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-butan-1,4-diyl-ester 160f	162
9.4.32	Di(3-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-ethan-1,2-diyl-ester 160g	163
9.4.33	Di(3-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-butan-1,4-diyl-ester 160h	163
9.4.34	Di(3-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-hexan-1,6-diyl-ester 160i	164
9.4.35	Di(3-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-(ethylendioxy)diethan-2,2'-diyl- ester 160j	165
9.4.36	Di(3-(3-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-pentan-1,5-diyl-ester 160k	166
9.4.37	Di(3-(3-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)(ethylendioxy)- diethan-2,2'- diyl-ester 160l	166
9.4.38	Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-pentan-1,5-diyl 160m	167
9.4.39	Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-hexan-1,6-diyl-ester 160n ..	168
9.4.40	Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-2,2'-oxydiethan-1,1'- diyl-ester 160o	169
9.4.41	Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-(ethylendioxy)diethan- 2,2'-diyl- ester 160p	170
9.4.42	<i>o</i> - Iodbenzylalkohol 161a ^{57b}	170
9.4.43	<i>m</i> - Iodbenzylalkohol 161b ^{57c}	171
9.4.44	3-(2-Iodophenyl)propionsäure- <i>t</i> -butylester 163	172
9.4.45	3-(2-(3-Hydroxybut-1-ynyl)phenyl)propionsäure- <i>t</i> -butylester 164	173
9.4.46	3-(2-(3-Oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure- <i>t</i> -butylester 165	173
9.4.47	3-(2-(3-Oxobut-1-in-yl)phenyl)propionsäure 166	174
9.4.48	3,4-Diacetyl-13,16-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracosa- 2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-12,19-dion 167a	175

9.4.49	3,4-Diacetyl-13,18-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracos-2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-12,19-dion 167b	176
9.4.50	3,4-Diacetyl-14,17-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracos-2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-13,18-dion 167c	177
9.4.51	3,4-Diacetyl-14,19-dioxatetracyclo[20.4.0.02,7.06,11]hexacos-2,4,6,8,10,22,24,26-octaen-13,20-dion 167d	179
9.4.52	3,4-Diacetyl-15,18-dioxatetracyclo[20.4.0.02,7.06,11]hexacos-2,4,6,8,10,22,24,26-octaen-14,19-dion 167e	181
9.4.53	3,4-Diacetyl-15,20-dioxatetracyclo[22.4.0.02,7.06,11]octacos-2,4,6,8,10,24,26,28-octaen-14,21-dion 167f	182
9.4.54	3,4-Diacetyl-15,21-dioxatetracyclo[23.4.0.02,7.06,11]nonacos-2,4,6,8,10,25,27,29-octaen-14,22-dion 167m	183
9.4.55	3,4-Diacetyl-15,22-dioxatetracyclo[24.4.0.02,7.06,11]triaconta-2,4,6,8,10,26,28,30-octaen-14,23-dion 167n	185
9.4.56	3,4-Diacetyl-15,18,21-trioxatetracyclo[23.4.0.02,7.06,11]nonacos-2,4,6,8,10,25,27,29-octaen-14,22-dion 167o	186
9.4.57	3,4-Diacetyl-15,18,21,24-tetraoxatetracyclo[26.4.0.02,7.06,11]dotriaconta-2,4,6,8,10,28,30,32-octaen-14,25-dion 167p	187
9.4.58	17,18-Diacetyl-6,7,8,9-tetrahydro-16,12:20,3-di(metheno)-5,10-benzodioxacyclo-octadecin-4,11-dion 168h	189
9.4.59	19,20-Diacetyl-6,7,8,9,10,11-hexahydro-18,14:22,3-di(metheno)-5,12-benzodioxacycloicosin-4,13-dion 168i	189
9.4.60	21,22-Diacetyl-6,7,9,10,12,13-hexahydro-20,16:24,3-di(metheno)-5,8,11,14-benzotetraoxacyclodo-cosin-4,15-dion 168j	190
9.4.61	22,23-diacetyl-4,5,9,10,11,12,15,16-octahydro-6H,8H,14H-21,17:25,3-di(metheno)-7,13-benzodioxacyclotricosin-6,14-dion 168k	191
9.4.62	14,15-Diacetyl-3,4,5,6-tetrahydro-1H-13,9-(metheno)naphtho[1,8-hi][1,6]dioxacyclohexadecin-1,8-dion 169h	192
9.4.63	16,17-Diacetyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-1H-15,11-(metheno)naphtho-[1,8-jk][1,8]dioxacyclooctadecin-1,10-dion 169i	193
9.4.64	18,19-Diacetyl-3,4,6,7,9,10-hexahydro-1H-17,13-(metheno)naphtho-[1,8-lm][1,4,7,10]tetra-oxacycloicosin-1,12-dion 169j	194
9.4.65	19,20-Diacetyl-1,2,6,7,8,9,12,13-octahydro-3H,5H,11H-18,14-(metheno)naphtho[1,8-kl][1,7]dioxacyclo-henicosin-3,11-dion 169k	195
9.4.66	25,26-Diacetyl-4,5,8,9,11,12,14,15,18,19-decahydro-6H,17H-24,20:28,3-di(metheno)-7,10,13,16-benzotetraoxacyclohexacosin-6,17-dion 168l	196
9.4.67	22,23-Diacetyl-1,2,5,6,8,9,11,12,15,16-decahydro-3H,14H-21,17-(metheno)naphtho[1,8-no][1,4,7,10]tetraoxacyclotetracosin-3,14-dion 169l	196
9.4.68	Di-(3-(2-(3-oxobut-1-in-yl)phenyl)propionsäure)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4,5-diyl)bis(methylen) 170a	196
9.4.69	Dimethyl-2,3-Di-(3-(2-(3-oxo-but-1-in-yl)phenyl)propionsäure- succinsäure-dimethylester-2,3-diyl-ester 170b	197
9.4.70	Diisopropyl 2,3-bis(3-(2-(3-oxobut-1-inyl)phenyl)propanoyloxy)- succin-säure-diisopropylester-2,3-diyl-ester 170c	198

9.4.71	Di{3-[2-(3-oxobut-1-yn-1-yl)phenyl]propionsäure-1,2-di(1,4-dioxaspiro[4.5]dec-2-yl)ethan-1,2-diyl-ester 170d	199
9.4.72	Di-{3-[2-(3-oxobut-1-yn-1-yl)phenyl]propionsäure-(R)-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester 170e	200
9.4.73	24,25-Diacetyl-2,2-dimethyl-3a,4,7,8,19,20,23,23a-octahydro-9,13,14-(buta[1,3]-dien-[1,1,4]-triyl)[1,3]dioxolo[4,5-f][4,9]benzodioxacycloicosin-6,21-dion 171a	201
9.4.74	<i>M</i> -21,22-Diacetyl-3,8-dioxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-11,15,16-(buta[1,3]dien[1,1,4]triyl)-4,7-benzodioxacyclooctadecin-5,6-dicarbonsäure-dimethyl-ester 171.1.b	202
9.4.75	<i>P</i> -21,22-Diacetyl-3,8-dioxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-11,15,16-(buta[1,3]dien[1,1,4]triyl)-4,7-benzodioxacyclooctadecin-5,6-dicarbonsäure-dimethyl-ester 171.2.b ..	203
9.4.76	21,22-Diacetyl-3,8-dioxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-11,15,16-(buta[1,3]dien[1,1,4]triyl)-4,7-benzodioxacyclooctadecin-5,6-dicarbonsäure-dipropan-2-yl-ester 171c	204
9.4.77	3-[2-(3- <i>tert</i> -Butoxy-3-oxopropyl)phenyl]prop-2-in-säure-ethyl-ester 173	205
9.4.78	3-[2-(3-Ethoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl]propanoic acid 174	206
9.4.79	2,3-Di({3-[2-(3-ethoxy-3-oxoprop-1-in-1-yl)phenyl]propanoyl}-oxy)butandisäure-dipropan-2-yl-ester 175a	207
9.4.80	3,3'-{5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diylbis[oxy(3-oxopropane-3,1-diyl)benzen-2,1-diyl]}bisprop-2-in-säure diethylester 175b	208
9.4.81	21,22-diethyl 5,6-dipropan-2-yl 3,8-dioxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-11,15,16-(buta-[1,3]diene[1,1,4]triyl)-4,7-benzodioxacyclooctadecine-5,6,21,22-tetracarboxylat 181a	209
9.4.82	2-(2-Iodophenyl)essigsäure-methylester 182 ⁸⁸	209
9.4.83	2-(2-(3-Hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)essigsäure-methylester 183 ⁸⁹	210
9.4.84	3-(2-(2-Methoxy-2-oxoethyl)phenyl)propionsäure 184	210
9.4.85	5-(2-methoxy-2-oxoethyl)-1-(2-(2-methoxy-2-oxoethyl)phenyl)-naphthalen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester <i>rac</i> - 187	211
9.4.86	2,3-bis(2-(2-Iodophenyl)acetoxy)succinsäure-diisopropylester 188a	212
9.4.87	Bis(2-(2-iodophenyl)essigsäure-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl-ester) 188b	213
9.4.88	1,2-diphenylethan-1,2-diyl-bis(2-(2-iodophenyl)acetat) 188c	214
9.4.89	2,3-bis(3-(2-iodophenyl)propanoyloxy)succinsäure-diisopropylester 188d ...	215
9.4.90	Di(3-(2-iodophenyl)propionsäure)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester 188e	216
9.4.91	Di(3-(2-iodophenyl)propionsäure-1,2-diphenylethan-1,2-diyl-ester 188f	217
9.4.92	2,3-Bis(2-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)acetoxy)succinsäure-diisopropylester 189a	218
9.4.93	Bis(2-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)-essigsäure-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester 189b	219

9.4.94	Bis(2-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)essigsäure-1,2-diphenylethan-1,2-diyl-ester 189c	220
9.4.95	2,3-Bis(3-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)propanoyloxy)- succinsäure- diisopropylester 189d	221
9.4.96	Bis(3-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)-phenyl)propionsäure- 5,5',6,6',7,7',8,8'- octahydro-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl –ester 189e	222
9.4.97	Bis(3-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)propionsäure-1,2- diphenylethan-1,2- diyl-ester 189f	223
9.4.98	2,3-Bis(2-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)acetoxy)succinsäure- diisopropylester 190a	224
9.4.99	Bis(2-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)essigsäure- 5,5',6,6',7,7',8,8'- octahydro- 1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester 190b	225
9.4.100	Bis(2-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)essigsäure-1,2-diphenylethan-1,2- diyl ester 190c	226
9.4.101	2,3-bis(3-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)propanoyloxy)succinsäure- diisopropylester 190d	227
9.4.102	Bis(3-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)propionsäure-5,5',6,6',7,7',8,8'- octahydro- 1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester 190e	228
9.4.103	Bis(3-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)propionsäure-1,2-diphenylethan- 1,2-diyl- ester 190f	229
9.4.104	3,3'-(2,2'-(2,2'-(1,4-Diisopropoxy-1,4-dioxobutan-2,3-diyl)bis- (oxy)bis(2- oxoethan-2,1-diyl))bis(2,1-phenylen))dipropiolsäure 191a	230
9.4.105	3,3'-(2,2'-(2,2'-(5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'- diyl)bis(oxy)bis-(2-oxoethan-2,1-diyl))bis(2,1- phenylen))dipropiolsäure 191b	231
9.4.106	3,3'-(2,2'-(2,2'-(1,2-Diphenylethan-1,2-diyl)bis(oxy)bis(2-oxoethan- 2,1- diyl))bis(2,1-phenylen))dipropiolsäure 191c	232
9.4.107	3,3'-(2,2'-(3,3'-(1,4-Diisopropoxy-1,4-dioxobutan-2,3- diyl)bis(oxy)bis(3- oxopropan-3,1-diyl))bis(2,1- phenylene))dipropiolsäure 191d	233
9.4.108	3,3'-(2,2'-(3,3'-(5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'- diyl)bis(oxy)bis-(3-oxopropan-3,1-diyl))bis(2,1- phenylen))dipropiolsäure 191e	234
9.4.109	3,3'-(2,2'-(3,3'-(1,2-Diphenylethan-1,2-diyl)bis(oxy)bis(3-oxopropan- 3,1- diyl))bis(2,1-phenylene))dipropiolsäure 191f	235
9.4.110	<i>M</i> -1,3,8,13-Tetraoxo-1,3,7,8,10,11,13,14-octahydro-5,19,6-(but[2]en- [1]yl[1,4]diyliden)furo-[3,4- <i>l</i>][3,6]benzodioxacyclohexadecin-10,11- dicarboxylsäure- dipropan-2-yl-ester 192a	236
9.4.111	<i>M</i> -1,2,3,4,26,27,28,29-Octahydro-11,16,10-(but[2]en[1]yl[1,4]di- yliden)furo[3,4- <i>n</i>]dinaphtho[2,1- <i>d</i> :1',2'- <i>f</i>][3,8]benzodioxacyclo- octadecin- 8,13,15,22(9 <i>H</i> ,21 <i>H</i>)-tetron 192b	237
9.4.112	(10 <i>R</i> ,11 <i>R</i>)-10,11-Diphenyl-10,11-dihydro-5,19,6(but[2]en[1]yl[1,4]- diyliden)-furo[3,4- <i>l</i>][3,6]benzodioxacyclohexadecin- 1,3,8,13(7 <i>H</i> ,14 <i>H</i>)-tetron 192c ...	238
9.4.113	(11 <i>R</i> ,12 <i>R</i>)-1,3,9,14-Tetraoxo-1,3,8,9,11,12,15,16-octahydro-7 <i>H</i> ,14 <i>H</i> - 5,21,6- (but[2]en[1]yl-[1,4]diylidene)furo[3,4- <i>n</i>][4,7]benzodioxacyclo- octadecin-11,12- dicArbonsäure- dipropan-2-yl-ester 192d	239

9.4.114	1,2,3,4,9,10,28,29,30,31-Decahydro-8 <i>H</i> ,22 <i>H</i> -12,17,11(but[2]en- [1]yl[1,4]diyliden)-furo[3,4- <i>p</i>]dinaphtho[2,1- <i>e</i> :1',2'- <i>g</i>][4,9]benzo- dioxacycloicosin- 8,14,16,24(23 <i>H</i>)-tetron 192e	239
9.4.115	(11 <i>R</i> ,12 <i>R</i>)-11,12-Diphenyl-11,12,15,16-tetrahydro-7 <i>H</i> ,14 <i>H</i> -5,21,6- (but[2]en[1]yl[1,4]-diyliden)furo[3,4- <i>n</i>][4,7]benzodioxacyclo- octadecin-1,3,9,14(8 <i>H</i>)- tetron 192f	240
9.5	Daten der berechneten Strukturen	241
9.5.1	3,4-Diacetyl-13,16-dioxatetracyclo[16.4.0.02,7.06,11]docosa- 2,4,6,8,10,18,20,22-octaen-12,17-dion 167a	241
9.5.1.1	Konformer 1 (mit 93.35% Anteil an der Gesamtkonformation).....	241
9.5.1.2	Konformer 2 (mit 6.61% Anteil an der Gesamtkonformation).....	241
9.5.2	3,4-Diacetyl-13,18-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracosa- 2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-12,19-dion 167b	242
9.5.3	3,4-Diacetyl-14,17-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracosa- 2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-13,18-dion 167c	243
9.5.3.1	Konformer 1 (mit 67.88% Anteil an der Gesamtkonformation).....	243
9.5.4	Konformer 2 (mit 25.79% Anteil an der Gesamtkonformation).....	244
9.5.4.1	Konformer 3 (mit 2.59% Anteil an der Gesamtkonformation).....	245
9.5.5	3,4-Diacetyl-14,19-dioxatetracyclo[20.4.0.02,7.06,11]hexacosa- 2,4,6,8,10,22,24,26-octaen-13,20-dion 167d	246
9.5.6	3,4-Diacetyl-15,18-dioxatetracyclo[20.4.0.02,7.06,11]hexacosa- 2,4,6,8,10,22,24,26-octaen-14,19-dion 167e	247
9.5.6.1	Konformer 1 (mit 41.84% Anteil an der Gesamtkonformation).....	247
9.5.6.2	Konformer 2 (mit 33.02% Anteil an der Gesamtkonformation).....	248
9.5.6.3	Konformer 3 (mit 8.99% Anteil an der Gesamtkonformation).....	249
9.5.6.4	Konformer 4 (mit 6.20% Anteil an der Gesamtkonformation).....	250
9.5.6.5	Konformer 5 (mit 2.66% Anteil an der Gesamtkonformation).....	251
9.5.6.6	Konformer 6 (mit 2.14% Anteil an der Gesamtkonformation).....	252
9.5.7	3,4-Diacetyl-15,20-dioxatetracyclo[22.4.0.02,7.06,11]octacosa- 2,4,6,8,10,24,26,28-octaen-14,21-dion 167f	253
9.5.8	3,4-Diacetyl-15,21-dioxatetracyclo[23.4.0.02,7.06,11]nonacosa- 2,4,6,8,10,25,27,29-octaen-14,22-dion 167g	254
9.5.9	3,4-Diacetyl-15,22-dioxatetracyclo[24.4.0.02,7.06,11]triaconta- 2,4,6,8,10,26,28,30-octaen-14,23-dion 167h	256
9.5.10	Berechnete Strukturen der Moleküle der isodesmischen Reaktionen	257
9.5.10.1	Essigsäuremethylester Fa	257
9.5.10.2	Essigsäureethylester Fb	257
9.5.10.3	Essigsäurepropylester Fc	257
9.5.10.4	Ga	258

9.5.10.5	Gb	259
9.5.10.6	Gc	260
9.5.10.7	Gd	261
9.5.10.8	Ge	262
9.5.10.9	Gf	263
9.5.10.10	Gg	264
9.5.10.11	Diessigsäure-ethan-1,2-diylester Ha	265
9.5.10.12	Diessigsäure-butan-1,4-diyl-ester Hb	265
9.5.10.13	Diessigsäure-hexan-1,6-diyl-ester Hc	266
9.5.10.14	Hg	266
9.5.10.15	Diessigsäure-pentan-1,5-diyl-ester L	267
9.5.11	Quantenchemisch berechnete Strukturen des Reaktionsmechanis- mus der DDA	268
9.5.11.1	Übergangszustand X	268
9.5.11.2	Übergangszustand Y	269
9.5.11.3	DDA Reaktant (globales Minimum) 65	271
9.5.11.4	DDA-Reaktant - reaktive Konformation 68	272
9.5.11.5	Übergangszustand Z	273
9.5.11.6	1,4-Biradikal 195	275
9.5.11.7	Übergangszustand 196	277
9.5.11.8	Cycloallen 197	279
9.5.11.9	DDA-Produkt 66	280
10	Anhang	282
10.1	Verzeichnis neuer Substanzen	282
10.2	Abkürzungsverzeichnis	289
11	Literatur	292

1 Einleitung

Die ersten [2.2]Paracyclophane wurden 1949 von Brown und Farthing synthetisiert und von Cram 1951 systematisch untersucht.¹ Zuerst wurden Cyclophane aufgrund ihrer ungewöhnlichen dreidimensionalen Struktur, bei der die Benzeneinheit nicht mehr planar ist, untersucht. Des Weiteren galt das Interesse den sich ändernden chemischen Eigenschaften, die durch die Änderung der aliphatischen Brücke verursacht werden. Die klassische Periode der Cyclophane fand mit der Synthese der Superphane (**1**)² durch Bökelheide und später durch die Synthese der [1.1]Paracyclophane (**2**)³ durch Tsuji ihren Höhepunkt [Abb. 1].

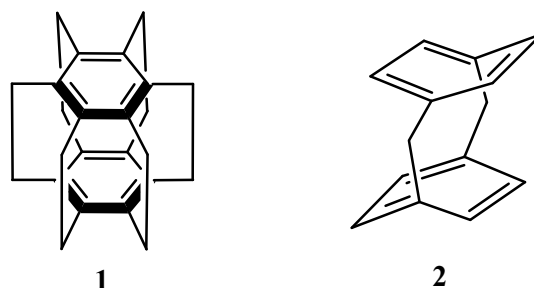


Abb. 1: Superphan von Bökelheide **1**² und [1.1]Paracyclophan von Tsuji **2**³

Aufgrund ihres Zwittercharakters von aromatischen und aliphatischen Eigenschaften eignen sie sich für beide Arten der Chemie. Doch es können nicht nur die klassischen Reaktionen der aromatischen Verbindungen durchgeführt, sondern auch reaktive Intermediate der aromatischen Einheit, wie Radikalkationen und -anionen hergestellt werden.

Später wurde mehr und mehr klar, dass die Cyclophane eine neue, sehr variable Klasse von chiralen Molekülen bilden und dass sich ihre Chemie leicht mit der sich gleichzeitig entwickelnden Chemie der Kronenether und der Supramolekularchemie kombinieren lässt, wodurch sie heute sehr interessante Verbindungen zum Aufbau von Einheiten für supramolekulare Maschinen sind.⁴

Neue Cyclophane unterschiedlicher Ringgrößen dienen zum Aufbau von Host-Guest-Systemen, Catenanen und Rotaxan wie zum Beispiel für die Verbindungen **3**, **4** und **5** [Abb. 2].^{4,5}

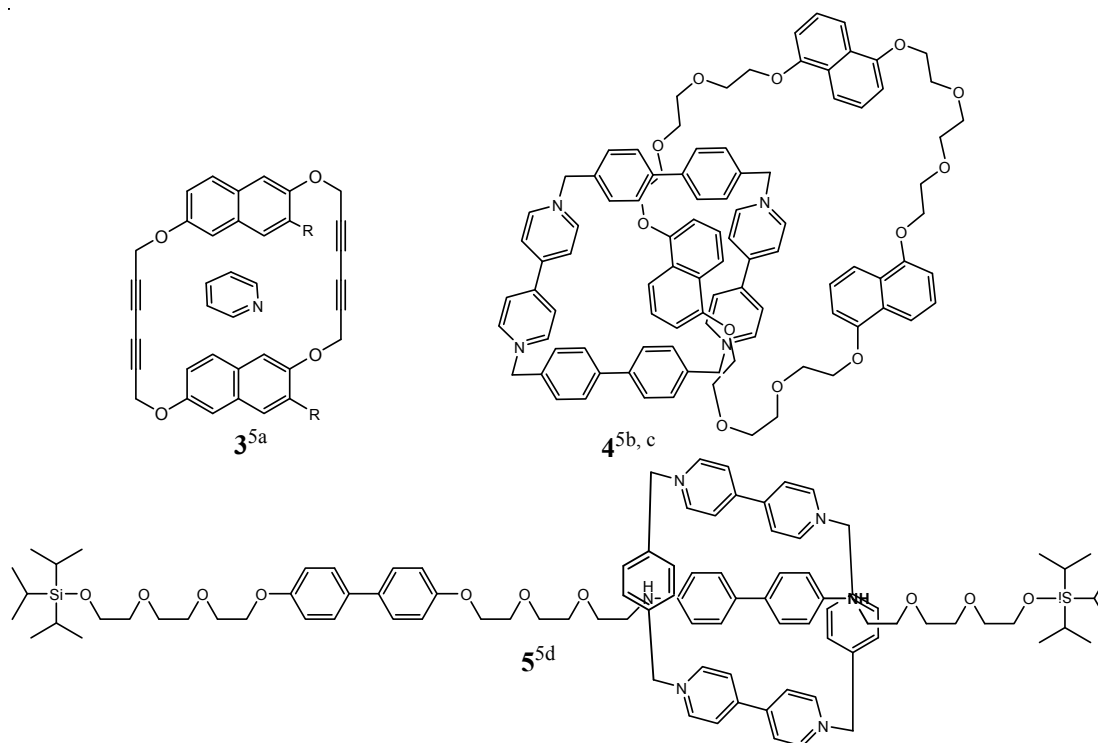


Abb. 2: Beispiele für die Verwendung von Ringsystemen als Hostsystem **3**, in Catenanen **4** und Rotaxan **5** als Vorstufe für molekulare Maschinen

Des Weiteren besitzen Cyclophane die Eigenschaft, Metalle innerhalb oder außerhalb ihres Rings zu komplexieren, so dass sie nicht nur für die organische sondern auch für die anorganische Komplexchemie interessant sind, wie das Ferrocen **6** in Abb.3 zeigt.^{4,6}

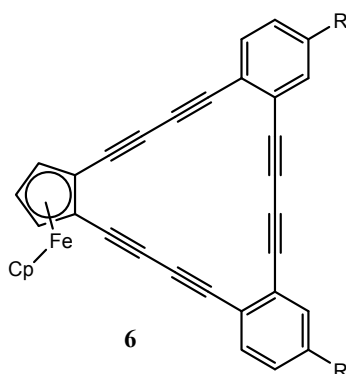


Abb. 3: Ein Cyclophan als Eisenligand

Diese Arbeit beschreibt eine neue Methode für die Herstellung von Naphthalenophanen, einer Untergruppe der Cyclophane, die Dehydro-Diels-Alder-Reaktion (DDA-Reaktion).

Gleichzeitig erweist sie sich, über die asymmetrische Synthese diastereomerer (1,5)-Naphthalenophane, als neuer Zugang zu enantiomerenreinen Biarylen.

Schon vergangene Arbeiten zeigten das große Potential dieser Reaktion, unterschiedlich substituierte Biaryle **7**⁷ und **8**⁸ mit chiraler Achse wie auch heteroaromatische Systeme **9**⁹ aufzubauen [Abb. 4].¹⁰

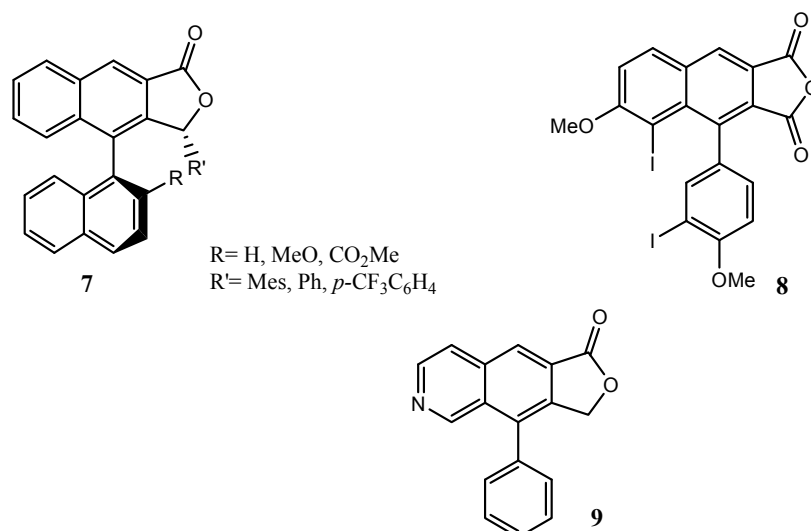


Abb. 4: Die Biaryle **7**, **8** und **9** präsentieren die unterschiedlichen Biaryle, die mit der DDA zugänglich sind.

Axialchirale Biaryle sind als Bausteine in Naturstoffen meist das Strukturelement, welches für die medizinische Wirksamkeit verantwortlich ist, wie zum Beispiel im *M*-Knipholon **10**¹¹, welches Antimalaria-¹² und gute Antitumoraktivitäten¹³ aufweist oder im *P*-Mastigophoren A **11**¹⁴, welches das Nervenwachstum stimuliert [Abb. 5].¹⁵

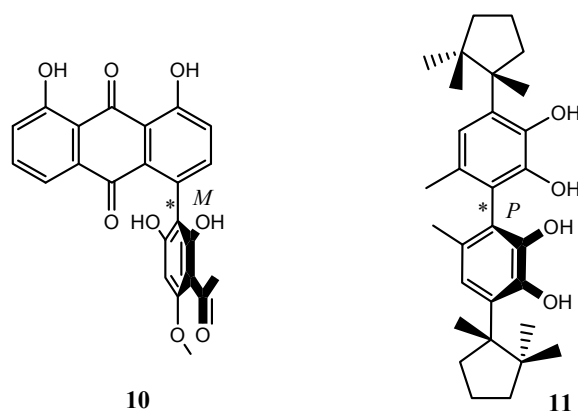


Abb. 5: *M*-Knipholon **10**, und *P*-Mastigophoron **11** als Beispiele für Naturstoffe, in denen die Axialchiralität für die medizinische Wirksamkeit eine entscheidene Rolle spielt

Zudem werden sie als Liganden von Katalysatoren in der asymmetrischen Synthese verwendet. Einer der bekanntesten Vertreter ist Binap **12**¹⁶, das als Rutheniumligand in der asymmetrischen Hydrierung von C=C und C=O- Bindungen genutzt wird.¹⁷ Ein weiteres Beispiel ist das Aminophenol **13** welches die asymmetrische Addition von Diethylzink an Aldehyde katalysiert [Abb. 6].^{15,18}

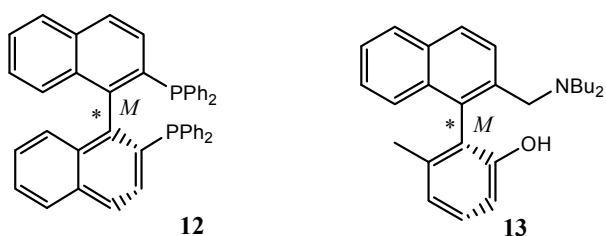


Abb. 6: Binap **12** und das Aminophenol **13** als Beispiele für Katalysatorliganden für die asymmetrische Synthese

2 Nomenklatur

Die Naphthalenophane werden nach der Art der Verknüpfung am Naphthalengerüst eingeteilt. Die C-Atome des Naphthalengerüsts werden nach IUPAC-Regeln nummeriert. Die Nummern der C-Atome, an denen die Kette sitzt, werden dem Namen Naphthalenophan in runden Klammern vorgestellt. Die Substanzklassen der (1,4)- (**15**) und (1,5) Naphthalenophane (**16**) sind sehr gut untersucht. Über die anderen Naphthalenophane dagegen gibt es nur sehr wenig Literatur [Abb.7].¹⁹

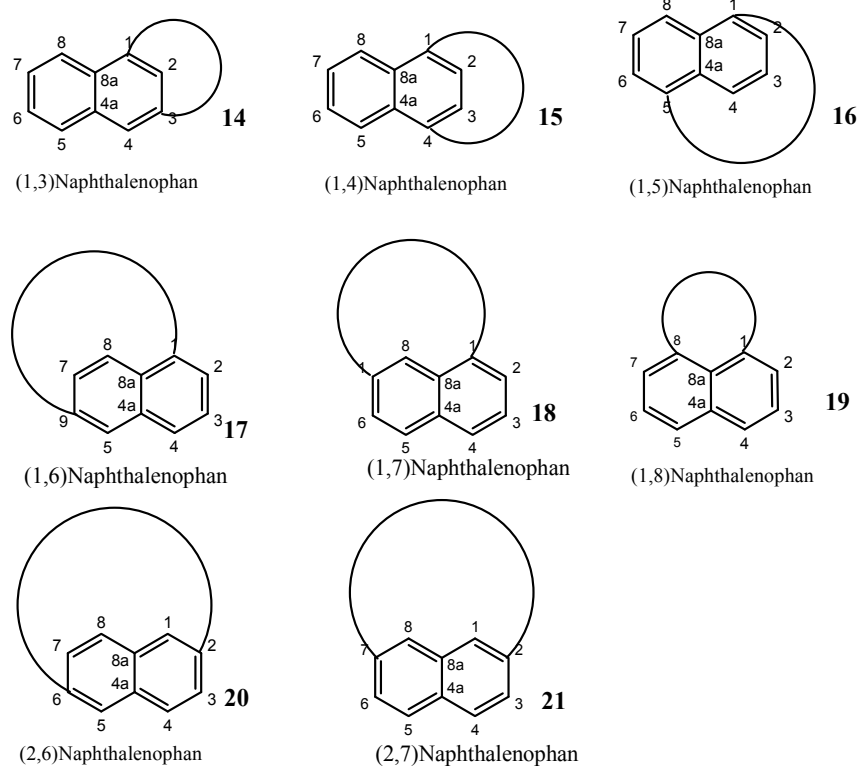


Abb. 7: Nomenklatur der Naphthalenophane

3 Die Herstellung von Naphthalenophanen

Die erste Arbeit über die Synthese von Naphthalenophanen wurde 1937 von Lüttringhaus veröffentlicht, wobei ein Dibromalkan **23** über eine S_N -Reaktion an das 1,5-Dihydroxynaphthalen **22** in zwei Stufen geknüpft wird, bei der die beiden Enantiomeren **24.1** und **24.2** entstehen. Er prägte für Aromaten, die von einer Kette überbrückt und an der Rotation durch die Kette behindert werden, den Begriff Ansa-Verbindung (Ansa=Henkel). Sie alle besitzen Atropisomerie, die durch den Henkel hervorgerufen wird, der entweder über oder unter dem aromatischen Ringsystem entlang gehen kann [Abb. 8].²⁰

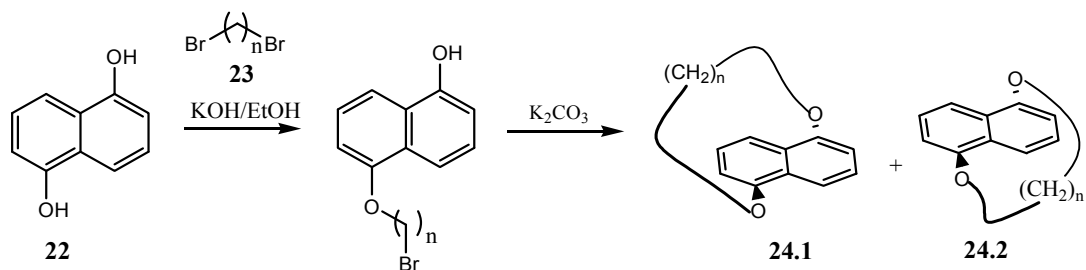


Abb. 8: Die erste Methode zur Herstellung von Naphthalenophanen von Lüttringhaus

Aufgrund der Bedeutung, die Naphthalenophane in der organischen Chemie einnehmen, sind bis heute eine Vielzahl unterschiedlicher Synthesestrategien veröffentlicht worden.

Diese lassen sich in zwei „Hauptstrategien“ einteilen. Bei der ersten Strategie wird die Alkylkette cyclisiert, die dann das Naphthalenfragment überbrückt, bei der zweiten wird aus dem Arylteil eines Cyclophanes das Naphthalengerüst aufgebaut.

Die Cyclisierung der Arylkette lässt sich durch eine Vielzahl von Reaktionen, zum Beispiel durch S_N , C-C-Kupplungs- und [2+2]-Cycloaddition, realisieren. Das Naphthalengerüst kann zum Beispiel durch eine Diels-Alder-Reaktion mit anschließender Reduktion aus dem Arylteil eines Cyclophanes oder durch Photoisomerisierung aufgebaut werden [Abb. 9].

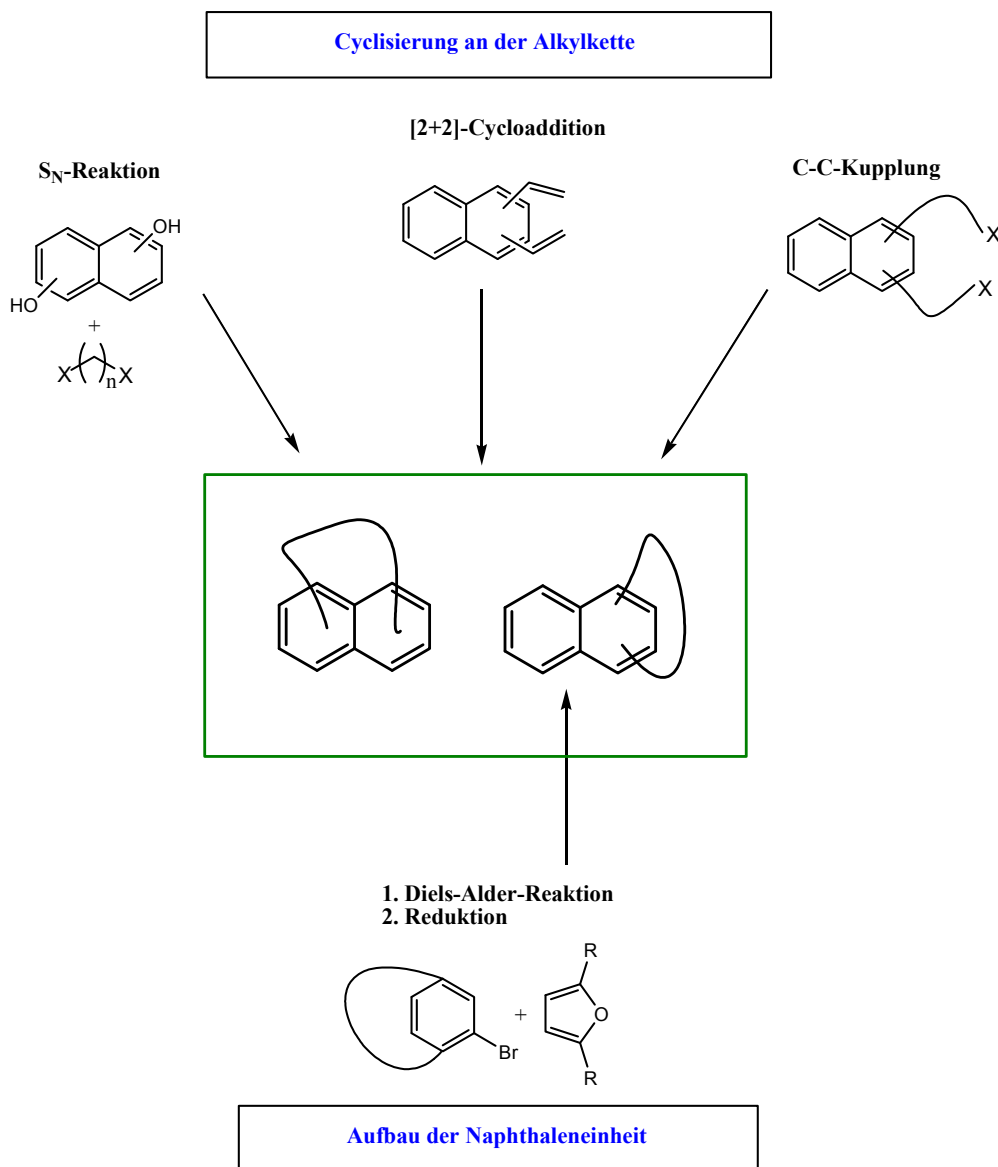


Abb. 9: Cyclisierungsmethoden zur Herstellung von Naphthalenophanen

3.1 Strategie 1: Cyclisierung an der Alkylseitenkette, die dann das Naphthalengerüst überbrückt

Die Cyclisierung an der Alkylseitenkette ermöglicht theoretisch den Zugang zu jedem Naphthalenophan, da die Art der Überbrückung nur von den Edukten abhängt, an denen sich die zu cyclisierenden Seitenketten befinden [Abb. 10]. In den folgenden Kapiteln werden verschiedene Strategien zur Verknüpfung der Seitenketten vorgestellt.

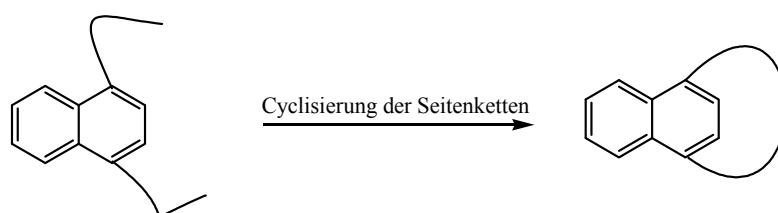


Abb. 10: Strategie 1: Cyclisierung der Seitenkette

3.1.1 Nucleophile Substitution:

Die nucleophile Substitution ist die am häufigsten verwendete Methode zur Synthese des „Henkels“ an Naphthalenophanen. Eine Variante der S_N -Reaktion beschrieb Vögtle 1969. Sie diente zur Darstellung von Cyclophanen, die er später auch auf die Naphthalenophansynthese anwendete, bei der das Dithiol **25** mit dem Dibromid **26** zum Naphthalenodithioether **27** reagiert. Durch die Oxidation mit Wasserstoffperoxid entsteht das entsprechende Sulfonyl **28**, welches durch Pyrolyse zum Naphthalenophan **29** umgesetzt wird [Abb. 11].²¹

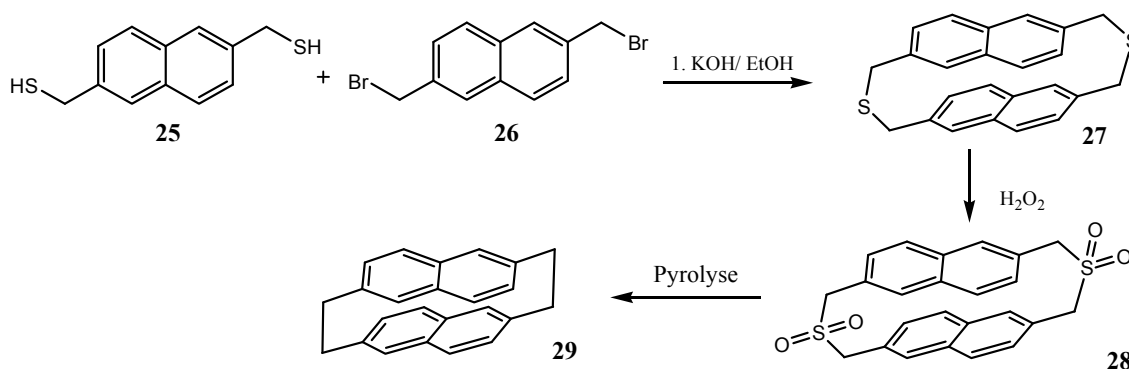


Abb. 11: Darstellung von (2,6)Naphthalenophandithioether und (2,6)Naphthalenophanen nach Vögtle

Diese Synthesestrategie wurde später verwendet, um Modelle für Excimere wie Verbindung **32** herzustellen. Durch das Einführen von Substituenten wurden Naphthalenophane der Struktur **35** generiert, an denen transannulare Wechselwirkungen untersucht wurden. [Abb. 12].²²

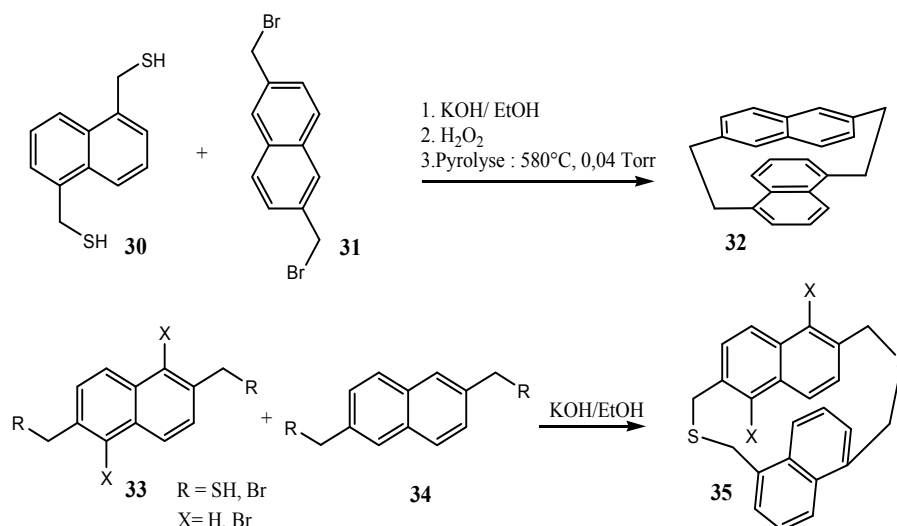


Abb. 12: Naphthalenophane als Modelle für Eximere und zur Untersuchung von transannularen Wechselwirkungen

Eine ähnliche Methode wie die nach Lütringhaus verwendete T. Hattori zur Herstellung des funktionalisierten (1,4)Naphthalenophans **39** aus Dihydroxynaphthalen **36** und 1,10-Decandibromid **37**, welches durch Kupplung mit chiralen Aminen die diastereomeren Naphthalenoamide **40** bildet, die sich leicht mittels HPLC trennen lassen [Abb. 13].²³

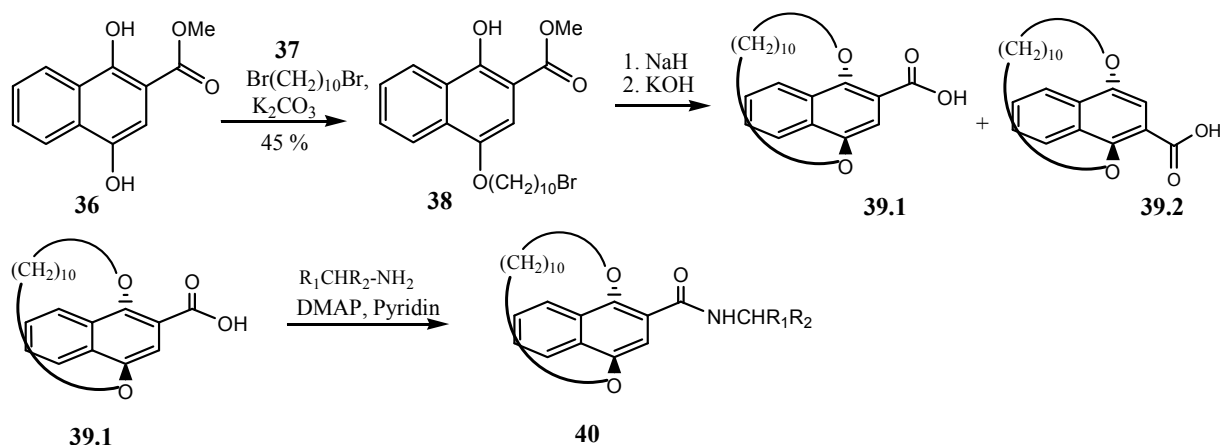


Abb. 13: Trennung von chiralen Aminen mit Hilfe des Naphthalenophans **39**

3.1.2 C-C-Kupplungsreaktionen

C-C-Kupplungsreaktionen machen es möglich, Naphthalenophane mit starren Ketten aus Doppel- oder Dreifachbindungen aufzubauen und damit rigide Systeme zu schaffen, die interessante strukturelle Eigenschaften aufweisen.

Folgende Beispiele sollen dies verdeutlichen:

Esa T. Jarvi und Howard W. Withlock verwendeten eine kupferkatalysierte Alkinkupplungsreaktion zur Konstruktion der cyclischen Sandwichsysteme **44** aus dem 2,6-Dihydroxynaphthalin **41**. Sie bilden in wässriger Lösung untereinander π - π -Stacking-Komplexe. In organischer Lösung sind sie außerdem in der Lage, Komplexe mit dem aromatischen Endstück ihrer eigenen Kette (**45**) oder mit anderen aromatischen Verbindungen, zum Beispiel mit Pyridin (**3**) Wirt-Gast-Komplexe, zu bilden [Abb. 14].²⁴

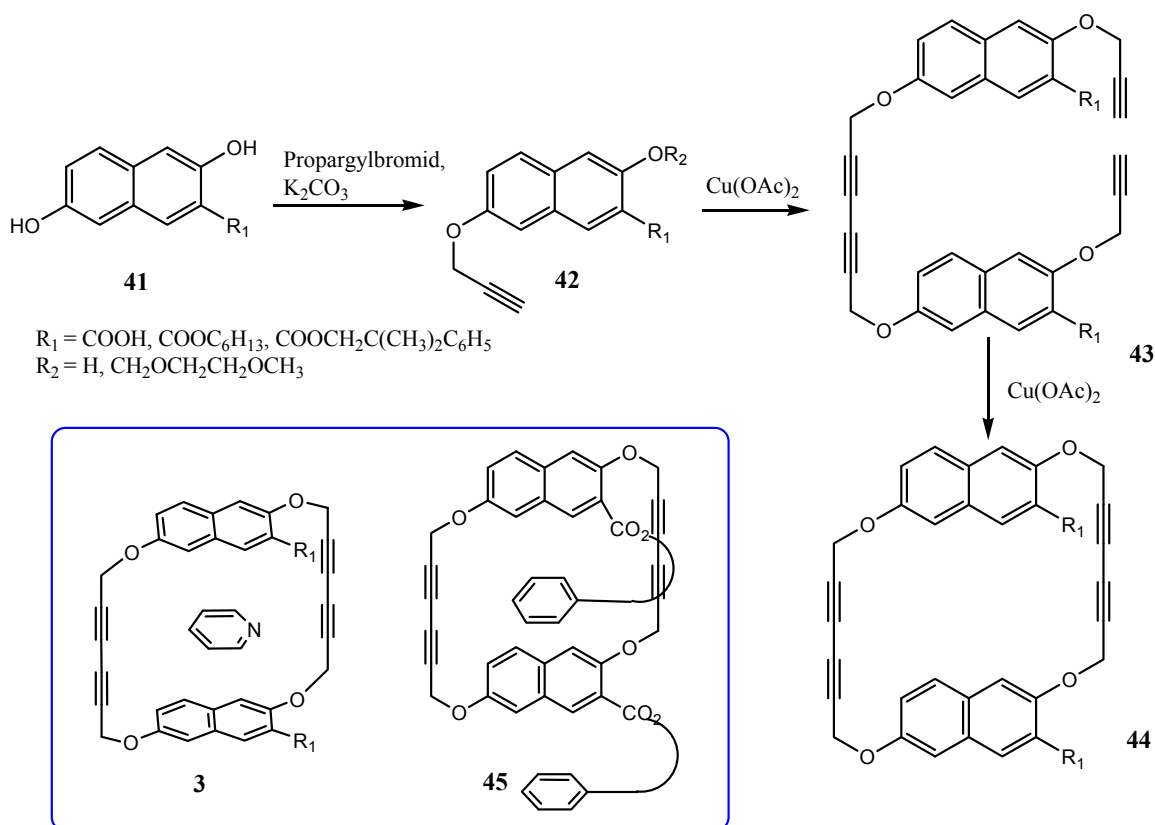


Abb. 14: Synthese der (2,6)Naphthalenophane **44** als Hostsystem zur Bildung von Wirt-Gast-Komplexen wie **3**

Die Gruppe um Takeshi nutzt dagegen die McMurry-Kupplung zur Herstellung eines „Double Helically Twisted Cyclophane“ **49** aus dem Binaphthalen **46** [Abb. 15].²⁵

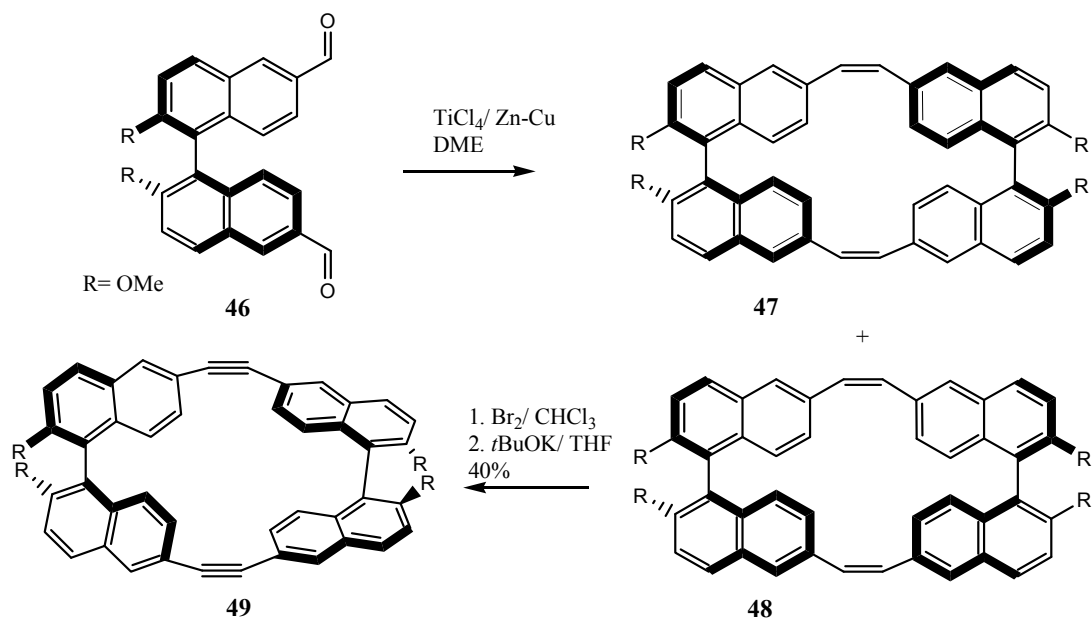


Abb. 15: Double Helically Twisted Cyclophane

3.1.3 [2+2]-Cycloaddition

Nishimura zeigte, dass auch die [2+2]-Photocycloaddition zur Herstellung verschiedener Naphthalenophane geeignet ist. Die Untersuchung umfasste sowohl den Einfluss von Substituenten R wie in System **50** und den der Kettenlänge wie in System **52** auf die Cyclisierung zu **51** und **53** [Abb.16].²⁶

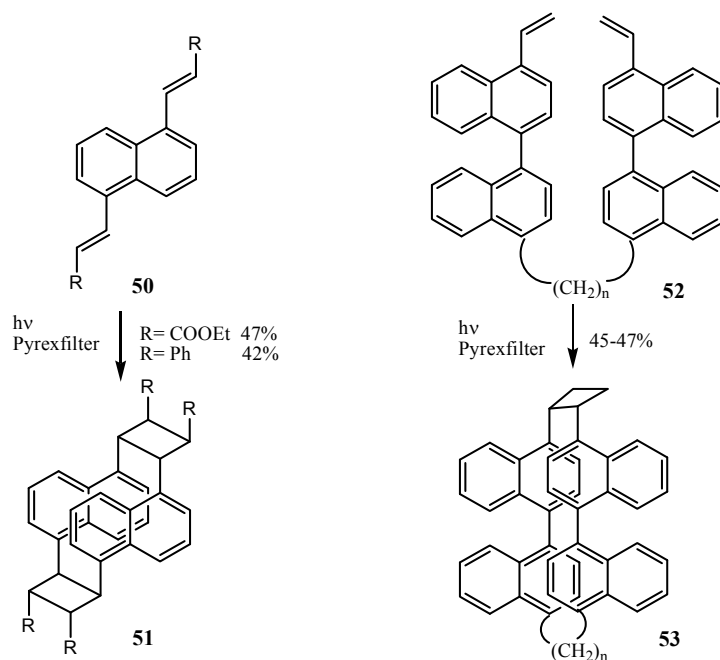


Abb. 16: [2+2]-Photocycloaddition von Allylnaphthalenophanen

3.2 Strategie 2: Aufbau des Naphthalengerüsts aus einem Cyclophan

Bei dieser Strategie ist die Art der Überbrückung beim entstehenden Naphthalenophan vom eingesetzten Cyclophan abhängig, an dem das Naphthalengerüst meist über eine Diels-Alder-Reaktion aufgebaut wird. Daher ist es nur möglich (1,4), (1,3) oder (1,2)-Naphthalenophane herzustellen [Abb. 17].

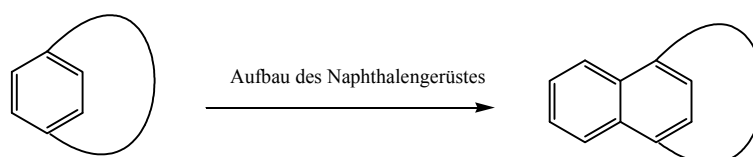


Abb.17: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Naphthalenophanes aus einem Cyclophan

3.2.1 Diels-Alder-Reaktion

Die Diels-Alder-Reaktion²⁷ stellt eine sehr wichtige Methode zum Aufbau von Ringstrukturen dar. So basieren die beiden bekannten Beispiele zur Herstellung von Naphthalenophanen durch Aufbau des Naphthalengerüsts auf dieser Reaktion.

Die Arbeitsgruppe um Tobe stellte (1,4)-Naphthalenophane **57** durch die Umsetzung des Paracyclophanes **54** mit dem Furan **55** und anschließender Reduktion der entstandenen enantiomeren Produkte **56.1/56.2** her [Abb. 18].²⁸

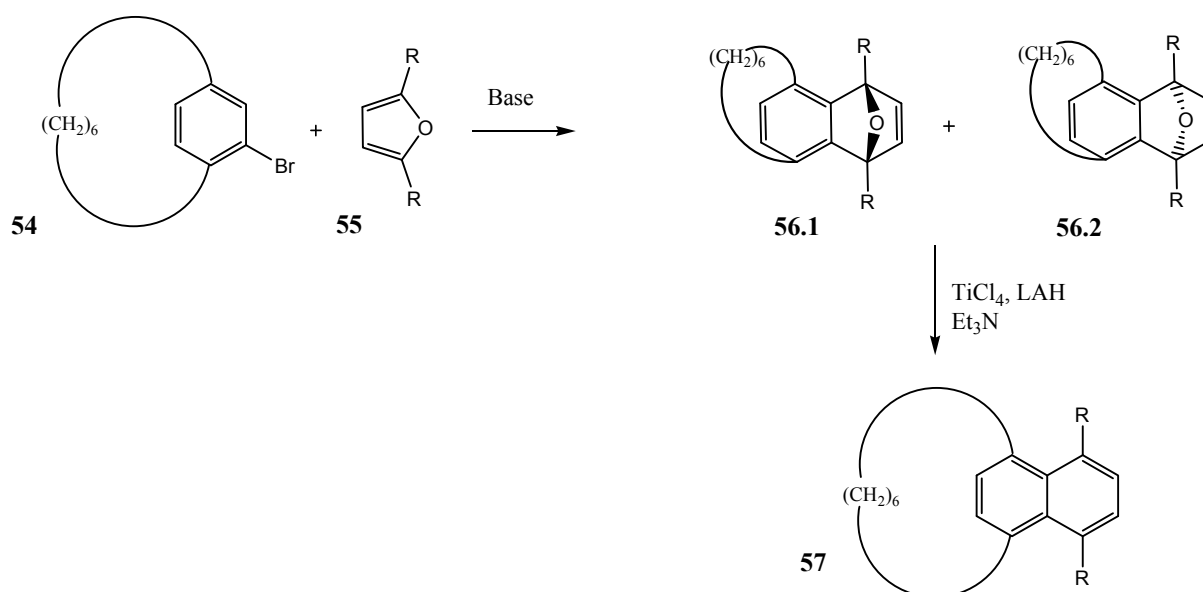


Abb. 18: Herstellung von (1,4)-Naphthalenophanen **57** über eine Diels-Alder-Reaktion mit anschließender Reduktion

Die Synthese von Naphthalenophanen nach Bickelhaupt ist dagegen ein Grenzfall, da kein Paracyclophan als Edukt, sondern das Dewar-Benzol **58**²⁹ eingesetzt wurde. Dewar-Benzole entstehen, wenn durch die Ringspannung im „Cyclophan“ der Aromat so sehr verbogen wird, dass dessen Aromatizität aufgebrochen wird^{3,30}. Das Dewar-Benzol **58** wird durch Reduktion in das Butadienderivat **59** überführt, an das durch eine Diels-Alder-Reaktion mit DMAD das Cyclohexensystem **60** aufgebaut wird.

Mit DDQ wird dieses zum aromatischen System **61** oxidiert. Durch anschließende Photoisomerisierung entsteht das (1,4)Naphthalenophan **62** [Abb. 19].³¹

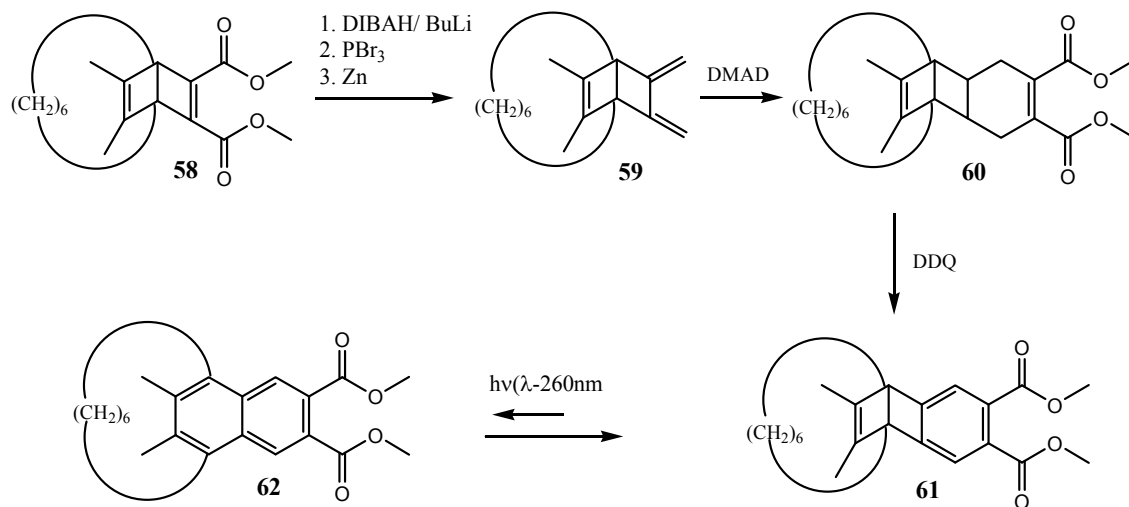


Abb. 19: Aufbau eines Naphthalenophans aus einem Dewar-Benzol

4 Die Dehydro-Diels-Alder-Reaktion (DDA-Reaktion)

In den folgenden Teilen der Arbeit wird die Dehydro-Diels-Alder-Reaktion vorgestellt, die einen neuen und auch diastereoselektiven Zugang zu unterschiedlich verbrückten Naphthalenophanen bietet.

4.1 Historie der DDA-Reaktion

Die DDA ist, wie die ihr verwandte, bekannte Diels-Alder-Reaktion (DA)²⁷ eine [4+2]-Cycloaddition. Die Reaktanden sind bei ihr jedoch nicht ein Dien und Dienophil, sondern ein Diin oder Enin und ein Alken oder Alkin, die zu einem cyclischen Allen reagieren. Dieses ist jedoch aufgrund der hohen Ringspannung so instabil, dass sich an die Cyclisierung eine Protonenwanderung zu einem stabilen Produkt anschließt [Abb. 20].^{7,10}

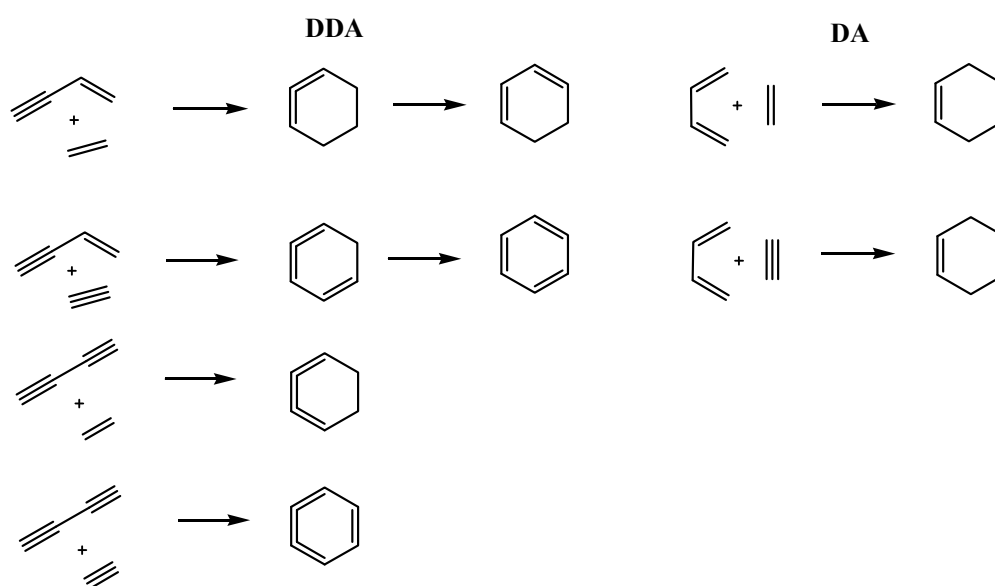


Abb. 20: Gegenüberstellung der DDA-Reaktion und DA-Reaktion

4.1.1 Entdeckung der DDA-Reaktion

Die DDA-Reaktion wurde von Michael und Bucher beim Erhitzen der Phenylpropioisäure in Acetanhydrid entdeckt und 1895 erstmalig publiziert. 1910 konnte Bucher zeigen, dass unabhängig von den Substituenten am Aromaten **63**, Phenylnaphthaline **64** entstehen [Abb. 21].³²

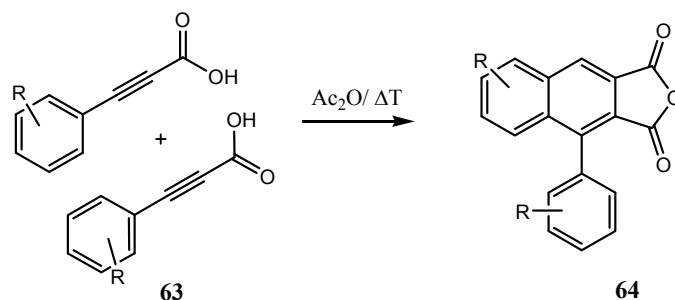


Abb. 21: Die Dehydro-Diels-Alder-Reaktion an Phenylpropioisäurederivaten

1948 wies Baddar nach, dass die Bildung eines Propioisäureanhydrids der Initialschritt der Reaktion ist.^{8,33} Erst nach der Entstehung des Anhydrids kann die DDA-Reaktion ablaufen. Dazu stellte er das Phenylpropioisäureanhydrid **65** her, welches durch Erhitzen auf dem Wasserbad oder durch die Bestrahlung mit Sonnenlicht zum Phenylnaphthalin **66** reagierte [Abb. 22].^{33a}

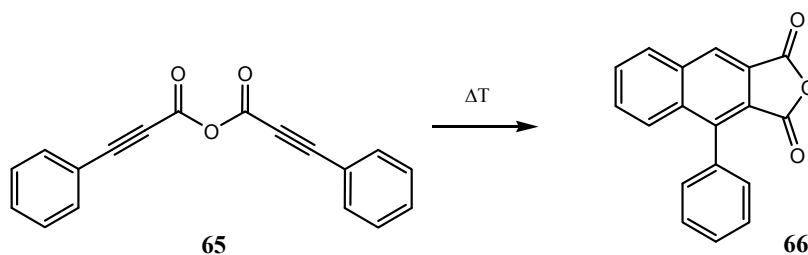


Abb. 22: Beweis für die Bildung des Anhydrids als Initialschritt der DDA-Reaktion

4.1.2 Der Mechanismus der thermischen Dehydro-Diels-Alder-Reaktion (TDDA-Reaktion)

Weitere Untersuchungen zum Mechanismus erfolgten 1969 durch Whitlock et al. Sie führten H-D-Austauschexperimente unter anderem an der Phenylpropionsäure **67** durch und nahmen aufgrund ihrer Beobachtungen an, dass es sich um eine konzertierte protonenkatalysierte Cyclisierung, die über eine kationische Zwischenstufe **69** verläuft, handelt [Abb. 23].³⁴

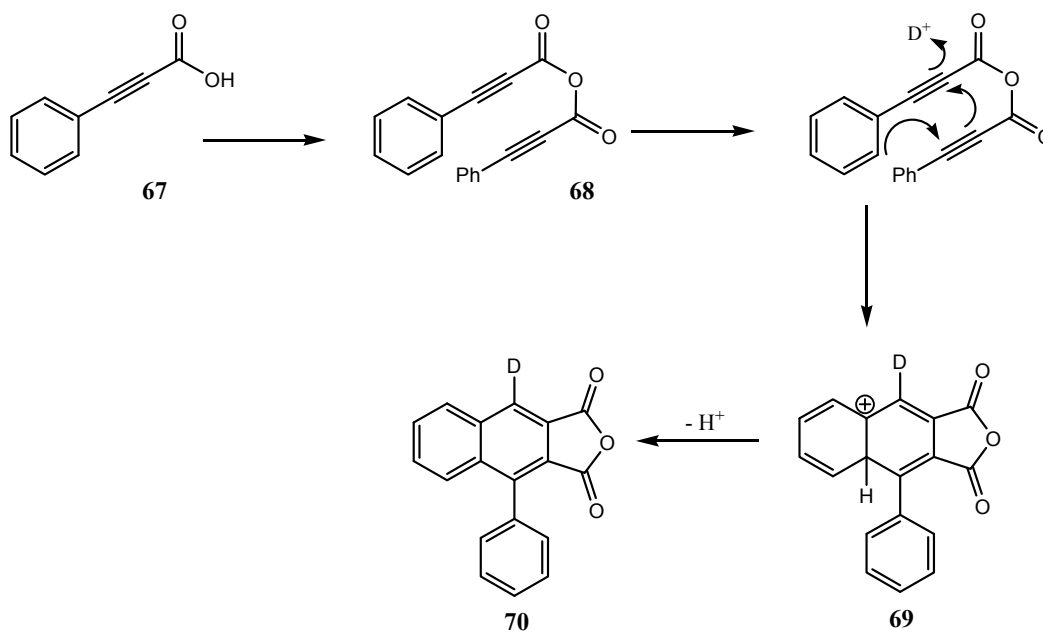


Abb. 23: Reaktionsmechanismus der DDA-Reaktion nach Withlock et.al.

Auch Danheiser nahm 1994 einen konzertierten Mechanismus bei der intramolekularen Reaktion einer Enin- und Alkineinheit der Verbindung **71** an, welcher über eine Allenzwischenstufe **72** verläuft, deren Bildung durch die Transformation der Acetylen- π -Bindungen in zwei σ -Bindungen energetisch stark bevorzugt ist.³⁵ Die Bildung zum Endprodukt **74** erfolgt anschließend durch Protonenumlagerung. Berechnungen von Ananikov 2001 untermauern diese Annahme [Abb. 24].³⁶

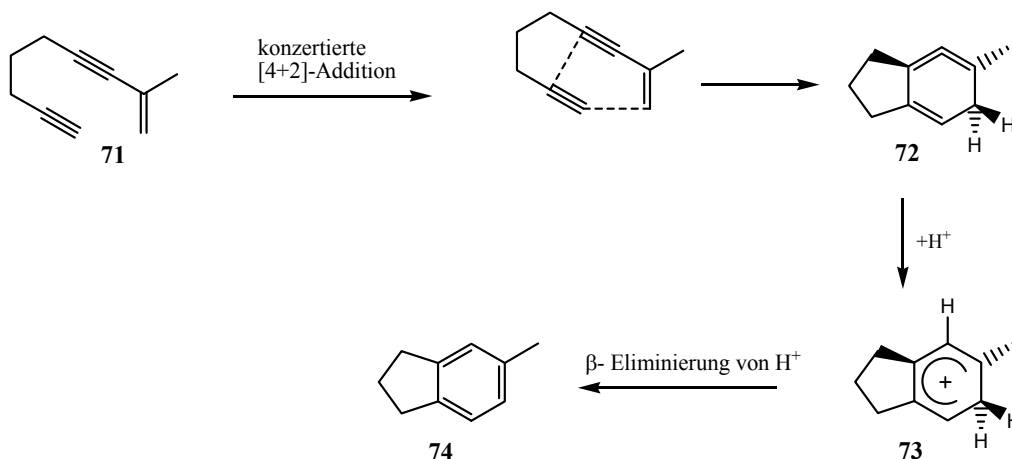


Abb. 24: Mechanismus der DDA-Reaktion nach Danheiser et al und Ananikov

4.1.3 Die Photo-Dehydro-Diels-Alder-Reaktion (PDDA-Reaktion)

1995 berichteten Bradford, Fleming und Ward über die Cyclisierung des Silyldiethers **75**. Die Bestrahlung bei sehr kleinen Wellenlängen, da ein guter Chromophor zur Anregung in diesem System fehlt, die geringe ISC-Rate in Tripletzustand und dessen geringe Lebensdauer, wie auch Reaktivität erklären die geringen Ausbeuten des Produktes **76** [Abb. 25].³⁷

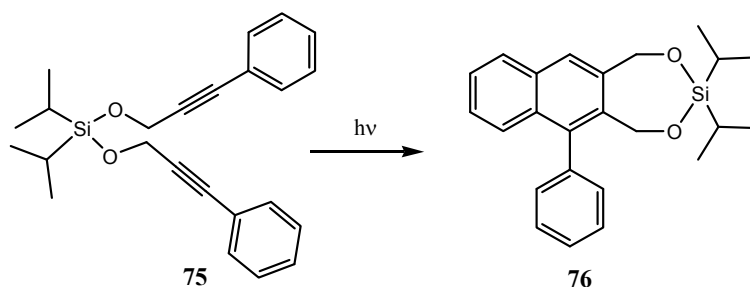


Abb. 25: PDDA-Reaktion eines Silyldiethers

Ein paar Jahre später weckte sie das Interesse von Wessig und Müller, als bei der Bestrahlung des Phenylacetylen **77** nicht das gewünschte Norrish-Yang-Produkt **78**,³⁸ sondern das Phenyl-naphthalin **79** entstand. Diese Reaktion wurde, in Anlehnung an die von Whitlock benannten Dehydro-Diels-Alder-, Photo-Dehydro-Diels-Alder-Reaktion genannt und systematisch untersucht [Abb. 26].³⁹

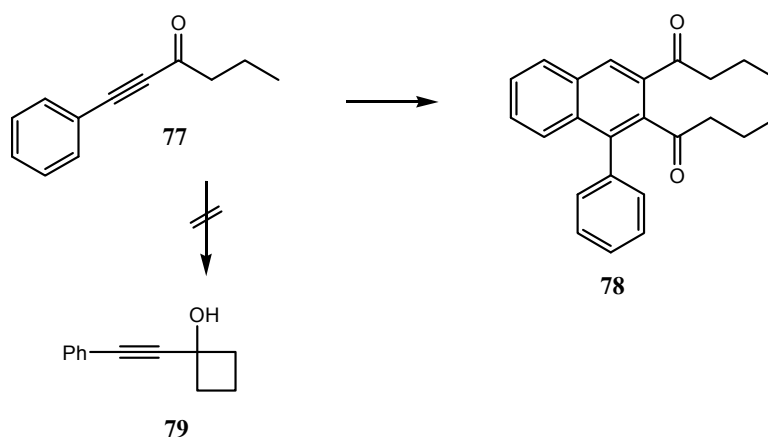


Abb. 26: Startschuss für die systematische Untersuchung der photochemischen Variante der DDA-Reaktion

4.1.4 Der Mechanismus der PDDA-Reaktion

Da bei photochemischen [4+2]-Cycloadditionen der konzertierte Mechanismus laut den Woodward-Hoffmann-Regeln nicht erlaubt ist, wurde ein schrittweise verlaufender Mechanismus über ein Butadiendiradikal angenommen, welcher durch quantenchemische Berechnungen untermauert und teilweise durch Experimente belegt ist.

Durch quantenchemische Berechnungen konnte gezeigt werden, dass das Diacetylen **80** durch Einstrahlen von Licht in den $^1(n-\pi^*)$ -Zustand **81.1** angeregt wird, dem ein ISC in den $^3(\pi-\pi^*)$ -Zustand **81.2** folgt. Durch Quenching-Experimente konnte bewiesen werden, dass die Reaktion über den Triplettzustand verläuft. Das nun entstehende Butadiendiradikal **82** konnte auch durch quantenchemische Berechnungen gefunden werden, doch ließ sich dieses durch Radikalabfangexperimente nicht nachweisen.

Mit einem H-D-Austauschexperiment konnte zudem gezeigt werden, dass der letzte Schritt, die Protonenumlagerung zu den Produkten **87** und **88** von Lösungsmittelprotonen katalysiert wird [Abb. 27].³⁹

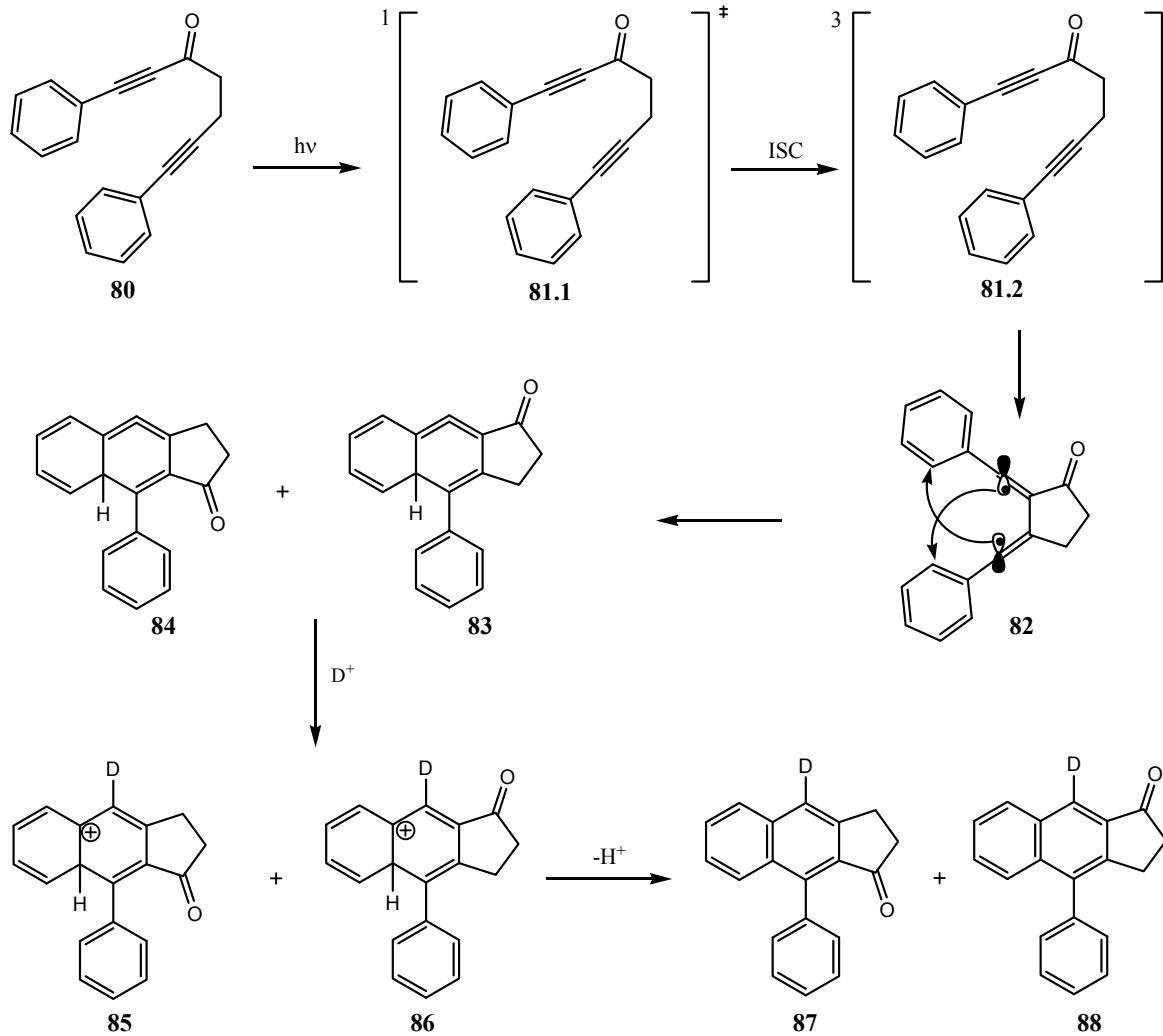


Abb. 27: Mechanismus der PDDA-Reaktion

4.2 Die Reaktionsbedingungen der DDA-Reaktion

Zur Initiierung der DDA-Reaktion können sehr unterschiedliche Reaktionsbedingungen gewählt werden. Die DDA-Reaktion kann sauer wie bei der „Ur-Variante“ von Michael und Bucher³⁰, basisch⁴⁰ oder Übergangsmetallkatalysiert⁴¹ sein, oder photochemisch⁴², in protischen oder aprotischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Wie vielfältig die Reaktionsbedingungen der DDA-Reaktion sind, sollen die nächsten Kapitel demonstrieren.

4.2.1 Übergangsmetallkatalysierte DDA-Reaktion

Die erste Übergangskatalysierte DDA-Reaktion wurde 1991 veröffentlicht. Bei der Reaktion werden RhCl_3 oder PtCl_4 zusammen mit Aliquat 336 als Phasentransferkatalysator eingesetzt. Als Produkt entsteht dabei aus **89** das polyaromatische System **90** in sehr guten Ausbeuten [Abb. 28].^{41f}

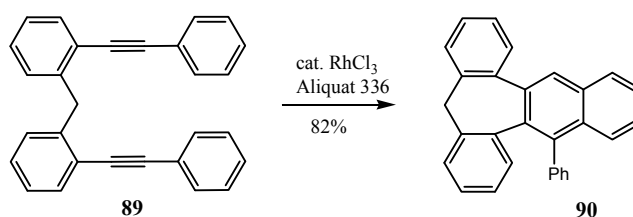


Abb. 28: Erste Übergangsmetallkatalysierte PDDA-Reaktion

1996 wurde eine regioselektive palladiumkatalysierte DDA-Reaktion beschrieben, bei der das 2-substituierte Enin **91** selektiv zum 1,4-disubstituierten Benzen **92** reagiert. Das zweite mögliche Regioisomere **93** konnte nicht isoliert werden.

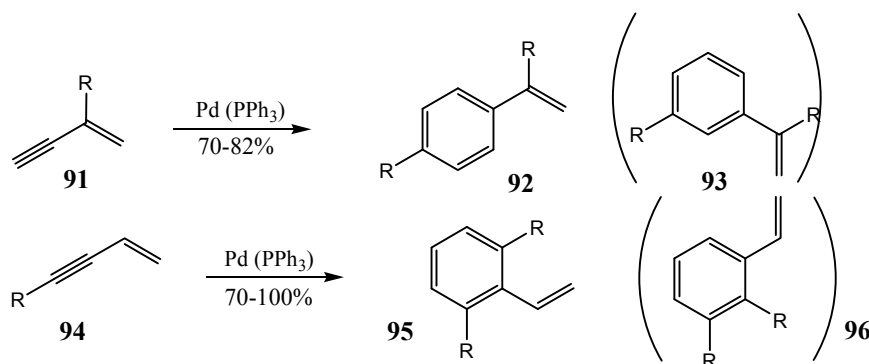


Abb. 29: Regioselektive palladiumkatalysierte DDA-Reaktion

Mit dieser Methode wurde außerdem regioselektiv das Benzen **95** aus dem Enin **94** synthetisiert, ohne dass **96** entstand [Abb. 29].^{41d}

Auch das erste Beispiel einer „Hetero-DDA-Reaktion“ wurde mit Übergangsmetallen katalysiert, wobei hier Gold und Silber die tragende Rolle spielen. Der Katalysator AuClPEt₃/AgSbF₆ ermöglicht die DDA-Reaktion der Enine **97** und den Nitrilen **98** bei 85°C zu den Pyridinderivaten **99** [Abb.30].^{41g}

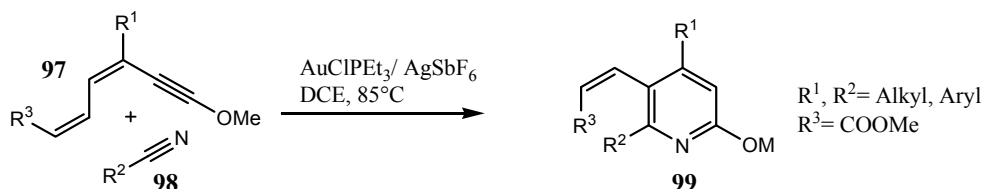


Abb. 30: Gold/Silber katalysierte DDA-Reaktion

4.2.2 „Die basisch katalysierte DDA-Reaktion“

Rein formal gesehen reagieren auch hier wie bei der klassischen DDA-Reaktion ein Enin mit einem Alkin oder Alken über eine [4+2]-Cycloaddition miteinander und bilden eine Zwischenstufe, die durch Protonenwanderung zum Produkt umlagert. Doch der Reaktionsmechanismus ist ein anderer. Die Base katalysiert die Entstehung eines Diallens **102** aus den Alkineinheiten von **100**, durch welches dann die Cyclisierung zu **103** erfolgt. Durch Protonenumlagerung entsteht dann das Arylnaphthalin **105** [Abb. 31].^{40a}

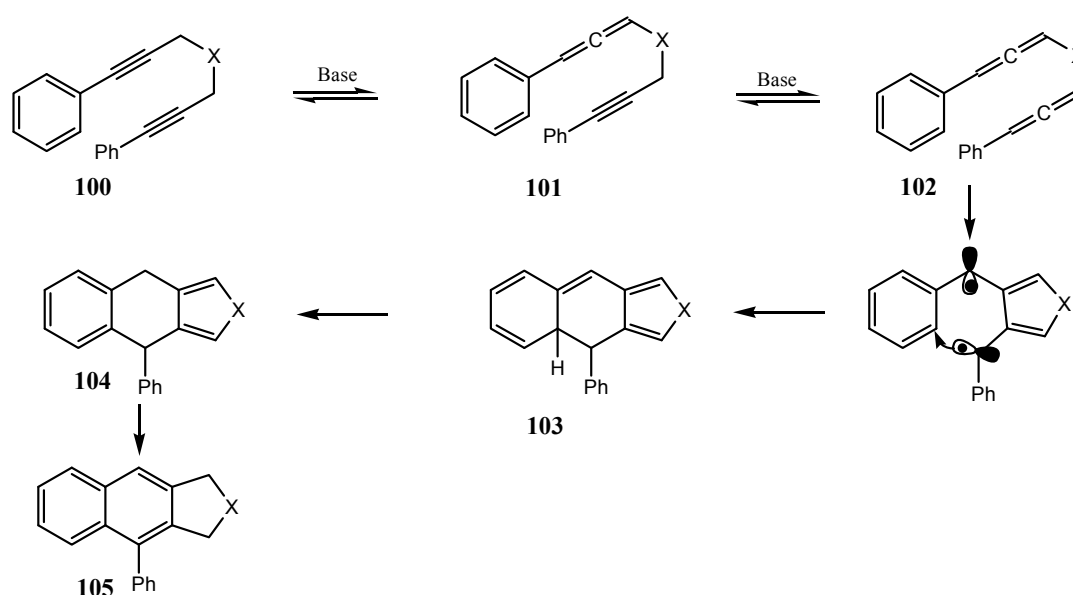


Abb. 31: Basisch katalysierte „DDA-Reaktion“

4.2.3 Die photochemisch initiierte DDA-Reaktion

Die DDA-Reaktion kann auch photochemisch ausgelöst werden.^{7,42} Allerdings sollte das Photoedukt eine photoaktive Gruppe wie Carbonyl enthalten, damit die Bestrahlung bei Wellenlängen über 300 nm durchgeführt und bessere Ausbeuten erzielt werden können, wie die Reaktion von **106** zum Arylnaphthalin **107** zeigt [Abb. 32].^{7a}

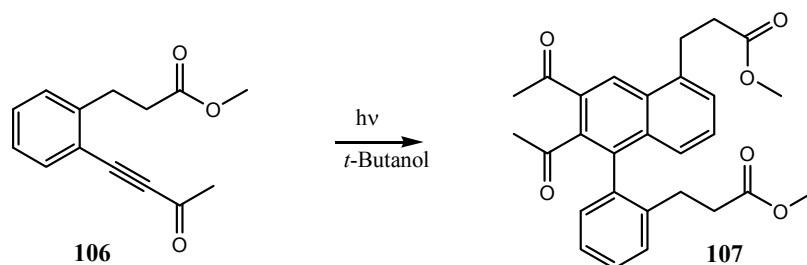


Abb. 32: Beispiel für eine photochemisch initiierte DDA-Reaktion^{41e}

4.2.4 Der Einfluss des Lösungsmittels auf die DDA-Reaktion

Die Wahl des Lösungsmittels spielt eine entscheidende Rolle bei der Umlagerung auf der Stufe der Cycloallene. Kumulierte Doppelbindungen, wie die im Allen, bevorzugen eine gestreckte Geometrie. Im Cycloallen, wie es bei der DDA-Reaktion entsteht, werden sie jedoch in eine gewinkelte geometrische Anordnung gezwungen³⁶, so dass die Protonenumlagerung zur aromatischen energetisch günstigeren Anordnung exotherm ist. Der Mechanismus der H-Verschiebung ist von der Lebensdauer des Cycloallens abhängig und diese wiederum davon, ob das Lösungsmittel protisch oder aprotisch ist.

4.2.4.1 Verwendung protischer Lösungsmittel

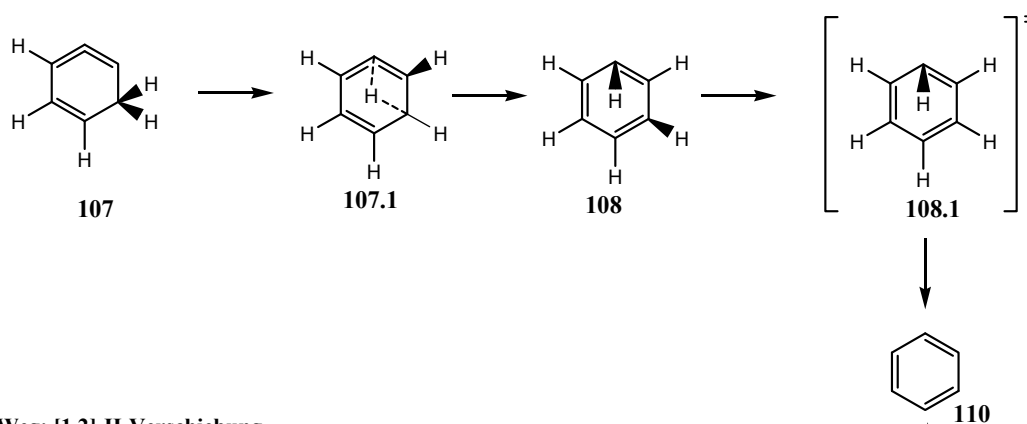
Werden protische Lösungsmittel verwendet, spielen diese bei der H-Verschiebung zum aromatischen Endprodukt eine aktive Rolle. Sie protonieren die cyclischen Allene **83/84** zu den Kationen **85/86** und deprotonieren diese im anschließenden Schritt am Brückenkopf-C zu **87/88** [Abb.27]. Dass die H-Verschiebung durch protische Lösungsmittel katalysiert wird und über eine kationische Zwischenstufe verläuft, zeigen die in den Kapiteln 4.1.2³⁴ und 4.1.4³⁹ beschriebenen H-D-Austauschexperimente.

4.2.4.2 Verwendung aprotischer Lösungsmittel

Die DDA-Reaktion findet jedoch auch in aprotischen Lösungsmitteln, die keine Protonen transportieren können, statt. Das bedeutet, dass hier ein anderer Mechanismus für die Umlagerung zum aromatischen System verantwortlich sein muss. Denkbar sind zwei Wege: zum einen eine [1,3]-H-Verschiebung und zum anderen zwei aufeinanderfolgende [1,2]-H-Verschiebungen.

Beide Wege wurden von Ananikov anhand von ab initio Rechnungen untersucht. Der erste Weg benötigt eine hohe Aktivierungsenergie und verläuft über die geometrisch verzerrte nicht planare und damit nicht aromatische energetisch ungünstige Zwischenstufe des cis,cis,trans-Cyclohexatriens **108**. Der zweite Weg braucht eine geringere Aktivierungsenergie als der erste und verläuft über das weitaus günstigere Carben **109**. Die Aktivierungsenergie der zweiten [1,2]-H-Verschiebung ist vernachlässigbar klein [Abb. 33].³⁶

1. Weg: [1,3]-H-Verschiebung



2. Weg: [1,2]-H-Verschiebung

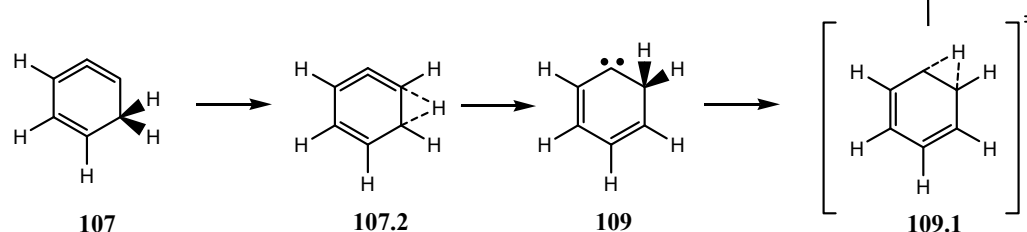


Abb. 33: Mechanismus der Cycloallenumlagerung bei der DDA-Reaktion in Abhängigkeit von Lösungsmittel

Die Bevorzugung des zweiten Reaktionsweges zeigt auch die Reaktion von **111** zu den Produkten **114** und **115**. Die CH₃-Gruppe ist bei dieser Reaktion eine alternative Wanderungsgruppe, wodurch die Bildung von **115** möglich wird, welches bei der Protonenwanderung über den ersten Weg nicht entstehen könnte [Abb. 34].³⁶

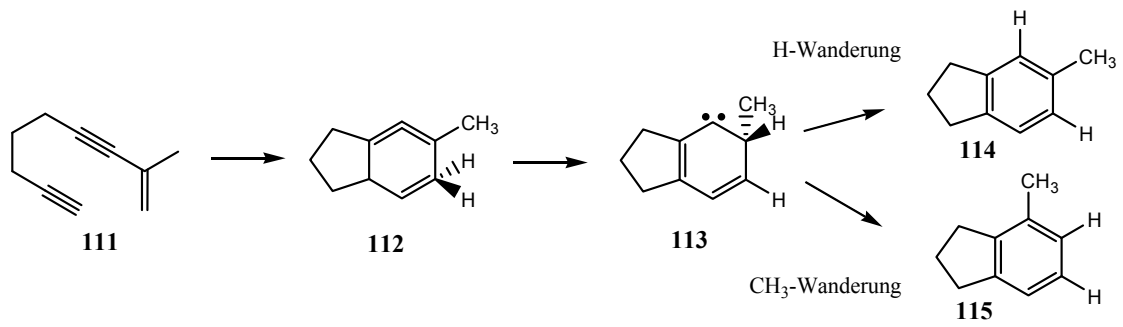


Abb. 34: DDA-Reaktion im aprotischen Lösungsmittel über eine Carbenzwischenstufe

4.3 Einfluss des Eduktaufbaus auf die Selektivität der DDA-Reaktion

4.3.1 Inter- und Intramolekulare DDA-Reaktion

Die DDA-Reaktion kann sowohl inter- als auch intramolekular ablaufen. Bei der intermolekularen Reaktion liegen die Enin- und Alken/Alkinkomponente in zwei verschiedenen Molekülen wie bei **116** und **117** vor und werden zur Reaktion gebracht

Bei der intramolekularen Variante sind die Enineinheit und Alken/Alkineinheit durch einen Linker wie in **120** verbunden, so dass die Reaktion innerhalb eines Moleküls stattfindet [Abb. 35].^{7a,43}

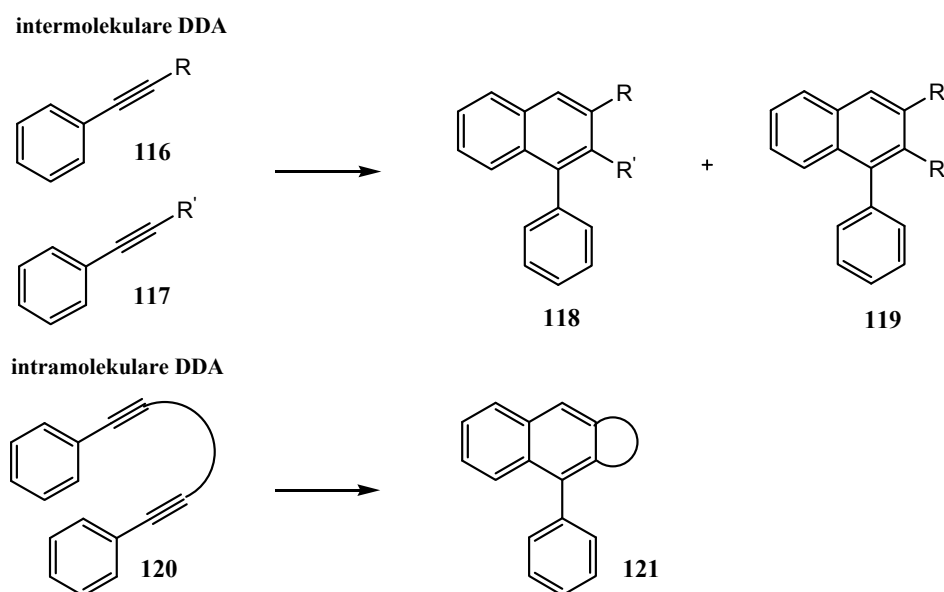


Abb. 35: Übersicht zur inter- und intramolekularen DDA-Reaktion

Innerhalb dieser beiden Varianten lassen sich außerdem Systeme mit chemisch identischen und nicht identischen ortho-Positionen unterscheiden. Je mehr ortho-Positionen an den Aromaten chemisch identisch sind, desto selektiver ist die Reaktion.

