

# **Synthese, Struktur und (supra-)molekulare Funktionalität konformations-chiraler Biphenyl- und Phenanthrenderivate**

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität zu Köln

vorgelegt von

**Patric Bierganns**

aus Bergisch Gladbach

Köln 2007

Berichtersteller: Prof. Dr. H.-G. Schmalz

Prof. Dr. A. Berkessel

Tag der mündlichen Prüfung: 09.02.2007

***Man verliert die meiste Zeit damit, daß man Zeit gewinnen will.***

*John Steinbeck*

*Meinen Eltern*



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2003 bis Januar 2007 am Institut für Organische Chemie der Universität zu Köln unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H.-G. Schmalz und der wissenschaftlichen Betreuung von Herrn Dr. D. Blunk angefertigt. Ihnen gilt mein besonderer Dank für die interessante Themenstellung, die Bereitstellung hervorragender Arbeitsbedingungen und zahllosen anregenden Diskussionen und Unterstützungen, die häufig auch über den Rahmen der Arbeit hinausgingen.

Mein Dank gilt vor allem meinen Eltern, die mir ein tolles Elternhaus und jede Unterstützung geboten haben, die man sich vorstellen kann. Insbesondere ohne meine Mutter wäre das Studium und diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Auch Eveline bin ich sehr dankbar für ihren Beistand, ihr großes Verständnis und den anhaltenden Glauben an mich. Vor allem, weil sie sich in der nicht immer einfachen Endphase dieser Arbeit sicher war, auch in der Zukunft an meiner Seite bleiben zu wollen.

Außerdem danke ich all meinen Freunden, dass sie mich stets unterstützt, aber auch mal daran erinnert haben, nach rechts und links zu schauen.

Herrn Prof. Dr. A. Berkessel danke ich für die Übernahme der zweiten Begutachtung dieser Arbeit.

Ohne die Hilfe der analytischen Abteilungen wäre das Gelingen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Darum gilt mein Dank:

- Herrn Dr. H. Lex und Herrn Dr. J. Neudörfel für die zahllosen Röntgenstrukturanalysen und Anregungen.
- Frau K. König, Herrn W. Ten und Herrn Dr. N. Schlörer für die Aufnahme zahlreicher Kernresonanzspektren.
- Herrn Dr. M. Schäfer und Herrn M. Neiss für die massenspektroskopischen Aufnahmen..
- Herrn Dipl.-Ing. A. Adler für Hilfe bei allen chromatographischen Belangen.
- Und Herrn C. Schmitz für die Durchführung der Elementaranalysen.

Frau A. Bitners danke ich für zahlreichen Unterstützungen innerhalb und außerhalb des universitären Alltags.

Schließlich gilt mein ganz besonderer Dank den Kollegen in der Blunkgruppe und im Schmalzschen Arbeitskreis, allen voran meinem Laborkollegen Jan Porada, dessen „Nachbarschaft“ mir sehr fehlen wird. Doch auch den Kollegen, der anderen Arbeitskreise der organischen, anorganischen und physikalischen Institute, die mich stets unterstützt haben, möchte ich hier für die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Besonders denen, die mit Korrekturlesen zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An dieser Stelle möchte ich erwähnen, dass ich das Studium ohne meine Semesterkollegen, die ich immerhin schon am ersten Tag, der Orientierungseinheit, kennen gelernt habe, nicht bzw. nicht mit so viel Spaß geschafft hätte.



# Kurzzusammenfassung

*Patric Bierganns*

## Synthese, Struktur und (supra-)molekulare Funktionalität konformations-chiraler Biphenyl- und Phenanthrenderivate

Im Rahmen dieser Arbeit werden Synthesen von neuen konformations-chiralen Biphenyl- und Phenanthrenderivaten und Studien zu ihrer Struktur sowie zu ihren Fähigkeiten im Bereich (supra-)molekularer Funktionalität vorgestellt.

Mit den in dieser Arbeit etablierten Synthesestrategien wurden generell anwendbare und diversitätsorientierte Zugänge zu bisher nur in speziellen Einzelfällen und unter Schwierigkeiten erreichbaren, funktionalen, *bay*-substituierten Phenanthrenderivaten eröffnet. So konnten durch oxidative Spaltung von Pyren und anschließende Derivatisierung eine Reihe interessanter, chiraler Phenanthren-4,5-diester hergestellt werden. Mittels oxidativer Photocyclisierung von 3,3'-verbrückten Stilben-derivaten konnten enantiomerenreine und funktionale Phenanthrenderivate realisiert werden. Auf letztere Weise wurde auch ein flexibler (tropos) Phenanthrophosphoramidit-Ligand synthetisiert, welcher erfolgreich und mit hoher Enantioselektivität in der kupferkatalysierten 1,4-Addition von Diethylzink eingesetzt werden konnte. In Kombination mit Literaturdaten festigen die hier erzielten Ergebnisse wichtige Erkenntnisse zur Verwendung des Prinzips der *induzierten Atropisomerie* in katalytischen Prozessen.

Ein weiterer, im Verlauf dieser Arbeit entwickelter Syntheseweg eröffnet erstmals den Zugang zu hochsubstituierten, verdrillten Phenanthrenderivaten mit einem differenzierten Bay- und Peripheriebereich. Zudem konnten synthetische Methoden zur Darstellung einer ganzen Reihe von neuen Benzol-, Stilben- und Biphenylderivaten mit komplexen Substitutionsmustern aufgezeigt werden, welche in Bereichen wie der molekularen Sensorik, supramolekularen Ordnung, asymmetrischen Katalyse und Naturstoff (analog)synthese Anwendung finden könnten.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde eine neue, kupfervermittelte Reaktion zum Aufbau von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanen, einer Klasse von Naturstoffderivaten, durch Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen untersucht und die notwendigen Reaktionsbedingungen und einsetzbaren Substrate ausgelotet. Hierbei zeigte sich, dass die Synthesemethode eine große Zahl von funktionellen Gruppen und Substitutionsmustern toleriert und somit einen einfachen Zugang zu einem neuen Strukturraum potentiell biologisch aktiver Verbindungen ermöglicht.

## Abstract

*Patric Bierganns*

### Synthesis, Structure and (Supra-)Molecular Functionality of Conformational Chiral Biphenyl and Phenanthrene Derivatives

In this work, syntheses of new conformational chiral biphenyl and phenanthrene derivatives and studies on their structures as well as on their abilities in the area of (supra-)molecular functionality are presented.

The synthetic strategies that have been established in this work institute a general and divers approach toward functional, bay-substituted phenanthrene derivatives, which until now could be accessed only in special cases and with difficulties. In this manner, a number of interesting, chiral phenanthrene-4,5-diester have been achieved using oxidative cleavage of pyrene and further derivatization. The synthesis of enantiomeric pure and functional phenanthrene derivatives has been implemented *via* oxidative photocyclization of 3,3'-bridged stilbene derivatives. Using this method, a flexible (tropos) phosphoramidite ligand was synthesized, which was successfully and with high enantioselectivity applied in the copper-catalyzed 1,4-addition of diethylzinc. In combination with literature results, the achieved findings led to new perceptions into the principle of *induced atropisomerism* in catalytic processes.

A further synthetic approach that has been developed in the course of this work opens the access to highly substituted, twisted phenanthrene derivatives with a differentiated *bay*- and peripheral area. Furthermore, synthetic methods towards new benzene, stilbene and biphenyl derivatives with complex substitution patterns are presented, which could be applicable in the field of molecular sensors, supramolecular organization, asymmetric catalysis or natural product (analogue) synthesis.

The second part of this work describes studies on the synthesis of 2,5-dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanes, a class of natural product derivatives, *via* a novel, copper-catalyzed coupling reaction of *ortho*-iodobenzyl alcohols. It could be demonstrated that a great number of functional groups and substitution patterns are tolerated by this reaction and, thus, a structural diversity of potential biologically active compounds was made accessible.

**Synthese, Struktur und (supra-)molekulare  
Funktionalität konformations-chiraler Biphenyl- und  
Phenanthrenderivate**

## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>2</b>
2.1. Bay-substituierte Phenanthrene	2
2.2. Funktionale Moleküle	6
2.2.1. Molekulare Schalter	7
2.2.2. Sensoren	10
2.2.3. Liganden in Metallkomplexen	12
2.3. Biologisch aktive Naturstoffe und Naturstoffanaloga	20
2.4. Einführung in die Phänomenklatur	22
<b>3. Aufgabenstellung und Konzeption</b>	<b>24</b>
3.1. Mögliche Synthesenrouten zu Bay-substituierten Phenanthrenderivaten	25
3.2. Derivatisierung eines vorhandenen polyaromatischen Gerüsts	25
3.3. Allgemeine Retrosynthese substituierter Phenanthrene	27
3.4. Synthesemöglichkeiten 4,5-disubstituierter Phenanthrenderivate	31
3.5. Retrosynthese von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphanen	33
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>35</b>
4.1. Synthese helikal verdrillter Phenanthrenderivate	35
4.1.1. Direkte Dilithiierung von Phenanthren	35
4.1.2. Synthese von Phenanthren-4,5-derivaten basierend auf Spaltungsprodukten von Pyren	38
4.1.3. Synthese und Derivatisierung von Halogen-substituierten Biphenyl- und Dihydrophenanthrenderivaten	50
4.1.4. Synthese und Untersuchung eines fluoreszierenden Chemosensors auf Biphenyl-Basis	54
4.1.5. Verwendung Phosphor-substituierter Vorläufer für die Synthese von 4,5- <i>P</i> - Phenanthrenderivaten	60
4.1.6. Photocyclisierung von Stilbenen	65
4.1.6.1. Darstellung von Phenanthren-4,5-diol mittels verbrückter Stilbenintermediate	65

---

4.1.6.2. Synthese und Einsatz eines P-monodentaten Liganden auf Basis eines verdrillten Phenanthrengerüsts in der asymmetrischen 1,4-Addition	67
4.1.6.3. Alternative Synthesen verbrückter Stilben	72
4.1.6.4. Enantioselektive Synthese helikal-chiraler Phenanthrenderivate	74
4.1.6.5. Synthese von Crownphanen auf Stilben- und Phenanthrenbasis	78
4.1.6.6. Photocyclisierung hochsubstituierter Stilbenderivate	82
4.1.7. Synthese helikal-chiraler Phenanthrenderivate mit einem differenzierten <i>Bay</i> - und Peripheriebereich	83
4.1.7.1. Variable Einführung späterer <i>Bay</i> -Substituenten	90
4.2. Dioxocinderivate	94
4.2.1. Synthese von <i>ortho</i> -Iodbenzylalkoholen	95
4.2.2. Synthese von <i>ortho</i> -Iodbenzylamin	100
4.2.3. Kupfervermittelte Kupplung zu 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphanen	101
4.2.4. Untersuchungen zu alternativen Routen zum Aufbau von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphanen	107
4.2.5. Zusammenfassung der Dioxocin-Studien	110
<b>5. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>112</b>
<b>6. Experimentelles</b>	<b>117</b>
6.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen	117
6.2. Nomenklatur und Nummerierung	122
6.3. Darstellung des Chlorierungsreagenzes	123
6.4. Aktivierung des Kupferpulvers	123
6.5. Synthese von Phenanthren-4,5-derivaten basierend auf Spaltungsprodukten von Pyren	123
6.6. Synthese von halogensubstituierten Biphenyl- und Dihydrophenanthrenderivaten	140
6.7. Synthese von Triarylphosphinderivaten	150
6.8. Photocyclisierung von Stilbenen	155
6.10. Synthese octasubstituierter Phenanthrenderivate	180
6.11. Darstellung von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphanen	197
<b>7. Literaturverzeichnis</b>	<b>213</b>
<b>8. Anhang</b>	<b>223</b>



## 1. Einleitung

“A smart structure is a system containing multifunctional parts that can perform sensing, control, and actuation; it is a primitive analogue of a biological body. Smart materials are used to construct these smart structures, which can perform both sensing and actuation functions.”<sup>[1],a</sup>

Auf diesem Gebiet der „smart materials“<sup>[1, 2]</sup> haben organische Komponenten in den letzten Jahren stetig an Bedeutung gewonnen. Aufgrund ihrer zahlreichen Vorteile, wie die vielfältigen synthetischen Zugänge, variabel einstellbaren Eigenschaften und eine weite Anwendungsbreite, dienen Organika als Materialien für hochspezialisierte Applikationen. Zudem finden organische Verbindungen mit integrierten Fähigkeiten wie Schaltbarkeit,<sup>[3]</sup> Selbstorganisation,<sup>[4-7]</sup> molekularer Erkennung<sup>[8]</sup> oder nicht-linear optische Eigenschaften<sup>[9]</sup> Einsatz als synthetische Bausteine und funktionale Materialien in vielen Bereichen der supramolekularen Chemie<sup>[10,11]</sup> und Nanotechnologie.<sup>[12, 13]</sup>

Durch die fortschreitende Miniaturisierung (beispielsweise in der Elektronik), nehmen die Ansprüche an solche Spezialmaterialien stetig zu. Denn, um eine möglichst hohe Datendichte und Schaltrate erreichen zu können, liegt das ultimative Ziel der Miniaturisierung auf molekularer Ebene, bei so genannten molekularen Maschinen, einzelnen Molekülen oder kleinen Molekülverbänden, die die Fähigkeit besitzen bestimmte Aufgaben zu erfüllen.<sup>[14]</sup> Die ultimative Verkleinerung im Bereich der Speichermedien würde bedeuten, dass einzelne Moleküle als kleinste Informationseinheit („bits“) nutzbar gemacht würden. Um dies zu erreichen, müssen diese Moleküle zwei stabile, unterscheidbare Zustände aufweisen, die extern schaltbar und detektierbar sind.<sup>[12]</sup>

Unter diesen Aspekten liegt der Interessenschwerpunkt der vorliegenden Arbeit auf der Synthese und Charakterisierung von helikal-chiralen *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten **I**, die im Idealfall zusätzliche funktionelle Gruppen in ihrer Peripherie tragen, die sie zur Anbindung an Oberflächen befähigen oder ihre supramolekulare Selbstorganisation unterstützen. Darüber hinaus sind Verbindungen dieses Typs interessant, weil das (reduzierte) Phenanthrengerüst ein häufiges Strukturmotiv in biologisch aktiven Verbindungen darstellt.<sup>[15-19]</sup>

---

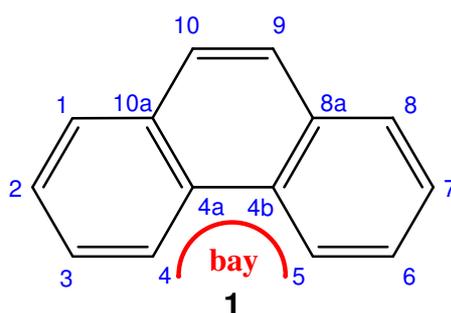
<sup>a</sup> Zusammenfassung einer Sitzung beim vierten jährlichen deutsch-amerikanischen „Grenzen der Wissenschaft“-Symposium der Akademie der Wissenschaft der USA 1999.

Im Verlauf der Untersuchungen der Synthesen von 4,5-Phenanthrenderivaten wurde die Thematik dieser Arbeit zusätzlich um die nähere Erforschung einer neuen kupfervermittelten Reaktion zum Aufbau von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzacyclohexaphanen **XXXI** erweitert.

## 2. Grundlagen

### 2.1. Bay-substituierte Phenanthrene

Helikal-chirale Strukturen wie z.B. Helicene<sup>[20]</sup> weisen aufgrund ihrer außergewöhnlichen optischen,<sup>[21-25]</sup> komplexierenden<sup>[26, 27]</sup> und selbstorganisierenden Fähigkeiten<sup>[24, 28-30]</sup> ein großes Potential als „smart materials“ in Bereichen wie der Farbstoff-<sup>[30]</sup> und Flüssigkristallforschung,<sup>[24, 28-30]</sup> der molekularen Erkennung<sup>[27, 31]</sup> und der asymmetrischen Synthese<sup>[32-35]</sup> auf.<sup>[36]</sup>

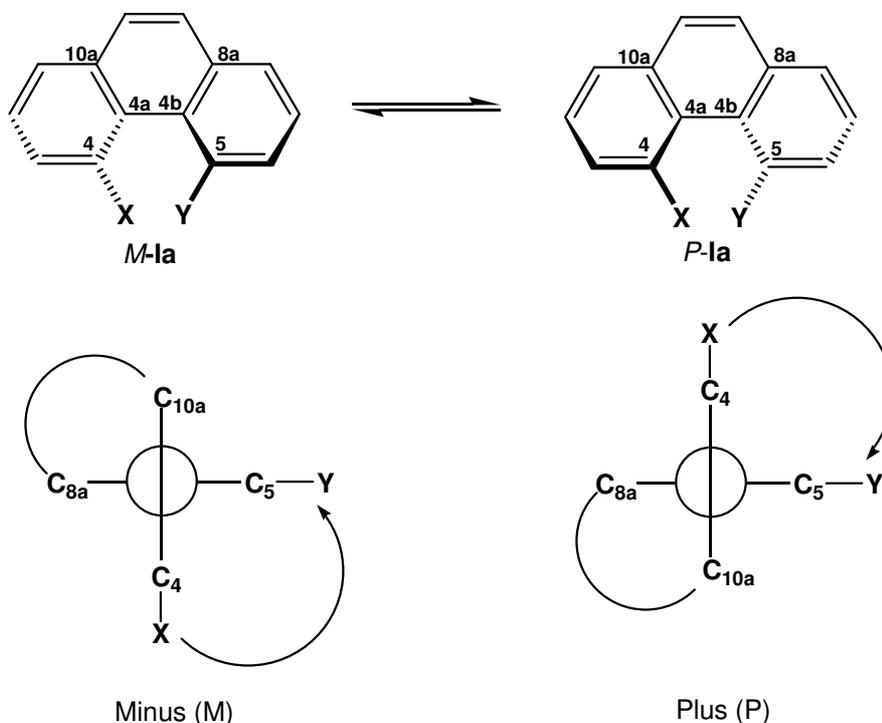


**Schema 1.** Phenanthren (**1**) ist ein polycyclischer, aromatischer Kohlenwasserstoff (PAK), der aus einem angular und zwei linear kondensierten Benzolringen aufgebaut ist (Strukturformel inklusive IUPAC-Nummerierung und Definition des sogenannten Bay-Bereiches).

Phenanthren (**1**) dagegen besitzt eine symmetrische, planare und achirale Gestalt (siehe Schema 1) und deshalb nicht die angestrebten Eigenschaften für funktionale Materialien. Trägt das Phenanthrengerüst jedoch sterisch anspruchsvollere Substituenten als Wasserstoff an der 4- und 5-Position, wird es aus der planaren Konformation gezwungen und verdrillt sich. Somit werden zwei enantiomere Konformere erhalten, welche mit Hilfe der *P*- und *M*-Nomenklatur<sup>[37]</sup> beschrieben werden können (Schema 2).

Auch wenn Hexahelicen<sup>[21]</sup> (Phenanthro[3,4-*c*]phenanthren) als der kleinste Vertreter der Helicene angesehen wird, können Bay-substituierte Phenanthrene, infolge der helikalen Verdrillung und der damit verbundenen Eigenschaften, ebenfalls der Klasse der Helicene zugeordnet werden.<sup>[38]</sup> Mit geeigneten funktionellen Gruppen im Bay-

Bereich können sterisch überladene Phenanthrene wie **1a** der Gruppe der “smart materials” angehören, da ihre chiralen Eigenschaften im Hinblick auf molekulare Schaltbarkeit z.B. als Bausteine in der Informationstechnologie, chirale Liganden in der Katalyse oder molekulare Sensoren nutzbar sein könnten.



**Schema 2.** Die beiden enantiomeren Konformere von 4,5-disubstituierten Phenanthrenderivaten *M*- und *P*-**1a** (oben) und die Bestimmung ihrer Helicitäten nach der M- und P-Nomenklatur.<sup>[37]</sup>

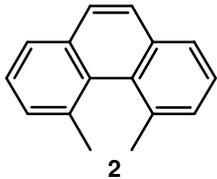
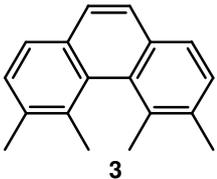
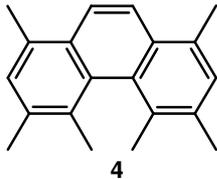
Für eine Anwendung in diesen Bereichen müssen die zwei enantiomeren Formen stabil, isolierbar oder zumindest unterscheidbar und möglichst durch externe Impulse (wie Licht oder elektrische Felder) schaltbar sein. Um eine gewisse Stabilität bei Raumtemperatur zu gewährleisten, sollte die Racemierungsbarriere im Bereich von mindestens 80-90 kJ mol<sup>-1</sup> liegen.

Die Stabilität der Enantiomere hängt von der Höhe der Energiebarriere für den Racemierungsprozeß ab. Im Falle der *Bay*-substituierten Phenanthrenderivate beruht diese hauptsächlich auf der Art und Größe der Substituenten. Außer den sterischen Anspruch bzw. die repulsiven Wechselwirkungen der *Bay*-Gruppen zu erhöhen, besteht in der Einführung zusätzlicher Substituenten an der 1-, 2-, 3-, 6-, 7- oder 8-Position des Phenanthrengerüsts eine weitere Möglichkeit, die Racemierungsbarriere anzuheben. Diese Erhöhung beruht auf dem sogenannten “buttressing effect”<sup>b</sup> und kann anhand der experimentell ermittelten Racemisierungsenergien der Methylderivate **2-4** in Tabelle 1 verdeutlicht werden.

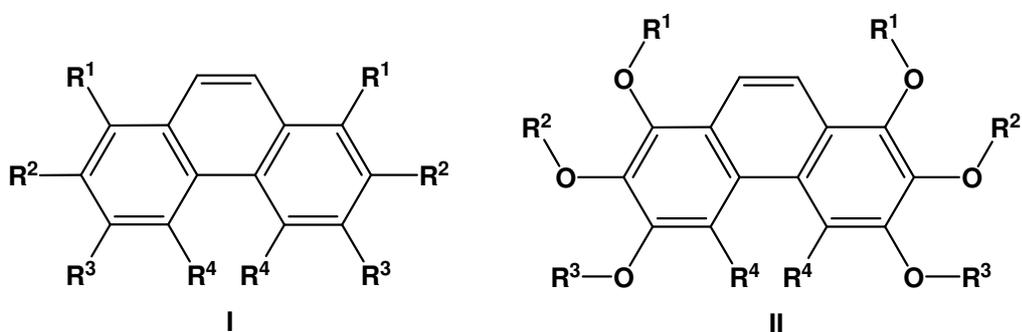
<sup>b</sup> To buttress = stärken.

Die Wahl der *Bay*-Substituenten ist jedoch nicht nur für die Einstellung der Inversionsbarriere relevant, sondern auch, um dem Molekül die gewünschte Funktionalität zu verleihen. Zahlreiche explizite Beispiele neuer funktionaler *Bay*-substituierter Phenanthrenderivate werden in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert.

**Tabelle 1.** Experimentell bestimmte Racemisierungsbarrieren von 4,5-Dimethyl- (**2**), 3,4,5,6-Tetramethyl- (**3**) und 1,3,4,5,6,8-Hexamethylphenanthren (**4**).<sup>[39-41]</sup>

			
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Exp. Racemisierungsbarriere <sup>[39-41]</sup>	76.4 KJ mol <sup>-1</sup>	95.8 KJ mol <sup>-1</sup>	105.1 KJ mol <sup>-1</sup>

Doch gerade die erwünschte räumliche Nähe und sterische Hinderung der *Bay*-Substituenten und die große Anzahl an funktionellen Gruppen in der Peripherie stellen die größte Herausforderung für den synthetisch arbeitenden Chemiker dar. Zwar gibt es eine Vielzahl von Synthesemöglichkeiten für Phenanthrene,<sup>[17, 42-44]</sup> doch sind nur wenige Beispiele für die Synthesen von 4,5-disubstituierten Phenanthrenderivaten bekannt. Ausgewählte Beispiele werden im Verlaufe dieser Arbeit diskutiert bzw. sind in den Referenzen angegeben.<sup>[45-48]</sup> Insbesondere existieren kaum *Bay*-substituierte Phenanthrenderivate mit zusätzlichen funktionellen Gruppen in der Peripherie (**I** oder **II** mit  $R^{1-4} \neq H$ ).<sup>[15-17, 39, 41, 49-58]</sup> Außer einer im Rahmen dieser Arbeit etablierten Methode,<sup>[59]</sup> existiert nach heutigem Wissensstand keine Synthese von octasubstituierten Phenanthrenen wie **I** oder **II** mit einem differenzierten *Bay*- und Peripheriebereich ( $R^1 = R^2 = R^3 \neq R^4$ ).



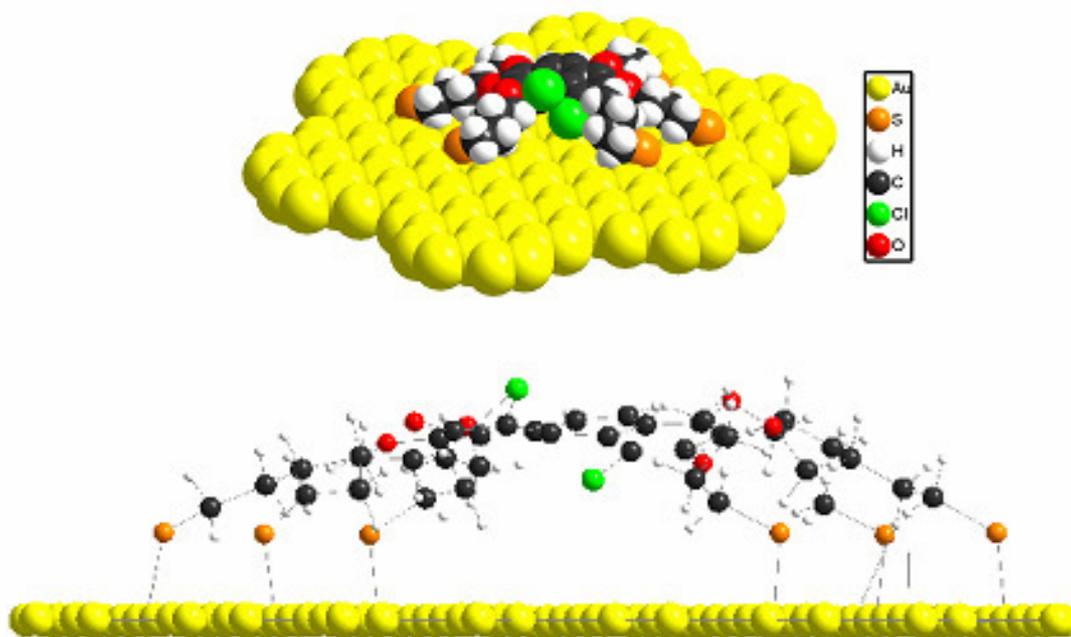
**Schema 3** Allgemeine Darstellung der Zielstrukturen dieser Arbeit: *Bay*-substituiertes Phenanthren allgemein (**I**, links) und mit differenziertem Peripheriebereich (**II**, rechts); aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nur die symmetrischen Substitutionsmuster abgebildet.

Aus den vorab dargelegten Gründen stellen die allgemeinen Strukturen **I** und **II** in Schema 3 die Zielstrukturen dieser Arbeit dar. Zugunsten der Übersichtlichkeit sind ausschließlich die symmetrischen Substitutionsmuster abgebildet, obwohl auch unsymmetrisch *Bay*-substituierte Derivate, insbesondere für Schaltprozesse oder als Liganden von großem Interesse sind. Bei Verbindung **I** handelt es sich im Falle von  $R^{1-3} = H$  um ein „einfaches“ 4,5-disubstituiertes Phenanthren, das, wie bereits erwähnt, aufgrund der Substituenten in der *Bay* verdrillt und somit chiral ist. Die Wahl der funktionellen Gruppen ( $R^4$ ) soll so erfolgen, dass sowohl eine genügend große Inversionsbarriere aufgebaut als auch die gewollte Funktionalisierung des Moleküls erreicht wird.

Mit funktionellen Gruppen in der Peripherie ( $R^{1-3} \neq H$ ) könnten zusätzliche intra- („buttressing-effect“) oder intermolekulare Wechselwirkungen (supramolekulare Ordnung) induziert und somit interessante (Material-)Eigenschaften erzielt werden. An die Verbindungen des Typs **II** werden prinzipiell die gleichen Anforderungen gestellt. Ihre peripheriellen Substituenten sollten jedoch über Heteroatome (Ether- oder Esterfunktionen im Speziellen) mit dem aromatischen Gerüst verbunden sein. Diese Chalkogenfunktionalitäten haben folgende Vorteile:

- sie sind von den *Bay*-Substituenten unterscheidbar,
- sie sind weiter funktionalisierbar (durch Hydrolyse und anschließende Veresterung oder Veretherung) und
- dienen zur elektronischen Abgrenzung des Kerns von den Resten ( $R$  = lange Alkylketten) beispielsweise zur Induzierung von Flüssigkristallinität.

Wenn die Peripheriesubstituenten  $R^{1-3}$  zusätzlich über terminale funktionelle Gruppen verfügen, ergeben sich weitere Möglichkeiten, wie beispielsweise die Anbindung der Phenanthrenderivate an Oberflächen (z.B. mit Thiolgruppen) oder die Einbindung in eine Polymermatrix (z.B. mit Olefingruppen) der Phenanthrenderivate. Ein Modell, das alle genannten Funktionen vereint, ist in Abbildung 1 dargestellt.



**Abbildung 1.** Sketch der Oberflächenanbindung eines verdrillten, *Bay*-substituierten Phenanthrenderivats des Typs II ( $R^4 = \text{Cl}$ ,  $R^{1-3} = \text{O}(\text{CH}_2)_4\text{SH}$ ).<sup>[60]</sup> Die Anbindung erfolgt über terminale Thiolgruppen der sechs peripheren Alkoxy-Substituenten des Phenanthrenderivats an eine monomolekulare Goldschicht. Oben: Kalottenmodell (perspektivische Ansicht); unten: Kugel-Stab-Modell (Seitenansicht). Das Modell wurde mit dem Programm Spartan<sup>[61]</sup> unter Verwendung des Kraftfeldes MMFF94X erzeugt.

## 2.2. Funktionale Moleküle

Wie in der Einleitung erwähnt, ist das Interesse an sogenannten „smart materials“ sehr groß. „Smart materials“ sollen in der Lage sein Signale zu empfangen und auf sie zu reagieren.<sup>[1]</sup> Im Rahmen der fortwährenden Miniaturisierung sind funktionale Einzelmoleküle bzw. kleine Molekülverbände aus chemischer Sicht der in absehbarer Zukunft erreichbare Schlusspunkt.<sup>[13]</sup> Dies führt die Naturwissenschaften zu der Herausforderung solche funktionalen Moleküle herzustellen, zu charakterisieren und ihre Anwendungsmöglichkeiten zu untersuchen. Von der Synthese und Nutzung „echter“ molekularer Maschinen ist die heutige Wissenschaft noch weit entfernt, aber es existieren die ersten Beispiele „molekularer Bauteile“, die in der Lage sind externe Stimuli zu detektieren und auf sie zu reagieren.<sup>[10, 14, 62, 63]</sup> In den folgenden Abschnitten werden einige Beispiele, Fähigkeiten und Anwendungsmöglichkeiten funktionaler Moleküle und die potentielle Nutzung von *Bay*-Phenanthrenderivaten in diesem Bereich aufgeführt.

### 2.2.1. Molekulare Schalter

Da infolge der fortschreitenden Miniaturisierung in der Datenspeicher- und Informationstechnologie ein enormer Bedarf an hohen Datendichten, Schaltraten und komplett optisch schaltbaren Bauteilen besteht, existiert in der heutigen Forschung ein großes Interesse an molekularen Schaltern. Denn die Verwendung von Einzelmolekülschaltern als Datenspeichereinheiten stellt aus heutiger Sicht die ultimative Miniaturisierung in diesem Bereich dar. Unter Verwendung des Binärcodes würde so jeweils ein Molekül ausreichen, um ein „bit“ zu speichern. Nach *Feynman* könnten so alle Bücher, die je geschrieben wurden in einem Würfel mit einer Kantenlänge von 0.5 mm gespeichert werden.<sup>[64]</sup>



**Schema 4.** Voraussetzung für einen optischen, molekularen Schalter ist die Existenz zweier unterscheidbarer Zustände, die mit Licht verschiedener Wellenlängen ineinander überführbar sind (links);<sup>[12]</sup> und ein spezielles Beispiel für die Inversion von Helicität (rechts); hier kann u. U. auch circular polarisiertes Licht (CPL) benutzt werden.<sup>[3]</sup>

Um als molekularer Schalter dienen zu können, muss ein Molekül zwei stabile, unterscheidbare Zustände aufweisen, die extern schaltbar und detektierbar sind (Schema 4).<sup>[3, 12]</sup> Prinzipiell sind viele Prozesse wie pH- oder redoxabhängige Isomerisierungen oder Wirt/Gast-Wechselwirkungen für Schaltvorgänge nutzbar. Aber in Anbetracht der Forderung nach hohen Datendichten und Schaltgeschwindigkeiten, sollte idealerweise sowohl das „Schreiben“ (Schalten) als auch das Auslesen der beiden Molekülzustände mittels Licht unterschiedlicher Wellenlänge erfolgen. Zusätzlich zu der Bistabilität müssen optische molekulare Schalter noch weitere Eigenschaften aufweisen:

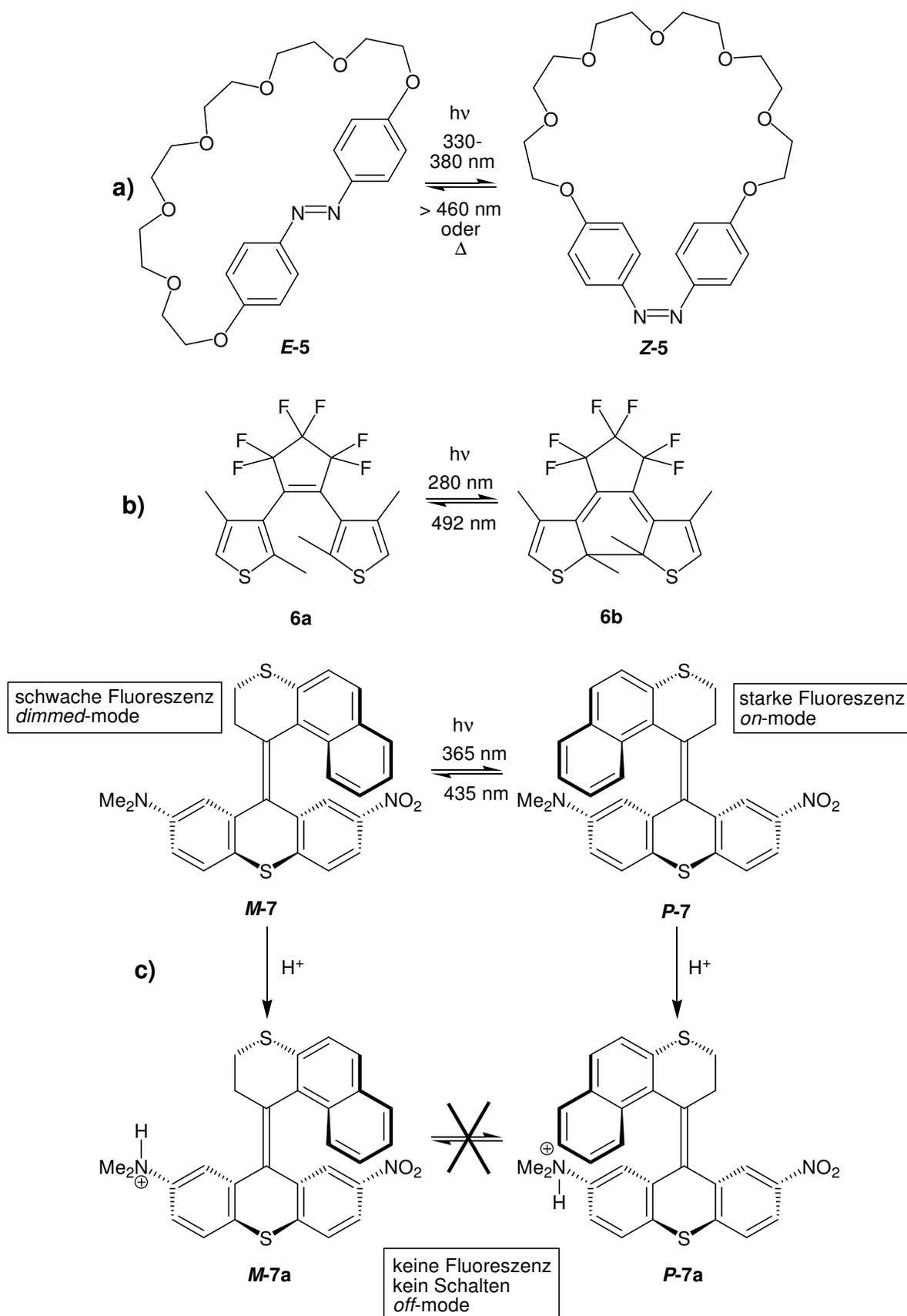
- sie dürfen innerhalb der üblichen Betriebstemperaturen von Datenspeichern (bis ca. 80 °C) keiner thermisch angeregten Inversion unterliegen.
- sowohl der Lese- als auch der Schreibvorgang sollten zerstörungsarm durchführbar sein.
- der Lesevorgang darf nicht zur Löschung der Daten führen.
- der Schaltprozess muss schnell und mit hoher Effektivität (z.B. Quantenausbeute) vonstatten gehen und beide Zustände müssen detektierbar sein.<sup>[12]</sup>

Wie in Schema 5 durch einige Beispiele verdeutlicht, kann grundsätzlich jede Art von Photoisomerisierung, wie cis/trans-Isomerisierung (a), Inversion von Helicität (c) oder

Cyclisierungsreaktionen (b) für einen optischen Schaltprozess nutzbar gemacht werden. Voraussetzung ist nur, dass sich die Absorptionsmaxima der beiden Zustände unterscheiden und die Absorptionswellenlänge bzw. -polarisation zur Umwandlung in die jeweils andere Form führt.<sup>[3, 12]</sup>

Die bis jetzt meistgenutzten Systeme für optische, molekulare Schalter sind (Azo)Stilbene, Diarylethene und sterisch überladene Alkene (Schema 5).<sup>[3, 12]</sup> Durch Kombination mit anderen Mechanismen können die Schalteigenschaften oft stark beeinflusst werden. Zum Beispiel ist es möglich, die Schaltfähigkeit eines Systems durch Veränderung des pH-Wertes auszulösen oder zu unterbinden („dual-mode photoswitching“).<sup>[3]</sup> Andererseits kann auch durch den Schaltprozess die Funktionalität des Moleküls beeinflusst werden. Ein Beispiel dafür ist die Verbindung **5** in Schema 5 a). Hier wird die Gast-Bindungsfähigkeit des Kronenethers **5** mittels Licht verschiedener Wellenlänge ein- und ausgeschaltet, indem die Größe der Bindungstasche durch die Isomerisierung der Azostilbeneinheit verändert wird.<sup>[12]</sup> Durch Einbindung in verschiedene Medien, wie flüssigkristalline Materialien oder Polymere, können Systeme teilweise so eingestellt werden, dass der molekulare Schaltprozess makroskopische Auswirkungen aufweist.<sup>[4, 12, 65]</sup>

4,5-Disubstituierte Phenanthrene sind, dank ihrer verschiedenen Extinktionskoeffizienten für circular polarisiertes Licht (CPL) oder wenn die *Bay*-Substituenten verschiedene Polaritäten oder Ladungen aufweisen, ebenfalls als molekulare Schalter mit einstellbarer Helicität denkbar. Solche verdrillten Phenanthrenderivate, mit geeigneten Substituenten im Peripheriebereich, könnten auch als schaltbare Materialien von Interesse sein, wenn sie in der Lage sind Mesophasen auszubilden oder mit ihnen zu interagieren, (siehe Kap. 2.2.4).



**Schema 5.** Beispiele für optisch schaltbare Systeme: a) ein Azostilben-Kronenether **5**, b) ein überladenes Diarylethen **6** und c) ein sterisch überladenes, helicales Alken **7**; **7** stellt zusätzlich ein sogenanntes „dual-mode photoswitching“-System dar, das durch verschiedene Wellenlänge einstellbare (schaltbare) Fluoreszenz aufweist, die durch Veränderung des pH-Wertes ein- oder ausgeschaltet werden kann.<sup>[3, 12]</sup>

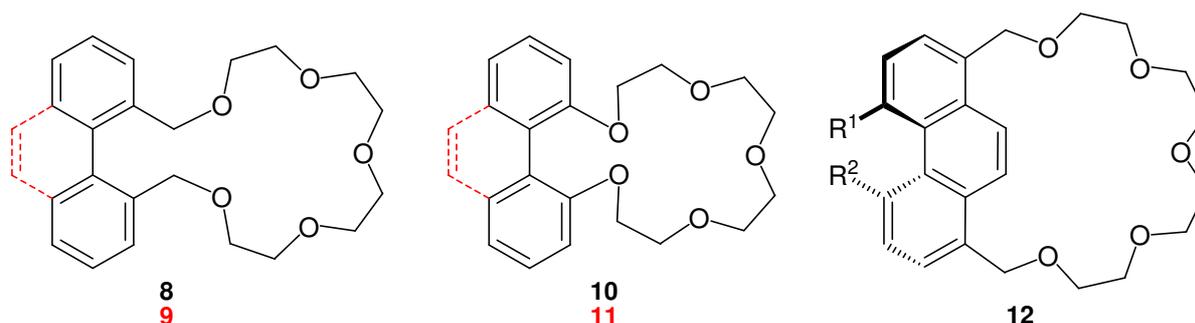
## 2.2.2. Sensoren

Eine weitere hochinteressante Klasse von „smart materials“ bzw. „smart molecules“ sind molekulare Sensoren. Die molekulare Erkennung stellt einen Eckpfeiler der supramolekularen Chemie dar.<sup>[10]</sup> Molekül- bzw. Ionen-spezifische Sensoren finden Anwendung in vielen Bereichen der Medizin, Biologie und der Umwelttechnologie.<sup>[66-69]</sup> Das Hauptinteresse liegt dabei in molekularen Sensoren, die in der Lage sind, bestimmte Ionen oder chirale Verbindungen in sehr geringen Konzentrationen enantioselektiv zu detektieren. Idealerweise sollte die molekulare Erkennung makroskopisch einfach detektierbar sein, z.B. durch Fluoreszenz oder Lumineszenzänderung.<sup>[67, 68, 70]</sup> Vor allem niedermolekulare Verbindungen mit integrierten sensorischen Fähigkeiten sind von großem Interesse, da sie im Gegensatz zu komplexen Systemen wie Enzymen, zurückzuführen auf ihre vollständig chemische und strukturelle Charakterisierbarkeit direkte Rückschlüsse auf Struktur-Funktionsbeziehungen zulassen und somit als biologische Modellsysteme sehr gut geeignet sind.<sup>[8]</sup>

Eine Substanzklasse, die für diese Eigenschaften bekannt ist, ist die Klasse der „Crownophane“. Crownophane sind Verbindungen, die sowohl eine Cyclophanstruktur<sup>[71]</sup> als auch eine Kronenethersubstruktur<sup>[72]</sup> aufweisen.<sup>[73]</sup> Unter dem Begriff Cyclophane, ursprünglich angewandt für zwei *para*-Phenyleneinheiten, die über Alkylketten verbrückt sind, versteht man heute generell Makrocyclen, die maximal ungesättigte (mankude) Ringsysteme aufweisen, welche über Atome und/oder gesättigte oder ungesättigte Ketten verbrückt sind.<sup>[71]</sup> Die Verbindungsklasse der Kronenether ist bekannt für ihre Fähigkeit, „Gäste“, insbesondere Kationen, zu komplexieren und diese somit (selektiv) transportieren oder extrahieren zu können.<sup>[8]</sup> Dies findet häufig Anwendung z.B. in der Wirkstofflieferung („drug delivery“) und Phasentransferkatalyse.<sup>[8, 74]</sup> Crownophane weisen meistens ebenfalls die ionophoren Eigenschaften von Kronenethern auf, aber sie besitzen dank der Cyclophanelemente zusätzlich eine größere strukturelle Diversität.<sup>[75]</sup> Angesichts der damit verbundenen Vielfalt an interessanten Eigenschaften finden Crownophane Verwendung in Bereichen wie Biomimetika,<sup>[8, 76]</sup> Gast-spezifische Extraktionen,<sup>[73]</sup> photoresponsives Bindungsverhalten,<sup>[77]</sup> Membrantransport,<sup>[78]</sup> (Fluoreszenz-) signalgebende Sensorsysteme<sup>[68]</sup> oder im Aufbau von Rotaxanen und Catenanen.<sup>[79, 80]</sup>

Häufig werden Crownophane verwendet, um biologische Prozesse, wie z.B. Enzymaktivitäten, zu imitieren bzw. besser aufklären und verstehen zu können.<sup>[8, 81-85]</sup> Sie weisen durch die Vereinigung von Kronenether- und (poly-) aromatischen Gerüsteinheiten einerseits ein spezifisches Bindungsverhalten und eine damit

verbundene Strukturänderung (allosterischer Effekt)<sup>c,[86]</sup> auf. Andererseits besitzen die Oligoaryleinheiten der Crownophane oft chromophore Eigenschaften. Somit kann die Bindung eines Gastes die Emissionseigenschaften dieses Chromophors verändern.<sup>[67, 69, 70]</sup> Die gastinduzierte Strukturänderung kann also die erwünschten Fähigkeiten, wie Membrantransport, Signalemission oder Bindungsverhalten, entweder verstärken (positiver) oder reduzieren (negativer allosterischer Effekt) und somit die funktionalen Eigenschaften beeinflussen.



**Schema 6.** Ein literaturbekannter Fluoreszenz-Chemo-Sensor<sup>[69]</sup> **8** und ein strukturell rigideres System<sup>[87]</sup> **10** (durchgezogene Struktur), jeweils mit dem Phenanthrenanalogon (**9** und **11**; gestrichelte Ergänzung), als auch ein chirales Crownophan **12** als potentielles enantioselektives Gastsystem.

Da das *Bay*-substituierte Phenanthrengerüst sowohl eine chirale als auch fluorophore Einheit darstellt, sind prinzipiell auch Crownophane mit einer oder mehreren Phenanthrensubstrukturen als potentielle Sensoren oder Mimetika für biologische Systeme von Interesse. In Schema 6 ist ein Beispiel für einen literaturbekannten<sup>[69, 88]</sup> Fluoreszenz-Chemo-Sensor **8** und sein Phenanthrenanalogon **9** abgebildet.

In der Literatur wird ein Phenanthren-basiertes Crownophan beschrieben, das zur Erkennung von chiralen Carbonsäurederivaten in wässriger Lösung gedacht war.<sup>[89]</sup> Dieses System erwies sich jedoch durch seine zu hohe Flexibilität als ungeeignet für den Einsatz als molekularer Sensor.<sup>[89]</sup>

Um generell die Flexibilität von Crownophanen zu verringern und somit z.B. ihre Membrantransporteffizienz zu erhöhen, wird teilweise die Oligoethyleinheit direkt mit der Sauerstofffunktionalität an das Arylgerüst gebunden (**10**).<sup>[87]</sup>

Dies ist auch für Phenanthrenderivaten (wie z.B. bei **11**) denkbar und würde eventuell die in der Literatur beschriebenen Probleme<sup>[89]</sup> umgehen. Doch auch 4,5-disubstituierte Phenanthrencrownophane wie **12**, die die Kronenetherfunktionalität nicht in der *Bay* tragen, sind dank ihrer helikalen Chiralität sehr interessant. Sie

<sup>c</sup> Obwohl der Begriff ursprünglich der Biochemie für Proteinfunktionen entstammt, wird er in der Literatur generell für Raumstrukturänderungen durch Wechselwirkungen mit Bindungszentren benutzt.<sup>[86]</sup>

könnten potentiell mit chiralen, insbesondere aromatischen, Gastmolekülen wechselwirken und somit als enantioselektive Wirtssysteme fungieren.

### 2.2.3. Liganden in Metallkomplexen

Organische Moleküle als Liganden in Metallkomplexen sind in vielen Bereichen der Wissenschaft und Industrie von großer Bedeutung. Vom natürlichen Vorkommen solcher Komplexe in der Natur (z.B. Hämoglobin oder Chlorophyll), über die klassischen Anwendungen in der Farb-, Foto- und Papierindustrie (z.B. Fe(III)-EDTA), bis hin zur Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren in der modernen chemischen Synthese.

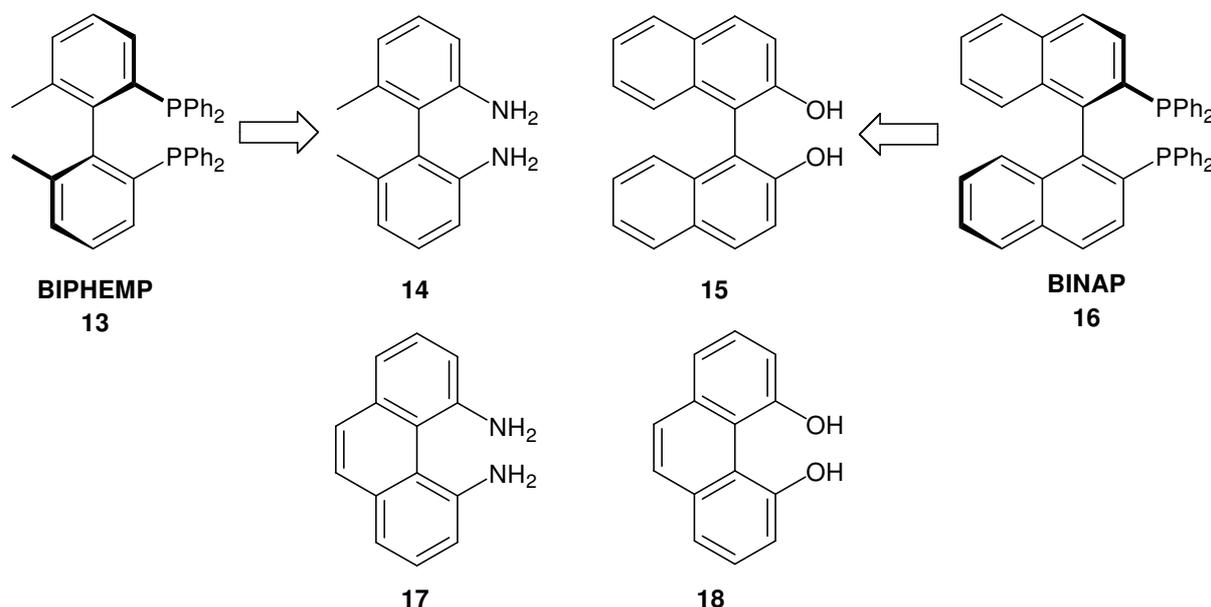
Die wohl bedeutendste Nutzung von (Übergangs-)Metallkomplexen mit organischen Liganden, stellt die asymmetrische Katalyse in der organischen Synthese dar. Hier werden Metallkomplexe genutzt, um den Aufbau oder die Transformation chiraler Zentren (Einheiten) regio- und stereoselektiv zu gestalten. Die enantioselektive Herstellung chiraler Substanzen zählt heutzutage immer noch zu den größten Herausforderungen der synthetischen organischen Chemie.<sup>[90]</sup> Die Notwendigkeit für den Zugang zu enantiomerenreinen Verbindungen beruht hauptsächlich auf der engen Verknüpfung von absoluter Konfiguration und biologischer Wirkung chiraler, bioaktiver Verbindungen. Racemische Stoffgemische, wie sie normalerweise in der „klassischen“ organischen Synthese entstehen, sind entweder nur zu 50 % wirksam und stellen somit einen ökonomischen, ökologischen und vor allem physiologischen Ballast dar, oder im „schlimmsten“ Fall ist das nicht gewünschte Enantiomer sogar schädlich oder giftig.<sup>d</sup>

Die strukturelle Verwandtschaft mit effektiven Liganden wie BINAP<sup>[92]</sup> **16** und BIPHEMP<sup>[93-95]</sup> **13** (Schema 7) macht *Bay*-substituierte Phenanthrenderivate zu vielversprechenden Verbindungen als potentielle Liganden in der asymmetrischen Katalyse. Retrosynthetisch betrachtet, könnte die Herstellung von entsprechenden Phenanthrenliganden vom Phenanthrendiol **18** oder -diamin **17** ausgehen. Sowohl das Diol **18** als auch das Diamin **17** sind literaturbekannt.<sup>[45, 96, 97]</sup> Die hohe Anzahl der zum Aufbau benötigten Synthesestufen und die erforderlichen harschen Bedingungen für die Synthese des Amins **17** (625 °C, 0.1-0.3 Pa),<sup>[97]</sup> machen jedoch das Diol **18** zum vielversprechenderen Kandidaten zur Darstellung von *Bay*-Phenanthrenliganden. Da die bisher bekannten Synthesen von **18** eine relativ hohe

---

<sup>d</sup> Das berühmteste Beispiel stellt das Schlafmittel Thalidomid (Contergan<sup>®</sup>) dar, dessen „racemisches“ Gemisch teratogene Wirkung aufweist.<sup>[91]</sup>

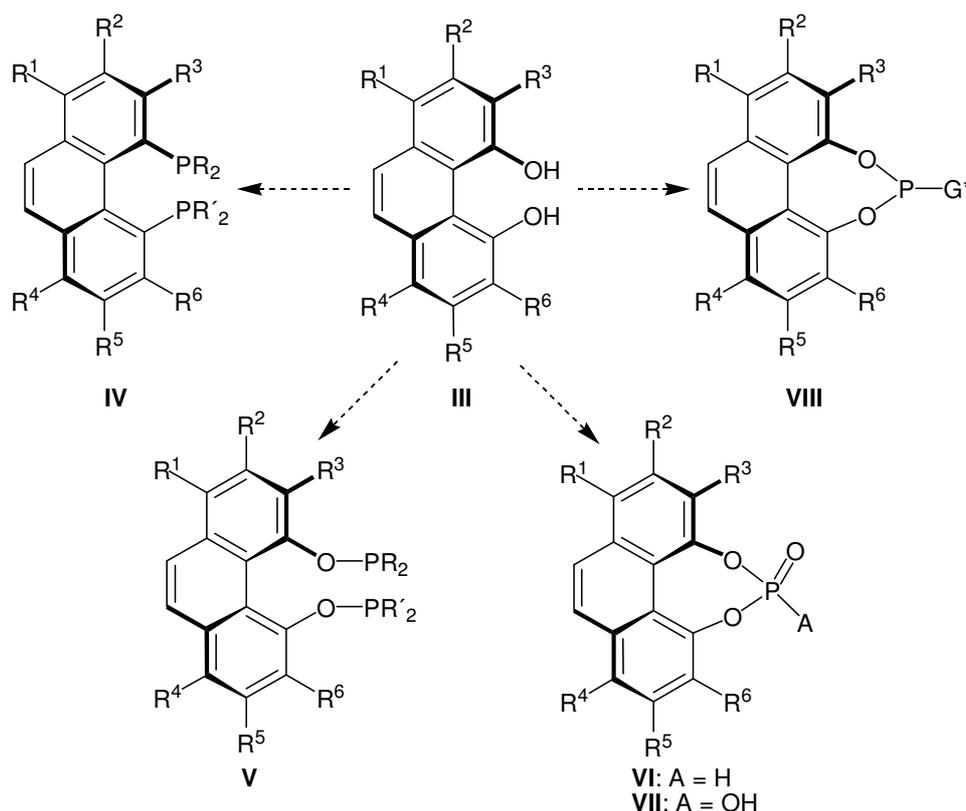
Stufenzahl mit niedrigen Gesamtausbeuten aufweisen,<sup>[45, 96]</sup> besteht Bedarf an einer kürzeren, effektiveren Synthesestrategie.



**Schema 7.** Strukturen der bekannten axial-chiralen Liganden **13** (BIPHEMP) und **16** (BINAP) ihrer synthetischen Vorläufer **14** + **15**<sup>[92, 95]</sup> und deren (helikal-chiralen) Phenanthrenanaloge **17** + **18**.<sup>[45, 96, 97]</sup>

Doch nicht nur **18** auch peripheriesubstituierte Derivate des Typs **III** sind als Intermediate oder Liganden von großem Interesse. In Schema 8 ist eine Auswahl von möglichen helikal-chiralen Liganden für die asymmetrische Synthese dargestellt, die ausgehend von Diolen des Typs **III** (**18**, mit R<sup>1-6</sup> = H) synthetisch zugänglich sein sollten. Im Folgenden wird jeweils kurz auf die verschiedenen Ligandenklassen und ihre bekannten Eigenschaften in der Katalyse eingegangen.

Am weitesten verbreitet in der enantioselektiven Katalyse sind bidentate Ligandensysteme,<sup>[98]</sup> insbesondere Bisphosphinliganden,<sup>[99-101]</sup> die eine axiale Chiralität aufweisen.<sup>[98]</sup> Zu den bekanntesten Vertretern zählen z.B. BINAP **16**,<sup>[92, 102]</sup> BIPHEMP **13**,<sup>[93-95]</sup> MeO-BIPHEP,<sup>[103]</sup> und TunaPhos.<sup>[104]</sup> Diese Systeme erreichen in einer Vielzahl von Reaktionen, wie z.B. asymmetrischen Hydrierungen, Kupplungsreaktionen, Reduktionen und Additionen sehr gute Enantio-selektivitäten.<sup>[105]</sup> Doch ist jedes dieser Systeme nicht universell einsetzbar, sondern funktioniert oft nur für spezielle Substrate optimal.



**Schema 8.** Übersicht potentieller Ligandenstrukturen **III-VIII**, die ausgehend von 4,5-Phenanthrendiolen des Typs **III** zugänglich sein könnten.

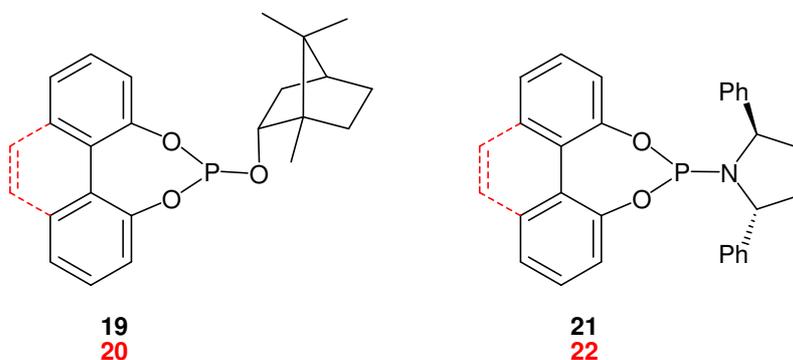
Extensive Studien im Bereich der asymmetrischen Katalyse haben gezeigt, dass der Bisswinkel zwischen den Phospingruppen zum Teil drastischen Einfluss auf die Reaktivität und Selektivität hat.<sup>[106-111]</sup> Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren viele Anstrengungen in der Synthese und Untersuchung atropisomerer Liganden unternommen, die auf Binaphthyl-, Biphenyl- bzw. Biarylgrundgerüsten im Allgemeinen basieren.

Für Helicenphosphinderivate<sup>[34]</sup> sind dagegen nur einige wenige Fälle bekannt, in denen sie als chirale Liganden in der asymmetrischen Synthese benutzt wurden, obwohl sie zum Teil ausgezeichnete Enantioselektivitäten (bis zu 99 %*ee*) erreichen.<sup>[32, 33]</sup> *Bay*-substituierte Phenanthrenderivate wie **IV** und **V** könnten wegen ihrer strukturellen Sonderstellung zwischen den axial-chiralen Biphenylsystemen und den Helicenen als bidentate Liganden in der enantioselektiven Synthese geeignet sein und eventuell die Lücken schließen, für die die „klassischen“ chiralen Ligandengerüste bis jetzt keine Lösung darstellen.

In der letzten Zeit hat sich gezeigt, dass auch monodentate Phosphorliganden für enantioselektive Katalyse benutzt werden können und den bidentaten Liganden in einigen Fällen sogar überlegen sind.<sup>[112, 113]</sup> Monophosphine,<sup>[114]</sup> -phosphonite,<sup>[115]</sup> -phosphite<sup>[116]</sup> und -phosphoramidite,<sup>[117-120]</sup> wurden erfolgreich in der

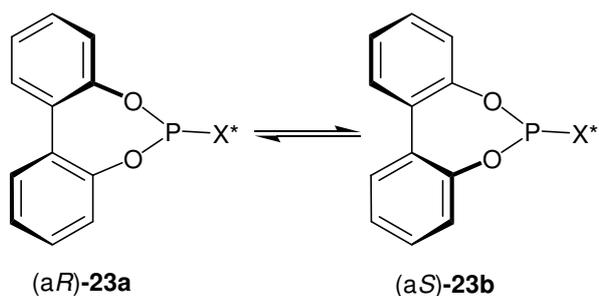
enantioselektiven Hydrierung von Dehydroaminosäuren bzw. Itaconsäurederivaten<sup>[118, 119, 121-124]</sup> und Enamiden<sup>[125, 126]</sup> eingesetzt.

Ein wichtiger Durchbruch im Einsatz von monodentaten Phosphorliganden gelang *Feringa*<sup>[127]</sup> und *Reetz*,<sup>[128]</sup> unabhängig von einander, mit einem ganz neuen Konzept: der Verwendung von Ligandengemischen. Hierbei wurden hauptsächlich Gemische gleichartiger binaphtylbasierter Liganden genutzt.<sup>[127, 128]</sup> Doch auch Gemische von chiralen und achiralen Phosphorliganden konnten erfolgreich eingesetzt werden.<sup>[129]</sup> Monodentate Liganden, insbesondere Phosphoramidite und -phosphite, stellen eine sehr vielseitige Klasse von Liganden dar. Sie spielen nicht nur in der enantioselektiven Hydrierung eine wichtige Rolle, sondern konnten auch erfolgreich in anderen asymmetrischen Transformationen, wie z.B. in der konjugierten Addition<sup>[130-134]</sup> oder allylischen Alkylierung<sup>[135, 136]</sup> eingesetzt werden.



**Schema 9.** In der enantioselektiven Rh-katalysierten Hydrierung erfolgreich verwendete Phosphit- bzw. Phosphoramidit-Liganden (**19** und **21**; durchgezogene Strukturen)<sup>[137]</sup> und ihre strukturverwandten Phenanthrenäquivalente (**20** und **22**; gestrichelte Ergänzung).

Aufgrund dieser Ergebnisse sind Phosphoramidite ( $X = NR_2$ ) und Phosphite ( $X = OR$ ) des Typs **VIII**, mit chiralen Resten R, potentiell interessante Systeme für die asymmetrische Katalyse. Bei nicht peripheriesubstituierten Systemen ( $R_{1-6} = H$ ) könnte man wiederum auf das bekannte Diol **18** als Ausgangsmaterial zurückgreifen. Allerdings gibt es Hinweise die darauf hindeuten, dass das Diol **18** nicht inversionsstabil ist und somit seine Derivate vom Typ **VIII** mit  $R = H$  ebenfalls flexibel (tropo) wären. Doch dies macht die Systeme nicht weniger interessant. Denn infolge dieser Befunde passen sie in ein relativ neues Konzept zum Einsatz troper Liganden<sup>[138]</sup> in der asymmetrischen Katalyse - die *induzierte Atropisomerie*.



**Schema 10.** Nach *Gennari et al.* bilden sich aus den infolge der flexiblen Biphenolsubstrukturen im Gleichgewicht vorliegenden Liganden (aR)-23a und (aS)-23b drei verschiedene chirale Komplexe mit dem Metall  $M(23a)_2$ ,  $M(23a,23b)$  und  $M(23b)_2$ , die aber aufgrund der chiralen Alkohole oder Amine ( $X^*$ ) nicht im stöchiometrischen Mittel liegen und somit eine asymmetrische Induktion in der Katalyse bewirken.<sup>[137]</sup>

Erstmals von *Mikami* und *Noyori* angewandt in der asymmetrischen Hydrierung, unter Verwendung von 2,2'-Biphenol (BIPOL) mit einem chiralen Diamin<sup>[139, 140]</sup> bzw. von *Reetz* und *Neugebauer* mit einem chiralen Diol,<sup>[121].e</sup> haben *Alexakis et al.* das Prinzip aufgegriffen und eine einfache Synthese für P-Liganden entwickelt, die auf dem flexiblen Biphenol und einem chiralen sekundären Amin basieren.<sup>[131-133, 135]</sup> Es zeigte sich, dass diese Ligandenklasse den chiralen Binaphtolliganden ebenbürtig und teilweise sogar überlegen ist.<sup>[131, 132]</sup> *Gennari* adaptierte das Konzept der *induzierten Atropisomerie*, verband es mit dem oben genannten Einsatz von Ligandengemischen und erreichte so erstaunlich gute Umsätze und Enantioselektivitäten.<sup>[137, 141, 142]</sup>

Beruhend auf den gerade diskutierten Ergebnissen, ist die Synthese und Untersuchung sowohl von tropen als auch atropen Systemen auf Phenanthrenbasis (**VIII**; wie **20** und **21**) von großem Interesse im Hinblick auf ihren Einsatz als Liganden in der enantioselektiven Katalyse.

*Bay*-substituierte Phenanthrenderivate des Typs **VII** ( $A = OH$ ) könnten möglicherweise in der Organokatalyse oder als Resolutionsreagenzien Anwendung finden. Hier gibt es einige Beispiele von axial-chiralen *Brönsted*-Säuren, wie Binaphtyl-2,2'-diylhydrogenphosphat (BNP-Säure), die sehr gute Ergebnisse in der enantioselektiven Reduktion von Iminen<sup>[143, 144]</sup> oder in der Resolution von chiralen Aminen (z.B. der *Tröger* Base)<sup>[145]</sup> erzielt haben. Die Synthese solcher BNP-Säuren geht (retro-)synthetisch zurück auf BINOL (**15**).<sup>[146]</sup> Somit sollten 4,5-Phenanthrendiole des Typs **III** geeignete Vorstufen für die Synthese von Phenanthryl-4,5-diylhydrogenphosphaten (**VII**) darstellen.

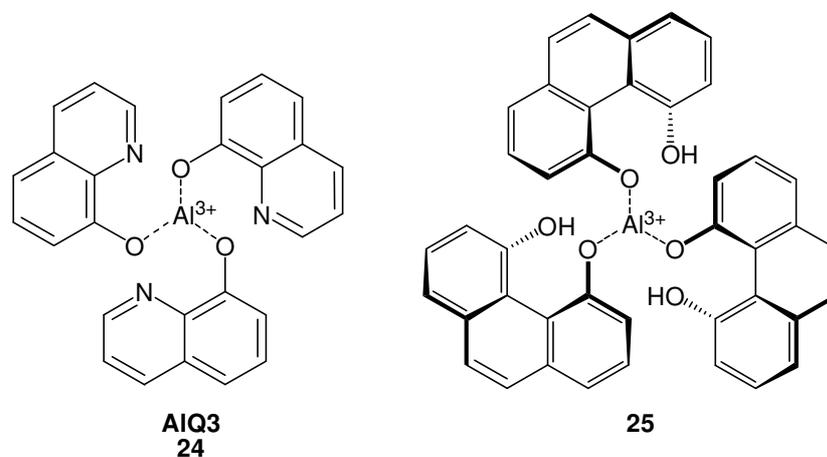
<sup>e</sup> In beiden Arbeiten wird die Chiralität mittels eines zusätzlichen chiralen, bidentaten Liganden induziert.

Dagegen könnten Phenanthrenderivate vom Typ **VI** (A = H) als Preliganden in der organischen Synthese, beispielsweise in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen zur C-C-Bindungsknüpfung, geeignet sein. Denn Binaphtyl-Phosphinoxide, die Substituenten auf Basis sterisch anspruchsvoller Diole tragen, sind als Preliganden in dieser Art von Reaktion bekannt.<sup>[147, 148]</sup>

Die Anwendung von Verbindungen des Typs **III** oder **VII** ist auch denkbar als Liganden in der Verstärkung und Detektion von Chiralität und Enantiomerenüberschüssen, wie sie in Kapitel 2.2.4 näher beschrieben wird.

Eine ganz andere Art der Nutzung von Metallkomplexen mit organischen Liganden, ist ihre Anwendung als Emitterschicht in OLEDs (Organic Light Emitting Diodes). Schon in den 1950er Jahren wurden die Fluoreszenzeigenschaften von z.B. Al<sup>3+</sup>-Chelatkomplexen entdeckt.<sup>[149]</sup> Doch erst 1987 veröffentlichten Tang und van Slyke eine effektive OLED, unter Verwendung von AlQ3 (**24**), einem Aluminium(III)komplex mit drei 8-Hydroxyquinolinliganden.<sup>[150]</sup> AlQ3 (in Reinform oder Verbundmaterialien) ist heute das bekannteste und am weitesten verbreitete Emissionsmaterial in OLEDs. Besonders das Interesse an blauen OLEDs ist sehr groß, da sie als Leuchtmittel und in Vollfarbdisplays benötigt werden<sup>[151]</sup> und bislang nur wenige Beispiele existieren. Der Grund dafür ist die relativ große Energielücke zwischen HOMO („highest occupied molecular orbital“) und LUMO („lowest unoccupied molecular orbital“), die für blaue Lumineszenz benötigt wird.<sup>[152]</sup>

Auch in diesem Bereich könnten *Bay*-substituierte Phenanthrenderivate eine Lösung darstellen. Ein Hinweis hierfür gibt z.B. eine kürzlich erschienene, theoretische Arbeit von *Choi et al.*, in der die mögliche Nutzung von Phenanthren-4,5-diol (**18**), als Ligand in einem Aluminium(III)komplex (**25**), für eine Anwendung als Emissionsmaterial in blauen OLEDs postuliert wird (Schema 11).<sup>[152]</sup>



**Schema 11.** Strukturen von **AlQ3** (**24**), dem am weitesten verbreiteten Emissionsmaterial in OLEDs, und **25**, einem Trisphenanthrenanalogon, das nach *Choi* ein potentielles Emissionsmaterial für blaue OLEDs darstellen könnte.<sup>[152]</sup>

## 2.2.4. Flüssigkristalle

Der flüssigkristalline Zustand stellt, neben den drei klassischen Aggregatzuständen (gasförmig, flüssig und fest), eine weitere Zustandsform der Materie dar. Dabei sind Flüssigkristalle, hinsichtlich ihres Ordnungsgrades, zwischen den hochgeordneten Kristallen, mit ihrer dreidimensionalen Fernordnung, und den isotropen Flüssigkeiten einzugliedern. Prinzipiell existieren zwei Arten von mesogenen Verbindungen: die thermotropen Flüssigkristalle, die beim Schmelzen bzw. Erstarren einen flüssigkristallinen Bereich aufweisen, und die lyotropen Verbindungen, die bei Zugabe eines Lösungsmittels flüssigkristalline Phasen (Mesophasen) ausbilden.<sup>[153]</sup>

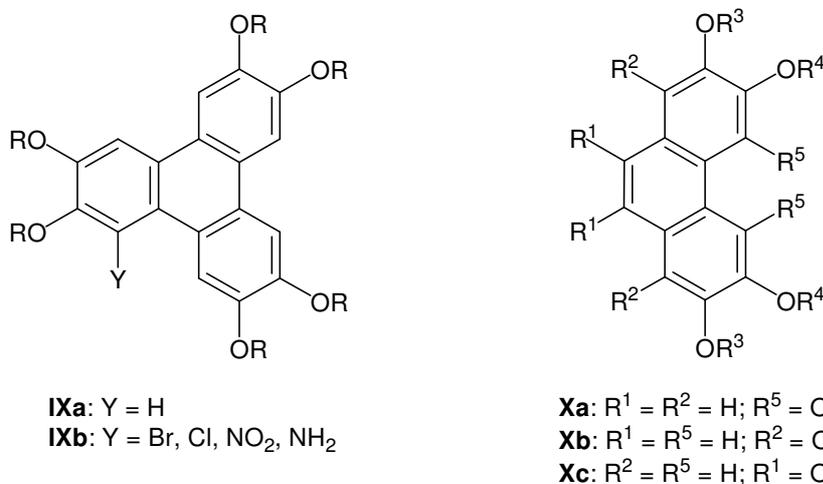
Beim klassischen Schmelzen eines kristallinen Feststoffes geht die gesamte Fernordnung der Moleküle verloren und es entsteht eine isotrope Flüssigkeit. Im Gegensatz dazu geht bei thermotrop flüssigkristallinen Substanzen beim Schmelzen die Orientierungsfernordnung nicht komplett verloren, sondern bleibt bis zu einem gewissen Grad erhalten. Je nach Phasentyp, kann diese Ordnung dreidimensional (z.B. beim kubischen Phasentyp), meist jedoch nur ein- (nematisch) oder zweidimensional (smektisch) sein. Bei optisch aktiven Substanzen können Phasen mit einer verdrillten nematischen Anordnung vorliegen, z.B. die cholesterische Phase. Hierbei bildet die mittlere Orientierung (Ausrichtung) der Moleküle, der sogenannte Direktor, eine helikale Anordnung aus.<sup>[154]</sup> Die Ganghöhe  $p$  („pitch“) einer cholesterischen Phase entspricht dabei der Dicke einer Schicht in der der Direktor der Moleküle sich einmal um  $360^\circ$  dreht.<sup>[4]</sup> Trotz des zum Teil hohen Ordnungsgrades<sup>f</sup> weisen flüssigkristalline Verbindungen im mesogenen Zustand stets eine gewisse Fluidität auf. Diese Beweglichkeit, in Kombination mit den verschiedenen Ordnungszuständen, und die damit verbundenen Eigenschaften sind der Grund für die vielseitige Anwendbarkeit von flüssigkristallinen Materialien. Sie können in der elektrooptischen Technik, Sensorik, Katalyse, als Template und in biologischen Anwendungen eingesetzt werden.<sup>[7]</sup>

Wichtige molekulare Kriterien für mesogenes Verhalten sind Formanisotropie, intermolekulare Wechselwirkungen (wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) und Mikrophasenseparation. Bei letzterer handelt es sich um einen Entmischungseffekt von chemisch nicht-mischbaren, jedoch kovalent aneinander gebundenen Molekülteilen wie z.B. Alkylketten (unpolar) und Estergruppen (polar). Bei dem Versuch diese Substrukturen zu entmischen, bilden mehrere Moleküle mit den gleichartigen Molekülabschnitten regelrechte Domänen, was insgesamt zu einer

---

<sup>f</sup> Mesophasen weisen z. T. typisch kristalline, anisotrope Eigenschaften wie z.B. Doppelbrechung auf.

Überordnung und somit, unter geeigneten Bedingungen zu flüssigkristallinen Phasen führt.



**Schema 12.** Bekannte Strukturen mit einem polyaromatischen Grundgerüst auf Triphenylen- **IX** und Phenanthrenbasis **X**, die flüssigkristalline Phasen ausbilden können.<sup>[5, 51, 153, 155-158]</sup>

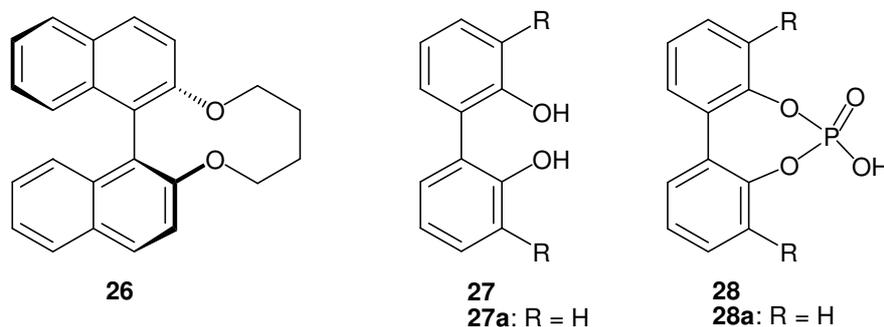
Das relativ starre Gerüst macht Polyaromaten wie Triphenylen und Phenanthren **1** zu geeigneten Grundkörpern von flüssigkristallinen (diskotischen) Verbindungen vom Typ **IX** und **X**.<sup>[5, 51, 153, 155-158]</sup> Die Trennung des aromatischen Kerns von den langen Alkylketten, durch einen polaren Bereich (z.B. Sauerstoffverbrückung), führt zu einer Mikrophasenseparation und somit zu flüssigkristallinem Verhalten. Zusätzlich können, um Chiralität und Schaltbarkeit zu induzieren, chirale Seitenketten gewählt<sup>[5, 156-158]</sup> oder der aromatische Grundkörper verdrillt werden.<sup>[153]</sup> Bay-substituierte Phenanthrenderivate vom Typ **II**, die zusätzlich über Ether- oder Esterfunktionen an den Aromaten gebundene, lange Alkylketten tragen, würden beide Prinzipien vereinen und somit sehr interessante Verbindungen im Bereich der schaltbaren, chiralen Mesogene darstellen.

Die zweite Möglichkeit Chiralität in Mesophasen zu induzieren, besteht im Zusatz einer chiralen Verbindung, dem sogenannten Dotierungsmittel. Eine achirale nematische Phase wird durch die Beimischung des chiralen Dotierungsmittels, das in den meisten Fällen selber keine flüssigkristallinen Eigenschaften aufweist, verdrillt und somit eine cholesterische Phase induziert.<sup>[4]</sup> Der Anteil der chiralen Verbindung muß nur relativ klein sein und ist bei <10 mol% umgekehrt proportional zur Helix-Ganghöhe  $p$ .<sup>[4]</sup> Die Effizienz einer Verbindung Helicität in eine Mesophase zu induzieren, nennt man *helical twisting power* (HTP). Sie wird durch Formel (a) beschrieben:

$$HTP = \left[ \frac{dp^{-1}}{dx} \right]_{x=0} \cong \frac{p^{-1}}{x} = \sum_i x_i (HTP)_i \quad (\text{a})$$

Die am weitesten verbreiteten Dotierungsmittel, die Helicität induzieren können, weisen axial- oder helikal-chirale Biarylstrukturen auf.<sup>[4]</sup> Auch trope axial-chirale Verbindungen finden Anwendung als Helicität-induzierende Dotierungsmittel, durch sogenannte Chiralitätsverstärkung. Hierbei wird die Chiralität eines Gastes auf einen flexiblen, axial-chiralen Liganden übertragen. Der nun chirale Komplex überträgt seine Verdrillung auf die ihn umgebende nematische Phase und induziert so eine cholesterische Phase.<sup>[159, 160]</sup> Deren Ganghöhe kann prinzipiell durch Betrachtung der Wellenlänge eines reflektierten Lichtstrahls bestimmt werden.<sup>[161, 162]</sup> Bei geeigneten System ist auf diese Weise sogar die Bestimmung von Enantiomerenüberschüssen („enantiomeric excess“, *ee*) nur durch Betrachtung der Farbe der Mesophase möglich.<sup>[162-164]</sup>

Für einen mesogenen Gast sind grundsätzlich gewisse strukturelle Anforderungen zu erfüllen, um eine signifikante HTP aufzuweisen.<sup>[165]</sup> Einige ausgewählte Beispiele sind in Schema 13 dargestellt. Die strukturelle Ähnlichkeit der Phenanthrenderivate **III** und **VII** mit in der Literatur verwendeten Systemen,<sup>[4, 159, 160, 166]</sup> lässt die in dieser Arbeit anvisierte Verbindungsklasse der *Bay*-substituierten Phenanthrenderivate **II** ebenfalls aussichtsreich erscheinen.



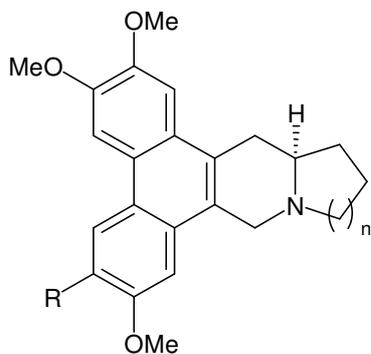
**Schema 13.** Einige ausgewählte Beispiele für Dotierungsmittel mit großen Verdrillungsstärken **26** und für (trope) Liganden **27** ( $R = 2\text{-Naphtyl}$ ,  $9\text{-Phenanthryl}$ ) und **28** ( $R = 2\text{-Naphtyl}$ ), die in der Chiralitätsverstärkung Anwendung finden.<sup>[4, 159, 160]</sup>

### 2.3. Biologisch aktive Naturstoffe und Naturstoffanaloga

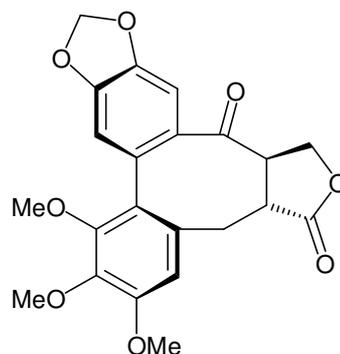
Auch im Hinblick auf biologische Aktivität sind Phenanthrenderivate vom Typ **II** und ihre synthetischen Vorläufer wie hochsubstituierte Benzol-, Biphenyl- und Stilbenderivate interessante Strukturen.

Viele biologisch aktive Naturstoffe weisen eine (Dehydro)Phenanthrengrundstruktur auf (einige Beispiele sind in Schema 14 dargestellt).<sup>[16-19, 50, 54]</sup> Zum Beispiel die Klasse der Tylophora-Alkaloide (wie Cryptoleurin (**29**) und Tylophorin (**30**)), die entzündungshemmende, antihistaminische, antiasthmatische und immunregulierende Wirkungen besitzt.<sup>[18]</sup>

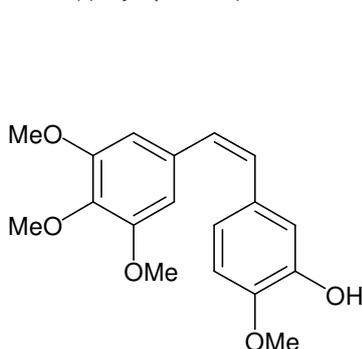
Zusätzlich stellen Verbindungen des Typs II potentielle Pharmacophore, z.B. für die Inhibierung der Tubulin-Polymerisation und die damit verbundene Antikrebswirkung dar. Denn sie besitzen, wie viele der bisher bekannten Inhibitoren, die in die Colchicin<sup>[167]</sup>-Bindungstasche des Tubulin passen, eine deutliche Verdrillung zwischen der Aryleinheiten.<sup>[168]</sup>



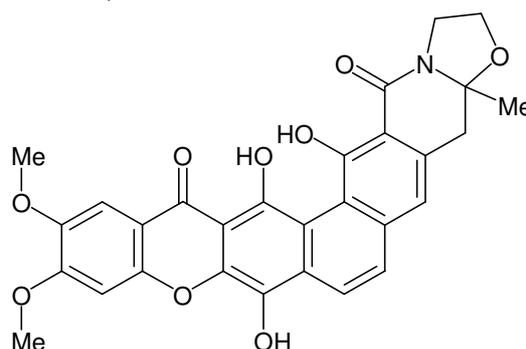
(-)-Cryptopleurin (**29**, mit R = H, n = 2)  
(-)-Tylophorin (**30**, mit R = OMe, n = 1)



(-)-Steganon (**31**)



Combretastatin A-4 (**32**)



Cervinomycin A<sub>1</sub> (**33**)

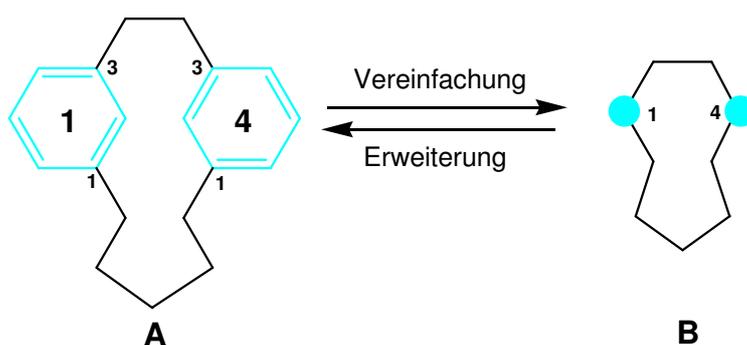
**Schema 14.** Strukturen einiger bekannter biologisch aktiver Naturstoffe, die ein Biphenyl- (**31**), Stilben- (**32**) bzw. Phenanthrengerüst (**29**, **30**, **33**) aufweisen.<sup>[17, 18, 169, 170]</sup>

Die häufigsten synthetischen Vorstufen von Phenanthrenderivaten besitzen entweder eine Biphenyl- oder Stilbenstruktur.<sup>[42]</sup> Im Falle von hochoxigenierten Verbindungen des Typs II, würden deren Synthesevorläufer große strukturelle Ähnlichkeiten zu bekannten hochwirksamen Antikrebsagentien wie Resveratrol,<sup>[171]</sup> Combretastatin A-4 (**32**)<sup>[170]</sup> oder Steganon (**31**)<sup>[169]</sup> bzw. deren vielversprechenden Derivaten<sup>[172-175]</sup> aufweisen und somit ebenfalls hochinteressante Verbindungen, im Hinblick auf ihre biologische Wirkung, darstellen.

## 2.4. Einführung in die Phannomenklatur

Für viele organische Verbindungen, die eine komplexe Struktur aufweisen, wie z.B. Makrocyclen mit integrierten (annelierten) Ringsubstrukturen, ist es sehr schwierig, eine einfache und eindeutige Benennung bzw. Nummerierung zu finden. Aus diesem Grund hat die Kommission für Nomenklatur in der organischen Chemie der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), die Phannomenklatur eingeführt.<sup>[176, 177]</sup> Sie beruht auf den gebräuchlichen Prinzipien und Regeln für die Benennung organischer Verbindungen, insbesondere auf der Austauschnomenklatur ('a'-Nomenklatur).<sup>[178, 179]</sup> Bei der Austauschnomenklatur werden Heteroatome in Kohlenwasserstoffketten bzw. -ringen wie Kohlenstoffeinheiten behandelt und bekommen zur Kennzeichnung die Endung 'a', Sauerstoffatome z.B. 'oxa'. Auf dem gleichen Prinzip beruht die Phannomenklatur. Nur werden hier nicht einzelne Atome, sondern ganze strukturelle Untereinheiten formal durch sogenannte „Superatome“ ausgetauscht. Diese Einheiten werden dann wie in ihrer „freien“, nicht eingebundenen Form benannt (z.B. Naphthalen, Phenanthren usw.) und erhalten ebenfalls die Endung 'a'. Die Vorgänge werden Vereinfachungen, nach dem englischen Begriff *simplification*, und Erweiterungen, entsprechend *amplification*, genannt.

Im Folgenden soll, anhand einiger Beispiele, eine kurze Einführung in die Phannomenklatur gegeben werden. Nähere Einzelheiten können der einschlägigen Literatur entnommen werden.<sup>[176, 177]</sup>

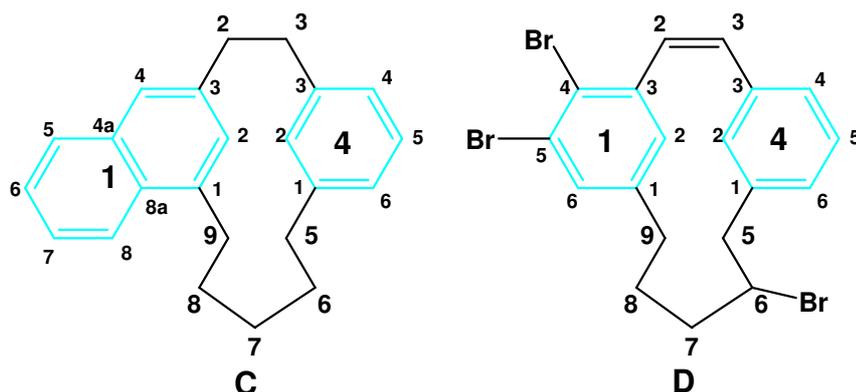


**Schema 15.** Grundprinzip der Phannomenklatur: Austausch der Benzoleinheiten in **A** (hellblau) durch „Superatome“ (fette Punkte) führt zum „Cyclononan“ **B**.

Schema 15 verdeutlicht das Grundprinzip der Phannomenklatur. Aus der komplexen Struktur **A** wird, durch den Austausch mit „Superatomen“, ein einfaches Cyclononangerüst **B**. Nach der Phannomenklatur ist die Bezeichnung der Verbindung **A** 1,4(1,3)-Dibenzenacyclononaphan. Die Endung 'phan' weist darauf hin, dass ein Vereinfachungsschritt stattgefunden hat. Die Endung 'a' zeigt auf was ausgetauscht wurde, nämlich 2 Benzoleinheiten (di-benzen-a). Die Positionszahlen

der „Superatome“ in der vereinfachten Ringstruktur stehen vor der Klammer und müssen kleinstmögliche Werte aufweisen. Zur Verdeutlichung sind die „Superatome“ in den Schemata dieses Kapitels farblich (hellblau) hervorgehoben und ihre Positionsnummern als große, fettgedruckte Zahl jeweils mittig angegeben.

Die Zahlen in der Klammer zeigen die Konnektivität der Untereinheiten mit dem Ring oder der Kette. Zum Beispiel sind in **C** sowohl die Naphthalineinheit als auch die Benzoleinheit über ihre 1- und 3-Positionen eingebunden (Schema 16).



**Schema 16.** Benennung nach der Phannomenklatur: 1(1,3)-Naphthalena-4(1,3)-benzenacyclononaphan (**C**), 1<sup>4</sup>,1<sup>5</sup>,6-Tribrom-1,4(1,3)-dibenzenacyclononaphan-2-en (**D**).

Sind Substituenten in der vereinfachten Ring- oder in den Substrukturen vorhanden (Schema 16), werden sie zusammen aufgeführt und erhalten die dazugehörigen Präfixe (di, tri etc.). Substituenten in den Untereinheiten werden mit der Zahl des „Superatoms“ und ihrer Position in der Substruktur als Hochzahl aufgeführt (Bsp.: 1<sup>4</sup>,1<sup>5</sup>,6-Tribrom bei **D** bedeutet jeweils ein Bromatom an der 4- und 5-Position des Benzolringes, der das „Superatom“ in der Position 1 des vereinfachten Cyclononans darstellt, und ein Bromatom an der 6-Position des simplifizierten 9-Ringsystems).

In der vorliegenden Arbeit wird die Phannomenklatur häufig Anwendung finden. Zur Verdeutlichung sind im experimentellen Teil die Untereinheiten („Superatome“) immer mit ihrer vereinfachten Position als große, fettgedruckte Zahl in der Mitte der Einheit versehen. Außerdem sind die Atomnummern der Phaneinheit immer größer abgebildet als die Atomnummern der Substrukturen, welche die Hochzahlen in der Namensgebung darstellen.

Die Aktualität dieser Thematik wird auch anhand der Tatsache deutlich, dass während der Endphase dieser Arbeit, in der *Angewandten Chemie* die deutschen Übersetzungen der IUPAC-Empfehlungen zur Phannomenklatur veröffentlicht wurden.<sup>[180, 181]</sup>

### 3. Aufgabenstellung und Konzeption

Diese Arbeit beschäftigt sich primär mit der Synthese von funktionalen *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten des Typs **I** und **II**, deren aromatisches Gerüst helikal verdrillt ist (Schema 3). Der Hauptgrund für die Verdrillung ist, wie in Kap. 2.1 erklärt, die räumliche Nähe der *Bay*-Substituenten. Die sterische Behinderung der *Bay*-Substituenten ist gleichzeitig auch die wissenschaftliche Herausforderung bei der Entwicklung einer effizienten Synthese helikal verdrillter Phenanthrenderivate, da die Reaktivität an den benachbarten Reaktionszentren stark herabgesetzt ist bzw. ungewollte Nebenreaktion (wie z.B. Cyclisierungen) zu befürchten sind.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines allgemein gangbaren Zugangs zu den gewünschten Systemen, der ein hohes Maß an Diversität erlaubt, um durch strukturelle Vielfalt der großen Zahl von potentiellen Anwendungsmöglichkeiten für helikal-chirale Phenanthrenderivate, die in Kap. 2 dargelegt wurden, gerecht zu werden.

Da sich im Verlauf der hier vorliegenden Arbeit die Entdeckung einer neuen kupfervermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen ergab, wurde die Aufgabenstellung und Thematik dieser Arbeit um die nähere Untersuchung dieser Reaktion erweitert. Diese Reaktion stellt einen bisher nicht bekannten Zugang zu der Stoffklasse der 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphane<sup>9</sup> (kurz: Dioxocine) **XXXI** dar (Kap. 4.1.7.1). Das Interesse an der tiefer gehenden Erforschung dieser Reaktion liegt einerseits in ihrer Neuartigkeit. Andererseits ermöglicht diese Reaktion, Derivate von 6H-12H-Dibenzo[b,f][1,5]dioxocin (= 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphan)<sup>9</sup> **132**, einem aus der Herbstzeitlosen *Colchicum decaisnei* gewonnenem Naturstoff,<sup>[182]</sup> herzustellen, die über potentielle biologische Aktivität verfügen.

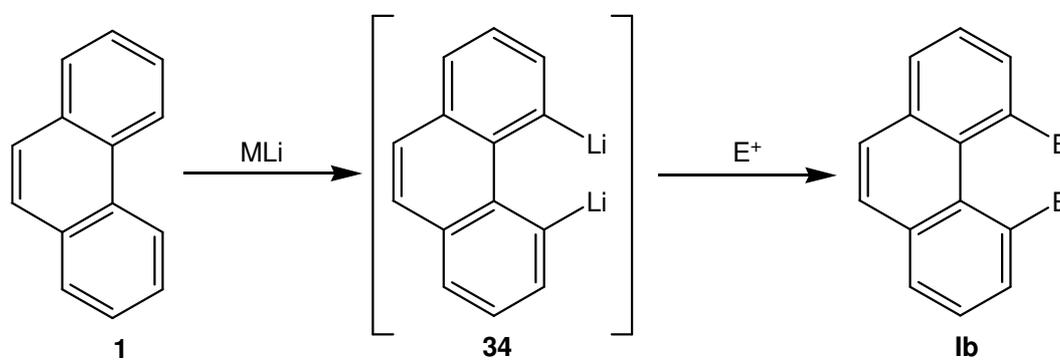
---

<sup>9</sup> Nach der Phannomenklatur (siehe Kap. 2.3).

### 3.1. Mögliche Syntheserouten zu *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten

Grundsätzlich gibt es drei denkbare Herangehensweisen, Phenanthrenderivate herzustellen. Erstens, das schon vorhandene Phenanthrengerüst zu derivatisieren, zweitens, ein größeres polyaromatisches Gerüst abzubauen oder drittens, nach Einführung der gewünschten Substituenten, das Phenanthrengerüst schrittweise aufzubauen. Alle drei Konzepte wurden in dieser Arbeit untersucht und werden im Folgenden eingehend diskutiert.

### 3.2. Derivatisierung eines vorhandenen polyaromatischen Gerüsts

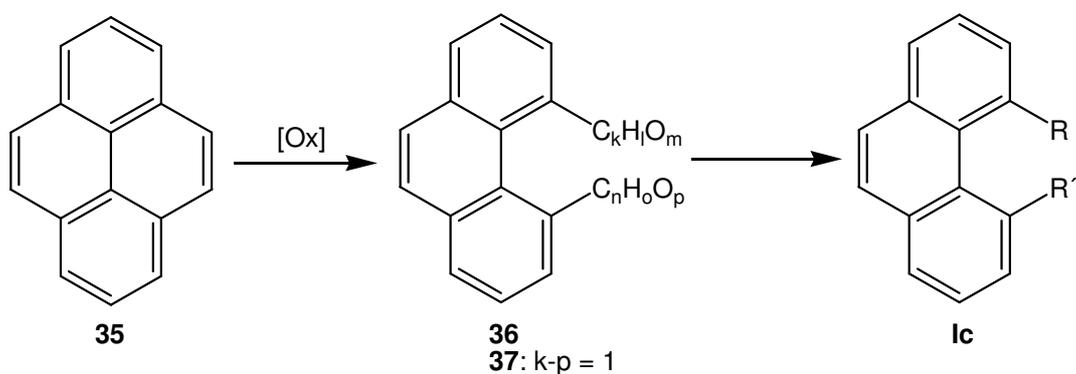


**Schema 17.** Derivatisierung von Phenanthren durch Dilithiierung und Abfangen mit Elektrophilen (E = z.B. D<sup>[183]</sup>, S<sup>[183]</sup>, I<sup>[184]</sup>).

Zur Strategie der Derivatisierung eines vorhandenen Phenanthrengerüsts gehört, als theoretisch einfachste Möglichkeit, die direkte Funktionalisierung von Phenanthren (1). Dies ist formal durch direkte Dilithiierung an den *Bay*-Positionen und Abfangen des erhaltenen Dilithiumorganyls 34 mit Elektrophilen (E<sup>+</sup>) zu Produkten des Typs Ib (Schema 17) möglich.<sup>[183, 184]</sup>

Als zweite Option kann ein größeres, polyaromatisches System wie z.B. Pyren (35) in geeigneter Weise abgebaut werden. Die oxidative Spaltung der Pyren-4,5-Doppelbindung<sup>[185-188]</sup> und anschließende Umwandlung der hochoxidierten, benzylichen Positionen in die gewünschten funktionellen Gruppen würde zu Phenanthrenderivaten des Typs Ic führen (Schema 18). Der erste Schritt, die oxidative Spaltung des Pyrens, kann entweder durch Ozonolyse,<sup>[186, 187, 189]</sup> die zu einem Gemisch verschiedenster oxidierter Spaltungsprodukte führt, oder durch Reaktion mit Wolframsäure und Wasserstoffperoxid zur Phenanthren-4,5-dicarbonsäure (46) erfolgen.<sup>[188]</sup> Weitere Derivatisierungen z.B. durch C1-verkürzenden Carbonsäureabbau oder Reduktion zum Dialdehyd 37 bzw. Dialkohol

**49** sind denkbar und könnten zu funktionalisierten Molekülstrukturen, wie z.B. zu Diamin-, (Bis-)Phosphit- oder Kronenether-Derivaten führen (siehe auch Kap. 2.2).

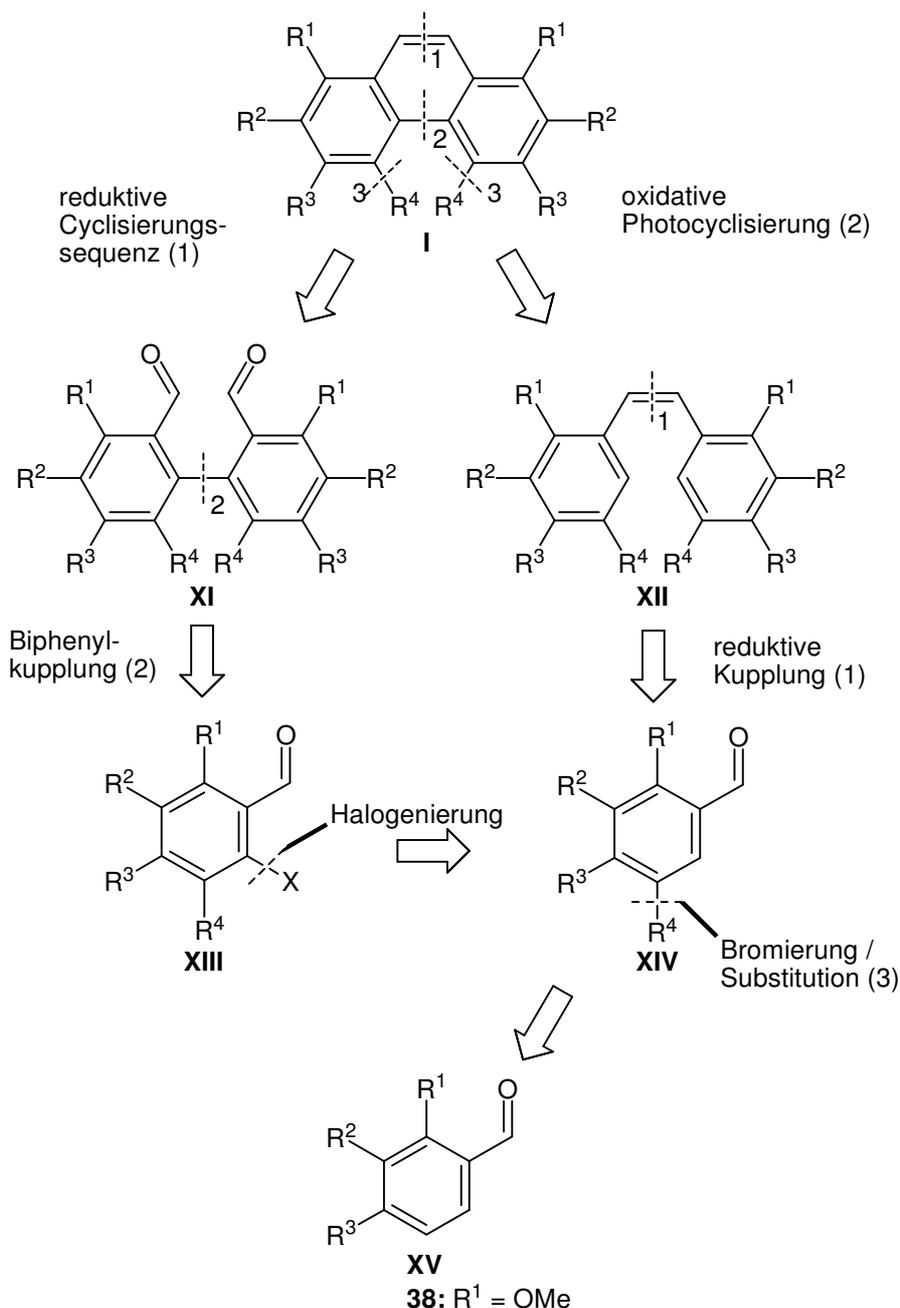


**Schema 18.** Mögliche Syntheseroute zu *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten durch oxidative Spaltung von Pyren (**35**) zu Dicarboxylphenanthrenderivaten **36** mit anschließender Transformation in die anvisierten Produkte des Typs **lc**.

Bei diesen synthetischen Zugängen stellt vor allem die räumliche Nähe der *Bay*-Substituenten zueinander die synthetische Herausforderung dar. Ferner könnten zusätzliche Substituenten in der Peripherie des Moleküls Probleme verursachen.<sup>h</sup>

<sup>h</sup> Zum Beispiel weist Tetrabrompyren unter normalen Bedingungen in allen gängigen Lösungsmitteln keine nachweisbare Löslichkeit auf. Auch die stark oxidativen Bedingungen sind für die meisten funktionellen Gruppen nicht geeignet.

### 3.3. Allgemeine Retrosynthese substituierter Phenanthrene



**Schema 19.** Allgemeine Retrosynthese von *Bay*-substituierten Phenanthrenerivaten durch sukzessiven Aufbau des annellierten, aromatischen Gerüsts; aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur die symmetrische Variante dargestellt.

Die dritte Strategie, der schrittweise Aufbau des Phenanthrengerüsts, ist auf mehreren Wegen möglich, von denen die zwei gebräuchlichsten in der retrosynthetischen Analyse in Schema 19 dargestellt sind.

Grundsätzlich existieren noch weitere Cyclisierungsvarianten, z.B. durch metallinduzierte Carbocyclisierung von alkylierten Biarylderivaten<sup>[44, 190]</sup> oder Photocyclisierung von Dialkinbenzolderivaten.<sup>[52]</sup> Doch diese sollen nicht Inhalt dieser

retrosynthetischen Analyse sein,<sup>i</sup> auch wenn beide Zugänge, insbesondere die Carbocyclisierung aufgrund besserer Ausbeuten, auch für hochsubstituierte und sterische Systeme geeignet sind.<sup>[44, 52, 191]</sup>

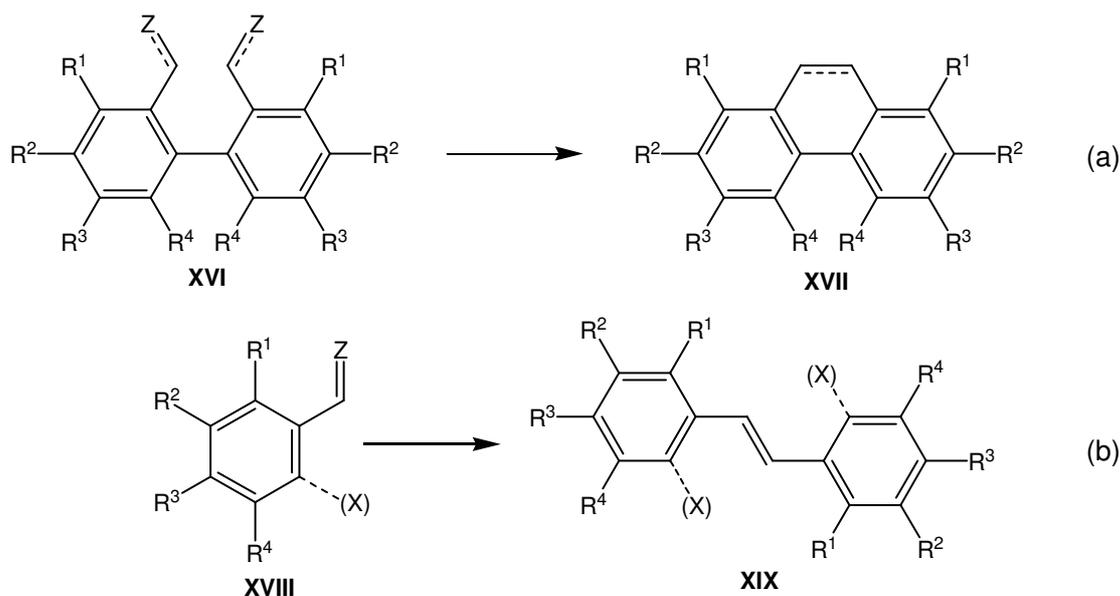
Retrosynthetisch sinnvolle Schnitte liegen zum einen in der Doppelbindung zwischen der 9,10-Doppelbindung des Phenanthrengerüsts (Schnitt 1) und zum anderen in der Bindung zwischen den beiden Arylringen (Schnitt 2). Der Aufbau dieser Verknüpfungen kann theoretisch in beliebiger Reihenfolge erfolgen. Die späteren *Bay*-Substituenten werden während des Aufbaus der jeweiligen Kupplungspartner eingeführt, ebenso wie zusätzliche Substituenten in der Peripherie ( $R^{1-3} \neq H$ ). Je nach Wahl dieser Gruppen (z.B.  $R^{1-3} = OMe$ ), sollten diese noch im Laufe der Synthese variierbar sein. Im Schema 19 werden, aus Gründen der Übersichtlichkeit, nur die symmetrischen Varianten berücksichtigt. Grundsätzlich sind jedoch sowohl der Aufbau des Biphenyls **XI** (linke Route) als auch des Stilbens **XII** (rechte Route) durch Kreuzkupplungen in unsymmetrischer Weise denkbar.

Für die Realisierung der Transformationen gibt es mehrere Optionen. Um direkt die Doppelbindung aufzubauen (Schnitt 1) könnten z.B. die *Wittig*-<sup>[192, 193]</sup> *McMurry*-<sup>[194, 195]</sup> oder Metathese-Reaktion<sup>[196]</sup> genutzt werden. Auch über eine Sulfidzwischenstufe<sup>[97]</sup> oder ein Dicarben, generiert aus Bishydrazonderivaten,<sup>[48, 51, 197, 198]</sup> ist die Bildung der Doppelbindung denkbar. Alternativ könnte diese Bindung mehrstufig aufgebaut werden, indem zuerst eine Einfachbindung geknüpft und anschließend das erhaltene Dihydrophenanthren<sup>[45, 46, 199-201]</sup> zum Phenanthren **I** oxidiert wird.<sup>[46, 47]</sup>

Im Falle, dass die Knüpfung dieser Bindung als letzter Schritt des (Dihydro-) Phenanthrengerüstaufbaus gewählt wird (Reaktionsgleichung (a) in Schema 20), sind Probleme bei der *Wittig*- und *McMurry*-Reaktion literaturbekannt,<sup>[51]</sup> weshalb Olefinmetathese<sup>[202]</sup> oder reaktive Dicarbenintermediate<sup>[48, 51, 197, 198]</sup> dafür besser geeignet scheinen. Beim Aufbau der Doppelbindung zum Stilbenderivat **XIX** (Gleichung (b) in Schema 20), hängt die Wahl der Methode dagegen hauptsächlich von der Art und dem Substitutionsmuster der funktionellen Gruppen am Vorläufer **XVIII** ab.<sup>[5, 51, 53, 56, 203]</sup> Mit Hilfe der Olefinmetathese<sup>[204, 205]</sup> und der *Wittig*-Reaktion<sup>[53, 58, 172, 173, 206]</sup> ist es prinzipiell sogar möglich unsymmetrische Stilbenderivate des Typs **XIX** zu erhalten.

---

<sup>i</sup> Hier ist anzumerken, dass die positiven Ergebnisse für sterisch anspruchsvolle Systeme von Fürstner *et al.*<sup>[44]</sup> erst im Verlaufe dieser Arbeit erschienen sind und die Dialkindervate wegen ihrer schlechten Zugänglichkeit und unzureichenden Selektivitäten ausscheiden.<sup>[52]</sup>



**Schema 20.** Aufbau der Bindung, die dem retrosynthetischen Schnitt 1 zugrunde liegt; (a) zum Phenanthren- und (b) zum Stilbengerüst.

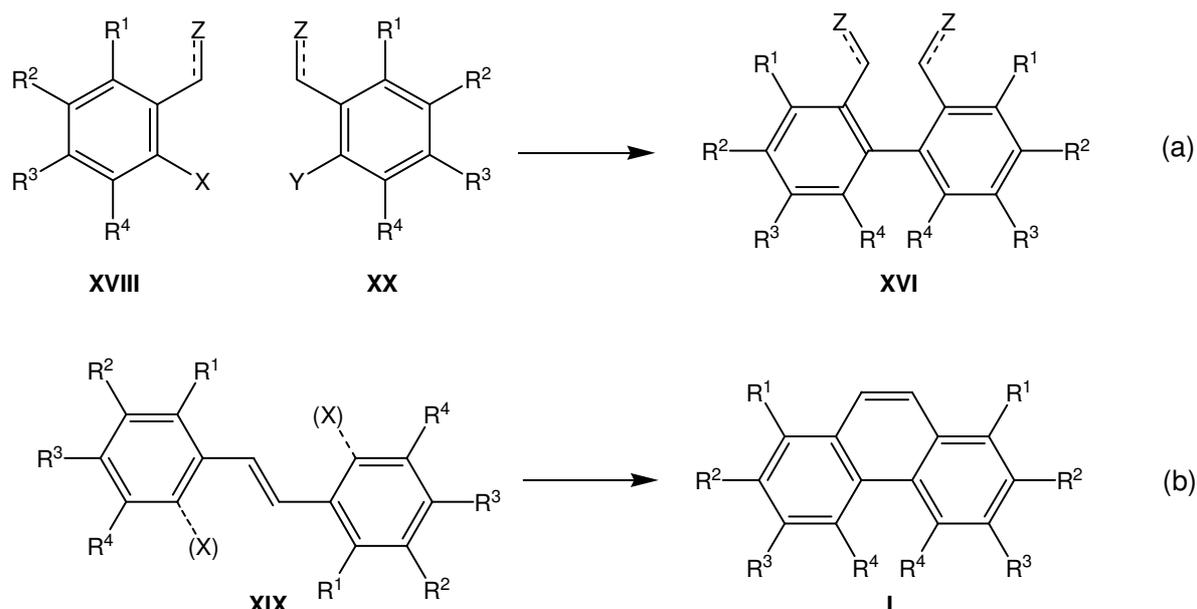
Zum Aufbau der zentralen Aryl-Aryl-Bindung (Schnitt 2) sind zwei verschiedene Synthesestrategien denkbar. Um das Phenanthrengerüst aufzubauen (Gleichung (b) in Schema 21), kann man beispielsweise auf Photocyclisierung von 2-Iodstilbenen oder von *o,o'*-unsubstituierten Stilbenderivaten (**XIX**, mit X = H) unter oxidativen Bedingungen zurückgreifen.<sup>[207-210]</sup>

Eine erst kürzlich veröffentlichte Alternative ist die Umsetzung von Iodstilbenen mit Tributylzinnhydrid unter radikalischen Bedingungen (VAZO, AIBN).<sup>j,[55]</sup> Auch oxidative Kupplungsreaktionen mit MoCl<sub>5</sub>, FeCl<sub>3</sub> oder PIFA<sup>k</sup> sind zum Aufbau von Aryl-Aryl-Bindungen, insbesondere für verbrückte Systeme, bekannt.<sup>[211]</sup>

Eine zweite Möglichkeit zum Aufbau der Schnitt 2 entsprechenden Bindung, verläuft über ein Biphenylintermediat des Typs **XVI** (Schema 21 (a)), das durch mannigfaltige Aryl-Aryl-Kupplungen hergestellt werden kann.<sup>[212, 213]</sup> Etabliert ist beispielsweise die Synthese aus den jeweiligen Phenylhalogeniden (**XVIII**) durch Homokupplungen (**XX**, mit Y = X), wie z.B. der *Ullmann*-Kupplung,<sup>[214-217]</sup> oder durch Kreuzkupplungen mit den jeweiligen Phenylmetallspezies (**XX**, mit Y = [M]), wie z.B. der *Suzuki-Miyaura*-Kupplung,<sup>[218]</sup> die den Zugang zu unsymmetrisch substituierten Biphenylen des Typs **XVI** ermöglichen würden. Grundsätzlich ist es an dieser Stelle der Synthese auch möglich, die axial-chiralen Biphenyle atropselektiv herzustellen<sup>[219]</sup> oder eine Trennung der Enantiomere durchzuführen.<sup>[220-223]</sup>

<sup>j</sup> VAZO = 1,1'-Azobis-(cyclohexanecarbonitril); AIBN = Azoisobutyronitril.

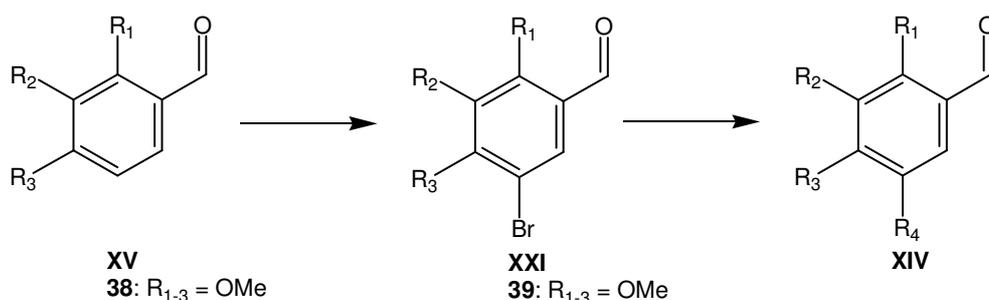
<sup>k</sup> PIFA = Phenylod(III)-bis(trifluoroacetat)



**Schema 21.** Allgemeine Darstellung des Aufbaus der Bindung, die dem retrosynthetischen Schnitt 2 zugrunde liegt; (a) zum Biphenyl- und (b) zum Phenanthren-Gerüst.

Beide Syntheserouten gehen von Benzaldehyden des Typs **XIV** aus, wobei hier eine Reihe von Möglichkeiten für die Wahl der Reste  $R^{1-4}$  existiert, je nachdem welche funktionellen Gruppen in der Zielverbindung benötigt bzw. gewünscht werden. Die Peripheriesubstituenten  $R^{1-3}$  müssen nicht identisch sein, gleiches gilt für die *Bay*-Substituenten  $R^4$ . Sie sind praktisch frei variierbar, doch müssen sie so gewählt werden, dass sie für die anschließenden Transformationsbedingungen geeignet sind. Gegebenenfalls ist hier eine spezielle Schutzgruppenstrategie notwendig.

Für die in dieser Arbeit anvisierten Zielverbindungen sind die Reste  $R^{1-3}$  jeweils gleich (im einfachsten Fall ist  $R^{1-3} = H$ ). Für die hochsubstituierten Zielstrukturen mit  $R^{1-3} = \text{Alkoxy}$  bietet sich zunächst  $R^{1-3} = \text{OMe}$  an, da die Methoxygruppe unter den meisten Bedingungen sehr stabil ist, dennoch weiter derivatisiert werden kann und eine häufiges Strukturmotiv in Naturstoffen darstellt. Zusätzlich ist die Verbindung **38** ( $R^{1-3} = \text{OMe}$ ) kommerziell erhältlich, preiswert und somit als Ausgangsmaterial gut geeignet.

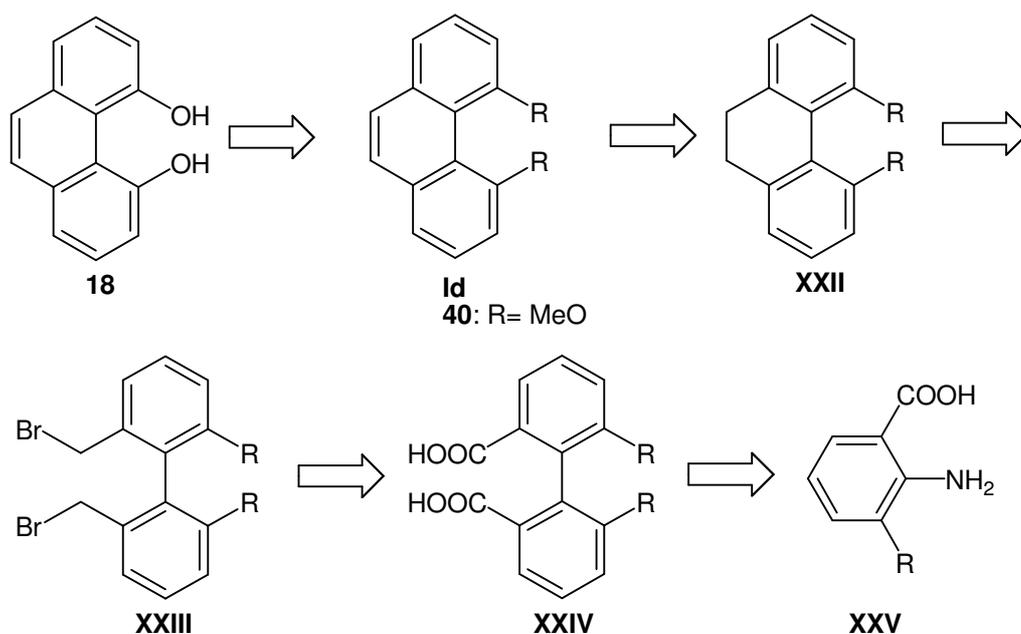


**Schema 22.** Bromierung von Aldehyden des Typs **XV** würde zu geeigneten Zwischenprodukten des Typs **XXI** führen, die variabel zu Verbindungen des Typs **XIV** umsetzbar wären; die Bromierung ist bekannt für **38**  $\rightarrow$  **39**.<sup>[224]</sup>

Die Einführung der später als *Bay*-Substituent dienenden funktionellen Gruppe  $R^4$  (Schnitt 3), soll durch eine flexible Methodik erfolgen, da das Ziel dieser Arbeit die Untersuchung einer Reihe von verschiedenen *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten darstellt.

Vielseitig nutzbare Verbindungen des Typs **XXI** könnten z.B. durch die Bromierung von Verbindungen des Typs **XV** an der 5-Position erhalten werden, da nach einem Brom/Lithium-Austausch verschiedene Reste  $R^4$  in Form von Elektrophilen eingeführt werden könnten. Auch andere Reaktionen zur Einführung des Restes  $R^4$  sind prinzipiell an Substraten des Typs **XXI** denkbar. Beispielhaft seien hier übergangsmetallvermittelte Kupplungen (wie die *Heck*, *Stille*, *Suzuki*, *Sonogashira* und *Negishi*-Reaktion)<sup>[225]</sup> und die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung<sup>[226-228]</sup> genannt.

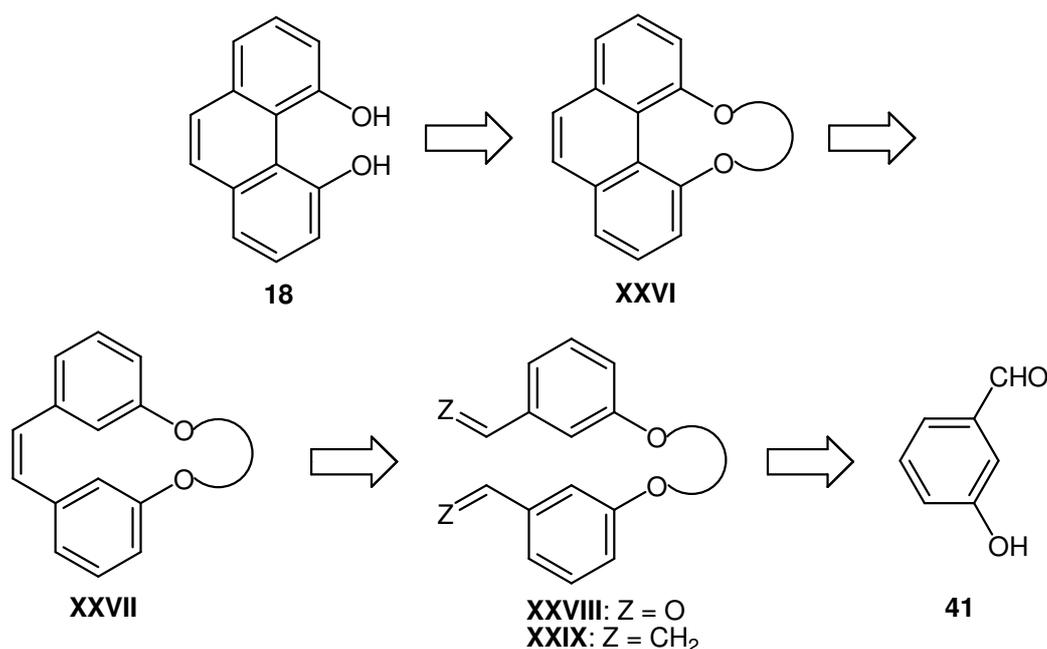
### 3.4. Synthesemöglichkeiten 4,5-disubstituierter Phenanthrenderivate



**Schema 23.** Retrosynthese von Phenanthren-4,5-diol (**18**) im Speziellen bzw 4,5-Phenanthrenderivaten (**Id**) im Allgemeinen.

Phenanthren-4,5-diol (**18**) stellt durch seine Ähnlichkeit mit BINOL (**15**) ein vielversprechendes Intermediat zur Synthese von Phenanthren-basierten BINAP-Analoga dar, die sich eventuell als Liganden in der asymmetrischen Katalyse verwenden ließen (siehe Kap. 2.2.3). Es ist daher erstrebenswert, einen effizienteren synthetischen Zugang zu Phenanthren-4,5-diol (**18**) zu finden, als die bisher bekannten Verfahren<sup>[45, 96]</sup> (Schema 23). Bei den literaturbekannten Synthesen wird das Diol **18** durch Spaltung der Methoxygruppen von **40** ( $R = \text{OMe}$ ) erhalten.<sup>[96, 229]</sup>

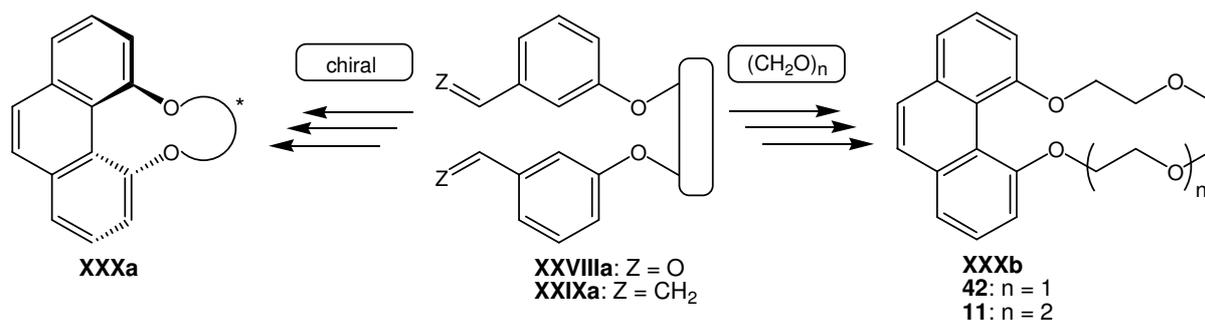
4,5-Dimethoxyphenanthren (**40**)<sup>1</sup> bzw. 4,5-substituierte Phenanthrene **Id** im Allgemeinen sind durch Dehydrierung der jeweiligen Dihydrophenanthrene **XXII** zugänglich.<sup>[47]</sup> Diese können wiederum auf die Dibromide **XXIII** zurückgeführt werden, welche durch Reduktion der Biphenylsäuren **XXIV** und anschließende Substitution erhalten werden können. Die Dicarbonsäuren **XXIV** lassen sich z.B. durch Verknüpfung der Anthranilsäurederivate des Typs **XXV** aufbauen. Diese Reaktionssequenz ist für eine Reihe von Derivaten bekannt (R = OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, F, Cl).<sup>[46, 47, 199, 200]</sup>



**Schema 24.** Vereinfachter retrosynthetischer Zugang zu Phenanthren-4,5-diol (**18**).

Das 4,5-Dimethoxyphenanthren (**40**) stellt in der oben diskutierten Synthesestrategie den eigentlichen Vorläufer zum Phenanthren-4,5-diol (**18**) dar. Das in dieser Arbeit anvisierte Konzept geht von leichter zugänglichen cyclischen Äquivalenten **XXVI** aus. Diese könnten durch oxidative Photocyclisierung aus den Cyclophanen **XXVII** erhalten werden,<sup>[203, 230, 231]</sup> welches z.B. durch *McMurry*-Reaktion der Dialdehyde **XXVIII** (Z = O)<sup>[203]</sup> oder Metathese der Distyrole **XXIX** (Z = CH<sub>2</sub>) synthetisierbar sein sollten. Beide Cyclisierungsvorläufer können aus 3-Hydroxybenzaldehyd (**41**), durch zweifache *Mitsunobu*-Reaktion mit einem entsprechenden Diol<sup>[203]</sup> oder durch S<sub>N</sub>2-Reaktion mit einem geeigneten Dihalogenid oder Ditosylat, hergestellt werden.<sup>[75, 203]</sup> Zur Bereitstellung der Metathesevorläufer **XXIX** wäre noch eine zusätzliche Methylierung von **XXVIII** nötig.

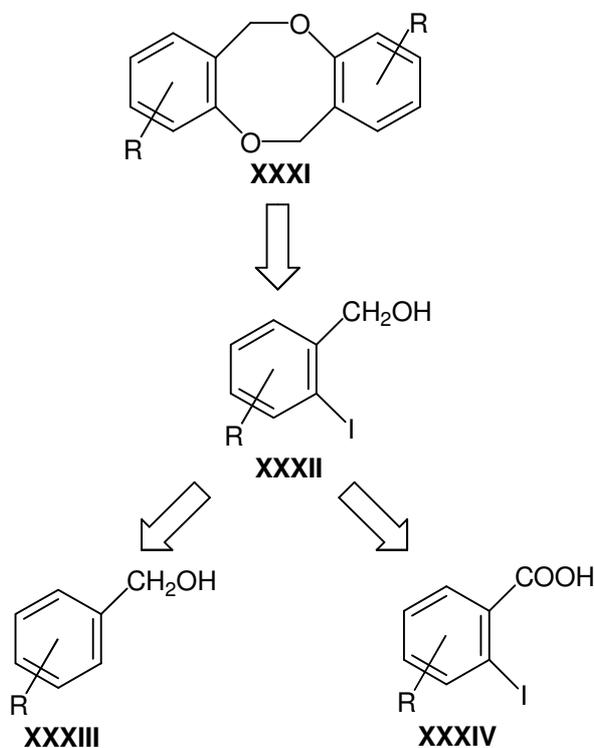
<sup>1</sup> Eine alternative Synthese von **40**, aus dem entsprechenden 6,6'-Dimethoxybiphenyl-2,2'-dicarbaldehyd, wurde von *Jung* und *Hagiwara* publiziert.<sup>[48]</sup>



**Schema 25.** Eine geschickte Wahl der verbrückenden Einheit im Cyclisierungsvorläufer **XXVIIIa** bzw. **XXIXa** könnte Zugang zu einer Vielzahl von interessanten Phenanthrenderivaten (wie **XXXa** und **XXXb**) gewähren.

Dieser Syntheseweg eröffnet, durch die Wahl einer funktionalen, verbrückenden Einheit, eine Vielzahl von synthetischen Perspektiven. Eine chirale Einheit würde vermutlich einen direkten Zugang zu enantiomerenreinen 4,5-Dioxophenanthrenderivaten **XXXa** bieten. Eine Oligoethyleneinheit als verbrückendes Element würde zu Phenanthro-crownethern wie **11** oder **42** führen, die z.B. als molekulare Sensoren von Interesse sind (siehe Kap. 2.2.2).

### 3.5. Retrosynthese von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanen



**Schema 26.** Retrosynthese von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanen **XXXI**.

Im Verlauf dieser Arbeit stellte sich heraus, dass 2-Iod-3-methoxybenzylalkohol (**88**) mittels elementaren Kupfers zu 1<sup>6</sup>,4<sup>6</sup>-Dimethoxy-2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphan (**91**) gekuppelt werden kann. Das führte zu der Fragestellung, ob generell Dioxocine des Typs **XXXI** durch Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen **XXXII** zugänglich sind. Letztere wiederum können durch Iodierung der jeweiligen Benzylalkohole **XXXIII** mittels *ortho*-Lithierung<sup>[232-235]</sup> bzw. Umsetzung mit Silbertrifluoracetat,<sup>[236-238]</sup> oder die Reduktion von *ortho*-Iodbenzoesäurederivaten **XXXIV** erhalten werden.<sup>[239]</sup>

## 4. Ergebnisse und Diskussion

Im ersten Teil dieses Kapitels werden verschiedene, im Rahmen dieser Arbeit untersuchte, synthetische Zugänge zu *Bay*-substituierten, funktionalen Phenanthrenderivaten diskutiert. Diese können unterteilt werden in die Zugangsmöglichkeiten über Biphenylintermediate **XI** (Kap. 4.1.3, 4.1.4 und 4.1.7) und über die Cylisierung von Stilbenderivaten **XII** (Kap. 4.1.6). Außerdem werden nicht oder nur begrenzt erfolgreiche Methoden diskutiert, wie die direkte *Bay*-Funktionalisierung von Phenanthren **1** (Kap. 4.1.1) oder die oxidative Spaltung von Pyren **35** (Kap. 4.1.2).

Im zweiten Teil (Kap. 4.2) werden Untersuchungen bezüglich einer neuen, kupfervermittelten Reaktion zur Synthese einer naturstoffbasierten Substanzklasse (**XXXI**) und deren biologischer Aktivität diskutiert. Außerdem werden zwei verschiedene Methoden zur Darstellung von Iodbenzylalkoholen **XXXII** gegenübergestellt (Kap. 4.2.1).

### 4.1. Synthese helikal verdrillter Phenanthrenderivate

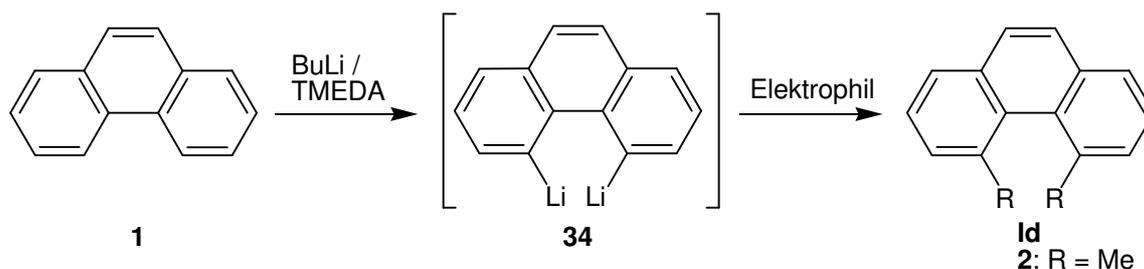
#### 4.1.1. Direkte Dilithiierung von Phenanthren

Als naheliegender und durch seine Kürze besonders attraktiver Zugang zu *Bay*-substituierten Derivaten des Typs **Id**, erscheint die direkte Funktionalisierung der 4- und 5-Position von Phenanthren **1**. Diese Synthesemöglichkeit wäre sogar bei nur mäßigen, isolierbaren Ausbeuten gegenüber langwierigen Synthesen vorteilhaft.

Eine dementsprechende synthetische Option ist die Dilithiierung von Phenanthren in Gegenwart von TMEDA und die anschließende Umsetzung mit Elektrophilen.<sup>[183, 184, 240]</sup> Diese Methode ist auch bekannt für strukturell ähnliche Aromaten, wie Biphenyl<sup>[240]</sup> und Triphenyl.<sup>[183]</sup> Obwohl die in der Literatur<sup>[183]</sup> beschriebene *Bay*-Selektivitäten der direkten Dilithiierung von Phenanthren (**1**), mit ungefähr 60 %, nicht so hoch ist wie bei anderen Polyaromaten<sup>[183, 240]</sup> bzw. gar keine Ausbeuten angegeben werden,<sup>[184]</sup> schien diese Methode aufgrund ihrer sehr geringen Stufenzahl<sup>m</sup> vielversprechend.

---

<sup>m</sup> Eine bzw. zwei Stufen, im Falle der Isolierung der Dilithiumspezies **34**.



**Schema 27.** TMEDA-vermittelte 4,5-Dilithierung von Phenanthren (**1**) und Abfangen des Lithiumorganyls **34** mit geeigneten Elektrophilen, führt direkt zu *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten des Typs **Id** (R = D, Me, I)<sup>[183, 184, 240]</sup> als Hauptprodukt (laut NMR- und GC-MS-Analytik); jedoch schlug die anschließende Isolierung unter allen Bedingungen fehl. Standardreaktionsbedingungen exemplarisch für **2** (R = Me, Elektrophil = MeI): 15% *n*-BuLi/Hexan (5 eq.), TMEDA (5 eq.), 3 h, 60 °C, dann MeI (5.2 eq.), -25 °C → RT.

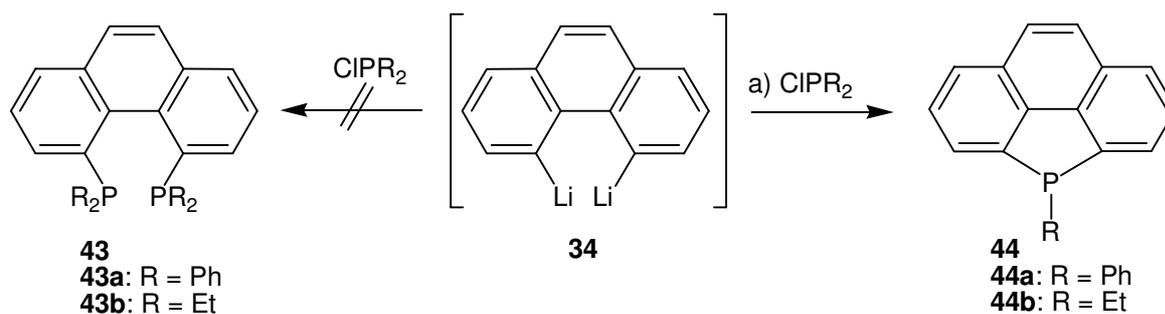
Bei der Dilithierung von Phenanthren (**1**) und anschließender Umsetzung mit D<sub>2</sub>O und Methylidid als Elektrophilen unter Literaturbedingungen<sup>[183, 240]</sup> wurden zwar die beschriebenen Selektivitäten gefunden (die Hauptprodukte (~ 40 %<sup>n</sup>) waren jeweils die 4,5-Phenanthrenderivate (**Id** mit R = D bzw. Me)) jedoch erwies sich die Abtrennung der unerwünschten Regioisomere letztendlich als nicht praktikabel.

Optimierungsversuche mit Methylidid als Elektrophil wurden unter verschiedensten Reaktionsbedingungen durchgeführt, wobei das Lösemittel, die Art des Lithiumorganyls und das Temperaturprotokoll variiert wurden, ohne dass eine Verbesserung der Selektivität festgestellt werden konnte. Eine geringe Verschiebung der Produktverhältnisse, zugunsten des gewünschten 4,5-substituierten Isomers, konnte erst durch die Isolierung der Dilithiumspezies **34** und einen Lösungsmittelwechsel vor der Umsetzung mit dem Elektrophil, in Anlehnung an eine Literaturvorschrift,<sup>[184]</sup> beobachtet werden. Dennoch war es nicht möglich, die verbleibenden Mengen unerwünschter Regioisomere abzutrennen.<sup>o</sup>

Bei den in dieser Arbeit anvisierten Systemen **IV** (wie z.B. **43**) wurde infolge der größeren strukturellen Unterschiede zwischen den Regioisomeren, insbesondere der Verdrillung des aromatischen Gerüsts, eine bessere Isolierbarkeit der 4,5-disubstituierten Produkte **IV** erwartet. Deshalb wurden die Untersuchungen zur direkten *Bay*-Funktionalisierung von Phenanthren (**1**) mit Phosphorelektrophilen (CIPR<sub>2</sub>, mit R = Phenyl oder Ethyl) fortgesetzt.

<sup>n</sup> Laut Integration charakteristischer Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Rohprodukte.

<sup>o</sup> Hier ist anzumerken, dass die Isolation auch mit dem Literaturprodukt (**222** mit R = I) nicht möglich war. Dies ist evtl. auch der Grund, dass von *Bock et al.*<sup>[184]</sup> keine Ausbeute angegeben wurde.



**Schema 28.** Umsetzung von Dilithioanthracen **34** mit Diaryl- und Dialkylchlorphosphinen führt zum Phosphindolen **44** als Hauptprodukt, statt des erwarteten Bisphosphins **43**.

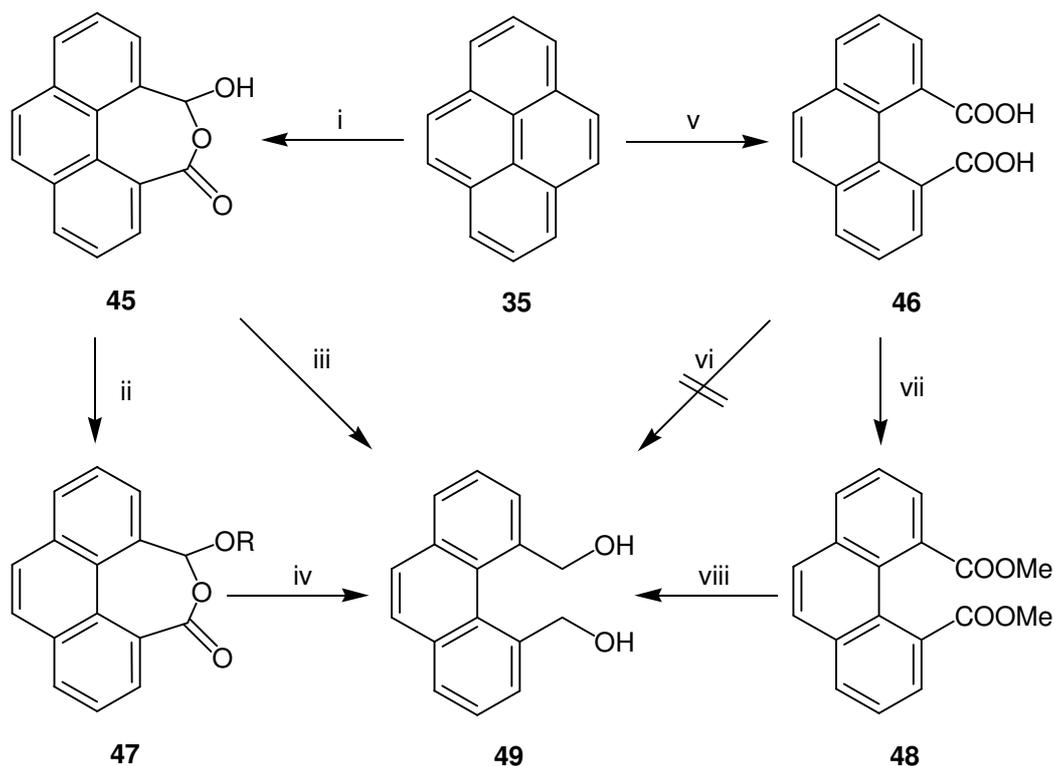
Doch statt der gewünschten 4,5-Bisphosphinderivate **43**, wurden als Hauptprodukt jeweils die Benzo[b]phosphindole **44** erhalten. Diese Beobachtungen stimmen mit den Resultaten von *Miyamoto*, am entsprechenden Biphenylsystem, überein.<sup>[241]</sup> Desponds und Schlosser postulierten als Ursache für diesen Verlauf der Reaktion eine Phenyllithium-Eliminierung nach der ersten Substitution eines Lithiumatoms durch einen Diphenylphosphinrest, die bevorzugt bei einem Diederwinkel zwischen den *o*-/*o'*-Positionen von ungefähr 30° abläuft.<sup>[242]</sup> Dieser Wert liegt gerade im Bereich typischer Diederwinkel (C4-C4a-C4b-C5) von *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten,<sup>[243-245]</sup> wie z.B. für 4,5-Dimethylphenanthrenen<sup>[246]</sup> (**2**) mit 33.2° oder 1,2,3,6,7,8-Hexamethoxy-4,5-dimethylphenanthren (**120**) mit 31.4° (siehe Kap. 4.1.7). Demnach sind 4-Phosphinyl-5-lithiumphenanthrenderivate prädestiniert für solche Aryl- bzw. Alkyl-Lithium-Eliminierungen unter Ausbildung von Phosphindolstrukturen **44**, wie sie im Verlauf der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente hier beobachtet wurden. Infolge dessen wurden die Versuche zur Darstellung von Bisphosphinen des Typs **43** durch Dilithierung von Phenanthren (**1**) eingestellt.

Da jedoch Phosphindolstrukturen wie **44** als monodentate Liganden Anwendung finden könnten,<sup>[247]</sup> wurde versucht, durch die Umsetzung des Dilithioanthracens mit Dichlorphenylphosphin, das Phosphindol **44a** (mit R = Ph) gezielt herzustellen. Doch auch hier konnte unter keiner der versuchten Bedingungen das gewünschte Produkt **44** von den Nebenprodukten abgetrennt werden. Aufgrund dieser Beobachtungen und der Isolierungsprobleme wurde der Syntheseweg über das Dilithioanthracenintermediat **34** schließlich nicht weiter verfolgt.

#### 4.1.2. Synthese von Phenanthren-4,5-derivaten basierend auf Spaltungsprodukten von Pyren

Eine andere Variante zur Synthese *Bay*-substituierter Phenanthren-derivate, ist die oxidative Ringöffnung von Pyren (**35**). Man erhält so direkt in einem Schritt das substituierte Phenanthrengerüst mit Carbonyl-Substituenten an der 4- und 5-Position (**36**; Schema 29).

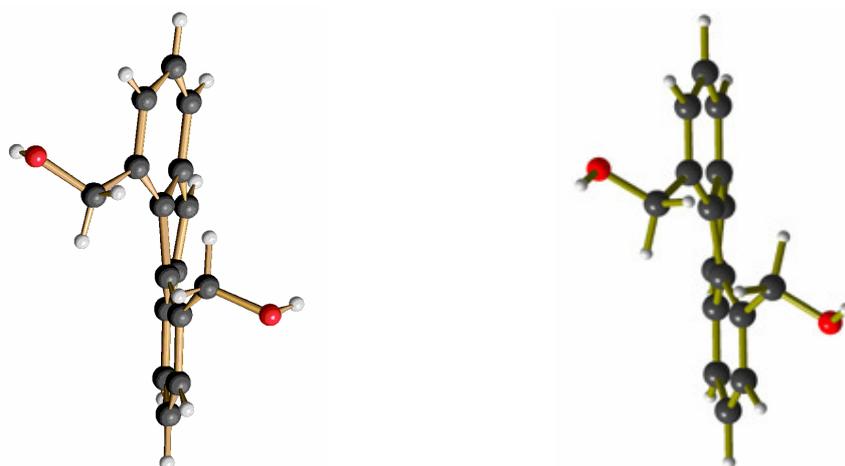
Eine Möglichkeit für die Spaltung von Pyren (**35**) ist die Ozonolyse,<sup>[185-187]</sup> die je nach Aufarbeitung des intermediär entstehenden Ozonids zu Substituenten verschiedener Oxidationsstufen führt. Diese Methode wies einige Probleme auf. So war es schwierig das Ozon zu dosieren und es traten sehr leicht Überozonierung und die Bildung komplexer Produktgemische auf. Um diese Schwierigkeiten zu umgehen, mußte mit großen Mengen gearbeitet werden, was auch zu einer größeren Gefährdung führte, da auf der Stufe des (oftmals explosiven und epigenetisch toxischen<sup>[248]</sup>) Ozonids ein Lösemittelwechsel und somit eine Isolation erforderlich war.



**Schema 29.** Übersicht der literaturbekannten und eigenen Synthesen zu 4,5-Di(hydroxymethyl)-phenanthren (**49**) aus Pyren (**35**); (i) Ozonolyse,<sup>[185-187, 189]</sup> (ii) Veresterung zu **47** (mit R = Me<sup>[249]</sup> bzw. Et<sup>[186]</sup>); (iii) DIBALH-Red.,<sup>[250]</sup> (iv) LAH-Red.,<sup>[186, 249]</sup> (v) Oxid. mit WO<sub>4</sub>, Aliquat 336, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%), 71 %, Lit<sup>[188]</sup>: 91 %; (vi) Red. mit LAH<sup>[251]</sup> oder BH<sub>3</sub>·THF<sup>[252]</sup>; (vii) MeI, NaHCO<sub>3</sub>, 96 %, Lit.<sup>[188]</sup>: 88 %; (viii) LAH-Red., 98 %.

Eine elegantere Möglichkeit die 4,5-Doppelbindung von Pyren (**35**) oxidativ zu spalten, ist die Nutzung eines Gemisches aus Wolframsäure, Phosphorsäure und Wasserstoffperoxid (Schema 29; v).<sup>[188]</sup> Diese Reaktion führt in guten Ausbeuten (71 %, Lit.<sup>[188]</sup>: 91 %) <sup>p</sup> zur Phenanthren-4,5-dicarbonsäure (**46**), als einziges Produkt. Versuche die Dicarbonsäure **46** zu reduzieren, führten jedoch weder mit LAH<sup>[251]</sup> noch mit BH<sub>3</sub>·THF<sup>[252]</sup> zum gewünschten Diol **49**. Die Überführung in den Methylester **48** gelang in sehr guter Ausbeute (96 %, Lit.<sup>[188]</sup>: 88 %).

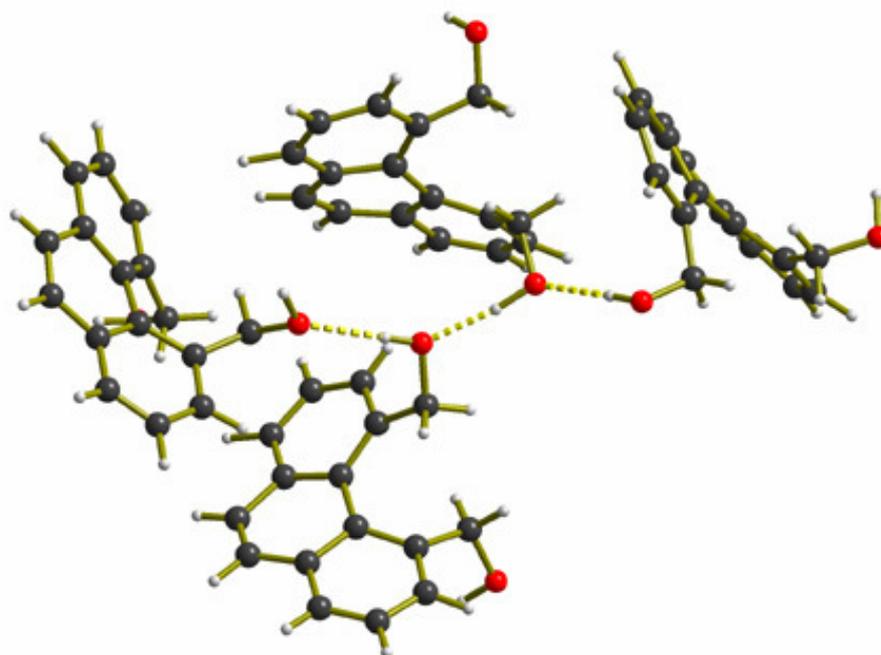
Die anschließende Reduktion des Methylester **48** gestaltete sich jedoch als schwierig. Weder die Verwendung der Reduktionssysteme Natriumborhydrid/Lithiumchlorid,<sup>[253]</sup> Natriumborhydrid/Aluminiumtrichlorid,<sup>[254]</sup> Kaliumborhydrid/Lithiumchlorid unter Mikrowellenbestrahlung,<sup>[255]</sup> noch der Einsatz von Lithiumaluminiumhydrid<sup>[256]</sup> führten zum Erfolg. Dabei wurden jeweils entweder nur das Edukt **48** oder Cyclisierungsprodukte, wie das Oxepin **50** und das *o*-Chinon **53**, isoliert. In den meisten Fällen entsprachen die isolierten Mengen an Produkten nicht annähernd den eingesetzten Mengen an Edukt. Auch der Einsatz eines Perforators zur kontinuierlichen Extraktion der wässrigen Phasen, führte zu keiner nennenswerten Verbesserung. Erst durch die Verwendung von Seignette-Salz (Kalium-Natrium-Tartrat), bei der Aufarbeitung der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion, konnte das gewünschte Diol **49** in sehr guten Ausbeuten von bis zu 98 % erhalten werden. Dies ist die erste bekannte Synthese von 4,5-Di(hydroxymethyl) phenanthrene (**49**) ausgehend von Pyren (**35**) ohne die riskante Ozonolyse, die zudem noch mit sehr guten Ausbeuten abläuft



**Abbildung 2.** Verdrillung des Phenanthrengerüsts von **49**, in der Röntgenstruktur (32.5°; links) und im DFT-kalkulierten Modell (31.6°; rechts).

<sup>p</sup> Hier ist anzumerken, dass in der Literatur 50%ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. verwendet wurde, aber nur 30%ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lsg. zur Verfügung stand.

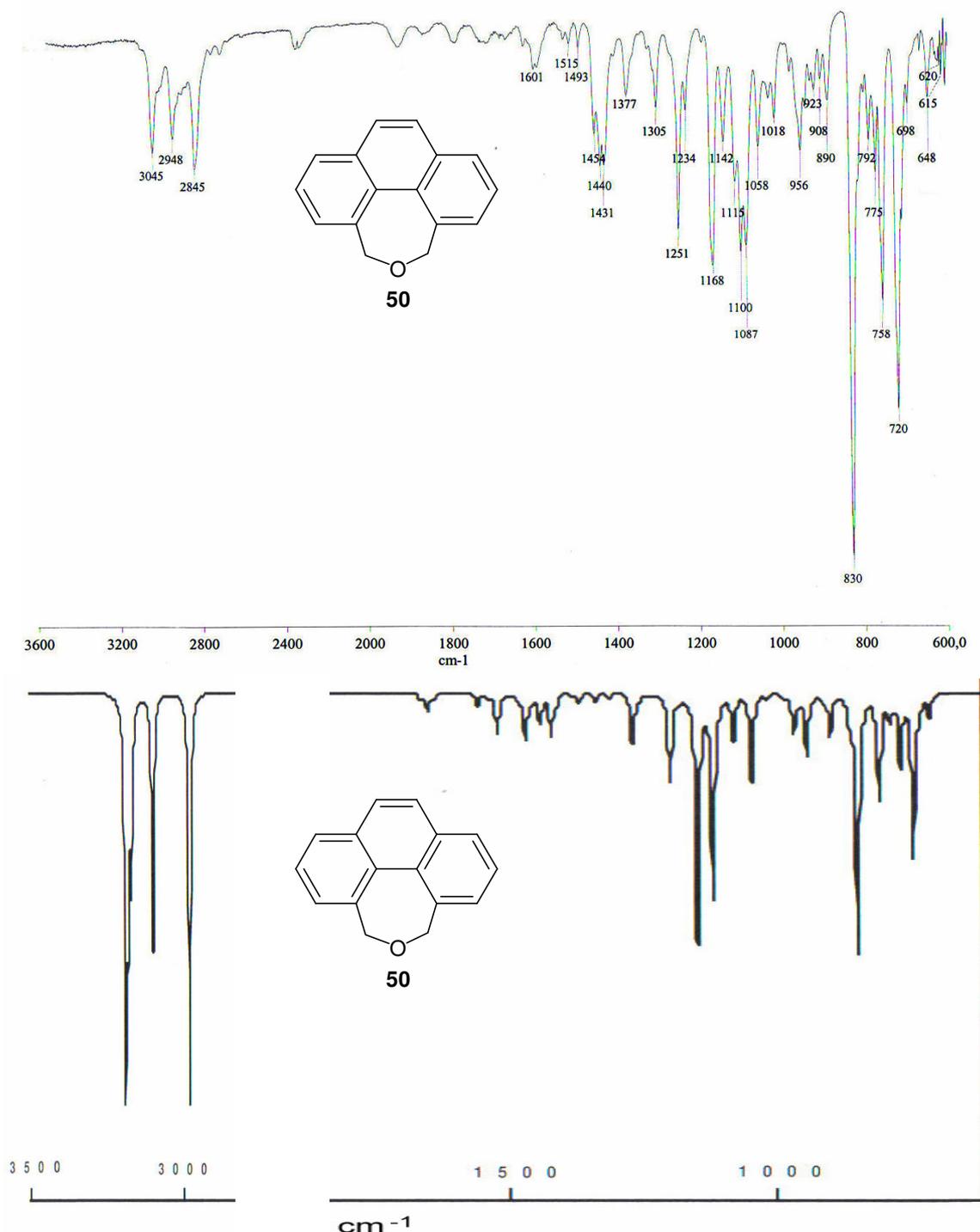
Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die erwartete helikal-chiral verdrillte Konformation des Diols **49** (Abbildung 3) mit einem Diederwinkel (C4-C4a-C4b-C5) von  $32.5^\circ$ . DFT-Rechnungen<sup>[257]</sup> (B3LYP/6-311G(d)) ergeben für das Diol **49** nur eine Verdrillung  $31.6^\circ$ , obwohl Rechnungen dieser Art oftmals eher größere Werte liefern, als die experimentell bestimmten. Die in der Kristallstruktur gefundene Verdrillung der Dihydroxyverbindung **49** ist sogar größer als die für das analoge Dibromid **51** gefundene ( $29.9^\circ$ , siehe auch Abb. 5) welches aufgrund des größeren sterischen Anspruchs seiner Substituenten stärker verdrillt sein sollte. Ein Grund dafür könnten, die im Kristallverband vorliegenden intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen sein, die die *Bay*-Substituenten auseinanderziehen (Abbildung 3). Die berechneten Werte (in der Gasphase) für die Verdrillungen der beiden Verbindungen **49** und **51** sind mit  $31.6^\circ$  bzw.  $31.5^\circ$  nahezu gleich.



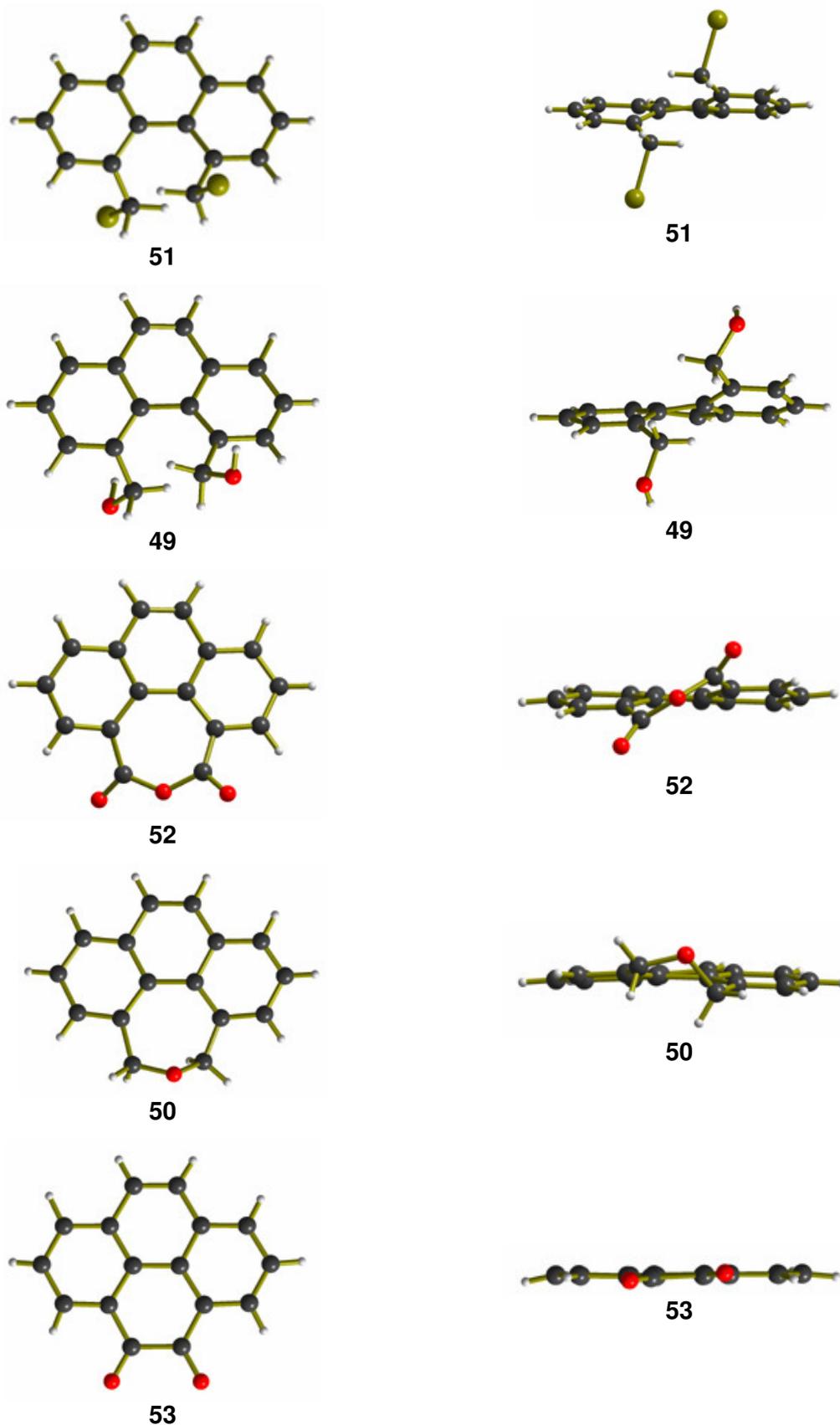
**Abbildung 3.** Röntgenstruktur von **49**; die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der *Bay*-Hydroxymethyl-Gruppen im Kristallverband könnten zu einer verstärkten Verdrillung des Phenanthrengerüsts führen.

Auch von zwei Nebenprodukten aus den Reduktionsversuchen des Diesters **48**, dem Oxepin **50** und dem Chinon **53**, konnten Röntgenstrukturen erhalten werden (Abb. 5). Die Gegenüberstellung der verschiedenen Röntgenstrukturen in Abbildung 5, verdeutlicht die unterschiedlichen Verdrillungen der jeweiligen polyaromatischen Gerüste. Erwartungsgemäß sind das Anhydrid **52** und das Oxepin **50** durch die zusätzliche Verbrückung wesentlich weniger verdrillt als das Diol **49** oder das Dibromid **51**. Das *ortho*-Chinon **53** entspricht strukturell eher dem Pyren (**35**) und ist wie dieses auch nahezu planar.

Die in den entsprechenden Kristallstrukturen gemessenen Verdrillungen stimmen sehr gut mit den aus DFT-Rechnungen<sup>[257]</sup> (B3LYP/6-311G(d)) erhaltenen Werten überein. Auch andere experimentelle Befunde zu diesen Verbindungen, wie beispielsweise spektroskopische Daten, harmonieren gut mit den berechneten Ergebnissen. Als Beispiel dafür sind in Abbildung 4 das gemessene und berechnete IR-Spektrum von **50** dargestellt.



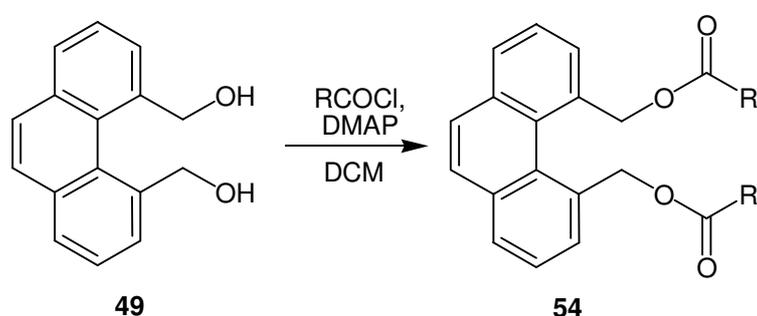
**Abbildung 4.** Experimentelles (oben) und kalkuliertes (unten) IR-Spektrum der Verbindung **50**.



**Abbildung 5.** Die Röntgenstrukturen zeigen die Abstufungen in den Torsionen verschiedener Phenanthren- bzw. Pyren-derivate: von den deutlichen helikalen Verdrillungen des Bromids **51** und des Diols **49** über die leichten Verdrillungen des Anhydrids **52** und Oxepins **50** zu der, dem Pyren entsprechenden, nahezu planaren *o*-Chinonsstruktur **53**.

Der erarbeitete, effiziente Zugang zu 4,5-Di(hydroxymethyl)phenanthren (**49**) ermöglichte die Synthese entsprechender neuer funktionaler Derivate. Die Einführung von simplen Esterfunktionalitäten (**55** mit  $R = \text{Ac}^{[249]}$  und  $\text{Bz}^{[186]}$ ) als Testreaktionen verlief mit dem Diol **49** unproblematisch. Basierend auf diesen Ergebnissen, konnten eine Reihe verschiedener Ester **54a-h**, unter Standardbedingungen<sup>q</sup> mit dem jeweiligen Säurechlorid,<sup>r</sup> erfolgreich synthetisiert werden (Schema 30 und Tabelle 2).

Die gewissermaßen inverse Route über das Phenanthren-4,5-dicarbonsäurechlorid erwies sich hingegen als nicht gangbar, da sich aus der Disäure **46**, unter den Chlorierungsbedingungen,<sup>[258, 259]</sup> ausschließlich das Anhydrid<sup>[260]</sup> **52** bildete (Röntgenstruktur siehe Abb. 5).



**Schema 30.** Allgemeine Synthese C1-verbrückter Diester des Typs **54** aus dem Diol **49**.

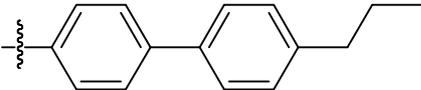
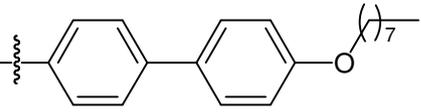
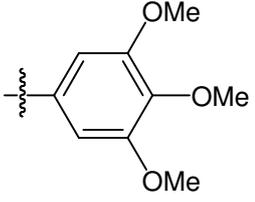
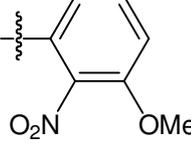
**Tabelle 2.** Übersicht der nach Schema 30 synthetisierten Bay-Ester des Typs **54**.

Eintrag	Edukt	R =	Produkt	Ausbeute
1	<b>49</b>		<b>54a</b>	63 %
2	<b>49</b>		<b>54b</b>	68 %
3	<b>49</b>		<b>54c</b>	49 %
4	<b>49</b>		<b>54d</b>	63 %

<sup>q</sup> *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP), DCM, RT, 12 h.

<sup>r</sup> Die Säurechloride wurden größtenteils durch Chlorierung der Carbonsäuren hergestellt.<sup>[258]</sup>

Fortsetzung Tabelle 2. Übersicht der nach Schema 30 synthetisierten *Bay*-Ester des Typs **54**

Eintrag	Edukt	R =	Produkt	Ausbeute
5	49		<b>54e</b>	50 %
6	49		<b>54f</b>	37 %
7	49		<b>54g</b>	40 %
8	49		<b>54h</b>	- <sup>a</sup>

(a) Es konnten nur einige Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

Die Synthese der Serie von *Bay*-Estern **54a-h** war durch ihre molekulare Gestalt angeregt: sie können als aussichtsreiche Kandidaten für potentiell mesogene, gebogene Calamiten angesehen werden und gegebenenfalls smektische, nematische oder sogenannte „banana“-Phasen<sup>s</sup> formen.<sup>[154]</sup> Infolge dessen wurden sie auf flüssigkristallines Verhalten untersucht, aber leider wies keiner der Ester **54a-h** thermotrop flüssigkristallines Verhalten auf. Für das Nichtzustandekommen einer supramolekularen Ordnung könnten verschiedene Effekte verantwortlich sein:

- Die Estersubstituenten sind durch die verbrückenden Methyleneinheiten eventuell zu flexibel an den aromatischen Kern gebunden, um die notwendige geknickte oder gebogene Form aufrechtzuhalten.
- Außer beim Bis(octyloxy-biphenyl)-Ester **54f** besitzen die Alkylketten die typische Länge für Nematen und könnten deshalb für die erwarteten smektischen oder „banana“-Phasen zu kurz sein.

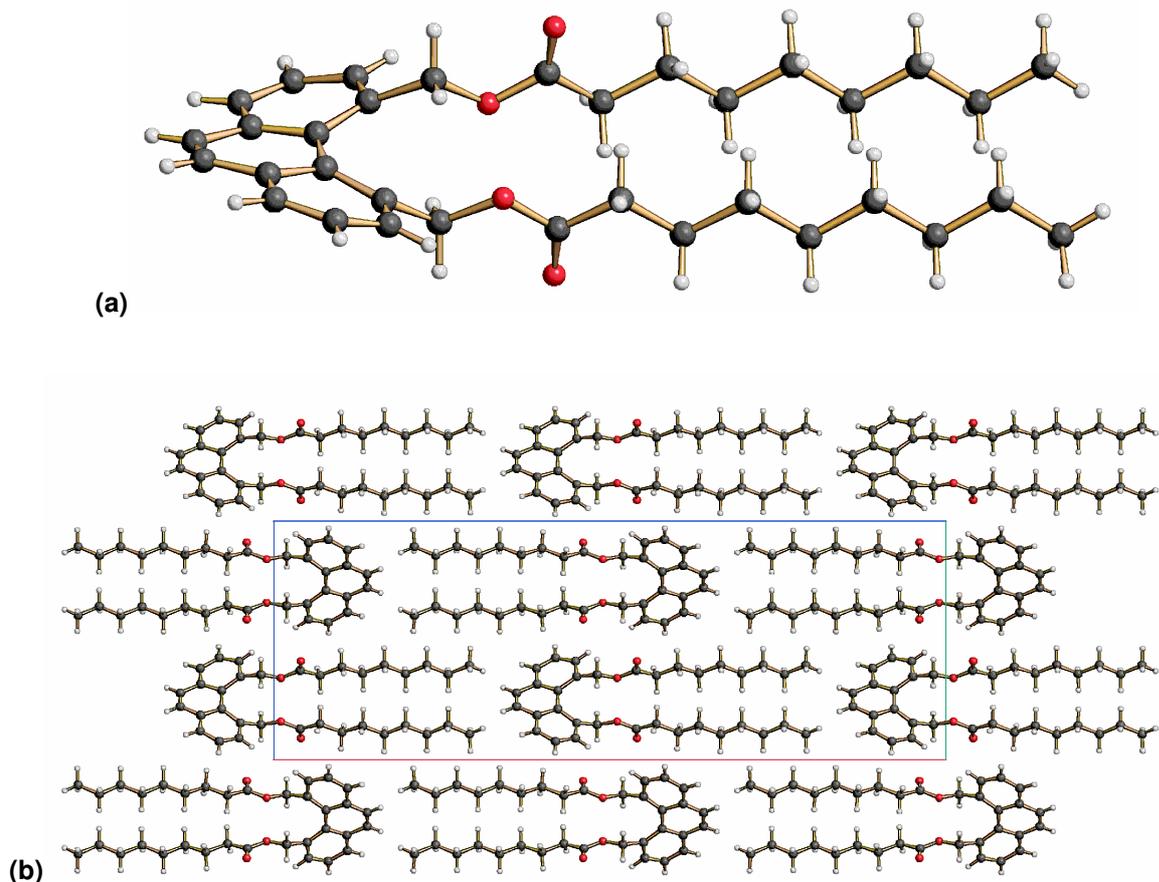
<sup>s</sup> „Banana-shaped“ Mesogene stellen deshalb ein so faszinierendes Thema dar, weil sie Mesophasen mit chiralen Superstrukturen mit ferroelektrischen Eigenschaften ausbilden können, obwohl die Moleküle selber nicht chiral sind.<sup>[261]</sup>

- Die helikale Verdrillung des Phenanthrengerüsts kann die intermolekularen Wechselwirkungen (wie z.B.  $\pi$ -stacking) und somit die Selbstorganisationsfähigkeit beeinträchtigen.

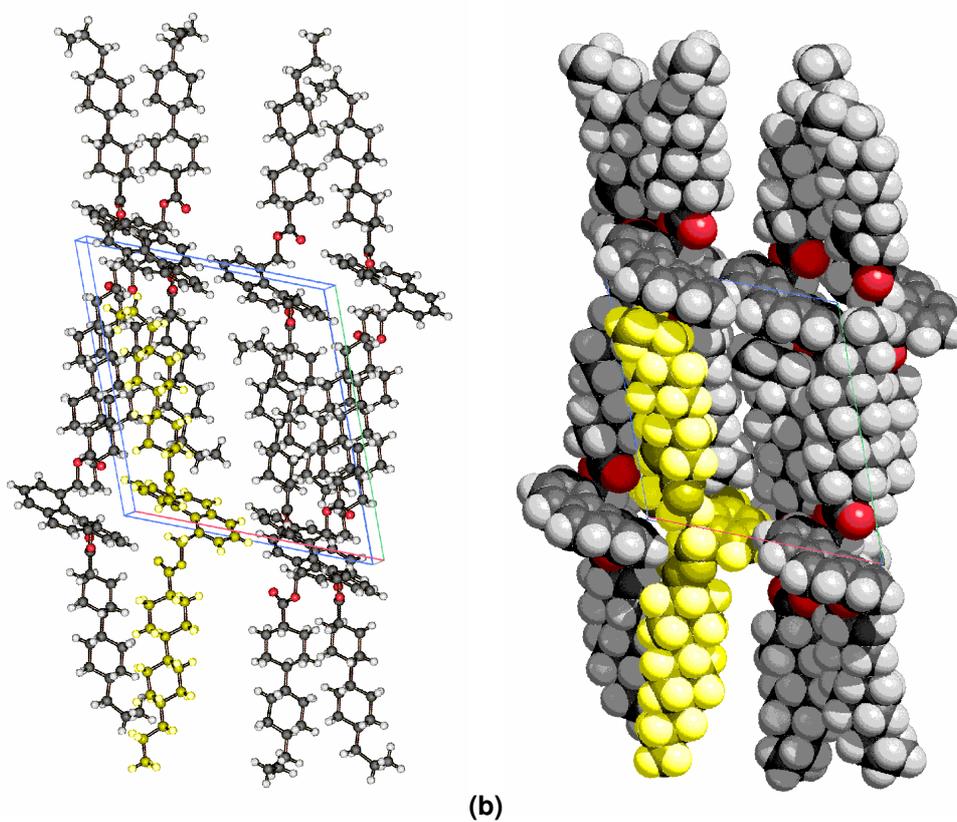
Auch wenn die Verbindungen **54a-h** selber kein thermotrop flüssigkristallines Verhalten aufweisen, könnten sie in enantiomerenangereicherter Form als Dotierungsmittel in LC-Phasen dienen (siehe Kap. 2.2.4). Unter der Voraussetzung, dass ihre Racemisierungsbarriere hoch genug ist, könnten dann die HTPs dieser Verbindungen mit denen strukturell sehr ähnlicher Verbindungen verglichen werden, die bekanntermaßen dieses Induktionspotential besitzen.<sup>[166]</sup> Untersuchungen diesen Punkt betreffend, sollen Inhalt zukünftiger Studien innerhalb des Arbeitskreises sein.

Von mehreren der in Schema 31 abgebildeten Ester (**54**) konnten Röntgenstrukturen erhalten werden. Alle diese Verbindungen weisen die erwartete helikale Verdrillung des Phenanthrengerüsts auf und sind somit chiral. Allerdings wurden aus der oben gezeigten Reaktionssequenz das Ausgangsmaterial **49** und damit auch die Ester **54a-h** als Racemate erhalten, was eine zusätzliche Resolution in die Enantiomere nötig macht. Erste Trennungsversuche mittels HPLC waren bisher nicht erfolgreich. Rechnungen<sup>[257]</sup> (B3LYP/6-311G(d)) weisen daraufhin, dass dies bei Raumtemperatur an einer nicht ausreichend großen Racemisierungsbarriere liegen könnte.

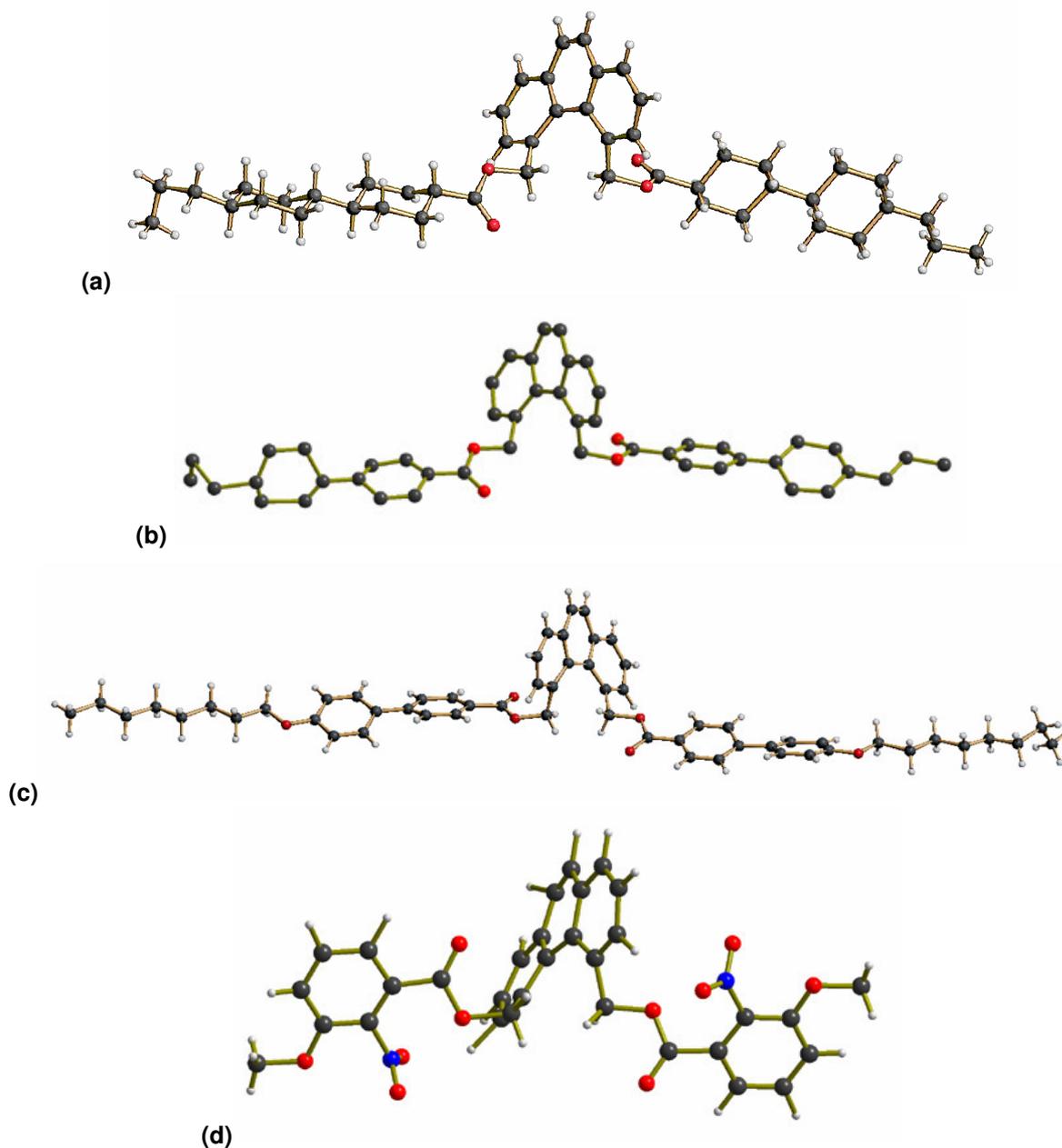
Bemerkenswert ist die unterschiedliche Ausrichtung der *Bay*-Gruppen in den Kristallstrukturen, je nachdem ob es sich bei den Resten R der *Bay*-Substituenten um lange Alkylketten (**54a**) oder (bi-)cyclische Strukturen (**54c**, **54e**, **54f** und **54h**) handelt. Wie in Abb. 6 zu sehen ist, liegen die langen Alkylketten innerhalb der aromatischen Ebene und die Moleküle sind in einer Kopf-Schwanz-Folge schichtartig angeordnet. Bei den komplexeren Cylohexyl- und Benzoesäure-Derivaten (Abb. 7) hingegen, ragen die Estergruppen senkrecht zur Aromatenebene aus dem *Bay*-Bereich und sind mit den Estersubstrukturen der benachbarten Aromatenschichten verflochten („interdigitated“). Diese Packungsunterschiede können auch die großen Schmelzpunktdifferenzen erklären (z.B.: Schmelzp. (**54a**): 57 °C; Schmelzp. (**54c**): 181 °C).