Die intermolekulare DDA-Reaktion, bei der alle ortho-Positionen chemisch identisch sind, findet homomolekular zwischen zwei Molekülen wie in **122** statt. Homomolekular bedeutet, dass die Reaktion zwischen Molekülen der gleichen Substanz stattfindet [Abb. 36].^{39,43}

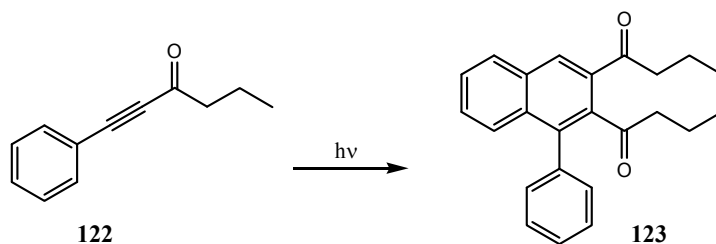


Abb. 36: Intermolekulare PDDA-Reaktion eines homomolekularen Systems, bei dem beide ortho-Positionen chemisch identisch sind

Sind die ortho-Positionen bei der intermolekularen Reaktion nicht identisch, kann sie homomolekular, wie bei der Iodphenylpropioisäure **124** stattfinden, so dass zwei Produkte **125** und **126** möglich sind.⁸ Eine zweite Variante dieses Reaktionstyps findet heteromolekular, zwischen Molekülen verschiedener Substanzen wie zum Beispiel **127** und **128** statt. So können je nach Anzahl der chemisch unterschiedlichen ortho-Positionen bis zu vier verschiedene Produkte entstehen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit der Bildung von homomolekular gebildeten Nebenprodukten [Abb. 37].^{7,39,43}

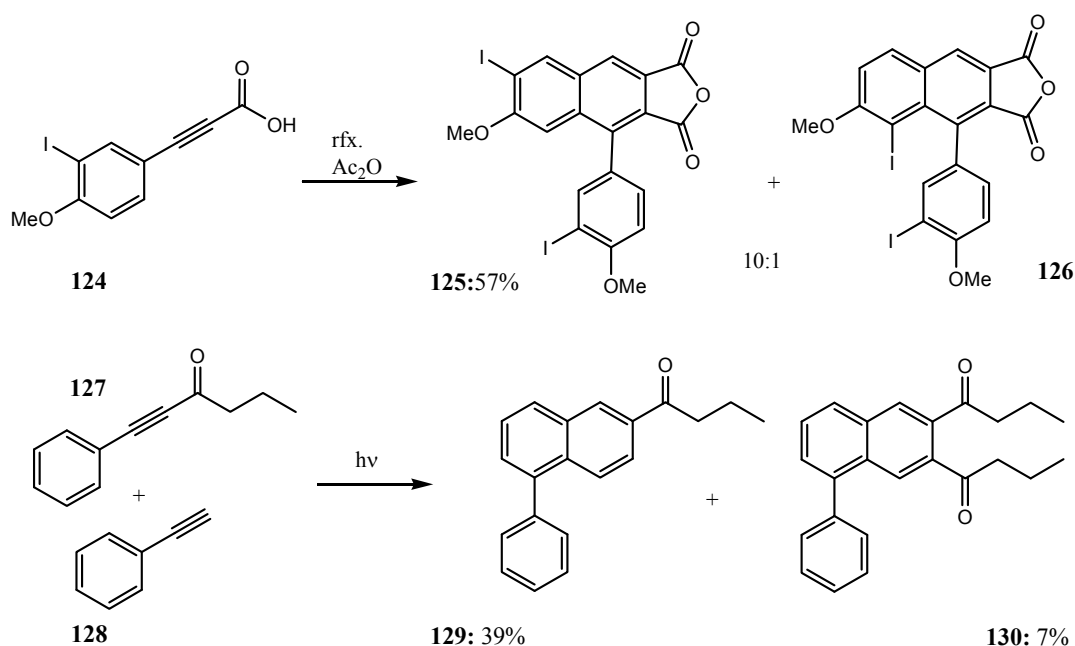


Abb. 37: Intermolekulare DDA-Reaktionen, bei der nicht alle ortho-Positionen chemisch identisch sind

Die intramolekulare DDA-Reaktion findet innerhalb eines Moleküls statt. Auch hier können die ortho-Positionen chemisch identisch wie beim System **131** sein. Bei dieser Reaktion wird nur ein Produkt gebildet [Abb. 38].^{7a,43}

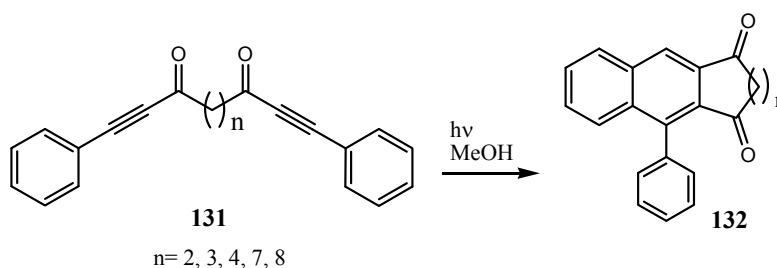


Abb. 38: Intramolekulare PDDA-Reaktion des Diaryldiacetylen **131** mit chemisch identischen ortho-Positionen

Sind die ortho-Positionen jedoch chemisch verschieden, findet die Reaktion zwar innerhalb eines Moleküls statt, aber es kann mehr als ein Produkt wie im System **133** gebildet werden [Abb. 39].^{7a,43}

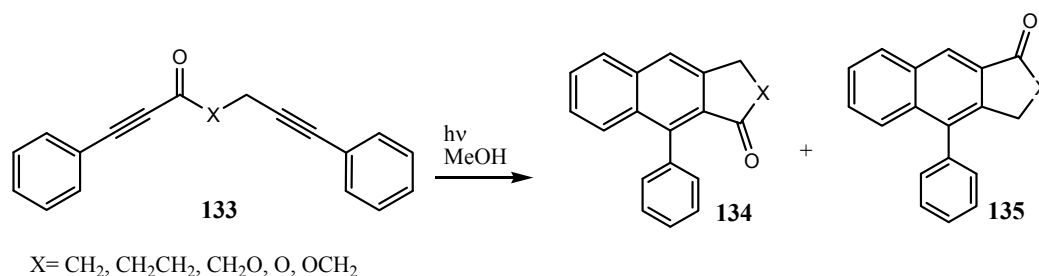


Abb. 39: Intramolekulare PDDA-Reaktion des Diaryldiacetylen **133** mit zwei chemisch unterschiedlichen ortho-Positionen

4.3.2 Regioselektivität der DDA-Reaktion

Die DDA-Reaktion ist mittlerweile hinsichtlich der Regioselektivität und der Reaktionsbedingungen eine sehr gut untersuchte Reaktion. Es können zwei Regioselektivitätsphänomene, die *o,o'*- und die *Ar,Ar'*-Selektivität, auftreten, die beide von Baddar et al. intensiv untersucht wurden^{8,33,44}

4.3.2.1 *o,o'*-Selektivität

Ist ein an der Reaktion teilnehmendes aromatisches System wie **136** und **139** *meta*-substituiert, so unterscheiden sich die beiden *ortho*-Positionen, an denen die Reaktion stattfinden kann, wodurch zwei Produkte wie **137/138** und **140/141** entstehen können. Es wird das Produkt bevorzugt, bei dem der sterische Anspruch an der entstehenden Biarylachse am kleinsten ist [Abb.40].^{8,45}

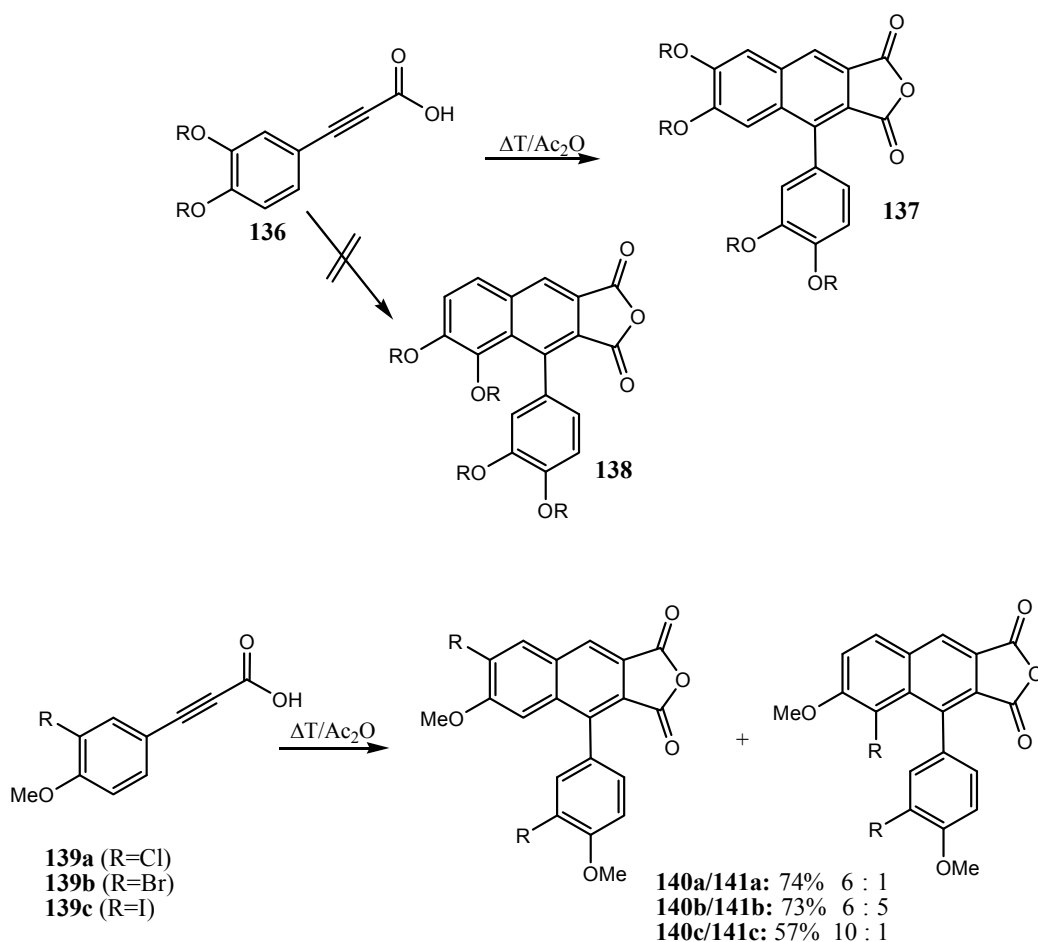


Abb. 40: Die *o,o'*-Selektivität der DDA-Reaktion

4.3.2.2 *Ar, Ar'*-Selektivität

Ist eines der beiden aromatischen Systeme wie in **142** unterschiedlich substituiert, so können zwei DDA-Produkte entstehen. Diese unterscheiden sich darin, welche Funktion das jeweilige aromatische System im Produkt besitzt. Es kann die Arylkomponente oder Teil des Naphthalensystems, wie bei den Produkten **144** und **145**, sein [Abb. 41].^{44a}

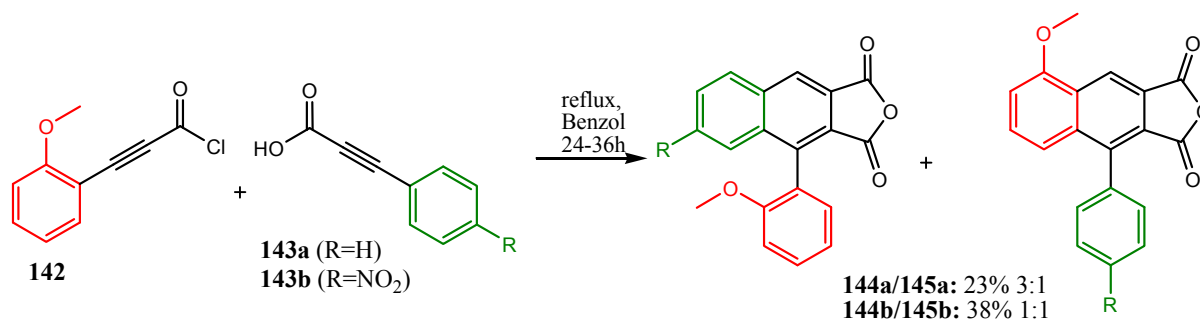


Abb. 41: Die *Ar, Ar'*-Selektivität der DDA-Reaktion

Dieses Selektivitätsphänomen ist von elektronischen Einflüssen abhängig. Sie entscheiden, welche Arylacetyleneinheit als „Eninkomponente“ und welche Arylkomponente als „Alken“ fungiert. So ist die DDA-Reaktion von **146a** wenig selektiv. Je elektronenziehender R ist, desto selektiver wird die Reaktion, da der Angriff des elektronenarmen Radikalzentrums auf den elektronenärmeren Aromaten immer ungünstiger wird [Abb. 42].³⁹

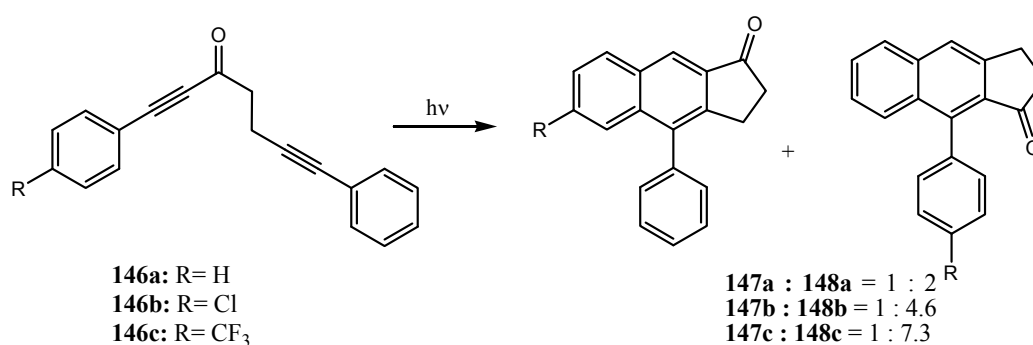


Abb. 42: Elektronischer Einfluss auf die *Ar, Ar'*-Selektivität

4.3.2.3 Stereoselektivität der DDA-Reaktion

In den meisten Fällen der DDA-Reaktion entstehen Arylnaphthaline, die je nachdem welche Reste R am aromatischen System substituiert sind, Atropisomerie⁴⁶ aufweisen können. So entsteht bei der Reaktion von **139** zu jedem Regioisomer **140.1/141.1** auch das entsprechende Spiegelbild **140.2/141.2** [Abb. 43].⁸

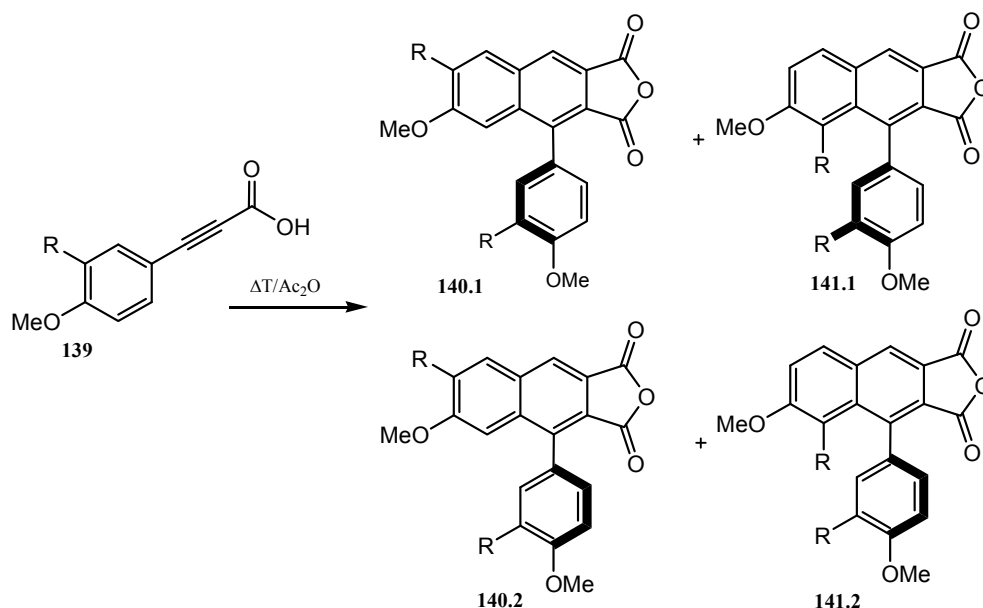


Abb. 43: DDA-Reaktion als Zugang zu chiralen Biarylen

Für ein atropisomeres Biaryl müssen zwei Bedingungen erfüllt sein. Zum Ersten muss die Rotation um die Biarylachse gehindert sein, so dass die entsprechenden Enantiomere bei einer bestimmten Temperatur mit einer Halbwertszeit von 1000 s trennbar sind.¹⁵ Zum Zweiten müssen die Substituenten, wie in **149**⁴⁷ und **150**⁴⁸, in meta- oder ortho-Stellung zur Biarylachse unterschiedlich sein, es gilt $A \neq B$ und $A' \neq B'$ [Abb. 44].¹⁵⁴⁹

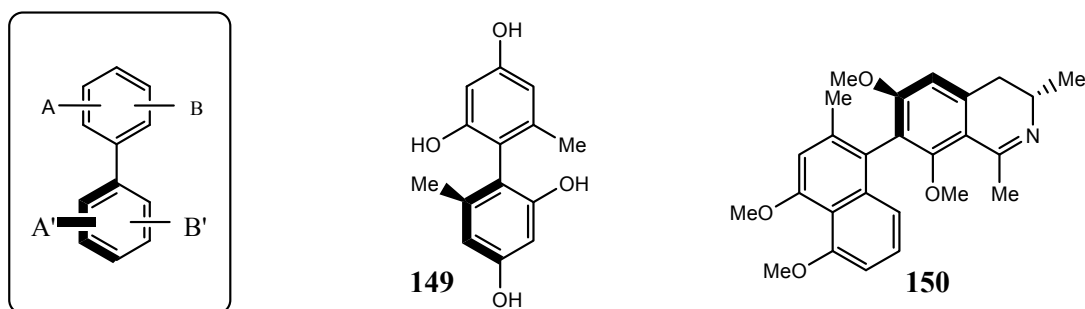


Abb. 44: Bedingung für Atropisomerie mit $A \neq B$ und $A' \neq B'$

4.3.2.4 Die Bestimmung der Konfiguration der Biarylachse

Im ersten Schritt werden die Prioritäten der zur Achse benachbarten Substituenten bestimmt ($A > B$, $A' > B'$). Danach wird entlang der Biarylachse vom vorderen Aromaten zum hinteren geschaut. Werden die Substituenten höchster Priorität vom vorderen Aromaten zum hinteren über eine Kreisbewegung verbunden, so ergibt sich die Konfiguration der Achse. Ergibt sich eine kreisförmige Bewegung im Uhrzeigersinn, so ist die Achse *P*-konfiguriert und entgegen dem Uhrzeigersinn ist die Achse *M*-konfiguriert [Abb. 45].^{15,50} Es können aber auch die Bezeichnungen *aS* und *aR* genutzt werden, um die Konfiguration zu kennzeichnen. Zur Bestimmung wird eine Kreisbewegung vom Substituent A der höchsten Priorität über B zu A' vollzogen. Damit entspricht die Konfiguration *aS* der *P*- und die *aR* der *M*-Konfiguration.⁵¹

Die Chiralität in Biarylen (Priorität: $A > B$):

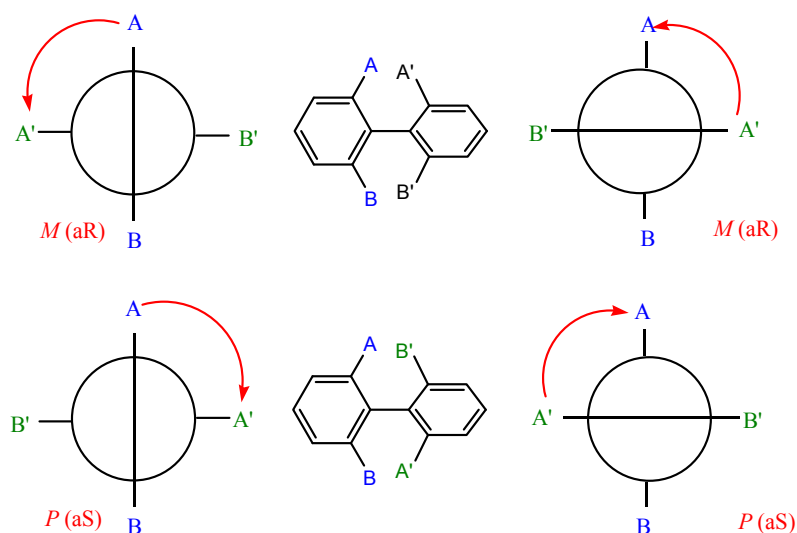


Abb. 45: Bestimmung der Konfiguration der Achse

4.4 Die Asymmetrische DDA-Reaktion

Obwohl die DDA-Reaktion sehr lange existiert, wurden bisher nur zwei Ansätze zur stereoselektiven Durchführung veröffentlicht.

Beim ersten Konzept sollte die Biarylachse durch ein im Linker des Moleküls **151** vorhandenes Stereozentrum selektiv aufgebaut werden. Ein Enantiomer sollte durch die sterische Wechselwirkung der Reste R und R' oder durch π -Stapelwechselwirkung zwischen R' und dem Naphthalengerüst bevorzugt werden. Doch mit diesem Ansatz konnten nur geringe Diastereoselektivitäten erreicht werden [Abb. 46].^{7b}

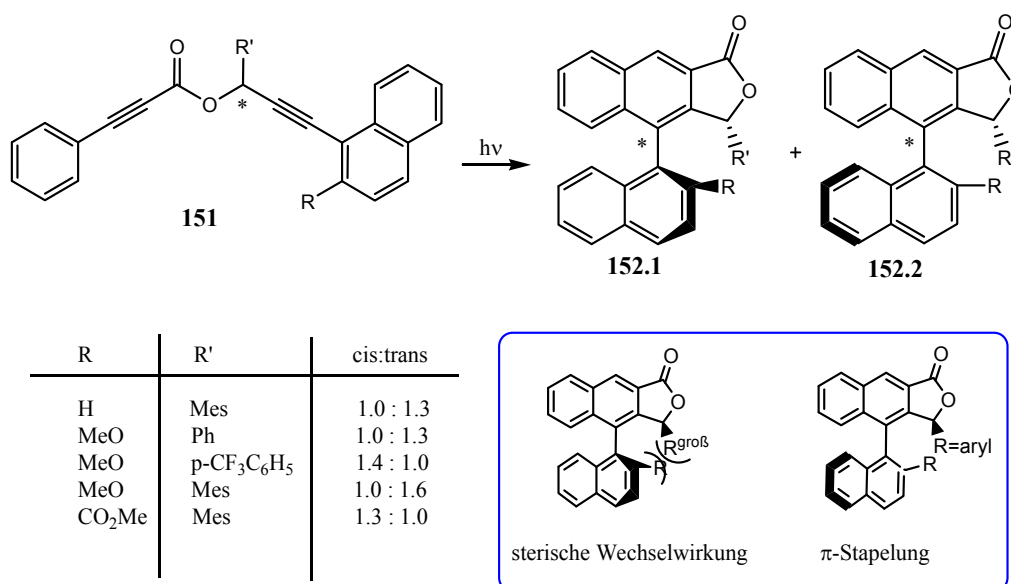


Abb. 46: Beeinflussung der Stereoselektivität durch sterische bzw. elektronische Wechselwirkungen des am Stereozentrums befindlichen R' mit R bzw. mit der Naphthaleneinheit

Im zweiten Ansatz ist das Stereozentrum im System **153** zusätzlich zum Linker L über einen Bügel B mit dem einem der beiden Arylbausteine verbunden, wodurch die konformative Beweglichkeit eingeschränkt wird und die Diastereoselektivität erhöht werden soll. Dieses Konzept wurde durch eine Esterkupplung der Propionsäure **154** mit **155** zu **153** erfolgreich umgesetzt. Es wurde ein Diastereomerenverhältnis von **156.1/156.2** = (M) : (P) = 5 : 1 erhalten.

Die Verbindung **153** konnte jedoch nicht isoliert werden, da sie über die thermische DDA-Reaktion sofort zum Produkt weiter reagierte [Abb. 47].⁵²

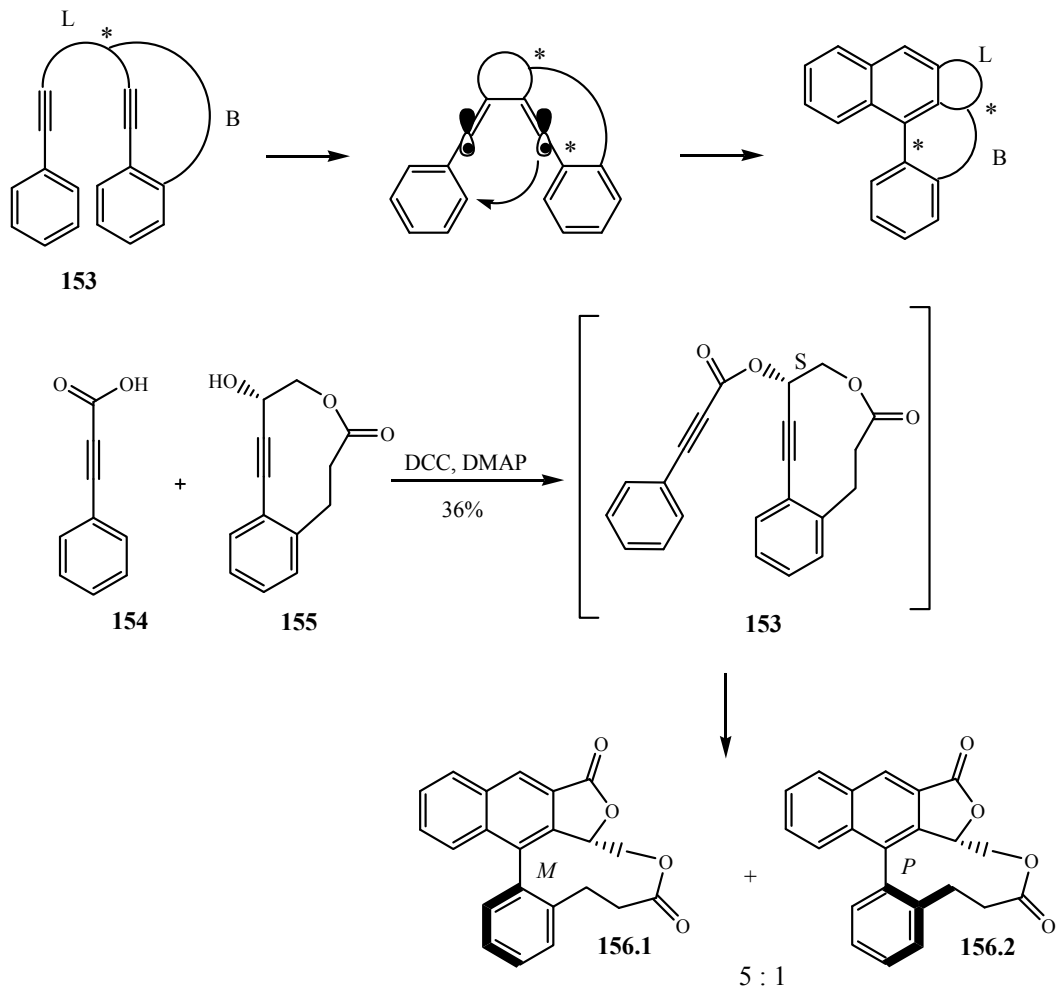


Abb. 47: Stereoselektiver Aufbau der Biarylachse über die thermische DDA-Reaktion

5 Thema der Dissertation

In den folgenden Kapiteln dieser Arbeit soll ein neuer Anwendungsbereich für die DDA-Reaktion: „Die Herstellung von Naphthalenophanen“ aufgezeigt werden. Dieses Thema kann in zwei Teile untergliedert werden:

1. Die Herstellung von chiralen Naphthalenophanen und die Untersuchung ihrer Eigenschaften
2. Die asymmetrische Darstellung von diastereomerenreinen Naphthalenophanen

Im ersten Teil sollen folgende Fragen beantwortet werden:

- Ist es möglich, mit der DDA-Reaktion chirale Naphthalenophane herzustellen? Welche Ringgrößen sind mit ihr zugänglich?
- Wie groß ist die Ringspannung der Produkte?
- Sind die Produkte rotationsbeständig und lassen sie sich mit der chiralen HPLC trennen?

Im zweiten Teil soll die Frage beantwortet werden, ob es möglich ist, mit Hilfe der DDA-Reaktion diastereomerenreine Naphthalenophane zu erhalten und ob durch die Abspaltung des Linkers enantiomerenreine Arylnaphthaline zugänglich sind.

6 Ergebnisse und Diskussion

Für die Beantwortung dieser Fragen wird ein System benötigt, welches sich leicht durch Änderungen in der Kette oder dem Substituentenmuster am Aromaten umbauen lässt. Das System **A** besitzt diese Eigenschaften [Abb.48].

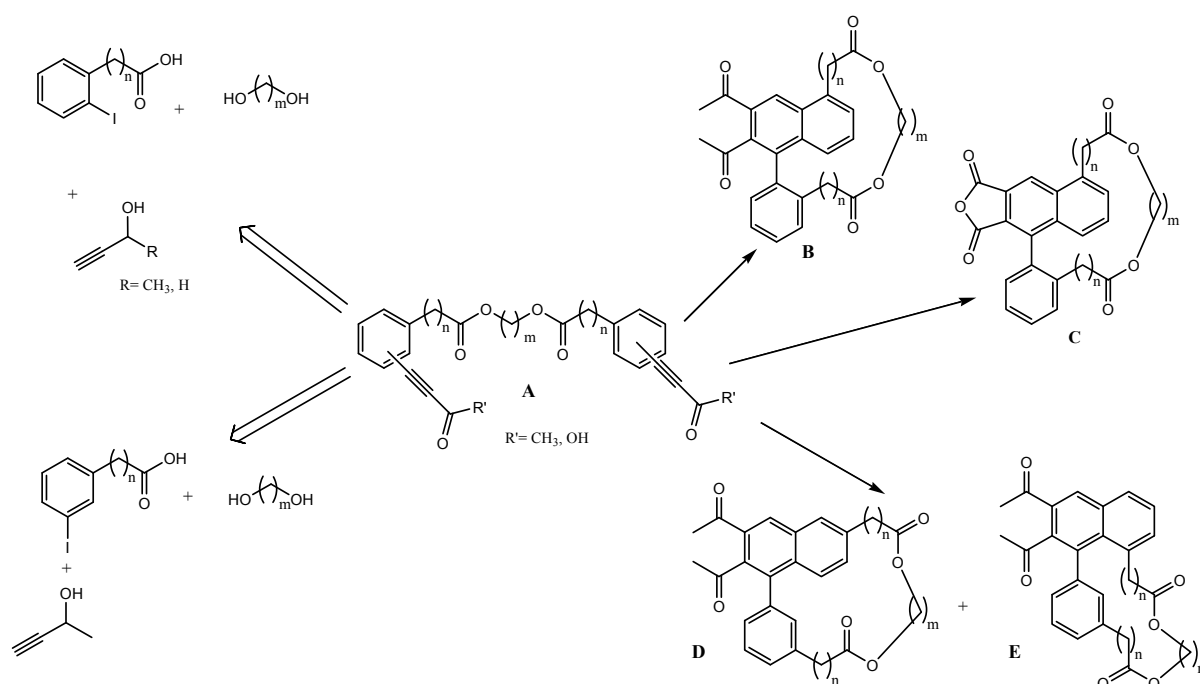


Abb.48: System A zur Untersuchung der Zugänglichkeit verschiedener Naphthalenophansysteme mit Hilfe der DDA-Reaktion

Zum ersten lässt sich die Länge der Kette durch die Veresterung mit verschiedenen Diolen bei der Synthese der DDA-Edukte ändern, zum Zweiten können durch die Verwendung verschiedener ω -2- und ω -3-Iodphenylcarbonsäuren, die Verknüpfungspunkte der Kette im späteren Naphthalenophan **B**, **D** und **E** geändert werden, zum Dritten können durch Einführung chiraler Dirole ins System diastereomere Naphthalenophane erhalten und geprüft werden, ob die Reaktion auch asymmetrisch durchführbar ist und zum Vierten kann durch eine C-C-Kupplung mit 3-Butin-1-ol oder mit Propargylalkohol zwischen der thermischen (TDDA-Reaktion) und photochemischen Variante (PDDA-Reaktion) variiert werden, so dass auch die Naphthalenophansysteme **C** zugänglich sind.

6.1 Gespannte Ringe und Rotoren

In diesem Kapitel soll gezeigt werden, wie sich die Ringspannung in Abhängigkeit von der Kettenlänge ändert und welche Auswirkung dies auf die planare Struktur des Naphthalengerüsts hat. Desweiteren wird untersucht, ab welcher Kettenlänge und bei welchem Verknüpfungsmuster eine Rotation um die Biarylachse der entstehenden Naphthalenophane möglich wird.

6.1.1 Herstellung der PDDA- Edukte unter Variierung der Kettenlänge und des Substituentenmusters am Aromaten

Zur Untersuchung des Einflusses der Kettenlänge und Verknüpfung der Kette am Naphthalengerüst auf die Ringspannung und der Rotationsbarriere der Naphthalenophane fiel die Entscheidung zuerst auf das System für die PDDA-Reaktion, da die Synthese der Edukte eine Stufe weniger aufweist als die für die thermische Variante.

Die Variation von Kettenlänge und Substituentenmuster wird durch das Einsetzen verschiedener ω -2 und ω -3-Iodphenylcarbonsäuren **157a-e** und ihr Verestern mit Diolen unterschiedlicher Kettenlänge zu den Estern **158** erreicht.⁵³ Durch eine Sonogashira-Reaktion⁵⁴ mit 1-Butin-3-ol werden im zweiten Schritt die für die PDDA-Reaktion entscheidenden zwei Acetylengruppen (**159**) eingeführt. Anschließend werden mittels Oxidation mit dem Dess-Martin-Periodinan⁵⁵ die beiden Hydroxygruppen in photoaktive Ketogruppen (**160**) überführt [Abb. 49].⁵⁶

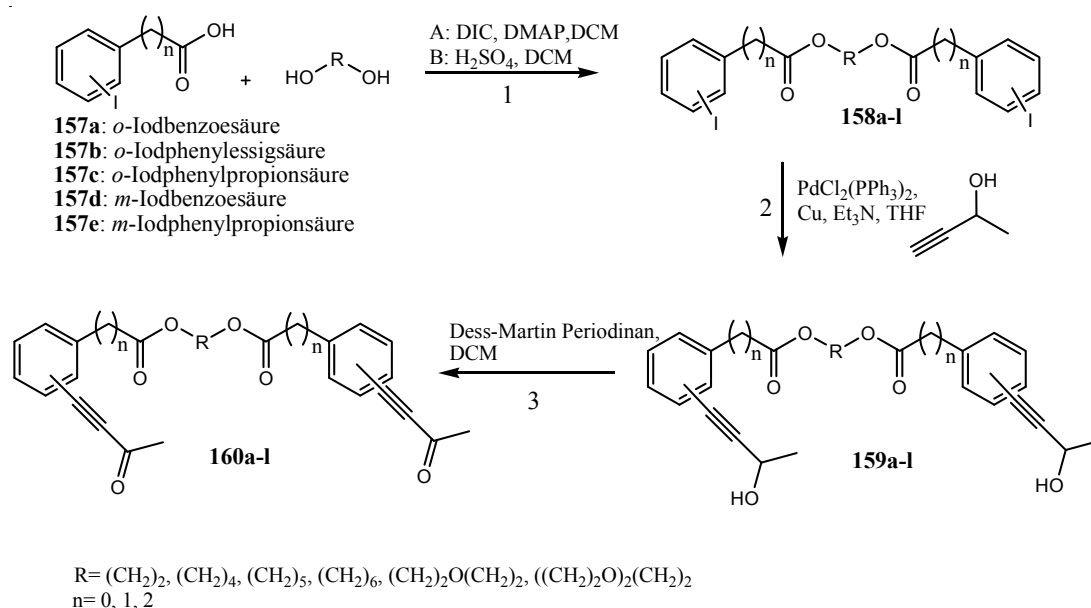


Abb. 49: Syntheschemata für die Photoedukte **160a-1** zur Herstellung von Naphthalenophanen unterschiedlicher Ringgröße und mit unterschiedlicher Verknüpfung der Kette am Naphthalengerüst

Über diesen Syntheseweg konnten die Edukte für die photochemische Variante der DDA-Reaktion in guten bis sehr guten Ausbeuten erhalten werden [Tab.1].⁵⁶

Produkt	Säure	Alkohol	1 Methode/ Ausbeute (%)	2 Ausbeute (%)	3 Ausbeute (%)	Gesamtausbeute Ausbeute (%)
160a	157a	Ethylenglycol	A/81	94	69	29
160b		Butan-1,4-diol	A/36	81	72	21
160c	157b	Ethylenglycol	A/62	99	92	56
160d		Butan-1,4-diol	A/56	99	69	38
160e	157c	Ethylenglycol	B/67	-	46	24
160f		Butan-1,4-diol	A/44	89	60	23
160g	157d	Ethylenglycol	A/97	97	90	85
160h		Butan-1,4-diol	A/69	95	86	56
160i		Hexan-1,6-diol	A/93	92	85	73
160j		Triethylenglycol	A/99	93	62	57
160k	157e	Pentan-1,5-diol	A/100	100	100	100
160l		Triethylenglycol	A/90	93	67	56

Tab. 1: Ausbeuten der einzelnen Synthesestufen für die Herstellung der PDDA-Edukte

Die für die Synthese verwendeten Iodphenylpropionsäuren **157c** und **157e** wurden über den folgenden Syntheseweg hergestellt [Abb.49]. Im ersten Schritt wird die entsprechende Iodbenzoesäure **157a,d** mit Borandimethylsulfid zu den Alkoholen **161a**, und **161d** reduziert.⁵⁷ Danach erfolgt eine Dess-Martin-Oxidation⁴⁷ und durch die Umsetzung der Aldehyde **162a,d** mit Meldrumsäure werden die Iodphenylpropionsäuren **157c** und **157e** erhalten [Abb. 50].⁵⁸

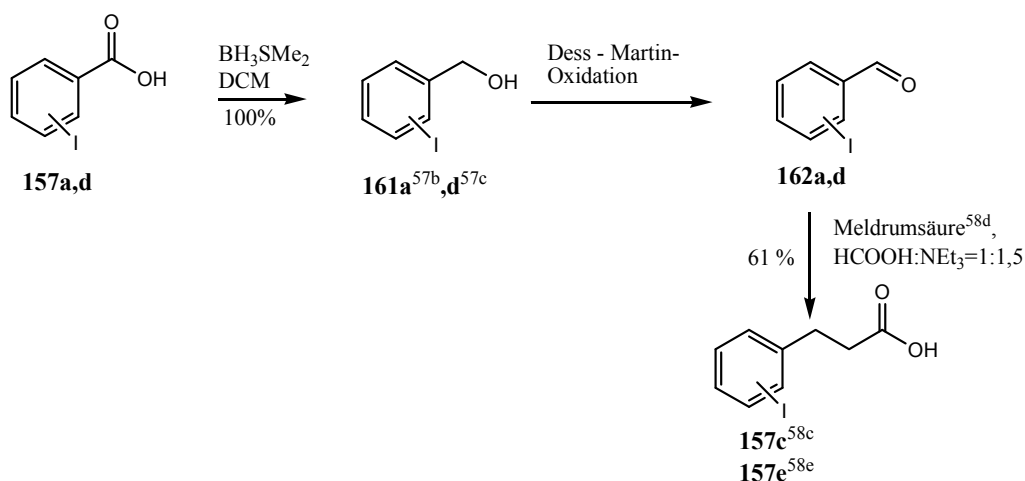


Abb. 50: Herstellung der Iodphenylpropionsäuren **157c** und **157e**

Ein zweiter Syntheseweg zur Herstellung der PDDA-Edukte kann eingeschlagen werden, wenn n konstant bleibt und nur R durch den Einsatz verschiedener Diole variiert wird. Hier wird die Iodphenylpropionsäure **157c** zuerst mit Isobuten als t -Butylester **163**^{7a} geschützt, über eine Sonogashira-Reaktion⁴⁶ wird der Alkohol **164**^{7a} erhalten, der über eine Swernoxidation⁵⁹ zum Keton **165**^{7a} umgesetzt wird. Durch die Abspaltung der t -Butyl-Schutzgruppe mit Trifluoessigsäure wird die Säure **166** erhalten, mit welcher durch Veresterung mit verschiedenen Diolen, unter Verwendung der Steglichveresterung⁴⁵ und der Aktivierung der Säure durch Bildung der gemischten Anhydride,⁶⁰ die Photoedukte **160f,m-p** erhalten werden konnten [Abb 51.].

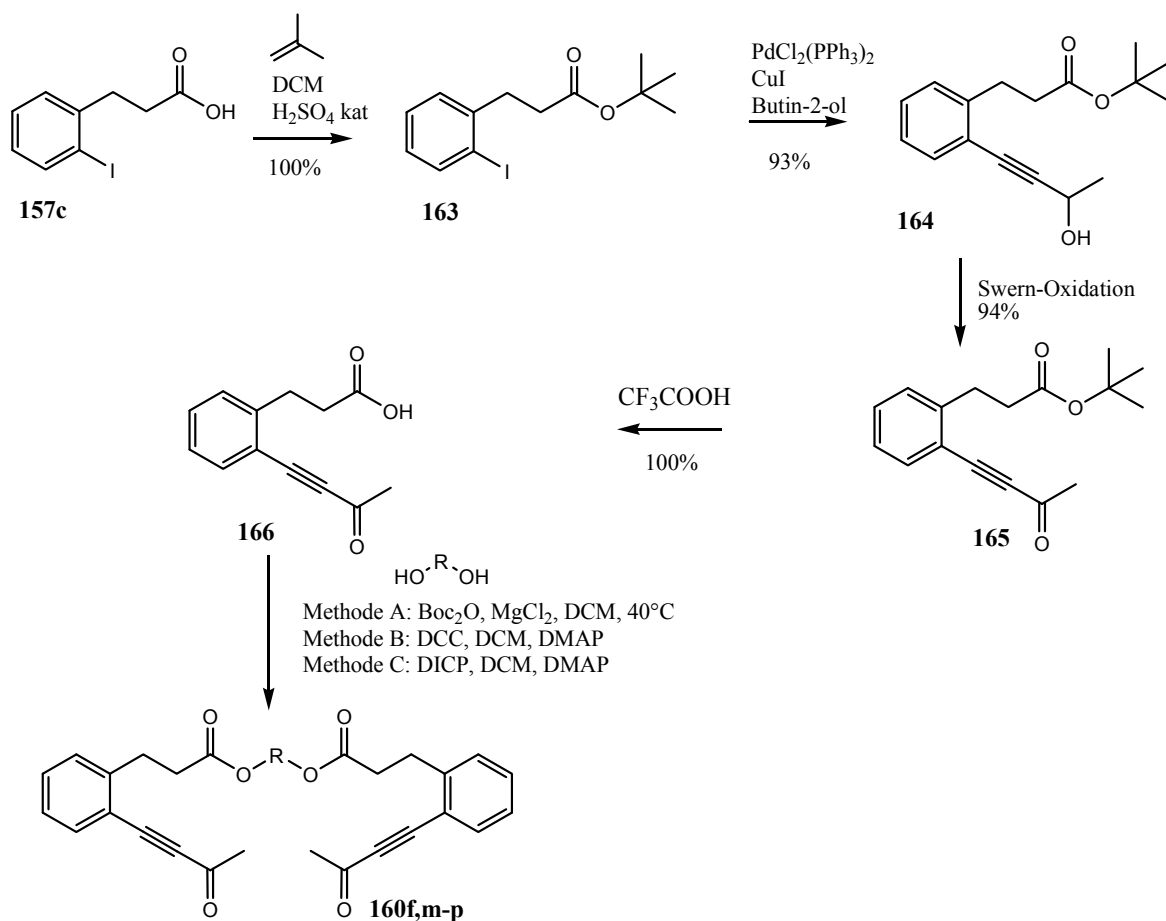


Abb. 51: Syntheseweg für die (1,5)Naphthalenophane mit $n=2$ [Abb. 47]

Produkt	R	Methode	Ausbeute (%)
160f	$(\text{CH}_2)_4$	C	35
160m	$(\text{CH}_2)_5$	B	78
160n	$(\text{CH}_2)_6$	A	33
160o	$(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2$	A	64
160p	$(\text{CH}_2)_2(\text{O}(\text{CH}_2)_2)_2$	A	64

Tab. 2: Ausbeuten für die Synthese der PDDA-Edukte **160f, m-p**

6.1.2 Die PDDA-Reaktion der Verbindungen **160a-p**

Die Verbindungen **160a-p** können in zwei Systemklassen eingeordnet werden: in intramolekulare PDDA-Systeme mit chemisch identischen und nicht identischen *ortho*-Positionen (Kapitel 5.3.1).⁴³ Die Systeme **160a-f** und **160m-p** besitzen zwei chemisch identische *ortho*-Positionen, so dass bei deren Bestrahlung mit Licht nur ein Produkt **167** entstehen sollte. Die Verbindungen **160g-l** besitzen dagegen 4 *ortho*-Positionen von denen jeweils zwei chemisch identisch sind, wodurch die Entstehung zweier PDDA-Produkte **168** und **169** möglich ist [Abb. 52].

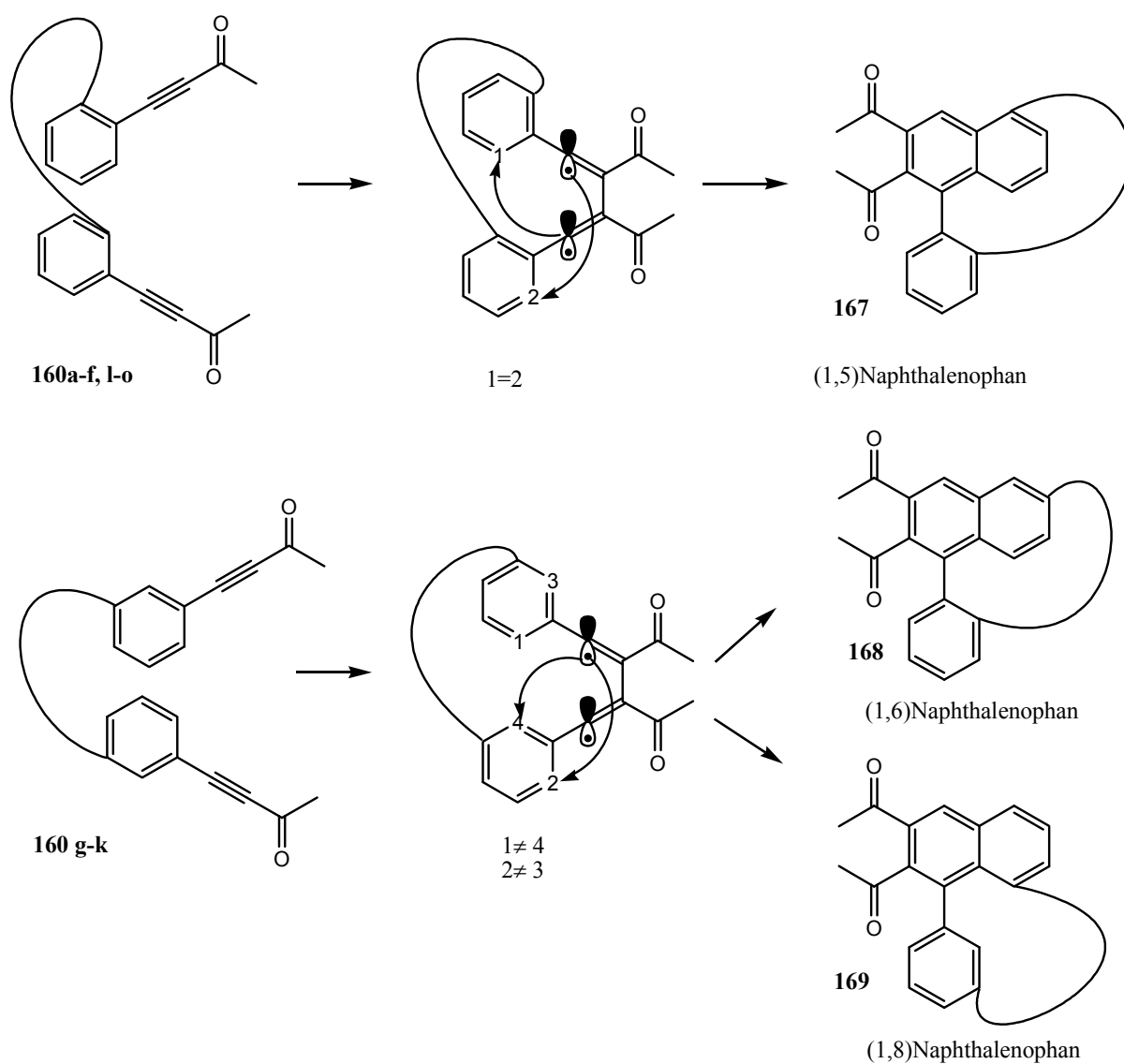


Abb. 52: Angriffsmöglichkeiten der Biradikale am Arylsystem und die daraus resultierenden Produkte **167**, **168** und **169**

6.1.2.1 Die PDDA-Reaktion der Systeme 160a-f, m-p mit chemisch identischen ortho-Positionen

Die Photoedukte wurden in einem Lösungsmittelgemisch aus *t*-Butanol und Aceton bestrahlt,^{13,15,16} wobei Aceton die Rolle des Triplettensensibilisators einnimmt und so die Reaktion beschleunigt. In der Tabelle in Abb. 42 sind die Ausbeuten für die Reaktion der symmetrischen PDDA-Systeme angegeben. Die Größe *k* in der Tab. 3 gibt an, wie viele Atome die Brücke im entstandenen Naphthalenophan bilden. Werden die Ausbeuten nun in Bezug der Brückenlänge betrachtet, fällt auf, dass die Ausbeuten bis zu einer Brückenlänge *k*= 15 tendenziell zunehmen und bei den Produkten **160m** und **160n** wieder abnehmen [Abb. 53].

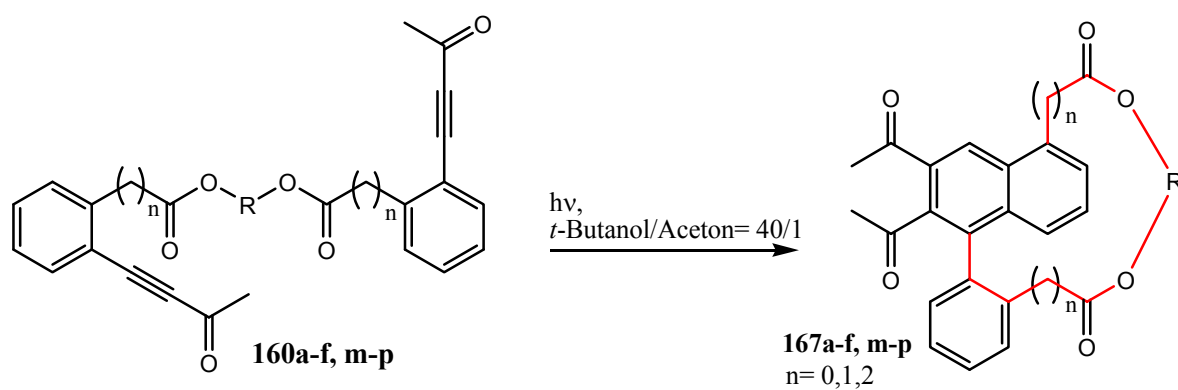


Abb. 53: Bestrahlung der PDDA-Edukte und tabellarische Gegenüberstellung der Ausbeuten und der Länge der Brücke *k*

Produkt	n	R	<i>k</i>	Ausbeute (%)
167a	0	(CH ₂) ₂	8	6
167b	0	(CH ₂) ₄	10	15
167c	1	(CH ₂) ₂	10	16
167d	1	(CH ₂) ₄	12	48
167e	2	(CH ₂) ₂	12	37
167f	2	(CH ₂) ₄	14	38
167m	2	(CH ₂) ₅	15	29
167n	2	(CH ₂) ₆	16	30
167o	2	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂	15	41
167p	2	(CH ₂) ₂ (O(CH ₂) ₂) ₂	18	50

Tab. 3: Ausbeuten der PDDA-Produkte **167a-f, m-p** in Abhängigkeit von der Kettenlänge *k* (*k* ist die in Abb. 52 rotmarkierte Kettenlänge und ist in der Anzahl der in ihr enthaltenen Atome angegeben)

Die Kristallstrukturen in Abb. 54 erklären einen Teil dieses Verhaltens. Es ist deutlich zu erkennen, dass im Naphthalenophan **167c** die Naphthaleneinheit stark verbogen und nicht planar ist. In **167d** ist die Deformierung nicht mehr so stark und in **167m** ist die Naphthaleneinheit wieder annähernd planar. Die Verbiegung des Naphthalengerüstes wird durch die hohe Ringspannung in den kleineren Ringen verursacht und ist gleichzeitig auch die Ursache für die geringen Ausbeuten. Das Absinken der Ausbeuten der Produkte **167m** und **167n** wird dagegen durch die Anordnung der Protonen der CH₂-Gruppen verursacht, da sie bei den längeren Brücken nicht mehr antiperiplanar angeordnet sein können, sondern zum Teil auch gauche zu einander stehen und so wieder Ringspannung aufgebaut wird. Die Ausbeuten von **167o** zu **167p** steigen dagegen stark an, da hier die CH₂-Gruppen durch Etherfunktionen getrennt werden und damit der Aufbau von Ringspannung durch die Wechselwirkungen der Protonen der Brücke verhindert wird.

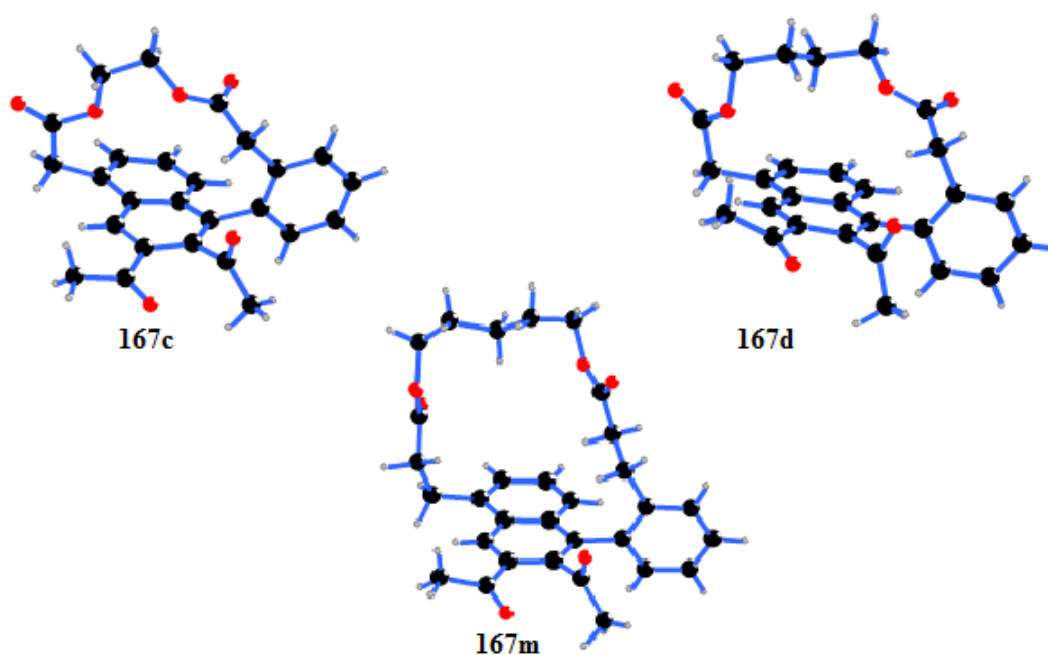


Abb. 54: Kristallstrukturen der (1,5)Naphthalenophane **167c,d** und **167m**

6.1.3 Die physikalischen Eigenschaften der (1,5)Naphthalenophane

6.1.3.1 UV-Absorbtion und Lumineszenzeigenschaften

Welchen Einfluss die Ringspannung auf die physikalischen Eigenschaften der Naphthalenophane hat, wurde mit Hilfe von UV- und Phosphoreszenzspektren⁶¹ untersucht. In Abb. 44 sind die UV-Spektren von **167a**, **167c** und **167e** dargestellt. Sie zeigen, dass die Lagen der UV-Maxima aller drei Verbindungen sehr ähnlich sind und die Spektren sich nur hinsichtlich der Feinstruktur der Banden unterscheiden. Sie besitzen drei Absorptionsmaxima bei 220-260 nm, 280-310 nm und bei 330-360 nm. Die Extinktionskoeffizienten bei 340 nm sinken aber mit kürzer werdender Brücke von $\log \epsilon_{340} = 3.4$ (**167e**) auf $\log \epsilon_{340} = 2.9$ (**167a**). Dieses Phänomen kann mit der größer werdenden Ringspannung erklärt werden, da durch sie die Verdrillung des Naphthalenophangerüsts verursacht und damit die Überlappung der π -Elektronen verringert wird [Abb. 55].⁵⁶

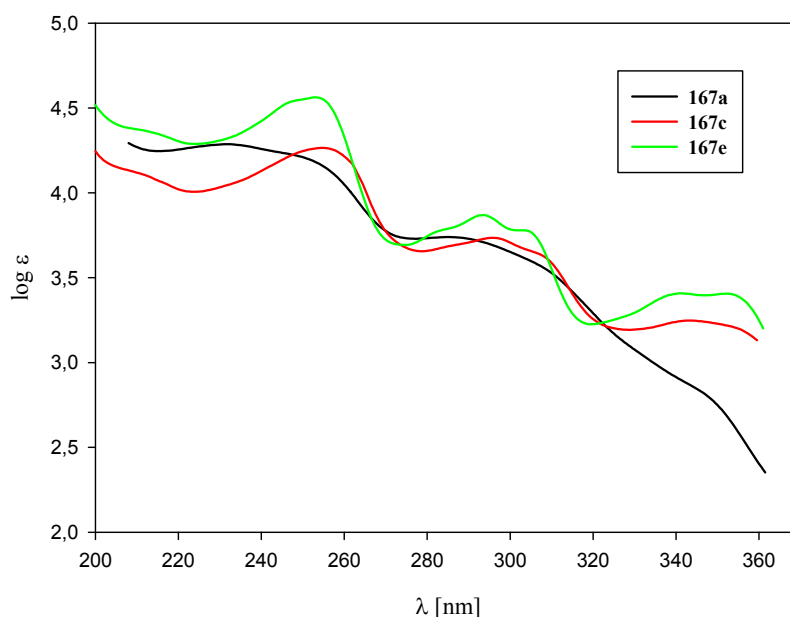


Abb. 55: UV-Spektren der drei (1,5)-Naphthalenophane **167a,c** und **e** zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten ϵ

Alle (1,5)Naphthalenophane weisen ausgeprägte Phosphoreszenz bei 77 K auf. Es konnte jedoch keine Fluoreszenz beobachtet werden, was durch ein effizientes Intersystem crossing (ISC) vom S_1 ($n \rightarrow \pi$) zum T_1 ($\pi \rightarrow \pi^*$) verursacht wird.

Dieser wird durch die Überlappung der freien Orbitale des Carbonylsauerstoffes mit den π -Elektronen des Arylrings stark begünstigt [Abb. 56].⁵⁶

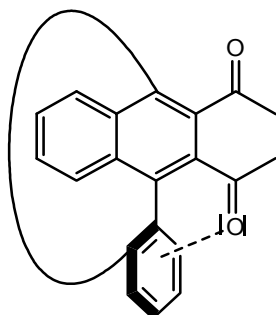


Abb. 56: Wechselwirkung des Carbonylsauerstoffs mit den Arylsystem im Naphthalenophan

Abb. 57 zeigt die Phosphoreszenzspektren der Verbindungen **167a**, **167c**, **167e** und **167n**. Die Spektren aller Verbindungen besitzen drei Maxima, wobei das bei der kürzesten Wellenlänge den 0-0-Übergang darstellt, der mit kürzer werdender Kette zu größeren Wellenlängen verschoben wird. Die Wellenlänge des Lichtes am 0-0-Übergang entspricht der Energie des Triplettzustandes. Je größer die Wellenlänge desto kleiner die Triplettenergie und desto stabiler ist dieser Zustand.⁵⁶

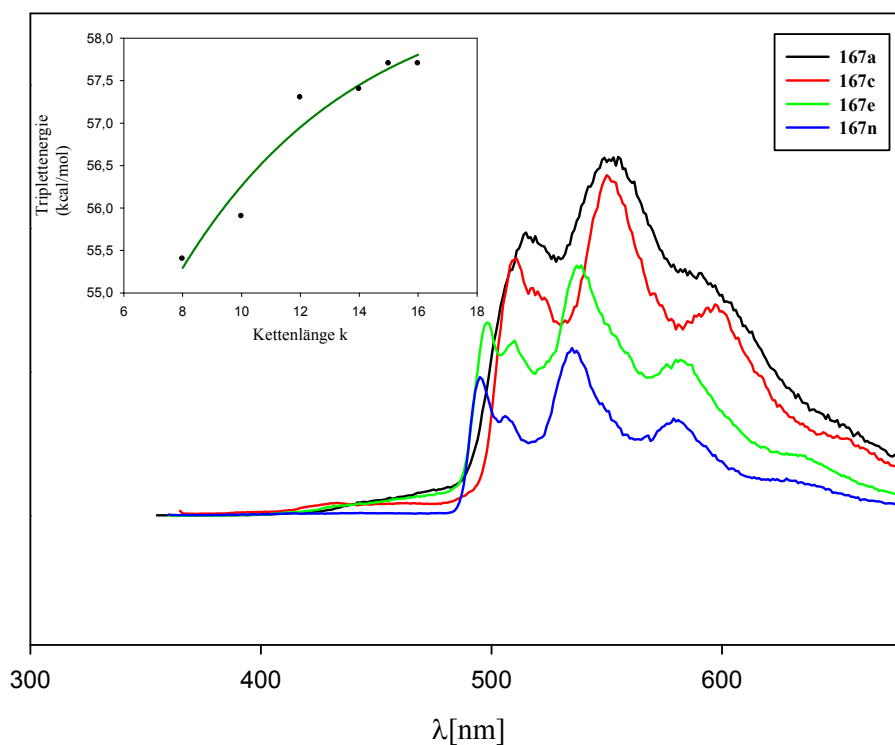


Abb. 57: Darstellung der Phosphoreszenzspektren von **167a,c,e**, und **167n**, graphische Darstellung der Triplettenergie in Abhängigkeit von k

Tab. 4 zeigt die Triplettenergien von **167a-f, m, n**. Sie nehmen mit kleiner werdender Ringgröße ab. Durch die Verdrillung der Naphthalenebene wird die Überlappung der π -Elektronen verringert. Im Triplettzustand werden damit die beiden Orbitale mit den Elektronen unterschiedlichen Spins räumlich getrennt und stabilisiert.

Produkt	Kettenlänge k (Atomanzahl)	0-0-Übergang (nm)	Triplettenergie (kcal/mol)
167a	8	515	55.4
167b	10	511	55.9
167c	10	512	55.8
167d	12	499	57.2
167e	12	498	57.3
167f	14	497	57.4
167m	15	495	57.7
167n	16	495	57.7

Tab. 4: Tabellarische Gegenüberstellung des 0-0-Übergangs und der Triplettenergie

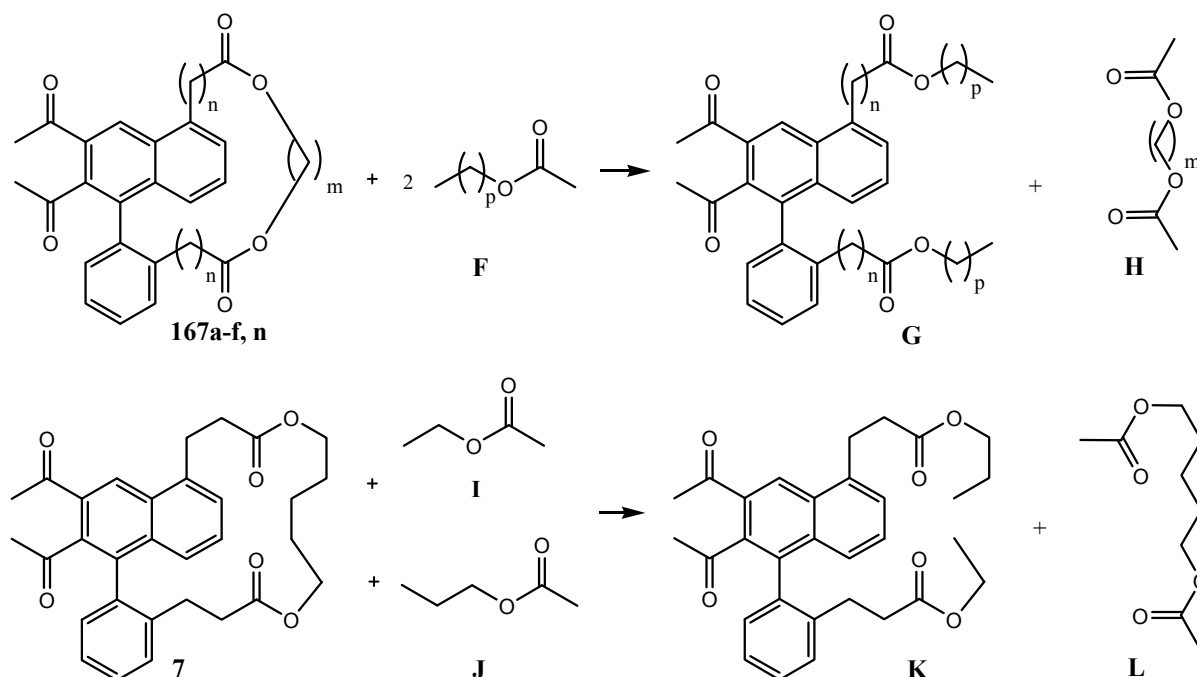
6.1.3.2 Die Ringspannung der (1,5)Naphthalenophane

Da die Ringspannung einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Ausbeuten und Eigenschaften der (1,5)Naphthalenophane besitzt und es nur wenige Veröffentlichungen⁶² zur Ringspannung von Naphthalenophanen existieren, stellte sich die Frage nach deren Quantifizierung:

Wie hoch ist die Ringspannung der Ringstrukturen, die über die PDDA zugänglich sind?

Diese Frage kann mittels quantenchemischer Rechnungen beantwortet werden. Zuerst wird zu jedem Naphthalenophan **167a-f, m, n** eine isodesmische Reaktionsgleichung⁶³ aufgestellt, in der der Ring aufgebrochen wird. Somit liegen links der Gleichung das Molekül mit Ringspannung und rechts der geöffnete Ring ohne Spannungsenergie vor. Die Bedingung einer isodesmischen Gleichung ist, dass die Bindungsenergien auf beiden Seiten gleich sind.

Wird nun die Differenz zwischen den Energien der Produkte und der Edukte gebildet, ergibt sich die Ringspannung [Abb. 58].⁵⁶



$$E(\mathbf{G}) + E(\mathbf{H}) - E(\mathbf{167a-f, n}) - 2E(\mathbf{F}) = E_{\text{STR}}(\mathbf{167a-f, n})$$

$$E(\mathbf{K}) + E(\mathbf{L}) - E(\mathbf{167m}) - E(\mathbf{I}) - E(\mathbf{J}) = E_{\text{STR}}(\mathbf{167m})$$

Abb. 58: Isodesmische Gleichungen zur Berechnung der Ringspannungen der (1,5)Naphthalenophane

Im zweiten Schritt wird eine Konformeranalyse der Naphthalenophane mit dem Programm MOE durchgeführt, dabei werden die Acetylgruppen weggelassen, um den rechentechnischen Aufwand zu verringern. Aus den berechneten Konformeren wird das energetisch günstigste und die Konformere, deren Energie 2 kcal über dem des günstigsten liegen, ausgesucht. An ihnen werden die Acetylgruppen in den 4 günstigsten Konformationen wieder angefügt. In der ersten Konformation stehen die beiden Sauerstoffatome der Carbonylgruppen 1 und 2 parallel zu einander oberhalb des Naphthalengerüsts, in der zweiten unterhalb. In der dritten Konformation steht das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe 1 unterhalb und das von 2 oberhalb der Naphthalenebene und in der vierten Konformation steht dann das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe 1 oberhalb und das von 2 unterhalb der Naphthalenebene [Abb. 59].

Die so erhaltenen Konformere werden mit Gaussian 09 und der Methode B3LYP/ 6-31G*geometrisch optimiert, ihre Energie und ihre IR-Banden bestimmt.⁶⁴

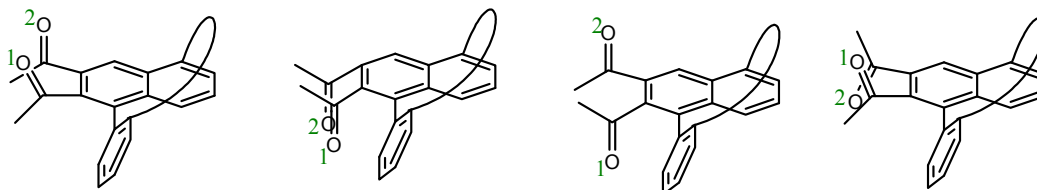


Abb. 59: Die vier verschiedenen Konformationen, die durch die geometrischen Anordnungen der Acetylgruppen verursacht werden.

Aus den berechneten Energien wird mit der Boltzmann-Verteilung⁶⁵ der Anteil jedes Konformeren an der Gesamtsubstanz bestimmt. In Tab. 5 werden die Hauptkonformere eines jeden Naphthalenophanes und die Anzahl der Konformere aus der Konformerenanalyse gezeigt.

Verbindung	Zahl der Konformere	Konformer 1	Konformer 2	Konformer 3	Konformer 4	Konformer 5	Konformer 6
167a	8	 Anteil: 6.61%	 Anteil: 93.35%				
167b	24	 Anteil: 2.85%	 Anteil: 4.21%	 Anteil: 8.92%	 Anteil: 13.82%	 Anteil: 18.50%	 Anteil: 46.28%
167c	32	 Anteil: 1.58%	 Anteil: 2.59%	 Anteil: 25.79%	 Anteil: 67.88%		
167d	32	 Anteil: 1.60%	 Anteil: 2.47%	 Anteil: 3.73%	 Anteil: 25.46%	 Anteil: 64.87%	
167e	80	 Anteil: 1.48%	 Anteil: 2.66%	 Anteil: 6.20%	 Anteil: 8.99%	 Anteil: 33.02%	 Anteil: 41.84%
167f	92	 Anteil: 4.40%	 Anteil: 5.96%	 Anteil: 7.27%	 Anteil: 9.69%	 Anteil: 15.23%	 Anteil: 41.75%
167m	148	 Anteil: 4.87%	 Anteil: 6.55%	 Anteil: 7.57%	 Anteil: 7.93%	 Anteil: 8.45%	 Anteil: 14.52%
167n	44	 Anteil: 3.57%	 Anteil: 3.74%	 Anteil: 7.80%	 Anteil: 17.87%	 Anteil: 28.49%	 Anteil: 28.55%

Tab. 5: Übersicht über die Konformere mit dem größten Anteilen an der Konformationsverteilung

Die Bestimmung der Konformerenverteilung ist vor allem zur Überprüfung der quantenchemischen Berechnungen wichtig. Durch sie können die berechneten Konformeren-IR-Spektren nach ihrem Anteil am Gesamtspektrum gewichtet werden. Werden diese addiert, erhält man ein berechnetes Spektrum für das einzelne Naphthalenophan und kann dieses mit dem gemessenen vergleichen. Abb. 60 zeigt als Beispiel die Zusammensetzung der berechneten IR-Spektren von **167a** und **167c**.

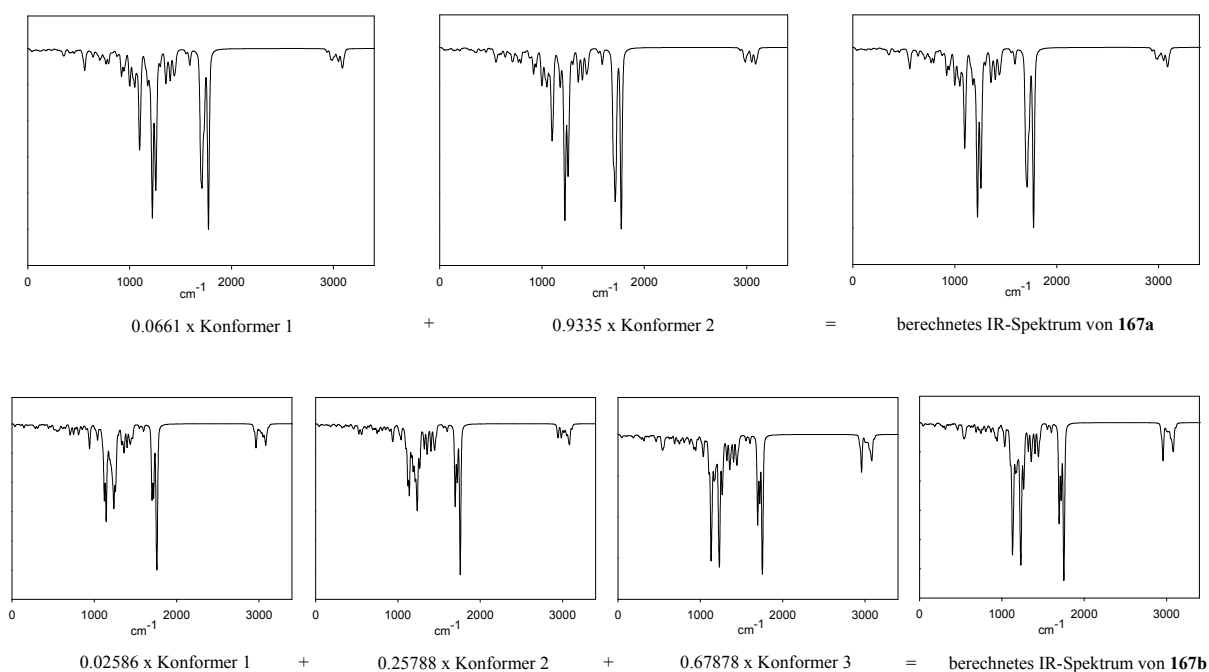


Abb. 60: Berechnung der IR-Spektren aus den berechneten Spektren der einzelnen Konformere anhand der Beispiele **167a** und **167b**

In Abb. 61 wird anhand des Vergleichs der gemessenen und berechneten IR-Spektren von **167a**, **167c** und **167e** gezeigt, dass sich diese sehr ähnlich sind. Damit sollte auch die für die Berechnung der Ringspannung ermittelte Konformerenverteilung, der Konformerenverteilung in dem hergestellten (1,5)Naphthalenophan ähneln.

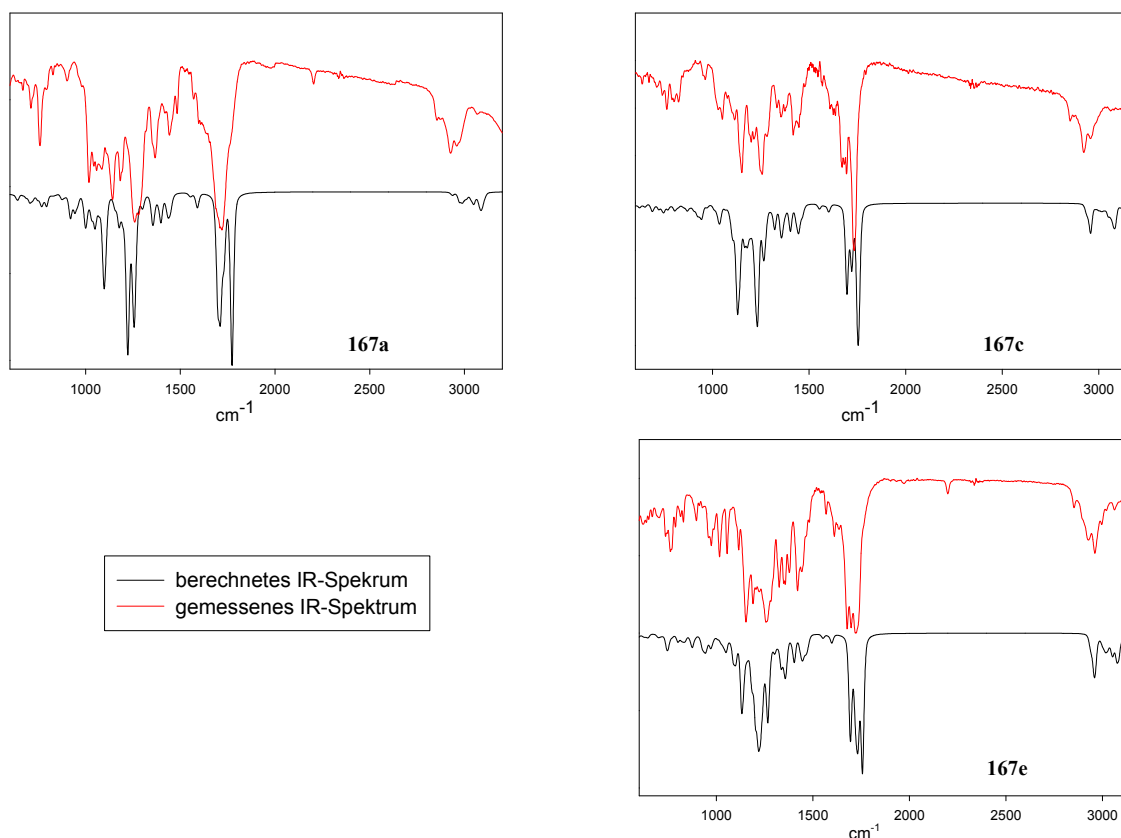


Abb. 61: Vergleich der berechneten und gemessenen IR-Spektren für die (1,5)Naphthalenophane **167a**, **167c**, **167e**

Die berechneten Ringspannungen für die (1,5)Naphthalenophane in Tabelle 5 zeigen, dass diese unmittelbar von der Länge des Bügels abhängt. So besitzt das Naphthalenophan **167a** mit dem kleinsten Bügel die größte Ringspannung von 31 kcal/ mol. Dieser Wert liegt weitaus höher als die Ringspannung des Cyclopropan (27.6 kcal/ mol)⁶⁶ und befindet sich in dem Bereich der Ringspannungsenergien für [2.2.]Paracyclophane (30.4 kcal und 32.0 kcal/ mol)⁶⁷ und von Tobe et al. veröffentlichten Ringspannungen für (1,3)Naphthalenophane (25-32.6 kcal/ mol)⁶⁸. Doch existieren auch Verbindungen mit weitaus höherer Ringspannung wie die der [1.1]Paracyclophane (90-100kcal/ mol)⁶⁹ oder von [4]Paracyclophan (91.3 kcal/ mol)⁷⁰. Die Ringspannung sinkt dann mit länger werdender Brücke und erreicht den Wert Null beim Naphthalenophan **167f**. Bei den Verbindungen **167m** und **167n** steigt die Ringspannung wieder. Dieses Phänomen ist bei Ringen mittlerer Größe bekannt.⁷¹ Hier liegt der Grund aber nicht in der Kürze der Kette, sondern in der Wechselwirkung zwischen den Protonen der Brücke.

Die Abb. 62 zeigt die berechnete Struktur von **167a**, die eine deutlich verbogene Naphthalenebene aufweist, wogegen die Naphthalenebene der Verbindung **167m** planar ist. Das bedeutet, dass ein bedeutender Teil der Ringspannung bei Naphthalenophanen mit kleinen Ketten durch diese Verbiegung aufgebaut werden müsste. Wie hoch dieser Anteil der „Verbiegungsenergie“ an der Ringspannung ist, zeigt der E_{ND} -Wert in Tab. 6. Dieser wurde ermittelt, indem bei dem energiegünstigsten Konformer (Tab. 5) die Kette durch Wasserstoffatome ersetzt und mit B3LYP/6-31G*⁶⁴ eine Single-Point-Rechnung durchgeführt wurde. Dann wurde mit der gleichen Methode eine Single-Point-Rechnung für das Naphthalen durchgeführt. Die Differenz der beiden Energiewerte, der des Naphthalen und der des Naphthalengerüsts des Konformers, ist die Verbiegungsenergie.

Verbindung	Kettenlänge	Ringspannung (kcal/ mol)	E_{ND} (kcal/ mol)
167a	8	31.0	7.9
167b	10	11.8	3.0
167c	10	7.1	2.4
167d	12	1.1	1.0
167e	12	2.4	1.1
167f	14	0.0	1.1
167m	15	7.6	1.0
167n	16	7.0	1.0

Tab. 6 Ringspannungsenergie und Verbiegungsenergie der Naphthalengerüste der (1,5)Naphthalenophane **167a-f** und **167m,n**

Das kleinste Naphthalenophan **167a** weist mit 7.9 kcal/ mol eine sehr hohe Verbiegungsenergie auf und die Geometrie der berechneten Struktur zeigt eine starke Verdrillung der Naphthalenebene. Die Verbiegungsenergie von **167m** weist dagegen nur eine Verbiegungsenergie von 1 kcal/ mol auf und die Kristallstruktur zeigt eine planare Naphthalenebene [Abb. 62].

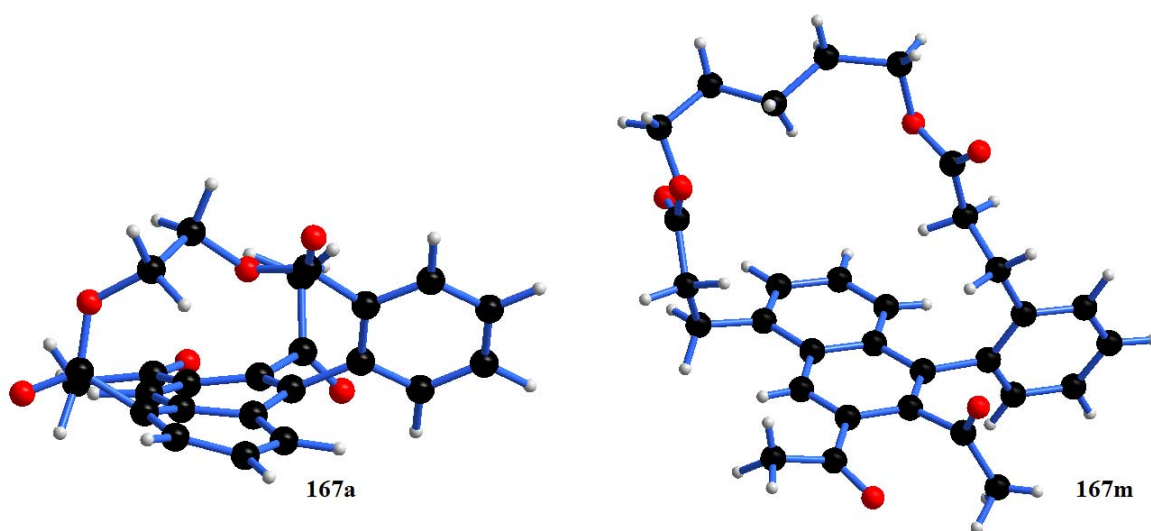


Abb. 62: Vergleich der Strukturen von 167a und 167m

6.1.3.3 Enantiomerentrennung

Die Produkte **167a-f,m-p** aus der PDDA-Reaktion sind optisch aktive Produkte, die die Biarylachse als Chiralitätselement besitzen und als racemisches Gemisch vorliegen. Laut Bringmann ist die Rotation um die Biarylachse bei drei großen Substituenten in unmittelbarer Nachbarschaft so stark gehindert, dass die Enantiomere sich nicht ineinander umwandeln können¹⁰ und damit rotationsstabil sind. Die Enantiomere der (1,5)Naphthalenophane müssten sich also trennen lassen, da die Rotation um die Biarylachse durch drei große Substituenten gehindert wird [Abb. 63].

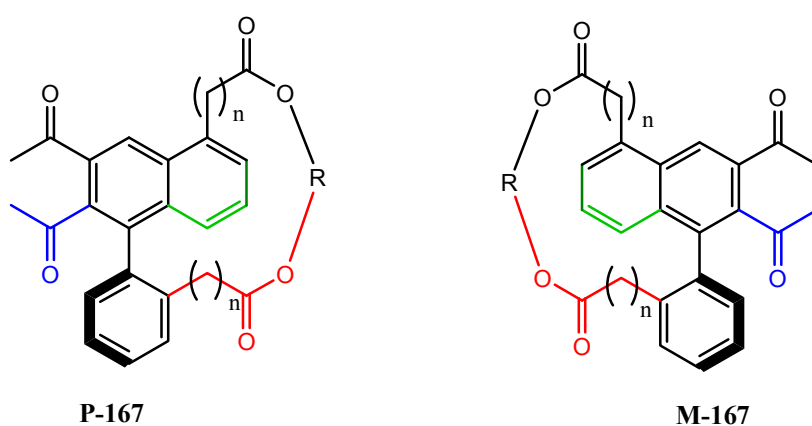


Abb. 63: Darstellung der möglichen Enantiomere von **167** und farbige verdeutlichung der drei Substituenten in *o*-Stellung zur Biarylachse

Mit der chiralen HPLC unter Verwendung einer Chiralcel[®]-ODH-Säule wurden die Enantiomere von **167a**, **167c** und **167e** getrennt. Die Chromatogramme sind in Abb. 64 dargestellt und zeigen, dass die Enantiomere E1 und E2 im 1:1-Verhältnis vorliegen und getrennt werden können.

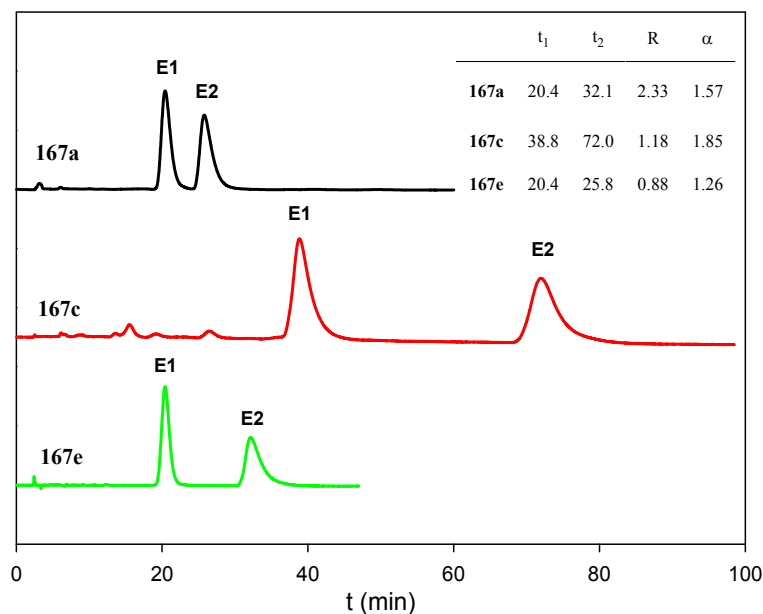


Abb. 64 HPLC-Chromatogramme für die Trennung der Enantiomere der Naphthalenophane **167a,c** und **167e** unter Verwendung einer Chiralcel[®]-ODH-Säule

Zur Bestimmung der Konfiguration der jeweiligen Enantiomere E1 und E2 wurden diese aufgefangen, um ihre CD-Spektren zu messen. Bei Enantiomerenpaaren müssen sich ihre CD-Spektren wie Spiegelbilder verhalten [Abb. 65], da die CD-Spektroskopie⁶¹ auf den unterschiedlichen Absorptionseigenschaften der Enantiomere für rechts- oder links-zirkular polarisiertes Licht beruht (Cotton-Effekt)⁷².

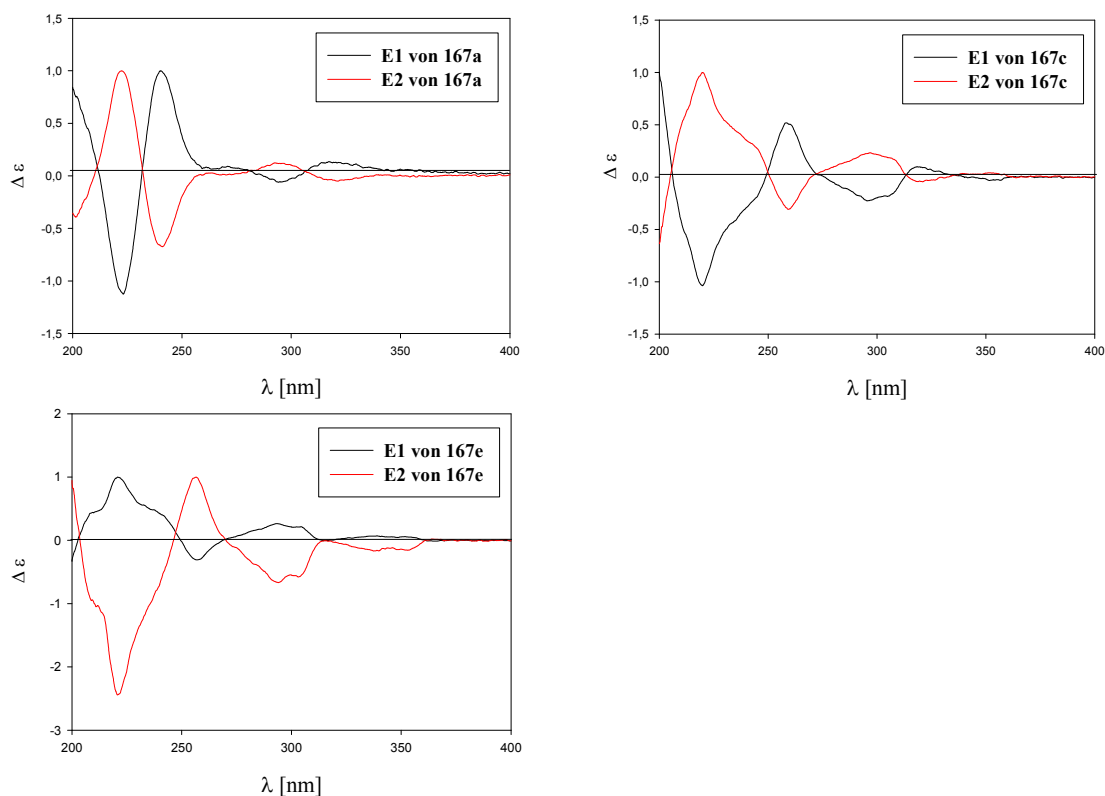


Abb. 65: Die gemessenen CD-Spektren zur Bestimmung der Konfiguration der Naphthalenophane **167a,c** und **167e**

Welches Enantiomer welche Konfiguration besitzt, lässt sich mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen bestimmen. Dazu werden die CD-Spektren von **167a**, **167c** und **167e** vom *P*- wie vom *M*-Konformer mit B3LYP/6-31G*⁶⁴ berechnet und mit den gemessenen verglichen.⁷³ Bei **167a** und **167c** sind die Enantiomere E1 *P*- und E2 *M*-konfiguriert und beim Naphthalenophan **167e** dreht sich die Reihenfolge der Enantiomere um. Hier ist E1 das *M*-Konformer und E2 das *P*-Konformer [Abb.66].

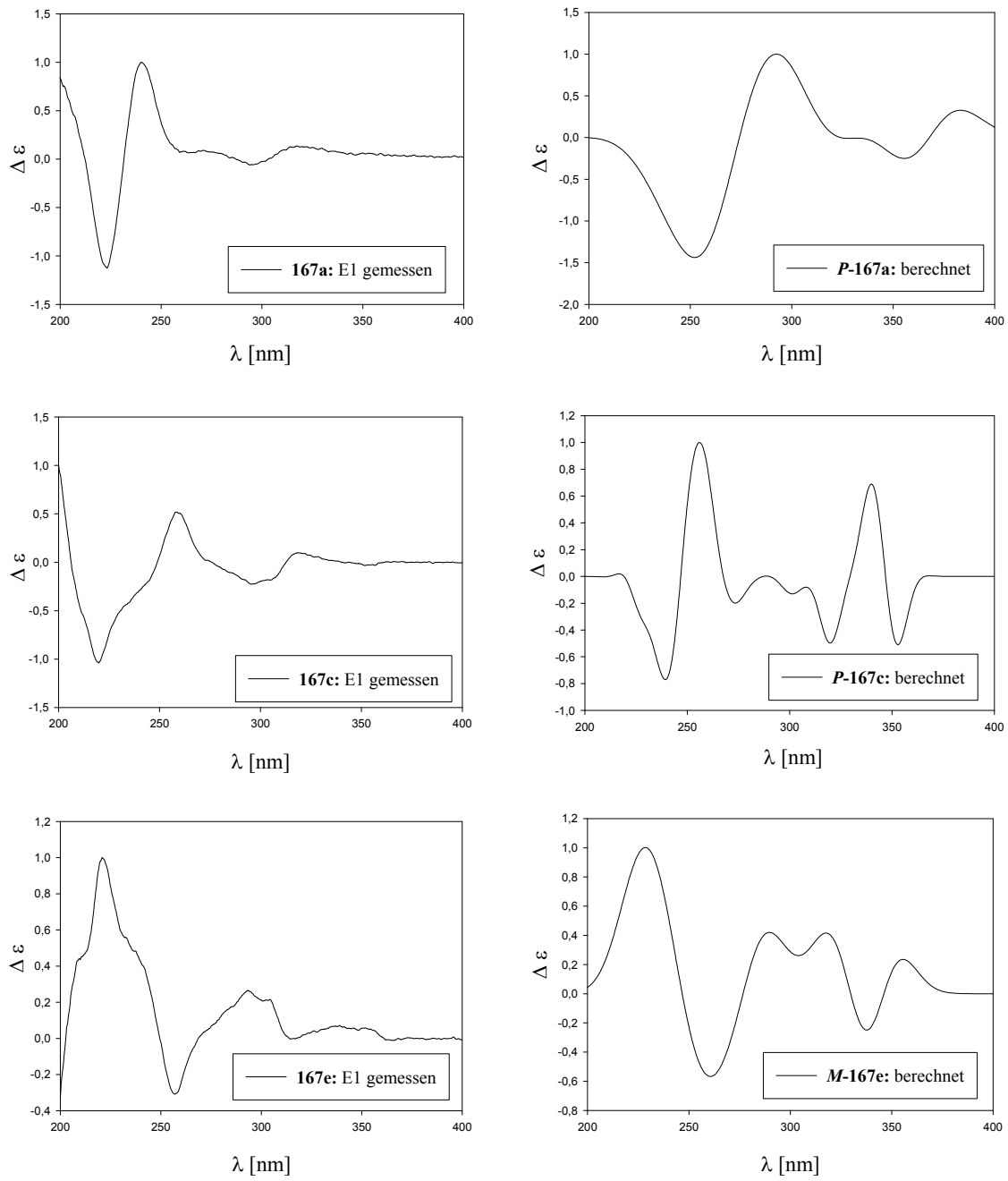


Abb. 66: Gegenüberstellung der berechneten und gemessenen CD-Spektren der (1,5)Naphthalenophane **167a,c** und **167e**

6.1.4 Dynamische HPLC (DHPLC) von Naphtalenophanen

Mittels der dynamischen HPLC wurde geprüft, ob die (1,5)Naphthalenophane mit den längeren Ketten **167m** und **167p** auch bei höheren Temperaturen rotationsbeständig sind. Desweiteren wurde sie genutzt, um die Rotationsbarrieren der (1,6) und (1,8)Naphthalenophane **168** und **169**, deren Rotationsstabilität stark von der Kettenlänge abhängt, zu bestimmen, wie die Kapitel 6.1.6.3 und 6.1.6.4 zeigen werden.

6.1.4.1 Grundlagen zur Dynamischen HPLC (DHPLC)

Die dynamische HPLC dient zur Bestimmung der Rotationbarrieren von chiralen Verbindungen, bei denen sich die Enantiomere durch Rotation um eine Achse wie bei den Biarylen oder durch „flippen“ durch einen Ring, wie bei Cylophanen oder Naphthalenophanen ineinander umwandeln. Voraussetzung für diese Methode ist, dass sich die Enantiomere durch die chirale HPLC voneinander trennen lassen und sich bei Änderung der Bedingung (Temperatur, Durchflussrate) auf der Säule ineinander umwandeln.⁷⁴

Eine Substanz gilt als rotationsstabil, wenn die Halbwertszeit $\tau \geq 1000s$, also die Gibbs-Enthalpie für die Rotation $\Delta G_{300K}^{\ddagger} \geq 22.3$ kcal beträgt.

Wird ein Enantiomergemisch auf die Säule aufgetragen, können bei dem Lauf mehrere Prozesse statt finden:

1. Die Enantiomere wechselwirken mit der stationären Phase
2. Die Enantiomere wechselwirken mit der mobilen Phase
3. Die Enantiomere können sich ineinander umwandeln [Abb. 67]⁷⁵

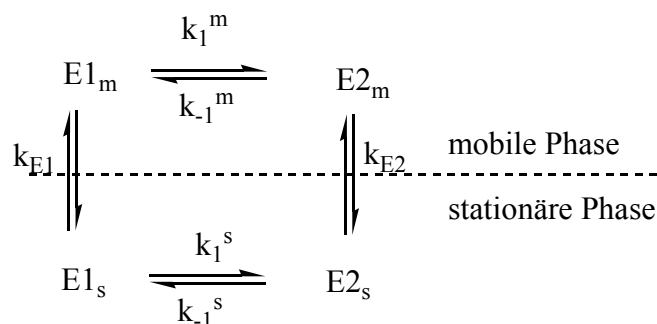


Abb. 67: Schematische Darstellung der auf der chromatographischen Säule ablaufenden Prozesse

Die Bedingung für die Trennbarkeit ist $k_{E1} \neq k_{E2}$. In beiden Phasen findet eine Umwandlung der Enantiomere statt: in der mobilen Phase sind die Geschwindigkeitskonstanten für diesen Prozess

k_1^m und k_{-1}^m gleich. In der stationären Phase dagegen sind k_1^s und k_{-1}^s aufgrund der unterschiedlich starken Wechselwirkung der beiden Enantiomeren mit dieser Phase, verschieden. Je nach Geschwindigkeit dieser Prozesse entstehen unterschiedliche Chromatogramme. Ist die Zeitspanne des HPLC-Experiments im Vergleich zur Racemisierungsgeschwindigkeit kurz, findet eine Trennung zwischen den Enantiomeren statt [Abb. 68.1]. Ist diese jedoch viel länger als die Umwandlung der Enantiomere, so können diese nicht getrennt werden und im Chromatogramm ist nur der Peak für das Racemat zu sehen [Abb. 68.2]. Liegen die Zeit des Experiments und die Racemisierungsgeschwindigkeit in der gleichen Größenordnung, wandelt sich nur ein Teil der Enantiomere ineinander um, und es entsteht ein Plateau zwischen den beiden Peaks [Abb. 68.3].

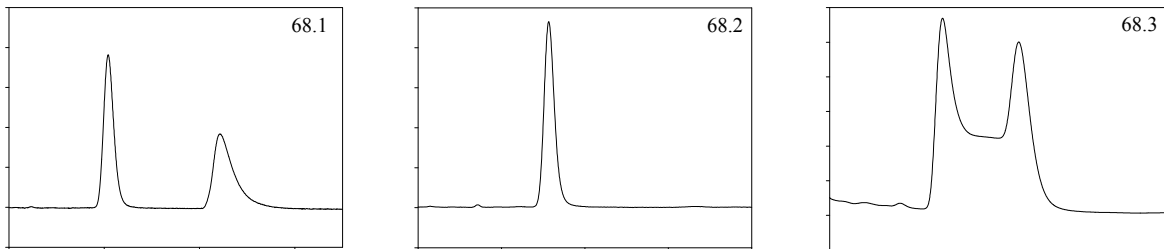
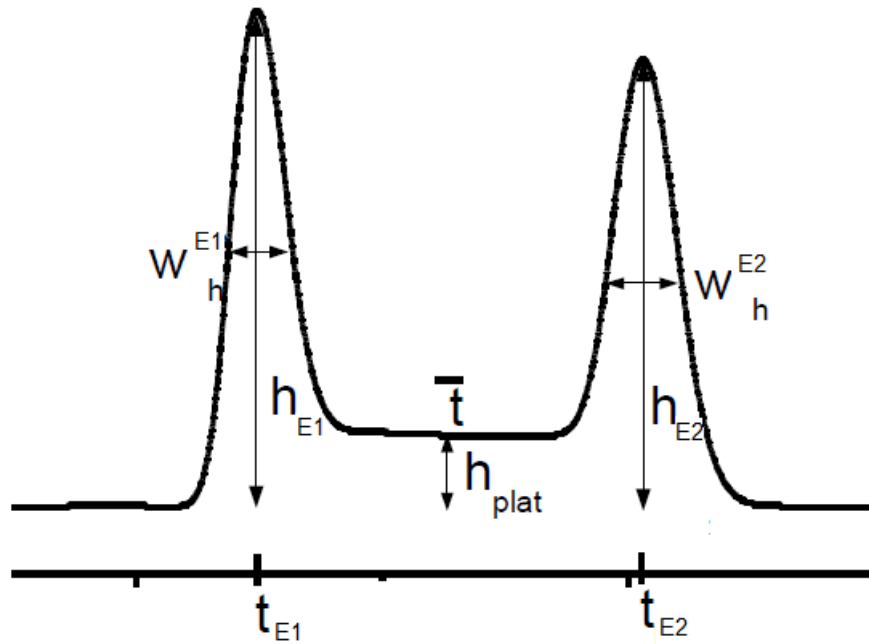


Abb. 68: Beispiele für Chromatogramme von Biarylen mit hoher Rotationsbarriere (68.1), mit sehr niedriger Rotationsbarriere (68.2), 68.3 zeigt die Plateaubildung wenn $k^{E1/E2}$ im Zeitfenster des Chromatographieexperiments liegt

Das Plateau wird aus den Enantiomeren gebildet, die sich während der Retentionszeit ein oder mehrere Male ineinander umgewandelt haben. Anhand der Parameter des Elutionsprofils kann die Rotationsbarriere bestimmt werden:

Das Elutionsprofil mit der Laufzeit t setzt sich zum einen aus der Summe der beiden Verteilungsfunktionen ϕ_{E1} und ϕ_{E2} und zum anderen aus der Summe der beiden Verteilungsdichtefunktionen $\varphi_{E1}(t)$ und $\varphi_{E2}(t)$ für die Umwandlung der beiden Enantiomere zusammen. Trapp et al. entwickelten die in Abb. 69 gezeigte Näherungsgleichung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k für die Umwandlung der Enantiomere $E1$ und $E2$ ineinander. Alle enthaltenen Parameter sind aus dem Elutionsprofil [Abb. 69] direkt ablesbar.⁷⁶ Mit dem von Trapp geschriebenen Computerprogramm DCXplorer kann die Geschwindigkeitskonstante $k_{E1/E2}$ leicht bestimmt werden.⁷⁷



$$k_{E1/E2} = - \left[\frac{1}{t_{E1}} \ln \left[\frac{1}{\Delta t} \left(1 - \frac{h_{plat}}{100} \left(0.5 - \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \right) \right) \right] - \frac{1}{t_{E2}} \ln \left[\frac{1}{\Delta t} \left(1 - \frac{h_{plat}}{100} \left(0.5 - \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \right) \right) \right] + \left. \frac{0.01 h_{plat} e^{\frac{\Delta t^2}{2\sigma_{E1}^2}} - e^{\frac{\Delta t^2}{8\sigma_{E1}^2}}}{2E1\sqrt{2\pi}} + \frac{0.01 h_{plat} e^{\frac{\Delta t^2}{2\sigma_{E2}^2}} - e^{\frac{\Delta t^2}{8\sigma_{E2}^2}}}{2\sigma_{E2}\sqrt{2\pi}} \right] \right]$$

$$\Delta t = t_{E2} - t_{E1} \qquad \sigma_i = \frac{w_h^i}{\sqrt{8 \ln 2}}$$

Abb. 69: Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_{E1/E2}$ anhand der im Chromatogramm ablesbaren Größen

Diese Gleichung gilt nur für racemische Gemische. Der Term $(0.5 - \frac{1}{\sqrt{2\pi N}})$ steht für $c_{E1} = c_{E2} \approx 0.5$. Er kann auf 0.5 gerundet werden, da N die Anzahl der theoretischen Böden einer Säule darstellt und ihr Wert bei HPLC Säulen so groß ist, dass $\frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \approx 0$ wird.

Die Bildung des Plateaus lässt sich durch die chromatographischen Bedingungen wie Temperatur und Laufmittelgemisch beeinflussen. Lassen sich die Enantiomere bei Raumtemperatur trennen, so kann eine Plateaubildung herbeigeführt werden, in dem der Umwandlungsprozess durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt und das Zeitfenster des HPLC-Laufes durch die Erniedrigung der Flussrate vergrößert wird.

Abb. 70 zeigt die Trennung E1 und E2 in Abhängigkeit der Temperatur und der Flussrate am Beispiel der Enantiomertrennung von 3-Hydroxybenzodiazepin-2-on **170**.⁷⁸

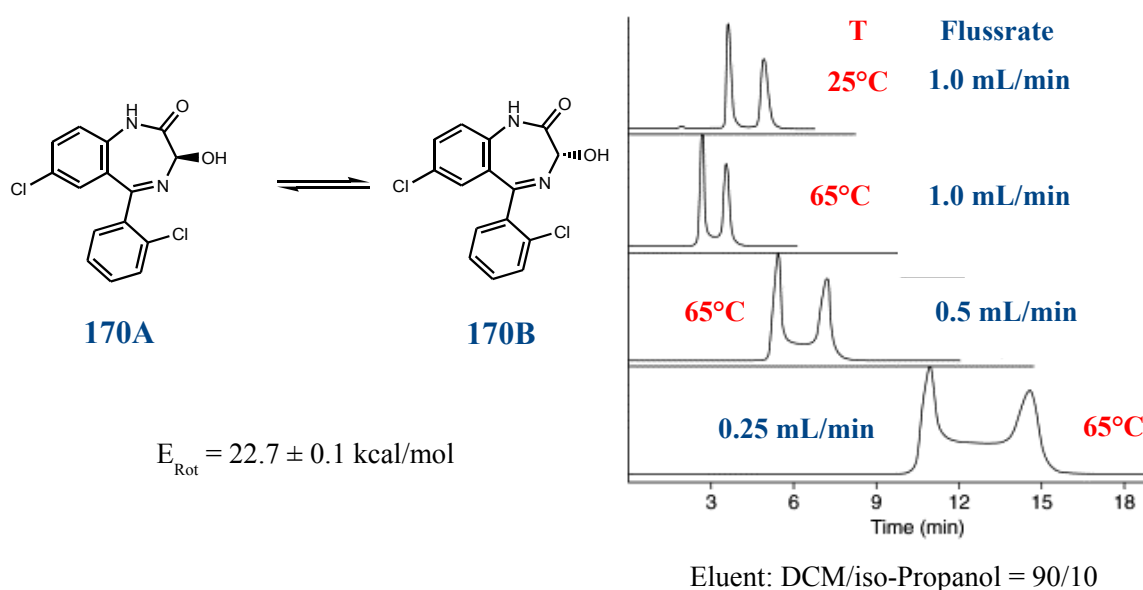


Abb. 70: Einfluss der Temperatur und der Flussrate auf die Trennbarkeit der Enantiomere

Sind die beiden Enantiomere bei Raumtemperatur nicht trennbar, muss der Umwandlungsprozess zwischen den Enantiomeren durch Abkühlen verlangsamt und das Zeitfenster durch polarere Lösungsmittel oder Erhöhung der Flussrate verkürzt werden, um ein Plateau beim Trennprozess zwischen ihnen zu erzeugen.

6.1.4.2 Ergebnisse der dynamischen HPLC der (1,5)Naphthalenophane **167m** und **167p**

Die Chromatogramme von **167m** bei Raumtemperatur und bei 60°C geben keinen Anhaltspunkt, dass die (1,5) Naphthalenophane nicht rotationsstabil sind. Die Substanzen lassen sich auch bei erhöhter Temperatur trennen. **167p** kann zwar bei 60°C nicht Grundlinien getrennt werden, aber die Symmetrie der Peaks lässt darauf schließen, dass sich die beiden Enantiomere nicht in einander umwandeln sondern trennbar sind [Abb.71].