**Abbildung 6.** Röntgenstruktur des Bisnonansäureesters **54a**: (a) Einzelmolekülansicht und (b) Kopf-Schwanz-Anordnung der Moleküle im Kristall.



**Abbildung 7.** Röntgenstruktur des Bisbicyclohexanesters **54c**: Anordnung der Moleküle im Kristall, als (a) Kugel-Stab-Modell und (b) Kalottenmodell.

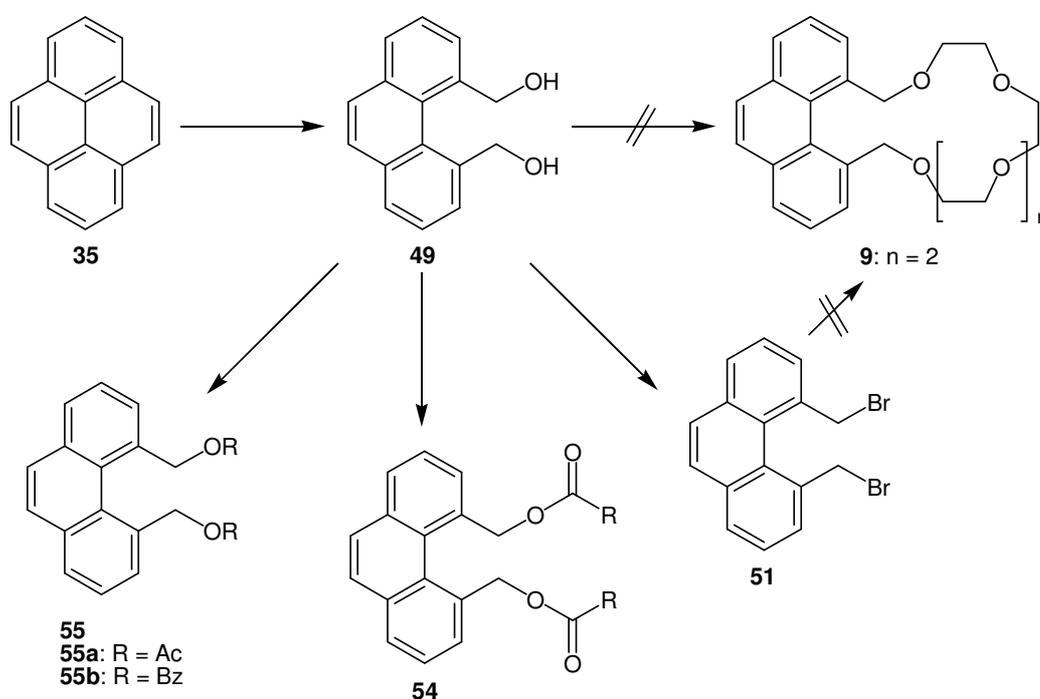


**Abbildung 8.** Röntgenstrukturen der Bisester **54c** (a), **54e** (b), **54f** (c) und **54h** (d); jeweils im Kugel-Stab-Modell (**54e** weist eine starke Fehlordnung der äußeren Phenylringe auf). Bei den abgebildeten Estern stehen die Estergruppen jeweils nahezu senkrecht zu der verdrillten, aromatischen Ebene des Phenanthrengerüsts.

Wie in Kapitel 2 erwähnt, könnte man die helikale Verdrillung des Phenanthrenrückgrates und die damit verbundenen optischen Eigenschaften auch für molekulare Sensoren nutzen. Deshalb wurde versucht, das Diol **49** zum Kronenether **9** umzusetzen. Die Synthese des benötigten Ditosylats erfolgte nach einer bekannten Methode.<sup>[262]</sup> Doch die Bildung des Kronenethers **9** konnte unter den getesteten Bedingungen<sup>[69, 88]</sup> nicht beobachtet werden.

Aus diesem Grund wurde versucht den Kronenether **9** invers herzustellen.<sup>[69]</sup> Dafür musste zuerst das entsprechende 4,5-Bis(brommethyl)phenanthren (**51**) hergestellt werden, was in mäßigen Ausbeuten als Nebenprodukt nach einer Vorschrift von *Badger et al.* gelang.<sup>[249]</sup> Die Struktur von **51** konnte per Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Das Hauptprodukt dieser Reaktion stellte allerdings, wie auch schon von *Katz* und *Slusarek* beschrieben,<sup>[250]</sup> das Oxepin **50** dar. Das gewünschte Bromid **51** konnte jedoch durch einfaches Auskochen mit *n*-Hexan von dem Oxepin **50** abgetrennt werden.

Doch auch aus dem Dibromid **51** und Tetraethylglykol, in Anlehnung an ein Syntheseprotokoll von *McFarland*,<sup>[69]</sup> gelang die Synthese des Kronenethers **9** nicht, sondern es entstand ausschließlich das Oxepins **50**.

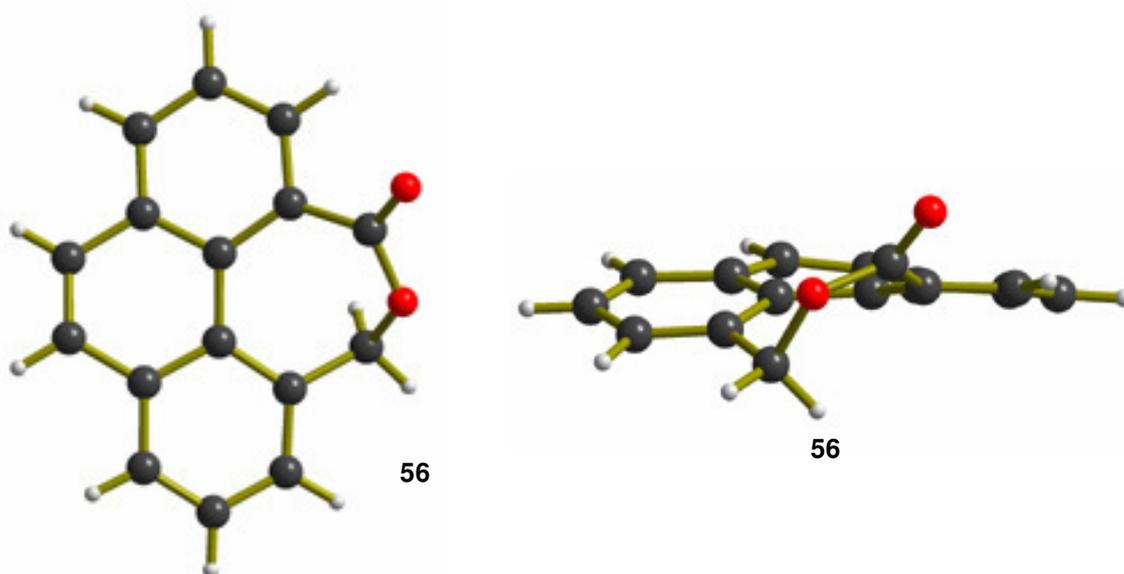


**Schema 31.** Übersicht Methylen-verbrückter 4,5-Phenanthrenderivate, die aus dem Diol **49** zugänglich sind; das Diol **49** wird durch Spaltung von Pyren **35** und anschließender Reduktion erhalten.

Um zu 4,5-substituierten Phenanthrenderivaten mit größerer Konformationsstabilität zu gelangen, wurde auch versucht die funktionellen *Bay*-Gruppen direkt am aromatischen Kern anzubinden und nicht über eine dazwischen liegende Methylen- oder Carboxylgruppe, wie bei den bisher in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen. Hierfür wurde die Anwendung etablierter C1-verkürzender Transformationsreaktionen untersucht.

Der direkte Carbonsäureabbau zum Amin, mittels der *Schmidt*-Reaktion,<sup>[263]</sup> gelang weder unter Standardbedingungen,<sup>[264]</sup> noch unter der Verwendung von Hydroxylamin-*O*-sulfonsäure (HOSA).<sup>[265]</sup> Auch Versuche zur Überführung der

Disäure **46** in ein Amid<sup>[266, 267]</sup> für eine anschließende Hofmann-Umlagerung<sup>[268]</sup> zum Amin waren leider nicht erfolgreich. Deshalb wurde alternativ die Oxidation des Diols **49** zum Phenanthren-4,5-dicarbaldehyd (**37**) mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) bzw. unter Swern-Bedingungen<sup>[269]</sup> versucht, um diesen Dialdehyd mittels *Baeyer-Villiger-Umlagerung*<sup>[270]</sup> zum Phenanthren-4,5-diol **18** umzulagern. In keinem der Experimente konnte die Bildung des gewünschten Dialdehyds **37** beobachtet werden. Stattdessen wurde bei der PCC-Oxidation das Lakton **56** als Hauptprodukt identifiziert. Dieses stellt das Produkt einer intramolekularen *Cannizzaro-Reaktion* des Phenanthren-4,5-dicarbaldehyds (**37**) dar.<sup>[271]</sup> Von dem Lakton **56** konnte eine Röntgenstruktur erhalten werden, in der das Phenanthrengerüsts ebenfalls eine Verdrillung aufweist (Abb. 9).



**Abbildung 9.** Röntgenstruktur des Laktons **56**, das durch eine intramolekulare Cannizzaro-Reaktion aus Phenanthren-4,5-dicarbaldehyd **37** entstanden ist; links: Aufsicht, rechts: Frontalansicht .

Insgesamt führte die räumliche Nähe der beiden C1-Substituenten in der *Bay* des Phenanthrens, oft zu unerwünschten Reaktionen. Vor allem Cyclisierungsreaktionen zwischen den beiden *Bay*-Gruppen zu einem vierten annellierten Ring traten, wie sie auch bei der Einführung der Phosphorfunctionalitäten (Kap. 4.1.1) beobachtet wurden, häufig auf. Zum Beispiel wurden das Dichinon **53**, das Anhydrid **52**, das Oxepin **50** und das Lakton **y48** (Abb. 5 und 9) als Produkte im Verlauf der verschiedenen Experimente identifiziert.

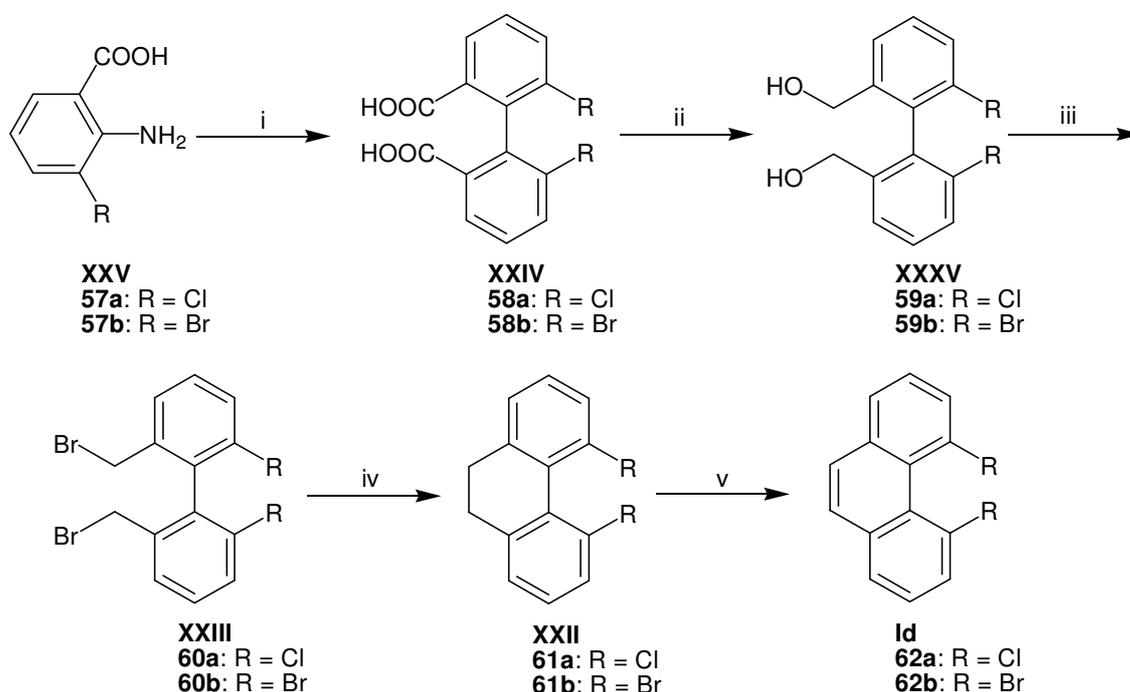
Zusammenfassend kann gesagt werden, dass trotz erheblicher Schwierigkeiten durch diese unerwünschten Ringschlussreaktionen ein guter Zugang zu interessanten, verdrillten Phenanthrenderivaten (siehe z.B. Tabelle 2 bzw. Abbildung 6, 7 und 8) eröffnet werden konnte. Leider sind die an der 4- und 5-Position C1-funktionalisierten Phenanthrene, experimentellen Daten (wie z.B. NMR) und DFT-Rechnungen zu Folge, bei Raumtemperatur nicht inversionstabil. Um die Flexibilität

der Systeme zu verringern, wurde der Schwerpunkt der Untersuchungen auf 4,5-disubstituierte Phenanthrenderivate verlagert, die die funktionellen Gruppen direkt am aromatischen Gerüst tragen (siehe folgende Kapitel).

#### 4.1.3. Synthese und Derivatisierung von Halogen-substituierten Biphenyl- und Dihydrophenanthrenderivaten

Eine Reihe von 4,5-substituierten Phenanthrenen **Id** ( $R = \text{OCH}_3, \text{CH}_3, \text{CF}_3, \text{F}, \text{Cl}$ ) sind erfolgreich über die entsprechenden 9,10-Dihydrophenanthrenderivate<sup>[45, 46, 199-201]</sup> des Typs **XXII** und die anschließende Oxidation synthetisiert worden.<sup>[45-47]</sup> Die Synthesestrategie verläuft dabei über 5,5'-disubstituierte Biphenylsäurederivate **XXIV** bzw. deren Methylester als Schlüsselintermediate.<sup>[45, 46, 199-201, 272]</sup>

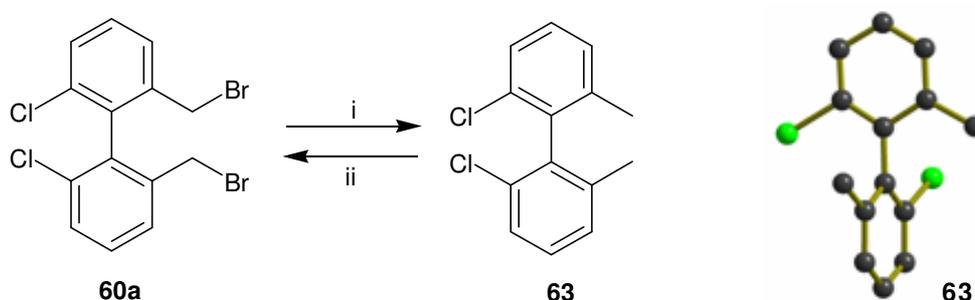
Diese etablierte Synthesestrategie sollte auch im Verlauf dieser Untersuchungen Anwendung finden, da die intermediär erhaltenen Dihydrophenanthrene **XXII**, infolge ihrer Verdrillung, ebenfalls sehr interessante Verbindungen, hinsichtlich der in dieser Arbeit angestrebten Eigenschaften, darstellen.



**Schema 32.** Reaktionssequenz zu 4,5-substituierten Phenanthrenderivaten (**Id**); Reagenzien und Reaktionsbedingungen für  $R = \text{Cl}$ : (i)  $\text{NaOH}, \text{NaNO}_2 / \text{HCl}, 5^\circ\text{C}, 30 \text{ min}$ , dann  $\text{CuSO}_4, \text{NH}_3, \text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}, \text{NaOH}, 90^\circ\text{C}, 1.5 \text{ h}$ ,<sup>[272]</sup> danach  $\text{FeCl}_3, \text{HCl}, \text{RT}$ ,<sup>[199]</sup> 87 %, Lit.: 77 %<sup>[199]</sup> bzw. 99 % (Rohausbeute)<sup>[272]</sup>; (ii)  $\text{LAH}, \text{Et}_2\text{O}, 78 \%$ , Lit.<sup>[199]</sup>: 92 %; (iii)  $\text{HBr}$  (48%), Rückfluss, 2 h, 99 %, Lit.<sup>[199]</sup>: 75 %; (iv)  $\text{PhLi}, \text{Et}_2\text{O}, 4.5 \text{ h}$ , Rückfluss, 78 %, Lit.<sup>[199]</sup>: 22 %; (v) siehe Ref.<sup>[47]</sup>; alle Produkte **58a – 61a** entsprechen den jeweiligen Literaturdaten.<sup>[47, 199, 272]</sup>

Für eine weitere Funktionalisierung schienen dabei die Halogenderivate (Schema 32 mit  $R = X$ ) am besten geeignet zu sein. Die Biphenylsäure **58a** wurde entsprechend Literaturbedingungen aus der kommerziell erhältlichen 3-Chloranthranilsäure **57a** hergestellt.<sup>[272]</sup> Nur die Aufarbeitung wurde nach *Browne et al.* modifiziert.<sup>[199]</sup> Auf diese Weise konnte das Produkt **58a** mit einer Ausbeute von 87 % (Lit.: 77%<sup>[199]</sup> bzw. 99 % Rohausbeute<sup>[272]</sup>) erhalten werden. Auch die weiteren Stufen der Reaktionssequenz zum 4,5-Dichlor-9,10-dihydrophenanthren (**61a**) konnte entsprechend Literaturvorschriften<sup>[47, 199, 272]</sup> erfolgreich synthetisiert werden (Schema 32). Dabei konnten die Strukturen des Diols **59a** und des Dibromids **60a** jeweils durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (ohne Abbildung).

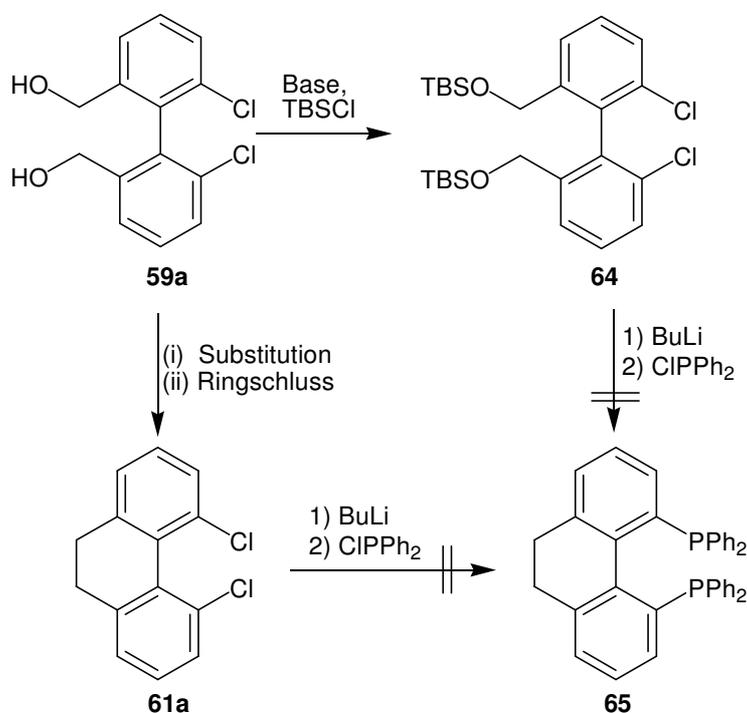
Insbesondere bei der abschließenden Cyclisierung des Dibromids **60a** zum Dihydrophenanthren **61a** mittels Phenyllithium gelang dabei gegenüber den publizierten Arbeiten eine erhebliche Ausbeuteverbesserung (78 %; Lit.<sup>[199]</sup>: 22%). Die von *Cosmo* und *Sternhell*<sup>[200]</sup> beschriebene alternative Verwendung von Magnesium, führte jedoch nur zu weniger als 20 % zum Dihydrophenanthren **61a** und lieferte als Hauptprodukt mit 65% Ausbeute das 2,2'-Dichlor-6,6'-dimethylbiphenyl (**63**). Dieses konnte radikalisch zurück zum Startmaterial **60a** bromiert werden (~75 % Ausbeute).



**Schema 33.** Unerwartetes Produkt aus der Umsetzung von **60a** mit Magnesium: Bitoluolderivat **63**; und Rückreaktion zu **60a** unter radikalischen Bedingungen; Reaktionsschema (links) und Röntgenstruktur von **63** (rechts); Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) Mg, Et<sub>2</sub>O, RT, 12 h, 65 %; (ii) NBS, BP, CCl<sub>4</sub>, ~ 75 %.

Der nächste Schritt für die Synthese eines Liganden des Typs **43**, die Transformation der Halogenfunktion in eine Phosphingruppe, sollte aufgrund der größeren Entfernung zwischen den *Bay*-Substituenten am Dihydrophenanthren- **61a** statt Phenanthrenderivat **62a** erfolgen, um die Gefahr unerwünschter Ringschlussreaktionen (vergl. Kap. 4.1.1) zu minimieren. Aber weder im Falle des 4,5-Dichlor-9,10-dihydrophenanthrens (**61a**) noch bei dem „offenen“ Vorläuferderivat, dem Dichlorbiphenyl **64**, konnten die Chlorsubstituenten durch

Phosphorsubstituenten ersetzt werden.<sup>†</sup> Da bei **61a** praktisch kein Chlor/Lithium-Austausch festgestellt werden konnte, wurde diese Reaktionssequenz mit der im Lithiumaustausch sehr viel reaktiveren Bromfunktionalität wiederholt (Schema 32, R = Br).



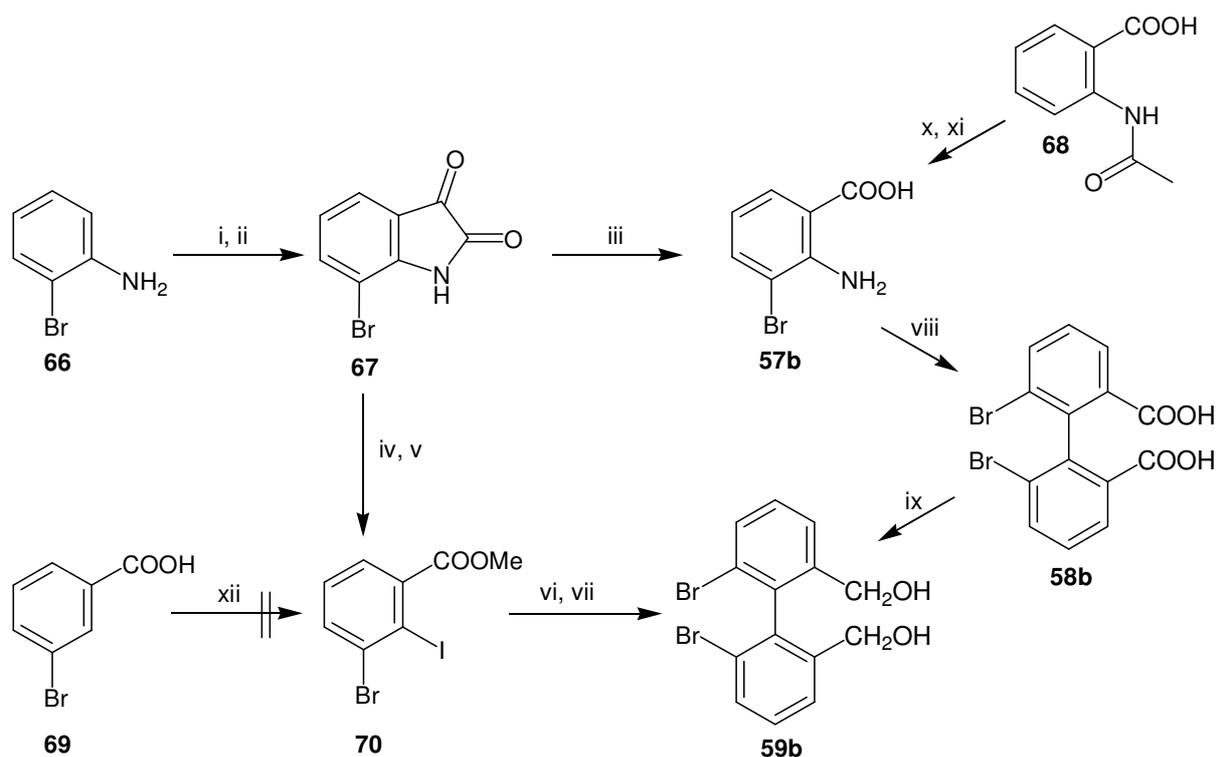
**Schema 34.** Versuche zur Einführung der Phosphinfunktionalitäten in den späteren *Bay*-Positionen durch Chlor / Lithium-Austausch; am Dihydrophenanthrengerüst **61a** und einem „offenen“ Vorläufer **64**.

Die dafür notwendige 3-Bromanthranilsäure<sup>[273, 274]</sup> (**57b**) wurde aus 2-Bromanilin (**66**) synthetisiert, das nach einem Protokoll von *Rault et al.*<sup>[275, 276]</sup> zum 7-Bromisatin<sup>[95]</sup> (**67**) umgesetzt und anschließend basisch zur 3-Bromanthranilsäure (**57b**) geöffnet wurde (Schema 35).<sup>[273]</sup> Eine Röntgenstruktur der Anthranilsäure **57b** ist in Abbildung 10 dargestellt. Eine alternative, literaturbekannte Synthese<sup>[277]</sup> von **57b**, durch Bromierung von *N*-acetylierter Anthranilsäure **68** in einer Mischung aus Essigsäure und Tetrachlorkohlenstoff, konnte nicht nachvollzogen werden.

Die weitere Kupplung zur Biphenensäure **58b** verlief unter analogen Bedingungen, wie für die Chlorverbindung **58a**. Nach Säure-Base-Neutralstofftrennung und Auskristallisieren aus wässriger Salzsäure wurde die Disäure **58a** in Ausbeuten von 22 % erhalten. Da die Biphenensäure **58b** in den gängigen Lösemitteln sehr schwer löslich ist, konnte keine Standardanalytik zur Charakterisierung herangezogen werden. Jedoch konnten die Hydroxy- und Carbonylfunktion der Säuregruppe mittels

<sup>†</sup> Bei **64** trat vollständige Zersetzung ein.

ATR-IR nachgewiesen und das Natrium-Addukt der Verbindung **58b** mittels ESI-MS identifiziert werden. Den abschließenden Beweis für die Struktur der Verbindung **58a** lieferte eine Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle. In Abbildung 10 (rechts) ist die deutliche (79.90 (6)°) Verdrillung der beiden aromatischen Ringe der Biphenylsäure zu erkennen. Zusätzlich ergab die Röntgenstruktur, dass **58b** in einem Netzwerk aus intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegt (ohne Abbildung).



**Schema 35.** Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i)  $\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , konz.  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,  $80^\circ\text{C}$ , 1 h, 83 %, Lit.<sup>[95]</sup>: 90 %; (ii) konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $50 \rightarrow 80^\circ\text{C}$ , 15 min, 72 %, Lit.<sup>[95]</sup>: 69-71 %; (iii)  $\text{NaOH}$  (5 %),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %),  $50^\circ\text{C}$ , 30 min, 83 %; (iv)-(vii);<sup>[95]</sup> (viii)  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaNO}_2$  /  $\text{HCl}$ ,  $5^\circ\text{C}$ , 30 min, dann  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $90^\circ\text{C}$ , 1.5 h, danach  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HCl}$ , RT, 22 %; (xi) LAH,  $\text{Et}_2\text{O}$ , Rückfluß, 3 h, 100% Rohausbeute; (x)  $\text{Br}_2$ ,  $\text{AcOH}$  /  $\text{CCl}_4$ , RT, 18 h, 0%;<sup>[277]</sup> (xi) Deacetylierung,<sup>[277]</sup> (xii)  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{TMP}$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{THF}$ ,  $-50 \rightarrow \text{RT}^\circ\text{C}$ , 0 %.<sup>[278]</sup>

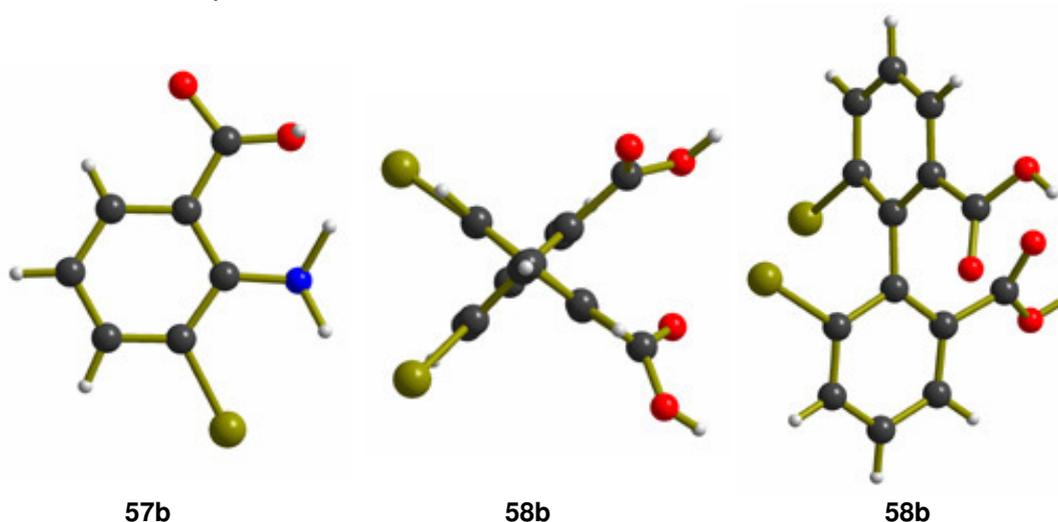
Die erhaltene Disäure **58b** wurde weiter zur Bishydroxymethylverbindung **59b** reduziert, da diese ein besseres Löslichkeitsverhalten aufweisen sollte. Leider stellte sich heraus, dass sich das Diol **59b** unter den Bedingungen der säulenchromatographischen Aufreinigung zersetzte. Demzufolge konnte die Identifizierung der Substanz **59b** nur durch Interpretation der analytischen Daten des Rohproduktes durchgeführt werden (siehe Exp. Teil; Kap. 6.6.5).

Die beobachtete Instabilität und die mäßigen Ausbeuten im Kupplungsschritt zur Biphenylsäure **58b** gaben den Ausschlag, diesen Syntheseweg nicht weiter zu untersuchen.

Zwar ist bekannt,<sup>[95]</sup> dass unter Verwendung von Natriummethanolat als Base 7-Bromisatin (**67**) auch zum entsprechenden Methylester geöffnet und über eine

mehrstufige Sequenz zum gewünschten Dihydroxyintermediat **59b** umgesetzt werden kann (Schema 35), jedoch wurde diese alternative Route infolge aussichtsreicherer Synthesewege, die sich im Verlauf der Arbeit ergaben (siehe Kap. 4.1.6), nicht weiter verfolgt.

Der von *Gohier* und *Mortier*<sup>[278]</sup> beschriebene kürzere und zudem preisgünstigere Zugang zum 3-Brom-2-iodbenzoesäuremethylester (**70**) aus 3-Brombenzoesäure (**69**) konnte nicht reproduziert werden.

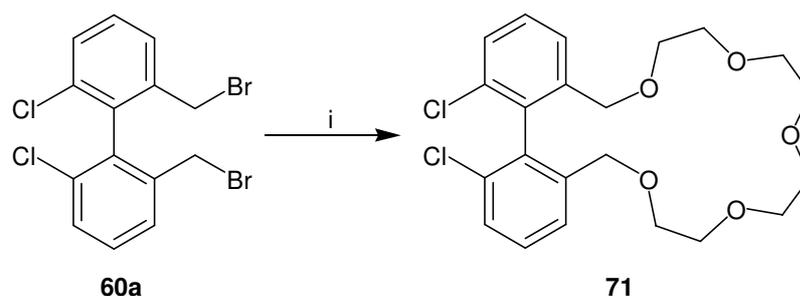


**Abbildung 10.** Röntgenstrukturen von 3-Bromanthranilsäure (**57b**; links) und 2,2'-Dibrom-6,6'-biphenylsäure (**58b**) in der Aufsicht (Mitte) und der Seitenansicht (rechts).

#### 4.1.4. Synthese und Untersuchung eines fluoreszierenden Chemosensors auf Biphenyl-Basis

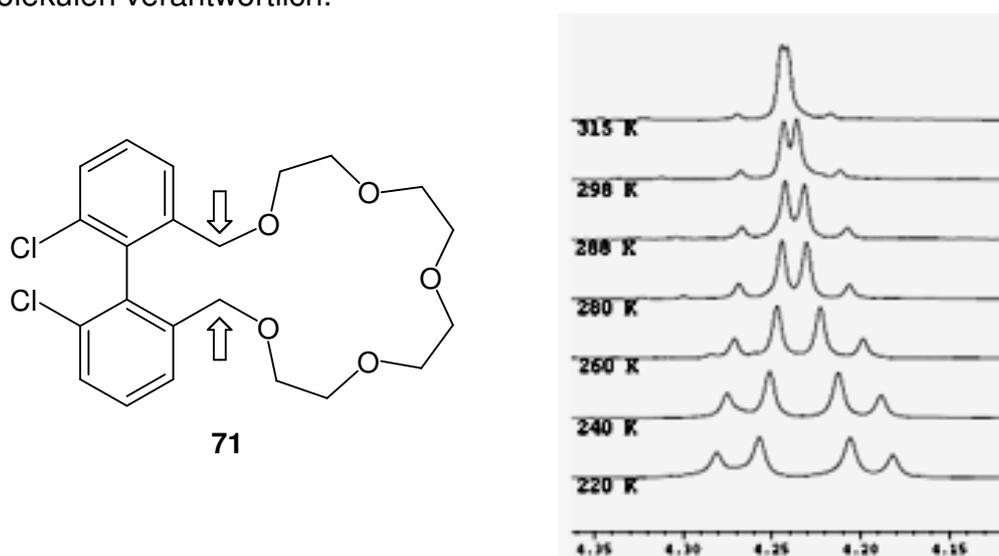
Auch wenn die in den letzten Abschnitten diskutierte Synthese von 4,5-Bisphosphinen des Typs **IV** nicht von Erfolg gekrönt war, schien das in diesem Zusammenhang hergestellte Dibrommethylderivat **60a**, als Ausgangsmaterial zur Synthese von halogensubstituierten Crownophanen, sehr vielversprechend. Einerseits sind diese sehr interessant, da sie durch ihren strukturellen Aufbau potentiell als Modellsysteme für allosterisches Verhalten dienen könnten. Das heißt, dass diese Crownophane Konformationsänderungen und damit verbundenes verändertes Koordinationsverhalten, bei der Komplexierung verschiedener Kationen bzw. Komplexierung der Ionen in verschiedener Reihenfolge aufweisen könnten.<sup>[83, 84, 87, 88, 279]</sup>

Andererseits befähigt die axial-chirale Biphenyleinheit Crownophane, die auf **59** oder **60** basieren, möglicherweise zur Nutzung als enantioselektive oder fluoreszierende Chemosensoren.<sup>[68-70]</sup> Letztere finden zunehmend Anwendung in der medizinischen Analyse und Umweltkontrolle.<sup>[69]</sup>

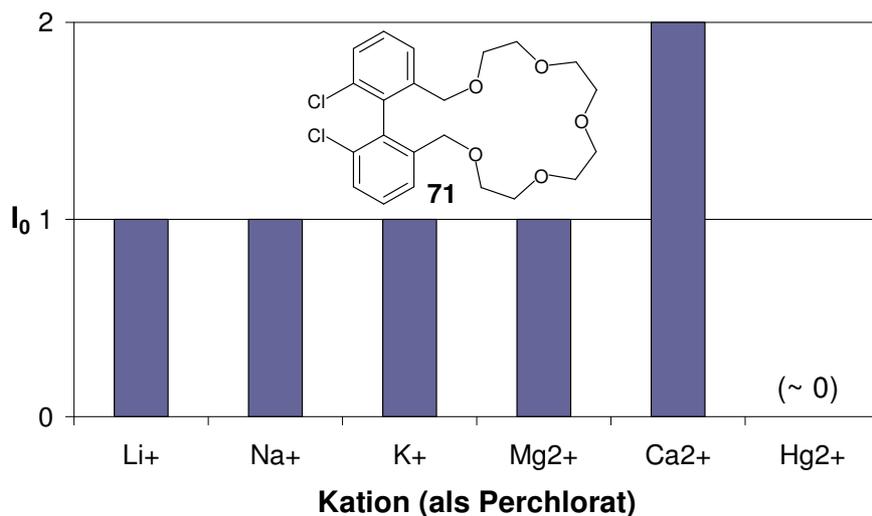


**Schema 36.** Synthese des axial-chiralen Kronenethers **71**; Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) NaH, Tetraethylenglykol, THF, RT, 24 h, 50 %.

Die Umsetzung von **60a** mit Tetraethylenglykol verlief problemlos und lieferte den Kronenether **71** in einer isolierten Ausbeute von 50 %. Zur Bestimmung der Racemisierungsbarriere wurden temperaturabhängige NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen, die in Abbildung 11 dargestellt sind. Deutlich erkennbar, ist die Koaleszenztemperatur von **71** bei 315 K nahezu erreicht ist. Eine weitere Temperaturerhöhung ist in  $\text{CDCl}_3$  aus technischen Gründen jedoch nicht möglich. Die verbleibende kleine Aufspaltung des Resonanzsignals bei 4.24 ppm nach "longe range" H,H-COSY-Experimenten auf einer Kopplung mit den Protonen an der 3- und 3'-Position des Biphenylgerüsts. eine eindeutige Klärung erfordert jedoch aufwendigere Entkopplungsexperimente. Erste Messungen in (höhersiedendem) Toluol- $\text{D}_8$  zeigten eine starke Abhängigkeit der Racemisierungsbarriere vom Lösemittel. Obwohl die Meßtemperatur 315 K deutlich überstieg, war eine Koaleszenz der NMR-Signale nicht zu erkennen. Möglicherweise sind für diesen Effekt Gast/Wirt-Wechselwirkungen des Kronenethers **71** mit Lösungsmittelmolekülen verantwortlich.

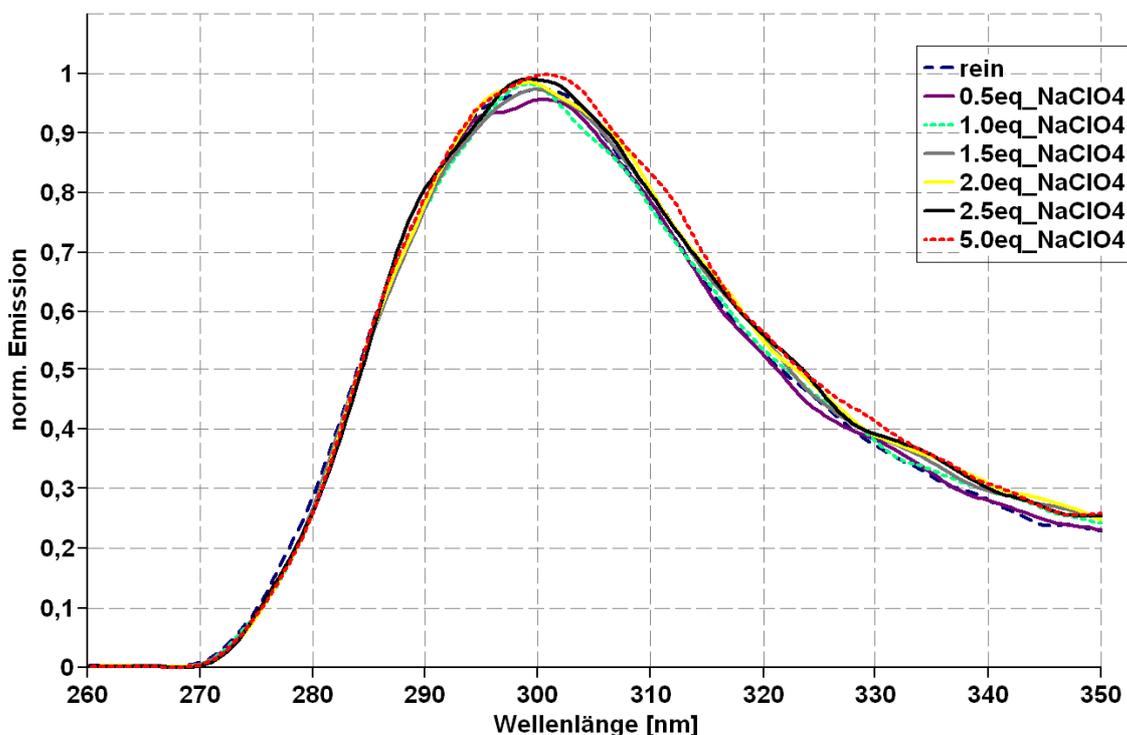


**Abbildung 11.** Rechts:  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der Protonen an den benzylichen Positionen (Pfeile) des Kronenethers **71** (links) in Abhängigkeit von der Temperatur (in Chloroform-D).



**Abbildung 12.** Fluoreszenz-Verstärkungs-Faktoren ( $I/I_0$ ) des Kronenethers **71** aufgetragen gegen das zugegebene Kation (als Perchlorat).

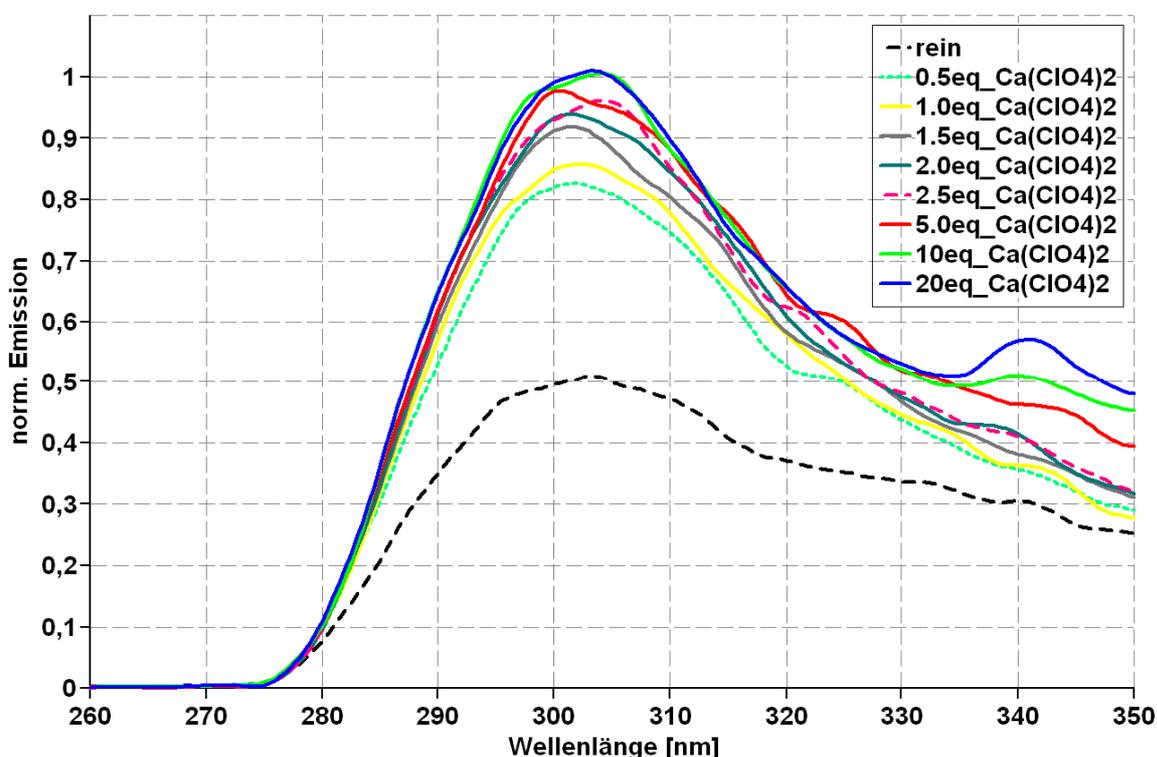
Die Eignung des Kronenethers **71** als selektive (fluoreszierende) Ionensonde wurde titrimetrisch untersucht. Hierfür wurde nach einer Methode von *McFarland*<sup>[69]</sup> eine verdünnte Lösung ( $4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) des Kronenethers **71** mit einer Reihe von konzentrierten Metallperchlorat-Lösungen (0,2 - 1 M in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) titriert und jeweils die Emission bei einer Anregungswellenlänge von 220 nm gemessen. Die entsprechenden Daten sind in Abb. 13 - 16 bzw. im Anhang (Kap. 8.2) aufgeführt.



**Abbildung 13.** Titration von **71** in Acetonitril mit  $\text{NaClO}_4$  zeigt keinen Effekt auf die Emission.

Die Verbindung **71** weist ein Emissionsmaximum bei ca. 300 nm auf. Die Emissionsintensität bleibt bei der Zugabe von Lithium-, Natrium-, Kalium- und Magnesiumperchlorat-Lösung in allen Konzentrationen unverändert ( $I/I_0 = 1$ ; Abb. 12). In Abbildung 13 ist exemplarisch das Fluoreszenzspektrum des Titrationsexperiments mit  $\text{NaClO}_4$  dargestellt.

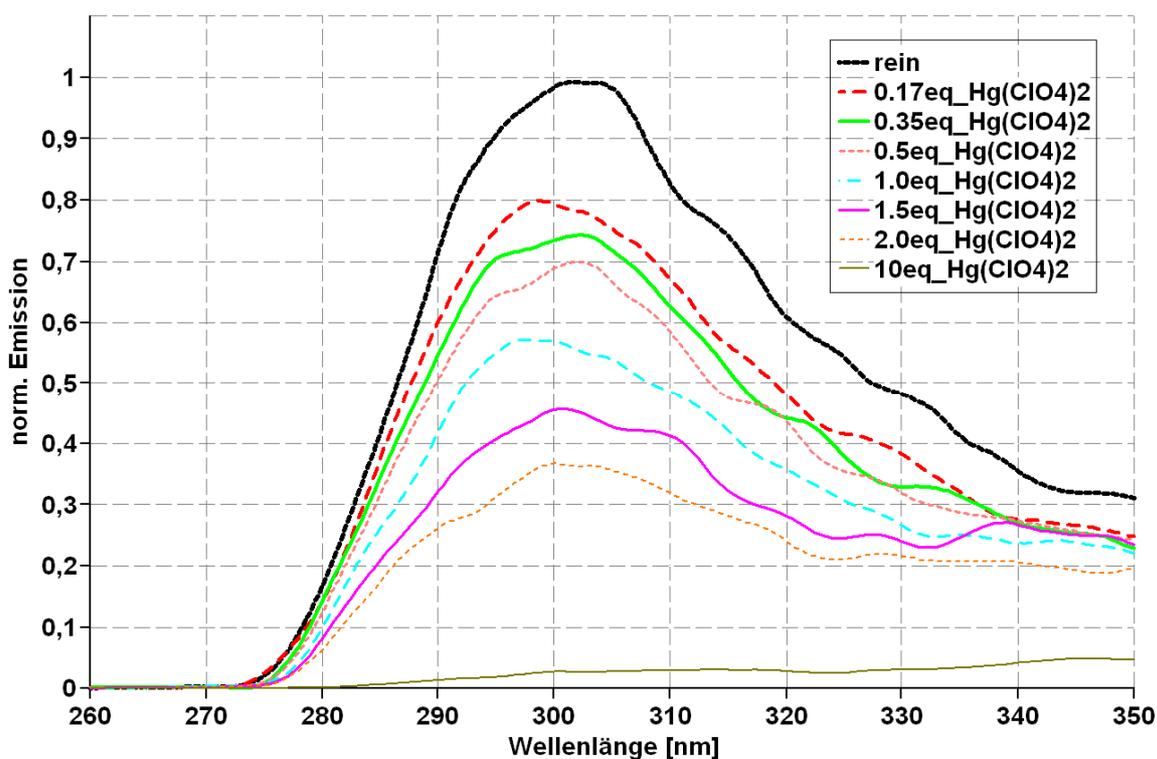
Auf Zugabe einer Calciumsalz-Lösung reagiert das System mit einer Erhöhung der Emissionsintensität um ungefähr den Faktor 2 (Abb. 12 bzw. 14). Diese Ergebnisse weisen daraufhin, dass der Kronenether selektiv  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen komplexiert. Analoge Ergebnisse mit ähnlichen Verbindungen sind literaturbekannt.<sup>[69]</sup> Demnach schränkt die Komplexierung die Beweglichkeit die beiden verdrillten, aromatischen Ringe um die Biphenylachse ein, was zu einer Verringerung der Inter-System-Crossing-Rate und somit zu einer Verstärkung der Fluoreszenz führt.<sup>[280-282]</sup>



**Abbildung 14.** Titration von **71** in Acetonitril mit  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  führt zu einer Verdopplung der Emission.

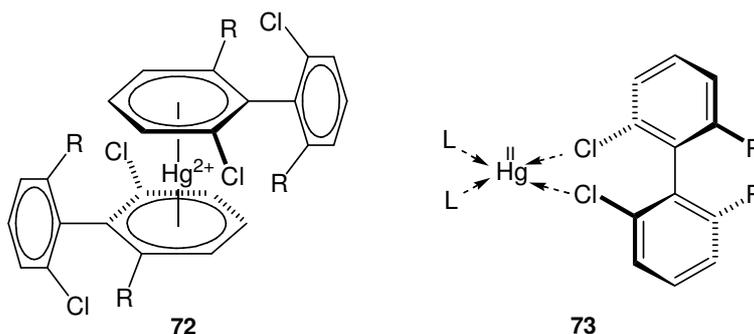
Da  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen mit 112 pm dem Ionenradius von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen (106 pm) sehr ähnlich sind, wurde **71** auch mit  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  titriert. Die Zugabe von  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  führte jedoch überraschenderweise nicht zu einer Erhöhung, sondern zur Auslöschung der Emission (Abb. 15). Dies gilt sogar in Anwesenheit von Calciumionen. Selbst bei einer Zugabe von 10 äquivalenten  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  reichen 2 Äquivalente Quecksilbersalz aus, um auf die Ausgangsfluoreszenz zurückzufallen (Abb. 16). In der Gegenwart kleiner Mengen Quecksilbersalz (2 eq.) kann die Fluoreszenz durch Zugabe von  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  wiederhergestellt, aber unabhängig von der Menge nicht mehr signifikant

über das Ausgangsniveau der Verbindung **71** erhöht werden. Dagegen führen größere Mengen Quecksilbersalz ( $\sim 10$  eq.) zu einer kontinuierlichen Auslöschung der Fluoreszenz, die nicht mehr durch Zugabe von Calciumionen erhöht werden kann. Eine Komplexierung der Quecksilberionen an der Kronenetherfunktion und die damit verbundene Verdrängung der Calciumionen ist wahrscheinlich nicht der Grund, da die Auslöschung auch in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auftritt und eine Einlagerung von  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen ebenfalls zu einer planarerer Geometrie des Biphenylgerüsts und der damit verbundenen Fluoreszenzerhöhung führen sollte. Es ist jedoch möglich, dass für die Quecksilberionen ein differenter Bindungsmodus mit der Oligoethyleneinheit existiert.



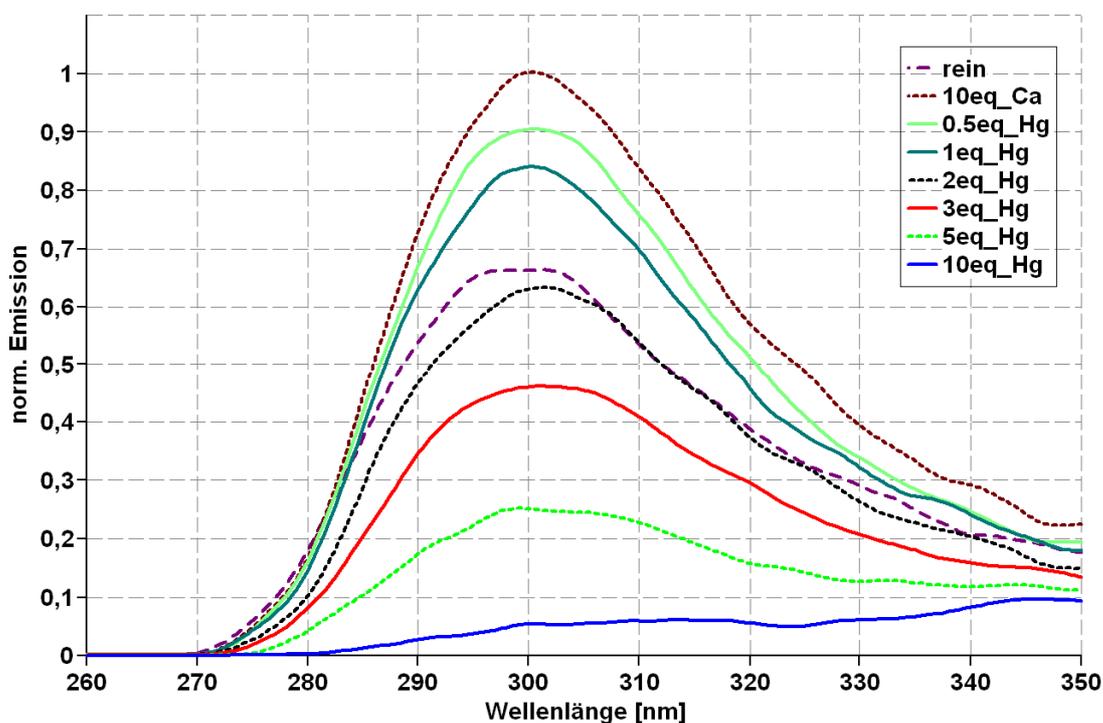
**Abbildung 15** Titration von **71** in Acetonitril mit  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  führt zu einer Auslöschung der Emission.

Um diesen Sachverhalt zu klären, wurde 2,2'-Dichlorbiphenyl (**71a**) unter identischen Bedingungen wie **71** mit Calcium- und Quecksilberperchlorat-Lösung titriert. 2,2'-Dichlorbiphenyl stellt ein geeignetes Modellsystem dar, da es den gleichen Fluorophor wie **71** besitzt, aber die Kronenethereinheit entbehrt und somit nicht in der Lage ist dort eine Komplexierung einzugehen. Wie erwartet, zeigt 2,2'-Dichlorbiphenyl keine Fluoreszenzänderung bei der Zugabe von  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ . Doch auf die Addition von Quecksilberperchlorat reagiert das System mit Rückgang der Fluoreszenzintensität, ähnlich wie sie bei **71** beobachtet werden konnte. Dies zeigt, dass nicht die Komplexierung durch die Kronenetherfunktion für diesen Effekt verantwortlich ist, sondern eine andere Ursache vorliegen muss.



**Schema 37.** Mögliche Bindungsmodi, die zur Auslöschung der Fluoreszenz führen könnten: Wechselwirkung der Quecksilberionen mit dem  $\pi$ -System (**72**) oder mit den Chloratomen (**73**; exemplarisch ist hier ein Komplex mit zusätzlichen Liganden (L) dargestellt) von 2,2'-Dichlorbiphenyl (R = H), bzw. **71** (R =  $-\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_4\text{O}-$ ).

Bei näherer Betrachtung sind mehrere Bindungsmodi plausibel, die zur Auslöschung der Fluoreszenz führen könnten. Einer ist die Ausbildung eines Komplexes zwischen den Quecksilberionen und den Chloratomen des Biphenyls (**73**; Schema 37 rechts). Dies könnte zu einer stärkeren Verdrillung der aromatischen Ringe führen und die Fluoreszenz absenken. Eine andere Möglichkeit, die in Schema 37 auf der linken Seite abgebildet ist, ist das Zustandekommen einer Wechselwirkung der  $\text{Hg}^{2+}$ -Ionen mit dem  $\pi$ -System des Biphenylsystems (**72**), welche zur Auslöschung der Fluoreszenz führt. Um genauere Aussagen treffen zu können, sind weitere Untersuchungen (wie z.B. Anregungs-Raman-Spektroskopie) nötig, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten, aber für die Zukunft geplant sind.

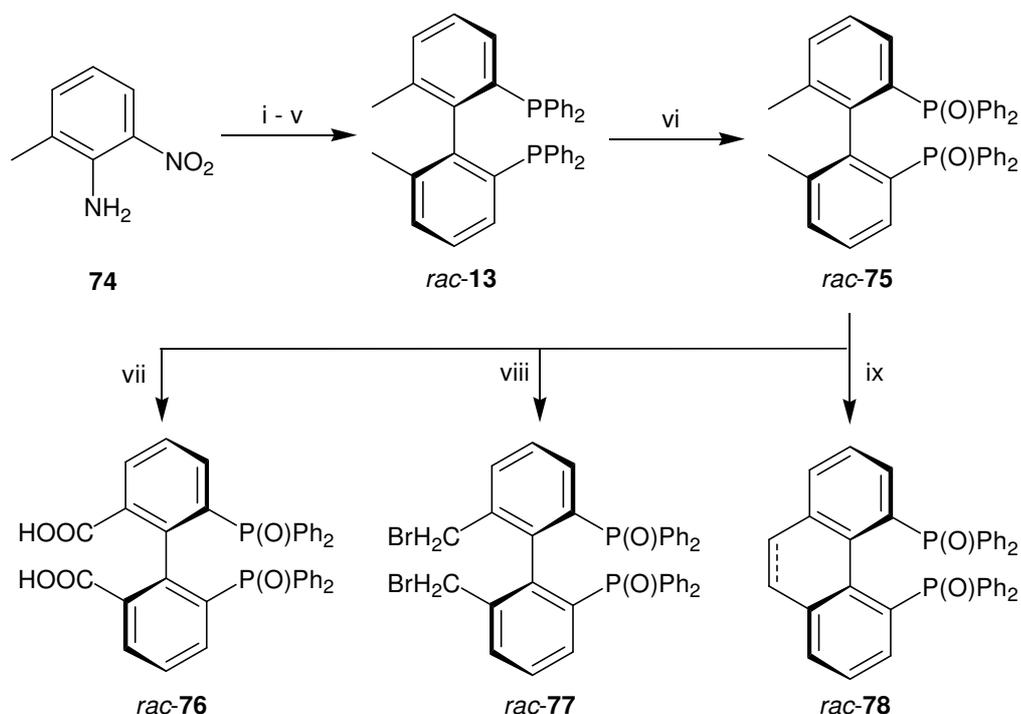


**Abbildung 16.** Titration von **71** in Acetonitril mit  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  führt zu einer Auslöschung der Emission, auch in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen.

#### 4.1.5. Verwendung Phosphor-substituierter Vorläufer für die Synthese von 4,5-*P*-Phenanthrenderivaten

Da eine Einführung der Phosphorfunktion nach der in Kap. 4.1.1 beschriebenen Strategie nicht erfolgreich durchgeführt werden konnte, wurde eine andere Taktik verfolgt. Hierbei sollte die Phosphingruppe, als Phosphinoxid oder Boran-Addukt geschützt, an einem frühen Punkt der Synthesesequenz eingeführt werden.

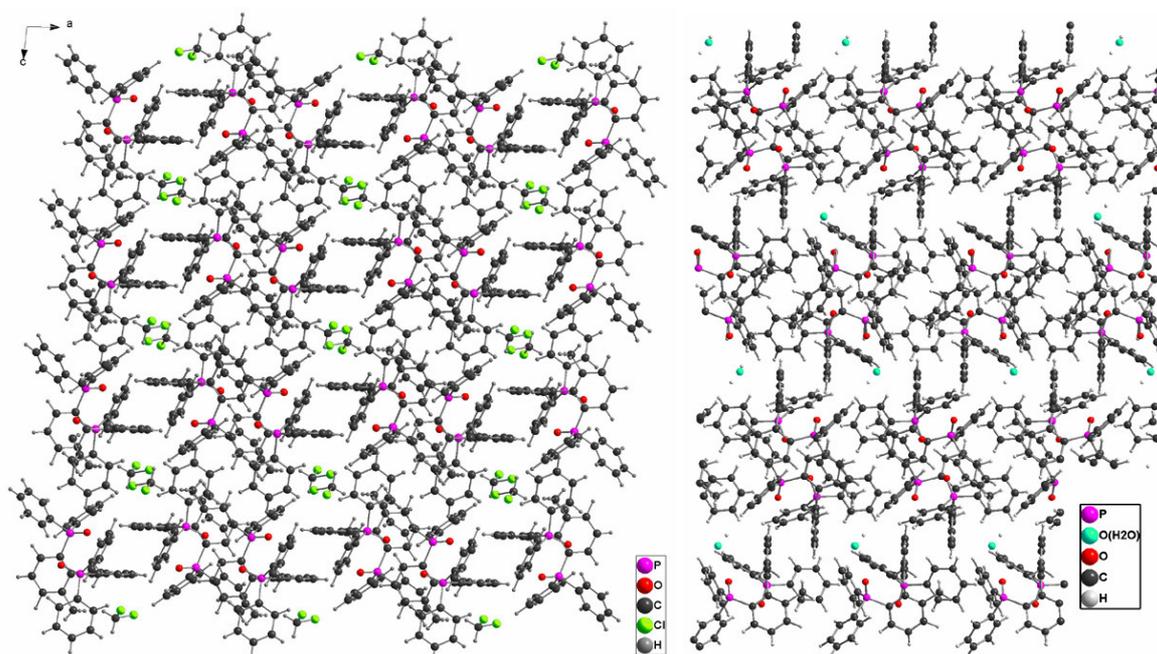
Um Probleme wie unerwünschte Ringschlußreaktionen (vergl. Kap. 4.1.1) zu umgehen, wurde auf das literaturbekannte 6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl bis(diphenylphosphin)<sup>[95]</sup> (**13**, BIPHEMP) zurückgegriffen, für welches prinzipiell mehrere etablierte Synthesemöglichkeiten für die anschließende Funktionalisierung der benzyliischen Position existieren.<sup>[283-288]</sup> Ein zusätzlicher Vorteil ist, dass die Trennung der Enantiomere auf Stufe des Bisphosphins bekannt ist.<sup>[95]</sup>



**Schema 38.** Synthesesequenz mit dem racemischen, literaturbekannten BIPHEMP-Liganden *rac*-**13** als Intermediat; Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) – (v),<sup>[95]</sup> (vi) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MeOH, RT, 3 h, 73%; (vii) NaCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, AcOH, Rückfluss, 1 h; (viii) NBS, BP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Rückfluss, 5 h; (ix) Methylviologendichlorid (**79**) Hydrat, hv, CH<sub>3</sub>CN, 4h.

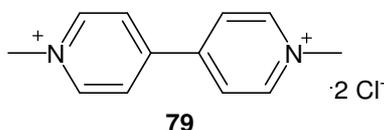
BIPHEMP **13** wurde nach einem Protokoll von *Schmid et al.*<sup>[95]</sup> in einer fünfstufigen Sequenz erhalten und durch Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in das Bisoxid **75** (BIPHEMPO) überführt (Schema 38). Von dem Bisphosphinoxid **75** konnten zwei unterschiedliche Kristallstrukturen erhalten werden, in denen jeweils Gastmoleküle (Wasser bzw. Dichlormethan) aus dem Kristallisationsprozeß an definierten Gitterplätzen

angeordnet sind und sehr interessante supramolekulare Kanäle ausbilden (Abbildung 17).



**Abbildung 17.** Röntgenstrukturen von BIPHEMPO **75**, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (links) und Wasser (rechts) als Gast.

Obwohl in der Literatur keine Hinweise auf Probleme bei verwandten Systemen beschrieben sind,<sup>[283-287]</sup> erwies sich die weitere Funktionalisierung der Methylgruppen von BIPHEMPO (**75**) als äußerst schwierig. Zwar konnten nach einigen Fehlschlägen die benzylicischen Positionen sowohl radikalisch **77** bromiert<sup>u</sup> als auch mit  $\text{NaCr}_2\text{O}_7$ <sup>[284]</sup> zur Dicarbonsäure **76** oxidiert werden,<sup>v</sup> aber in beiden Fällen wurden die Produkte nur in Spuren innerhalb eines komplexen Produktgemisches mittels HPLC-MS nachgewiesen und konnten nicht isoliert werden.

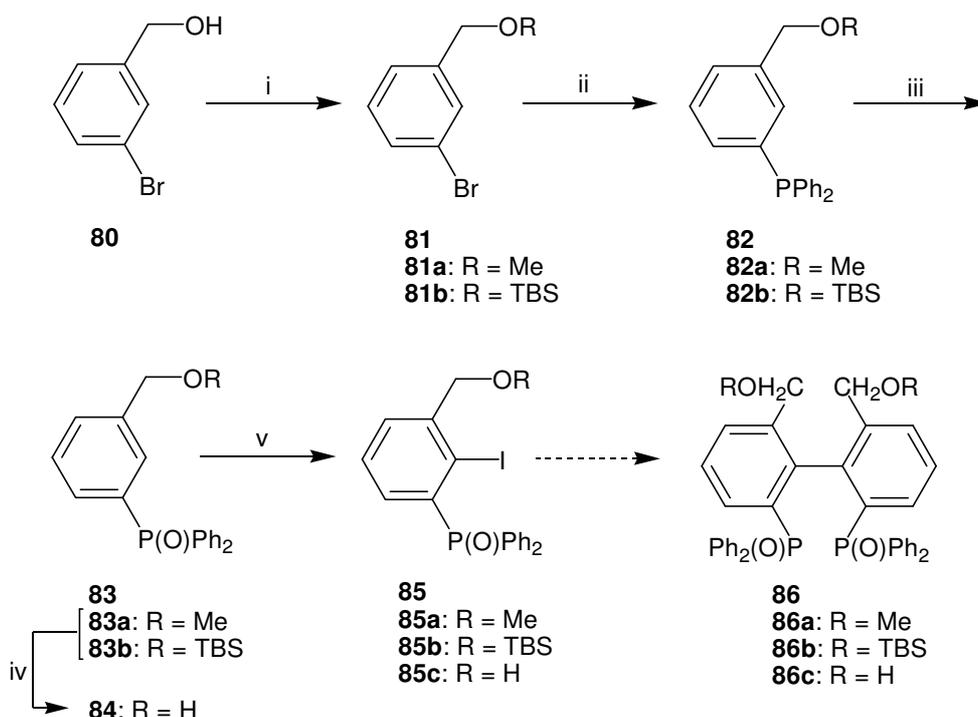


**Schema 39.** Methylviologen-dichlorid **79**.

Einen direkten Zugang zum (Dihydro)Phenanthrengerüst aus der Dimethylkomponente **75** stellt eine C-C-Bindungsknüpfung zwischen dessen beiden Methylgruppen dar. Für eine solche Reaktion wurde Methylviologen **79**, ein relativ

<sup>u</sup> NBS, BP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Rückfluss, 5 h; in  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CHCl}_3$  konnte keine Umsetzung beobachtet werden.  
<sup>v</sup> Bei den Versuchen der Oxidation mit  $\text{KMnO}_4$ <sup>[289]</sup> oder dem *N*-Hydroxyphthalimid / $\text{Co}(\text{OAc})_2$ -System<sup>[287]</sup> konnte kein Produkt **76** detektiert werden.

neues und in der aktuellen Literatur mit großem Interesse bedachtes Reagenz, eingesetzt. Unter UV-Bestrahlung sollten so in den benzylichen Positionen Radikalanionen generiert werden und unter oxidativen Bedingungen zum anvisierten Dihydrophenanthren **78** kuppeln. Doch auch hier konnte das gewünschte Produkt **78** nur in Spuren nachgewiesen werden. Im Hinblick auf diese Ergebnisse wurde die Synthesestrategie nicht weiter verfolgt.



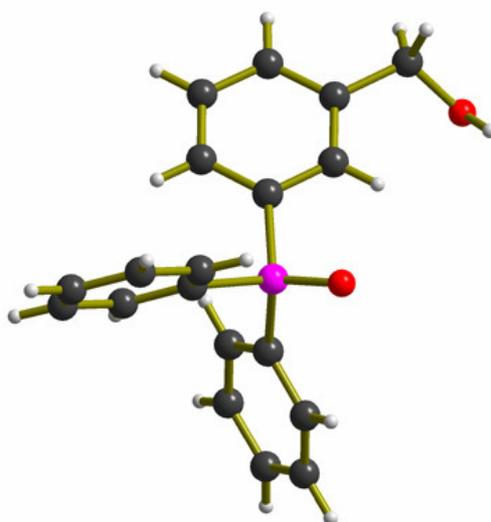
**Schema 40** Synthesesequenz zu Biphenylvorläufern des Typs **85** ausgehend von 3-Brombenzylalkohol (**80**); Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) **81a:** MeI, NaH, THF/Hexan, 60 h, >99 %, Lit.<sup>[290]</sup>; **81b:** TBSCl, Imidazol, DMF, RT, 12 h, >99 %, Lit.<sup>[291]</sup>; (ii) *n*-BuLi, ClPPh<sub>2</sub>, THF, -78 → 0 °C; (iii) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MeOH, RT, 2 h, **83a:** 93% über 2 Stufen, **83b:** 99% über 2 Stufen; (iv) Edukt: **83b**; TBAF, THF (H<sub>2</sub>O), 0 °C → RT, 2 h, 70 % **84**; (v) verschiedene Bedingungen, 0 %.

Stattdessen wurde eine Synthesestrategie erarbeitet, bei der sowohl die Phosphor- als auch die für den späteren Ringschluss benötigte benzyliche Funktionalität schon zu Beginn vorhanden sind bzw. frühzeitig eingeführt werden. Ausgangssubstanz ist der kommerziell erhältliche 3-Brombenzylalkohol (**80**), der zunächst unter Standardbedingungen<sup>[290]</sup> als Methylether **81a** geschützt wurde.<sup>w</sup> Die folgenden Transformationen zum Phosphinoxid **81a** konnten in Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[103]</sup> mit sehr guten Ausbeuten durchgeführt werden (93 % über 2 Stufen). Die Ausnutzung der *ortho*-metallierenden Effekte der Phosphinoxid-<sup>[103, 292]</sup> und Methylbenzylethergruppen konnten leider nicht genutzt werden; die *ortho*-Iodierung führte unter keiner der getesteten Bedingungen<sup>[103, 292-294]</sup> zum

<sup>w</sup> In der Literatur wurde Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an Stelle von MeI benutzt.<sup>[290]</sup>

<sup>x</sup> In der Literatur wurde DMAP an Stelle von Imidazol benutzt.<sup>[291]</sup>

gewünschten Produkt **85a**. Deshalb sollte die Benzylalkoholfunktion zu **84** freigesetzt und deren stärkere *ortho*-dirigierende Wirkung<sup>[234]</sup> ausgenutzt werden. Jedoch gelang die Entschützung weder unter der Verwendung von HCl in THF/H<sub>2</sub>O<sup>[295]</sup> oder TMSI<sup>[296]</sup> noch mit BF<sub>3</sub>-Etherat.<sup>[297]</sup> Da Methylether manchmal schwer oder gar nicht hydrolysierbar sind,<sup>[298]</sup> wurde, um zum Benzylalkohol **84**, zu gelangen die gesamte Sequenz mit der labileren Schutzgruppe TBS wiederholt (**81b** – **83b**). Die Einführung der TBS-Gruppe und die folgenden Transformationen zum Phosphinoxid **83b** verliefen jeweils mit exzellenten Ausbeuten (~99 %). Die Labilität der TBS-Schutzgruppe führte dazu, dass sie während der chromatografischen Aufreinigung teilweise abgespalten und somit **83b** nicht in Reinform erhalten werden konnte. Letztendlich konnte der freie Benzylalkohol **84** dennoch durch direkte weitere Umsetzung des Rohproduktes von **83b** in guten Ausbeuten (70 %) erhalten und sogar eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden. Doch auch mit **84** gelang die *ortho*-Iodierung unter keiner der getesteten Bedingungen.<sup>[103, 292]</sup>

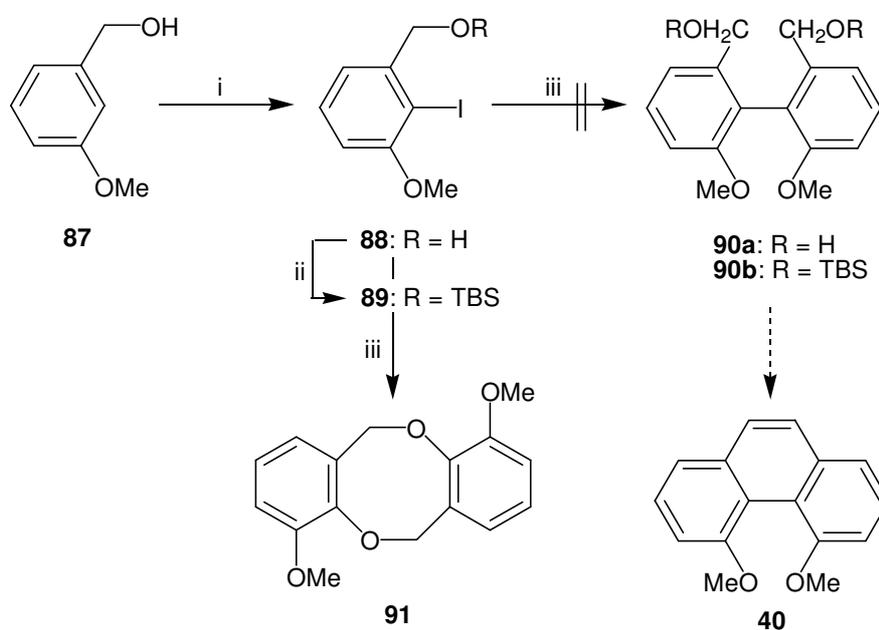


**Abbildung 18.** Röntgenstruktur des Phosphinoxids **84**.

Auch wenn die vorher diskutierte Sequenz (Schema 40) mit Phosphorsubstituenten in der späteren *Bay*-Position nicht erfolgreich verlief, erschien die Strategie mit *ortho*-Iodierung, Knüpfung zum Biphenyl und anschließendem Ringschluss zum (Dihydro)Phenanthren trotzdem sehr vielversprechend. Deshalb wurde ein ähnlicher Reaktionsweg zur Herstellung des Dimethoxyderivats **40** entwickelt (Schema 41), das als Vorläufer für das äußerst interessante Phenanthren-4,5-diol (**18**) dient (siehe Kap. 2.2.3).

Der 2-Iod-3-methoxybenzylalkohol<sup>[235]</sup> (**88**) wurde durch *ortho*-Lithiierung des kommerziell erhältlichen Benzylalkohols **87** mit guter Ausbeute erhalten. Die anschließende *Ullmann*-Kupplung zum Biphenyl **90a** bzw. **90b** erfolgte weder mit dem freien (**88**) noch mit dem geschützten Alkohol (**89**). Während bei dem TBS-Ether

**89** unter den Bedingungen der *Ullmann-Kupplung* hauptsächlich nur Edukt zurückgewonnen wurde, konnte bei dem freien Alkohol **88** ein unerwartetes Produkt charakterisiert werden, nämlich das Dibenzenacyclohexaphan **91**. Auf die Studien zu dieser Reaktion wird in Kap. 4.1.7.1 noch näher eingegangen.

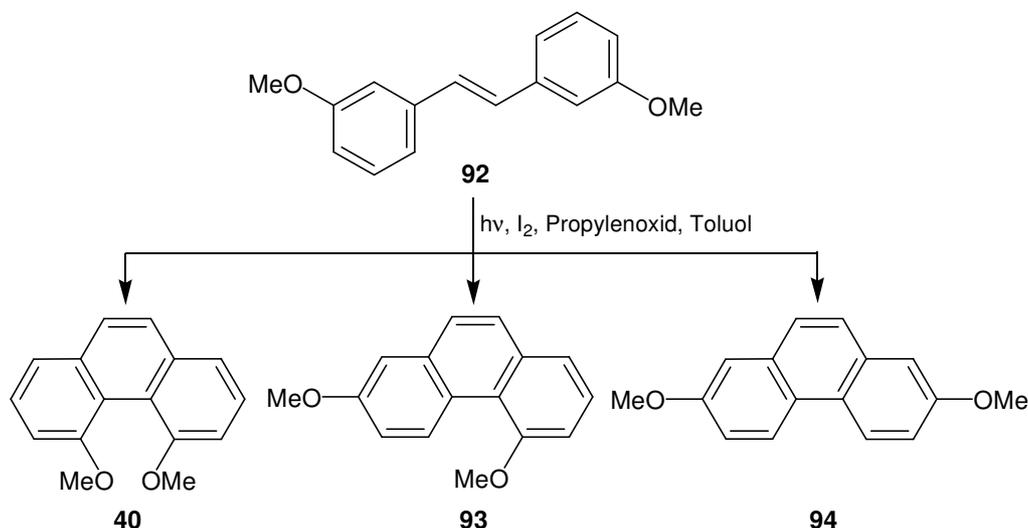


**Schema 41.** Synthesestrategie zu 4,5-Dimethoxyphenanthren (**40**) und teilweise unerwarteten Ergebnisse der durchgeführten Versuche; Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i)  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{I}_2$ , Benzol,  $0^\circ\text{C}$ , 88 %; (ii) Imidazol, TBSCl, DMF, RT, 12 h, 99 %; (iii) Cu, DMF, Rückfluss, 18 h, 29 %.

#### 4.1.6. Photocyclisierung von Stilbenen

##### 4.1.6.1. Darstellung von Phenanthren-4,5-diol mittels verbrückter Stilben-intermediate

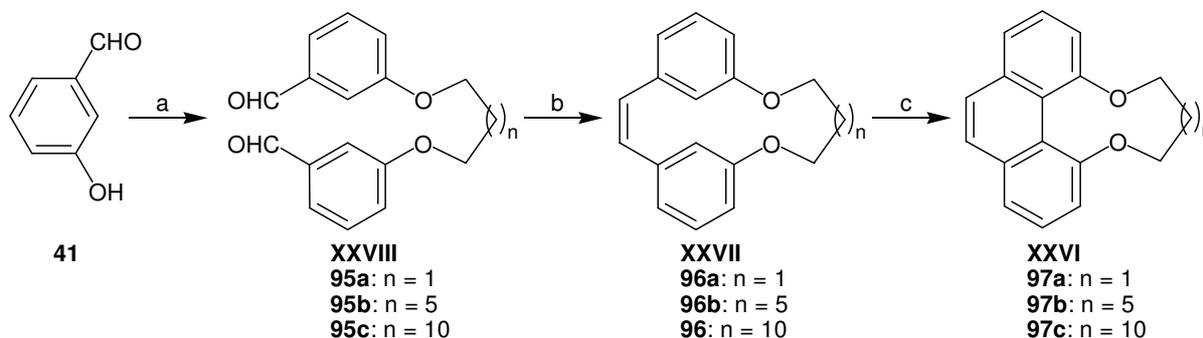
Da der im vorangegangenen Kapitel diskutierte, einfache Zugang zum Dimethoxyphenanthren **40** mittels *Ullmann*-Kupplung nicht zum Erfolg führte, musste eine alternative Syntheseroute für den Zugang zu Phenanthren-4,5-diol (**18**) entwickelt werden. Wie in der Konzeption erwähnt (Kap. 3.4), ist eine grundsätzliche Methode Phenanthrene aufzubauen die oxidative Photocyclisierung von Stilbenen.<sup>[209, 210]</sup> Allerdings ist die Methode zum Aufbau von 4,5-disubstituierten Phenanthrengerüsten nicht geeignet, da laut *Dyker et al.*<sup>[203]</sup> ein Gemisch aus Regioisomeren entsteht und die sterisch überladenen 4,5-Derivate nicht die favorisierten Produkte darstellen (Schema 42).<sup>[203, 299]</sup> Dieser in der Literatur beschriebene Zugang zum 4,5-Dimethoxyphenanthren (**40**) als Synthesevorläufer für das Diol **18** ist also nicht praktikabel, insbesondere da neben den schlechten Ausbeuten des gewünschten 4,5-Isomers **40**, nach den Ergebnissen aus Kap. 4.1.1, wahrscheinlich auch die Abtrennung der anderen Isomere (**93**, **94**) ein Problem darstellt.



**Schema 42.** Oxidative Photocyclisierung von Dimethoxystilben **92** führt nach *Dyker et al.* zu einem Isomerengemisch der Produkte **40**, **93** und **94** im Verhältnis 16:55:29, im Gegensatz zum statistischen Verhältnis von 25:50:25.<sup>[203]</sup>

Jedoch könnten eventuell andere 4,5-Dioxyphenanthrenderivate als synthetische Vorstufen zur Darstellung des Phenanthrendiols **18** von Nutzen sein. In diesem Zusammenhang wird in der Literatur eine Strategie zum Aufbau von Phenanthren-4,5-diethern des Typs **XXVI** beschrieben (Schema 43). Eine kurze Brücke ( $n = 3$  oder  $6$ ) zwischen den *meta*-Substituenten des Stilbencyclisierungsvorläufers **XXVII** führte

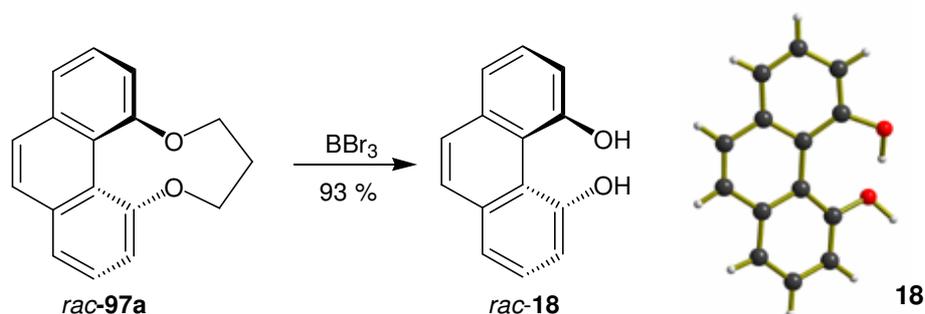
bei der Photocyclisierung ausschließlich zur Formierung des 4,5-Phenanthrenderivats **XXVI**. Längere Brücken ( $n = 12$ ) führten zur verstärkten Bildung des 2,5-Derivates.



**Schema 43.** Synthese 4,5-verbrückter Phenanthrene nach *Dyker et al.*,<sup>[203]</sup> durch eine Sequenz von (a) zweifacher *Mitsunobu* oder nukleophiler Substitution mit Diolen bzw. Ditosylaten, (b) *McMurry*-Reaktion und (c) oxidativer Photocyclisierung.

Folgend der einer publizierten Synthesesequenz<sup>[203]</sup> wurde zuerst der Aldehyd **41** mit 1,3-Propandiol in einer zweifachen *Mitsunobu*-Reaktion zum Dialdehyd **95a** in einer Ausbeute von 68 % gekuppelt. Danach wurde durch eine *McMurry*-Olefinierung mit  $\text{TiCl}_4$  und Zink der Makrocyclus **96a** aufgebaut. Hier konnte jedoch mit maximal 35 % die in der Literatur beschriebene Ausbeute (65 %) nicht erreicht werden.

Doch die anschließende Belichtung von **96a** mit Licht der Wellenlänge 300nm in Anwesenheit von Iod und Propylenoxid<sup>[203, 300]</sup> ergab das gewünschte Produkt **97a** in sehr guter Ausbeute (bis zu 95 %, Lit.<sup>[203]</sup>: 91 %). Auch unter der Verwendung des weniger flüchtigen und weniger gesundheitsgefährdenden Oktenoxids an Stelle von Propenoxid konnte das Produkt **97a** in vergleichbar guten Ausbeuten erhalten werden.



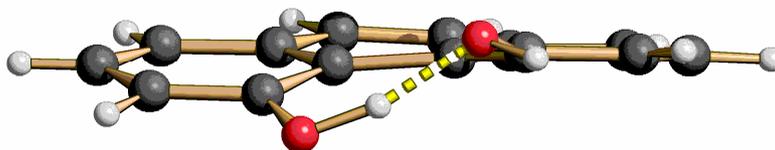
**Schema 44.** Freisetzung des Phenanthrendiols **18** durch Spaltung der Etherfunktionen von **97a** (links); Röntgenstruktur des *M*-Enantiomers von **18** (rechts), der enantiomerenreine Kristall stammt bemerkenswerterweise aus der racemischen Reaktion.

Die bisher nicht beschriebene zweifache Spaltung der Etherbrücke und damit einhergehende Freisetzung des Phenanthren-4,5-diols (**18**) gelang mit 1M  $\text{BBr}_3$ -

Lösung in Dichlormethan mit 53 % Ausbeute. Dieses Resultat konnte unter Verwendung von reinem  $\text{BBr}_3$  bis auf 93 % verbessert werden.

Damit stellt dieser 4-stufige Weg mit einer Gesamtausbeute von 21 % den kürzesten und effektivsten bisher bekannten Zugang zu Phenanthren-4,5-diol (**18**) dar. Zum Vergleich *Newmann* und *Childers*<sup>[96]</sup> erhielten das Diol **18** in einer 6-stufigen Synthese ausgehend von *m*-Cresol in einer Gesamtausbeute von 10 %. Auch *Jung* und *Hagiwara*<sup>[48]</sup> erhielten ausgehend vom nicht kommerziell erhältlichen 2-Iod-3-Methoxybenzaldehyd Cyclohexylimin das 4,5-Dimethoxyphenanthren **40** nur in 17 % Ausbeute, wobei der zusätzliche Entschützungs-schritt zum Diol noch ausstünde.

Erstmalig konnte von dem Diol **18** eine Röntgenstruktur erhalten werden, die einige interessante Eigenschaften der Verbindung **18** aufzeigt. Das Diol **18** liegt in einer verdrillten Konformation vor und ist somit chiral. Allerdings bilden die Hydroxygruppen in der *Bay* eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung aus, was zu einer Verringerung der Verdrillung führt. Vor allem bemerkenswert ist die Tatsache, dass die Verbindung **18** enantiomerenrein kristallisiert, obwohl der gemessene Kristall aus einem Racemat stammt. In Lösung ist das Diol **18** wahrscheinlich jedoch nicht inversionsstabil. Nach DFT-Berechnungen<sup>[257]</sup> (B3LYP/6-311G(d)) ist das Diol **18**, mit einer Racemisierungsbarriere von nur  $7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , außerhalb der kristallinen Phase jedoch sicherlich nicht inversionsstabil.



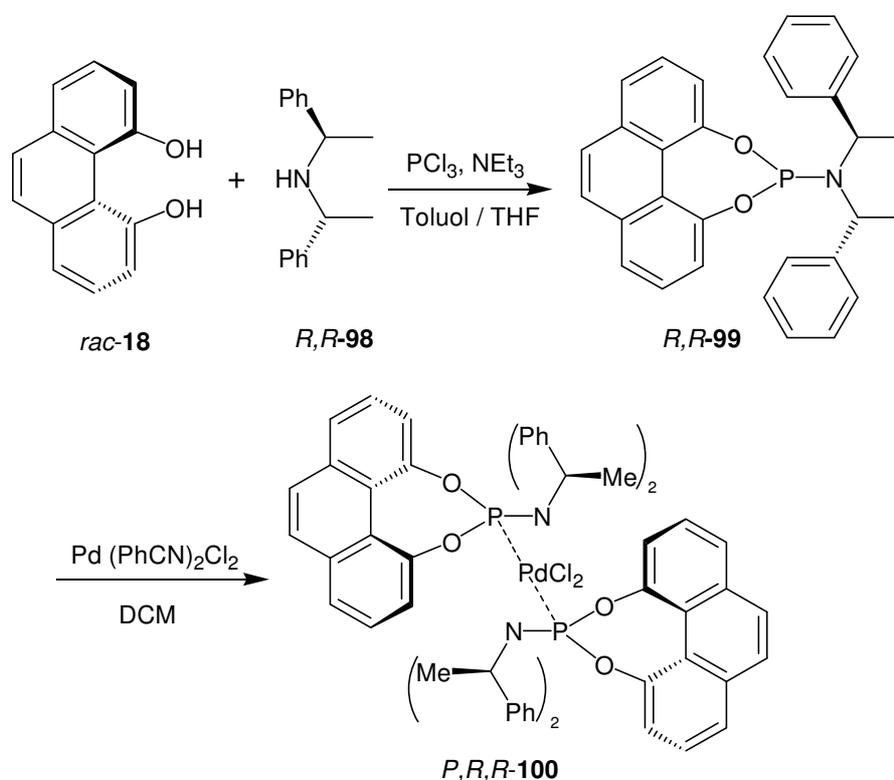
**18**

**Abbildung 19.** Die Röntgenstruktur von **18** zeigt eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen den *Bay*-Hydroxygruppen, die wahrscheinlich zu einer Verringerung der helikalen Verdrillung des Phenanthrengerüsts führt. Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, dass das Diol **18** in dem vermessenen Kristall enantiomerenrein vorliegt.