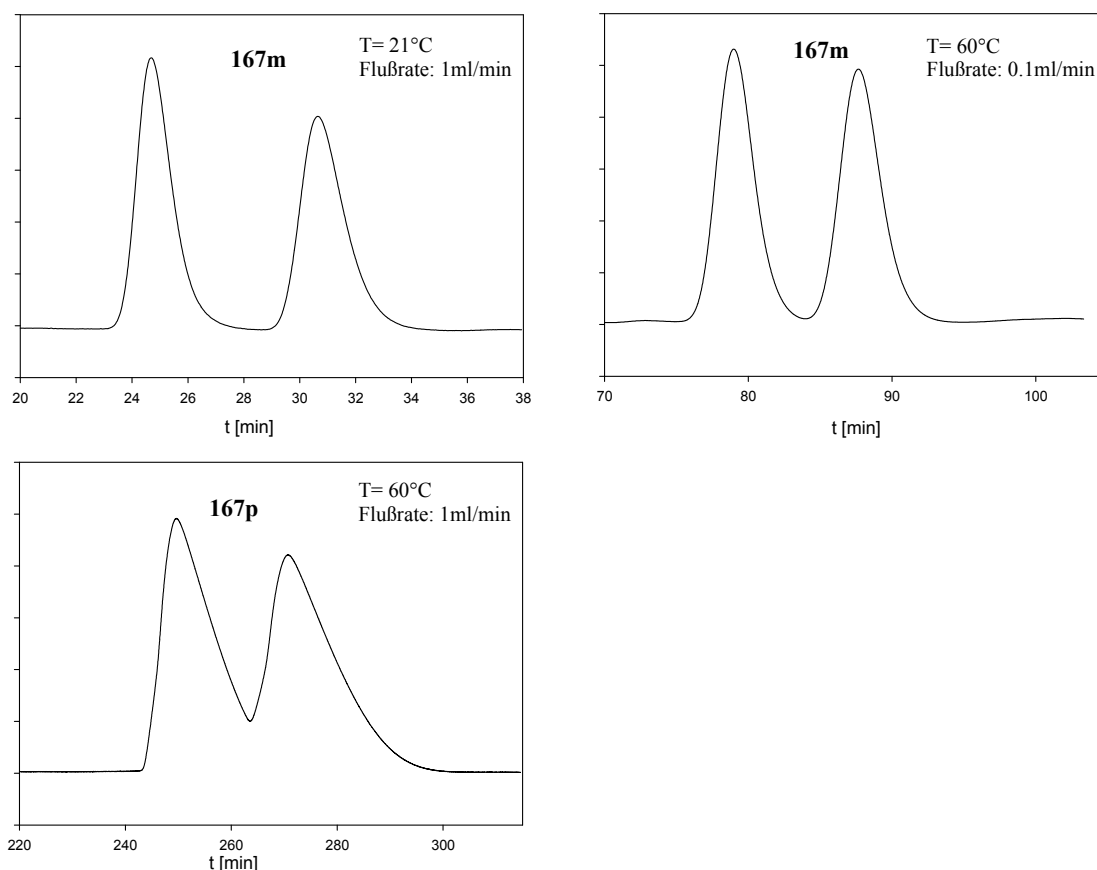


Abb. 71: Trennung der (1,5)Naphthalenophane **167m** und **167p** bei 60°C zur Ermittlung der Rotationsstabilität unter Verwendung der Chiracel[®]-ODH-Säule und einem Laufmittelgemisch von Hexan/ *i*-Propanol = 90/10

6.1.5 Die PDDA-Reaktion der **160g-l** mit zwei chemisch verschiedenen ortho-Positionen an der Aryleinheit

Bei der PDDA-Reaktion der Systeme **160g-l** können jeweils zwei Regioisomere entstehen, die verschiedenen Naphthalenophantypen angehören – die (1,6) und (1,8)Naphthalenophane. Über sie existieren bisher nur sehr wenige Forschungsarbeiten zur Herstellung, und zur Untersuchung ihrer Eigenschaften.

Die Photosysteme werden wie die symmetrischen PDDA-Systeme in *t*-Butanol/Acteton bestrahlt, wobei die Frage beantwortet werden soll, ob die Regioselektivität von der Kettenlänge abhängt. In Abb. 72 ist die Photoreaktion der Systeme **160g-l** dargestellt und Tab. 7 stellt die Ausbeuten für die Regioisomere **168** und **169** in Abhängigkeit von der Kettenlänge dar. Die Ausbeuten sind wie bei den (1,5)Naphthalenophanen von der Größe der Ringspannung abhängig, die sich in zwei Größen unterteilen lässt. Zum einen in die Ringspannung, die durch das

Verbiegen des Naphthalengerüsts entsteht und zum anderen in die Ringspannung, die durch die H-H-Wechselwirkung zwischen den CH₂-Gruppen aufgebaut wird.

Die Ausbeuten der Isomere steigen mit größer werdenden Ring bis zum Naphthalenophan **160j** an, da die durch das Verbiegen des Naphthalengerüsts verursachte Ringspannung nachläßt.

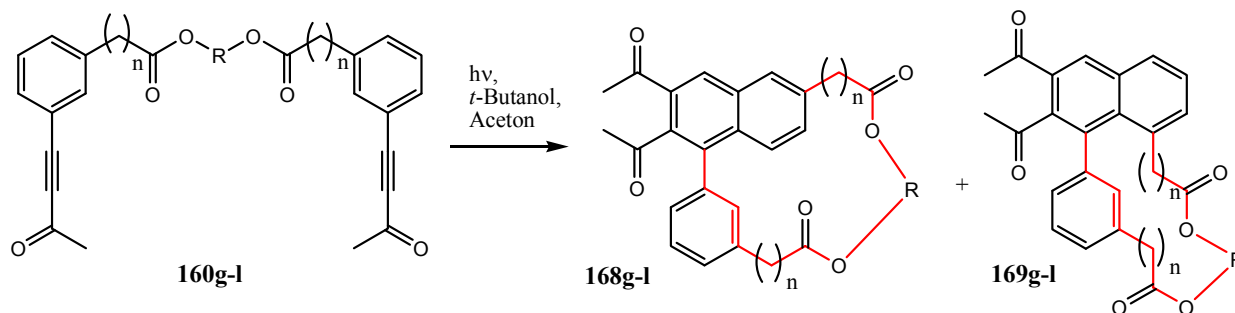


Abb. 72: Photoreaktion der PDDA-Systeme **160g-l**

Edukt	n	k	R	168 Ausbeute (%)	169 Ausbeute (%)	Gesamtaus- beute (%)
160g	0	9	(CH ₂) ₂	0	0	0
160h	0	11	(CH ₂) ₄	3	12	15
160i	0	13	(CH ₂) ₆	15	26	41
160j	0	15	(CH ₂) ₂ (O(CH ₂) ₂) ₂	33	33	66
160k	2	16	(CH ₂) ₅	6	3	21
160l	2	19	(CH ₂) ₂ (O(CH ₂) ₂) ₂	-	-	61

Tab. 7: Tabellarische Gegenüberstellung der Ausbeuten der Regioisomere **168** und **169** und der Kettenlänge k (Anzahl der Atome entlang der rot markierten Kette (Abb.71))

Bei den (1,8)Naphthalenophanen wirkt der Aufbau von Ringspannung durch die H-H-Wechselwirkung zwischen den CH₂-Gruppen dem Abbau der Gesamtringspannung entgegen, wodurch die Ausbeute mit länger werdender Kette nicht ganz so stark steigt, wie bei den (1,6)Naphthalenophanen. Daraus resultiert auch das Absinken der Regioselektivität bis zum Verhältnis 1:1 bei **168l/169l**. Bei der Reaktion von PDDA-Systemen mit kurzen Ketten sind die (1,8)Naphthalenophane Hauptprodukt, da bei dieser Art der Kettenverknüpfung das Naphthalengerüst nicht so stark verbogen wird [Abb. 73].

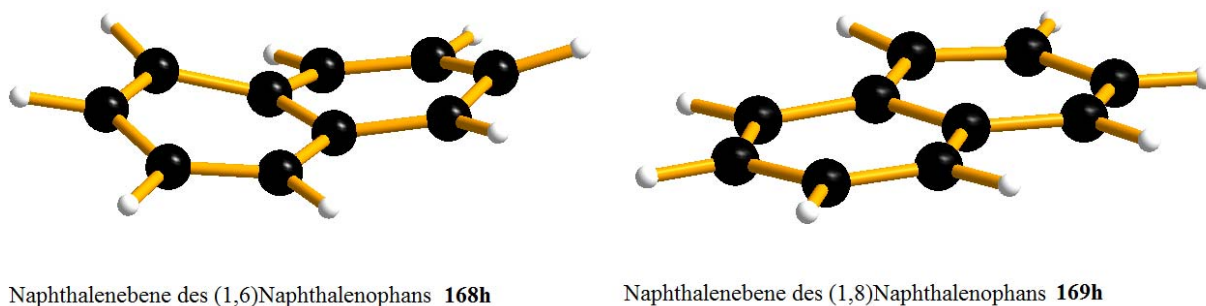


Abb. 73: Vergleich der Naphthalenebene des (1,6)- **168h** mit der des (1,8)Naphthalenophans **169h** mit gleicher Kettenlänge k

Die H-H-Wechselwirkung ist für die niedrige Gesamtausbeute von **168k/169k** verantwortlich, die in diesem Naphthalenophan aufgrund der vielen CH_2 -Gruppen besonders hoch ist. In den Naphthalenophanen **168j/169j** und **168l/169l** dagegen werden die CH_2 -Gruppen durch Etherfunktionen voneinander getrennt, die die H-H-Wechselwirkung aufheben und so die Ringspannungen senken und die Ausbeuten erhöhen.

6.1.5.1 Unterscheidung der Regioisomere über ^1H -NMR- und ^1H - ^1H -COSY-Experimente am Beispiel von **168i** und **169i**

In Abb. 74 sind die aromatischen Bereiche der ^1H -NMR-Spektren der beiden Regioisomere und ihre Signalzuordnungen zu sehen.

Das (1,6)Naphthalenophan **168i** besitzt folgende Signalzuordnung in diesem Signalbereich des ^1H -NMR-Spektrums:

Die Signale 1 und 2 entsprechen den zwei separierten Protonen am Naphthylgerüst und das Signal 3 dem an der Aryleinheit. Weiterhin besitzt es 4 Protonen, die im ^1H -NMR-Spektrum durch die Dubletts A, B, C und E angezeigt werden. Die Dubletts A und B gehören zu den zueinander benachbarten Protonen am Naphthalengerüst. C und E sind Signale, die zu den Protonen der Aryleinheit gehören, die durch ein Proton getrennt werden, zu welchem das Triplett-Signal D im Spektrum gehört.

Das (1,8)Naphthalenophan **169i** dagegen zeigt nur zwei Singulett im aromatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums. Die Signale 1 und 2, da es aufgrund des Substitutionsmusters nur ein separiertes Proton am Naphthalengerüst besitzt. Dafür wird ein Proton im Naphthalenbereich durch das Triplett B im ^1H -Spektrum wiedergegeben.

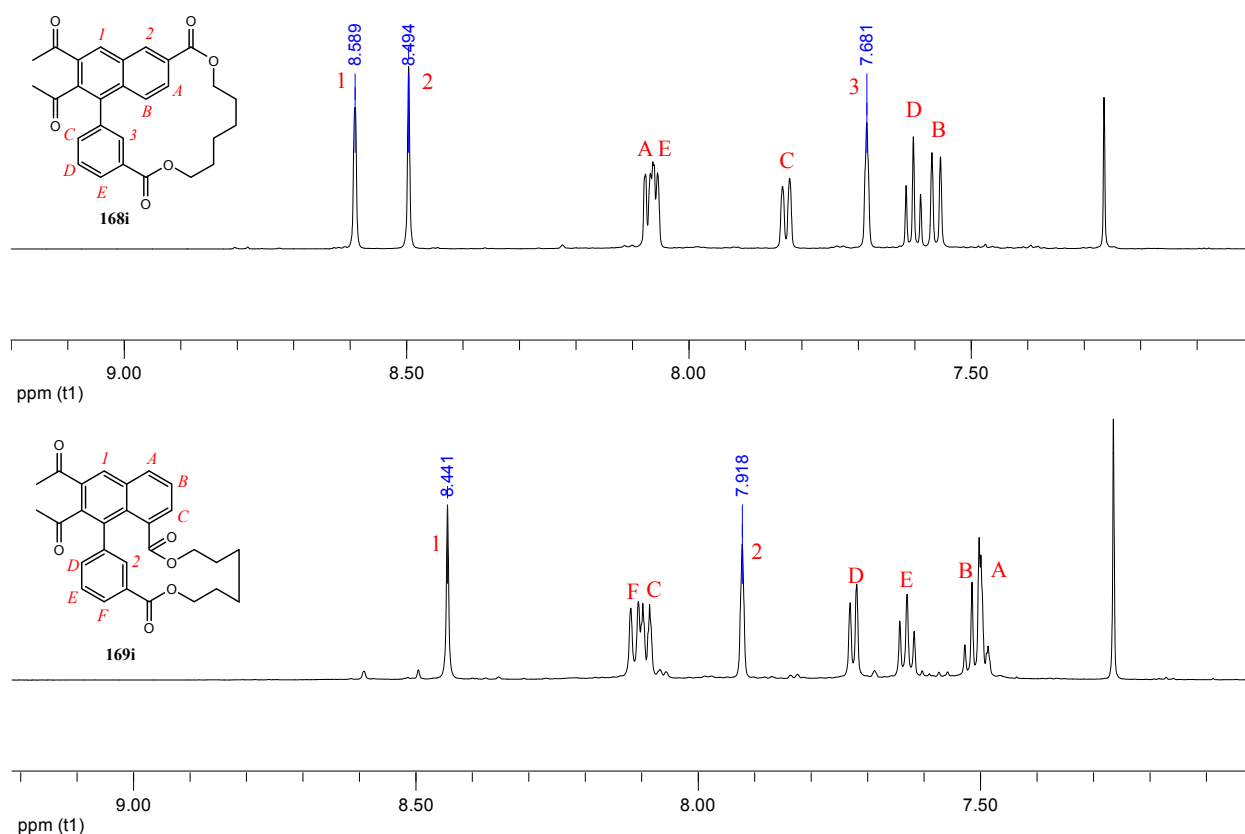


Abb. 74: Zuordnung der $^1\text{H-NMR}$ -Signale im Bereich der aromatischen Protonen zur Unterscheidung der isomeren Naphthalenophane **168i** und **169i** (beide Proben wurden in CDCl_3 gemessen)

Auch die Signale der zu den Esterfunktionen benachbarten CH_2 -Gruppen der Hexylkette ergeben zwei ganz verschiedene Signalmuster, wie in Abb. 75 dargestellt wird. Fallen die Signale der einzelnen Protonen im Spektrum des (1,6)Naphthalens zum Teil zusammen, so gibt im Spektrum des (1,8)Naphthalenophanes jedes dieser Protonen ein separiertes Signal. Ursache sind Anisotropieeffekte, die durch die Rigidität der Kette in den (1,8)Naphthalenophanen hervorgerufen werden, da sie durch die sterischen und elektronischen Wechselwirkungen mit der Aryleinheit nicht frei beweglich ist und so die physikalische Umgebung der einzelnen Protonen sehr unterschiedlich wird, was zu stark aufgespaltenen Signalen führt. In den (1,6)Naphthalenophanen können sich die CH_2 -Gruppen noch ein wenig um ihre Bindung bewegen, wodurch ihre physikalische Umgebung ähnlich wird und so das Zusammenfallen der ^1H -Signale im Spektrum verursacht [Abb. 75].

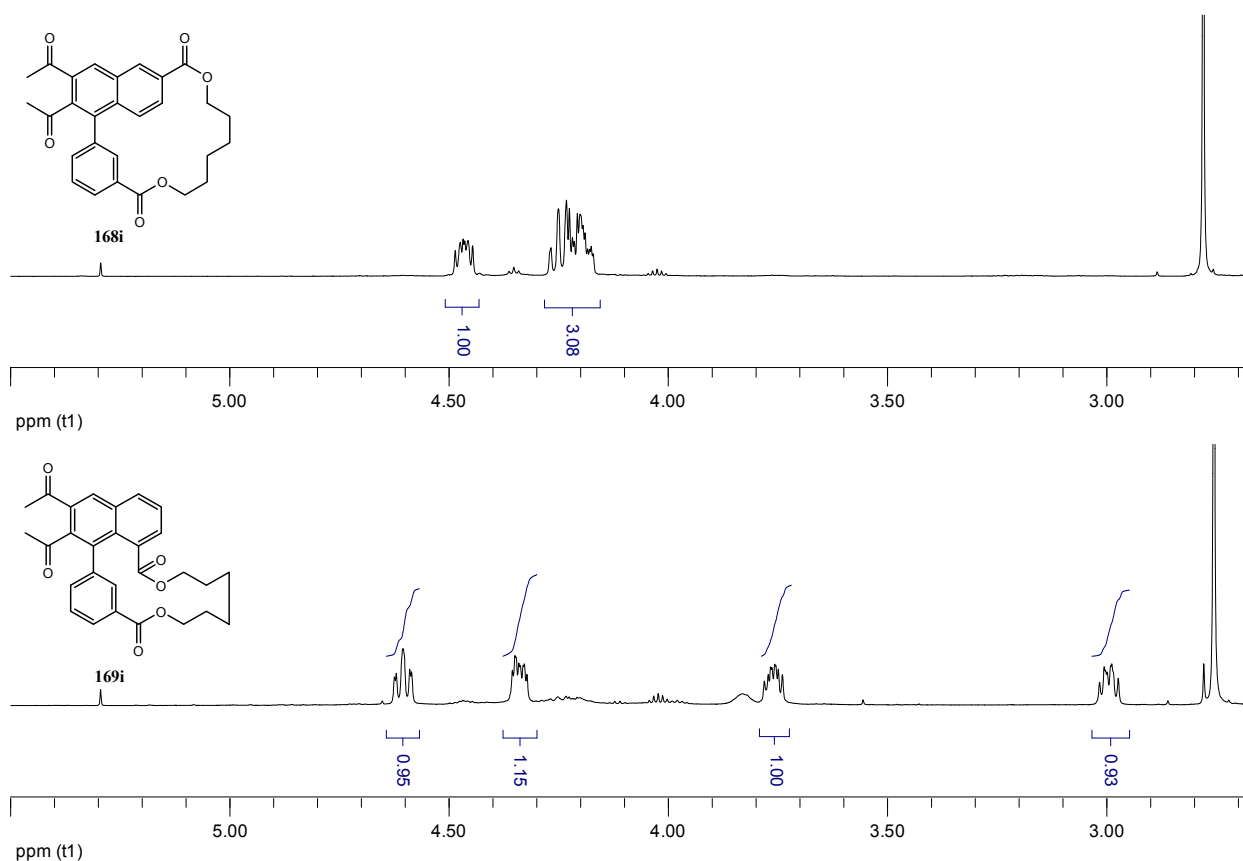


Abb. 75: Vergleich der Signale der CH_2O -Gruppen zur Unterscheidung der Isomere **168i** und **169i**

Mit den $^1\text{H-}^1\text{H-Cosy-Experimenten}$ ⁷⁹ konnten die Verknüpfungen der Kette mit den Naphthalengerüsten bestätigt werden. Mit solchen Experimenten können skalare Kopplungen zwischen benachbarten Protonen beobachtet werden und helfen, die Signale aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum besser zu zuordnen. In Abb. 76 werden die Kopplungen der Protonensignale im aromatischen Bereich dargestellt.

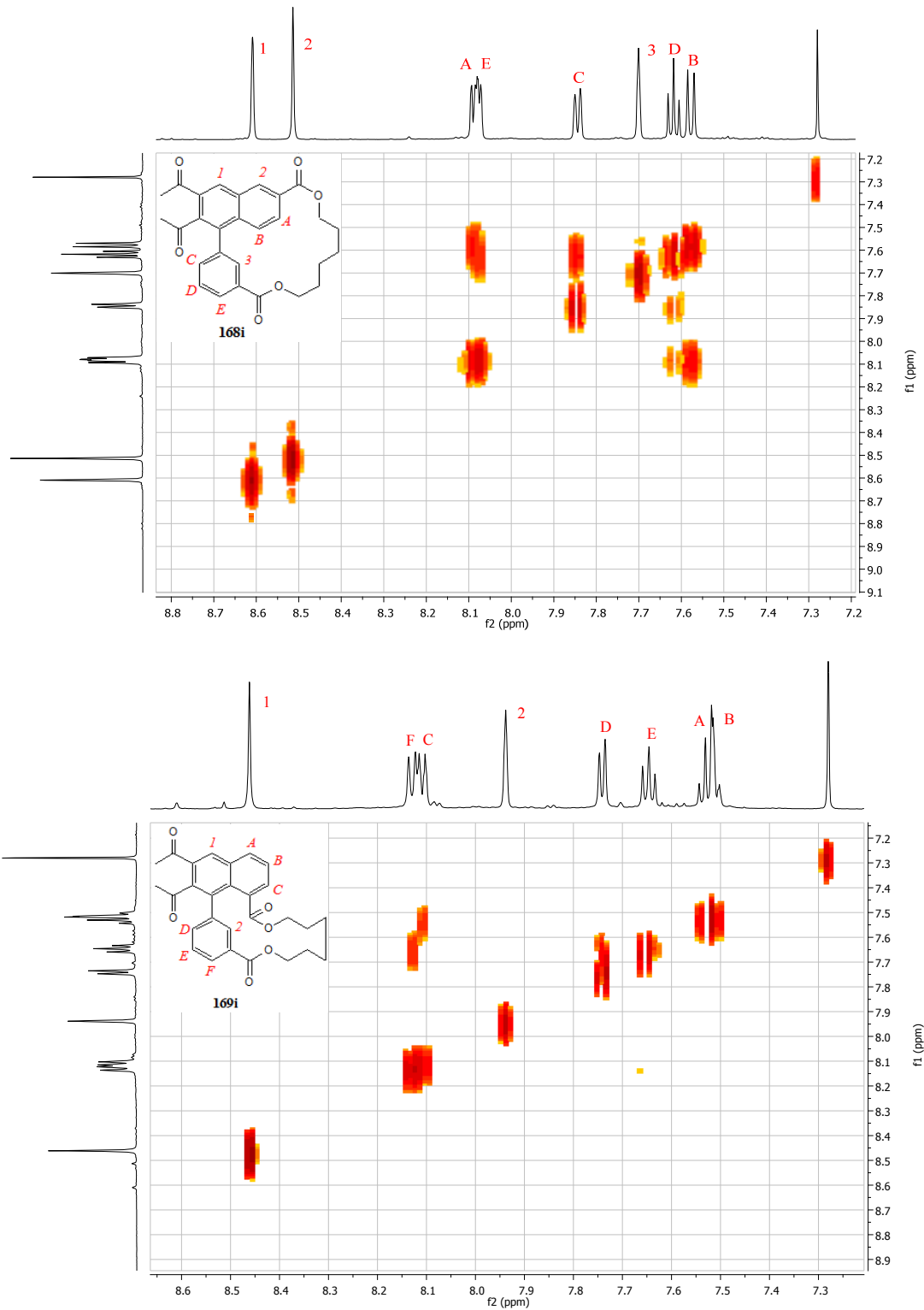


Abb. 76: ^1H - ^1H -COSY-Spektren für die Zuordnung der Protonen im aromatischen Bereich der NMR-Spektren von **168i** und **169i**

6.1.6 Die physikalischen Eigenschaften der (1,6) und (1,8)Naphthalenophane **168h-k** und **169h-k**

In diesem Kapitel sollen die Rotationstabilität und die Phosphoreszenzeigenschaften der (1,6) und (1,8)Naphthalenophane näher beleuchtet werden. Gerade die Kenntnis über die Höhe der Rotationsbarriere könnte für spätere Anwendungen von großer Bedeutung sein. Zum Beispiel für den Einsatz als Liganden für Katalysatoren in asymmetrischen Synthesen ist es wichtig zu wissen, unter welchen Bedingungen die eingesetzten Enantiomere konfigurationsstabil sind und ab wann sie sich ineinander umwandeln.

6.1.6.1 Bestimmung der Rotationsstabilität der (1,6) und (1,8)Naphthalenophane **168h-k** und **169h-k**

Wie bei den (1,5)Naphthalenophanen **167** entstehen auch bei der Bildung der (1,6) und (1,8)Naphthalenophane **168/169** immer Enantiomere, die sich in der Konfiguration der Biarylachse unterscheiden.

Nach Bringmann sind Biarylachsen rotationstabil, wenn sich mindestens drei große Reste in *ortho*-Position zu ihnen befinden. Die (1,6) und (1,8)Naphthalenophane **168/169** besitzen aber nur zwei Reste in *ortho*-Position zur Biarylachse. Der dritte Rest ist *meta*-substituiert und damit stellt sich die Frage, wie rotationsstabil diese Verbindungen sind und ob die Kettenlänge diese Eigenschaft zusätzlich beeinflusst.¹⁰

Für die Untersuchung der Rotationstabilität wurden von **168h-k** und **169h-k** die Enantiomere auf der chiralen HPLC getrennt und dynamische HPLC-Experimente (DHPLC) wie in Kapitel 7.1.4.1 durchgeführt.

Eine weitere Methode um die Rotationstabilität von Biarylachsen zu bestimmen, sind dynamische ¹H-NMR-Experimente (DNMR)⁸⁰

6.1.6.2 Die dynamische NMR (DNMR)

Die dynamische NMR ist eine Methode zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen, Konformations- oder Konfigurationsänderungen.⁸⁰ Zur Bestimmung der Aktivierungsbarrieren solcher Prozesse werden NMR-Experimente temperaturabhängig durchgeführt. Die Voraussetzung für eine solche Untersuchung ist, dass die Prozesse im Zeitfenster der NMR stattfinden und sich die Umgebung der beobachteten Protonen während des NMR-Experimentes

ändert. Ist die Geschwindigkeitskonstante k_c des Prozesses im Bezug zur NMR-Zeitskala klein, also $k_{E1/E2} \ll \Delta\nu$ ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$), so erzeugt jeder ^1H -Kern, aufgrund der unterschiedlichen physikalischen Umgebung ein scharfes Signal mit Resonanzfrequenzen ν_1 und ν_2 . Mit Erhöhung der Temperatur wird auch der Prozess beschleunigt, die Signale der ^1H -Kerne verbreitern sich und überlappen zunehmend. Ist $k_{E1/E2} \approx \Delta\nu$ ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$), so ist die Geschwindigkeit des Prozesses genauso groß wie das Zeitfenster des NMR-Experiments und es tritt Koaleszenz ein. Die Signale der ^1H -Kerne werden als ein breites Signal abgebildet. Die Temperatur an diesem Punkt ist die Koaleszenztemperatur T_c , mit der die Aktivierungsbarriere für den zu untersuchenden Prozess bestimmt wird. Wird die Temperatur weiter erhöht und wird der Prozess schneller als das NMR-Zeitfenster ($k_{E1/E2} \gg \Delta\nu$), so wird das breite Signal schmaler, bis nur noch ein scharfes Signal zu beobachten ist, dessen Resonanzfrequenz ν_m aus den Resonanzfrequenzen ν_1 und ν_2 gemittelt ist ($\nu_m = (\nu_1 + \nu_2)/2$) [Abb. 77].⁸¹

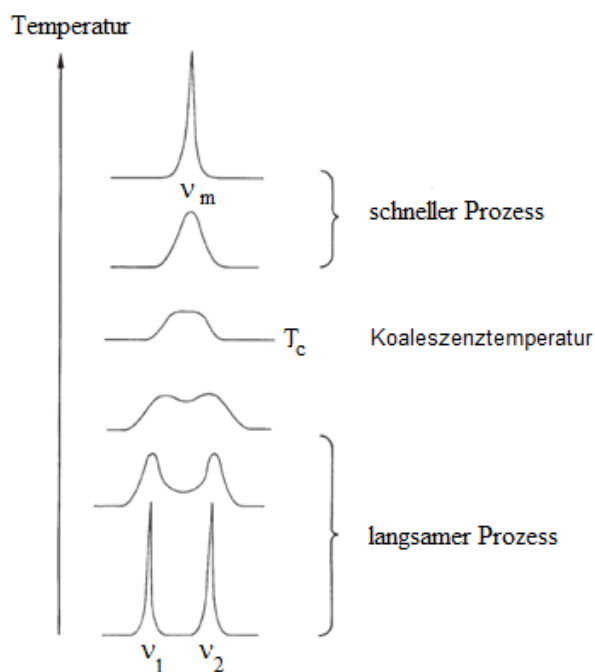


Abb. 77: Schematische Darstellung der NMR-Signale zweier Protonen, bei Umwandlungsprozessen zweier Isomere mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten^{81b}

Mit der Koaleszenztemperatur kann die Geschwindigkeitskonstante $k_{E1/E2}$ für die Racemisierung berechnet werden. Hierbei gilt für Signale nicht miteinander koppelnder Kerne:^{81b}

$$k_{E1/E2} = \frac{\pi \Delta\nu}{\sqrt{2}}$$

Formel 1: Berechnung von $k_{E1/E2}$ mit Signalen nicht miteinander koppelnder Kerne

Dabei werden zur Berechnung von $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ die Werte des langsamen Prozesses verwendet. Werden Signale zweier koppelnder Kerne zur Berechnung von k_c verwendet, so hängt dieses zusätzlich von der Kopplungskonstante J_{12} der beiden Kerne ab:^{81b}

$$k_{E1/E2} = \frac{\pi\sqrt{\Delta\nu^2 + 6J_{12}^2}}{\sqrt{2}}$$

Formel 2: Berechnung von $k_{E1/E2}$ mit Signalen miteinander koppelnder Kerne

Durch das Einsetzen von $k_{E1/E2}$ in die Eyring-Gleichung kann die Rotationsbarriere E_{Rot} bestimmt werden.^{81b}

$$E_{Rot} = RT_c \left[\ln \left(\frac{k_B T_c}{h} \right) - \ln k_{E1/E2} \right]$$

Formel 3: Berechnung der Rotationsenergie mit Hilfe der Eyring-Gleichung

6.1.6.3 Die Rotationsstabilität der (1,6)Naphthalenophane 168h-k

In Abb. 78 werden die bei 20°C gemessenen HPLC-Chromatogramme der (1,6)Naphthalenophane **168h-k** in Abhängigkeit von der Kettenlänge gezeigt.

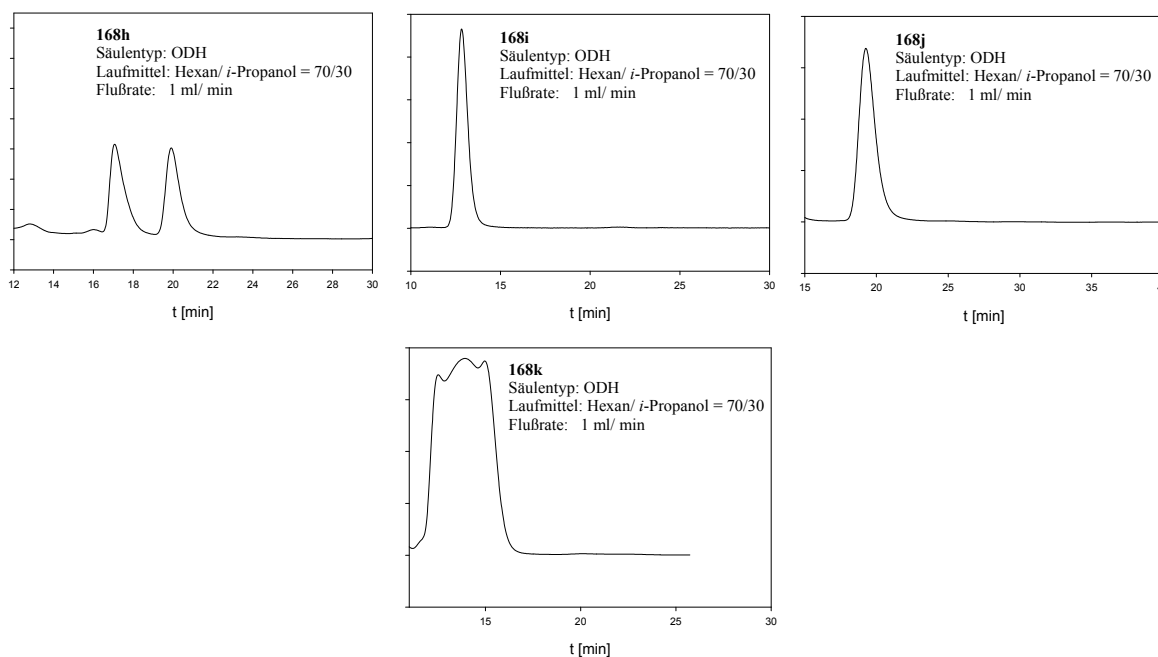


Abb. 78: Chromatographische Enantiomerentrennung der (1,6)Naphthalenophane **168h-k**

Anhand der Chromatogramme wird sichtbar, dass sich die Enantiomere von **168h** bei Raumtemperatur sauber über die chirale HPLC trennen lassen, die von **168i** und **168j** dagegen nicht. Ihre Chromatogramme zeigen einen Peak für beide Enantiomere, was bedeuten kann, dass sie sich bei Raumtemperatur nicht trennen lassen. Das Chromatogramm von **168k** zeigt einen stark verbreiterten Peak. Dies könnte bedeuten, dass der Umwandlungsprozess der beiden Enantiomere **168k** ein wenig schneller ist als der Trennprozess auf der Säule. Wenn sich Enantiomere aufgrund ihrer Rotationsinstabilität bei Raumtemperatur nicht trennen lassen, so kann eine Plateaubildung erreicht werden, wenn der Umwandlungsprozess durch Abkühlen verlangsamt wird. Durch das Kühlen der ODH-Säule auf 9.7 °C bildete sich bei der Trennung von **168k** ein Plateau zwischen den beiden Enantiomeren aus [Abb. 79]. Anhand der Daten aus diesem Chromatogramm konnte wie in Kapitel 6.1.4.1 beschrieben, eine Rotationsbarriere von 20.4 kcal bestimmt werden. Die Chromatogramme der (1,6)Naphthalenophane **168i** und **168j** zeigen auch beim Kühlen der ODH auf 6 °C nur einen scharfen Peak für beide Enantiomere.

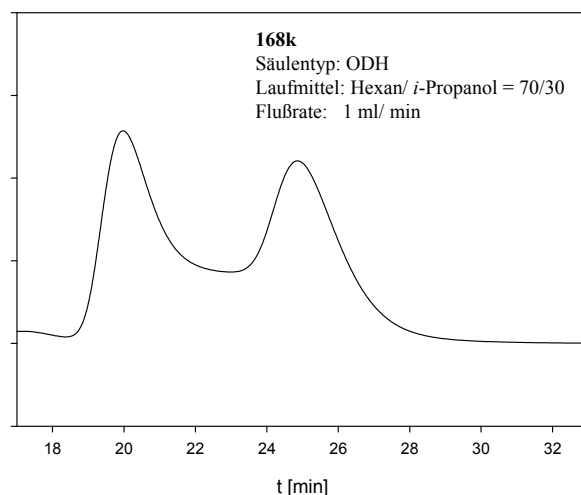


Abb. 79: Plateaubildung bei der Trennung der Enantiomere von **168k**

Eine weitere Möglichkeit, eine Plateaubildung zur Bestimmung der Barriere zu erreichen, ist es den Lauf auf der Säule durch ein polareres Laufmittel zu beschleunigen. Für **168j** wurde das Experiment mit einem Laufmittelgemisch von Hexan/Isopropanol= 60/40 bei 7 °C ohne Erfolg wiederholt. Bei dem (1,6)Naphthalenophan **168h** wurde durch Erwärmen versucht, ein Plateau zu erzeugen, doch es zeigte sich, dass dessen Enantiomere auch bei 50 °C rotationsstabil sind. Weitere Änderungen der Chromatographiebedingungen für **168h** und **168j** waren aufgrund der technischen Bedingungen nicht möglich.

Zur Bestimmung von Rotationsbarrieren von Biarylen, deren Enantiomere sich nicht auf der Säule trennen lassen, kann die in Kapitel 6.1.6.2 beschriebene DNMR genutzt werden. Dazu werden die NMR Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Abb. 80 bildet die Spektren von **168i** mit steigender Temperatur ab. Sie zeigen, wie sich die Signale der zur Carboxylgruppe benachbarten CH₂-Gruppen, mit steigender Temperatur verbreitern und bei 418 K der Koaleszenztemperatur ein breites Signal bilden. Die Daten der CH₂-Gruppe, deren Signale blau umrahmt sind, wurden für die Bestimmung der Rotationsbarriere herangezogen. Es ergibt sich, unter Verwendung der Formeln 1 und 3, eine Aktivierungsenergie von 20.6 kcal/ mol.

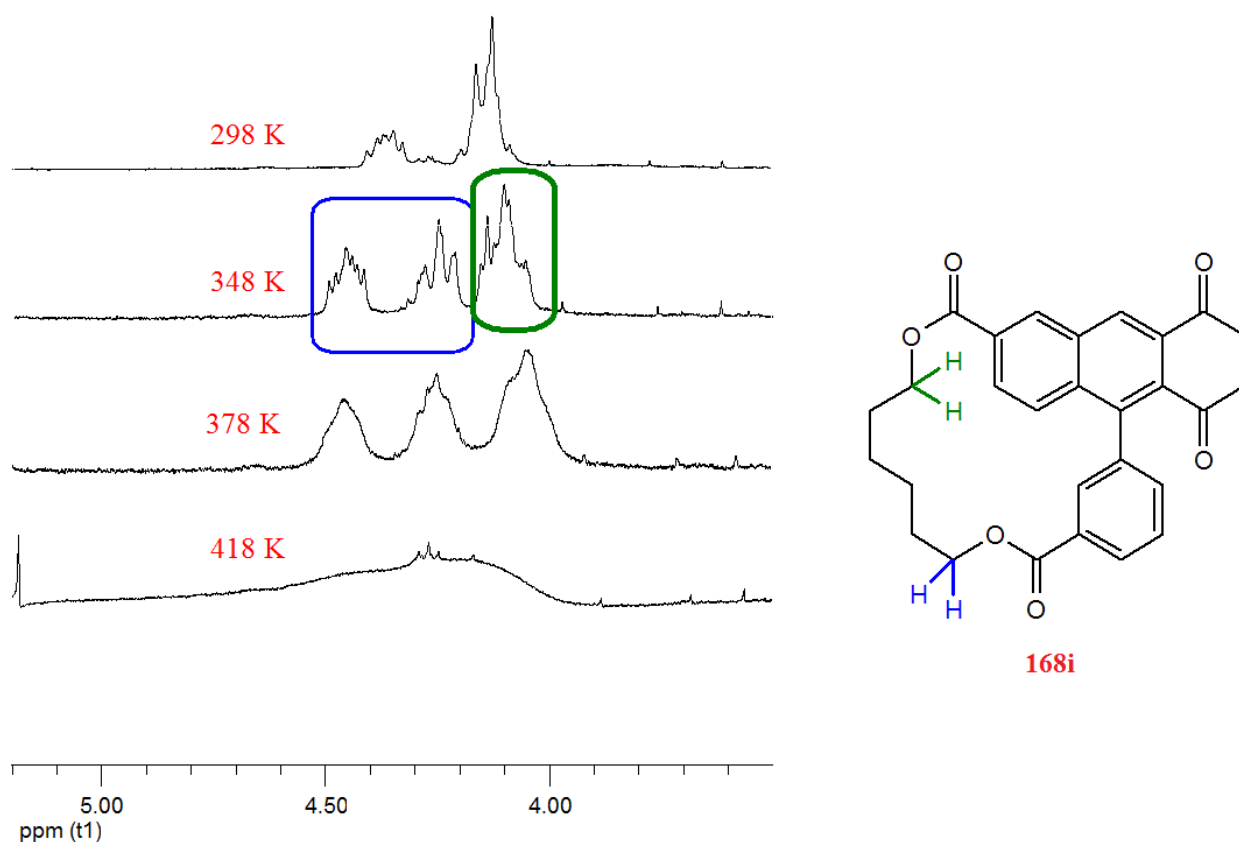


Abb. 80: Spektren der dynamischen NMR vom (1,6)-Naphthalenophan **168i**

Die Spektren der DNMR von **168j** werden in Abb. 81 gezeigt. Wie bei **168i** werden die Signale der zu den Carboxylgruppen benachbarten CH₂-Gruppen beobachtet. Die Koaleszenztemperatur von **168j** wird bei 393 K erreicht. Die Rotationsbarriere wird mit Hilfe der Formeln 2 und 3 berechnet und beträgt 19.6 kcal/mol.

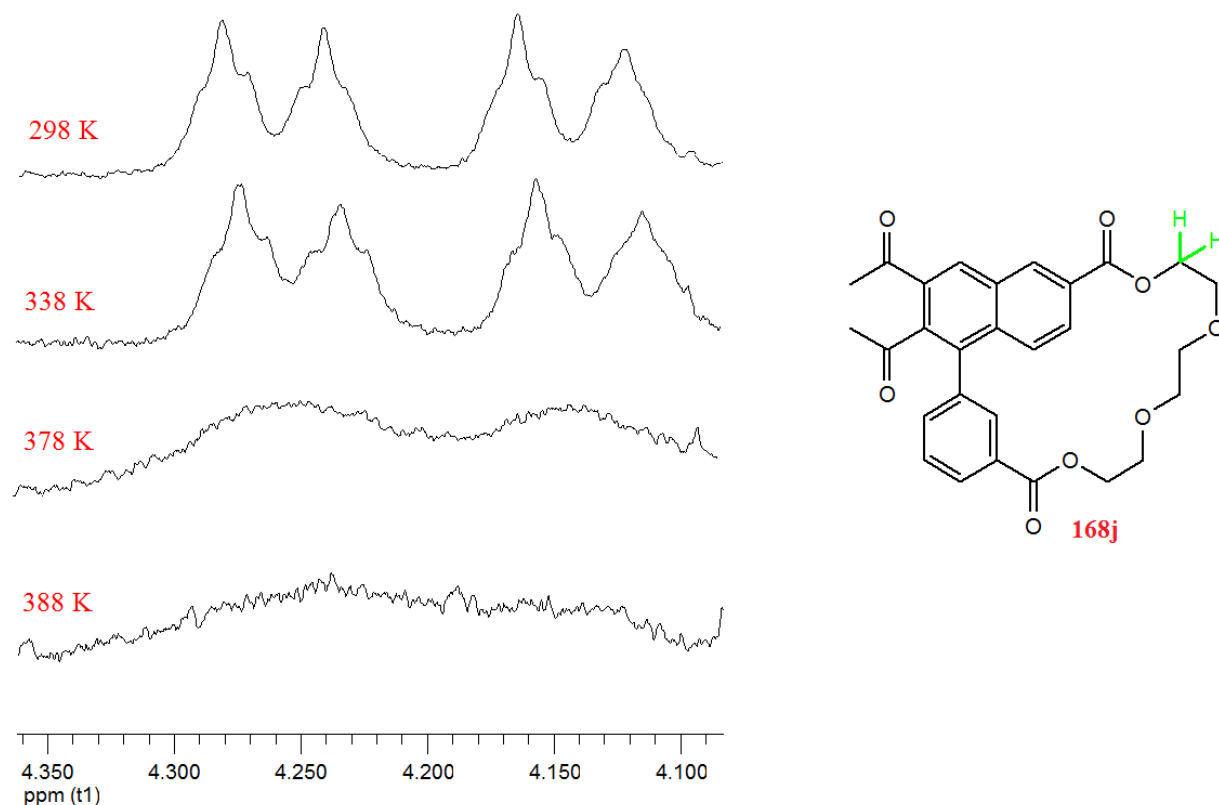


Abb. 81: Spektren der dynamischen NMR vom (1,6)-Naphthalenophan **168j**

Die Tabelle 8 fasst die Rotationsenergien der (1,6)-Naphthalenophane **168h-k** zusammen. Es zeigt sich, dass die Rotationsbarriere mit steigender Kettenlänge k kleiner wird. Die Rotationsbarriere von **168j** ist aber trotz kürzerer Kette k kleiner als die von **168k**. Die Ursache dafür liegt in den sterischen Wechselwirkungen der Protonen der Kette, die in **168j** viel kleiner sind, da die Protonen der Kette durch Ethergruppen separiert werden.

(1,6)-Naphthalenophan	E_{Rot}	
	DHPLC (kcal/mol)	DNMR (kcal/mol)
168h	-	-
168i	-	20.6
168j	-	19.6
168k	20.4	-

Tab. 8: Tabellarische Darstellung der durch die DHPLC und DNMR bestimmten Rotationsbarrieren E_{Rot} der (1,6)-Naphthalenophane **168h-k**

6.1.6.4 Die Rotationsstabilität der (1,8)Naphthalenophane **169h-k**

Die abgebildeten Chromatogramme der (1,8)Naphthalenophane **169h-k** zeigen ein anderes Bild. Die Rotationshinderung steigt mit längerer Kette. Grund ist die größer werdende sterische Wechselwirkung der Kette mit dem Arylbaustein, die eine Drehung um die Achse immer mehr verhindert. Zeigen die Chromatogramme der kleinsten Ringe **169h** und **169i** keine Trennung ihrer Enantiomere, so können die größeren **169j** und **169k** getrennt werden, wobei sich zwischen den Peakmaxima ein Plateau ausgebildet hat, an dem die Rotationsbarriere bestimmt werden kann [Abb. 82]. **169j** besitzt eine Rotationsbarriere von 21.5 kcal/mol und **169k** eine von 22.5 kcal/mol.

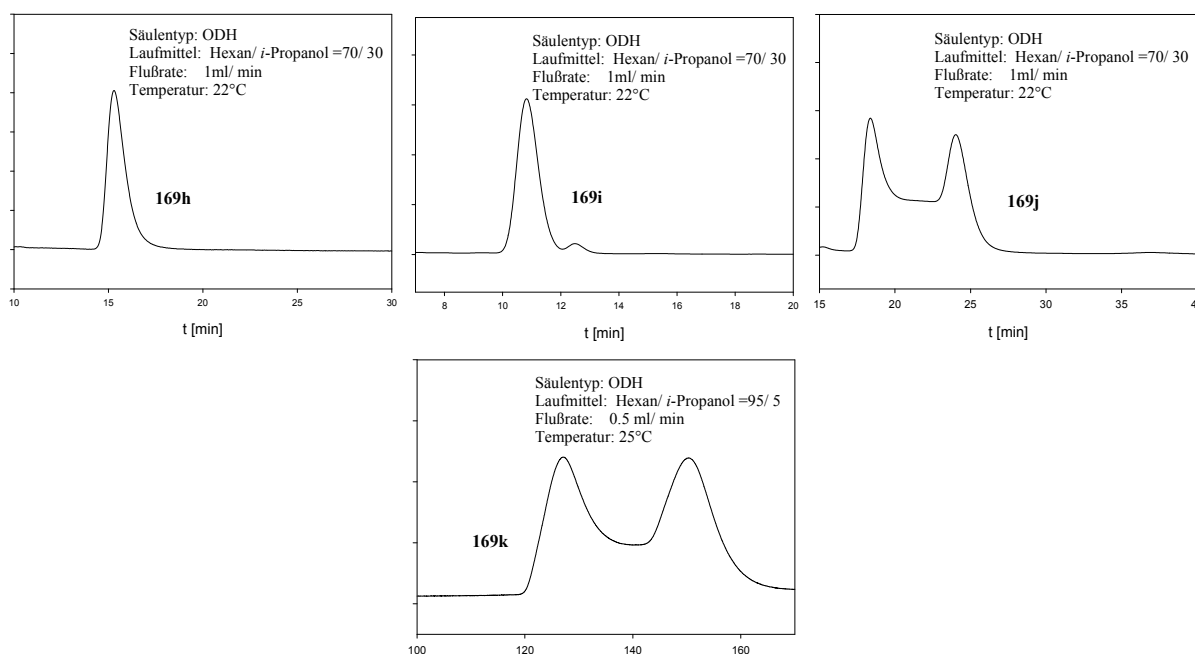


Abb. 82: Die HPLC-Chromatogramme der (1,8)Naphthalenophane **169h-k** bei RT

Mit dem Naphthalenophan **169i** wurde das HPLC-Experiment bei 4 °C wiederholt. Es zeigt sich, dass der Peak stark verbreitert ist [Abb. 83]. Der experimentelle Aufbau lässt ein weiteres Abkühlen während des HPLC-Experiments nicht zu, so dass ein Experiment bei Temperaturen unter 4 °C nicht durchgeführt werden konnte.

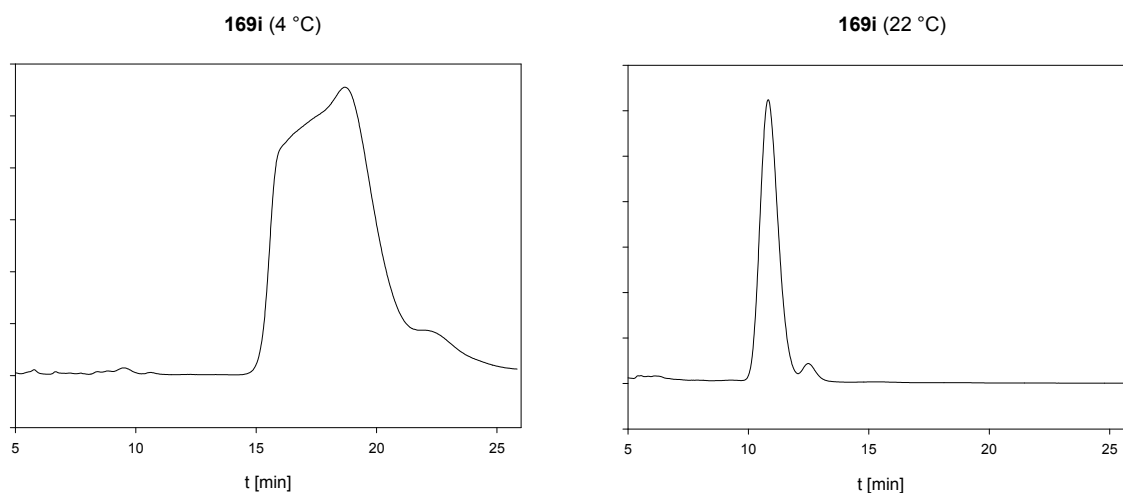


Abb. 83: Gegenüberstellung der Chromatogramme von **169i** bei 4 °C und 22 °C

Da die Rotationsbarriere von **169i**, wie das DHPLC-Experiment gezeigt hat, zu klein ist, um sie chromatographisch zu bestimmen, wurde die DNMR als zweite Methode verwendet. Hier wurden die ^1H -NMR-Spektren von **169i** bei Temperaturen zwischen 295 K und 418 K gemessen [Abb. 84]. Die beobachteten Signale entstehen durch die rot markierten Protonen in der Strukturformel von **169i**.

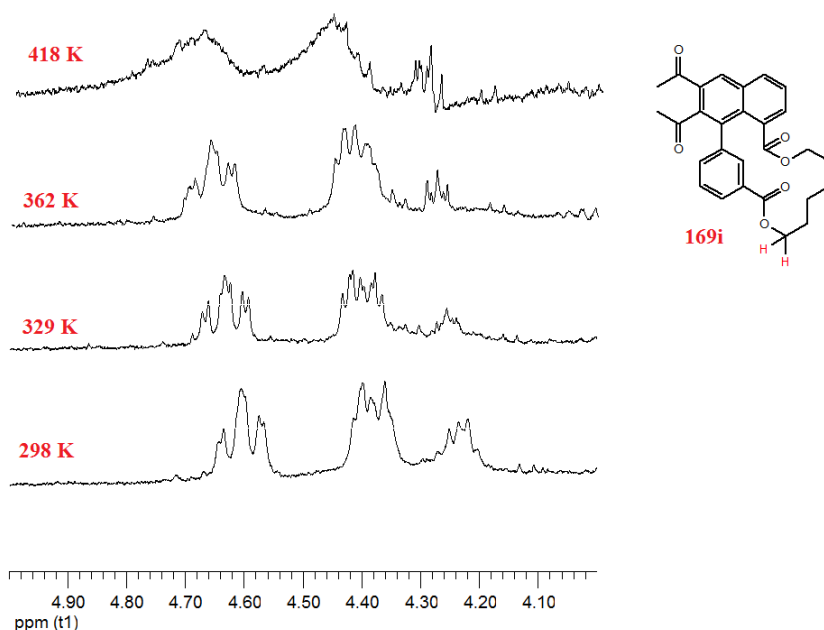


Abb. 84: Spektren der DNMR des (1,8)Naphthalenophans **169i**

Es zeigt sich, dass der Koaleszenzpunkt mit der NMR nicht erreicht werden kann, und so die genaue Berechnung der Rotationsbarriere auch mit diesem Experiment nicht möglich ist. Anhand des Spektrums bei 418 K zeigt sich aber auch, dass die Koaleszenztemperatur knapp

darüber liegen muss, da dort die beiden Signale der beiden Protonen schon sehr stark ineinander übergehen. Wird die Koaleszenztemperatur mit 430 K abgeschätzt, so erhält man eine Rotationsbarriere von ≈ 20 kcal/mol. Dieser Wert liegt sowohl im Grenzbereich der DHPLC als auch in dem der DNMR.

Tabelle 9 zeigt die experimentell bestimmten Rotationsbarrieren der (1,8)Naphthalenophane.

(1,8)Naphthalenophan	E_{Rot} DHPLC (kcal/mol)	E_{Rot} DNMR (kcal/mol)
169h		
169i	< 20.4	≈ 20
169j	21.5	
169k	22.5	

Tab. 9: Rotationsenergien E_{Rot} der (1,8)Naphthalenophane **169i-k**

6.1.6.5 Die Phosphoreszenzeigenschaften der (1,6)Naphthalenophane **168h-k**

Wie die (1,5)Naphthalenophane **167a-f, m-p** zeigen auch die (1,6)Naphthalenophane **168h-k** im eingefrorenen Zustand (77 K) Phosphoreszenz. Spektren dieser Naphthalenophane sind in Abb. 85 abgebildet. Die Werte in der Tabelle 10 zeigen, dass die Triplettenergie mit der Ringgröße steigt, was durch die Verringerung der Ringspannung verursacht wird, wodurch die π -Elektronen des Naphthalengerüsts durch die Verringerung der Verbiegung besser überlappen und so der Triplettzustand destabilisiert wird. Nur die Triplettenergie von **168j** fügt sich nicht in das Bild ein, da diese kleiner ist als von **168h**.

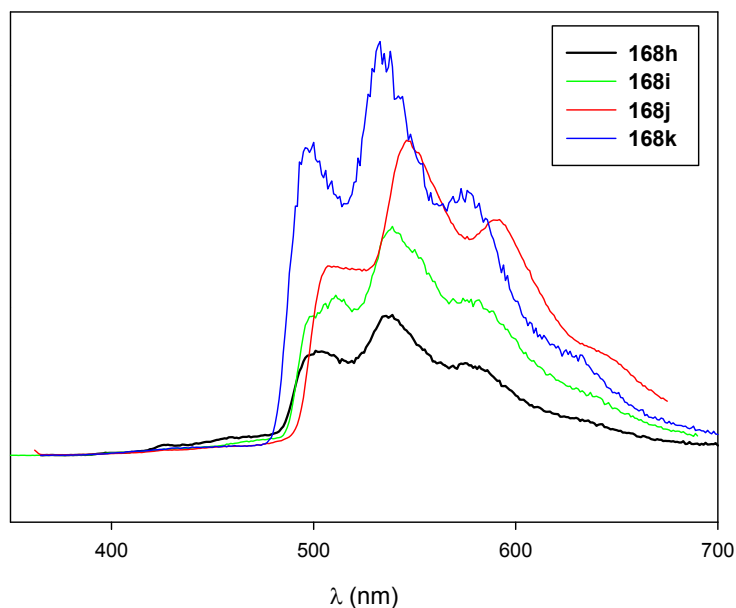


Abb. 85: Phosphoreszenzspektren der Naphthalenophane **168h-k**

(1,6) Naphthalenophan	0-0- Übergang (nm)	Triplettenenergie (kcal/ mol)
168h	501	56,99
168i	500	57.10
168j	507	56.31
168k	496	57.56

Tab. 10: Triplettenenergien und 0-0-Übergänge der Naphthalenophane **168h-k**

6.1.6.6 Die Phosphoreszenzeigenschaften der (1,8)Naphthalenophane **169h-k**

Bei den (1,8)Naphthalenophanen zeigt die Tabelle 11 und Abb. 86, dass der kleinste Ring **169h** die höchste Triplettenenergie besitzt und damit dessen Naphthalengerüst am geringsten durch die Kette verbogen wird. Doch an den geringen Unterschieden in den Triplettenenergien zeigt sich auch, dass bei diesem Naphthalenophantyp die Kettenlänge keinen Einfluss auf die Stabilität des Tripletzustandes besitzt.

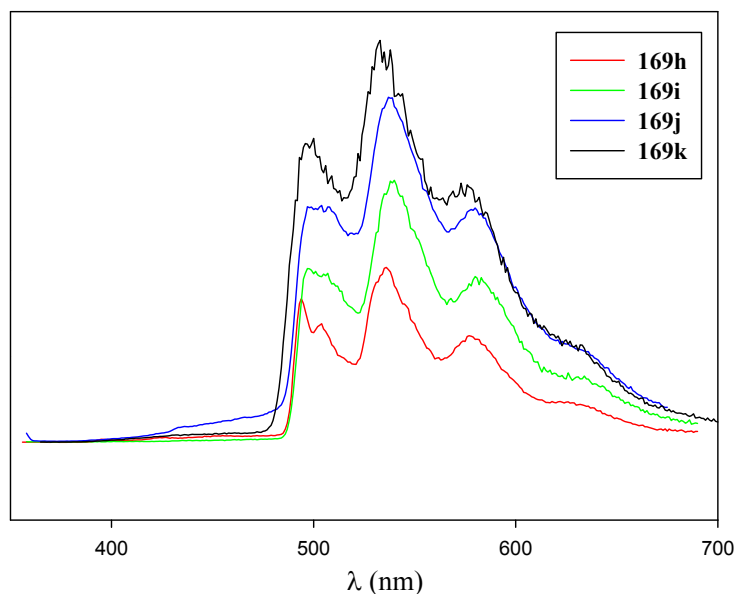


Abb. 86: Phosphoreszenzspektren der Naphthalenophane **169k-h**

(1,8) Naphthalenophan	0-0- Übergang [nm]	Triplettenenergie [kcal]
169h	494	57.79
169i	497	57.45
169j	497	57.45
169k	496	57.56

Tab. 11: Triplettenenergien und 0-0-Übergänge der Naphthalenophane **169h-k**

6.1.6.7 Zusammenhang zwischen der Verbiegungsenergie des Naphthalengerüsts bei Naphthalenophanen und deren geometrischen Daten

Die Kapitel über die Rotationstabilität und Phosphoreszenzeigenschaften der (1,5), (1,6) und (1,8) Naphthalenophane haben gezeigt, dass diese von der Ringspannung abhängen. Beide Eigenschaften sind aber von unterschiedlichen Teilringspannungen abhängig. Die Phosphoreszenz wird von der Verbiegungsenergie des Naphthalengerüsts, jedoch wird die Höhe der Rotationsbarriere sowohl durch die Verbiegungsenergie als auch durch die sterischen Wechselwirkungen innerhalb der Kette beeinflusst. Die Verbiegungsenergie der (1,6) und (1,8)Naphthalenophane wurde mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen, wie die der

(1,5)Naphthalenophane (Kapitel 6.1.3.2), ermittelt. In Tab. 6 werden die berechneten Ringspannungen und die Verbiegungsenergien E_{ND} der (1,5)Naphthalenophane wiedergegeben. Es zeigt sich, dass die Naphthalenophane **167m** und **167n** mit langer Kette und vielen CH_2 -Gruppen eine nicht unerhebliche Ringspannung von 7-8 kcal/mol besitzen, der Anteil der Verbiegungsenergie aber sehr klein ist. Die Naphthalenophane mit kurzen Ketten besitzen dagegen einen hohen Anteil an Verbiegungsenergie E_{ND} . Die Stärke der Verbiegung zeigt sich nicht nur in deren Energie E_{ND} sondern auch in den geometrischen Daten, wie dem mittleren Diederwinkel δ_c und der Dicke D_N . Im Naphthalen betragen diese Winkel 180° . Wird jedoch das Naphthalengerüst durch eine Kette überbrückt, so wird dieses Gerüst verbogen. Die Diederwinkel verkleinern sich mit der Stärke der Verbiegung und somit auch der mittlere Diederwinkel δ_c . Durch die Verkleinerung der Diederwinkel vergrößert sich die Dicke D_N des Naphthalengerüsts. Die beiden geometrischen Größen zur Beschreibung der Verbiegung des Naphthalengerüsts sind wie in Abb. 87 gezeigt definiert.

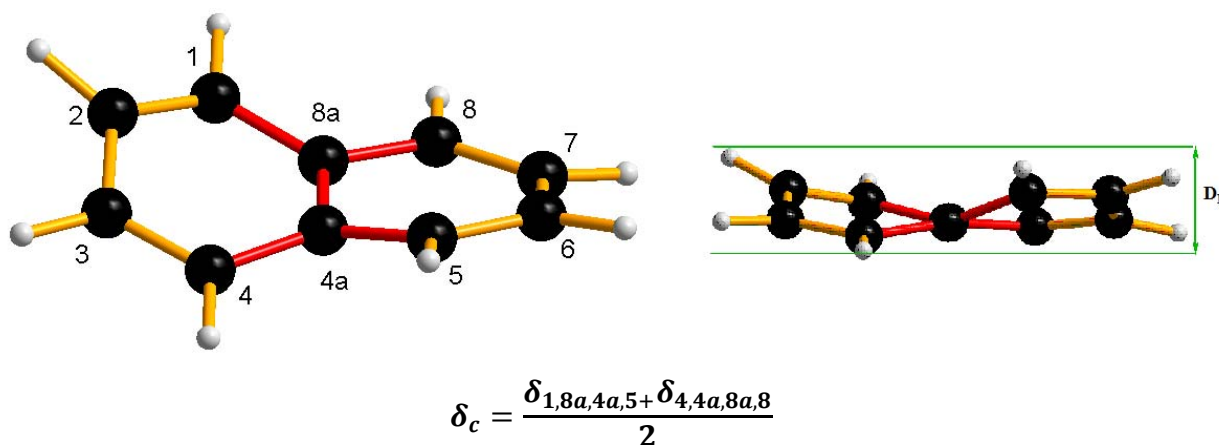


Abb. 87: Definition der Dicke D_N und des mittleren Diederwinkels δ_c

Tab. 12 zeigt, die Verbiegungsenergie E_{ND} , die mittleren Diederwinkel δ_c und die Dicke D_N der berechneten Strukturen der schon besprochenen (1,5), (1,6), (1,8) Naphthalenophanen **167a-f**, **m-p**, **168h-l**, **169h-l** und einer beliebigen Auswahl anderer Naphthalenophane die in Abb. 88 aufgeführt werden.

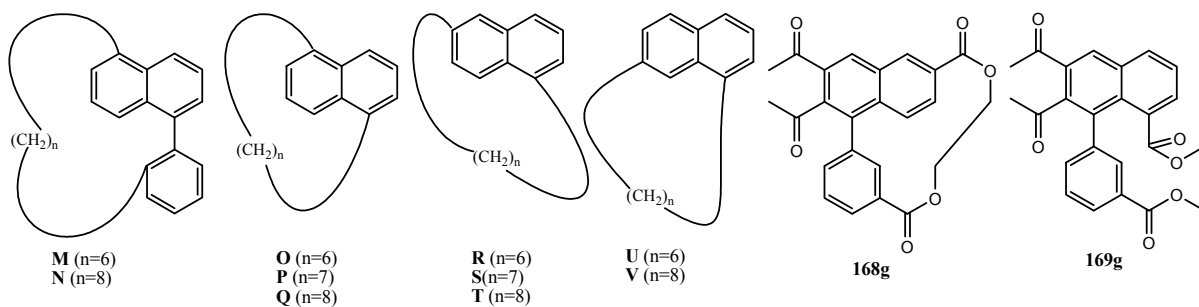


Abb. 88: Naphthalenophane deren Verbiegungsenergie zusätzlich zu denen der Naphthalenophane **167a-g**, **m, n**, **168h-k** und **169h-k** berechnet wurden

Naphthalenophan	k^a	E_{ND} [kcal/mol]	δ_c [grd]	D_N [Å°]
M	8	8.8	162.4	0.43
N	10	2.8	170.4	0.23
O	6	23.6	151.0	0.65
P	7	14.4	157.3	0.54
Q	8	7.7	163.7	0.41
167a	8	7.9	164.2	0.39
167b	10	3.0	169.8	0.24
167c	10	2.4	172.7	0.19
167d	12	1.0	177.0	0.07
167e	12	1.1	177.2	0.07
167f	14	1.1	178.3	0.04
167m	15	1.0	179.6	0.02
167n	16	1.0	179.2	0.02
R	6	21.9	154.9	0.69
S	7	7.2	165.7	0.39
T	8	12.3	161.1	0.53
168g	9	17.4	156.9	0.64
168h	11	8.7	163.7	0.46
168i	13	4.4	168.9	0.31
168j	15	1.4	176.4	0.10
168k	16	1.1	179.1	0.02
169g	9	2.5	176.3	0.11
169h	11	2.5	176.4	0.11
169i	13	2.3	176.1	0.11
U	6	6.1	171.5	0.30
V	8	1.5	176.1	0.12

Tab. 12: Tabellarische Darstellung der Abhängigkeit der mittleren Diederwinkel δ_c , der Dicke D_N und der Verbiegungsenergie E_{ND} von der Kettenlänge k (^aAnzahl der Atome der überbrückenden Kette)

Die Daten in der Tabelle 12 zeigen, dass der mittlere Diederwinkel δ_c kleiner und die Dicke D_N größer wird, je höher die Verbiegungsenergie E_{ND} wird. In Abb. 89 sind die Zusammenhänge zwischen der Verbiegungsenergie und dem mittleren Diederwinkel δ_c und zwischen der Verbiegungsenergie und der Dicke D_N dargestellt.

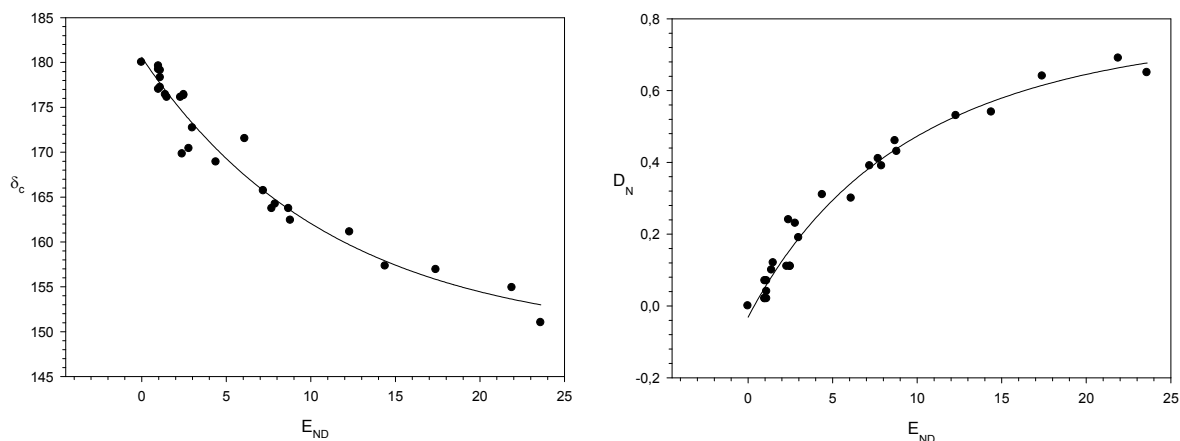


Abb. 89: Graphische Darstellung der Abhängigkeit des mittleren Diederwinkels δ_c und der Dicke D_N von der Verbiegungsenergie E_{ND}

Tabelle 12 zeigt aber auch, dass die Stärke der Verbiegung E_{ND} von den Verknüpfungspunkten am Naphthalengerüst abhängt. So ist die Stärke der Verbiegung zum Beispiel bei den (1,5) und (1,6)Naphthalenophanen von der Länge k der Kette abhängig. Bei den (1,8)Naphthalenophanen bleibt die Verbiegungsenergie bei Änderung der Länge k fast konstant.

6.1.7 Vergleich der (1,5), (1,6) und (1,8)Naphthalenophane

Die Untersuchungen zu den Eigenschaften der (1,5), (1,6) und (1,8)Naphthalenophane zeigen, dass diese nicht nur von den Kettenlängen abhängig sind, sondern auch von den Verknüpfungspunkten der Kette am Naphthalengerüst.

Werden die Naphthalenophane **168** und **169** mit gleicher Kettenlänge verglichen so zeigt sich, dass diese das Naphthalengerüst unterschiedlich stark verformt. In Abb. 90 sind die Naphthalengerüste von **168h** und **169h** abgebildet. Es zeigt sich, dass das Gerüst des (1,6)Naphthalenophanes **168h** stark verbogen ist, das (1,8)Naphthalenophane **169h** dagegen nicht.

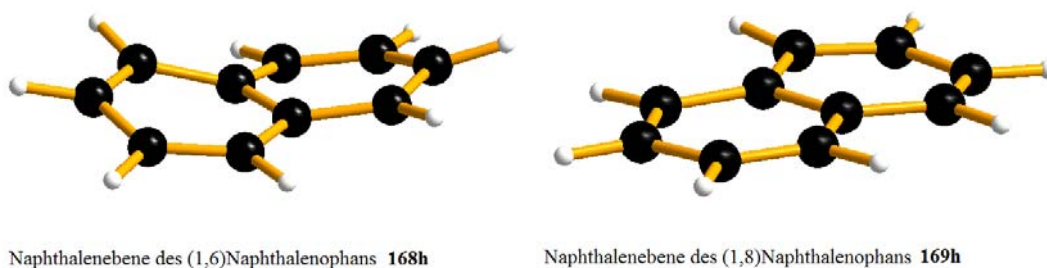


Abb. 90: Vergleich zweier Naphthalenophane mit gleicher Kettenlänge k , die das Naphthalenophangerüst unterschiedlich überbrückt

Die Stärke der Naphthalengerüstverformung spiegelt sich auch in den Phosphoreszenzen und damit in der Höhe der Triplettenergien wieder. So ist die Triplettenergie der (1,8)Naphthalenophane unabhängig von der Kettenlänge. Bei den (1,5) und (1,6)Naphthalenophanen steigt sie dagegen mit der Kettenlänge k , da mit zunehmenden k die Verformung abnimmt und somit der Triplettzustand instabiler wird [Abb. 91].

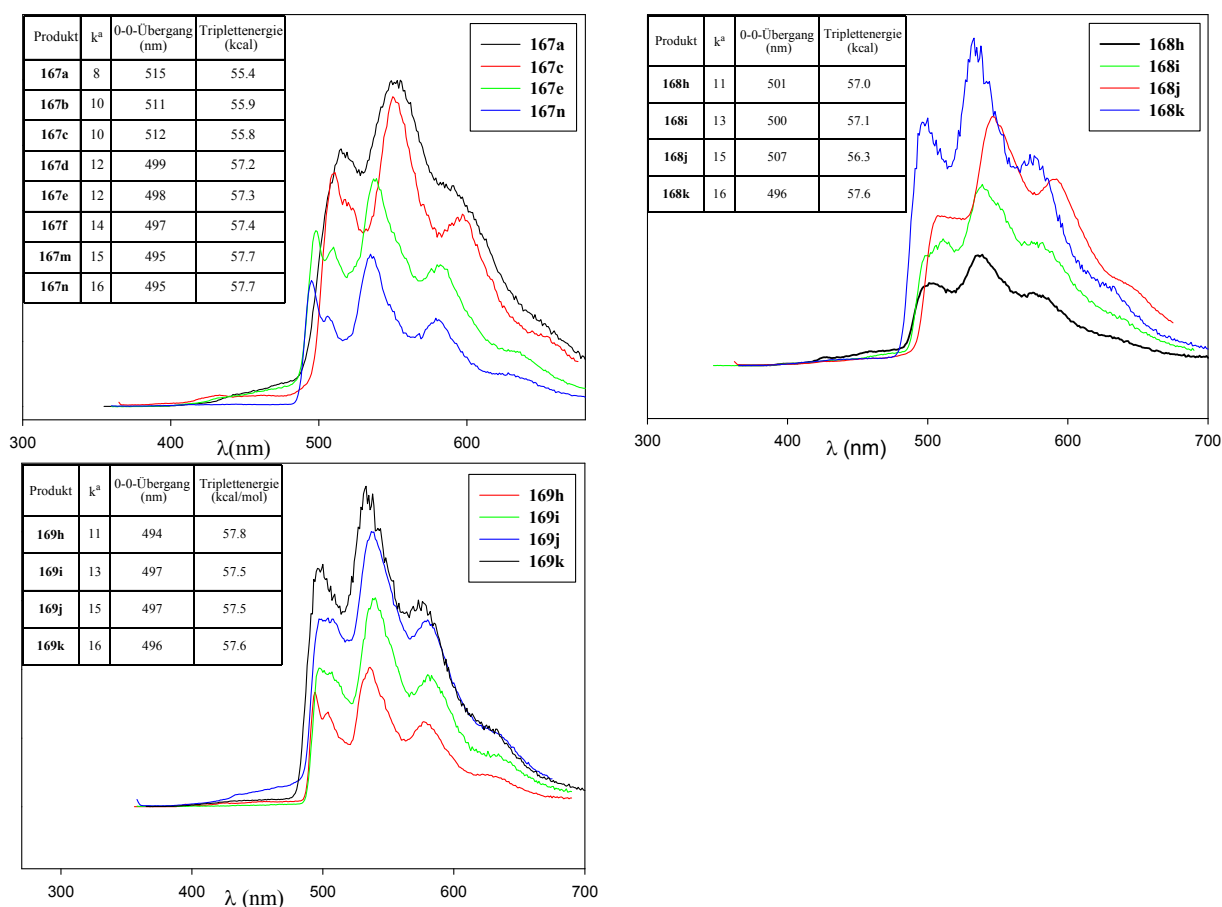


Abb. 91: Darstellung der Phosphoreszenzspektren ausgewählter (1,5)-, (1,6)- und (1,8)Naphthalenophane und die tabellarische Darstellung der Triplettenergie in Abhängigkeit von der Kettenlänge

Doch nicht nur die Phosphoreszenzeigenschaften sondern auch die Rotationsstabilitäten hängen von der Art der Verknüpfung am Naphthalengerüst ab. Die (1,5)Naphthalenophane sind generell rotationstabil, bei den (1,6)Naphthalenophanen wird sie dagegen mit steigender Kettenlänge kleiner und bei den (1,8)Naphthalenophanen wird sie größer.

6.2 Die asymmetrische DDA-Reaktion

Wie schon in Kapitel 5.4 erwähnt, existieren nur sehr wenige Beispiele zur asymmetrischen Durchführung der DDA-Reaktion, die zudem auch nur eine geringe Selektivität besitzen. Für die asymmetrische thermische DDA-Reaktion gibt es bisher nur ein Beispiel mit sehr guter Diastereoselektivität.⁵² Das folgende Kapitel soll klären, ob es möglich ist, die Diastereoselektivität der PDDA-Reaktion zu verbessern und weitere Systeme vorstellen, mit denen es möglich ist, eine diastereoselektive TDDA-Reaktion durchzuführen. Es wird untersucht, bis zu welchem Grad sich die beiden Varianten der DDA-Reaktion durch Reaktionsbedingungen beeinflussen lassen. Im letzten Teil soll anhand von Reaktionsmechanismen geklärt werden, wie die Diastereoselektivitäten bei der TDDA-Reaktion und PDDA-Reaktion entstehen.

6.2.1 Die Systeme der asymmetrischen PDDA-Reaktion

6.2.1.1 Die Einführung der Chiralität für die asymmetrische PDDA-Reaktion

Chirale Auxiliare können anstelle der Diole zur Herstellung chiraler Edukte für die asymmetrische DDA-Reaktion eingesetzt werden, um die sich bei der DDA-Reaktion bildende Biarylachse asymmetrisch aufzubauen. Bei der Frage, welche Auxiliare eingesetzt werden sollen, fiel die Wahl auf die chiralen Diole **I-VI**. Zuerst wurde, wie in Abb. 46 gezeigt, die Propiolsäure **165** hergestellt, die mit den Alkoholen **I-VI** zu den gewünschten PDDA-Edukten **170a-e** mit guten bis sehr guten Ausbeuten mit Hilfe der Steglich-Veresterung⁵³, der HOBt-Methode und über die Aktivierung zum Säurechlorid⁸² verestert wurde [Abb. 92]. Nur der Ester **170f** konnte mit keiner der Methoden A, C oder D erhalten werden.⁸³

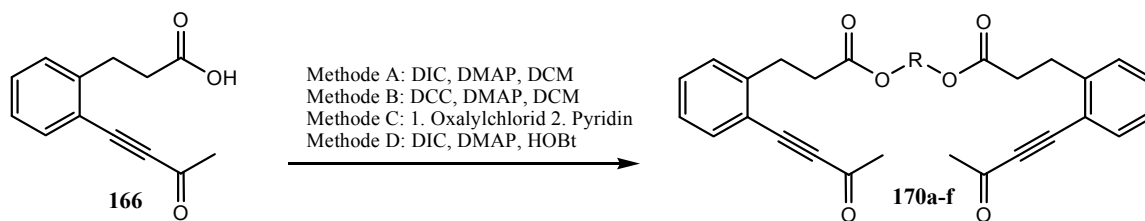
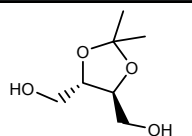
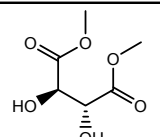
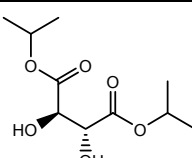
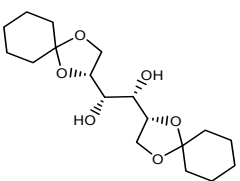
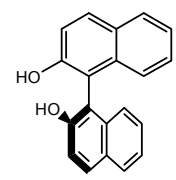
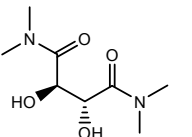


Abb. 92: Veresterung der Säure 166 zu den PDDA-Produkten 170a-f

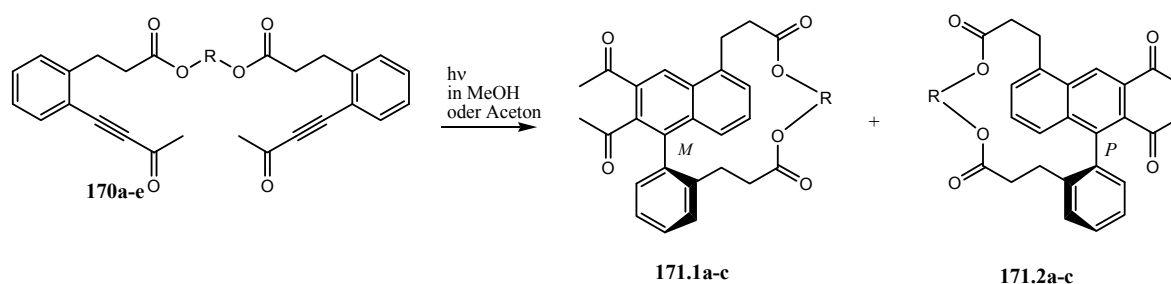
Produkt	Methode	Diol	Ausbeute
170a	A	 I	63%
170b	A	 II	100%
170c	A/D	 III	32 % / 69 %
170d	A/C	 IV	0 % / 36 %
170e	B	 V	76%
170f	A/C/D	 VI	0 % / 0 % / 0 %

Tab. 13: Tabellarische Darstellung der Ausbeuten der Veresterung zu den PDDA-Edukten 170a-f

6.2.1.2 Die asymmetrische PDDA-Reaktion von 170a-e

Die Photoedukte **170a-f** wurden in MeOH oder Aceton bestrahlt. Die Diastereoselektivität wurde anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Rohproduktes bestimmt. Die beste Selektivität von 1:2.5

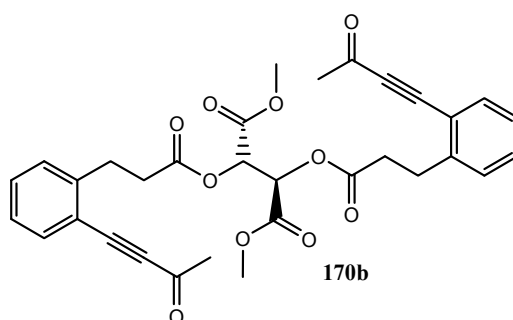
ergab sich bei der Bestrahlung von **170c**. **170d** zersetzte sich bei der Bestrahlung und es konnte kein Produkt isoliert werden. Nach der Bestrahlung von **170e** dagegen wurde das Edukt ohne Umsatz wieder zurück gewonnen. Der Grund könnte darin liegen, das Binol selbst im langwelligen Bereich absorbiert und die aufgenommene Energie strahlungslos wieder abgibt, so dass hier das eingeführte Auxiliar als Quencher fungiert [Tab. 14].^{83,84}



Produkt	HO-R-OH	Lösungsmittel	Ausbeute (%)	Diastereomerenverhältnis D1 : D2
171a	I	Methanol	46	1 : 1.2
171b	II	Aceton	49	1 : 2.0
171c	III	Aceton	19	1 : 2.5
171d	IV	Aceton	0	/
171e	V	Methanol	0	/

Tab. 14: Tabellarische Darstellung der Ausbeuten der asymmetrischen PDDA-Reaktion und der Diastereomerenverhältnisse der Produkte **170a-c**

Anhand der Verbindung **170b** wurde untersucht, in welchem Maße sich die Diastereoselektivität der PDDA-Reaktion durch die Änderung der Reaktionsbedingungen beeinflussen lässt. Tab. 15 zeigt die Bestrahlungen von **170b** bei den Temperaturen 0°C, 21°C und 56°C, bei denen sich zeigt, dass sich die photochemische Variante der DDA-Reaktion nicht von der Temperatur beeinflussen lässt. Auch das Lösungsmittel hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Diastereoselektivität, wie Tabelle 16 zeigt. Sie verbessert sich von 1: 1.5 bei der Bestrahlung in *t*-Butanol zu 1:2.0 bei der Bestrahlung in Aceton.



Lösungsmittel	Diastereomerenverhältnis
(bei 21°C)	D1 : D2
<i>t</i> -Butanol	1.0 : 1.5
MeOH	1.0 : 1.8
Aceton	1.0 : 2.0

Tab. 15: PDDA-Reaktion von **170b** in verschiedenen Lösungsmitteln

Temperatur	Diastereomerenverhältnis
(in Aceton)	D1 : D2
0°C	1.0 : 2.0
21°C	1.0 : 2.0
56°C	1.0 : 1.9

Tab. 16: PDDA-Reaktion von **170b** bei verschiedenen Temperaturen

6.2.1.3 Die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses am Beispiel von **171b**

Die Diastereomerenverhältnisse werden anhand der ¹H-NMR-Spektren der Rohprodukte bestimmt. Hierfür eignen sich die separierten Naphthalenprotonen der Diastereomere sehr gut, da sie im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulet ergeben, welches stark Tieffeld verschoben ist [Abb. 93].

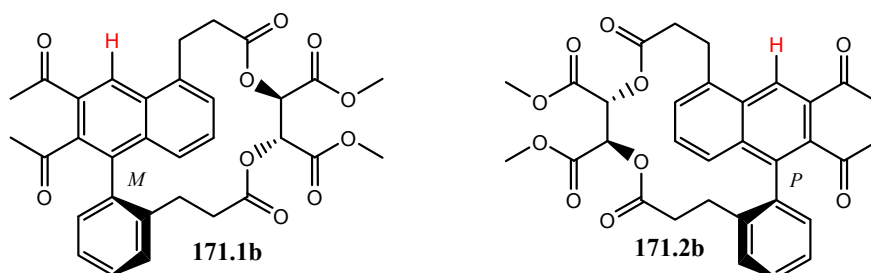


Abb. 93: Darstellung der beiden Enantiomere von **171b**. Die beiden rotmarkierten Protonen geben im ^1H -NMR-Spektrum ein stark tieffeldverschobenes Singulet-Signal

In Abb. 94 werden die Bereiche der aromatischen Protonen des Roh- ^1H -NMRs und der ^1H -NMR-Spektren der beiden reinen Diastereomere **171.1b** und **171.2b** gezeigt. Die Integrale der beiden Signale der rot markierten Protonen werden im Rohspektrum ins Verhältnis gesetzt und es wird das Diastereomerenverhältnis erhalten.

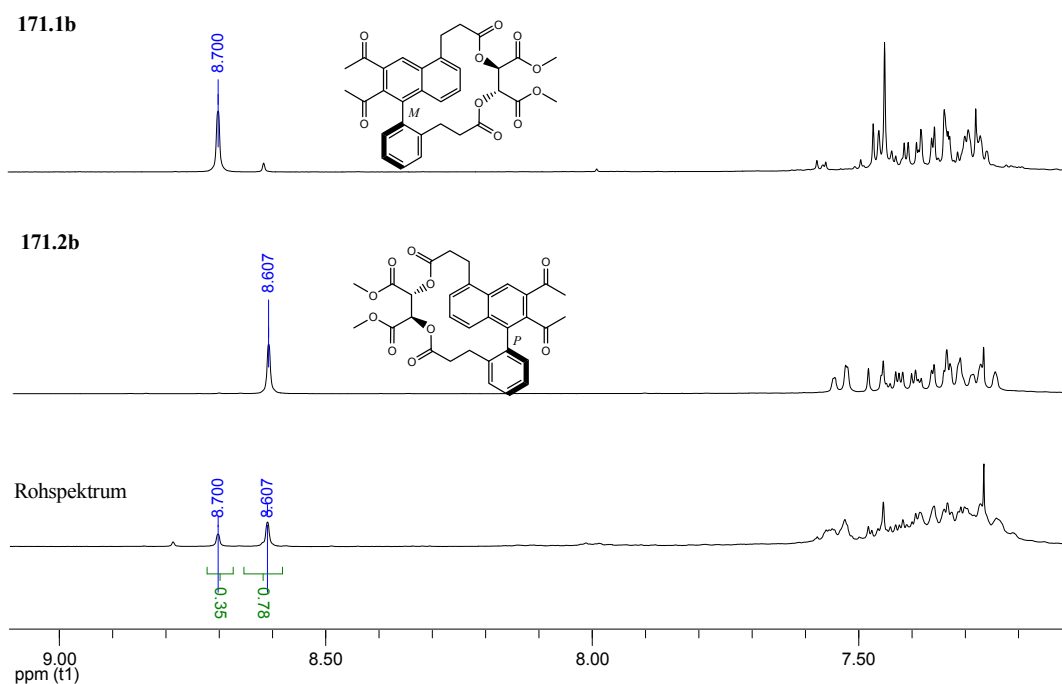


Abb. 94 : ^1H -NMR-Spektren von **171b** zur Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses

Die Konfiguration der beiden Diastereomere konnte bei **171.1b** und **171.2b** zugeordnet werden, da von dem Hauptprodukt **171.2b** eine Röntgenkristallstrukturanalyse durchgeführt werden konnte [Abb. 95].

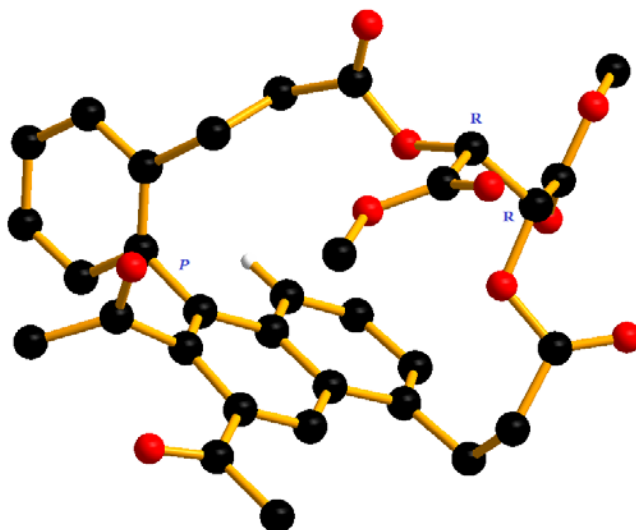


Abb. 95: Kristallstruktur von 171.2b

6.2.1.4 Die Modifizierung des PDDA-Systems für die asymmetrische PDDA-Reaktion

Die Experimente zur Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der Reaktion zeigen, dass sich die PDDA-Reaktion schwer durch die Reaktionsbedingungen beeinflussen und sich nur durch die Struktur des PDDA-Eduktes lenken lässt. Doch auch die Wiederabspaltung der Auxiliare bereitet Probleme. Die Versuche, die asymmetrisch hergestellten Naphthalenophane über die Umesterung mit H_2SO_4 in MeOH, mit Amberlite, mit Dowex 50 und auch die Verseifung der PDDA-Produkte mit LiOH und anschließender Methylierung in die entsprechenden Biaryle umzusetzen, scheiterten.

Diese beiden Probleme sollen durch das Einführen einer Estergruppe anstelle der Carbonylgruppierung als photoaktive Gruppe gelöst werden, da deren Reaktivität geringer ist. Durch den Einsatz des Isopropyltartrats **III** sollte geprüft werden, ob sich durch die Ethylestergruppe die Selektivität oder Reaktivität des PDDA-Systems ändert. Die Einführung des axialchiralen Diols sollte die Diastereoselektivität der Reaktion erhöhen.

In Abb. 96 wird die Synthese der PDDA-Edukte **175a** und **175b** gezeigt. Die Säure **157c** wird mit Isobuten zu dem *t*-Butylester **163** umgesetzt, welcher über eine Sonogashira-Reaktion⁸⁵ mit dem Orthoester **181** in den Orthoester **172** überführt wird. Durch das Behandeln mit Weinsäure entstehen der Propiolsäureethylester **173**. Der Umweg über den Orthoester **172** wurde gegangen, da die Sonogashira-Reaktion mit Propiolsäureestern aufgrund ihrer elektronenarmen Acetylenbindung nicht begünstigt ist.⁸⁶ Die *t*-Butylgruppe wird von dem Ester **173** mit Trifluoressigsäure abgespalten und die entstandene Säure **174** wird mit Isopropyltartrat **III** und Octahydrobinaphthol **VII** zu den PDDA-Systemen **175a** und **175b** verestert. Der Orthoester **181**

Diastereomerenverhältnis wie **171c** besitzt. Durch das Octahydrobinaphthol **VII** wurde jedoch keine Erhöhung der Diastereoselektivität durch die Bestrahlung von **175b** erreicht. Die Verbindung **175b** wurde infolge der Bestrahlung zersetzt.

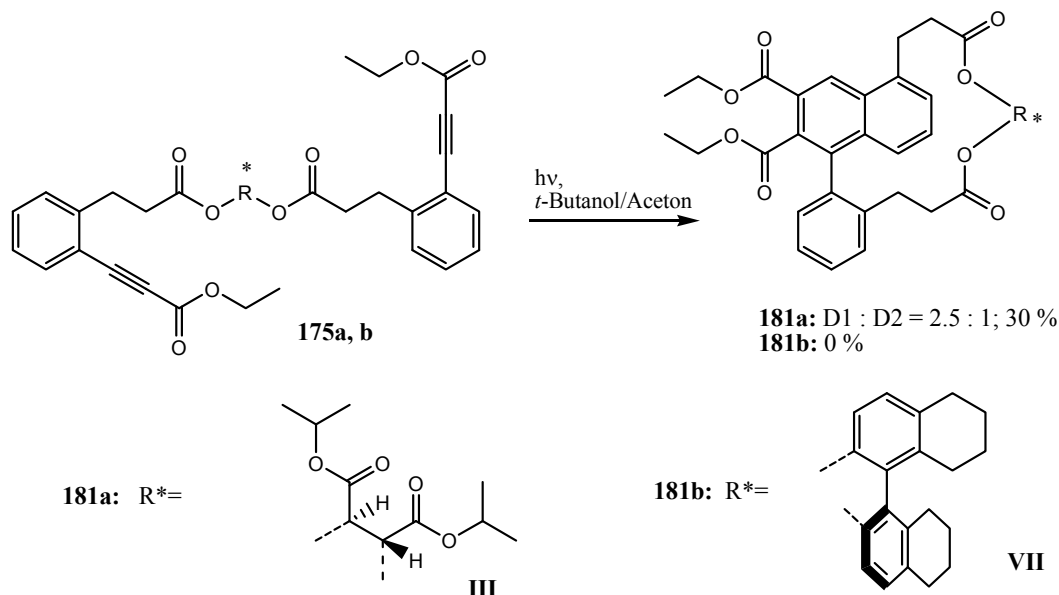


Abb. 97: PDDA-Reaktion der Systeme **175a** und **175b**

Das Verkürzen der Kette zur Verbesserung des Auxiliareinflusses wurde wegen der Ergebnisse bei der Bildung der (1,5)Naphthalenophane nicht in Betracht gezogen, da die Bestrahlung des äquivalenten nicht chiralen Systems **160c** eine Ausbeute von 16 % ergab, so dass bei der Bestrahlung von Systemen mit sterisch anspruchsvolleren Auxiliaren nur sehr schlechte Ausbeuten zu erwarten waren.

6.2.2 Die Systeme der asymmetrischen TDDA-Reaktion

Die thermische Variante der DDA-Reaktion verspricht mehr Erfolg, asymmetrisch durchgeführt werden zu können, da die TDDA-Reaktion über die Temperatur steuerbar sein könnte, wogegen die PDDA-Reaktion weder durch das Lösungsmittel noch durch die Temperatur zu beeinflussen ist [Tab. 15 und 16].

6.2.2.1 Intermolekulares Testsystem für die TDDA-Reaktion

Zum Testen der TDDA-Reaktion wurden zuerst das intermolekulare System **184** hergestellt. Dazu wurde die *o*-Iodphenylelessigsäure **157b** zu **182**⁸⁸ methyliert und mit Propargylalkohol zu dem Sonogashiraprodukt **183**⁸⁹ umgesetzt, durch die Oxidation mit NaClO₂ und TEMPO⁹⁰ zur Säure wurde das intermolekulare DDA-System **184** erhalten [Abb. 98].

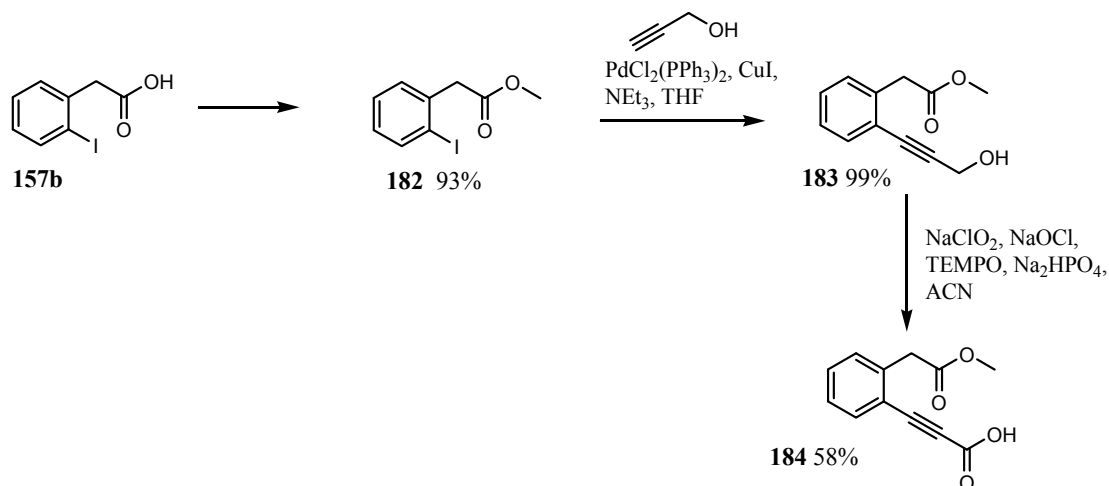


Abb. 98: Herstellung des Testsystems **184** für die thermische DDA-Reaktion

Durch das Versetzen von **184** mit 0.5 eq DIC wird das Anhydrid **185**, welches nicht isolierbar ist, gebildet und die DDA-Reaktion ausgelöst. Es entsteht das DDA-Produkt **186**, bei welchem die Anhydrideinheit mit H₂SO₄ aufgebrochen und mit Me₂SO₄ zu *rac*-**187** methyliert wird,⁹¹ um eine bessere Reinigung bei der Flash-Chromatographie zu gewährleisten, da sich das Anhydrid **186** auf der Kieselgelsäule teilweise in die entsprechende Säure umwandelt. Die Umsetzung des DDA-Produkts **186** zur entsprechenden Säure und anschließender Methylierung zu *rac*-**187** kann auch zur Abspaltung der in der asymmetrischen DDA-Reaktion verwendeten Auxiliare verwendet werden, so dass *rac*-**187** als Referenzsubstanz dienen kann [Abb. 99].

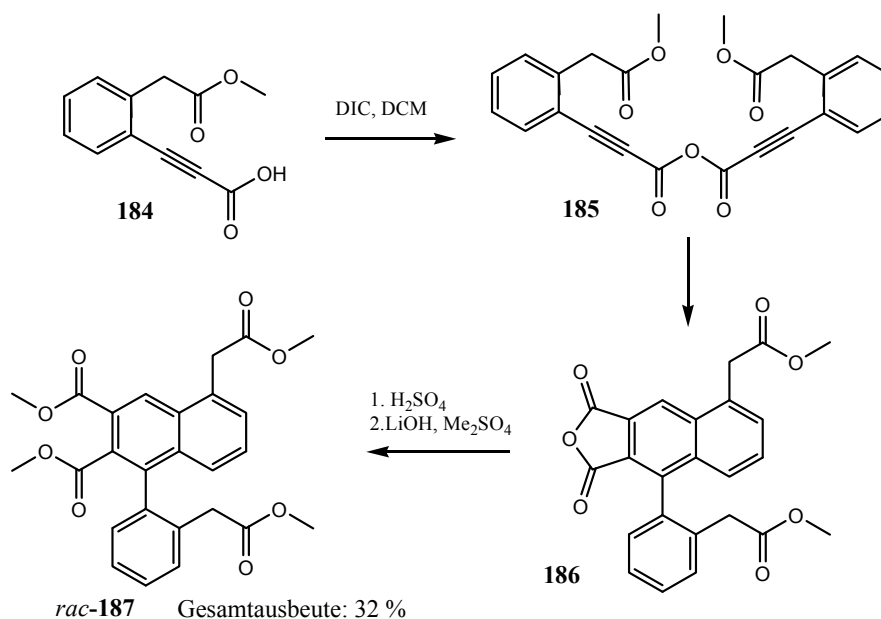


Abb. 99: TDDA-Reaktion von **184** und anschließender Methylierung zu *rac-187*

6.2.2.2 Die Einführung der Chiralität in die TDDA-Systeme **191a-f**

Für die Synthese der Systeme **191a-f** wird, wie bei den PDDA-Systemen, von den ω -2-Iodphenylcarbonsäuren **157b** und **157c** ausgegangen. Diese werden mit den Diolen **III**, **VII**, und **VIII** verestert. Durch eine Sonogashira-Reaktion entstehen die Diole **189a-f**, die über eine Dess-Martin-Reaktion zu den Aldehyden **190a-f** oxidiert werden. Nach einer Pinnick-Oxidation werden die TDDA-Systeme **191a-f** erhalten [Abb. 100]. Die direkte Oxidation von den Diolen **189a-f** zu den DDA-Systemen **191a-f** wie sie bei der Synthese des Testsystems **184** im Kapitel 6.2.2.1 beschrieben wurde, konnte hier nicht durchgeführt werden, da in diesem Fall die Oxidation nicht vollständig verläuft.

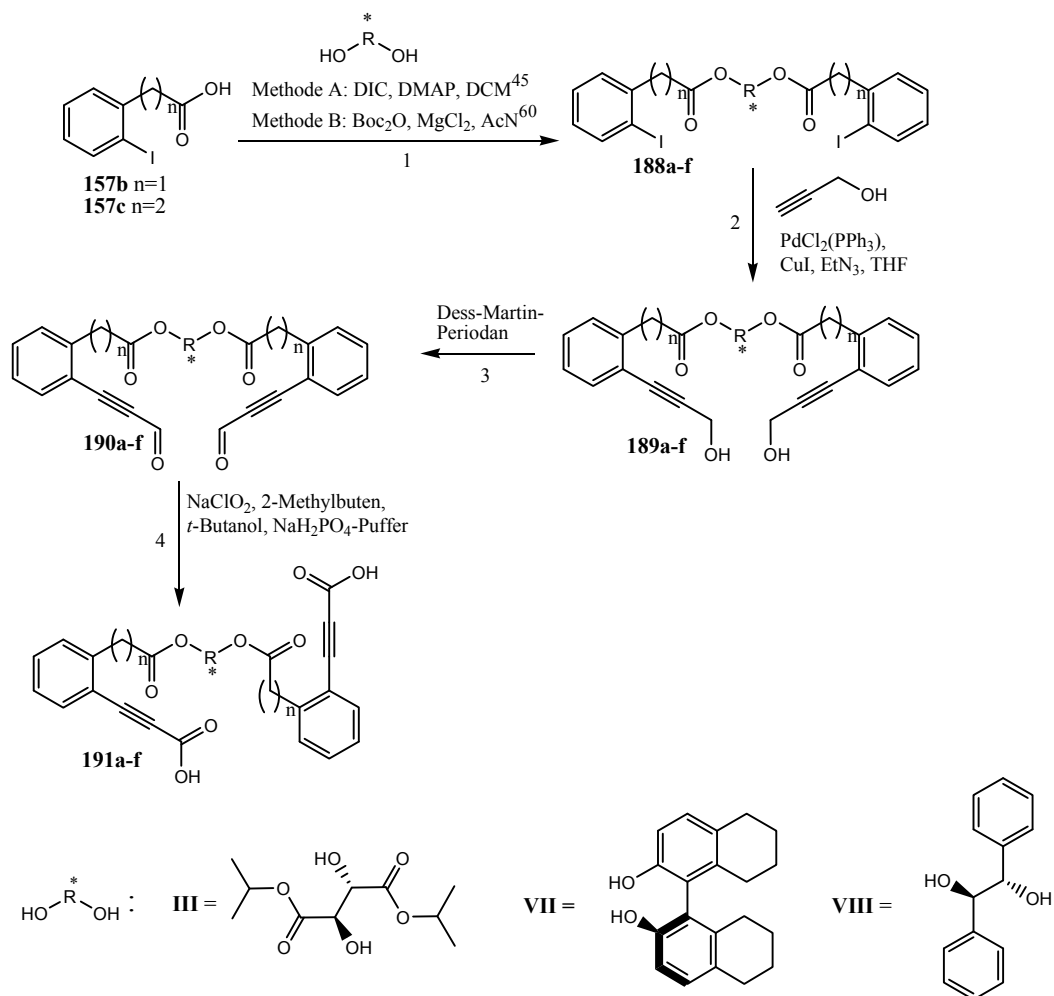


Abb. 100: Herstellung der TDDA-System **191a-f**

In der Tabelle 17 sind die Ausbeuten der einzelnen Synthesestufen der DDA-Systeme **191a-f** und deren Gesamtausbeuten aufgeführt.

Produkt	Alkohol	n	Stufe 1 Methode*/ Ausbeute (%)	Stufe 2 Ausbeute (%)	Stufe 3 Ausbeute (%)	Stufe 4 Ausbeute (%)	Gesamtaus- beute (%)
191c	III	1	A/ 99	62	61	100	19
191d	VII	1	B/ 77	81	45	66	37
191e	VIII	1	A/ 72	55	68	72	19
191f	III	2	A/ 87	72	58	94	34
191g	VII	2	B/ 93	65	90	35	18
191h	VIII	2	A/ 93	88	73	64	30

Tab. 17: Ausbeuten der einzelnen Synthesestufen für die Herstellung der Verbindungen **191a-f** (*siehe Abb. 94)

6.2.2.3 Die asymmetrische thermische DDA-Reaktion der Systeme 191a-f

Die thermische DDA-Reaktion der Systeme **191a-f** [Abb. 101] wird wie bei den Testsystemen **184** mit 0.5 eq DIC durch die Bildung des entsprechenden Anhydrids ausgelöst. Sie wurde für jedes System bei den Temperaturen -10 °C, 0 °C und 21 °C durchgeführt, um zu testen, ob sich die Reaktion nicht nur durch das eingesetzte Auxiliar, sondern auch durch die Reaktionsbedingungen lenken lässt. In Tab. 18 werden die Diastereoselektivitäten der einzelnen DDA-Reaktionen und die Ausbeuten der Systeme **192a** und **192b** bei -10 °C aufgeführt. Das Diastereomerenverhältnis von **192b** bei 21 °C konnte erst indirekt über das Verhältnis der Enantiomere bestimmt werden. Die genaue Vorgehensweise wird in den nächsten Absätzen beschrieben.