#### 4.1.6.2. **Synthese und Einsatz eines P-monodentaten Liganden auf Basis eines verdrillten Phenanthrengerüsts in der asymmetrischen 1,4-Addition**

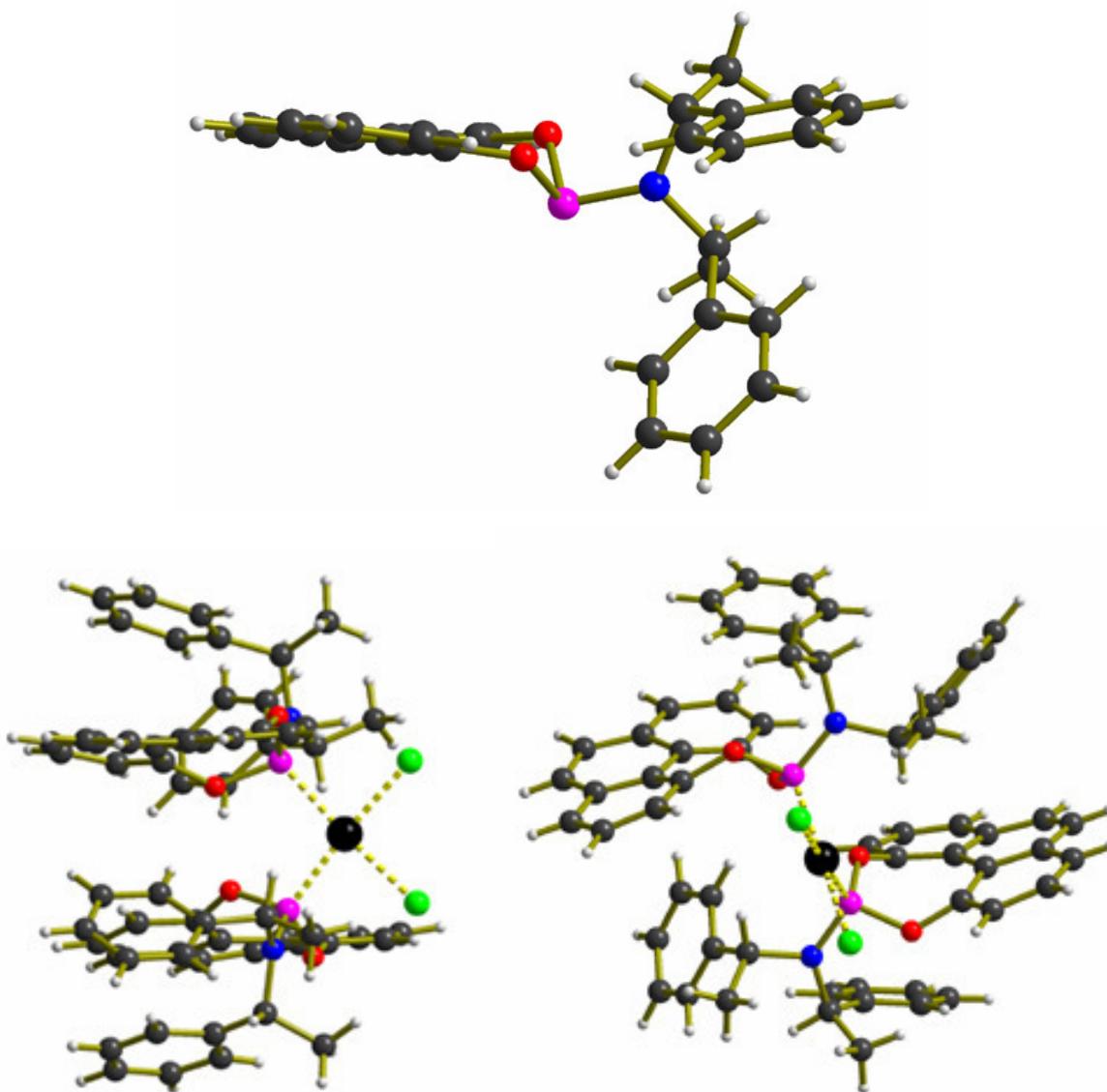
Nachdem nun ein effektiver Zugang zu Phenanthren-4,5-diol (**18**) existierte, war das nächste Ziel die Synthese von Liganden ausgehend von dieser Verbindung. Wie im Grundlagenkapitel dargelegt (Kap. 2.2.3), existieren prinzipiell eine Reihe von verschiedenen, interessanten Ligandenmodelle, die potentiell zum Einsatz z.B. in der

asymmetrischen Synthese geeignet scheinen und auf dem Diol **18** als Startmaterial basieren. Eine der Möglichkeiten wäre z.B. die Synthese eines Bisphosphins des Typs **B** ( $R^{1-6} = H$ ) das ein Äquivalent zu BINAP **16** darstellt, dessen gängige (industrielle) Synthesen<sup>[301]</sup> ebenfalls von einem Diol (BINOL, **15**) ausgehen. Doch aufgrund der Erfahrungen, die bei den Versuchen zur Einführung von Phosphinresten gemacht wurden (Kap. 4.1.1 und 4.1.3) und der Ergebnisse für die niedrigen Racemisierungsbarrieren der 4,5-Oxiphenanthrene (wie **18**) schien ein andere Art von Ligandendesign erfolgversprechender, nämlich die Klasse der monodentaten Phosphite und Phosphoramidite mit flexiblem (tropos) Rückgrat. Diese recht neue Art von Liganden in der asymmetrischen Katalyse beruht auf dem Konzept der *induzierten Atropisomerie* (siehe auch Kap. 2.2.3) und konnte schon erfolgreich in verschiedenen asymmetrischen Transformationen eingesetzt werden. Wie in Kapitel Kap. 2.2.3 werden in diesem Zusammenhang 2,2'-substituierten Biphenyle, insbesondere des 2,2'-Biphenol (z.B. bei den Liganden **19**, **21** und **23**), oftmals erfolgreich eingesetzt, wobei letzteres eine große strukturelle Ähnlichkeit zum Bay-Phenanthrendiol **18** aufweist (Kap. 2.2.3, Schema 9). Aus diesem Grund wurden Versuche zur Synthese entsprechender Phenanthren-basierter Systeme unternommen.



**Schema 45.** Synthese des Phenanthren-4,5-diol-basierten, monodentaten Phosphoramiditliganden **99** und seines Palladiumkomplexes **100**.

In Anlehnung an ein Protokoll von *Rimkus* und *Sewald*<sup>[118]</sup> konnte der Phosphoramidite-Ligand **99** ausgehend vom Diol **18** in einer Eintopfsynthese in 67 % Ausbeute erfolgreich hergestellt (Schema 45) und eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt werden, in der die nahezu planare Konformation der Phenanthrensubstruktur erkennbar ist. Dies entspricht dem erwarteten tropen Charakter des polyaromatischen Rückgrates und somit eine Eignung als Ligand entsprechend des Prinzips der *induzierten Atropisomerie*.



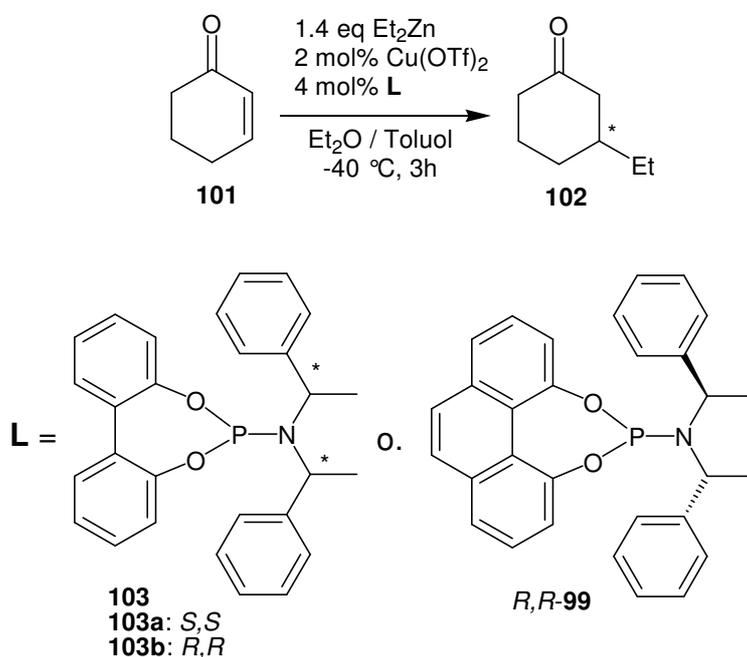
**Abbildung 20.** Röntgenstrukturen des freien Liganden **99** (oben) und des Palladium(II)-Komplexes **100** in der Seitenansicht (links unten) und in der Frontalansicht (rechts unten).

Zusätzlich gelang es einen Palladium(II)-Komplex des Liganden **99** herzustellen (**100**) und ebenfalls eine Röntgenstruktur des Komplexes **100** zu erhalten. In der Seitenansicht in Abbildung 20 (links unten) ist deutlich erkennbar, wie die beiden Liganden eine Seite des Palladiumatoms abschirmen. Durch die in der Frontalansicht

deutlich zu erkennende helikale Verdrillung der Phenanthreneinheiten und die beiden chiralen Zentren der Amineinheit bilden die Liganden eine chirale Tasche aus. Diese Befunde und die erfolgreiche Nutzung verwandter Systeme in der Literatur, deuten stark auf eine Eignung des Liganden **99** für die asymmetrische Katalyse hin.

Im Folgenden sollen nun die Ergebnisse der Untersuchungen des synthetisierten Liganden **99** in der enantioselektiven Katalyse diskutiert werden.

Das strukturell sehr ähnliche Biphenolphosphoramidit **103** wurde schon erfolgreich in der asymmetrischen Hydrierung,<sup>[137]</sup> in der kupfer-katalysierten 1,4-Addition<sup>[131-133]</sup> und in der Ir- bzw. Rh-katalysierten, allylischen Alkylierung<sup>[136]</sup> eingesetzt. Da **103** in der asymmetrischen, konjugierten Addition die besten Ergebnisse erzielte, wurde der phenanthrenbasierten Phosphoramiditligand **99** ebenfalls in dieser Reaktion getestet. In der Literatur<sup>[131, 132]</sup> wurde jedoch das *S,S*-System **103a** verwendet. Um einen direkten Vergleich ziehen zu können, wurde deshalb zuerst das *R,R*-Biphenolphosphoramidit **103b** entsprechend den Literaturbedingungen<sup>[118, 137]</sup> in vergleichbarer Ausbeute (80 %, Lit.<sup>[137]</sup>: 89 %) hergestellt.



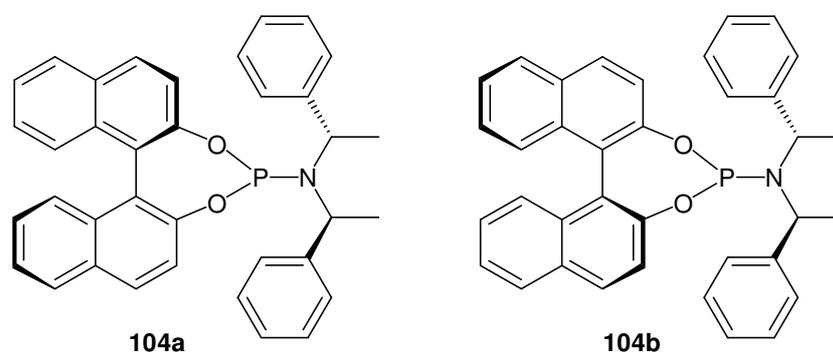
**Schema 46.** Kupfer-katalysierte, konjugierte Addition von Diethylzink an Cyclohex-2-en-1-on (**101**) unter Verwendung trooper Liganden wie **103** und **99**.

Die beiden *R,R*-konfigurierten Liganden **99** und **103b** wurden entsprechend den Literaturbedingungen<sup>[131, 132]</sup> unter Verwendung von  $\text{Cu(OTf)}_2$  in der konjugierten Addition von  $\text{Et}_2\text{Zn}$  an Cyclohex-2-en-1-on (**101**) eingesetzt. Tatsächlich konnten

nicht nur die Literaturergebnisse reproduziert werden (92(*S*) % ee,<sup>y</sup> Lit.<sup>[132]</sup>: 90(*R*) %ee<sup>z</sup>), sondern auch das eigene System mit dem phenanthrenbasierten Liganden **99** ähnlich erfolgreich eingesetzt werden (92 % Ausbeute an **102**, 84(*S*) %ee).<sup>y</sup> Im Gegensatz zu dem in der Literatur beschriebenen Umsatz von > 99 %, wurde jedoch in beiden Fällen noch Edukt (~ 8 %) detektiert. Die Bildung des 1,2-Additionsproduktes wurde nicht beobachtet.

Wie erwartet, lieferte der Ligand **99** hervorragenden Umsatz und sehr guten Selektivität in der 1,4-Addition. Die etwas geringere Selektivität von **99** im Vergleich zu **103b** spricht dafür, dass tatsächlich die Flexibilität des Rückgrates für die hervorragenden Eigenschaften der Systeme mit induzierter Atropisomerie in der asymmetrischen Katalyse verantwortlich ist, da das 4,5-disubstituierte Phenanthrengerüst etwas regider ist als die 2,2'-Biphenolsubstruktur.

Der offensichtliche Vorteil flexibler Liganden, wie **103** und **99**, ist, dass sie universeller einsetzbar als konformationsfixierte Systeme, wie z.B. mit Binaphtylliganden,<sup>[302]</sup> sind, da Erstere keine „mismatched“ Fälle (wie z.B. die Liganden **104a** und **104b**; Schema 47) aufweisen.<sup>[131]</sup> Zudem sind die tropen Systeme leichter zugänglich, da keine Trennung oder selektive Synthese der Enantiomere nötig ist.



**Schema 47.** Konformativ fixierte Binaphtylliganden **104a** und **104b**, die erfolgreich in der konjugierten Addition eingesetzt wurden; der *M,S,S*-Ligand **104a** liefert das Produkt **102** mit 98(*R*)<sup>[302]</sup> bzw. 95(*R*)<sup>[131]</sup> %ee („matched“-Situation; links); der *P,S,S*-Ligand **104b** erreicht 75(*S*) %ee (mismatched“-Situation: rechts).<sup>[131, 302, 303]</sup>

Erwähnenswert ist an dieser Stelle noch, dass die hohe *S*-Selektivität von **99** in der 1,4-Addition und die in der Röntgenstruktur von **100** zu erkennende *P*-Konformation des Phenanthrengerüst in Verbindung mit der Konfiguration der beiden chiralen Zentren (*R,R*), der im Falle der Binaphtylliganden **104** beobachteten, „matched“-Situation<sup>[302]</sup> (*M,S,S*-**104a** => *R*-Produkt) entspricht. Es liegt also nahe zu vermuten,

<sup>y</sup> Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse (für *S*-**102**) wurden mittels chiraler GC und Dodecan als internem Standard bestimmt. Edukt und Produkte wurden sowohl anhand von Vergleichsproben mit den Reinsubstanzen als auch mittels GC-MS identifiziert.

<sup>z</sup> Mit dem *S,S*-konfigurierten Liganden **103a**.

dass die Röntgenstruktur des Palladiumkomplexes **100** der Struktur des katalytisch wirksamen Kupferkomplexes in der 1,4-Addition ähnelt. Eine von den Liganden ausgebildete chirale Tasche, wie sie in Abbildung 20 (rechts unten) für den Palladiumkomplex **100** zu erkennen ist, könnte also für die gute Enantioselektivität in der konjugierten Additionsreaktion verantwortlich sein. Die hier für die Phenanthrensubstruktur beobachtete, induzierte konformere Chiralität wurde auch im Palladiumkomplex des Biphenylderivats **103a** gefunden.<sup>[136]</sup>

Die diskutierte Synthese und der getestete Einsatz des ersten monodentaten Phosphorliganden auf Phenanthrenbasis (**99**) demonstrieren erfolgreich eine Verwendungsmöglichkeit von 4,5-substituierten Phenanthrenderivaten als Liganden in der asymmetrischen Katalyse. Dieses positive Resultat ist die Motivation für die Herstellung und Untersuchungen weiterer Liganden mit einer Phenanthrensubstruktur, welche Inhalt zukünftiger Forschungen innerhalb des Arbeitskreises sein sollen.

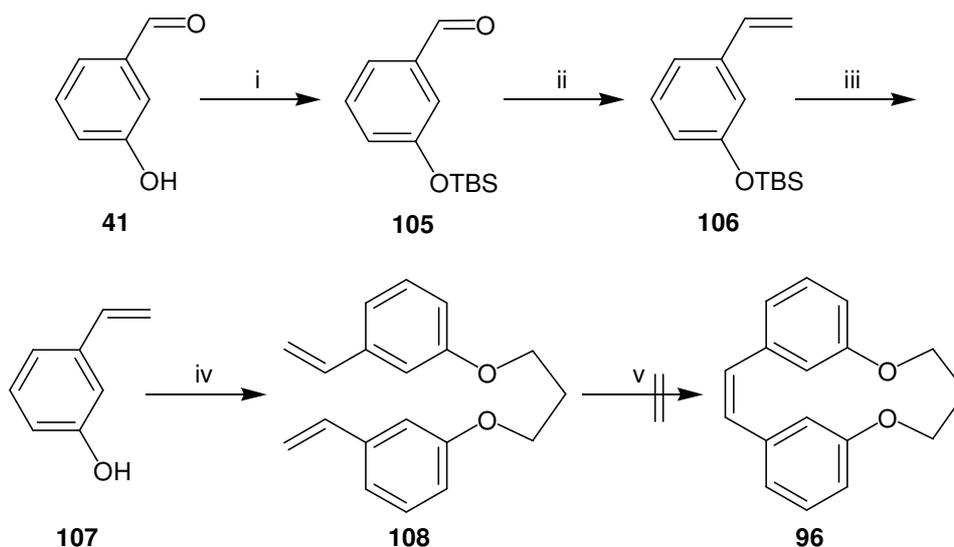
#### 4.1.6.3. Alternative Synthesen verbrückter Stilben

Die Ergebnisse des vorangehenden Abschnittes betonen die Bedeutung effizienter Synthesen von *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten auf. Insbesondere Phenanthren-4,5-diol (**18**) ist als Ausgangsmaterial zum Aufbau interessanter Ligandensysteme prädestiniert.

In Kapitel 4.1.6.1 dieser Arbeit ist eine effektive Synthesestrategie vorgestellt worden. Da die von *Dyker et al.*<sup>[203]</sup> beschriebenen Ausbeuten für die Titan-vermittelte Ringschlussreaktion zu **96a** nicht reproduziert werden konnten, wurde eine alternative Synthesevariante zum Aufbau des Makrocyclus **96a** mittels Ringschlussmetathese (RCM) getestet. Dafür wurde zuerst das Bisstyrol **108** in einer 4-stufigen Synthesesequenz, ausgehend vom 3-Hydroxybenzaldehyd (**41**), hergestellt. Die Schützung der Phenolfunktion als TBS-Ether verlief quantitativ. *Wittig*-Methylenierung, Freisetzen des Phenols **107** und anschließende zweifache *Mitsunobu*-Reaktion mit 1,3-Propandiol ergaben das gewünschte Produkt **108** in 19 % Gesamtausbeute über alle Stufen.<sup>aa</sup> Doch der entscheidende Schritt, die Ringschlussmetathese ergab unter Standardbedingungen<sup>[205]</sup> nicht das gewünschte Produkt **96a**. Dieses Resultat deckt sich mit erst kürzlich veröffentlichten Ergebnissen für den Aufbau verwandter Systeme durch RCM.<sup>[304, 305]</sup>

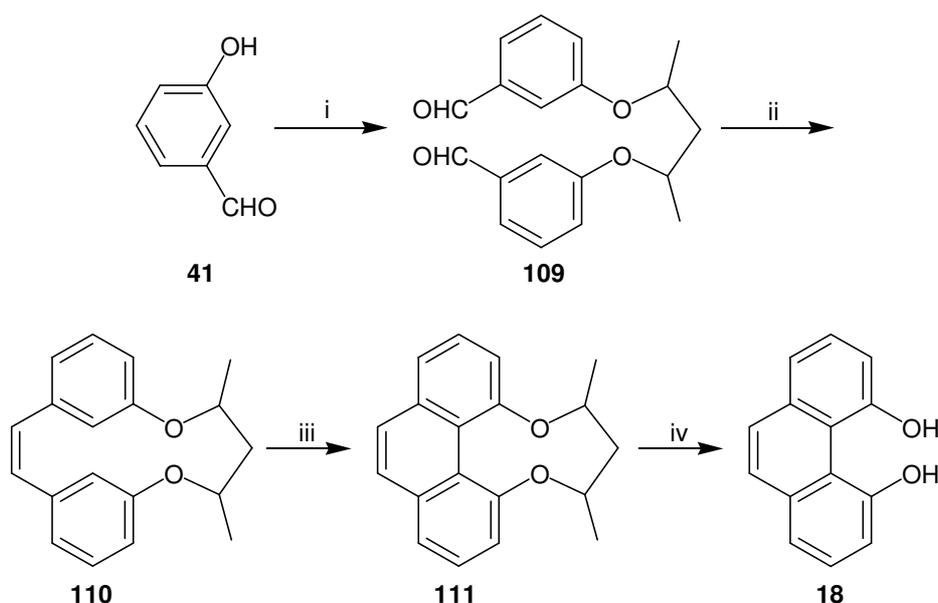
---

<sup>aa</sup> Die Bedingungen wurden nicht optimiert, da es sich um eine erste Testreihe handelte.



**Schema 48.** Mögliche Synthesesequenz zum Stilbenmakrocyclus **96a**; Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) Imidazol, TBSCl, DMF, RT, 12 h, > 99 %; (ii)  $\text{MePh}_2\text{P}^+\text{Br}^-$ , *t*-BuOK,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 30 min, 85 %; (iii) TBAF, THF,  $0^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 2 h, 75 %; (iv) 1,3-Propandiol,  $\text{PPh}_3$ , DEAD, THF, RT, 12 h, 29 %; (v) Grubbs II, DCM, Rückfluss, 2.5 h, 0 %.

Aufgrund der nur mittelmäßigen Ausbeuten bei den ersten Versuchen der Freisetzung des Phenanthrendiols **18** aus dem cyclischen Ether **97a**, wurde versucht eine Derivat wie z.B. **109** herzustellen, da bekannt ist, dass sekundäre Ether in der Regel leichter zu spalten sind. Wiederum ausgehend von 3-Hydroxybenzaldehyd (**41**), jedoch diesmal mit 2,4-Pentandiol als verbrückende Einheit, wurde die oben diskutierte Sequenz (Schema 43) wiederholt und lieferte den Tetracyclus **111** mit 13 % Gesamtausbeute (Schema 48). Aber die Spaltung zum Diol **111** erfolgte unter Verwendung von 1M  $\text{BBr}_3$ -Lösung nur mit vergleichbaren 41 %.

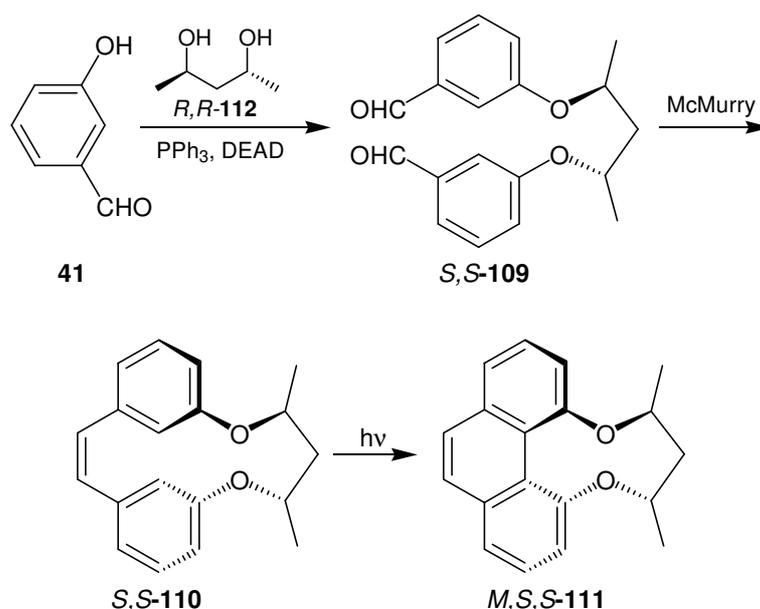


**Schema 49** Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) 2,4-Pentandiol,  $\text{PPh}_3$ , DEAD, THF, RT, 6 h, 46 %; (ii) Zn,  $\text{TiCl}_4$ , THF, Rückfluß, 6 h, 33 %; (iii) hv (300nm),  $\text{I}_2$ , Propylenoxid, Toluol, 6h, 86%; (iv) 1M  $\text{BBr}_3$  / DCM, DCM, RT, 18 h, 41 %.

Die Verwendung eines sekundären Diols führte also nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute. Zudem erwies sich die Aufreinigung und Analytik der Zwischenprodukte als komplizierter, da für die erste Versuchreihe aus Kostengründen eine Mischung aus *RR*-, *SS*- und *meso*-Pentan-2,4-diol benutzt wurde und somit alle Produkte als Diastereomergemische anfielen. Dies ist in diesem Fall nebensächlich, da keine Auftrennung der Isomere erforderlich ist. Denn die Stereochemie der Brücke ist nach der Abspaltung für das Produkt **18** unerheblich, da **18** bei Raumtemperatur ohnehin unmittelbar einer Racemisierung unterliegt.

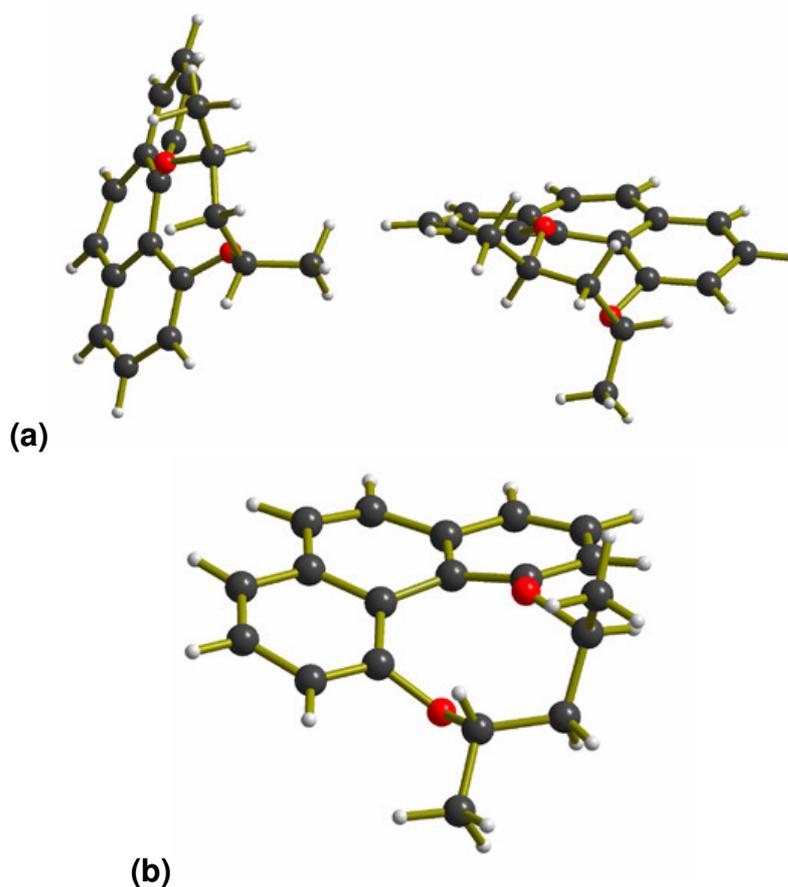
Auch wenn die Synthese des verbrückten Phenanthrenderivats **111** nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute an **18** führte, erbrachte sie ein äußerst wichtiges Ergebnis. Aus der Röntgenstrukturanalyse von **111** (Abbildung 21 (a)) war zu sehen, dass das verbrückte Phenanthren verdrillt war und zwar in einer links- oder rechtsgängigen Helix abhängig von der Chiralität der Brücke. Dies führte zu der Schlussfolgerung, helikal-chirale Phenanthrenderivate auf diesem Weg unter Verwendung einer Brücke mit definierter Stereochemie direkt enantiomerenrein herzustellen und dabei das Prinzip der *induzierten Atropisomerie* zur Übertragung der chiralen Information zu nutzen. Die Resultate dieser Versuche werden im nächsten Kapitel ausführlich dargelegt.

#### 4.1.6.4. Enantioselektive Synthese helikal-chiraler Phenanthrenderivate



**Schema 50.** Aufbau eines enantiomerenreinen helikal-verdrillten Phenanthrenderivats *M,S,S-111* durch chirale Induktion unter Verwendung von (2*R*,4*R*)-(-)-Pentandiol (*R,R-112*).

Aus den im letzten Abschnitt genannten Gründen wurde die oben beschriebene Synthesesequenz exemplarisch mit einem stereochemisch definierten Diol, dem (2*R*,4*R*)-(-)-Pentandiol (*R,R*-**112**) wiederholt und führte auch enantioselektiv zu dem erwarteten helikalchiralen Phenanthrenderivat *M,S,S*-**111**. Die zweifache *Mitsunobu*-Reaktion erbrachte unter doppelter Inversion und in 54 % Ausbeute zum Dialdehyd *S,S*-**109**. Dieser konnte unter den Standard-*McMurry*-Bedingungen in mäßiger Ausbeute (20 %) zum chiralen Makrocyclus *S,S*-**110** geschlossen werden. Die anschließende Photocyclisierung unter oxidativen Bedingungen ergab das chirale Produkt *M,S,S*-**111** in 73 % isolierter Ausbeute und mit definierter Stereochemie und Helicität. Dies wurde mittels DFT-Rechnungen<sup>[257]</sup> (B3LYP/6-311G(d)) untermauert und konnte abschließend mit einer Röntgenstrukturanalyse des Produktes belegt werden (Abbildung 21 (b)).



**Abbildung 21.** Röntgenstrukturen des chiral-verbrückten Phenanthrenderivats **111**: (a) die Struktur des *rac/meso*-Gemisches enthält sowohl *P*- als auch *M*-Konformere, je nach Stereochemie der Diolbrücke (*R,R* bzw. *S,S*); (b) die Struktur mit der enantiomerenreinen Diolbrücke (*S,S*) enthält, wie erwartet, nur ein Diastereomer (*M*).

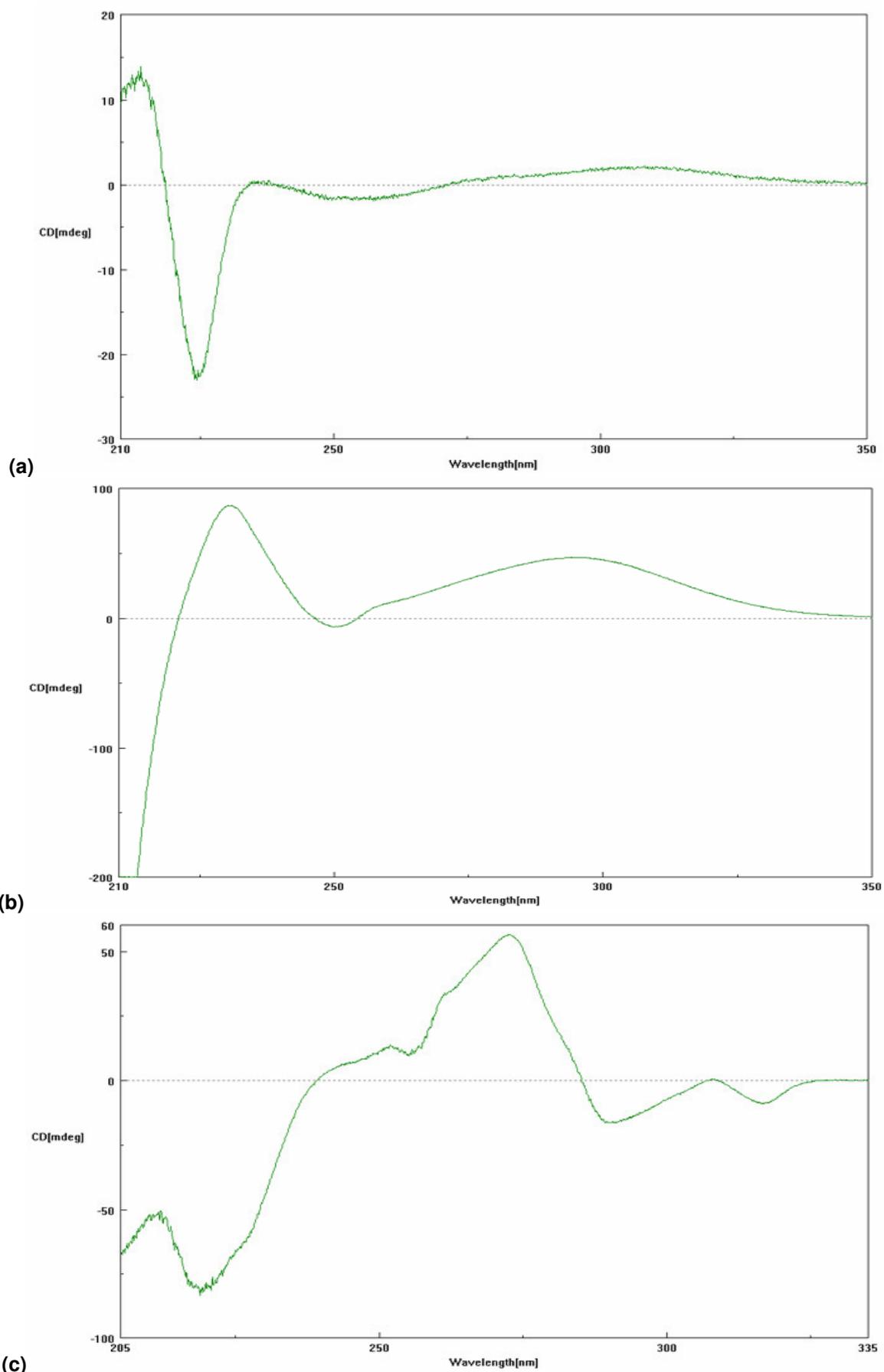


Abbildung 22. CD-Spektren von *S,S*-109 (a), *S,S*-110 (b) und *M,S,S*-111 (c).

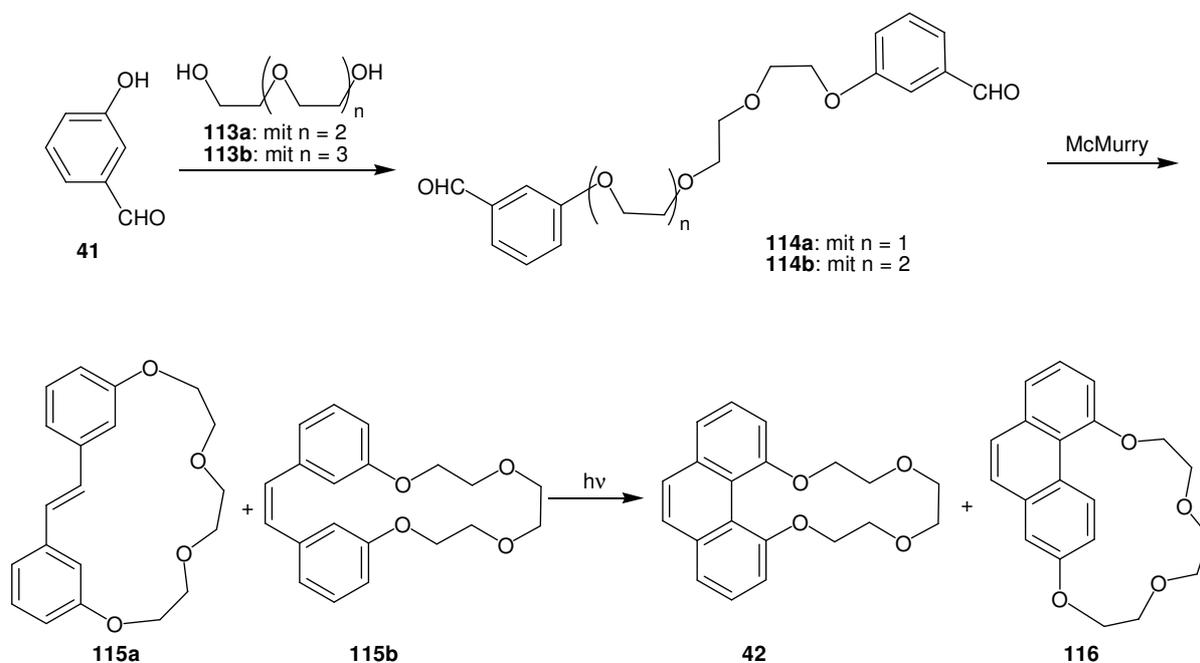
In der Röntgenstruktur (Abbildung 21 (b)) ist deutlich induzierte Helicität des Phenanthrengerüsts zu erkennen. Die Chiralität der verbrückenden Diolsubstruktur bestimmt dabei den Drehsinn der Helix. Entsprechend der induzierten Verdrillung des Palladiumkomplexes **100** (*P,R,R*; siehe Kap. 4.1.6.2) führt eine *S,S*-konfigurierte Brücke zu einer *Minus*-Helicität im Phenanthren *M,S,S*-**111**. Die *M*-Konfiguration des Phenanthrengerüsts von **111** konnte durch den Vergleich des gemessenen Circular Dichroismus (CD) mit Literaturdaten zusätzlich bestätigt werden.<sup>[244]</sup> Auch von den chiralen Intermediaten (*S,S*-**109** und *S,S*-**110**) wurden CD-Spektren aufgenommen. Alle drei Verbindungen weisen deutliche CD-Effekte auf. Besonders das Stilbenderivat *S,S*-**110** und das Phenanthrenderivat *M,S,S*-**111** erreichen, wie erwartet, bemerkenswert große Werte (bis zu > -200 mdeg; siehe Abb. 22 (b) und (c)). Dies ist auf die helikale Verdrillung ihrer konjugierten  $\pi$ -Systeme zurückzuführen. *S,S*-**109** dagegen weist nur (zweifache) Zentro-Chiralität und somit niedrigere CD-Effekte auf (max. -20 mdeg).

Abschließend ist anzumerken, dass die Darstellung von *M,S,S*-**111** das erste bekannte Beispiel für eine enantioselektive direkte Synthese eines konformationschiralen Phenanthrenderivates darstellt.

#### 4.1.6.5. Synthese von Crownophanen auf Stilben- und Phenanthrenbasis

Die im vorigen Kapitel diskutierte Synthesestrategie eröffnet auch den Zugang zu einer Reihe unterschiedlich funktionaler Phenanthrenderivate des Typs **XXX**, je nach Typ der verbrückenden Einheit (Schema 25 in Kapitel 3.4). Zum Beispiel sind so über oligoethylenglykolverbrückte Aldehyde Phenanthrenkronenether zugänglich, die z.B. als Enzymmimetika<sup>[69, 306, 307]</sup> oder als molekulare Sensoren<sup>[69]</sup> von Interesse sein können (vergleiche Kap. 2.2.2).

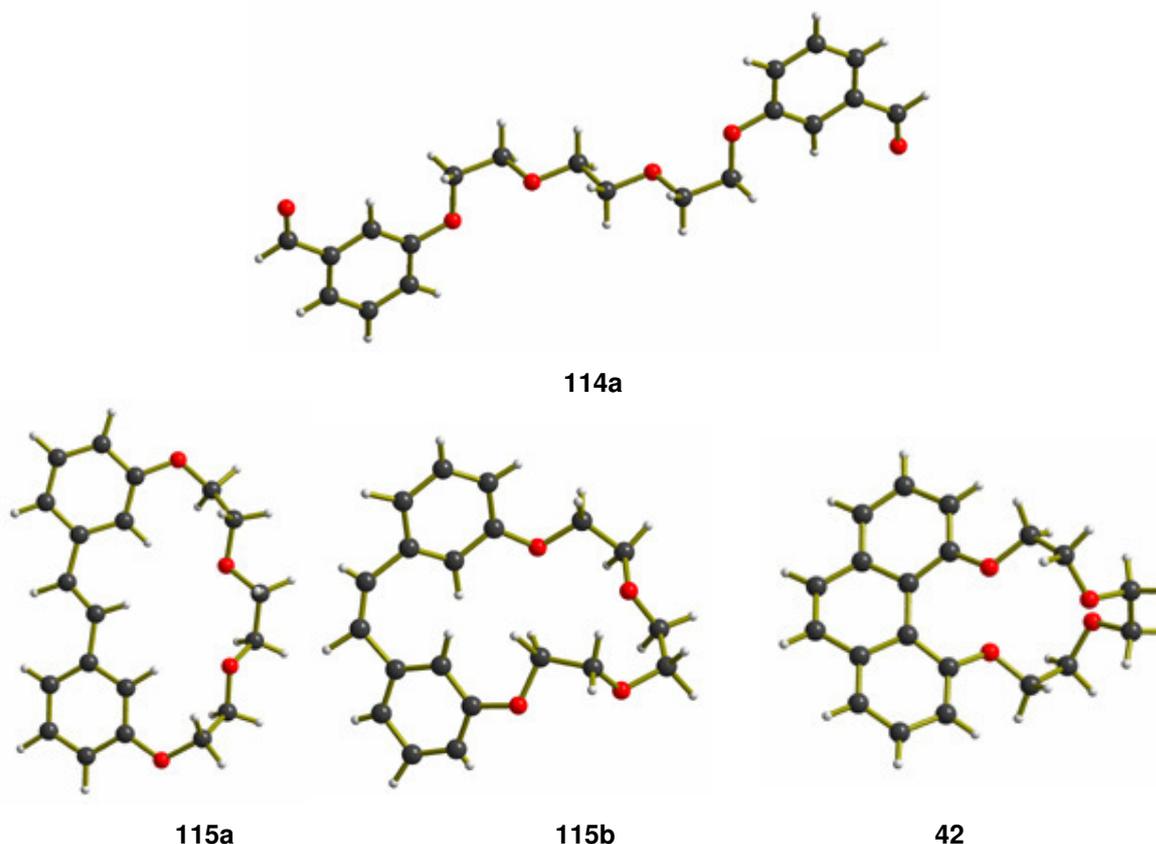
Um dieses Konzept auf eine Realisierbarkeit hin zu überprüfen, wurde zuerst 3-Hydroxybenzaldehyd (**41**) mit Triethylenglykol (**113a**) zum Dialdehyd **114a** in einer Ausbeute von 64 % verbunden. Der Dialdehyd **114a** fiel als hochviskoses Öl an, das innerhalb weniger Tage auskristallisierte und einer Einkristallröntgenstrukturanalyse unterzogen werden konnte (Abbildung 23).



**Schema 51.** Synthese der Stilbenkronenether **115a** und **115b** und weitere Umsetzung zum Bay-Phenanthrenkronenether **42** und regioisomeren Nebenprodukt **116**.

Die anschließende *McMurry*-Kupplung des Aldehyds **114a** führte zu einem *E/Z*-Gemisch der cyclischen Stilbenderivate **115** in einem Verhältnis von 3 : 1 (**115a** : **115b**), das mittels Flashsäulenchromatographie erfolgreich getrennt werden konnte. Von beiden Substanzen wurden Röntgenstrukturen erhalten (Abbildung 23). Bei ersten Versuchen zum Komplexierungsverhalten der Kronenether **115a** und **115b** mittels <sup>6</sup>Li-NMR-Experimenten konnte keine Komplexierung beobachtet werden. Hierbei ist anzumerken, dass eine Komplexierung der Li<sup>+</sup>-Ionen durch eine nicht identifizierte Verunreinigung des deuterierten Lösemittels beobachtet wurde, was eventuell zu einer Verfälschungen der Ergebnisse geführt haben könnte. Dies ist

jedoch aufgrund der Konzentrationsverhältnisse unwahrscheinlich. Auch Fluoreszenz-Titrations-Experimente, wie sie in Kap 4.1.4, beschrieben wurden, zeigten mit keinem der eingesetzten Kationen ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  und  $\text{Ca}^{2+}$ ) Komplexierungseffekte.



**Abbildung 23.** Röntgenstrukturen des Phenanthrenkronenethers **42** und der isolierten Zwischenprodukte **114a**, **115a** und **115b** der Synthesesequenz.

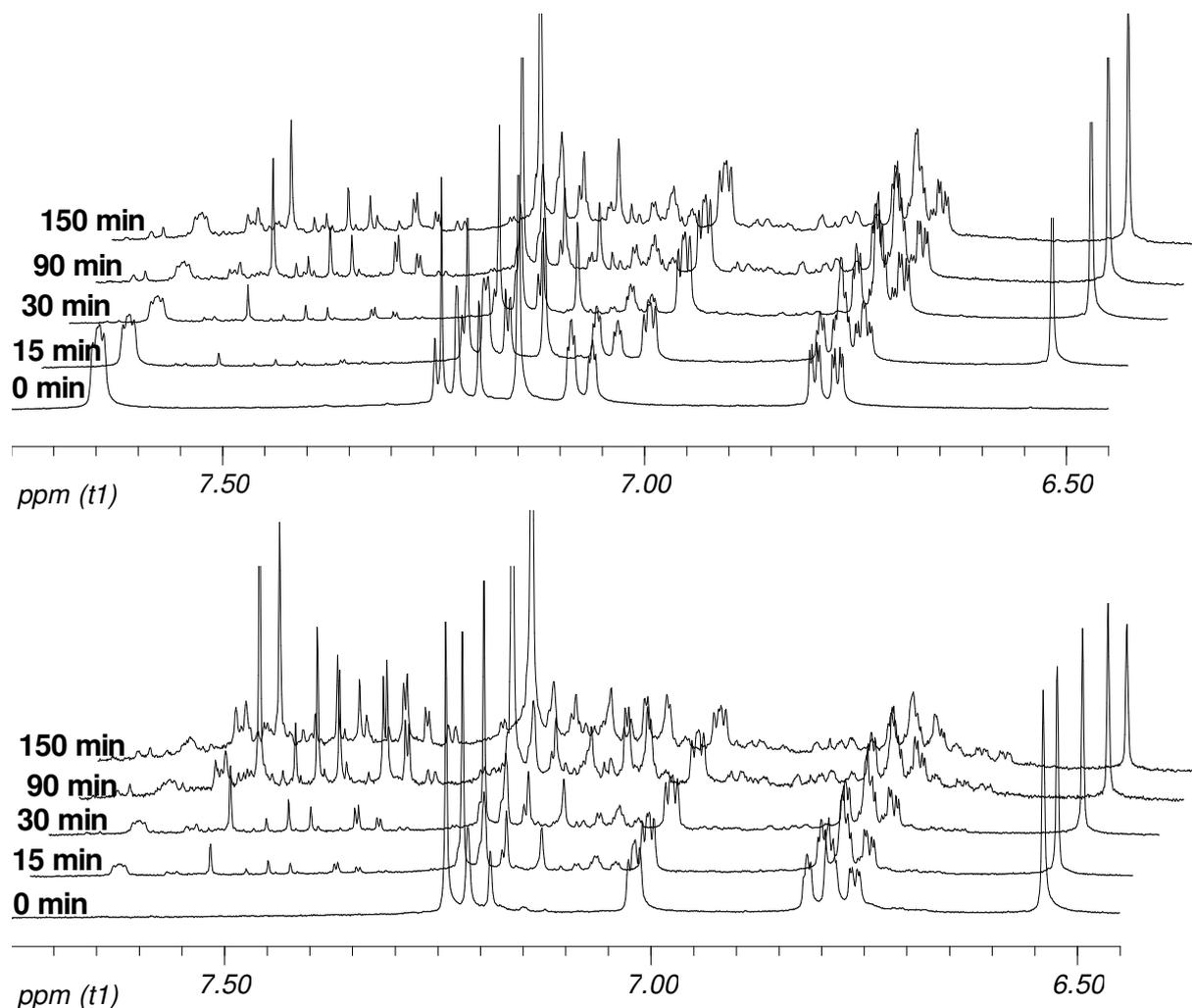
Es ist literaturbekannt, dass Stilbene unter Bestrahlung isomerisieren, und somit beide Isomere als Ausgangsmaterial für die Cyclisierung zu Phenanthrenen verwendet werden können.<sup>[308]</sup> Um dies für das vorliegende System zu verifizieren, wurden mit beiden Stilbenderivaten (**115a** und **115b**) Isomerisierungsexperimente durchgeführt. Dafür wurden Lösungen des jeweiligen Isomers in deuteriertem Lösemittel mit Licht von 300nm Wellenlänge<sup>bb</sup> bestrahlt und zu bestimmten Zeitpunkten mittels  $^1\text{H-NMR}$  analysiert. Zur Bestimmung der Isomerenanteile in den Mischungen diente die Integration charakteristischer Referenzsignale. Hierfür wurde das jeweilige Singulett der Doppelbindung bei 7.15 ppm für das *E*-Isomer **115a** und bei 6.54 ppm für das *Z*-Isomer **115b** benutzt. Unabhängig vom Ausgangsisomer

<sup>bb</sup> 300nm ist die Wellenlänge bei der, nach den etablierten Versuchsbedingungen, die Cyclisierungsexperimente durchgeführt werden. Im Vorfeld wurden UV-Absorptionsspektren der Stilbene **115** aufgenommen, die zeigen, dass beide Substanzen in dem Wellenlängenbereich absorbieren.

stellte sich nach ca. einer Stunde ein Verhältnis von 1 : 3.5 *E*- zu *Z*-Stilben ein (Abb. 24 bzw. Tabelle 3).<sup>cc</sup> Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 254 nm führte zu einer teilweisen Rückisomerisierung zum *E*-Isomer **115a** und der Einstellung eines *E/Z*-Verhältnisses von 1 : 2 (Tabelle 3; Eintrag 5).

**Tabelle 3.** Die Ergebnisse der Isomerisierungsexperimente mit den *E*- und *Z*-Stilbenmakrocyclen **115a** und **115b**.

Eintrag	Zeit	Isomerenverhältnis ( <i>E</i> : <i>Z</i> )	Isomerenverhältnis ( <i>E</i> : <i>Z</i> )
1	0 min	1 : 0	0 : 1
2	15 min	1 : 1	1 : 5
3	30 min	1 : 3	1 : 3
4	90 min	1 : 4	1 : 3
5	150 min	1 : 2	1 : 2

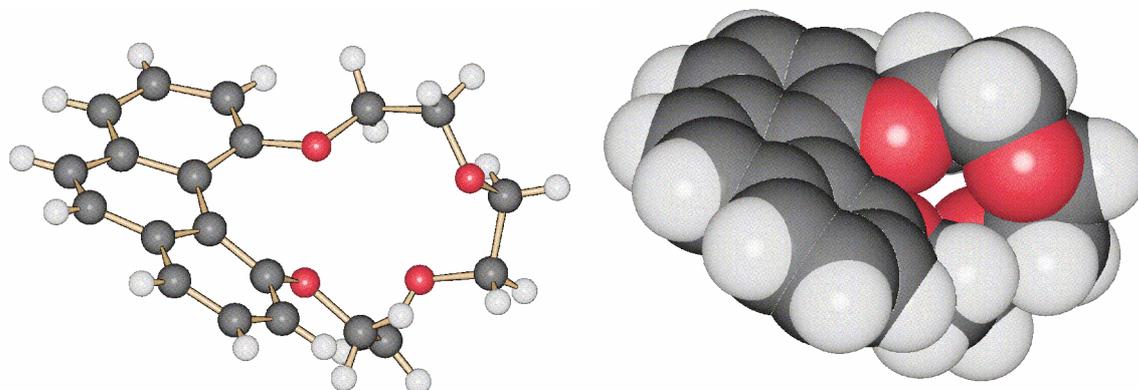


**Abbildung 24.** Zeitliche Entwicklung der *E/Z*-Isomerisierung von **115** unter der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 300 nm (bzw. 254 nm nach 90 min); ausgehend vom *E*-Isomer **115a** (oben) und vom *Z*-Isomer **115b** (unten).

<sup>cc</sup> In gewissen Anteilen konnte auch Cyclisierungs- und Zersetzungsprodukte beobachtet werden.

Anhand dieser Ergebnisse konnte davon ausgegangen werden, dass die Cyclisierung zum Phenanthrengerüst unter den Photocyclisierungsbedingungen unabhängig vom eingesetzten Regioisomer gelingen sollte. Tatsächlich gelang die Umsetzung der Stilbenkronenether **115a** und **115b** zum Phenanthren **42** mit beiden Isomeren in isolierten Ausbeuten von 51-57 %. Hierbei ist anzumerken, dass immer auch das äußerst schwierig abtrennbare Regioisomer **116** entstand und aus diesem Grund auch bei mehrfacher chromatographischer Aufreinigung ein gewisser Verlust an Produkt durch Mischfraktionbildung nicht vermieden werden konnte.

Von der Verbindung **42** konnte ebenfalls eine Röntgenstruktur erhalten werden (Abbildung 25), die verdeutlicht, dass in Anbetracht der van-der-Waals-Radien (nach Bondi<sup>[309]</sup>) der Durchmesser der Kronenethereinheit von **42** für Einschlusskomplexe mit z.B. Lithiumionen wahrscheinlich nicht groß genug ist.



**Abbildung 25.** Röntgenstruktur des Phenanthrenkronenethers **42**; als Kugel-Stab-Modell (links) und der raumfüllenden Darstellung mit den van-der-Waals-Radien (rechts).

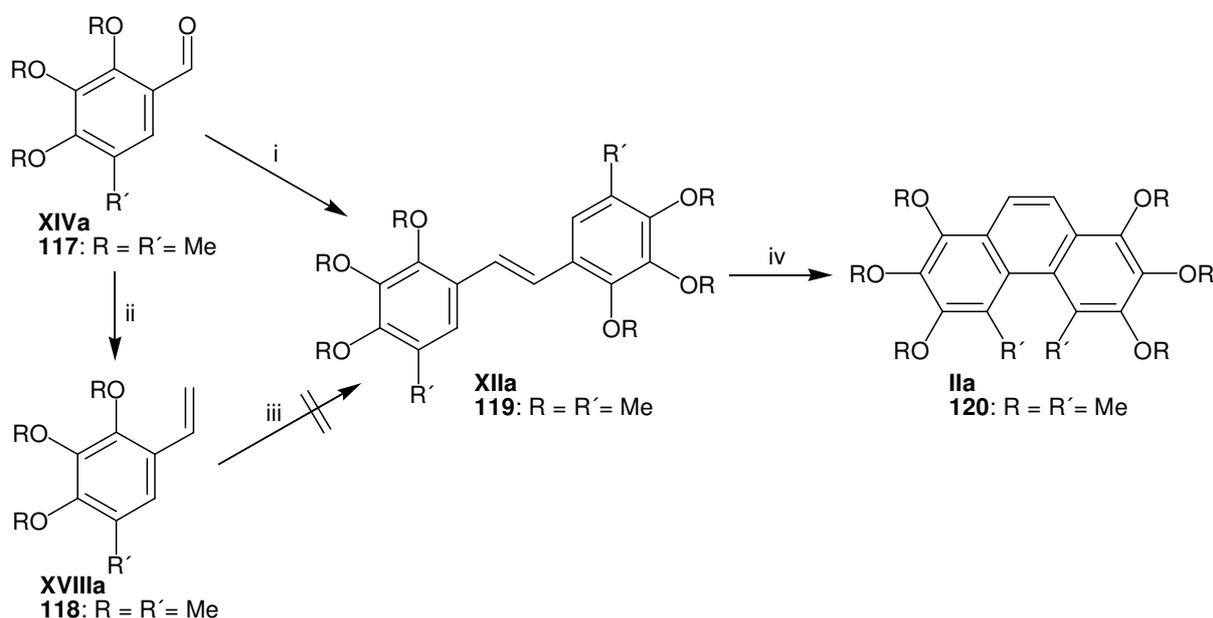
Deshalb wurden erste Versuche mit längeren Oligoethylenglykolketten unternommen. Bis zum Zeitpunkt des Abschlusses dieser Arbeit konnte der tetraethylenglykolverbrückte Dialdehyd **114b** synthetisiert und charakterisiert werden. Für längere Brücken ist bei dem Cyclisierungsschritt zum Phenanthren jedoch ein höherer Anteil der regioisomeren Verbindungen (wie **116**) zu erwarten.<sup>[203]</sup>

Auch Verbindungen wie **116** sind sehr interessant, da sie bemerkenswerte Eigenschaften aufweisen. Zum Beispiel weist das Proton an der 4-Position von **116**, eine ungewöhnlich große Tieffeldverschiebung von 9.5 ppm auf. Dies könnte auf eine H-O-C-Kopplung aufgrund einer Wasserstoffbrücke zwischen dem *Bay*-Proton und einer Ethylenoxieinheit des Kronenetherhenkels hinweisen. NMR-Experimente mittels spezieller Pulsfolgen zur Klärung dieses Sachverhalts werden zu diesem Zeitpunkt noch ausgearbeitet.

#### 4.1.6.6. Photocyclisierung hochsubstituierter Stilbenderivate

Nach den vorliegenden durchweg positiven Ergebnissen und gestützt auf Anwendungen der oxidativen Photocyclisierung von Stilbenderivaten für die Synthese hochsubstituierter, sterisch gehinderter Derivate<sup>[39, 56]</sup> und Naturstoffanaloga<sup>[53]</sup> in der Literatur, schien die Methode auch für den Aufbau von *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten mit zusätzlichen Substituenten im Peripheriebereich vom Typ **II** geeignet zu sein. Insbesondere da Stilbenderivate wie **119**, die als Synthesevorläufer dienen würden, nur eine „freie“ Position für den Ringschluss aufweisen.

Hier ist anzumerken, dass bei Systemen, die einen *ortho*-Substituenten tragen, die Gefahr der ipso-Substitution besteht, d.h. die Cyclisierung kann nicht nur unter H<sub>2</sub>-Abspaltung, sondern auch unter Methan-<sup>[310]</sup> oder Methanoleleminierung<sup>[311]</sup> erfolgen. Trotzdem schien aufgrund der Ergebnisse von *Fritsch*<sup>[56]</sup> die Synthese des Stilbens **119** und die anschließende oxidative Photocyclisierung in Anwesenheit von Iod eine viel versprechende Taktik. Insbesondere, da der benötigte Aldehyd **117** aus einer anderen Syntheseroute (siehe Kap. 4.1.7) zur Verfügung stand und somit das Stilben **119** in einer Stufe zu erhalten sein sollte.



**Schema 52.** Synthese *Bay*-substituierter Phenanthrenderivate des Typs **IIa** durch oxidative Photocyclisierung von hochsubstituierten Stilbenderivaten **XIIa**; Reagenzien und Reaktionsbedingungen (für R = R' = Me): (i) Zn, TiCl<sub>4</sub>, THF, Rückfluß, 2 h, dann RT, 12 h, 12 %; (ii) MePh<sub>2</sub>P<sup>+</sup>Br<sup>-</sup>, *t*-BuOK, Et<sub>2</sub>O, 0 °C → RT, 30 min, 19 %; (iii) Grubbs II, DCM, Rückfluss, 2,5 h, 0 % (iv) I<sub>2</sub>, Propylenoxid, Toluol, hv (300 nm), RT, 6 d, ~ 35 % Produktanteil im Rohprodukt (GC/MS).

Das hochsubstituierte Stilbenderivat **119** konnte auch tatsächlich in 12 % Ausbeute durch *McMurry*-Olefinierung direkt aus dem Aldehyd **117** erhalten werden.

In Erwartung besserer Ausbeuten wurde eine alternative Route zum Stilben **119** untersucht. Doch die *Wittig*-Olefinierung zur Verbindung **118** lief nur mit geringer Ausbeute und die anschließende Metathese unter Literaturbedingungen<sup>[205]</sup> ganz ohne Produktbildung ab.

Wie erwartet, gelang die abschließende Photocyclisierung unter den im Verlauf dieser Arbeit etablierten Bedingungen (Kap. 4.1.6). Doch das nach GC-MS zu ca. 35 % erhaltene Produkt **120** konnte unter keiner der getesteten Bedingungen vom, noch im Rohprodukt enthaltenen, Edukt **119** und dem, unter den Reaktionsbedingungen entstandenen, *Z*-**119** abgetrennt werden. Jedoch konnte das Produkt per <sup>1</sup>H-NMR in einer mittels HPLC an Produkt angereicherten Fraktion identifiziert werden. Auch der Versuch die Reaktion unter verbesserten Schutzgasbedingungen zu höherem Umsatz zu führen indem z.B. Argon kontinuierlich durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde,<sup>dd</sup> gelang nicht. Stattdessen setzte nach Erreichen eines gewissen Produktanteils (~ 40 %) immer vollständige Zersetzung ein. Auch wenn diese Synthesesequenz nicht so erfolgreich wie erhofft war, konnte doch die Existenz des Produktes **120** das erste Mal aufgezeigt werden. Zusätzlich war es im Verlauf dieser Arbeit möglich, gekrönt war, die Verbindung **120** auf einem anderen Wege herzustellen. Dies wird im folgenden Kapitel ausführlich diskutiert.

#### 4.1.7. Synthese helikal-chiraler Phenanthrenderivate mit einem differenzierten *Bay*- und Peripheriebereich

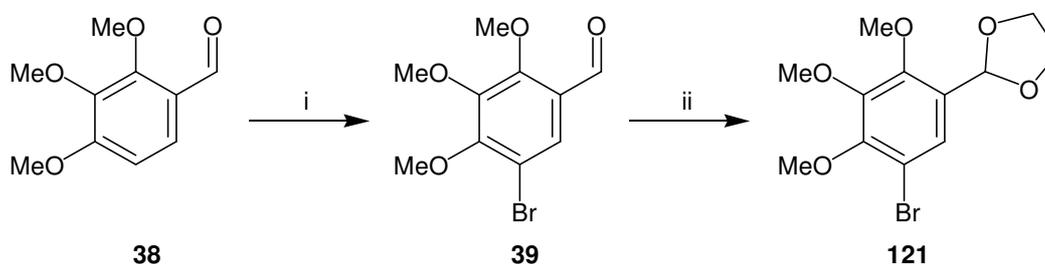
Nach den Erfahrungen mit den hochsubstituierten Systemen unter photochemischen Bedingungen und den damit verbundenen Problemen der Isolierung, schien es angebracht eine andere Synthesestrategie zu verfolgen. Dafür schien der Aufbau des Phenanthrengerüsts über Biphenylintermediate und anschließende Cyclisierung reaktiver Dicarbenzwischenstufen am vielversprechendsten. Diese Methode hat bei der Synthese ähnlicher Systeme<sup>[5, 51, 156]</sup> bereits Anwendung gefunden, die allerdings keinen differenzierten Peripherie- und *Bay*-Bereich aufwiesen, wie die in dieser Arbeit anvisierten Strukturen. Um einen Zugang zu solchen Systemen zu eröffnen, musste zuerst eine Synthesestrategie für hochsubstituierte Benzolderivate des Typs **XIII** (wie **120**; Schema 55) entwickelt werden. Hierbei war zu beachten, dass folgende Punkte von den Verbindungen **XIII** erfüllt werden:

---

<sup>dd</sup> Da Propylenoxid im Argonstrom mitgerissen würde, wurde stattdessen Oktenoxid verwendet.

- Die für die Biphenylkupplung benötigte funktionelle Gruppe (X) muß vorhanden sein.
- Sie sollen den variabel einzuführenden, späteren *Bay*-Substituenten aufweisen.
- Die Peripheriesubstituenten R<sup>1-3</sup> müssen vorhanden und (am Ende der Sequenz) unkompliziert weiter derivatisierbar sein.

Folgend den in der eigenen Arbeitsgruppe erarbeiteten Ergebnissen<sup>[312]</sup> zur Synthese von 2-Iod-4,5,6-trimethoxy-3-methylbenzaldehyd (**125**), wurde dieses in einer siebenstufigen Sequenz, aus dem kommerziell erhältlichen 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd (**38**), hergestellt (Schemata 53 - 55). Die bekannten Ausbeuten<sup>[312]</sup> konnten reproduziert und teilweise noch verbessert werden.

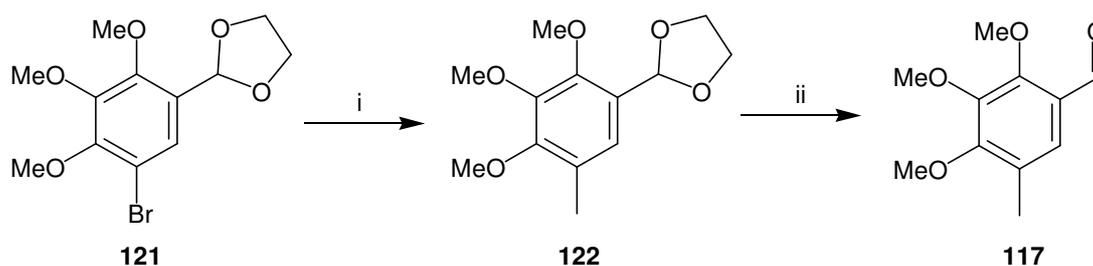


**Schema 53.** Synthese des Acetals **121**, einem idealen Intermediat für die folgende Transformation der 5-Position in die gewünschten späteren *Bay*-Gruppen. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) Br<sub>2</sub>, NaAc, AcOH, RT, 12 h, 79 % (Lit.: 67 %<sup>[224]</sup> bzw. 81 %<sup>[312]</sup>); (ii) Ethan-1,2-diol, *p*-TSOH, CHCl<sub>3</sub>, Molsieb 4 Å, Rückfluß, 12 h, 93 % (Lit.<sup>[312]</sup>: 92 %).

Die Synthesesequenz (Schema 53) beginnt mit der literaturbekannten Bromierung<sup>[224]</sup> von 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyd (**38**) in Essigsäure, wobei das Produkt **39** in einer Ausbeute von 79 % (Lit.: 67 %<sup>[224]</sup> bzw. 81 %<sup>[312]</sup>) erhalten wurde. Anschließende Schützung führte zum Acetal **121** in sehr guter Ausbeute von 93 %. Bei einer Wiederholung der Reaktionsfolge zeigte sich, dass eine Aufreinigung nach der ersten Stufe nicht nötig war. Eine Verwendung des Bromierungsrohproduktes für die Schützung und eine anschließende chromatographische Aufreinigung führte zu äquivalenten Ausbeuten (84 % über beide Stufen).

Das Acetal **121** bildet die ideale Zwischenstufe für die Einführung der zukünftigen *Bay*-Substituenten, da die Bromfunktionalität an der 5-Position, welche die spätere *Bay*-Position darstellt, durch Brom/Lithium-Austausch und Abfangen mit einem Elektrophil oder durch Übergangsmetall-katalysierte Substitutionsreaktionen nahezu beliebig variiert werden kann. Dies entspricht dem diversitätsorientierten Konzept dieser Arbeit. Die Einführung einer Auswahl von diversen funktionellen Gruppen mittels einer Auswahl verschiedener Synthesemethoden wird Inhalt eines späteren Kapitels sein (siehe Kap. 4.1.7.1).<sup>[313, 314]</sup>

Aus Gründen der einfachen Handhabung, Charakterisierung und relativ hohen Stabilität unter den geplanten Bedingungen, wurde die exemplarische Durchführung der Sequenz jedoch zuerst mit dem 5-Methylderivat **117** angestrebt.<sup>ee</sup> Und, wie auch von *Raschczok* beschrieben,<sup>[312]</sup> konnte das 5-Methylacetal **122** durch Umsetzen mit *n*-Butyllithium und Dimethylsulfat unter *in situ-querch*-Bedingungen<sup>[315]</sup> in einer sehr guten Ausbeute von 93 % erhalten werden. Die Freisetzung des Benzaldehyds **117** gelang unter salzsauren Bedingungen mit einer Ausbeute von 86 %.



**Schema 54.** Einführung einer Methylgruppe als spätere *Bay*-Funktionalität unter *in situ-querch*-Bedingungen<sup>[315]</sup> und anschließende Freisetzung des Aldehyds **117**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) *in situ querch*: Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *n*BuLi, THF, -78 °C, 45 min, 93 % (Lit.<sup>[312]</sup>: 98 %); (ii) 2M HCl, CHCl<sub>3</sub>, RT, 12h, 86 % (Lit.<sup>[312]</sup>: 99 %);

Die nächste Stufe der Sequenz bestand in der Synthese des Biphenylvorläufers **XIII**. Für die Einführung der benötigten Halogenfunktion in der letzten „freien“ Position des Benzaldehyds **117** wurde eine Sequenz aus Nitrierung, Reduktion und abschließende *Sandmeyer*-Reaktion angestrebt.

Die Nitrierung von **117** mit einer Mischung aus SnCl<sub>4</sub> und rauchender Salpetersäure ergab das gewünschte Produkt **123** in bis zu 72 %. Doch da diese Nitrierungsmethode nicht immer gleich bleibend gute Ausbeuten lieferte,<sup>ff</sup> wurde eine einfachere und schnellere Alternative gesucht:

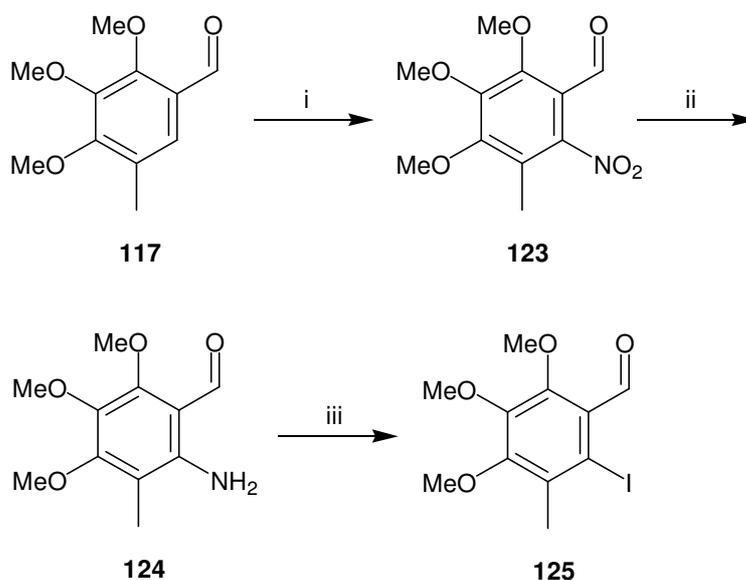
Durch Umsetzung des Benzaldehyds **117** in einer Suspension von Kieselgel in Dichlormethan mit konzentrierter Salpetersäure konnte nach nur 30 min Rühren bei Raumtemperatur und anschließender Filtration direkt das Rohprodukt erhalten werden. Aus diesem konnte dann mittels chromatographischer Aufreinigung das Produkt in einer Ausbeute von 52 % gewonnen werden. Diese Methode erreicht zwar nicht ganz die Ausbeuten der SnCl<sub>4</sub>-vermittelten Nitrierung, weist aber dennoch einige Vorteile auf. Bei einem mäßigem Ausbeuteverlust (~ 20 %) konnte auf diese Weise Zeit gespart, die Nutzung der unangenehm zu handhabenden und instabilen

<sup>ee</sup> Hier ist anzumerken, dass die Verbindung **117** bereits früher mit geringerer Ausbeute und mittels einer nicht variablen Sequenz, die jedoch nicht in das Konzept dieser Arbeit passt, hergestellt wurde.<sup>[313,314]</sup>

<sup>ff</sup> Sofort nachdem Mischen der beiden Komponenten (SnCl<sub>4</sub> und HNO<sub>3</sub>) konnten Zersetzungserscheinungen beobachtet werden.

Mischung aus  $\text{SnCl}_4$  und 100%iger Salpetersäure umgangen und auf kostengünstigere Reagenzien zurückgegriffen werden.

Die Reduktion der Nitroverbindung **123** zum Amin **124** konnte unter Verwendung von Eisenpulver in einem Gemisch aus Ethanol, Essigsäure und Wasser (2 : 2 : 1, v / v) mit einer isolierten Ausbeute von 84 % (Lit.<sup>[312]</sup>: 52 %) durchgeführt werden. Auch die anschließende Diazotierung und Iodierung gelangen in Anlehnung an die im eigenen Arbeitskreis etablierten Bedingungen<sup>[312]</sup> und ergaben das Produkt **125** in 68 % Ausbeute.



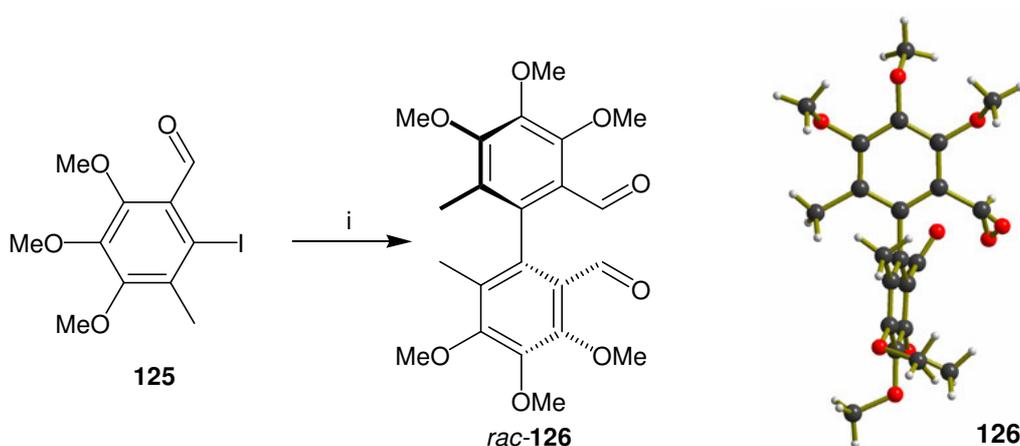
**Schema 55.** Reaktionssequenz zur Einführung der Halogenfunktionalität in der letzten „freien“ Position des Benzolringes, die zur Ausbildung der späteren Biphenylbindung dienen soll. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i)  $\text{HNO}_3$  (100 %),  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-70^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 1 h, 72 % (Lit.<sup>[312]</sup>: 87 %); (ii) Fe, kat. HCl, EtOH / HOAc /  $\text{H}_2\text{O}$  (2 : 2 : 1, v / v), Rückfluß, 35 min, 84 % (Lit.<sup>[312]</sup>: 52 %); (iii)  $\text{NaNO}_2$ , 6M HCl,  $0^\circ\text{C}$ , dann KI,  $\text{H}_2\text{O}$ , RT, 12 h, 68 % (Lit.<sup>[312]</sup>: 63 %).

Die so erhaltene Iodkomponente **125** eröffnete nun den Zugang zu den anvisierten Biphenylsystemen, wobei aus Gründen der Einfachheit zunächst eine Homokupplung zum symmetrischen Biphenyl **126** angestrebt wurde. Als Kupplungsreaktion wurde die *Ullmann*-Kupplung gewählt. Diese lieferte auch wie geplant den racemischen Dialdehyd *rac*-**126** in einer sehr guter Ausbeute von 93 % (Schema 56).

Im Hinblick auf die Synthese unsymmetrisch substituierter Derivate wurde auch versucht, das Biphenyl **126** durch *Suzuki-Miyaura*-Kreuzkupplung des Iodids **125** mit der entsprechenden Borverbindung herzustellen. Doch dies konnte mit dem 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)-3,4,5-trimethoxy-6-methylphenylboronsäureisopropylester weder unter Standardbedingungen<sup>99,[312]</sup> noch unter Glorius-Bedingungen<sup>[316-318]</sup> mit

<sup>99</sup> =  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{NaCO}_3$ , Toluol,  $80^\circ\text{C}$ .

(Pd(IBox7)Cl)<sub>2</sub> realisiert werden. Die entsprechende 2-(1,3-Dioxolan-2-yl)-3,4,5-trimethoxy-6-methylphenyl- und 2-Formyl-3,4,5-trimethoxy-6-methylphenylboronsäuren waren aus dem Iodid **125** nicht zugänglich.

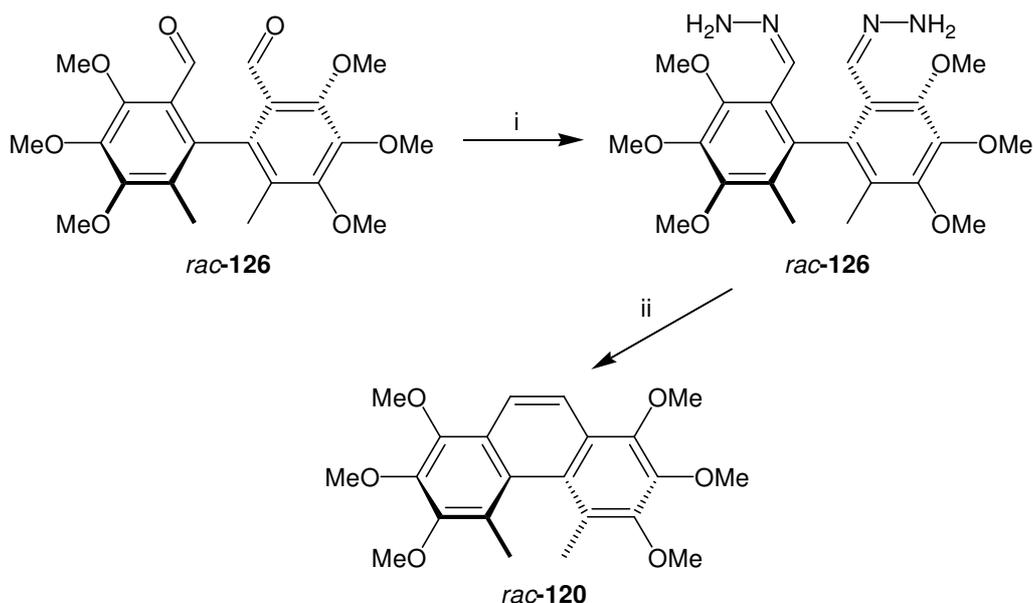


**Schema 56.** Links: Synthese des symmetrischen Dialdehyds **126** aus dem Iodid **125** mittels *Ullmann*-Kupplung; rechts: Röntgenkristallstruktur von **126**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) Cu, DMF, Rückfluß, 16h, 93 %.

Die Struktur von **126** konnte durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt werden. In dieser Röntgenstruktur<sup>hh</sup> (Schema 56) ist die Verdrillung der beiden aromatischen Ringe sehr gut zu erkennen. Sie beträgt 79°. Infolge dessen ist die Verbindung **126** nicht nur als Intermediat zur Aufbau von hochsubstituierten Phenanthrenderivaten, sondern auch für die Synthese von axial-chiralen Liganden von großem Interesse. Auch die Resolution der beiden Enantiomere sollte auf dieser Stufe oder bei Derivaten der Verbindung **126** z.B. mittels chiraler HPLC möglich sein. Dies wäre wichtig im Hinblick auf Ligandendesign oder zur Synthese von enantiomerenreinen Phenanthrenderivaten des Typ **II**.

Um die Gangbarkeit der Synthese von octasubstituierten Phenanthrenderivaten des Typs **II** zu überprüfen, wurde zuerst das racemische Gemisch von **126** weiter eingesetzt. Dabei wurde, in Anlehnung an eine literaturbekannte Ringschlussvariante,<sup>[51, 197]</sup> der Dialdehyd **126** in das Bishydrazon **127** überführt und das erhaltene Rohprodukt wurde anschließend ohne weitere Aufreinigung mit einer Mischung von Kupfer(I)chlorid in Pyridin in Anwesenheit von elementarem Sauerstoff cyclisiert. Auf diese Weise konnte das octasubstituierte Phenanthren **120** in einer für ein sterisch so anspruchsvolles System sehr guten Ausbeute von 32 % über beide Stufen isoliert werden.

<sup>hh</sup> Eines der Carbonylsauerstoffatome ist fehlgeordnet. Der Anteil der beiden abgebildeten Sauerstoffe (1B, 1C) beträgt jeweils 0.5.

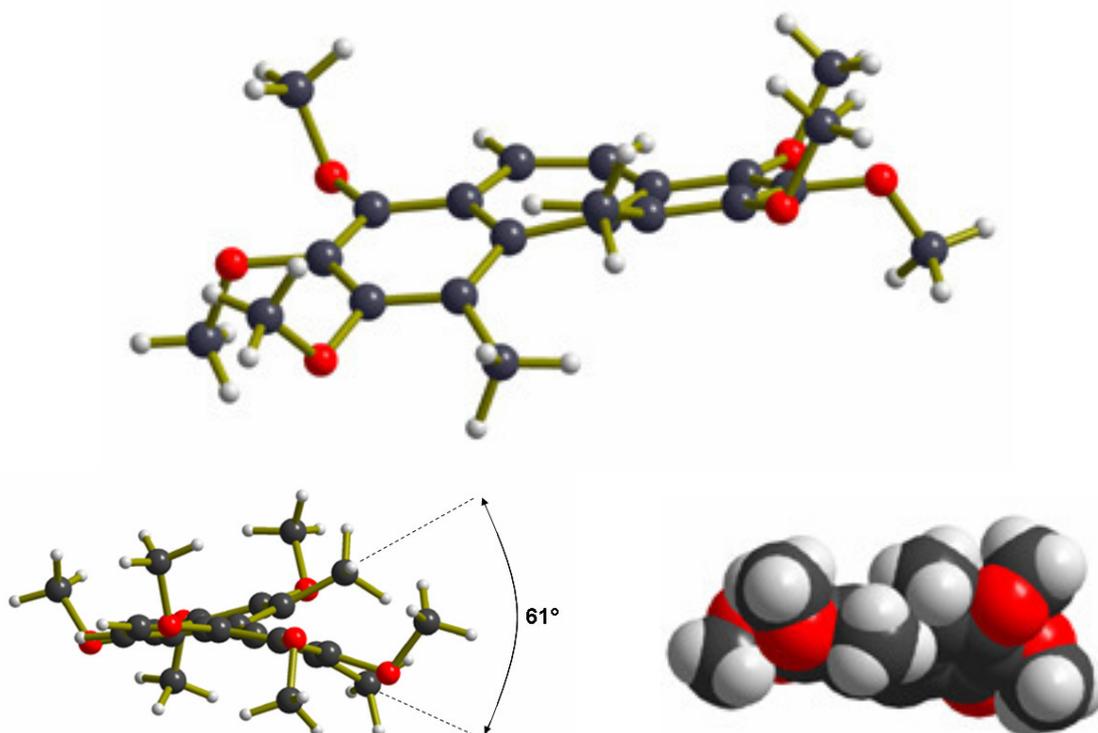


**Schema 57.** Ringschlusssequenz zum Aufbau des Phenanthrengerüsts von *rac*-**120**; die Reaktionfolge geht aus von der Transformation des Dialdehyds **126** in das Bishydraron **127** und direkt anschließende reduktive Cyclisierung zum Phenanthren **120**. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i)  $\text{H}_2\text{NNH}_2$ , Isopropanol, RT, 1.5 h; (ii)  $\text{CuCl}$  / Pyridin /  $\text{O}_2$ , RT, 2 h, 32 % über 2 Stufen.

Die Struktur von **120** konnte mittels einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 26). Wie erwartet, weist das Phenanthrengerüst in der vorliegenden Röntgenstruktur eine deutliche Verdrillung auf ( $31.4 (6)^\circ$ , C5-C4a-C4b-C4) auf und die beiden äußeren aromatischen Ringebenen sind  $26.3 (2)^\circ$  gegeneinander gekippt. Die beiden Methylgruppen in der *Bay* besitzen einen Öffnungswinkel von  $61.0 (1)^\circ$  (zur Verdeutlichung siehe Abb. 26 unten links), einen (unechten) Diederwinkel (C15-C5-C4-C14) von  $67.32 (27)^\circ$  und ihr Abstand ist mit  $3 \text{ \AA}$  25% kleiner als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien (nach *Bondi*<sup>[309]</sup>).<sup>[319, 320]</sup> Zusätzlich ist im Kalottenmodell zu erkennen, dass die Entfernung der Kohlenstoffe der *Bay*-Methylgruppen zu den *ortho*-Sauerstoffen der Methoxygruppen kleiner ist als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien (nach *Bondi*<sup>[309]</sup>) und somit eine sterische Interaktion vorliegt. Dies bekräftigt den Einfluß benachbarter Gruppen auf die Stärke der Verdrillung des polyaromatischen Rückrades, den „buttressing“-Effekt.

Besonders bemerkenswert ist, dass obwohl der untersuchte Kristall aus einer racemischen Synthese (Schema 57) stammt, er nur ein Enantiomer enthält.<sup>ii</sup> Aufgrund der Abwesenheit von Schweratomen konnte jedoch die absolute Konfiguration nicht bestimmt werden.

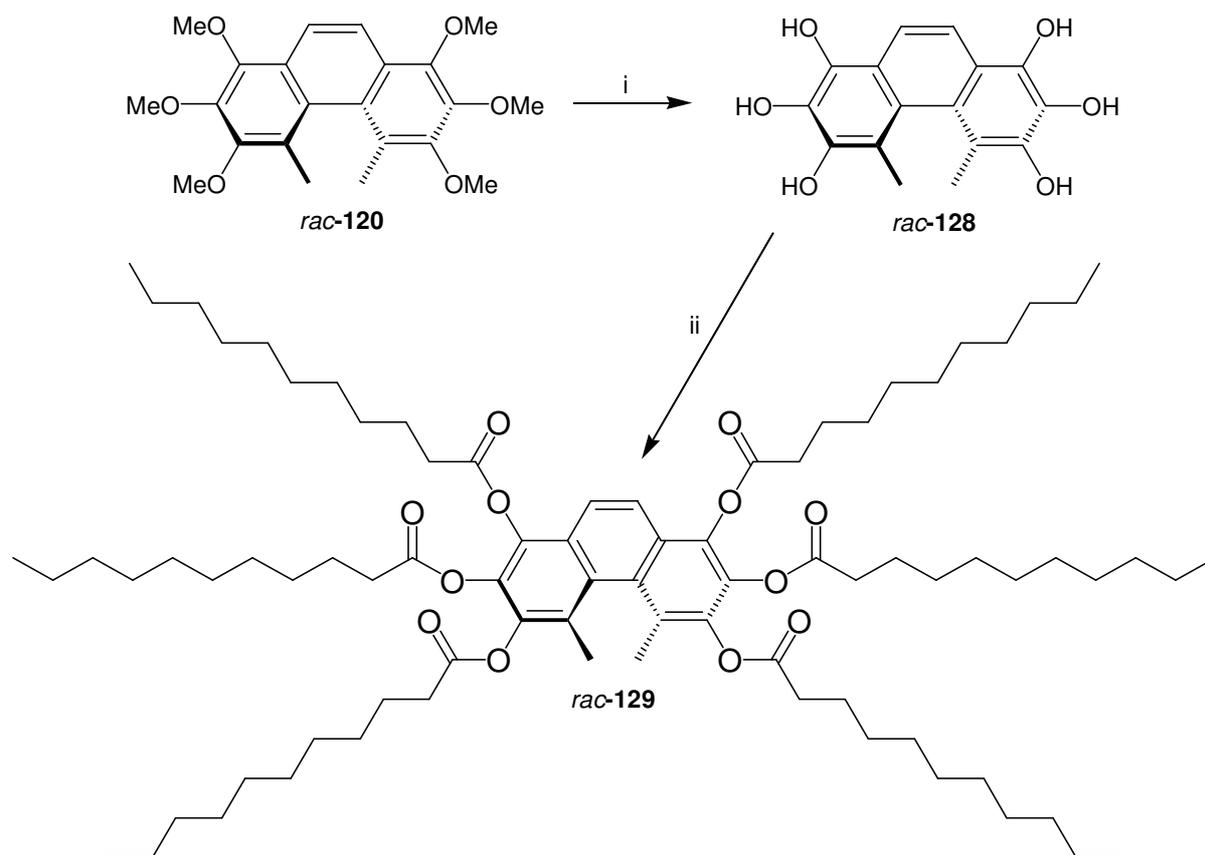
<sup>ii</sup> Dieses Phänomen wurde ebenfalls für das Phenanthren-4,5-diol (**18**) beobachtet (Kap. 4.1.6.1).



**Abbildung 26.** Röntgenstruktur des octasubstituierten Phenanthrenderivats **120**; Frontansicht mit thermischen Schwingungsellipsoiden (oben), Seitenansicht im Kugelstabmodell (unten links) und Kalottenmodell (unten rechts).

Die Dimethylverbindung **120** stellt das erste bekannte Beispiel eines Phenanthrenderivates des Typs **II** dar. Sie ist hochsubstituiert und verfügt über einen definierten *Bay*- (methylsubstituiert) und Peripheriebereich (methoxysubstituiert). Wie bereits erwähnt weist **120** die gewünschte Verdrillung des aromatischen Gerüsts auf und ist somit chiral. DFT Rechnungen<sup>[257]</sup> (B3LYP/6-311G(d)) deuten darauf hin, dass die Verbindung, wie gewünscht, bei Raumtemperatur inversionsstabil ist.

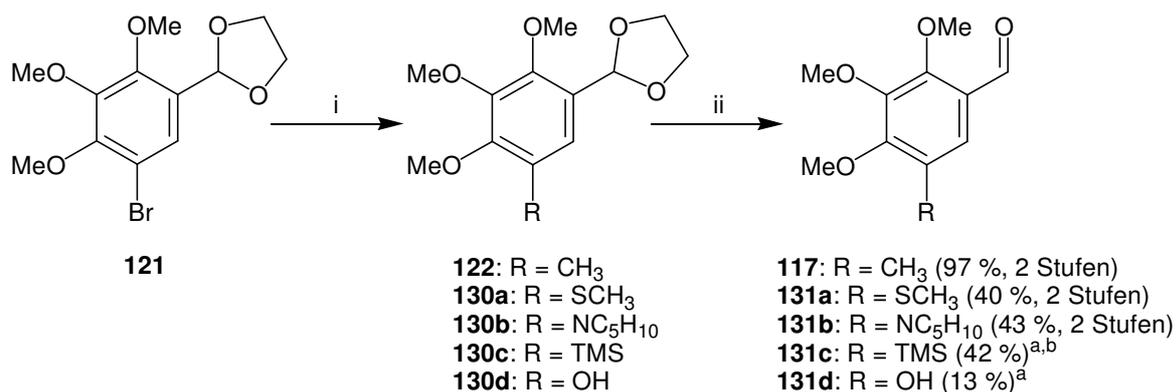
Die letzte Problemstellung, die sich aus der erfolgreichen Synthese von **120** ergab, bestand in der weiteren Funktionalisierung der Peripheriesubstituenten. Um eventuell Selbstorganisation z.B. in Form von Flüssigkristallinität zu induzieren sollten lange Alkylketten eingeführt werden (siehe auch Kap. 2.2.4). Hierfür wurden zuerst die Methylether gespalten und das Hexaol **128** erhalten. Dieses wurde dann ohne weiter Aufreinigung in Anwesenheit von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und *N,N*-Dimethylaminopyridin (DMAP) mit einer Ausbeute von 12 % in den Hexaundecansäureester **129** überführt. Erste polmikroskopische Untersuchungen zu flüssigkristallinen Verhalten ergaben eine Glas temperatur von  $-55^{\circ}$ , zeigten aber keine Doppelbrechung oberhalb dieser Temperatur, die auf mesogenes Verhalten hindeuten würde.



**Schema 58.** Synthese des Hexaesters **129**; die Sequenz besteht aus Freisetzung des Hexaols **128** und anschließende sechsfache Veresterung mit Undecansäure. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i)  $\text{BBr}_3$ , DCM, RT, 60 h; (ii) Undecansäure, DCC, DMAP, DCM, RT, 60 h, 12 % über 2 Stufen.

#### 4.1.7.1. Variable Einführung späterer *Bay*-Substituenten

Nachdem die in Kap. 4.1.7 beschriebene Synthese der Verbindung **120** gezeigt hat, dass ein prinzipieller Zugang zu *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten mit zusätzlichen funktionellen Gruppen in der Peripherie existiert, sollte als nächstes demonstriert werden, dass die *Bay*-Substituenten variabel einführbar sind. Dafür schien, wie schon in Kap. 4.1.7 erwähnt, das Acetal **121** eine vielseitige Ausgangsverbindung zu sein. Grundsätzlich sollte es möglich sein, die Bromfunktionalität von **121**, durch übergangsmetallkatalysierte Reaktionen wie z.B. die *Suzuki*-, die *Stille*-Reaktion und die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung oder einen Brom/Lithium-Austausch und anschließender Umsetzung mit geeigneten Elektrophilen (siehe Kap. 4.1.7 oder Referenz<sup>[312]</sup>), zu modifizieren.



**Schema 59.** Einführung des späteren *Bay*-Substituenten. Reagenzien und Reaktionsbedingungen: (i) **122:** *in situ-quick*: Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *n*-BuLi, THF, -78 °C, 45 min; **130a:** Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub>, *n*BuLi, THF, -70 °C → RT, 18h; **130b:** Piperidin, NaOtBu, Pd(dba)<sub>3</sub>, BINAP, Toluol, 130 °C, 4h; **131c:** TMSCl, *n*-BuLi, THF, -50 °C → RT, 18h; **131d:** O<sub>2</sub>, *n*-BuLi, Benzol, 0 °C → RT, 1h; (ii) **117, 130a-b:** 2M HCl, CHCl<sub>3</sub>, RT, 12h; (a) der zusätzliche Entschützungsschritt *ii* war nicht notwendig, da die Spaltung des Acetals unter den Reaktionsbedingungen erfolgte (b) zusätzlich konnten Spuren des Acetal **130c** in den GC-MS-Spektren des Rohproduktes detektiert werden.

Da in unserer Gruppe einige Erfahrung mit der Lithierung des Acetals **121** und anschließende Abfangen mit Methylelektrophilen unter Standard- und *in situ-quick*-Bedingungen gesammelt werden konnte und für diese Art der Transformation eine Reihe von Elektrophilen genutzt werden können, was dem Diversitätsanspruch dieser Synthesesequenz entspricht, lag es Nahe, sich zuerst dieser Reaktion zu widmen.

Wie erwartet, war es möglich eine Reihe von Elektrophilen erfolgreich einzusetzen. Zwar konnten die exzellenten Ergebnisse, die mit Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>jj</sup> oder MeI<sup>[312]</sup> erhalten wurden, nicht erreicht werden, aber mit Chlortrimethylsilan und Dimethyldisulfid wurden mäßige Ausbeuten erhalten. Sogar elementarer Sauerstoff konnte als Elektrophil zur Synthese des entsprechenden Phenolderivats **131d** verwendet werden, wenn auch mit geringer Ausbeute. Die anschließende Freisetzung der Aldehyde **117**, **131a-b** verlief in allen Fällen glatt und erfolgte im Falle des Trimethylsilyl- **130c** und Phenolderivats **130d** sogar schon unter den Reaktionsbedingungen der Einführung des Elektrophils.

Der Austausch der Bromfunktionalität durch direkte und übergangsmetallvermittelte Substitutionsreaktionen wurde ebenfalls untersucht. Hierbei wurde sich auf die aromatische Aminierung konzentriert, da die Einführung von Amingruppen als spätere *Bay*-Substituenten zu helikal-chiralen Diaminderivaten führen würde, die von Interesse im Bezug auf Nutzung als Liganden wären.

<sup>jj</sup> Siehe Kap. 4.7.1.

Erste Versuche der direkten Einführung eines Piperidinrestes an der 5-Position von **121** unter Mikrowellen-Bedingungen<sup>[321]</sup> führte zu komplexen Produktgemischen. Aufgrund der, anhand ihrer Massenspektren, identifizierten Produkte und der Röntgenstruktur eines der isolierten Produkte (*iso-130b*; Abb. 27) liegt der Schluß nahe, dass der Grund dafür Arinintermediate sind, die im Verlauf der Reaktion entstehen. Solche Intermediate wurden auch von *Tu et al.* postuliert.<sup>[321]</sup> Diese können anscheinend nicht nur durch die Eliminierung von Bromwasserstoff, sondern auch durch Abspaltung von MeOBr gebildet werden und jeweils stereounspezifisch das Amin aufnehmen.



**Abbildung 27.** Röntgenstruktur des Acetals *iso-130b*, das aus der Reaktion von **121** mit Piperidin unter Mikrowellenbedingungen<sup>[321]</sup> erhalten wurde; die Regiochemie des Produktes *iso-131b* deutet stark auf eine Arinzwischenstufe während der Reaktion hin.

Auch das von *Basu* für die *Buchwald-Hartwig*-Aminierung beschriebenen Kaliumfluorid/Aluminiumoxid-System,<sup>[322]</sup> welches zuvor nach einer Methode von *Chhibber*<sup>[323]</sup> hergestellt wurde, führte nur zu komplexen Produktgemischen. In beiden Fällen konnte das Produkt **130b** nur in geringen Anteilen im Rohprodukt anhand seines Fragmentierungsmusters nachgewiesen werden.

Erst unter der Verwendung eines Palladium/BINAP-Systems in Anwesenheit von Natrium-*tert.*-butylat bei erhöhter Temperatur und Druck führten zum gewünschten Produkt **130b** in guter Ausbeute (43 %). Die anschließende Spaltung des Acetals **130b** zum Aldehyd **131b** verlief sogar quantitativ.

Mit den in den letzten Abschnitten dargelegten Einführungen einer Reihe funktioneller Gruppen an der 5-Position von **121** konnte erfolgreich gezeigt werden, dass verschiedene Möglichkeiten spätere *Bay*-Substituenten an dieser Stelle der Synthese einzubringen erfolgreich angewendet werden können. Prinzipiell ist es so also möglich eine große Auswahl von hochsubstituierten *Bay*-Phenanthrenderivaten, mittels der in Kap. 4.7.1 für die Methyl derivative **120** und **129** exemplarisch

aufgezeigten Synthese, aufzubauen. Jedoch ist zu beachten, dass die an dieser Stelle der Synthese eingeführten Gruppen unter den folgenden Bedingungen stabil sein müssen und ihr sterischer Anspruch nicht die spätere Biphenylkupplung bzw. den abschließenden Ringschluß zum Phenanthren beeinträchtigt.

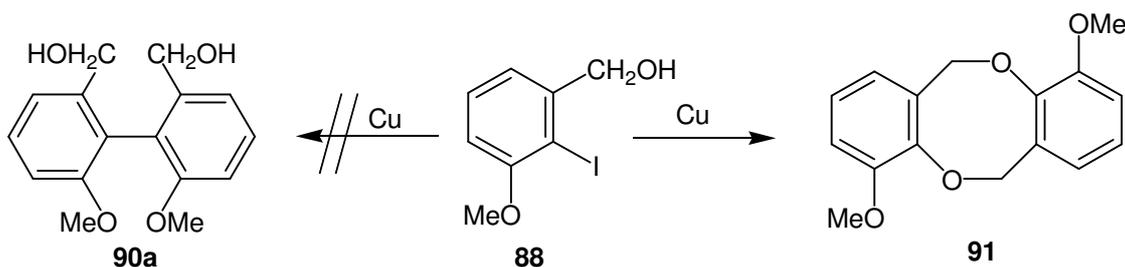
Zusammenfassend konnte also die Flexibilität der Synthesestrategie durch die Einführung einer Reihe von Substituenten auf der Stufe des Acetals **121** aufgezeigt werden. Die Untersuchungen zur Vollendung der in dieser Arbeit entwickelten Sequenz zu hochsubstituierten Phenanthrenderivaten (wie **120** und **129**) mit den in diesem Kapitel diskutierten Verbindungen bleibt Inhalt zukünftiger Arbeiten.

Die in den letzten Abschnitten aufgeführten hochsubstituierten, aromatischen Verbindungen sind interessante Strukturen, z.B. für die Synthese von Naturstoff(derivat)en. Denn, wie bereits erwähnt, stellen vor allem hochoxigenierte Aromaten ein häufig vorkommendes Strukturmotiv in biologisch aktiven Substanzen dar. Ihr Wert ist um so größer, existieren doch, im Gegensatz zu den 3,4,5-Trimethoxyverbindungen, existieren für hoch substituierte 2,3,4-Trimethoxybenzolderivate nicht viele synthetische Zugänge, da sie oft unerwartete Reaktivität, Selektivität und Instabilität aufweisen.<sup>[51, 312]</sup>

## 4.2. Dioxocinderivate

In diesem Teil der vorliegenden Arbeit lag das Hauptinteresse darin zu überprüfen, ob das neu entdeckte Prinzip zum Aufbau des Grundgerüsts von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanen **XXXI** (auch: 6H-12H-Dibenzo[b,f][1,5]dioxocine), die kupfervermittelte Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen **XXXII**, allgemein anwendbar ist. Die Reaktion wurde, beim Versuch 2-Iod-3-methoxybenzylalkohol **88** mittels einer *Ullmann*-Kupplung zum Biphenyl **90a** zu verbinden, entdeckt. Statt des Biphenyls **90a** wurde 1<sup>6</sup>,4<sup>6</sup>-Dimethoxy-2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphan **91** als Hauptprodukt gefunden (Schema 60).

Die Ergebnisse der Untersuchungen der benötigten Reaktionsbedingungen und der allgemeinen Anwendbarkeit der Reaktion auf verschiedene substituierte *ortho*-Iodbenzylalkohole und *ortho*-Iodbenzylamine werden in Kap. 4.2.3 diskutiert. Außerdem werden die Ergebnisse verschiedener Synthesemöglichkeiten der als Edukte für diese Reaktion dienenden *ortho*-Iodbenzylalkohole **XXXII** dargelegt und gegenübergestellt (Kap. 4.2.1).

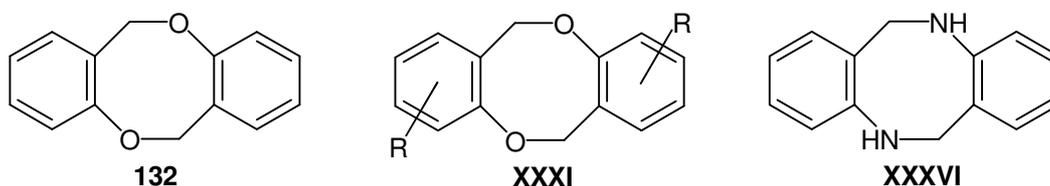


**Schema 60.** Unerwartetes Produkt **91** des Versuches der *Ullmann*-Kupplung von **88** statt des anvisierten Produktes **90a**.

Für die nähere Untersuchung dieser Reaktion gibt es zwei Gründe. Erstens ist dies eine interessante und bisher unbekannte, chemische Transformation und die erste bekannte Methode 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphane ohne Substituenten an der 3- und 6-Position aufzubauen.<sup>kk</sup> Der zweite Grund für das Interesse an 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanderivaten ist ihre potentielle biologische Aktivität. Die einzige bisher bekannte Verbindung mit einer 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanstruktur ist das 6H-12H-Dibenzo[b,f][1,5]dioxocin (**132**) selbst.<sup>kk</sup> Es wurde 1991 von *T. H. Al-Tel* aus den Knollen der Herbstzeitlosen *Colchicum decaisnei* isoliert und seine Struktur aufgeklärt.<sup>[182]</sup> Zudem wurde für die Verbindung **132** eine leicht blutdrucksenkende Wirkung im Tierversuch

<sup>kk</sup> Zur Vollständigkeit ist hier anzumerken, dass *Cram* und *Day* bei der Reaktion eines Arins in DMF eine höher molekulare Substanz in Spuren erhalten haben, für die sie eine polycyclische Struktur postulierten, die einen 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphankern aufweist.<sup>[324]</sup>

beschrieben.<sup>[182]</sup> Zuzolge dieses Resultates, der strukturellen Gleichartigkeit und wahrscheinlich ähnlichen metabolischen Herkunft,<sup>[182]</sup> verglichen mit anderen biologisch aktiven Substanzen (z.B. Coumarine<sup>[325, 326]</sup>), sind z.B. methyl-, methoxy- oder hydroxysubstituierte 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanderivate vielversprechende Kandidaten für biologische Aktivität.



**Schema 61.** Strukturformel des Naturstoffes **132**, allgemeine Struktur der 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanderivate des Typs **XXXI** und Struktur der Azaanaloge **XXXVI**.

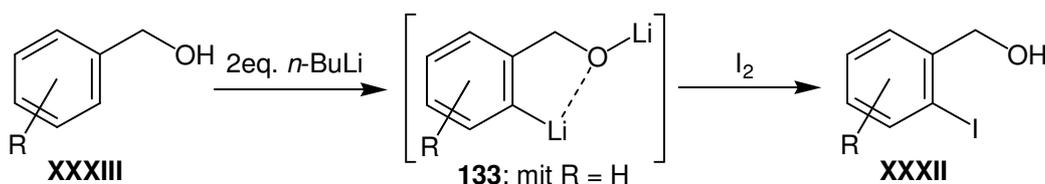
Ein weiterer interessanter Aspekt dieser neuen Transformation wäre die Ausweitung auf die Synthese der Azaanaloge **XXXVI**, den Diazocinen. Diese Substanzklasse ist einerseits interessant in Bezug auf ihre pharmakologische Wirkung, die z.B. ein Dichlorderivat aufweist.<sup>[327]</sup> Andererseits stellen Diazocine einen Zugang zu Analoga der Trögerschen Base<sup>[328]</sup> dar, da sie unter sauren Bedingungen sofort mit Formaldehyd zu Methanodibenzo[b,f][1,5]diazocinen reagieren.<sup>[329]</sup> Strukturanaloga zu Trögerschen Base besitzen interessante chirale Eigenschaften, die nur auf der Anwesenheit zweier stereogener Stickstoffatome beruhen. Diese chirale Natur der Trögerschen Base wurde zuerst entdeckt von Prelog und Wieland durch die Trennung der beiden Enantiomere.<sup>[330]</sup> Basierend auf diesen chiralen Eigenschaften, finden die Träger Base und ihre Analoga Anwendung als chirale Lösungsvermittler,<sup>[145]</sup> synthetische Rezeptoren<sup>[331]</sup> und in der Katalyse.<sup>[332, 333]</sup> Zudem ist der Methanodibenzo[b,f][1,5]diazocin-Grundkörper, durch seine strukturelle Ähnlichkeit mit Systemen wie Salen<sup>[334]</sup> oder DIANAN<sup>[335, 336]</sup> potentiell im Ligandendesign für die asymmetrische Katalyse nutzbar.

#### 4.2.1. Synthese von *ortho*-Iodbenzylalkoholen

Um die allgemeine Anwendbarkeit der neuen kupfervermittelten Kupplung zu beweisen, und um eine größere Anzahl an Dioxocinderivaten für biologische Tests zur Verfügung stellen zu können, sollte die Reaktion auf eine Serie von *ortho*-Iodbenzylalkoholen mit verschiedenen Substitutionsmustern am aromatischen Ring ausgeweitet werden. Zur Synthese der, teils neuen und teils literaturbekannten, 2-Iodbenzylalkohole wurde auf gängige Methoden zurückgegriffen. Außer beim 2-Iod-3-methylbenzylalkohol **148**, der aus der Reduktion von 2-Iod-3-methylbenzoesäure

**146** stammt,<sup>[239]</sup> wurde versucht die *ortho*-Iodbenzylalkohole **XXXII** sowohl durch *ortho*-Lithiierung (Methode **A**) als auch silbertrifluoracetatvermittelte Iodierung (Methode **B**) der jeweiligen Benzylalkohole herzustellen. Die entsprechenden Versuchsvorschriften und analytischen Daten sind im Experimentellen Teil aufgeführt (Kap. 6.11.2). Einige der verwendeten Benzylalkohole des Typs **XXXIII** mussten ebenfalls noch im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden (siehe Exp. Teil; Kap. 6.11.1).

Bei Methode **A** wurden die Benzylalkohole **XXXIII** in Benzol unter Eiskühlung mit zwei Äquivalenten *n*-BuLi zur Dilithiumspezies umgesetzt und mit Iod (in THF gelöst) als Elektrophil abgefangen.<sup>II</sup> In den Fällen in denen diese Methode erfolgreich angewandt werden konnte, führte sie durch die *ortho*-dirigierende Funktion der Benzylalkoholgruppe ausschließlich zum *ortho*-Iodbenzylalkohol **XXXII** (Schema 62).<sup>[232]</sup>



**Schema 62.** Methode **A**: Ortholithiierung von Benzylalkoholen **XXXIII** und Abfangen mit Iod; für das reaktive Intermediat dieser Reaktion wurde von Meyer und Seebach die Struktur **133** postuliert (mit R = H).<sup>[232]</sup>

Bei Methode **B** wurde zu einer Suspension von Silbertrifluoracetat in trockenem Chloroform zuerst der Alkohol **XXXIII** und anschließend tropfenweise eine Iodlösung in  $\text{CHCl}_3$  zugegeben, bis keine Entfärbung mehr zu beobachten war. Nach Entfernen des ausgefallenen Silberiodids durch Filtration wurden die jeweiligen Iodierungsprodukte erhalten. Hierbei wurden nicht immer die gewünschten *ortho*-Iodierungsprodukte **XXXII** erhalten, da es sich um eine klassische elektrophile aromatische Substitution handelt, deren Regioselektivität durch das Substitutionsmuster des Eduktes bestimmt wird.

Außer beim 2,3,4-Trimethoxybenzylalkohol (**139**), der nach Methode **A** kein Produkt und nach Methode **B** das *meta*-Produkt **141** ergab, war es durch mindestens eine der beiden Methoden möglich, eine Reihe von *ortho*-Iodderivaten **XXXII** für die spätere Kupplung zu 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanen **XXXI** zu erhalten. Die unterschiedlichen Regioselektivitäten erlaubten sogar im Fall des 3-

<sup>II</sup> Eine bis jetzt unveröffentlichte Methode aus unserer Arbeitsgruppe; entwickelt von Dr. J. Velder in Anlehnung an Literaturvorschriften.<sup>[232, 234]</sup>

Methoxybenzylalkohols (**87**) zwei verschiedene Kupplungspartner (**88** und **134**) aus dem identischen Startmaterial zu synthetisieren. Die Ergebnisse der Iodierungsreaktionen nach Methode **A** und **B** sind in Tabelle 4 gegenübergestellt.

**Tabelle 4.** Ergebnisse der Iodierung der Benzylalkohole **83**, **130** - **139** nach Methode **A** und **B**.

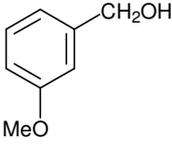
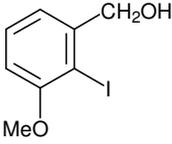
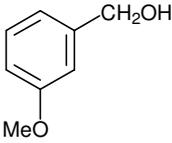
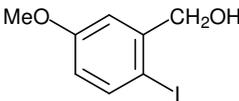
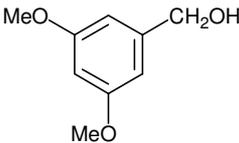
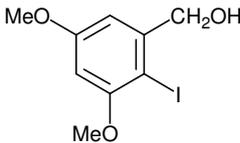
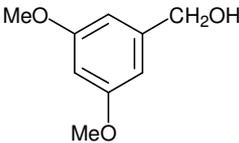
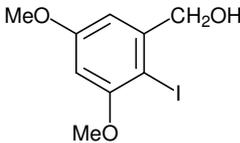
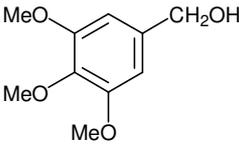
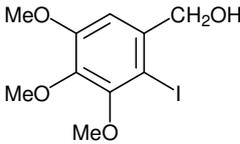
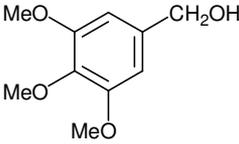
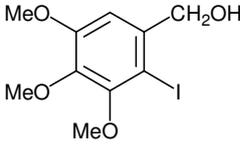
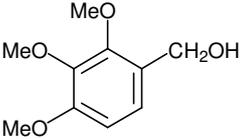
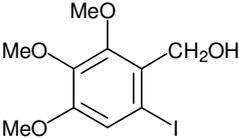
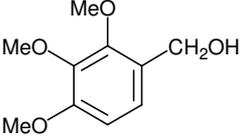
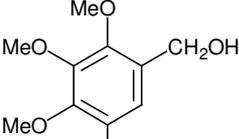
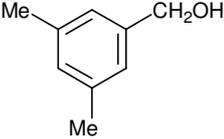
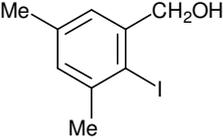
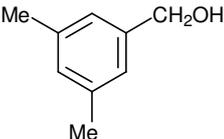
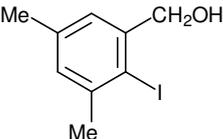
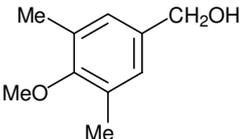
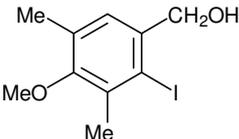
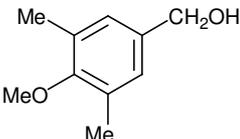
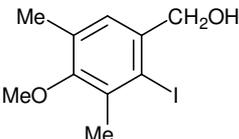
Eintrag	Edukt	Methode	Produkt	Ausbeute
1	 <b>87</b>	<b>A</b>	 <b>88</b>	80 %
2	 <b>87</b>	<b>B</b>	 <b>134</b>	88 %
3	 <b>135</b>	<b>A</b>	 <b>136</b>	19 %
4	 <b>135</b>	<b>B</b>	 <b>136</b>	98 %
5	 <b>137</b>	<b>A</b>	 <b>138</b>	-
6	 <b>137</b>	<b>B</b>	 <b>138</b>	98 %

Tabelle 4. Fortsetzung.

Eintrag	Edukt	Methode	Produkt	Ausbeute
7	 <b>139</b>	<b>A</b>	 <b>140</b>	-
8	 <b>139</b>	<b>B</b>	 <b>141</b>	49 %
9	 <b>142</b>	<b>A</b>	 <b>143</b>	-
10	 <b>142</b>	<b>B</b>	 <b>143</b>	57 %a
11	 <b>144</b>	<b>A</b>	 <b>145</b>	-
12	 <b>144</b>	<b>B</b>	 <b>145</b>	44 %

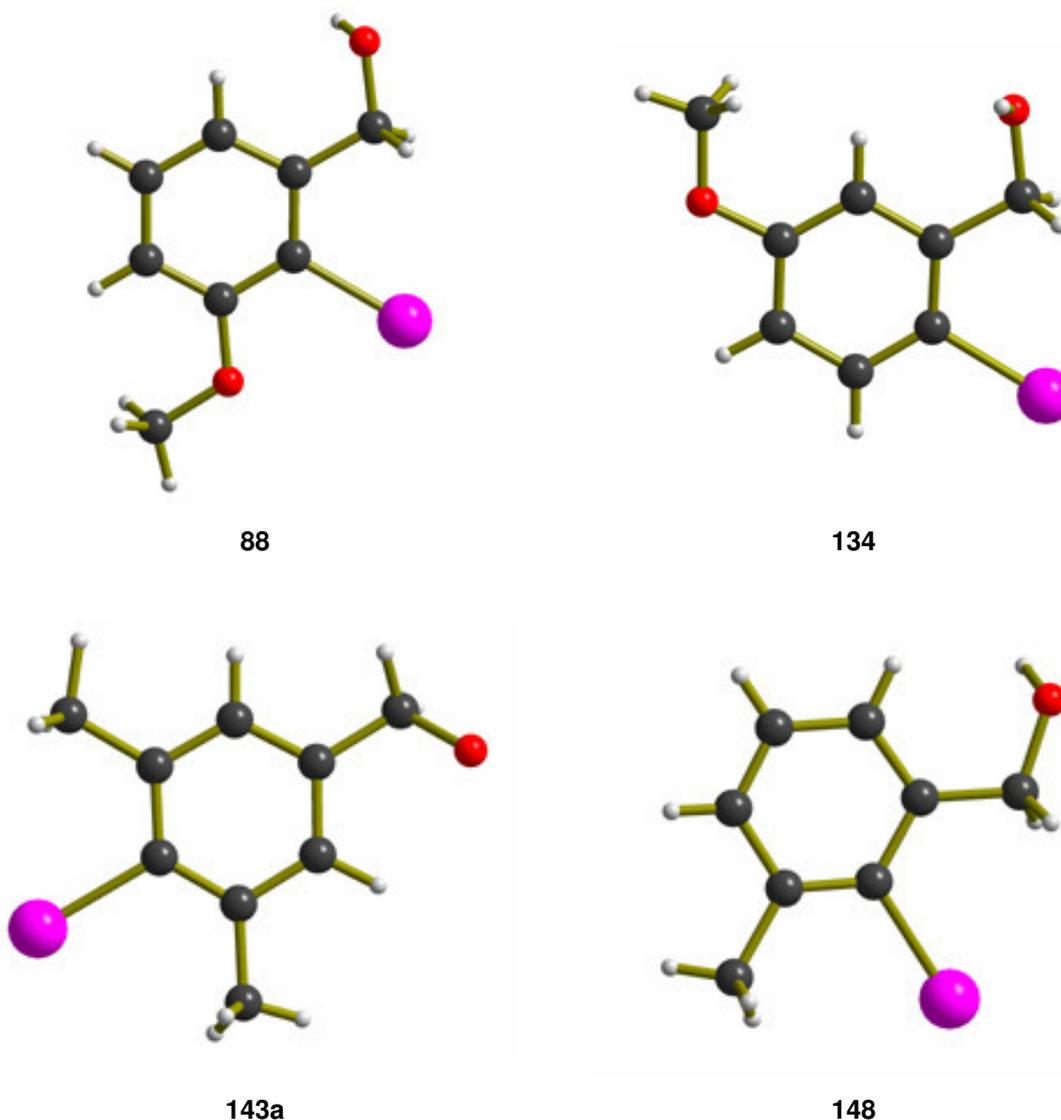
(a) Es wurde zusätzlich der 4-Iod-3,5-dimethylbenzylalkohol in einer Ausbeute von 21 % isoliert.

Wie in Tabelle 4 zu sehen, konnte der 2-Iod-3-methoxybenzylalkohol<sup>[235]</sup> (**88**) aus 3-Methoxybenzylalkohol (**87**) in guter Ausbeute (80 %, Lit.<sup>[235]</sup>: 54 %) nach der Methode **A<sup>mm</sup>** erhalten werden. Methode **B** führte dagegen zum Regioisomer **134**, dessen Struktur mittels einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte, mit einer

<sup>mm</sup> Eine bis jetzt unveröffentlichte Methode aus unserer Arbeitsgruppe; entwickelt von Dr. J. Velder in Anlehnung an Literaturvorschriften.<sup>[232, 234]</sup>

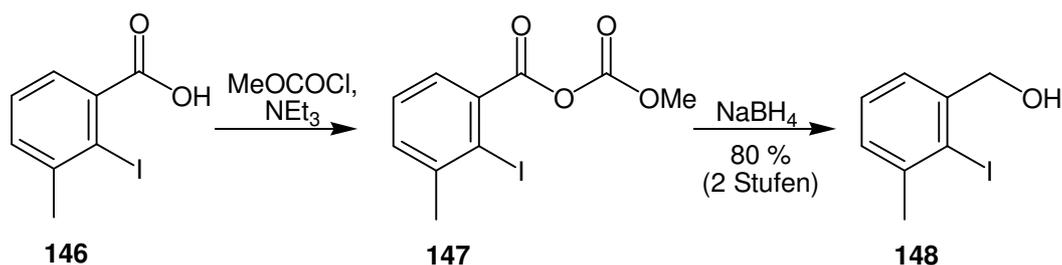
Ausbeute von 88 % (Lit: 64%<sup>[238]</sup> bzw. 66% durch Brom-Lithium-Austausch<sup>[337]</sup>). Methode **B** lieferte auch aus den jeweiligen Benzylalkoholen (**135**, **137**) das 2-Iod-3,5-dimethoxyderivat<sup>[233, 237]</sup> **136** bzw. das 2-Iod-3,4,5-trimethoxyderivat<sup>[236, 338, 339]</sup> **138** in sehr guten Ausbeuten (**136**: 98 %, Lit<sup>[237]</sup>: 94 %; **138**: 98 %, Lit<sup>[236]</sup>: 98 %). Ebenso konnten die bisher unbekanntenen *ortho*-Iodbenzylalkohole **143** und **145** wie auch das *meta*-Iodprodukt **141** mittels silbertrifluoracetatvermittelter Iodierung in mäßigen Ausbeuten erhalten werden.

Im Fall der Dimethylverbindung **143** wurde zusätzlich das regioisomere Beiprodukt 4-Iod-3,5-dimethylbenzylalkohol (**143a**) mit 22 % Ausbeute isoliert und durch NMR, GC-MS und eine Röntgenstrukturanalyse identifiziert (Abbildung 28). Der Benzylalkohol **143a** war bisher nur aus einer zweistufigen Synthese von *Carter et al.* mit einer Gesamtausbeute von 1.2 % bekannt.<sup>[340]</sup>



**Abbildung 28.** Röntgenstrukturen einiger Iodbenzylalkohole, die im Verlauf dieser Arbeit hergestellt wurden (**88**, **134** und **143a**).

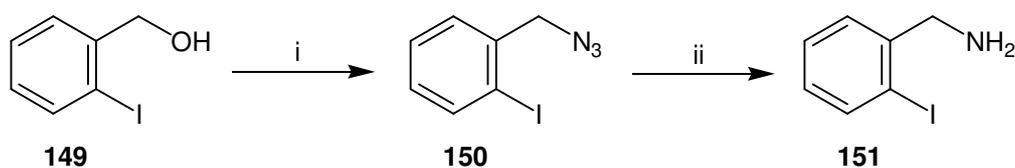
Im Falle der 3-Methylverbindung **148** wurde, aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit, auf die 2-Iod-3-methylbenzoesäure **146** als Edukt zurückgegriffen. Da die Versuche der direkten Reduktion der Säure **146** zum Alkohol **148** scheiterten, wurde das Protokoll von *Curran* und *Fairweather*<sup>[239]</sup> benutzt, indem ein „Umweg“ über die Reaktion mit Methylchloroformiat zum Benzoesäurekohlendensäureanhydridester **147** und anschließende NaBH<sub>4</sub>-Reduktion genommen wurde. Dies gelang mit guter Ausbeute (80 %, Lit.<sup>[239]</sup>: 81 % bzw. 74 %<sup>nn</sup>) und die Struktur konnte per Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden (Abbildung 28).



**Schema 63.** Reduktion der Iodbenzoesäure **146** zum Benzylalkohol **148** nach einem Protokoll von Curran und Fairweather.<sup>[239]</sup>

Abschließend kann festgestellt werden, dass die elektrophile Iodierung (Methode **B**) eine breitere Anwendbarkeit besitzt, aber die Dilithierung (Methode **A**), wenn anwendbar, aufgrund des *ortho*-dirigierenden Effekts der Benzylalkoholfunktion ausschließlich zu den gewünschten 2-Iodbenzylalkoholen **XXXII** führt.

#### 4.2.2. Synthese von *ortho*-Iodbenzylamin



**Schema 64.** Synthese von *ortho*-Iodbenzylamin (**151**) nach *Hiroya et al.*<sup>[341]</sup> Reaktionsbedingungen: (i) (PhO)<sub>2</sub>PON<sub>3</sub>, DBU, Toluol, RT, 1,5 h; (ii) PPh<sub>3</sub>, THF, 0 °C → RT, 16 h, dann 3N NaOH, rt, 1 h.

Zusätzlich wurde untersucht, ob die kupfervermittelte Kupplung für die Synthese von Diazocinen **XXXVI** ebenfalls geeignet ist. Hierfür wurde *ortho*-Iodbenzylamin **151** nach einer literaturbekannten Vorschrift synthetisiert.<sup>[341]</sup> Zuerst wurde *ortho*-Iodbenzylalkohol (**149**) in das Azid **150** überführt und anschließend mittels einer *Staudinger*-Reaktion zum Amin **151** reduziert. Dies gelang mit einer Ausbeute von 28

<sup>nn</sup> Ausbeuteangaben im Artikel und den Zusatzinformationen weichen voneinander ab.

% über beide Stufen, wobei die Aufreinigung des Amins mit erheblichen Ausbeuteverlusten einherging.<sup>oo</sup> Um jegliche Störung durch Verunreinigungen im nächsten Schritt, der kupfervermittelten Kupplung, auf ein Minimum zu reduzieren, war dies aber unumgänglich.

#### 4.2.3. Kupfervermittelte Kupplung zu 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphanen

Im folgenden Kapitel sind die Ergebnisse der Untersuchungen zu der neu kupfervermittelten Synthese von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphanen dargelegt. Es sollte überprüft werden, ob die Reaktion auch für andere *ortho*-Iodbenzylalkohole **XXXII**, für *ortho*-Iodbenzylamine und unter anderen Reaktionsbedingungen funktioniert.

Aus Gründen der Verfügbarkeit wurden die grundsätzlichen Untersuchungen zu geeigneten Reaktionsbedingungen mit dem vorhandenen 2-Iod-3-methoxybenzylalkohol (**88**) und dem kommerziell erhältlichen 2-Iodbenzylalkohol (**149**) durchgeführt. Die generelle Anwendbarkeit der Reaktion auf verschieden substituierte *ortho*-Iodbenzylalkohole wurde mit den in Kap. 4.2.1 diskutierten 2-Iodderivaten **88**, **134** - **145** untersucht. Zusätzlich wurde versucht 2-Iodbenzylamin **151** zu kuppeln, um zu überprüfen, ob die Reaktion auch auf die Herstellung von Diazocinen **XXXVI**, einer interessanten Substanzklasse in Bezug auf pharmakologische Wirkung,<sup>[327]</sup> als chirale Lösungsvermittler,<sup>[145]</sup> synthetische Rezeptoren<sup>[331]</sup> und in der Katalyse,<sup>[332]</sup> anwendbar ist.

Der Schwerpunkt der ersten Versuche war Rolle von Temperatur, Schutzgasbedingungen und das Lösemittel bei der Reaktion. Der Verlauf der Reaktionen wurde per GC-MS verfolgt. Bei den in Tabelle 5 und 6 angegeben Ausbeuten handelt es sich um die relativen Peakflächen der Produkte aus den GC-MS-Spektren der Rohprodukte. Diese dienen zur Bestimmung der Edukt/Produkt- bzw. Produkt/Nebenprodukt-Verhältnisse.

---

<sup>oo</sup> In der Literatur wurde das Amin ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

**Tabelle 5.** Ergebnisse der Untersuchungen verschiedener Reaktionsbedingungen beim Aufbau von Dioxocinen **XXXI** durch Kupplung der 2-Iodbenzylalkohole **XXXII**.

Eintrag	Edukt	Lösungs- -mittel	Reagenz (eq)	Reaktions- -zeit	Temperatur	Produkt	rel. Peakfläche (GC-MS)
1	<b>88</b>	DMF	-	18 h	RT	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
2	<b>88</b>	DMF	Cu (5)	18 h	RT	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
3	<b>88</b>	DMF	CuO (0,5)	18 h	RT	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
4	<b>88</b>	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)	18 h	RT	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
5	<b>88</b>	DMF	NaH (1)	18 h	RT	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
6	<b>88</b>	DMF	-	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
7	<b>88</b>	DMF	Cu (5)	18 h	153 °C	<b>91</b>	39 %
8	<b>88</b>	DMF	CuO (0,5)	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
9	<b>88</b>	DMF	CuI (0,05)	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
10	<b>88</b>	DMF	CuI (0,5)	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
11	<b>88</b>	DMF	Ag (5)	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
12	<b>88</b>	DMF	NaH (1)	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
13	<b>88</b>	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
14	<b>88</b>	DMF	Cu / CuI (5 / 0,05)	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>b</sup>
15	<b>88</b>	DMF	Cu / K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (5 / 0,05)	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>b</sup>
16	<b>88</b>	DMF	Cu / NEt <sub>3</sub> (5 / 0,05)	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>b</sup>
17	<b>88</b>	DMF <sup>c</sup>	Cu (5)	18 h	153 °C	<b>91</b>	19 %
18	<b>88</b>	DMSO	Cu (5)	18 h	175 °C	<b>91</b>	_ <sup>b</sup>
19	<b>149</b>	DMF	-	18 h	153 °C	<b>132</b>	_ <sup>a</sup>
20	<b>149</b>	DMF	Cu (5)	18 h	153 °C	<b>132</b>	27 %
21	<b>149</b>	DMF	CuO (0,5)	18 h	153 °C	<b>132</b>	_ <sup>a</sup>
22	<b>149</b>	DMF	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (1)	18 h	153 °C	<b>132</b>	_ <sup>a</sup>
23	<b>149</b>	DMF	NaH (1)	18 h	153 °C	<b>132</b>	_ <sup>a</sup>
24	<b>149</b>	DMF	KI (1)	18 h	153 °C	<b>132</b>	_ <sup>a</sup>
25	<b>149</b>	Xylol	Cu (5)	18 h	140 °C	<b>132</b>	_ <sup>b</sup>

(a) Nur Edukt nachgewiesen; (b) kein Produkt detektierbar; (c) ohne Schutzgasatmosphäre.

Es zeigte sich, dass bei Raumtemperatur (Tabelle 5; Einträge 1-5) auch nach 24 h kein Umsatz zu beobachten war. Erst Erhitzen auf die Siedetemperatur von DMF führte zum Einsetzen der Reaktion. Deshalb wurde als Alternative zu DMF, aus der

Reihe der hochsiedenden, aprotischen Lösungsmittel, DMSO als polares und Xylol als unpolares Lösemittel ausgewählt. In beiden Fällen konnte jedoch keine Produktbildung beobachtet werden. Ohne Schutzgasbedingungen lief die Reaktion mit etwas schlechteren Ausbeuten und mehr Nebenproduktanteil ab.

Nun wurde untersucht, ob tatsächlich (nur) elementares Kupfer die Reaktion vermittelt (Tabelle 5). Weitere Möglichkeiten wären, dass CuI (aus der Aktivierung; siehe Kap. 6.4) oder CuO, das nicht vollständig entfernt wurde, die Reaktion vermitteln (Einträge 9, 10 und 14 bzw. 3, 8 und 21). Außerdem wurden einige Basen mit und ohne Kupfer und eine Iodidquelle (Eintrag 24) eingesetzt, um zu testen, ob es sich eventuell um eine zweifache nukleophile Substitution handeln könnte.

Elementares Silberpulver, das aufgrund seiner Stellung im Periodensystem Kupfer elektronisch ähnelt, wurde ebenfalls unter den für Kupfer etablierten Bedingungen eingesetzt.

Nach den erhaltenen Ergebnissen (Tabelle 5) scheint nur elementares Kupfer in der Lage zu sein, die Reaktion zum Dioxocingerüst **XXXI** zu vermitteln.

Als Nächstes wurde die Frage des Einflusses der Kupfermenge auf die Reaktion untersucht (Tabelle 6). Es zeigte sich, dass die Reaktion zwar mit substöchiometrischen Mengen abläuft (Eintrag 2), aber nicht vollständig, da nach Beendigung der Reaktion noch Edukt vorhanden war. Das weist darauf hin, dass die Reaktion nicht katalytisch abläuft, sondern mindestens stöchiometrische Mengen benötigt werden. Außerdem zeigte sich bei der Erhöhung der Kupfermenge von ein auf fünf Äquivalente ein stetiger Anstieg der Produktausbeute (Einträge 3 - 5). Hierbei konnte jedoch nicht geklärt werden, ob Kupfer überstöchiometrisch benötigt wird oder die Reaktion bessere Ausbeuten ergibt, da eine größere Kupferoberfläche vorhanden ist, an der die Reaktion abläuft.

**Tabelle 6.** Einfluss der Kupferstöchiometrie auf die Ausbeute.

Eintrag	Edukt	Lösungs- -mittel	Kupfer (eq)	Reaktions- -zeit	Temperatur	Produkt	Ausbeute (GC-MS)
1	<b>88</b>	DMF	-	18 h	153 °C	<b>91</b>	_ <sup>a,b</sup>
2	<b>88</b>	DMF	0,5	18 h	153 °C	<b>91</b>	8 % <sup>a</sup>
3	<b>88</b>	DMF	1	18 h	153 °C	<b>91</b>	27 %
4	<b>88</b>	DMF	2	18 h	153 °C	<b>91</b>	17 %
5	<b>88</b>	DMF	5	18 h	153 °C	<b>91</b>	39 %

(a) noch Edukt vorhanden; (b) kein Produkt detektierbar.

Nachdem nun zufriedenstellende Reaktionsbedingungen gefunden waren, wurde die Reaktion mit anderen Iodbenzylalkoholen und 2-Iodbenzylamin **151** getestet. Die Darstellung der Edukte ist in Kap. 4.2.1 und 4.2.2 beschrieben.

Bis auf *meta*-Iodbenzylalkohol **141** handelt es sich ausschließlich um *ortho*-Iodverbindungen, die zu dem gewünschten 2,5-Dioxa- bzw. 2,5-Diaza-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphangerüst gekuppelt werden sollten. Der *meta*-Iodbenzylalkohol **141** diente als Modellsystem zur Überprüfung, ob mit Hilfe dieser Reaktion auch andere Ringgrößen aufgebaut werden können oder ob die beiden zu kuppelnden Gruppen direkt benachbart sein müssen.

In fast allen Versuchen mit *ortho*-Iodbenzylalkoholen (Tabelle 7), außer mit **138** (Eintrag 5), konnte Produktbildung beobachtet werden. Die Aufreinigung der Rohprodukte, die teilweise aus komplexen Gemischen von bis zu zwölf Produkten bestanden, führte in einigen Fällen zu erheblichen Ausbeuteverlusten. Aus diesem Grund sind in Tabelle 7 auch die aus den GC-MS-Spektren anhand der relativen Peakflächen entnommen Produktanteile der Rohprodukte angegeben.

**Tabelle 7.** Ergebnisse der kupfervermittelten Kupplung der Iodbenzylalkohole **XXXII**.

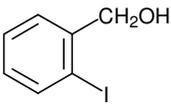
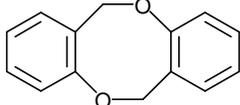
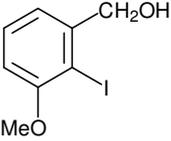
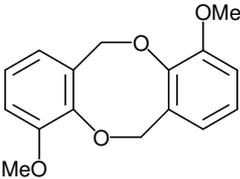
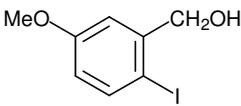
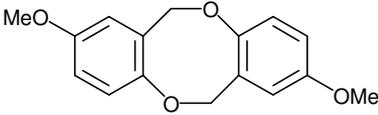
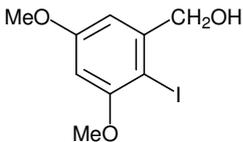
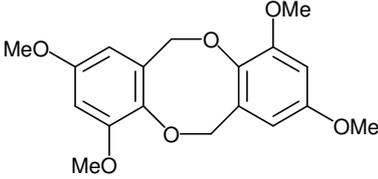
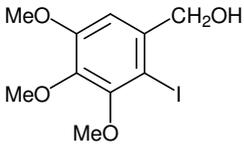
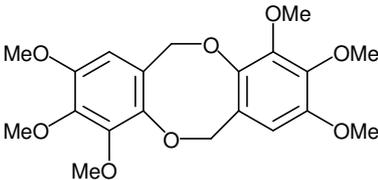
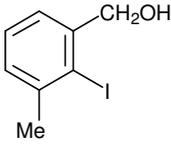
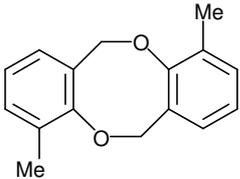
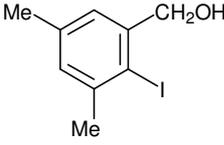
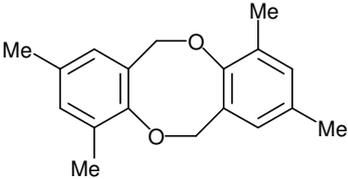
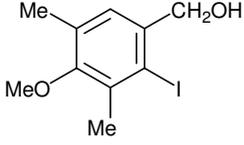
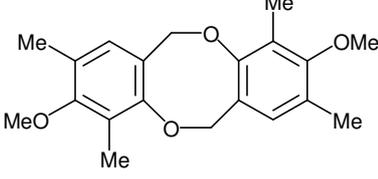
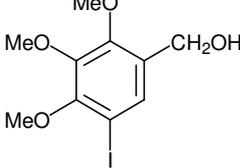
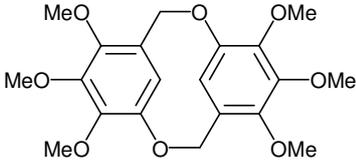
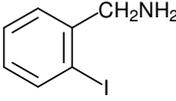
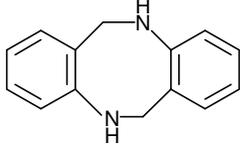
Eintrag	Edukt	Produkt	Relative Peakfläche (GC-MS)	Ausbeute (isoliert)
1	 <b>149</b>	 <b>132</b>	27 %	19 %
2	 <b>88</b>	 <b>91</b>	39 %	29 %
3	 <b>134</b>	 <b>152</b>	27 %	13 %
4	 <b>136</b>	 <b>153</b>	16 %	21 %

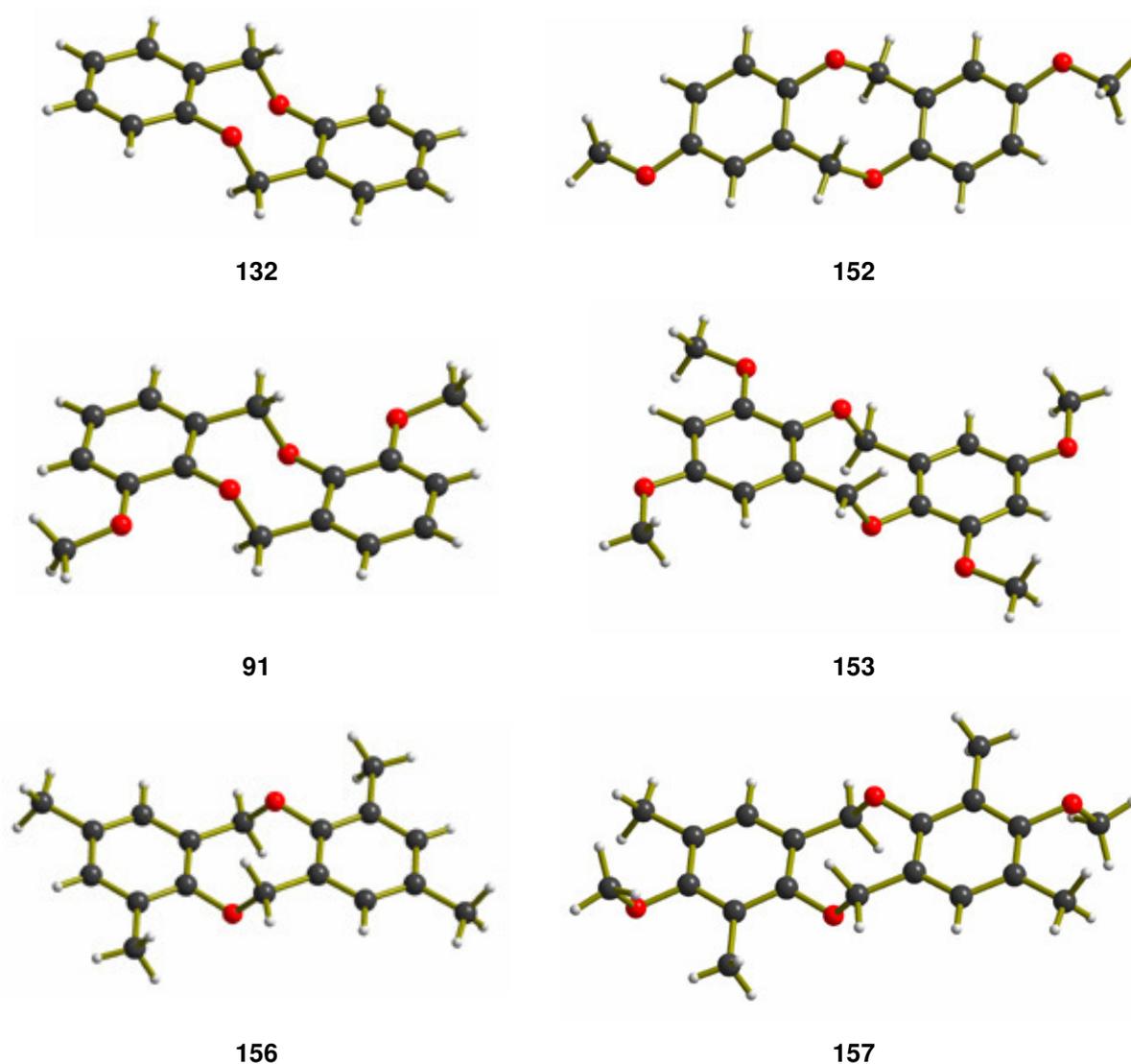
Tabelle 7. Fortsetzung.

Eintrag	Edukt	Produkt	Relative Peakfläche (GC-MS)	Ausbeute (isoliert)
5	 <p><b>138</b></p>	 <p><b>154</b></p>	- <sup>a</sup>	-
6	 <p><b>148</b></p>	 <p><b>155</b></p>	19 %	14 %
7	 <p><b>143</b></p>	 <p><b>156</b></p>	53 %	27 %
8	 <p><b>145</b></p>	 <p><b>157</b></p>	28 %	19 %
9	 <p><b>141</b></p>	 <p><b>158</b></p>	- <sup>a</sup>	-
10	 <p><b>151</b></p>	 <p><b>159</b></p>	- <sup>a</sup>	-

(a) Kein Produkt detektierbar.

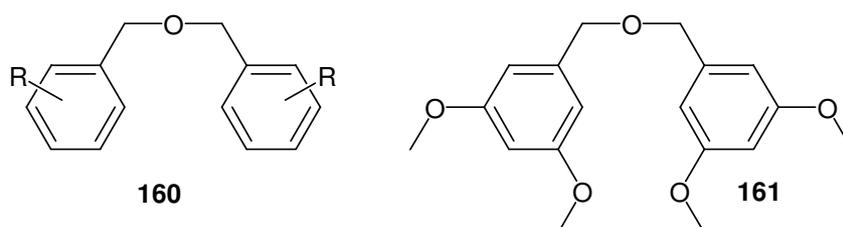
Zusammenfassend ist zu sagen, dass die Synthese von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphangerüsten **XXXI** aus ortho-Iodbenzylalkoholen **XXXII** mit elementarem Kupfer auf eine Anzahl von Derivaten anwendbar ist (Tabelle 7). Der Aufbau hochsubstituierter Systeme scheint bessere Ausbeuten zu ergeben, als z.B. die Synthese des unsubstituierten Naturstoffes **132** (Eintrag 1). Nur sehr elektronenreiche Aromaten scheinen ungeeignet zu sein (Eintrag 5). Deshalb kann bei dem Versuch der Kupplung von **141** zu **158** nicht unterschieden werden, ob die elektronische Situation des Aromaten oder die auszubildende Ringgröße (10- statt 8-gliedrig) das Problem darstellt. Im Falle des Amins **151** konnte ebenfalls keine Bildung des Produktes **159** beobachtet werden, was dafür spricht, dass die Reaktion nicht für den Aufbau von Diazocinen **XXXIV** geeignet ist.

Von einem Großteil der erhaltenen Produkte (**91**, **132**, **152**, **153**, **156** und **157**) konnten zusätzlich Röntgenstrukturen erhalten werden (siehe Abbildung 29).



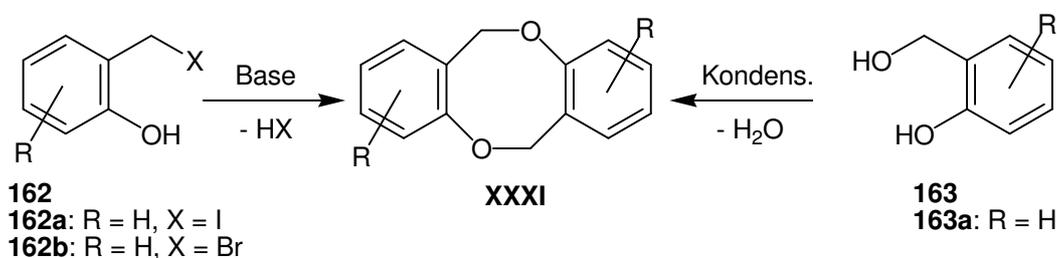
**Abbildung 29.** Röntgenstrukturen 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphan-Derivaten **91**, **132**, **152**, **153**, **156** und **157**.

Anhand der Molekülmassen und Fragmentierungsmuster aus den GC-MS-Spektren konnte die Identität einer Substanzklasse aufgeklärt werden, die jeweils einen großen Anteil des Rohproduktes der kupfervermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen ausmacht. Es handelt sich jeweils um die Dibenzylether mit der allgemeinen Struktur **160**. Für das Tetramethoxyderivat **161** wurde die Struktur zusätzlich mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Analytik bestätigt. Trotz dieses und der in den vorigen Abschnitten diskutierten Ergebnisse kann bis jetzt keine fundierte Aussage über einen Mechanismus für die kupfervermittelte Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen **XXXII** zu Dioxocinen **XXXI** getroffen werden.



**Schema 65.** Allgemeine Struktur der als Beiprodukt anfallenden Dibenzylether **XXXVII** und des Tetramethoxyderivates **161** im Speziellen.

#### 4.2.4. Untersuchungen zu alternativen Routen zum Aufbau von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphanen

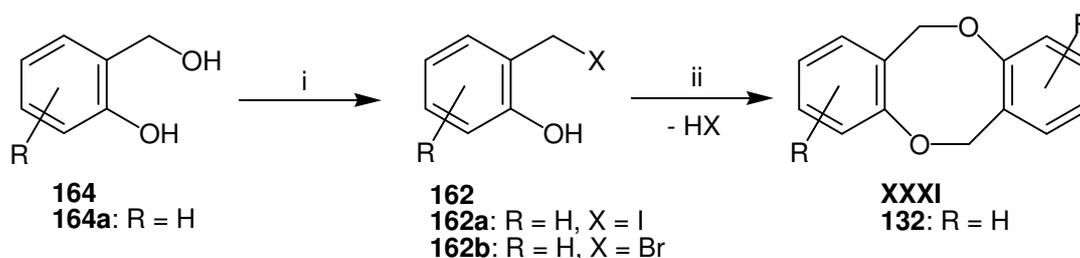


**Schema 66.** Alternative Syntheserouten zum Aufbau des 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphangerüsts (**XXXI**) durch doppelte nukleophile Substitution (links) oder zweifache Kondensation (rechts).

Bei der retrosynthetischen Analyse der 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphane (**XXXI**) ergeben sich alternative Syntheseoptionen zur Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen. Eine Möglichkeit wäre die Kupplung der inversen Systeme, der *ortho*-Hydroxybenzylhalogenide **162**. Diese sollten eventuell unter basischen Bedingungen als Phenolate eine nukleophile Substitution an der reaktiven benzyliischen Position eingehen können (Schema 66.; links). In der Literatur existiert ein Beispiel für eine solche Transformation.<sup>[342]</sup> Aber die dort verwandten Substrate besitzen zwei Arylsubstituenten (Phenyl, 4-Fluorphenyl oder 4-Methoxyphenyl) in der benzyliischen Position. Damit entsprechen sie weder elektronisch noch sterisch den

in dieser Arbeit behandelten Systemen vom Typ **XXXI**. Eine andere potentielle Möglichkeit stellt die doppelte Kondensation von *ortho*-Hydroxybenzylalkoholen **163** dar (Schema 66.; rechts). Eine solche Kondensation (durch Sublimation) ist für das *ortho*-Hydroxybenzylalkoholderivat **168** mit einem Adamantylrest an Stelle der beiden Wasserstoffatome in der benzyliischen Position bekannt.<sup>[343]</sup>

Beide Synthesestrategien wurden im Verlauf dieser Arbeit auf ihre Anwendbarkeit hin überprüft. Die Ergebnisse werden im Folgenden diskutiert.



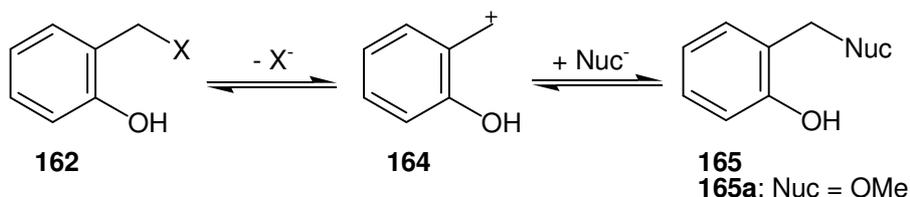
**Schema 67.** Versuche der Synthese von *o*-Hydroxybenzylhalogeniden **162** und Umsetzung zu Dioxocinen des Typs **XXXI** unter basischen Bedingungen; (i) **162a**: NaI / Amberlyst 15,<sup>[344]</sup> **162b**: PPh<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> oder PPh<sub>3</sub> / CCl<sub>4</sub>;<sup>[345, 346]</sup> (ii) Base: K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> oder NaH oder LiHMDS.

Um die inverse Kupplungsstrategie (Schema 66.; links) zu überprüfen, musste zuerst ein *ortho*-Hydroxybenzylhalogenid **162** synthetisiert werden. Dafür wurde zuerst auf ein Protokoll von *Tajbakhsh* zurückgegriffen,<sup>[344]</sup> in dem Benzylalkohole mit NaI und Amberlyst 15 in die entsprechenden Iodide überführt werden. Leider konnten seine Ergebnisse nicht reproduziert und somit das benötigte *ortho*-Hydroxybenzyljodid (**162a**) nicht erhalten werden. Da es den Anschein hatte, dass das Produkt sich beim Entfernen des Lösemittels zersetzte,<sup>pp</sup> wurde versucht das Halogenid **162a** in einem Eintopf-Verfahren durch Zugabe von Base in das Reaktionsgemisch direkt in das Dioxocin **132** zu überführen. Auch nach 24 h konnte kein Produkt **132** im Reaktionsgemisch nachgewiesen werden.

Deshalb wurde alternativ versucht das Benzylbromid **162b** aus *ortho*-Hydroxybenzylalkohol (Saligenin, **163a**) herzustellen. Doch weder mit PPh<sub>3</sub>Br<sub>2</sub> noch unter Appel-Konditionen<sup>[345]</sup> gelang die Synthese des Bromids **162b**, obwohl dieses als Zwischenprodukt (wenn auch nicht isoliert) unter diesen Bedingungen postuliert wurde.<sup>[346]</sup>

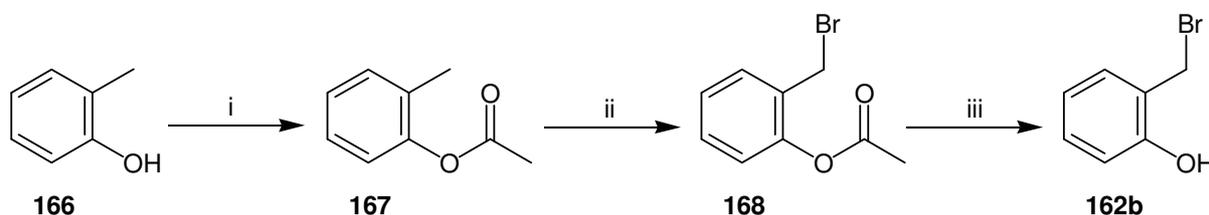
Auch die Versuche das in der Literatur postulierte Bromid **162b** durch Zugabe verschiedener Basen (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaH oder LiHMDS) in das Reaktionsgemisch, in Anlehnung an Literaturbedingungen,<sup>[346]</sup> in das Produkt **132** zu überführen waren nicht erfolgreich.

<sup>pp</sup> Laut DC war kein Edukt mehr vorhanden, was auf Produktbildung hindeutete, aber das leicht beige Rohprodukt wurde beim Entfernen des Lösemittels schwarz.



**Schema 68.** Bildung des sehr reaktiven Kations<sup>[346]</sup> **164** und Abfangreaktion mit einem Überschuß-nukleophil (z.B. Nuc<sup>-</sup> = MeO<sup>-</sup>) aus der Reaktionsmischung führt zu Produkten des Typs **165**, wie den Methylether **165a**.

Problematisch bei der Synthese von Hydroxybenzylhalogeniden des Typs **162** scheint die sehr schnelle Bildung des Kations **164** zu sein, welches dann wiederum mit Nukleophilen, z.B. dem Lösemittel, reagiert.<sup>[346]</sup> Für diese Theorie spricht die Bildung des Methylethers **165a** beim Versuch das Bromid **162b** über einen Umweg herzustellen (Schema 69). Hierbei wurde *o*-Hydroxytoluol (**166**) als Acetat **167** geschützt,<sup>[347, 348]</sup> dann mit NBS in das Bromid **168** überführt.<sup>[348, 349]</sup> Die Tatsache, dass das Bromid **168** instabil ist,<sup>[348]</sup> stimmt mit den eigenen Beobachtungen überein. Beim Entschützen des Acetats **168** in Methanol wurde sogar unter nicht basischen Bedingungen als Hauptprodukt der Methylether **165a**<sup>[350]</sup> gebildet (Schema 68). Der Fakt, dass keines der *o*-Hydroxybenzylhalogenide **162** isoliert oder direkt zum Dioxacin **132** umgesetzt werden konnte, beruht wahrscheinlich auf dieser hohen Reaktivität der *ortho*-Hydroxybenzylhalogenide **162**.



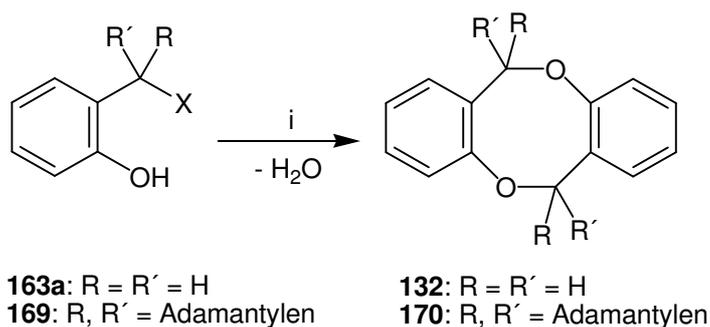
**Schema 69.** Synthese von **162b** über die Acetate **167** und **168**; (i) Ac<sub>2</sub>O, NEt<sub>3</sub>, DCM, RT, 12 h;<sup>[347]</sup> (ii) NBS, BP, CCl<sub>4</sub>, Rückfluß, 12 h;<sup>[349]</sup> (iii) kat. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MeOH, RT.

Wie bereits erwähnt, ist eine weitere denkbare Variante zum Aufbau von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphanen **XXXI** die Kondensation von *ortho*-Hydroxybenzylalkoholen **163** (Schema 66.; rechts).

Im Laufe dieser Arbeit wurde unter verschiedenen wasserentziehenden Bedingungen (Dean-Stark-Wasserabscheider/*para*-Toluolsulfonsäure oder konzentrierte Schwefelsäure) versucht die Dihydroxyverbindung **163a** zu kondensieren, aber in keinem der Fälle konnte die Bildung des gewünschten Produktes **132** beobachtet werden. Stattdessen wurde mittels GC-MS nur jeweils das Edukt **163a** und ein unbekanntes Produkt<sup>qq</sup> im Rohprodukt detektiert. Zusätzlich fiel eine unlösliche, wahrscheinlich

<sup>qq</sup> Die Masse der unbekanntenen Substanz weist auf ein DMF-Substitution-Produkt hin.

polymere, Substanz an, deren Identität nicht aufgeklärt werden konnte. Basierend auf den Ergebnissen von *Wan* und *Hennig*<sup>[351]</sup> könnte es sich um eine Art Phenol-Formaldehyd-Harz handeln, dessen Bildung bei der Photolyse von Saligenin (**163a**) unter basischen Bedingungen beobachtet wurde.<sup>[351]</sup> Auch beim Erhitzen von *ortho*-Hydroxybenzylalkohol (**163a**) in Gegenwart von Iodid (KI), verschiedenen Basen (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NEt<sub>3</sub>) oder Kupferverbindungen (Cu, CuO) in DMF konnte die Bildung von **132** nicht beobachtet werden.

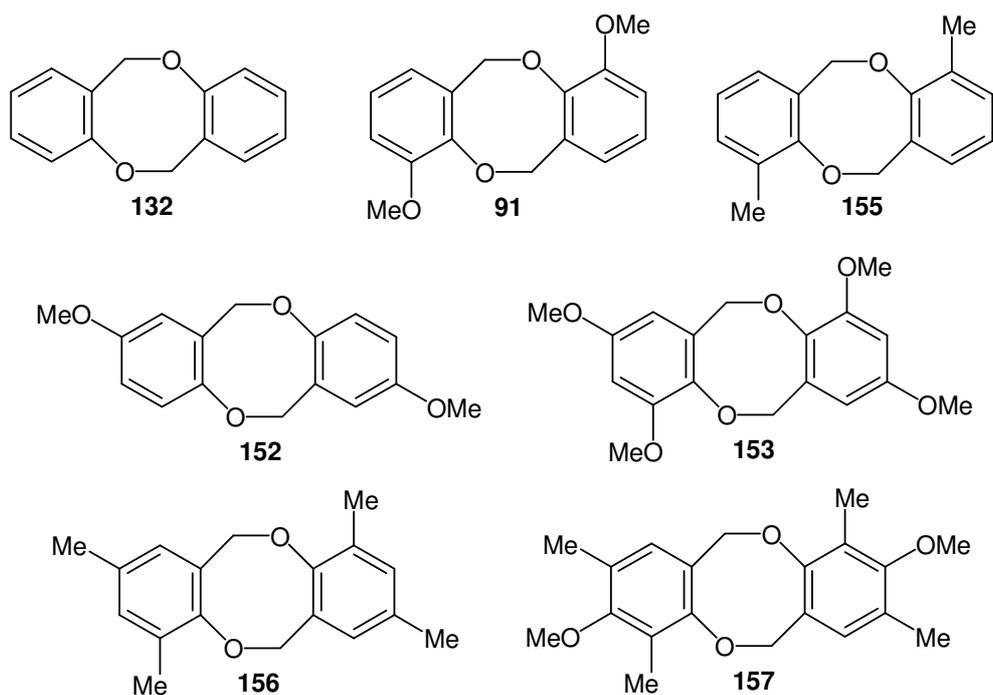


**Schema 70.** Kondensation von *o*-Hydroxybenzylalkoholen (**163a** und **169**) zu 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzocyclohexaphanen wie **132** oder substituiert an den benzylicischen Positionen wie **170** unter wasserentziehenden Bedingungen; (i) **163a:** a) Wasserabscheider, kat. H<sup>+</sup> oder b) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; **169:** Δ (Sublimation).<sup>[343]</sup>

#### 4.2.5. Zusammenfassung der Dioxocin-Studien

Nach den vorliegenden Ergebnissen ist, die im Rahmen dieser Arbeit entdeckte, kupfervermittelte Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen **XXXII** die erste und einzige bekannte Methode<sup>kk</sup> 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzocyclohexaphane (kurz: Dioxocine) des Typs **XXXI** mit variablen Substitutionsmustern effektiv und zuverlässig aufzubauen (Schema 71).

Die bisher in Einzelfällen beschriebene Dimerisierung von *o*-Hydroxybenzylhalogeniden **162** oder -alkoholen **163** scheint nur bei Substraten geeignet zu sein, die sterisch anspruchsvolle (nicht  $\alpha$ -H-tragende) Substituenten in der benzylicischen Position besitzen.<sup>[342, 343]</sup>



**Schema 71.** Übersicht der im Verlauf dieser Arbeit erhaltenen Dioxocinderivate **XXXI**.

Die Reaktionsbedingungen für die kupfervermittelte Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen **XXXII** und die Aufreinigungsmethode für die Dioxocine **XXXI** ergeben vielversprechende, wenn auch noch nicht optimale Ergebnisse, die durch weitere mögliche Variationen der Reaktionsbedingungen sicher noch optimierbar sind. Doch schon jetzt ermöglicht die Methode einen schnellen Zugang<sup>rr</sup> mit akzeptablen und reproduzierbaren Ausbeuten zu einem biologisch aktiven Naturstoff und einer Anzahl von Derivaten dieser interessanten Stoffklasse. Insbesondere im Hinblick auf die Simplizität der Methode sind die erhaltenen Ausbeuten (~20 %), ausgehend von einfach zu erhaltenden Edukten (siehe Kap. 4.2.1), durchaus akzeptabel. Zudem toleriert die Prozedur eine Reihe von funktionellen Gruppen und Substitutionsmustern und ermöglicht somit den Zugang zu einem Strukturraum potentiell biologisch aktiver Verbindungen.

Die biologische Aktivität dieser Verbindungsklasse wird in nächster Zeit im Rahmen von Kooperationen untersucht.

<sup>rr</sup> Nur eine Stufe vom kommerziell erhältlichen 2-Jodbenzylalkohol **149** zum Naturstoff **132**.

## 5. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Synthesen von neuen konformations-chiralen Biphenyl- und Phenanthrenderivaten und die Untersuchungen ihrer Fähigkeiten im Bereich (supra-)molekularer Funktionalität vorgestellt. Im Folgenden werden diese Ergebnisse zusammenfassend dargelegt und ein kurzer Ausblick über weiterführende Untersuchung und potentielle zukünftige Anwendungen gegeben.

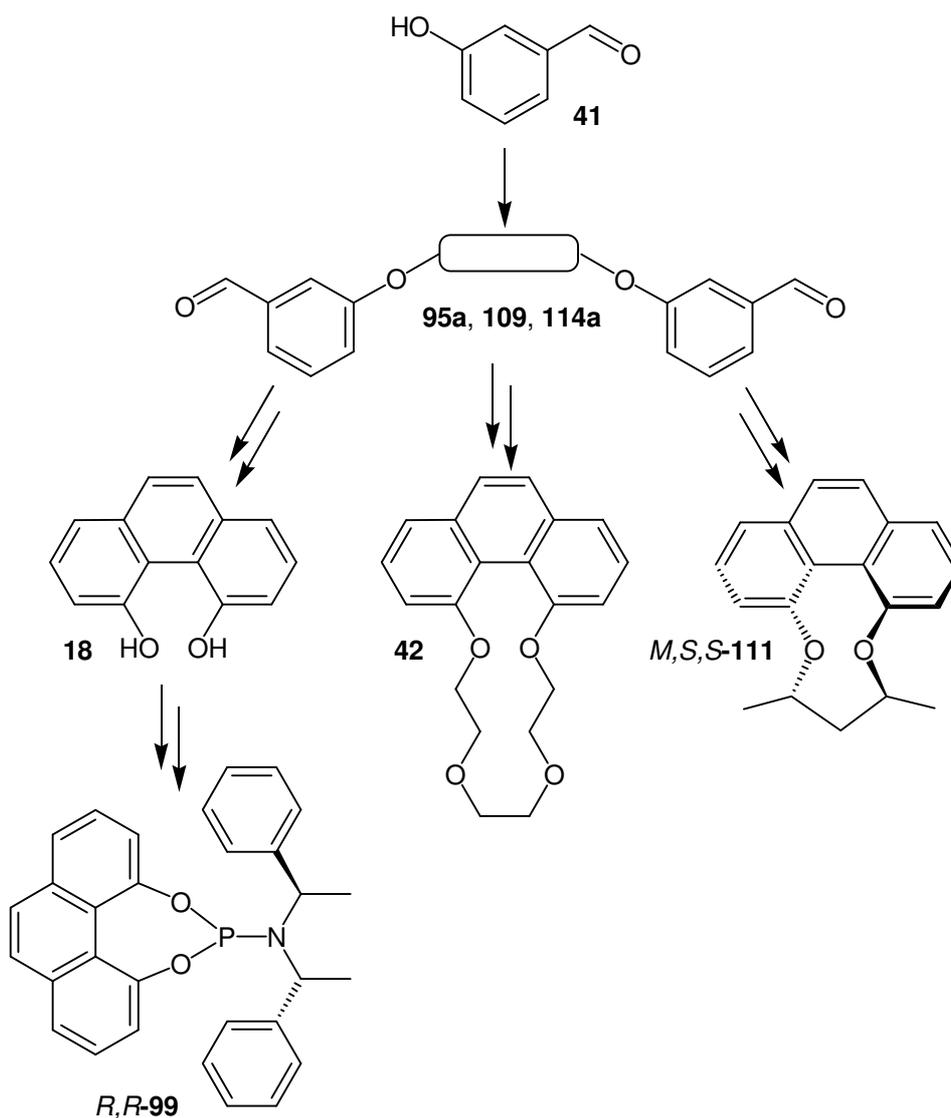
Zusätzlich wurden Untersuchungen zu einer im Verlauf dieser Arbeit entdeckten kupfervermittelten Reaktion zum Aufbau von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanen **XXXI** durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kap. 4.2.6 zusammengefasst.

Trotz der relativ großen Anzahl an bekannten Methoden zur Synthese von Phenanthrenderivaten, <sup>[17, 42-44]</sup> stellte sich die Synthese von 4,5-substituierten Phenanthrenen mit komplexeren funktionellen Gruppen in der *Bay* oder zusätzlichen Substituenten in der Peripherie als äußerst schwierig heraus. Die räumliche Nähe der Bay-Substituenten, die die gewünschte Chiralität des aromatischen Gerüsts verursacht, führte unter vielen Bedingungen zu unerwünschten (Cyclisierungs-)Reaktionen oder verhinderte die angestrebten Transformationen. Diese Probleme konnten im Verlauf der vorliegenden Arbeit durch die geschickte Wahl verschiedener Synthesestrategien für eine Anzahl von Derivaten gelöst werden und somit eine Reihe funktionaler, helikal-chiraler Phenanthrene erfolgreich hergestellt werden.

Durch die Verwendung von Oxidationsprodukten von Pyren **35** konnten, trotz zahlreicher Hindernisse, im Verlauf dieser Arbeit eine Serie von methylenverbrückten *Bay*-Estern hergestellt werden (Kap. 4.1.2; Tabelle 2). Diese zeigten zwar nicht das erhoffte thermotrop flüssigkristalline Verhalten, doch konnten, insbesondere durch Röntgenstrukturanalysen, eine Reihe sehr interessanter Erkenntnisse über diese Substanzklasse gewonnen werden. Außerdem ist aufgrund ihrer chemischen Ähnlichkeit mit bekannten Mesogenen<sup>[166]</sup> der Einsatz dieser Verbindungen als chirale Dotierungsmittel in Flüssigkristallen vielversprechend und soll in der Zukunft in unserem Arbeitskreis untersucht werden.

In diesem Zusammenhang bemerkenswert ist, die im Verlauf dieser Arbeit entwickelte Synthese von Phenanthren-4,5-diyldimethanol (**49**), die mit bisher unerreicht hoher Ausbeute gelingt und ohne die riskante Ozonolyse auskommt. Dieses Diol stellt u. a. einen sehr interessanten Baustein zur Synthese von Liganden und Crownphanen dar.

Die Verwendung von Biphenylsäure- und Dihydrophenanthrenintermediaten, ein Synthesekonzept zur Darstellung von 4,5-disubstituierten Phenanthrenderivaten des Typs **Id**, das auch in der Literatur weite Anwendung gefunden hat (z.B. für R = F, Cl, CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub> oder OCH<sub>3</sub>),<sup>[45, 46, 199-201]</sup> konnte zwar in den bekannten Fällen reproduziert (und teilweise sogar verbessert), jedoch nicht auf anspruchsvollere Systeme (R = PR<sub>2</sub>, NR<sub>2</sub>) übertragen werden (Kap. 4.1.3). Im Verlauf dieser Untersuchungen konnte jedoch ein fluoreszierender Chemosensor (**71**), der selektiv auf Ca<sup>2+</sup> und Hg<sup>2+</sup> reagiert, hergestellt und seine Fähigkeiten untersucht werden (Kap. 4.1.4).



**Schema 72.** Übersicht der synthetischen Möglichkeiten zu Phenanthrenderivaten mit Hilfe der Photocyclisierung verbrückter Stilbenderivate, die im Verlauf dieser Arbeit erfolgreich angewendet wurden.

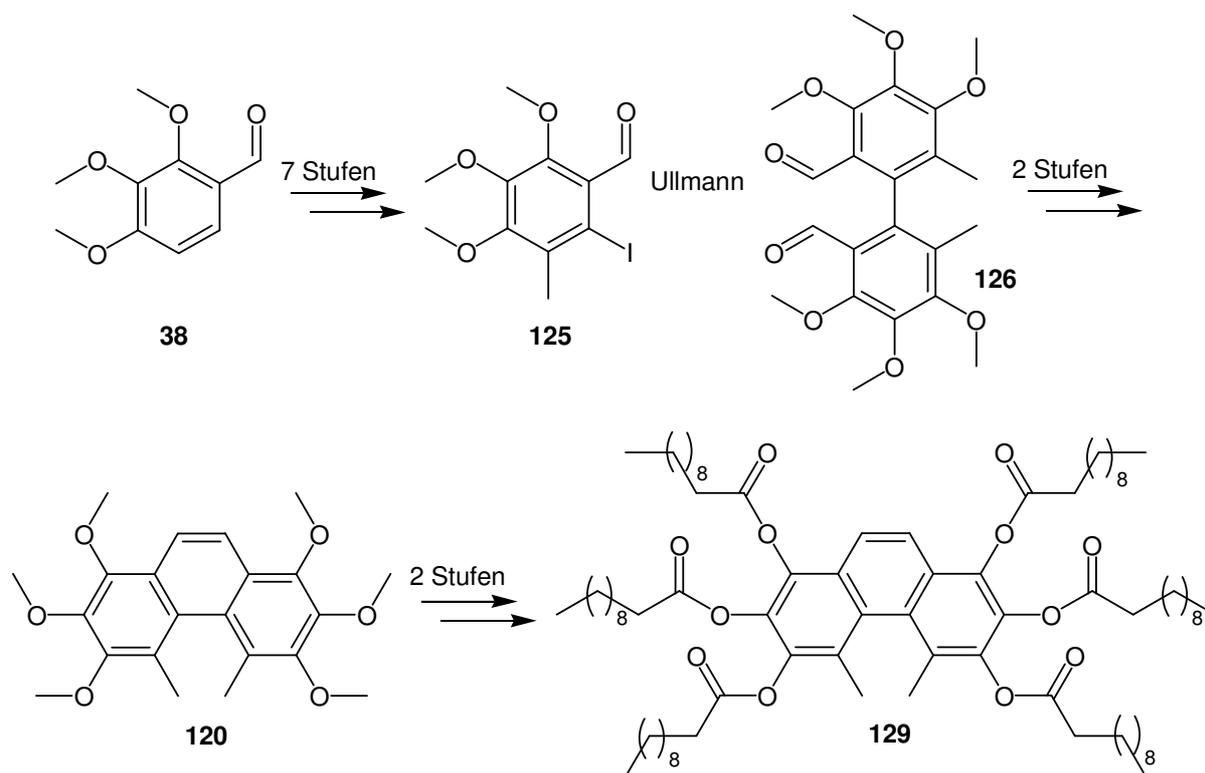
Einen sehr variablen Zugang zu funktionalen, *Bay*-substituierten Phenanthrenderivaten (Schema 72) erlaubt die Verwendung verbrückter Stilbene und anschließende oxidative Photocyclisierung (Kapitel 4.1.6).

Die Nutzung von enantiomerenreinen Brücken ermöglicht durch chirale Induktion die direkte Synthese verdrillter Stilben- und Phenanthrenderivate mit definierter Helicität (Kap. 4.1.6.4). Diese konnte sowohl für die Stilbenintermediate als auch für die Phenanthrenderivate mittels DFT-Kalkulationen<sup>[257]</sup> (B3LYP/6-311G(d)) untermauert und durch CD-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen bestätigt werden. Die in dieser Arbeit etablierte Nutzung von chiralen Brücken in der Photocyclisierung von Stilbenen, ist die erste bekannte Methode um helikal-chirale Phenanthrenderivate enantioselektiv herzustellen.

Eine weitere erfolgreiche Nutzung der Photocyclisierungstaktik stellt die Synthese von Crownophanen mit Stilben- und Phenanthrenrückgrat dar (Kap. 4.1.6.5). In diesem Fall dienten Oligoethylenglycole sowohl zur Verbrückung, als auch als funktionelle Einheit. Leider sind die im Verlauf dieser Arbeit synthetisierten Derivate aufgrund des zu geringen Durchmessers ihrer Kronenethereinheiten nicht für die Ausbildung von Einlagerungskomplexen (mit z.B. Alkaliionen) geeignet. Sie zeigen jedoch deutlich das Potential der erarbeiteten Methode zur Darstellung von Stilbeno- und Phenanthrocrownophanen auf.

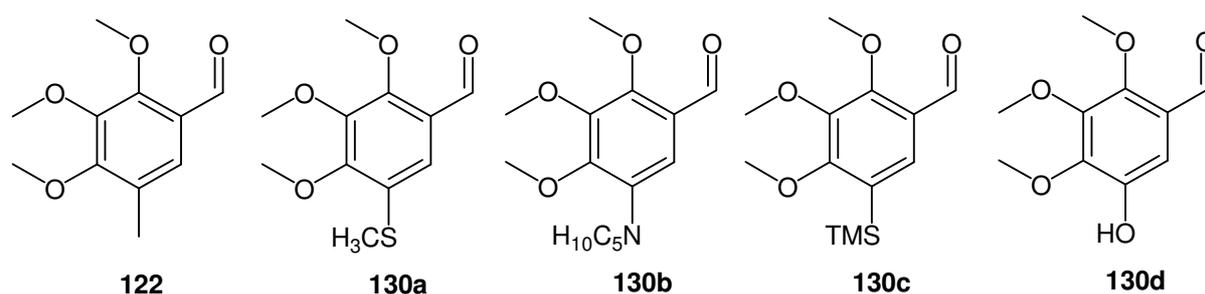
Einen bemerkenswerten Fortschritt stellt die effiziente Synthese (4 Stufen) von Phenanthren-4,5-diol (**18**) unter Verwendung der Photocyclisierungsstrategie (Kap. 4.1.6.1) und die daraus resultierende Darstellung eines Phosphoramiditliganden *R,R*-**99**, sowie dessen erfolgreiche Nutzung in der enantioselektiven, konjugierten Addition dar (Kap. 4.1.6.2). Mit dem Liganden *R,R*-**99** wurden nicht nur sehr gute Ausbeuten und Enantioselektivitäten (92 %, 84 (*S*) %ee) erreicht, sondern mit den erhaltenen Ergebnissen konnte aufgrund der strukturellen Grenzstellung von *R,R*-**99**, zwischen den konformations-flexiblen Biphenyl- und konformations-stabilen Binaphtylsystemen, das Prinzip der *induzierten Atropisomerie*<sup>[132]</sup> in der Katalyse untermauert werden.

Zudem existiert nun durch die effektive Synthese von **18** ein einfacher Zugang zu einer Reihe interessanter Liganden auf Basis Bay-substituierter Phenanthrenderivate, die zukünftig auf ihre Eignung in der asymmetrischen Synthese untersucht werden sollen.



**Schema 73.** Diversitätsorientierter Zugang zu octasubstituierten Phenanthrenen mit einem definierten Bay- und Peripheriebereich am Beispiel der Methylderivate **120** und **129** (Kap. 4.1.7).

Der diversitätsorientierte Zugang zu hochsubstituierten Phenanthrenen mit unterschiedlichen Substituenten in der *Bay* und Peripherie unter Verwendung von decasubstituierten Biphenylderivaten konnte anhand der 4,5-Dimethylverbindungen **120** und **129** erfolgreich aufgezeigt werden (Schema 73). Diese beiden Substanzen sind die ersten bekannten Verbindungen dieser Art.



**Schema 74.** Übersicht der im Verlauf dieser Arbeit (Kap. 4.1.7.1) synthetisierten, 5-substituierten 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyde.

Das große Potential dieser Synthesestrategie wurde zusätzlich durch die Darstellung einer Reihe von an der 5-Position (spätere *Bay*-Position) substituierter 2,3,4-Trimethoxybenzaldehyde demonstriert (Schema 74 bzw. Kap. 4.1.7.1).