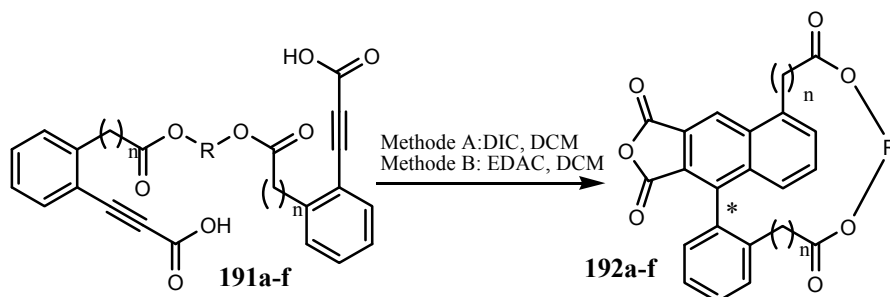


Abb. 101: Die thermische DDA-Reaktion der Systeme 191a-f

Produkt	n	Diastereomeren- verhältnis Ausbeute (%)/ Methode* -10 °C	Diastereomeren- verhältnis/ Methode* 0 °C	Diastereomeren- verhältnis/ Methode* 21 °C
192a	1	100: 0/ (28%)/ B	100: 0/ B	100:0/ B
192b	1	>98 : 2 (57%)/ A	94: 6/ A	89 : 11/ A
192c	1	1 : 1/ B	1 : 1/ B	1 : 1/ B
192d	2	1 : 1/ B	1 : 1/ B	1 : 1/ B
192e	2	1 : 1/ B	1 : 1/ B	1 : 1/ A
192f	2	1 : 1/ A	1 : 1/ B	1 : 1/ B

Tab. 18: Diastereoselektivität der thermischen DDA-Reaktion der Systeme **192a-f** bei den Temperaturen -10, 0 und 21 °C

Die Ergebnisse [Tab. 18] zeigen, dass sich die Diastereoselektivität der Reaktion zum einen durch die Wahl des Auxiliars, zum anderen durch die Temperatur beeinflussen lässt, aber auch die Kettenlänge, die durch n variiert wird, spielt eine entscheidende Rolle. So können bei den Systemen mit n=2 die Auxiliare keinen Einfluss auf die Diastereoselektivität nehmen und es

wird ein Verhältnis von 1 : 1 erhalten. Ist $n=1$ so hängt die Selektivität der Reaktion stark vom Auxiliar ab. Beim System **191c** hat das Hydrobenzoin-Auxiliar keinen Einfluss auf die Selektivität, wogegen bei der DDA-Reaktion von **191a** nur eines der beiden Diastereomere gebildet wird. Die Diastereoselektivität des Systems **191b** ist stark temperaturabhängig. Sie steigt mit geringer werdender Temperatur von einem Verhältnis von 77 : 23 zu einem von 99 : 1. Die beiden Produkte der DDA-Reaktion bei -10 °C **192a** und **192b** wurden gereinigt, wobei für **192a** eine Ausbeute von 28% und für **192b** eine Ausbeute von 57% erhalten wurde. Das Diastereomerenverhältnis wurde wie bei den photochemischen Produkten über das Verhältnis der separierten Naphthylprotonensignale bestimmt. In Abb. 102 werden die Protonensignale und die Abhängigkeit der Flächenverhältnisse von der Temperatur der DDA-Reaktion am Beispiel von **192b** gezeigt. Das Verhältnis der Signale wird mit zunehmender Temperatur kleiner. Doch im ^1H -Spektrum der DDA-Reaktion bei 21 °C ist das Signal bei 8.52 ppm des einen Diastereomers stark verbreitert, was bedeutet, dass das Signal wahrscheinlich nicht nur von den separierten Naphthylprotonen herrührt und damit das Verhältnis verfälscht wird.

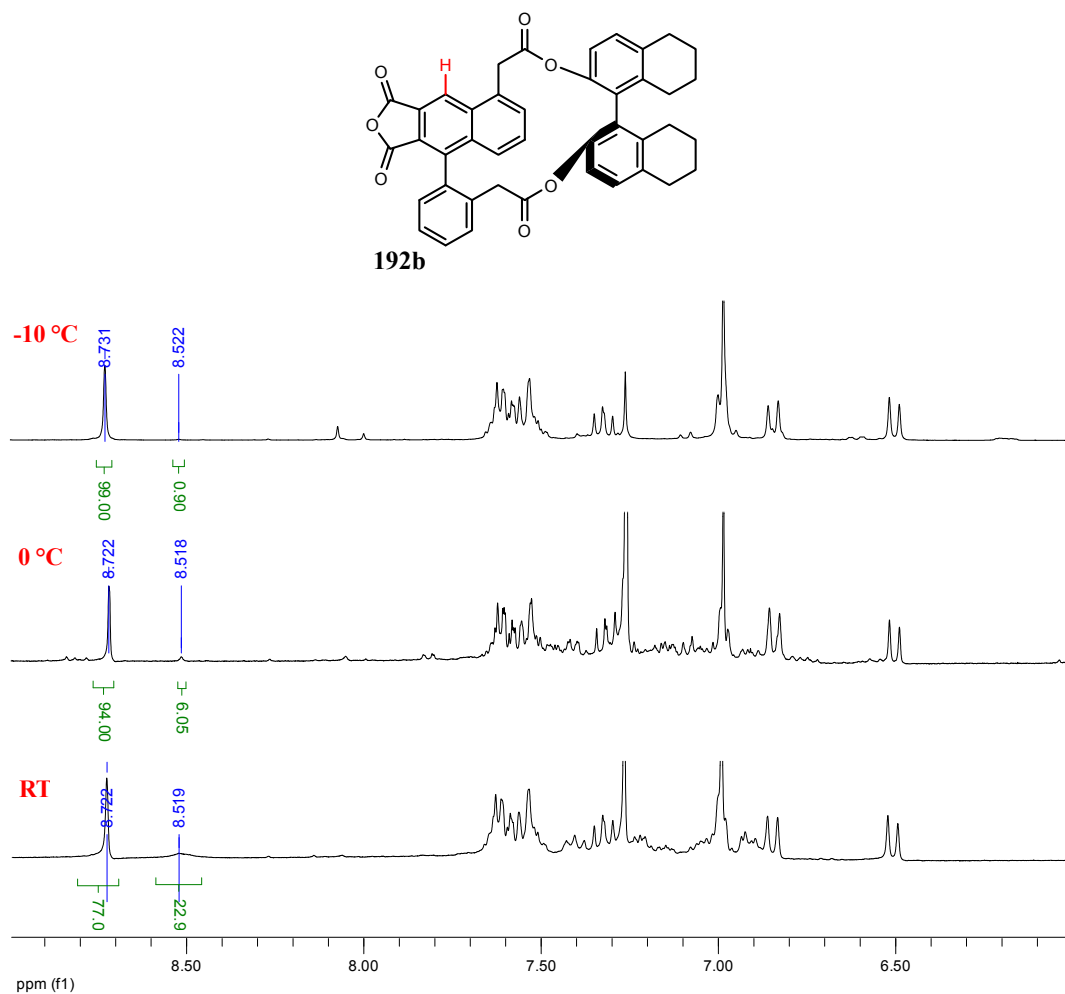


Abb. 102: ^1H -NMR-Spektren der TDDA-Reaktion von **191b** bei den Temperaturen -10 °C , 0 °C und Raumtemperatur

Für die Bestimmung des genauen Verhältnisses der beiden Diastereomere von **192b** für die DDA-Reaktion bei 21 °C und um gleichzeitig zu zeigen, dass die Auxiliare abspaltbar sind, wurde das nicht gereinigte Produkt weiter umgesetzt. Zuerst wurde die Anhydrid-Gruppe mit H_2SO_4 aufgebrochen und die entstehende Säure **193** wurde mit Me_2SO_4 vollständig zu **187** methyliert,⁹¹ bei der das eine Enantiomere im Überschuss enthalten ist, so dass sich **187** und *rac*-**187** im Verhältnis ihrer Enantiomere unterscheiden [Abb 103].

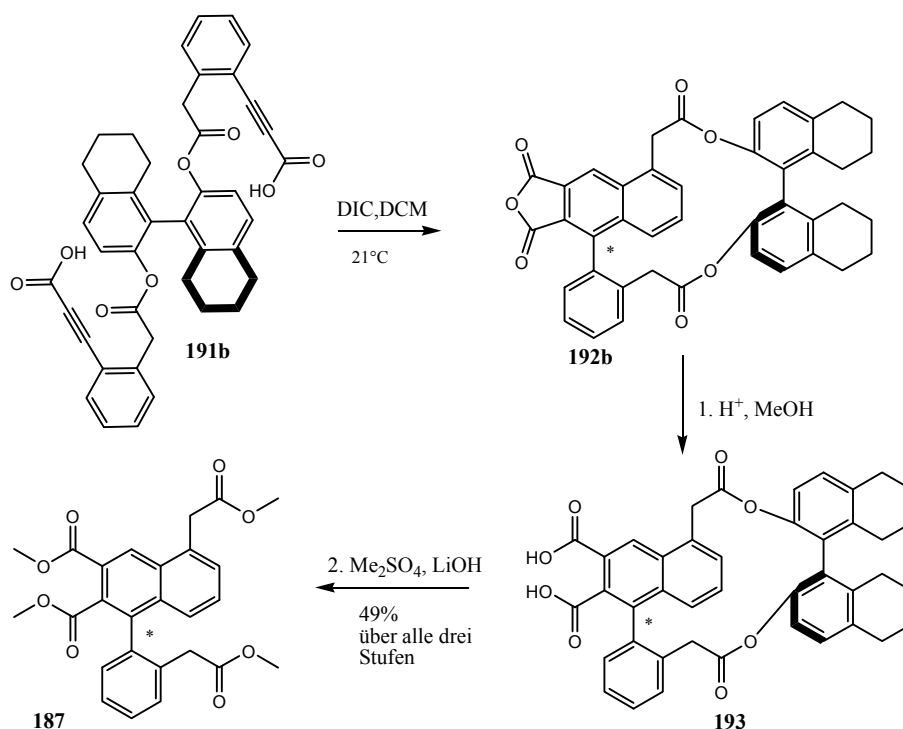


Abb. 103: Abspaltung des Auxiliars der Verbindung **192b**

Durch die Trennung der Enantiomere von **187** mittels chiraler HPLC werden zwei Peaks erhalten, die im Gegensatz zum Chromatogramm der Testsubstanz *rac*-**187** unterschiedlich große Flächen haben. Durch die Berechnung der Größe der beiden Flächen wird das Enantiomerenverhältnis bestimmt, welches das unverfälschte Diastereomerenverhältnis von **192b** wiedergeben sollte. Die Chromatogramme von **187** und *rac*-**187** zeigen, dass *rac*-**187** ein racemisches Gemisch ist, wogegen **187** einen Enantiomerenüberschuss von **E1** von 78% besitzt [Abb. 104].

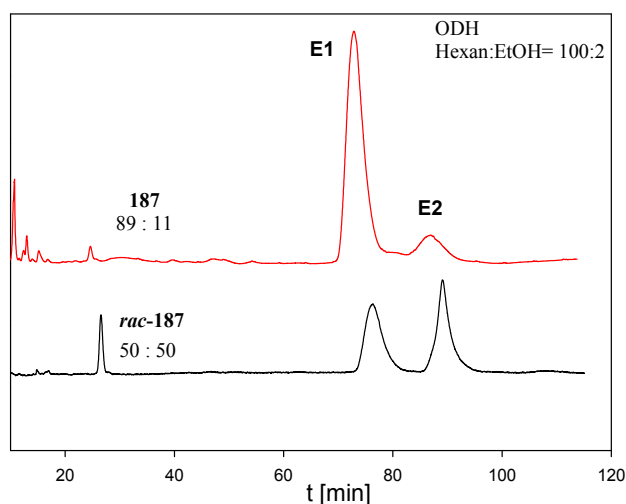


Abb. 104: Vergleich der HPLC-Chromatogramme von der Trennung der Enantiomere **187** und *rac-187* auf der Chiralcel®-ODH

Die UV-Spektren von **187** und *rac-187* müssen dagegen gleich sein, da sie die gleichen Enantiomere enthalten, wie Abb. 105 zeigt.

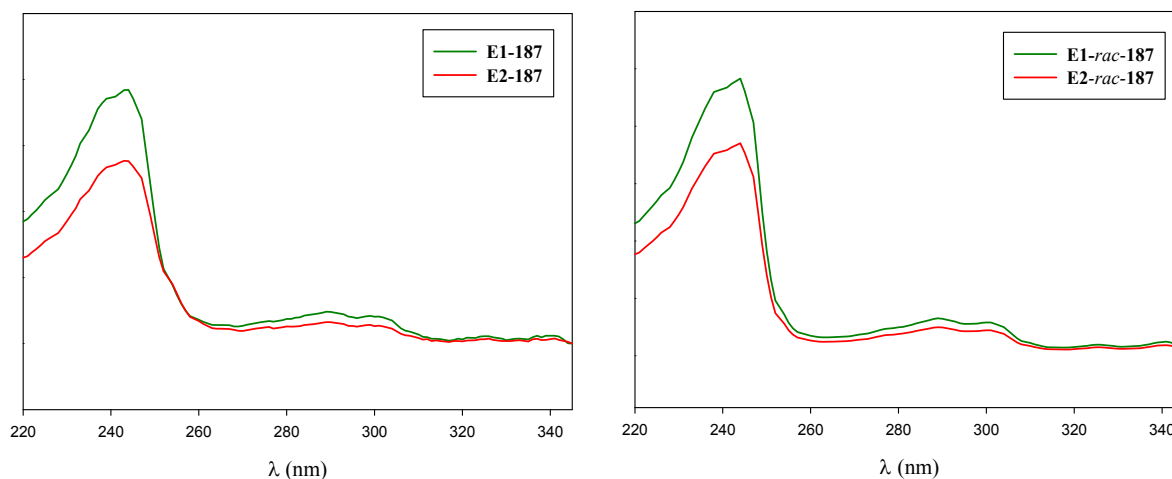


Abb. 105: UV-Spektren der Enantiomere E1 und E2 von **187** und *rac-187*

6.2.2.4 Die Bestimmung der Konfiguration der Chiralitätsachse

Die Bestimmung Konfiguration der Achse von Biarylen kann über zwei Methoden erfolgen. Die Methode der Wahl ist die Röntgenkristallstrukturanalyse, da hier die Geometrie des Produktes erhalten wird. Die Stereozentren des Auxiliars dienen als Referenz für die Konfiguration der Achse, da das Bild die reale Kristallstruktur, aber auch ihr Spiegelbild abbilden kann. Können

jedoch keine vermessbaren Kristalle gezüchtet werden, können auch Computersimulationen bei der Bestimmung helfen. So können die CD-Spektren der nach Auxiliärabspaltung erhaltenen Enantiomere gemessen, berechnet und miteinander verglichen werden. Von der gereinigten Substanz **192a** konnte ein Kristall gezüchtet und vermessen werden, dessen Struktur in Abb. 106 gezeigt wird. Da das eingesetzte Diisopropyltartrat *R*-Konfiguration besitzt, ist die Biarylachse *M*-konfiguriert.

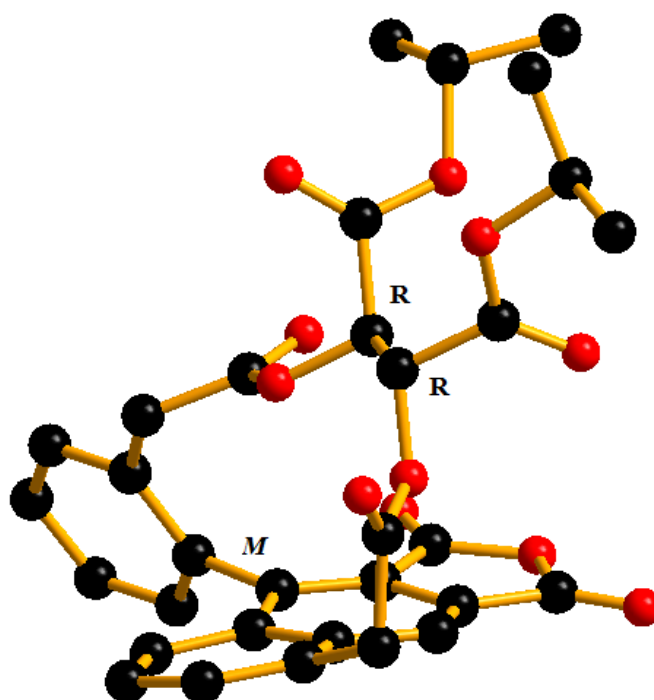


Abb. 106: Kristallstruktur des *M*-konfigurierten Enantiomers **192a**

Von **192b** konnte keine Kristallstruktur bestimmt werden. Nach Abspaltung des Auxiliars und Umsetzung zu **187** wurde daher ein CD-Spektrum gemessen und mit den computersimulierten CD-Spektren der beiden Enantiomere verglichen.⁷³ Zur Berechnung der Spektren wurde die Methode B3LYP/ 6-31G*⁶⁴ verwendet. Abb. 107 zeigt den Vergleich des gemessenen und der berechneten Spektren.

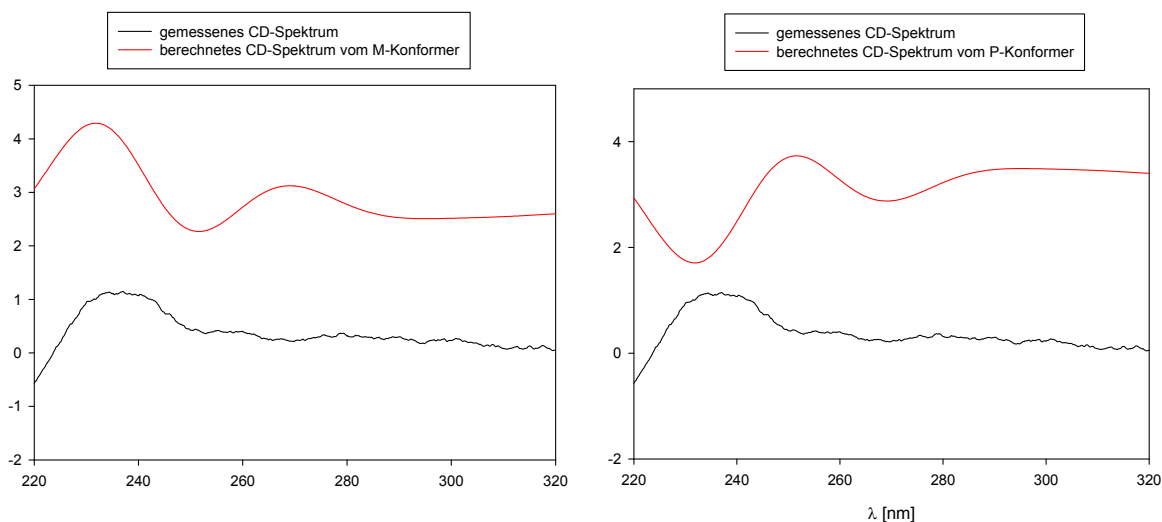


Abb. 107: Vergleich der berechneten und gemessenen CD-Spektren der beiden Enantiomere von **187**

Das berechnete Spektrum des *M*-Konformers besitzt eine sehr große Ähnlichkeit mit dem gemessenen, das berechnete CD-Spektrum des *P*-Konformers ist das Spiegelbild zum gemessenen. Somit ist die Biarylachse in **E1-187** und **192b** *M*-konfiguriert.

6.2.3 Die Diastereoselektivität der photochemischen und thermischen DDA-Reaktion

6.2.3.1 Die Diastereoselektivität bei PDDA- und TDDA-Systemen mit Weinsäurederivaten als Linker

In diesem Kapitel soll zuerst diskutiert werden, wie die Diastereoselektivitäten der DDA-Reaktionen entstehen und als zweites, warum diese bei der photochemischen Variante einen bestimmten „Grenzwert“ nicht überschreiten, die der thermischen Variante aber hervorragend sind.

Beim Betrachten der Kristallstrukturen von **192a** und **171.2b** zeigt sich, dass die Anordnung der Linker in beiden Systemen unterschiedlich ist. Im Produkt **192a** der thermischen DDA-Reaktion sind die Isopropylestergruppen des Auxiliars gauche, im photochemischen System **171.2b** dagegen sind die Methylestergruppen in der antiperiplanaren Form angeordnet [Abb. 108].

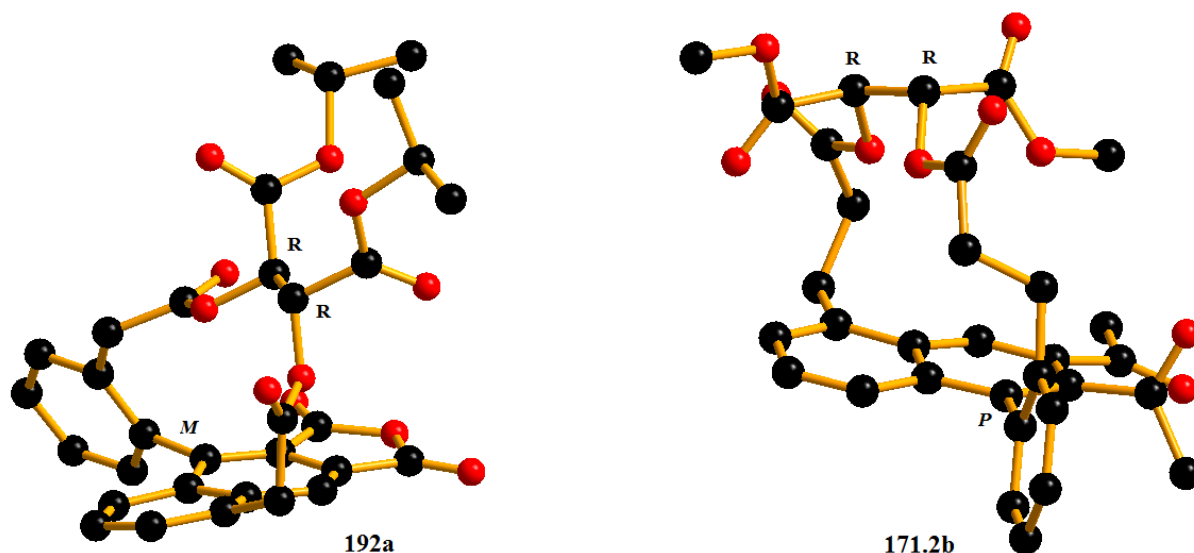


Abb. 108: Kristallstrukturen der Verbindungen 192a und 171.2b

Bei der photochemischen Variante entsteht bei der Bestrahlung des Eduktes **PDDA-E** das Biradikal **PDDA-BR**. Im Übergangszustand kann entweder der eine oder der andere Arylring in ortho-Position angegriffen werden und zwei Diastereomere können entstehen. Im Übergangszustand **RRP-TS** kann das Auxiliar die energetisch günstigere antiperiplanare Form annehmen, ohne dass es zu Wechselwirkungen mit den Acetylgruppen kommt.

Werden die Auxiliare sterisch anspruchsvoller, so wird das *M*-Konformer aufgrund der größeren gauche-Wechselwirkung im Auxiliar noch ungünstiger und die Stereoselektivität steigt an. So ist das Diastereomenverhältnis bei **171b** 2:1 und bei **170c** 2.5 : 1. Die etwas höhere Selektivität wird mit starken Ausbeuteverlusten erkaufte, da durch den größeren sterischen Anspruch auch die sterischen Wechselwirkungen zwischen dem Auxiliar und den Acetylgruppen steigen. So konnte für **170b** eine Gesamtausbeute von 49% erhalten werden, für **170c** betrug sie nur noch 19%.

Würde die Kette verkürzt werden, würde es wiederum zu starken Wechselwirkungen zwischen dem Auxiliar und den Acetylgruppen kommen [Abb. 109].

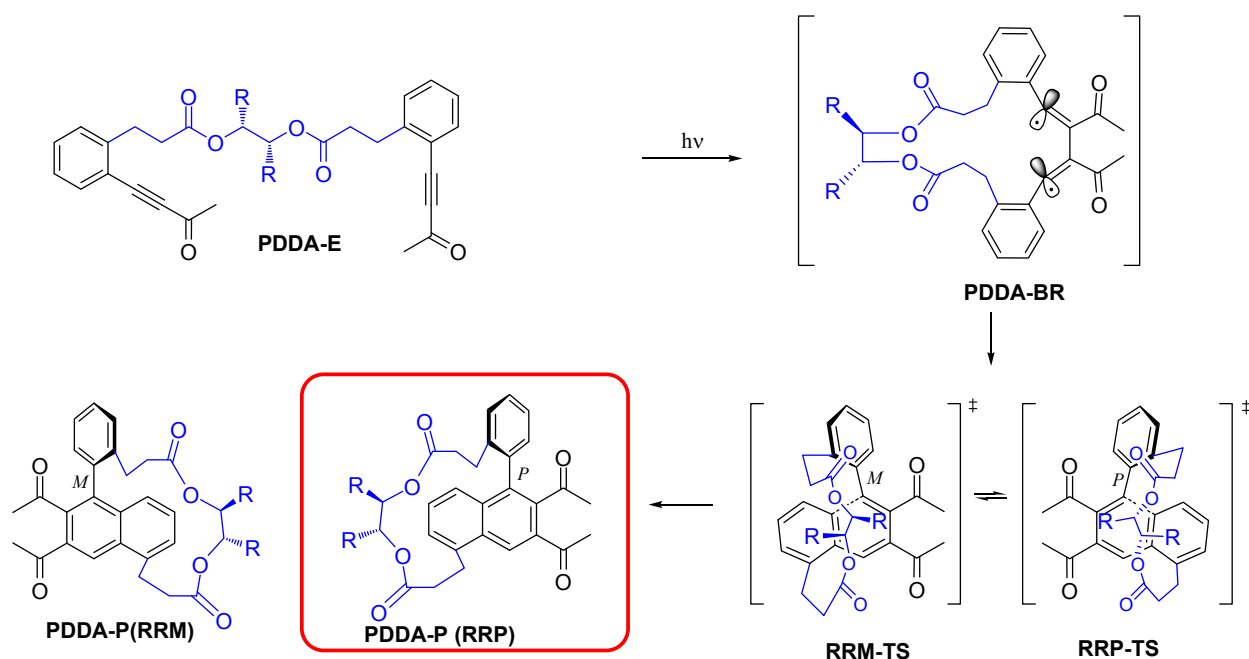


Abb. 109: Selektivitätsprinzip der asymmetrischen PDDA-Reaktion mit Weinsäureestern als Auxiliar

Bei der thermischen Variante der DDA-Reaktion wird durch DIC oder EDAC zuerst das Anhydrid **AH** gebildet, aus dem sich sofort das Biradikal **AH-BR** bildet. Bei den TDDA-Systemen **189d** und **189e**, die den photochemischen äquivalent sind, tritt keine Diastereoselektivität auf. Grund dafür könnte die Anhydridgruppe sein, da sie das einzige Strukturelement ist, welches sich geändert hat. Im Gegensatz zu den Acetylgruppen, die frei drehbar sind, ist sie starr und planar, so dass zwischen ihr und den Auxiliaren keine Wechselwirkungen im Übergangszustand auftreten. Erst wenn die Kette wie in den TDDA-Systemen **189a-c** verkürzt wird, können Wechselwirkungen in den Übergangszuständen **RRP-TS** und **RRM-TS** stattfinden. Im Übergangszustand **RRM-TS** ist die Wechselwirkungen zwischen Auxiliar und der Anhydrid-Gruppe kleiner als im **RRP-TS**, da die Estergruppen des Auxiliars von der Anhydridgruppe weggerichtet sind. Im **RRP-TS** zeigen die Estergruppen des Auxiliars zum Anhydrid hin, wodurch es zu starken sterischen Wechselwirkungen kommt und das *P*-Konformer bevorzugt gebildet wird [Abb. 110].

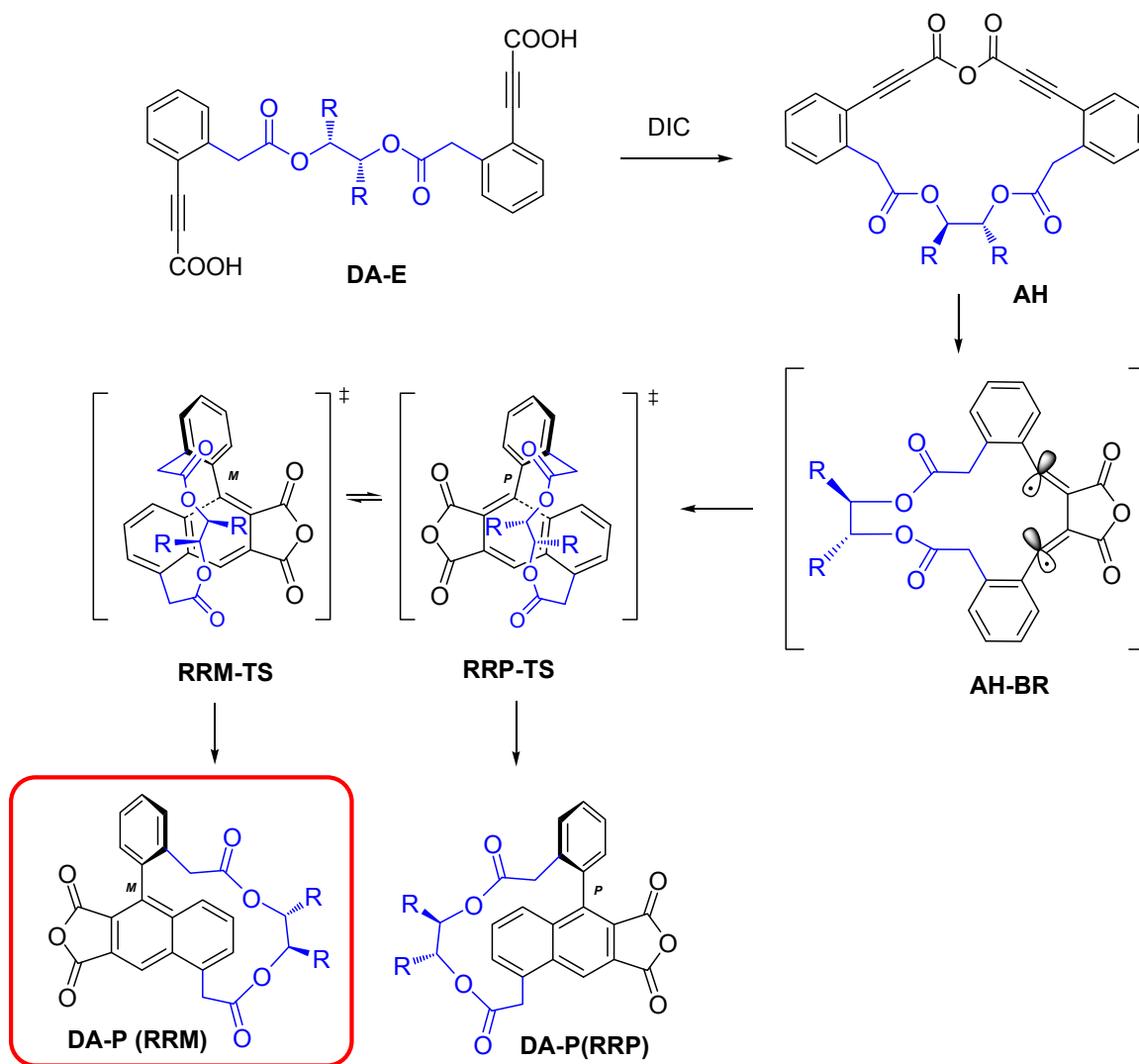


Abb. 110: Selektivitätsprinzip der asymmetrischen thermischen DDA-Reaktion mit Weinsäureestern als Auxiliar

6.2.3.2 Die Diastereoselektivität des TDDA-Systems **192b**

Für die Bildung von **192b** wurden Modell-Strukturen der Übergangszustände der sich bildenden Diastereomere, wie sie in Abb. 111 zu sehen sind, genutzt, um die Energiedifferenz zwischen beiden zu berechnen. In den Modellstrukturen wurde der Octahydrobinaphthollinker zu einem tetramethylsubstituierten Biphenyl (**194**) vereinfacht, um den Rechenaufwand zu minimieren. Aus den mit der Methode B3LYP/6-31G*⁶⁴ berechneten relativen Energien wird ersichtlich, dass der *M*-konfigurierte Übergangszustand um 3.1 kcal/mol günstiger ist als der *P*-konfigurierte.

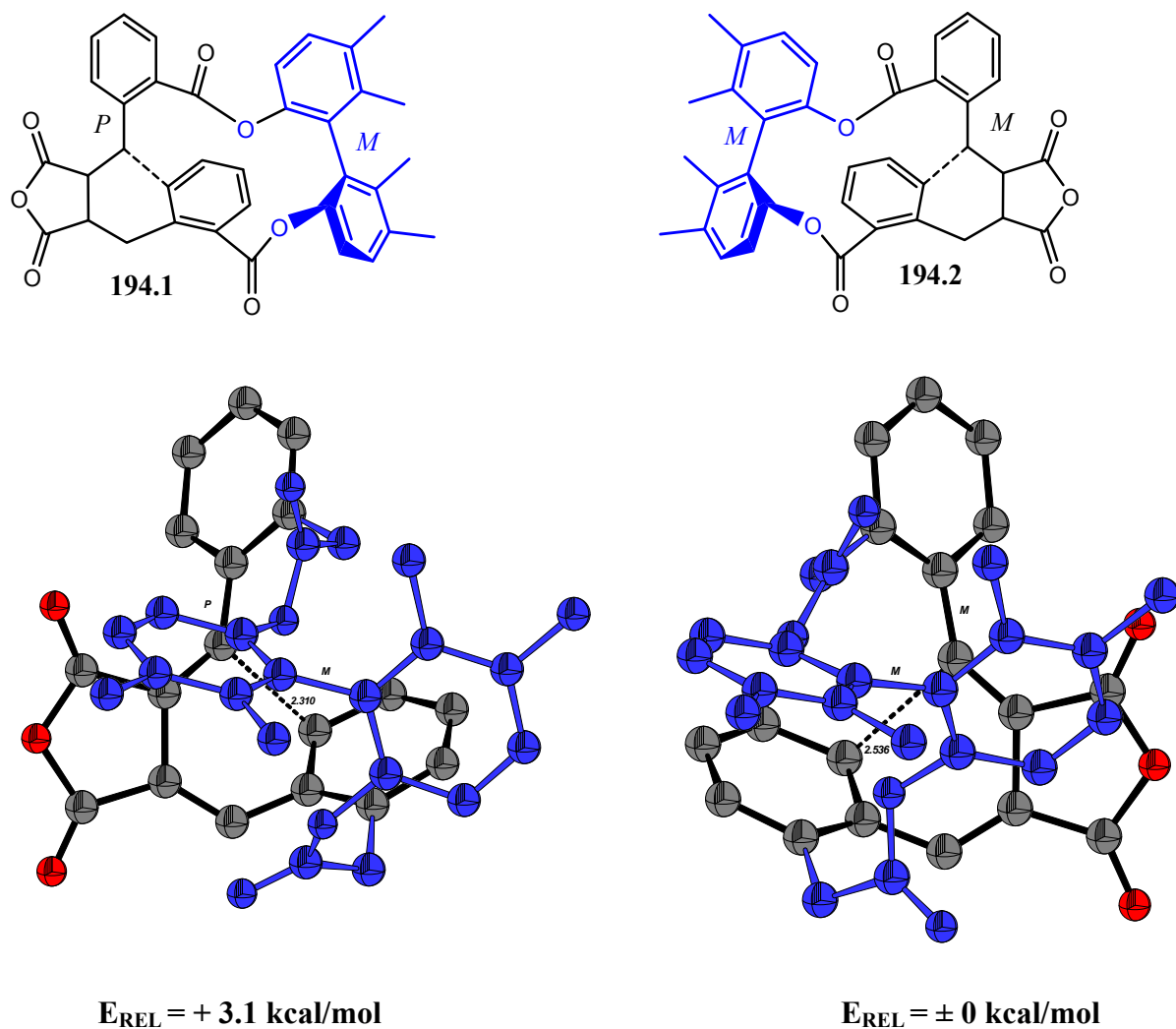


Abb. 111 Modell-Übergangszustände für die Bildung der beiden Enantiomeren von 192b

6.3 Quantenchemische Untersuchung zum Reaktionsmechanismus der thermischen DDA-Reaktion

Der Reaktionsmechanismus der DDA-Reaktion wurde schon vor einigen Jahren von Ananikov³⁶ quantenchemisch untersucht. Aufgrund seiner Ergebnisse wurde bisher ein konzertierter Mechanismus angenommen. Auch die neuen Berechnungen von R. P. Johnson et al. 2011⁹² ergaben die gleichen Ergebnisse.

Bisher wurden sehr einfache TDDA-Systeme für die quantenchemischen Untersuchungen genutzt [Abb. 24].

Die TDDA-Systeme **191** enthalten aber benachbart zu den Acetylengruppen zwei Phenylgruppen, die aufgrund von Mesomerie eine biradikalische Zwischenstufe **195** stabilisieren können [Abb. 112].

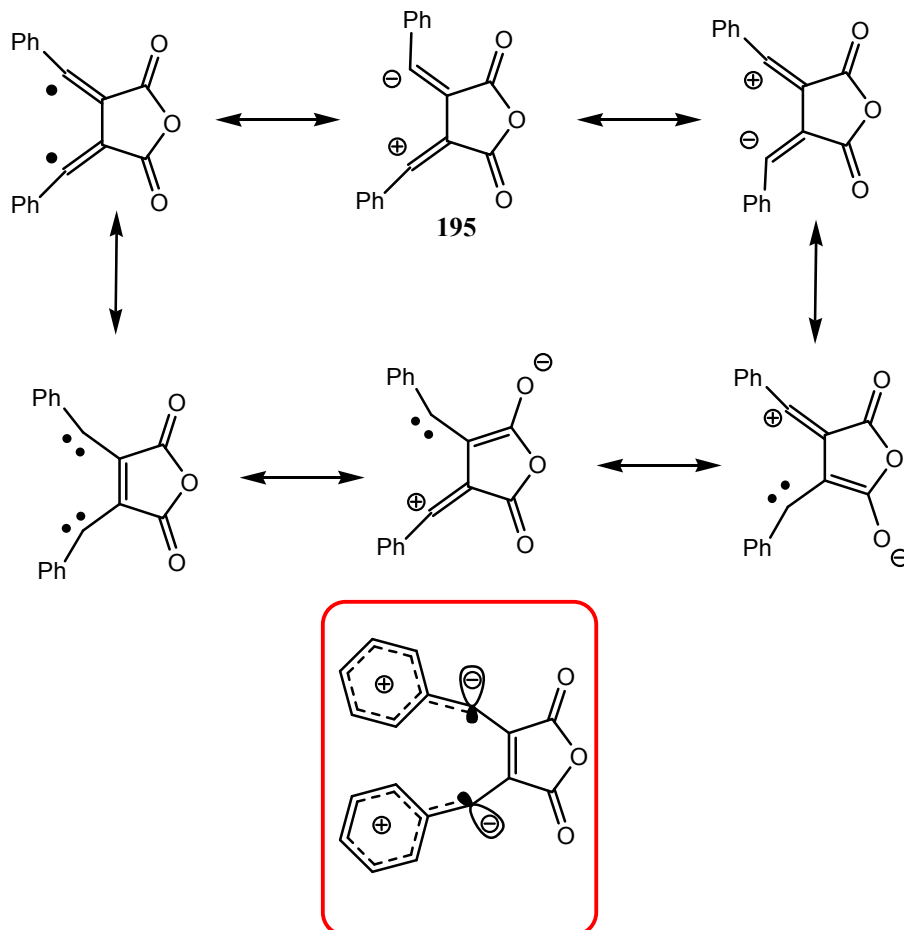


Abb. 112: Mesomerie der Zwischenstufe des TDDA-Systems **64**

Der von Johnson bestimmte Übergangszustand **W** für einen konzertierten Reaktionsmechanismus war Ausgangspunkt für die quantenchemische Untersuchung der TDDA-Systeme **191**. Dazu wurde an den Übergangszustand **W** zuerst eine Anhydrid-Gruppe, wie sie in den Systemen **191** vorliegt, angefügt und mit M05-2X/6-311++G**, wie von Johnson beschrieben, optimiert.⁹³ Der daraus resultierende Übergangszustand **X** würde wieder für einen konzertierten Mechanismus sprechen, jedoch sind die Abstände der Angriffspositionen nicht mehr gleich lang. Wird **Y** ein Phenylring hinzugefügt, dann entsteht der Übergangszustand **Y**. Hier verstärkt sich der Effekt, dass die Abstände der Angriffspositionen unterschiedlicher werden. Das bedeutet die Reaktion des Enins mit dem Ethin wird von System **W** über **X** zum System **Y** immer asynchroner. Wird an die Ethineinheit in System **Y** noch ein Phenylring

angefügt, so entsteht das TDDA-System **68**, welches dem System **191** äquivalent ist. Für dieses System wurde kein Übergangszustand **Z** gefunden, der für einen konzertierten Mechanismus sprechen würde. [Abb. 113/ Tab. 19].

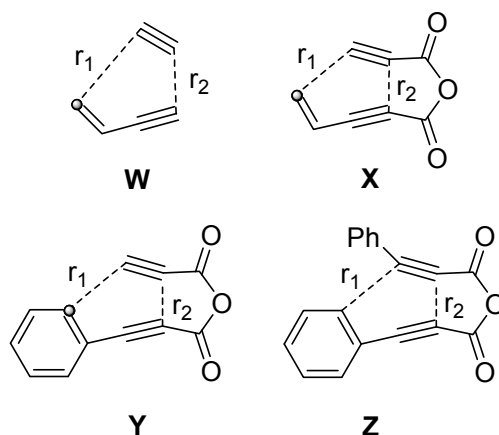


Abb. 113: Übergangszustände der TDDA-Reaktion (**W**, **X**, **Y** und **Z** wurden mit M05-2X/6-311++G** optimiert)⁹¹

TS*	r ₁ (in Å°)	r ₂ (in Å°)	r ₁ - r ₂ (in Å°)
W	2.278	2.163	0.115
X	2.438	2.065	0.373
Y	2.486	1.849	0.637

Tab. 19: Strukturelle Parameter der Übergangszustände **W**, **X** und **Y** (* TS: Übergangszustand)

Die Abstände der beiden Angriffpositionen, der zwischen den beiden Acetylenbindungen und der zwischen dem Acetylen und der ortho-Position des Phenylsystems, sind so unterschiedlich, dass die Angriffe nicht zeitgleich ablaufen können. Abb. 114 zeigt die mit der Methode B3LYP/6-31G*⁶⁴ berechnete Reaktionskaskade für das System **68** und das dazugehörige Energiediagramm. Es zeigt sich, dass aus dem Übergangszustand **Z** eine Zwischenstufe **193** entsteht, die in einer Energiesenke von 9.6 kcal/ mol liegt. Der S²-Erwartungswert von 0.514 zeigt an, dass **195** eine Mischung zwischen einem biradikalischen und einem zwitterionischen Zustand ist.

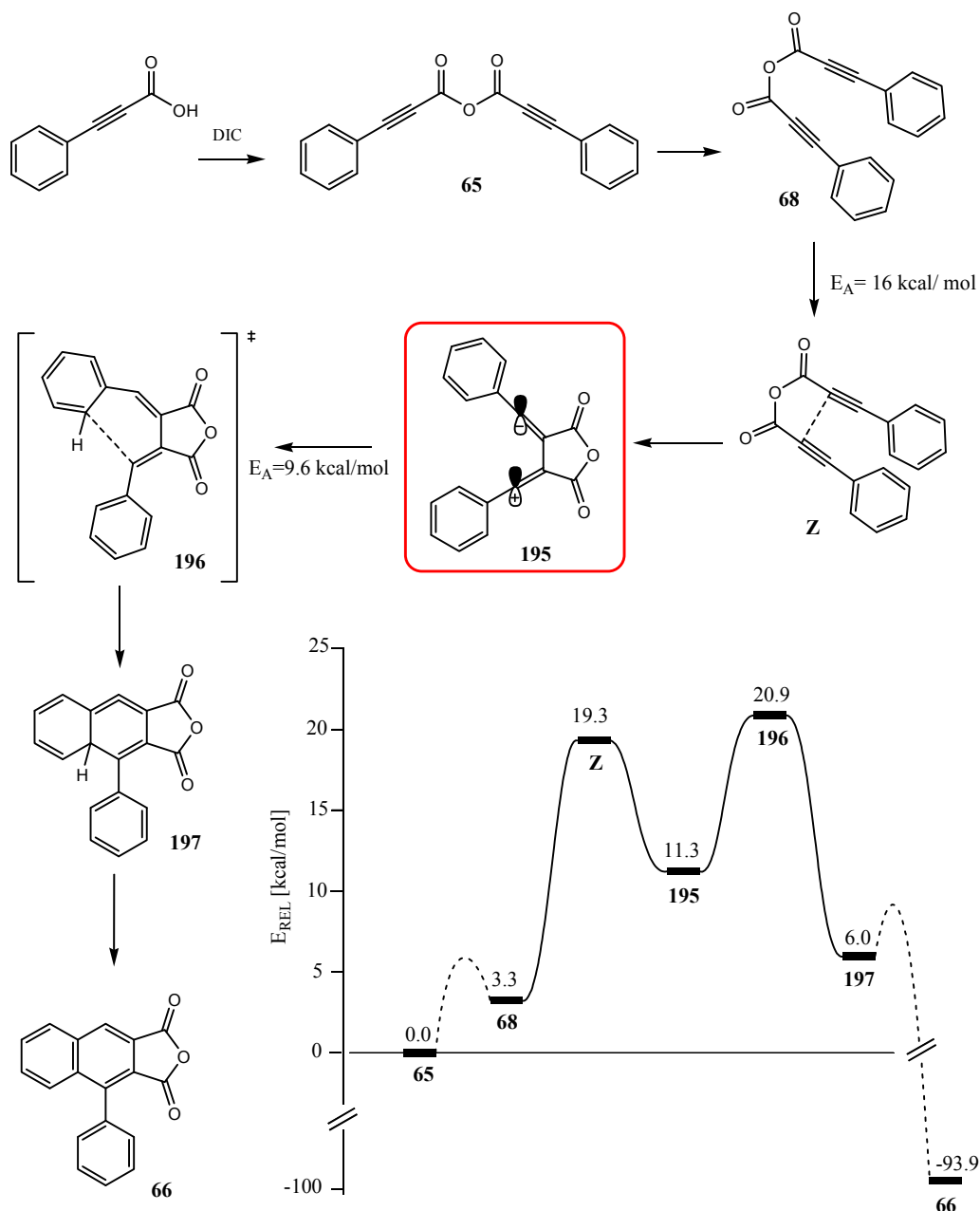


Abb. 114: Mit B3LYP/6-31G* berechnete Reaktionskaskade für die TDDA-Reaktion des System 65

Bei einer Energiedifferenz von 9.6 kcal/mol zum nächsten Übergangszustand sollte die Zwischenstufe langlebig genug sein, um experimentell mit einem Stop-Flow-Experiment nachgewiesen werden zu können. Nach den quantenchemischen Berechnungen absorbiert **193** im sichtbaren Bereich bei 620 nm. Bei dieser Wellenlänge sollten während der Reaktion zuerst ein Anstieg und später ein Abfall der Absorption zu beobachten sein. Es konnte jedoch bei dieser Wellenlänge keine Absorptionsänderung beobachtet werden. Ursache dafür könnte sein, dass B3LYP/6-31G*⁶⁴ nicht die geeignete Methode ist, um die Reaktionskaskade richtig wiederzugeben. Zur Überprüfung der berechneten Ergebnisse wurde die Reaktionskaskade noch

einmal mit der Methode M06-2X⁹⁴/6-311++G** berechnet [Abb. 115]. Die so berechnete Energiesenke beträgt nun 5.9 kcal/ mol. Das Schema zeigt, dass bei der Bildung des Übergangszustandes **195** 7.8 kcal/ mol frei werden, die zum Überwinden der Barriere zu **196** wieder verwendet werden können. Somit läuft der Reaktionsschritt von **195** zu **197** wahrscheinlich zu schnell ab, um **195** im Stop-Flow-Experiment nachweisen zu können.

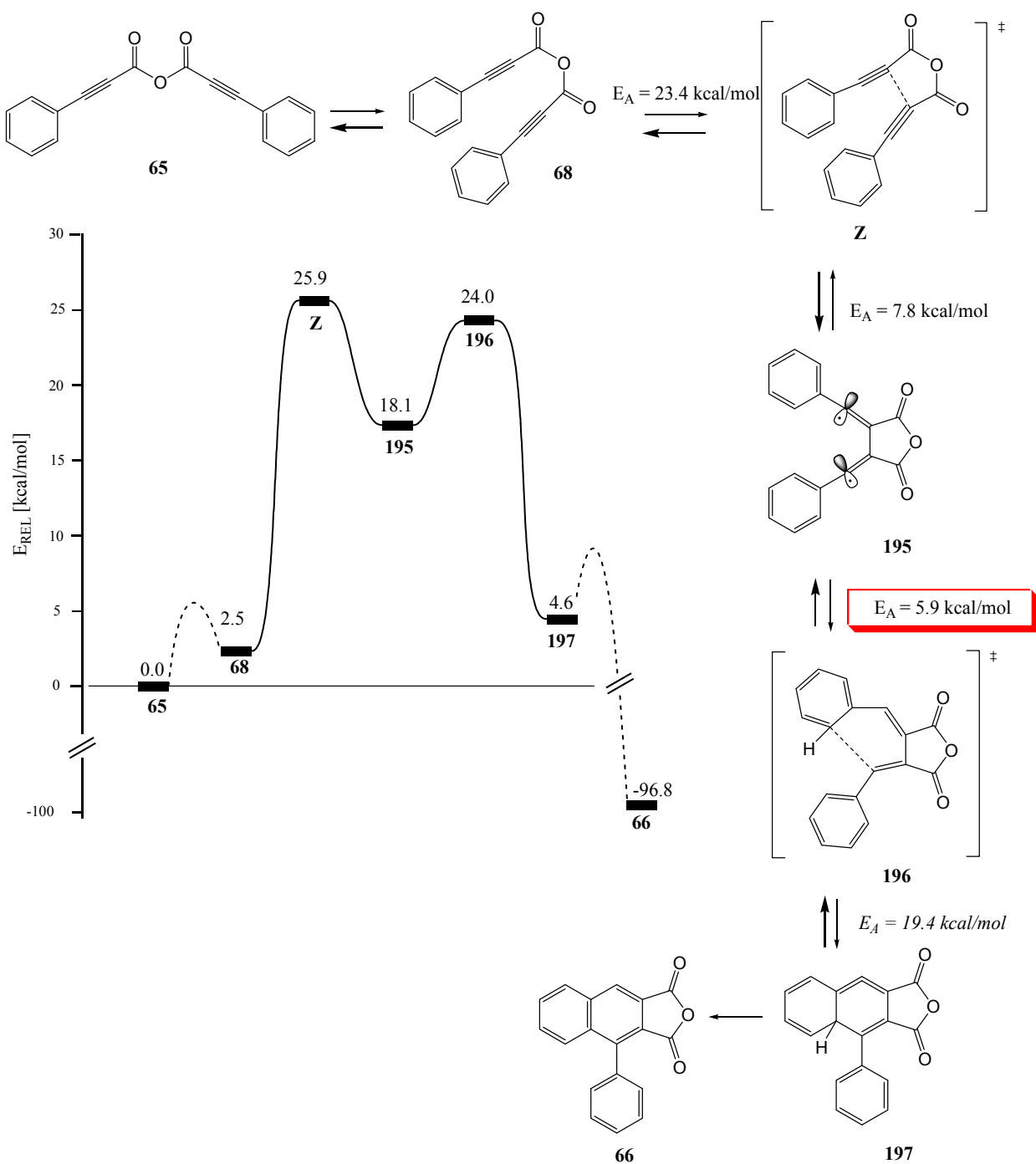


Abb. 115: M06-2X/6-311++G** berechnete Reaktionskaskade für die TDDA-Reaktion des Systems **65**

7 Zusammenfassung

7.1 Synthese von chiralen Naphthalenophanen

Diese Arbeit konnte zeigen, dass mit Hilfe der PDDA Naphthalenophane mit bemerkenswerter Ringspannung zugänglich sind. Weiterhin wurde gezeigt, dass die Eigenschaften der Naphthalenophane wie Ringspannung, Verbiegung des Naphthalengerüsts, Phosphoreszenzeigenschaften und Rotationsstabilität der entstehenden Enantiomere zum Einen von der Länge der Brücke und zum Anderen von den Verknüpfungspunkten am Naphthalengerüst abhängen. Für die Untersuchung wurden die Systeme **160a-p** hergestellt. Die Synthese eines jeden PDDA-Systems gelang ausgehend von den jeweiligen 2- und ω -3-Iodphenylcarbonsäuren **157** über 3 Synthesestufen. Durch die Variierung der Stellung der photoaktiven Gruppe an den Aromaten konnten unterschiedlich verbrückte Naphthalenophane hergestellt werden. Die Länge der Brücke wurde durch den Einsatz verschiedener Diole und Iodphenylsäuren variiert [Abb. 116].

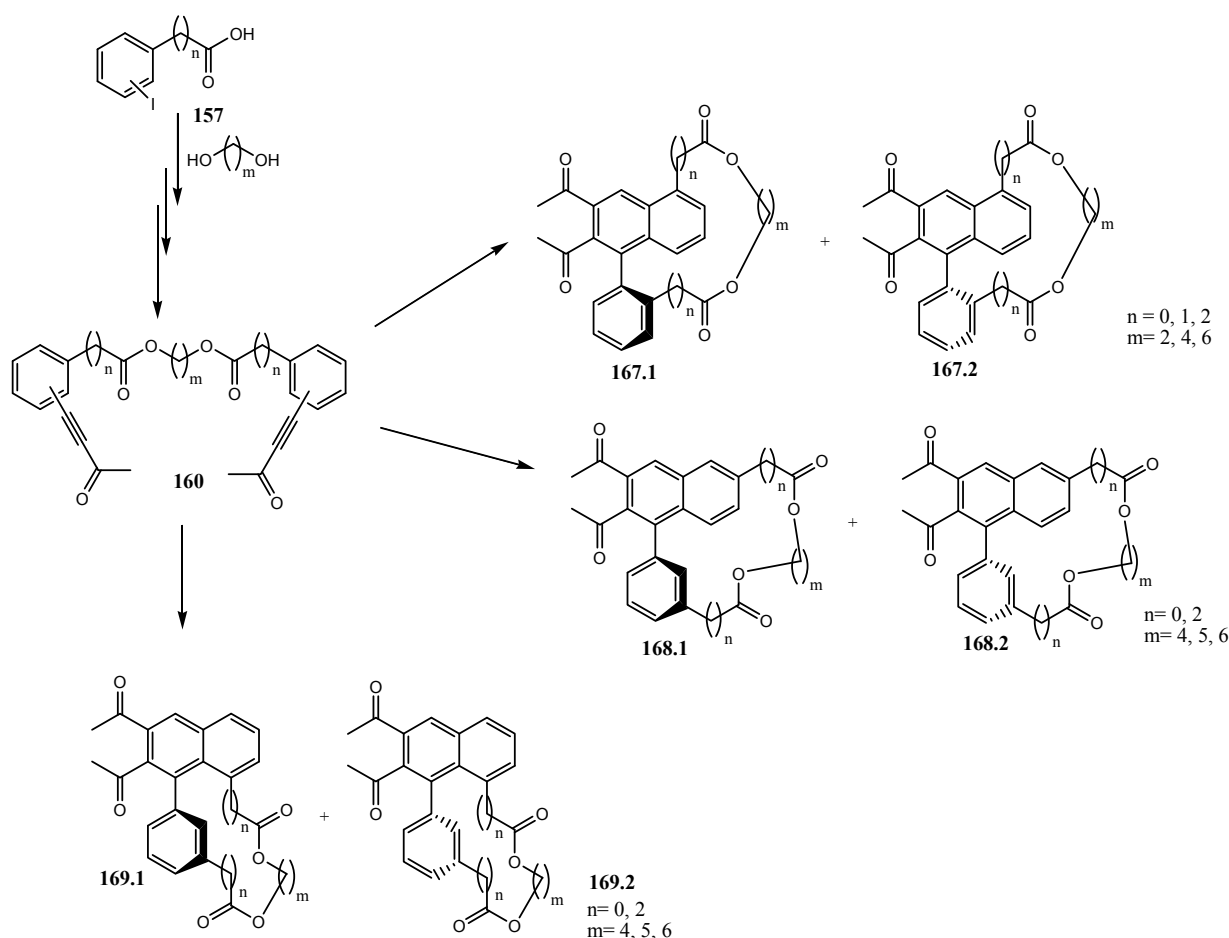


Abb. 116: Durch die PDDA-Reaktion synthetisierte Naphthalenophane

7.2 Zusammenhang zwischen Verbiegungsenergie E_{ND} , mittlerem Diederwinkel δ_c und der Dicke D_N des Naphthalengerüsts

Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen wurden die Ringspannung der hergestellten (1,5)Naphthalenophane berechnet und erstmals der Zusammenhang zwischen der Verbiegungsenergie des Naphthalengerüsts und dem mittleren Diederwinkel δ_c sowie der Dicke D_N des Naphthalengerüsts untersucht. Es wurden exponentielle Zusammenhänge zwischen den Größen gefunden. [Abb. 117].

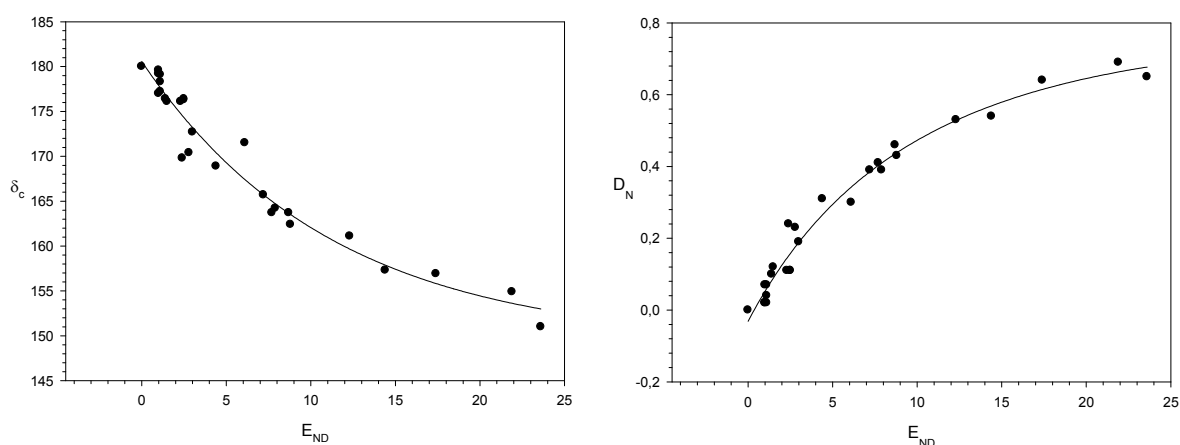


Abb. 117: Graphisch dargestellter Zusammenhang zwischen dem mittleren Diederwinkel δ_c und der Verbiegungsenergie E_{ND} des Naphthalengerüsts, sowie der zwischen der Dicke D_N des Naphthalengerüsts und der Verbiegungsenergie E_{ND}

Die Phosphoreszenzspektroskopie und die Berechnung der Verbiegungsenergie des Naphthalengerüsts haben ergeben, dass diese durch die Kettenlänge und die Art der Verknüpfung am Naphthalengerüst abhängen.

Unter Nutzung der dynamischen HPLC und NMR, wie auch quantenchemischen Methoden wurde gezeigt, dass die (1,5)Naphthalenophane alle rotationsstabil sind, die (1,6) und (1,8)-Naphthalenophane dagegen nicht. Von ihnen wurden die Rotationsbarrieren bestimmt und es konnte eine Abhängigkeit von der Kettenlänge und der Art der Verbrückung festgestellt werden.

7.3 Diastereoselektive Synthese von Naphthalenophanen

Durch den Einsatz von chiralen Diolen wurden PDDA-Systeme erhalten, mit denen der atropselektive Aufbau der Biarylachse verbessert wurde, aber keine hervorragenden Selektivitäten erreicht werden konnten. Die Temperatur- und Lösungsmittelabhängigkeit der PDDA-Reaktion wurde untersucht und es konnte kein Einfluss auf die Diastereoselektivität beobachtet werden

Die Änderung der Systeme in thermische DDA-Systeme machte die erstmalige Synthese von diastereomerenreinen Naphthalenophanen möglich. Ausgehend von den jeweiligen Iodphenylcarbonsäuren **157** konnten die Systeme der thermischen DDA-Reaktion in 4 Synthesestufen erhalten werden [Abb. 118].

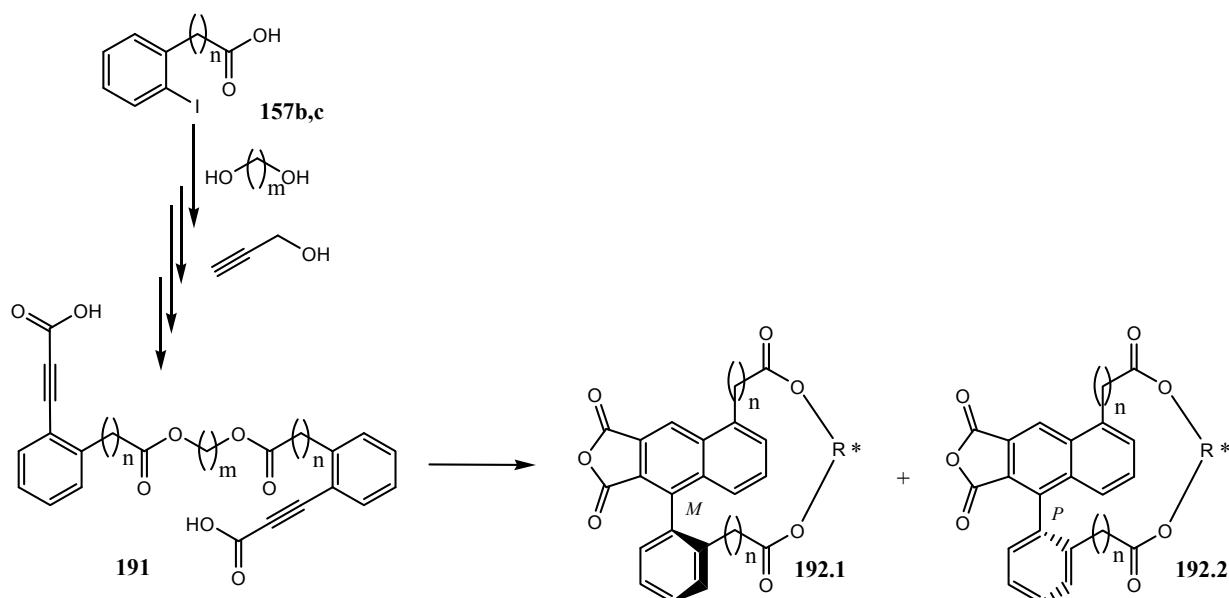
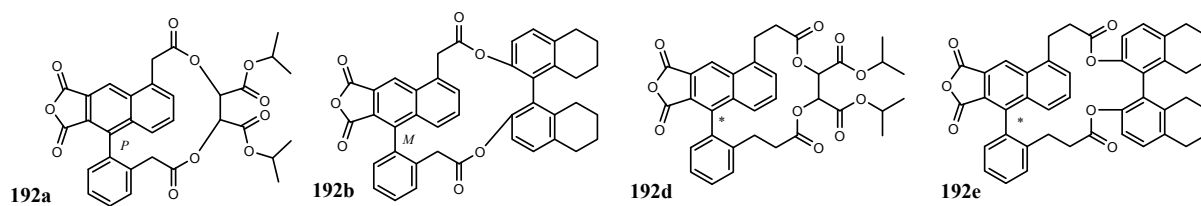


Abb. 118: Die asymmetrische Synthese der Naphthalenophane **192**

Desweiteren konnte anhand der Systeme **191a**, **191b**, **191d** und **191e** gezeigt werden, dass die Diastereoselektivität sowohl von der Länge der Kette wie auch von der Temperatur abhängt [Tab. 20].



Produkt	n	Diastereomerenverhältnis -10°C	Diastereomerenverhältnis 0°C	Diastereomerenverhältnis 21°C
192a	1	100 : 0 (28%)	100 : 0	100 : 0
192b	1	>98 : 2 (57%)	94 : 6	89 : 11
192d	2	1 : 1	1 : 1	1 : 1
192e	2	1 : 1	1 : 1	1 : 1

Tab. 20: Übersicht über eine Auswahl von Ergebnissen der asymmetrischen TDDA-Reaktion

Mit Hilfe von Me_2SO_4 wurde das Auxiliar von **192b** abgespalten, womit gezeigt werden konnte, dass sich diese Synthesestrategie auch zum atropselektiven Aufbau von Arylnaphthalinen eignet [Abb. 119].

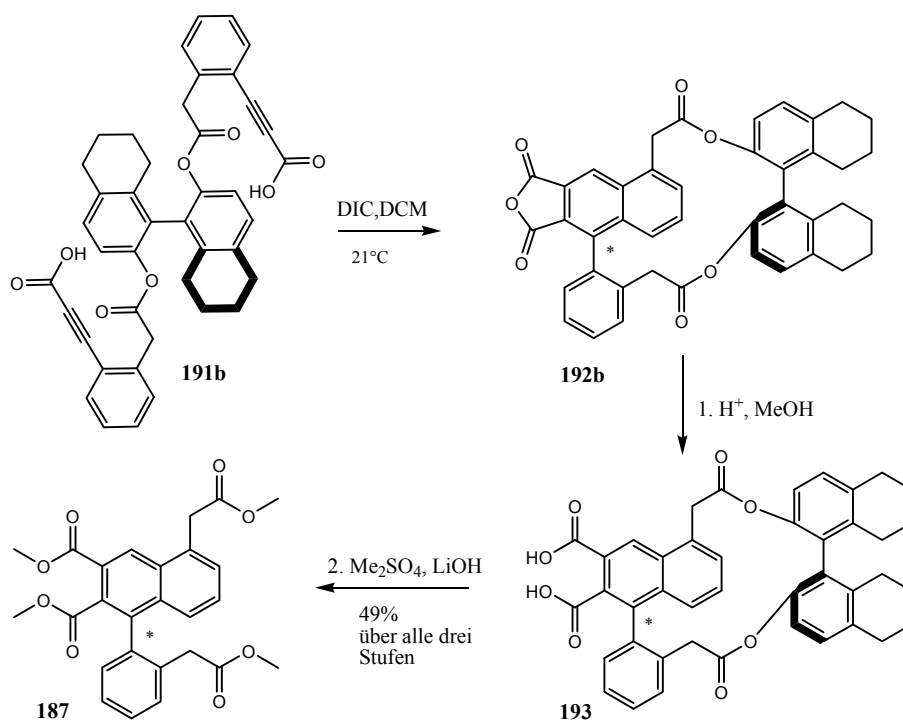


Abb. 119: Abspaltung des Auxilliars vom DDA-Produkt **192b**

7.4 Quantenchemischen Untersuchung des Reaktionsmechanismus der TDDA-Reaktion

Durch die Berechnung des Reaktionsmechanismus für das TDDA-System **64** konnte gezeigt werden, dass die thermische Variante der DDA-Reaktion nicht generell über einen konzertierten Mechanismus, wie ihn Ananikov und Johnson berechnet haben, sondern auch stufenweise über eine Zwischenstufe abläuft, sobald die Acetylenbindungen mit Phenylringen substituiert sind, die eine biradikalische Zwischenstufe stabilisieren können.

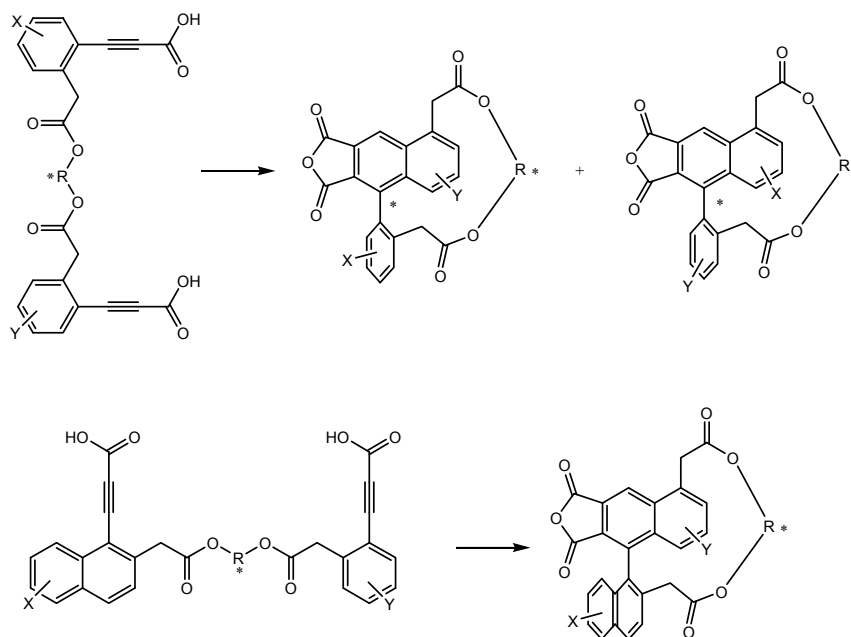


Abb. 121: Aufbau unterschiedlich funktionalisierter Naphthalenophane

Da die Arbeiten von C. Pick gezeigt haben, dass auch aromatische Systeme mit Heteroatom über die PDDA-Reaktion zugänglich sind, könnte versucht werden, solche Systeme mit Hilfe der TDDA-Reaktion aufzubauen, so dass die komplexierenden Gruppen im Binaphthylsystem wie in Abb. 122 enthalten sind.

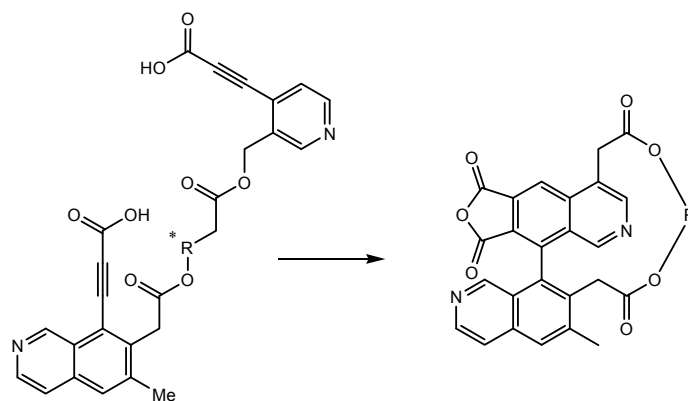


Abb. 122: TDDA-Reaktion eines heteroaromatischen Systems

9 Experimenteller Teil

9.1 Chemikalien

9.1.1 Ausgangsstoffe

Alle kommerziell erhältlichen Substanzen wurden bei den Firmen: Aldrich, Acros, Lancaster, Fluka, Merck, Riedel-de Haën, TCI, VWR und ABC-Chemicals gekauft und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Das Dess-Martin-Reagenz^{55b} und der Katalysator $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ⁹⁵ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt.

9.1.2 Lösungsmittel

Für die Darstellung der beschriebenen Verbindungen und der chromatographischen Reinigung wurden folgende Lösungsmittel verwendet: DCM, THF, Ether, Hexan, Methanol, Ethanol, Isopropanol, *t*-Butanol, Essigester und ACN. Alle Lösungsmittel wurden vor dem Einsatz durch das Abdestillieren am Rotationsverdampfer gereinigt.

Für den Einsatz bei Reaktionen unter inerten Bedingungen wurden die Lösungsmittel folgendermaßen getrocknet:

DCM: wird mit Phosphorpentoxid unter Rückfluss und unter Stickstoffatmosphäre für 3 Stunden gekocht, abdestilliert und unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

THF/ Ether: Als erstes wird KOH zugegeben und über Nacht stehen gelassen. Danach wird das THF/ der Ether am Rotationsverdampfer ab destilliert und über Natrium am Rückfluss gekocht. Durch die Zugabe von Benzophenon zeigt sich durch eine Lilafärbung, wann das THF/ Ether-Gemisch trocken ist und abdestilliert werden kann. Beide Lösungsmittel werden über Natrium und unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

Methanol: wird nach Zugabe von 5g Magnesium pro Liter Methanol am Rückfluss gekocht und nach vollständigem Umsatz des Magnesiums am Rotationsverdampfer abdestilliert und unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

ACN: wird durch Kochen unter Rückfluss über CaH_2 getrocknet und nach Abdestillieren über Molsieb 3\AA und unter Stickstoffatmosphäre gelagert.

9.2 Methoden

9.2.1 Unter Inertgas durchgeführte Reaktionen

Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Reaktionen wurden unter einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurden alle Glasgeräte vor Gebrauch unter Vakuum ausgeheizt und danach mit Stickstoff gefüllt. Kanülen und Spritzen zum Einfüllen der Substanzen wurden vor Gebrauch mit Stickstoff gespült. Die Ausgangsstoffe und trockene Lösungsmittel wurden im Inertgasgegenstrom in die Glasgeräte eingefüllt.

9.2.2 Photochemische Reaktionen

Alle photochemischen Reaktionen wurden in einem 400 ml Tauchreaktor unter Wasserkühlung durchgeführt und die Bestrahlung erfolgte mit einer 150 W Quecksilberhochdrucklampe der Firma Hanau. Die Lampe ist mit einem Pyrexmantel umhüllt, um Wellenlängen ≤ 300 nm auszufiltern.

9.2.3 Reinigung

9.2.3.1 Trocknen

Die entstandenen Rohprodukte wurden vor der Reinigung mit Hilfe der Flashchromatographie über MgSO_4 getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer eingeengt.

9.2.3.2 Flash-Säulenchromatographie (FSC)

Alle hergestellten Substanzen wurden säulenchromatographisch gereinigt. Dazu wurde als stationäre Phase Kieselgel 60 (Korngröße $40\text{-}63\ \mu\text{m}$) der Firma Merck verwendet. Als mobile

Phase wurden Lösungsmittelgemische aus DCM und Methanol und Hexan und Essigester verwendet. Die Lösungsmittel wurden vor Gebrauch, wie in Kapitel 9.1.2 beschrieben, behandelt.

9.2.4 Analytische Methoden

9.2.4.1 Dünnschichtchromatographie (DC)

Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel 60 F₂₄ Dünnschichtplatten der Firma Merck verwendet. Zur Detektion wurden UV-Lampen mit der Wellenlänge 254 nm oder Kaliumpermanganatlösung (3.0 g KMnO₄, 20.0 g K₂CO₃ und 5 ml 5%ige NaOH-Lösung in 300 ml H₂O) als Färbereagenz verwendet.

9.2.4.2 Analytische HPLC

Für die Trennung der Enantiomere wurden die folgenden Säulen als stationäre Phasen verwendet:

Chiracel[®] ODH, Chiralpak[®] ADH und AS der Firma Daicel

Weitere Komponenten für die Durchführung der HPLC-Experimente waren eine HPLC-Pumpe 64 von Knauer, einen Säulenofen CO-2060 Plus von Jasco, ein Photodiodenarray-Detektor 996 der Firma Waters und die Software Empower der Firma Waters zum Auswerten der Daten.

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k erfolgte mit Hilfe von DCXplorer MMVI (Version 1.0.0.8).⁷⁷

9.2.4.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Alle NMR-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, mit Bruker Avance 300 bei Raumtemperatur gemessen. Die Substanzen wurden in CDCl₃ gemessen und die Kalibrierung erfolgte beim ¹H-NMR über dessen Restprotonensignal bei 7.26 ppm und im ¹³C-NMR-Spektrum über dessen ¹³C-Signal bei 77.0 ppm. Für einige Substanzen wurden 3-D-Experimente durchgeführt, um die Signale besser zuordnen zu können, zum einen HMQC (zweidimensionale

C-H-korrelierte NMR-Spektroskopie) und H-H –COSY (zweidimensionale H-H-korrelierte NMR-Spektroskopie).

Wenige Spektren wurden auch mit dem Bruker Avance 500 und Avance III 600 gemessen.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Computerprogramme Top Spin und MestReNova.

9.2.4.4 Hochaufgelöste Massenspektrometrie (HRMS)

Alle hochaufgelösten Massenspektren wurden mit den MSI Konzept 1H (EI)- und dem Thermo Finnegan LTQ-FT (ESI)- Spektrometern aufgenommen.

9.2.4.5 Infrarotspektroskopie (IR)

Die Infrarotspektren wurden mit dem Perkin-Elmer IR-881-Spektrometer und dem Nicolet 6700 FT-IR der Firma Thermo aufgenommen. Die Proben die am Perkin-Elmer IR-881-Spektrometer vermessen wurden, wurden entweder als Film zwischen zwei KBr-Platten (bei Ölen) oder als KBr-Pressling (bei Feststoffen) vermessen.

9.2.4.6 UV-Vis-Spektroskopie

Die Proben wurden zum Messen der UV-Spektren in 2,5 ml ACN gelöst, in 3 ml Quarzküvetten (Schichtdicke 1 cm) überführt und mit dem V-630 Spektrophotometer der Firma Jasco (Wellenlängenbereich: 200-500 nm) aufgenommen. Die Spektren wurden mit der Jasco SpectraManager 2.07.02 Software ausgewertet.

9.2.4.7 CD-Spektroskopie

Die Proben wurden zum Messen der UV-Spektren in 2,5 ml ACN gelöst, in 3 ml Quarzküvetten (Schichtdicke 1 cm) überführt und mit dem J-815 CD-Spektrometer der Firma Jasco im

Wellenlängenbereich von 200-400 nm aufgenommen. Die Spektren wurden mit der Jasco SpectraManager 2.07.02 Software ausgewertet.

9.2.4.8 Phosphoreszenzspektroskopie

Die zu vermessenden Proben waren in EPA gelöst und in 15 cm lange Quarzröhrchen gefüllt. Die Spektren wurden mit dem Fluoromax-4 der Firma Horiba Scientific aufgenommen und mit Sigam Plot 10.0 ausgewertet.

9.2.4.9 Polarimetrie

Die Drehwerte α_{589}^T der chiralen Substanzen wurden mit dem P-200 Polarimeter der Firma Jasco in trockenem DCM oder ACN in einer Küvette mit der Schichtdicke von 100 mm bestimmt.

9.2.4.10 Röntgenkristallstrukturanalysen

Die Messung der Röntgenstrukturanalysen wurden mit den Geräten IPDS-2 und STADI 4 der Firma Stoe an der Humboldt-Universität zu Berlin von Herrn Dr. B. Ziemer und der Universität Potsdam von Herrn Prof. U. Schilde gemessen. Die Darstellung der Kristallstrukturen erfolgte mit Hilfe von Diamond 2.0.

9.2.4.11 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Elektrothermal 9100 Schmelzpunktmessgerät bestimmt.

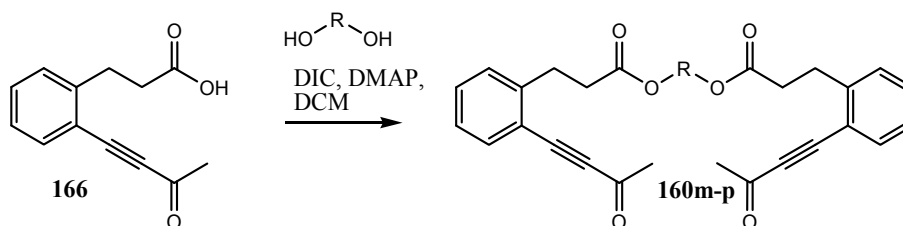
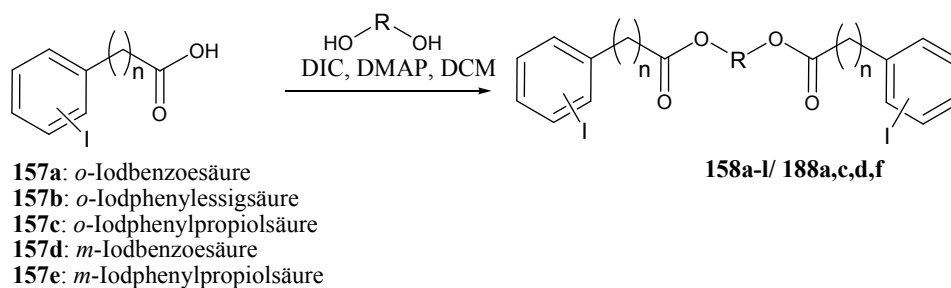
9.2.4.12 Quantenchemische Untersuchungen

Die theoretischen Untersuchungen wurden mit dem Programm MOE 2008.10 und der Kraftfeldmethode MMFF94xx für die Konformationsanalyse und mit dem Programm Gaussian 09 unter Verwendung der semiempirischen Methode PM3 und den DFT Methoden B3LYP/6-31G*⁶⁴ und M05-2X/6-311++G**⁹¹ für die Geometrieoptimierung durchgeführt. Die Berechnung der IR und CD-Spektren erfolgte auch mit Gaussian 09 unter Verwendung von B3LYP/6-31G*⁶⁴. Die Reaktionskaskaden der TDDA wurden mit dem Programm Gaussian und den Methoden B3LYP/6-31G*⁶⁴ und M06-2X/6-311++G** berechnet.

9.3 Synthese

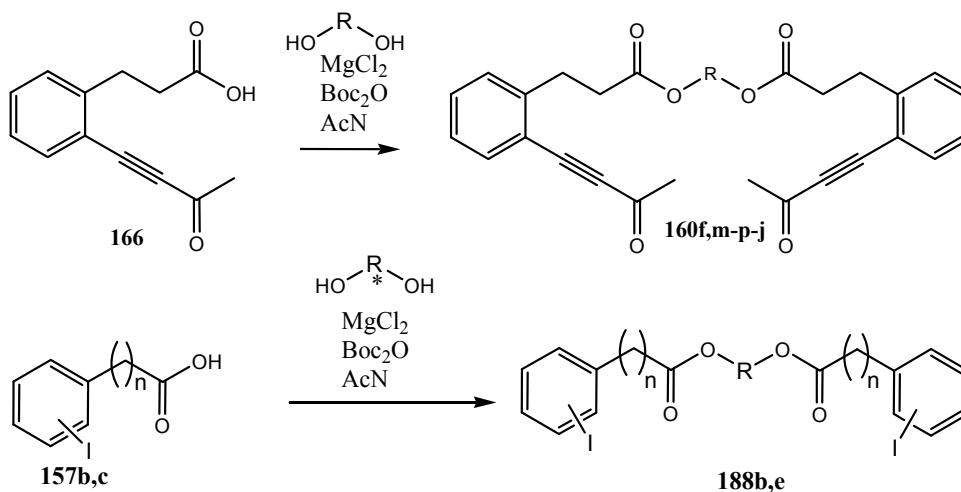
9.3.1 Allgemeine Synthesevorschriften (ASV)

9.3.1.1 ASV1



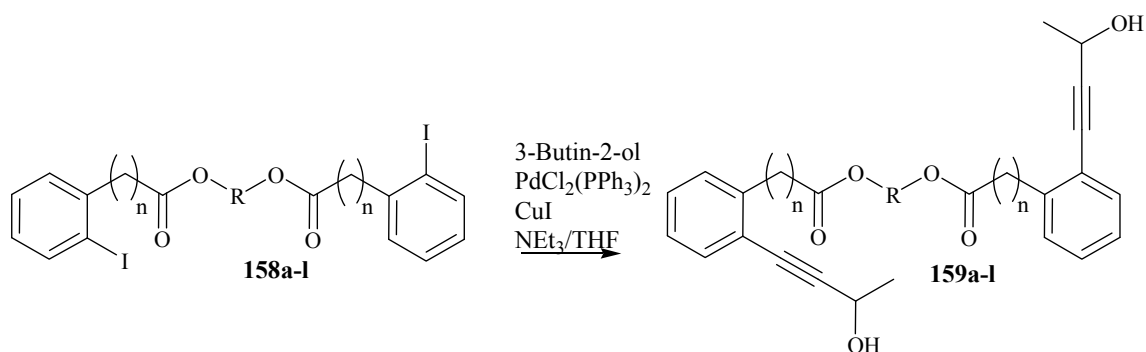
Die zu verwendende Säure **157a-e** wird in trockenem DCM gelöst und mit DMAP versetzt. Nach 5 min Rühren wird das Diol und DIC dazugegeben. Wenn die Reaktion beendet ist, wird der entstandene Harnstoff über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das entstandene Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. Nach dem Entfernen des Laufmittels am Rotationsverdampfer und Trocknen am Hochvakuum wird der gewünschte Ester erhalten.

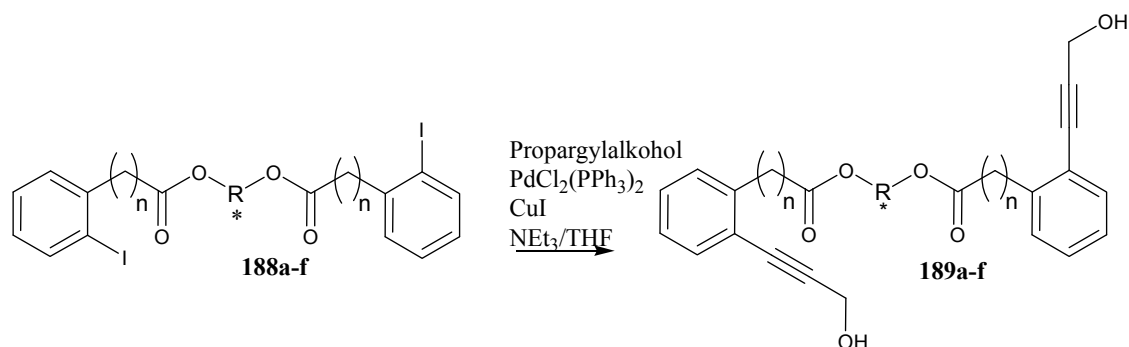
9.3.1.2 ASV2



3-(2-(3-Oxobut-1-ynyl) phenyl)propionsäure **166/157b,c** wird in 7 ml trockenen ACN gelöst und auf 40 °C - 50 °C erwärmt. Danach werden das Diol (0.4 eq), Boc_2O (8 eq) und MgCl_2 (0.6 eq) dazugegeben. Wenn die Reaktion beendet ist, wird das Gemisch in 50 ml Ether aufgenommen, zwei Mal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung wird das Produkt erhalten.

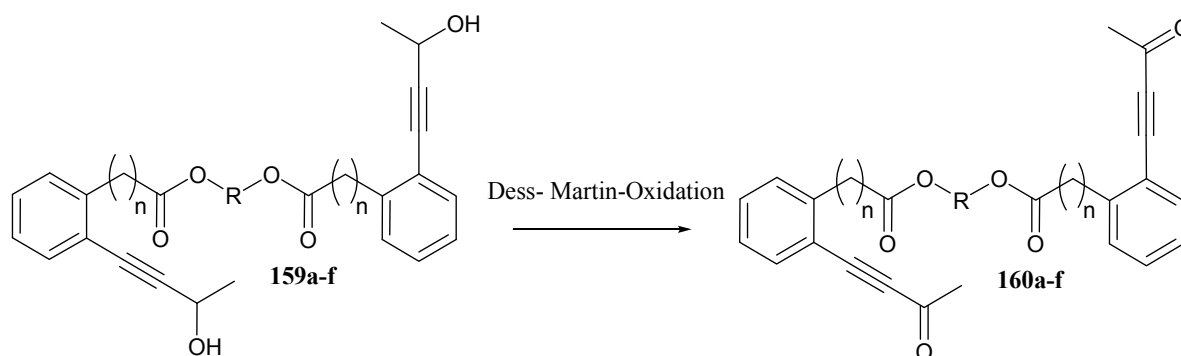
9.3.1.3 ASV3

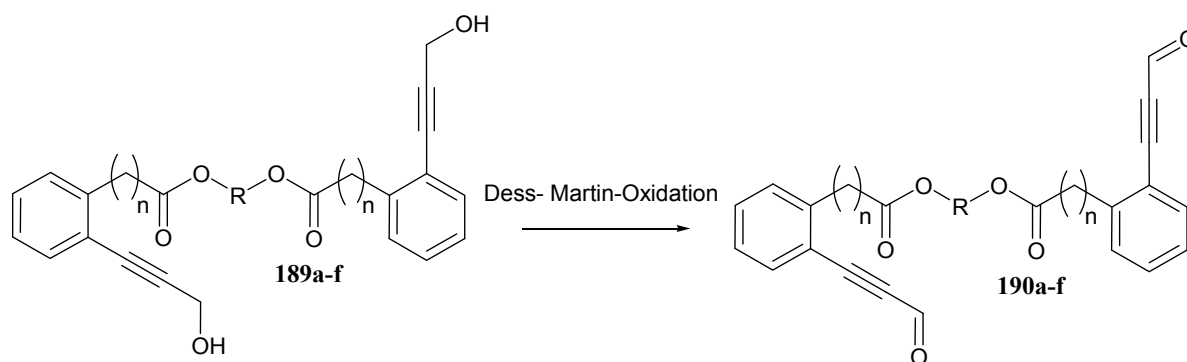




Das Diiodid **158a-l/ 188a-f** wird in trockenem THF gelöst. Es wird Triethylamin und danach $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ dazugegeben und 2 min bei RT gerührt, bevor das Acetylen und das CuI zugegeben werden. Das Reaktionsgemisch wird 24 h bei RT gerührt. Wenn die Reaktion beendet ist, wird das Gemisch mit Ether versetzt, drei Mal mit Weinsäure, zwei Mal mit NaHCO_3 und zwei Mal mit gesättigter NaCl -Lösung gewaschen. Die entstandene organische Phase wird mit MgSO_4 getrocknet und über Celite filtriert. Nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt.

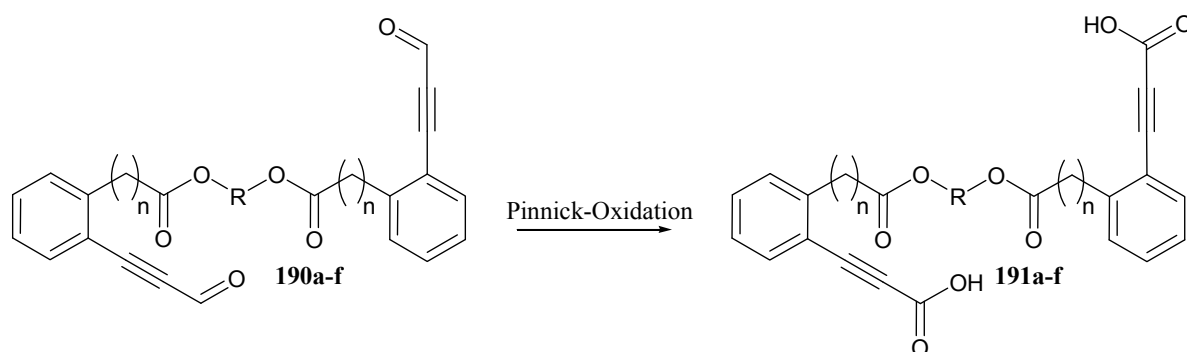
9.3.1.4 ASV4





Das Diol **159a-f/189a-f** wird in trockenem DCM gelöst und das Dess-Martin-Periodinan wird portionsweise dazugegeben. Es entsteht eine weiße Suspension. Nach Beendigung der Reaktion wird das Reaktionsgemisch drei Mal mit Dess-Martin-Waschlösung (250 g Natriumthiosulfat gelöst in 1000 ml gesättigter NaHCO₃-Lösung), wobei die weiße Suspension eine klare Lösung werden sollte. Danach wird zwei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die entstandene organische Phase wird mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Durch Trocknen entsteht das gewünschte Produkt.

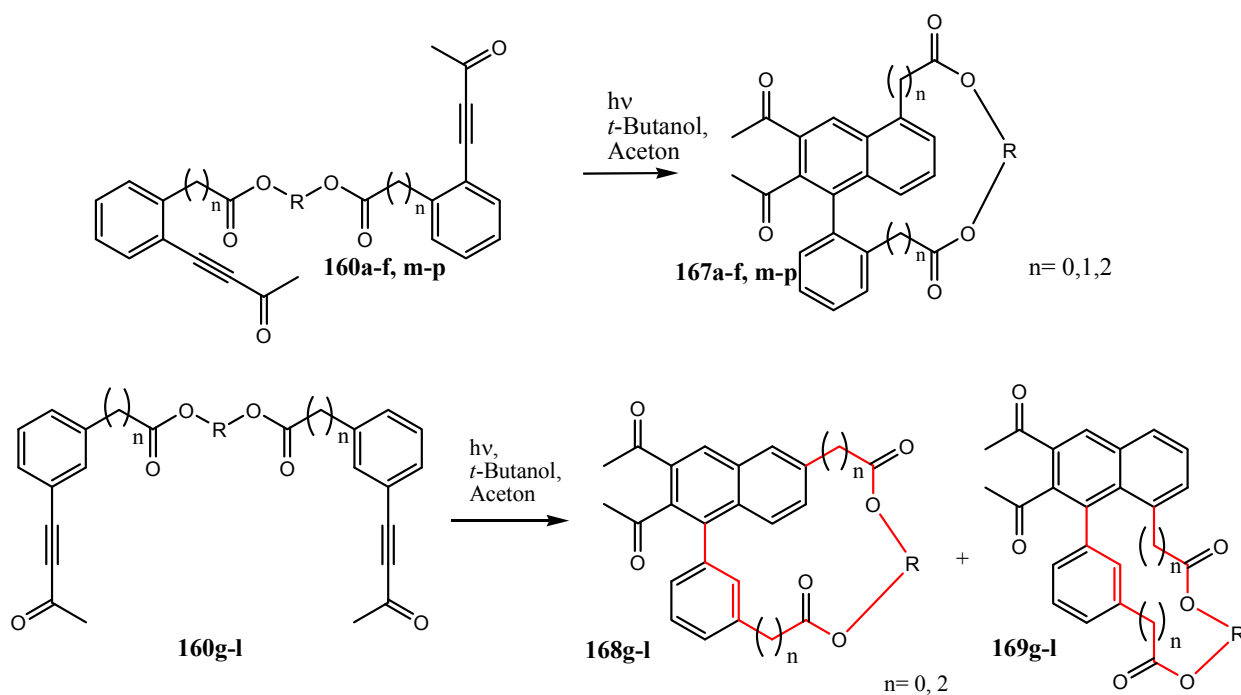
9.3.1.5 ASV5



Das Dion **190a-f** wird in THF gelöst. Danach werden 2-Methyl-2-buten, *t*-Butanol und NaH₂PO₄-Puffer dazugegeben. Das NaClO₂ wird in etwas NaH₂PO₄-Puffer gelöst und zum Reaktionsgemisch dazugeben. Nachdem das Dion vollständig oxidiert wurde, wird das Gemisch mit DCM versetzt und drei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase

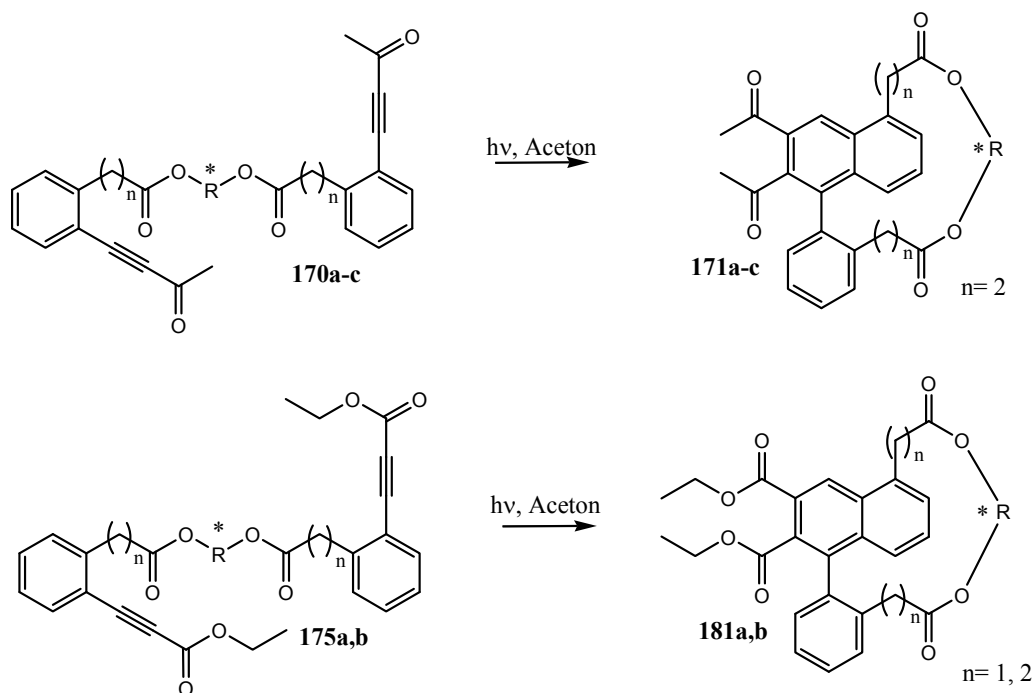
wird mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und nach dem Einengen am Rotationsverdampfer wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.

9.3.1.6 ASV6



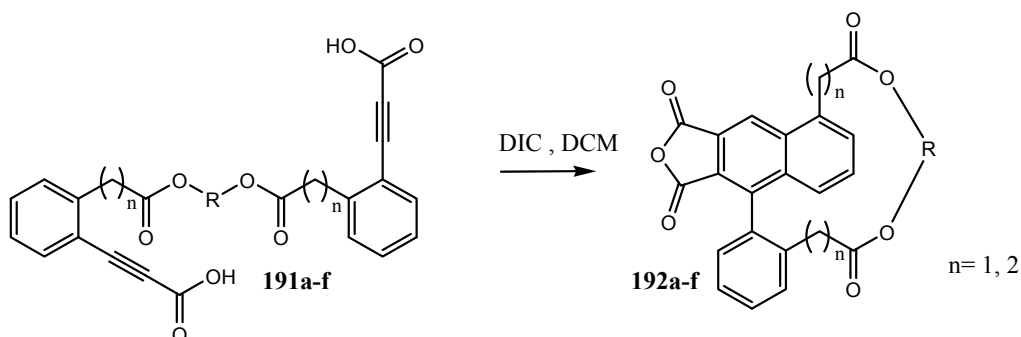
Das zu bestrahlende Photoedukt wird in 10 ml Aceton gelöst und in den Reaktor gegeben. Die Lösung wird mit 400 ml *t*-Butanol aufgefüllt. Die Quecksilberhochdrucklampe wird in die Lösung getaucht und das Photoedukt wird unter Kühlung bestrahlt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt.

9.3.1.7 ASV 7



Das zu bestrahlende Photoedukt wird in Aceton gelöst und in den Reaktor gegeben. Die Quecksilberhochdrucklampe wird in die Lösung getaucht und das Photoedukt wird unter Kühlung bestrahlt. Nach beendeter Reaktion wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt.

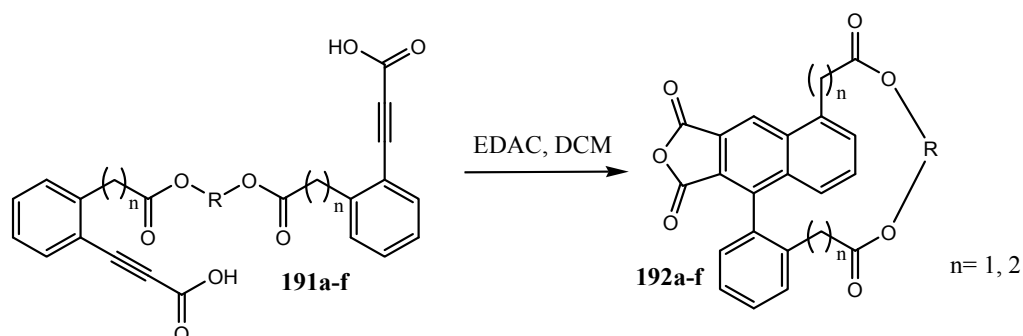
9.3.1.8 ASV8



Die Disäure **191** wird in DCM gelöst und mit 0.5 eq DIC versetzt. Nach beendeter Reaktion wird der entstandene Harnstoff über wenig Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer entfernt. Nach Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.

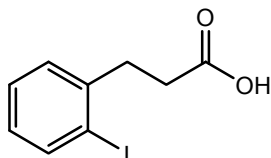
9.3.1.9 ASV 9



Die Disäure **191a-f** wird in DCM gelöst und mit 0.5 eq DMAPEC versetzt. Nach beendeter Reaktion wird das Gemisch zwei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Nach Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt.

9.4 Analytische Daten:

9.4.1 3-(2-Iodophenyl)propionsäure **157c**^{58d}



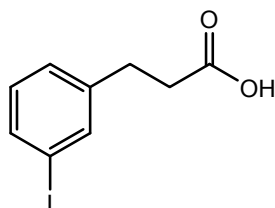
Es werden 7.0 g (30 mmol) des *o*-Iodbenzylalkohols **161a** in 150 ml trockenem DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach werden 13.0 g (30 mmol) Dess-Martin-Periodinan dazugegeben. Es entsteht eine weiße Suspension. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet, wird vier Mal mit Dess-Martin-Waschlösung (siehe ASV4) gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel entfernt. Es entsteht der Aldehyd, der mit 30 ml einer Lösung aus Ameisensäure/Et₃N = 1:1.5 und 4.3 g (30 mmol) Meldrum's Säure versetzt und bei 100 °C am Rückfluss gekocht wird. Es entsteht eine klare rotbraune Lösung, deren Reaktion beendet ist, wenn keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben und vier Mal mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaHCO₃-Lösung versetzt und 10 min gerührt. Die beiden Phasen werden getrennt. Durch das Zugabe von HCl zur wässrigen Phase und anschließendem Abfiltrieren des Niederschlags wird die Säure mit 61 %iger (5.05 g, 18 mmol) Ausbeute als weißer Feststoff erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/1] = 0.44.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃] δ: 2.67-2.72 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.8 Hz); 3.04 -3.09 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.8 Hz); 6.89-6.94 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.27-7.29 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.81-7.84 (1H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃] δ: 27.9 (CH₂); 34.1 (CH₂); 127.3 (C_{q/Ar-I}); 128.3 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 139.7 (CH_{Ar}); 142.6 (C_{q/Ar}); 155.1 (C_{q/COO}).

IR [cm⁻¹]: 3431, 3221, 1706, 1433, 1315, 1262, 1212, 1008, 928, 742, 684, 642.

9.4.2 3-(3-Iodophenyl)propionsäure **157e**^{58e}

1.0 g (4.3 mmol) des *m*-Iodbenzylalkohols **161b** werden in trockenem 25 ml DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Danach werden 1.82 g (4.3 mmol) Dess-Martin-Periodinan dazugegeben. Es entsteht eine weiße Suspension. Nach einer Stunde ist die Reaktion beendet und wird vier Mal mit Dess-Martin-Waschlösung (siehe ASV4) gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösungsmittel entfernt. Der entstandene Aldehyd wird mit 30 ml einer Lösung aus Ameisensäure/Et₃N = 1:1.5 und 0.618 g (4.29 mmol) Meldrum's Säure versetzt und bei 100°C am Rückfluss gekocht. Es entsteht eine klare rotbraune Lösung, deren Reaktion beendet ist, wenn keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegeben und vier Mal mit Essigester extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter NaHCO₃-Lösung versetzt und 10 min gerührt. Die beiden Phasen werden getrennt. Durch das Zugeben von HCl zur wässrigen Phase und anschließendem Abfiltrieren des Niederschlags wird die Säure mit 61%iger (0.71 g, 2.67 mmol) Ausbeute erhalten.