Die meisten im Verlauf dieser Sequenzen erhaltenen Verbindungen (Kap. 4.1.7 und 4.1.7.1) sind zusätzlich infolge ihres Substitutionsmusters als Bausteine in der Naturstoff(analoga)synthese (z.B. **125** oder **119**) oder im Ligandendesign (z.B. **126**) von hohem Interesse.

Die direkte Lithiierung von Phenanthren **1** und weitere Funktionalisierung mit Elektrophilen dagegen war, entgegen in der Literatur beschriebener Ergebnisse, in keinem der Fälle erfolgreich (Kap. 4.1.1). Unter allen getesteten Bedingungen und mit allen verwendeten Elektrophilen waren die Selektivitäten zugunsten der Bay-Produkte maximal mittelmäßig und eine Abtrennung von den Regioisomeren bzw. Cyclisierungsprodukten konnte nicht erreicht werden. Auch Versuche die tetracyclischen Systeme (wie **44**) selektiv und in Reinform zu erhalten gelang nicht.

Bei vielen Substanzen, die im Rahmen dieser Arbeit sowohl synthetisiert als auch berechnet wurden, konnten exzellente Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Observablen (Struktureigenschaften, spektroskopische Daten) gefunden werden. Dies zeigt, dass die heutigen quantenchemischen Berechnungsverfahren (DFT) weitgehend präzise Ergebnisse liefern, die insbesondere durch ihre direkte Verknüpfung mit experimentellen Resultaten Einblicke in komplexe molekulare Eigenschaften ermöglichen und auf diese Weise zu signifikanten Erkenntnisgewinnen beitragen. Zwar lässt sich das Experiment nicht vollständig ersetzen, jedoch bieten die computergestützten Techniken eine große Unterstützung in der täglichen Praxis durch Vorhersage von Eigenschaften und Simulation von spektroskopischen Daten.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mit den in dieser Arbeit vorgestellten Synthesestrategien ein generell anwendbarer und diversitätsorientierter Zugang zu den bisher nur in speziellen Einzelfällen und schwierig erreichbaren, funktionalen, konformations-chiralen, Bay-substituierten Phenanthrenderivaten eröffnet werden konnte. Auch hochsubstituierte Systeme mit differenzierten Bay- und Peripheriebereichen sind auf diesem Wege zugänglich. Zudem wurden auch synthetische Methoden zu neuen Benzol-, Stilben- und Biphenylderivaten mit komplexen Substitutionsmustern aufgezeigt. Aufbauend auf diesen Ergebnissen sind zukünftig eine ganze Reihe von hochinteressanten Molekülstrukturen erreichbar, die potentiell in Bereichen wie der Sensorik, supramolekularen Ordnung, asymmetrischen Katalyse und Naturstoff(analoga-)synthese anwendbar sind.

## 6. Experimentelles

### 6.1. Allgemeine experimentelle Bedingungen

#### Absolute Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel, die als Reaktionsmedium oder für Extraktions- und Reinigungsvorgänge zum Einsatz kamen, wurden vor Gebrauch destilliert.

Absolute Lösungsmittel wurden vor Gebrauch wie folgt behandelt:

**THF**, **Et<sub>2</sub>O** und **Toluol** wurden über Natrium/Benzophenon refluxiert und anschließend unter Argon destilliert.

**CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** wurde über CaH<sub>2</sub> refluxiert und anschließend unter Argon destilliert.

**MeOH** und **EtOH** wurden mit Natrium/Phthalsäurediethylester refluxiert und anschließend unter Argon destilliert und über Molsieb 3 Å gelagert.

**Amin-Basen** wie **NEt<sub>3</sub>** und **Pyridin** wurden unter Argon von CaH<sub>2</sub> destilliert und über KOH unter Lichtausschluss gelagert.

**Benzol** und **DME** wurden unter Argon über Alox filtriert und über Molsieb 3 Å gelagert.

**Acetonitril**, **DMF** und **DMSO** wurde in wasserfreier HPLC Qualität bezogen und vor der Benutzung mind. 2 Tage über Molsieb 3Å gelagert.

#### Circular-Dichroismus (CD)

CD-Spektren wurden mit einem *Jasco* J-810 Spektropolarimeter unter Verwendung von Suprasil-Küvetten mit der Länge 1 cm aufgenommen. Die Konzentration der Lösung, das Lösemittel und die Tempertur sind jeweils in Klammern angegeben.

#### Drehwert-Bestimmung

Die spezifischen Drehwerte [ $\alpha$ ] wurden mit einem *Perkin Elmer* Polarimeter 343plus (Serial No. 7618) bestimmt. Die Substanzen wurden thermostatisierten 100.00 mm-Küvetten bei verschiedenen Wellenlängen vermessen. Die Wellenlänge ist jeweils im Index aufgeführt, wobei D für die Natriumlinie mit 589 nm steht. Lösemittel, Konzentration und Temperatur sind in Klammern angeben.

#### Dünnschichtchromatographie (DC)

Es wurden mit Kieselgel 60F<sub>254</sub> beschichtete Aluminiumfolien der Firma *Merck* benutzt. Die Auswertung der Chromatogramme geschah durch Betrachtung mit einer UV-Lampe ( $\lambda = 254$  bzw. 366 nm) oder durch Entwicklung mit Iod, einem Cer(IV)- oder Vanillin- Reagenz. Bei der Entwicklung mit Iod wurde das Chromatogramm für wenige Minuten in eine Iodkammer, ein verschließbares Gefäß, das mit einigen Iodkristallen und Kieselgel gefüllt ist, getaucht. Wenn das Cer(IV)- bzw. Vanillin-Reagenz benutzt wurde, wurde das Chromatogramm in die jeweilige Lösung

getaucht, abgetupft und mit einem Heißluftfön erhitzt. Die Darstellung des Cer(IV)-Reagenzes erfolgte durch Lösen von 2g Phosphormolybdänsäure und 1g Cer(IV)-sulfat in 10 ml konzentrierter Schwefelsäure und 90 ml Wasser. Die Darstellung des Vanillin-Reagenzes erfolgte durch Lösen von 3 g Vanillin in 0.5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 100 ml Ethanol.

### Rotierende Dünnschichtchromatographie (Chromatotron)

Rotierende Dünnschichtchromatographie wurde mit einem *Harrison Chromatotron* an gipshaltigem Kieselgel *Merck 60 F<sub>254</sub>* durchgeführt. Die benötigten Chromatotronplatten wurden selber in Schichtdicken von 1 – 4 mm beschichtet und konnten mehrfach verwendet werden.

### Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalysen wurden mit einem Vario EL Gerät der Firma *Elementar* gemessen.

### Entfernen von Lösemitteln

Lösemittel wurden zuerst bei vermindertem Druck am Rotationsverdampfer der Firma *Büchi* (Wasserbadtemp.: 30-50 °C ), restliche Lösemittelrückstände im Ölpumpenvakuum abgezogen.

### Flash-Säulenchromatographie

Die Säule wurde mit Kieselgel 60 (230 - 400 mesh) von *Merck* oder mit Alumina N – Super I der Firma *ICN Biomedicals* und dem Laufmittelgemisch nass gepackt, d.h. das Kieselgel wurde im Laufmittel suspendiert, in die Säule gefüllt und verdichtet, indem das Laufmittel mit Druckluft durchgepresst wurde. Der verwendete Säulendurchmesser richtete sich dabei nach der Beladungsmenge, die Füllhöhe der Stationären Phase betrug jeweils ca. 20 cm:

**Tabelle 8.** Richtgrößen für die Beladung einer Säule zur Flash-Säulenchromatographie (bei ca. 20 cm Füllhöhe).<sup>[352]</sup>

Ø Säule	Laufmittel	Beladung $\Delta R_f \geq 0.2$	Beladung $\Delta R_f \geq 0.1$	Fraktionsgröße
10 mm	100 ml	100 mg	40 mg	5 ml
20 mm	200 ml	400 mg	160 mg	10 ml
30 mm	400 ml	900 mg	360 mg	20 ml
40 mm	600 ml	1600 mg	600 mg	30 ml
50 mm	1000 ml	2500 mg	1000 mg	50 ml

### Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FT-IR)

IR-Spektren wurden mit einem Paragon 1000 FT-IR Spektrometer (ATR-Technik) der Firma *Perkin-Elmer* aufgenommen. Die zu messende Substanz wurde jeweils mit Aceton oder Dichlormethan aufgetragen. Die im Experimentellen Teil aufgeführten Daten sind in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben und es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

- „s“ steht für *starke*,
- „m“ für *mittelstarke*,
- „w“ für *wenig intensive* und
- „b“ für *breite* Banden.

### Gaschromatographie (GC) mit chiraler Säule

Chirale GC wurde mit folgendem Gerät durchgeführt:

*Agilent* GC System, *Agilent* 6890N mit

- Kapillarsäule: *Astec*, Chiraldex  $\gamma$ -TA, 73032
- Trägergas: Stickstoff, Flow: 0,4 ml/min;
- Inlettemperatur: 250 °C;
- Temperaturprogramm:  
die Ofentemperatur beträgt 15 min lang 65 °C, wird dann zuerz innerhalb von 7 min auf 100 °C, dann innerhalb von 4 min auf 160 °C erhöht und für 2 min gehalten;
- Detektor: FID mit einer Detektortemperatur von 250 °C.

### Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie (GC-MS)

GC-MS wurde mit folgenden Geräten durchgeführt:

*Agilent* GC System, *Agilent* 6890 Series mit

- Kapillarsäule: S1) *Macherey-Nagel*, SN: 20723/12, Optima-1-MS  
S2) *Hewlett-Packard*, SN: US2178021H, HP-5;
- Trägergas: Wasserstoff, Flow: 1,7 ml/min;
- Inlettemperatur: 230 °C;
- Temperaturprogramme:  
bei den Methoden 50-300M und 50B300M beträgt die Ofentemperatur 2 min lang 50 °C, wird dann innerhalb von 10 min auf 300 °C erhöht und für 5 min auf 300 °C gehalten;
- Detektor: FID mit einer Detektortemperatur von 230 °C;
- MS-Detektor, *Agilent* 5973 Network Mass Selective Detector Elektronenstoßionisation (EI).

Das verwendete Temperaturprogramm und die benutzte Kapillarsäule sind jeweils dem Datensatz vorangestellt.

### **Hochauflösende Massenspektrometrie (HR-MS)**

Für die Massenfeinbestimmung wurde das MAT 900S Gerät der Firma *Finnigan* verwendet. Die benutzte Methode war das sogenannte „Peak-Matching“ und als Quelle für geeignete Referenzen diente Perfluorkerosin (PFK). Zur Ionisierung wurde die Elektronenstoßionisationsmethode (EI) bei einem Ionisationspotential von 70 eV benutzt.

### **Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

Für die NMR-Spektroskopie wurden das AC250 Spektrometer mit 250MHz, das DPX 300 Spektrometer mit 300MHz und das DRX 500 Spektrometer mit 500MHz der Firma Bruker verwendet. Als Lösungsmittel, das gleichzeitig auch als Locksubstanz diente, wurde  $\text{CDCl}_3$  benutzt, dessen nichtdeuterierter Anteil als Standard dient (7.24 ppm  $^1\text{H}$  bzw. 77.0 ppm  $^{13}\text{C}$ ). Für  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurde das Gerät mit Phosphorsäure als externem Standard kalibriert. Zu jedem Datensatz sind die Messfrequenz, das Lösungsmittel und die Messtemperatur angegeben. Das signalgebende Atom ist jeweils unterstrichen.

Bei  $^1\text{H}$ -NMR-Daten werden die Multiplizitäten der Protonensignale mit folgenden Abkürzungen beschrieben: *s* für Singulett, *d* für Dublett, *t* für Triplett und *m* für Multipllett. Anführungszeichen signalisieren Pseudo-Multiplizitäten, d.h. Signale, die das Erscheinungsbild eines z.B. Triplett, aber nicht die richtigen Signalverhältnisse aufweisen. Die Anzahl der Protonen, die ein Signal ergeben, wurde durch das Integral des Signals bestimmt und ist nach der Multiplizität aufgeführt (z.B. 3H für eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe). Die Positionen der Protonen im Molekül sind durch die Kohlenstoffatome (IUPAC-Nummerierung) definiert, an denen sie (bzw. bei OH-Gruppen der Sauerstoff) gebunden sind. Die Beschreibung der Position erfolgt nach IUPAC-Nomenklatur der protonentragenden C-Atome, über die funktionelle Gruppe, die das Proton enthält (z.B.  $\text{OCH}_3$ ) oder über Abkürzungen wie „*arom.*“ für aromatische Protonen oder „*DoBi*“ für Protonen an einer Doppelbindung. Bei den angegebenen Kopplungen handelt es sich, wenn nicht in Klammern vermerkt (wie z.B. (C,P) für eine Kohlenstoff-Phosphor-Kopplung), immer um H,H-Kopplungen.

Bei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten handelt es sich ausschließlich um Daten aus  $^1\text{H}$ -Breitband-entkoppelten Spektren. Den Signalen wurden Abkürzungen wie „*q*“ für  $\text{CH}_3$ -, „*t*“ für  $\text{CH}_2$ -, „*d*“ für CH- und „*s*“ für quaternäre Kohlenstoffatome zugeordnet, welche sich auf die Zahl der direkt an den betreffenden Kohlenstoff gebundenen Protonen beziehen. Diese Multiplizitäten wurde mit APT-Experimenten oder über zweidimensionale C,H-COSY-Experimente ermittelt. Die Kohlenstoffatome der Aromaten wurden nach IUPAC „C1“ bis „C6“ oder allgemeiner mit „*arom. C*“ (aromatischer Kohlenstoff) benannt.

Nicht-triviale Signalzuordnungen erfolgten mit Hilfe von H,H-COSY, HMQC und HMBC-Experimenten. In einigen Fällen war es notwendig NOESY-Experimente (*Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy*) durchzuführen, bei denen man die Wechselwirkung zweier Atome sehen kann, die sich in räumlicher Nähe (auch ohne direkte Bindung) zueinander befinden.

### **Massenspektrometrie (DIP-MS und MALDI-MS)**

In einigen Fällen war eine Massenspektroskopie im direkten Anschluss an die Gaschromatographie (GC-MS) nicht möglich, da die Substanzen nicht verdampfbar waren oder außerhalb des Messbereiches des Massendetektors lagen. Dann konnte in einigen Fällen die Direct-Inlet-Prozedur (DIP-MS) mit dem MAT 900S Gerät der Firma *Finnigan* verwendet werden. Zur Ionisierung wurde die Elektronenstoßionisationsmethode (EI) bei einem Ionisationspotential von 70 eV benutzt. In anderen Fällen wurde auch MALDI-MS (Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Mass Spectroscopy) unter Verwendung eines N<sub>2</sub>-Lasers (337 nm) und einer nach dem „dried droplet“-Verfahren hergestellten Matrix aus Hydroxycyanosäure (HCCA) benutzt. Das verwendete Gerät war ein Voyager STR der Firma *Applied Biosystem* (Darmstadt) und als Ionisationsmethode wurde EI bei einem Ionisationspotential von 70 eV benutzt.

### **Reagenzien**

Die verwendeten Chemikalien wurden von gängigen Firmen wie *Merck*, *Sigma-Aldrich*, *Fluka*, *Acros*, *Lancaste*, *Alfa Aesar* und *Strem* kommerziell bezogen und, wenn nicht extra vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Die Konzentration metallorganischer Reagenzien wurde nach einer Methode von *Watson* und *Eastham* durch Titration gegen Menthol mit Phenanthrolin als Indikator bestimmt.<sup>[353]</sup>

Thionylchlorid wurde vor der Benutzung jeweils frisch destilliert.

### **Röntgenstrukturanalyse (X-ray)**

Die Messungen für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden auf einem Kappa CCD Vierkreisdiffraktometer der Firma *Nonius* aufgenommen. Die Rechnungen und Strukturverfeinerungen wurden mit dem Programm SHELXL-97 durchgeführt und die visuelle Darstellung erfolgte mit der Diamond-Software Version 2.1d der Firma *Crystal Impact*.

### **Schmelzpunktbestimmung**

Die Schmelzpunkte wurden (unkorrigiert) entweder mit dem Schmelzpunktbestimmungsgerät Melting Point B-545 der Firma *Büchi* oder einem

THMS 600 Heiztisch der Firma *Linkam* bestimmt. Die für Calibriersubstanzen erhaltenen Werte wichen bei dem *Linkam* THMS 600 linear und reproduzierbar von den Literaturwerten ab. Deshalb wurden 8 Kalibrierpunkte im Temperaturbereich zwischen 50 und 300 °C mit Standardsubstanzen bekannter Schmelzpunkte gemessen und so der Korrekturfaktor ermittelt, um die gemessenen Werte zu korrigieren. Die Lösemittel(gemische), aus denen umkristallisiert wurde, sind jeweils in Klammern angegeben.

### **Schutzgasatmosphäre**

Bei Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre wurde eine sogenannte Schlenk-Linie mit Argon als Inertgas verwendet. Die Apparaturen wurden vor Beginn der Reaktion mehrmals evakuiert, mit einem Heißluftfön ausgeheizt und mit Inertgas belüftet. Die Reagenzien wurden mit Spritzen und Stahlkanülen durch ein Gummiseptum oder im Argongegenstrom in die Apparaturen eingebracht.

### **UV-Spektroskopie**

Die UV-Spektren wurden mit einem DU 800 der Firma *Beckman Coulter* aufgenommen. Die Länge der Küvette betrug 1 cm. Die Konzentration der Lösung, das Lösungsmittel und die Temperatur sind jeweils in Klammern angegeben.

## **6.2. Nomenklatur und Nummerierung**

Die Benennung der Verbindungen erfolgte grundsätzlich nach den Empfehlungen der IUPAC. Die meisten der komplexeren Strukturen erfolgte nach der Phanenomenklatur, einer relativ neuen Methode der IUPAC für die Benennung organischer Strukturen<sup>[176, 177]</sup> (siehe auch Kap. 2.4), und mit Hilfe des Standardwerkes „Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie“.<sup>[354]</sup> Abweichungen von der IUPAC-Nomenklatur ergeben sich durch Benutzung allgemein gebräuchlicher oder verständlicherer Trivialnamen, Anlehnung der Benennung an literaturbekannte Substrate oder die stärkere Berücksichtigung von funktionellen Gruppen als Einheit (z.B. Schutzgruppen) und daraus folgend veränderte Prioritäten. Die Bestimmung der Stereochemie (R / S bzw. P / M) erfolgte nach den Regeln von Cahn-Ingold-Prelog.<sup>[37]</sup> Die Nummerierung der Atome für die Zuordnung von (z.B. NMR-) Signalen ist zur Verdeutlichung oder wenn sie von der üblichen IUPAC-Nomenklatur abweicht in der Strukturformel angegeben.

### 6.3. Darstellung des Chlorierungsreagenzes<sup>[258]</sup>

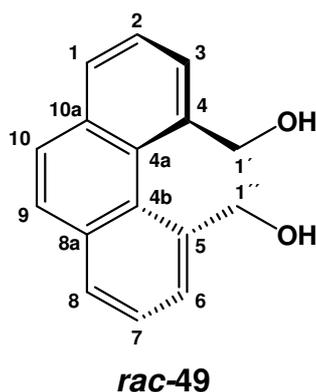
Zur Darstellung des Chlorierungsreagenzes wurden 0.893 g (7.5 mmol) Benzotriazol in 5 ml abs. Dichlormethan gelöst und langsam 0.546 ml (7.5 mmol) Thionylchlorid zugegeben. Die klare, gelbe Lösung kann unter Feuchtigkeitsausschluss und Schutzgasatmosphäre gelagert werden und ist so lange verwendbar, bis eine Trübung durch Benzotriazolhydrochlorid auftritt.

### 6.4. Aktivierung des Kupferpulvers<sup>[355]</sup>

In einer Lösung von 3 g Iod in 200 ml Aceton wurden 20 g Kupferpulver 10 min. gerührt, abfiltriert und durch Rühren in 100 ml einer 1 : 1 (v : v) Mischung aus Aceton und konz. HCl gewaschen. Nach erneutem Abfiltrieren und Waschen mit reichlich Aceton wurde im Hochvakuum getrocknet und 18 g aktiviertes Kupferpulver erhalten. Dieses wurde bis zur Verwendung (max. 7 Tage) unter Argon gelagert.

### 6.5. Synthese von Phenanthren-4,5-derivaten basierend auf Spaltungsprodukten von Pyren

#### 6.5.1. Phenanthren-4,5-diyldimethanol (*rac*-49)



Unter Argon wurden 1.14 g (30 mmol) LAH in 150 ml absolutem THF suspendiert und unter Eiskühlung 5.89 g (20 mmol) **48** portionsweise zugegeben. Anschließend wurde 3 h im Rückfluss erhitzt. Nach Kühlen auf 0 °C wurde das überschüssige LAH durch vorsichtige Zugabe von Wasser zu der Reaktionsmischung deaktiviert. Danach wurden 40 ml 1M Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung zugegeben und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von MTBE wurde die Organische Phase

abgetrennt und die wässrige Phase sechsmal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und Aufreinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2) konnten 4.69 g (19.6 mmol, 98 %) des Produkts **49** in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[89, 186, 249, 250]</sup>

**Molmasse** ( $C_{16}H_{14}O_2$ ): 238.2812;

**Schmelzpt.** (EtOAc): 156.5-157.5 °C (Lit.<sup>[249]</sup>: 152-159 °C);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2):  $R_f = 0.08$ ;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3307$  (s, b), 3044 (w), 2941 (w), 2880 (w), 1726 (m, b), 1592 (w), 1427 (m, b), 1374 (m), 1243 (m, b), 1163 (m), 1106 (w), 1049 (s), 999 (s), 912 (w), 892 (w), 826 (s), 786 (w), 758 (m), 723 (s),  $672\text{ cm}^{-1}$  (w);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz, DMSO- $D_6$ , 25 °C):  $\delta = 7.86$  (dd, 2H,  $^3J = 7.4\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.2\text{ Hz}$ ; 1/8-H), 7.80 (dd, 2H,  $^3J = 7.4\text{ Hz}$ ,  $^4J = 1.2\text{ Hz}$ ; 3/6-H), 7.69 (s, 2H; 9/10-H), 7.68 (t, 2H,  $^3J = 7.4\text{ Hz}$ ; 2/7-H), 5.02 („t“, 2H,  $^3J = 6\text{ Hz}$ ; 1'/1''-OH), 4.84-4.46 (m, 4H, AA'BB',  $^3J = 6\text{ Hz}$ ; 1'/1''-H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz, DMSO- $D_6$ , 25 °C):  $\delta = 140.77$  (s; C-4/5/8a/10a), 132.58 (s; C-4a/4b), 127.04 (s; C-3/6), 126.41 (d; C-2/7), 126.18 (d; C-9/10), 125.81 (d; C-1/8), 61.00 (t; C-1'/1'');

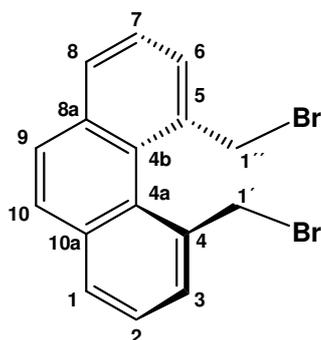
**DIP-MS** (EI, 70 eV); m/z (%): 238 (15) [ $M^+$ ], 220 (53)[ $M^+ - H_2O$ ], 219 (57), 202 (53), 189 (100), 179 (70), 165 (11), 152 (19), 139 (8), 127 (22), 109 (16), 101 (37), 95 (47), 83 (29), 71 (31), 69 (33), 57 (56);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $M^+$ ]: 238.0994, gef.: 238.099.

**EA** (%) ber.: C 80.65 H 5.92, gef.: C 80.63 H 5.81;

**X-ray**: Von der Verbindung **49** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.2.). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A2).

### 6.5.2. 4,5-Bis(brommethyl)phenanthren<sup>[249]</sup> (*rac*-51)



***rac*-51**

Unter Argon wurden 0.84 g (3.5 mmol) **49** in 20 ml trockenem Benzol suspendiert und mit 0.03 ml Pyridin versetzt. Nach Zugabe von 0.63 ml (6.6 mmol)  $\text{PBr}_3$  wurde 2 h auf 50 °C erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch jeweils einmal mit Wasser und ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der braune Rückstand wurde ca. 30 min in *n*-Hexan aufgekocht und nach Abkühlen auf RT kristallisierten 261 mg (0.7 mmol, 20 %) des Produkts **51** in Form leicht brauner Kristalle aus. Aus der Mutterlauge konnten zusätzlich 246 mg (1.1 mmol, 32 %) des Oxepins **50** erhalten werden (siehe Kap. 6.5.3).

Das Produkt **51** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[249, 250]</sup>

**Molmasse** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ ): 364,0745;

**Schmelzp.** (Hexan): 190 °C (Zersetz.) (Lit.<sup>[249]</sup>: 194 °C);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2):  $R_f = 0.66$ ;

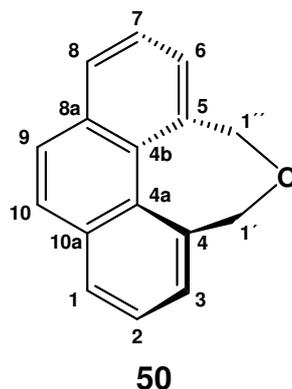
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.85$  (dd, 2H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz; 3/6-H), 7.81 (dd, 2H,  $^3J = 7.5$  Hz,  $^4J = 1.1$  Hz; 1/8-H), 7.62 (t, 2H,  $^3J = 7.5$  Hz; 2/7-H), 5.01 (m, 2H, AA'BB'; 1'/1''-H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 134.50$  (s; C-4/5), 133.84 (s; C-8a/10a), 130.43 (s; C-3/6), 128.00 (d; C-1/8), 127.20 (d; C-2/7), 127.00 (s; C-4a/4b), 33.15 (t; C-1'/1'');

**GC-MS** (50B300M, S2):  $\tau_R = 10.41$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 204 (98) [M-2Br], 203 (100), 189 (5), 176 (3), 174 (3), 162 (3), 150 (5), 138 (2), 126 (2), 113 (2), 101 (23), 88 (5), 75 (3), 63 (3), 51 (2), 39 (2);

**X-ray**: Von der Verbindung **51** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.2). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A3).

### 6.5.3. 4,6-Dihydrophenanthro[4,5-cde]oxepin<sup>[249]</sup> (**50**)



Aus der Mutterlauge des Bisbrommethylphenanthrens (**51**) wurden 246 mg (1.1 mmol, 32 %) des Oxepins **50** erhalten (siehe auch Kap. 6.5.2).

Das Produkt **50** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[249, 250]</sup>

**Molmasse** (C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O): 220.2659;

**Schmelzp.** (EtOAc): 76-77 °C (Lit.<sup>[249]</sup>: 77-78 °C);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2 ): R<sub>f</sub> = 0.56;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3045 (m), 2948 (m), 2845 (m), 2360 (w), 1930 (w), 1601 (w), 1454 (m), 1440 (m), 1431 (m), 1377 (w), 1305 (w), 1251 (m), 1234 (w), 1168 (m), 1142 (w), 1115 (m), 1100 (m), 1087 (m), 1058 (w), 1018 (w), 956 (w), 890 (w), 830 (s), 775 (w), 758 (m), 720 (s), 648 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.91-7.88 (m, 2H; arom. H), 7.73 (s, 2H; 9/10-H), 7.61-7.58 (m, 4H; arom. H), 4.86 (s, 4H; 1'/1''-H);

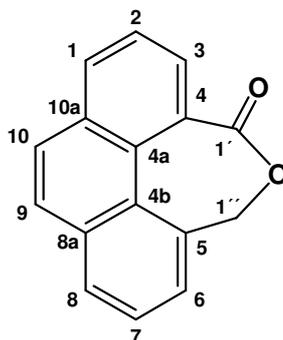
**GC-MS** (50-300M, S2):  $\tau_R$  = 10.59 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 220 (98) [M<sup>+</sup>], 205 (25), 191 (100), 189 (73), 176 (7), 165 (14), 152 (3), 139 (2), 126 (2), 109 (5), 95 (24), 82 (5), 71 (2), 63 (5), 51 (2), 39 (2);

**DIP-MS** (EI, 70 eV); m/z (%): 220 (98) [M<sup>+</sup>], 205 (25), 191 (90), 189 (100), 176 (7), 165 (14), 152 (3), 139 (2), 126 (2), 109 (5), 94 (85), 82 (5), 71 (2), 63 (5), 51 (2);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 220.0888, gef.: 220.088;

**X-ray**: Von der Verbindung **50** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.2). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A5).

#### 6.5.4. Phenanthro[4,5-cde]oxepin-4(6H)-on (56)



56

238 mg (1 mmol) **49** wurden zu einer Suspension von 2 Spateln Kieselgel und 867 mg (4 mmol) PCC in 7 ml DCM gegeben und 1.5 h bei RT gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung durch Kieselgel filtriert und mit einer Mischung aus EtOAc und *n*-Hexan (v/v, 1 : 1) nachgespült. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde im Rohprodukt die Verbindung **56** als Hauptprodukt (~85 %) identifiziert. Aus dem Gemisch konnten farblose Kristalle für die Analyse entnommen werden.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[186, 271]</sup>

**Molmasse** (C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>): 234.2494;

**Schmelzp.** (EtOAc / Hex): 172 - 175 °C (Lit.<sup>[186]</sup>: 177 - 178 °C);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.35;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3048 (w, b), 2818 (w), 1700 (s, C=O), 1621 (w), 1603 (w), 1576 (w), 1456 (m), 1431 (w), 1404 (m), 1382 (m), 1340 (w), 1284 (s), 1239 (m), 1229 (m), 1186 (m), 1171 (m), 1138 (m), 1096 (m), 1040 (s), 961 (w), 913 (w), 899 (w), 838 (s), 803 (m), 749 (s), 725 (s), 682 (w), 604 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 8.39 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz; 3-H), 8.14 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz; 1-H), 7.98 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz; 8-H), 7.79 (s, 2H, 9/10-H), 7.77 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz; 2-H), 7.68 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz; 7-H), 7.62 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz; 6-H), 5.36 (m, 2H, AA'BB'; 1'/1''-H);

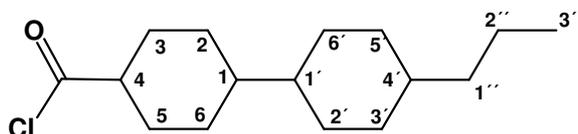
**GC-MS** (50-300M, S2):  $\tau_R$  = 11.58 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 234 (44) [M<sup>+</sup>], 218 (5), 205 (100), 189 (44), 176 (37), 163 (5), 150 (8), 139 (2), 126 (2), 111 (2), 98 (3), 88 (7), 74 (5), 63 (5), 50 (2), 39 (2);

**X-ray**: Von der Verbindung **56** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.2). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A11).

### 6.5.5. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Darstellung von Carbonsäurechloriden<sup>[258]</sup>

In einem Schlenkcolben wird unter Argonatmosphäre bei RT zu einer Lösung der Carbonsäure in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsam das Chlorierungsreagenz (1.25 eq; Darstellung siehe Kap. 6.3) zugetropft und 30 min gerührt, woraufhin sich ein weißer Niederschlag von Benzotriazol-Hydrochlorid bildet. Der Niederschlag wird abfiltriert und die Reaktionsmischung 10 min mit  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  gerührt. Nach erneuter Filtration kann das Carbonsäurechlorid entweder direkt in Lösung oder nach Entfernen des Lösemittels weiter umgesetzt werden.

#### 6.5.5.1. 4'-Propylbis(cyclohexan)-4-carbonsäurechlorid (171)

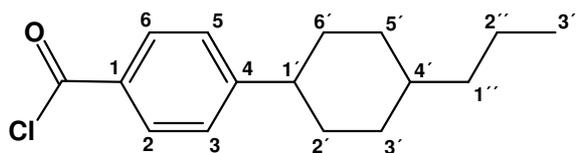


**171**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Darstellung von Carbonsäurechloriden wurde 4'-Propylbis(cyclohexan)-4-carbonsäure (252 mg, 1 mmol) mit dem Chlorierungsreagenz (0.85 ml, 1.25 mmol) in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Filtration wurde die Lösung des Säurechlorid **171** direkt in der Veresterungsreaktion (siehe Kap. 6.5.6.3) weiter umgesetzt.

**Molmasse** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ClO}$ ): 270.838.

#### 6.5.5.2. 4-(4'-Propylcyclohexyl)benzoesäurechlorid (172)



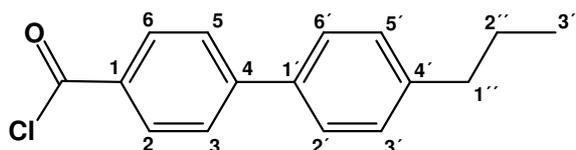
**172**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Darstellung von Carbonsäurechloriden wurde 4-(4'-Propylcyclohexyl)benzoesäure (542 mg, 2.2 mmol) mit dem

Chlorierungsreagenz (1.87 ml, 2.75 mmol) in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Filtration wurde die Lösung des Säurechlorid **172** direkt in der Veresterungsreaktion (siehe Kap. 6.5.6.4) weiter umgesetzt.

**Molmasse** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{ClO}$ ): 264.7903.

### 6.5.5.3. 4'-Propylbiphenyl-4-carbonsäurechlorid (**173**)

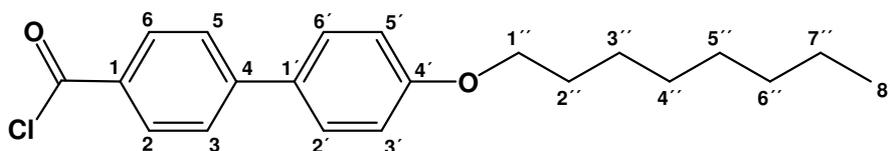


**173**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Darstellung von Carbonsäurechloriden wurde 4'-Propylbiphenyl-4-carbonsäure (240 mg, 1 mmol) mit dem Chlorierungsreagenz (0.85 ml, 1.25 mmol) in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Säurechlorid **173** direkt in der Veresterungsreaktion (siehe Kap. 6.5.6.5) weiter umgesetzt.

**Molmasse** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ClO}$ ): 258.7427.

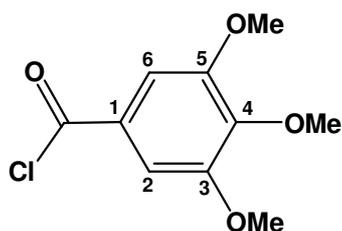
### 6.5.5.4. 4'-Octyloxybiphenyl-4-carbonsäurechlorid (**174**)



**174**

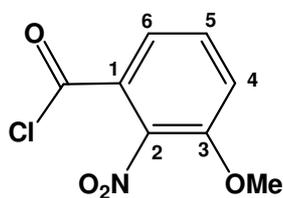
Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Darstellung von Carbonsäurechloriden wurde 4'-Octyloxybiphenyl-4-carbonsäure (326 mg, 1 mmol) mit dem Chlorierungsreagenz (0.85 ml, 1.25 mmol) in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Säurechlorid **174** direkt in der Veresterungsreaktion (siehe Kap. 6.5.6.6) weiter umgesetzt.

**Molmasse** ( $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{ClO}_2$ ): 344,875.

**6.5.5.5. 3,4,5-Trimethoxybenzoesäurechlorid (175)****175**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Darstellung von Carbonsäurechloriden wurde 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure (212 mg, 1 mmol) mit dem Chlorierungsreagenz (0.85 ml, 1.25 mmol) in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Säurechlorid **175** direkt in der Veresterungsreaktion (siehe Kap. 6.5.6.7) weiter umgesetzt.

**Molmasse** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{ClO}_4$ ): 230.6449.

**6.5.5.6. 3-Methoxy-2-nitrobenzoesäurechlorid (176)****176**

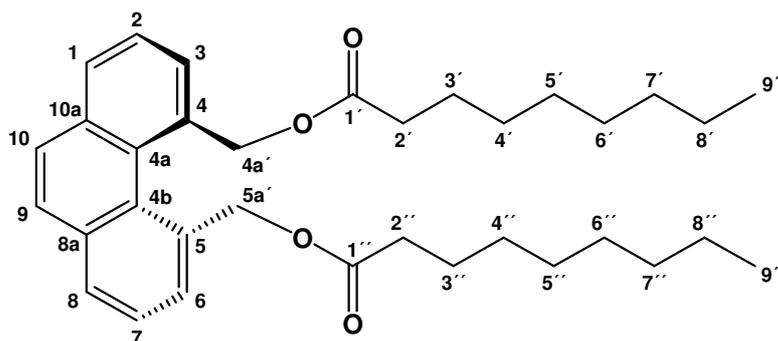
Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Darstellung von Carbonsäurechloriden wurde 3-Methoxy-2-nitrobenzoesäure (212 mg, 1 mmol) mit dem Chlorierungsreagenz (0.85 ml, 1.25 mmol) in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) umgesetzt. Nach Aufarbeitung und Filtration wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Säurechlorid **176** direkt in der Veresterungsreaktion (siehe Kap. 6.5.6.8) weiter umgesetzt.

**Molmasse** ( $\text{C}_8\text{H}_6\text{ClNO}_4$ ): 215.5905.

### 6.5.6. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese von Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)biscarboxylaten

In einem Schlenkkolben werden bei 0 °C unter Argonatmosphäre die Substanzen in folgender Reihenfolge in absolutes CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gegeben: 1) 2.2 eq Säurechlorid<sup>ss</sup>, 2) 1 eq Phenanthren-4,5-diyldimethanol **49** und 3) 2.2 eq DMAP. Nach Rühren bei RT über Nacht wird ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird einmal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden jeweils einmal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Entfernen des Lösemittels unter vermindertem Druck wird das erhaltene Rohprodukt mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

#### 6.5.6.1. Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)dinonanoat (**54a**)



**54a**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)biscarboxylaten wurden Nonansäurechlorid (0.20 ml, 1.1 mmol), **49** (119 mg, 0.5 mmol) und DMAP (122 mg, 1.1 mmol) in absolutem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2.5) konnten 162 mg (0.32 mmol, 63 %) des Produktes **54a** als farblose Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>): 518.7266;

**Schmelzp.** (Hex / EtOAc): 55-57 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2.5): R<sub>f</sub> = 0.55;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3048 (w), 2952 (s), 2923 (s), 2852 (s), 1736 (s, COOR), 1731 (s, COOR), 1597 (w), 1462 (m, b), 1416 (w), 1377 (m), 1348 (w), 1284 (w), 1239 (m, b), 1158 (s, b), 1110 (m), 1056 (w), 985 (w, b), 825 (s), 792 (w), 757 (w), 723 cm<sup>-1</sup> (s);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.82 (m, 2H; 1/8-H), 7.68-7.60 (m, 4H; aus 2D: 7.65, 3/6-H; 7.62, 2/7-H), 7.58 (s, 2H; 9/10-H), 5.37 (dd, AA'BB', 4H; 4a'/5a'-H), 2.19 (m, 4H; 2'/2''-H), 1.51 (m, 4H; 3'/3''-H), 1.21 (m, 20H; 4'-8'/4''-8''-H), 0.85 (m, 6H; 9'/9''-H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 173.54 (s;  $\text{COOR}$ ), 133.82 (s; C-4/5), 133.57 (s; C-8a/10a), 128.19 (s; C-4a/5a), 127.74 (d; C-2/7), 127.50 (d; C-1/8), 126.70 (d; C-3/6), 126.66 (d; C-9/10), 64.22 (t; C-4a'/5a'), 34.20 (t; C-2'/2''), 31.77-29.07 (4xt; C-3'-7'/3''-7''), 24.81 (t; C-2'/2''), 22.61 (t; C-8'/8''), 14.07 (q; C-9'/9'');

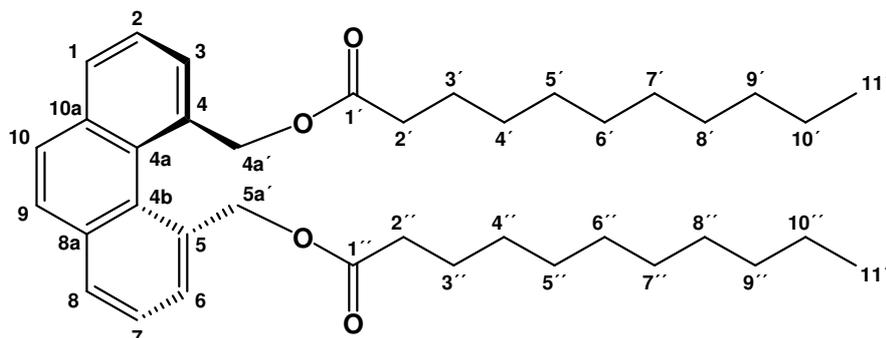
**DIP-MS** (EI, 70 eV); m/z (%): 518 (2) [ $\text{M}^+$ ], 219 (22), 205 (14), 202 (100), 191 (15), 189 (14), 141 (20), 123 (1), 97 (3), 81 (6), 71 (28), 57 (36);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $\text{M}^+$ ]: 518.3396, gef.: 518.339;

**EA** (%) ber.: C 78.72 H 8.94, gef.: C 78.60 H 8.91;

**X-ray**: Von der Verbindung **54a** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap.4.1.2.). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A7).

#### 6.5.6.2. Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)diundecanoat (**54b**)



**54b**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)biscarboxylaten wurden Undecansäurechlorid (225 mg, 1.1 mmol), **49** (119 mg, 0.5 mmol) und DMAP (122 mg, 1.1 mmol) in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2.5) konnten 195 mg (0.34 mmol, 68 %) des Produktes **54a** als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 66-69 °C erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{38}\text{H}_{54}\text{O}_4$ ): 574.833;

**Schmelzp.** (Hex / EtOAc): 66-69 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2.5):  $R_f$  = 0.69;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3048 (w), 2952 (s), 2923 (s), 2852 (s), 1736 (s, COOR), 1731 (s, COOR), 1597 (w), 1462 (m, b), 1416 (w), 1377 (m), 1348 (w), 1284 (w), 1239 (m, b), 1158 (s, b), 1110 (m), 1056 (w), 985 (w, b), 825 (s), 792 (w), 757 (w), 723  $\text{cm}^{-1}$  (s);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.82 (m, 2H; 1/8-H), 7.68-7.61 (m, 4H; aus 2D-Exp.: 7.67, 3/6-H; 7.64, 2/7-H), 7.58 (s, 2H; 9/10-H), 5.36 (dd, AA'BB', 4H; 4a'/5a'-H), 2.19 (m, 4H; 2'/2''-H), 1.51 (m, 4H; 3'/3''-H), 1.21 (m, 28H; 4'-10'/4''-10''-H), 0.85 (t, 6H; 11'/11''-H);

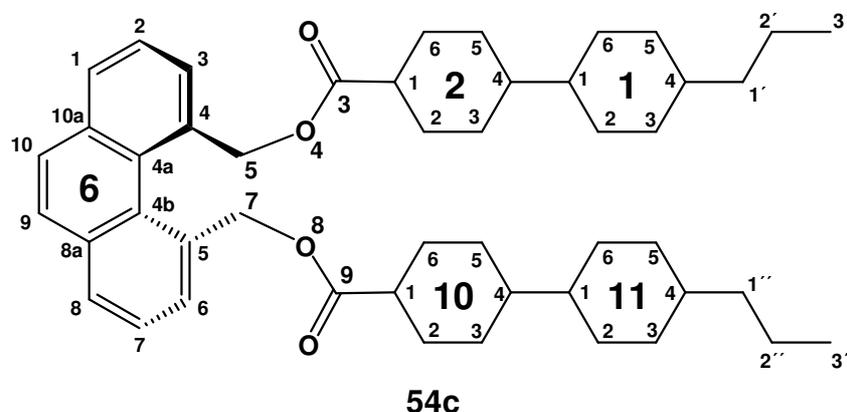
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 173.54 (s; COOR), 133.81 (s; C-4/5), 133.57 (s; C-8a/10a), 128.14 (s; C-4a/5a), 127.74 (d; C-2/7), 127.49 (d; C-1/8), 126.69 (d; C-3/6), 126.65 (d; C-9/10), 64.22 (t; C-4a'/5a'), 34.19 (t; C-2'/2''), 31.87 (t; C-9'/9''), 29.52-29.06 (5xt; C-3'-8'/3''-8''), 24.81 (t; C-3'/3''), 22.66 (t; C-10'/10''), 14.07 (q; C-11'/11'');

**DIP-MS** (EI, 70 eV); m/z (%): 574 (1) [ $\text{M}^+$ ], 281 (1), 220 (9), 219 (9), 203 (25), 202 (100), 191 (8), 189 (7), 169 (6), 129 (1), 109 (2), 90 (4), 85 (6), 71 (6), 57 (14);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $\text{M}^+$ ]: 574.4022, gef.: 574.402;

**EA** (%) ber.: C 79.40 H 9.47, gef.: C 79.00 H 9.46.

### 6.5.6.3. $1^4,11^4$ -Di-*n*-propyl-4,8-dioxa-6(4,5)-phenanthrena-1,2,10,11(1,4)-tetracyclohexanaundecaphan-3,9-dion (54c)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)biscarboxylaten wurden die Lösung des Säurechlorid **171** (1.0 mmol; siehe Kap. 6.5.5.1) mit dem Diol **49** (107 mg, 0.45 mmol) und DMAP (111 mg, 1.0 mmol) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2) konnten 157 mg (0.22 mmol, 49 %) des Produktes **54a** als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 175-181 °C erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{48}\text{H}_{66}\text{O}_4$ ): 707.0352;

**Schmelzpt.** (Hex / EtOAc): 175-181 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2):  $R_f = 0.70$ ;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3046$  (w), 2915 (s), 2849 (s), 1734 (s, COOR), 1730 (s, COOR), 1596 (w), 1448 (m, b), 1376 (w), 1319 (w), 1255 (m), 1240 (m), 1225 (m), 1199 (w), 1170 (s, b), 1144 (s), 1114 (m), 1085 (m, b), 1055 (m), 1017 (m, b), 995 (m, b), 897 (w), 824 (s), 798 (m), 756 (w), 723  $\text{cm}^{-1}$  (m);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.81$  (m, 2H; 1/8-H), 7.67-7.57 (m, 6H; 2/3/6/7/9/10-H), 5.35 (dd, AA'BB', 4H; 4a'/5a'-H), 2.09 (m, 2H; 2<sup>1</sup>/10<sup>1</sup>-H), 1.85 (m, 4H; aliph. H), 1.76-1.58 (m, 12H; aliph. H), 1.35-1.19 (m, 8H; aliph. H), 1.16-1.03 (m, 6H; aliph. H), 1.03-0.75 (m, 22H; aliph. H);

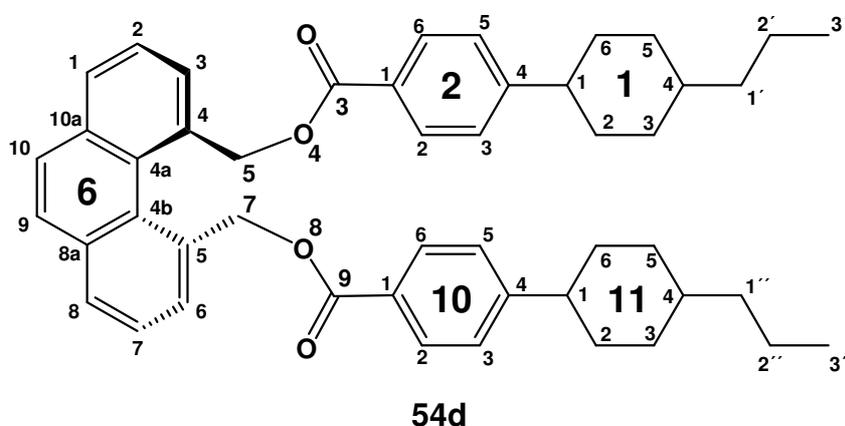
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 175.81$  (s; C-3/9), 134.08 (s; C-6<sup>4</sup>/6<sup>5</sup>), 133.53 (s; C-6<sup>8a</sup>/6<sup>10a</sup>), 128.16 (s; C-6<sup>4a</sup>/6<sup>5a</sup>), 127.44 (d; C-6<sup>2</sup>/6<sup>7</sup>), 127.37 (d; C-6<sup>1</sup>/6<sup>8</sup>), 126.69 (d; C-6<sup>3</sup>/6<sup>6</sup>), 126.62 (d; C-6<sup>9</sup>/6<sup>10</sup>), 63.99 (t; C-5/7), 43.45 (d, C-2<sup>1</sup>/10<sup>1</sup>), 43.18 (d, C-1<sup>1</sup>/11<sup>1</sup>), 42.42 (d, C-2<sup>4</sup>/10<sup>4</sup>), 39.75 (t, C-1<sup>1</sup>'/1<sup>1</sup>'), 37.54 (d; C-1<sup>4</sup>/11<sup>4</sup>), 33.49 (t; C-1<sup>3</sup>/1<sup>5</sup>/11<sup>3</sup>/11<sup>5</sup>), 29.93-29.07 (3xt; C-1<sup>2</sup>/1<sup>6</sup>/2<sup>2,3,5,6</sup>/10<sup>2,3,5,6</sup>), 24.81 (t; C-1<sup>1</sup>'/1<sup>1</sup>'), 20.06 (t; C-2<sup>1</sup>/2<sup>1</sup>'), 14.39 (q; C-3<sup>1</sup>/3<sup>1</sup>');

**DIP-MS** (EI, 70 eV);  $m/z$  (%): 707 (1) [ $\text{M}^+$ ], 456 (2), 440 (2), 393 (1), 253 (1), 235 (3), 210 (13), 209 (16), 203 (12), 202 (100), 191 (7), 189 (6), 151 (3), 137 (4), 125 (8), 110 (12), 109 (12), 97 (10), 95 (12), 83 (28), 69 (34), 55 (21);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $\text{M}^+$ ]: 706.4961, gef.: 706.495.

**X-ray**: Von der Verbindung **54c** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap.4.1.2.). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A8).

#### 6.5.6.4. 1<sup>4</sup>,11<sup>4</sup>-Di-n-propyl-4,8-dioxa-6(4,5)-phenanthrena-2,10(1,4)-dibenzena-1,11(1,4)-dicyclohexanaundecaphan-3,9-dion (**54d**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)biscarboxylaten wurden die Lösung des Säurechlorids **172** (2.1

mmol; siehe Kap. 6.5.5.2) mit dem Diol **49** (238 mg, 1 mmol) und DMAP (233 mg, 2.1 mmol) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 10) konnten 438 mg (0.63 mmol, 63 %) des Produktes **54d** als farblose Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>48</sub>H<sub>54</sub>O<sub>4</sub>): 694.940;

**Schmelzp.** (CHCl<sub>3</sub>): 157-158.5 °C (Hochtemperaturmodifikation);

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 6): R<sub>f</sub> = 0.53;

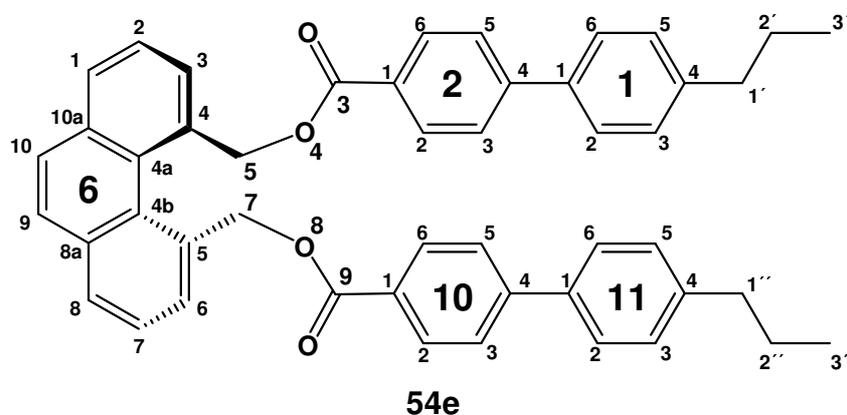
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3040 (w), 2946 (m), 2917 (s), 2843 (m), 1719 (s, COOR) , 1714 (s, COOR), 1608 (m), 1460 (w), 1445 (m), 1416 (m), 1370 (m), 1310 (w), 1267 (s), 1179 (m), 1099 (s), 1017 (m), 965 (w, b), 850 (w), 825 (m), 768 (w, b), 724 (w), 705 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.86-7.78 (m, 4H; 6<sup>1</sup>/6<sup>3</sup>/6<sup>6</sup>/6<sup>8</sup>-H), 7.80 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz; 2<sup>2</sup>/2<sup>6</sup>/10<sup>2</sup>/10<sup>6</sup>-H), 7.64 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz; 6<sup>2</sup>/6<sup>7</sup>-H), 7.61 (s, 2H; 6<sup>9</sup>/6<sup>10</sup>-H), 7.16 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz; 2<sup>3</sup>/2<sup>5</sup>/10<sup>3</sup>/10<sup>5</sup>-H), 5.73 (dd, 4H, AA'BB'; 5/7-H), 2.46 (m, 2H; 1<sup>1</sup>/11<sup>1</sup>-H), 1.86-1.82 (m, 8H; aliph. H), 1.47-1.15 (m, 14H; aliph. H), 1.07-0.96 (m, 4H; aliph. H), 0.89 (t, 6H; 3'/3''-H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 166.34 (s; C-3/9), 153.30 (s; C-2<sup>4</sup>/10<sup>4</sup>), 134.00 (s, 2C; arom. C), 133.64 (s, 2C; arom. C), 130.30 (d, 2C; arom. C), 129.73 (d, 4C; arom. C), 128.25 (s, 2C; arom. C), 127.77 (d, 2C; arom. C), 127.50 (d, 2C; arom. C), 127.45 (s, 2C; arom. C), 127.00 (d, 2C; arom. C), 126.72 (d, 4C; arom. C), 64.78 (t; C-5/7), 44.71 (d, C-1<sup>1</sup>/11<sup>1</sup>), 39.63 (t; C-1'/1''), 36.91 (d; C-1<sup>4</sup>/11<sup>4</sup>), 33.99 (t, C-1<sup>2</sup>/1<sup>6</sup>/11<sup>2</sup>/11<sup>6</sup>), 33.37 (t; C-1<sup>3</sup>/1<sup>5</sup>/11<sup>3</sup>/11<sup>5</sup>), 19.98 (t; C-2'/2''), 14.38 (q; C-3'/3'');

**DIP-MS** (EI, 70 eV); m/z (%): 695 (0.01) [M<sup>+</sup>], 430 (0.06), 246 (1), 230 (6), 229 (33), 203 (20), 202 (100), 191 (4), 189 (2), 148 (2), 131 (5), 105 (4), 91 (5), 69 (2), 55 (4).

**6.5.6.5. 1<sup>4</sup>,11<sup>4</sup>-Di-n-propyl-4,8-dioxa-6(4,5)-phenanthrena-1,2,10,11(1,4)-tetrabenzenaundecaphan-3,9-dion (54e)**



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)biscarboxylaten wurden das Säurechlorids **173** (1.0 mmol; siehe Kap. 6.5.5.3) mit dem Diol **49** (107 mg, 0.45 mmol) und DMAP (111 mg, 1.0 mmol) in absolutem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2) konnten 130 mg (0.23 mmol, 50 %) des Produktes **54e** als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 202.5 °C erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>48</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>): 682.8447;

**Schmelzpt.** (Hex / EtOAc): 202.5 °C (Hochtemperaturmodifikation);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.65;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3040 (w), 2955 (m), 2926 (m), 2860 (m), 1714 (s, COOR), 1710 (s, COOR), 1606 (m), 1486 (w), 1440 (w, b), 1416 (w), 1396 (W), 1373 (m, b), 1266 (s), 1186 (m), 1177 (m), 1097(s), 1020 (w), 1004 (w), 960 (w, b), 860 (w), 825 (m), 768 (m), 723 (w), 700 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.94 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz; 2<sup>2</sup>/2<sup>6</sup>/10<sup>2</sup>/10<sup>6</sup>-H), 7.87 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz; 6<sup>1</sup>/6<sup>8</sup>-H), 7.84 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz; 6<sup>3</sup>/6<sup>6</sup>-H), 7.64 (s, 2H; 6<sup>9</sup>/6<sup>10</sup>-H), 7.68 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz; 6<sup>2</sup>/6<sup>7</sup>-H), 7.55 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz; 2<sup>3</sup>/2<sup>5</sup>/10<sup>3</sup>/10<sup>5</sup>-H), 7.49 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz; 1<sup>2</sup>/1<sup>6</sup>/11<sup>2</sup>/11<sup>6</sup>-H), 7.24 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz; 1<sup>3</sup>/1<sup>5</sup>/11<sup>3</sup>/11<sup>5</sup>-H), 5.78 (dd, 4H, AA'BB'; 5/7-H), 2.62 (t, 4H; 1'/1''-H), 1.66 (dt, 4H; 2'/2''-H), 0.96 (t, 6H; 3'/3'');

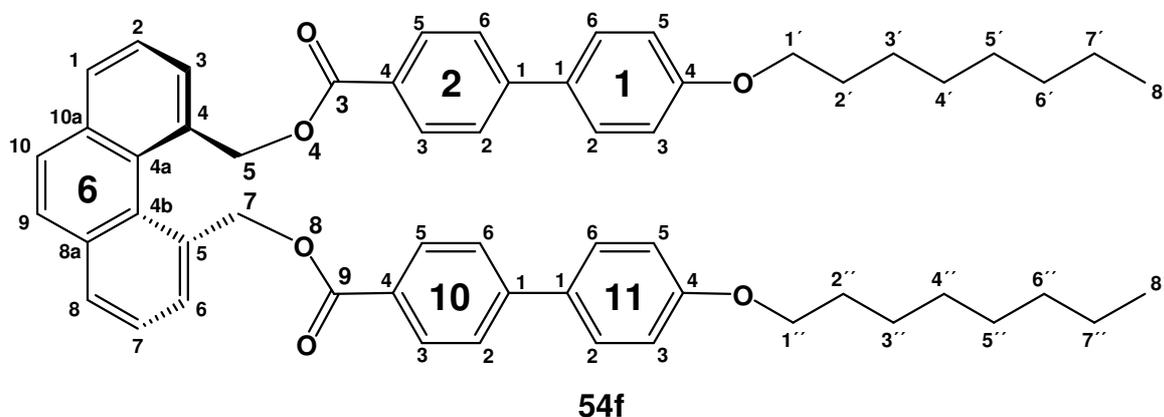
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 166.24 (s; C-3/9), 145.58 (s; C-2<sup>4</sup>/10<sup>4</sup>), 142.85 (s; C-1<sup>4</sup>/11<sup>4</sup>), 137.29 (s; C-1<sup>1</sup>/11<sup>1</sup>), 133.85 (s; C-6<sup>4a</sup>/6<sup>4b</sup>), 133.71 (s; C-6<sup>8a</sup>/6<sup>10a</sup>), 130.13 (d; C-2<sup>2</sup>/2<sup>6</sup>/10<sup>2</sup>/10<sup>6</sup>), 129.00 (d; C-1<sup>3</sup>/1<sup>5</sup>/11<sup>3</sup>/11<sup>5</sup>), 128.26 (s; C-2<sup>1</sup>/6<sup>4</sup>/6<sup>5</sup>/10<sup>1</sup>), 127.86 (d; C-6<sup>3</sup>/6<sup>6</sup>), 127.64 (d; C-6<sup>9</sup>/6<sup>10</sup>), 127.61 (d; C-6<sup>1</sup>/6<sup>8</sup>), 126.82 (d; C-1<sup>2</sup>/1<sup>6</sup>/11<sup>2</sup>/11<sup>6</sup>), 126.77 (d; C-6<sup>2</sup>/6<sup>7</sup>), 126.66 (d; C-2<sup>3</sup>/2<sup>5</sup>/10<sup>3</sup>/10<sup>5</sup>), 65.05 (t; C-5/7), 37.68 (t; C-1'/1''), 24.49 (t; C-2'/2''), 13.84 (q; C-3'/3'');

**DIP-MS** (EI, 70 eV); m/z (%): 682 (1) [M<sup>+</sup>], 653 (1), 463 (1), 462 (2), 428 (1), 240 (6), 224 (21), 223 (84), 220 (16), 211 (19), 203 (16), 202 (100), 191 (12), 189 (11), 167 (11), 166 (25), 165 (28), 152 (23), 115 (3), 97 (2), 82 (2) 55 (1);

**MS** (ESI, 70 eV; MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 705.2 [M+Na];

**X-ray**: Von der Verbindung **54e** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap.4.1.2.). Aufgrund starker Fehlorderungen sind die röntgenografischen Daten nur eingeschränkt aussagekräftig.

#### 6.5.6.6. 1<sup>4</sup>,11<sup>4</sup>-Dioctyloxy-4,8-dioxa-6(4,5)-phenanthrena-1,2,10,11(1,4)-tetrabenzenaundecaphan-3,9-dion (**54f**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)biscarboxylaten wurden das Säurechlorids **174** (1.0 mmol; siehe Kap. 6.5.5.4) mit dem Diol **49** (107 mg, 0.45 mmol) und DMAP (111 mg, 1.0 mmol) in absolutem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2) konnten 142 mg (0.17 mmol, 37 %) des Produktes **54f** als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 143.5-147 °C erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>58</sub>H<sub>62</sub>O<sub>6</sub>): 855.1093;

**Schmelzp.** (Hex / EtOAc): 143.5-147 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.59;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3042 (w), 2922 (s), 2852 (s), 1722 (s, COOR), 1712 (s, COOR), 1603 (s), 1580 (w), 1561 (w), 1523 (m), 1496 (s), 1469 (m), 1400 (w), 1370 (m), 1309 (m), 1265 (s, b), 1250 (s, b), 1184 (s), 1097 (s), 1030 (m), 1015 (m), 999 (m), 861 (w), 825 (s), 810 (m, b), 770 (s), 722 (s), 699 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.91 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,3 Hz; 2<sup>3</sup>/2<sup>5</sup>/10<sup>3</sup>/10<sup>5</sup>-H), 7.87 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz; 6<sup>1</sup>/6<sup>8</sup>-H), 7.82 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz; 6<sup>3</sup>/6<sup>6</sup>-H), 7.67 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7,5 Hz; 6<sup>2</sup>/6<sup>7</sup>-H), 7.63 (s, 2H; 6<sup>9</sup>/6<sup>10</sup>-H), 7.51 (d, 4H, <sup>3</sup>J = 8,3 Hz; 2<sup>2</sup>/2<sup>6</sup>/10<sup>2</sup>/10<sup>6</sup>-H), 7.49 (d,

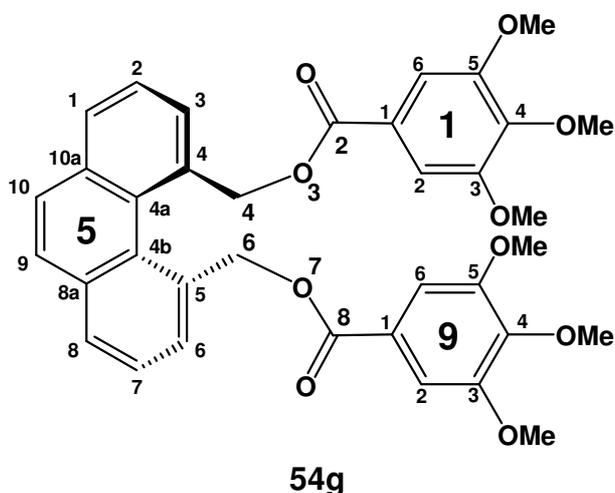
4H,  $^3J = 8,7$  Hz;  $1^2/1^6/11^2/11^6$ -H), 6.94 (d, 4H,  $^3J = 8,7$  Hz;  $1^3/1^5/11^3/11^5$ -H), 5.76 (AA'BB', 4H; 5/7-H), 3.97 (t, 4H;  $1'/1''$ -H), 1.78 („q“, 4H;  $2'/2''$ -H), 1.44 („q“, 4H;  $3'/3''$ -H), 1.24-1.38 (m, 16H;  $4'/5'/6'/7'/4''/5''/6''/7''$ -H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 166.28$  (s; C-3/9), 159.37 (s; C-1<sup>4</sup>/11<sup>4</sup>), 145.26 (s; C-2<sup>1</sup>/10<sup>1</sup>), 133.88 (s; C-6<sup>4</sup>/6<sup>5</sup>), 133.69 (s; C-6<sup>8a</sup>/6<sup>10a</sup>), 130.16 (d; C-2<sup>3</sup>/2<sup>5</sup>/10<sup>3</sup>/10<sup>5</sup>), 128.26 (d; C-1<sup>2</sup>/1<sup>6</sup>/11<sup>2</sup>/11<sup>6</sup>), 128.26 (s; C-6<sup>4a</sup>/6<sup>4b</sup>), 127.85 (d; C-6<sup>3</sup>/6<sup>6</sup>), 127.60 (d; C-6<sup>1</sup>/6<sup>8</sup>), 126.76 (d; C-6<sup>2</sup>/6<sup>7</sup>), 126.28 (d; C-2<sup>2</sup>/2<sup>6</sup>/10<sup>2</sup>/10<sup>6</sup>), 126.28 (s; C-1<sup>1</sup>/11<sup>1</sup>), 114.86 (d; C-1<sup>3</sup>/1<sup>5</sup>/11<sup>3</sup>/11<sup>5</sup>), 68.11 (t; C-1'/1''), 65.00 (t; C-5/7), 31.80 (t; C-6'/6''), 29.35 (t; C-2'/2''), 29.23 (t; C-4'/4''/5'/5''), 26.03 (t; C-3'/3''), 22.65 (t; C-7'/7''), 14.15 (t; C-8'/8'');

**HR-MS** (ESI, 70 eV): ber. für [M+Na]: 878.4444 , gef.: 878.44;

**X-ray**: Von der Verbindung **54f** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.2). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A9).

#### 6.5.6.7. $1^3,1^4,1^5,9^3,9^4,9^5$ -Hexamethoxy-3,7-dioxa-5(4,5)-phenanthrena-1,9(1)-dibenzonanaphan-3,9-dion (**54g**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)biscarboxylaten wurden das Säurechlorids **175** (1.0 mmol; siehe Kap. 6.5.5.5), das Diol **49** (107 mg, 0.45 mmol) und DMAP (111 mg, 1.0 mmol) in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / DCM = 1 : 10) konnten 248 mg (0.40 mmol, 40 %) des Produktes **54g** als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 206-209 °C erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{36}\text{H}_{34}\text{O}_{10}$ ): 626.6492;

**Schmelzp.** (DCM / EtOAc): 206-209 °C;

**DC** (EtOAc / DCM= 1 : 10):  $R_f = 0.60$ ;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3003$  (w), 2935 (m), 2832 (w), 1712 (s, COOR), 1587 (s), 1503 (s), 1462 (m), 1457 (m), 1414 (s), 1371 (m), 1332 (s), 1217 (s, b), 1174 (m), 1034 (w), 1003 (m), 966 (m), 861 (w), 827 (w), 759 (w), 724  $\text{cm}^{-1}$  (s);

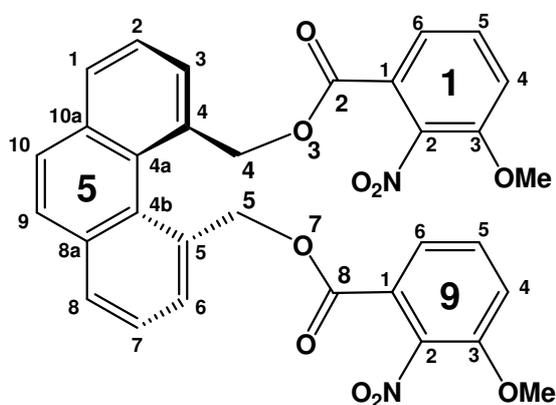
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.86$  (d, 2H,  $^3J = 7.3$  Hz;  $6^1/6^8\text{-H}$ ), 7.77 (d, 2H,  $^3J = 7.3$  Hz;  $6^3/6^6\text{-H}$ ), 7.65 (t, 2H,  $^3J = 7.3$  Hz;  $6^2/6^7\text{-H}$ ), 7.63 (s, 2H;  $6^9/6^{10}\text{-H}$ ), 7.14 (s, 4H;  $1^2/1^6/9^2/9^6\text{-H}$ ), 5.78 (dd, 4H, AA'BB';  $4/6\text{-H}$ ), 3.85 (s, 6H;  $1^4/9^4\text{-OCH}_3$ ), 3.81 (s, 12H;  $1^3/1^5/9^3/9^5\text{-OCH}_3$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 166.04$  (s; C-2/8), 152.75 (s; C- $1^3/1^5/9^3/9^5$ ), 142.21 (s; C- $1^4/9^4$ ), 133.76 (s; C- $5^4/5^5/5^{8a}/5^{10a}$ ), 128.17 (s; C- $5^{4a}/5^{4b}$ ), 127.84 (d; C- $5^3/5^6$ ), 127.68 (d; C- $5^1/5^8$ ), 126.76 (d; C- $5^2/5^7$ ), 124.74 (s; C- $1^1/9^1$ ), 106.86 (d; C- $1^2/1^6/9^2/9^6$ ), 65.32 (t; C-4/6), 60.83 (q;  $1^4/9^4\text{-OCH}_3$ ), 56.18 (q;  $1^3/1^5/9^3/9^5\text{-OCH}_3$ );

**DIP-MS** (EI, 70 eV); m/z (%): 626 (2) [ $\text{M}^+$ ], 406 (1), 375 (1), 347 (1), 314 (1), 313 (2), 220 (3), 219 (8), 212 (9), 203 (25), 202 (100), 195 (85), 189 (6), 167 (4), 152 (10), 137 (8), 122 (6), 109 (6), 96 (3), 81 (7), 76 (7), 66 (4), 53 (3);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $\text{M}^+$ ]: 626.2152, gef.: 626.215.

#### 6.5.6.8. $1^3,9^3$ -Dimethoxy- $1^2,9^2$ -dinitro-3,7-dioxa-5(4,5)-phenanthrena-1,9(1)-dibenzenanonaphan-3,9-dion (54h)



**54h**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von Phenanthren-4,5-diylbis(methylen)biscarboxylaten wurden das Säurechlorids **176** (1.0 mmol; siehe Kap. 6.5.5.6), das Diol **49** (107 mg, 0.45 mmol) und DMAP (111 mg, 1.0 mmol) in absolutem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / DCM= 1 : 15) konnten aus den ersten Fraktionen nur einzelne Kristalle des Produktes **54h** für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden.

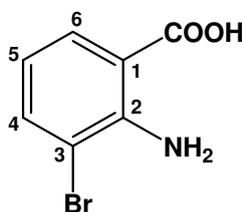
**Molmasse** ( $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_{10}$ ): 596.5404;

**DC** (EtOAc / DCM= 1 : 15):  $R_f = 0.74$ ;

**X-ray**: Von der Verbindung **54h** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.2). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A10).

## 6.6. Synthese von halogensubstituierten Biphenyl- und Dihydrophenanthren-derivaten

### 6.6.1. 3-Bromanthranilsäure<sup>[273]</sup> (**57b**)



**57b**

Zu einer Suspension von 418 mg (1.85 mmol) 7-Bromisatin **67** in 7 ml 5 %iger Natronlauge wurden 6 ml 35 %ige  $H_2O_2$  tropfenweise unter Wasserkühlung zugegeben (Starke Gasentwicklung!). Nach Beendigung der Zugabe wurde 30 min auf 50 °C erwärmt und nach Abkühlen auf RT durch Glaswolle filtriert. Das Filtrat wurde mit 1N HCl auf pH = 3.5 - 4 gebracht und nach 2 h stehen der Niederschlag abfiltriert. Nach Trocknen im Hochvakuum wurde das Produkt **57b** als kristalliner Feststoff in einer Ausbeute von 330 mg (1.6 mmol, 83 %; Lit.<sup>[273]</sup>: 98%) erhalten.

**Molmasse** ( $C_{14}H_8Br_2O_4$ ): 400.0189;

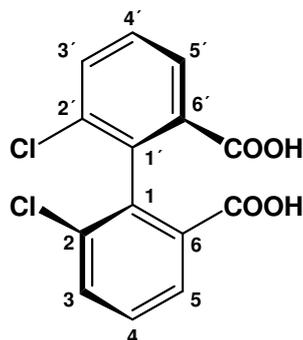
**Schmelzp.** (EtOH): 166 °C (Lit.<sup>[274]</sup>: 168 - 170 °C);

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3469$  (w), 3424 (w), 3355 (m), 3325 (w), 3100-2750 (m, b), 2655 (w), 1664 (s), 1605 (m), 1577 (m), 1541 (m), 1447 (m), 1415 (m), 1308 (m), 1262 (w), 1244 (s), 1157 (w), 1057 (w), 890 (w), 852 (w), 746 (s),  $692\text{ cm}^{-1}$  (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.92$  („d“, 1H; arom. H), 7.62 („d“, 1H; arom. H), 6.55 (t, 1H; arom. H);

**X-ray**: Von der Verbindung **57b** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.3). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A12).

### 6.6.2. 2,2'-Dichlor-6,6'-biphenylsäure (*rac*- 58a)



***rac*-58a**

2.06 g (12 mmol) 3-Chloranthranilsäure **57a** wurden in Natronlauge (0.6 g NaOH in 32 ml Wasser) gelöst und mit 0.84 g (> 12 mmol) NaNO<sub>2</sub> versetzt. Nach Kühlen auf unter 10 °C wurde 15 ml einer 5 °C kalten HCl-Lösung (1 : 2 konz. HCl / Wasser; v / v) zugegeben, 30 min gerührt und erneut mit 160 mg NaNO<sub>2</sub> versetzt.

Nun wurde zu einer Lösung von 5 g CuSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in 20 ml Wasser und 9 ml 32 %iger Ammoniaklösung eine frisch bereitete NH<sub>2</sub>OH-Lösung (835 mg NH<sub>2</sub>OH·HCl auf 10 ml Wasser und 4 ml 6M Natronlauge) zugegeben. Zu diesem Gemisch wurde die Diazoniumsalz-Lösung langsam zugetropft. Nachdem keine Gasentwicklung mehr statt fand, wurde 1 h auf 80-90 °C erhitzt. Bei Raumtemperatur wurde erst eine Lösung von 4.8 g FeCl<sub>3</sub> in 7 ml Wasser und danach 24 ml konz. HCl zugegeben. Nach Kühlen im Eisbad wurde der erhaltene Niederschlag abfiltriert, in 2M NaOH aufgenommen und mit EtOAc gewaschen. Beim Ansäuern auf pH = 1 mit konz. HCl fiel das Produkt **58a** als hellbeiger Feststoff aus und konnte in einer Ausbeute von 1.63 g (5.2 mmol, 87 %; Lit.: 77%<sup>[199]</sup> bzw. 99 % Rohausbeute<sup>[272]</sup>) isoliert.

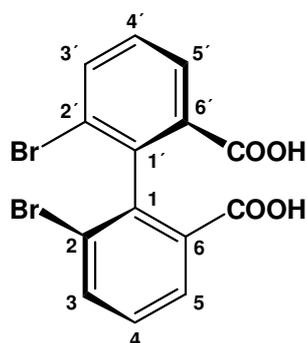
Das Produkt **58a** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[199]</sup>

**Molmasse** (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): 311.1169;

**Schmelzp.** (EtOAc): 288.5-292.0 °C (Lit.<sup>[199]</sup>: 292 °C);

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 12.74 (s, 2H; 6/6'-COOH), 7.93 (dd, 2H; <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J = 1.0 Hz; 5/5'-H), 7.74 (dd, 2H; <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>3</sup>J = 1.0 Hz; 3/3'-H), 7.50 (t, 2H; <sup>3</sup>J = 7.9 Hz; 4/4'-H).

### 6.6.3. 2,2'-Dibrom-6,6'-biphenylsäure (*rac*-58b)



*rac*-58b

108 mg (0.5 mmol) 3-Bromanthranilsäure **57b** wurden in Natronlauge (25 mg NaOH in 1.3 ml Wasser) gelöst und mit 35 mg (>12 mmol) NaNO<sub>2</sub> versetzt. Nach Kühlen auf unter 10 °C wurden 0.75 ml einer 5 °C kalten HCl-Lösung (1 : 2 konz. HCl / Wasser; v / v) zugegeben, 30 min gerührt und erneut mit 40 mg NaNO<sub>2</sub> versetzt.

Nun wurde zu einer Lösung von 250 mg CuSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O in 1 ml Wasser und 0.5 ml 32 %iger Ammoniaklösung eine frisch bereitete NH<sub>2</sub>OH-Lösung (35 mg NH<sub>2</sub>OH·HCl auf 0.5 ml Wasser und 0.2 ml 6M Natronlauge) zugegeben. Zu diesem Gemisch wurde die Diazoniumsalz-Lösung langsam zugetropft. Nach Beendigung der Gasentwicklung wurde 1 h auf 80-90 °C erhitzt. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 0.2 g FeCl<sub>3</sub> in 0.3 ml Wasser und danach 1 ml konz. HCl zugegeben. Nach Kühlen im Eisbad wurde der erhaltene Niederschlag abfiltriert, in 2M NaOH aufgenommen und mit EtOAc gewaschen. Nach Ansäuern auf pH = 1 mit konz. HCl wurde das Produkt **58b** als hellbeiger Feststoff in einer Ausbeute von 44 mg (0.11 mmol, 22 %) erhalten werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit des Produktes in den gängigen Lösemitteln konnte keine Standardanalytik durchgeführt werden.

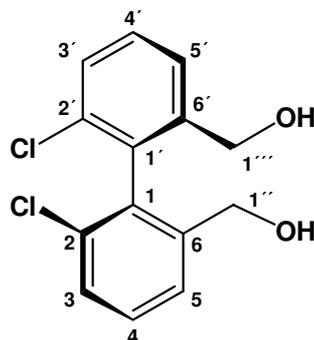
**Molmasse** (C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>4</sub>): 400.0189;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3062 (m, b), 1690 (s; C=O), 1605 (m), 1575 (m), 1542 (w), 1448 (m), 1400 (s), 1282 (s), 1242 (s, b), 1203 (m), 1106 (w), 920 (w, b), 815 (w), 754 (m), 693 cm<sup>-1</sup> (m);

**MS** (ESI, MeOH, 70 eV) m/z (%): 423.01 [M+Na];

**X-ray**: Von der Verbindung **58b** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.3). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A13).

#### 6.6.4. 2,2'-Dichlor-6,6'-bishydroxymethylbiphenyl<sup>[199, 356]</sup> (*rac*-59a)



*rac*-59a

Das Produkt *rac*-59a konnte durch LAH-Reduktion der Dichlorbiphenylsäure *rac*-58a unter Literaturbedingungen<sup>[356]</sup> in einer Ausbeute von 78 % (Lit.<sup>[199]</sup>: 92 %) erhalten werden.

Das Produkt 59a entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[199, 356]</sup>

**Molmasse** (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): 283.1499;

**Schmelzp.** (EtOH): 116 °C (Lit.<sup>[356]</sup>: 119-120 °C);

**DC** (Hex / EtOAc = 1 : 1): R<sub>f</sub> = 0.29;

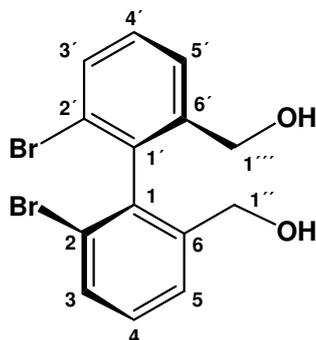
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3304 (s, b), 2945 (m), 2885 (m), 1941 (w), 1875 (w), 1590 (w), 1565 (m), 1444 (s), 1425 (s), 1370 (w), 1235 (w), 1206 (w), 1171 (s), 1141 (s), 1094 (w), 1077 (w), 1049 (m), 1013 (s), 982 (w), 870 (w), 849 (m), 790 (s), 778 (s), 749 (s), 692 (s), 644 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.48-7.35 (m, 6H; arom. H), 4.29 (m, 4H, AA'BB'; 1''/1'''-H), 2.53 (s, 2H; 1''/1'''-OH);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 141.05 (s; C<sub>Ar</sub>), 135.39 (s; C<sub>Ar</sub>), 133.76 (s; C<sub>Ar</sub>), 129.81 (d; C<sub>Ar</sub>), 129.08 (d; C<sub>Ar</sub>), 128.02 (d; C<sub>Ar</sub>), 63.13 (t; C-1''/1''');

**X-ray:** Von der Verbindung 59a konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A14).

### 6.6.5. 2,2'-Dibrom-6,6'-bishydroxymethylbiphenyl (*rac*-59b)



***rac*-59b**

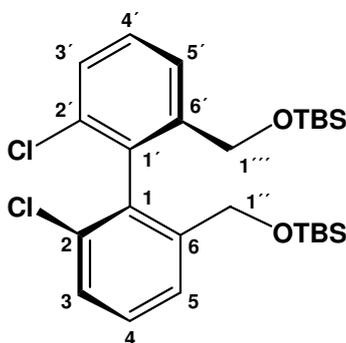
Das Produkt ***rac*-51b**<sup>[95]</sup> wurde entsprechend der Chlorverbindung **59a** (Kap. 6.6.4) durch LAH-Reduktion der Dibrombiphenylsäure **58b** unter Literaturbedingungen<sup>[356]</sup> in quantitativer Rohausbeute erhalten. Jedoch zersetzte sich das Produkt unter den Bedingungen der Säulenchromatographischen Aufreinigung vollständig.

Die analytischen Daten wurden aus dem Rohprodukt gewonnen.

**Molmasse** (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>2</sub>): 372.0519;

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.64 (d, 2H; arom. H), 7.56 (d, 2H; arom. H), 7.30 (t, 2H; arom. H), 4.29 (m, 4H, AA'BB'; 1''/1'''-H), 2.30 (s, 2H; 1''/1'''-OH).

### 6.6.6. (6,6'-Dichlorbiphenyl-2,2'-diyl)bis(methylen)bis(oxy)bis(*tert*-butyldimethylsilan) (*rac*-64)



***rac*-64**

Unter Argon wurden 283 mg (1 mmol) ***rac*-59a** in 3 ml trockenem DMF gelöst, mit 150 mg Imidazol (2.2 mmol) und 332 mg (2.2 mmol) TBSCl versetzt und 40 h bei RT gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 20 ml Wasser gegeben und fünfmal mit

MTBE extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wurden 490 mg (0.96 mmol; 96 %) Produkt *rac*-**64** erhalten. Das Rohprodukt wurde direkt weiter umgesetzt.

**Molmasse** (C<sub>26</sub>H<sub>40</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>): 511.6719;

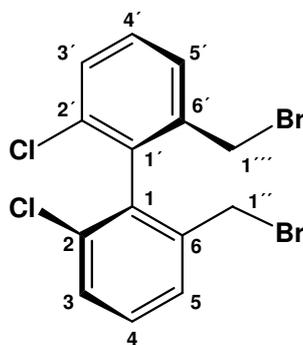
**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 1): R<sub>f</sub> = 0.67;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2950 (s), 2928 (s), 2883 (m), 2855 (s), 1590 (w), 1566 (w), 1470 (m), 1461 (m), 1444 (m), 1426 (w), 1386 (w), 1360 (w), 1255 (s), 1170 (m), 1143 (s), 1102 (s), 1004 (w), 937 (w), 864 (s), 835 (s), 814 (w), 776 (s), 736 (w), 690 (w), 670 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.57-7.53 (m, 2H; arom. H), 7.40-7.36 (m, 4H; arom. H), , 4.25 (m, 4H, AA'BB'; 1''/1'''-H), 0.86 (s, 18H; OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) , 0.05 (d, 12H; OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 11.21 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 497 (1) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 495 (1), 455 (21), 453 (27) [M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>Bu], 419 (1), 379 (1), 323 (3), 277 (1), 249 (8), 227 (4), 213 (13), 199 (22), 178 (17), 167 (11), 147 (100), 132 (7), 119 (2), 95 (3), 73 (15), 57 (7), 41 (4).

#### 6.6.7. 2,2'-Dichlor-6,6'-bis(brommethyl)biphenyl (*rac*-**60b**)



***rac*-60b**

Methode **A**.<sup>[199]</sup> 570 mg (2 mmol) **59b** wurden 2 h in 48 %iger HBr zum Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf RT setzte sich ein dunkelbraunes Öl ab, von dem nach Kühlen im Eisbad die überstehende Lösung abdekantiert wurde. Der Rückstand wurde in DCM aufgenommen und die Lösung nach Neutralisieren mit NaHCO<sub>3</sub> zweimal mit DCM extrahiert. Die vereinigte organische Phase wurde mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet.

Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 810 mg (1.98 mmol, 99 %) des Produkts **60b** mit einem Schmelzpunkt von 98-99 °C erhalten.

Methode **B**: Unter Argon wurden erst 196 mg (1.1 mmol) NBS zu einer Lösung von 136 mg (0.54 mmol) **63** in CCl<sub>4</sub> gegeben. Die Mischung wurde zum Rückfluß und unter Bestrahlung mit einer Quecksilberdampfampe 3.5 h erhitzt und alle 60 min 0.1 ml einer Benzoylperoxid-Lösung (0.15 M, in CCl<sub>4</sub>) zugegeben. Nach Abkühlen auf RT wurde filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck eingeeengt. Im erhaltenen Rohprodukt waren laut GC/MS-Daten 75 % des Produktes **60b** enthalten.

Das Produkt **60b** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[199]</sup>

**Molmasse** (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Br<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 408.9432;

**Schmelzp.** (DCM): 98-99 °C (Lit.<sup>[199]</sup>: 99.5-100 °C);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 1): R<sub>f</sub> = 0.68;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3058 (w), 2971 (w), 1942 (w), 1875 (w), 1696 (w), 1587 (w), 1562 (m), 1444 (s), 1425 (s), 1261 (w), 1237 (w), 1212 (s), 1178 (s), 1151 (m), 1112 (m), 1091 (w), 1080 (w), 1006 (w), 973 (w), 894 (m), 859 (w), 791 (s), 743 (s), 688 (s), 631 cm<sup>-1</sup> (s);

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.56-7.37 (m, 6H; arom. H), 4.18 (m, 4H, AA'BB'; 1''/1'''-H);

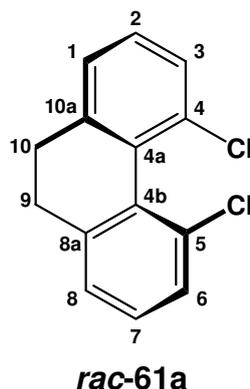
(250 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.54 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz; arom. H), 7.48 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz; arom. H), 7.40 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz; 4/4'-H), 4.17 („dd“, 4H, AA'BB'; 1''/1'''-H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 138.19 (s; C<sub>Ar</sub>), 134.94 (s; C<sub>Ar</sub>), 134.18 (s; C<sub>Ar</sub>), 130.20 (d; C<sub>Ar</sub>), 129.65 (d; C<sub>Ar</sub>), 129.31 (d; C<sub>Ar</sub>, 30.) (t; C-1''/1''');

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 10.99 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 408 (3) [M<sup>+</sup>], 329 (58) [M-Br], 249 (71) [M-2Br], 247 (100), 234 (3), 212 (53), 199 (34), 178 (66), 163 (8), 151 (15), 139 (3), 126 (5), 116 (2), 106 (25), 88 (44), 75 (14), 63 (7), 51 (3), 39 (3);

**X-ray**: Von der Verbindung **60b** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden. Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A15).

### 6.6.8. 4,5-Dichlordihydrophenanthren<sup>[199, 200]</sup> (*rac*-**61a**)



Methode **A**:<sup>[199]</sup> Unter Argon wurden zu einer Lösung von 0.54 ml 1.85M Phenyllithium in Bu<sub>2</sub>O 205 mg (0.5 mmol) **60a** in 7 ml absolutem Et<sub>2</sub>O zugegeben und 4.5 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert. Abweichend der Literaturvorschrift wurde der Niederschlag in EtOAc aufgenommen und durch Kieselgel filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittel unter vermindertem Druck und zweifacher chromatographischer Aufreinigung (1. EtOAc / Hex 1 : 3; 2. EtOAc / Hex 1 : 20) wurden 97 mg (0.39 mmol, 78 %) des Produktes **61a** erhalten.

Methode **B**:<sup>[200]</sup> Unter Argon wurden zu einer Suspension von 0.55 g (20 mmol) Magnesium in absolutem Et<sub>2</sub>O 409 mg (1 mmol) **60a** in 7 ml absolutem Et<sub>2</sub>O zugegeben, so dass leichter Rückfluß erhalten blieb. Nach Rühren über Nacht bei RT wurde ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung zugegeben und die organische Phase abgetrennt. Anschließend wurde die Etherphase mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 3) konnte das Produkt **61a** nur in geringen Mengen erhalten werden. Stattdessen wurden 164 mg (0.65 mmol, 65 %) der Verbindung **63** isoliert (analytische Daten siehe 6.6.9).

Das Produkt **61a** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[199, 200]</sup>

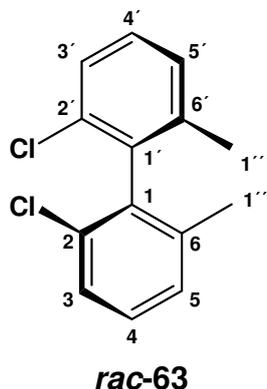
**Molmasse** (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>): 249.1352;

**Schmelzp.** (Benzol): 105.5-106.5 °C (Lit.<sup>[199]</sup>: 106.5-107.5 °C);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 20): R<sub>f</sub> = 0.33;

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.36-7.33 (m, 2H; arom. H), 7.19-7.17 (m, 4H; arom. H), 2.78-2.57 (m, 4H; 9/10-H);

**GC-MS** (50-300M; S2): τ<sub>R</sub> = 9.84 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 249 (58) [M<sup>+</sup>], 248 (68), 213 (32), 178 (100), 151 (15), 126 (5), 106 (6), 88 (20), 74 (11), 63 (9), 51 (8), 39 (8).

**6.6.9. 2,2'- Dichlor-6,6'-dimethylbiphenyl (*rac*-63)**

Beim der Synthese von **61a** mittels Methode **B** wurde die Verbindung **63**<sup>[357]</sup> als Hauptprodukt erhalten (siehe 6.6.8).

**Molmasse** (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>Cl<sub>2</sub>): 251.1511;

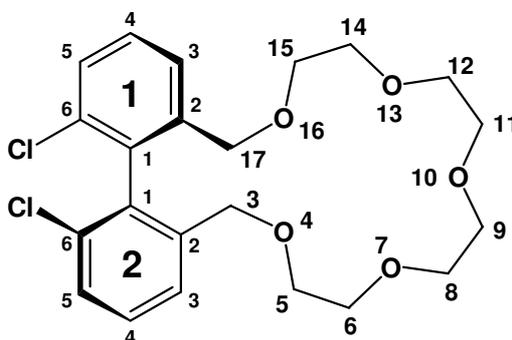
**Schmelzp.** (EtOH): 117-118 °C (Lit.<sup>[357]</sup>: 117-118 °C);

**DC** (Hex / EtOAc = 3 : 1 ): R<sub>f</sub> = 0.59;

**GC-MS** (50-300M; S2): τ<sub>R</sub> = 8.38 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 252 (63) [M+H<sup>+</sup>], 250 (97), 235 (10), 215 (63), 199 (27), 180 (100), 165 (69), 152 (14), 139 (5), 126 (3), 115 (3), 106 (5), 99 (3), 89 (20), 82 (3), 76 (14), 69 (2), 63 (7), 51 (3), 39 (3);

**X-ray**: Von der Verbindung **63** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.3). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A16).

**6.6.10. 1<sup>6</sup>,2<sup>6</sup>-Dichlor-4,7,10,13,16-pentaoxa-1,2(1,2)-dibenzenaheptadecaphan  
(*rac*-107)**



***rac*-107**

Unter Argon wurden 85  $\mu$ l (0.5 mmol) Tetraethylglykol zu einer Suspension von 44 mg (1.1 mmol) NaH (57 %) in 20 ml absolutem THF gegeben. Nach 20 min wurden 204 mg (0.5 mmol) **60a** zugegeben und 24 h bei RT gerührt. Danach wurde 1 ml 10 %ige HCl zugegeben und 10 min gerührt. Anschließend wurde das THF unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einem Gemisch aus MeOH / DCM (9 : 1) aufgenommen. Die organische Phase wurde mit ges. NaCl-Lösung. und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und Gradienten-Flash-Säulenchromatographie (DCM / MeOH = 99 : 1 - 19 : 1) konnten 110 mg (0.25 mmol, 50 %) des Produkts **71** als gelbliches Öl erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>5</sub>): 441.3448;

**DC** (DCM / MeOH = 19 : 1): R<sub>f</sub> = 0.16;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2861 (s), 1585 (w), 1564 (w), 1445 (m), 1426 (m), 1349 (m), 1293 (w, b), 1249 (w, b), 1172 (m), 1141 (s), 1108 (s, b), 1100 (s), 1070 (w), 940 (w), 867 (w), 783 (m), 750 (w), 695 (m), 651 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.51 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz; 1<sup>3</sup>/2<sup>3</sup>-H), 7.41 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz; 1<sup>5</sup>/2<sup>5</sup>-H), 7.35 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz; 1<sup>4</sup>/2<sup>4</sup>-H), 4.19 (m, 4H, AA'BB'; 3/17-H), 4.16 („t“, 4H; 3/10-H), 3.69-3.49 (m, 14H; OCH<sub>2</sub>), 3.36-3.29 (m, 2H; OCH<sub>2</sub>);

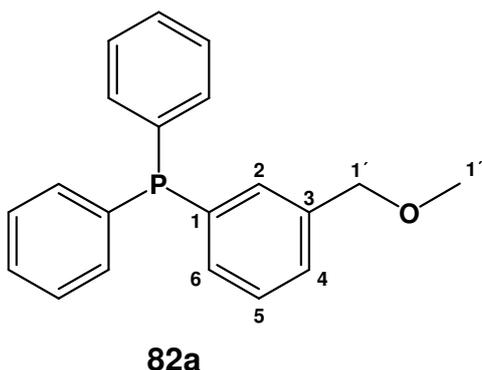
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 139.83 (s; C-1<sup>1</sup>/2<sup>1</sup>), 134.84 (s; C-1<sup>2</sup>/2<sup>2</sup>), 133.35 (s; C-1<sup>6</sup>/2<sup>6</sup>), 129.22 (d; C-1<sup>4</sup>/2<sup>4</sup>), 128.29 (d; C-1<sup>5</sup>/2<sup>5</sup>), 126.64 (d; C-1<sup>3</sup>/2<sup>3</sup>), 71.05 (t; C-3/17), 70.82 (t; OCH<sub>2</sub>), 70.78 (t; OCH<sub>2</sub>), 70.48 (t; OCH<sub>2</sub>), 70.43 (t; C-5/15);

**DIP-MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 456 (1) [M+H<sub>2</sub>O], 454 (2), 442 (1) [M+H], 440 (1) [M-H], 339 (1), 337 (1), 304 (2), 265 (7), 262 (10), 248 (51), 246 (71), 229 (12), 212 (20), 199 (17), 179 (20), 178 (63), 165 (31), 151 (12), 107 (34), 106 (24), 97 (40), 89 (100), 88 (67), 73 (20), 57 (24), 46 (5);

**MS** (ESI, 70 eV)  $m/z$  (%): 465.19 (58) [M+Na], 463.19 (100), 249.34 (7), 214.35 (10), 179.38 (7).

## 6.7. Synthese von Triarylphosphinderivaten

### 6.7.1. (3-(Methoxymethyl)phenyl)diphenylphosphin (**82a**)



Unter Argon wurden 1.0 g (5 mmol) (3-Bromphenyl)methyl-methylether<sup>[290]</sup> (**81a**) in 30 ml absolutem THF gelöst und bei -78 °C innerhalb von 30min 3.3 ml (5 mmol) 1,5M *n*-BuLi/Hexan zugegeben. Es wurde 60 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 1 ml (5.5 mmol) ClPPh<sub>2</sub> so zugetropft, dass die Temperatur -60 °C nicht überschritt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 2.5 h auf 0 °C erwärmt und die Reaktion durch Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gestoppt. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt (1.53 g, ~5 mmol; ca. 95 % **82a** und 5 % **83a**<sup>tt</sup>) wurde ohne weiter Aufreinigung weiter umgesetzt (siehe 6.7.2).

Die analytischen Daten wurden aus dem Rohprodukt von **82a** gewonnen.

**Molmasse** (C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>OP): 306.338;

**DC** (Hex / EtOAc = 2 : 1): R<sub>f</sub> = 0.53;

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.73-7.27 (m, 14H; arom. H), 4.39 (s, 2H; 1'-H), 3.33 (s, 3H; 1''-H);

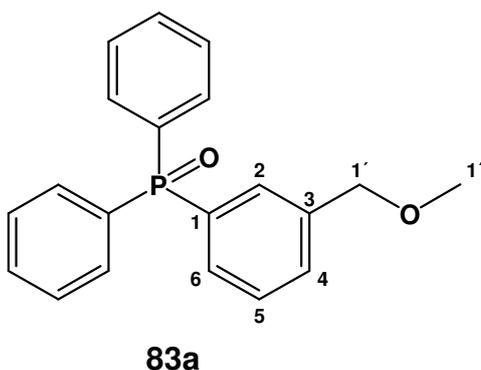
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 138.4 (s; C-3), 133.9-128.3 (9 Signale; arom. C), 74.46 (t; C-1'), 58.16 (q; C-1'');

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = -4.18;

<sup>tt</sup> Laut GC-MS Peakflächen-Integration.

**GC-MS** (50B300M; S1):  $\tau_R = 11.75$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 306 (100) [ $M^+$ ], 276 (5), 259 (2), 229 (2), 215 (2), 197 (8), 183 (34), 165 (13), 152 (8), 139 (6), 128 (2), 120 (6), 107 (6), 89 (5), 77 (8), 63 (2), 51 (6), 39 (2).

### 6.7.2. (3-(Methoxymethyl)phenyl)diphenylphosphinoxid (83a)



Zu einer Lsg von 1.53 g (~5 mmol) des Rohproduktes von **82a** in 30 ml MeOH wurden 0.6 ml 35%ige  $H_2O_2$ -Lösung so zugetropft, dass 40 °C nicht überschritten wurden, und 2h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 5 ml ges.  $Na_2SO_3$ -Lösung und 4 ml 1M HCl wurde 1 h weitergerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über  $MgSO_4$  getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck konnten 1.5 g (4.65 mmol, 93 % über zwei Stufen) des Produkts **83a** als klares, farbloses Öl erhalten werden.

**Molmasse** ( $C_{20}H_{19}O_2P$ ): 322.3374;

**DC** (EtOAc = 1):  $R_f = 0.27$ ;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3438$  (w, b), 3053 (m), 2986 (w), 2920 (m), 2866 (m, b), 2819 (m), 1589 (w), 1482 (m), 1435 (s), 1413 (m), 1369 (w), 1306 (w), 1270 (w), 1216 (m), 1188 (s), 1116 (s), 1054 (m), 1027 (w), 996 (m), 963 (w, b), 931 (w, b), 900 (w), 873 (w), 792 (w), 751 (m), 722 (s), 694  $cm^{-1}$  (s);

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.69$ -7.60 (m, 5H; arom. H) davon 7.67 (1H,  $^3J(P,H) = 12$  Hz; 2-H), 7.55-7.49 (m, 4H; arom. H) davon 7.52 (1H; 4-H), 7.47-7.40 (m, 5H; arom. H), 4.43 (s, 2H; 1'-H), 3.34 (s, 3H; 1''-H);

**$^{13}C$ -NMR** (75.5 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta = 138.8$  (s; C-3), 133.1 (s; arom. C), 132.7 (s; arom. C), 132.2-127.1 (7xd; arom. C), 74.05 (t; C-1'), 58.31 (q; C-1'');

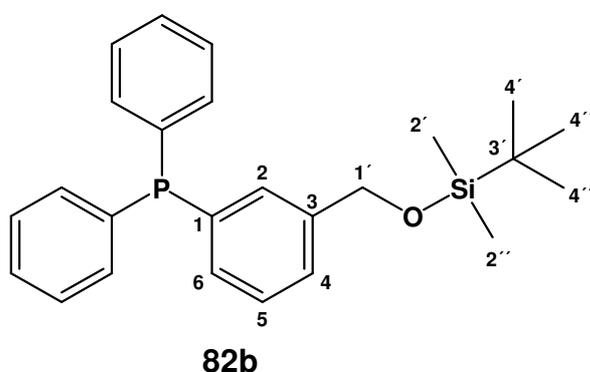
**$^{31}P$ -NMR** (121.5 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta = 29.26$ ;

**GC-MS** (50B300M; S1):  $\tau_R = 11.75$  min; (EI, 70 eV) m/z (%): 322 (46) [ $M^+$ ], 321 (100), 307 (5), 292 (47), 277 (9), 262 (5), 245 (7), 229 (5), 213 (3), 201 (8), 183 (9), 165 (6), 152 (5), 141 (1), 131 (1), 121 (1), 107 (1), 89 (3), 77 (6), 65 (2), 51 (4), 39 (1);

**DIP-MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 322 (49) [ $M^+$ ], 321 (100), 307 (5), 292 (57), 277 (16), 262 (6), 245 (11), 229 (10), 213 (6), 201 (20), 183 (37), 165 (29), 152 (20), 128 (5), 107 (6), 95 (5), 89 (18), 77 (51), 63 (6), 57 (5), 51 (22);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $M^+$ ]: 322.1123, gef.: 322.111.

### 6.7.3. (3-((*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl)phenyl)diphenylphosphin (**82b**)



Unter Argon wurden 1.5 g (5 mmol) (3-Brombenzyloxy)(*tert*-butyl)dimethylsilan<sup>[291]</sup> (**81b**) in 20 ml absolutem THF gelöst und bei -78 °C innerhalb von 30 min 3.3 ml (5 mmol) 1,5M *n*-BuLi/Hexan zugegeben. Es wurde 60 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 1 ml (5.5 mmol) ClPPh<sub>2</sub> so zugetropft, dass die Temperatur -60 °C nicht überschritt. Das Reaktionsgemisch wurde innerhalb von 2.5 h auf 0 °C erwärmt und die Reaktion durch Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gestoppt. Die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt (2.73 g, ~ 5 mmol; ca. 55 % **82b** und 45 % **83b**<sup>uu</sup>) des Phosphins **82b** wurde ohne weitere Aufreinigung weiter umgesetzt (siehe 6.7.4).

Die analytischen Daten wurden aus dem Rohprodukt von **82b** gewonnen.

**Molmasse** (C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>OPSi): 406.5723;

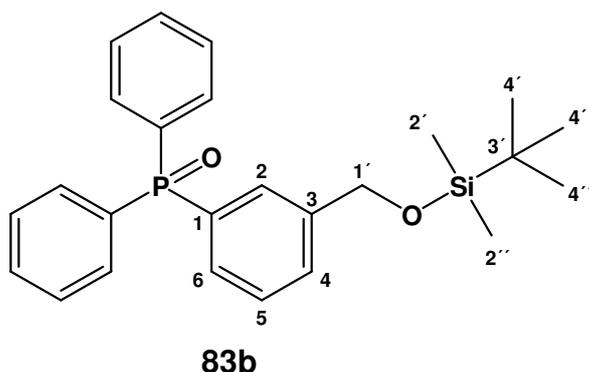
**DC** (Hex / EtOAc = 3 : 1): R<sub>f</sub> = 0.15;

**GC-MS** (50B300M; S1):  $\tau_R = 12.89$  min; (EI, 70 eV) m/z (%): 407 (34), 406 (100) [ $M^+$ ], 391 (6), 368 (2), 349 (47), 334 (3), 319 (6), 299 (2), 290 (5), 275 (13), 265 (3),

<sup>uu</sup> Laut GC-MS Peakflächen-Integration.

257 (2), 239 (5), 225 (2), 207 (6), 197 (20), 185 (66), 175 (3), 165 (20), 152 (6), 141 (3), 133 (6), 115 (6), 107 (6), 88 (11), 78 (8), 67 (2), 57 (8), 39 (8).

#### 6.7.4. (3-((*tert*-Butyldimethylsilyloxy)methyl)phenyl)diphenylphosphinoxid (83b)



Zu einer Lsg von 2.72 g (~ 5 mmol) des Rohproduktes von **82b** in 30 ml MeOH wurden 0.6 ml 35%ige H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung so zugetropft, dass 40 °C nicht überschritten wurden, und 2h bei RT gerührt. Nach Zugabe von 5 ml ges. Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung und 4 ml 1M HCl wurde 1 h weitergerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die wässrige Phase wurde fünfmal mit DCM extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Trocknen im Vakuum konnten 2.1 g (4.95 mmol, 99 % Rohausbeute über zwei Stufen) des Produkts **83b** erhalten werden.

Die analytischen Daten wurden aus dem Rohprodukt von **83b** gewonnen. Sowohl unter den Bedingungen der chromatographischen Aufreinigung (Säule und präparative DC) als auch der (NMR-)Analytik wurde teilweise Entschützung beobachtet.

**Molmasse** (C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>O<sub>2</sub>PSi): 422.5717;

**DC** (EtOAc = 1): R<sub>f</sub> = 0.47;

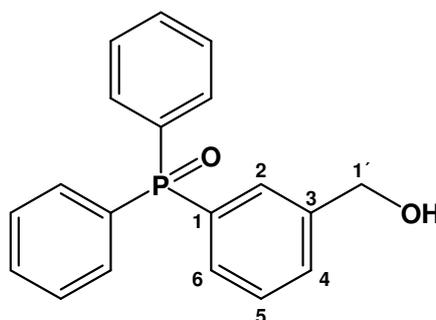
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3052 (w), 2949 (w), 2857 (w), 2611 (w), 2480 (w), 1711 (s), 1592 (w), 1483 (w), 1436 (s), 1402 (w), 1256 (m), 1165 (s), 1138 (s), 1119 (s), 1074 (m), 997 (w), 842 (m), 786 (w), 749 (m), 723 (s), 693 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 28.48;

**GC-MS** (50B300M; S1):  $\tau_R$  = 14.66 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 422 (3) [M<sup>+</sup>], 407 (2) [M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>], 366 (20), 365 (67) [M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>Bu], 349 (100), 333 (2), 305 (2), 290 (5), 271 (2),

241 (2), 213 (2), 201 (2), 183 (3), 165 (3), 152 (2), 135 (2), 91 (2), 75 (2), 57 (2), 41 (3).

### 6.7.5. (3-(Diphenylphosphoryl)phenyl)methanol (**84**)



**84**

Zu einer Lösung von 1.1 g (2.5 mmol) **83b** in 20 ml THF wurden 1 Tropfen Wasser und dann bei 0 °C 7.5 ml (7.5 mmol) 1M TBAF/THF-Lösung zugetropft. Nach Erwärmen auf RT wurde 2h bei RT gerührt und anschließend mit 20 ml ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde viermal mit EtOAc extrahiert und die vereinigten organischen Phasen vom Lösemittel befreit. Der erhaltene Rückstand wurde in 25 ml EtOAc aufgenommen, zweimal mit je 5 ml 1M HCl und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub>, Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Flash-Säulenchromatographie (DCM / MeOH = 20 : 1) konnten 540 mg (1.75 mmol, 70 %) des Produkts **84** erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>P): 308.3108;

**Schmelzp.** (CHCl<sub>3</sub>): 141 °C;

**DC** (DCM / MeOH = 20 : 1): R<sub>f</sub> = 0.17;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3320 (s, b), 3054 (m), 2855 (m, b), 1589 (w), 1482 (w), 1434 (s), 1413 (m), 1353 (w), 1310 (w), 1210 (m), 1172 (s), 1117 (s), 1054 (m, b), 1023 (m), 996 (m), 870 (w, b), 792 (w), 750 (m), 724 (s), 713 (s), 693 cm<sup>-1</sup> (s);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.66-7.30 (m, 14H; arom. H) davon 7.63 (1H, <sup>3</sup>J(P,H) = 10 Hz; 2-H) und 7.52 (1H; 4-H), 4.58 (s, 2H; 1'-H), 3.88 (s, 1H; 1'-OH);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 142.3 (s; C-3), 132.8-128.3 (9 Signale; arom. C), 64.07 (t; C-1');

**<sup>31</sup>P-NMR** (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 30.16;

**GC-MS** (50B300M; S1):  $\tau_R$  = 13.4 - 14.0 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 308 (41) [M<sup>+</sup>], 307 (100), 290 (8), 281 (8), 273 (3), 260 (3), 251 (3), 242 (2), 231 (8), 215 (3), 207 (6),

199 (8), 193 (6), 183 (6), 165 (5), 152 (6), 141 (3), 133 (3), 126 (3), 115 (2), 105 (3), 97 (2), 89 (6), 78 (9), 70 (2), 62 (5), 54 (6), 47 (2), 39 (13);

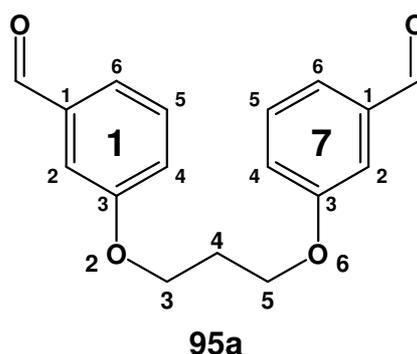
**X-ray:** Von der Verbindung **84** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.5). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A19).

## 6.8. Photocyclisierung von Stilbenen

### 6.8.1. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Dialdehyde unter Mitsunobu-Bedingungen

In einem Schlenkkolben wird unter Argonatmosphäre 3-Hydroxybenzaldehyd (**41**) mit  $\text{PPh}_3$  in absolutem THF vorgelegt. Dann wird das entsprechende Diol zugegeben, unter Wasserkühlung DEAD zugetropft und anschließend 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird unter vermindertem Druck eingeeengt und der hochviskose Rückstand in reichlich  $\text{Et}_2\text{O}$  aufgenommen. Die organische Phase wird dreimal mit 10%iger NaOH gewaschen. Es wird über Kieselgel filtriert und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und das erhaltene Rohprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

#### 6.8.1.1. 2,6-Dioxa-1,7(1)-dibenzenaheptaphan-1<sup>3</sup>,7<sup>3</sup>-dicarbaldehyd<sup>[203]</sup> (**95a**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Dialdehyde unter Mitsunobu-Bedingungen wurde **41** (1.83 g, 15 mmol) mit 1,3-Propandiol (0.361 ml, 5 mmol),  $\text{PPh}_3$  (3.93 g, 15 mmol) und DEAD (1.9 ml, 15 mmol) in absolutem THF (40 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (Hex /  $\text{Et}_2\text{O}$  = 1 : 1) konnten 959 mg (3.8 mmol, 68 %) des Produktes **95a** als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 57-59 °C (Lit.<sup>[203]</sup>: 56-58 °C) erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>): 284.3065:

**Schmelzp.** (Et<sub>2</sub>O / Hex): 57-59 °C (Lit.<sup>[203]</sup>: 56-58 °C);

**DC** (Et<sub>2</sub>O / Hex = 1 : 1): R<sub>f</sub> = 0.31;

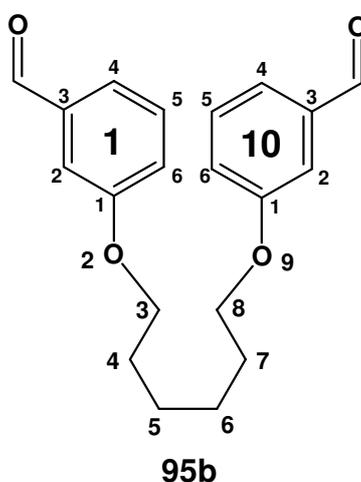
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2814 (w, b), 2728 (w), 1693 (s), 1594 (m), 1583 (m), 1484 (m), 1449 (m), 1385 (m), 1320 (m), 1285 (m), 1257 (s), 1167 (m), 1147 (m), 1056 (m), 865 (w, b), 785 (s), 760 (m), 681 (s), 646 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 9.95 (s, 2H; <sup>1</sup><sup>3</sup>/<sup>7</sup><sup>3</sup>-CHO), 7.44-7.39 (m, 6H; arom.), 7.20-7.14 (m, 2H; arom.), 4.22 (t, 4H; 3/5-H), 2.30 (q, 2H; 4-H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 192.03 (d; CHO), 159.38 (s; C<sub>Ar</sub>-CHO), 137.83 (s; C<sub>Ar</sub>-OCH<sub>2</sub>), 130.08 (d; C<sub>Ar</sub>), 123.65 (d; C<sub>Ar</sub>), 121.92 (d; C<sub>Ar</sub>), 112.71 (d; C<sub>Ar</sub>), 64.54 (t; C-3/5), 29.08 (t; C-4);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 11.35 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 284 (100) [M<sup>+</sup>], 270 (2), 256 (4), 239 (1), 227 (1), 210 (1), 199 (2), 183 (2), 162 (30), 147 (6), 135 (80), 121 (30), 107 (81), 91 (13), 77 (47), 67 (21), 51 (15), 41 (16).

### 6.8.1.2. 2,9-Dioxa-1,10(1)-dibenzenadecaphan-1<sup>3</sup>,10<sup>3</sup>-dicarbaldehyd (**95b**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Dialdehyde unter Mitsunobu-Bedingungen wurde **41** (1.83 g, 15 mmol) mit 1,6-Hexandiol (591 mg, 5 mmol), PPh<sub>3</sub> (3.93 g, 15 mmol) und DEAD (1.9 ml, 15 mmol) in absolutem THF (40 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (Et<sub>2</sub>O / Hex = 1 : 1) konnten 855 mg (2.6 mmol, 52 %) des Produktes **95b** als farblose Kristalle erhalten werden.

Das Produkt entspricht den analytischen Literaturwerten.<sup>[358, 359]</sup>

**Molmasse** (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>): 326.3863;

**Schmelzp.** (EtO<sub>2</sub>): 76.5-77.5 °C (Lit.<sup>[358]</sup>: 78-80 °C);

**DC** (Et<sub>2</sub>O / Hex = 1 : 1): R<sub>f</sub> = 0.30;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2941 (m, b), 2895 (m, b), 2818 (w, b), 1696 (s), 1597 (m), 1583 (m), 1484 (m), 1449 (m), 1383 (m), 1321 (m), 1285 (m), 1260 (s), 1168 (m), 1147 (m), 1022 (m), 862 (w, b), 785 (m), 755 (m), 682 (m), 646 cm<sup>-1</sup> (w);

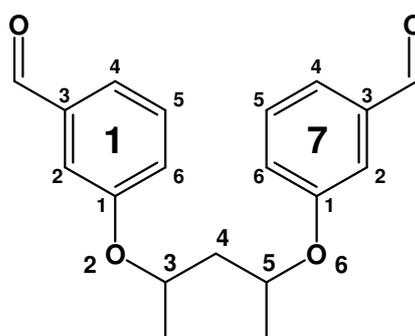
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 9.95 (s, 2H; <sup>13</sup>/10<sup>3</sup>-CHO), 7.43-7.40 (m, 4H; arom.), 7.37-7.35 (m, 2H; arom.), 7.17-7.12 (m, 2H; arom.), 4.02 (t, 4H; 3/8-H), 1.86-1.80 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.58-1.54 (m, 4H; CH<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 192.15 (d; CHO), 159.62 (s; C<sub>Ar</sub>-OCH<sub>2</sub>), 137.76 (s; C<sub>Ar</sub>-CHO), 129.99 (d; C<sub>Ar</sub>), 123.38 (d; C<sub>Ar</sub>), 121.92 (d; C<sub>Ar</sub>), 112.66 (d; C<sub>Ar</sub>), 68.06 (t; C-3/8), 29.04 (t; C-4/7), 25.78 (t; C-5/6);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 12.32 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 326 (100) [M<sup>+</sup>], 308 (5), 298 (3), 281 (4), 270 (2), 251 (1), 237 (2), 226 (5), 215 (1), 203 (8), 187 (3), 177 (3), 163 (4), 147 (7), 135 (8), 121 (36), 107 (20), 94 (14), 86 (27), 77 (29), 67 (19), 55 (53), 41 (27);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 326.1518, gef.: 326.152.

### 6.8.1.3. 3,5-Dimethyl-2,6-dioxa-1,7(1)-dibenzenaheptaphan-1<sup>3</sup>,7<sup>3</sup>-dicarbaldehyd (109)



**109**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Dialdehyde unter Mitsunobu-Bedingungen wurde **41** (1,832 g, 15 mmol) mit einem Gemisch aus *rac*- und *meso*-2,4-Pentandiol (545 ml, 5 mmol), PPh<sub>3</sub> (3.93 g, 15 mmol) und DEAD (1.9 ml, 12 mmol) in absolutem THF (40 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (Et<sub>2</sub>O / Hex = 1 : 1) konnten 736 mg (2.4 mmol, 46 %) des Produktes **109** als farbloses, hochviskoses Öl erhalten werden. Die analytischen Daten wurden dem *rac*-/*meso*-Produktgemisch entnommen. Die Analytik und

Zuordnungen der enantiomerenreinen Verbindung **S,S-109** sind in Kap. 6.8.1.4 aufgeführt.

**Molmasse** ( $C_{19}H_{20}O_4$ ): 312.3597;

**DC** (Et<sub>2</sub>O / Hex = 1 : 1):  $R_f = 0.30$  (Gemisch);

**FT-IR** (ATR) (Gemisch):  $\tilde{\nu} = 3073$  (w), 2973 (m), 2935 (m), 2853 (w), 2813 (w), 2720 (w), 1702 (s), 1697 (s), 1692 (s), 1681 (s), 1620 (w), 1590 (m), 1581 (m), 1505 (w), 1480 (m), 1459 (m), 1452 (m), 1445 (m), 1384 (m), 1316 (w), 1286 (m), 1250 (s, breit), 1166 (m), 1133 (m), 1105 (m), 1039 (m), 1012 (m), 980 (w), 966 (w), 886 (m), 833 (m), 785 (s, b), 746 (m), 681  $cm^{-1}$  (s);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 9.97$  (s, 1H; *meso*-1<sup>3</sup>/7<sup>3</sup>-CHO), 9.79 (s, 2H; *rac*-1<sup>3</sup>/7<sup>3</sup>-CHO), 7.44-7.46 (m, 3H; *rac/meso*-C<sub>Ar</sub>-H), 7.30-7.32 (m, 4H; *rac/meso*-C<sub>Ar</sub>-H), 7.23 (m, 3H; *rac/meso*-C<sub>Ar</sub>-H), 7.02-7.07 (m, 2H; *rac*-1<sup>6</sup>/7<sup>6</sup>-H), 4.61-4.73 (m, 3H; *rac/meso*-1<sup>6</sup>/7<sup>6</sup>-H), 2.01 (m, 3H; *rac/meso*-4-H), 1.32-1.37 (m, 9H; *rac/meso*-3/5-CH<sub>3</sub>);

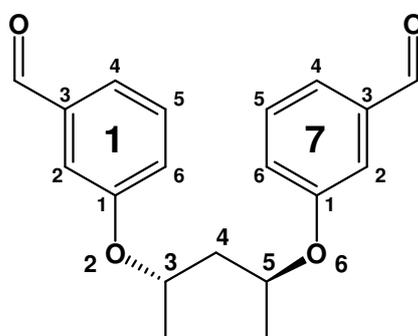
**GC-MS** (50-300M; S2); aus dem Gemisch:

*rac*:  $\tau_R = 10.86$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 312 (31) [M<sup>+</sup>], 280 (2), 191 (37), 175 (3), 163 (12), 149 (76), 135 (4), 121 (100), 105 (17), 93 (22), 79 (5), 77 (27), 69 (32), 51 (7), 41 (19), 39 (12);

*meso*:  $\tau_R = 11.15$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 312 (29) [M<sup>+</sup>], 284 (2), 253 (2), 207 (2), 190 (29), 176 (3), 163 (19), 149 (83), 133 (3), 121 (100), 105 (15), 93 (14), 91 (12), 77 (32), 69 (32), 65 (20), 51 (14), 41 (20), 39 (20);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 312.1362, gef.: 312.136.

#### 6.8.1.4. (3*S*,5*S*)-3,5-Dimethyl-2,6-dioxa-1,7(1)-dibenzenaheptaphan-1<sup>3</sup>,7<sup>3</sup>-dicarbaldehyd (**S,S-109**)



**S,S-109**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Dialdehyde unter Mitsunobu-Bedingungen wurde **41** (2.57 g, 21 mmol) mit (2*R*,4*R*)-(-)-Pentandiol (729 mg, 7 mmol), PPh<sub>3</sub> (5.5 g, 21 mmol) und DEAD (2.7 ml, 17 mmol) in absolutem THF (60 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (Hex / Et<sub>2</sub>O = 1 : 1) konnten 1.18 g (3.8 mmol, 54 %) des Produktes *S,S*-**109** als farbloses, hochviskoses Öl erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>): 312.3597;

**DC** (Et<sub>2</sub>O / Hex = 1 : 1): R<sub>f</sub> = 0.26;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2972 (m), 2927 (w), 2818 (w, b), 2725 (w), 1697 (s), 1592 (s), 1581 (s), 1480 (s), 1445 (s), 1381 (m), 1316 (m), 1283 (m), 1258 (s), 1167 (m), 1152 (m), 1136 (m), 1107 (m), 1040 (m), 1014 (m), 978 (w), 966 (w), 882 (w), 871 (w), 833 (w), 786 (m), 682 (m), 647 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 9.79 (s, 2H; 1<sup>3</sup>/7<sup>3</sup>-CHO), 7.33 (m, 2H; 1<sup>5</sup>/7<sup>5</sup>-H), 7.31 (m, 2H; 1<sup>4</sup>/7<sup>4</sup>-H), 7.23 (m, 2H; 1<sup>2</sup>/7<sup>2</sup>-H), 7.03 (m, 2H; 1<sup>6</sup>/7<sup>6</sup>-H), 4.68 (m, 2H; 3/5-H), 1.99 (dd, 2H; 4-H), 1.32 (d, 6H; 3/5-CH<sub>3</sub>);

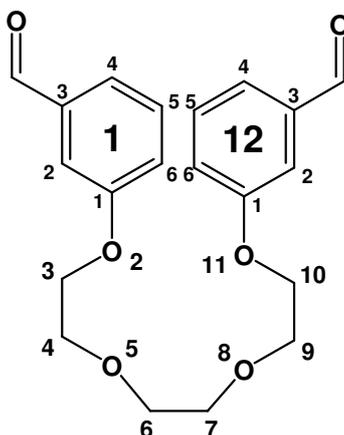
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 191.93 (d; 1<sup>3</sup>/7<sup>3</sup>-CHO), 158.52 (s; C-1<sup>1</sup>/7<sup>1</sup>), 137.69 (s; C-1<sup>3</sup>/7<sup>3</sup>), 130.04 (d; C-1<sup>5</sup>/7<sup>5</sup>), 123.16 (d; C-1<sup>4</sup>/7<sup>4</sup>), 122.87 (d; C-1<sup>6</sup>/7<sup>6</sup>), 114.40 (d; C-1<sup>2</sup>/7<sup>2</sup>), 70.79 (d; C-3/5), 44.69 (t; C-4), 19.99 (q; 3/5-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 10.65 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 312 (19) [M<sup>+</sup>], 298 (2), 284 (4), 270 (2), 238 (2), 212 (2), 191 (34), 177 (4), 163 (14), 149 (94), 135 (17), 121 (100), 107 (19), 105 (22), 91 (24), 77 (46), 69 (54), 65 (27), 55 (9), 51 (15), 41 (34), 39 (22);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 312.1362, gef.: 312.136.

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +79.2, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = +95.4, [ $\alpha$ ]<sub>405</sub> = +242.3 (c = 0.51, CHCl<sub>3</sub>, 20 °C).

#### 6.8.1.5. 2,5,8,11-Tetraoxa-1,12(1)-dibenzenadodecaphan-1<sup>3</sup>,12<sup>3</sup>-dicarbaldehyd (114a)



**114a**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Dialdehyde unter Mitsunobu-Bedingungen wurde **41** (3.67 g, 30 mmol) mit Triethylenglykol (1.35 ml, 10 mmol), PPh<sub>3</sub> (7.87 g, 30 mmol) und DEAD (3.8 ml, 24 mmol) in absolutem THF (100 ml) umgesetzt. Nach Gradienten-Flash-Säulenchromatographie (Et<sub>2</sub>O / Hex = 1 : 1 - 5 : 1) konnten 2.28 g (6.4 mmol, 64 %) des Produktes **114a** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten werden.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[75]</sup>

**Molmasse** (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>): 358.3851;

**Schmelzp.** (Hex / EtO<sub>2</sub>): 67-68 °C (Lit.<sup>[75]</sup>: 65-66 °C);

**DC** (Et<sub>2</sub>O / Hex = 1 : 1): R<sub>f</sub> = 0.10;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2913 (w, b), 2871 (m), 2726 (w), 1697 (s), 1692 (s), 1593 (m), 1583 (m), 1483 (m), 1385 (w), 1353 (w), 1320 (m), 1286 (m), 1262 (s), 1168 (m), 1124 (m, b), 1058 (m), 996 (w), 963 (w, b), 871 (w), 786 (m), 756 (m), 747 (m), 682 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 9.94 (s, 2H, <sup>1</sup><sup>3</sup>/12<sup>3</sup>-CHO), 7.45-7.37 (m, 6H; arom.), 7.19-7.15 (m, 2H; arom.), 4.17 (m, 2H; 3/10-H), 3.86 (m, 2H; 4/9-H), 3.74 (m, 4H; 6/7-H);

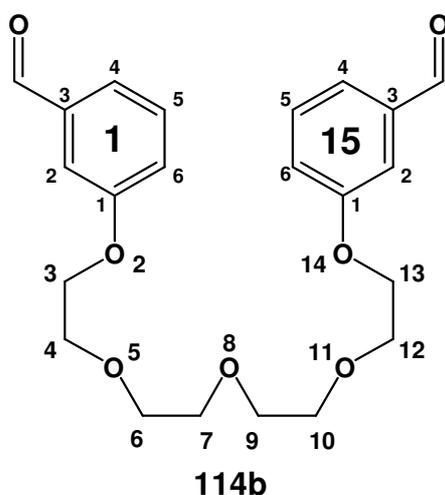
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 192.04 (d; <sup>1</sup><sup>3</sup>/12<sup>3</sup>-CHO), 159.23 (s; C-1<sup>1</sup>/12<sup>1</sup>), 137.75 (s; C-1<sup>3</sup>/12<sup>3</sup>), 130.03 (s; arom.), 123.65 (s; arom.), 122.04 (s; arom.), 112.88 (s; arom.), 70.92 (t; C-6/7), 69.67 (t; C-4/9), 67.70 (t; C-3/10);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 12.73 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 358 (22) [M<sup>+</sup>], 340 (5), 313 (7), 296 (2), 252 (7), 236 (20), 223 (3), 210 (17), 193 (10), 180 (12), 166 (7), 149 (34), 135 (8), 121 (100), 105 (34), 93 (29), 91 (25), 77 (51), 65 (26), 55 (3), 51 (8), 45 (28);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 358.1416, gef.: 358.141;

**X-ray**: Von der Verbindung **114a** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung 4.1.6.5). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A26).

**6.8.1.6. 2,5,8,11,14-Pentaoxa-1,15(1)-dibenzenapentadecaphan-1<sup>3</sup>,15<sup>3</sup>-dicarbaldehyd (114b)**



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Dialdehyde unter Mitsunobu-Bedingungen wurde **41** (3.67 g, 30 mmol) mit Tetraethylglykol (1.75 ml, 10 mmol), PPh<sub>3</sub> (7.87 g, 30 mmol) und DEAD (3.8 ml, 24 mmol) in absolutem THF (100 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (Et<sub>2</sub>O / Hex = 5 : 1) konnten 1.25 g (3.1 mmol, 31 %) des Produktes **114b** als farbloses, hochviskoses Öl erhalten werden.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[75]</sup>

**Molmasse** (C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>7</sub>): 402.4376;

**DC** (Et<sub>2</sub>O / Hex = 5 : 1): R<sub>f</sub> = 0.16;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2926 (w, b), 2866 (m), 2813 (w), 1698 (s), 1693 (s), 1593 (m), 1583 (m), 1483 (m), 1385 (w), 1350 (w), 1320 (m), 1283 (m), 1262 (s), 1169 (m), 1128 (m, b), 1110 (m), 1059 (m), 996 (w), 963 (w, b), 943 (w, b), 868 (w), 787 (m), 748 (w), 682 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 9.94 (s, 2H, 1<sup>3</sup>/15<sup>3</sup>-CHO), 7.46-7.35 (m, 6H; arom.), 7.19-7.15 (m, 2H; arom.), 4.16 (dd, 2H; 3/13-H), 3.86 (dd, 2H; 4/12-H), 3.74-3.63 (m, 4H; 6/7/9/10-H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 192.03 (d; 1<sup>3</sup>/15<sup>3</sup>-CHO), 159.31 (s; C-1<sup>1</sup>/15<sup>1</sup>), 137.84 (s; C-1<sup>3</sup>/15<sup>3</sup>), 130.02 (s; arom.), 123.61 (s; arom.), 122.03 (s; arom.), 112.89 (s; arom.), 70.82 (t; OCH<sub>2</sub>), 70.69 (t; OCH<sub>2</sub>), 69.59 (t; C-4/12), 67.71 (t; C-3/13);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 13.66 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 402 (7) [M<sup>+</sup>], 384 (3), 370 (7), 356 (1), 314 (2), 296 (2), 280 (8), 254 (7), 236 (8), 210 (6), 193 (14), 178 (5),

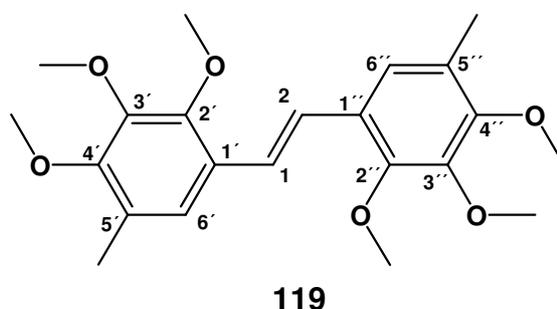
165 (12), 149 (42), 135 (12), 121 (100), 105 (39), 91 (38), 77 (63), 65 (25), 56 (14), 45 (37);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $[M^+]$ : 402.1679, gef.: 402.167.

### 6.8.2. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese hochsubstituierter Stilbene mit niedervalentem Titan (McMurry-Reaktion)

Unter Argonatmosphäre wird zu einer Suspension von Zinkpulver in absolutem THF bei  $-10^\circ\text{C}$   $\text{TiCl}_4$  langsam zugetropft, wobei eine grüngelbe Mischung entsteht. Zunächst wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 2 h zum Rückfluß erhitzt. Danach wird bei Raumtemperatur der Benzaldehyd in absolutem THF innerhalb von 45 min zugetropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 10%iger  $\text{NaHCO}_3$  hydrolysiert und dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Es wird über Kieselgel filtriert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

#### 6.8.2.1. (*E*)-1,2-Bis(2,3,4-trimethoxy-5-methylphenyl)ethen (**119**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese hochsubstituierter Stilbene wurde eine Lösung von **117** (2,87 g, 13.6 mmol) in absolutem THF (85 ml) mit einer Mischung von Zinkpulver (6.24 g, 95 mmol) und  $\text{TiCl}_4$  (4.20 ml, 38 mmol) in absolutem THF (140 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie ( $\text{EtOAc} / \text{Cx} = 1 : 4$ ) konnten 373 mg (0.9 mmol, 14 %) des Produktes **119** als farbloser Feststoff erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6$ ): 388.4541;

**Schmelzp.** (Hex /  $\text{EtO}_2$ ):  $80.5\text{--}81^\circ\text{C}$ ;

**DC** ( $\text{EtOAc} / \text{Cx} = 1 : 4$ ):  $R_f = 0.48$

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2934 (s), 2860 (w), 2820 (w), 1618 (w), 1593 (w), 1573 (w), 1498 (w), 1480 (s), 1462 (s), 1420 (m), 1409 (s), 1313 (m), 1299 (m), 1253 (w), 1231 (m), 1191 (w), 1106 (s), 1079 (s), 1009 (s), 970 (w), 933 (w), 889 (m), 863 (w), 840 (w), 793 (w), 750  $\text{cm}^{-1}$  (w);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.24 (s, 2H; 1/2-H), 7.16 (s, 2H; 6'/6''-H), 3.91 (s, 6H; 3'/3''-OCH<sub>3</sub>), 3.86 (s, 6H; 2'/2''-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 6H; 4'/4''-OCH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 6H; 5'/5''-CH<sub>3</sub>);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 151.49 (s; C-4'/4''), 149.76 (s; C-2'/2''), 146.36 (s; C-3'/3''), 127.22 (s; C-5'/5''), 127.04 (s; C-1'/1''), 122.60 (d; C-1/2), 121.65 (d; C-6'/6''), 61.43 (q; 2'/2''-OCH<sub>3</sub>), 60.85 (q; 3'/3''-OCH<sub>3</sub>), 60.57 (q; 4'/4''-OCH<sub>3</sub>), 15.85 (q; 5'/5''-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M, S2):  $\tau_R$  = 12.03 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 388 (100) [M<sup>+</sup>], 373 (14) [M-CH<sub>3</sub>], 358 (19) [M-2xCH<sub>3</sub>], 342 (31), 327 (19), 313 (17), 299 (15), 283 (10), 269 (7), 255 (5), 241 (7), 229 (5), 213 (5), 195 (51), 180 (22), 165 (47), 150 (12), 139 (5), 128 (7), 115 (8), 105 (7), 91 (8), 77 (5), 65 (3), 53 (2), 43 (3), 39 (2);

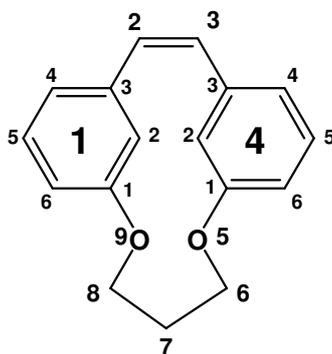
**UV** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 25 °C,  $c = 5 \cdot 10^{-6}$ ):  $\lambda$  ( $\epsilon$ ): 235 (54900), 320 (66670);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 388.1886, gef.: 388.189.

### 6.8.3. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Stilbene des Typs XXVII mit niedervalentem Titan (McMurry-Reaktion)

Unter Argonatmosphäre wird zu einer Suspension von Zinkpulver in absolutem THF bei -10 °C  $\text{TiCl}_4$  langsam zugetropft und eine grüngelbe Mischung entsteht. Anschließend wird für ca. 15 min zum Rückfluß erhitzt bis sich die Reaktionsmischung schwarz färbt. Dann wird unter Erhalt des Rückflusses der Bisbenzaldehyd (z.B. **114a**) in absolutem THF innerhalb von 6h zugetropft und bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 10%iger  $\text{NaHCO}_3$  hydrolysiert und dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Es wird über Kieselgel filtriert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

### 6.8.3.1. Z-1,4(1,3)-Dibenzena-5,9-dioxacyclononaphan-2-en<sup>[203]</sup> (**96a**)



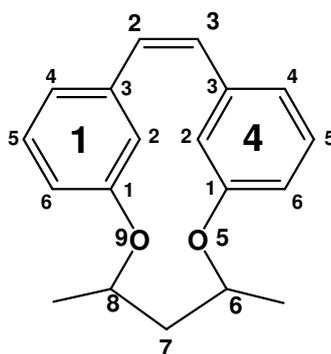
**96a**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Stilbene wurde eine Lösung von **95a** (805 mg, 2.8 mmol) in absolutem THF (110 ml) mit einer Mischung von Zinkpulver (2.6 g, 40 mmol) und  $\text{TiCl}_4$  (1.85 ml, 17 mmol) in absolutem THF (20 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 4) konnten 250 mg (1 mmol, 35 %) des Produktes **96a** in Form farbloser Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 52.5 °C (Lit.<sup>[203]</sup>: 52-54 °C) erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ): 252.3077;

**Schmelzpt.** (Hex / EtO<sub>2</sub>): 52.5 °C (Lit.<sup>[203]</sup>: 52-54 °C).

### 6.8.3.2. Z-6,8-Dimethyl-1,4(1,3)-dibenzena-5,9-dioxacyclononaphan-2-en (**110**)



**110**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Stilbene wurde **109** (580 mg, 1.86 mmol) als Diastereomerenmischung mit Zinkpulver (1.76 g, 27 mmol) und  $\text{TiCl}_4$  (1.2 ml, 11 mmol) in absolutem THF (75 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (Hex / EtOAc = 10 : 1) konnten 170 mg (0.61 mmol,

33 %) des Produktes **110** als 2 : 1 Diastereomergemisch<sup>vv</sup> in Form eines farblosen, hochviskosen Öls erhalten werden. Die analytischen Daten wurden dem *rac*-/*meso*-Produktgemisch entnommen. Die Analytik und Zuordnungen der enantiomerenreinen Verbindung *S,S*-**110** sind in Kap. 6.8.3.3 aufgeführt.

**Molmasse** (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>): 280.3609;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 10): Gemisch: R<sub>f</sub> = 0.41 + 0.33;

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):

Nebendiastereomer: δ = 7.19 (t, 2H; 6/16-H), 7.03 (m, 2H; 1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>), 6.81 (dt, 2H; 5/17-H), 6.72 (ddd, 2H; 7/15-H), 4.29 (m, 2H; 10/12-H), 1.81 (dd, 2H; 11-H), 1.20 (d, 6H; 10/12-CH<sub>3</sub>);

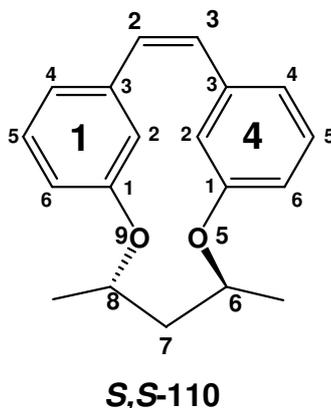
Hauptdiastereomer: δ = 7.25 (t, 2H; 6/16-H), 7.03 (m, 2H; 1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>), 6.89 (dt, 2H; 5/17-H), 6.80 (m, 2H; 7/15-H), 3.88 (m, 2H; 10/12-H), 1.32 (m, 2H; 11-H), 1.30 (d, 6H; 10/12-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2):

Nebendiastereomer: τ<sub>R</sub> = 9.84 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 280 (100) [M<sup>+</sup>], 265 (17), 251 (2), 238 (31), 223 (5), 212 (41), 195 (22), 177 (7), 165 (51), 152 (15), 139 (8), 128 (3), 115 (7), 107 (8), 91 (3), 79 (2), 69 (12), 55 (3), 41 (14);

Hauptdiastereomer: τ<sub>R</sub> = 10.18 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 280 (100) [M<sup>+</sup>], 265 (24), 251 (2), 238 (44), 223 (3), 212 (27), 195 (19), 177 (8), 165 (51), 152 (14), 139 (10), 128 (3), 115 (8), 102 (3), 91 (5), 79 (2), 69 (14), 55 (5), 41 (17).

### 6.8.3.3. (6*S*,8*S*)-Z-6,8-Dimethyl-1,4(1,3)-dibenzena-5,9-dioxacyclononaphan-2-en (*S,S*-**110**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Stilbene wurde (*S,S*)-**109** (565 mg, 2 mmol) mit Zinkpulver (1.7 g, 26 mmol) und TiCl<sub>4</sub> (1.2 ml,

<sup>vv</sup> Das Verhältnis der Diastereomere (*rac*/*meso*) anhand der <sup>1</sup>H-NMR-Daten bestimmt.

11 mmol) in absolutem THF (120 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 10) konnten 115 mg (0.4 mmol, 20 %) des Produktes (*S,S*)-**110** als farbloses, hochviskoses Öl erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>): 280.3609;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 10): R<sub>f</sub> = 0.54;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3047 (w), 2968 (m), 2924 (m), 1600 (m), 1564 (m), 1514 (s), 1442 (s), 1375 (m), 1320 (s), 1250 (s), 1126 (m), 1107 (s), 1087 (s), 1023 (m), 1005 (s), 895 (w), 875 (w), 858 (w), 818 (s), 756 (m), 716 (s), 693 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.19 („t“, 2H; 1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>-H), 7.03 (m, 2H; 1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>), 6.81 (dd, 2H; 1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>-H), 6.72 (dd, 2H; 1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>-H), 4.29 (m, 2H; 6/8-H), 1.81 (dd, 2H; 7-H), 1.20 (d, 6H; 6/8-CH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 157.65 (d; C-1<sup>1</sup>/4<sup>1</sup>), 137.36 (s; C-1<sup>3</sup>/4<sup>3</sup>), 130.27 (d; C-2/3), 130.01 (d; C-1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>), 122.46 (d; C-1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>), 118.74 (d; C-1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>), 117.79 (d; C-1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>), 72.44 (d; C-6/8), 47.63 (t; C-7), 22.93 (q; 6/8-CH<sub>3</sub>);

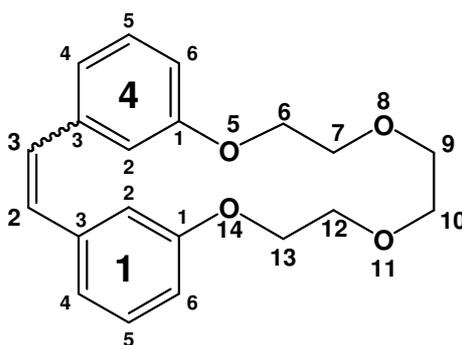
**GC-MS** (50B300Mk; S1):  $\tau_R$  = 10.07 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 280 (100) [M<sup>+</sup>], 265 (17), 251 (2), 238 (60), 224 (6), 212 (57), 195 (30), 177 (14), 165 (92), 152 (24), 139 (17), 127 (6), 115 (13), 102 (3), 89 (5), 77 (5), 41 (30);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 280.1463, gef.: 280.146;

**EA** (%) ber.: C 81.99 H 6.52, gef.: C 81.50 H 6.83;

[ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +72.9, [ $\alpha$ ]<sub>546</sub> = +114.8, [ $\alpha$ ]<sub>405</sub> = +884.5 (c = 1.00, CHCl<sub>3</sub>, 20 °C).

#### 6.8.3.4. 5,8,11,14-Tetraoxa-1,4(1,3)-dibenzenatetradecaphan-2-en (115)

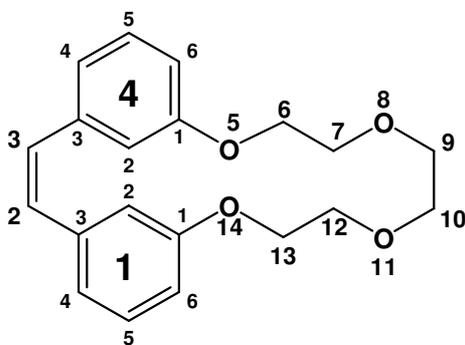


**115**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese verbrückter Stilbene wurde **114** (1.79 g, 5 mmol) mit Zinkpulver (4.25 g, 65 mmol) und TiCl<sub>4</sub> (3 ml, 27.5 mmol) in absolutem THF (215 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2) wurden 602 mg (0.4 mmol, 37 %) *E*-**115a** und 190 mg (0.6 mmol, 12 %) *Z*-**115b** als farblose kristalline Feststoffe erhalten. Die analytischen

Daten für die *Z*-Verbindung sind in Kap. 6.8.3.5 und für die *E*-Verbindung in 6.8.3.6 aufgeführt.

### 6.8.3.5. *Z*-5,8,11,14-Tetraoxa-1,4(1,3)-dibenzenatetradecaphan-2-en (*Z*-115b)



**Z-115b**

**Molmasse** (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>): 326.3863;

**Schmelzp.** (Et<sub>2</sub>O): 45.4 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.22;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 2977 (w), 2924 (s), 2867 (s), 1717 (w), 1596 (s), 1573 (s), 1477 (s), 1444 (s), 1373 (w), 1351 (w), 1286 (m, b), 1257 (s), 1232 (s), 1129 (s, b), 1061 (m), 963 (w, b), 867 (w, b), 801 (m), 766 (w), 712 (w), 683 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.21 („t“, 2H; 1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>-H), 7.02 (m, 2H; 1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>-H), 6.82-6.79 (m, 2H; 1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>-H), 6.79-6.76 (m, 2H; 1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>-H), 6.54 (s, 2H; 2/3-H), 3.98-3.95 (m, 4H; 6/13-H), 3.73-3.70 (m, 4H; 7/12-H), 3.64 (s, 4H; 9/10-H);

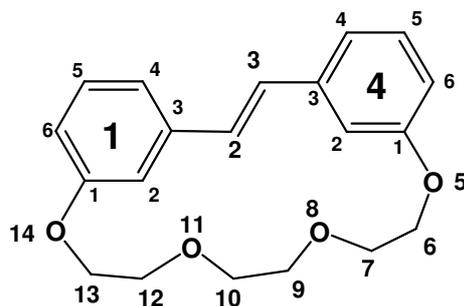
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 158.15 (s; C-1<sup>1</sup>/4<sup>1</sup>), 138.26 (s; C-1<sup>3</sup>/4<sup>3</sup>), 130.08 (d; C-2/3), 129.51 (d; C-1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>), 122.37 (d; C-1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>), 114.20 (d; C-1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>), 113.93 (d; C-1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>), 71.16(t; C-6/13), 69.60 (t; C-7/12), 67.35 (t; C-9/10);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 11.58 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 326 (100) [M<sup>+</sup>], 267 (2), 238 (7), 224 (5), 210 (14), 194 (19), 179 (10), 165 (49), 152 (15), 139 (7), 115 (7), 89 (5), 73 (5), 59 (2), 45 (10);

**UV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, c = 6 · 10<sup>-6</sup>):  $\lambda$  (ε): 300 (22622);

**X-ray**: Von der Verbindung **Z-115b** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.6.5). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A28).

### 6.8.3.6. *E*-5,8,11,14-Tetraoxa-1,4(1,3)-dibenzentetradecaphan-2-en (*E*-115a)



***E*-115a**

**Molmasse** (C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>): 326.3863;

**Schmelzp.** (Hexan / Et<sub>2</sub>O): 151-152 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.34;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3068 (w), 2892 (m), 1598 (s), 1583 (s), 1487 (s), 1454 (m), 1424 (m), 1346 (w), 1300 (m), 1243 (s), 1191 (w), 1171 (m), 1157 (m), 1095 (m), 1074 (m), 1050 (m), 978 (m), 960 (m), 884 (w), 849 (w), 787 (s), 720 (w), 697 cm<sup>-1</sup> (s);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.65 (s, 2H; 1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>-H), 7.22 (t, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz; 1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>-H), 7.15 (s, 2H; 2/3-H), 7.08 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz; 1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>-H), 6.78 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz; 1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>-H), 4.43 (t, 2H; 6/13-H), 3.80 (t, 2H; 7/12-H), 3.70 (s, 2H; 9/10-H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 158.52 (s; C-1<sup>1</sup>/4<sup>1</sup>), 139.01 (s; C-1<sup>3</sup>/4<sup>3</sup>), 129.75 (d; C-1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>), 129.56 (d; C-2/3), 118.08 (d; C-1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>), 116.40 (d; C-1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>), 113.26 (d; C-1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>), 71.36 (t; C-7/12), 71.17 (t; C-9/10), 68.65 (t; C-6/13);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 12.50 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 326 (100) [M<sup>+</sup>], 238 (7), 224 (5), 210 (14), 194 (19), 179 (10), 165 (49), 152 (15), 139 (7), 115 (7), 89 (5), 73 (5), 59 (2), 45 (10);

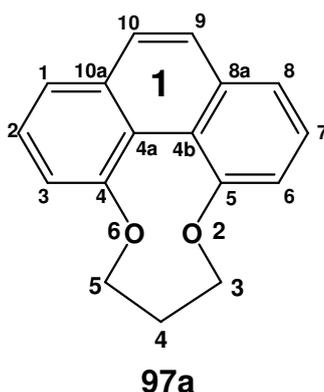
**UV** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 25 °C, c = 6 · 10<sup>-6</sup>):  $\lambda$  (ε): 315 (16065);

**X-ray**: Von der Verbindung *E*-115a konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.6.5). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A27).

### 6.8.4. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Photocyclisierung verbrückter Stilbene

Durch eine Lösung des Stilbens und 1.3 eq Iod in absolutem Toluol wird mindestens 30 min Argon geleitet. Nach Zugabe von Propylenoxid bzw. Oktenoxid wird das Reaktionsgemisch in einem Rayonette mit 300nm belichtet. Bei Bedarf (Entfärbung der Lösung) werden jeweils 0.3 eq Iod zugegeben. Der Verlauf der Reaktion wird mittels GC-MS-Analytik verfolgt. Wenn kein Edukt mehr detektierbar ist, wird das Reaktionsgemisch mit Essigester verdünnt und mit wenig gesättigter  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung bis zur vollständigen Entfärbung gewaschen. Dann wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt und das erhaltene Rohprodukt mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

#### 6.8.4.1. 2,6-Dioxa-1(4,5)-phenanthrenacyclohexaphan<sup>[203]</sup> (97a)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur oxidativen Photocyclisierung von Stilbenen wurde **96a** (600 mg, 2.4 mmol) mit Iod (761 mg, 3.1 mmol) in Propylenoxid (26 ml) und absolutem Toluol (250 ml) umgesetzt. Nach 8h war kein Edukt mehr detektierbar und es wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 5) konnten 572 mg (2.3 mmol, 95 %) des Produktes **97a** als farblose Kristalle erhalten werden.

Das Produkt entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[203]</sup>

**Molmasse** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ): 250.2919;

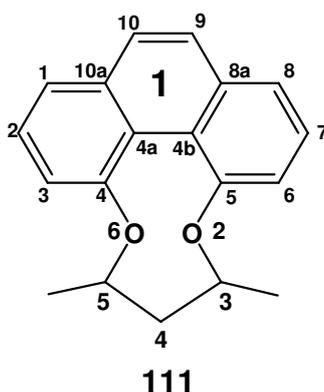
**Schmelzp.** (EtOAc): 114.5 °C (Lit.<sup>[203]</sup>: 112-114 °C);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 5):  $R_f = 0.34$ ;

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.51$  (s, 2H;  $1^9/1^{10}$ -H), 7.46-7.44 (m, 4H; arom. H), 7.23-7.20 (m, 2H; arom. H), 4.68 (t, 4H,  $^3J = 5.9$  Hz; 3/5-H), 2.38 (q, 2H,  $^3J = 5.9$  Hz; 4-H);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R = 11.26$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 250 (100) [ $M^+$ ], 235 (2), 222 (36), 209 (10), 192 (22), 181 (10), 163 (31), 152 (25), 139 (2), 126 (3), 111 (2), 98 (2), 87 (3), 75 (2), 63 (3), 51 (2), 41 (5).

#### 6.8.4.2. 3,5-Dimethyl-2,6-dioxa-1(4,5)-phenanthrenacyclohexaphan (**111**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur oxidativen Photocyclisierung von Stilbenen wurde **110** (140 mg, 0.5 mmol) als Diastereomergemisch mit Iod (165 mg, 0.65 mmol) in Propylenoxid (5 ml) und absolutem Toluol (45 ml) umgesetzt. Nach 6h war kein Edukt mehr detektierbar und es wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 5) konnten 119 mg (0.4 mmol, 86 %) des Produktes **111** als 4 : 1 (*rac/meso*) Diastereomergemisch<sup>ww</sup> in Form von farblosen Kristallen erhalten werden. Die analytischen Daten wurden dem *rac/meso*-Produktgemisch entnommen. Die Analytik und Zuordnungen der enantiomerenreinen Verbindung *M,S,S*- **111** sind in Kap. 6.8.4.3 aufgeführt.

**Molmasse** ( $C_{19}H_{18}O_2$ ): 278.345;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 5):  $R_f = 0.49$  (Gemisch);

**FT-IR** (ATR; Gemisch):  $\tilde{\nu} = 3042$ m (w), 2967 (m), 2918 (w), 1600 (m), 1565 (m), 1518 (m), 1438 (s), 1376 (m), 1319 (s), 1252 (s), 1123 (w), 1106 (w), 1086 (s), 1021 (w), 1005 (m), 990 (w), 899 (w), 820 (s), 756 (w), 717 (s), 686  $cm^{-1}$  (w);

**$^1H$ -NMR** (300 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):

*rac*:  $\delta = 7.48$  (s, 2H;  $1^9/1^{10}$ -H), 7.43 (m, 2H;  $1^1/1^8$ -H), 7.41 (m, 2H;  $1^2/1^7$ -H), 7.22 (m, 2H;  $1^3/1^6$ -H), 5.03 (m, 2H; 3/5-H), 2.22 (t, 2H; 4-H), 1.54 (d, 6H; 3/5- $CH_3$ );

*meso*:  $\delta = 7.59$  (s, 2H;  $1^9/1^{10}$ -H), 7.48 (m, 4H;  $1^1/1^2/1^7/1^8$ -H), 7.35 (m, 2H;  $1^3/1^6$ -H), 4.79 (m, 2H; 3/5-H), 2.06 (m, 2H; 4-H), 1.38 (d, 6H; 3/5- $CH_3$ );

<sup>ww</sup> Das Verhältnis der Diastereomere (*rac/meso*) anhand der  $^1H$ -NMR-Daten bestimmt.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):

*rac*:  $\delta = 158.07$  (s; C-1<sup>4</sup>/1<sup>5</sup>), 134.60 (s; C-1<sup>8a</sup>/1<sup>10a</sup>), 126.42 (d; C-1<sup>9</sup>/1<sup>10</sup>), 126.35 (d; C-1<sup>2</sup>/1<sup>7</sup>), 122.22 (s; C-1<sup>4a</sup>/1<sup>4b</sup>), 120.66 (d; C-1<sup>1</sup>/1<sup>8</sup>), 113.71 (d; C-1<sup>3</sup>/1<sup>6</sup>), 74.08 (d; C-3/5), 43.41 (t; C-4), 23.18 (q; 3/5- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ );

*meso*:  $\delta = 158.30$  (s; C-1<sup>4</sup>/1<sup>5</sup>), 135.34 (s; C-1<sup>8a</sup>/1<sup>10a</sup>), 127.71 (d; arom. C), 126.84 (d; arom. C), 122.92 (d; arom. C), 120.00 (d; arom. C), 119.93 (s; arom. C), 76.28 (d; C-3/5), 42.11 (t; C-4), 23.00 (q; 3/5- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ );

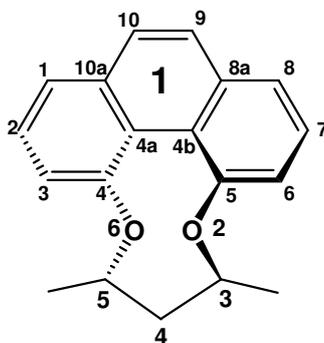
**GC-MS** (50-300M; S2):

*rac*:  $\tau_{\text{R}} = 11.33$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 278 (67) [ $\text{M}^+$ ], 263 (2), 249 (2), 236 (14), 222 (6), 210 (100), 192 (22), 182 (18), 164 (31), 152 (33), 139 (3), 126 (5), 113 (2), 95 (2), 82 (3), 69 (19), 55 (3), 41 (22);

*meso*:  $\tau_{\text{R}} = 10.96$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 278 (100) [ $\text{M}^+$ ], 263 (2), 249 (2), 236 (18), 222 (6), 210 (88), 192 (22), 182 (18), 164 (31), 152 (33), 139 (3), 126 (5), 113 (2), 95 (2), 82 (3), 69 (18), 55 (3), 41 (22);

**X-ray**: Von der Verbindung **111** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.6.4). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A24).

#### 6.8.4.3. (3*S*,5*S*)-3,5-Dimethyl-2,6-dioxa-1(*M*)(4,5)-phenanthrenacyclohexaphan (*M,S,S*-111)



***M,S,S*-111**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur oxidativen Photocyclisierung von Stilbenen wurde (*M,S,S*)-**110** (70 mg, 0.25 mmol) mit Iod (83 mg, 0.33 mmol) in Propylenoxid (3 ml) und absolutem Toluol (25 ml) umgesetzt. Nach 6h war kein Edukt mehr detektierbar und es wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 5) konnten 51 mg (0.18 mmol, 73 %) des Produktes (*M,S,S*)-**111** als farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 143°C erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>): 278.345;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 5): R<sub>f</sub> = 0.43;

**Schmp.** (Hexan / EtOAc): 143 °C

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3044m (w), 2967 (w), 2921 (m), 1599 (w), 1565 (m), 1516 (m), 1441 (s), 1374 (m), 1320 (s), 1251 (s), 1123 (w), 1106 (m), 1087 (s), 1021 (w), 1004 (m), 899 (w), 878 (w), 861 (w), 818 (s), 756 (m), 715 (s), 688 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.49 (s, 2H; 1<sup>9</sup>/1<sup>10</sup>-H), 7.43 (m, 2H; 1<sup>1</sup>/1<sup>8</sup>-H), 7.42 (m, 2H; 1<sup>2</sup>/1<sup>7</sup>-H), 7.22 (m, 2H; 1<sup>3</sup>/1<sup>6</sup>-H), 5.03 (m, 2H; 3/5-H), 2.22 (t, 2H; 4-H), 1.54 (d, 6H; 3/5-CH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 158.07 (s; C-1<sup>4</sup>/1<sup>5</sup>), 134.60 (s; C-1<sup>8a</sup>/1<sup>10a</sup>), 126.42 (d; C-1<sup>9</sup>/1<sup>10</sup>), 126.35 (d; C-1<sup>2</sup>/1<sup>7</sup>), 122.22 (s; C-1<sup>4a</sup>/1<sup>4b</sup>), 120.66 (d; C-1<sup>1</sup>/1<sup>8</sup>), 113.71 (d; C-1<sup>3</sup>/1<sup>6</sup>), 74.08 (d; C-3/5), 43.41 (t; C-4), 23.18 (q; 3/5-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50B300Mk; S1):  $\tau_R$  = 11.54 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 278 (67) [M<sup>+</sup>], 263 (2), 249 (2), 236 (14), 222 (6), 210 (100), 192 (22), 182 (18), 164 (31), 152 (33), 139 (3), 126 (5), 113 (2), 95 (2), 82 (3), 69 (19), 55 (3), 41 (22);

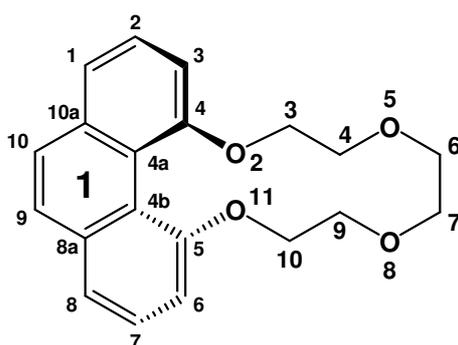
**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 278.1307, gef.: 278.130;

**EA** (%) ber.: C 81.99 H 6.52, gef.: C 81.50 H 6.83;

**[ $\alpha$ ]<sub>D</sub>** = +54.6, **[ $\alpha$ ]<sub>546</sub>** = +69.5, **[ $\alpha$ ]<sub>405</sub>** = +230.9 (*c* = 0.87, CHCl<sub>3</sub>, 20 °C);

**X-ray**: Von der Verbindung *M,S,S*-**107** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.6.4). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A25).

#### 6.8.4.4. 2,5,8,11-Tetraoxa-1(4,5)-phenanthrenacycloundecaphan (*rac*-42)



***rac*-42**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur oxidativen Photocyclisierung von Stilbenen wurde **115b** (82 mg, 0.25 mmol) mit Iod (85 mg, 0.33 mmol) in Propylenoxid (3 ml) und absolutem Toluol (25 ml) umgesetzt. Nach 20h war kein Edukt mehr detektierbar und es wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2) konnten 45 mg (0.14 mmol, 55 %) des

Produktes *rac*-**42** in Form farbloser Kristalle erhalten werden. Zusätzlich wurde ein regioisomeres Produkt (**116**) als Nebenprodukt erhalten. Dieses konnte durch mehrfache chromatographische Aufreinigung in für eine Charakterisierung ausreichender Menge isoliert werden. Die analytischen Daten der Verbindung **116** sind in 6.8.4.5 aufgeführt.

**Molmasse** (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>): 324.3704;

**Schmelzp.** (Hex / EtOAc): 134.5 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.15;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3044 (w), 2901 (m, b), 2862 (m), 1607 (w), 1599 (w), 1562 (m), 1521 (m), 1519 (s), 1438 (s), 1327 (s), 1296 (m), 1253 (s), 1130 (s, b), 1102 (m), 1070 (s), 1014 (w), 977 (w), 943 (w), 926 (w), 878 (w), 861 (m), 817 (s), 755 (m), 717 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.55 (s, 2H; 1<sup>9</sup>/1<sup>10</sup>-H), 7.48 („t“, 2H; 1<sup>2</sup>/1<sup>7</sup>-H), 7.39 (dd, 2H; 1<sup>1</sup>/1<sup>8</sup>-H), 7.09 (dd, 2H; 1<sup>3</sup>/1<sup>6</sup>-H), 4.16 („t“, 4H; 3/10-H), 3.95 (dd, 4H; 4/9-H), 3.81 (s, 4H; 6/7-H);

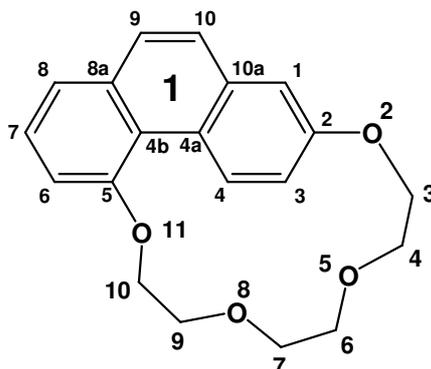
**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 157.42 (s; C-1<sup>4</sup>/1<sup>5</sup>), 134.28 (s; C-1<sup>8a</sup>/1<sup>10a</sup>), 126.64 (d; C-1<sup>9</sup>/1<sup>10</sup>), 126.60 (d; C-1<sup>2</sup>/1<sup>7</sup>), 119.06 (d; C-1<sup>1</sup>/1<sup>8</sup>), 114.68 (s; C-1<sup>4a</sup>/1<sup>4b</sup>), 108.74 (d; C-1<sup>3</sup>/1<sup>6</sup>), 70.50 (t; C-6/7), 70.20 (t; C-4/9), 68.05 (t; C-3/10);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 12.28 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 324 (100) [M<sup>+</sup>], 280 (2), 254 (1), 236 (29), 221 (8), 218 (12), 205 (36), 192 (37), 181 (8), 163 (37), 155 (32), 140 (3), 126 (3), 109 (2), 95 (3), 73 (10), 43 (15);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 324.1362, gef.: 324.136;

**X-ray**: Von der Verbindung **42** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.6.5). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A29).

### 6.8.4.5. 2,5,8,11-Tetraoxa-1(2,5)-phenanthrenacycloundecaphan (116)



**116**

Im Verlauf der oxidativen Photocyclisierung von **115b** wurde neben dem Hauptprodukt *rac*-**42** zusätzlich das regioisomere Produkt **116** in für eine Charakterisierung ausreichender Menge isoliert.

**Molmasse** (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>): 324.3704;

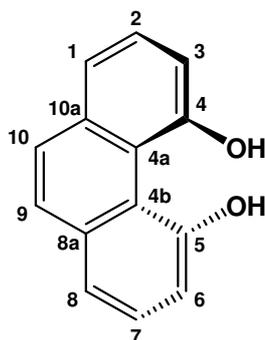
**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.17;

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 9.48 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 9.3 Hz; 1<sup>4</sup>-H), 7.62-7.54 (m, 4H; arom. H), 7.44 („t“, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz; 1<sup>7</sup>-H), 7.34 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz; arom. H), 7.25 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz; arom. H), 4.40 (m, breit, 4H; OCH<sub>2</sub>), 3.67 (m, 2H; OCH<sub>2</sub>), 3.16 (m, breit, 6H; OCH<sub>2</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 157.1 (s; C-1<sup>2</sup>), 156.8 (s; C-1<sup>5</sup>), 133.5 (s; C-1<sup>8a</sup>), 133.4 (s; C-1<sup>10a</sup>), 131.0 (d; C-1<sup>4</sup>), 127.0 (d; arom. C), 126.5 (d; arom. C), 125.8 (d; C-1<sup>7</sup>), 125.6 (s; C-1<sup>4a</sup>), 123.9 (s; C-1<sup>4b</sup>), 123.6 (d; arom. C), 118.7 (d; arom. C), 118.5 (d; arom. C), 114.7 (d; arom. C), 75.2 (t; OCH<sub>2</sub>), 72.6 (t; OCH<sub>2</sub>), 70.5 (t; OCH<sub>2</sub>), 70.1 (t; OCH<sub>2</sub>), 69.8 (t; OCH<sub>2</sub>), 96.2 (t; OCH<sub>2</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2): τ<sub>R</sub> = 12.30 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 324 (100) [M<sup>+</sup>], 309 (1), 281 (2), 265 (2), 250 (1), 236 (12), 221 (8), 210 (27), 192 (17), 178 (7), 165 (14), 163 (19), 152 (24), 137 (2), 115 (3), 89 (3), 73 (7), 59 (2), 45 (8), 43 (7).

### 6.8.5. Phenanthren-4,5-diol (*rac*-18)



*rac*-18

Unter Argon wurden 500 mg (2 mmol) *rac*-97a in 30 ml absolutem DCM gelöst und bei 0 °C langsam mit 2 ml (20 mmol) BBr<sub>3</sub> versetzt. Es wurde innerhalb von 45 min auf RT erwärmt und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Nach erneutem Kühlen auf 0 °C wurde das überschüssige BBr<sub>3</sub> vorsichtig durch Zugabe von Wasser deaktiviert und das Reaktionsgemisch mit 2M HCl angesäuert. Die wässrige Phase wurde zweimal mit DCM extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2) konnten 388 mg (1.86 mmol, 92 %) des Produkts *rac*-18 erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>): 210.2280;

**Schmelzp.** (EtOAc): 184 °C (Lit.<sup>[96]</sup>: 182.5-183.5 °C);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.25;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2922 (s), 2849 (s), 1738 (w), 1700 (w), 1588 (w), 1558 (w), 1456 (m), 1436 (m), 1432 (m), 1374 (w), 1300 (w), 1266 (w), 1193 (w), 1123 (w), 1089 (w), 1004 (w), 946 (w), 848 (w), 824 (w), 810 (w), 777 (m), 749 (w), 723 (m), 678 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 6.77 (s, 2H; 1<sup>9</sup>/1<sup>10</sup>-H), 6.65 (m, 2H; 1<sup>2</sup>/1<sup>7</sup>-H), 6.62 (m, 2H; 1<sup>1</sup>/1<sup>8</sup>-H), 6.35 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, <sup>4</sup>J = 2.5 Hz; 1<sup>3</sup>/1<sup>6</sup>-H), 4.16 („t“, 4H; 3/10-H), 3.95 (dd, 4H; 4/9-H), 3.81 (s, 4H; 6/7-H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, DMSO-D<sub>6</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 144.41 (s; C-1<sup>4</sup>/1<sup>5</sup>), 126.90 (s; C-1<sup>8a</sup>/1<sup>10a</sup>), 119.00 (d; C-1<sup>9</sup>/1<sup>10</sup>), 118.56 (d; C-1<sup>2</sup>/1<sup>7</sup>), 112.53 (d; C-1<sup>1</sup>/1<sup>8</sup>), 110.40 (s; C-1<sup>4a</sup>/1<sup>4b</sup>), 106.24 (d; C-1<sup>3</sup>/1<sup>6</sup>);

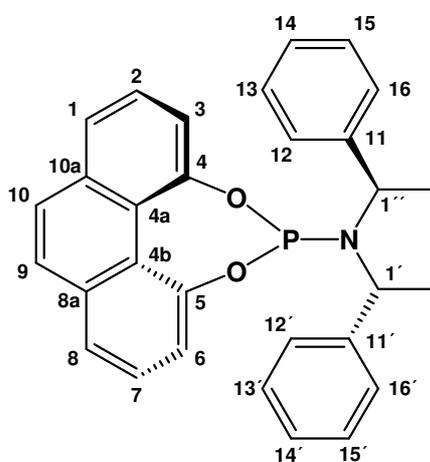
**DIP-MS** (EI, 70 eV) m/z (%): 211 (14) [M+H], 210 (100) [M<sup>+</sup>], 192 (20), 182 (41), 165 (7), 164 (19), 163 (34), 155 (2), 154 (6), 153 (25), 152 (26), 151 (8), 150 (4), 137 (2), 126 (5), 113 (2), 105 (8), 96 (9), 87 (4), 82 (16), 76 (18), 69 (3), 63 (11), 58 (2), 51 (5);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 210.0681, gef.: 210.068;

**X-ray:** Von der Verbindung **18** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.6.1.). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A1).

## 6.9. Synthese und Anwendung monodentater Phosphoramidit-Liganden auf Phenanthrenbasis

### 6.9.1. *O,O'*-(Phenanthryl-4,5-diyl)-*N,N'*-bis[(*R,R*)-1-phenyl-ethyl]-phosphoramidit (*R,R*-99)



***R,R*-99**

Unter Argon wurde zu einer Lösung von 61  $\mu\text{l}$  (0.7 mmol)  $\text{PCl}_3$  in 9 ml absolutem Toluol eine Lösung von 160  $\mu\text{l}$  (0.7 mmol) *R,R*-98 und 113  $\mu\text{l}$  (0.8 mmol)  $\text{NEt}_3$  in 0.6 ml absolutem Toluol zugegeben und für 6 h auf 70 °C erhitzt. Bei RT wurden erneut 225  $\mu\text{l}$  (1.6 mmol)  $\text{NEt}_3$  zugegeben und anschließend auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde eine Lösung von 147 mg (0.7 mmol) **18** in einem 4 : 1 Gemisch aus abs. Toluol und abs. THF langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und die flüchtigen Anteile im Vakuum entfernt. Der Rohprodukt wurde aus einem Gemisch von Hexan, Essigester und Dichlormethan (5 : 1 : 2) umkristallisiert und es wurden 217 mg (0.47 mmol, 67 %) des Produkts *R,R*-99 erhalten.

**Molmasse** ( $\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{NO}_2\text{P}$ ): 463,5067;

**Schmelzp.** (Hex/EtOAc/DCM): 171.5 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 3):  $R_f$  = 0.55;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3056 (w), 3048 (w), 2968 (w), 2862 (w), 1602 (w), 1564 (w), 1521 (m, b), 1493 (m), 1436 (s), 1373 (w), 1308 (m), 1264 (s), 1245 (s), 1202 (m), 1136 (m), 1121 (m), 1078 (m), 1051 (m), 1020 (w), 969 (s), 930 (m), 828 (s), 767 (s), 752 (s), 717 (w), 696 (s), 642  $\text{cm}^{-1}$  (w, b);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.72 (s, 2H;  $1^9/1^{10}$ -H), 7.67 (m, 2H; arom. H), 7.60 (m, 2H; arom. H), 7.51 (m, 1H; arom. H), 7.42 (m, 1H; arom. H), 7.32-7.17 (m, 10H; arom. H), 4.95-4.84 (m,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1$  Hz,  $^3\text{J}(\text{H,P}) = 11.5$  Hz, 2H;  $1'/1''$ -H), 1.87 (d,  $^3\text{J}(\text{H,H}) = 7.1$  Hz, 6H;  $1'/1''$ - $\text{CH}_3$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 151.74 (s; arom.  $\text{COP}$ ), 151.00 (s; arom.  $\text{COP}$ ), 143.12 (s; arom. C), 135.02 (s; arom. C), 134.84 (s; arom. C), 127.88 (d; arom. C), 127.80 (d; arom. C), 127.65 (d; arom. C), 127.51 (d; arom. C), 127.04 (d; arom. C), 126.97 (d; arom. C), 126.63 (d; arom. C), 123.69 (d; arom. C), 123.48 (d; arom. C), 120.33 (d; arom. C), 120.29 (d; arom. C), 120.08 (d; arom. C), 120.05 (d; arom. C), 52.84 (d;  $\text{CHCH}_3$ ), 52.69 (d;  $\text{CHCH}_3$ ), 22.41 (q;  $\text{CHCH}_3$ ), 22.41 (q;  $\text{CHCH}_3$ );<sup>xx</sup>

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (121.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 137.46;

**DIP-MS** (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 463 (1) [ $\text{M}^+$ ], 358 (100) [ $\text{M}^+$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$ ], 344 (1), 324 (1), 316 (3), 280 (1), 252 (4), 239 (19) [ $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{P}$ ], 223 (1), 192 (34), 167 (8), 164 (8), 125 (3), 105 (59) [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCH}_3$ ], 91 (2), 79 (19), 77 (18), 51 (3);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $\text{M}^+$ ]: 463,1701, gef.: 463.169;

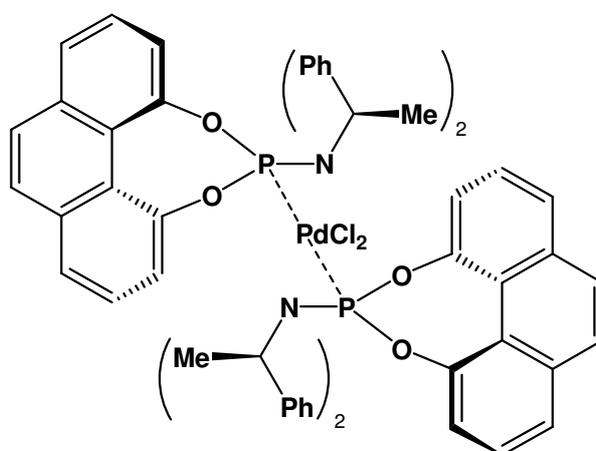
$[\alpha]_{\text{D}} = +113.6$ ,  $[\alpha]_{546} = +136.1$ ,  $[\alpha]_{405} = +279.2$  ( $c = 1.38$ ,  $\text{CHCl}_3$ , 20 °C);

**X-ray**: Von der Verbindung *R,R*-**99** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.6.2). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A22).

---

<sup>xx</sup> Die ppm-Werte geben, wenn nicht anders angeführt, die Verschiebungen der Peaks und nicht die Zentraverschiebung der Signale wieder, da das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum P-gekoppelt gemessen wurde und nicht alle Signale mittels 2D-Experimenten zugeordnet werden konnten. Die Multiplizitäten (s,d, q) wurden mittels APT-Experimenten zugeordnet.

### 6.9.2. Bis[*O,O'*-(Phenanthryl-4,5-diyl)-*N,N'*-bis[(*R,R*)-1-phenyl-ethyl]-phosphoramidit-*P*]-*cis*-palladiumdichlorid (*P,R,R*-100)



***P,R,R*-100**

Unter Argon wurde bei RT zu einer Lösung von 15 mg (0.04 mmol) Pd(PhCN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in 2 ml absolutem DCM eine Lösung von 39 mg (0.08 mmol) *R,R*-**99** in 3 ml absolutem DCM innerhalb von 20 min zugegeben und 2h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt aus EtOAc umkristallisiert. Nach Waschen der schwach gelblichen Kristalle mit Hexan und Diethylether und Trocknen im Vakuum konnten 40 mg (0.036 mmol, 45 %) des Produkts *P,R,R*-**100** erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>60</sub>H<sub>52</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd): 1104,3394;

**Schmelzp.** (EtOAc): 224 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 4): R<sub>f</sub> = 0.12;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3051 (w), 2983 (w), 2928 (w), 1606 (w), 1561 (w), 1516 (m), 1494 (m), 1440 (s), 1381 (w), 1313 (m), 1281 (w), 1221 (s), 1198 (m), 1135 (m), 1116 (m), 1062 (m), 1051 (m), 1021 (m), 983 (s), 933 (m), 905 (w), 885 (w), 854 (m), 827 (s), 766 (s), 749 (s), 712 (w), 696 (m), 689 (s), 646 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 8.48 (m, 4H; arom. H), 7.67 (m, 4H; arom. H), 7.55 (m, 4H; arom. H), 7.49-7.34 (m, 12H; arom. H), 7.18-7.12 (m, 4H; arom. H), 6.64-6.57 (m, 8H; arom. H), 6.39-6.34 (m, 16H; arom. H), 6.30-6.23 (m, 20H; arom. H), 4.66 (m, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2, 4H; 1'/1''-H), 1.54 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.2 Hz, 12H; 1'/1''-CH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.9 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 187.11 (d; C), 151.40 (s; arom. C), 147.57 (s; arom. C), 140.27 (s; arom. C), 140.24 (s; arom. C), 140.21 (s; arom. C), 134.01 (s; arom. C), 133.73 (s; arom. C), 128.09 (d; arom. C), 127.95 (d; arom. C), 127.33 (d; arom. C), 126.99 (d; arom. C), 126.93 (d; arom. C), 126.61 (d; arom. C), 126.55 (d; arom. C), 124.92 (d; arom. C), 123.18 (d; arom. C), 121, 32 (s; arom. C), 120.77 (s;

arom. C), 117.48 (d; arom. C) , 117.46 (d; arom. C), 56.15 (d;  $\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$ ), 56.05 (d;  $\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$ ) , 55.95 (d;  $\underline{\text{C}}\text{HCH}_3$ ), 18.73 (q;  $\text{CH}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ );<sup>xx</sup>

<sup>31</sup>P-NMR (121.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 115.09;

MS (ESI, 70 eV; MeOH, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 1172.9 [M+3Na];

**X-ray:** Von der Verbindung *P,R,R*-**100** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.6.2). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A23).