R_f [DCM:MeOH 100:2] = 0.54.

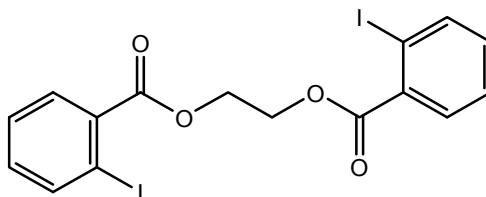
Smp: 57 – 59.5°C.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 2.63-2.68 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.5 Hz), 2.87-2.92 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.5 Hz), 6.57 (1H, *s*, COOH), 7.00-7.05 (1H, *t*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.8 Hz), 7.16-7.19 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.8 Hz), 7.53-7.57 (2H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR[75MHz, ppm, CDCl₃]δ: 30.1 (CH₂), 35.2 (CH₂), 94.5 (C_{q/Ar-I}), 127.6 (CH_{Ar}), 130.3 (CH_{Ar}), 135.5 (CH_{Ar}), 137.4 (CH_{Ar}), 142.6 (C_{q/Ar}), 178.0 (C_{q/COO}).

IR[cm⁻¹]: 3017, 2876, 2199, 1721, 1672, 1604, 1478, 1428, 1359, 1293, 1244, 1158, 1103, 1027, 981, 917, 818, 747, 664, 594.

HRMS [ESI] berechnet für [C₉H₉IO₂+Na]⁺: 298.9545 exp.: 298.9543.

9.4.3 Di-(2-iodobenzoessäure) ethan-1,2-diyl-ester **158a**⁵³

2.0 g (8.1 mmol) *o*-Iodbenzoessäure **157a**, 200 mg (3.2 mmol, 0.4 eq), 1.9 ml (12.1 mmol, 1.5 eq) und 244 mg (2.0 mmol, 20 mol%) werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 5/1) werden 1.7 g (3.3 mmol, 81%) des Produktes erhalten.

R_f [Hexan/ EE = 10/3] = 0.44.

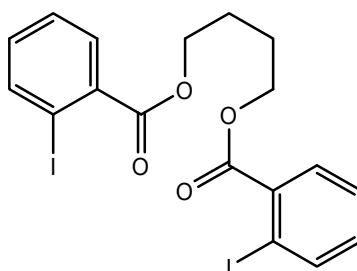
Smp = 58 – 59 °C.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 4.70 (4H, *s*, CH₂); 7.14-8.01 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 63.1 (CH₂); 94.3 (C_{q/Ar-I}); 128.0 (CH_{Ar}); 131.3 (CH_{Ar}); 132.9 (CH_{Ar}); 134.5 (C_{q/Ar}); 141.4 (CH_{Ar}); 166.1 (C_{q/COO}).

IR [cm⁻¹]: 2971, 1705, 1648, 1518, 1465, 1430, 1338, 1293, 1244, 1131, 1099, 1043, 1015, 742, 674, 639, 572, 563, 553.

HRMS [EI] berechnet für [C₁₆H₁₂I₂O₄]: 521.8825 exp.: 521.8825.

9.4.4 Di-(2-iodobenzoessäure)-butan-1,4-diyl-ester **158b**⁵³

4.0 g (16 mmol) *o*-Iodphenylbenzoesäure **157a**, 0.52 ml (6.4 mmol; 0.4 eq) Butandiol, 3.7 ml (24 mmol, 1.5 eq) DIC und 488 mg (4 mmol, 20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, eingesetzt und nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 5/1) 1.7 g (3.1 mmol, 36 %) des Produktes erhalten.

R_f [PE/EE = 10:3] = 0.77.

Smp = 59 – 60°C.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 2.00 (4H, *m*, CH₂); 4.44 (4H, *m*, CH₂); 7.14-8.02 (8H, *m*, CH_{Ar}).

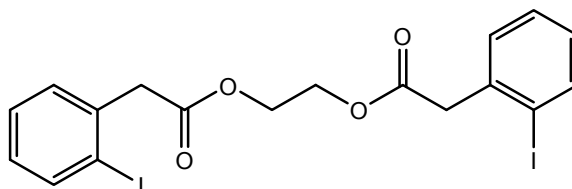
¹³C-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 25.5 (CH₂); 65.1 (CH₂); 94.0 (C_{q/Ar-I}); 127.9 (CH_{Ar}); 130.9 (CH_{Ar}); 132.6 (CH_{Ar}); 135.6 (C_{q/Ar}); 141.3 (CH_{Ar}); 166.6 (C_{q/COO}).

IR [cm⁻¹]: 2925, 1724, 1584, 1562, 1466, 1430, 1290, 1251, 1136, 1108, 1044, 1016, 931, 741, 690, 638, 606, 590, 583, 570, 561.

HRMS [ESI] berechnet für [C₁₈H₁₆I₂O₄+Na]⁺: 572.9030 exp.: 572.9033

berechnet für [C₁₈H₁₆I₂O₄+H]⁺: 550.9211 exp.: 550.9218.

9.4.5 Di-(2-(2-Iodophenyl)essigsäure)-ethan-1,2-diylester **158c**



2.5 g (9.5 mmol) *o*-Iodphenylessigsäure **157b**, 0.12 ml (2.2 mmol; 0.23 eq) Ethylenglycol, 1.5 ml (9.5 mmol, 1.0 eq) DIC und 234 mg (1.9 mmol, 20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, eingesetzt und nach der säulenchromatographischen Reinigung (Petrolether/EE = 10/3) 1.0 g; (1.82 mmol, 83 %) des Produktes erhalten.

R_f [Hexan/ EE= 10:3] = 0.82.

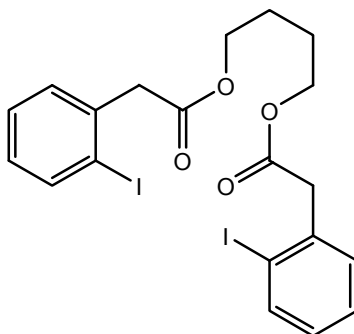
Smp = 87-88 °C.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 3.83 (4H, *s*, CH₂); 4.37 (4H, *s*, CH₂); 6.96-7.92 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 46.1 (CH₂); 62.6 (CH₂); 101.1 (C_{q/Ar-I}); 128.5 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 130.7 (CH_{Ar}); 137.5 (CH_{Ar}); 139.5 (CH_{Ar}); 170.3 (C_{q/COO}).

IR[cm⁻¹] 2957, 1736, 1587, 1564, 1467, 1437, 1411, 1370, 1336, 1214, 1149, 1107, 1047, 1014, 965, 736, 649, 585, 577, 569, 555.

HRMS [EI] berechnet für [C₁₈H₁₆I₂O₄]⁺: 549.9138 exp.: 549.9139.

9.4.6 Di-(2-(2-Iodophenyl)essigsäure)-butan-1,4-diyl-ester **158d**

2.0 g (7.6 mmol) der Säure **157b** und 207 mg (2.3 mmol) 1,4-Butandiol werden in 50 ml trockenem DCM gelöst und mit 0.04 ml H₂SO₄ versetzt. Nach 4 h Stunden Rühren wurde das Reaktionsgemisch drei Mal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer konzentriert. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 10/1) wird ein weißer Feststoff mit 56 %iger Ausbeute (742.6 mg, 1.3 mmol) erhalten.

R_f [Hexan/ EE = 10:1] = 0.3.

Smp = 88-89 °C.

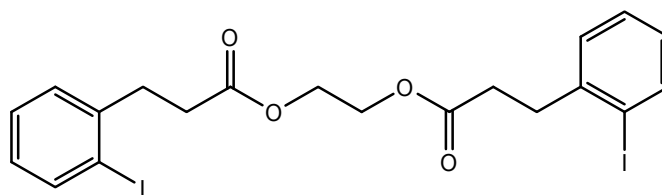
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.69-1.71 (4H, *m*, CH₂); 3.81 (4H, *s*, CH₂); 4.12-4.15 (4H, *m*, CH₂); 6.95-7.88 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 25.2 (CH₂); 46.3 (CH₂); 64.4 (CH₂); 101.0 (C_{q/Ar}), 128.4 (CH_{Ar}); 128.9 (CH_{Ar}); 130.6 (CH_{Ar}); 137.7 (C_{q/Ar}); 139.5 (CH_{Ar}); 170.4 (C_{q/COO}).

IR [cm⁻¹]: 3547, 3054, 2956, 1731, 1587, 1564, 1466, 1437, 1413, 1386, 1335, 1292, 1274, 1243, 1215, 1158, 1106, 1047, 1032, 1014, 924, 866, 805, 758, 734, 683, 649, 625, 598, 588, 579, 571, 564, 559.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₀H₂₀I₂O₄+H]⁺: 550.9211 exp.: 550.9218;

berechnet für [C₂₀H₂₀I₂O₄+Na]⁺: 572.9030 exp.: 572.9033.

9.4.7 Di-(3-(2-iodphenyl)propionsäure)-ethan-1,2-diyl-ester **158e**

644 mg (2.33 mmol) 2-(2-Iodphenyl)propionsäure **157c** werden in 25 ml DCM gelöst und mit 0.01 ml H₂SO₄ (10 mol%) und 0.049 ml (0.93 mmol 0.4 eq) Ethylenglycol versetzt. Nachdem die Reaktion über Nacht gerührt hat, wird das Reaktionsgemisch zwei Mal mit NaHCO₃ gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 3/1) wird das Produkt mit einer Ausbeute von 67% (358 mg, 0.62 mmol) erhalten.

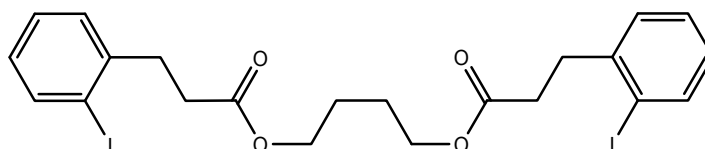
R_f [PE/EE= 10: 2] = 0.58.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 2.64-2.70 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.8 Hz); 3.04-3.09 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.8 Hz); 4.30 (4H, *s*, CH₂); 6.88-6.91 (1H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 2.4 Hz, ³*J* = 5.5 Hz); 6.91-6.94 (1H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 2.2 Hz, ³*J* = 5.7 Hz); 7.26-7.28 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.81-7.84 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.5 Hz).

¹³C-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 25.2 (CH₂); 34.4 (CH₂); 35.9 (CH₂); 64.0 (CH₂); 100.3 (C_{q/Ar}); 128.2 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 139.6 (CH_{Ar}); 142.9 (C_{q/Ar}); 172.4 (C_{q/COO}).

IR [cm⁻¹]: 2972, 1689, 1645, 1521, 1460, 1385, 1248, 1185, 1163, 1131, 1011, 810, 749, 645.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₀H₂₀I₂O₄+ Na]⁺: 600.9349 exp.: 600.9377.

9.4.8 Di-(3-(2-iodphenyl)propionsäure)-butan-1,4-diyl-ester **158f**

2.0 g (7.2 mmol) *o*-Iodphenylpropionsäure **157c**, 0.23 ml (2.88 mmol, 0.4 eq), 1.7 ml (10.8 mmol, 1.5 eq) DIC und 177 mg DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Petrolether/EE = 10/1) werden 767 mg; (1.27 mmol, 44 %) des Produktes erhalten.

R_f [PE/EE = 10:1] = 0.31.

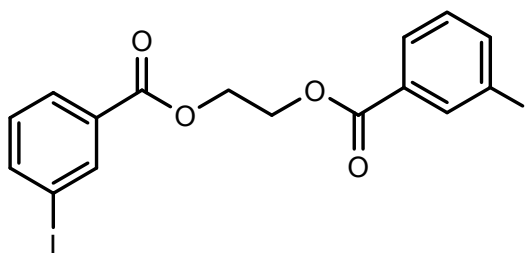
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 1.65-1.69 (4H, *m*, CH_2); 2.62-2.67 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.8$ Hz); 3.04 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.8$ Hz); 4.09-4.13 (4H, *m*, CH_2); 6.91-7.85 (8H, *m*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 25.2 (CH_2); 34.4 (CH_2); 36.0 (CH_2); 64.0 (CH_2); 100.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 128.2 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 139.6 (CH_{Ar}); 143.0 (CH_{Ar}); 172.5 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3354, 3055, 2963, 2872, 1919, 1731, 1651, 1587, 1562, 1523, 1466, 1451, 1435, 1386, 1364, 1435, 1386, 1364, 1291, 1257, 1157, 1108, 1049, 1011, 942, 865, 805, 779, 750, 646, 593, 579, 567, 560.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{I}_2\text{O}_4 + \text{Na}]^+$: 628.9662 exp.: 628.9707.

9.4.9 Di-(3-iodobenzoensäure)-ethan-1,2-diyl-ester **158g**



2.0 g (8.1 mmol) *m*-Iodobenzoensäure **157d**, 1.9 ml (12.1 mmol, 1.5 eq) DIC, 0.17 ml (3.0 mmol, 0.4 eq) Ethylenglycol und 196 mg (20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 1.53 g; (2.9 mmol, 97 %) des Produktes erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.74.

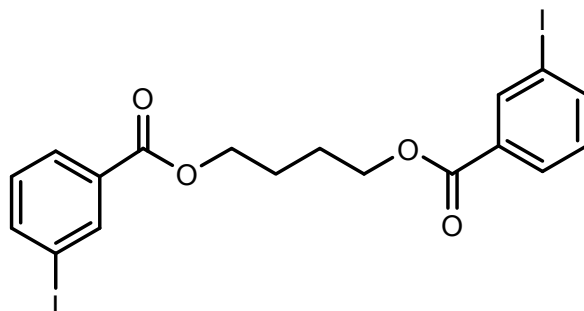
Smp: 131 – 133 °C.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 4.66 (4H, *s*, CH_2); 7.16-7.22 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz); 7.88-7.91 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz); 8.00-8.03 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz); 8.38 (2H, *s*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 62.9 (CH_2); 93.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar-1}}$); 128.9 (CH_{Ar}); 130.1 (CH_{Ar}); 131.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 138.6 (CH_{Ar}); 142.0 (CH_{Ar}); 164.9 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2923, 2852, 1725, 1589, 1566, 1368, 859, 743.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{I}_2\text{O}_4 + \text{Na}]^+$: 544.8723 exp.: 544.8754.

9.4.10 (Di-3-iodobenzoessäure)-butan-1,4-diyl-ester **158h**

2.0 g (8.1 mmol) *m*-Iodbenzoessäure **157d**, 0.29 ml (3.23 mmol, 0.4 eq) Butandiol, 1.9 ml (12.2 mmol, 1.5 eq) DIC und 196 mg (20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 4/1) werden 1.23 g; (2.23 mmol, 69 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.83.

Smp: 126 – 129 °C.

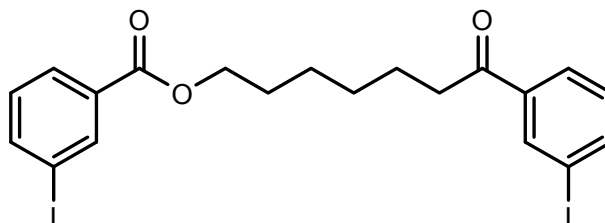
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: 1.92-1.96 (4H, *m*, CH_2); 3.38-4.42 (4H, *m*, CH_2); 7.16-7.72 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz); 7.87-7.90 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz); 7.98-8.01 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz); 8.36 (2H, *s*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: 25.5 (CH_2); 64.8 (CH_2); 93.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 128.7 (CH_{Ar}); 130.0 (CH_{Ar}); 138.5 (CH_{Ar}); 141.8 (CH_{Ar}).

IR [cm^{-1}]: 2918, 2850, 1720, 1565, 1417, 808, 744.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{O}_4 + \text{Na}]^+$: 572.9036 exp.: 572.9045.

HRMS [EI] berechnet für $[\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{I}_2\text{O}_4]$: 549.9138 exp.: 549.9125.

9.4.11 Di-(3-iodobenzoessäure)-hexan-1,6-diyl-ester **158i**

4.0 g (16.1 mmol) *m*-Iodbenzoesäure **157d**, 762 mg (6.45 mmol, 0.4 eq) Hexandiol, 3.7 ml (24.2 mmol, 1.5 eq) DIC und 384 mg (20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 4/1) werden 3.5 g (6 mmol, 93 %) eines weißen Feststoffes erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.85.

Smp: 78 – 80 °C.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 1.49-1.54 (4H, *m*, CH_2); 1.78-1.83 (4H, *m*, CH_2); 4.31-4.35 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 6.6$ Hz); 7.15-7.20 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz); 7.86-7.89 (2H, *dd*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 0.5$ Hz); 7.98-8.00 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz); 8.36 (2H, *s*, CH_{Ar}).

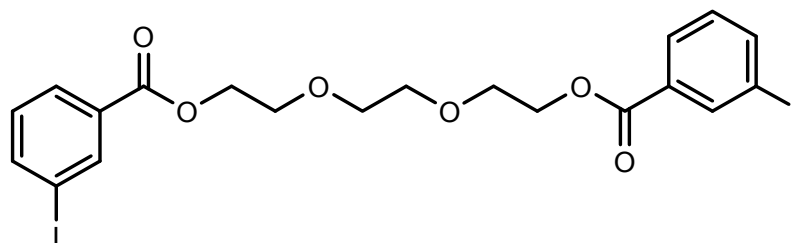
$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 25.7 (CH_2); 28.6 (CH_2); 65.3 (CH_2); 93.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 128.7 (CH_{Ar}); 130.0 (CH_{Ar}); 132.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 138.4 (CH_{Ar}); 141.7 (CH_{Ar}); 165.1 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2918, 2849, 1703, 1565, 1417, 864, 740.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{O}_4 + \text{H}]^+$: 578.9529 exp.: 578.9490.

HRMS [EI] berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{I}_2\text{O}_4]$: 577.9451 exp.: 577.9434.

9.4.12 Di-(3-iodobenzoessäure)-(ethylenedioxy)diethan-2,2'-diyl-ester **158j**



2.0 g (8.1 mmol) *m*-Iodbenzoesäure **157d**, 4.32 ml (3.23 mmol, 0.4 eq) Triethylenglycol, 1.9 ml (12.2 mmol, 1.5 eq) DIC und 196 mg (20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 4/1) werden 1.95 g (3.23 mmol, 99 %) des Produktes erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 1.8.

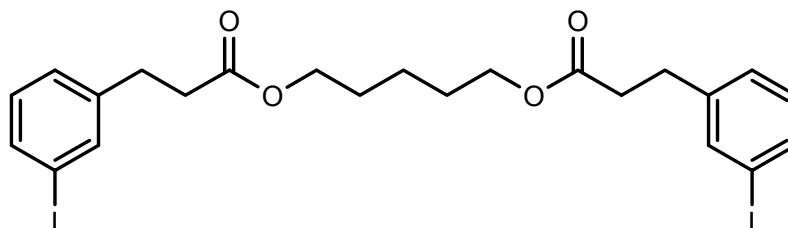
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 3.73 (4H, *s*, CH_2); 3.83-3.87 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 4.9$ Hz); 4.47-4.50 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 4.9$ Hz); 7.15-7.20 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz); 7.87-7.90 (2H, *ddd*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz); 8.00-8.03 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$, $^4J = 1.3$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 64.4 (CH_2); 69.2 (CH_2), 70.7 (CH_2); 93.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 128.8 (CH_{Ar}); 130.0 (CH_{Ar}); 132.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 138.5 (CH_{Ar}); 141.8 (CH_{Ar}); 165.0 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3014, 2947, 2873, 1717, 1564, 1416, 1253, 1103, 931, 883, 809, 742, 705, 668, 645, 556.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6+\text{H}]^+$: 610.9462 exp.: 610.9428.

9.4.13 Di-(3-(3-iodphenyl)propionsäure)-pentan-1,5-diyl-ester **158k**



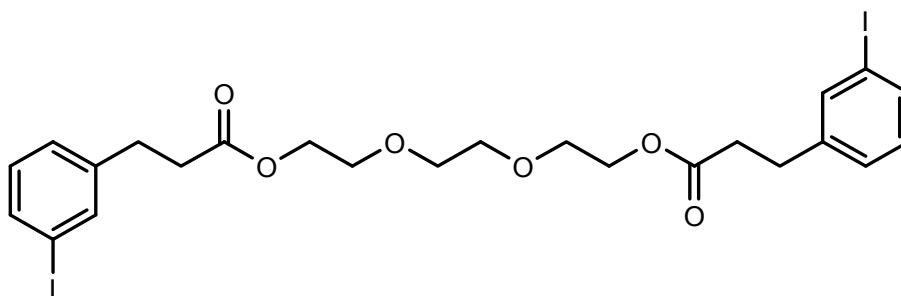
1.0 g (3.6 mmol) *m*-Iodbenzoesäure **157e**, 0.13 ml Pentandiol (1.3 mmol 0.37 eq), 1 ml (5.4 mmol, 2.14 eq) DIC und 90 mg (0.72 mmol, 20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 3/1) werden 860 mg; (1.3 mmol, 100 %) des Produktes erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 1.29-1.37 (2H, *m*, CH_2); 1.56-1.66 (4H, *m*, CH_2); 2.57-2.62 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7$ Hz); 2.86-2.91 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.6$ Hz); 4.03-4.08 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.6$ Hz); 6.98-7.03 (2H, *t*, CH_{ar} , $^3J = 7.7$ Hz); 7.15-7.17 (2H, *d*, CH_{ar} , $^3J = 7.7$ Hz); 7.52-7.56 (4H, *m*, CH_{ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 22.4 (CH_2); 28.2 (CH_2); 30.4 (CH_2); 35.5 (CH_2); 64.3 (CH_2); 94.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 127.6 (CH_{Ar}); 130.2 (CH_{Ar}); 135.4 (CH_{Ar}); 142.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 172.5 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3441, 2948, 1727, 1591, 1562, 1469, 1162, 1062, 993, 880, 778, 754, 689, 655.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{23}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{I}_2 + \text{Na}]^+$: 642.9818 exp.: 642.9815.

9.4.14 Di-(3-(3-iodphenyl)propanionsäure)(ethylendioxy)diethan-2,2'-diylester **158l**

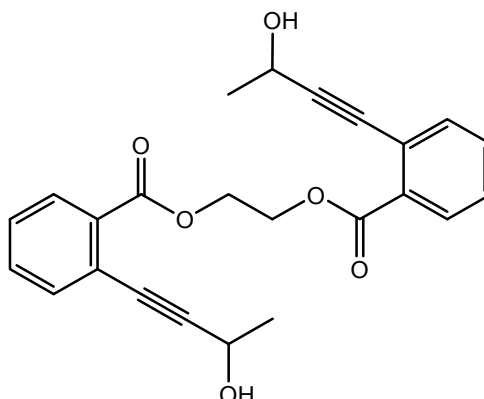
400 mg (1.6 mmol) *m*-Iodbenzoesäure **157e**, 0.08 ml Triethylenglycol (0.56 mmol 0.35 eq), 0.4 ml (2.4 mmol, 1.5 eq) DIC und 39 mg (20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 3/1) werden 860 mg; (1.3 mmol, 100 %) des Produktes erhalten.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 2.60-2.65 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.6 Hz); 2.86-2.91 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.7 Hz); 3.62 (4H, *s*, CH₂); 3.65-3.68 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 4.5 Hz); 4.21-4.24 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 4.5 Hz); 6.98-7.18 (2H, *t*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.7 Hz); 7.15-7.18 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.6 Hz); 7.52-7.56 (4H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 30.4 (CH₂); 35.4 (CH₂); 63.6 (CH₂); 69.2 (CH₂); 70.6 (CH₂); 94.5 (C_{q/Ar-I}); 127.6 (CH_{Ar}); 130.2 (CH_{Ar}); 135.4 (CH_{Ar}); 137.4 (CH_{Ar}); 142.9 (C_{q/Ar}); 172.4 (C_{q/COO}).

IR [cm⁻¹]: 3441, 3050, 2948, 2864, 1727, 1591, 1562, 1486, 1353, 1162, 1062, 993, 880, 778, 689, 655.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₄H₂₈O₆ + H]⁺: 667.0054 exp.: 667.0054.

9.4.15 Di(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-ethan-1,2-diyl-ester **159a**

1.033 g (2.08 mmol) des Diiodids **158a**, 0.05 ml (0.8 mmol, 4 eq) 3-Butin-2-ol, 10 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung werden 553 mg (1.36 mmol, 65 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [PE/ EE=1/1] = 0.29.

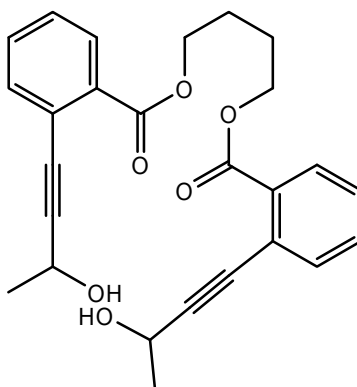
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.57-1.51 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.6 Hz); 3.80 (2H, *s*, OH); 4.70-4.86 (6H, *m*, CH, CH₂); 7.34-7.97 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 23.9 (CH₃); 58.6 (CH); 62.8 (CH₂); 82.2 (C_q/Acetylen); 86.1 (C_q/Acetylen); 96.8 (C_q/Ar); 123.6 (CH_{Ar}); 128.0 (CH_{Ar}); 130.6 (CH_{Ar}); 132.1 (CH_{Ar}); 134.5 (C_q/Ar); 166.3 (C_q/COO).

IR [cm⁻¹]: 3400, 2979, 2204, 1712, 1596, 1568, 1484, 1445, 1368, 1275, 1242, 1164, 11075, 1044, 1030, 961, 935, 889, 855, 797, 756, 695, 657, 585, 578, 575, 563, 555, 552.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₄H₂₂O₆+H]⁺: 407.1489 exp.: 407.1493

berechnet für [C₂₄H₂₂O₆+Na]⁺: 429.1309 exp.: 429.1312.

9.4.16 Di(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-butan-1,4-diyl-ester **159b**

657.9 mg (1.2 mmol) des Diiodids **158b**, 0.37 ml (4.5 mmol, 4 eq) 3-Butin-2-ol, 10 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI werden wie in ASV2 beschrieben umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1/1) werden 420 mg (0.97 mmol, 81 %) eines gelben Öls erhalten.

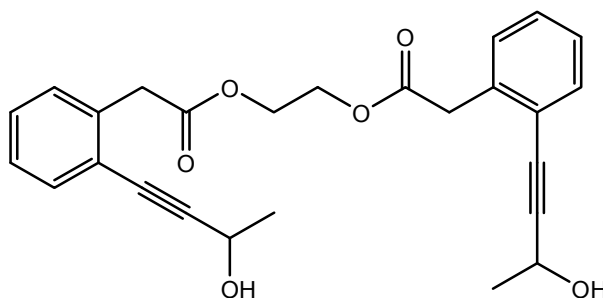
R_f [PE/ EE = 1/1] = 0.16.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.55-1.58 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.6 Hz); 1.94-1.96 (4H, *m*, CH₂); 2.05 (2H, *m*, CH); 3.75 (2H, *s*, OH) 4.39- 4.43 (4H, *m*, CH₂); 7.32-7.93 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.0 (CH₃); 24.1 (CH₃); 25.6 (CH₂); 58.6 (CH); 64.9 (CH₂); 82.4 (C_q/Acetylen); 96.7 (C_q/Acetylen); 123.3 (C_q/Ar); 128.0 (CH_{Ar}); 130.3 (CH_{Ar}); 131.6 (C_q/Ar); 131.8 (CH_{Ar}); 134.4 (CH_{Ar}); 166.4 (C_q/COO).

IR[cm⁻¹]: 3401, 3015, 2360, 1715, 1597, 1569, 1484, 1366, 1253, 1216, 1164, 1120, 1079, 1045, 961, 935, 746, 723, 694, 666, 591 581, 570, 561.

HRMS [ESI] berechnet für[C₂₆H₂₆O₆+H]⁺: 435.1802 exp.: 435.1814.

9.4.17 Di(2-(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl)essigsäure)-ethan-1,2-diyl-ester **159c**

1.094 g (1.99 mmol) des Diiodids **158c**, 0.54 ml (7.44 mmol, 3.7 eq) 3-Butin-2-ol, 10 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung, (PE/EE = 1/1) werden 859 mg (1.98 mmol, 99 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [PE/ EE = 1/1] = 1.15.

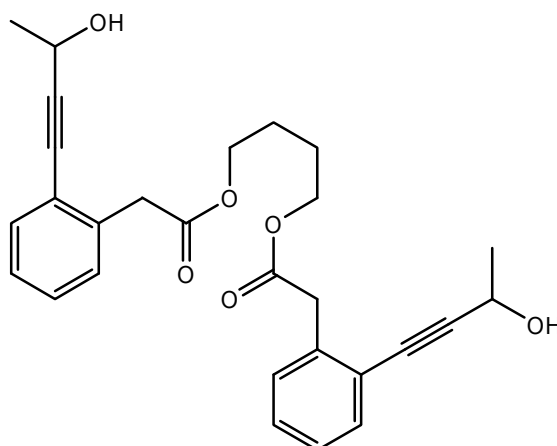
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.54-1.56 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.6 Hz); 3.36-3.37 (2H, *d*, OH, ³*J* = 3.8 Hz); 3.82 (4H, *s*, CH₂); 4.34 (4H, *s*, CH₂); 4.73-4.77 (4H, *s*, CH₂); 7.25-7.46 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.2 (CH₃); 34.0 (CH₂); 58.6 (CH); 62.7 (CH₂); 81.7 (C_q/Acetylen); 96.1 (C_q/Acetylen); 123.1 (C_q/Ar); 127.3 (CH), 128.6 (CH); 130.0 (CH); 132.0 (CH); 135.8 (C_q/Ar); 171.4 (C_q/COO).

IR [cm⁻¹]: 3400, 2979, 2200, 1733, 1487, 1449, 1409, 1370, 1332, 1276, 1240, 1205, 1148, 1111, 1093, 1031, 939, 858, 756, 692, 589, 574, 561, 554.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₆H₂₆O₆+H]⁺: 435.1802 exp.: 435.1802.

9.4.18 Di(2-(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl)essigsäure)-butan-1,4-diyl-ester **159d**



700 mg (1.2 mmol) des Diiodids **158d**, 0.37 ml (4.8 mmol, 4 eq) 3-Butin-2-ol, 10 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/1) werden 547.6 mg (1.19 mmol, 99 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/1] = 0.49.

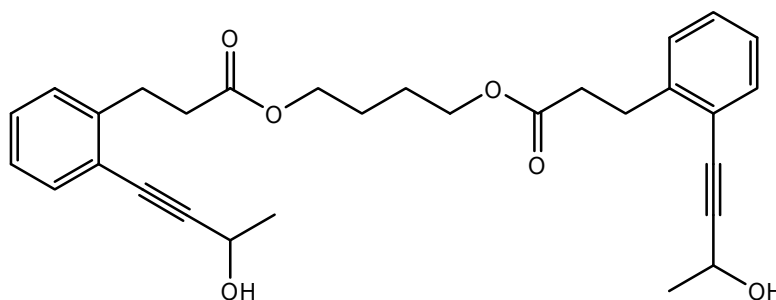
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.53-1.55 (6H, *d*, CH₂, ³*J* = 6.6 Hz); 1.58-1.62 (4H, *m*, CH₂); 3.22 (2H, *s*, OH); 3.80 (4H, *s*, CH₂); 4.06-4.10 (4H, *m*, CH₂); 4.73-4.76 (2H, *q*, CH, ³*J* = 6.2 Hz, ⁴*J* = 2.53 Hz); 7.19-7.71 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.3 (CH₃); 25.0 (CH₂); 40.4 (CH₂); 58.6 (CH); 64.4 (CH₂); 81.8 (C_q/Acetylen); 96.2 (C_q/Acetylen); 123.0 (C_q/Ar); 127.2 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 129.9 (CH_{Ar}); 132.0 (CH_{Ar}); 136.2 (C_q/Ar); 171.5 (C_q/COO).

IR [cm⁻¹]: 3396, 3063, 2977, 2927, 2200, 1728, 1487, 1449, 1411, 1387, 1367, 1333, 1244, 1207, 1157, 1112, 1093, 1073, 1031, 939, 860, 756, 723, 694, 630, 592, 580, 575, 567, 561.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₈H₃₀O₆+H]⁺: 463.2115 exp.: 463.2116;
 berechnet für [C₂₈H₃₀O₆+NH₄]⁺: 480.2381 exp.: 480.2382.

9.4.19 Di(3-(2-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl)propionsäure-butan-1,4-diyl- ester **159e**



728 mg (1.2 mmol) des Diiodids **158e**, 0.37 ml (4.8 mmol, 4 eq) 3-Butin-2-ol, 10 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1/1) werden 525.8 mg (1.07 mmol, 87 %) eines gelben Öls erhalten.

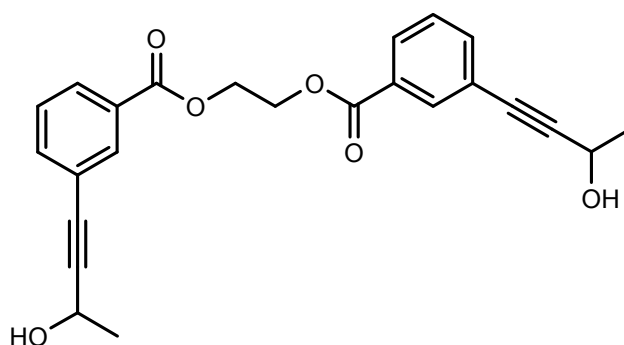
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.57-1.59 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.6 Hz); 1.62-1.66 (4H, *m*, CH₂); 2.65-2.70 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 8.0 Hz); 2.95 (2H, *d*, OH, ³*J* = 5.4 Hz); 3.08 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 8.0 Hz); 4.08-4.15 (4H, *m*, CH₂); 4.75-4.83 (2H, *q*, CH, ³*J* = 5.5 Hz, ³*J* = 6.6 Hz); 7.15-7.42 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.4 (CH₃); 25.2 (CH₂); 30.3 (CH₂); 35.0 (CH₂); 58.7 (CH); 64.2 (CH₂); 82.0 (C_q/Acetylen); 95.8 (C_q/Acetylen); 122.1 (C_q/Ar); 126.4 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 128.8 (CH_{Ar}); 132.2 (CH_{Ar}); 142.5 (C_q/Ar); 173.5 (C_q/COO).

IR [cm^{-1}]: 3412, 3064, 3024, 2978, 2932, 2227, 2200, 1927, 1729, 1600, 1484, 1449, 1416, 1392, 1366, 1321, 1291, 1263, 1154, 1111, 1096, 1073, 1031, 980, 934, 859, 809, 757, 688, 601, 590, 583, 571, 564, 556.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_6+\text{Na}]^+$: 513.2209 exp.: 513.2253.

9.4.20 Di(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-ethan-1,2-diyl-ester **159g**



1.12 g (2.15 mmol) des Diiodids **158g**, 0.34 ml (4.3 mmol, 2 eq) 3-Butin-2-ol, 4 mol% $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und 16 mol% CuI werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/2) werden 847 mg (2.08 mmol, 97 %) eines orangenen Feststoffes erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.18.

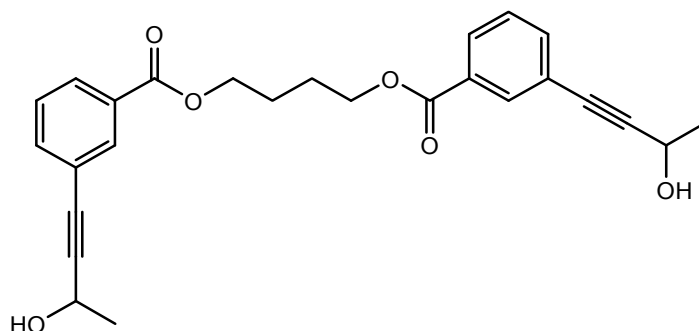
Smp: 113-115 °C.

¹H-NMR [300MHz, ppm, CDCl_3]: 1.54-1.57 (6H, *d*, CH_3 , $^3J = 6.6$ Hz); 2.20-2.13 (2H, *d*, OH, $^3J = 3.51$ Hz); 4.66 (4H, *s*, CH_2); 4.72-4.80 (2H, *m*, CH); 7.37-7.42 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz); 7.59-7.61 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.7$ Hz); 7.98-8.10 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl_3]: 24.3 (CH_3); 58.8 (CH); 62.9 (CH_2); 82.9 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.1 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 123.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 128.5 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 130.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 132.9 (CH_{Ar}); 136.0 (CH_{Ar}); 165.6 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3436, 2918, 2850, 1721, 1370, 1282, 815, 752.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_6 + \text{Na}]^+$: 429.1314 ber.: 429.1299.

9.4.21 Di(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-butan-1,4-diyl-ester **159h**

1.0 g (1.8 mmol) des Diiodids **158h**, 0.26 ml (3.64 mmol, 2 eq) 3-Butin-2-ol, 4 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 16 mol% CuI werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 20/1) werden 746 mg (1.72 mmol, 95 %) eines orangenen Feststoffes erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 20/1] = 0.39.

Smp: 73-76 °C.

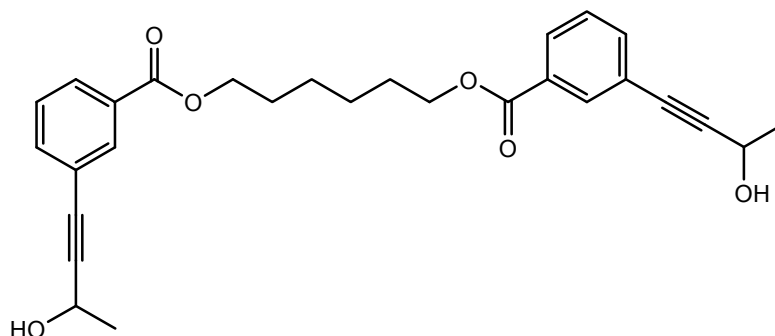
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.54-1.56 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.6 Hz); 1.91-1.95 (4H, *m*, CH₂); 2.52 (2H, *s_{br}*, OH); 4.37-4.41 (4H, *m*, CH); 4.72-4.79 (2H, *q*, CH, ³*J* = 15.8 Hz, ³*J* = 5.8 Hz); 7.33-7.38 (2H, *t*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.8 Hz); 7.55-7.58 (2H, *dt*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz); 7.94-7.98 (2H, *m*, CH_{Ar}); 8.06-8.07 (2H, *t*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.4 Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.3 (CH₃); 25.5 (CH₂); 58.7 (CH); 64.7 (CH₂); 82.9 (C_q/Acetylen); 92.0 (C_q/Acetylen); 123.1 (C_q/Ar); 128.4 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 130.4 (C_q/Ar); 132.7 (CH_{Ar}); 135.7 (CH_{Ar}); 165.8 (C_q/COO).

IR [cm⁻¹]: 3425, 2923, 2853, 2200, 1719, 1287, 1222, 815, 753.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₆H₂₆O₆ + Na]⁺: 457.1627 exp.: 457.1619.

HRMS [EI] berechnet für [C₂₆H₂₆O₆]: 434.1729 exp.: 434.1730.

9.4.22 Di(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-hexan-1,6-diyl-ester **159i**

3.0 g (5.9 mmol) des Diiodids **158i**, 0.81 ml (10.38 mmol, 2 eq) 3-Butin-2-ol, 4 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 16 mol% CuI werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/2) werden 2.2 g (4.76 mmol, 92 %) eines orangenen Feststoffes erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.17.

Smp: 96-98 °C.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.55-1.57 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.6 Hz; 4H, *m*, CH₂); 1.79-1.84 (4H, *m*, CH₂); 2.26 (2H, *s_{br}*, OH); 4.32-4.36 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 6.5 Hz); 4.73-4.79 (2H, *d*, CH, ³*J* = 6.5 Hz); 7.34-7.39 (2H, *t*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.8 Hz); 7.55-7.58 (2H, *dt*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz); 7.95-7.98 (2H, *dt*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.7 Hz, ⁴*J* = 1.4 Hz); 8.05-8.06 (2H, *t*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.6).

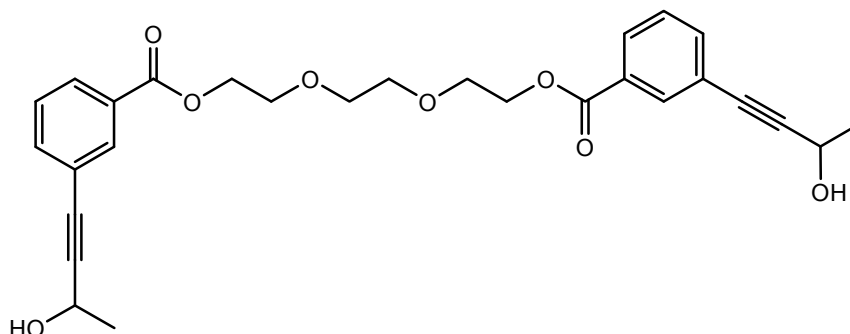
¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.3 (CH₃); 25.8 (CH₂); 28.5 (CH₂); 58.8 (CH), 65.2 (CH₂); 83.0 (C_q/Acetylen); 92.0 (C_q/Acetylen); 123.1 (C_q/Ar); 128.4 (CH_{Ar}); 129.4 (CH_{Ar}); 130.7 (C_q/Ar); 132.7 (CH_{Ar}); 138.7 (CH_{Ar}); 166.0 (C_q/COO).

IR [cm⁻¹]: 3429, 2925, 2854, 2201, 1717, 1387, 1288, 913, 753.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₈H₃₀O₆ + Na]⁺: 485.1936 exp.: 485.1940.

HRMS [EI] berechnet für [C₂₈H₃₀O₆]: 462.2042 exp.: 462.2040.

9.4.23 Di(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)benzoesäure)-(ethylenedioxy)diethan-2,2'-diyl-ester **159j**



1.73 g (2.84 mmol) des Diiodids **158j**, 0.41 ml (5.67 mmol, 2eq) 3-Butin-2-ol, 4 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 16 mol% CuI werden wie in ASV2 beschrieben umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/2) werden 1.37 g (2.66 mmol, 99 %) eines braunen Öls erhalten.

R_f [Hexan/ EE= 1/1] = 2.4.

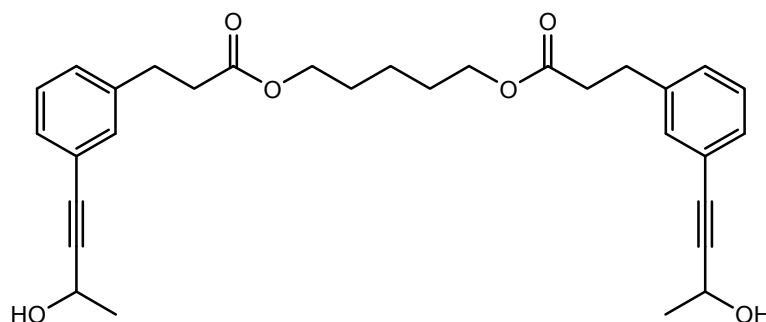
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.53-1.55 (6H, *d*, CH₃, ³J = 6.6 Hz); 3.00 (2H, *s_{br}*, OH); 3.71 (4H, *s*, CH₂); 3.82-3.85 (4H, *m*, CH₂); 4.45-4.48 (4H, *m*, CH₂); 4.71-4.78 (2H, *q*, CH, ³J = 6.5 Hz); 7.29-7.34 (2H, *t*, CH_{Ar}, ³J = 7.8 Hz); 7.50-7.54 (4H, *dt*, CH_{Ar}, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz); 7.93-7.97 (2H, *m*, CH_{Ar}); 8.03-8.04 (2H, *t*, CH_{Ar}, ⁴J = 1.4 Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.2 (CH₃); 58.5 (CH); 64.3 (CH₂); 69.1 (CH₂); 70.6 (CH₂); 82.6 (C_q/Acetylene); 92.15 (C_q/Acetylen); 123.0 (C_q/Ar); 128.3 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 130.1 (C_q/Ar); 132.7 (CH_{Ar}); 135.8 (CH_{Ar}); 165.9 (C_q/COO).

IR [cm⁻¹]: 3011, 29.77, 2875, 1717, 1290, 1223, 1003, 1036, 956, 747,684.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₈H₃₀O₈ + H]⁺: 495.2019 exp.: 495.1999.

9.4.24 Di(3-(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl)propion)-pentan-1,5-diyl-ester
159k



73 mg (0.11 mmol) des Diiodids **158k**, 0.05 ml (0.6 mmol, 5.8 eq) 3-Butin-2-ol, 10 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/2) werden 59 mg (0.11 mmol, 100 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

R_f [Hexan/EE = 1/1] = 3.1.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.53-1.55 (6H, *d*, CH₃); 2.58-2.66 (5H, *m*, CH₂); 2.88-2.93 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.6 Hz); 4.02-4.06 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.6 Hz); 4.70-4.78 (4H, *m*, CH); 7.12-7.28 (8H, *m*, CH_{Ar}).

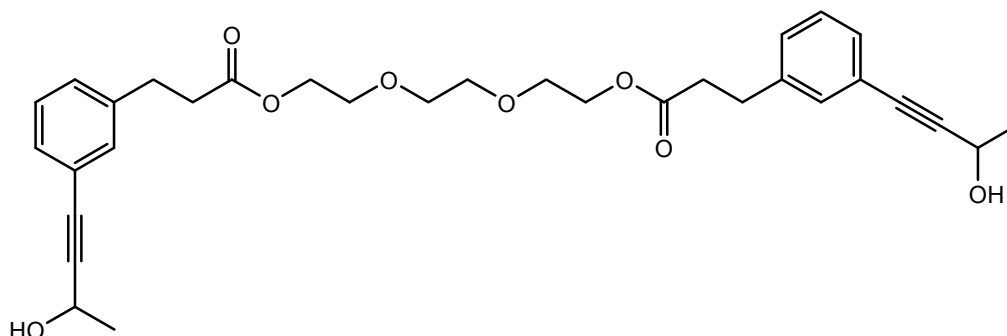
¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 22.3 (CH₂); 24.3 (CH₃); 28.1 (CH₂); 30.6 (CH₂); 35.5 (CH₂); 58.6 (CH); 64.3 (CH₂); 83.7 (C_q/Acetylen); 91.1 (C_q/Acetylen); 122.7 (C_q/Ar); 128.4 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 131.4 (CH_{Ar}); 140.5 (C_q/Ar); 172.7 (C_q/COO).

IR [cm⁻¹]: 2935, 2868, 1726, 1601, 1247, 1167, 1103, 1038, 890, 794, 753, 695, 593.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₁H₃₆O₆ + H]⁺: 505.2590 exp.: 505.2560.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₁H₃₆O₆ + Na]⁺: 527.2410 exp.: 527.2426.

9.4.25 Di(3-(3-(3-hydroxybut-1-ynyl)phenyl) propionsäure)(ethyldioxy)diethan-2,2'-diyl-ester **159I**

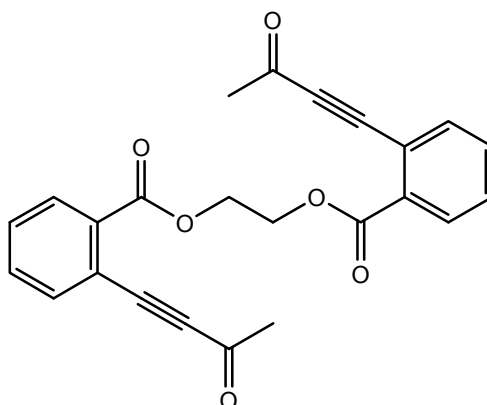


459 mg (0.69 mmol) des Diiodids **158I**, 0.27 ml (3.4 mmol, 5 eq) 3-Butin-2-ol, 10 mol% PdCl₂(PPh₃)₂ und 5 mol% CuI werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/2) werden 350 mg (0.64 mmol, 93 %) eines orangenen Feststoffes erhalten.

¹H-NMR [300MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.53-1.55 (6H, *d*, CH₃, ³*J*= 6.6 Hz); 2.21 (2H, *s_{br}*, OH); 2.61-2.93 (4H, *t*, CH₂, ³*J*= 7.6 Hz); 2.88-2.93 (4H, *t*, CH₂, ³*J*= 7.6 Hz); 3.61 (4H, *s*, CH₂); 3.63-3.67 (4H, *m*, CH₂); 4.20-4.24 (4H, *m*, CH₂); 4.70-4.77 (2H, *q*, CH, ³*J*= 6.5 Hz); 7.13-7.26 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃] δ: 24.4 (CH₃); 30.6 (CH₂); 35.5 (CH₂); 58.8(CH); 63.6 (CH₂); 69.2 (CH₂); 70.5 (CH₂); 83.9 (C_q/ Acetylen); 91.1 (C_q/Acetylen); 122.8 (C_q/Ar); 128.4 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 129.6 (CH_{Ar}); 131.5 (CH_{Ar}); 140.6 (C_q/Ar); 172.6 (C_q/COO).

9.4.26 Di(2-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-ethan-1,2-diyl-ester **160a**



490 mg (1.2 mmol) des Diols **159a** und 2.0 g (4.2 mmol, 3.5 eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV3 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 10/3) werden 334.2 mg (0.83 mmol, 69%) eines beigen Feststoffes erhalten.

R_f [PE/ EE = 10/3] = 0.16.

Smp = 81-82 °C.

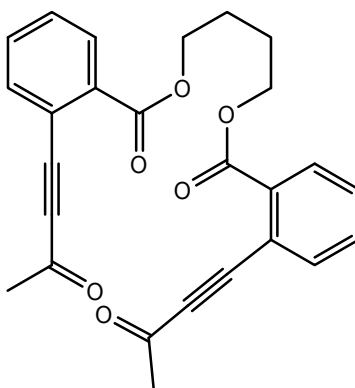
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.46 (3H, s, CH_3); 4.74 (4H, s, CH_2); 7.52-8.08 (8H, m, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 32.7 (CH_3); 63.1 (CH_2); 88.6 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.2 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 120.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 130.2 (CH_{Ar}); 132.3 (CH_{Ar}); 132.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 135.2 (CH_{Ar}); 164.9 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.7 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2959, 2205, 1727, 1672, 1594, 1570, 1485, 1446, 1359, 1282, 1249, 1163, 1133, 1078, 1044, 979, 902, 760, 696, 654, 596, 583, 567, 560, 555.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6+\text{H}]^+$: 403.1176 exp.: 403.1182
 berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6+\text{NH}_4]^+$: 420.1442 exp.: 420.1449.

9.4.27 Di(2-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-butan-1,4-diyl-ester **160b**



280 mg (0.65 mmol) des Diols **159b** und 1.0 g (4.2 mmol, 3.2 eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV3 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1/1) werden 200 mg (0.47 mmol, 72%) eines gelben Feststoffes erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.44.

Smp = 99-100 °C.

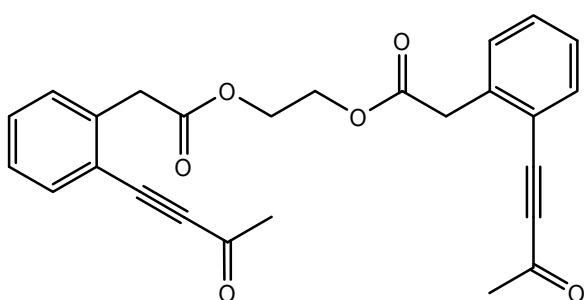
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 1.98-2.02 (4H, m, CH_2); 2.48 (6H, s, CH_3); 4.43-4.47 (4H, m, CH_2); 7.52-8.06 (8H, m, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 25.3 (CH_3); 32.6 (CH_2); 64.9 (CH_2); 88.7 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 91.9 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 120.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 130.0 (CH_{Ar}); 131.8 (CH_{Ar}); 132.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 135.0 (CH_{Ar}); 165.1 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.5 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2960, 2205, 1721, 1673, 1596, 1485, 1447, 1360, 1286, 1259, 1163, 1135, 1080, 1042, 979, 761, 697, 654, 598, 589, 580, 572, 564, 558.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6+\text{H}]^+$: 431.1489 exp.: 431.1504.

9.4.28 Di(2-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)essigsäure)-ethan-1,2-diyl-ester **160c**



220 mg (0.51 mmol) des Diols **159c** und 1.0 g (2.1 mmol, 4 eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV3 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1/1) werden 200 mg (0.47 mmol, 92%) eines gelben Öls erhalten.

R_f [PE/EE = 1/1] = 0.74.

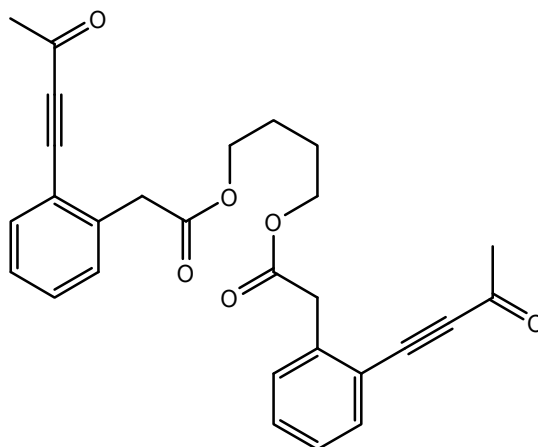
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: 2.46 (6H, *s*, CH_3); 3.87 (4H, *s*, CH_2); 4.35 (4H, *s*, CH_2); 7.28-7.62 (8H, *m*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 32.8 (CH_2); 39.6 (CH_3); 62.7 (CH_2); 88.1 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 120.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 127.6 (CH_{Ar}); 130.3 (CH_{Ar}); 131.1 (CH_{Ar}); 133.8 (CH_{Ar}); 137.8 (CH_{Ar}); 170.4 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.3 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3065, 2198, 1736, 1668, 1599, 1487, 1449, 1415, 1358, 1281, 1207, 1157, 1095, 1019, 977, 862, 759, 693, 673, 599, 585, 574, 563, 554.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6+\text{H}]^+$: 431.1489 exp.: 431.1499.

9.4.29 Di(2-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)essigsäure)-butan-1,4-diyl-ester

160d

452 mg (1.12 mmol) des Diols **159d** und 1.0 g (2.4 mmol, 2.1 eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV3 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE) werden 352 mg (0.77 mmol, 69%) eines beigen Feststoffes erhalten.

R_f [Hexane/EE = 3:1] = 0.2.

S_{mp} = 73-74 °C.

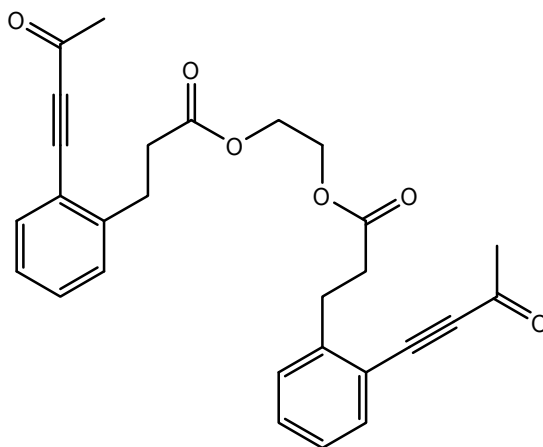
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: 1.64-1.81 (4H, *m*, CH_2); 2.46 (6H, *s*, CH_3); 3.86 (4H, *s*, CH_2); 4.09-4.14 (4H, *m*, CH_2); 7.28-7.61 (8H, *m*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 25.1 (CH_2); 32.7 (CH_3); 39.9 (CH_2); 64.5 (CH_2); 88.1 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.1 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 120.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 127.4 (CH_{Ar}); 130.2 (CH_{Ar}); 131.0 (CH_{Ar}); 133.8 (CH_{Ar}); 138.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 170.4 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.2 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2953, 2201, 1733, 1707, 1673, 1600, 1486, 1436, 1366, 1286, 1160, 1099, 1020, 980, 859, 836, 759, 612, 600, 584, 572.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6+\text{H}]^+$: 459.1802 exp.: 459.1818.

9.4.30 Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-ethan-1,2-diyl-ester
160e



320 mg (0.7 mmol) Diodid **159e** werden in 15 ml trockenem THF und 30 ml trockenem NEt_3 gelöst. Danach werden 0.23 ml (2.8 mmol, 4 eq) 3-Butin-2-ol und 50 mg (0.07 mmol, 10 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ zugegeben. Die Reaktion wird 5 min gerührt und dann werden 6 mg (0.035 mmol, 5 mol%) CuI dazugegeben. Nach einer Nacht Rühren, wird das Gemisch mit 50 ml Ether versetzt und über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Das erhaltene Öl wird in DCM gelöst und mit 1 g (2.7 mmol 5.3 eq) Dess-Martin-Periodinan versetzt. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird drei Mal mit Dess-Martin-Waschlösung (siehe ASV 4) gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1/1) wird eine farbloses Öl mit 46% Ausbeute (148 mg, 0.3 mmol) erhalten.

$R_f[\text{PE/EE} = 1/1] = 0.43$.

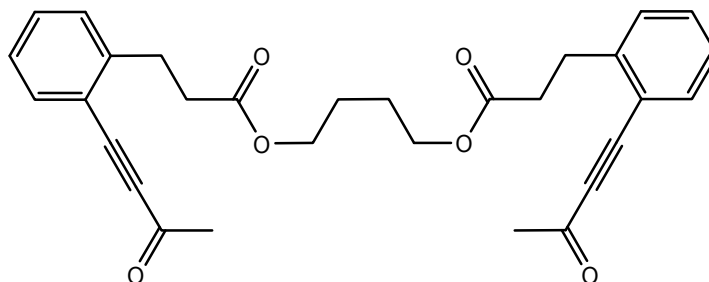
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.47 (6H, *s*, CH_3); 2.68-2.73 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7$ Hz), 3.12-3.17 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7$ Hz); 4.27 (4H, *s*, CH_2); 7.24-7.57 (8H, *m*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 29.6 (CH_2); 32.8 (CH_3); 34.6 (CH_2); 62.3 (CH_2); 88.6 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.2 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 119.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 126.2 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.1 (CH_{Ar}); 134.0 (CH); 144.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 172.3 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.4 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2924, 2198, 1735, 1669, 1599, 1484, 1449, 1359, 1281, 1157, 1097, 1020, 978, 871, 802, 761, 670, 597, 583, 565, 557, 552.

HRMS [ESI] berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6$ [$\text{M}+\text{H}$] $^+$: 459.1802 exp.: 459.1805.

9.4.31 Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-butan-1,4-diyl-ester
160f



Es werden 0.14 ml (2 mmol, 2 eq) DMSO in 20 ml trockenem DCM vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dann werden 0.13 ml (1.5 mmol, 1.5 eq) Oxalylchlorid dazu getropft und 30 min gerührt, wobei eine klare Lösung erhalten wird. 467.8 mg, (1 mmol) des Diols **159f** werden in 25 ml trockenem DCM gelöst und langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Es entsteht eine gelbe Suspension, die 30 min lang gerührt wird. Danach werden 0.7 ml (5.1 mmol) Et_3N zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach 15 min Rühren wird das Reaktionsgemisch in 50 ml DCM aufgenommen, drei Mal mit 1M HCl, zwei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt säulenchromatographisch (Hexan/EE = 1/1) gereinigt und es wird ein weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 60 % (291 mg, 0.6 mmol) erhalten.

$R_f[\text{DCM}/\text{MEOH} = 100/2] = 0.56$.

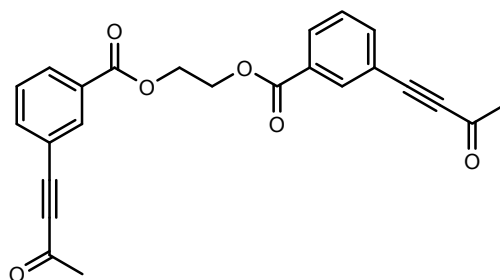
$S_{mp} = 65\text{-}66\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: 1.62-1.66 (4H, *m*, CH_2); 2.49 (6H, *s*, CH_3); 2.68-2.73 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7\text{ Hz}$); 3.14-3.19 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7\text{ Hz}$); 4.07-4.11 (4H, *m*, CH_2); 7.23-7.58 (8H, *m*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 25.2 (CH_2); 29.7 (CH_2); 32.9 (CH_3); 34.8 (CH_2); 64.0 (CH_2); 88.6 ($\text{C}_q/\text{Acetylen}$); 92.1 ($\text{C}_q/\text{Acetylen}$); 119.4 (C_q/Ar); 126.7 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.1 (CH_{Ar}); 134.0 (CH_{Ar}); 144.4 (C_q/Ar); 172.5 (C_q/COO); 184.4 (C_q/COO).

$\text{IR} [\text{cm}^{-1}]$: 3445, 3326, 2958, 2197, 1730, 1669, 1482, 1448, 1419, 1277, 1156, 977, 757, 668, 599.

HRMS [ESI] berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_6$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$: 509.1935 exp.: 509.1937.

9.4.32 Di(3-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-ethan-1,2-diyl-ester **160g**

300 mg (0.74 mmol) Diol **159g** und 626 mg (1.48 mmol, 2 eq) Dess-Martin-Periodinan werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung werden 225 mg (0.56 mmol, 76 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.76.

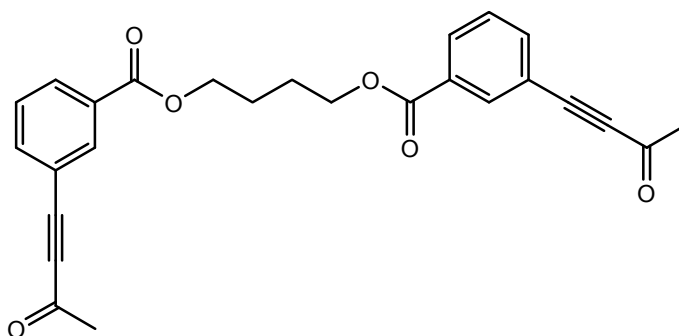
Smp: 84 – 86 °C.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.45 (6H, *s*, CH_3); 4.68 (4H, *s*, CH_2); 7.46-7.51 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz); 7.73-7.75 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.7$ Hz); 8.11-8.13 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz); 8.24 (2H, *s*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 33.1 (CH_3); 63.5 (CH_2); 88.8 ($\text{C}_{\text{q/Alcetylen}}$); 89.0 ($\text{C}_{\text{q/Alcetylen}}$); 121.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 129.4 (CH_{Ar}); 130.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 132.0 8 (CH_{Ar}); 134.5 (CH_{Ar}); 137.5 (CH_{Ar}); 165.5 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.6 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3073, 2200, 1723, 1672, 1358, 1290, 819, 752.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_6 + \text{H}]^+$: 403.1182 ber.: 403.1170.

9.4.33 Di(3-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-butan-1,4-diyl-ester **160h**

646 mg (1.49 mmol) Diol **159h** und 1.26 g (2.97 mmol, 2 eq) Dess-Martin-Periodinan werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung werden 549 mg (1.28 mmol, 86 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.82.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.45.

Smp: 93 – 96 °C.

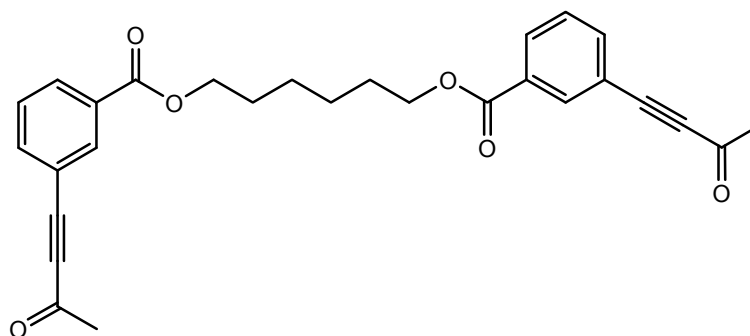
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 1.95-1.97 (4H, *m*, CH_2); 2.46 (6H, *s*, CH_3); 4.40-4.44 (4H, *m*, CH_2); 7.44-7.50 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.7$ Hz); 7.71-7.75 (2H, *m*, CH_2); 8.09-8.12 (2H, *m*, CH_{Ar}); 8.22-8.22 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^4J = 1.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 25.4 (CH_2); 32.7 (CH_3); 64.8 (CH_2); 88.6 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 120.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 128.9 (CH_{Ar}); 130.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 131.5 (CH_{Ar}); 134.0 (CH_{Ar}); 136.9 (CH_{Ar}); 165.2 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.3 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3081, 2961, 2196, 1716, 1670, 1357, 1293, 830, 752.

HRMS [EI] berechnet für $[\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6]^+$: 430.1416 exp.: 430.1430.

9.4.34 Di(3-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-hexan-1,6-diyl-ester **160i**



1.80 g (3.89 mmol) Diol **159i** und 3.3 g (7.78 mmol, 2 eq) Dess-Martin-Periodinan werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung werden 1.52 mg (3.32 mmol, 85 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/1] = 0.68.

Smp: 104 - 107 °C.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 1.52-1.55 (4H, *m*, CH_2); 1.80-1.84 (4H, *m*, CH_2); 2.46 (6H, *s*, CH_3); 4.33-4.37 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 6.6$ Hz); 7.44-7.49 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz); 7.71-7.72 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.7$ Hz); 8.08-8.12 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz); 8.21-8.22 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^4J = 1.6$ Hz).

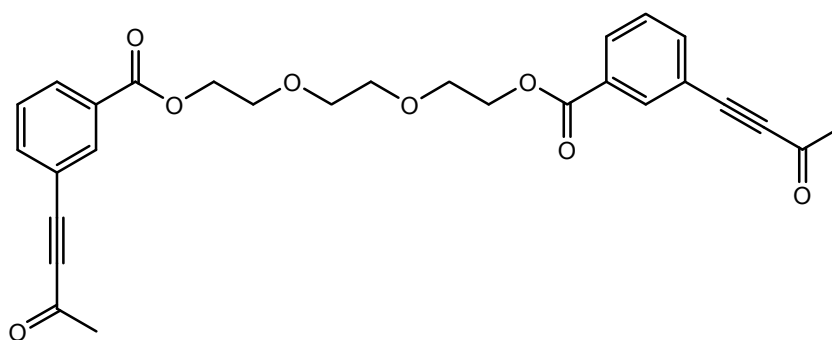
$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 25.7 (CH_2); 28.6 (CH_2); 32.7 (CH_3); 65.3 (CH_2); 88.6 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 88.7 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 120.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 128.8 (CH_{Ar}); 131.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 131.5 (CH_{Ar}); 134.0 (CH_{Ar}); 136.8 (CH_{Ar}); 165.3 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.2 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2919, 2850, 2201, 1716, 1671, 1387, 1296, 909, 754.

HRMS [ESI] berechnet für [$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6 + \text{H}$] $^+$: 459.1808 exp.: 459.1765.

HRMS [EI] berechnet für [$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6$]: 458.1729 exp.: 458.1720.

9.4.35 Di(3-(3-oxobut-1-ynyl)benzoesäure)-(ethylenedioxy)diethan-2,2'-diylester **160j**



733 mg (1.5 mmol) des Diols **159j** und 1.91 g (4.5 mmol) Dess-Martin-Periodinan werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach säulenchromatographischer Reinigung werden 454.5 mg (0.93 mmol, 62 %) eines gelben Öls erhalten.

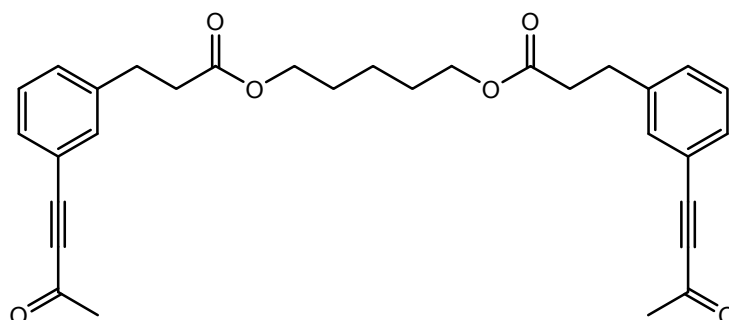
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.46 (6H, *s*, CH_3); 3.72 (4H, *s*, CH_2); 3.82-3.86 (4H, *m*, CH_2); 4.46-4.49 (4H, *m*, CH_2); 7.43-7.48 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz); 7.70-7.73 (2H, *dt*, CH_{Ar} , $^3J = 7.7$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz); 8.09-8.12 (2H, *dt*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz, $^4J = 1.4$ Hz); 8.22 (2H, *s*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 32.7 (CH_3); 64.4 (CH_2); 69.1 (CH_2); 70.7 (CH_2); 88.5 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 88.6 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 120.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 128.8 (CH_{Ar}); 130.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 131.6 (CH_{Ar}); 134.1 (CH_{Ar}); 136.9 (CH_{Ar}); 165.2 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3017, 2876, 2199, 1721, 1672, 1604, 1293, 1244, 1158, 1103, 1227, 981, 917, 747, 664, 594.

HRMS [ESI] berechnet für [$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_8 + 2\text{H}$] $^+$: 492.1773 exp.: 492.1774.

9.4.36 Di(3-(3-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-pentan-1,5-diyl-ester
160k



59.0 mg (0.11 mmol) des Diols **159k** und 49 mg (0.18 mmol) Dess-Martin-Periodinan werden, wie in ASV4 beschrieben, zur Reaktion gebracht. Nach der säulenchromatographischen Reinigung werden 55 mg (0.11 mmol, 100%) eines gelben Öls erhalten.

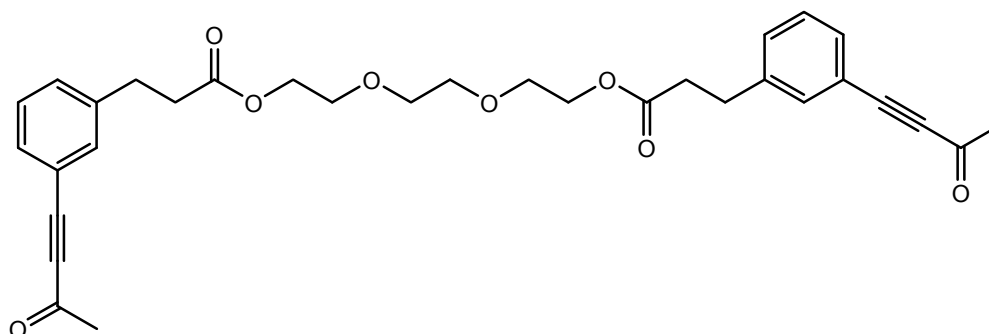
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.25-1.36 (2H, *m*, CH₂); 1.55-1.62 (4H, *m*, CH₂); 2.44 (6H, *s*, CH₃); 2.59-2.64 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.6 Hz); 2.92-2.97 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.6 Hz); 4.02-4.07 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 6.6 Hz); 7.29-7.30 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.40-7.42 (4H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR[75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 22.3 (CH₂); 28.2 (CH₂); 30.5 (CH₂); 32.7 (CH₃); 35.4 (CH₂); 64.3 (CH₂); 88.2 (C_q/Acetylen); 90.2 (C_q/Acetylen); 120.0 (C_q/Ar); 128.8 (CH_{Ar}); 130.9 (CH_{Ar}); 131.0 (CH_{Ar}); 132.8 (CH_{Ar}); 141.1 (C_q/Acetylen); 172.4 (C_q/COO).

IR[cm⁻¹]: 3535, 2943, 2252, 2193, 1728, 1670, 1423, 1363, 1286, 1198, 1146, 1038, 981, 918, 798, 694, 596.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₁H₃₂O₆ + H + Na]²⁺: 524.2275 exp.: 501.2277.

9.4.37 Di(3-(3-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)(ethylendioxy)-
diethan-2,2'-diyl-ester **160l**



350.0 mg (0.64 mmol) des Diols **159I** und 49 mg (4.8 mmol) Dess-Martin-Periodinan werden, wie in ASV4 beschrieben, zur Reaktion gebracht. Nach der säulenchromatographischen Reinigung werden 234.8 mg (0.43 mmol, 67%) eines gelben Öls erhalten.

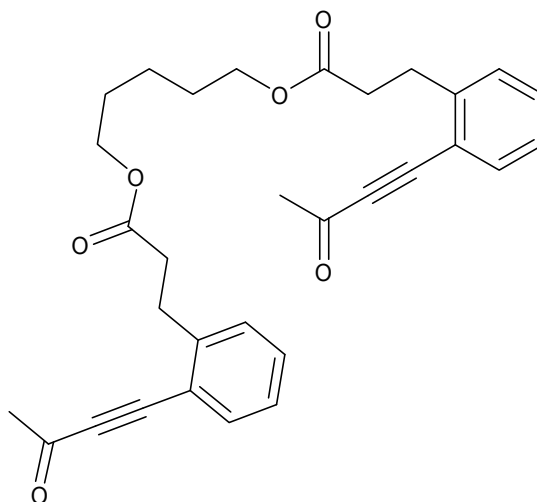
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 2.44 (6H, *s*, CH_3); 2.63-2.68 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.6$ Hz); 2.92-2.97 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.6$ Hz); 3.62 (4H, *s*, CH_2); 3.64-3.68 (4H, *m*, CH_2); 4.21 (4H, *m*, CH_2); 7.29-7.31 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.40-7.42 (4H, *m*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 30.5 (CH_2); 32.7 (CH_3); 35.3 (CH_2); 63.6 (CH_2); 69.1 (CH_2); 70.6 (CH_2); 88.2 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 93.4 ($\text{C}_{\text{q/Axetylen}}$); 128.8 (CH_{Ar}); 130.9 (CH_{Ar}); 131.0 (CH_{Ar}); 132.9 (CH_{Ar}); 141.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 172.3 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3323, 2920, 2191, 1731, 1667, 1481, 1357, 1286, 1196, 1139, 977, 980, 796, 693.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_8 + \text{H}]^+$: 547.2326 exp.: 547.2256.

9.4.38 Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-pentan-1,5-diyl **160m**



200 mg (0.92 mmol) der Säure **166** werden in 15 ml DCM zusammen mit 37.9 mg (0.37 mmol, 0.4 eq) 1,5-Pentandiol, 37.8 mg (0.31 mmol, 0.3 eq) DMAP und 284 mg (1.38 mmol, 1.5 eq) DCC gelöst und über Nacht gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch in 50 ml Ether aufgenommen, zwei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel entfernt wurde, wird das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (DCM/MeOH = 100/1) gereinigt. Es wird ein gelbes Öl mit 78 %iger Ausbeute (144 mg, 0.29 mmol) erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 10:1] = 0.88.

R_f [Hex/EE = 3:1] = 0.23.

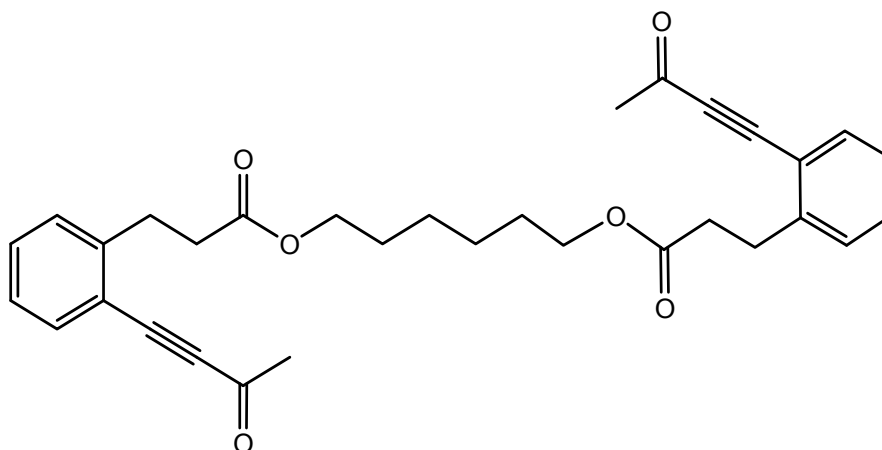
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.24 (2 H, *m*, CH₂); 1.53 (4 H, *m*, CH₂); 2.39 (6 H, *s*, CH₃); 2.56 (4 H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.74 Hz); 3.06 (4 H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.73 Hz); 3.98 (4 H, *t*, CH₂, ³*J* = 6.65 Hz); 7.14-7.47 (8 H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 22.1 (CH₂); 28.0 (CH₂); 29.5 (CH₂); 32.6 (CH₃); 34.6 (CH₂); 64.1 (CH₂); 88.4 (C_q/Acetylen); 91.9 (C_q/Acetylen); 119.1 (C_q/Ar); 126.4 (CH_{Ar}); 128.9 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 133.7 (CH_{Ar}); 144.2 (C_q/Ar); 172.2 (C_q/COO); 184.0 (C_q/CO).

IR [cm⁻¹]: 3327, 3065, 2928, 2857, 2198, 1729, 1670, 1599, 1484, 1450, 1418, 1390, 1358, 1278, 1158, 1097, 1071, 1049, 1018, 977, 869, 816, 759, 670, 597, 584, 577, 567, 558, 552.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₁H₃₂O₆ + H]⁺: 501.2277 exp.: 501.2282.

9.4.39 Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-hexan-1,6-diyl-ester **160n**



58 mg der Säure **166** werden zusammen mit 10 mg 1,6-Hexandiol, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 13.7 mg (33%) eines gelben Öls erhalten.

R_f [Hex/EE = 2/1] = 0.43.

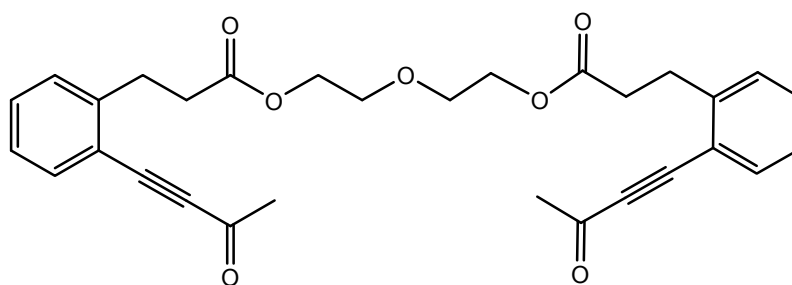
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.31 (4H, *m*, CH₂); 1.58 (4H, *m*, CH₂); 2.46 (6H, *s*, CH₃); 2.67 (4H, *dd*, CH₂, ³*J* = 7.7 Hz); 3.14 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.7 Hz); 4.05 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 6.9 Hz); 7.20-7.55 (8H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 25.2 (CH₂); 28.2 (CH₂); 29.5 (CH₂); 32.5 (CH₃); 34.5 (CH₂); 64.2 (CH₂); 88.3 (C_q/Acetylen); 91.8 (C_q/Acetylen); 119.1 (C_q/Ar); 126.3 (CH_{Ar}); 128.8 (CH_{Ar}); 130.7 (CH_{Ar}); 133.6 (CH_{Ar}); 144.2 (C_q/Ar); 172.2 (C_q/COO); 183.9 (C_q/CO).

IR [cm^{-1}]: 3325, 3064, 2927, 2856, 2198, 1940, 1729, 1670, 1599, 1484, 1450, 1418, 1389, 1358, 1279, 1158, 1097, 1047, 1017, 977, 867, 818, 759, 670, 596, 587, 582, 570, 563, 554.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_6 + \text{H}]^+$: 515.2428 exp.: 515.2422
 berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_7 + \text{Na}]^+$: 537.2248, exp.: 537.2384.

9.4.40 Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure)-2,2'-oxydiethan-1,1'-diyl-ester **160o**



200 mg der Säure **166** werden zusammen mit 33.6 mg Diethylenglycol, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 67.9 mg (64 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 10/1] = 0.88.

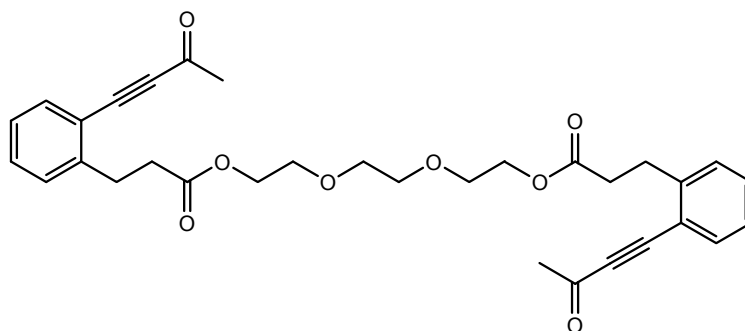
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 2.42 (6 H, *s*, CH_3); 2.67 (4 H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7$ Hz); 3.10 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7$ Hz); 3.61 (4 H, *t*, CH_2); 4.18 (4 H, *t*, CH_2); 7.18-7.51 (8 H, *m*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 29.5 (CH_2); 32.6 (CH_3); 34.5 (CH_2); 63.3 (CH_2); 68.8 (CH_2); 88.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 91.9 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 119.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 126.4 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 133.7 (CH_{Ar}); 144.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 172.1 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.0 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3542, 3328, 3065, 2955, 2198, 1941, 1732, 1670, 1599, 1484, 1449, 1418, 1358, 1279, 1159, 1133, 1097, 1050, 1019, 977, 863, 760, 670, 598, 588, 581, 565, 561.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_7 + \text{H}]^+$: 503.2064 exp.: 503.2034
 berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_7 + \text{Na}]^+$: 525.1884 exp.: 525.1834.

9.4.41 Di(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure-(ethylenedioxy)diethan-2,2'-diyl-ester **160p**



200 mg der Säure **166** werden zusammen mit 45.8 mg Diethylenglycol, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 1/1) werden 130 mg (64 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.51.

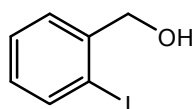
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.42 (6H, *s*, CH_3); 2.67 (4H, *dd*, CH_2 , $^3J = 6.3$ Hz; $^3J = 9.2$ Hz); 3.10 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7$ Hz); 3.57-3.64 (8H, *m*, CH_2); 4.19 (4H, *t*, CH_2); 7.16-7.51 (8H, *m*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 29.8 (CH_2); 32.9 (CH_3); 34.8 (CH_2); 63.7 (CH_2); 69.2 (CH_2); 70.6 (CH_2); 88.7 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 119.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 126.8 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 131.2 (CH_{Ar}); 134.0 (CH_{Ar}); 144.5 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 172.5 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.4 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3447, 3065, 2927, 2871, 2198, 1942, 1731, 1671, 1599, 1484, 1450, 1418, 1359, 1280, 1159, 1051, 1018, 977, 862, 760, 670, 651, 604, 597, 587, 580, 569, 560, 555.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_8 + \text{H}]^+$: 547.2326 exp.: 547.2298
 berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_8 + \text{Na}]^+$: 569.2146 exp.: 569.2158.

9.4.42 *o*-Iodbenzylalkohol **161a**^{57b}



10 g (40 mmol) *o*-Iodobenzoesäure **157a** werden in 150 ml trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann werden 7 ml (74 mmol, 1.8 eq) Borandimethylsulfid zugetropft und bei RT über

Nacht gerührt. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird unter Eiskühlung langsam Eis und danach Weinsäure zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die beiden Phasen werden voneinander getrennt und die wässrige Phase wird vier Mal mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren von MgSO_4 wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Alkohol wird als beigefarbender Feststoff mit 100 %iger Ausbeute (9.36 g, 40 mmol) erhalten.

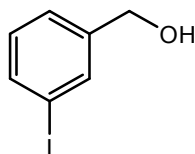
R_f [DCM/MeOH = 10/1] = 0.81.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.18 (1H, *s*, OH); 4.60 (2H, *s*, CH_2); 6.98-7.03 (1H, *td*, CH_{Ar} , $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.8$ Hz); 7.34-7.34 (1H, *td*, CH_{Ar} , $^3J = 7.5$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz); 7.45-7.48 (1H, *dd*, CH_{Ar} , $^3J = 7.6$ Hz, $^4J = 1.7$ Hz); 7.81-7.84 (1H, *dd*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz, $^4J = 1.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 69.3 (CH_2); 97.5 ($\text{C}_{\text{q/Ar-1}}$); 128.5 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 139.2 (CH_{Ar}); 142.5 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 3289, 1739, 1433, 1322, 1194, 1051, 1033, 1011, 739, 654.

9.4.43 *m*-Iodbenzylalkohol **161b**^{57c}



10.0 g (40 mmol) *m*-Iodbenzoesäure **157d** werden in 150 ml trockenem THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann werden 7 ml (74 mmol, 1.8 eq) Borandimethylsulfid zugetropft und bei RT über Nacht gerührt. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird unter Eiskühlung langsam Eis und danach Weinsäure zugegeben, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Die beiden Phasen werden voneinander getrennt und die wässrige Phase wird vier Mal mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit MgSO_4 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren von MgSO_4 wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Alkohol wird als farbloses Öl mit 92 %iger Ausbeute (8.66 g, 37.15 mmol) erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 10/1] = 0.88.

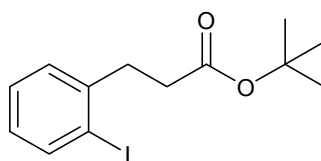
$^1\text{H-NMR}$ [300MHz, ppm, CDCl_3] δ : 3.61 (1H, *s*, OH), 4.48 (2H, *s*, CH_2), 7.01-7.06 (1H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz), 7.26-7.29 (1H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.5$ Hz), 7.56-7.59 (1H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.8$ Hz), 7.63 (1H, *s*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 63.7 (CH_2), 94.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$), 125.8 (CH_{Ar}), 130.0 (CH_{Ar}), 135.5 (CH_{Ar}), 136.3 (CH_{Ar}), 142.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$).

IR [cm^{-1}]: 2871, 1591, 1565, 1421, 1196, 1016, 883, 832, 773, 689, 655.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_7\text{H}_7\text{IO}+\text{H}]^+$: 233.9542 exp.: 233.9550.

9.4.44 3-(2-Iodophenyl)propionsäure-*t*-butylester **163**



3.8 g (18 mmol) 3-(2-Iodophenyl)-propionsäure **157c** werden in 250 ml trockenem DCM gelöst und auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, bevor 10.1 g (10 eq, 180 mmol) Isobuten eingeleitet und 0.2 ml H_2SO_4 zuge tropft werden. Nach drei Tagen bei RT in einer gefetteten und gesicherten Apparatur Rühren ist Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird drei Mal mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und säulenchromatographisch (PE/EE = 1/1) gereinigt. Nach Entfernen des Laufmittels wird das Produkt mit 100 %iger Ausbeute (5.98 g, 18 mmol) als farbloses Öl erhalten.

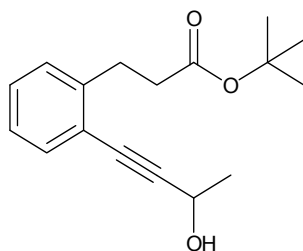
R_f [PE/EE = 1/1] = 0.5.

$^1\text{H-NMR}$ [300MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 1.37 (9H, *s*, $(\text{CH}_3)_3$); 2.44-2.49 (2H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.8\text{ Hz}$); 2.91-2.96 (2H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.8\text{ Hz}$); 6.79-6.85 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.17-7.20 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.73-7.75 (1H, *d*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 28.1 ($(\text{CH}_3)_3$); 35.6 (CH_2); 36.1 (CH_2); 80.5 ($\text{C}_{\text{q}/t\text{-Butyl}}$); 100.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 128.0 (CH_{Ar}); 128.3 (CH_{Ar}); 129.4 (CH_{Ar}); 139.5 (CH_{Ar}); 143.3 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 171.8 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2922, 1725, 1463, 1363, 1253, 1146, 1011, 846, 746, 644.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{I}+\text{Na}]^+$: 355.0165 exp.: 355.0165.

9.4.45 3-(2-(3-Hydroxybut-1-ynyl)phenyl)propionsäure-*t*-butylester **164**

Es werden 5.13 g (155 mmol) des Esters **163** in 100 ml THF vorgelegt und 4.6 ml EtN₃, 510 mg PdCl₂(PPh₃)₂, 306 mg CuI und 1.5 ml (1.4 eq, 22.3 mmol) 3-Butin-2-ol dazugegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt. Nach beendeter Reaktion werden 100 ml Ether zum Reaktionsgemisch gegeben, welches dann einmal mit Wasser, zwei Mal mit Weinsäure und einmal mit NaHCO₃ gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und am Rotationsverdampfer aufkonzentriert wird. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 3/1) wird das Produkt mit 96 %iger Ausbeute (4.1 g, 14.9 mmol) erhalten.

R_f [PE/EE = 3/1] = 0.5.

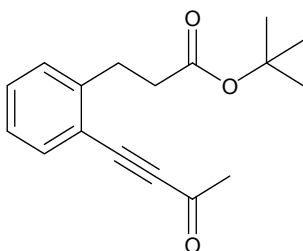
R_f [CH₂Cl₂/MeOH = 100/2] = 0.36.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.49 (9H, *s*, (CH₃)₃); 1.61-1.63 (3H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.6 Hz); 2.59- 2.65 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 8.0 Hz); 3.08-3.13 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 8.0 Hz); 3.30 (1H, *s*, OH) 4.81-4.87 (1H, *q*, CH, ³*J* = 6.6 Hz); 7.20 -7.29 (3H, *m*, CH_{Ar}); 7.42-7.45 (1H, *d*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.4 (CH₃); 28.1 ((CH₃)₃); 30.4 (CH₂); 36.2 (CH₂); 58.6 (C_{COH}); 80.7 (C_q/Acetylen); 82.0 (C_q/*t*-Butyl); 95.8 (C_q/Acetylen); 122.2 (C_q/Ar); 126.2 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 132.0 (CH_{Ar}); 142.8 (C_q/Ar); 172.9 (C_q/COO).

IR [cm⁻¹]: 3414, 2979, 1724, 1365, 1146, 845, 757.

HRMS [ESI] berechnet für [C₁₇H₂₂O₃+H]⁺: 274.1569 exp.: 274.1569.

9.4.46 3-(2-(3-Oxobut-1-ynyl)phenyl)propionsäure-*t*-butylester **165**

Es werden 9.6 ml (133.92 mmol, 3.1 eq) DMSO in 200 ml trockenem DCM vorgelegt und auf 78 °C gekühlt. Dann werden 8.82 ml (100.44 mmol) Oxalylchlorid dazu getropft und 30 min gerührt, wobei eine klare Lösung erhalten wird. Der Alkohol **164** (12 g, 43 mmol) wird in 50 ml trockenem DCM gelöst und langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Es entsteht eine gelbe Suspension, die 30 min lang gerührt wird. Danach werden 46.1 ml (336.72 mmol) Et₃N zugetropft, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Nach 15 min Rühren wird das Reaktionsgemisch in 150 ml Ether aufgenommen, drei Mal mit 1M HCl, zwei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt säulenchromatographisch (PE/EE = 3/1) gereinigt und mit einer Ausbeute von 94 % (11 g, 40 mmol) erhalten.

R_f [PE/ EE = 3/1] = 0.78.

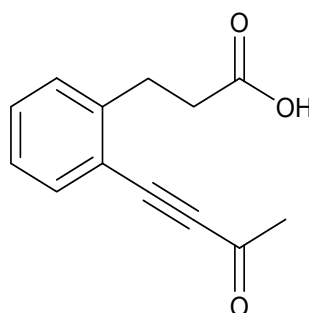
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.36 (9H, *s*, (CH₃)₃); 2.15 (3H, *s*, CH₃); 2.51-2.56 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.7 Hz); 3.02-3.08 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.7 Hz); 7.17-7.24 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.30-7.32 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.47-7.50 (1H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 28.0 ((CH₃)₃); 29.9 (CH₂); 80.5 (C_{q/t}-Butyl); 88.9 (C_q/Acetylen); 92.1 (C_q/Acetylen); 119.3 (C_q/Ar); 126.5 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 131.0 (CH_{Ar}); 133.9 (CH_{Ar}); 144.8 (C_q/Ar); 171.8 (C_q/COO); 184.4 (C_q/CO).

IR [cm⁻¹]: 2979, 3921, 2199, 1725, 1673, 1362, 1279, 1149, 761, 845.

HRMS [EI] berechnet für [C₁₇H₂₀O₃]⁺: 272.1412 exp.: 272.1412.

9.4.47 3-(2-(3-Oxobut-1-in-yl)phenyl)propionsäure **166**



0.71 g (2.6 mmol) *t*-Butylester **165** werden in 50 ml trockenem DCM gelöst und mit 6 ml (7.8 mmol, 3 eq) TFA versetzt. Nach 3 h Rühren wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und die TFA-Reste im Hochvakuum entfernt. Das Produkt wird mit 100 %iger Ausbeute (562 mg, 2.6 mmol) als braunes Öl erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/4] = 0.6.

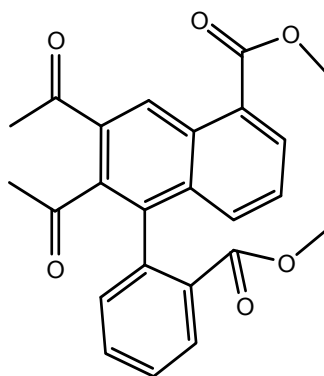
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 2.41 (3H, *s*, CH_3); 2.64-2.70 (2H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.8$ Hz); 3.07-3.12 (2H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.8$ Hz); 7.16-7.24 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.30-7.36 (1H, *dt*, CH_{Ar} , $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz); 7.48-7.51 (1H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz) 10.15 (1H, *s*, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 29.4 (CH_2); 32.8 (CH_3); 34.6 (CH_2); 88.8 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.1 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 119.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 126.8 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 131.2 (CH_{Ar}); 134.1 (CH_{Ar}); 144.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 178.4 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.7 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3431; 2201; 1704; 1666; 1480; 1438; 1355; 1287; 1161; 976; 757.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{Na}]^+$: 239.0679 exp.: 239.0705.

9.4.48 3,4-Diacetyl-13,16-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracos-
2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-12,19-dion **167a**



290 mg (0.72 mmol) des Photoeduktes **160a** wird, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1/1) werden 17.3 mg (0.043 mmol, 6 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [PE/EE 1/1] = 0.57.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 2.10 (3H, *s*, CH_3); 2.38 (3H, *s*, CH_3); 3.40-3.45 (1H, *ddd*, CH_2 , $^3J = 2.5$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, $^2J = 11.7$ Hz); 3.53-3.57 (1H, *ddd*, CH_2 , $^3J = 2.5$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, $^2J = 11.7$ Hz); 4.07-4.12 (1H, *ddd*, CH_2 , $^3J = 2.5$ Hz, $^3J = 6.2$ Hz, $^2J = 12.8$ Hz); 4.23-4.28 (1H, *ddd*, CH_2 , $^3J = 2.4$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, $^2J = 12.8$ Hz); 7.26-8.31 (7H, *m*, CH_{Ar}); 9.47 (1H, *s*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 29.5 (CH_3); 32.5 (CH_3); 60.7 (CH_2); 61.5 (CH_2); 127.5 (CH_{Ar}); 127.9 (CH_{Ar}); 128.6 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 128.6 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 129.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 130.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 130.8 (CH_{Ar}); 130.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 131.2 (CH_{Ar}); 131.8 (CH_{Ar}); 131.9 (CH_{Ar}); 133.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 137.9

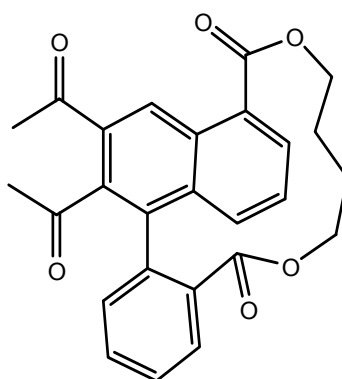
(C_q/Ar); 138.3 (C_q/Ar); 139.9 (C_q/Ar); 166.5 (C_q/COO); 166.8 (C_q/COO); 201.8 (C_q/COO); 207.1 (C_q/COO).

IR [cm⁻¹]: 2958, 2921, 2852, 1730, 1462, 1378, 1258, 1072, 1011, 864, 790, 581, 571, 558.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₄H₁₈O₆+NH₄]⁺: 420.1442 exp.: 420.1451

berechnet für [C₂₄H₁₈O₆+Na]⁺: 425.0996 exp.: 425.1001.

9.4.49 3,4-Diacetyl-13,18-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracos-
2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-12,19-dion **167b**



220 mg (0.5 mmol) des Photoeduktes **160b** werden, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 10/6) werden 33.8 mg (0.08 mmol, 16 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/3] = 0.71.

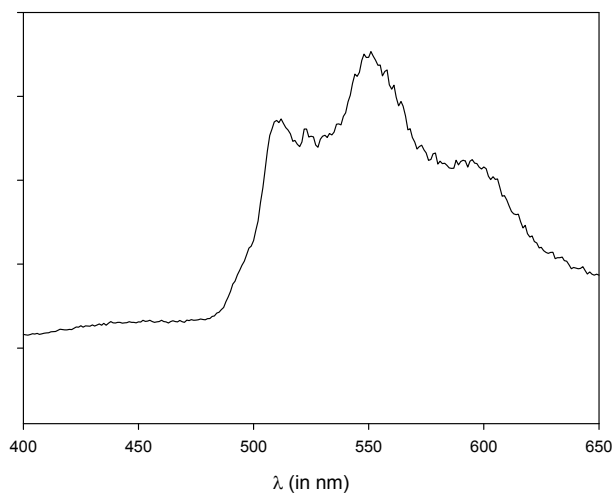
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 0.25-0.30 (1H, *m*, CH₂); 0.49-0.53 (1H, *m*, CH₂); 0.81-0.91 (1H, *m*, CH₂); 2.06 (3H, *s*, CH₃); 2.72 (3H, *s*, CH₃); 3.30-3.4 (2H, *m*, CH₂); 3.65-3.86 (1H, *m*, CH₂); 3.91-4.07 (2H, *m*, CH₂); 7.43-8.06 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.37-8.37 (1H, *d*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 0.9 Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.2 (CH₂); 25.2 (CH₂); 27.3 (CH₃); 31.3 (CH₃); 64.3 (CH₂); 70.6 (CH₂); 124.3 (CH_{Ar}); 127.2 (CH_{Ar}); 127.8 (CH_{Ar}); 128.1 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.7 (CH_{Ar}); 132.1 (CH_{Ar}); 132.1 (CH_{Ar}).

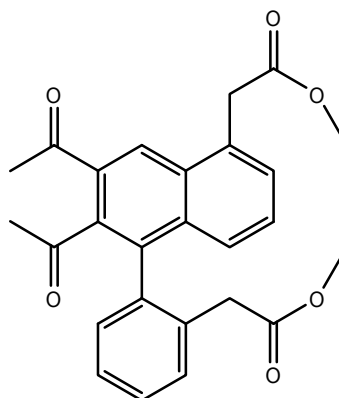
IR [cm⁻¹]: 3413, 3021, 2960, 1769, 1716, 1598, 1467, 1445, 1355, 1287, 1256, 1188, 1136, 1093, 1043, 963, 938, 889, 756, 726, 667, 634, 589, 575, 562, 553.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₆H₂₂O₆+H]⁺: 431.1489 exp.: 431.1503.

Phosphoreszenzspektrum [in EPA]:



9.4.50 3,4-Diacetyl-14,17-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracos-
2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-13,18-dion **167c**



260 mg (0.6 mmol) des Photoeduktes **160c** werden, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 10/6) werden 40.9 mg (0.095 mmol, 16 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 20/1] = 0.78.

Smp = 117-118 °C.

1H -NMR [300 MHz, ppm, $CDCl_3$] δ : 2.28 (3H, *s*, CH_3); 2.78 (3H, *s*, CH_3); 3.09-3.14 (1H, *d*, CH_2 , $^2J = 16.5$ Hz); 3.16-3.21 (1H, *m*, CH_2); 3.23-3.28 (1H, *d*, CH_2 , $^2J = 16.5$ Hz); 3.55-3.62 (1H, *m*, CH_2); 3.91-3.96 (1H, *d*, CH_2 , $^2J = 15.2$ Hz); 3.91-3.98 (2H, *m*, CH_2); 4.53-4.58 (1H, *d*, CH_2 , $^2J = 15.2$ Hz); 7.26-7.55 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.59 (1H, *s*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 27.0 (CH₃); 39.6 (CH₂); 40.3 (CH₂); 61.7 (CH₂); 62.1 (CH₂); 126.4 (CH_{Ar}); 127.3 (CH_{Ar}); 127.4 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.3 (C_{q/Ar}); 132.5 (CH_{Ar}); 133.6 (C_{q/Ar}); 133.3 (C_{q/Ar}); 134.4 (C_{q/Ar}); 134.5 (C_{q/Ar}); 136.2 (C_{q/Ar}); 170.1 (C_{q/COO}); 170.3 (C_{q/COO}); 198.4 (C_{q/CO}); 206.0(C_{q/CO}).

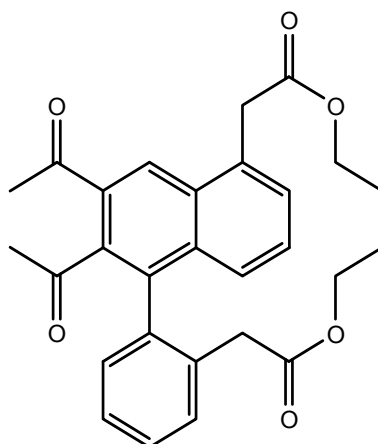
IR [cm⁻¹]: 2960, 2924, 2853, 1732, 1450, 1418, 1370, 1259, 1149, 1018, 909, 799, 764, 730, 647, 581, 569, 563, 552.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₆H₂₂O₆+H]⁺: 431.1489 exp.: 431.1490
berechnet für [C₂₆H₂₂O₆+Na]⁺: 453.1309 exp.: 453.1313.

Kristallographische Daten:

Creation method	SHELXL-97
Formula sum	C ₂₆ H ₂₂ O ₆
Formula weight	430.44 g/mol
Crystal system	orthorhombic
Space-group	P b c a (61)
Cell pArameters	a=21.071(4) Å b=18.061(3) Å c=10.7728(14) Å
Cell ratio	a/b=1.1667 b/c=1.6765 c/a=0.5113
Cell volume	4099.73(110) Å ³
Z	8
Calc. density	1.39467 g/cm ³
RAII	0.034
PeArson code	oP432
Formula type	N3O11P13
Wyckoff sequence	c54

9.4.51 3,4-Diacetyl-14,19-dioxatetracyclo[20.4.0.02,7.06,11]hexacosan-2,4,6,8,10,22,24,26-octaen-13,20-dion **167d**



304.5 mg (0.66 mmol) des Photoeduktes **160d** werden, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1/1) werden 146 mg (0.32 mmol, 48 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

R_f [PE/ EE = 1/ 1] = 0.35.

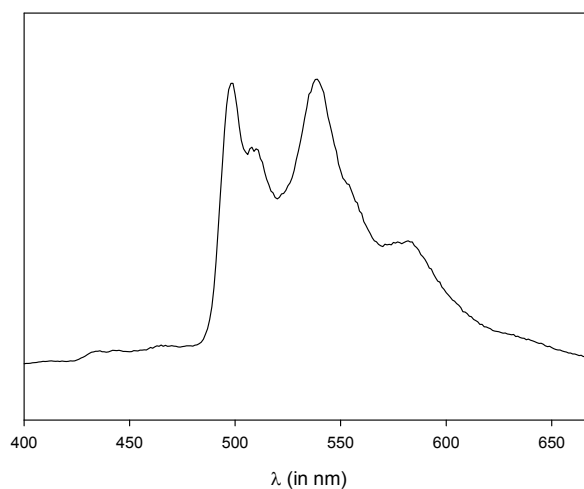
Smp = 117-118 °C.

1H -NMR [300 MHz, ppm, $CDCl_3$] δ : 0.48-0.58 (2H, *m*, CH_2); 1.00-1.08 (2H, *m*, CH_2); 2.11 (3H, *s*, CH_3); 2.72 (3H, *s*, CH_3); 3.08-3.16 (1H, *m*, CH_2); 3.14-3.19 (1H, *d*, CH_2 , $^2J = 16.1$ Hz); 3.33-3.40 (1H, *m*, CH_2); 3.49-3.54 (1H, *d*, CH_2 , $^2J = 16.1$ Hz); 3.64-3.71 (1H, *m*, CH_2); 3.86-3.91 (1H, *d*, CH_2 , $^2J = 14.7$ Hz); 4.32-4.37 (1H, *d*, CH_2 , $^2J = 14.7$ Hz); 4.39-4.44 (1H, *m*, CH_2); 7.21-7.44 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.67 (1H, *s*, CH_{Ar}).

^{13}C -NMR [75 MHz, ppm, $CDCl_3$] δ : 24.9 (CH_2); 25.7 (CH_2); 27.0 (CH_3); 31.8 (CH_3); 39.7 (CH_2); 40.7 (CH_2); 63.0 (CH_2); 64.4 (CH_2); 127.0 (CH_{Ar}); 127.4 (CH_{Ar}); 127.7 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 130.5 (CH_{Ar}); 130.5 ($C_{q/Ar}$); 132.2 ($C_{q/Ar}$); 132.9 (CH_{Ar}); 134.8 ($C_{q/Ar}$); 134.9 ($C_{q/Ar}$); 135.0 ($C_{q/Ar}$); 136.2 ($C_{q/Ar}$); 138.2 ($C_{q/Ar}$); 170.6 ($C_{q/COO}$); 170.6 ($C_{q/COO}$); 198.7 ($C_{q/CO}$); 205.5 ($C_{q/CO}$).

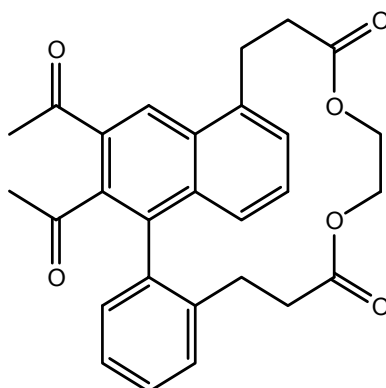
IR [cm^{-1}]: 2960, 2360, 1731, 1699, 1682, 1449, 1420, 1354, 1256, 1158, 1063, 1025, 1063, 1025, 976, 758, 668, 598, 582.

HRMS [ESI] berechnet für $[C_{28}H_{26}O_6+H]^+$: 459.1802 exp: 459.1806
 berechnet für $[C_{28}H_{26}O_6+Na]^+$: 481.1622 exp.: 481.1624.

Phosphoreszenzspektrum [in EPA]:**Kristallographische Daten:**

Creation method	SHELXL-97
Formula sum	C ₂₈ H ₂₆ O ₆
Formula weight	458.49 g/mol
Crystal system	monoclinic
Space-group	P 1 21/n 1 (14)
Cell parameters	a=10.1020(6) Å b=17.0273(12) Å c=13.9466(9) Å β=100.827(5)°
Cell ratio	a/b=0.5933 b/c=1.2209 c/a=1.3806
Cell volume	2356.25(30) Å ³
Z	4
Calc. density	1.29239 g/cm ³
RAll	0.045
PeArson code	mP240
Formula type	N ₃ O ₁₃ P ₁₄
Wyckoff sequence	e60

9.4.52 3,4-Diacetyl-15,18-dioxatetracyclo[20.4.0.02,7.06,11]hexacosan-2,4,6,8,10,22,24,26-octaen-14,19-dion **167e**



84 mg (0.11 mmol) des Photoeduktes **160e** werden, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1/1) werden 17 mg (0.04 mmol, 37 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [PE/EE = 1/1] = 0.26.

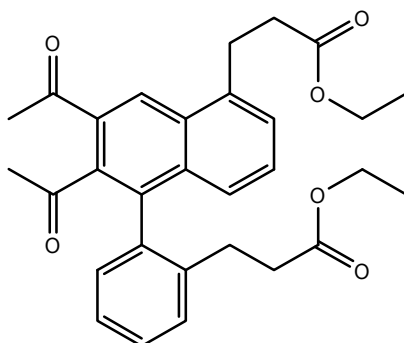
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 1.86-1.93 (1H, *m*, CH_2); 2.17 (3H, *s*, CH_3); 2.27-2.31 (2H, *m*, CH_2); 2.56 (1H, *m*, CH_2); 2.73-2.77 (1H, *m*, CH_2); 2.81 (3H, *s*, CH_3); 2.83-2.87 (1H, *m*, CH_2); 3.28-3.37 (1H, *m*, CH_2); 3.70-3.80 (2H, *m*, CH_2); 3.82-3.93 (3H, *m*, CH_2); 7.29-7.46 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.66 (1H, *s*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 27.0 (CH_3); 29.5 (CH_2); 29.8 (CH_2); 31.8 (CH_3); 36.1 (CH_2); 37.0 (CH_2); 61.1 (CH_2); 62.6 (CH_2); 125.9 (CH_{Ar}); 126.4 (CH_{Ar}); 127.3 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 130.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 130.6 (CH_{Ar}); 135.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 138.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 140.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 171.8 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 172.9 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3381, 2926, 2199, 1731, 1678, 1609, 1451, 1420, 1370, 1352, 1285, 1256, 1144, 1103, 1046, 1016, 893, 800, 765, 734, 701, 668, 650, 606, 583, 565, 557.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6+\text{H}]^+$: 459.1802 exp.: 459.1806
 berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6+\text{Na}]^+$: 481.1622 exp.: 481.1624.

9.4.53 3,4-Diacetyl-15,20-dioxatetracyclo[22.4.0.02,7.06,11]octacosan-2,4,6,8,10,24,26,28-octaen-14,21-dion **167f**



91 mg (0.19 mmol) des Photoeduktes **160f** werden, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 2/1) werden 34 mg (0.07 mmol, 38 %) eines gelben Öls erhalten.

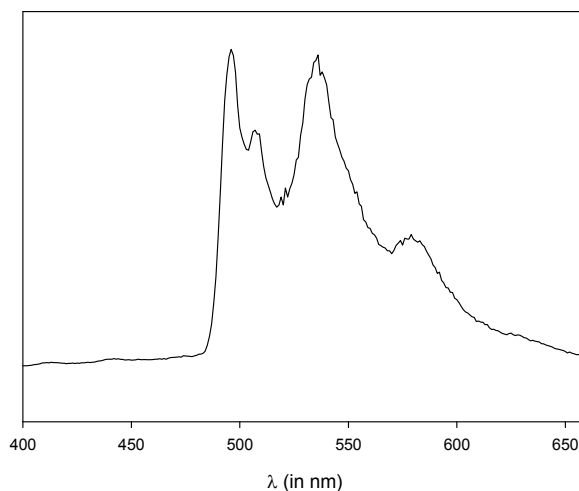
R_f [PE/EE = 2/1] = 0.25.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.07 (3H, *s*, CH_3); 2.25-2.57 (5H, *m*, CH_2); 2.74 (3H, *s*, CH_3); 3.20-3.29 (1H, *m*, CH_2); 3.56-3.63 (2H, *m*, CH_2); 3.73-3.80 (2H, *m*, CH_2); 3.94-4.06 (2H, *m*, CH_2); 2.79-2.81 (2H, *m*, CH_2); 7.10-7.39 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.63 (1H, *s*, CH_{Ar}).

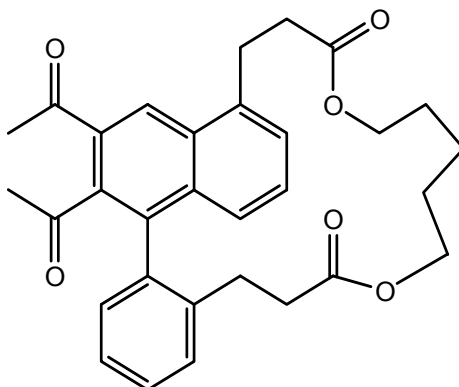
$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 24.9 (CH_2); 25.4 (CH_2); 27.0 (CH_3); 28.4 (CH_2); 28.8 (CH_2); 31.6 (CH_3); 35.2 (CH_2); 35.9 (CH_2); 63.3 (CH_2); 63.6 (CH_2); 125.5 (CH_{Ar}); 126.2 (CH_{Ar}); 127.3 (CH_{Ar}); 128.3 (CH_{Ar}); 128.3 (CH_{Ar}); 128.9 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 130.2 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 132.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 134.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 135.6 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 135.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 138.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 138.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 139.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 172.2 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 172.5 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 198.6 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$); 205.4 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3442, 2959, 2447, 1727, 1698, 1678, 1609, 1569, 1449, 1420, 1380, 1350, 1285, 1253, 1207, 1147, 1116, 1105, 1067, 1037, 965, 891, 821, 748, 667, 652, 627, 607, 583, 571, 558.

HRMS [EI] berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_6]^+$: 486.2042 exp.: 486.2042.

Phosphoreszenzspektrum [in EPA]:

9.4.54 3,4-Diacetyl-15,21-dioxatetracyclo[23.4.0.02,7.06,11]nonacosan-2,4,6,8,10,25,27,29-octaen-14,22-dion **167m**



126 mg (0.25 mmol) des Photoeduktes **160m** werden, wie in ASV6, beschrieben umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 2/1) werden 36.8 mg (0.07 mmol, 29 %) eines farblosen Feststoffes erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.46.

Smp: 119 °C.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 0.85-1.90 (2H, *m*, CH_2); 1.23-1.28 (4H, *m*, CH_2); 2.13 (3H, *s*, CH_3); 2.11-2.54 (4H, *m*, CH_2); 2.90 (3 H, *s*, CH_3); 2.81-2.89 (4H, *m*, CH_2); 3.68-3.82 (2H, *m*, CH_2); 4.01-4.11 (2H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.1$ Hz); 7,12-8.69 (8H, *m*, CH_{Ar}).

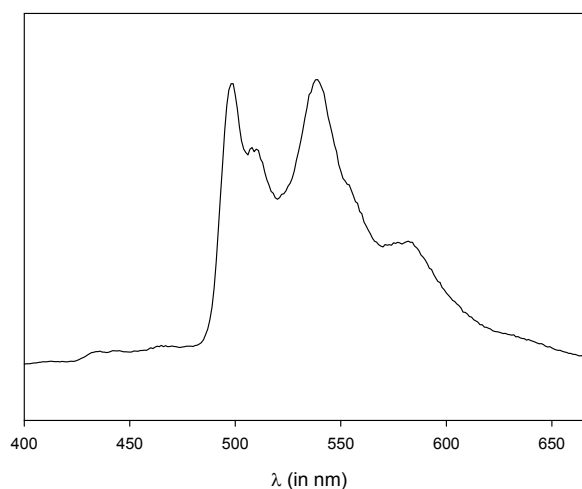
$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 22.1 (CH_2); 26.1 (CH_3); 27.3 (CH_2); 28.1 (CH_2); 28.2 (CH_2); 29.2 (CH_2); 31.8 (CH_3); 35.6 (CH_2); 35.8 (CH_2); 64.6 (CH_2); 65.0 (CH_2); 125.9 (CH_{Ar});

126.0 (CH_{Ar}); 127.4 (CH_{Ar}); 128.3 (CH_{Ar}); 129.4 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 130.3 (CH_{Ar}); 131.2 (CH_{Ar}); 133.2 (C_{q/Ar}); 135.1 (C_{q/Ar}); 135.9 (C_{q/Ar}); 136.1 (C_{q/Ar}); 138.5 (C_{q/Ar}); 139.02 (C_{q/Ar}); 140.1 (C_{q/Ar}); 172.7 (C_{q/COO}); 173.2 (C_{q/COO}); 198.9 (C_{q/CO}); 204.5 (C_{q/CO}).

IR [cm⁻¹]: 3435, 3019, 2954, 2446, 1724, 1698, 1679, 1609, 1569, 1452, 1420, 1352, 1286, 1254, 1215, 1153, 1116, 1105, 1082, 1054, 965, 951, 892, 821, 747, 666, 627, 608, 582, 572, 566, 555.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₁H₃₂O₆+H]⁺: 501.2272 exp.: 501.2235.

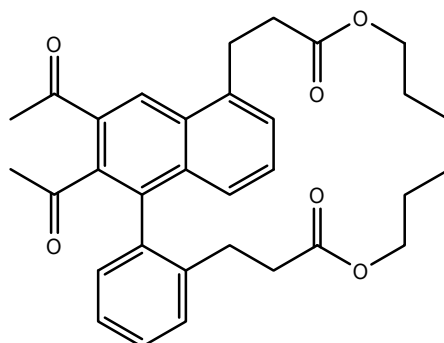
Phosphoreszenzspektrum [in EPA]:



Kristallographische Daten:

Creation method	SHELXL-97
Formula sum	C _{31.50} H ₃₂ O ₇
Formula weight	522.57 g/mol
Crystal system	monoclinic
Space-group	P 1 21/a 1 (14)
Cell parameters	a=12.9563(12) Å b=15.0540(18) Å c=15.4461(15) Å β=105.120(7)°
Cell ratio	a/b=0.8607 b/c=0.9746 c/a=1.1922
Cell volume	2908.38(50) Å ³
Z	4
Calc. density	1.19337 g/cm ³
RAI	0.0887
PeArson code	mP356
Formula type	N14O63P64
Wyckoff sequence	e89

9.4.55 3,4-Diacetyl-15,22-dioxatetracyclo[24.4.0.02,7.06,11]triaconta-
2,4,6,8,10,26,28,30-octaen-14,23-dion **167n**



120 mg (0.23 mmol) des Photoeduktes **160n** werden, wie in ASV6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 26.6 mg (0.07 mmol, 29 %) eines gelben Öls erhalten.

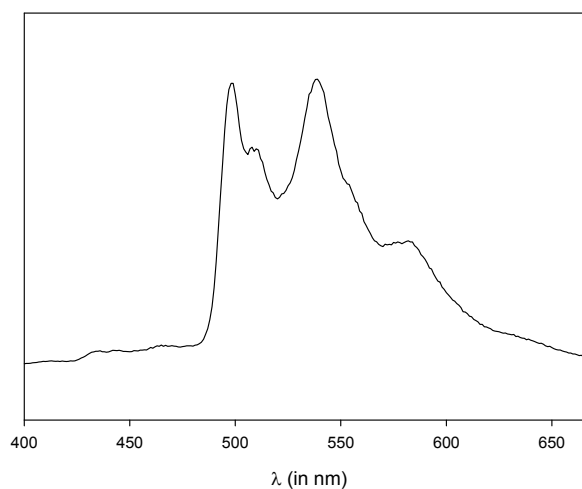
R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.40.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 0.60-1.90 (8H, *m*, CH_2); 2.14 (3H, *s*, CH_3); 2.30-2.50 (4H, *m*, CH_2); 2.81 (3H, *s*, CH_3); 2.86-2.91 (2H, *m*, CH_2); 3.76-3.97 (4H, *m*, CH_2); 4.05-4.16 (2H, *m*, CH_2); 7.09-8.72 (8H, *m*, CH_{Ar}).

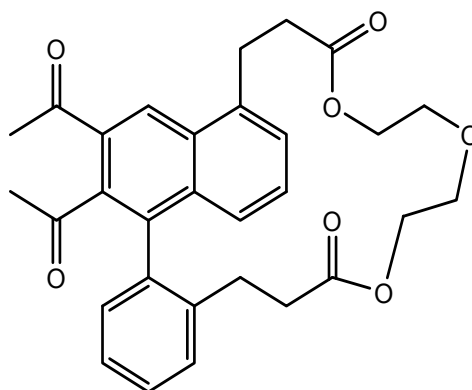
$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 24.8 (CH_2); 24.8 (CH_2); 27.1 (CH_3); 27.8 (CH_2); 27.9 (CH_2); 28.4 (CH_2); 28.8 (CH_2); 31.7 (CH_3); 35.0 (CH_2); 35.4 (CH_2); 60.5 (CH_2); 63.7 (CH_2); 125.9 (CH_{Ar}); 125.6 (CH_{Ar}); 126.2 (CH_{Ar}); 128.0 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 130.3 (CH_{Ar}); 131.2 (CH_{Ar}); 133.0 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 135.0 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 135.9 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 136.0 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 138.5 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 139.0 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 139.9 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 172.7 ($\text{C}_{\text{q}/\text{COO}}$); 173.0 ($\text{C}_{\text{q}/\text{COO}}$); 198.7 ($\text{C}_{\text{q}/\text{CO}}$); 205.3 ($\text{C}_{\text{q}/\text{CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3429, 3062, 2927, 2857, 2362, 1727, 1608, 1453, 1421, 1387, 1351, 1255, 1156, 1072, 1039, 903, 821, 754, 667, 609, 596, 586, 579, 565, 556, 552.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{34}\text{O}_6+\text{H}]^+$: 515.2428 exp.: 515.2387.

Phosphoreszenzspektrum [in EPA]:

9.4.56 3,4 Diacetyl-15,18,21-trioxatetracyclo[23.4.0.02,7.06,11]nonacosan-2,4,6,8,10,25,27,29-octaen-14,22-dion **167o**



130 mg (0.26 mmol) des Photoeduktes **160o** werden, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/1) werden 54.3 mg (0.11 mmol, 41 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.64

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.14 (3H, *s*, CH_3); 2.30-2.63 (6H, *m*, CH_2); 2.80 (3H, *s*, CH_3); 2.86-2.90 (2H, *m*, CH_2); 3.84-4.31 (4H, *m*, CH_2); 7.14-7.71 (7H, *m*, CH_{Ar}) 8.68 (1H, *s*, CH_{Ar}).

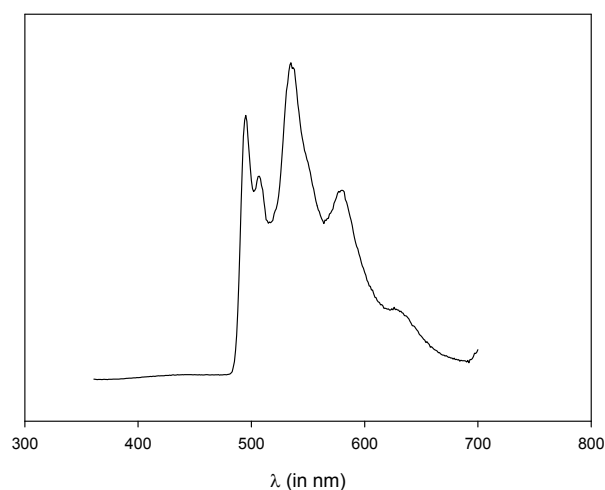
$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 26.4 (CH_2); 27.6 (CH_3); 27.6 (CH_2); 28.5 (CH_2); 33.8 (CH_2); 34.6 (CH_2); 35.3 (CH_3); 36.0 (CH_2); 64.0 (CH_2); 65.4 (CH_2); 68.5 (CH_2); 125.3 (CH_{Ar});

126.9 (CH_{Ar}); 128.1 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 129.6 (CH_{Ar}); 130.5 (CH_{Ar}); 130.6 (CH_{Ar}); 132.5 (CH_{Ar}); 134.6 (C_{q/Ar}); 135.3 (C_{q/Ar}); 135.4 (C_{q/Ar}); 137.9 (C_{q/Ar}); 138.3 (C_{q/Ar}); 139.5 (C_{q/Ar}); 171.9 (C_{q/Ar}); 172.5 (C_{q/COO}); 195.9 (C_{q/COO}); 196.1 (C_{q/CO}); 204.5 (C_{q/CO}).

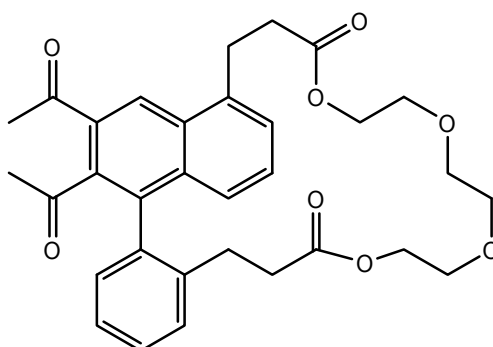
IR [cm⁻¹]: 3437, 3026, 2926, 2854, 2200, 1727, 1681, 1609, 1455, 1422, 1379, 1352, 1285, 1256, 1215, 1137, 1072, 1061, 1039, 965, 859, 821, 750, 667, 628, 608, 583, 575, 566, 561.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₀H₃₀O₇+H]⁺: 503.2064 exp.: 503.2042.

Phosphoreszenzspektrum [in EPA]:



9.4.573,4-Diacetyl-15,18,21,24-tetraoxatetracyclo[26.4.0.02,7.06,11]dotriaconta-2,4,6,8,10,28,30,32-octaen-14,25-dion **167p**



150 mg (0.27 mmol) des Photoeduktes **160p** werden, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 65.1 mg (0.11 mmol, 50 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.28.

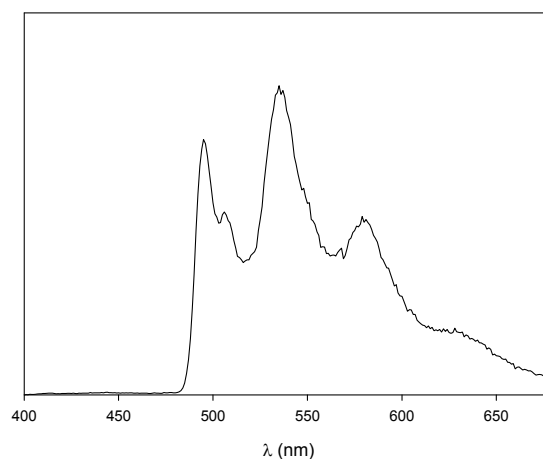
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 2.03 (3H, *s*, CH₃); 2.13 (3H, *s*, CH₃); 2.91-2.49 (4H, *m*, CH₂); 2.74-2.81 (8H, *m*, CH₂); 3.89-4.21 (8H, *m*, CH₂); 7.08-7.50 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.70 (1H, *s*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 14.8 (CH₂); 21.6 (CH₂); 27.6 (CH₃); 27.9 (CH₂); 29.2 (CH₂); 32.2 (CH₂); 35.3 (CH₂); 35.5 (CH₃); 60.9 (CH₂); 64.3 (CH₂); 64.4 (CH₂); 69.5 (CH₂); 69.7 (CH₂); 71.1 (CH₂); 71.2 (CH₂); 126.1 (CH_{Ar}); 126.7 (CH_{Ar}); 127.7 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 129.6 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 131.6 (CH_{Ar}); 133.5 (CH_{Ar}); 135.5 (CH_{Ar}); 136.4 (C_{q/Ar}); 136.5 (C_{q/Ar}); 139.0 (C_{q/Ar}); 139.4 (C_{q/Ar}); 140.6 (C_{q/Ar}); 171.7 (C_{q/Ar}); 173.0 (C_{q/Ar}); 173.4 (C_{q/COO}); 198.8 (C_{q/COO}); 198.9 (C_{q/CO}); 205.8 (C_{q/CO}).

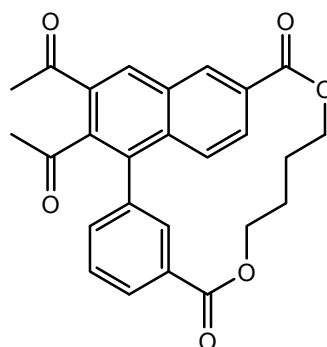
IR [cm⁻¹]: 3459, 3063, 2958, 2923, 2858, 2204, 1728, 1678, 1608, 1448, 1420, 1353, 1284, 1257, 1206, 1117, 1073, 1046, 963, 949, 933, 909, 864, 820, 802, 763, 704, 667, 652, 633, 603, 594, 580, 575, 568, 559, 555.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₂H₃₄O₈+H]⁺: 5472326 exp.: 547.2298.

Phosphoreszenzspektrum [in EPA]



9.4.58 17,18-Diacetyl-6,7,8,9-tetrahydro-16,12:20,3-di(metheno)-5,10-benzodioxacyclo-octadecin-4,11-dion **168h**



150 mg (0.35 mmol) des Photoeduktes **160h** werden, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/1) werden 5 mg (0.01 mmol, 3 %) eines gelben Öls erhalten.

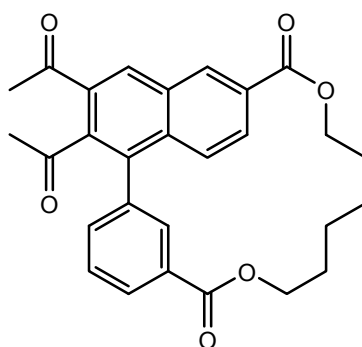
R_f [DCM/MeOH = 100/1] = 0.6.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 3.59-3.68 (2H, *m*, CH_2); 3.87-3.94 (2H, *m*, CH_2); 4.09-4.23 (4H, *m*, CH_2); 7.39-7.43 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.58-7.63 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.66-7.70 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.88-7.92 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.98-8.02 (1H, *m*, CH_{Ar}); 8.23 (1H, *s*, CH_{Ar}); 8.46 (1H, *s*, CH_{Ar}).

IR [cm^{-1}]: 3017, 2961, 1718, 1606, 1248, 889, 747.

HRMS [ESI] berechnet für [$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6 + \text{H}$] $^+$: 431.1495 exp.: 431.1498.

9.4.59 19,20-Diacetyl-6,7,8,9,10,11-hexahydro-18,14:22,3-di(metheno)-5,12-benzodioxacycloicosin-4,13-dion **168i**



199 mg (0.44 mmol) des Photoeduktes **160i** werden, wie in ASV6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE= 3/1) werden 25 mg (0.057 mmol, 15 %) eines weißen Feststoffes erhalten und 32 mg des Eduktes werden zurückgewonnen.

R_f [DCM/MeOH = 100/1] = 0.7.

Smp: 275 °C.

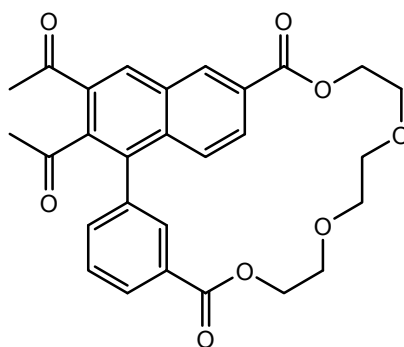
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: 1.62-1.83 (4H, *m*, CH_2), 2.09 (3H, *s*, CH_3), 2.77 (3H, *s*, CH_3), 4.14-4.25 (3H, *m*, CH_2), 4.45-4.54 (1H, *m*, CH_2), 7.54-7.62 (2H, *dd*, CH_{Ar} , $^3J = 9.3$ Hz), 7.68 (1H, *s*, CH_{Ar}), 7.80-7.83 (1H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 9.3$ Hz), 8.04-8.08 (2H, *m*, CH_{Ar}), 8.49 (1H, *s*, CH_{Ar}), 8.59 (*s*, 1H, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: 27.1 (CH_3), 28.4 (CH_2), 28.9 (CH_2), 29.7 (CH_2), 30.3 (CH_2), 31.2 (CH_3), 66.3 (CH_2), 67.4 (CH_2), 128.2 (CH_{Ar}), 128.5 (CH_{Ar}), 129.1 (CH_{Ar}), 129.2 (CH_{Ar}), 129.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$), 123.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$), 130.3 (CH_{Ar}), 131.6 (CH_{Ar}), 132.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$), 133.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$), 133.8 (CH_{Ar}), 135.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$), 135.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$), 136.5 (CH_{Ar}), 137.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$), 139.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$), 166.2 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$), 198.1 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$), 205.0 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2922, 2852, 1720, 1632, 1359, 1257, 802, 752.

HRMS [ESI] berechnet für [$\text{C}_{28}\text{H}_{26}\text{O}_6 + \text{H}$] $^+$: 459.1808 exp.: 459.1822.

9.4.60 21,22-Diacetyl-6,7,9,10,12,13-hexahydro-20,16:24,3-di(metheno)-5,8,11,14-benzotetraoxacyclodo-cosin-4,15-dion **168j**



200 mg (0.41 mmol) des Photoeduktes **160j** werden, wie in ASV6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 33 mg (0.07 mmol, 33 %) eines beigen Feststoffes erhalten und 30.1 mg des Eduktes zurückgewonnen.

R_f [DCM/MeOH = 100/1] = 0.1.

Smp: 240 °C.

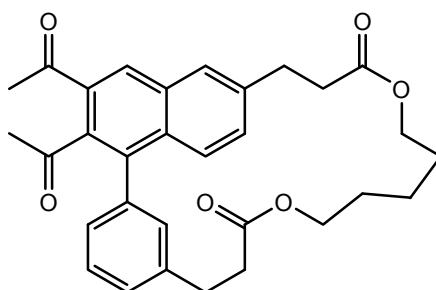
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.88 (3H, *s*, CH₃); 2.59 (3H, *s*, CH₃); 3.22-3.30 (1H, *m*, CH₂); 3.35-3.42 (2H, *m*, CH₂); 3.53-3.60 (3H, *m*, CH₂); 3.92-3.97 (1H, *m*, CH₂); 4.20-4.24 (1H, *m*, CH₂); 4.17-4.21 (2H, *m*, CH₂); 4.39-4.45 (1H, *m*, CH₂); 4.58-4.66 (1H, *m*, CH₂); 7.58-7.63 (1H, *t*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.6 Hz); 7.71-7.76 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.95 (1H, *s*, CH_{Ar}); 8.11-8.14 (1H, *m*, CH_{Ar}); 8.16-8.19 (1H, *m*, CH_{Ar}); 8.52 (1H, *s*, CH_{Ar}); 8.75 (1H, *s*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 27.2 (CH₃); 31.4 (CH₃); 64.7 (CH₂); 66.4 (CH₂); 69.0 (CH₂); 69.3 (CH₂); 69.7 (CH₃); 71.4 (CH₃); 127.7 (CH_{Ar}); 128.3 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 129.9 (C_{q/Ar}); 131.8 (CH_{Ar}); 132.0 (CH_{Ar}); 134.2 (CH_{Ar}); 134.9 (CH_{Ar}); 135.4 (C_{q/Ar}); 136.5 (C_{q/Ar}).

IR [cm⁻¹]: 3427, 2926, 1721, 1288, 1243, 1193, 1110, 1080, 752, 668.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₈H₂₆O₈ + H]⁺: 491.1706 exp.: 491.1733.

9.4.61 22,23-diacetyl-4,5,9,10,11,12,15,16-octahydro-6H,8H,14H-
21,17:25,3-di(metheno)-7,13-benzodioxacyclotricosin-6,14-dion **168k**



185 mg (0.23 mmol) des Photoeduktes **160k** werden, wie in ASV6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung mit einer HPLC-Apparatur (DCM/MeOH = 100/1) werden 10.7 mg (0.014 mmol, 6 %) eines gelben Öls und eine Mischfraktion mit dem Isomere von 22.1 mg (12%) erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/1] = 0.1.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 0.83-1.22 (9H, *m*, CH₂); 2.12 (3H, *s*, CH₃); 2.57-2.66 (2H, *m*, CH₂); 2.72-2.78 (1H, *m*, CH₂); 2.74 (3H, *s*, CH₃); 2.80-2.84 (2H, *m*, CH₂); 2.99-3.05 (3H, *m*, CH₂); 3.16-2.20 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 6.3 Hz); 3.78-3.83 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.4 Hz); 3.84-4.03 (5H, *m*,

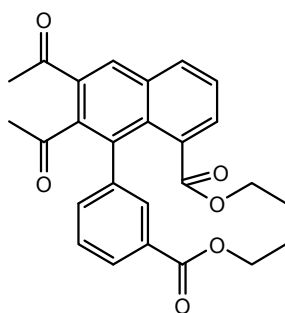
CH₂); 7.05 (1H, *s* CH_{Ar}); 7.11-7.14 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.4 Hz); 7.28-7.30 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.8 Hz); 7.36-7.42 (3H, *m*, CH_{Ar}); 7.82 (1H, *s*, CH_{Ar}); 8.33 (1H, *s*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 21.8 (CH₂); 27.0 (CH₃); 27.7 (CH₂); 28.2 (CH₂); 30.7 (CH₂); 30.9 (CH₂); 31.9 (CH₃); 35.1 (CH₂); 35.3 (CH₂); 126.7 (CH_{Ar}); 128.2 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 130.3 (CH_{Ar}); 130.5 (CH_{Ar}); 130.7 (CH_{Ar}); 132.1 (C_{q/Ar}); 133.1 (C_{q/Ar}); 139.4 (C_{q/Ar}); 140.2 (C_{q/Ar}); 172.1 (C_{q/COO}); 173.2 (C_{q/COO}).

IR [cm⁻¹]: 3353, 2925, 1724, 1639, 1556, 1459, 1250, 1164, 1078, 956, 755, 620.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₁H₃₂O₆ + 2H]²⁺: 502.2355 exp.: 502.2332.

9.4.62 14,15-Diacetyl-3,4,5,6-tetrahydro-1H-13,9-(metheno)naphtho[1,8-hi][1,6]dioxacyclohexadecin-1,8-dion **169h**



150 mg (0.35 mmol) des Photoeduktes **160h** werden, wie in ASV6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/1) werden 18.6 mg (0.04 mmol, 12 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

Smp: 148-151 °C.

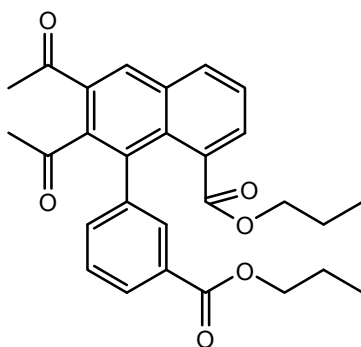
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.73-1.79 (2H, *m*, CH₂); 1.97 (3H, *s*, CH₃); 2.17-2.26 (2H, *m*, CH₂); 2.76 (3H, *s*, CH₃); 3.30-3.37 (1H, *t*, CH₂, ²*J* = 10.5 Hz); 3.95-4.00 (1H, *m*, CH₂); 4.21-4.25 (1H, *m*, CH₂); 4.75-4.82 (1H, *t*, CH₂, ²*J* = 10.4 Hz); 7.56-7.58 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.64-7.67 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.0 Hz); 7.77-7.80 (1H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.4 Hz, ³*J* = 7.2 Hz); 8.04 (1H, *s*, CH_{Ar}); 8.05-8.09 (1H, *m*, CH_{Ar}); 8.12-8.15 (1H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.3 Hz, ³*J* = 8.1 Hz); 8.40 (1H, *s*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 24.0 (CH₂); 26.7 (CH₂); 27.5 (CH₃); 31.7 (CH₃); 64.3 (CH₂); 65.8 (CH₂); 126.2 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 129.4 (CH_{Ar}); 130.4 (CH_{Ar}); 130.6 (C_{q/Ar}); 131.6 (CH_{Ar}); 132.3 (C_{q/Ar}); 132.4 (CH_{Ar}); 132.8 (CH_{Ar}); 133.5 (C_{q/Ar}); 136.2 (CH_{Ar}); 137.7 (C_{q/Ar}); 141.8 (C_{q/Ar}); 155.7 (C_{q/Ar}); 166.6 (C_{q/CO}); 168.1 (C_{q/CO}).

IR [cm⁻¹]: 3017, 2961, 1718, 1606, 1248, 889, 747.

HRMS [ESI] berechnet für $[C_{26}H_{22}O_6 + H]^+$: 431.1495 exp.: 431.1511.

9.4.63 16,17-Diacetyl-3,4,5,6,7,8-hexahydro-1H-15,11-(metheno)naphtho-
[1,8-jk][1,8]dioxacyclooctadecin-1,10-dion **169i**



199 mg (0.44 mmol) des Photoeduktes **160i** werden, wie in ASV6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE= 3/1) werden 43 mg (0.057 mmol, 22 %) eines weißen Feststoffes erhalten und 33 mg des Eduktes werden zurückgewonnen.

Smp: 155°C-158 °C.

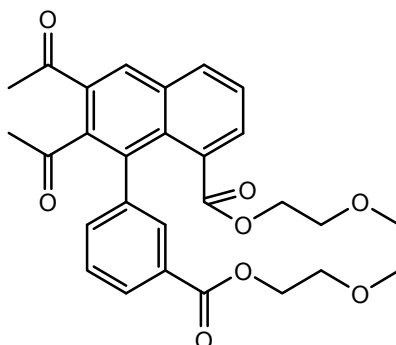
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 1.22-1.27 (1H, *m*, CH_2); 1.45-1.61 (5H, *m*, CH_2); 1.74-1.86 (2H, *m*, CH_2); 1.93 (3H, *s*, CH_3); 2.77 (1H, *s*, CH_3); 3.01-3.05 (1H, *m*, CH_2); 3.76-3.80 (1H, *m*, CH_2); 4.33-3.9 (1H, *m*, CH_2); 4.59-4.67 (1H, *m*, CH_2); 7.52-7.54 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.62-7.67 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.73-7.76 (1H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J= 1.4 \text{ Hz}$, $^3J=7.1 \text{ Hz}$); 7.94 (1H, *s*, CH_{Ar}); 8.10-8.15 (2H, *m*, CH_{Ar}); 8.46 (1H, *s*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 23.8 (CH_2); 24.7 (CH_2); 25.2 (CH_2); 25.8 (CH_2); 27.2 (CH_3); 31.5 (CH_3); 65.0 (CH_2); 66.0 (CH_2); 126.4 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 130.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 131.4 (CH_{Ar}); 131.5 (CH_{Ar}); 131.7 (CH_{Ar}); 131.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 132.2 (CH_{Ar}); 133.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 136.7 (CH_{Ar}); 137.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 141. ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 166.3 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 168.6 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 198.2 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$); 205.5 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3018, 2931, 2857, 1716, 1658, 1352, 1255, 889, 751.

HRMS [ESI] berechnet für $[C_{28}H_{26}O_6 + H]^+$: 459.1808 exp.: 459.1775.

9.4.64 18,19-Diacetyl-3,4,6,7,9,10-hexahydro-1H-17,13-(metheno)naphtho-
[1,8-lm][1,4,7,10]tetra-oxacycloicosin-1,12-dion **169j**



200 mg (0.41 mmol) des Photoeduktes **160j** werden, wie in ASV6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 32.6 mg (0.07 mmol, 33 %) eines beigen Feststoffes erhalten und 30.1 mg des Eduktes zurückgewonnen.

Smp: 182°C-184 °C.

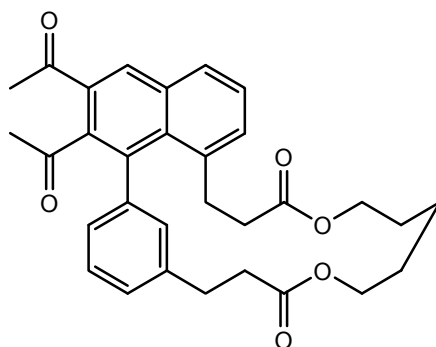
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃] δ: 1.90 (3H, *s*, CH₃); 2.74 (3H, *s*, CH₃); 3.19-3.27 (1H, *m*, CH₂); 3.58-3.84 (9H, *m*, CH₂); 4.37-4.40 (1H, *m*, CH₂); 4.72-4.80 (1H, *m*, CH₂); 7.47-7.72 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.95 (1H, *s*, CH_{Ar}); 8.08-8.13 (2H, *m*, CH_{Ar}); 8.43 (1H, *s*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃] δ: 27.2 (CH₃); 31.5 (CH₃); 63.0 (CH₂); 65.0 (CH₂); 68.7 (CH₂); 68.9 (CH₂); 70.4 (CH₂); 71.5 (CH₂); 126.4 (CH_{Ar}); 128.3 (CH_{Ar}); 129.6 (CH_{Ar}); 131.5 (CH_{Ar}); 131.7 (CH_{Ar}); 132.0 (CH_{Ar}); 132.2 (CH_{Ar}); 133.0 (C_{q/Ar}); 136.7 (CH_{Ar}); 136.9 (C_{q/Ar}).

IR [cm⁻¹]: 3369, 2925, 1717, 1359, 1253, 1115, 930, 750, 665.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₈H₂₆O₈ + H]⁺: 491.1706 exp.: 491.1720.

9.4.65 19,20-Diacetyl-1,2,6,7,8,9,12,13-octahydro-3H,5H,11H-18,14-(metheno)naphtho[1,8-kl][1,7]dioxacyclo-henicosin-3,11-dion **169k**



185 mg (0.23 mmol) des Photoeduktes **160k** werden, wie in ASV 6 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung mit einer HPLC-Apparatur (DCM/MeOH = 100/1) werden 6.3 mg (0.007 mmol, 3 %) eines gelben Öls erhalten und eine Mischfraktion mit dem Isomere **168k** von 22.1 mg (12 %).

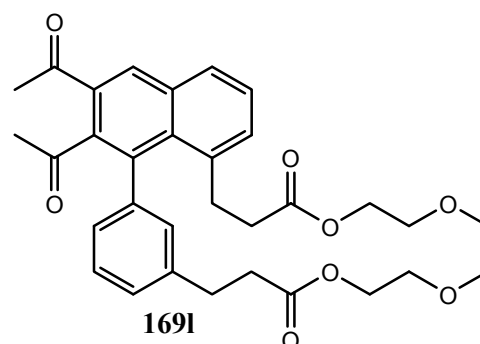
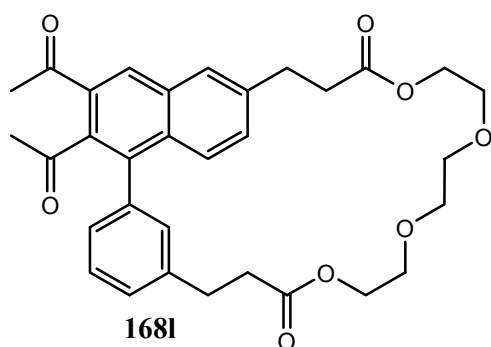
¹H-NMR [300MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.50-1.65 (6H, *m*, CH₂), 2.12 (3H, *s*, CH₃); 2.58-2.66 (2H, *m*, CH₂); 2.74 (3H, *s*, CH₃); 2.77-2.84 (2H, *m*, CH₂); 2.99-3.05 (2H, *m*, CH₂); 3.16-3.20 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 6.3 Hz); 3.78-3.83 (2H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.4 Hz); 3.95-4.06 (4H, *m*, CH₂); 7.00-7.05 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.10-7.11 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.4 Hz); 7.28-7.30 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.36-7.39 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.83 (1H, *s*, CH_{Ar}); 8.33 (1H, *s*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃] δ: 22.2 (CH₂); 23.3 (CH₂); 27.4 (CH₃); 28.1 (CH₂); 28.6 (CH₂); 31.1 (CH₂); 31.3 (CH₂); 32.5 (CH₃); 35.7 (CH₂); 63.9 (CH₂); 64.8 (CH₂); 127.1 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 128.9 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 129.7 (CH_{Ar}); 130.9 (CH_{Ar}); 131.2 (CH_{Ar}); 131.6 (CH_{Ar}); 132.5 (C_{q/Ar}); 138.3 (C_{q/Ar}); 139.8 (C_{q/Ar}); 140.0 (C_{q/Ar}); 140.6 (C_{q/Ar}); 141.3 (C_{q/Ar}).

IR [cm⁻¹]: 2926, 1727, 1681, 1350, 1250, 1448, 970, 832, 754, 710, 667.

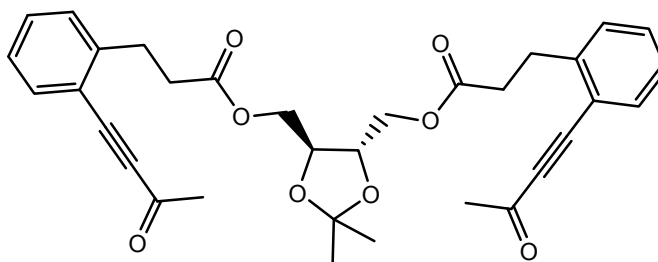
HRMS [ESI] berechnet für [C₃₁H₃₂O₆ + Na]⁺: 523.2097 exp.: 523.2110.

- 9.4.66 25,26-Diacetyl-4,5,8,9,11,12,14,15,18,19-decahydro-6H,17H-24,20:28,3-di(metheno)-7,10,13,16-benzotetraoxacyclohexacosin-6,17-dion **168I**
- 9.4.67 22,23-Diacetyl-1,2,5,6,8,9,11,12,15,16-decahydro-3H,14H-21,17-(metheno)naphtho[1,8-no][1,4,7,10]tetraoxacyclotetracosin-3,14-dion **169I**



HRMS [ESI] berechnet für $[C_{32}H_{34}O_8 + H]^+$: 547.2332 exp.: 547.2336.

- 9.4.68 Di-(3-(2-(3-oxobut-1-yn-yl)phenyl)propionsäure)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4,5-diylbis(methylen) **170a**



330 mg (1.5 mmol) Säure **166**, 120 mg (0.75 mmol, 0.5 eq), [(4*S*,5*S*)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-diyl]dimethanol **I**, 0.38 ml (2.25 mmol, 1.5 eq) DIC und 37 mg (0.3 mmol, 20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, zur Reaktion gebracht. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 3/1) werden 260 mg (0.47 mmol, 63%) eines gelben Öls erhalten.

R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.47.

$[\alpha]_{589}^{24^\circ C} = -35.9$ [ACN].

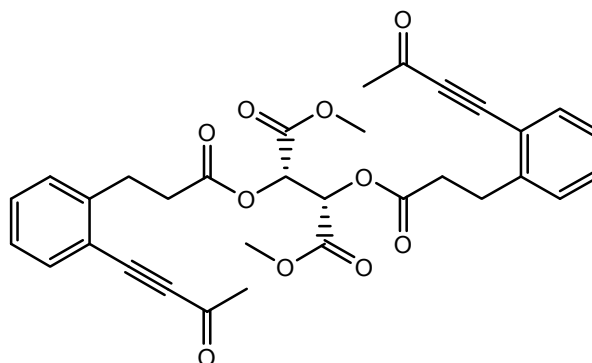
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.38 (6H, *s*, CH₃); 2.46 (6H, *s*, CH₃); 2.73-2.76 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.7 Hz); 3.13–3.18 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.7 Hz); 3.96 (2H, *s*, CH); 4.08-4.14 (2H, *dd*, CH₂, ³*J* = 5.2 Hz, ²*J* = 11.8 Hz); 4.25-4.30 (2H, *dd*, CH₂, ³*J* = 3.1 Hz, ²*J* = 11.8 Hz); 7.21-7.23 (2H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.1 Hz, ³*J* = 7.5 Hz); 7.27-7.27 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.2 Hz); 7.35-7.40 (2H, *td*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.4 Hz, ³*J* = 7.6 Hz); 7.53-7.56 (2H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 0.9 Hz, ³*J* = 7.6 Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 26.9 (CH₃); 29.6 (CH₂); 32.9 (CH₃); 34.6 (CH₂); 64.0 (CH₂); 75.7 (CH); 88.5 (C_q/Acetylen); 92.2 (C_q/Acetylen); 119.4 (C_q/Ar); 126.8 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.1 (CH_{Ar}); 134.0 (CH_{Ar}); 144.2 (C_q/Ar); 172.1 (COO); 184.3 (C_q/CO).

IR [cm⁻¹]: 2953, 2200, 1736, 1667, 1446, 1356, 1280, 1158, 1094, 975, 758.

EI [hochaufgelöst]: ber.: 558.2254 gef.: 558.2254.

9.4.69 Dimethyl-2,3-Di-(3-(2-(3-oxo-but-1-in-yl)phenyl)propionsäure-succinsäure-dimethylester-2,3-diyl-ester **170b**



530 mg (2.45 mmol) Säure **166**, 164 mg (0.92 mmol, 0.38 eq) L-(+)-Dimethyltartrat **II**, 0.6 ml (3.68 mmol, 1.5 eq) DIC und 59.8 mg (0.5 mmol, 20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, zur Reaktion gebracht. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 3/1) werden 510 mg (0.47 mmol, 91 %) eines gelben Öls erhalten.

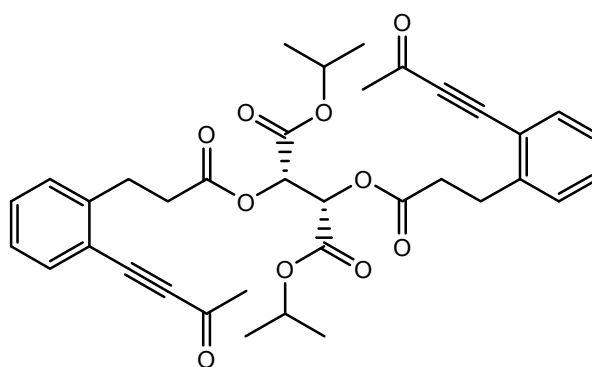
R_f [PE/EE = 2/1] = 0.53.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 2.39 (6H, *s*, CH₃); 2.69-2.77 (4H, *dd*, CH₂, ³*J* = 7.5 Hz, ²*J* = 14.8 Hz); 3.06-3.11 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.7 Hz); 3.64 (6H, *s*, CH₃); 5.66 (2H, *s*, CH); 7.20-7.25 (2H, *td*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.3 Hz, ³*J* = 7.5 Hz); 7.27-7.29 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 6.9 Hz); 7.35-7.40 (2H, *td*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.4 Hz, ³*J* = 7.6 Hz); 7.52-7.55 (2H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 0.9 Hz, ³*J* = 7.6 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 29.3 (CH_2); 32.8 (CH_3); 34.0 (CH_2); 53.0 (CH_3); 70.7 (CH); 80.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 119.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 126.8 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 131.1 (CH_{Ar}); 134.0 (CH_{Ar}); 143.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 166.2 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 171.2 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.4 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2954, 1749, 1669, 1480, 1435, 1355, 1279, 1217, 1139, 1096, 1071, 1018, 976, 760.

9.4.70 Diisopropyl 2,3-bis(3-(2-(3-oxobut-1-ynyl)phenyl)propanoyloxy)-succin-säure-diisopropylester-2,3-diyl-ester **170c**



480 mg (2.22 mmol) der Säure **166** werden in trockenem DCM gelöst und auf 50 °C erwärmt, bevor eine Spatelspitze HOBt und 54 mg (0.444 mmol, 20 mol%) DMAP dazugegeben werden. Danach werden 0.51 ml (3.33 mmol, 1.5 eq) und 208 mg (0.89 mmol, 0.4 eq) L(+)-Diisopropyltartrat **III** zum Reaktionsgemisch hinzugefügt. Nach einem Tag Rühren ist die Reaktion beendet und wird über Celite filtriert und konzentriert. Nach der säulenchromatographischen Reinigung ($\text{DCM/MeOH} = 100/2$) werden 387 mg (0.614 mmol, 69 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [$\text{DCM/MeOH} = 100/2$] = 0.72.

$[\alpha]_{589}^{24^\circ\text{C}} = 52.5$ [DCM].

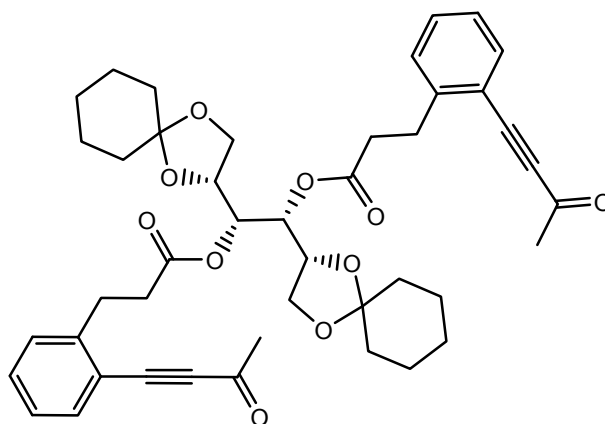
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: 1.09-1.11 (6H, *d*, $\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$, $^3J = 6.2$ Hz); 1.22-1.24 (6H, *d*, $\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$, $^3J = 6.3$ Hz); 2.46 (6H, *s*, CH_3); 2.68-2.90 (4H, *m*, CH_2); 3.06-3.18 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7$ Hz); 4.97-5.05 (2H, *m*, $\text{CH}_{i\text{-Propyl}}$); 5.71 (2H, *s*, CH); 7.20-7.25 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz); 7.29-7.31 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 6.8$ Hz); 7.35-7.38 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.52-7.55 (2H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 21.4 ($\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$); 21.6 ($\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$); 29.3 (CH_2); 32.8 (CH_3); 34.0 (CH_2); 70.3 ($\text{CH}_{i\text{-Propyl}}$); 70.9 (CH); 88.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.2 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 119.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 126.8 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.1 (CH_{Ar}); 134.0 (CH_{Ar}); 143.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 165.1 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 171.2 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 184.3 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3445, 2192, 1752, 1672, 1448, 1356, 1277, 1218, 1141, 1101, 977, 758.

EI [hochaufgelöst]: ber.: 630.2465 gef.: 630.2465.

9.4.71 Di{3-[2-(3-oxobut-1-yn-1-yl)phenyl]propionsäure-1,2-di(1,4-dioxaspiro[4.5]dec-2-yl)ethan-1,2-diyl-ester **170d**



370 mg (1.71 mmol) der Säure **166** werden in trockenem DCM gelöst. Dann werden 0.22 ml (2.56 mmol, 1.5 eq) Oxalylchlorid zugetropft und ein Tropfen DMF dazugegeben. Die Reaktion ist nach 2 h beendet. Das Lösungsmittel und das überschüssige Oxalylchlorid werden am Rotationsverdampfer und dann am Hochvakuum entfernt. 290 mg (0.85 mmol, 0.5 eq) des Cyclohexylidenmannitols **IV** werden in 100 ml trockenem Ether gelöst und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Dann werden 1.2 ml (2 mmol) n-BuLi dazugetropft. Nach 2 h Rühren wird das Säurechlorid in trockenem Ether gelöst, zum Dialkoholat bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ zugetropft und auf RT temperiert. Die Reaktion ist nach 15 min beendet und es werden nach dem Waschen mit Weinsäure und NaHCO_3 , Trocknen mit MgSO_4 und säulenchromatographischer Reinigung (PE/EE = 3/1) 102 mg eines gelben Öls erhalten.

R_f [PE/EE = 3/1] = 0.45.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 1.27-1.43 (20H, *m*, CH_2); 2.37 (6H, *s*, CH_3); 2.60-2.65 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7\text{ Hz}$); 3.03-3.08 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7\text{ Hz}$); 3.73-3.76 (4H, *m*, CH_2); 3.89-3.95 (2H, *m*, CH); 5.22 (2H, *s*, CH); 7.15-7.18 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.5\text{ Hz}$, $^3J = 7.5\text{ Hz}$); 7.22-7.24 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 6.6\text{ Hz}$); 7.27-7.30 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.44-7.47 (2H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 1.1\text{ Hz}$, $^3J = 7.6\text{ Hz}$).

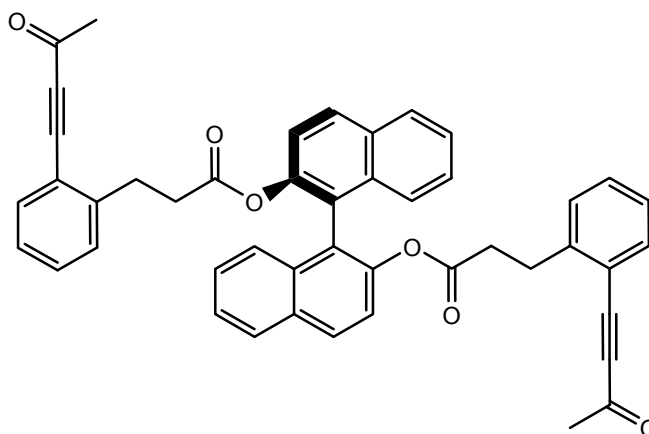
$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 23.7 (CH_2); 23.9 (CH_2); 25.1 (CH_2); 29.4 (CH_2); 32.8 (CH_3); 34.5 (CH_2); 34.8 (CH_2); 36.2 (CH_2); 65.6 (CH); 71.9 (CH); 73.7 (CH); 88.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$);

92.2 (C_q/Acetylen); 110.0 (C_q); 119.4 (C_q/Ar); 126.8 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 131.1 (CH_{Ar}); 134.0 (CH_{Ar}); 144.1 (C_q/Ar); 171.2 (C_q/COO); 184.2 (C_q/CO).

IR [cm⁻¹]: 3453, 2192, 1741, 1670, 1360, 1280, 1163, 1158, 1094, 975, 756.

EI: m/z= 738: C₄₄H₅₀O₁₀
 m/z= 215: C₁₃H₁₁O₂ m/z= 308: C₁₈H₂₈O₄
 m/z= 141: C₈H₁₃O₂ m/z= 597: C₃₆H₃₇O₈
 m/z= 695: C₄₂H₄₇O₉ m/z= 31: C₂H₃O.

9.4.72 Di- {3-[2-(3-oxobut-1-yn-1-yl)phenyl]propionsäure-(R)-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester **170e**



500 mg (2.32 mmol) der Säure **166** werden in 30 ml DCM gelöst und auf 0 °C gekühlt. Dann werden 260 mg (1.16 mmol, 0.5 eq) 2,2'-Binol **V**, eine Spatelspitze DMAP und 0.57 g (1.5 eq) DCC in DCM zugetropft und auf RT temperiert. Nach einem Tag Rühren ist die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird über Celite filtriert und das Lösungsmittel wird entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (DCM/MeOH = 100/2) werden 570 mg (0.836 mmol, 72 %) des Produktes erhalten.

$[\alpha]_{589}^{25\text{°C}} = -26.5$ [DCM].

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 2.27 (6H, *s*, CH₃); 2.38-2.45 (4H, *m*, CH₂); 2.63-2.69 (4H, *m*, CH₂); 7.00-7.03 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.7 Hz); 7.17-7.31 (10H, *m*, CH_{Ar}); 7.37-7.40 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.9 Hz); 7.44-7.49 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.91-7.94 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.2 Hz); 7.97-8.00 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.9 Hz).

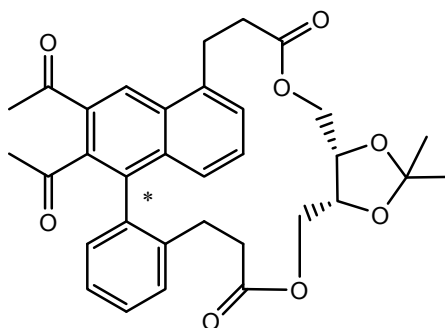
¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 29.1 (CH₂); 32.7 (CH₃); 34.3 (CH₂); 88.5 (C_q/Acetylen); 92.0 (C_q/Acetylen); 119.1 (C_{Ar}); 121.7 (CH_{Ar}); 123.3 (C_q/Ar); 125.8 (CH_{Ar}); 126.1 (CH_{Ar}); 126.5 (CH_{Ar});

126.8 (CH_{Ar}); 128.0 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 130.9 (CH_{Ar}); 131.4 (CH_{Ar}); 133.2 (C_{q/Ar}); 133.8 (CH_{Ar}); 144.0 (C_{q/Ar}); 146.6 (C_{q/Ar}); 170.7 (C_{q/COO}); 184.4 (C_{q/CO}).

IR[cm⁻¹]: 3445, 2192, 1753, 1667, 1356, 1277, 1206, 1134, 975, 808, 754, 665.

HRMS [ESI] berechnet für [C₄₆H₃₄O₆ + Na]⁺: 705.2253 exp.: 705.2229.

9.4.73 24,25-Diacetyl-2,2-dimethyl-3a,4,7,8,19,20,23,23a-octahydro-9,13,14-(buta[1,3]-dien-[1,1,4]-triyl)[1,3]dioxolo[4,5-f][4,9]benzodioxacycloicosin-6,21-dion **171a**

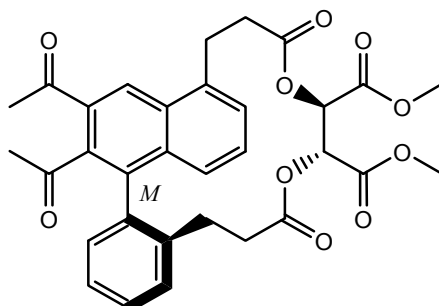


320 mg (0.57 mmol) des Photoedukts **170a** werden in 1000 ml MeOH für 3 h bestrahlt. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (DCM/MeOH = 100/4). Es werden 136 mg (0.24 mmol/ 48 %) des Produktes als Diastereomeregemisch erhalten. 40 mg (0.07 mmol) des Eduktes werden zurück gewonnen.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 0.89-0.90 (6H, s, s, CH_{3/d1} + CH_{3/d2}); 0.96-0.97 (6H, s, s, CH_{3/d1} + CH_{3/d2}); 2.14-2.14 (6H, s, s, CH_{3/d1} + CH_{3/d2}); 2.42-2.62 (4H, m, CH₂); 2.80-2.81 (6H, s, s, CH_{3/d1} + CH_{3/d2}); 2.86-2.91 (2H, m, CH₂); 2.95-3.02 (1H, m, CH₂); 3.25-3.32 (1H, m, CH₂); 3.44-3.69 (6H, m, 2 CH₂, 2CH); 7.17-7.48 (7H, m, CH_{Ar}); 8.70-8.72 (1H, s, s, CH_{Ar/d1} + CH_{Ar/d2}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 26.7 (CH₃); 26.8 (CH₃); 26.9 (CH₃); 27.0 (CH₃); 29.0 (CH₂); 29.0 (CH₂); 31.7 (CH₃); 31.8 (CH₃); 35.2 (CH₂); 35.4 (CH₂); 36.2 (CH₂); 36.6 (CH₂); 63.0 (CH); 63.1 (CH); 110.1 (C_q); 125.6 (CH_{Ar}); 126.4 (CH_{Ar}); 127.5 (CH_{Ar}); 127.8 (CH_{Ar}); 128.2 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 132.8 (C_{q/Ar}); 133.7 (C_{q/Ar}); 135.6 (C_{q/Ar}); 138.1 (C_{q/Ar}); 139.7 (C_{q/Ar}); 142.5 (C_{q/Ar}); 144.4 (C_{q/Ar}); 146.6 (C_{q/Ar}); 171.5 (C_{q/COO}); 172.4 (C_{q/COO}); 198.5 (C_{q/CO}); 198.6 (C_{q/CO}).

9.4.74 *M*-21,22-Diacetyl-3,8-dioxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-11,15,16-(buta[1,3]dien[1,1,4]triyl)-4,7-benzodioxacyclooctadecin-5,6-dicarbonsäure-dimethyl-ester **171.1.b**



910 mg des Metyltartratesters werden in 1000 ml Aceton für 1.5 h bestrahlt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1:1) werden die zwei Diastereomere des Photoproduktes erhalten. Die Ausbeute für das *M*-Konformer beträgt 115.2 (0.2 mmol, 13 %) und die für das *P*-Konformer 203.9 mg (0.36 mmol, 24%). Die Gesamtausbeute beträgt 49 % 52.3 mg (0.09 mmol) des Eduktes werden zurückgewonnen.

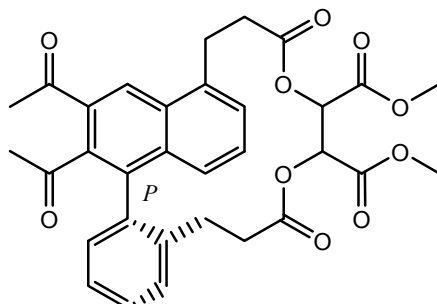
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.90-1.98 (1H, *m*, CH₂); 2.13 (3H, *s*, CH₃); 2.23-2.34 (1H, *m*, CH₂); 2.56-2.66 (1H, *m*, CH₂); 2.79 (3H, *s*, CH₃); 2.89-2.93 (1H, *m*, CH₂); 3.27-3.36 (1H, *m*, CH₂); 3.58 (3H, *s*, CH₃); 3.60 (3H, *s*, CH₃); 3.72-3.87 (3H, *m*, CH₂); 4.95-4.97 (1H, *d* CH, ³*J* = 6.5 Hz); 5.03-5.05 (1H, *d* CH, ³*J* = 6.5 Hz); 7.24-7.45 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.69 (1H, *s*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 26.8 (CH₃); 27.7 (CH₂); 29.7 (CH₂); 31.6 (CH₃); 35.0 (CH₂); 36.2 (CH₂); 52.6 (CH₃); 52.7 (CH₃); 70.2 (CH); 70.9 (CH); 125.6 (CH_{Ar}); 126.5 (CH_{Ar}); 127.7 (CH_{Ar}); 128.1 (CH_{Ar}); 128.8 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 130.0 (C_{q/Ar}); 130.4 (CH_{Ar}); 132.7 (C_{q/Ar}); 134.8 (C_{q/Ar}); 135.2 (C_{q/Ar}); 135.7 (C_{q/Ar}); 137.9 (C_{q/Ar}); 139.4 (C_{q/Ar}); 165.4 (C_{q/COO}); 166.0 (C_{q/COO}); 170.8 (C_{q/CO}); 171.05 (C_{q/COO}); 198.6 (C_{q/CO}); 205.2 (C_{q/CO}).

IR[cm⁻¹] 3445, 2961, 1722, 1458, 1365, 1213, 1099, 1037, 980, 913, 754, 665.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₂H₃₁O₁₀ + H]⁺: 575.1917 exp.: 575.1909.

9.4.75 *P*-21,22-Diacetyl-3,8-dioxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-11,15,16-(buta[1,3]di-en[1,1,4]triyl)-4,7-benzodioxacyclooctadecin-5,6-dicarbonsäure- dimethyl-ester **171.2.b**



910 mg des Metyltartratesters **170b** werden in 1000 ml Aceton für 1.5 h bestrahlt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 1:1) werden die zwei Diastereomere des Photoproduktes erhalten. Die Ausbeute für das M-Konformer beträgt 115.2 mg (0.2 mmol, 13 %) und die für das P-Konformer 203.9 mg (0.36 mmol, 24%). Die Gesamtausbeute beträgt 49 %. 52.3 mg (0.09 mmol) des Eduktes werden zurückgewonnen.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.96-2.06 (1H, *m*, CH₂); 2.15 (3H, *s*, CH₃); 2.27-2.35 (1H, *m*, CH₂); 2.37-2.245 (1H, *m*, CH₂); 2.54-2.62 (1H, *m*, CH₂); 2.77 (3H, *s*, CH₃); 2.81-2.91 (1H, *m*, CH₂); 2.99-3.08 (1H, *m*, CH₂); 3.28-3.38 (1H, *m*, CH₂); 3.56 (3H, *s*, CH₃); 3.65 (3H, *s*, CH₃); 3.85-3.94 (1H, *m*, CH₂) 4.91-4.92 (1H, *d*, CH, ³*J* = 4.6 Hz); 5.05-5.06 (1H, *d*, CH, ³*J* = 4.6 Hz); 7.24-7.54 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.61 (1H, *s*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 27.0 (CH₃); 29.2 (CH₂); 29.8 (CH₂); 31.6 (CH₃); 35.7 (CH₂); 36.0 (CH₂); 52.7 (CH₃); 52.8 (CH₃); 70.4 (CH); 71.8 (CH); 125.7 (CH_{Ar}); 126.6 (CH_{Ar}); 127.1 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 129.4 (CH_{Ar}); 129.4 (CH_{Ar}); 130.2 (C_{q/Ar}); 132.6 (C_{q/Ar}); 135.1 (C_{q/Ar}); 135.6 (C_{q/Ar}); 135.8 (C_{q/Ar}); 137.1 (C_{q/Ar}); 138.5 (C_{q/Ar}); 139.7 (C_{q/Ar}); 165.4 (C_{q/COO}); 165.9 (C_{q/COO}); 170.8 (C_{q/COO}); 171.5 (C_{q/COO}); 198.6 (C_{q/CO}); 205.2 (C_{q/CO}).

EI: m/z= 574: C₃₂H₃₀O₁₀ m/z= 560: C₃₁H₂₇O₁₀ m/z= 15: CH₃
m/z= 532: C₃₀H₂₇O₉ m/z= 490: C₂₈H₂₄O₈ m/z= 31 CH₃O
m/z= 144: C₆H₆O₄ m/z= 215: C₁₃H₁₁O₂.

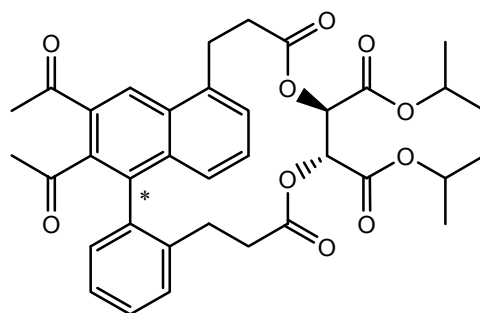
Kristallographische Daten:

Creation method SHELXL-97

Formula sum C32 H30 O10

Formula weight	574.56 g/mol
Crystal system	monoclinic
Space-group	P 1 21 1 (4)
Cell parameters	a=11.3339(18) Å b=9.3183(10) Å c=14.382(2) Å β=102.918(18)°
Cell ratio	a/b=1.2163 b/c=0.6479 c/a=1.2689
Cell volume	1480.48(40) Å ³
Z	2
Calc. density	1.2888 g/cm ³
RAI	0.0352
PeArson code	mP144
Formula type	N5O15P16
Wyckoff sequence	a72

9.4.76 21,22-Diacetyl-3,8-dioxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-11,15,16-(buta[1,3]-dien[1,1,4]triy1)-4,7-benzodioxacyclooctadecin-5,6-dicarbonsäure- dipropan-2-yl-ester **171c**



270 mg (0.429 mmol) des Isopropyltartratesesters werden in 350 ml Aceton 4 h bestrahlt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und nach der säulenchromatographischen Reinigung (PE/EE = 3/1) werden 51 mg (0.081 mmol) des einen Konformers mit einer Ausbeute von 19 % isoliert.

R_f [DCM/MeOH = 100/2] = 0.69.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: 1.01-1.23 (3H, *d*, $\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$, $^3J = 6.3$ Hz); 1.07-1.08 (3H, *d*, $\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$, $^3J = 2.3$ Hz); 1.10-1.12 (3H, *d*, $\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$, $^3J = 2.3$ Hz); 1.21-1.23 (3H, *d*, $\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$,

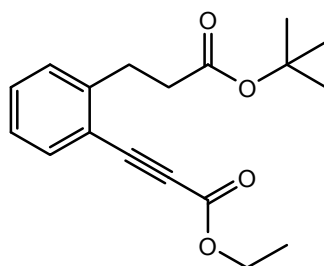
$^1\text{H-NMR}$ [$^3J = 6.3$ Hz]; 2.15 (3H, *s*, CH_3); 2.36-2.39 (2H, *m*, CH_2); 2.60-2.68 (1H, *m*, CH_2); 2.75 (3H, *s*, CH_3); 2.86-3.02 (3H, *m*, CH_2); 3.13-3.18 (1H, *m*, CH_2); 3.33-3.42 (1H, *m*, CH_2); 4.83-5.00 (2H, *m*, $\text{CH}_{i\text{-Propyl}}$); 5.02-5.13 (1H, *d*, CH , $^3J = 3.7$ Hz); 5.12-5.13 (1H, *d*, CH , $^3J = 3.7$ Hz); 7.24-7.62 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.57 (1H, *s*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 21.5 (CH_3); 21.5 (CH_3); 26.9 (CH_3); 29.8 (CH_2); 36.1 (CH_2); 69.9 (CH); 70.7 (CH); 72.0 (CH); 125.7 (CH_{Ar}); 126.6 (CH_{Ar}); 126.7 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 130.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 130.4 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 132.6 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 135.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 135.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 135.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 136.5 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 138.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 139.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 163.9 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 165.1 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 170.6 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 171.1 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 198.4 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$); 205.2 ($\text{C}_{\text{q/CO}}$).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 3445, 1741, 1696, 1644, 1537, 1503, 1453, 1372, 1220, 1103, 756, 663.

EI [hochaufgelöst]: ber.: 630.2465 gef.: 630.2460.

9.4.77 3-[2-(3-*tert*-Butoxy-3-oxopropyl)phenyl]prop-2-in-säure-ethyl-ester 173



1.00 g (3.00 mmol) des *t*-Butylesters **163** werden in 20 ml Et_3N gelöst. Es werden 1.1 g (4.5 eq, 4.36 mmol) des Orthoesters **180** dazugegeben. Nach der Zugabe von 346 mg $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mol%) und 117 mg CuI (20 mol%) wurde das Gemisch auf 0 °C abgekühlt, 3.9 ml (3.9 mmol) Bu_4NF -Lösung (1 M in THF) zugetropft und 24 h bei RT gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch in 50 ml Ether aufgenommen und zwei Mal mit Weinsäure gewaschen. Die organische Phase wird über Celite filtriert, danach noch einmal mit Weinsäure versetzt und 1d bei RT gerührt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase wird zweimal mit Ether extrahiert. Die organischen Phase werden vereinigt, mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Hexan/EE = 5/1) gereinigt. Die Ausbeute beträgt 87 % (792 mg, 2.62 mmol).

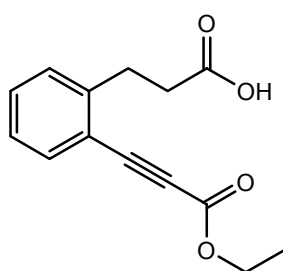
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 1.35-1.38 (3H, *t*, CH_3 , $^3J = 7.1$ Hz); 1.41 (9H, *s*, $\text{CH}_3/t\text{-Butyl}$); 2.57-2.62 (2H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.6$ Hz); 3.08-3.13 (2H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.6$ Hz); 4.26-4.33 (2H, *t*, CH_2 ,

$^3J = 7.1$ Hz); 7.18-7.24 (1H, *td*, CH_{Ar}, $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz); 7.26-7.29 (1H, *d*, CH_{Ar}, $^3J = 8.2$ Hz); 7.36-7.39 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.54-7.57 (1H, *dd*, CH_{Ar}, $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 14.1 (CH₃); 28.1 (CH₃); 29.7 (CH₂); 35.9 (CH₂); 62.1 (CH₂); 80.5 (C_q/Acetylen); 84.5 (C_q/Acetylen); 119.2 (C_q/Ar); 126.4 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 130.7 (CH_{Ar}); 133.8 (CH_{Ar}); 155.8 (C_q/COO-ethyl); 171.9 (C_q/COO).

HRMS [ESI] berechnet für [C₁₈H₂₂O₄ + H]⁺: 303.1596 exp.: 3031576.

9.4.78 3-[2-(3-Ethoxy-3-oxoprop-1-yn-1-yl)phenyl]propanoic acid **174**



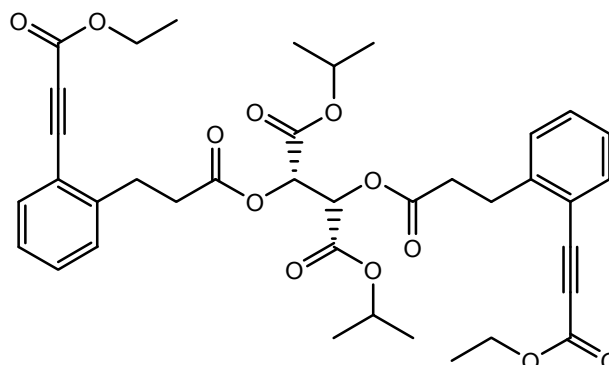
902 mg (2.98 mmol) des Esters **173** werden in 40 ml DCM gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Danach wird 8 ml TFA langsam zugetropft und über Nacht bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und die Reste der TFA am Hochvakuum. Die Säure entsteht mit einer Ausbeute von 100 % (735 mg, 2.98 mmol).

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.33-1.38 (3H, *t*, CH₃, $^3J = 7.1$ Hz); 2.67-2.72 (2H, *t*, CH₂, $^3J = 7.6$ Hz); 3.12-3.17 (2H, *t*, CH₂, $^3J = 7.6$ Hz); 4.26-4.33 (2H, *q*, CH₂, $^3J = 7.1$ Hz); 7.20-7.25 (1H, *t*, CH_{Ar}, $^3J = 7.5$ Hz); 7.26-7.29 (1H, *d*, CH_{Ar}, $^3J = 8.1$ Hz); 7.34-7.40 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.55-7.57 (1H, *d*, CH_{Ar}, $^3J = 7.5$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 14.1 (CH₃); 29.6 (CH₂); 34.5 (CH₂); 62.0 (CH₂); 82.8 (C_q/Acetylen); 84.3 (C_q/Acetylen); 126.5 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 144.0 (C_q/Ar).

HRMS [ESI] berechnet für [C₁₄H₁₄O₄ + H]⁺: 247.0970 exp.: 247.0978.

9.4.79 2,3-Di({3-[2-(3-ethoxy-3-oxoprop-1-yn-1-yl)phenyl]propanoyl}-oxy)but-andisäure-dipropan-2-yl-ester **175a**



144 mg (0.58 mmol) der Säure **174** wird in 50 ml trockenem DCM gelöst und es werden 106.5 mg (0.696 mmol, 1.2 eq) HOBt und 14.2 mg (0.12 mmol, 20 mol%) DMAP dazugegeben. Nach 5 min Rühren wird das L(+)-Diisopropyltartat **III** (48 mg, 0.2 mmol) dazugegeben. Nach einer Nacht Rühren wird das Reaktionsgemisch über Celite filtriert, das Lösungsmittel entfernt und nach der säulenchromatographischen Reinigung mit PE/EE = 10/3 wird das Produkt als gelbes Öl (64.7 mg, 0.094, 46%) erhalten.

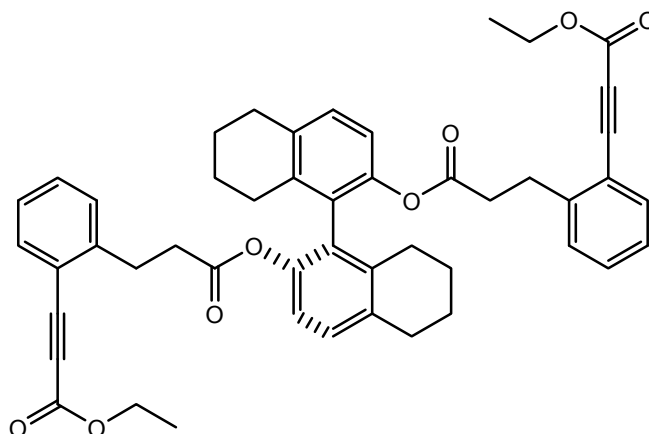
$[\alpha]_{589}^{24\text{C}} = 52.5$ [DCM].

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.06-1.08 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.2 Hz); 1.20-1.22 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.2 Hz); 1.32-1.36 (6H, *t*, CH₃, ³*J* = 7.1 Hz); 2.72-2.90 (4H, *m*, CH₂); 3.13-3.18 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 7.4 Hz); 4.24-4.31 (2H, *q*, CH, ³*J* = 10.7 Hz); 4.96-5.04 (4H, *m*, CH₂); 5.69 (2H, *s*, CH); 7.18-7.36 (6H, *m*, CH_{Ar}); 7.53-7.55 (2H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.0 Hz, ³*J* = 7.7 Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 13.8 (CH₃); 20.9 (CH₃); 21.4 (CH₃); 26.2 (CH₂); 35.4 (CH₂); 61.2 (CH); 69.6 (CH₂); 70.6 (CH₃); 84.1 (C_q/Acetylen); 84.9 (C_q/Acetylen); 116.3 (C_q/Ar); 127.9 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 133.1 (CH_{Ar}); 143.6 (C_q); 150.2 (C_q/COO); 163.2 (C_q/COO); 167.2 (C_q/COO).

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₈H₄₂O₁₂ + H]⁺: 691.2755 exp.: 691.2696.

9.4.80 3,3'-{5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diylbis[oxy(3-oxopropane-3,1-diyl)benzen-2,1-diyl]}bisprop-2-ino-säure diethylester
175b



250 mg (1 mmol) der Säure **173**, 101.9 mg (0.35) des (R)-(+)-5,5'-6,6'-7,7'- Octahydro-bi-2-naphthol **VII**, 22 mg (0.20 mmol wasserfreies MgCl_2 und 428 mg (2 mmol) Boc_2O werden, wie in ASV2 beschrieben, eingesetzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt säulenchromatographisch (Hexan/EE = 3/1) gereinigt. Es entsteht mit einer Ausbeute von 71% (184 mg, 0.25 mmol).

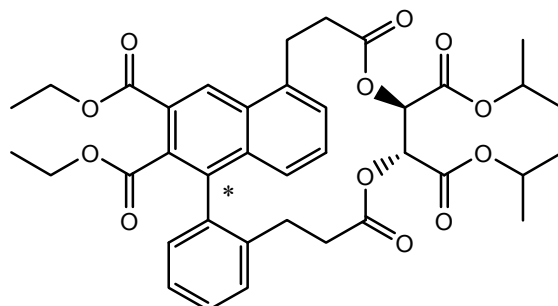
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 1.31-1.36 (6H, *t*, CH_3 , $^3J = 7.1$ Hz); 1.60-1.73 (12H, *m*, CH_2); 2.14-2.29 (2H, *m*, CH_2); 2.31-2.37 (2H, *m*, CH_2); 2.49-2.56 (4H, *m*, CH_2); 2.75-2.79 (4H, *m*, CH_2); 2.81-2.90 (4H, *m*, CH_2); 4.24-4.31 (4H, *q*, CH_2 , $^3J = 7.1$ Hz); 6.87-6.89 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 8.3$ Hz); 7.05-7.08 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 8.3$ Hz); 7.15-7.22 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.6$; 2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.2$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz); 7.29-7.35 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.5$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz); 7.51-7.54 (2H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 14.1 (CH_3); 22.8 (CH_2); 27.0 (CH_2); 29.0 (CH_2); 29.5 (CH_2); 52.6 (CH_2); 84.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 84.5 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 119.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 119.4 (CH_{Ar}); 126.3 (CH_{Ar}); 128.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 129.1 (CH_{Ar}); 130.7 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 133.7 (CH_{Ar}); 134.9 (CH_{Ar}); 137.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 144.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 145.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 153.9 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 170.8 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3020, 2934, 2207, 1754, 1704, 1448, 1367, 1287, 1188, 1135, 1020, 950, 749, 666, 612.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{O}_8 + \text{Na}]^+$ 773.3090 exp.: 773.3072.

- 9.4.81 21,22-diethyl 5,6-dipropan-2-yl 3,8-dioxo-1,2,3,5,6,8,9,10-octahydro-11,15,16-(buta-[1,3]diene[1,1,4]triyl)-4,7-benzodioxacyclooctadecine-5,6,21,22-tetracarboxylat **181a**

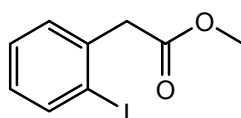


127 mg (0.2 mmol) des Esters **174a** wird in 400 ml Aceton gelöst und, wie in ASV7 beschrieben, umgesetzt. Die Reaktion ist nach 3.5 h beendet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung mit PE/ EE = 2:1 wird ein gelbes Öl (38.4 mg, 0.06 mmol, 30%) erhalten.

R_f [PE/EE= 10 : 4] = 0.44.

HRMS [ESI] berechnet für $[C_{38}H_{42}O_{12} + H]^+$: 691.2755 exp.: 691.2776.

- 9.4.82 2-(2-Iodophenyl)essigsäure-methylester **182**⁸⁸



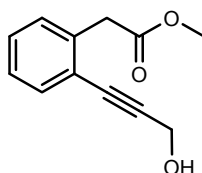
2.0 g (7.63 mmol) 2-(2-Iodophenyl)essigsäure **157b** werden in 50 ml MeOH gelöst und mit 0.1 ml H₂SO₄ versetzt. Nachdem die Reaktion über Nacht gerührt hat, wird das Reaktionsgemisch zwei Mal mit NaHCO₃ gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird das Produkt mit einer Ausbeute von 88% (1.84 g, 6.7 mmol) erhalten.

R_f [PE/EE = 10/1] = 0.67.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 3.72 (3H, s, CH₃); 3.81 (2H, s, CH₂); 6.94-7.00 (2H, ddd, CH_{Ar}, ⁴J = 2.3 Hz, ³J = 7.9 Hz, ³J = 6.8 Hz); 7.27-7.35 (1H, m, CH_{Ar}); 7.84-7.86 (1H, dd, CH_{Ar}, ⁴J = 0.8 Hz, ³J = 7.9 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 46.1 (CH_3); 52.2 (CH_2); 101.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 128.4 (CH_{Ar}); 128.9 (CH_{Ar}); 130.6 (CH_{Ar}); 137.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 139.5 (CH_{Ar}); 170.9 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

9.4.83 2-(2-(3-Hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)essigsäure-methylester **183**⁸⁹



1.5 g (5.43 mmol) Iodid und 0.56 ml (8.145 mmol, 1.5 eq) 2-Butin-3-ol werden in 30 ml THF und 30 ml Et_3N vorgelegt und 381.2 mg (10 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ zugegeben. Nach 15 min Rühren werden 52.1 mg (5 mol%) CuI hinzugefügt und 12 h bei RT rühren gelassen. Danach werden 50 ml Petrolether zugefügt und über Celite filtriert, drei Mal mit Weinsäure gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und über Celite ab filtriert. Nachdem das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt wurde, wird das Produkt säulenchromatographisch (PE/EE = 10/5) gereinigt. Die Ausbeute beträgt 95 % (1.13 g, 5.18 mmol).

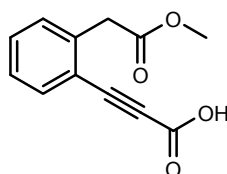
R_f [DCM/MeOH = 10/1] = 0.52.

R_f [PE/EE = 1/1] = 0.37.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.47 (1H, *s_{br}*), 3.69 (3H, *s*, CH_3); 3.82 (2H, *s*, CH_2); 4.49 (2H, *s*, CH_2); 7.23-7.31 (3H, *m*, CH_{Ar}); 7.42-7.44 (1H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 40.1 (CH_3); 51.5 (CH_2); 52.2 (CH_2); 83.6 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 122.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 127.2 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 129.9 (CH_{Ar}); 132.0 (CH_{Ar}); 136.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 172.0 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

9.4.84 3-(2-(2-Methoxy-2-oxoethyl)phenyl)propionsäure **184**



462 mg (2.26 mmol) des Alkohols **183** werden in 10 ml ACN und in 10 ml einer Na₂HPO₄-Pufferlösung (pH = 6.7) gelöst und auf 40 °C erwärmt. Nach der Zugabe von 25.8 mg (0.17 mmol) TEMPO werden 2 ml einer NaClO₂-Lösung (9.14 g/ 40 ml H₂O) and 1 ml einer NaOCl-Lösung (1.06 ml/20 ml H₂O) über 2 h simultan zugetropft. Nachdem die Reaktion beendet ist, werden 30 ml Ether zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit einer gesättigten NaHCO₃-Lösung und dann mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung mit DCM/MeOH = 10/1 wird ein gelbes Öl (285 mg, 1.31 mmol, 58%) erhalten.

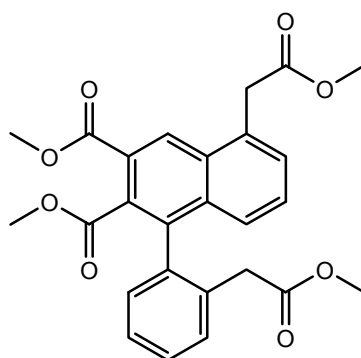
R_f [DCM/MeOH = 10/1] = 0.1.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 3.73 (3H, s, CH₃); 3.87 (2H, s, CH₂); 7.29-7.34 (1H, m, CH_{Ar}); 7.34-7.36 (1H, d, CH_{Ar}, ³J = 4.6 Hz); 7.42-7.48 (1H, td, CH_{Ar}, ⁴J = 1.3 Hz, ³J = 7.6 Hz); 7.60 -7.63 (1H, dd, CH_{Ar}, ⁴J = 1.0 Hz, ³J = 7.6 Hz); 8.01 (1H, s, COOH).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 26.5 (CH₃); 39.9 (CH₂); 127.5 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 131.2 (CH_{Ar}); 133.8 (CH_{Ar}).

HRMS [ESI] berechnet für [C₁₂H₁₀O₄ + H]⁺: 219.0652 exp.: 219.0651.

9.4.85 5-(2-methoxy-2-oxoethyl)-1-(2-(2-methoxy-2-oxoethyl)phenyl)-naphthalen-2,3-dicarbonsäure-dimethylester *rac*-**187**



230 mg (1.05 mmol) Säure **184** werden in DCM gelöst und mit 51 mg (0.25 mmol, 0.5 eq) DIC versetzt. Nach beendeter Reaktion wird der entstandene Harnstoff über wenig Kieselgel abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das entstandene Produkt wird in 20 ml MeOH gelöst und mit 15 ml 10 %iger H₂SO₄ versetzt. Nach einem Tag Rühren wird das Reaktionsgemisch mit 60 ml DCM versetzt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit DCM noch zwei Mal extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit

MgSO₄ getrocknet und filtriert. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und das erhaltene Rohprodukt in 5 ml THF gelöst. Es werden 155 mg (5.74 mmol) LiOH und 0.19 ml (2 mmol) Dimethylsulfat zugegeben. Die Reaktion ist nach 1 h beendet und wird zwei Mal mit gesättigter NaHCO₃-Lösung gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel wird entfernt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 3/1) wird das Produkt mit 32 %iger Ausbeute (74 mg, 0.16 mmol) erhalten.

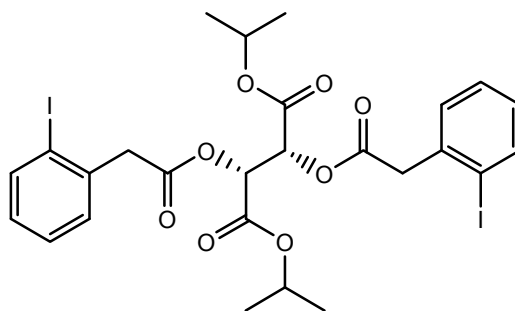
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 3.33 (2H, *s*, CH₂); 3.34 (3H, *s*, CH₃); 3.53 (3H, *s*, CH₃); 3.67 (2H, *s*, CH₂); 3.97 (2H, *s*, CH₃); 7.30-7.55 (7H, *m*, CH_{Ar}); 8.82 (1H, *s*, CH_{Ar})

¹³C-NMR[75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 38.5 (CH₂); 38.7 (CH₂); 51.3 (CH₃); 51.9 (CH₃); 52.2 (CH₃); 52.6 (CH₃); 126.7 (CH_{Ar}); 126.8 (CH_{Ar}); 127.6 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 129.7 (CH_{Ar}); 130.1 (CH_{Ar}); 130.7 (CH_{Ar}); 131.1 (C_{q/Ar}); 131.2 (C_{q/Ar}); 132.2 (C_{q/Ar}); 134.0 (C_{q/Ar}); 134.5 (C_{q/Ar}); 136.3 (C_{q/Ar}); 166.2 (C_{q/COO}); 171.3 (C_{q/COO}).

IR[cm⁻¹]: 3360, 2921, 2852, 1731, 1659, 1633, 1486, 1437, 1332, 1263, 1241, 1209, 1153, 1106, 1066, 1051, 1016, 967, 804, 764, 709, 638, 600, 577.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₆H₂₄O₈ + H]⁺: 465.1549 exp.: 465.1553.

9.4.86 2,3-bis(2-(2-Iodophenyl)acetoxy)succinsäure-diisopropylester **188a**



2.1 g (8.2 mmol) 2-Iodophenylessigsäure **157b**, 603 mg (2.9 mmol; 2.8 eq) L(+)-Diisopropyltartrat **III**, 2 ml (12.3 mmol; 1.5 eq) Diisopropylcarbodiimid und 200 mg (1.64 mmol; 20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 5/1) werden 2.075 g (2.874 mmol, 99%) eines gelben Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 5:1] = 0.29.

[α]₅₈₉^{25°C} = -26.5 [DCM].

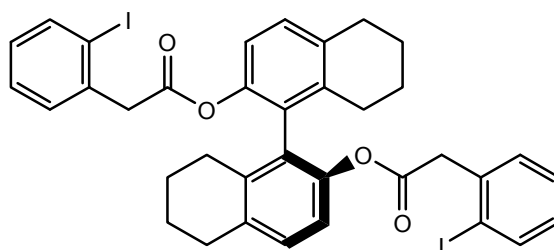
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.16-1.18 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.2); 1.23-1.25 (CH₂, *d*, CH₃, ³*J* = 6.4 Hz); 3.93 (2H, *s*, CH₂); 3.94 (2H, *s*, CH₂); 4.98-5.07 (2H, *dt*, CH, ³*J* = 12.5, 6.3); 5.71 (2H, *s*, CH); 6.94-7.00 (2H, *dt*, CH_{Ar}, ³*J* = 4.4 Hz ³*J* = 8.1 Hz); 7.31-7.33 (4H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 4.1 Hz); 7.83-7.86 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.8 Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 21.8 (CH₃); 45.6 (CH₂); 70.5 (CH_{i-Propyl}); 71.5 (CH); 101.1 (C_{q/Ar-I}); 128.6 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 137.0 (C_{q/Ar}); 139.7 (CH_{Ar}); 165.1 (C_{q/COO}); 169.4 (C_{q/COO}).

IR[cm⁻¹]: 2980, 1747, 1564, 1467, 1437, 1411, 1374, 1272, 1209, 1134, 1100, 1059, 1013, 973, 949, 898, 820, 736, 684, 651, 565, 554.

HRMS [ESI] berechnet für [C₂₆H₂₈O₈ + H]⁺: 722.9952 exp.: 722.9907
 berechnet für [C₂₆H₂₈O₈ + 2H]²⁺: 724.0030 exp.: 724.0036.

9.4.87 Bis(2-(2-iodophenyl)essigsäure-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl-ester) **188b**



2.15 g (8.2 mmol) 2-Iodo phenylessigsäure **157b**, 852.6 mg (2.9 mmol; 3.5 eq) R (+)-5,5'-6,6'-7,7'-Octahydro-bi-2-naphthol **VII**, 2.7 g (12.3 mmol; 1.5 eq) Boc₂O und 110 mg (1.2 mmol; 14 mol%) MgCl₂ werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 5/1) werden 1.74 g (2.2 mmol, 77%) eines gelben Öls erhalten.

R_f[Hexan/EE = 5/1] = 0.51.

[α]₅₈₉^{25°C} = -54.7 [DCM].

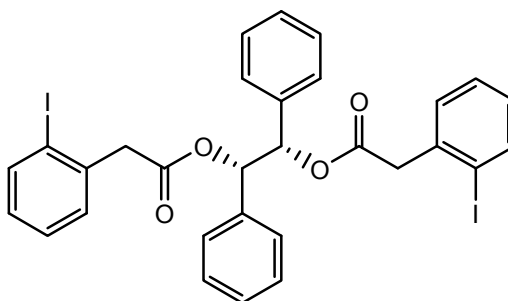
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.54-1.61 (4H, *m*, CH₂); 1.64-1.70 (4H, *dd*, CH₂, ³*J* = 11.7, 5.9); 1.98-2.08 (2H, *td*, CH₂, ³*J* = 6.2 Hz; ²*J* = 17.4 Hz); 2.12-2.22 (2H, *td*, CH₂, ³*J* = 6.3 Hz; ²*J* = 17.2 Hz); 2.74-2.78 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 5.7 Hz); 3.67 (2H, *s*, CH₂); 3.69 (2H, *s*, CH₂); 6.85-6.93 (4H, *m*, CH_{Ar}); 6.94-6.97 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.3 Hz); 7.04-7.07 (2H, *s*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.3 Hz); 7.11-7.16 (2H, *td*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.2 Hz; ³*J* = 7.6 Hz); 7.74-7.77 (2H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.0 Hz; ³*J* = 7.8 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 23.1 (CH_2); 23.2 (CH_2); 27.3 (CH_2); 30.0 (CH_2); 46.4 (CH_2); 101.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 119.8 (CH_{Ar}); 128.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 128.7 (CH_{Ar}); 128.9 (CH_{Ar}); 129.5 (CH_{Ar}); 131.2 (CH_{Ar}); 135.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 137.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 137.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 139.5 (CH_{Ar}); 146.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 169.2 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{O}_4 + \text{Na}]^+$: 805.0288 exp.: 805.0297.

IR [cm^{-1}]: 3017, 2931, 2858, 1749, 1488, 1469, 1435, 1414, 1369, 1338, 1215, 1136, 1073, 1014, 951, 870, 835, 745, 667, 588, 563.

9.4.88 1,2-diphenylethan-1,2-diyl-bis(2-(2-iodophenyl)acetat) **188c**



1.0 g (3.8 mmol) 2-Iodophenyllessigsäure **157b**, 286 mg (1.34 mmol, 0.35 eq) (S)-Hydrobenzoin **VIII**, 0.86 ml (6.84 mmol; 1.7 eq) Diisopropylcarbodiimid und 93 mg (0.76 mmol, 20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 5/1) werden 678 mg (0.97 mmol, 72%) eines gelben Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 5/1] = 0.38.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = -27.6$ [DCM].

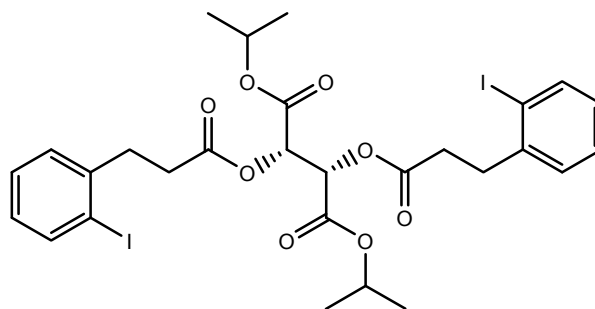
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 3.80 (4H, *s*, CH_2); 6.04 (2H, *s*, CH); 6.94-7.00 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.7$ Hz; $^3J = 7.7$ Hz); 7.01-7.04 (4H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 1.2$ Hz; $^3J = 7.7$ Hz); 7.12-7.21 (8H, *m*, CH_{Ar}); 7.26-7.32 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.2$ Hz; $^3J = 7.5$ Hz); 7.84-7.87 (2H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 1.0$ Hz; $^3J = 7.9$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 46.5 (CH_2); 77.8 (CH); 101.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 127.6 (CH_{Ar}); 128.2 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 136.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 137.6 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 139.7 (CH_{Ar}); 169.2 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3031, 1737, 1586, 1564, 1466, 1437, 1412, 1333, 1213, 1145, 1104, 1073, 1012, 841, 748, 698, 666, 619, 570, 565.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6 + \text{Na}]^+$ 724.9662 exp.: 724.9695.

9.4.89 2,3-bis(3-(2-iodophenyl)propanoyloxy)succinsäure-diisopropylester
188d



2.5 g (9.1. mmol) 2-Iodophenyllessigsäure **157c**, 907 mg (3.9 mmol; 0.43 eq) Diisopropyltartrat **III**, 0.9 ml (5.8 mmol; 1.5 eq) Diisopropylcarbodiimid und 95 mg (0.78 mmol; 10 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 5/1) werden 2.46 g (3.39 mmol, 87 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 5:1] = 0.31

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = -14.3$ [DCM].

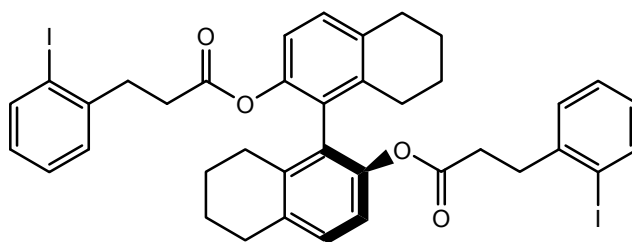
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 1.15-1.17 (6H, *d*, CH_3 , $^3J = 6.2$ Hz); 1.26-1.27 (6H, *d*, CH_3 , $^3J = 6.3$ Hz); 2.75-2.80 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.6$ Hz); 3.05-3.11 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.8$ Hz); 5.03-5.11 (2H, *dt*, CH, $^3J = 6.5$ Hz; $^3J = 12.5$ Hz); 5.75 (2H, *s*, CH); 6.88-6.94 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.27-7.29 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.80-7.83 (2H, *d*, CH, $^3J = 7.9$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 23.0 (CH_3); 22.0 (CH_3); 34.1 (CH_2); 36.0 (CH_2); 70.7 (CH); 71.4 (CH); 100.6 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 128.7 (CH_{Ar}); 128.9 (CH_{Ar}); 130.0 (CH_{Ar}); 140.0 (CH_{Ar}); 143.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 165.6 ($\text{C}_{\text{q/COO}i\text{-Propyl}}$); 171.5 ($\text{C}_{\text{q/COOCH}_2}$).

IR [cm^{-1}]: 2980, 1745, 1563, 1466, 1374, 1271, 1213, 1139, 1101, 1067, 1011, 977, 947, 899, 822, 751, 644, 569, 562, 553.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{O}_8+\text{H}]^+$: 751.0265 exp.: 751.0268.

9.4.90 Di(3-(2-iodophenyl)propionsäure)-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester **188e**



500 mg (1.8 mmol) 2-Iodophenyllessigsäure **157c**, 205 mg (0.697 mmol; 0.39 eq) R (+)-5,5'-6,6'-7,7'-Octahydro-bi-2-naphthol **VII**, 1.2 g (5.5 mmol; 3 eq) Boc_2O und 53 mg (0.6 mmol) MgCl_2 werden, wie in ASV2 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 5/1) werden 528 mg (0.652 mmol, 93%) eines gelben Öls erhalten.

$R_f(\text{Hexan/EE} = 5:1) = 0.56$.

$[\alpha]_{589}^{24^\circ\text{C}} = -48.1[\text{DCM}]$.

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 1.70-1.78 (8H, *m*, CH_2); 2.20-2.28 (2H, *m*, CH_2); 2.37-2.52 (6H, *m*, CH_2); 2.73-2.84 (8H, *m*, CH_2); 6.87-6.97 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.10-7.18 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.24-7.28 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.78-7.81 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz).

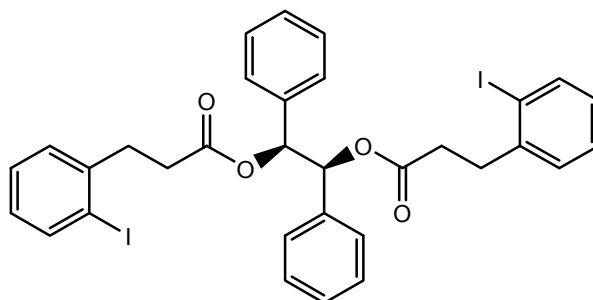
$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 23.0 (CH_2); 23.0 (CH_2); 27.2 (CH_2); 29.7 (CH_2); 34.5 (CH_2); 35.8 (CH_2); 100.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 119.7 (CH_{Ar}); 128.2 (CH_{Ar}); 128.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 128.6 (CH_{Ar}); 129.4 (CH_{Ar}); 129.6 (CH_{Ar}); 135.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 137.6 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 139.6 (CH_{Ar}); 143.1 ($\text{C}_{\text{q/biAr}}$); 146.1 ($\text{C}_{\text{q/biAr}}$); 170.8 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 3667, 3485, 2927, 2858, 1751, 1588, 1564, 1467, 1435, 1367, 1255, 1213, 1134, 1074, 1011, 955, 872, 834, 806, 748, 667, 646, 593, 573, 567, 562.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{36}+\text{H}]^+$: 811.0781 exp.: 811.0745

berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{36}+4\text{H}]^{4+}$: 814.1005 exp.: 814.1016.

9.4.91 Di(3-(2-iodophenyl)propionsäure-1,2-diphenylethan-1,2-diyl-ester
188f



1.0 g (3.6 mmol) 2-Iodophenyllessigsäure **157c**, 264 mg (1.26 mmol, 0.35 eq) (S)-Hydrobenzoin **VIII**, 1 ml (6.2 mmol; 1.7 eq) Diisopropylcarbodiimid und 87.8 mg (0.72 mmol, 20 mol%) DMAP werden, wie in ASV1 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 5/1) werden 835 mg (1.17 mmol, 93%) eines gelben Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 5:1] = 0.38.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = -19.2$ [DCM].

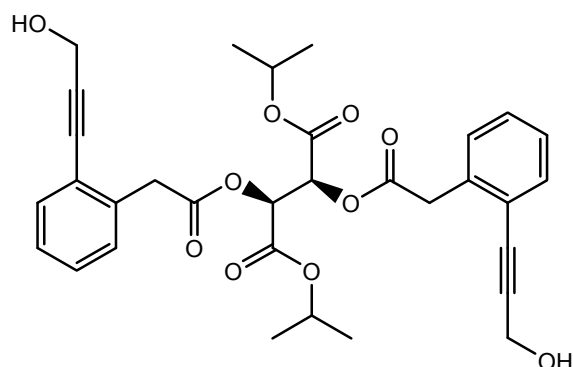
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 2.63-2.68 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.5$ Hz); 3.00-3.05 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.5$ Hz); 6.12 (2H, *s*, CH_2); 6.86-6.92 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^3J = 1.8$ Hz; $^3J = 7.8$ Hz), 7.14-7.28 (14H, *m*, CH_{Ar}); 7.80-7.83 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.9$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 34.9 (CH_2); 36.3 (CH_2); 77.9 (CH); 100.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar-I}}$); 127.9 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 128.9 (CH_{Ar}); 129.9 (CH_{Ar}); 136.5 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 140.0 (CH_{Ar}); 143.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 171.5 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 3060, 3033, 2937, 1736, 1586, 1562, 1495, 1466, 1454, 1435, 1415, 1370, 1288, 1226, 1146, 1107, 1073, 1011, 977, 944, 888, 849, 750, 697, 670, 646, 621, 590, 577, 556.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{I}_2\text{O}_4 + \text{Na}]^+$: 752.9975 exp.: 752.9967.

9.4.92 2,3-Bis(2-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)acetoxy)succinsäure-diisopropylester **189a**



650 mg (0.9 mmol) des Diiodids **187a**, 0.2 ml (3.6 mmol, 4 eq) Propargylalkohol, 63.2 mg (10 mol%) PdCl₂(PPh₃)₂ und 8.6 mg (5 mol%) CuI werden, wie in ASV3 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 1/1) werden 309 mg (0.56 mmol, 62 %) eines orangenen Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.17.

$[\alpha]_{589}^{24^\circ\text{C}} = -42.5$ [DCM].

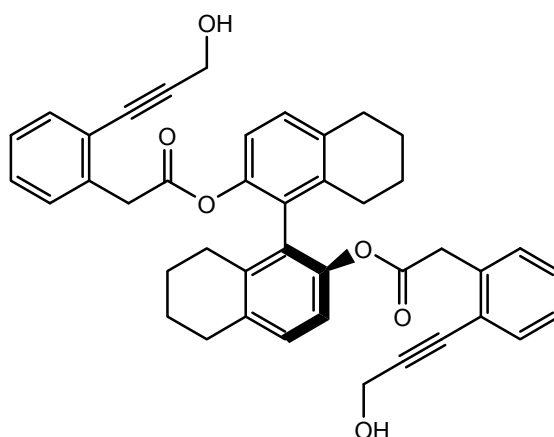
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.03-1.05 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.2 Hz); 1.22-1.24 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.4 Hz); 3.95-4.01 (4H, *d*, CH₂); 4.53 (4H, *s*, CH₂); 4.96-5.04 (2H, *dt*, CH, ³*J* = 6.3 Hz; ³*J* = 12.5 Hz); 5.72 (2H, *s*, CH); 7.24-7.31 (6H, *m*, CH_{Ar}); 7.44-7.46 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.2 Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 21.7 (CH₃); 21.9 (CH₃); 39.4 (CH₂); 51.7 (CH₂); 71.4 (CH); 71.5 (CH); 83.4 (C_q/Acetylen); 93.3 (C_q/Acetylen); 123.7 (C_q/Ar); 127.8 (CH_{Ar}); 129.0 (CH_{Ar}); 130.4 (CH_{Ar}); 132.3 (CH_{Ar}); 135.5 (C_q/Ar); 166.1 (C_q/COO-*i*-Propyl); 177.4 (C_q/COO).

IR[cm⁻¹]: 2983, 2936, 1742, 1488, 1450, 1375, 1274, 1217, 1134, 1099, 1061, 1024, 953, 899, 823, 753, 695, 667, 586, 568.

HRMS [ESI] berechnet für [C ₃₂ H ₃₄ O ₁₀ +H] ⁺ :	579.2230	exp.: 579.2191
berechnet für [C ₃₂ H ₃₄ O ₁₀ +H + Na] ⁺ :	604.2284	exp.: 604.2277.

9.4.93 Bis(2-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)-essigsäure-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester **189b**



1.1 g (1.3 mmol) des Diiodids **187b**, 0.28 ml (5.1 mmol, 4 eq) Propargylalkohol, 92 mg (10 mol%) PdCl₂(PPh₃)₂ und 12 mg (5 mol%) CuI werden, wie in ASV3 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 1/1) werden 668.2 mg (1.05 mmol, 81 %) eines orangenen Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.21.

$[\alpha]_{589}^{24\text{°C}} = -27.7$ [DCM].

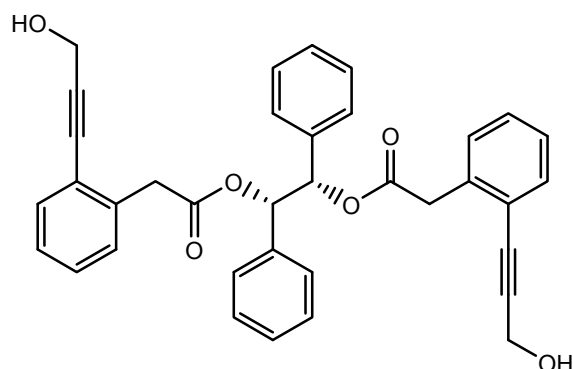
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.44-1.68 (4H, *m*, CH₂); 1.92-2.16 (4H, *m*, CH₂); 2.71-2.73 (4H, *m*, CH₂); 3.60-3.79 (4H, *dd*, CH₂, ³*J* = 15.6 Hz; ²*J* = 40.2 Hz); 4.45 (4H, *s*, CH₂); 6.91-6.94 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.3 Hz); 6.99-7.02 (2H; *m*, CH_{Ar}); 7.03-7.06 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.4 Hz); 7.15-7.18 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.33-7.36 (2H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 22.7 (CH₂); 26.9 (CH₂); 29.5 (CH₂); 39.7 (CH₂); 51.4 (CH₂); 83.5 (C_q/Acetylen); 92.1 (C_q/Acetylen); 119.2 (CH_{Ar}); 122.8 (C_q/Ar); 126.8 (CH_{Ar}); 127.8 (C_q/Ar); 128.4 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 129.9 (CH_{Ar}); 131.6 (CH_{Ar}); 134.8 (C_q/Ar); 135.7 (C_q/Ar); 137.1 (C_q/Ar); 145.7 (C_q/a); 169.8 (C_q/COO).

IR[cm⁻¹]: 3016, 2926, 2855, 1751, 1661, 1594, 1478, 1441, 1367, 1216, 1140, 1029, 954, 754, 726, 996, 667, 589, 553.

HRMS [ESI] berechnet für [C₄₂H₄₇O₆ + 9H + Na]⁺: 670.3270 exp.: 6703286.

9.4.94 Bis(2-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)essigsäure-1,2-diphenylethan-1,2-diyl-ester **189c**



660 mg (0.94 mmol) des Diiodids **187c**, 0.25 ml (3.76 mmol, 4eq) Propargylalkohol, 72.6 mg (10 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und 8.1 mg (5 mol%) CuI werden, wie in ASV3 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 1/1) werden 287 mg (0.51 mmol, 55 %) eines orangenen Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.13.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = -32.8$ [ACN].

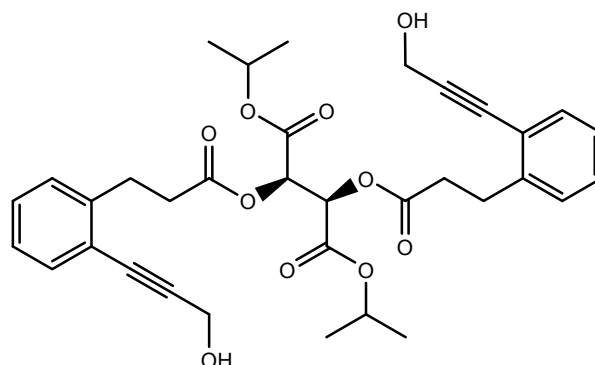
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 3.80 (4H, *s*, CH_2); 4.38-4.40 (4H, *d*, CH_2 , $^3J = 6.8$ Hz); 6.01 (2H, *s*, CH); 6.85-6.88 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.07-7.17 (6H, *m*, CH_{Ar}); 7.24-7.31 (6H, *m*, CH_{Ar}); 7.47-7.50 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.3$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 40.3 (CH_2); 51.3 (CH_2); 77.6 (CH); 83.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 92.6 ($\text{C}_{\text{q/Acetylene}}$); 123.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 127.3 (CH_{Ar}); 127.5 (CH_{Ar}); 128.0 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 130.0 (CH_{Ar}); 132.2 (CH_{Ar}); 135.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 135.8 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 170.3 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}]: 2924, 1739, 1707, 1489, 1417, 1359, 1223, 1146, 1094, 1028, 760, 701.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_6 + \text{Na}]^+$: 581.1940 exp.: 581.1921.

9.4.95 2,3-Bis(3-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)propanoyloxy)-succinsäure-diisopropylester **189d**



826 mg (1.14 mmol) des Diiodids **187d**, 0.3 ml (4.5 mmol, 4 eq) Propargylalkohol, 80 mg (10 mol%) PdCl₂(PPh₃)₂ und 9.5 mg (5 mol%) CuI werden, wie in ASV3 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 1/1) werden 480 mg (0.825 mmol, 72 %) eines orangenen Öls erhalten.

R_f[Hexan/EE = 2/1] = 0.19.

$[\alpha]_{589}^{24^{\circ}\text{C}} = -12.6[\text{DCM}]$.

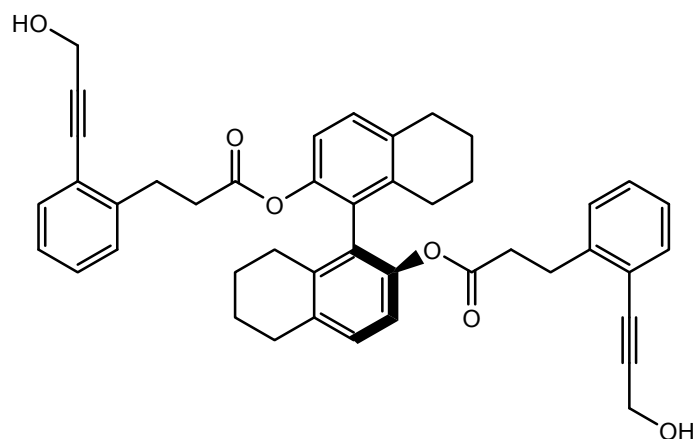
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.15-1.18 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.3 Hz); 1.27-1.29 (6H, *d*, CH₃, ³*J* = 6.2 Hz); 2.77-2.84 (4 H, *m*, CH₂); 3.07-3.13 (4H, *m*, CH₂); 4.53 (4H, *s*, CH₂); 5.03-5.11 (2H, *m*, CH_{*i*-Propyl}); 5.74 (2H, *s*, CH); 7.17-7.27 (6H, *m*, CH_{Ar}); 7.39-7.42 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.3 Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 21.5 (CH_{3/*i*-Propyl}); 21.6 (CH_{3/*i*-Propyl}); 30.4 (CH₂); 34.3 (CH₂); 51.3 (CH₂); 70.7 (CH); 70.8 (CH); 83.0 (C_{q/Acetylen}); 92.5 (C_{q/Acetylen}); 122.2 (C_{q/Ar}); 126.5 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 132.3 (CH_{Ar}); 142.0 (C_{q/Ar}); 165.7 (C_{q/COO-*i*-Propyl}); 171.7 (C_{q/COO}).

IR[cm⁻¹]: 2983, 2936, 2186, 1744, 1485, 1450, 1375, 1270, 1216, 1181, 1139, 1100, 1067, 1023, 951, 900, 818, 750, 666, 597, 581, 564, 560.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₄H₃₉O₁₀ + H]: 607.2543 exp.: 607.2520.

9.4.96 Bis(3-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)-phenyl)propionsäure-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl)-ester **189e**



810 mg (0.42 mmol) des Diiodids **187e**, 0.098 ml (1.7 mmol, 4 eq) Propargylalkohol, 30 mg (10 mol%) PdCl₂(PPh₃)₂ und 4 mg (5 mol%) CuI werden, wie in ASV3 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 1/1) werden 182.2 mg (0.27 mmol, 65 %) eines orangenen Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.31.

$[\alpha]_{589}^{24^\circ\text{C}} = -83.9$ [DCM].

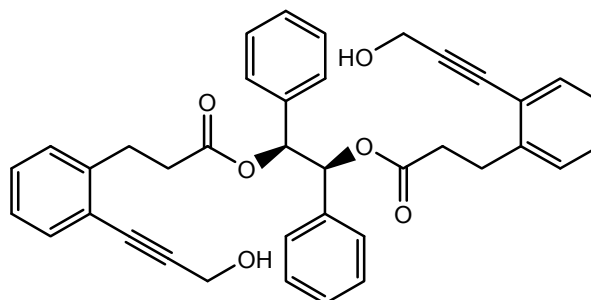
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.70-1.78 (8H, *m*, CH₂); 2.21-2.12 (4H, *m*, CH₂); 2.37-2.49 (4H, *m*, CH₂); 2.54-2.59 (4H, *m*, CH₂); 2.77-2.82 (4H, *m*, CH₂); 4.47-4.48 (4H, *d*, CH₂, ³*J* = 1.5 Hz); 6.92-6.95 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.3 Hz); 7.08-7.13 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.15-7.18 (2H, *dd*, CH_{Ar}, ³*J* = 1.5 Hz, ³*J* = 7.4 Hz); 7.21-7.24 (2H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.5 Hz, ³*J* = 7.4 Hz); 7.36-7.39 (2H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.3 Hz, ³*J* = 7.5 Hz).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 22.9 (CH₂); 23.0 (CH₂); 27.1 (CH₂); 29.6 (CH₂); 29.9 (CH₂); 34.9 (CH₂); 51.3 (CH₂); 83.3 (C_q/Acetylen); 92.5 (C_q/Acetylen); 119.6 (CH_{Ar}); 122.3 (C_q/Ar); 126.3 CH_{Ar}); 128.2 (C_q/Ar); 128.4 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 130.1 (C_q/Ar); 131.9 (CH_{Ar}); 132.0 (CH_{Ar}); 132.1 (CH_{Ar}); 132.1 (CH_{Ar}); 132.2 (CH_{Ar}); 135.1 (C_q/Ar); 137.3 (C_q/Ar); 142.6 (C_q/Ar); 172.0 (C_q/COO).

IR[cm⁻¹]: 3060, 2927, 2856, 2237, 1895, 1751, 1657, 1621, 1591, 1483, 1469, 1449, 1436, 1365, 1287, 1251, 1215, 1160, 1135, 1119, 1097, 1071, 1028, 1000, 954, 909, 879, 830, 808, 756, 721, 694, 586, 577, 570, 561:

HRMS [ESI] berechnet für [C₄₄H₄₂O₆+Na]⁺: 689.2874 exp.: 689.2870
 berechnet für [C₄₄H₄₂O₆+H]⁺: 667.3060 exp.: 667.3038.

9.4.97 Bis(3-(2-(3-hydroxyprop-1-ynyl)phenyl)propionsäure-1,2-diphenylethan-1,2-diyl-ester **189f**



350 mg (0.48 mmol) des Diiodids **187f**, 0.15 ml (2.36 mmol, 4 eq) Propargylalkohol, 46 mg (10 mol%) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ und 10 mg (5 mol%) CuI werden, wie in ASV3 beschrieben, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 1/1) werden 294.7 mg (0.48 mmol, 100 %) eines orangenen Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.14.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = 20.3$ [DCM].

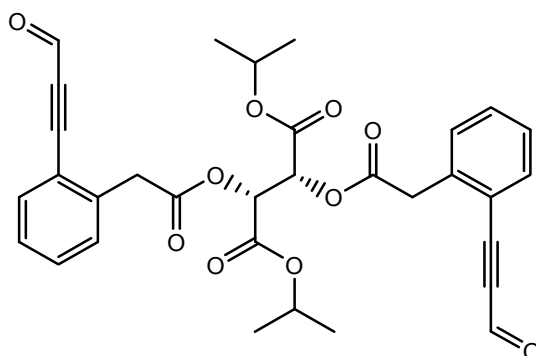
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 2.66-2.73 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 8.3$ Hz); 3.05-3.10 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 8.4$ Hz); 3.34 (2H, *s*, OH); 4.52-4.53 (4H, *d*, CH_2 , $^3J = 2.6$ Hz); 6.12 (2H, *s*, CH); 7.07-7.21 (16H, *m*, CH_{Ar}); 7.37-7.40 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.7$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 30.0 (CH_2); 35.2 (CH_2); 51.4 (CH_2); 77.6 (CH); 83.4 ($\text{C}_{\text{q/Alkylen}}$); 92.2 ($\text{C}_{\text{q/Alkylen}}$); 122.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 126.4 (CH_{Ar}); 127.6 (CH_{Ar}); 128.2 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 128.7 (CH_{Ar}); 132.4 (CH_{Ar}); 135.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 142.1 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 172.3 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

IR [cm^{-1}] 3017, 2931, 2185, 1731, 1485, 1450, 1370, 1291, 1215, 1149, 1098, 1023, 979, 952, 849, 748, 698, 666, 565, 556.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{O}_6+\text{H}]^+$: 587.2434 exp.: 587.2408.

9.4.98 2,3-Bis(2-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)acetoxy)succinsäure-
diisopropylester **190a**



266 mg (0.46 mmol) des Diols **189a** und 518 mg (1.38 mmol, 3 eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 153 mg (0.28 mmol, 61 %) eines beigen Feststoffes erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2:1] = 0.65.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = -30.6$ [DCM].

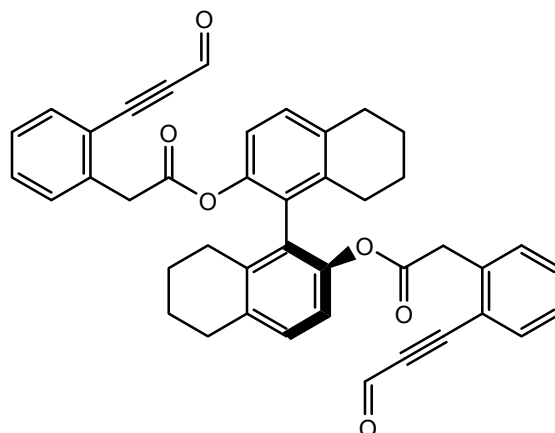
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 1.07-1.09 (6H, *d*, $\text{CH}_3/i\text{-Propyl}$, $^3J = 6.2$ Hz); 1.20-1.22 (6H, *d*, $\text{CH}_3/i\text{-Propyl}$, $^3J = 6.3$ Hz); 3.92-4.06 (4H, *dd*, CH_2 , $^3J = 16.2$ Hz, $^2J = 43.6$ Hz); 4.93-5.01 (2H, *hept*, $\text{CH}_{i\text{-Propyl}}$, $^3J = 6.2$ Hz); 5.70 (2H, *s*, CH); 7.31-7.36 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^3J = 1.4$ Hz, $^3J = 1.5$ Hz); 7.38-7.41 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 6.8$ Hz); 7.44-7.50 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^3J = 7.2$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 8.2$ Hz); 7.61-7.64 (2H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 0.9$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz); 9.48 (2H, *s*, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 21.8 ($\text{CH}_3/i\text{-Propyl}$); 22.0 (CH_3); 39.3 (CH_2); 70.8 (CH); 71.7 (CH); 89.7 ($\text{C}_q/\text{Acetylen}$); 92.7 ($\text{C}_q/\text{Acetylen}$); 120.5 (C_q/Ar); 128.1 (CH_{Ar}); 130.8 (CH_{Ar}); 131.9 (CH_{Ar}); 134.4 (CH_{Ar}); 138.0 (C_q/Ar); 165.2 ($\text{C}_q/\text{COO-}i\text{-Propyl}$); 169.5 (C_q/COO); 177.2 (CHO).

IR [cm^{-1}]: 3025, 2983, 2937, 2875, 2187, 1747, 1657, 1601, 1488, 1451, 1412, 1375, 1275, 1211, 1135, 1100, 1059, 1018, 980, 953, 899, 825, 753, 696, 668, 624, 599, 571, 564, 553.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_{10} + \text{H}]^+$: 575.1917 exp.: 575.1891.

9.4.99 Bis(2-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)essigsäure-
octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester **190b** 5,5',6,6',7,7',8,8'-



606 mg (0.91 mmol) des Diols **189b** und 1.361 g (3.6 mmol, 4 eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 217.6 mg (0.34 mmol, 38 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.63.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = -50.1$ [ACN].

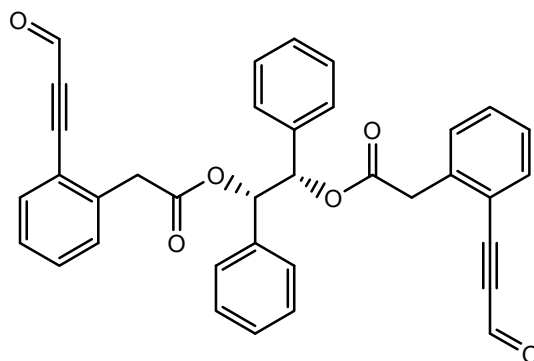
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 1.44-1.58 (4H, *m*, CH_2); 1.60-1.70 (4H, *m*, CH_2); 1.95-2.13 (4H, *m*, CH_2); 3.71-3.84 (4H, *dd*, CH_2 , $^2J = 16.0$ Hz, $^2J = 40.8$ Hz); 6.91 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 8.3$ Hz); 6.98-7.01 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.04-7.07 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 8.3$ Hz); 7.25-7.29 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.52-7.55 (2H, *m*, CH_{Ar}).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 22.6 (CH_2); 22.7 (CH_2); 26.8 (CH_2); 29.5 (CH_2); 39.3 (CH_2); 92.1 ($\text{C}_{\text{q/Alkylen}}$); 93.1 ($\text{C}_{\text{q/Alkylen}}$); 119.4 (CH_{Ar}); 119.6 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 127.1 (CH_{Ar}); 127.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 129.2 (CH_{Ar}); 130.4 (CH_{Ar}); 131.4 (CH_{Ar}); 133.7 (CH_{Ar}); 134.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 137.2 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 137.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 145.7 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 168.7 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 176.6 (CHO).

IR[cm^{-1}]: 3021, 2931, 2858, 2186, 1749, 1656, 1596, 1471, 1445, 1386, 1338, 1214, 1134, 1048, 982, 952, 910, 879, 833, 748, 666, 623, 581, 573, 559.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{O}_6 + \text{H}]^+$: 635.2434 exp.: 635.2444.

9.4.100 Bis(2-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)essigsäure-1,2-diphenylethan-1,2-diyl ester **190c**



260 mg (0.46 mmol) des Diols **189c** und 526 mg (1.9 mmol, 4eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 172 mg (0.31 mmol, 68%) eines farblosen Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.48.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = 97.4$ [DCM].

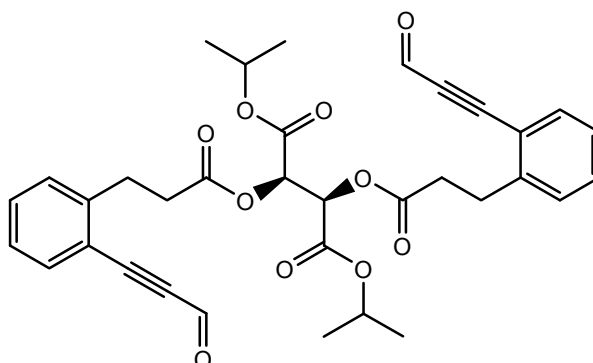
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 3.82 (4H, *s*, CH_2); 6.00 (2H, *s*, CH); 6.96-6.99 (4H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz); 7.10-7.18 (6H, *m*, CH_{Ar}); 7.25-7.27 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.6$ Hz); 7.31-7.36 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.1$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz); 7.41-7.47 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz); 7.61-7.64 (2H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 1.2$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz); 9.23 (2H, *s*, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 39.8 (CH_2); 77.6 (CH); 120.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 127.4 (CH_{Ar}); 127.6 (CH_{Ar}); 128.2 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 130.3 (CH_{Ar}); 131.5 (CH_{Ar}); 134.1 (CH_{Ar}); 135.7 (CH_{Ar}); 137.9 (CH_{Ar}); 168.9 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 176.3 (CHO).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 3032, 2920, 2852, 2221, 2188, 1739, 1659, 1602, 1490, 1452, 1209, 1154, 1100, 987, 760, 702, 611, 586, 558.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_6 + \text{H}]^+$: 577.1627 exp.: 577.1628.

9.4.101 2,3-bis(3-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)propanoyloxy)succinsäure-diisopropylester **190d**



461 mg (0.76 mmol) des Diols **189d** und 860 mg (2.4 mmol, 3 eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 257 mg (0.45 mmol, 58 %) eines beigen Feststoffes erhalten

R_f [Hexan/EE = 2:1] = 0.53.

$[\alpha]_{589}^{23} = -2.8$ [DCM].

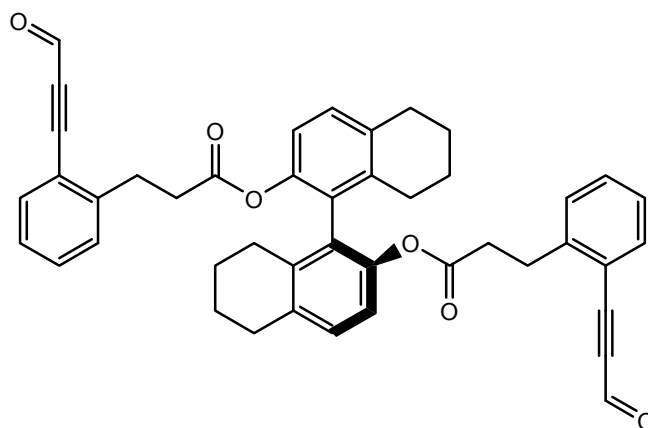
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 1.10-1.12 (6H, *d*, CH_3 , $^3J = 6.3$ Hz); 1.22-1.24 (6H, *d*, CH_3 , $^3J = 6.3$ Hz); 2.72-2.88 (4H, *m*, CH_2); 3.15-3.20 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 6.2$ Hz); 4.98-5.06 (2H, *dt*, $^3J = 12.5$ Hz, $^3J = 6.3$ Hz); 7.22-7.28 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.3$ Hz, $^3J = 7.5$ Hz); 7.31-7.34 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.0$ Hz); 7.38-7.44 (2H, *dt*, CH_{Ar} , $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz); 7.56-7.59 (2H, *dd*, CH_{Ar} , $^4J = 1.0$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz); 9.47 (2H, *s*, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 21.5 ($\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$); 21.6 ($\text{CH}_{3/i\text{-Propyl}}$); 29.2 (CH_2); 34.0 (CH_3); 70.3 (CH); 71.0 (CH); 92.4 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Acetylen}}$); 93.0 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Acetylen}}$); 119.0 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 126.8 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.6 (CH_{Ar}); 134.2 (CH_{Ar}); 144.3 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 165.1 ($\text{C}_{\text{q}/\text{COO- } i\text{-Propyl}}$); 171.1 ($\text{C}_{\text{q}/\text{COO}}$); 176.6 (CHO).

IR[cm^{-1}]: 3026, 2984, 2938, 2185, 1747, 1658, 1486, 1451, 1373, 1274, 1215, 1181, 1141, 1101, 1067, 1038, 980, 953, 824, 748, 666, 623, 585, 571.

HRMS [ESI] berechnet für [$\text{C}_{34}\text{H}_{35}\text{O}_6 + \text{H}$] $^+$: 603.2230 exp.: 603.2199.

9.4.102 Bis(3-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)propionsäure-5,5',6,6',7,7',8,8'-octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl-ester **190e**



154 mg (0.23 mmol) des Diols **189e** und 342 mg (0.92 mmol, 3.5 eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 138 mg (0.21 mmol, 90 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.94.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = -42.3$ [DCM].

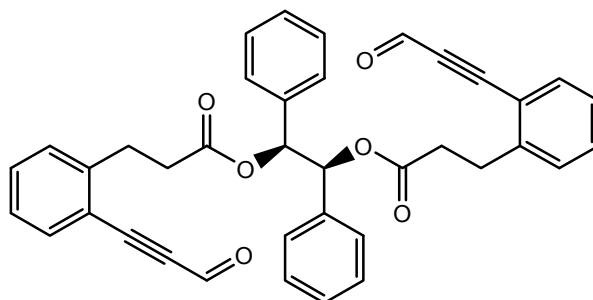
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 0.83-0.95 (2H, *m*, CH_2); 1.09-1.21 (2H, *m*, CH_2); 1.56-1.75 (8H, *m*, CH_2); 2.10-2.36 (4H, *m*, CH_2); 2.49-2.55 (2H, *m*, CH_2); 2.75-2.78 (4H, *m*, CH_2); 2.83-2.88 (2H, *m*, CH_2); 6.86-6.89 (1H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 8.3$ Hz); 7.05-7.08 (1H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 8.3$ Hz); 7.25-7.29 (3H, *m*, CH_{Ar}); 7.52-7.55 (3H, *m*, CH_{Ar}); 7.63-7.71 (4H, *m*, CH_{Ar}); 9.40 (2H, *s*, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 22.8 (CH_2); 22.9 (CH_2); 27.0 (CH_2); 29.5 (CH_2); 34.5 (CH_2); 45.8 (CH_2); 119.5 (CH_{Ar}); 126.0 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.9 (CH_{Ar}); 131.9 (CH_{Ar}); 132.0 (CH_{Ar}); 132.2 (CH_{Ar}); 134.1 (CH_{Ar}); 135.0 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 137.4 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 144.6 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 145.9 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 164.4 ($\text{C}_{\text{q}/\text{COO}}$); 176.6 (CHO).

IR [cm^{-1}]: 3419, 2929, 2856, 2184, 1751, 1656, 1597, 1470, 1449, 1437, 1367, 1251, 1215, 1136, 1119, 1071, 1044, 1014, 1000, 980, 910, 839, 807, 759, 721, 695, 645, 622, 587, 581, 572, 561, 555.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{44}\text{H}_{38}\text{O}_6 + \text{Na}]^+$: 685.2561 exp.: 685.2593.

9.4.103 Bis(3-(2-(3-oxoprop-1-ynyl)phenyl)propionsäure-1,2-diphenylethan-1,2-diyl-ester **190f**



140 mg (0.24 mmol) des Diols **189f** und 269 mg (0.98 mmol, 4 eq) des Dess-Martin-Periodinans werden, wie in ASV4 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (Hexan/EE = 2/1) werden 101 mg (0.174 mmol, 73 %) eines gelben Öls erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2:1] = 0.54.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = -56.8$ [DCM].

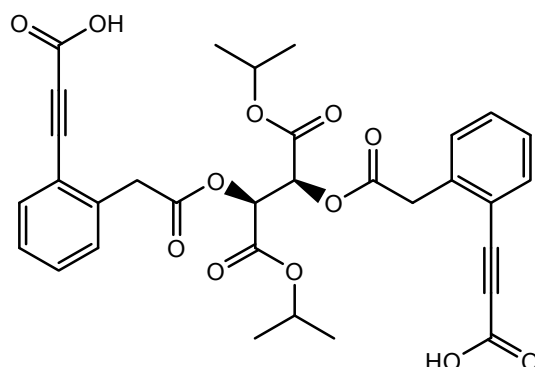
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 2.64-2.69 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7$ Hz); 3.06-3.11 (4H, *td*, CH_2 , $^4J = 2.1$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz); 6.06 (2H, *s*, CH); 7.07-7.10 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.15-7.23 (10H, *m*, CH_{Ar}); 7.30-7.35 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.4$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz); 7.53-7.56 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.7$ Hz); 9.40 (2H, *s*, CHO).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3] δ : 29.4 (CH_2); 34.7 (CH_2); 77.3 (CH); 118.4 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 118.9 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 126.7 (CH_{Ar}); 127.4 (CH_{Ar}); 128.2 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.5 (CH_{Ar}); 134.2 (CH_{Ar}); 136.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 144.5 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 171.1 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$); 176.4 (CHO).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 2926, 2856, 2184, 1751, 1656, 1597, 1470, 1449, 1437, 1367, 1251, 1215, 1136, 1119, 1071, 1044, 1014, 1000, 980, 910, 837, 807, 759, 721, 695, 645, 622, 587, 581, 572, 561, 555.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6 + \text{Na}]^+$ 605.1940 exp.: 605.1910
 berechnet für $[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6 + \text{H}]^+$ 583.2121 exp.: 583.2120.

9.4.104 3,3'-(2,2'-(2,2'-(1,4-Diisopropoxy-1,4-dioxobutan-2,3-diyl)bis-(oxy)bis(2-oxoethan-2,1-diyl))bis(2,1-phenylen))dipropiolsäure **191a**



131 mg (0.23 mmol) des Dions **190a**, 2 ml THF, 4.5 ml *t*-Butanol, 3 ml 2-Methylbuten, 2.5 ml NaH_2CO_3 und 210 mg NaClO_2 (1.68 mmol, 7 eq) werden, wie in ASV5 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (EE/Ameisensäure = 100/1) werden 133 mg (0.23 mmol, 100 %) der Disäure erhalten.

R_f [EE/ Ameisensäure = 99/1] = 0.56.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = 36.9$ [DCM].

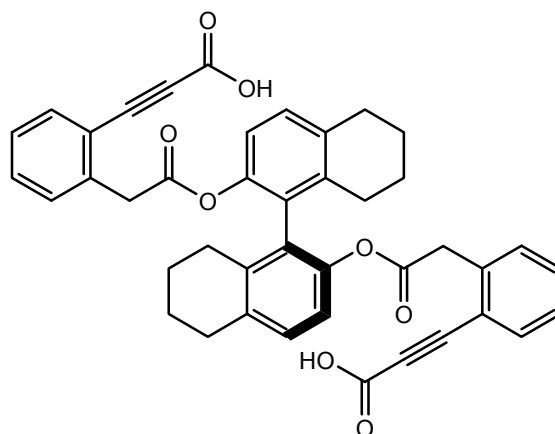
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: 1.05-1.07 (6H, *d*, $\text{CH}_3/i\text{-Propyl}$, $^3J = 6.2$ Hz); 1.20-1.22 (6H, *d*, $\text{CH}_3/i\text{-Propyl}$, $^3J = 6.3$ Hz); 3.93-4.06 (4H, *dd*, CH_2 , $^3J = 8.9$ Hz, $^2J = 16.2$ Hz); 5.68 (2H, *s*, CH); 7.30-7.37 (4H, *dd*, CH_{Ar} , $^3J = 7.0$ Hz, $^2J = 13.5$ Hz); 7.42-7.47 (2H, *td*, CH_{Ar} , $^4J = 1.3$ Hz, $^3J = 7.6$ Hz); 7.62-7.64 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.7$ Hz); 8.03 (2H, *s*, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: 39.2 (CH_2); 71.3 (CH); 71.4 (CH); 84.2 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Acetylen}}$); 85.5 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Acetylen}}$); 120.0 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 127.8 (CH_{Ar}); 130.4 (CH_{Ar}); 131.2 (CH_{Ar}); 134.0 (CH_{Ar}); 136.6 ($\text{C}_{\text{q}/\text{Ar}}$); 165.6 ($\text{C}_{\text{q}/\text{COO-}i\text{-Propyl}}$); 169.6 ($\text{C}_{\text{q}/\text{COO}}$).

IR $[\text{cm}^{-1}]$: 3027, 2983, 2932, 2852, 2562, 2220, 1745, 1711, 1489, 1451, 1356, 1276, 1211, 1137, 1099, 1059, 952, 901, 824, 751, 667, 642, 599, 572, 662, 554.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_{12} + \text{H}]^+$: 607.1816 exp.: 6071819.

9.4.105 3,3'-(2,2'-(2,2'-(5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl)bis(oxy)bis-(2-oxoethan-2,1-diyl))bis(2,1-phenylen))dipropiolsäure **191b**



192 mg (0.3 mmol) des Dions **190b**, 3 ml THF, 4 ml *t*-Butanol, 3 ml 2-Methylbuten, 2 ml NaH₂CO₃-Puffer und 90 mg NaClO₂ (0.72 mmol, 2.5 eq) werden, wie in ASV5 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (EE/Ameisensäure = 100/1) werden 132 mg (0.2 mmol, 66 %) der Disäure erhalten.

R_f [EE/ Ameisensäure = 99/1] = 0.54.

$[\alpha]_{589}^{25^{\circ}\text{C}} = -52.6$ [DCM].

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.50-1.63 (8H, *m*, CH₂); 1.95-2.09 (4H, *m*, CH₂); 2.63-2.71 (4H, *m*, CH₂); 3.69-3.83 (4H, *q*, CH₂, ³*J* = 9.2 Hz; ²*J* = 15.7 Hz); 6.91-6.93 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.3 Hz); 7.00-7.03 (4H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 9.6 Hz); 7.23-7.28 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.48-7.51 (2H, *dd*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.3 Hz, ³*J* = 7.4 Hz); 8.02 (2H, *s*, COOH).

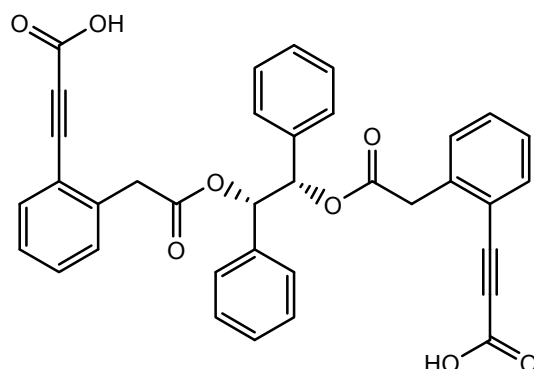
¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 23.0 (CH₂); 27.2 (CH₂); 29.8 (CH₂); 39.8 (CH₂); 60.9 (CH₂); 84.6 (C_q/Acetylen); 86.6 (C_q/Acetylen); 119.8 (CH_{Ar}); 119.9 (C_q/Ar); 127.5 (CH_{Ar}); 128.1 (C_q/Ar); 129.7 (CH_{Ar}); 130.6 (CH_{Ar}); 131.4 (CH_{Ar}); 134.1 (CH_{Ar}); 135.4 (C_q/Ar); 137.5 (C_q/Ar); 137.9 (C_q/Ar); 145.9 (C_q/Ar); 170.2 (C_q/COO).

IR[cm⁻¹]: 3020, 2931, 2859, 2218, 1746, 1706, 1596, 1470, 1448, 1339, 1213, 1162, 1135, 1042, 1000, 951, 877, 831, 750, 666, 600, 561.

HRMS [ESI] berechnet für [C₄₂H₃₄O₈ + H]⁺: 667.2326 exp.: 667.2365

berechnet für [C₄₂H₃₄O₈ + 3H]³⁺: 669.2472 exp.: 669.2488.

9.4.106 3,3'-(2,2'-(2,2'-(1,2-Diphenylethan-1,2-diyl)bis(oxy)bis(2-oxoethan-2,1-diyl))bis(2,1-phenylen))dipropiolsäure **191c**



168 mg (0.30 mmol) des Dions **190c**, 3 ml THF, 5.8 ml *t*-Butanol, 3.9 ml 2-Methylbuten, 5 ml NaH_2CO_3 und 269 mg NaClO_2 (2.15 mmol, 7 eq) werden, wie in ASV5 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (EE/Ameisensäure = 100/1) werden 125 mg (0.21 mmol, 72%) der Disäure erhalten.

R_f [EE/ Ameisensäure = 99/1] = 0.54.

$[\alpha]_{589}^{24^\circ\text{C}} = 14.3$ [DCM].

$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 3.84 (4H, *s*, CH_2); 5.99 (2H, *s*, CH); 6.95 (6H, *m*, CH_{Ar}); 7.08 (6H, *m*, CH_{Ar}); 7.17-7.13 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.29-7.31 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.34-7.40 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.59-7.62 (2H, *m*, CH_{Ar}).

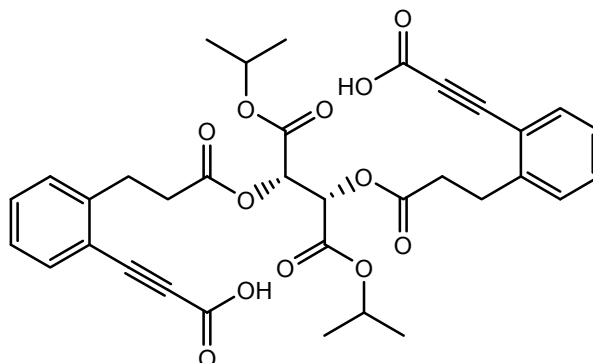
$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: δ : 40.1 (CH_2); 78.4 (CH); 82.3 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 86.0 ($\text{C}_{\text{q/Acetylen}}$); 120.3 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 127.6 (CH_{Ar}); 127.7 (CH_{Ar}); 127.8 (CH_{Ar}); 127.9 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 128.4 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 128.5 (CH_{Ar}); 128.8 (CH_{Ar}); 129.4 (CH_{Ar}); 130.3 (CH_{Ar}); 130.5 (CH_{Ar}); 130.6 (CH_{Ar}); 131.5 (CH_{Ar}); 133.2 (CH_{Ar}); 134.2 (CH_{Ar}); 134.3 (CH_{Ar}); 136.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 138.0 ($\text{C}_{\text{q/Ar}}$); 170.1 ($\text{C}_{\text{q/COO}}$).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 3033, 2938, 2220, 1706, 1489, 1452, 1420, 1278, 1212, 1152, 992, 933, 846, 747, 700, 667, 600, 581, 572, 565.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_8 + \text{H}]^+$: 587.1706 exp.: 587.1735

berechnet für $[\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_8 + 10\text{H}]^{10+}$: 594.2254 exp.: 594.2257.

9.4.107 3,3'-(2,2'-(3,3'-(1,4-Diisopropoxy-1,4-dioxobutan-2,3-diyl)bis(oxy)bis(3-oxopropan-3,1-diyl))bis(2,1-phenylene))dipropiolsäure **191d**



233 mg (0.388 mmol) des Dions **190d**, 4 ml THF, 7.5 ml *t*-Butanol, 5 ml 2-Methylbuten, 2.5 ml NaH_2CO_3 und 350 mg NaClO_2 (2.8 mmol, 7 eq) werden, wie in ASV5 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (EE/Ameisensäure = 100/1) werden 222.2 mg (0.364 mmol, 94 %) der Disäure erhalten.

R_f [EE/Ameisensäure = 99/1] = 0.7.

$[\alpha]_{589}^{25^\circ\text{C}} = -4.4$ [DCM].

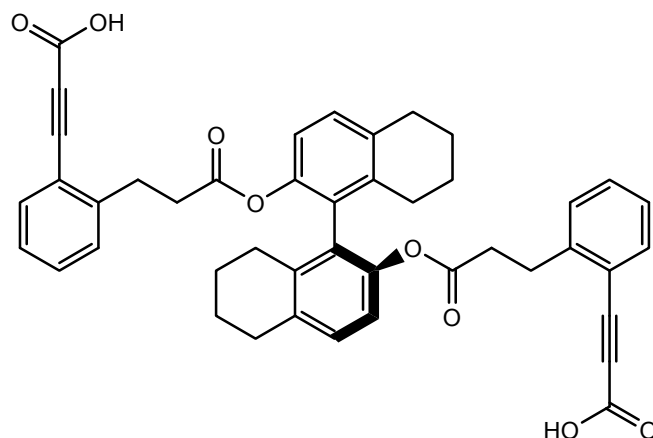
$^1\text{H-NMR}$ [300 MHz, ppm, CDCl_3]: 1.11-1.13 (6H, *d*, $\text{CH}_3/i\text{-Propyl}$, $^3J = 6.2$ Hz); 1.23-1.25 (6H, *d*, $\text{CH}_3/i\text{-Propyl}$, $^3J = 6.2$ Hz); 2.74-2.89 (4H, *m*, CH_2); 3.13-3.18 (4H, *t*, CH_2 , $^3J = 7.7$ Hz); 4.98-5.06 (2H, *dt*, $\text{CH}_{i\text{-Propyl}}$, $^3J = 6.2$ Hz, $^3J = 12.5$ Hz); 5.7 (2H, *s*, CH); 7.21-7.23 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.4$ Hz); 7.29-7.32 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 6.9$ Hz); 7.36-7.41 (2H, *t*, CH_{Ar} , $^3J = 7.2$ Hz); 7.56-7.59 (2H, *d*, CH_{Ar} , $^3J = 7.6$ Hz); 8.03 (2H, *s*, COOH).

$^{13}\text{C-NMR}$ [75 MHz, ppm, CDCl_3]: 29.3 (CH_2); 34.1 (CH_2); 70.8 (CH); 71.0 (CH); 84.3 ($\text{C}_q/\text{Acetylen}$); 86.2 ($\text{C}_q/\text{Acetylen}$); 118.8 (C_q/Ar); 126.8 (CH_{Ar}); 129.2 (CH_{Ar}); 131.2 (CH_{Ar}); 134.2 (CH_{Ar}); 144.1 (C_q/Ar); 165.5 ($\text{C}_q/\text{COO-}i\text{-Propyl}$); 171.5 (C_q/COO).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 2982, 2217, 1709, 1486, 1450, 1373, 1271, 1206, 1139, 1099, 1066, 902, 821, 759, 600.

HRMS [ESI] berechnet für $[\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{O}_{12} + \text{H} + \text{Na}]^{2+}$: 658.2026 exp.: 658.2030.

9.4.108 3,3'-(2,2'-(3,3'-(5,5',6,6',7,7',8,8'-Octahydro-1,1'-binaphthalen-2,2'-diyl)bis(oxy)bis-(3-oxopropan-3,1-diyl))bis(2,1-phenylen))dipropiolsäure **191e**



114 mg (0.17 mmol) des Dions **190e**, 1.5 ml THF, 2 ml *t*-Butanol, 1.5 ml 2-Methylbuten, 1 ml NaH₂CO₃ und 45 mg NaClO₂ (0.36 mmol, 2.1 eq) werden, wie in ASV5 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (EE/Ameisensäure = 100/1) werden 41 mg (0.059 mmol, 35 %) der Disäure erhalten.

R_f [EE/Ameisensäure = 99/1] = 0.73.

$[\alpha]_{589}^{24^\circ\text{C}} = -114.3$ [DCM].

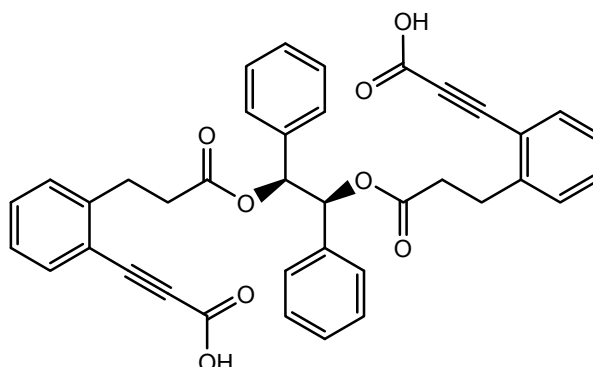
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 0.83-0.90 (2H, *m*, CH₂); 1.20-1.31 (4H, *m*, CH₂); 1.63-1.71 (4H, *m*, CH₂); 2.04-2.37 (4H, *m*, CH₂); 2.47-2.56 (2H, *m*, CH₂); 2.70-2.87 (4H, *m*, CH₂); 6.89-6.92 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.2 Hz); 7.04-7.07 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.2 Hz); 7.11-7.20 (2H, *m*, CH_{Ar}); 7.28-7.33 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.44-7.58 (5H, *m*, CH_{Ar}); 7.63-7.69 (2H, *m*, CH_{Ar}).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 23.2 (CH₂); 23.6 (CH₂); 27.4 (CH₂); 29.7 (CH₂); 29.9 (CH₂); 35.1 (CH₂); 119.6 (C_{q/Ar}); 119.9 (CH_{Ar}); 119.9 (CH_{Ar}); 128.5 (C_{q/Ar}); 128.9 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 129.6 (CH_{Ar}); 131.1 (CH_{Ar}); 132.5 (CH_{Ar}); 132.6 (CH_{Ar}); 134.4 (CH_{Ar}); 135.5 (C_{q/Ar}); 137.7 (C_{q/Ar}); 144.8 (C_{q/Ar}); 146.2 (C_{q/Ar}); 172.3 (C_{q/COO}).

IR [cm⁻¹]: 3390, 3191, 2920, 2851, 1745, 1707, 1645, 1464, 1429, 1363, 1281, 1211, 1126, 1051, 969, 809, 722, 650.

HRMS [ESI] berechnet für [C₄₄H₃₈O₈+H]⁺: 667.2332 exp.: 667.2365.

9.4.109 3,3'-(2,2'-(3,3'-(1,2-Diphenylethan-1,2-diyl)bis(oxy))bis(3-oxopropan-3,1-diyl))bis(2,1-phenylene))dipropiolsäure **191f**



68 mg (0.12 mmol) des Dions **190f**, 1 ml THF, 2 ml *t*-Butanol, 1.5 ml 2-Methylbuten, 1 ml NaH₂CO₃ und 45 mg NaClO₂ (0.36 mmol, 3 eq) werden, wie in ASV5 beschrieben, eingesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung (EE/Ameisensäure = 100/1) werden 47.3 mg (0.077 mmol, 64 %) der Disäure erhalten.

R_f[EE/Ameisensäure = 99/1] = 0.61.

$[\alpha]_{589}^{25^{\circ}\text{C}} = -98.5$ [DCM].

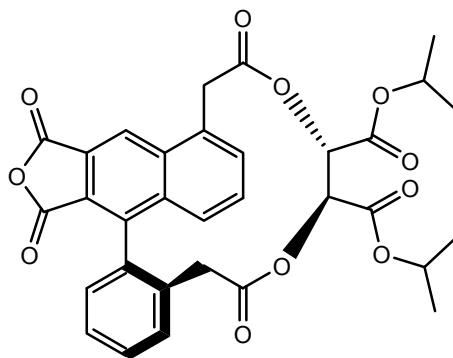
¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 2.68-2.74 (4H, *m*, CH₂); 3.07-3.14 (4H, *m*, CH₂); 6.08 (2H, *s*, CH); 7.08-7.11 (4H, *m*, CH_{Ar}); 7.16-7.20 (10 H, *m*, CH_{Ar}); 7.30-7.33 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.5 Hz); 7.53-7.55 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.2 Hz); 8.05 (2H, *s*, COOH).

¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 29.5 (CH₂); 34.9 (CH₂); 77.6 (CH); 84.6 (C_q/Acetylen); 86.0 (C_q/Acetylen); 118.8 (C_q/Ar); 126.6 (CH_{Ar}); 127.5 (CH_{Ar}); 128.2 (CH_{Ar}); 129.1 (CH_{Ar}); 131.1 (CH_{Ar}); 134.1 (CH_{Ar}); 135.7 (C_q/Ar) 144.3 (C_q/Ar); 156.8 (C_q/COOH); 172.0 (C_q/COO).

IR[cm⁻¹]: 3026, 2924, 2853, 2217, 1708, 1487, 1451, 1371, 1286, 1209, 1151, 1098, 979, 751, 699, 666, 600, 576, 555.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₈H₃₀O₈ + H]⁺: 615.2019 exp.: 615.2072
 berechnet für [C₃₈H₃₀O₈ + H + Na]⁺: 639.1995 exp.: 639.1982.

9.4.110 *M*-1,3,8,13-Tetraoxo-1,3,7,8,10,11,13,14-octahydro-5,19,6-(but[2]en-[1]yl[1,4]diyliden)furo-[3,4-1][3,6]benzodioxacyclohexadecin-10,11-dicarboxylsäure- dipropan-2-yl-ester **192a**



33 mg (0.0545 mmol) der Disäure **191a** and 5,3 mg (0.027 mmol, 0.5 eq) EDAC werden, wie in ASV9 beschrieben, umgesetzt. Die Reaktion wird in 30 ml Essigester aufgenommen, zwei Mal mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Nach der säulenchromatographischen Reinigung mit (Hexan/ EE = 1/1) werden gelbe Kristalle (9 mg; 0.015 mmol; 28 %) erhalten.

R_f [Hexan/EE = 2/1] = 0.39.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.23-1.29 (12H, *m*, CH₃); 3.10-3.15 (1H, *d*, CH₂, ²*J* = 17.2 Hz); 3.23-3.29 (1H, *d*, CH₂, ²*J* = 17.2 Hz); 3.96-4.01 (1H, *d*, CH₂, ²*J* = 15.6 Hz); 4.26-4.29 (1H, *d*, CH, ³*J* = 8.7 Hz); 4.55-4.58 (1H, *d*, CH, ³*J* = 8.7 Hz); 4.73-4.78 (1H, *d*, CH₂, ²*J* = 15.7 Hz); 4.77-4.85 (1H, *m*, CH_{*i*-Propyl}); 4.98-5.06 (1H, *m*, CH_{*i*-Propyl}); 7.35-7.37 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.3 Hz); 7.52-7.57 (1H, *dt*, CH_{Ar}, ⁴*J* = 1.6 Hz, ³*J* = 7.6 Hz); 7.60-7.64 (1H, *t*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.3 Hz; 1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 7.2 Hz); 7.68-7.75 (2H, *m*, CH_{Ar}); 8.87 (1H, *s*, CH_{Ar}).

IR[cm⁻¹]: 2920, 2851, 1842, 1750, 1455, 1372, 1240, 1145, 1104, 983, 904, 758.

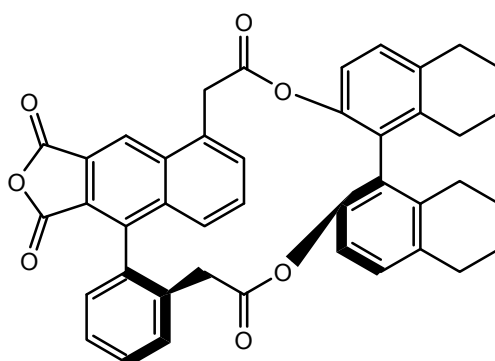
HRMS [ESI] berechnet für [C₃₂H₂₉O₁₁ + H]⁺: 589.1704 exp.: 589.1679.

Kristallographische Daten:

Creation method	SHELXL-97
Formula sum	C ₃₂ H ₂₈ O ₁₁
Formula weight	588.54 g/mol
Crystal system	orthorhombic
Space-group	P 21 21 21 (19)
Cell pArameters	a=8.1003(2) Å b=17.4977(6) Å c=20.3164(9) Å

Cell ratio	a/b=0.4629 b/c=0.8613 c/a=2.5081
Cell volume	2879.58(18) Å ³
Z	4
Calc. density	1.35747 g/cm ³
RAII	0.0366
PeArson code	oP284
Formula type	N11O28P32
Wyckoff sequence	a71

9.4.111 *M*-1,2,3,4,26,27,28,29-Octahydro-11,16,10-(but[2]en[1]yl[1,4]diyliden)furo[3,4-*n*]dinaphtho[2,1-*d*:1',2'-*f*][3,8]benzodioxacyclooctadecin-8,13,15,22(9H,21H)-tetron **192b**



55 mg (0.08 mmol) der Disäure **191b** und 5.2 mg (0.04 mmol, 0.5 eq) DIC werden, wie in ASV8, umgesetzt. Nach der säulenchromatographischen Reinigung mit (Hexan/ EE = 1/1) wird ein gelbes Öl (29 mg; 0.046 mmol; 57 %) erhalten.

R_f [Hexan/EE = 1/1] = 0.89.

¹H-NMR [300 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 1.52-1.66 (8H, *m*, CH₂); 1.86-1.90 (4H, *t*, CH₂, ³*J* = 9.2 Hz); 2.53-2.57 (1H, *d*, CH₂, ²*J* = 13.0 Hz); 2.65-2.69 (4H, *dd*, CH₂, ⁴*J* = 3.1 Hz, ³*J* = 9.3 Hz); 3.16-3.21 (1H, *d*, CH₂, ²*J* = 13.0 Hz); 3.83-3.89 (1H, *d*, CH₂, ²*J* = 17.8 Hz); 4.63-4.69 (1H, *d*, CH₂, ²*J* = 17.7 Hz); 6.49-6.51 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.5 Hz); 6.83-6.86 (1H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 8.5 Hz); 6.98 (2H, *d*, CH_{Ar}, ³*J* = 4.4 Hz); 7.30-7.35 (1H, *m*, CH_{Ar}); 7.53-7.62 (6H, *m*, CH_{Ar}); 8.73 (1H, *s*, CH_{Ar}).

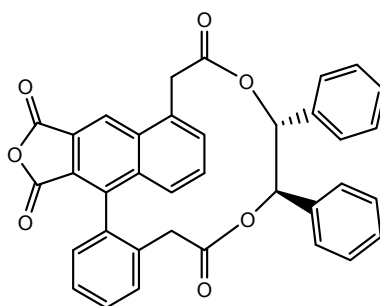
¹³C-NMR [75 MHz, ppm, CDCl₃]δ: 22.5 (CH₂); 22.6 (CH₂); 22.8 (CH₂); 26.8 (CH₂); 26.9 (CH₂); 29.4 (CH₂); 29.4 (CH₂); 38.9 (CH₂); 39.8 (CH₂); 116.8 (CH_{Ar}); 119.1 (CH_{Ar}); 122.0

(C_{q/Ar}); 123.3 (CH_{Ar}); 125.3 (C_{q/Ar}); 126.1 (C_{q/Ar}); 126.9 (C_{q/Ar}); 127.4 (CH_{Ar}); 127.7 (CH_{Ar}); 127.7 (CH_{Ar}); 128.6 (CH_{Ar}); 129.3 (CH_{Ar}); 129.8 (CH_{Ar}); 130.5 (CH_{Ar}); 130.7 (CH_{Ar}); 131.9 (CH_{Ar}); 132.5 (C_{q/Ar}); 133.9 (C_{q/Ar}); 134.2 (C_{q/Ar}); 134.6 (C_{q/Ar}); 135.1 (C_{q/Ar}); 136.2 (C_{q/Ar}); 136.4 (C_{q/Ar}); 136.9 (C_{q/Ar}); 137.9 (C_{q/Ar}); 141.5 (C_{q/Ar}); 144.7 (C_{q/Ar}); 145.0 (C_{q/Ar}); 161.7 (C_{q/COO}); 163.0 (C_{q/COO}); 166.6 (C_{q/COO}); 168.4 (C_{q/COO}).

IR [cm⁻¹]: 3018, 2928, 2853, 1722, 1441, 1263, 1215, 1134, 1014, 966, 802, 749, 666.

HRMS [ESI] berechnet für [C₄₄H₃₂O₇ + H]⁺ 649.2221 exp.: 649.2208.

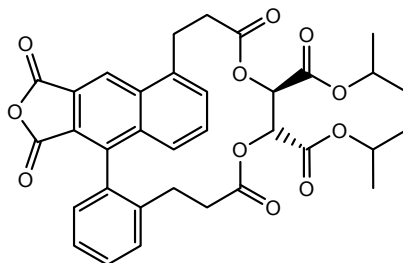
9.4.112 (10*R*,11*R*)-10,11-Diphenyl-10,11-dihydro-5,19,6(but[2]en[1]yl[1,4]-diyliden)-furo[3,4-*l*][3,6]benzodioxacyclohexadecin-1,3,8,13(7*H*,14*H*)-tetron **192c**



29 mg (0.049 mmol) der Disäure **191c** und 4.8 mg EDAC werden, wie in ASV9, beschrieben umgesetzt.

HRMS [ESI] berechnet für [C₃₆H₂₄O₇ + H]⁺: 569.1600 exp.: 569.1579.

- 9.4.113 (11*R*,12*R*)-1,3,9,14-Tetraoxo-1,3,8,9,11,12,15,16-octahydro-7*H*,14*H*-5,21,6-(but[2]en[1]yl-[1,4]diylidene)furo[3,4-*n*][4,7]benzodioxacyclo-octadecin-11,12-dicarbonsäure- dipropan-2-yl-ester **192d**

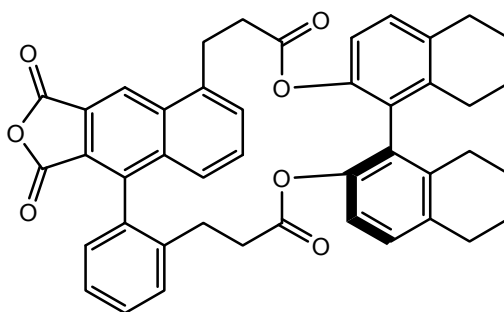


34 mg (0.054 mmol) der Disäure **191d** und 5.1 mg EDAC werden, wie in ASV9 beschrieben, umgesetzt.

R_f [hexan/ ethyl acetat = 1/1] = 0.89

HRMS [ESI] calculated for [$C_{34}H_{33}O_{11} + H$]⁺: 617.2023 exp.: 617.1976

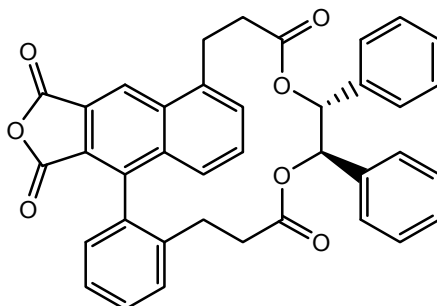
- 9.4.114 1,2,3,4,9,10,28,29,30,31-Decahydro-8*H*,22*H*-12,17,11(but[2]en[1]yl[1,4]diyliden)-furo[3,4-*p*]dinaphtho[2,1-*e*:1',2'-*g*][4,9]benzodioxacycloicosin-8,14,16,24(23*H*)-tetron **192e**



20.2 mg (0.0292 mmol) **191e** und 2.8 mg EDAC werden wie in ASV9 beschrieben umgesetzt. Das Experiment bei Raumtemperatur wird nach ASV8 durchgeführt.

R_f [hexan/ethyl acetat = 1/1] = 0.87.

9.4.115 (11*R*,12*R*)-11,12-Diphenyl-11,12,15,16-tetrahydro-7*H*,14*H*-5,21,6-(but[2]en[1]yl[1,4]-diyliden)furo[3,4-*n*][4,7]benzodioxacyclo-octadecin-1,3,9,14(8*H*)-tetron **192f**



20 mg (0.033 mmol) der Disäure **191f** und 3.2 mg DIC wurden nach ASV8 umgesetzt. Das Experiment bei 0 °C mit 52 mg (0.085 mmol) of **191f** wurde nach ASV9 durchgeführt.

HRMS [ESI] berechnet für $[C_{38}H_{28}O_7 + H]^+$: 597.1913 exp.: 597.1946.

9.5 Daten der berechneten Strukturen

9.5.1 3,4-Diacetyl-13,16-dioxatetracyclo[16.4.0.02,7.06,11]docosa- 2,4,6,8,10,18,20,22-octaen-12,17-dion **167a**

9.5.1.1 Konformer 1 (mit 93.35% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	-0.655765	2.133885	-0.306968;	C	-1.720446	1.277810	-0.515133
C	-1.517974	-0.037660	-1.000366;	C	-0.204306	-0.453835	-1.333128
C	0.681786	1.623369	-0.388311;	C	0.890332	0.327852	-0.829988
C	-2.570495	-0.999921	-1.079603;	C	-2.386830	-2.182589	-1.762043
C	-1.115319	-2.486869	-2.309370;	C	-0.031826	-1.682497	-2.028131
C	2.143829	-0.420908	-0.519486;	C	3.353101	-0.162621	-1.174828
C	2.097338	-1.449831	0.461868;	C	3.255785	-2.195021	0.726008
C	4.500128	-0.902111	-0.883497;	C	4.450980	-1.923211	0.064983
C	-3.706526	-0.787741	-0.124033;	O	-3.390522	-1.067799	1.182151
O	-4.792195	-0.331922	-0.381220;	C	-2.303960	-1.934273	1.596652
C	0.892268	-1.856495	1.275429;	O	0.765440	-2.969852	1.747520
O	-0.017425	-0.869459	1.489572;	C	-1.156676	-1.206831	2.316368
C	-0.873975	3.560809	0.080903;	H	-2.738195	1.615209	-0.349316
C	1.879651	2.438640	0.084664;	H	-3.191787	-2.910081	-1.820715
H	-0.980579	-3.404197	-2.874804;	H	0.964624	-1.979240	-2.338310
H	3.385329	0.633908	-1.909776;	H	3.198317	-2.989502	1.462250
H	5.428147	-0.680272	-1.402974;	H	5.338926	-2.506361	0.291573
H	-1.923570	-2.526146	0.763613;	H	-2.772815	-2.615779	2.312409
H	-0.805553	-1.837148	3.136164;	H	-1.509285	-0.251232	2.708837
C	-2.287913	4.108655	0.157909;	C	2.104650	2.536288	1.579862
O	2.688666	2.848120	-0.726141;	O	0.083360	4.282469	0.326437
H	-2.882442	3.572721	0.907128;	H	-2.804595	4.006712	-0.803225
H	-2.234204	5.163752	0.430561;	H	2.524767	1.581443	1.924720
H	1.176064	2.710920	2.127562;	H	2.821251	3.333489	1.789208

9.5.1.2 Konformer 2 (mit 6.61% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	-0.636920	2.113070	-0.274087	C	-1.709295	1.276249	-0.515758
C	-1.519142	-0.030686	-1.028263	C	-0.207815	-0.457699	-1.358422
C	0.694379	1.583943	-0.351808	C	0.889673	0.299702	-0.825737
C	-2.581404	-0.980227	-1.121040	C	-2.405704	-2.162278	-1.807056
C	-1.133300	-2.479169	-2.344496	C	-0.043625	-1.685584	-2.055878
C	2.130937	-0.470311	-0.513749	C	3.313284	-0.301039	-1.240998
C	2.097328	-1.433202	0.530731	C	3.254011	-2.175996	0.806591
C	4.459485	-1.039870	-0.943139	C	4.429884	-1.977912	0.087103
C	-3.731568	-0.757899	-0.184238	O	-3.436868	-1.015828	1.130194
O	-4.815944	-0.314506	-0.468567	C	-2.357035	-1.875699	1.578527
C	0.906318	-1.790069	1.390303	O	0.838984	-2.841249	1.998754
O	-0.067684	-0.849053	1.452019	C	-1.210676	-1.136668	2.288573
C	-0.842269	3.520930	0.182579	H	-2.723431	1.618402	-0.338293
C	1.867907	2.334094	0.278579	H	-3.218824	-2.879693	-1.875660
H	-1.003809	-3.398196	-2.908572	H	0.952240	-1.994566	-2.356214
H	3.325815	0.411547	-2.060786	H	3.208598	-2.914825	1.599058
H	5.366822	-0.885819	-1.520698	H	5.315302	-2.559421	0.326902
H	-1.971406	-2.488407	0.762058	H	-2.838857	-2.536793	2.304568
H	-0.872603	-1.741207	3.132272	H	-1.555107	-0.163674	2.644045
O	2.182948	2.080246	1.424077	C	-2.252817	4.054577	0.358693
O	0.122303	4.240426	0.405525	C	2.679338	3.260563	-0.604405
H	-2.802631	3.478117	1.111752	H	-2.820663	3.996119	-0.576932
H	-2.189554	5.095529	0.679393	H	2.071534	3.726161	-1.383302
H	3.473371	2.673828	-1.085276	H	3.147443	4.029689	0.014044

9.5.2 3,4-Diacetyl-13,18-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracosan-2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-12,19-dion **167b**

C	0.564914	2.234034	-0.119387	C	1.643322	1.481329	-0.541633
C	1.469739	0.189324	-1.095173	C	0.145166	-0.309249	-1.279958
C	-0.754510	1.679764	-0.169170	C	-0.955417	0.422909	-0.717751
C	2.577412	-0.656296	-1.420911	C	2.373370	-1.832677	-2.110193

C	1.061417	-2.239327	-2.447264	C	-0.027052	-1.525104	-1.997993
C	-2.301471	-0.231231	-0.699311	C	-3.301369	0.242920	-1.560384
C	-2.582340	-1.361346	0.108201	C	-3.834112	-1.988268	0.004792
C	-4.548541	-0.376048	-1.633978	C	-4.814846	-1.500443	-0.853263
C	3.927339	-0.299036	-0.856121	O	4.657721	0.541141	-1.326684
O	4.303888	-0.939073	0.285339	C	3.465900	-1.915735	0.954312
C	2.375388	-1.279894	1.821520	C	1.328410	-2.304138	2.294959
C	0.021631	-1.666143	2.772673	O	-0.775106	-1.129955	1.679801
C	-1.655278	-1.990782	1.111232	O	-1.738600	-3.159659	1.435783
H	2.649111	1.879506	-0.472935	H	-1.029630	-1.884152	-2.200454
H	-3.090097	1.115908	-2.168005	H	-4.019051	-2.863390	0.618161
H	-5.305629	0.019240	-2.305374	H	-5.780671	-1.994387	-0.909026
H	3.023678	-2.591362	0.218607	H	4.171349	-2.490083	1.560737
H	1.867127	-0.507148	1.242893	H	2.835177	-0.776987	2.681579
H	1.082253	-3.009909	1.492264	H	1.728304	-2.906941	3.121402
H	0.210055	-0.800912	3.414134	H	-0.585679	-2.395930	3.310942
C	0.767390	3.605662	0.445100	C	2.137335	4.254677	0.359987
C	-1.960645	2.456590	0.354958	C	-2.308158	2.281297	1.817112
O	-0.164379	4.196803	0.973018	O	-2.661695	3.072734	-0.424626
H	3.217915	-2.465960	-2.368825	H	0.914060	-3.150819	-3.019163
H	2.496912	4.293658	-0.674275	H	2.878271	3.694094	0.942176
H	2.063122	5.267050	0.760145	H	-1.434006	2.445549	2.452285
H	-2.652662	1.251966	1.980022	H	-3.104481	2.978358	2.087527

9.5.3 3,4-Diacetyl-14,17-dioxatetracyclo[18.4.0.02,7.06,11]tetracosan-2,4,6,8,10,20,22,24-octaen-13,18-dion **167c**

9.5.3.1 Konformer 1 (mit 67.88% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	0.348674	2.211683	0.313177	C	1.400773	1.497363	0.853909
C	1.223846	0.206721	1.407257	C	-0.091589	-0.353837	1.420479
C	-1.151285	0.335524	0.736135	C	-0.944332	1.606241	0.222908

C	2.325734	-0.569890	1.895021	C	2.077903	-1.768733	2.525865
C	0.761589	-2.270158	2.643785	C	-0.293095	-1.606583	2.062109
C	-2.425902	-0.410779	0.476506	C	-3.452275	-0.436091	1.429132
C	-4.616073	-1.175642	1.213350	C	-4.756107	-1.906424	0.035019
C	-3.738355	-1.885001	-0.918940	C	-2.567153	-1.145963	-0.723076
C	-0.304549	-2.013413	-1.585913	O	0.806612	-1.464541	-2.153973
C	1.989929	-2.281841	-2.238409	C	3.222410	-1.448065	-1.940366
O	3.344580	-1.320229	-0.511156	C	3.896407	-0.197321	-0.005907
C	3.738196	-0.174699	1.518427	C	-1.508582	-1.105781	-1.809756
H	2.388865	1.940622	0.858411	H	2.909964	-2.364966	2.892129
H	0.594078	-3.218875	3.145634	H	-1.285808	-2.039864	2.080830
H	-3.328769	0.125931	2.351593	H	-5.403406	-1.180320	1.962163
H	-5.655163	-2.489243	-0.145697	H	-3.855355	-2.451183	-1.839618
H	3.166315	-0.456675	-2.395917	H	4.114067	-1.959050	-2.321611
H	-1.174951	-0.082815	-1.995338	H	-1.956033	-1.451865	-2.751536
C	0.550021	3.596295	-0.209547	C	-2.068850	2.287495	-0.551218
O	4.412350	0.674929	-0.669297	O	-0.326293	-3.095935	-1.047089
H	2.054359	-2.663840	-3.264300	H	1.904125	-3.123616	-1.548255
H	4.447876	-0.890168	1.949651	H	4.032686	0.822160	1.858863
C	-3.060819	3.117400	0.232959	C	1.954773	4.168689	-0.290340
O	-0.411750	4.266136	-0.563089	O	-2.199387	2.058087	-1.739928
H	-2.556402	3.756643	0.961683	H	-3.733435	2.440068	0.775576
H	-3.650527	3.725524	-0.456686	H	2.630505	3.505492	-0.841816
H	2.377409	4.306572	0.712460	H	1.902955	5.138760	-0.787363

9.5.4 Konformer 2 (mit 25.79% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	-0.055757	2.308511	0.293742	C	1.123709	1.774371	0.773640
C	1.197113	0.463947	1.303835	C	-0.007143	-0.309805	1.354486
C	-1.195184	0.196737	0.719274	C	-1.228708	1.490066	0.227861
C	2.423899	-0.120911	1.761332	C	2.393541	-1.351489	2.387598
C	1.185835	-2.068455	2.529840	C	0.020000	-1.582878	1.984365
C	-2.337946	-0.748823	0.493553	C	-3.315402	-0.943140	1.477849

C	-4.353242	-1.857338	1.290321	C	-4.414479	-2.593250	0.108471
C	-3.445075	-2.404565	-0.876939	C	-2.401172	-1.489013	-0.709544
C	-0.045730	-1.951137	-1.604911	O	0.964946	-1.176818	-2.080782
C	2.287995	-1.744522	-2.024928	C	3.309140	-0.625652	-2.137711
O	3.327636	0.178827	-0.939746	C	4.163854	-0.212464	0.053247
C	3.775814	0.454969	1.372838	C	-1.394645	-1.275892	-1.826190
H	2.018148	2.383439	0.756928	H	3.323485	-1.798265	2.730140
H	1.192212	-3.034979	3.025339	H	-0.887406	-2.173139	2.025415
H	-3.252770	-0.373957	2.402080	H	-5.104635	-1.992392	2.063504
H	-5.215221	-3.310328	-0.050440	H	-3.500602	-2.976503	-1.799731
H	3.050447	0.059583	-2.947387	H	4.302075	-1.048986	-2.306906
H	-1.251110	-0.211606	-2.024163	H	-1.794950	-1.712509	-2.750743
O	5.039802	-1.037372	-0.073093	O	0.121767	-3.047168	-1.119173
H	2.411296	-2.441524	-2.863072	H	2.410930	-2.306369	-1.096036
H	4.542203	0.196797	2.106253	H	3.764238	1.541391	1.253928
C	-0.125279	3.722531	-0.178703	C	1.146050	4.550553	-0.269053
C	-2.475825	1.978246	-0.503348	C	-3.581358	2.601012	0.319783
O	-2.590801	1.755972	-1.695068	O	-1.201892	4.218146	-0.484965
H	1.887567	4.069941	-0.917269	H	1.604431	4.681808	0.718333
H	0.889275	5.530286	-0.674908	H	-3.182176	3.279586	1.077522
H	-4.131365	1.799411	0.830034	H	-4.267774	3.135967	-0.340437

9.5.4.1 Konformer 3 (mit 2.59% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	-0.175282	2.054371	-0.637512	C	-1.314556	1.366872	-1.012991
C	-1.284027	0.000152	-1.375603	C	-0.017187	-0.663341	-1.371640
C	1.128856	0.001635	-0.812890	C	1.065508	1.353289	-0.498196
C	-2.461742	-0.740502	-1.727785	C	-2.330093	-2.020374	-2.226966
C	-1.059211	-2.623195	-2.361663	C	0.067752	-1.976939	-1.908646
C	2.351886	-0.805564	-0.497230	C	3.550672	-0.575426	-1.187476
C	4.709423	-1.288968	-0.881949	C	4.684195	-2.243125	0.132022
C	3.496955	-2.481837	0.824529	C	2.319438	-1.786315	0.527270
C	0.351321	-1.059169	2.047131	O	-0.996814	-1.176748	1.944197

C	-1.775222	-0.212477	2.678418	C	-3.227292	-0.365615	2.271175
O	-3.369969	0.097610	0.914321	C	-4.135356	-0.631492	0.066376
C	-3.851548	-0.231728	-1.381921	C	1.049431	-2.170250	1.273318
H	-2.258691	1.894321	-1.039702	H	-3.220060	-2.585064	-2.492227
H	-0.981565	-3.618610	-2.789992	H	1.037301	-2.460308	-1.965067
H	3.569362	0.186188	-1.959196	H	5.625427	-1.091495	-1.431568
H	5.581218	-2.800463	0.387793	H	3.481844	-3.227879	1.615556
H	-3.857070	0.253863	2.919468	H	-3.565060	-1.402052	2.338017
H	1.305721	-2.931201	2.021701	H	0.319570	-2.631687	0.602797
C	-0.245645	3.511917	-0.310168	C	2.340532	2.091862	-0.082811
O	-4.882050	-1.518245	0.408558	O	0.896037	-0.212325	2.719540
H	-1.403888	0.792984	2.464960	H	-1.666719	-0.396151	3.753665
H	-4.607953	-0.711829	-2.005548	H	-3.949566	0.851707	-1.494688
C	-1.537622	4.275169	-0.561270	C	2.676665	2.172358	1.385663
O	0.722958	4.093632	0.157339	O	3.082895	2.493626	-0.959938
H	-2.352458	3.892975	0.065279	H	-1.855524	4.190193	-1.606485
H	-1.365830	5.324862	-0.318038	H	3.547742	2.818265	1.518365
H	2.893896	1.167716	1.766257	H	1.830741	2.555441	1.961386

9.5.5 3,4-Diacetyl-14,19-dioxatetracyclo[20.4.0.02,7.06,11]hexacosan-
2,4,6,8,10,22,24,26-octaen-13,20-dion **167d**

C	0.004508	2.384153	-0.012722	C	-1.068465	1.878044	0.695346
C	-0.983386	0.663561	1.417966	C	0.265637	-0.040105	1.421457
C	1.237831	1.660033	-0.051249	C	1.363905	0.466879	0.643840
C	-2.109222	0.114984	2.116838	C	-1.951163	-1.049180	2.838977
C	-0.708274	-1.719655	2.880213	C	0.370809	-1.241436	2.173623
C	2.635339	-0.330634	0.582381	C	3.595056	-0.171171	1.592493
C	2.868706	-1.258158	-0.455684	C	4.059559	-1.992808	-0.443226
C	4.778052	-0.910089	1.587328	C	5.009597	-1.827554	0.563622
C	1.874702	-1.462608	-1.578475	C	0.756847	-2.443582	-1.251247
O	0.784332	-3.285754	-0.380811	O	-0.272861	-2.282176	-2.120562
C	-3.483228	0.748656	1.988960	C	-4.003988	0.630640	0.557881

O	-4.198679	1.566952	-0.189057	O	-4.180214	-0.664406	0.228931
C	-4.460213	-0.979274	-1.158557	C	-3.189773	-1.436080	-1.872487
C	-2.546564	-2.682874	-1.250205	C	-1.360941	-3.232300	-2.039029
H	-2.005984	2.417851	0.685409	H	-2.802205	-1.471322	3.367215
H	-0.615537	-2.638141	3.452698	H	1.304252	-1.790218	2.168258
H	3.403427	0.539680	2.392486	H	4.243928	-2.706756	-1.242239
H	5.510490	-0.768235	2.377371	H	5.926067	-2.411038	0.545687
H	2.391623	-1.875673	-2.455025	H	1.447901	-0.514261	-1.913441
H	-3.485812	1.809817	2.253016	H	-4.179989	0.232085	2.656873
H	-4.895475	-0.100647	-1.638603	H	-5.204038	-1.780827	-1.119877
H	-2.468979	-0.610663	-1.894251	H	-3.461523	-1.640121	-2.918546
H	-3.293304	-3.488705	-1.189725	H	-2.229021	-2.473917	-0.223175
H	-1.638353	-3.427182	-3.080208	H	-0.989207	-4.152118	-1.582449
C	-0.113417	3.676282	-0.753594	C	-1.453603	4.389003	-0.808527
C	2.391685	2.130045	-0.931982	C	3.423861	3.049084	-0.315979
O	0.866492	4.160679	-1.305417	O	2.514524	1.663035	-2.049898
H	-1.739027	4.752106	0.186588	H	-2.254898	3.726840	-1.153801
H	-1.361024	5.242569	-1.482027	H	4.100071	2.444985	0.303375
H	2.961153	3.807407	0.320168	H	4.003560	3.526719	-1.109042

9.5.6 3,4-Diacetyl-15,18-dioxatetracyclo[20.4.0.02,7.06,11]hexacosa- 2,4,6,8,10,22,24,26-octaen-14,19-dion **167e**

9.5.6.1 Konformer 1 (mit 41.84% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	-0.339270	2.196134	-0.128488	C	0.982088	1.647079	-0.139861
C	-1.304645	1.652205	0.696196	C	-1.029748	0.570165	1.567908
C	0.309066	0.051093	1.591789	C	1.298073	0.586075	0.693881
C	-2.034716	-0.009260	2.414941	C	-1.671673	-1.024973	3.278761
C	-0.350018	-1.515649	3.327946	C	0.618115	-0.999150	2.497094
C	2.669590	-0.031122	0.664771	C	3.625094	0.386927	1.603582
C	4.908288	-0.159273	1.622967	C	5.249883	-1.140009	0.692386
C	4.306723	-1.562067	-0.243560	C	3.012093	-1.026986	-0.278390

C	2.017335	-1.536977	-1.302002	C	1.213771	-2.763013	-0.791975
C	0.031925	-3.078184	-1.683861	O	-0.926170	-2.124772	-1.547977
O	-0.078146	-4.027326	-2.428149	C	-3.492682	0.409846	2.361073
C	-4.348062	-0.435072	1.379142	C	-3.993305	-0.183184	-0.073888
O	-3.480821	-1.280689	-0.661500	O	-4.141515	0.883144	-0.638706
C	-3.032811	-1.139677	-2.026848	C	-2.112892	-2.298055	-2.336248
H	-2.306169	2.057647	0.662593	H	-2.423314	-1.461047	3.933133
H	-0.099767	-2.311140	4.024595	H	1.630377	-1.385454	2.532576
H	3.351188	1.151519	2.326471	H	5.633605	0.182312	2.356412
H	6.247277	-1.571524	0.690399	H	4.578965	-2.319895	-0.974998
H	2.551362	-1.820898	-2.215852	H	1.329966	-0.736898	-1.580342
H	0.830751	-2.556127	0.212394	H	1.848746	-3.651572	-0.745673
H	-3.609423	1.467592	2.108751	H	-3.928544	0.282863	3.358158
H	-5.399690	-0.152132	1.505211	H	-4.245033	-1.498720	1.607466
H	-1.857472	-2.300696	-3.401631	H	-2.579272	-3.258568	-2.096260
C	-0.661131	3.354455	-1.017317	C	2.027175	2.150519	-1.132208
H	-2.520765	-0.182048	-2.143662	H	-3.902866	-1.154198	-2.692718
C	-2.092292	3.852915	-1.110337	C	2.950708	3.261003	-0.680425
O	2.162887	1.575462	-2.196224	O	0.226515	3.899748	-1.660870
H	-2.412115	4.290401	-0.156313	H	-2.790919	3.042894	-1.346268
H	-2.137281	4.622861	-1.882445	H	3.717390	2.831066	-0.022426
H	2.411277	4.030263	-0.122499	H	3.439621	3.702373	-1.551821

9.5.6.2 Konformer 2 (mit 33.02% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	0.428100	-1.965077	-0.651139	C	-0.913814	-1.486909	-0.499168
C	1.373255	-1.689558	0.317727	C	1.054879	-0.977862	1.500051
C	-0.305503	-0.562679	1.686595	C	-1.267827	-0.776036	0.637522
C	2.038066	-0.664600	2.498064	C	1.628276	-0.043178	3.662395
C	0.279196	0.309912	3.875900	C	-0.665922	0.072708	2.904406
C	-2.642689	-0.189072	0.786967	C	-3.711770	-1.013245	1.165136
C	-5.001938	-0.503407	1.312693	C	-5.233094	0.852819	1.089261
C	-4.171834	1.684057	0.731630	C	-2.870034	1.191341	0.577050

C	-1.753843	2.141510	0.184554	C	-1.598272	2.296265	-1.350000
C	-0.324885	3.017477	-1.730764	O	0.771133	2.296926	-1.357383
O	-0.244216	4.082854	-2.301965	C	3.520068	-0.914294	2.292867
C	4.247568	0.270874	1.603651	C	3.955079	0.373322	0.118126
O	3.372156	1.543841	-0.203967	O	4.224755	-0.497018	-0.687410
C	3.086636	1.764067	-1.604080	C	2.042540	2.849600	-1.730335
H	2.392546	-2.012768	0.158471	H	2.364051	0.186231	4.430009
H	-0.009064	0.784140	4.810090	H	-1.697363	0.366040	3.062704
H	-3.521705	-2.066097	1.357133	H	-5.815679	-1.160843	1.606425
H	-6.232020	1.265718	1.201455	H	-4.352303	2.744752	0.570390
H	-0.803081	1.798043	0.596446	H	-1.951364	3.127379	0.623324
H	-2.434897	2.861305	-1.768792	H	-1.590188	1.303682	-1.814837
H	3.716202	-1.827581	1.723625	H	3.987338	-1.056368	3.273324
H	5.329056	0.111799	1.693662	H	3.996220	1.211302	2.099935
H	1.997965	3.202761	-2.765357	H	2.278790	3.706932	-1.090935
C	0.807571	-2.706282	-1.891314	C	-1.943042	-1.694535	-1.606341
H	2.743964	0.832633	-2.058762	H	4.013904	2.074100	-2.099051
C	-2.685310	-3.015829	-1.649677	O	-2.238844	-0.772530	-2.344925
C	2.237433	-3.181685	-2.075738	O	-0.032112	-2.927394	-2.755555
H	-3.587641	-2.919280	-1.031937	H	-2.086903	-3.844099	-1.263570
H	-2.991101	-3.223397	-2.677342	H	2.511054	-3.906652	-1.299443
H	2.949900	-2.351695	-2.009952	H	2.316011	-3.659690	-3.053606

9.5.6.3 Konformer 3 (mit 8.99% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	0.024111	2.232582	-0.062387	C	1.272837	1.533219	-0.072426
C	-1.017136	1.776232	0.720760	C	-0.885150	0.649137	1.569508
C	0.375409	-0.040224	1.576660	C	1.433322	0.394589	0.700835
C	-1.955288	0.185849	2.408126	C	-1.729225	-0.893538	3.241296
C	-0.488032	-1.561767	3.263631	C	0.538785	-1.154867	2.442346
C	2.696944	-0.418014	0.628204	C	3.681287	-0.241924	1.611943
C	4.859528	-0.988790	1.600789	C	5.061927	-1.931786	0.594554
C	4.088733	-2.113026	-0.387894	C	2.898846	-1.373404	-0.397164

C	1.880012	-1.602982	-1.497912	C	0.693515	-2.488854	-1.065266
C	-0.495675	-2.345089	-1.992292	O	-1.634220	-2.778591	-1.382810
O	-0.471697	-1.897692	-3.117534	C	-3.343844	0.800146	2.385605
C	-4.342444	0.023137	1.491833	C	-3.984598	0.085250	0.018051
O	-3.841890	-1.147293	-0.506639	O	-3.843698	1.114328	-0.612323
C	-3.449933	-1.233742	-1.893911	C	-2.855568	-2.610503	-2.122748
H	-1.967844	2.288057	0.672750	H	-2.529946	-1.240434	3.890989
H	-0.346128	-2.406905	3.931716	H	1.487369	-1.678817	2.456589
H	3.513438	0.491893	2.396705	H	5.610397	-0.831498	2.370361
H	5.975371	-2.520062	0.568584	H	4.255931	-2.840838	-1.178735
H	2.375424	-2.065215	-2.357801	H	1.507068	-0.641610	-1.858103
H	0.353696	-2.251513	-0.053754	H	0.981922	-3.548830	-1.040114
H	-3.326092	1.845794	2.070067	H	-3.747551	0.793144	3.404513
H	-5.336207	0.475261	1.601506	H	-4.406390	-1.020466	1.809347
H	-2.667695	-2.750372	-3.190418	H	-3.527424	-3.389473	-1.755100
C	-0.141516	3.454161	-0.908351	C	2.410418	1.983630	-0.985867
H	-2.732997	-0.443630	-2.124754	H	-4.335971	-1.092802	-2.523994
C	-1.521560	4.065177	-1.076270	C	3.431656	2.935747	-0.400140
O	2.530408	1.495142	-2.093350	O	0.830160	3.959144	-1.455259
H	-1.864435	4.510327	-0.133777	H	-2.263898	3.316455	-1.372687
H	-1.459020	4.850640	-1.831328	H	4.091109	2.372677	0.273408
H	2.952782	3.731841	0.175402	H	4.030420	3.363986	-1.207135

9.5.6.4 Konformer 4 (mit 6.20% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	0.746362	2.426706	-0.335173	C	1.740824	1.405359	-0.205180
C	-0.440256	2.321549	0.366633	C	-0.697357	1.253233	1.259279
C	0.337768	0.279926	1.456615	C	1.536741	0.346482	0.665803
C	-1.947643	1.117409	1.952660	C	-2.097156	0.088299	2.861162
C	-1.053374	-0.829895	3.109737	C	0.131237	-0.749141	2.415101
C	2.547219	-0.762033	0.773523	C	3.531612	-0.694772	1.770925
C	4.488087	-1.699984	1.912823	C	4.466598	-2.792897	1.047245
C	3.489939	-2.869051	0.055088	C	2.517657	-1.872130	-0.102072

C	1.460481	-2.022247	-1.179072	C	0.195655	-2.744293	-0.656899
C	-0.920334	-2.740937	-1.681314	O	-2.096315	-2.367937	-1.113830
O	-0.806824	-3.022907	-2.853944	C	-3.129301	2.019394	1.654054
C	-3.786662	1.733960	0.283334	C	-4.308994	0.310768	0.191518
O	-3.990905	-0.241616	-1.001236	O	-4.932319	-0.253376	1.064487
C	-4.351541	-1.620010	-1.221571	C	-3.230762	-2.284223	-1.991648
H	-1.194906	3.088505	0.241225	H	-3.045298	-0.029749	3.377269
H	-1.200091	-1.618840	3.842329	H	0.918874	-1.473016	2.591409
H	3.541882	0.160601	2.442111	H	5.243920	-1.625691	2.689925
H	5.209032	-3.581136	1.139410	H	3.481108	-3.718510	-0.624433
H	1.865672	-2.591845	-2.021054	H	1.194166	-1.040229	-1.577707
H	-0.168829	-2.290193	0.266031	H	0.438672	-3.791121	-0.430652
H	-2.842645	3.077762	1.685195	H	-3.886573	1.876739	2.430199
H	-3.095486	1.913952	-0.543071	H	-4.643371	2.407998	0.151402
H	-2.962619	-1.715305	-2.886243	H	-3.533391	-3.290163	-2.305570
C	1.007420	3.592650	-1.231219	C	2.977177	1.401640	-1.101314
H	-5.275875	-1.646268	-1.809877	H	-4.528844	-2.105881	-0.260065
C	-0.088391	4.618601	-1.473215	O	2.099701	3.730387	-1.765562
C	4.238330	2.055819	-0.580166	O	2.942721	0.782648	-2.148191
H	-0.375474	5.120659	-0.541764	H	-0.987903	4.149744	-1.888254
H	0.288805	5.362092	-2.177084	H	4.719519	1.371172	0.130293
H	4.021810	2.992973	-0.061607	H	4.921349	2.237065	-1.413151

9.5.6.5 Konformer 5 (mit 2.66% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	-0.155987	2.322408	-0.147174	C	1.139085	1.713524	-0.121095
C	-1.174682	1.812732	0.634531	C	-0.981989	0.708514	1.500673
C	0.320656	0.105928	1.536708	C	1.361512	0.603061	0.677628
C	-2.030203	0.188176	2.333688	C	-1.741446	-0.853303	3.194991
C	-0.453354	-1.424797	3.257650	C	0.554223	-0.964965	2.440208
C	2.677366	-0.122453	0.632659	C	3.732352	0.300890	1.453739
C	4.958248	-0.362314	1.448703	C	5.145609	-1.460653	0.609210
C	4.108255	-1.878905	-0.222252	C	2.866498	-1.228284	-0.228580

C	1.774920	-1.715122	-1.164033	C	0.997160	-2.943113	-0.625621
C	-0.212414	-3.273046	-1.476193	O	-1.109112	-2.252938	-1.443014
O	-0.389107	-4.289629	-2.110164	C	-3.456090	0.706238	2.276529
C	-4.375503	-0.118969	1.339529	C	-3.981386	-0.000927	-0.120355
O	-3.629419	-1.196080	-0.636524	O	-3.975346	1.038323	-0.749670
C	-3.171946	-1.211323	-2.004358	C	-2.316397	-2.442492	-2.197952
H	-2.154624	2.264257	0.572028	H	-2.525411	-1.241662	3.841553
H	-0.259061	-2.232780	3.957783	H	1.544426	-1.403334	2.494127
H	3.586270	1.171050	2.086397	H	5.764422	-0.015141	2.088919
H	6.099043	-1.981862	0.591268	H	4.263579	-2.722354	-0.892051
H	2.219810	-1.983846	-2.130386	H	1.060331	-0.911756	-1.354717
H	0.646522	-2.732579	0.390332	H	1.635988	-3.829294	-0.594765
H	-3.499837	1.756957	1.979173	H	-3.889328	0.653543	3.281611
H	-5.399104	0.264473	1.428698	H	-4.374583	-1.170328	1.637295
H	-2.075796	-2.570700	-3.259167	H	-2.828107	-3.346530	-1.854502
C	-0.404711	3.482488	-1.055810	C	2.311432	2.315049	-0.893758
H	-2.613421	-0.295945	-2.211540	H	-4.042049	-1.247624	-2.669757
C	-1.773722	4.139964	-1.073045	C	2.541478	1.865568	-2.321716
O	3.090219	3.037799	-0.302543	O	0.485178	3.891722	-1.790593
H	-2.015286	4.565408	-0.091688	H	-2.560868	3.418473	-1.320597
H	-1.761027	4.939185	-1.815918	H	1.603013	1.717454	-2.861303
H	3.085505	0.911910	-2.301882	H	3.156520	2.606194	-2.837865

9.5.6.6 Konformer6 (mit 2.14% Anteil an der Gesamtkonformation)

C	0.338814	2.368509	-0.457528	C	1.434686	1.474334	-0.228786
C	-0.825401	2.228948	0.274257	C	-0.970480	1.245098	1.280432
C	0.162542	0.418859	1.578813	C	1.347165	0.512922	0.768460
C	-2.204194	1.051270	1.988452	C	-2.244826	0.121985	3.009107
C	-1.104228	-0.632021	3.363757	C	0.069398	-0.499463	2.659045
C	2.480958	-0.445075	1.005422	C	3.631358	0.015355	1.662989
C	4.723191	-0.822222	1.890717	C	4.670488	-2.146920	1.461666
C	3.521988	-2.620441	0.828329	C	2.413254	-1.797167	0.593125

C	1.182429	-2.385297	-0.071166	C	1.150858	-2.224621	-1.608056
C	-0.159971	-2.659749	-2.231204	O	-1.226819	-2.202509	-1.519556
O	-0.281174	-3.313245	-3.243951	C	-3.479669	1.770457	1.591838
C	-4.054469	1.319525	0.224045	C	-4.228091	-0.187122	0.161860
O	-3.547022	-0.708738	-0.881265	O	-4.872842	-0.845268	0.949805
C	-3.553511	-2.144481	-1.004705	C	-2.523521	-2.528358	-2.042776
H	-1.655238	2.895262	0.074529	H	-3.178161	-0.043909	3.539538
H	-1.165878	-1.337227	4.188051	H	0.933678	-1.101304	2.916759
H	3.660932	1.045251	2.009050	H	5.602332	-0.441749	2.403538
H	5.512348	-2.813374	1.628912	H	3.476167	-3.659850	0.510580
H	0.279881	-1.931229	0.339828	H	1.131389	-3.453758	0.173576
H	1.943178	-2.806821	-2.086373	H	1.327728	-1.175064	-1.876851
H	-3.334146	2.857786	1.559401	H	-4.237014	1.579199	2.357527
H	-3.417441	1.637235	-0.603590	H	-5.041151	1.778858	0.088792
H	-2.685298	-1.990491	-2.982682	H	-2.581587	-3.601371	-2.252864
C	2.656500	1.497350	-1.144225	H	-4.549429	-2.478618	-1.316723
H	-3.329476	-2.592461	-0.032965	C	0.451216	3.411231	-1.519192
C	-0.716518	4.347600	-1.787219	O	1.477686	3.517078	-2.177826
C	3.783303	2.463668	-0.838788	O	2.747558	0.666553	-2.029888
H	-0.989863	4.915453	-0.890485	H	-1.603466	3.790305	-2.110593
H	-0.423546	5.040863	-2.577171	H	4.512324	1.947827	-0.201406
H	3.435404	3.358605	-0.317715	H	4.277613	2.744571	-1.771235

9.5.7 3,4-Diacetyl-15,20-dioxatetracyclo[22.4.0.02,7.06,11]octacosan-
2,4,6,8,10,24,26,28-octaen-14,21-dion **167f**

C	-5.453086	0.206411	-1.361406	C	-4.410182	1.130377	-1.328994
C	-3.104817	0.759040	-0.978521	C	-5.200711	-1.128974	-1.049489
C	-3.908014	-1.518381	-0.701318	C	-2.855682	-0.591398	-0.648452
C	-1.483626	-1.075929	-0.270832	C	-1.145130	-1.284243	1.057332
C	0.171093	-1.738439	1.393940	C	1.101059	-1.966849	0.398514
C	0.797142	-1.782696	-0.973175	C	-0.528991	-1.348742	-1.313668
C	-0.868010	-1.193002	-2.683587	C	1.759004	-2.019231	-2.013064

C	1.368212	-1.850401	-3.328613	C	0.061447	-1.442549	-3.666970
C	-2.017270	1.816026	-0.960052	C	-2.020520	2.659836	0.337051
C	-0.940227	3.718805	0.347076	O	-1.113963	4.906687	0.515993
O	0.289516	3.177986	0.137393	C	1.387470	4.112817	0.107787
C	2.665712	3.337057	-0.174735	C	3.054438	2.357644	0.940374
C	4.381187	1.646917	0.697134	O	4.319641	0.822244	-0.497624
C	4.176874	-0.506177	-0.333144	O	4.102847	-1.060851	0.746954
C	4.185068	-1.234891	-1.664816	C	3.198309	-2.423569	-1.740043
H	-6.454148	0.526808	-1.637461	H	-4.607188	2.169540	-1.584358
H	-5.999776	-1.864553	-1.083077	H	-3.700478	-2.561140	-0.475075
H	2.102103	-2.265329	0.676386	H	-1.871491	-0.880100	-2.947890
H	2.085170	-2.041480	-4.124223	H	-0.210358	-1.328891	-4.712919
H	-2.158837	2.483895	-1.819834	H	-1.033086	1.358277	-1.074990
H	-1.883105	1.993291	1.196676	H	-2.976261	3.174960	0.464349
H	1.433464	4.638355	1.068564	H	1.194962	4.862384	-0.666893
H	3.471624	4.071512	-0.316397	H	2.559593	2.798969	-1.123925
H	2.263175	1.612829	1.081505	H	3.146709	2.901018	1.891887
H	4.655310	1.014695	1.543374	H	5.185040	2.362848	0.499550
H	5.207357	-1.619133	-1.787265	H	4.009445	-0.522908	-2.475276
H	3.527571	-3.068572	-2.562000	H	3.294407	-3.017702	-0.827524
C	0.538188	-1.918687	2.831043	C	1.936449	-2.380840	3.198087
C	-2.167040	-0.979015	2.148321	C	-2.958020	-2.137727	2.723522
O	-0.287477	-1.695019	3.708124	O	-2.422127	0.174833	2.441732
H	2.703492	-1.720801	2.779255	H	2.128750	-3.386943	2.805844
H	2.015972	-2.400853	4.286325	H	-3.276645	-1.888363	3.737916
H	-2.389920	-3.070725	2.728708	H	-3.852290	-2.278068	2.102388

9.5.8 3,4-Diacetyl-15,21-dioxatetracyclo[23.4.0.02,7.06,11]nonacosa- 2,4,6,8,10,25,27,29-octaen-14,22-dion **167g**

C	-0.063093	-1.954586	-1.178977	C	-0.907447	-2.062342	-0.090566
C	-0.516784	-1.652561	1.208079	C	0.802126	-1.105660	1.372260
C	1.676597	-0.991630	0.234776	C	1.252180	-1.412782	-1.015805

C	-1.382879	-1.778393	2.346467	C	-0.922164	-1.358376	3.580752
C	0.365396	-0.807300	3.743230	C	1.212971	-0.686404	2.665876
C	3.075314	-0.477914	0.445092	C	4.040417	-1.384248	0.915290
C	3.444979	0.863654	0.206413	C	4.774292	1.241065	0.447564
C	5.356680	-0.989564	1.147798	C	5.724931	0.334870	0.912262
C	-2.788389	-2.353210	2.268866	C	-3.906943	-1.295219	2.150512
C	-4.193927	-0.825251	0.735350	O	-4.093165	-1.515492	-0.261258
O	-4.653088	0.438922	0.735029	C	2.463972	1.907996	-0.285380
C	1.776846	2.682280	0.869088	C	0.863479	3.763029	0.328245
O	1.067115	4.956821	0.384538	O	-0.216055	3.217802	-0.279987
C	-5.129096	0.979427	-0.525717	C	-4.009978	1.551209	-1.389412
C	-3.127503	2.586782	-0.681599	C	-2.170643	3.296484	-1.649507
C	-1.106520	4.133355	-0.954638	C	-0.506625	-2.405777	-2.533052
H	-1.907308	-2.447591	-0.236822	C	2.186773	-1.240806	-2.210175
H	-1.566475	-1.462218	4.451195	H	0.691127	-0.487568	4.729366
H	2.207158	-0.275731	2.798325	H	3.744317	-2.413932	1.100280
H	5.066120	2.271263	0.255013	H	6.085726	-1.710958	1.506740
H	6.747584	0.660366	1.083401	H	-2.966351	-2.913872	3.193105
H	-2.895455	-3.071631	1.452296	H	-3.707439	-0.429432	2.787764
H	-4.850554	-1.733935	2.505428	H	1.706360	1.450147	-0.923246
H	3.004532	2.627191	-0.912200	H	2.521087	3.166449	1.507070
H	1.190745	1.987737	1.480750	H	-5.828555	1.762725	-0.220884
H	-5.672005	0.194375	-1.058866	H	-4.493109	2.006162	-2.266871
H	-3.389198	0.730510	-1.766698	H	-2.547015	2.092841	0.105222
H	-3.758323	3.335617	-0.180170	H	-2.739322	3.954092	-2.321363
H	-1.664142	2.560008	-2.287094	H	-1.535530	4.823286	-0.218830
H	-0.526047	4.726982	-1.667923	C	-1.912943	-2.946104	-2.723809
C	3.074665	-2.411201	-2.577228	O	0.265844	-2.353863	-3.482233
O	2.287298	-0.151645	-2.743582	H	-2.675875	-2.256224	-2.348654
H	-2.039178	-3.889691	-2.178576	H	-2.066516	-3.130062	-3.788548
H	3.482173	-2.256717	-3.578835	H	2.533992	-3.359820	-2.534213
H	3.903786	-2.455679	-1.858540				

9.5.9 3,4-Diacetyl-15,22-dioxatetracyclo[24.4.0.02,7.06,11]triaconta-
2,4,6,8,10,26,28,30-octaen-14,23-dion **167h**

C	0.438826	-2.626944	-0.336801	C	1.586849	-2.332605	-1.049258
C	0.073594	-1.921396	0.835035	C	0.933665	-0.857437	1.271763
C	2.449978	-1.280958	-0.605585	C	2.126948	-0.551764	0.529085
C	-1.107484	-2.244113	1.586940	C	-1.404326	-1.500119	2.712503
C	-0.568726	-0.443375	3.135466	C	0.576420	-0.130275	2.439501
C	3.053900	0.518407	1.037986	C	3.954708	0.170585	2.059107
C	3.052806	1.837288	0.534651	C	3.971227	2.753111	1.070268
C	4.855748	1.096975	2.580176	C	4.864689	2.398510	2.078325
C	-2.029980	-3.377993	1.178110	C	-3.044919	-3.012807	0.077707
C	-4.174485	-2.131701	0.586134	O	-4.504032	-2.021475	1.749149
O	-4.794831	-1.512448	-0.439806	C	2.082763	2.313243	-0.528837
C	0.825421	2.949595	0.086184	C	-0.133867	3.488461	-0.957264
O	0.029241	3.443688	-2.157172	O	-1.221876	4.038982	-0.361697
C	-2.257291	4.539828	-1.241640	C	-3.199985	3.422338	-1.681056
C	-3.930704	2.739789	-0.517003	C	-4.659599	1.457788	-0.935466
C	-5.388155	0.773599	0.229064	C	-5.894849	-0.626980	-0.102315
H	-0.201487	-3.428351	-0.684263	C	1.954810	-3.120149	-2.264272
C	3.695181	-0.898285	-1.403028	H	-2.304583	-1.730182	3.273654
H	-0.832432	0.120605	4.026151	H	1.220235	0.672371	2.780837
H	3.942472	-0.846347	2.443552	H	3.984495	3.767024	0.675954
H	5.545941	0.802357	3.366030	H	5.565937	3.132650	2.466174
H	-2.592036	-3.707905	2.056461	H	-1.445731	-4.241577	0.841555
H	-2.570015	-2.518134	-0.775512	H	-3.510890	-3.927032	-0.316153
H	1.801883	1.495433	-1.194855	H	2.578334	3.054796	-1.164203
H	1.089383	3.773192	0.762426	H	0.277773	2.227716	0.704900
H	-1.787236	5.017222	-2.104836	H	-2.778486	5.294372	-0.645151
H	-2.615517	2.686091	-2.246243	H	-3.926682	3.849155	-2.386787
H	-4.642316	3.446354	-0.064278	H	-3.202497	2.494347	0.266740
H	-3.929172	0.757829	-1.361473	H	-5.377937	1.678169	-1.738986
H	-6.250037	1.378239	0.544864	H	-4.725711	0.701125	1.100627
H	-6.447078	-1.057272	0.736171	H	-6.524872	-0.627377	-0.996214

C	4.997496	-1.582124	-1.043992	C	0.974443	-4.136059	-2.829449
O	3.040225	-2.955647	-2.804572	O	3.631578	0.008341	-2.211042
H	4.857049	-2.652538	-0.874282	H	5.384671	-1.135260	-0.119028
H	5.722149	-1.421548	-1.845476	H	0.014430	-3.667730	-3.074553
H	0.777206	-4.940965	-2.111516	H	1.409702	-4.564949	-3.733406

9.5.10 Berechnete Strukturen der Moleküle der isodesmischen Reaktionen

9.5.10.1 Essigsäuremethylester Fa

C	1.803576	-0.520791	0.000004	C	0.457266	0.167655	-0.000014
O	0.291352	1.367659	0.000002	O	-0.558109	-0.726761	-0.000003
C	-1.875922	-0.154738	0.000004	H	1.707637	-1.607553	0.000014
H	2.367013	-0.198898	-0.881505	H	2.367001	-0.198881	0.881515
H	-2.563057	-1.001525	0.000010	H	-2.027019	0.463459	0.889132
H	-2.027030	0.463455	-0.889127				

9.5.10.2 Essigsäureethylester Fb

C	2.146533	-0.885021	0.000007	C	1.033699	0.139945	-0.000019
O	1.200586	1.340374	0.000007	O	-0.183652	-0.447926	-0.000010
C	-1.315983	0.451450	-0.000001	H	1.762795	-1.906359	0.000015
H	2.775727	-0.726026	-0.881467	H	2.775708	-0.726006	0.881492
C	-2.573459	-0.397634	0.000006	H	-1.254093	1.096263	0.882725
H	-1.254105	1.096266	-0.882726	H	-3.458212	0.248475	0.000013
H	-2.614022	-1.037315	-0.887551	H	-2.614010	-1.037318	0.887562

9.5.10.3 Essigsäurepropylester Fc

C	1.500672	-0.302314	-0.034714	O	2.145860	-1.315755	-0.150906
C	2.103992	1.029713	0.370347	O	0.161895	-0.348389	-0.277200

C	-0.674955	0.815785	-0.163531	C	-2.106624	0.386108	-0.459087
H	1.931094	1.797145	-0.392202	H	1.669569	1.394908	1.307710
H	3.176686	0.888754	0.503299	H	-0.601156	1.234541	0.848960
H	-0.347475	1.581687	-0.878031	H	-2.728549	1.291358	-0.468613
H	-2.140187	-0.031539	-1.472811	C	-2.659338	-0.627220	0.547282
H	-3.685246	-0.911942	0.290607	H	-2.047050	-1.533611	0.561897
H	-2.672199	-0.210584	1.562251				

9.5.10.4 Ga

C	-0.682983	1.985648	-0.053991	C	-1.782192	1.149520	-0.086419
C	-1.656865	-0.242469	-0.322603	C	-0.337566	-0.768747	-0.532118
C	0.632297	1.464085	-0.256235	C	0.802422	0.107820	-0.479041
C	-2.782481	-1.142085	-0.376958	C	-2.572243	-2.486196	-0.643236
C	-1.277848	-2.990709	-0.864154	C	-0.187333	-2.153458	-0.812223
C	2.170314	-0.456473	-0.741138	C	2.746533	-0.200737	-1.994815
C	2.883013	-1.276470	0.166661	C	4.116377	-1.828318	-0.212976
C	3.982553	-0.737147	-2.352202	C	4.669381	-1.561335	-1.460738
C	-4.185350	-0.674584	-0.147706	O	-5.088352	-1.662722	-0.356397
O	-4.533921	0.442743	0.191224	C	-6.459494	-1.297654	-0.139344
C	2.431139	-1.630899	1.550022	O	2.838131	-2.596662	2.166218
O	1.555246	-0.746240	2.070989	C	1.093670	-1.046948	3.398714
C	-0.860418	3.445755	0.225542	H	-2.773241	1.546354	0.072196
C	1.850818	2.383842	-0.291939	H	-3.421902	-3.155926	-0.684240
H	-1.143676	-4.046776	-1.079205	H	0.803542	-2.553207	-0.994050
H	2.213980	0.441465	-2.687781	H	4.627704	-2.467092	0.499215
H	4.403037	-0.511877	-3.328317	H	5.629881	-1.989520	-1.732793
H	-7.035409	-2.199786	-0.347485	H	-6.753478	-0.489072	-0.813606
H	1.932244	-1.068731	4.099410	H	0.399514	-0.245529	3.652073
C	-2.260173	4.032022	0.284391	C	2.606775	2.581641	1.003262
O	2.232949	2.825838	-1.358904	O	0.114572	4.161192	0.412103
H	-2.845014	3.583835	1.095855	H	-2.806452	3.848767	-0.647570
H	-2.174946	5.106668	0.453426	H	3.045365	1.626215	1.316479

H	1.932472	2.914728	1.796522	H	3.399603	3.317864	0.852376
H	-6.612896	-0.972133	0.892937	H	0.588602	-2.016068	3.418172

9.5.10.5 Gb

C	-0.630919	2.141553	0.123274	C	-1.647872	1.397376	-0.443799
C	-1.399435	0.165174	-1.094897	C	-0.047775	-0.312481	-1.153907
C	1.009673	0.477218	-0.581885	C	0.721359	1.680112	0.046354
C	-2.453106	-0.610737	-1.682292	C	-2.148716	-1.818583	-2.275413
C	-0.821858	-2.300789	-2.312587	C	0.207955	-1.567580	-1.770014
C	2.432960	0.017202	-0.740407	C	3.087811	0.313411	-1.946674
C	4.407368	-0.076299	-2.170085	C	5.091849	-0.778593	-1.178824
C	4.447772	-1.081786	0.018801	C	3.123280	-0.697017	0.259841
C	1.747488	-2.401075	1.536492	O	1.062153	-2.593122	2.686507
C	0.355216	-3.839405	2.779092	C	-5.501863	-1.674714	1.286669
O	-4.916979	-1.475266	-0.012884	C	-4.544524	-0.212177	-0.293741
C	-3.894589	-0.124615	-1.669671	C	2.474938	-1.065239	1.574074
H	-2.668020	1.748938	-0.360900	H	-2.944127	-2.412021	-2.718892
H	-0.615984	-3.262793	-2.773301	H	1.218466	-1.956708	-1.783433
H	2.546177	0.857560	-2.716282	H	4.894634	0.169135	-3.109813
H	6.121491	-1.088522	-1.335379	H	4.981942	-1.630611	0.790726
H	-6.409982	-1.075906	1.393462	H	-5.733763	-2.738447	1.341221
H	1.787558	-0.287188	1.916331	H	3.236235	-1.140750	2.360975
C	-0.929170	3.429534	0.818928	C	1.855899	2.460122	0.703585
O	-4.703117	0.720598	0.466983	O	1.773152	-3.210209	0.634311
H	-0.131194	-3.828048	3.755152	H	1.047348	-4.682811	2.705169
H	-4.478667	-0.736553	-2.363004	H	-3.967327	0.917279	-1.994423
C	2.530922	3.543821	-0.109574	C	-2.370604	3.884556	0.968891
O	-0.017033	4.118109	1.259038	O	2.267846	2.110201	1.794750
H	1.809016	4.135342	-0.677658	H	3.217219	3.064087	-0.819964
H	3.106379	4.191312	0.555806	H	-2.997753	3.112062	1.426435
H	-2.807241	4.116041	-0.010380	H	-2.383666	4.785679	1.584226
H	-0.386919	-3.920426	1.980155	H	-4.794356	-1.393078	2.070733

9.5.10.6 Gc

C	3.239677	1.888190	-0.089466	C	3.705164	2.917493	-1.092171
C	-0.290677	-2.919550	-1.841049	C	0.867372	-2.224262	-1.578938
C	0.807761	-0.890772	-1.092359	C	-0.472068	-0.282319	-0.874586
C	-1.552759	-2.325129	-1.622858	C	-1.667485	-1.036322	-1.135368
C	1.990665	-0.129676	-0.824386	C	1.924574	1.171255	-0.362606
C	0.647630	1.767558	-0.128270	C	-0.503536	1.054605	-0.407901
C	-3.029629	-0.448378	-0.958765	C	-3.855187	-0.355885	-2.090870
C	-3.528637	0.049693	0.266910	C	-4.793896	0.650079	0.318562
C	-5.127491	0.210113	-2.023363	C	-5.598614	0.723169	-0.814834
C	3.337751	-0.731235	-1.171209	O	3.917729	-0.427561	-2.189072
O	3.857027	-1.666674	-0.351847	C	3.374402	-1.805174	1.010502
C	4.341381	-2.728846	1.727794	C	-0.728337	-2.665261	2.966848
C	-1.338437	-1.277001	2.951208	O	-2.116650	-1.160925	1.734026
C	-2.782380	-0.006242	1.565461	O	-2.808693	0.886627	2.392927
H	1.832885	-2.691016	-1.746936	H	-1.464795	1.526637	-0.252469
H	3.348271	-0.814406	1.471095	H	2.362557	-2.226827	0.994449
H	5.347925	-2.300504	1.733498	H	4.383396	-3.708482	1.240875
H	-1.506580	-3.435045	2.969002	H	-0.117008	-2.790412	3.867060
H	-0.577304	-0.490112	2.951378	H	-1.998002	-1.103513	3.806602
H	-0.238820	-3.938131	-2.215178	H	-2.453896	-2.898518	-1.819862
C	0.578413	3.128285	0.488243	C	-0.774211	3.768019	0.740470
O	3.951869	1.482522	0.813587	O	1.610311	3.703629	0.808855
H	2.887964	3.539986	-1.461838	H	4.130486	2.366081	-1.941728
H	4.482770	3.540323	-0.644730	H	-1.385979	3.149472	1.408293
H	-1.333252	3.893684	-0.194563	H	-0.612717	4.745680	1.197314
H	-3.475126	-0.717407	-3.041986	H	-5.136127	1.047977	1.268503
H	-5.741105	0.263315	-2.918478	H	-6.582971	1.178287	-0.755085
H	4.018148	-2.870150	2.765117	H	-0.092141	-2.822302	2.089860

9.5.10.7 Gd

C	-0.357371	2.380425	0.039521	C	-1.339923	1.699449	0.733459
C	-1.082212	0.468394	1.383270	C	0.253890	-0.050606	1.349827
C	0.965210	1.840174	-0.036521	C	1.267781	0.653381	0.614430
C	-2.115512	-0.269800	2.049331	C	-1.792601	-1.445447	2.693576
C	-0.468445	-1.938840	2.695220	C	0.531652	-1.268061	2.029811
C	2.656658	0.082824	0.561351	C	3.573792	0.437306	1.562495
C	3.051436	-0.812992	-0.452844	C	4.354077	-1.324649	-0.430036
C	4.869179	-0.078408	1.568713	C	5.259983	-0.965406	0.565981
C	2.099917	-1.239746	-1.548559	C	1.391489	-2.555881	-1.249192
O	1.812873	-3.431112	-0.523496	O	0.236974	-2.646771	-1.949052
C	-3.554535	0.210498	2.023201	C	-4.160596	0.255574	0.621829
O	-4.626371	1.252845	0.108340	O	-4.114460	-0.951932	0.028823
C	-4.614794	-1.031634	-1.332713	C	-3.557461	-0.604309	-2.339492
C	-1.367774	-3.942104	-0.602704	C	-0.485400	-3.898785	-1.841465
H	-2.340278	2.111705	0.765810	H	-2.571515	-2.010252	3.199416
H	-0.245076	-2.867364	3.213233	H	1.536109	-1.673922	2.004262
H	3.258889	1.123148	2.344986	H	4.659191	-2.017728	-1.209718
H	5.565466	0.211039	2.351119	H	6.265894	-1.376236	0.557923
H	2.658836	-1.398952	-2.480652	H	1.365690	-0.464929	-1.774298
H	-3.661955	1.215257	2.443043	H	-4.165004	-0.467407	2.629973
H	-5.513271	-0.414895	-1.411253	H	-4.884450	-2.083419	-1.452771
H	-3.321315	0.457096	-2.226035	H	-3.933042	-0.763436	-3.356865
H	-1.958544	-4.866085	-0.604821	H	-0.757176	-3.924461	0.303165
H	-1.077841	-3.943129	-2.759081	H	0.235834	-4.720144	-1.837076
C	-0.667843	3.668042	-0.652584	C	-2.077372	4.231573	-0.594004
C	2.033814	2.488465	-0.912229	C	2.901033	3.568777	-0.303099
O	0.210821	4.270002	-1.256511	O	2.238263	2.032098	-2.022117
H	-2.348491	4.494330	0.435793	H	-2.822175	3.510805	-0.948760
H	-2.112960	5.130582	-1.211463	H	3.674672	3.085566	0.308333
H	2.325472	4.240044	0.338576	H	3.386299	4.136432	-1.100268
H	-2.635582	-1.182126	-2.217690	H	-2.056894	-3.091856	-0.572219

9.5.10.8 Ge

C	0.783611	-2.067873	-0.769143	C	-0.598729	-1.757312	-0.566425
C	1.727286	-1.646096	0.147561	C	1.378818	-0.907370	1.304898
C	-0.009611	-0.603794	1.513964	C	-0.988684	-1.030187	0.547754
C	2.357741	-0.469253	2.260429	C	1.932706	0.220159	3.379609
C	0.570030	0.516964	3.590690	C	-0.380991	0.120850	2.678533
C	-2.439544	-0.727081	0.804494	C	-3.133986	-1.562560	1.695416
C	-4.475824	-1.344182	2.002134	C	-5.144093	-0.270415	1.414858
C	-4.463199	0.563451	0.530313	C	-3.112668	0.361662	0.206743
C	-2.447618	1.321841	-0.760310	C	-1.676793	2.464953	-0.066558
C	-1.355254	3.587805	-1.034708	O	-0.135466	4.131675	-0.790608
O	-2.092980	3.992059	-1.906662	C	3.845764	-0.698866	2.071146
C	4.575497	0.460826	1.338918	C	4.120257	0.607121	-0.099346
O	3.295670	1.657718	-0.251956	O	4.427313	-0.153421	-0.997345
C	2.725059	1.834536	-1.562544	C	0.197299	5.268070	-1.607771
H	2.767268	-1.879452	-0.033755	H	2.666403	0.546044	4.113581
H	0.272789	1.063289	4.481722	H	-1.425931	0.354035	2.846000
H	-2.604160	-2.395010	2.151988	H	-4.991988	-2.008155	2.690211
H	-6.191706	-0.085981	1.637526	H	-4.990303	1.393322	0.065052
H	-3.217786	1.777431	-1.390123	H	-1.781373	0.776976	-1.434436
H	-0.761657	2.114271	0.416938	H	-2.303009	2.906802	0.721596
H	4.050541	-1.634223	1.542285	H	4.310758	-0.798598	3.058279
H	5.648460	0.242266	1.323481	H	4.413185	1.399117	1.875661
H	0.208701	4.992603	-2.665559	H	-0.529913	6.070966	-1.460671
C	1.191559	-2.864233	-1.967861	C	-1.650284	-2.172190	-1.592754
H	2.256495	0.907991	-1.901737	H	3.499269	2.128475	-2.276811
C	2.666222	-3.083346	-2.255898	C	-2.317792	-3.517689	-1.404151
O	-2.001739	-1.380865	-2.447807	O	0.339480	-3.340452	-2.706914
H	3.119131	-3.721269	-1.486516	H	3.225985	-2.141743	-2.266278
H	2.755464	-3.582597	-3.222209	H	-3.052521	-3.432947	-0.592683
H	-1.594790	-4.290643	-1.132101	H	-2.836090	-3.796108	-2.324448
H	1.979580	2.620794	-1.446489	H	1.188304	5.583895	-1.280148

9.5.10.9 Gf

C	5.448049	0.233138	1.157134	C	4.444048	1.174305	0.938314
C	3.109046	0.799489	0.730767	C	5.125554	-1.122989	1.185884
C	3.803803	-1.516113	0.981657	C	2.789257	-0.576326	0.739158
C	1.389469	-1.078149	0.518664	C	1.021178	-1.623290	-0.702374
C	-0.304563	-2.134397	-0.884597	C	-1.227819	-2.041408	0.139267
C	-0.906276	-1.466580	1.393123	C	0.442800	-1.021006	1.601222
C	0.807753	-0.518879	2.878360	C	-1.873234	-1.331466	2.446176
C	-1.458619	-0.829331	3.665470	C	-0.122546	-0.435083	3.888448
C	2.071059	1.883769	0.511508	C	2.017858	2.391923	-0.946062
C	1.074981	3.559185	-1.156718	O	1.278230	4.494379	-1.900366
O	-0.055404	3.443564	-0.409666	C	-0.995841	4.536584	-0.505745
C	-2.024882	4.355068	0.595884	C	-2.615011	1.188598	-2.128167
C	-4.009877	1.297640	-1.533028	O	-4.010545	0.988756	-0.111321
C	-4.138732	-0.304512	0.234339	O	-4.243184	-1.217564	-0.563639
C	-4.196624	-0.485824	1.740676	C	-3.343670	-1.667124	2.267645
H	6.472840	0.558523	1.314907	H	4.695586	2.232880	0.931734
H	5.892626	-1.869882	1.371500	H	3.543069	-2.570720	1.018952
H	-2.234940	-2.395837	-0.030779	H	1.830416	-0.203067	3.049686
H	-2.180096	-0.735093	4.474094	H	0.168332	-0.057340	4.864919
H	2.304272	2.727314	1.173846	H	1.078060	1.533061	0.797257
H	1.721864	1.568924	-1.609394	H	3.003467	2.722140	-1.286974
H	-1.452418	4.522017	-1.501647	H	-0.451049	5.480268	-0.409143
H	-2.763872	5.162989	0.549754	H	-1.546659	4.383909	1.580496
H	-2.259697	0.155373	-2.106406	H	-2.635590	1.519491	-3.172859
H	-4.713756	0.628656	-2.033569	H	-4.387596	2.321800	-1.578658
H	-5.250963	-0.688212	1.973243	H	-3.924792	0.447847	2.239112
H	-3.745365	-1.949469	3.246580	H	-3.497758	-2.529834	1.613058
C	-0.687509	-2.731815	-2.199853	C	-2.071282	-3.329138	-2.381939
C	2.014546	-1.602852	-1.860803	C	2.814420	-2.856955	-2.152318
O	0.115821	-2.745983	-3.124736	O	2.233464	-0.555629	-2.442528
H	-2.861502	-2.598979	-2.175451	H	-2.223422	-4.171064	-1.695613
H	-2.156888	-3.685550	-3.409870	H	3.077253	-2.878016	-3.212121

H	2.276348	-3.768819	-1.883316	H	3.740537	-2.812096	-1.565059
H	-2.550727	3.399464	0.499963	H	-1.898639	1.810354	-1.582754

9.5.10.10 Gg

C	0.252435	-2.791861	-0.716688	C	1.437983	-2.416335	-1.320025
C	-0.140080	-2.300268	0.551581	C	0.731699	-1.367549	1.208233
C	2.303347	-1.480949	-0.668623	C	1.950788	-0.954378	0.564425
C	-1.363047	-2.708098	1.185514	C	-1.673249	-2.193855	2.429615
C	-0.816838	-1.277456	3.077832	C	0.356159	-0.869686	2.485205
C	2.850740	0.023340	1.268697	C	3.708363	-0.463956	2.268464
C	2.849989	1.403742	0.968746	C	3.718536	2.240292	1.684930
C	4.564260	0.384684	2.968745	C	4.568163	1.747714	2.673510
C	-2.333517	-3.654818	0.506125	C	-3.268874	-2.954238	-0.499440
C	-4.368962	-2.159397	0.186916	O	-4.810745	-2.402011	1.292158
O	-4.826925	-1.179755	-0.615363	C	1.940146	2.015235	-0.078416
C	0.546119	2.392548	0.483303	C	-0.338115	3.013443	-0.578930
O	-1.337822	2.507166	-1.044761	O	0.149063	4.215659	-0.970279
C	-0.574515	4.904905	-2.018626	C	-1.699144	5.770201	-1.457029
C	-1.215529	6.858851	-0.494350	C	-4.590043	1.783136	0.033641
C	-5.483133	0.770180	0.756059	C	-5.941227	-0.392912	-0.117878
H	-0.394961	-3.493823	-1.227072	C	1.843800	-2.994744	-2.635451
C	3.581441	-0.997102	-1.349840	H	-2.602843	-2.489950	2.906123
H	-1.091588	-0.891495	4.055838	H	1.007344	-0.166243	2.990944
H	3.697190	-1.527351	2.494746	H	3.729050	3.302547	1.450596
H	5.222112	-0.017321	3.734455	H	5.232223	2.423795	3.205471
H	-2.957253	-4.133511	1.266237	H	-1.796229	-4.458276	-0.008937
H	-2.723441	-2.294195	-1.180504	H	-3.771709	-3.705851	-1.124439
H	1.827471	1.333188	-0.924690	H	2.410259	2.922632	-0.470531
H	0.667470	3.108476	1.305287	H	0.027225	1.511591	0.866666
H	-0.962922	4.164376	-2.721771	H	0.185312	5.516847	-2.513859
H	-2.428823	5.117142	-0.964349	H	-2.217262	6.227375	-2.311511
H	-0.521630	7.548187	-0.991214	H	-0.693134	6.422099	0.363076

H	-3.652162	1.337855	-0.309504	H	-5.099149	2.204485	-0.842477
H	-6.392323	1.266459	1.124477	H	-4.973887	0.364097	1.637693
H	-6.615300	-1.054765	0.431708	H	-6.437463	-0.034880	-1.024539
C	4.863162	-1.743617	-1.047430	C	0.864138	-3.858637	-3.413872
O	2.961744	-2.782950	-3.086520	O	3.558409	0.021804	-2.015020
H	4.708701	-2.825476	-1.055532	H	5.210624	-1.453536	-0.047254
H	5.623873	-1.467755	-1.781236	H	-0.076476	-3.327755	-3.598804
H	0.624228	-4.777336	-2.865484	H	1.324871	-4.124945	-4.366444
H	-2.056415	7.448387	-0.113024	H	-4.332731	2.615124	0.698479

9.5.10.11 Diessigsäure-ethan-1,2-diylester Ha

C	-4.073510	0.847151	-0.000004	C	-2.962605	-0.175623	0.000001
O	-3.103084	-1.377353	0.000008	O	-1.748913	0.432442	-0.000002
C	-0.612186	-0.449103	0.000013	C	0.612189	0.449101	-0.000019
O	1.748914	-0.432442	-0.000024	C	2.962613	0.175629	0.000003
O	3.103082	1.377357	0.000018	C	4.073505	-0.847156	0.000004
H	-3.993242	1.491079	-0.881953	H	-5.036509	0.335825	-0.000165
H	-3.993435	1.490856	0.882127	H	-0.636970	-1.092012	0.884997
H	-0.636981	-1.092061	-0.884935	H	0.636959	1.092021	-0.884996
H	0.636989	1.092050	0.884936	H	5.036511	-0.335843	0.000057
H	3.993290	-1.491012	0.882011	H	3.993355	-1.490937	-0.882065

9.5.10.12 Diessigsäure-butan-1,4-diyl-ester Hb

C	-4.133684	1.758441	0.635993	C	-3.786822	0.445216	-0.026291
O	-4.511094	-0.187882	-0.761948	O	-2.535259	0.051726	0.311028
C	-2.088701	-1.195052	-0.267692	H	-4.054198	1.665565	1.724075
H	-3.429207	2.536122	0.322687	H	-5.148804	2.046367	0.360970
C	-0.664872	-1.447018	0.205592	H	-2.766163	-1.994659	0.048725
H	-2.149159	-1.121235	-1.359066	H	-0.368680	-2.442579	-0.152879
C	0.337516	-0.392840	-0.282773	H	-0.658652	-1.494051	1.302606

C	1.746133	-0.678558	0.213923	O	2.608844	0.362218	-0.293934
C	3.914373	0.266057	0.051179	O	4.361612	-0.625048	0.739160
C	4.709991	1.410616	-0.532858	H	0.342813	-0.363196	-1.380426
H	0.026211	0.599603	0.061148	H	1.799506	-0.682978	1.308334
H	2.115503	-1.649188	-0.135843	H	5.761190	1.294332	-0.267310
H	4.599479	1.432173	-1.621861	H	4.333726	2.364425	-0.148041

9.5.10.13 Diessigsäure-hexan-1,6-diyl-ester Hc

C	4.350460	-0.963241	-0.432240	O	4.610883	-1.454815	-1.503204
C	5.019249	-1.380986	0.863913	O	3.404392	0.014824	-0.376198
C	3.044710	0.662203	0.856490	C	1.909029	1.631418	0.552915
H	5.508023	-0.533849	1.357516	H	4.291003	-1.796795	1.569375
H	5.764296	-2.141416	0.629723	H	2.727345	-0.083590	1.596914
H	3.910969	1.201508	1.260187	H	1.705474	2.204418	1.468452
H	2.258282	2.350856	-0.199058	C	0.626759	0.945414	0.065465
C	-5.729618	-1.256998	-0.523330	C	-4.498432	-0.847580	0.251929
O	-3.721652	-0.017850	-0.482185	O	-4.224809	-1.201066	1.378193
C	-2.509018	0.439152	0.157243	C	-1.767271	1.315247	-0.842740
C	-0.488307	1.947100	-0.269006	H	-6.335356	-1.928736	0.085716
H	-6.314764	-0.372453	-0.795884	H	-5.440807	-1.756006	-1.454176
H	-2.774003	0.995790	1.063843	H	-1.926448	-0.433897	0.466223
H	-1.523191	0.718446	-1.731195	H	-2.447560	2.109160	-1.175309
H	-0.104367	2.669312	-1.001907	H	-0.740275	2.531897	0.628427
H	0.859587	0.345464	-0.822972	H	0.285907	0.240778	0.837436

9.5.10.14 Hg

C	-0.155938	-2.228978	-0.568466	C	-0.981016	-1.896831	0.490008
C	-0.530671	-1.099189	1.570708	C	0.836308	-0.656736	1.558256
C	1.686938	-0.996852	0.450257	C	1.195999	-1.760136	-0.597929
C	-1.385607	-0.742746	2.668531	C	-0.860268	0.013500	3.699634
C	0.483383	0.444283	3.693957	C	1.316066	0.117374	2.648740

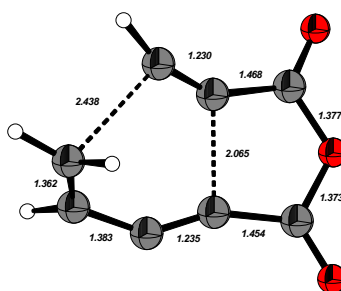
C	3.129996	-0.571734	0.472825	C	4.045609	-1.391428	1.153993
C	3.591554	0.600713	-0.161528	C	4.961006	0.898351	-0.100249
C	5.401904	-1.075816	1.208883	C	5.862532	0.077147	0.572838
C	-2.849609	-1.145113	2.745746	C	-3.829070	-0.154858	2.067504
C	-4.362802	-0.602556	0.717779	O	-4.245350	-1.716099	0.243299
O	-5.047682	0.395712	0.125860	C	2.664478	1.564634	-0.874102
C	2.326767	2.792702	0.010070	C	1.439585	3.783633	-0.714277
O	1.800765	4.841019	-1.185019	O	0.168619	3.325233	-0.796014
C	-5.704814	0.094732	-1.133933	C	-4.785447	0.352865	-2.316705
C	-2.664145	3.402968	0.044465	C	-2.142354	3.516176	-1.391985
C	-0.772772	4.171909	-1.491218	C	-0.656578	-3.079588	-1.690932
H	-2.006821	-2.241431	0.487423	C	2.103678	-2.034974	-1.793770
H	-1.496613	0.278744	4.540988	H	0.860333	1.033345	4.525688
H	2.350232	0.442338	2.651293	H	3.679511	-2.289849	1.644831
H	5.322984	1.793791	-0.601204	H	6.091170	-1.727772	1.738632
H	6.918191	0.334172	0.596977	H	-3.113803	-1.206440	3.806218
H	-3.019224	-2.143307	2.332601	H	-3.385426	0.839563	1.954333
H	-4.715436	-0.010278	2.699462	H	1.744682	1.062905	-1.178807
H	3.149307	1.914246	-1.793118	H	3.242058	3.318816	0.294169
H	1.819155	2.457293	0.920874	H	-6.571505	0.759991	-1.148233
H	-6.043978	-0.943245	-1.111107	H	-5.329559	0.177362	-3.251805
H	-3.921267	-0.317342	-2.294807	H	-1.960766	2.838522	0.665613
H	-2.792157	4.393626	0.497921	H	-2.838346	4.108309	-2.001590
H	-2.087981	2.521317	-1.852066	H	-0.761514	5.166140	-1.030837
H	-0.447694	4.282787	-2.531084	C	-2.060448	-3.654963	-1.635211
C	2.874140	-3.339227	-1.813941	O	0.071934	-3.331668	-2.643021
O	2.287247	-1.156865	-2.615855	H	-2.823142	-2.882404	-1.495109
H	-2.157726	-4.349297	-0.791562	H	-2.244720	-4.195388	-2.565326
H	3.204177	-3.549111	-2.833820	H	2.281205	-4.173859	-1.432398
H	3.758825	-3.224430	-1.173485	H	-4.427698	1.387213	-2.317480
H	-3.631149	2.889444	0.073150				

9.5.10.15 Diessigsäure-petan-1,5-diyl-ester L

C	-4.887387	0.107536	-0.000236	O	-5.046668	1.308317	-0.001485
C	-5.989766	-0.926379	0.000054	O	-3.670757	-0.486410	0.000994
C	-2.535013	0.405853	0.000629	C	5.989766	-0.926378	-0.000682
C	4.887381	0.107533	0.000048	O	3.670759	-0.486407	-0.000651
O	5.046659	1.308317	0.001034	C	2.535019	0.405858	-0.000131
C	1.276926	-0.449281	0.000038	C	0.000004	0.401791	0.000050
C	-1.276919	-0.449284	0.000426	H	-5.904302	-1.569000	0.882536
H	-6.957812	-0.424456	-0.000774	H	-5.903559	-1.570227	-0.881474
H	-2.589702	1.052014	-0.882467	H	-2.589277	1.052113	0.883698
H	6.957812	-0.424457	0.000364	H	5.903491	-1.570741	0.880453
H	5.904312	-1.568520	-0.883526	H	2.589760	1.051903	0.883049
H	2.589232	1.052235	-0.883115	H	1.289999	-1.104954	-0.880250
H	1.290108	-1.104811	0.880432	H	0.000133	1.062519	0.878883
H	-0.000130	1.062123	-0.879079	H	-1.290254	-1.104960	-0.879857
H	-1.2898						

9.5.11 Quantenchemisch berechnete Strukturen des Reaktionsmechanismus der DDA

9.5.11.1 Übergangszustand X

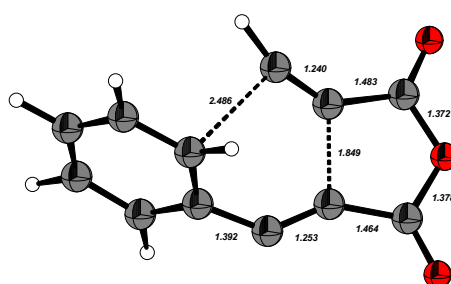


Energie (M05/6-311+G*):	-532.8039662 a.u.
Imaginäre Frequenz:	-421 cm ⁻¹
Nullpunktenergie:	60.79352 kcal/mol

Kartesische Koordinaten (in Å):

C	0.193027	-0.952698	0.204205
C	1.381724	-1.192637	0.435948
C	2.625753	-0.596837	0.538739
C	2.978864	0.205876	-0.502834
C	0.061250	1.091995	-0.049113
C	-1.399437	1.086139	0.096564
O	-2.066628	2.036261	0.333295
O	-1.991011	-0.142003	-0.100648
C	-1.193349	-1.259529	-0.110366
O	-1.646624	-2.332504	-0.331789
H	2.523189	0.079058	-1.473516
C	1.081895	1.725293	-0.314175
H	3.151861	-0.585679	1.483176
H	3.866802	0.821326	-0.446619
H	1.713896	2.545639	-0.563720

9.5.11.2 Übergangszustand Y



Energie (M05/6-311+G*): -686.4769289 a.u.

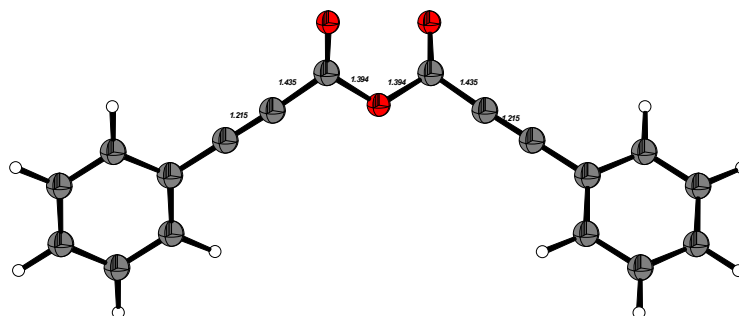
Imaginäre Frequenz: -505.0547 cm⁻¹

Nullpunktenergie: 90.78756 kcal/mol

Kartesische Koordinaten (in Å):

C	0.985496	-0.865097	0.094401
C	-0.164307	-1.363314	0.081011
C	-1.461348	-0.859128	0.058493
C	-1.757690	0.092653	1.060919
C	0.984058	0.979641	-0.032447
C	2.430874	1.152742	-0.305821
O	2.960627	2.152545	-0.654888
O	3.153926	0.008115	-0.080502
C	2.422862	-1.128471	0.187300
O	2.953933	-2.160590	0.423441
H	-1.119830	0.161664	1.929688
C	-0.031052	1.656273	0.192240
C	-2.366953	-1.060223	-1.007058
C	-3.002007	0.747664	1.042895
H	-0.676497	2.494236	0.315635
C	-3.874903	0.536238	0.001974
C	-3.548257	-0.362344	-1.032299
H	-2.115700	-1.763232	-1.787813
H	-3.267512	1.410837	1.854882
H	-4.827066	1.047820	-0.018626
H	-4.241924	-0.511693	-1.847804

9.5.11.3 DDA Reaktant (globales Minimum) 65



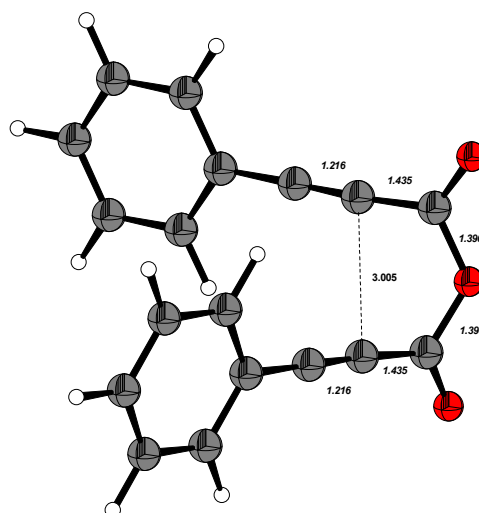
Energie (B3LYP/6-31G*, Opt.):	-917.4927282 a.u.
Energie (M06-2X/6-311++G**, SP):	-917.3636031 a.u.
Nullpunktsenergie:	141.50234 kcal/mol
Punktgruppe:	C ₂

Kartesische Koordinaten (in Å):

C	2.294867	1.027679	-0.273998
C	3.316309	0.379211	-0.163527
C	4.512171	-0.380781	-0.027181
C	4.482584	-1.650593	0.582883
C	5.655132	-2.388369	0.714155
C	6.865516	-1.873596	0.241789
C	6.903340	-0.615096	-0.364696
C	5.736567	0.131033	-0.500883
C	-6.866227	-1.872682	-0.241119
C	-6.903204	-0.614893	0.366899
C	-5.736155	0.130849	0.502824
C	-4.512334	-0.380612	0.027256
C	-4.483600	-1.649706	-0.584333
C	-5.656415	-2.387117	-0.715303
C	-3.316199	0.379039	0.163188
C	-2.294455	1.027095	0.273200
C	-1.125642	1.842895	0.437656
O	-1.094425	2.939866	0.930712

O	-0.000084	1.148228	-0.002120
C	1.126389	1.843901	-0.438436
O	1.095861	2.941903	-0.929172
H	3.537948	-2.041825	0.947222
H	5.626263	-3.366484	1.185797
H	7.778760	-2.452827	0.346475
H	7.844248	-0.215017	-0.731478
H	5.755769	1.109705	-0.969776
H	-7.779688	-2.451612	-0.345583
H	-7.843673	-0.215074	0.735091
H	-5.754700	1.108964	0.972904
H	-3.539407	-2.040674	-0.950105
H	-5.628200	-3.364672	-1.188145

9.5.11.4 DDA-Reaktant - reaktive Konformation 68

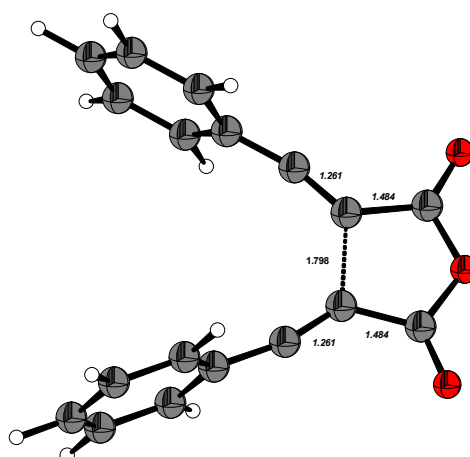


Energie (B3LYP/6-31G*, Opt.):	-917.4873136 a.u.
Energie (M06-2X/6-311++G**, SP):	-917.3593373 a.u.
Nullpunktenergie:	141.37995 kcal/mol
Punktgruppe:	C ₁

Kartesische Koordinaten (in Å):

C	-1.345245	1.622311	0.667008
C	-1.998870	0.632407	0.401289
C	-2.750113	-0.532068	0.078851
C	-3.514089	-1.181497	1.069030
C	-4.247544	-2.319432	0.747516
C	-4.228717	-2.821973	-0.556477
C	-3.473465	-2.183451	-1.543980
C	-2.736841	-1.044439	-1.233888
C	1.347655	1.621935	-0.666282
C	0.656705	2.824911	-1.035103
O	0.686351	3.329201	-2.128394
O	0.001313	3.480348	0.000243
C	-0.651862	2.823633	1.036456
O	-0.678036	3.326011	2.130684
H	-3.523057	-0.782806	2.078504
H	-4.835658	-2.815550	1.514227
H	-4.803295	-3.710450	-0.803261
H	-3.460056	-2.573993	-2.557435
H	-2.147665	-0.541237	-1.993954
C	1.999757	0.630907	-0.401038
C	4.223811	-2.827659	0.555133
C	3.467573	-2.189820	1.542319
C	2.732837	-1.049442	1.232753
C	2.749045	-0.534982	-0.079128
C	3.514024	-1.183713	-1.068992
C	4.245552	-2.323041	-0.748013
H	4.796898	-3.717211	0.801508
H	3.451910	-2.581965	2.555123
H	2.142917	-0.546762	1.992588
H	3.525268	-0.783397	-2.077799
H	4.834440	-2.818620	-1.514479

9.5.11.5 Übergangszustand Z



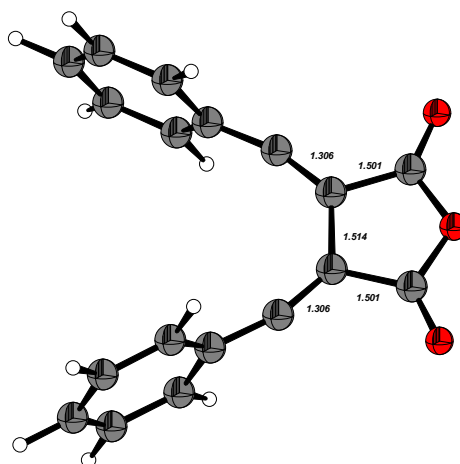
Energie (B3LYP/6-31G*, Opt.):	-917.4603828 a.u.
Energie (M06-2X/6-311++G**, SP):	-917.3207341 a.u.
Nullpunktenergie:	140.53634 kcal/mol
Punktgruppe:	C ₁
<S**A> [B3LYP]	0.0
<S**A> [M06-2X]	0.091

Kartesische Koordinaten (in Å):

O	-3.882577	-0.055097	0.000266
C	-3.159505	1.121101	-0.001238
O	-3.717807	2.182116	-0.002577
C	-1.695349	0.876815	-0.000820
C	-0.717427	1.673093	-0.000762
C	0.541621	2.277056	-0.000338
C	1.189480	2.599314	-1.222037
C	2.437173	3.207284	-1.210889
C	3.067035	3.514262	0.000555
C	2.435269	3.209423	1.211551
C	1.187562	2.601470	1.221807
H	0.696334	2.363773	-2.159641
H	2.924376	3.446285	-2.152075

H	4.042585	3.991676	0.000900
H	2.920980	3.450110	2.153077
H	0.692935	2.367595	2.159048
C	-3.124551	-1.209057	0.001235
O	-3.650717	-2.286376	0.002462
C	-1.668363	-0.920976	0.000500
C	-0.667342	-1.687931	0.000527
C	0.607148	-2.258455	0.000236
C	1.262966	-2.563940	1.222021
C	2.525635	-3.140117	1.211014
C	3.163226	-3.431022	-0.000362
C	2.524154	-3.142108	-1.211438
C	1.261469	-2.565964	-1.221845
H	0.763900	-2.341027	2.159580
H	3.018648	-3.366686	2.152249
H	4.150589	-3.883499	-0.000593
H	3.016013	-3.370234	-2.152901
H	0.761236	-2.344627	-2.159157

9.5.11.6 1,4-Biradikal 195



Energie (B3LYP/6-31G*, Opt.):

-917.4731835 a.u.

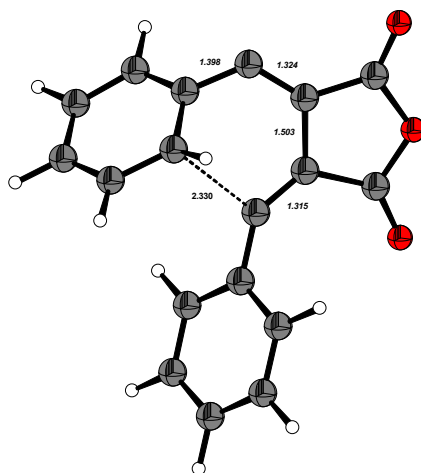
Energie (M06-2X/6-311++G**, SP):	-917.3331602 a.u.
Nullpunktenergie:	140.48785 kcal/mol
Punktgruppe:	C ₂
<S**A> [B3LYP]	0.514
<S**A> [M06-2X]	0.665

Kartesische Koordinaten (in Å):

O	0.000000	0.000000	3.884944
C	0.000000	1.154270	3.109280
O	0.000000	2.244678	3.604252
C	0.000000	0.756879	1.661825
C	-0.000001	1.619536	0.680728
C	-0.000001	2.218600	-0.563698
C	-1.226878	2.558931	-1.212453
C	-1.212896	3.187301	-2.446880
C	-0.000003	3.505553	-3.073874
C	1.212891	3.187301	-2.446882
C	1.226875	2.558931	-1.212455
H	-2.164850	2.316783	-0.723347
H	-2.153858	3.435599	-2.930076
H	-0.000004	4.000414	-4.040479
H	2.153851	3.435599	-2.930080
H	2.164847	2.316783	-0.723351
C	0.000000	-1.154270	3.109280
O	0.000000	-2.244678	3.604252
C	0.000000	-0.756879	1.661825
C	0.000001	-1.619536	0.680728
C	0.000001	-2.218600	-0.563698
C	1.226878	-2.558931	-1.212453
C	1.212896	-3.187301	-2.446880
C	0.000003	-3.505553	-3.073874
C	-1.212891	-3.187301	-2.446882
C	-1.226875	-2.558931	-1.212455

H	2.164850	-2.316783	-0.723347
H	2.153858	-3.435599	-2.930076
H	0.000004	-4.000414	-4.040479
H	-2.153851	-3.435599	-2.930080
H	-2.164847	-2.316783	-0.723351

9.5.11.7 Übergangszustand 196



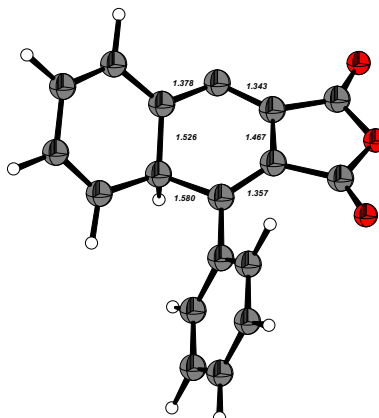
Energie (B3LYP/6-31G*, Opt.):	-917.4593247 a.u.
Energie (M06-2X/6-311++G**, SP):	-917.3251219 a.u.
Nullpunktsenergie:	141.39299 kcal/mol
Punktgruppe:	C ₁
<S**A> [B3LYP]	0.077
<S**A> [M06-2X]	0.125

Kartesische Koordinaten (in Å):

C	-1.738416	3.213013	0.076234
C	-0.758331	3.611326	-0.865584
C	0.527306	3.120973	-0.795699
C	0.880231	2.177683	0.213265
C	-0.133208	1.738267	1.123634

C	-1.421327	2.306310	1.070292
C	2.116425	1.532737	0.254421
C	2.307538	0.237358	0.143375
C	1.149134	-0.738629	-0.120468
C	-0.124990	-0.553275	0.000920
C	3.536014	-0.580707	0.154716
O	3.187021	-1.897608	-0.212668
C	1.835238	-2.046724	-0.424801
C	-1.471974	-0.961997	-0.010090
C	-2.314330	-0.621777	-1.097396
C	-3.642140	-1.030488	-1.106331
C	-2.015256	-1.694831	1.074975
C	-3.346339	-2.089133	1.053432
C	-4.164119	-1.761247	-0.034179
O	1.346106	-3.086262	-0.765399
O	4.674740	-0.288581	0.378048
H	-2.735159	3.642108	0.025797
H	-1.021748	4.323953	-1.642424
H	1.287732	3.438954	-1.501806
H	-2.162906	2.022547	1.811358
H	-1.904301	-0.049217	-1.922822
H	-4.275926	-0.777318	-1.951508
H	-1.374820	-1.956110	1.911468
H	-3.749828	-2.661727	1.883754
H	-5.203789	-2.075600	-0.045695
H	0.149079	1.118864	1.967736

9.5.11.8 Cycloallen 197



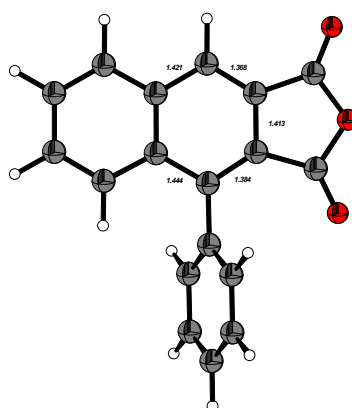
Energie (B3LYP/6-31G*, Opt.):	-917.4848525 a.u.
Energie (M06-2X/6-311++G**, SP):	-917.3579908 a.u.
Nullpunktsenergie:	142.57012 kcal/mol
Punktgruppe:	C ₁
<S**A> [B3LYP]	0.097
<S**A> [M06-2X]	0.056

Kartesische Koordinaten (in Å):

C	-0.808494	-0.828194	-0.154807
C	-2.209888	-0.505210	0.134654
C	-2.940296	-1.776673	0.272645
O	-2.035451	-2.800426	-0.059598
C	-0.765727	-2.302643	-0.354852
O	0.124850	-3.036754	-0.687588
O	-4.079875	-2.015622	0.560216
C	-2.563898	0.783489	0.268036
C	-1.649998	1.809472	0.159962
C	-0.235933	1.480540	0.631090
C	0.744744	2.588448	0.347906
C	0.404395	3.716775	-0.312090
C	-0.942014	3.942076	-0.771862
C	-1.928171	3.023335	-0.523435

C	0.190463	0.053203	0.105636
C	1.629081	-0.285049	0.087908
C	2.449602	-0.002372	1.196236
C	3.804299	-0.326008	1.180209
C	2.207268	-0.894545	-1.037822
C	3.566159	-1.202535	-1.056354
C	4.368780	-0.921400	0.050042
H	-0.227493	1.334988	1.731124
H	1.749659	2.469114	0.738277
H	1.151074	4.488026	-0.480963
H	-1.172297	4.855716	-1.311898
H	-2.946551	3.191796	-0.860575
H	2.019120	0.442771	2.089799
H	4.417678	-0.116394	2.052162
H	1.587709	-1.122089	-1.897426
H	3.996004	-1.669457	-1.937950
H	5.426659	-1.168320	0.034601

9.5.11.9 DDA-Produkt 66



Energie (B3LYP/6-31G*, Opt.):	-917.6480642 a.u.
Energie (M06-2X/6-311++G**, SP):	-917.5234384 a.u.
Nullpunktenergie:	145.02753 kcal/mol

Punktgruppe:

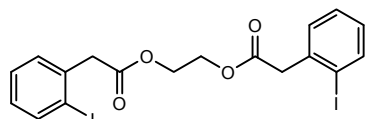
C₁

Kartesische Koordinaten (in Å):

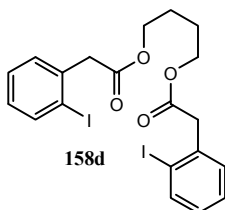
C	-0.198196	3.850433	-0.163241
C	-1.604676	3.979935	-0.115815
C	-2.395346	2.855174	-0.053374
C	-1.820852	1.557108	-0.026845
C	-0.384479	1.419837	-0.049395
C	0.394289	2.606398	-0.132382
C	-2.647577	0.401746	0.012594
C	-2.038693	-0.822705	0.019705
C	-0.633791	-0.972952	0.003844
C	0.225806	0.111447	-0.016939
C	-2.646795	-2.168951	0.076536
O	-1.599841	-3.089353	0.104910
C	-0.358020	-2.433120	0.070549
C	1.707906	-0.052357	-0.005667
C	2.364748	-0.686323	-1.069862
C	3.750515	-0.833820	-1.058465
C	4.498833	-0.359306	0.020302
C	3.854128	0.266275	1.088401
C	2.468309	0.423561	1.074065
O	-3.799113	-2.505247	0.099622
O	0.667487	-3.053389	0.097886
H	0.421829	4.739948	-0.230384
H	-2.058643	4.966527	-0.137942
H	-3.478460	2.942119	-0.028916
H	1.473660	2.522080	-0.179823
H	-3.729561	0.494149	0.035647
H	1.786219	-1.063992	-1.907433
H	4.244977	-1.325798	-1.891371
H	5.578601	-0.480129	0.030231
H	4.428193	0.630407	1.936069
H	1.968273	0.904332	1.9105

10 Anhang

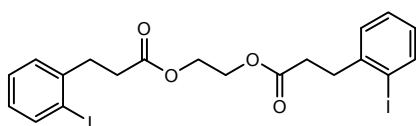
10.1 Verzeichnis neuer Substanzen



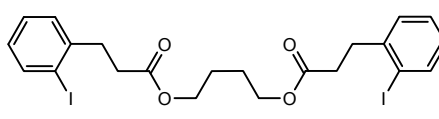
158c



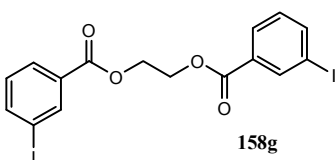
158d



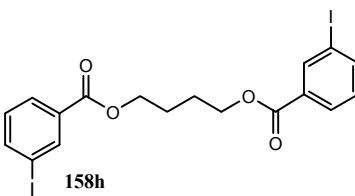
158e



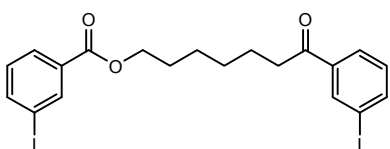
158f



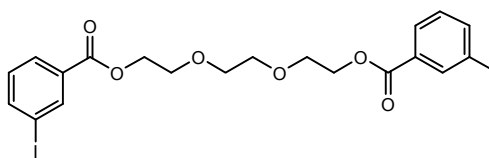
158g



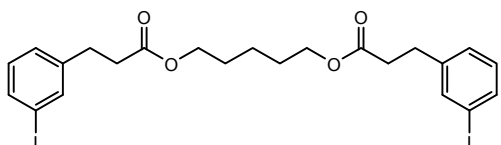
158h



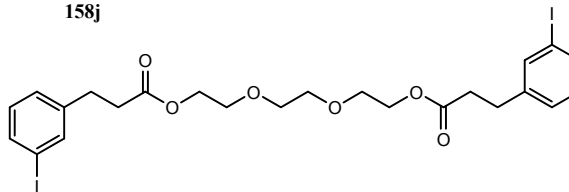
158i



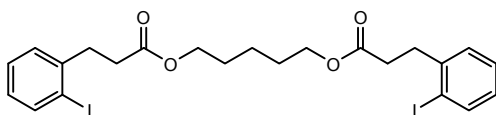
158j



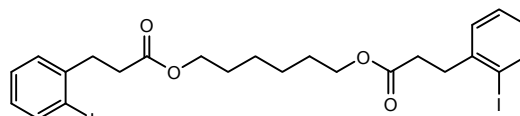
158k



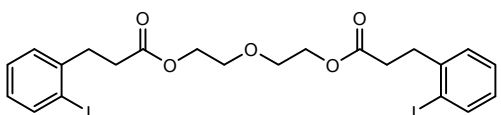
158l



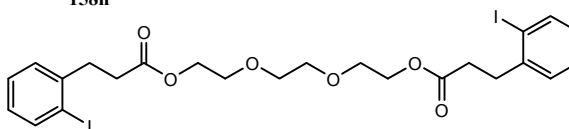
158m



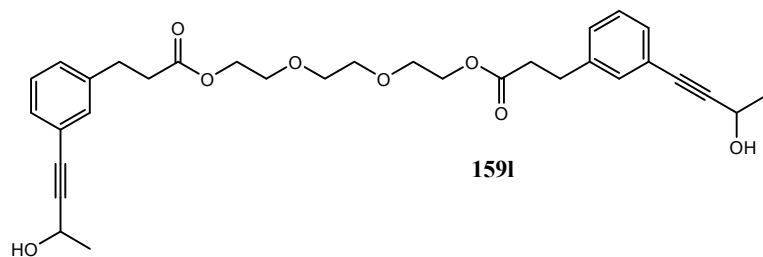
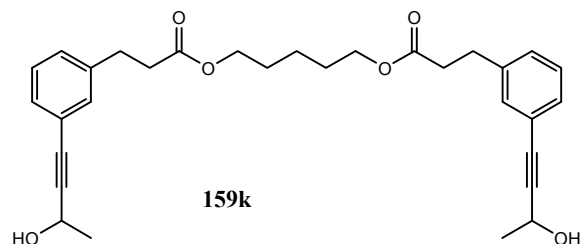
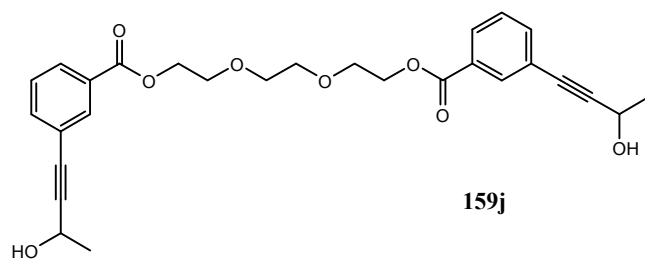
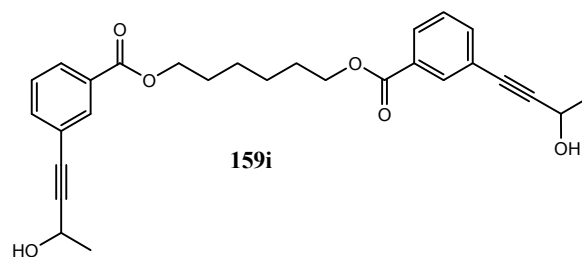
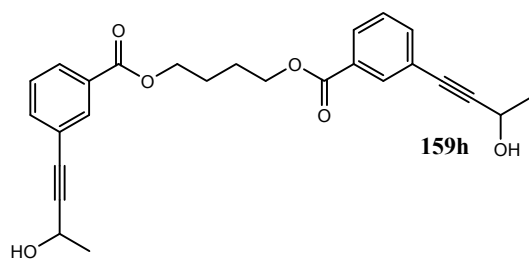
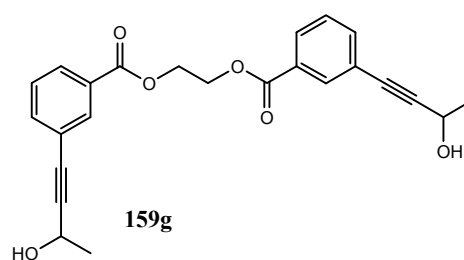
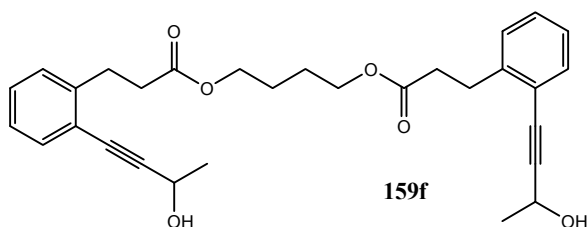
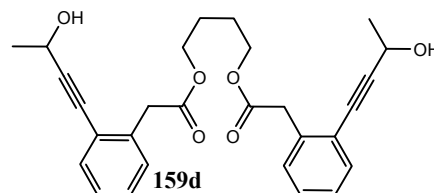
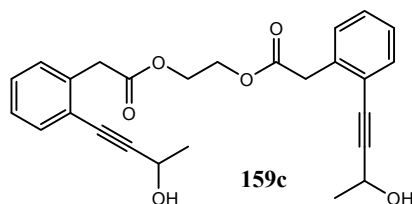
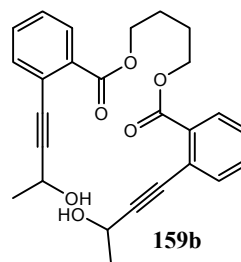
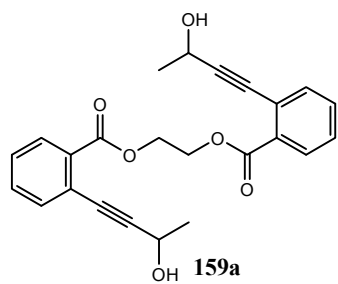
158n

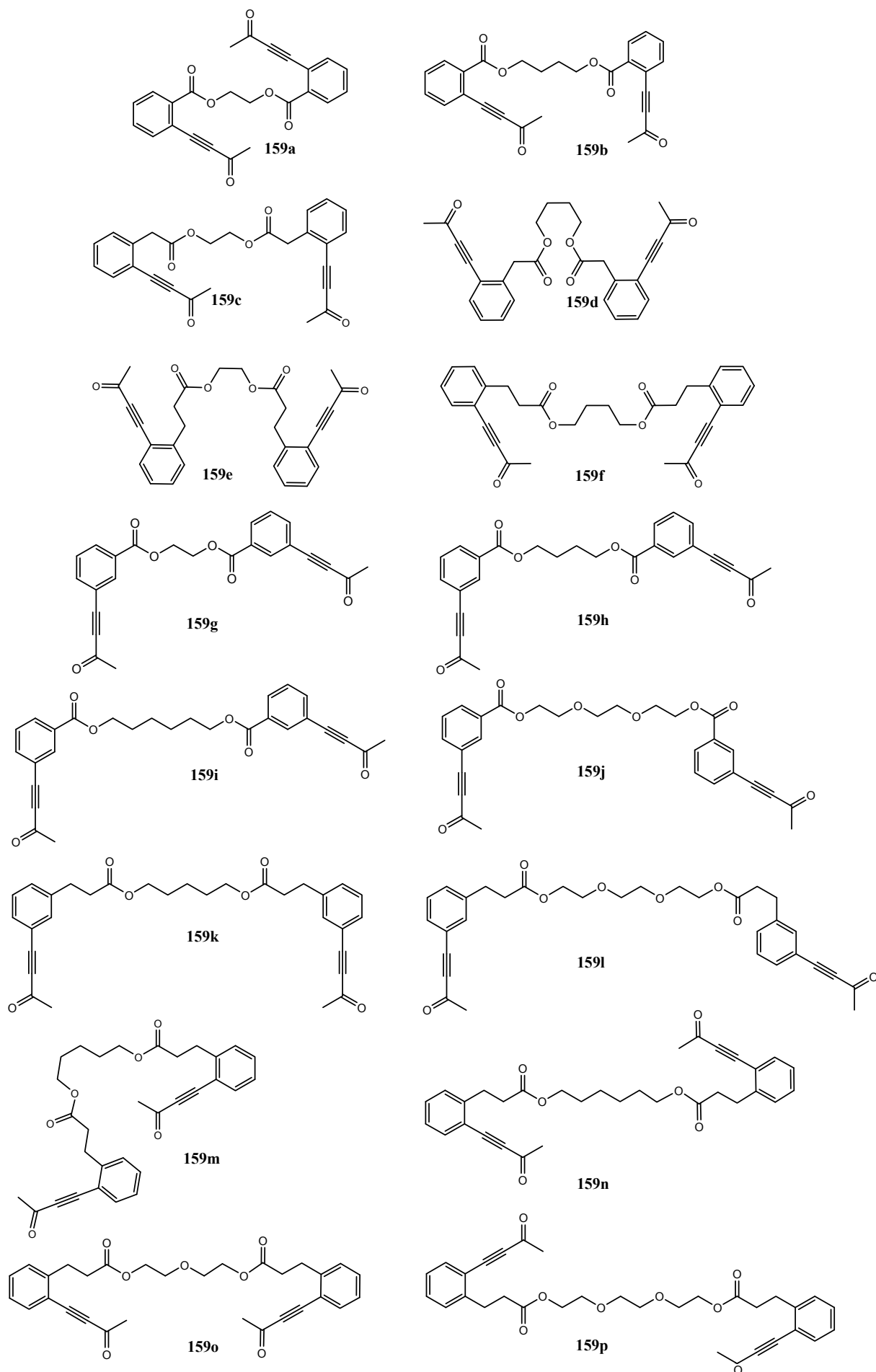


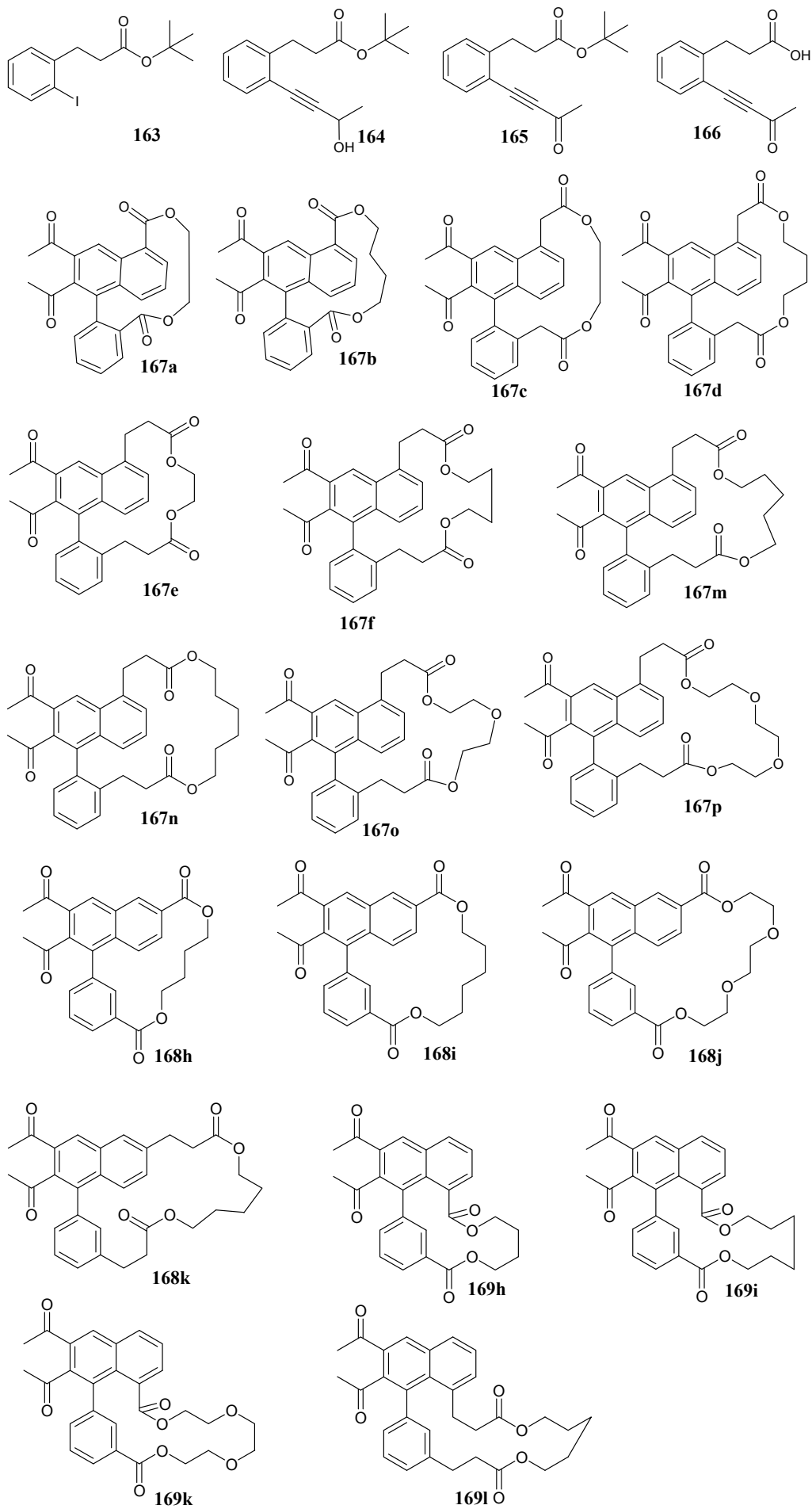
158o

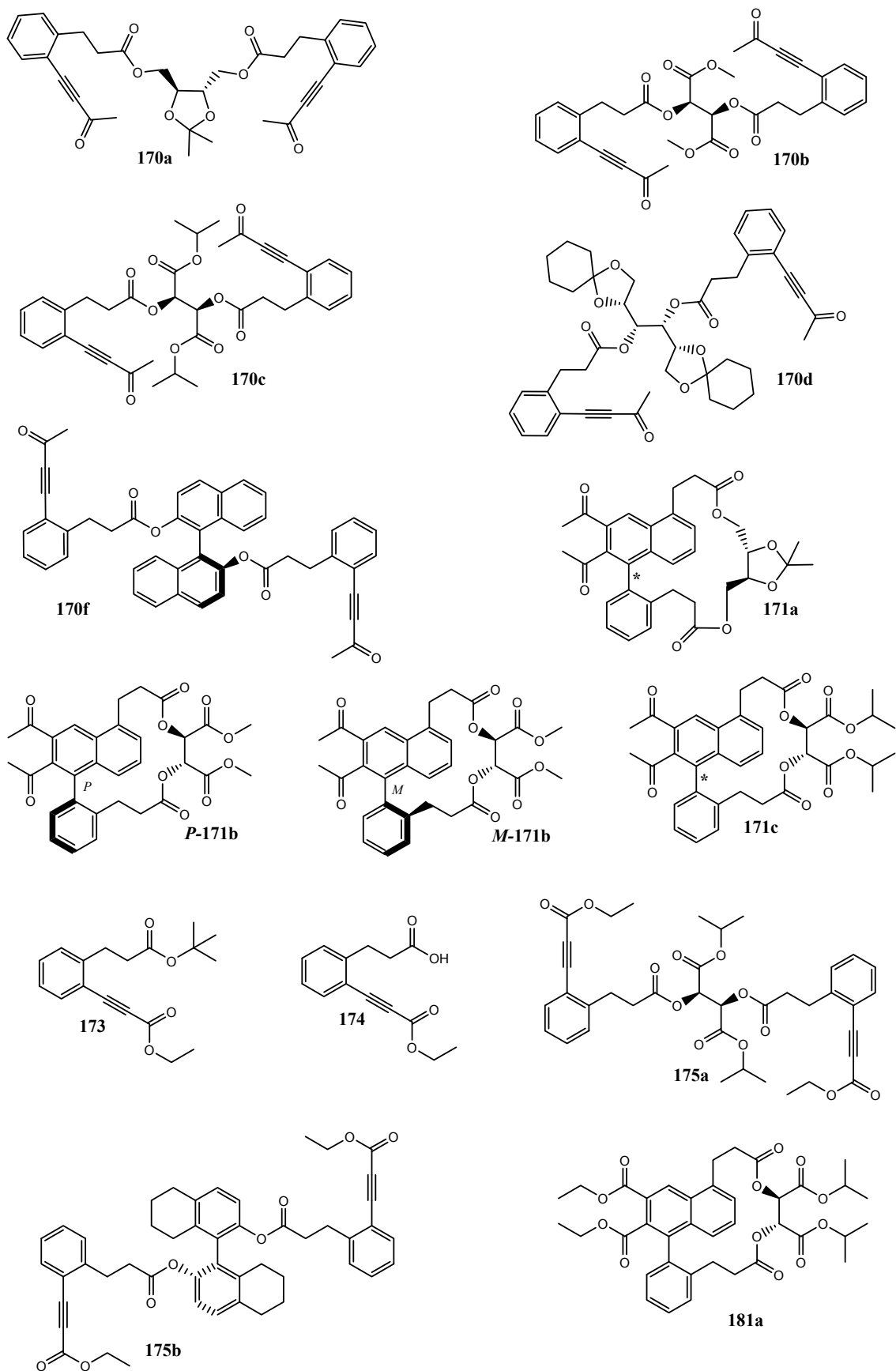


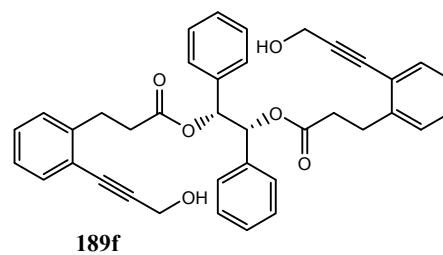
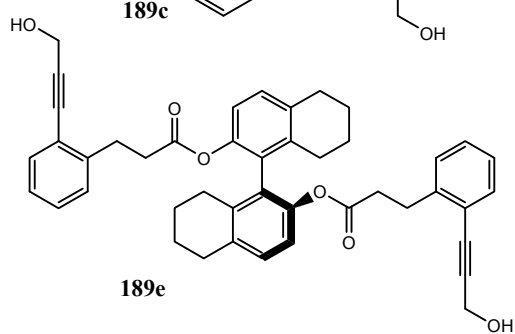
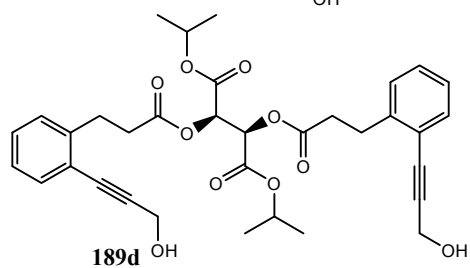
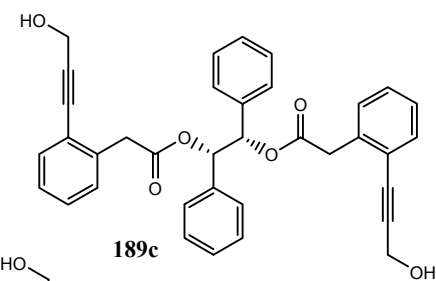
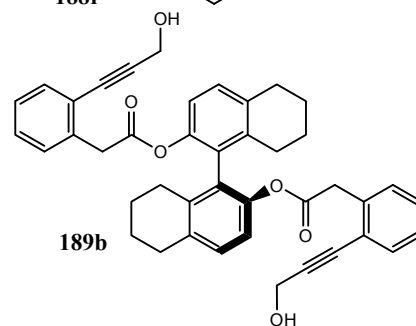
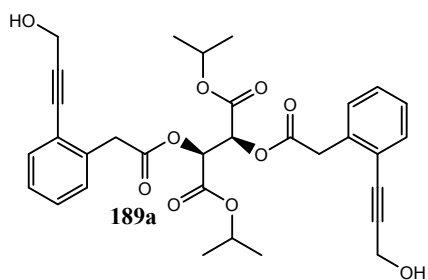
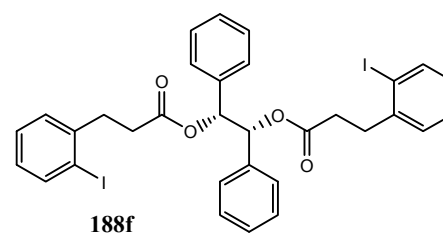
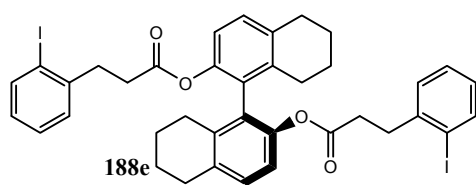
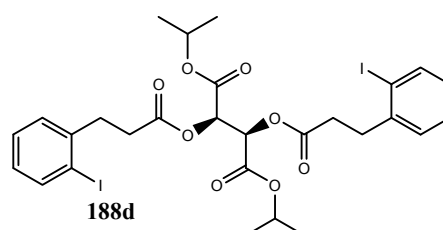
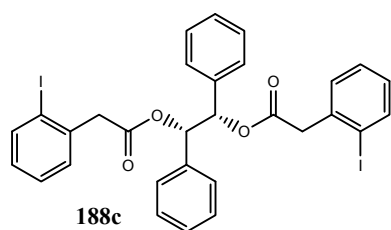
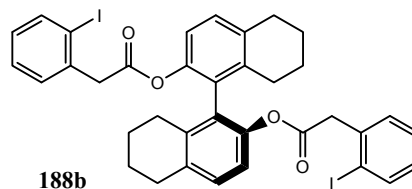
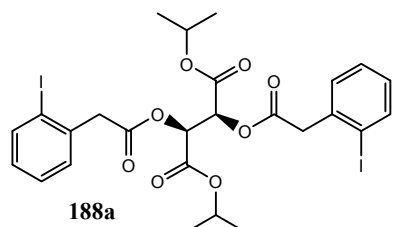
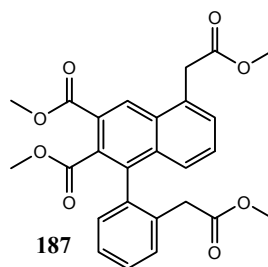
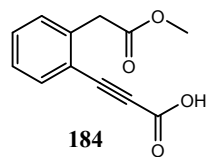
158p

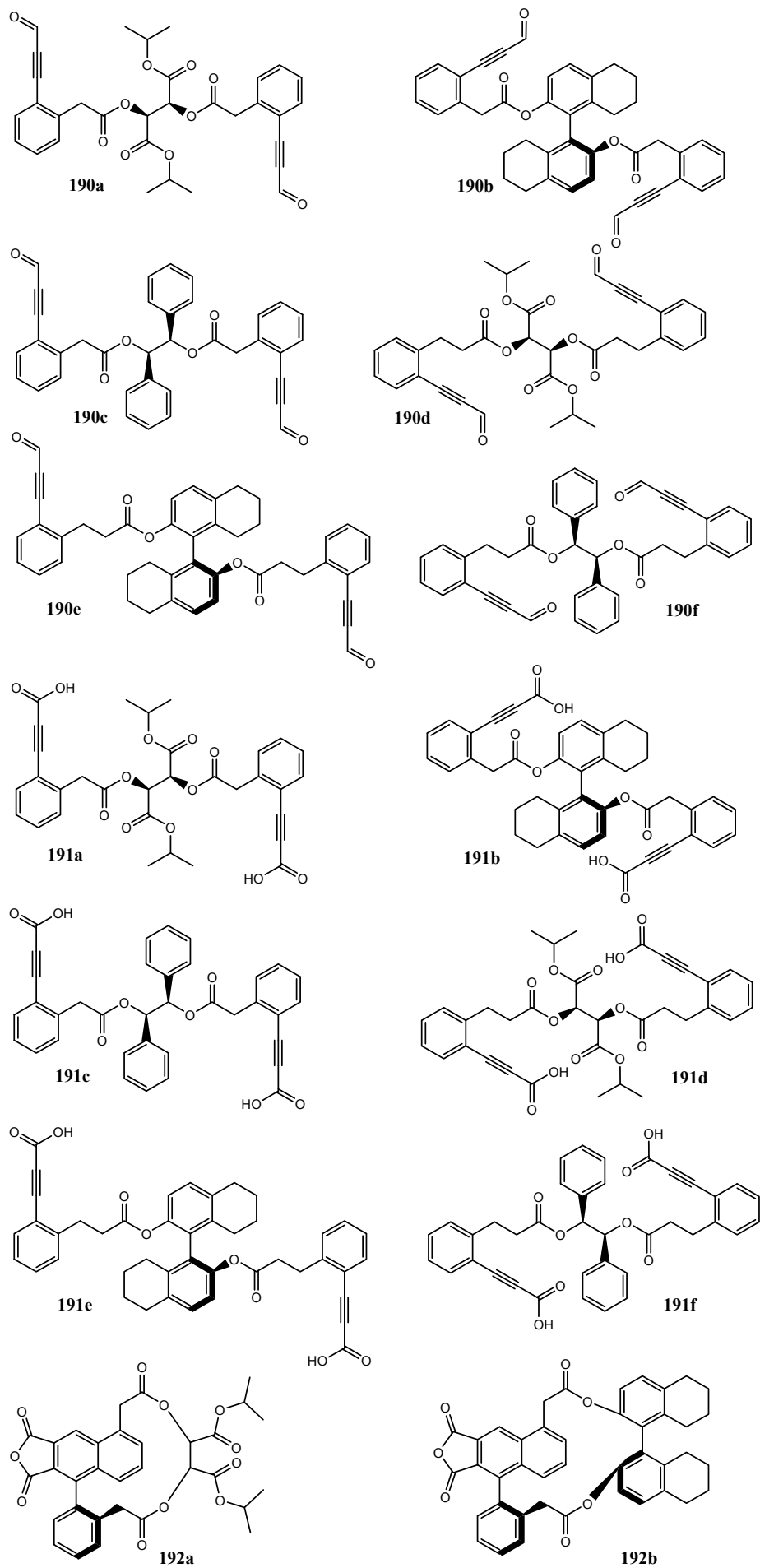












10.2 Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ac	Acetyl
Ac ₂ O	Acetanhydrid
ACN	Acetonitril
ADDA	asymmetrische Dehydro-Diels-Alder-Reaktion
Ar	aromatisch
AU	absorption units
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
br	breit
BR	Biradikal
ber	berechnet
CD	circular dichroism (Zirkulardichroismus)
d	Dublett
DA	Diels-Alder-Reaktion
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DDA	Dehydro-Diels-Alder-Reaktion
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano- <i>p</i> -benzoquinon
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMSO	Dimethylsulfoxid
dr	diastereomeric ratio (Diastereomerenverhältnis)
EDAC	N-(3-Dimethylaminopropyl)-N'-ethylcarbodiimide hydrochloride
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
eq	Äquivalent
Et	Ethyl
Et ₂ O	Diethylether
EE	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
exp	experimentell

FSC	Flash-Säulenchromatographie
GZ	Grundzustand
h	Stunde(n)
H,H-COSY	H,H-correlated spectroscopy
HOBt	1-Hydroxybenzotriazol
HPLC	High performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigchromatographie)
HRMS	High resolution mass spectroscopy (hochaufgelöste Massenspektrometrie)
i-Pr	Isopropyl
i-PrOH	Isopropanol
IR	InfrArot
ISC	Intersystem crossing
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	Minute(n)
n-BuLi	n-Butyllithium
NMR	NucleAr magnetic resonance (Kernmagnetische Resonanz)
PDDA	Photo-Dehydro-Diels-Alder-Reaktion
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
PS	Photosensibilisator
q	Quartett
q	quaternär
rf	Retentionsfaktor (DC)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s	Sekunde(n)
sep	Septett
Smp	Schmelzpunkt

T	Temperatur
t	Zeit
t	Triplett (NMR)
tR	Retentionszeit (HPLC)
t-Bu	t-Butyl
t-BuOH	t-Butanol
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetra-n-butylammoniumfluorid
TDDA	thermische Dehydro-Diels-Alder-Reaktion
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
THF	Tetrahydrofuran
TsOH	p-Toluolsulfonsäure
UV	Ultraviolett
ÜZ	Übergangszustand

11 Literatur

-
- ¹ a) C. J. Brown, A. C. Farthing, *Nature* **1949**, *164*, 915; b) D.J. Cram, H. Steinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5691.
- ² a) V. Boekelheide, *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 65; b) V. Boekelheide, *Topic. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 87.
- ³ T. Tsuij, M. Ohkita, T. Konno, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8425.
- ⁴ R. Gleiter, H. Hopf „Modern Cyclophan Chemistry“, WILEY-VCH, **2004**.
- ⁵ a) E. T. Jarvi, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7196; b) D.B. Amabilino, P. R. Ashton, A.S. Reder, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1286; c) D.B. Amabilino, P. R. Ashton, V. Balzani, S.E. Boyd, A. Credi, J. Y. Lee, S. Menzer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4295; d) R. A. Bissell, E. Cordova, A.E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133.
- ⁶ M. Laskoski, W. Steffen, J. G. M. Morton, M. D. Smith, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13814.
- ⁷ a) P. Wessig, G. Müller, C. Pick, A. Matthes, *Synthesis* **2007**, *3*, 464; b) P. Wessig, G. Müller, *Aust. J. Chem.* **2008**, *61*, 569.
- ⁸ F. G. Baddar, G. E. M. Moussa, M. T. Omar, *J. Chem. Soc.* **1968**, 110.
- ⁹ P. Wessig and C. Pick, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 2011, **222**, 263.
- ¹⁰ a) P. Wessig, G. Müller, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2051; b) P. Wessig, A. Matthes, C. Pick, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, *9*, 7599.
- ¹¹ E. Dagne, W. Steglich, *Photochemistry* **1984**, *23*, 1729.
- ¹² a) G. Bringmann, D. Menche, M. Bezabih, B. M. Abegaz, R. Kaminsky, *Planta Med.* **1999**, *65*, 757; b) G. Bringmann, D. Menche, J. Kraus, J. Mühlbacher, K. Peters, E.-M. Peters, R. Brun, M. Bezabih, B. M. Abegaz, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5595.
- ¹³ M. Kuroda, Y. Mimaki, H. Sakagami, Y. Sashida, *J. Nat. Prod.* **2003**, *66*, 894.
- ¹⁴ Y. Fukuyama, Y. Asakawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1991**, 2737.
- ¹⁵ G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5518.
- ¹⁶ A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932.
- ¹⁷ a) R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345; b) R. Noyori, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 380.

- ¹⁸ G. Bringmann, M. Breuning, *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, *9*, 667.
- ¹⁹ a) F. Vögtle „Cyclophan-Chemie Synthesen, Strukturen, Reaktionen“, *B. G. Teubner Stuttgart* **1990**; b) F. Voegtler and P. Neumann, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 5847.
- ²⁰ a) A. Lüttringhaus, H. Gralheer, *Liebigs. Ann Chem.* **1942**, *550*; 67 b) A. Lüttringhaus, *Liebigs. Ann.* **1937**, *528*, 181.
- ²¹ a) F. Vögtle, R. Schäfer, L. Schunder, P. Neumann, *Liebigs Ann. Chem* **1970**, *734*, 102; b) F. Vögtle, *Angew. Chem.* **1969**, *7*, 258.
- ²² a) N. E. Blank, M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 827; b) N. E. Blank, M. W. Haenel, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1520 c) M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1977**, *48*, 4191; d) M. W. Haenel, *Tetrahedron Lett.* **1974**, *35*, 3053; e) M. W. Haenel, H. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *41*, 3565.
- ²³ T. Hattori, N. Harada, S. Oi, H. Abe, S. Miyano, *Tetrahedron Asym.* **1995**, *6*, 1043.
- ²⁴ E. T. Jarvi, H. Whitlock, *J. Am. Chem. SOC.* **1982**, *104*, 7196; b) B. J. Whitlock, E. T. Jarvi, H. Whitlock, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 1832.
- ²⁵ K. Takeshi, N. Takamitsu, U. Keiichiro, M. Kouzou, K. Hiroyuki, O. Masaji, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 573.
- ²⁶ a) J. Nishimura, Y. Nakamura, Y. Hayashida, T. Kudo, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 679; b) J. Nishimura, Y. Okada, S. Inokuma, Y. Nakamura, S. R. Gao, *Synlett* **1994**, 884 c) J. Nishimura, M. Takeuchi, T. Tuihij, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7388 d) J. Nishimura, M. Takeuchi, H. Takahashi, E. Ueda, Y. Matsuda, A. Oku, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 3161; e) J. Nishimura, H. Doi, E. Ueda, A. Ohbayashi, A. Oku, *J. Am. Chem. SOC.* **1987**, *109*, 5293; f) J. Nishimura, T. Okuda, Y. Mukai, H. Hashiba, A. Oku, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *14*, 1495.
- ²⁷ a) K.-I. Takao, R. Munakata, K.-I. Tadano, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4779; b) K. C. Nicolaou, D. Gray, J. Tae, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3787; c) A. Kumar, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1; d) J. D. Winkler, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 167; e) H. B. Kagan, O. Riant, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1007; f) J. L. Charlton, M. M. Alauddin, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 2873; g) K. Okada, F. Samizo, M. Oda, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3819; h) D. L. Boger, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 781; i) D. L. Boger, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 781; j) J. L. Charlton, *Can. J. Chem.* **1986**, *64*, 720; k) G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* **1980**, *80*, 63; l) W. Oppolzer, *Synthesis* **1978**, 793; S. B. Needleman, M. C. Chang Kuo, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 405; J. G. Martin, R. K. Hill, *Chem. Rev.* **1961**, *61*, 537; J. A. Norton, *Chem. Rev.* **1942**, *31*, 319.
- ²⁸ a) Y. Tobe, S. Saiki, H. Minami, K. Naemura, *Bull. Chem. Jpn.* **1997**, *70*, 1935; b) Y. Tobe, S. Saiki, K. Naemura, *Tetrahedron Letters*, **1995**, *36*, 939.
- ²⁹ J. E. Bäckvall, *Adv. Met. Org. Chem.* **1989**, *1*, 135.

- ³⁰ G. B. M. Kostermans, M. Bobeldijk, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2471.
- ³¹ D. S. van Es, F. J. J. de Kanter, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Angew. Chem.Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2553.
- ³² a) A. Michael, J. E. Bucher, *Chem. Ber.* **1895**, *28*, 2511; b) J. E. Bucher, *J. Am. Chem. Soc.* **1910**, *32*, 212.
- ³³ a) F. G. Baddar, L. S. El-Assal, *J. Chem. Soc.* **1948**, 1267; b) F. G. Baddar, *J. Chem. Soc.* **1947**, 224.
- ³⁴ H. W. Whitlock, E. M. Wu, B. J. Whitlock, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1857
- ³⁵ R. L. Danheiser, A. E. Gould, R. F. de la Pradilla, A. L. Helgason, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5514.
- ³⁶ V. P. Ananikov, *J. Phys. Org. Chem.* **2001**, *14*, 109.
- ³⁷ C. L. Bradford, S. A. Fleming, S. A. Ward, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4189.
- ³⁸ a) R. G. W. Norrish, M. E. S. Appleyard, *J. Chem. Soc.* **1934**, 874; b) N.C. Yang, D.-H. Yang, *J. Am. Soc.* **1958**, *80*, 2913.
- ³⁹ P. Wessig, G. Müller, A. Kühn, R. Herre, H. Blumenthal, S. Troelenberg, *Synthesis* **2005**, 1445.
- ⁴⁰ a) I. Iwai, J. Die, *Chem. Phar. Bull.* **1964**, *12*, 1094; b) P. J. Garratt, S. B. Neoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3255.
- ⁴¹ a) W. Baidossi, H. Schumann, J. Blum, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8349; b) V. Gevorgyan, A. Takeda, M. Homma, N. Sadayori, U. Radhakrishnan, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6391; c) M. Rubin, A. W. Sromek, V. Gevorgyan, *Synlett* **2003**, *15*, 2265; d) S. Saito, M. M. Salter, V. Gevorgyan, N. Tsuboya, K. Tando, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3970; e) S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2901; f) Y. Badrieh, J. Blum, I. Amer, K. P. C. Vollhardt, *J. Mol. Catal.* **1991**, *66*, 295; g) J. Barluenga, M. A. Fernandez-Rodriguez, P. Garcia-Garcia, E. Aguilar, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2764; h) T. Shibata, R. Fujiwara, D. Takano, *Synlett* **2005**, *13*, 2062.
- ⁴² a) P. Wessig, G. Müller, R. Herre, A. Kühn, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 2694; b) P. Wessig, A. Matthes, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2642; c) P. Wessig, G. Müller, *Chem. Comm.* **2006**, 4524.
- ⁴³ G. Müller, Dissertation, Humboldt-Universität zu Berlin (Berlin), **2007**.
- ⁴⁴ a) Baddar, F. G.; El-Assal, L. S. *J. Chem. Soc.* **1951**, 1844. b) Baddar, F. G.; El-Assal, L. S.; Doss, N. A. *J. Chem. Soc.* **1959**, 1027.
- ⁴⁵ T. L. Holmes, R. Stevenson, *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3450.

- ⁴⁶ „Molekulare Asymmetrie“: R. Kuhn in Stereochemie (Hrsg.: K. Freudenberg), Franz Deuticke, Leipzig, **1933**, S. 803.
- ⁴⁷ H. Musso, W. Steckelberg, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1510.
- ⁴⁸ T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, H. K. Desai, *Indian, J. Chem.* **1972**, *10*, 1117; b) T. R. Govindachari, P. C. Parthasarathy, T. G. Rajagopalan, H. K. Desai, K. S. Ramachandran, E. Lee, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1975**, 2134.
- ⁴⁹ a) R. Adams, H. C. Yuan, *Chem. Rev.* **1933**, *33*, 261; b) E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley, New York, **1994**, 1142; c) F. Leroux, *ChemBioChem* **2004**, *5*, 644.
- ⁵⁰ G. Helmchen „Nomenclature and Vocabulary of Organic Stereochemistry“ in *Methods of Organic Chemistry (Houben-Weyl)*, Vol. 21a (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, New York, **1995**, S. 10.
- ⁵¹ I. Cepanec, *Synthesis of Biaryl*, Elsevier, Amsterdam, **2004**.
- ⁵² P. Wessig, C. Pick, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 4221.
- ⁵³ a) B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 522; b) M. Takahashi, T. Ogiku, K. Okamura, T. Da-te, H. Ohmizu, K. Kondo, T. Iwasaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, *13*, 1473.
- ⁵⁴ K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, *50*, 4467.
- ⁵⁵ a) D. Dess, B. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4156; b) D. Dess, B. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277.
- ⁵⁶ P. Wessig, A. Matthes, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 2642.
- ⁵⁷ a) C. F. Lane, H. L. Myatt, J. Daniel, H. B. Hopps, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3052; b) M.A. Ciufilini, M. E. Brown, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 171; c) S. Li, C. N. Moorefield, P. Wang, C. D. Shreiner, G. R. Newkome, *EurJOC* **2008**, *19*, 3328.
- ⁵⁸ a) G. Toth, K. E. Kover, *Syn.Comm.* **1995**, *25*, 3067; b) Y. Oikawa, K. Sugano, O. Yonemita, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2087; c) R. C. Larock, C. Tu, P. Pace, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6859; d) V. D. B. Bonifacio, *Synlett* **2004**, 1649; e) M. Kawasaki, M. Goto, S. Kawabata, T. Kometani, *Tetrahedron Asymmetry* **2001**, *12*, 585.
- ⁵⁹ M. Lautens, E. Fillion, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4418.
- ⁶⁰ G. Bartoli, M. Bosco, A. Carlone, R. Dalpozzo, E. Marcantoni, P. Melchiorre, L. Sambri, *Synthesis* **2007**, *22*, 3489
- ⁶¹ W. Schmidt, *Optische Spektroskopie*, 2. ed., Wiley-VCH, Weinheim, **2000**

- ⁶² a) Y. Tobe, A. Takemura, M. Jimbo, T. Takahashi, K. Kobiro, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3479; b) J. M. McBride, P. M. Keehn, H. H. Wasserman, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *47*, 4147.
- ⁶³ W. J. Hehre, R. Ditchfeld, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4796
- ⁶⁴ a) Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. Zakrzewski, G., G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009; b) K. Kim, K. D. Jordan *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10089. c) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623; d)
- ⁶⁵ a) S. Chapman, *nature*, **1937**, *139*, 931; b) S. G. Brush, *Am. J. Phys.* **1967**, *35*, 892; c) S. Hjalmar, *Am. J. Phys.*, **1977**, *45*, 214.
- ⁶⁶ (a) T. Dudev, C. Lim, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4450.
(b) K. B. Wiberg, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 312.
- ⁶⁷ H. J. Lindner, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 753.
- ⁶⁸ Y. Tobe, A. Takemura, M. Jimbo, T. Takahashi, K. Kobiro, K. Kakiuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3479.
- ⁶⁹ T. Tsuji, M. Ohkita, T. Konno, S. Nishida, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8425.
- ⁷⁰ S. Grimme, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10542.
- ⁷¹ A. C. Cope, M. M. Martin, M. A. Q. McKervey, *Rev. Chem. Soc.* **1966**, *20*, 119.
- ⁷² A. A. Cotton, *Ann. Chim. Phys.* **1896**, *8*, 347.
- ⁷³ G. Bringmann, T. A. M. Gulder, M. Reichert, T. Gulder, *Chirality* **2008**, *20*, 628.
- ⁷⁴ a) J. Veciana, M. I. Crespo, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 85; b) O. Trapp, S. Caccamese, C. Schmidt, V. Böhmer, V. Schurig, *Tetrahedron: Asymmetry* **2001**, *12*, 1395; c) I. D'Acquarica, F. Gasparrini, M. Pierini, C. Claudio, G. Zappia, *J. Sep. Sci.* **2006**, *29*, 1508.
- ⁷⁵ F. Gasparrini, L. Lunazzi, D. Misiti, C. Villani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 163.

- ⁷⁶ a) O. Trapp, V. Schurig, *J. Chromatogr. A* **2001**, *911*, 167; b) O. Trapp, G. Trapp, V. Schurig, *J. Biochem. Biophys. Methods* **2002**, *54*, 301.
- ⁷⁷ a) O. Trapp, *Chirality* **2006**, *18*, 489; b) O. Trapp, *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 189.
- ⁷⁸ a) G. Cancelliere, I. D'Acquarica, F. Gasparrini, D. Misiti, C. Villani, *Pharm. Sci. Technol. Today* **1999**, *12*, 484.; b) C. Pick, Dissertation, Universität Potsdam, Golm-Potsdam, **2011**.
- ⁷⁹ M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. ed., Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1995**.
- ⁸⁰ a) M. Holik, A. Mannschreck, *Org. Magn. Resonance* **1979**, *12*, 223; b) F. Gasparrini, L. Lunazzi, D. Misiti, C. Villani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 163; c) D. Casarini, L. Lunazzi, A. Mazzanti, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2035.
- ⁸¹ a) J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1982**; b) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. ed., Georg Thieme Verlag Stuttgart, **1995**.
- ⁸² R. Brückner, Reaktionsmechanismen. Organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden, 3. Auflage 2004, Spektrum Akademischer Verlag
- ⁸³ A. Matthes, Diplomarbeit, Humboldt-Universität zu Berlin, Berlin, **2006**.
- ⁸⁴ H.G.O. Becker „Einführung in die Photochemie“ Thieme Georg Verlag **1989**.
- ⁸⁵ H. Tanaka, M. Kitae, M. Iwashima, K. Iguchi, T. Takahashi, *Biorg. Med. Chem. Lett.* **2004**, *14*, 837.
- ⁸⁶ T. Sakamoto, F. Shiga, A. Yasuhara, D. Uchiyama, Y. Kondo, H. Yamanaka, *Synthesis* **1992**, 746.
- ⁸⁷ a) H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse, H. Schrodt, J. Spille, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 2060; b) J. E. Baldwin, G. J. Pritchard, R. E. Rathmell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2001**, 2906; c) G. Boche, J. Bigalke, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 955.
- ⁸⁸ E. Marchal, B. Legouin, L. Toupet, P. van de Weghe, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 9979.
- ⁸⁹ M. G. A. Badry, B. Kariuki, D. W. Knight, F. K. Mohammed, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *13*, 1385.
- ⁹⁰ M. Zhao, J. Li, E. Mano, Z. Song, D. M. Tschaen, E. J. J. Grabowski, P. J. Reider, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2564.
- ⁹¹ A. K. Chakraborti, A. Basak, V. Grover, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8014.
- ⁹² A. Ajaz, A. Z. Bradley, R. C. Burrell, W. H. H. Li, K. J. Daoust, L. B. Bovee, K. J. DiRico, R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9320.
- ⁹³ A. Ajaz, A. Z. Bradley, R. C. Burrell, W. Hoi Hong Li, K. J. Daoust, L. Boddington Bovee, K. J. DiRico, R. P. Johnson, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 9320.

⁹⁴ a) Y. Zhao, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 5121.

⁹⁵ M. Noskowska, E. Sliniwinska, W. Duczmal, *Trans. Metal Chem.* **2003**, *28*, 756.

12 Veröffentlichungen:

Wissenschaftliche Publikationen

“The photo-dehydro-Diels-Alder (PDDA) reaction” P. Wessig, A. Matthes and C. Pick, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 7599.

“Preparation of strained axially chiral (1,5)naphthalenophanes by photo-dehydro-Diels-Alder reaction” P. Wessig and A. Matthes, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 2642.

“Crystal structure of 3,4-diacetyl-15,21-dioxatetracyclo-[23.4.0.0^{2,7}.0^{6,11}]nonacoasa-1(29),2,4,6,8,10,25,27-octaene-14,22-dione-water (1:2), C₃₁H₃₂O₆*2H₂O” P. Wessig, A. Matthes, *Z. Kristallogr. NCS* **2010**, 225, 744.

“The Photo-Dehydro-Diels–Alder (PDDA) Reaction – A Powerful Method for the Preparation of Biaryls“ P. Wessig, G. Müller, C. Pick and A. Matthes, *Synthesis*, **2007**, 464

Posterbeiträge/Konferenzen

Annika Matthes, Pablo Wessig “Photo-Dehydro-Diels-Alder (PDDA) reaction as access to strained (1,5), (1,6) and (1,8)naphthalenophanes”, RSC Photochemistry Meeting, Dublin/ Ireland 16.-18. May **2011**.

Annika Matthes, Pablo Wessig “Photo-Dehydro-Diels-Alder (PDDA)-reaction as access to strained (1,5)-naphthalenophanes” 22. Lecture Conference of the GDCh-Division Photochemistry, Erlangen/ Germany, 27.-29. September **2010**.

Annika Matthes, Pablo Wessig “Photo-Dehydro-Diels-Alder (PDDA)-reaction as access to strained cyclophanes“ XXII. IUPAC Symposium on Photochemistry, Goteborg/ Schweden, 28.Juli- 01.August **2008**.

Annika Matthes, Charlotte Pick, Gunnar Mueller "Asymmetric Photo-Dehydro-Diels-Alder Reaction (APDDA)" XXIII. International Conference on Photochemistry, Köln/Germany, 29. July - 03. August **2007**.

13 Erklärung über die eingesetzten Hilfsmittel:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin und am Institut für Chemie der Universität Potsdam unter der Betreuung von Prof. P. Wessig angefertigt habe.

Annika Matthes