### 6.9.3. Allgemeine Versuchsvorschrift für die Kupfer-katalysierte, konjugierte Addition von Diethylzink an Michael-Systeme

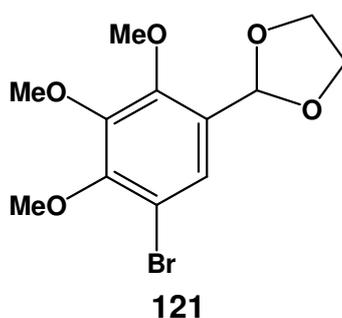
Unter Argon wird bei RT zu einer Lösung von 3 mg (2 mol%) Cu(OTf)<sub>2</sub> in 3 ml absolutem Et<sub>2</sub>O eine Lösung des Liganden (4 mol%) *R,R*-**99** bzw. *R,R*-**103b** in 0.8 ml absolutem Et<sub>2</sub>O zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden bei -40 °C 0.53 ml (0.58 mmol) 1.1 M Et<sub>2</sub>Zn / Hexan-Lösung so zugegeben, dass die Temperatur -40 °C nicht über schreitet. Nach 5 min werden 40  $\mu\text{l}$  (0.42 mmol) Cyclohex-2-en-1-on und 95  $\mu\text{l}$  (0.42 mmol) Dodecan (als interner Standard) zugegeben und 3.5 h bei -40 °C gehalten. Die Reaktion wird durch Zugabe von 2 ml 1M HCl beendet und mit 8 ml Et<sub>2</sub>O verdünnt. Die Ausbeuten und Enantiomerenüberschüsse werden anschließend mittels GC-MS und chiraler GC bestimmt.

## 6.10. Synthese octasubstituierter Phenanthrenderivate

### 6.10.1. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Freisetzung von Benzylaldehyden aus Acetalen

Eine Lösung des Acetals in  $\text{CHCl}_3$  wird mit 2M HCl versetzt und 16 h bei RT gerührt. Nach der Phasentrennung wird die wäßrige Phase dreimal mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und die organischen Phasen mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  oder  $\text{NaSO}_4$  wird das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeeengt und falls notwendig das erhaltene Rohprodukt mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

### 6.10.2. 2-(5-Brom-2,3,4-trimethoxyphenyl)-1,3-dioxolan<sup>[312]</sup> (**121**)



Eine Lösung von 10.85 g (39 mmol) 5-Brom-2,3,4-trimethoxybenzaldehyd<sup>[224]</sup> (**39**), 8 ml (140 mmol) Ethan-1,2-diol und einer katalytischen Menge (150 mg) *p*-Toluolsulfonsäure in 150 ml  $\text{CHCl}_3$  wurde in einer mit Molsieb (4 Å) bestückten Soxhlet-Apparatur über Nacht zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde nacheinander mit ges.  $\text{NaHCO}_3$  und Wasser gewaschen. Die vereinigten wäßrigen Phasen wurden zweimal mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert und anschließend die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels und Aufreinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 4) konnten 11.50 g (36 mmol, 93 %) des Produkts **121** als farbloses Öl erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{BrO}_5$ ): 319.1485;

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 4):  $R_f = 0.57$ ;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2976$  (m), 2938 (m), 2884 (m), 2832 (w), 1636 (b), 1588 (w), 1459 (s), 1403 (s), 1381 (s), 1296 (s), 1243 (w), 1211 (m), 1176 (w), 1119 (s), 1068 (s), 1035 (s), 1001 (s), 957 (m), 939 (m), 907 (w), 876 (m), 832 (m), 791 (w), 733 (w), 711 (w), 674 (w), 615  $\text{cm}^{-1}$  (w);

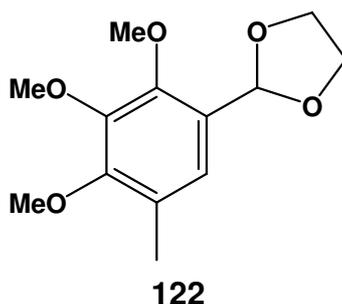
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.42 (s, 1H; 6-H), 5.99 (s, 1H; CHOPG), 4.10 (m, AA'BB', 2H; CH<sub>2</sub>), 4.01 (m, AA'BB', 2H; CH<sub>2</sub>), 3.90 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>) 3.88 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 152.08 (s; C-OCH<sub>3</sub>), 151.94 (s; C-OCH<sub>3</sub>), 147.33 (s; C-OCH<sub>3</sub>), 128.17 (s; C-1), 124.81 (d; C-2), 111.67 (s; C-5), 98.89 (d; CHOPG), 65.35 (t; CH<sub>2</sub>), 61.65 (q; OCH<sub>3</sub>), 61.03 (q; OCH<sub>3</sub>), 60.97 (q; OCH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (150300MF; S1): τ<sub>R</sub> = 7.866 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 320 (65) [M<sup>+</sup> für <sup>81</sup>Br], 319 (72), 318 (69) [M<sup>+</sup> für <sup>79</sup>Br], 317 (62), 305 (21), 303 (22), 289 (11), 287 (15), 275 (24), 273 (30), 259 (16), 248 (60) [M<sup>+</sup> für <sup>81</sup>Br, -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>], 246 (69) [M<sup>+</sup> für <sup>79</sup>Br, -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>], 209 (29), 182 (23), 167 (13), 152 (11), 137 (14), 124 (22), 109 (15), 107 (12), 93 (11), 91 (10), 73 (100) [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>], 65 (17), 53 (27), 45 (43);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub><sup>79</sup>BrO<sub>5</sub> [M<sup>+</sup>]: 318.0103, gef.: 318.009.

### 6.10.3. 2-(2,3,4-Trimethoxy-5-methylphenyl)-1,3-dioxolan<sup>[312]</sup> (**122**)



*In situ-quenched* Bedingungen: Unter Argon wurden 47.67 g (0.15 mol) **121** in 300 ml absolutem THF gelöst und mit 18.75 ml (0.19 mol) Me<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt. Anschließend wurden bei -68 °C 116 ml (0.18 mol) n-BuLi/Hexan-Lösung (1.54 M) so zugetropft, dass eine Innentemperatur von -60 °C nicht überschritten wurde. Danach wurde langsam auf RT erwärmt und die Reaktionsmischung mit jeweils ca. 100 ml MTBE und 2M NaOH-Lösung versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum und anschließender Aufreinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 4) konnten 35.17 g (0.14 mol, 93 %) des Produkts **122** als klares Öl erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>): 254.279;

**DC** (EtOAc / Cx= 1: 4): R<sub>f</sub> = 0.54;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2935 (m), 2880 (m), 2826 (w), 1734 (m, b), 1603 (w), 1464 (s), 1411 (m), 1386 (m), 1326 (s), 1225 (m), 1191 (m), 1118 (s), 1092 (m), 1054 (s), 1001 (s), 941 (m), 917 (m), 875 (m), 796 (w), 742 (m), 668  $\text{cm}^{-1}$  (w);

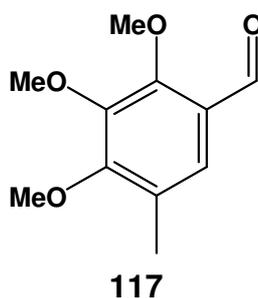
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.04 (s,  $^4J$  (H,H) = 0.7 Hz, 1H; 6-H), 6.00 (s, 1H; CHOPG), 4.12 (m, AA'BB', 2H;  $\text{CH}_2$ ), 4.01 (m, AA'BB', 2H;  $\text{CH}_2$ ), 3.88 (s, 6H;  $\text{OCH}_3$ ), 3.82 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 2.19 (s,  $^4J$  (H,H) = 0.7 Hz, 3H;  $\text{CH}_3$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 152.85 (s; C-4), 150.61 (s; C-2), 146.04 (s; C-3), 127.15 (s; C-5), 125.88 (s; C-1), 122.37 (d; C-6), 99.46 (d; CHOPG), 65.31 (t;  $\text{CH}_2$ ), 61.65 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 60.72 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 60.42 (q; 4- $\text{OCH}_3$ ), 15.74 (q;  $\text{CH}_3$ );

**GC-MS** (50-300M, S2):  $\tau_R$  = 6.199 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 254 (99) [ $\text{M}^+$ ], 253 (94), 239 (21) [ $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ], 223 (13), 209 (56), 196 (21), 195 (20), 193 (26), 182 (100), 167 (28), 151 (13), 138 (13), 121 (13), 109 (11), 107 (11), 105 (10), 91 (20), 79 (14), 77 (17), 73 (34) [ $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ ], 67 (10), 65 (18), 53 (18), 45 (21);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. [ $\text{M}^+$ ]: 254.1154, gef.: 254.115.

#### 6.10.4. 2,3,4-Trimethoxy-5-methylbenzaldehyd<sup>[312]</sup> (117)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Freisetzung von Benzaldehyden wurde das Acetal **122** (2.2 g, 8.8 mmol) mit 2M HCl (45 ml) in  $\text{CHCl}_3$  (100 ml) umgesetzt. Abweichend von der allgemeinen Versuchsvorschrift wurde nach Rühren über Nacht 2M NaOH (45 ml) zugegeben. Danach wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösemittels wurden 1.68 g (8 mmol, 91 %) des Produktes **122** als klares Öl erhalten.

**Molmasse** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4$ ): 210.2265;

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 4):  $R_f$  = 0.34;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2937 (m), 2847 (m), 2745 (w), 1994 (w, b), 1887 (w, b), 1683 (s, C=O), 1596 (s), 1467 (s), 1419 (s), 1385 (s), 1319 (s), 1281 (m), 1246 (m), 1216 (m), 1190 (m), 1102 (s), 1070 (s), 1004 (s), 927 (m), 888 (m), 791 (w), 744 (m), 674  $\text{cm}^{-1}$  (w);

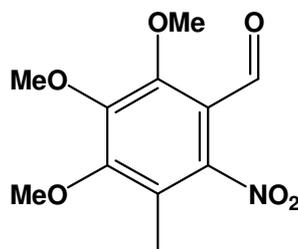
**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 10.24 (s, 1H; CHO), 7.38 (s,  $^4J$  (H,H) = 0.7 Hz, 1H; 6-H), 3.97 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.93 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.87 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 2.19 (s,  $^4J$  (H,H) = 0.7 Hz, 3H; CH<sub>3</sub>);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 189.13 (d; CHO), 158.03 (s;  $\underline{\text{C}}$ -OCH<sub>3</sub>), 155.97 (s;  $\underline{\text{C}}$ -OCH<sub>3</sub>), 145.58 (s;  $\underline{\text{C}}$ -OCH<sub>3</sub>), 127.65 (s; arom. C), 124.81 (s; arom. C), 124.01 (d; C6), 62.48 (q; OCH<sub>3</sub>), 60.87 (q; OCH<sub>3</sub>), 60.53 (q; OCH<sub>3</sub>), 15.80 (q; CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M, S2):  $\tau_{\text{R}}$  = 7.62 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 210 (100) [ $\text{M}^+$ ], 196 (56), 181 (36), 177 (37), 166 (13), 153 (17), 149 (21), 138 (28), 124 (16), 121 (17), 109 (15), 107 (13), 91 (17), 79 (19), 77 (18), 67 (12), 65 (13), 53 (19), 39 (11);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $\text{M}^+$ ]: 210.0892, gef.: 210.088.

### 6.10.5. 2,3,4-Trimethoxy-5-methyl-6-nitrobenzaldehyd (123)



**123**

Methode **A**.<sup>[312]</sup> Unter Argon wurden 1.753 g (8.3 mmol) **117** in 25 ml abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und auf -70°C gekühlt. Eine frisch bereitete Nitrierlösung aus 11.6 ml (11.6 mmol) 1M  $\text{SnCl}_4$ -Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und 0.66 ml (16 mmol) 100%iger  $\text{HNO}_3$  wurde zügig zur Reaktionslösung getropft und 1.5 h ohne weitere Kühlung gerührt. Danach wurden 25 ml 2M HCl zugegeben und die org. Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden jeweils einmal mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Gradienten-Flash-Säulenchromatographie (Cx /  $\text{CHCl}_3$  = 1 : 2 - 1 : 4) wurde die Nitroverbindung **123** in einer Ausbeute von 1.52 g (6.0 mmol, 72 %, Lit.<sup>[312]</sup>: 87 %) als blaßgelber kristalliner Feststoff erhalten.

Methode **B**: Zu einer Suspension von 0.8 g Kieselgel in 50 ml DCM wurden 50 ml konz.  $\text{HNO}_3$  gegeben und 10 min kräftig bei RT gerührt. Dann wurden 1.61 g (7.7 mmol) **117** in 50 ml DCM eingetragen und 30 min bei RT gerührt. Nach Entfernen des Kieselgels durch Filtration wurde die wässrige Phase zweimal mit DCM extrahiert und die vereinigten org. Phasen dreimal mit Wasser und einmal mit ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen. Anschließend wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das

Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung mittels Gradienten-Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 4 - 1 : 2) wurde die Nitroverbindung **123** in einer Ausbeute von 1.02 g (4.0 mmol, 52 %) als blaßgelber kristalliner Feststoff erhalten.

Das Produkt **123** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[312]</sup>

**Molmasse** (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>6</sub>): 255.224;

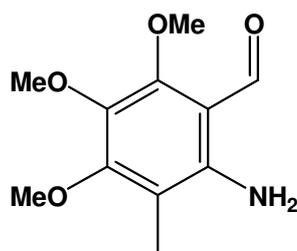
**Schmelzp.** (DCM): 75.5-76.5 °C (Lit.<sup>[312]</sup>: 77 °C);

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2945 (m), 2872 (m), 1691 (s, C=O), 1590 (m), 1538 (s), 1462 (s, CH<sub>3</sub>), 1369 (m), 1324 (s), 1277 (m), 1195 (m), 1114 (s), 1079 (m), 1015 (s), 957 (s), 859 (w), 807 (m), 746 (w), 732 cm<sup>-1</sup> (m);

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 10.18 (s, 1H; CHO), 4.01 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.99 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.90 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 3H; CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M):  $\tau_R$  = 8.95 min (EI, 70 eV) m/z (%): 255 (2) [M<sup>+</sup>], 238 (8), 225 (27), 222 (20), 211 (60), 196 (100), 182 (29), 167 (22), 153 (39), 136 (15), 124 (17), 108 (10), 95 (6), 94 (7), 91 (9), 82 (13), 80 (11), 79 (9), 77 (10), 67 (9), 65 (8), 53 (9), 52 (9), 51 (6), 39 (12).

#### 6.10.6. 2-Amino-4,5,6-trimethoxy-3-methylbenzaldehyd<sup>[312]</sup> (**124**)



**124**

Es wurden 638 mg (2.5 mmol) **123** in 50 ml einer EtOH / HOAc / H<sub>2</sub>O-Mischung (2 : 2 : 1; v / v) gelöst und mit 1.25 g (25 mmol) Eisenpulver und 0.13 ml konz. HCl versetzt. Die Mischung wurde 35 min unter Rückfluß erhitzt, filtriert und mit 50 ml Wasser gewaschen. Das Filtrat wurde zweimal mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden jeweils einmal mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Säulenchromatographie (DCM = 1) aufgereinigt. Das Amin **124** konnte in einer

Ausbeute von 472 mg (2.1 mmol, 84 %; Lit.<sup>[312]</sup>: 52 %) als hochviskoses, rotes Öl erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>): 225.2411;

**DC** (DCM = 1): R<sub>f</sub> = 0.14;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3454 (m, NH<sub>2</sub>), 3321 (m, NH<sub>2</sub>), 2934 (m, aliph. CH<sub>3</sub>), 2863 (m, OCH<sub>3</sub>), 1645 (s, C=O), 1608 (s), 1585 (s), 1548 (s), 1459 (s), 1421 (m), 1406 (w), 1381 (s), 1352 (s), 1312 (w), 1259 (s), 1196 (m), 1148 (m), 1105 (s), 1054 (s), 1004 (m), 979 (s), 899 (w), 765 (s), 704 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 10.19 (s, 1H; 1-CHO), 6.30 (bs, 2H, 6-NH<sub>2</sub>), 3.94 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.77 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 1.97 (s, 3H; 5-CH<sub>3</sub>);

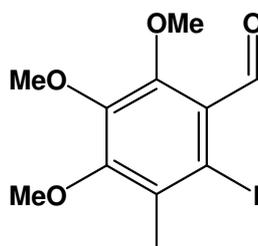
**<sup>13</sup>C-NMR** (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 190.86 (d; 1-CHO), 158.77 (s; C-OCH<sub>3</sub>), 155.69 (s; C-OCH<sub>3</sub>), 146.71 (s; C-OCH<sub>3</sub>), 135.55 (s; 6-C), 110.11 (s; 5-C), 108.60 (s; 1-C), 62.22 (q; OCH<sub>3</sub>), 61.05 (q; OCH<sub>3</sub>), 60.84 (q; OCH<sub>3</sub>), 8.56 (q; 5-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M):  $\tau_R$  = 8.38 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 225 (71) [M<sup>+</sup>], 210 (100), 196 (17), 182 (29), 167 (19), 153 (13), 152 (7), 138 (8), 124 (6), 110 (4), 96 (4), 82 (4), 67 (4), 53 (4), 39 (2);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 225.1001, gef.: 225.100;

**EA** (%) ber.: C 58.66 H 6.71 N 6.22, gef.: C 58.25 H 6.61 N 6.78.

### 6.10.7. 2-Iod-4,5,6-trimethoxy-3-methylbenzaldehyd<sup>[312]</sup> (**125**)



**125**

1.70 g (7.5 mmol) **124** wurden in 10 ml halbkonz. HCl gelöst und nach Kühlen auf 0 °C langsam mit 0.57 g (8.3 mmol) NaNO<sub>2</sub> versetzt. Zu der rotbraunen schlammigen Mischung wurde ohne weitere Kühlung langsam eine Lösung von 12.53 g (75 mmol) Kaliumiodid in 15 ml Wasser gegeben und 12 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von etwas ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung wurde dreimal mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden je einmal mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Aufreinigung durch Flash-Säulenchromatographie (DCM = 1) wurden 1.71 g (5.1 mmol, 68%, Lit.<sup>[312]</sup>: 63 %) des Iodids **125** als gelbes, hochviskoses Öl erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>IO<sub>4</sub>): 336.123;

**DC** (CHCl<sub>3</sub> / Cx = 2 : 1): R<sub>f</sub> = 0.18;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2934 (m), 2857 (m), 1695 (s, C=O), 1554 (m), 1458 (s), 1393 (m), 1379 (s), 1301 (s), 1255 (w), 1194 (m), 1106 (s), 1077 (m), 1001 (s), 938 (m), 893 (w), 772 (w), 709 cm<sup>-1</sup> (w);

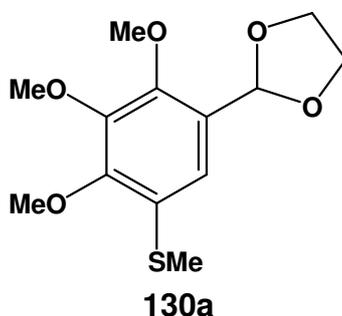
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 10.08 (s, 1H; 1-CHO), 3.90 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.89 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 2.39 (s, 3H; 5-CH<sub>3</sub>);

**<sup>13</sup>C-NMR** (62.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25°C):  $\delta$  = 192.94 (d; 1-C<sub>HO</sub>), 155.30 (s; C-OCH<sub>3</sub>), 154.43 (s; C-OCH<sub>3</sub>), 146.49 (s; C-OCH<sub>3</sub>), 132.88 (s; arom. C), 127.11 (s; arom. C), 96.97 (s; C-2), 62.61 (q; OCH<sub>3</sub>), 60.95 (q; OCH<sub>3</sub>), 60.88 (q; OCH<sub>3</sub>), 21.67 (q; 5-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S1):  $\tau_R$  = 9.09 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 336 (100) [M<sup>+</sup>], 321 (27), 319 (20), 303 (19), 275 (13), 210 (17) [M<sup>+</sup>, -I], 196 (48), 179 (22), 165 (14), 163 (13), 151 (24), 138 (29), 123 (23), 107 (15), 91 (19), 79 (17), 77 (19), 67 (12), 65 (12), 63 (11), 53 (12), 52 (14), 51 (15), 39 (11);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. [M<sup>+</sup>]: 335.9858, gef.: 335.986.

#### 6.10.8. 2-(2,3,4-Trimethoxy-5-(methylthio)phenyl)-1,3-dioxolan (130a)



Unter Argon wurden 319 mg (1mmol) **121** in 10 ml absolutem THF gelöst und bei -70 °C mit 0.8 ml (1.2 mmol) *n*-BuLi/Hexan-Lösung (1.5M) versetzt. Es wurde auf -20 °C erwärmt und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wurde bei -70 °C eine Lösung von 0.11 ml (1.2 mmol) Me<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (frisch über AloxN filtriert) in 5 ml absolutem THF zugegeben und 18 h bei RT gerührt. Nach Zugabe von ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und Phasentrennung wurde die wäßrige Phase dreimal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Flash-Säulen chromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 3.5) konnten 156 mg (0.54 mmol, 54 %) des Produkts **130a** als klares Öl erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>S): 286.344;

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 3.5):  $R_f = 0.25$ ;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2938$  (m, b), 2880 (m, b), 1584 (w, b), 1462 (s, b), 1406 (s), 1390 (s), 1297 (s), 1264 (w), 1219 (w), 1117 (s), 1070 (s), 1039 (s), 1003 (s), 956 (m), 939 (m), 853 (w), 795 (w), 739  $\text{cm}^{-1}$  (w);

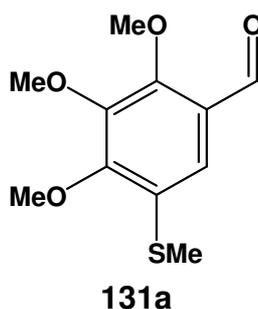
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.05$  (s, 1H; 6-H), 6.00 (s, 1H; 1-CHPG) 4.15-3.99 (m, 4H;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.88 (s, 9H, 3 x  $\text{OCH}_3$ ), 2.40 (s, 3H; 5-SCH<sub>3</sub>);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 150.86$  (s; C-4), 150.43 (s; C-2), 146.13 (s; C-3), 127.66 (s; C-5), 126.70 (s; C-1), 118.33 (d; C-6), 99.43 (d; 1-CHPG), 65.37 (t;  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 61.76 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 60.88 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 60.58 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 15.18 (q; 5-SCH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300m, S2):  $\tau_R = 9.47$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 286 (100) [ $\text{M}^+$ ], 271 (8), 255 (3), 241 (8), 228 (7), 214 (25), 199 (10), 184 (8), 168 (8), 153 (7), 137 (5), 123 (5), 109 (5), 95 (3), 73 (17), 59 (2), 45 (14);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $\text{M}^+$ ]: 286.0875, gef.: 286.087.

#### 6.10.9. 2,3,4-Trimethoxy-5-methylthiobenzaldehyd (131a)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Freisetzung von Benzaldehyden wurde das Acetal **130a** (135 mg, 0.47 mmol) mit 2M HCl (2 ml) in  $\text{CHCl}_3$  (2 ml) umgesetzt. Es wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösemittels und Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 3.5) konnten 83 mg (0.34 mmol, 73 %) des Produktes **131a** in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{S}$ ): 242.2915;

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 3.5):  $R_f = 0.32$ ;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2920$  (m, b), 2853 (m), 1681 (s, C=O), 1573 (m), 1462 (s), 1411 (s), 1382 (m), 1298 (m), 1264 (s), 1214 (w), 1081 (s), 1042 (m), 1000 (s), 956 (w), 853 (w), 746  $\text{cm}^{-1}$  (w);

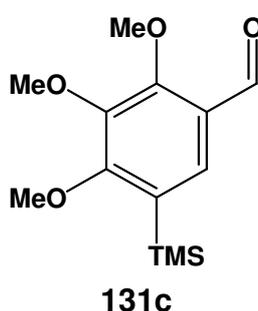
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 10.25$  (s, 1H; 1-CHO), 7.30 (s, 1H; 6-H), 3.97 (s, 6H, 2 x  $\text{OCH}_3$ ), 3.89 (s, 3H, 3- $\text{OCH}_3$ ), 2.40 (s, 3H; SCH<sub>3</sub>);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 188.50 (d; 1- $\text{CHO}$ ), 155.76 (s; C-4), 155.34 (s; C-2), 145.59 (s; C-3), 129.55 (s; C-5), 125.44 (s; C-1), 118.09 (d; C-6), 62.58 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 60.96 (q; 3- $\text{OCH}_3$ ), 60.67 (q;  $\text{OCH}_3$ ), 14.42 (q; 5- $\text{SCH}_3$ );

**GC-MS** (50-300M, S2):  $\tau_{\text{R}}$  = 8.62 min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 242 (100) [ $\text{M}^+$ ], 228 (36), 213 (22), 198 (14), 184 (24), 170 (10), 152 (8), 138 (7), 124 (8), 109 (7), 95 (3), 77 (5), 53 (5), 39 (3);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $\text{M}^+$ ]: 242.0613, gef.: 242.061.

#### 6.10.10. 2,3,4-Trimethoxy-5-(trimethylsilyl)benzaldehyd (**131c**)



Unter Argon wurden bei -50 °C 0.8 ml (1.2 mmol) 1.56M *n*-BuLi/Hexan-Lösung langsam zu einer Lösung von 319 mg (1 mmol) **121** in 10 ml absolutem THF gegeben. Nach Erwärmen auf -10 °C und Rühren bei dieser Temperatur für 15 min wurden bei -65 °C 0.16 ml (1.2 mmol) TMSCl langsam zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt und danach mit ges.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt. Anschließend wurde dreimal mit MTBE extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Aufreinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 6) wurden 113 mg (0.42 mmol, 42 %) des Produkts **131c** als klares Öl erhalten.

**Molmasse** ( $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$ ): 286.381;

**DC** (EtOAc / Hexan = 1 : 3):  $R_f$  = 0.50;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2944 (m), 2894 (m), 2856 (m), 1745 (w), 1680 (s, C=O), 1572 (s), 1569 (s), 1471 (s), 1462 (s), 1454 (s), 1416 (s), 1891 (s), 1381 (s), 1313 (m), 1281 (s), 1262 (s), 1245 (s), 1218 (m), 1189 (m), 1078 (s, b), 1044 (m), 1001 (s), 964 (m), 915 (m), 861 (s), 837 (s), 817 (s), 797 (m), 732 (w), 692 (w), 627  $\text{cm}^{-1}$  (m);

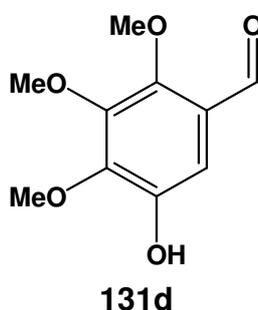
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 10.24 (s, 1H; 1- $\text{CHO}$ ), 7.58 (s, 1H; 6-H), 4.01 (s, 3H, 2- $\text{OCH}_3$ ), 3.97 (s, 3H, 4- $\text{OCH}_3$ ), 3.85 (s, 3H, 3- $\text{OCH}_3$ ), 0.25 (s, 9H; 5- $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 189.13 (d; 1- $\text{CHO}$ ), 164.09 (s; C-4), 159.14 (s; C-2), 144.40 (s; C-3), 129.22 (d; C-6), 128.78 (s; C-5), 125.03 (s; C-1), 62.24 (q; 2- $\text{OCH}_3$ ), 60.59 (q; 4- $\text{OCH}_3$ ), 60.51 (q; 3- $\text{OCH}_3$ ), -0.80 (q; 5- $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$ );

**GC-MS** (50B300M, S1):  $\tau_R$  = 8.51 min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 268 (33) [ $\text{M}^+$ ], 253 (66) [ $\text{M}^+$ , - $\text{CH}_3$ ], 237 (5), 223 (100) [ $\text{M}^+$ , -( $\text{CH}_3$ ) $_3$ ], 209 (11), 195 (8) [ $\text{M}^+$ , -TMS], 193 (13), 179 (34), 165 (8), 149 (5), 135 (4), 119 (3), 105 (3), 89 (17), 73 (8) [TMS], 59 (16), 45 (5);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [ $\text{M}^+$ ]: 286.1131, gef.: 286.112.

### 6.10.11. 5-Hydroxy-2,3,4-trimethoxybenzaldehyd (131d)



Unter Argon wurden unter gelegentlicher Eiskühlung 0.8 ml (1.2 mmol) 1.56M *n*-BuLi/Hexan-Lösung langsam zu einer Lösung von 319 mg (1 mmol) **121** in 10 ml absolutem Benzol gegeben. Nach Erwärmen auf RT und Rühren bei dieser Temperatur für 60 min wurde erst unter Eiskühlung (ca. 10 min) und anschließend bei RT bis zur völligen Entfärbung (ca. 1.5 h) Sauerstoff durch das Reaktionsgemisch geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde in 20 ml 10%ige  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geschüttet und 2 h bei RT gerührt. Anschließend wurde dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck und Aufreinigung mittels Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 4) wurden 28 mg (0.13 mmol, 13 %) des Produkts **131d** als klares Öl erhalten.

**Molmasse** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5$ ): 212.1993;

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 4):  $R_f$  = 0.11;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3384 (m, b, O-H), 2938 (m), 2853 (m), 1680 (s, C=O), 1587 (s), 1469 (s), 1452 (s), 1416 (s), 1391 (m), 1359 (m), 1288 (s, b), 1255 (m), 1198 (m, b), 1167 (m), 1121 (s), 1092 (s), 1065 (s), 999 (s), 940 (m), 895 (w), 871 (w), 803 (w), 780 (w, b), 758 (m), 698  $\text{cm}^{-1}$  (w);

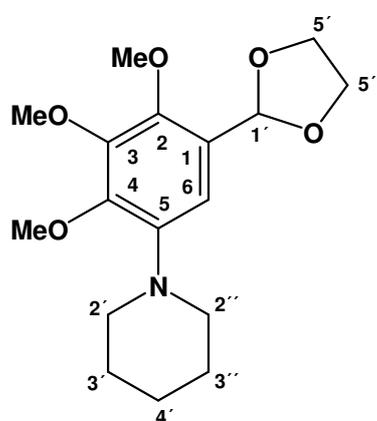
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 10.23 (s, 1H; 1- $\text{CHO}$ ), 7.12 (s, 1H; 6-H), 5.72 (s, 1H; 5- $\text{OH}$ ), 4.04 (s, 3H, 4- $\text{OCH}_3$ ), 3.92 (s, 3H, 3- $\text{OCH}_3$ ), 3.91 (s, 3H, 2- $\text{OCH}_3$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25°C):  $\delta$  = 188.76 (d; 1- $\underline{\text{C}}\text{HO}$ ), 151.26 (s; C-3), 146.53 (d; C-4), 145.46 (s; C-2), 145.25 (s; C-5), 124.60 (s; C-1), 107.29 (s; C-6), 62.84 (q; 3- $\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 61.25 (q; 4- $\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 61.04 (q; 2- $\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ );

**GC-MS** (50B300M, S1):  $\tau_{\text{R}}$  = 8.22 min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 212 (100) [ $\text{M}^+$ ], 197 (36) [ $\text{M}^+$ ,  $-\text{CH}_3$ ], 184 (9), 179 (23), 169 (17), 164 (8), 151 (17), 141 (20), 126 (19), 123 (11), 111 (8), 95 (9), 83 (14), 77 (5), 69 (9), 59 (2), 53 (16), 45 (3), 39 (6);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6$  [ $\text{M}^+$ ]: 212.0685, gef.: 212.067.

### 6.10.12. 1-(5-(1,3-Dioxolan-2-yl)-2,3,4-trimethoxyphenyl)piperidin (130b)



**130b**

In einem verschließbaren Druckgefäß wurde unter Argon eine Mischung aus 125 mg (20 mol%) BINAP (**16**) und 92 mg (10 mol%)  $\text{Pd}(\text{dba})_3$  in 5 ml absolutem Toluol 15 min bei 120 °C gerührt. Anschließend wurden bei RT 319 mg (1 mmol) **121**, 0.25 ml (2 mmol) Piperidin und 144 mg (1.5 mmol)  $\text{NaOt-Bu}$  zugegeben und 4 h auf 130 °C erhitzt. Nach Kühlen auf RT wurde durch Celite filtriert und gründlich mit Essigester nachgespült. Das Filtrat wurde jeweils einmal mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung und ges.  $\text{NaCl}$ -Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Gradienten-Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hexan = 1 : 5 - 1 : 2) konnten 140 mg (0.43 mmol, 43 %) des Produkts **130b** in Form leicht gelblicher Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{17}\text{H}_{25}\text{NO}_5$ ): 323.3841;

**DC** (EtOAc / Hexan= 1: 2):  $R_f$  = 0.30;

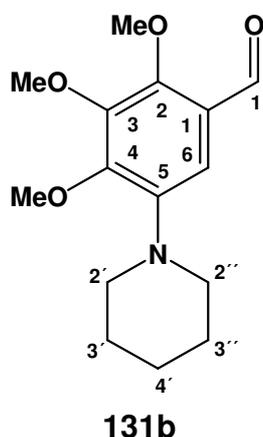
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2931 (s, b), 2880 (m, b), 1584 (w, b), 1479 (s), 1462 (s), 1410 (s), 1388 (s, b), 1354 (w, b), 1290 (s), 1228 (m), 1215 (m), 1157 (m), 1124 (m), 1076 (s), 1061 (s), 1041 (s), 1003 (s), 947 (m), 909 (w), 869 (w), 795 (w),  $745\text{ cm}^{-1}$  (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 6.82 (s, 1H; 6-H), 5.99 (s, 1H; 1'-H), 4.13-4.01 (m, AA'BB', 4H; 5'/5''-H), 3.90 (s, 3H; 2-OCH<sub>3</sub>), 3.88 (s, 3H; 4-OCH<sub>3</sub>), 3.85 (s, 3H; 3-OCH<sub>3</sub>), 2.95 (t, 4H; 2'/2''-H), 1.68 (m, 4H; 3'/3''-H), 1.52 (m, 2H; 4'-H);

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 147.89 (d; C-2), 147.19 (s; C-3), 146.78 (s; C-4), 143.48 (s; C-5), 125.04 (s; C-1), 110.61 (d; C-6), 99.58 (d; C-1'), 65.29 (t; C-5'/5''), 61.73 (q; 3-OCH<sub>3</sub>), 61.11 (q; 4-OCH<sub>3</sub>), 59.78 (q; 2-OCH<sub>3</sub>), 52.27 (t, C-2'/2''), 26.56 (t, C-3'/3''), 24.42 (t, C-4'/4'');

**GC-MS** (50-300M, S1): τ<sub>R</sub> = 9.47 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 323 (100) [M<sup>+</sup>], 308 (85), 293 (3), 278 (7), 264 (10), 250 (8), 236 (27), 220 (7), 206 (7), 192 (5), 178 (5), 164 (3), 150 (3), 136 (3), 122 (5), 108 (2), 94 (2), 73 (8), 59 (2), 45 (5), 41 (3).

### 6.10.13. 2,3,4-Trimethoxy-5-(piperidin-1-yl)benzaldehyd (131b)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Freisetzung von Benzaldehyden wurde das Acetal **130b** (100 mg, 0.31 mmol) mit 2M HCl (2 ml) in CHCl<sub>3</sub> (2 ml) umgesetzt. Es wurde wie beschrieben aufgearbeitet. Nach Entfernen des Lösemittels und Flash-Säulenchromatographie konnten 87 mg (0.31 mmol, 100 %) des Produktes **131b** in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>): 279.3315;

**DC** (EtOAc / Cx= 1: 2): R<sub>f</sub> = 0.50;

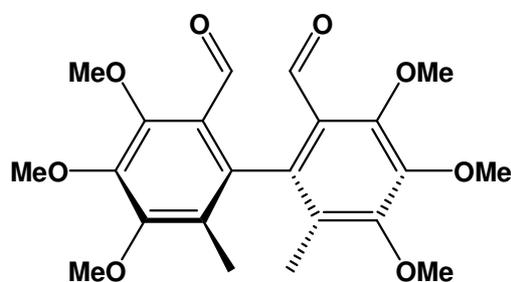
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2936 (s), 2846 (m), 1681 (s, C=O), 1587 (m), 1470 (s), 1421 (s), 1388 (m), 1347 (m), 1290 (m), 1272 (m), 1213 (m), 1191 (w), 1157 (m), 1121 (m), 1075 (s), 1042 (m), 997 (s), 944 (w), 875 (w), 804 (w), 752 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 10.25 (s, 1H; 1-CHO), 7.15 (s, 1H; 6-H), 4.05 (s, 3H, 4-OCH<sub>3</sub>), 4.00 (s, 3H, 4-OCH<sub>3</sub>), 3.95 (s, 3H, 2-OCH<sub>3</sub>), 2.96 (m, 4H; 2'/2''-H), 1.71 (m, 4H; 3'/3''-H), 1.55 (m, 2H; 4'-H);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 192.33 (d; 1-CHO), 153.33 (s; C-3), 146.65 (s; C-2), 142.51 (s; C-4), 124.23 (s; C-1), 111.21 (d; C-6), 62.61 (q; 3-OCH<sub>3</sub>), 61.20 (q; 2-OCH<sub>3</sub>), 60.05 (q; 4-OCH<sub>3</sub>), 51.92 (t, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 26.14 (t, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 23.77 (t, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>);<sup>yy</sup>

**GC-MS** (50B300M, S1):  $\tau_R$  = 9.96 min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 279 (100) [ $\text{M}^+$ ], 264 (86), 248 (5), 234 (5), 221 (13), 206 (9), 192 (3), 178 (8), 165 (3), 150 (5), 134 (2), 122 (8), 107 (2), 94 (5), 80 (3), 67 (3), 55 (6), 41 (9).

#### 6.10.14. 3,3',4,4',5,5'-Hexamethoxy-6,6'-dimethyl-biphenyl-2,2'-dicarbaldehyd (*rac*-126)



*rac*-126

Unter Argon wurden 125 mg (0.37 mmol) **125** in 3 ml trockenem DMF gelöst und dreimal entgast. Anschließend wurden 160 mg (2.5 mmol) Kupferpulver zugegeben und 16 h im Rückfluss erhitzt. Nach Filtration wurde gründlich mit Essigester gewaschen und das Filtrat dreimal mit Wasser und einmal mit ges. NaCl-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 4) konnten 67 mg (0.33 mmol, 87 %) des Produkts *rac*-**126** erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8$ ): 418.437;

**Schmelzp.** (Cx / EtOAc): 146.5-147.5 °C;

**DC** (EtOAc / Cx= 1: 4):  $R_f$  = 0.18

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2936 (s), 2857 (s), 2752 (m), 1692 (s), 1580 (s), 1556 (s), 1462 (s), 1384 (s), 1349 (m), 1305 (s), 1288 (m), 1243 (m), 1196 (s), 1125 (s), 1105 (s), 1069 (s), 999 (s), 969 (s), 935 (w), 903 (w), 801 (m), 767 (w), 698  $\text{cm}^{-1}$  (w);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 9.94 (s, 2H; 2/2'-CHO), 3.97 (s, 6H; 3/3'-OCH<sub>3</sub>), 3.94 (s, 6H; 5/5'-OCH<sub>3</sub>), 3.94 (s, 6H; 4/4'-OCH<sub>3</sub>), 1.68 (s, 6H; 6/6'-CH<sub>3</sub>);

<sup>yy</sup> Das  $^{13}\text{C}$ -Signal von C-5, das die Piperidineinheit trägt, konnte nicht detektiert werden.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 189.65$  (d; 2/2'- $\underline{\text{C}}\text{HO}$ ), 157.14 (s; C-5/5'), 155.57 (s; C-3/3'), 144.72 (s; C-4/4'), 136.40 (s; C-1/1'), 126.20 (s; C-6/6'), 123.53 (s; C-1/1'), 62.42 (q; 3/3'- $\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 61.03 (q; 4/4'- $\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 60.75 (q; 5/5'- $\underline{\text{O}}\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 12.23 (q; 6/6'- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ );

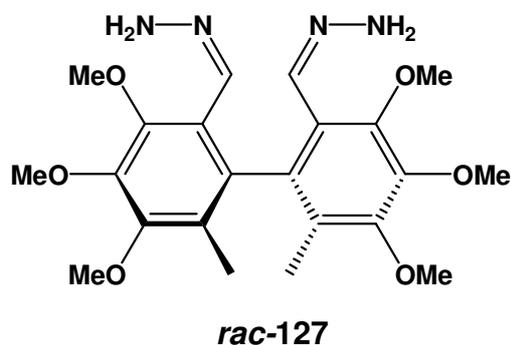
**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_{\text{R}} = 11.51$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 418 (77)  $[\text{M}^+]$ , 403 (40)  $[\text{M}-\text{CH}_3]$ , 389 (100), 375 (50), 359 (33), 343 (27), 329 (17), 315 (20), 301 (13), 285 (15), 271 (7), 257 (10), 241 (7), 227 (8), 213 (7), 187 (15), 172 (7), 158 (7), 141 (7), 128 (12), 115 (13), 91 (7), 77 (7), 63 (3), 43 (3);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $[\text{M}^+]$ : 418.1628, gef.: 418.163;

**EA** (%) ber.: C 63.15 H 6.26, gef.: C 63.06 H 6.50;

**X-ray**: Von der Verbindung **126** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.7). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A30).

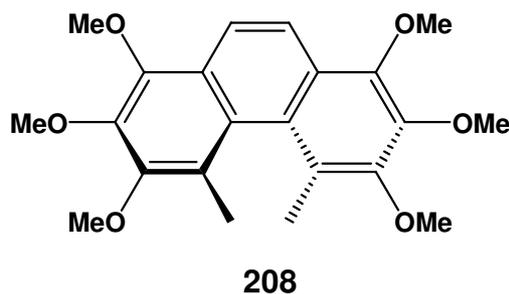
#### 6.10.15. (3,3',4,4',5,5'-Hexamethoxy-6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(methan-1-yl-1-ylidene)bis(hydrazin) (*rac*-127)



Zu einer Lösung von 275 mg (0.66 mmol) *rac*-126 in 8 ml Isopropanol wurden unter Wasserkühlung 0,15 ml (2 mmol) Hydrazinhydrat getropft und 1,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der feste Rückstand für 5 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 315 mg des Rohproduktes von *rac*-127 erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiterumgesetzt (siehe 6.10.16).

**Molmasse** ( $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_6$ ): 446.4968.

### 6.10.16. 4,5-Dimethyl-1,2,3,6,7,8-hexamethoxyphenanthren (208)



Unter Argon wurden 131 mg CuCl in 4 ml absolutem Pyridin suspendiert, woraufhin eine intensiv gelbe Lösung entstand. Durch diese Lösung wurde 30 min Sauerstoff durchgeleitet, wobei die Lösung dunkelgrün färbte. Zu dieser Lösung wurden 315 mg (max. 0.66 mmol) des Rohproduktes *rac*-**127** (siehe 6.10.15) in 4 ml absolutem Pyridin getropft und bei Raumtemperatur gerührt, bis keine weitere Gasentwicklung mehr festzustellen war (ca. 2 h). Die braune Reaktionsmischung wurde vorsichtig in 40 ml eisgekühlte 10%ige Salzsäure gegeben und nach Erwärmen auf Raumtemperatur dreimal mit DCM extrahiert. Die tiefrote, organische Phase wurde je einmal mit Wasser und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 4) konnten 82 mg (0.21 mmol, 32 % über zwei Stufen) des Produkts *rac*-**120** als gelbliches, hochviskoses Öl erhalten werden, das innerhalb weniger Wochen teilweise kristallisierte.

**Molmasse** (C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub>): 386.4382;

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 4): R<sub>f</sub> = 0.44;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2960 (m), 2933 (s), 2832 (m), 1573 (w), 1503 (m), 1462 (s), 1451 (s), 1401 (s), 1383 (s), 1370 (s), 1286 (s), 1237 (w), 1194 (m), 1104 (s), 1086 (s), 1048 (s), 1006 (s), 973 (m), 938 (w), 921 (w), 890 (w), 819 (m), 633 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.82 (s, 2H; DoBi), 4.05 (s, 6H; 2/7-OCH<sub>3</sub>), 4.03 (s, 6H; 1/8-OCH<sub>3</sub>), 3.96 (s, 6H; 3/6-OCH<sub>3</sub>), 2.38 (s, 6H; 4/5-CH<sub>3</sub>);

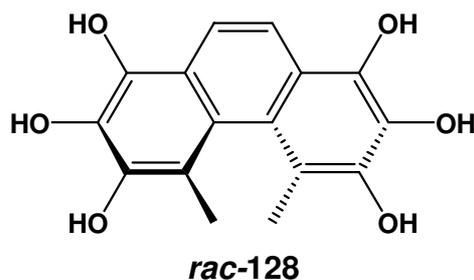
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 151.14 (s; C-3/6), 146.03 (s; C-1/8), 143.68 (s; C-2/7), 127.46 (s; C-4a/5a), 124.83 (s; C-4/5), 124.83 (s; C-9a/10a), 118.80 (d; DoBi), 61.80 (q; 1/8-OCH<sub>3</sub>), 60.93 (q; 2/7-OCH<sub>3</sub>), 60.39 (q; 3/6-OCH<sub>3</sub>), 17.18 (q; 4/5-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 12.13 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 386 (100) [M<sup>+</sup>], 371 (13) [M-CH<sub>3</sub>], 356 (5) [M-2CH<sub>3</sub>], 343 (8), 328 (12), 312 (8), 298 (5), 285 (7), 270 (3), 257 (5), 227 (5), 193 (5), 139 (3);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> [M<sup>+</sup>]: 386.1729, gef.: 386.173;

**X-ray:** Von der Verbindung **120** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.1.7). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A31).

#### 6.10.17. 4,5-Dimethylphenanthren-1,2,3,6,7,8-hexol (*rac*-128)



Unter Schutzgasatmosphäre wurde zu einer Lösung von 39 mg (0.1 mmol) *rac*-**120** in 0,5 ml absolutem Dichlormethan 1 ml (1 mmol) 1M BBr<sub>3</sub> in Dichlormethan bei -70 °C zugegeben und nach Erwärmen auf Raumtemperatur 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 10 ml Eiswasser gegeben und viermal mit Essigester extrahiert. Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> und Entfernen der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck wurde der feste Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 29 mg (max. 0.96 mmol, 96 %) des Rohproduktes von *rac*-**128** erhalten und ohne weitere Aufreinigung weiterumgesetzt (siehe 6.10.18).

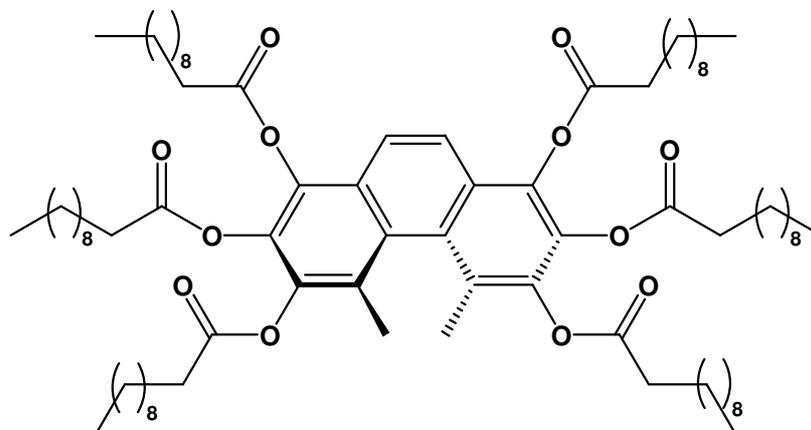
Alle angegebenen analytischen Daten wurden aus dem Rohprodukt gewonnen.

**Molmasse** (C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>): 302.2788;

**DC** (EtOAc / Hex = 1: 1): R<sub>f</sub> = 0.05

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 25 °C): δ = 7.53 (s, 2H; DoBi), 2.25 (s (b), 6H; 1/2/3/6/7/8-OH), 2.18 (s, 6H; 4/5-CH<sub>3</sub>);

### 6.10.18. 4,5-Dimethylphenanthren-1,2,3,6,7,8-hexayl-hexaundecanoat (*rac*-129)



*rac*-129

Zu einer Suspension von 24 mg (0.08 mmol) *rac*-128 in 15 ml absolutem Dichlormethan wurden bei Raumtemperatur in folgender Reihenfolge 147 mg (0.8 mmol) Undecansäure, 163 mg (0.8 mmol) DCC und 11 mg (0.08 mmol) DMAP zugegeben und 60 h gerührt. Die bräunliche, leicht trübe Reaktionsmischung wurde durch Celite filtriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Flash-Säulenchromatographie (MTBE / Hex = 1 : 5) konnten 11 mg (0.008 mmol, 11 % über zwei Stufen) des Produkts *rac*-129 erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>82</sub>H<sub>134</sub>O<sub>12</sub>): 1311.9342;

**DC** (MTBE / Hex = 1 : 4): R<sub>f</sub> = 0.30;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2932 (s), 2922 (s), 2920 (s), 2852 (s), 1778 (s, COOAr), 1777 (s, COOAr), 1770 (s, COOAr), 1720 (s), 1464 (s), 1462 (s), 1454 (s), 1416 (m), 1375 (m, b), 1291 (m), 1184 (m, b), 1133 (s), 1103 (s), 939 (w), 893 (w), 806 (w, b), 721 cm<sup>-1</sup> (w);

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.53 (s, 2H; DoBi), 2.66 (t, 4H; ArOC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.57 (t, 4H; ArOC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.54 (t, 4H; ArOC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.31 (s, 6H; 4/5-CH<sub>3</sub>), 1.83-1.70 (m, 12H; CH<sub>2</sub>), 1.45-1.20 (m, 84H; CH<sub>2</sub>), 0.85-0.88 (m, 18H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 170.75 (s; C=OAr), 170.37 (s; C=OAr), 169.86 (s; C=OAr), 141.32 (s; C-4/5), 136.49 (s; C-1/8), 133.93 (s; C-2/7), 128.65 (s; C-4a/5a), 128.09 (s; C-3/6), 125.47 (s; C-9a/10a), 120.01 (d; DoBi), 34.04 (t; ArOC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33.96 (t; ArOC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 33.87 (t; ArOC(O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 31.89-22.69 (24 x t; CH<sub>2</sub>), 17.77 (q; 4/5-CH<sub>3</sub>), 7.53 (q; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>);

**UV-MALDI-MS** (MeOH; EI, 70 eV): 1334.8 [M+Na]<sup>+</sup>.

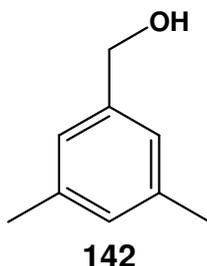
## 6.11. Darstellung von 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphanen

### 6.11.1. Synthese von Benzylalkoholen

#### 6.11.1.1. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Reduktion von Benzoesäuren zu Benzylalkoholen

Unter Argonatmosphäre wird bei 0 °C die jeweilige Benzoesäure **XXXIV** portionsweise zu einer Suspension von LAH in absolutem THF gegeben. Anschließend wird 3 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Kühlen auf 0 °C wird erst vorsichtig Wasser und danach reichlich 2M Kalium-Natrium-Tartrat-Lösung zugegeben. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase dreimal mit MTBE extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

#### 6.11.1.2. 3,5-Dimethylbenzylalkohol (**142**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Reduktion von Benzoesäuren wurde 3,5-Dimethylbenzoesäure (5.0 g, 33.3 mmol) mit LAH (1.60 g, 42 mmol) in absolutem THF (210 ml) umgesetzt. Es wurden 4.53 g (33.0 mmol, 99 %; Lit.<sup>[360]</sup>: 88 %) des Produktes **142** als farbloses Öl erhalten.

Das Produkt **142** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[360, 361]</sup>

**Molmasse** (C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O): 136.191;

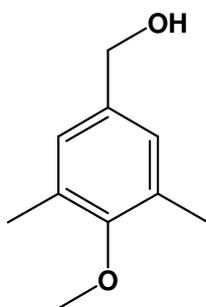
**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.31;

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 6.97 (s, 2H; 2/6-H), 6.93 (s, 1H; 4-H), 4.58 (s, 2H; 1-CH<sub>2</sub>OH), 2.32 (s, 6H; 3/5-CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 1H; 1-CH<sub>2</sub>OH);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 140.76 (s; C-1), 138.05 (s; C-3/5), 129.13 (d; C-4), 124.76 (d; C-2/6), 65.22 (t; 1-CH<sub>2</sub>OH), 21.18 (q; 3/5-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R = 5.75$  min; (EI, 70 eV) m/z (%): 136 (100) [M+], 121 (85) [M-CH<sub>3</sub>], 107 (51), 93 (71), 91 (86), 77 (41), 65 (14), 51 (10), 39 (10).

### 6.11.1.3. 4-Methoxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (**144**)



**144**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Reduktion von Benzoesäuren wurde 4-Methoxy-3,5-dimethylbenzoesäure (5.0 g, 27.7 mmol) mit LAH (1.37 g, 36 mmol) in absolutem THF (180 ml) umgesetzt. Es wurden 4.52 g (27.2 mmol, 98 %) des Produktes **144** als farbloses Öl erhalten.

Das Produkt **144** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[362, 363],zz</sup>

**Molmasse** (C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>): 166.217;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.28;

**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 6.98$  (s, 2H; 2/6-H), 4.53 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz; 1-CH<sub>2</sub>OH), 3.69 (s, 3H; 4-OCH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 6H; 3/5-CH<sub>3</sub>), 1.88 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 4.8 Hz; 1-CH<sub>2</sub>OH);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta = 140.76$  (s; C-1), 138.05 (s; C-3/5), 129.13 (d; C-4), 124.76 (d; C-2/6), 65.22 (t; 1-CH<sub>2</sub>OH), 21.18 (q; 3/5-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R = 6.86$  min; (EI, 70 eV) m/z (%): 166 (100) [M+], 151 (49) [M-CH<sub>3</sub>], 137 (41), 123 (47), 107 (32), 91 (53), 77 (29), 65 (12), 51 (7), 39 (10).

<sup>zz</sup> Baddeley *et al.* erhielten den Alkohol durch Reduktion des Ethylesters von **144**, aber es wurden keine Ausbeute oder analytische Daten angegeben.

## 6.11.2. Synthese von Iodbenzylalkoholen

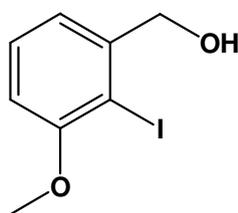
### 6.11.2.1. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese von *ortho*-Iodbenzylalkoholen (Methode A)

In einem Schlenkkolben wird unter Argonatmosphäre der jeweilige Benzylalkohol **XXXIII** in trockenem Benzol vorgelegt und *n*-BuLi in Hexan unter Eiskühlung innerhalb von 45 min zugegeben. Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Iod in THF langsam zugetropft bis keine sofortige Entfärbung mehr zu sehen ist. Die Reaktion wird durch Zugabe ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gestoppt und die wässrige Phase dreimal mit EtOAc extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden je einmal mit Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung und ges. NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

### 6.11.2.2. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Synthese von *ortho*-Iodbenzylalkoholen (Methode B)

In einem Schlenkkolben unter Argonatmosphäre wird zu einer Suspension von AgO<sub>2</sub>CCF<sub>3</sub> und dem jeweiligen Benzylalkohol **XXXIII** in absolutem CHCl<sub>3</sub> eine Lösung von Iod in CHCl<sub>3</sub> innerhalb von 4 h zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird über wenig Kieselgel filtriert und mit EtOAc nachgespült. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie aufgereinigt.

### 6.11.2.3. 2-Iod-3-methoxybenzylalkohol (**88**)



**88**

Entsprechend der Methode **A** der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 3-Methoxybenzylalkohol (**87**) (3.11 ml, 25 mmol) in trockenem Benzol (80 ml) zunächst mit 1.6M *n*-BuLi-Lösung in Hexan (34.4 ml, 55 mmol) und einer Lösung von Iod (12.7 g, 50 mmol) in absolutem THF (40 ml)

umgesetzt. Nach Gradienten-Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 3 - 1 : 0) konnten 5.28 g (20 mmol, 80 %) des Produktes **88** als leicht gelbliche Kristalle erhalten werden.

Das Produkt **88** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[235]</sup>

**Molmasse** (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>IO<sub>2</sub>): 264.0603;

**Schmelzp.** (EtOAc): 88.5 °C (Lit.<sup>[235]</sup>: 88-89 °C);

**DC** (Hex / EtOAc = 2: 1): R<sub>f</sub> = 0.30;

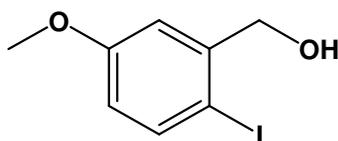
**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.30 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz; 5-H), 7.07 (ddd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 0.6 Hz; 6-H), 6.75 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz; 4-H), 4.70 (dd, 2H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz, <sup>4</sup>J = 0.6 Hz; 1-CH<sub>2</sub>OH), 3.89 (s, 3H; OCH<sub>3</sub>), 2.06 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 5.5 Hz; 1-CH<sub>2</sub>OH);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 157.75 (s; C-3), 144.42 (s; C-1), 129.43 (d; C-5), 120.95 (d; C-6), 110.15 (d; C-4), 89.42 (s; C-2), 69.75 (t; 1-CH<sub>2</sub>OH), 56.60 (q; 3-OCH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2): τ<sub>R</sub> = 8.15 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 264 (83) [M<sup>+</sup>], 248 (41), 233 (8) [M-OCH<sub>3</sub>], 218 (2), 203 (3), 193 (2), 176 (2), 164 (2), 149 (2), 136 (20) [M-I], 135 (29), 127 (44)[I], 122 (29), 107 (53), 91 (63), 77 (100), 65 (44), 51 (42), 39 (29);

**X-ray**: Von der Verbindung **88** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (siehe Durchführung Kap. 4.2.1). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A20).

#### 6.11.2.4. 2-Iod-5-methoxybenzylalkohol<sup>[238]</sup> (**134**)



**134**

Entsprechend der Methode **B** der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 3-Methoxybenzylalkohol (**87**) (1.45 g, 10.5 mmol) mit AgOOCF<sub>3</sub> (2.32 g, 10.5 mmol) und Iod (2.67 g, 10.5 mmol) in absolutem CHCl<sub>3</sub> (350 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / CHCl<sub>3</sub> = 1 : 7) konnten 2.45 g (9.2 mmol, 88 %) des Produktes **134** als leicht gelbliche Kristalle erhalten werden.

Das Produkt **134** entspricht den analytischen Literaturdaten.<sup>[238, 337]</sup>

**Molmasse** (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>IO<sub>2</sub>): 264.0603;

**Schmelzp.** (EtOAc): 62 °C (Lit.<sup>[238]</sup>: 64-65 °C);

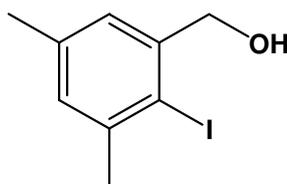
**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2): R<sub>f</sub> = 0.34;

**<sup>1</sup>H-NMR** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.65 (d, 1H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz; 3-H), 7.05 (d, 1H, <sup>4</sup>J = 3.1 Hz; 6-H), 6.58 (dd, 1H, <sup>3</sup>J = 8.6 Hz, <sup>4</sup>J = 3.1 Hz; 4-H), 4.70 (s, 2H; 1-CH<sub>2</sub>OH), 3.79 (s, 3H; 5-OCH<sub>3</sub>), 2.00 (s, 1H; 1-CH<sub>2</sub>OH);

**GC-MS** (50-300M; S2): τ<sub>R</sub> = 8.15 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 264 (100) [M<sup>+</sup>], 247 (8), 233 (9) [M-OCH<sub>3</sub>], 231 (10), 218 (5), 203 (3), 191 (2), 165 (2), 135 (42), 127 (32) [I], 122 (17), 109 (71), 94 (53), 77 (56), 66 (25), 51 (14), 39 (12);

**X-ray:** Von der Verbindung **134** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.2.1). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A34).

#### 6.11.2.5. 2-Iod-3,5-dimethylbenzylalkohol (**143**)



**143**

Entsprechend der Methode **B** der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 3,5-Dimethylbenzylalkohol (**142**) (2.82 g, 20.7 mmol) mit AgOCCF<sub>3</sub> (4.58 g, 20.7 mmol) und Iod (5.26 g, 20.7 mmol) in absolutem CHCl<sub>3</sub> (340 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 3) konnten 3.11 g (11.8 mmol, 57 %) des Produktes **143** als leicht gelbliche Kristalle erhalten werden. Als Nebenprodukt wurde das Regioisomer **143a** in einer Ausbeute von 21 % isoliert (siehe 6.11.2.6).

**Molmasse** (C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>IO): 262.0875;

**Schmelzp.** (EtOH): 82 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 3): R<sub>f</sub> = 0.32;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3290 (s, b), 3028 (w), 2912 (m), 2880 (w), 1453 (s), 1414 (s), 1375 (m), 1352 (m), 1296 (w), 1215 (w, b), 1166 (m), 1082 (s), 1061 (s), 1004 (s), 978 (m), 961 (w), 917 (w), 881 (w), 850 (s), 721 (w, b), 690 cm<sup>-1</sup> (m);

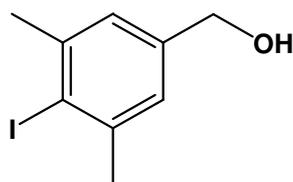
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.04 (s, 1H; 6-H), 6.99 (s, 1H; 4-H), 4.63 (d, 2H, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz; 1-CH<sub>2</sub>OH), 2.41 (s, 3H; 3-CH<sub>3</sub>), 2.27 (s, 3H; 5-CH<sub>3</sub>), 2.13 (t, 1H, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz; 1-CH<sub>2</sub>OH);

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 142.81 (s; C-1), 141.75 (s; C-3), 137.95 (s; C-5), 129.90 (d; C-4), 126.64 (d; C-6), 100.53 (s; C-2), 70.11 (t; 1- $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 28.79 (q; 3- $\text{CH}_3$ ), 20.72 (q; 5- $\text{CH}_3$ );

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_{\text{R}}$  = 7.92 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 262 (100) [ $\text{M}^+$ ], 246 (8), 233 (2), 221 (2), 207 (2), 191 (1), 178 (1), 165 (1), 135 (18) [ $\text{M-I}$ ], 133 (29), 135 (29), 127 (20) [ $\text{I}$ ], 117 (12), 107 (56), 91 (78), 77 (24), 63 (10), 51 (10), 39 (8);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $\text{M}^+$ : 261.9854, gef.: 212.985.

#### 6.11.2.6. 4-Iod-3,5-dimethylbenzylalkohol (143a)



**143a**

Bei der Synthese von **143** entsprechend Methode **B** der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von *ortho*-Iodbenzylalkoholen (6.11.2.5) wurde nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 2) zusätzlich das regioisomere Produkt **143a** zu 21 % als leicht gelbliche Kristalle erhalten.

**Molmasse** ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{IO}$ ): 262.0875;

**Schmelzp.** (EtOAc / Hex): 84 - 85 °C (Lit.<sup>[340]</sup>: 82 - 83 °C);

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 2):  $R_{\text{f}}$  = 0.33;

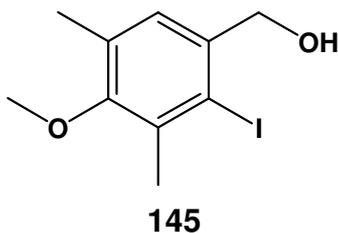
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3301 (s, b), 2920 (m), 2848 (m), 1443 (m), 1413 (m), 1378 (m), 1341 (m), 1293 (w), 1272 (w), 1245 (w), 1164 (w), 1046 (s), 1004 (s), 950 (w), 929 (w), 875 (w), 852 (s), 732 (w, b), 699  $\text{cm}^{-1}$  (m);

**$^1\text{H-NMR}$**  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.04 (s, 2H; 2/6-H), 4.58 (s, 2H; 1- $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2.46 (s, 6H; 3/5- $\text{CH}_3$ );

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_{\text{R}}$  = 8.02 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 262 (100) [ $\text{M}^+$ ], 246 (12), 233 (3), 221 (2), 207 (2), 139 (10), 127 (22) [ $\text{I}$ ], 119 (12), 117 (10), 115 (12), 107 (42), 91 (58), 77 (19), 65 (7), 63 (7), 51 (8), 39 (7);

**X-ray**: Von der Verbindung **143a** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.2.1). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A35).

## 6.11.2.7. 2-Iod-4-methoxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (145)



Entsprechend der Methode **B** der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von *ortho*-Iod-benzylalkoholen wurde 4-Methoxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (**144**) (249 mg, 1.5 mmol) mit AgOOCF<sub>3</sub> (330 mg, 1.5 mmol) und Iod (375 mg, 1.5 mmol) in absolutem CHCl<sub>3</sub> (52 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 3.5) konnten 193 mg (0.66 mmol, 44 %) des Produktes **145** als leicht gelbliche Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** (C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>I<sub>O</sub><sub>2</sub>): 292.1135;

**Schmelzp.** (EtOH): 64-66 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 3): R<sub>f</sub> = 0.29;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3380 (s, b), 2982 (m), 2937 (s), 2849 (m), 1584 (w), 1565 (w), 1461 (s), 1454 (s), 1448 (s), 1406 (s), 1376 (m), 1344 (w), 1301 (s), 1226 (s), 1190 (m), 1152 (s), 1069 (s), 1005 (s), 935 (m), 874 (m), 768 (m), 732 (w), 695 (w), 674 (w), 650 cm<sup>-1</sup> (w);

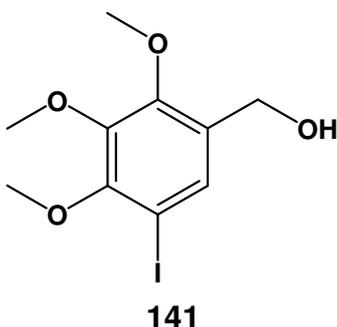
**<sup>1</sup>H-NMR** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.12 (s, 1H; 6-H), 4.61 (s, 2H; 1-CH<sub>2</sub>OH), 3.66 (s, 3H; 4-OCH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3H; 3-CH<sub>3</sub>), 2.24 (s, 3H; 5-CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, 1H; 1-CH<sub>2</sub>OH);

**<sup>13</sup>C-NMR** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 155.89 (s; C-4), 138.62 (s; C-1), 135.10 (s; C-3), 130.92 (s; C-5), 128.65 (d; C-6), 102.34 (s; C-2), 69.98 (t; 1-CH<sub>2</sub>OH), 60.05 (q; 4-OCH<sub>3</sub>), 22.20 (q; 3-CH<sub>3</sub>), 15.88 (q; 5-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 8.79 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 292 (100) [M<sup>+</sup>], 275 (12) [M-CH<sub>2</sub>OH], 261 (5), 247 (2), 231 (2), 207 (1), 163 (15) [M-HI], 149 (19), 137 (51), 127 (21) [I], 122 (32), 105 (19), 91 (31), 77 (22), 65 (8), 51 (5), 39 (5);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für M<sup>+</sup>: 291.9960, gef.: 212.995.

### 6.11.2.8. 5-Iod-2,3,4-Trimethoxybenzylalkohol (141)



Entsprechend der Methode **B** der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Synthese von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 2,3,4-Methoxybenzylalkohol (**139**) (1.68 g, 8.5 mmol) mit  $\text{AgOOC}\text{CF}_3$  (1.88 g, 8.5 mmol) und Iod (2.16 g, 8.5 mmol) in absolutem  $\text{CHCl}_3$  (290 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie ( $\text{EtOAc} / \text{CHCl}_3 = 1 : 20$ ) wurden jedoch anstatt des erwarteten *ortho*-Produktes **y135** 1.35 g (4.2 mmol, 49 %) des *meta*-Produktes **141** als leicht gelbliches Öl erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{IO}_4$ ): 324.1123;

**DC** ( $\text{EtOAc} / \text{CHCl}_3 = 1 : 20$ ):  $R_f = 0.14$ ;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3400$  (s, b), 2981 (m), 2935 (s), 2866 (m), 2832 (w), 1581 (w), 1558 (w), 1468 (s), 1461 (s), 1454 (s), 1415 (s), 1396 (s), 1283 (m), 1219 (m), 1174 (m), 1088 (s), 1051 (m), 1001 (s), 947 (m), 908 (w), 871 (w), 784 (m), 715 (w), 673  $\text{cm}^{-1}$  (w);

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 7.44$  (s, 1H; 6-H), 4.55 (s, 2H; 1- $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.89 (s, 3H; 2- $\text{OCH}_3$ ), 3.86 (s, 3H; 4- $\text{OCH}_3$ ), 3.83 (s, 3H; 3- $\text{OCH}_3$ ), 2.26 (s, 1H; 1- $\text{CH}_2\text{OH}$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 153.40$  (s; C-3), 152.25 (s; C-2), 146.24 (s; C-4), 132.07 (d; C-6), 131.90 (s; C-1), 84.92 (s; C-5), 61.17 (q; 2- $\text{OCH}_3$ ), 60.87 (q; 4- $\text{OCH}_3$ ), 60.79 (q; 3- $\text{OCH}_3$ ), 60.55 (t; 1- $\text{CH}_2\text{OH}$ );

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R = 8.91$  min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 324 (100) [ $\text{M}^+$ ], 309 (8) [ $\text{M-CH}_3$ ], 292 (7), 280 (3), 266 (5), 248 (3), 232 (2), 221 (2), 207 (2), 195 (2), 182 (7), 167 (7), 154 (8), 139 (8), 128 (14), 127 (14) [I], 109 (3), 107 (3), 105 (3), 91 (10), 77 (5), 65 (5), 53 (7), 39 (3);

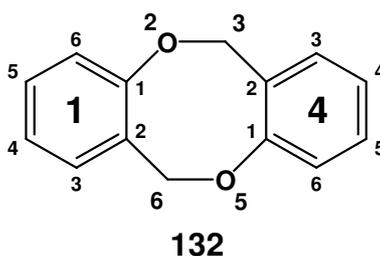
**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $\text{M}^+$ : 323.9859, gef.: 323.986.

### 6.11.3. Synthese von Dioxocinen

#### 6.11.3.1. Allgemeine Versuchsvorschrift zur Kupfer-vermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen

In einem Schlenk Kolben wird unter Argonatmosphäre der jeweilige *ortho*-Iodbenzylalkohol **XXXII** in trockenem DMF vorgelegt und die Lösung dreimal entgast. Nach Zugabe des aktivierten Kupfers wird 18h zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch über Glaswolle filtriert und der feste Rückstand mit reichlich Essigester gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wird mittels Flash-Säulenchromatographie bzw. Umkristallisation aufgereinigt.

#### 6.11.3.2. 2,5-Dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphan (**132**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Kupfer-vermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 2-Iodbenzylalkohol (**149**) (468 mg, 2 mmol) mit aktiviertem Kupferpulver (640 mg, 7.5 mmol) in trockenem DMF (12 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 10) und Umkristallisation aus EtOAc konnten 40 mg (0.19 mmol, 19 %) des Produktes **132** als farblose Kristalle erhalten werden.

Die analytischen Daten entsprechen bis auf die NMR-Verschiebungen den Literaturwerten.<sup>[182]</sup> Bei den NMR-Daten stimmen Anzahl, Multiplizitäten und Kopplungen der einzelnen Signale mit den Literaturangaben<sup>[182]</sup> überein, jedoch sind die dort angegebenen Verschiebungen im hohen ppm-Bereich tieffeld- und im niedrigen hochfeld-verschoben.

**Molmasse** (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>): 212.2439;

**Schmelzp.** (EtOAc): 113.5 °C;

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 4): R<sub>f</sub> = 0.55;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3064 (w), 3030 (w), 2935 (w), 2880 (w), 1600 (m), 1579 (m), 1489 (s), 1448 (m), 1367 (w), 1303 (w), 1276 (s), 1217 (s), 1186 (m), 1104 (m), 1031 (w), 990 (s), 966 (s), 946 (w), 881 (w), 846 (w), 773 (s), 764 (s), 731  $\text{cm}^{-1}$  (s);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.29 (m, 2H,  $^4J$  = 1.7 Hz;  $1^5/4^5$ ), 7.24 (m, 2H,  $^4J$  = 1.7 Hz;  $1^3/4^3$ ), 7.10 (dd, 2H,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $^4J$  = 1.1 Hz;  $1^6/4^6$ ), 7.05 (dt, 2H,  $^3J$  = 7.2 Hz,  $^4J$  = 1.1 Hz;  $1^3/4^3$ ), 5.12 (s, 4H; 3/6-H);

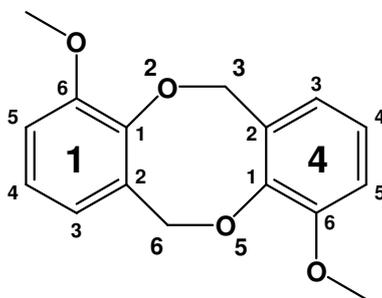
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 159.90 (s; C- $1^1/4^1$ ), 130.66 (d; C- $1^3/4^3$ ), 129.85 (d; C- $1^5/4^5$ ), 129.74 (s; C- $1^2/4^2$ ), 123.39 (d; C- $1^4/4^4$ ), 121.63 (d; C- $1^6/4^6$ ), 75.10 (t; C-3/6);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 8.43 min; (EI, 70 eV)  $m/z$  (%): 212 (47) [ $M^+$ ], 195 (15), 184 (3), 170 (5), 155 (4), 135 (2), 119 (2), 106 (19) [ $M/2$ ], 89 (3), 78 (100), 63 (3), 51 (12), 39 (10);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$  [ $M^+$ ]: 212.0837, gef.: 212.083;

**X-ray**: Von der Verbindung **132** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung 4.2.3). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A33).

### 6.11.3.3. $1^6,4^6$ -Dimethoxy-2,5-dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphan (**91**)



**91**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Kupfer-vermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 2-Iod-3-methoxybenzylalkohol (**87**) (528 mg, 2 mmol) mit aktiviertem Kupferpulver (640 mg, 7.5 mmol) in trockenem DMF (12 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 5) und Umkristallisation aus EtOAc konnten 79 mg (0,29 mmol, 29 %) des Produktes **91** als farblose Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ): 272.2958;

**Schmelzp.** (EtOAc): 169-172 °C;

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 5):  $R_f$  = 0.23;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3017 (w), 2955 (w), 2931 (w), 2839 (w), 1582 (m), 1485 (s), 1435 (s), 1361 (w), 1305 (m), 1283 (s), 1261 (s), 1244 (m), 1201 (m), 1182 (m), 1079 (s), 992 (m), 963 (m), 930 (w), 827 (w), 776 (m), 764 (s), 738 (m), 694  $\text{cm}^{-1}$  (w);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.00 („t“, 2H,  $^3\text{J}$  = 8.2 Hz,  $^3\text{J}$  = 7.4 Hz;  $1^4/4^4\text{-H}$ ), 6.89 (dd, 2H,  $^3\text{J}$  = 8.2 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.6 Hz;  $1^5/4^5\text{-H}$ ), 6.81 (dd, 2H,  $^3\text{J}$  = 7.4 Hz,  $^4\text{J}$  = 3.0 Hz;  $1^3/4^3\text{-H}$ ), 5.08 (s, 4H; 3/6-H), 3.87 (s, 6H;  $1^6/4^6\text{-OCH}_3$ );

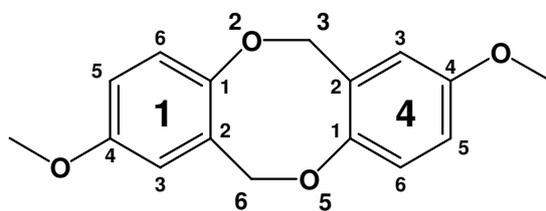
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 152.58 (s; C- $1^6/4^6$ ), 148.68 (s; C- $1^1/4^1$ ), 132.89 (s; C- $1^2/4^2$ ), 124.00 (d; C- $1^4/4^4$ ), 121.36 (d; C- $1^3/4^3$ ), 112.35 (d; C- $1^5/4^5$ ), 75.33 (t; C-3/6), 55.75 (q;  $1^6/4^6\text{-OCH}_3$ );

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_{\text{R}}$  = 10.02 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 272 (49) [ $\text{M}^+$ ], 267 (2), 260 (2), 251 (4), 241 (7) [ $\text{M-OCH}_3$ ], 225 (3), 209 (10), 196 (7), 189 (3), 181 (5), 168 (7), 152 (2), 136 (100) [ $\text{M}/2$ ], 123 (8), 115 (5), 106 (44), 93 (14), 84 (3), 78 (14), 65 (66), 58 (5), 51 (10), 39 (15);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$  [ $\text{M}^+$ ]: 272.1049, gef.: 272.105;

**X-ray**: Von der Verbindung **91** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung 4.2.3). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A21).

#### 6.11.3.4. $1^4,4^4$ -Dimethoxy-2,5-dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphan (**152**)



**152**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Kupfer-vermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 2-Iod-5-methoxybenzylalkohol (**134**) (565 mg, 2 mmol) mit aktiviertem Kupferpulver (640 mg, 10 mmol) in trockenem DMF (10 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 4) konnten 36 mg (0,13 mmol, 13 %) des Produktes **152** als farblose Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$ ): 272.2958;

**Schmp.** (EtOAc): 152-153 °C;

**DC** (EtOAc / Cx = 1 : 4):  $R_f$  = 0.25;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2921 (s), 2850 (m), 1712 (m), 1586 (m, b), 1496 (s), 1487 (s), 1466 (m), 1453 (m), 1421 (m), 1364 (m, b), 1309 (w), 1266 (s), 1245 (m), 1196 (s), 1157

(s), 1144 (s), 1036 (s), 983 (s), 909 (w), 856 (s), 828 (m), 817 (m), 777 (m), 751 (w), 729 (w), 705 (w), 688  $\text{cm}^{-1}$  (m);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.05 (d,  $^3\text{J}$  = 8.6 Hz, 2H;  $1^6/4^6\text{-H}$ ), 6.78 (dd,  $^3\text{J}$  = 8.6 Hz,  $^4\text{J}$  = 3.0 Hz, 2H;  $1^5/4^5\text{-H}$ ), 6.74 (d,  $^4\text{J}$  = 3.0 Hz, 2H;  $1^3/4^3\text{-H}$ ), 4.97 (s, 4H;  $3/6\text{-H}$ ), 3.75 (s, 6H;  $1^4/4^4\text{-OCH}_3$ );

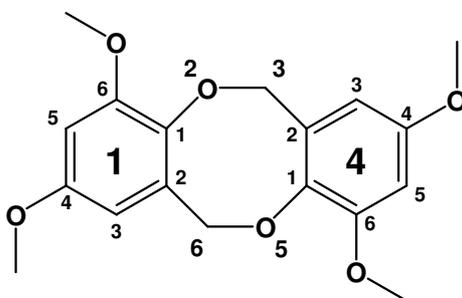
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 155.73 (s; C- $1^4/4^4$ ), 154.21 (s; C- $1^1/4^1$ ), 132.22 (s; C- $1^2/4^2$ ), 122.93 (d; C- $1^6/4^6$ ), 115.50 (d; C- $1^3/4^3$ ), 114.30 (d; C- $1^5/4^5$ ), 76.44 (t; C- $3/6$ ), 55.58 (q;  $1^4/4^4\text{-OCH}_3$ );

**GC-MS** (50-300M: S2):  $\tau_{\text{R}}$  = 10.41 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 272 (86) [ $\text{M}^+$ ], 257 (3) [ $\text{M-CH}_3$ ], 241 (47) [ $\text{M-OCH}_3$ ], 226 (7), 218 (2), 211 (3), 196 (2), 189 (3), 181 (12), 174 (2), 165 (3), 152 (8), 142 (3), 136 (100) [ $\text{M}/2$ ], 124 (10), 108 (59), 98 (5), 91 (5), 83 (5), 78 (17), 65 (31), 50 (8), 39 (19);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$  [ $\text{M}^+$ ]: 272.1049, gef.: 272.105;

**X-ray**: Von der Verbindung **152** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.2.3). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A37).

#### 6.11.3.5. $1^4,1^6,4^4,4^6$ -Tetramethoxy-2,5-dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphan (**153**)



**153**

Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Kupfer-vermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 2-Iod-3,5-dimethoxybenzylalkohol **136** (588 mg, 2 mmol) mit aktiviertem Kupferpulver (640 mg, 10 mmol) in trockenem DMF (12 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 3) und Umkristallisation aus EtOAc konnten 70 mg (0,21 mmol, 21 %) des Produktes **153** als farblose Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ ): 332.3478;

**Schmp.** (EtOAc): 147-150 °C;

**DC** (EtOAc / Cx = 1: 3):  $R_f$  = 0.13

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2996 (w), 2935 (m, b), 2832 (m), 1598 (s), 1494 (s), 1461 (m), 1451 (m), 1439 (m), 1361 (m), 1337 (m), 1296 (w), 1265 (s), 1226 (m), 1196 (s), 1154 (s), 1096 (m), 1055 (s), 983 (s), 950 (w), 925 (m), 820 (m), 796 (m), 676  $\text{cm}^{-1}$  (w);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 6.44 (d,  $^4J$  = 2.8 Hz, 2H;  $1^5/4^5\text{-H}$ ), 6.27 (d,  $^4J$  = 2.8 Hz, 2H;  $1^3/4^3\text{-H}$ ), 4.99 (s, 4H; 3/6-H), 3.83 (s, 6H;  $1^6/4^6\text{-OCH}_3$ ), 3.73 (s, 6H;  $1^4/4^4\text{-OCH}_3$ );

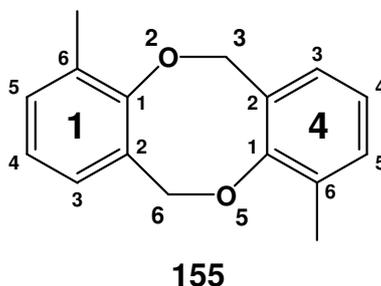
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 156.09 (s; C- $1^4/4^4$ ), 153.45 (s; C- $1^6/4^6$ ), 142.34 (s; C- $1^1/4^1$ ), 133.57 (s; C- $1^2/4^2$ ), 104.67 (d; C- $1^3/4^3$ ), 99.83 (d; C- $1^5/4^5$ ), 75,95 (t; C-3/6), 55.95 (q;  $1^6/4^6\text{-OCH}_3$ ), 55.50 (q;  $1^4/4^4\text{-OCH}_3$ );

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 11.40 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 332 (54) [ $\text{M}^+$ ], 315 (8), 301 (14) [ $\text{M-OCH}_3$ ], 285 (10), 269 (7), 255 (5), 241 (2), 166 (100) [ $\text{M}/2$ ], 151 (12), 137 (14), 123 (22), 109 (7), 95 (24), 80 (12), 65 (7), 39 (3);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$  [ $\text{M}^+$ ]: 332.1260, gef.: 332.126;

**X-ray**: Von der Verbindung **153** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.2.3). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A38).

#### 6.11.3.6. $1^6,4^6$ -Dimethyl-2,5-dioxa-1,4(1,2)-dibenzenacyclohexaphan (**155**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Kupfer-vermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 2-Iod-3-methylbenzylalkohol (**148**) (496 mg, 2 mmol) mit aktiviertem Kupferpulver (640 mg, 10 mmol) in trockenem DMF (12 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 20) konnten 34 mg (0,14 mmol, 14 %) des Produktes **155** als farblose Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ): 240.2970;

**Schmp.:** 178-179 °C (EtOAc);

**DC** (EtOAc / Cx = 1: 20):  $R_f$  = 0.50

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3017 (w), 2918 (m, b), 2853 (w), 1588 (w), 1469 (s), 1425 (m), 1374 (w), 1361 (w), 1293 (w), 1264 (m), 1194 (s), 1157 (w), 1086 (m), 1028 (w), 987 (w), 966 (s), 834 (w), 777  $\text{cm}^{-1}$  (s);

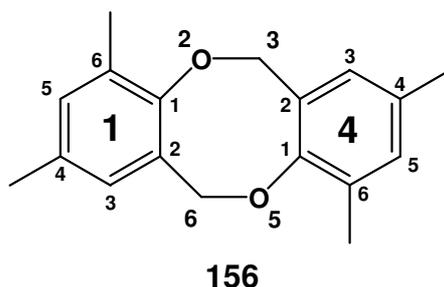
**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.17 (dd,  $^3\text{J}$  = 7.5 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.1 Hz, 2H;  $1^5/4^5\text{-H}$ ), 7.12 (dd,  $^3\text{J}$  = 7.3 Hz,  $^4\text{J}$  = 1.1 Hz, 2H;  $1^3/4^3\text{-H}$ ), 6.97 ("t",  $^3\text{J}$  = 7.5 Hz, 2H;  $1^4/4^4\text{-H}$ ), 5.00 (s, 4H; 3/6-H), 2.35 (s, 6H;  $1^6/4^6\text{-CH}_3$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 159.40 (s; C- $1^1/4^1$ ), 131.41 (d; C- $1^5/4^5$ ), 131.27 (2x s; C- $1^2/4^2/1^6/4^6$ ), 127.94 (d; C- $1^3/4^3$ ), 123.60 (d; C- $1^4/4^4$ ), 75.27 (t; C-3/6), 16.23 (q;  $1^6/4^6\text{-CH}_3$ );

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_{\text{R}}$  = 8.93 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 240 (59) [ $\text{M}^+$ ], 225 (29) [ $\text{M-CH}_3$ ], 209 (5) [ $\text{M-OCH}_3$ ], 197 (7), 179 (2), 165 (3), 145 (3), 120 (64) [ $\text{M}/2$ ], 105 (3), 91 (100), 77 (8), 65 (17), 51 (8), 39 (8);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$  [ $\text{M}^+$ ]: 240.1150, gef.: 240.115.

### 6.11.3.7. $1^4,1^6,4^4,4^6$ -Tetramethyl-2,5-dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphan (156)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Kupfer-vermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 2-Iod-3,5-dimethylbenzylalkohol (**143**) (1.048 g, 4 mmol) mit aktiviertem Kupferpulver (1,28 g, 20 mmol) in trockenem DMF (14 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Hex = 1 : 10) konnten 143 mg (0,53 mmol, 27 %) des Produktes **156** als farblose Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_2$ ): 268,3502;

**Schmelzp.** (EtOAc): 177.5 °C;

**DC** (EtOAc / Hex = 1 : 10):  $R_f$  = 0.23;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2996 (w), 2917 (m), 2860 (w), 1481 (s), 1435 (m), 1372 (w), 1360 (w), 1304 (w), 1290 (w), 1261 (s), 1244 (s), 1200 (s), 1150 (s), 1033 (w), 980 (s), 929 (m), 853 (s), 795 (m), 735 (w), 632  $\text{cm}^{-1}$  (m);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.00 (s, 2H;  $1^5/4^5\text{-H}$ ), 6.93 (s, 2H;  $1^3/4^3\text{-H}$ ), 4.94 (s, 4H; 3/6-H), 2.33 (s, 6H;  $1^6/4^6\text{-CH}_3$ ), 2.29 (s, 6H;  $1^4/4^4\text{-CH}_3$ );

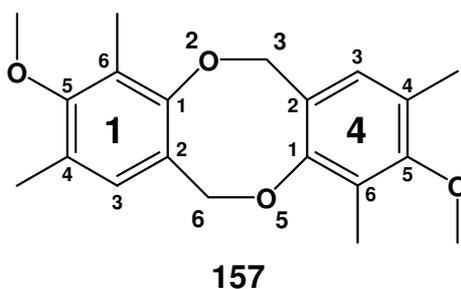
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 157.33 (s; C-1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>), 132.91 (s, C-1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>), 131.78 (d; C-1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>), 131.27 (s; C-1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>), 130.85 (s; C-1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>), 128.38 (d; C-1<sup>3</sup>/4<sup>3</sup>), 75.49 (t; C-3/6), 20.63 (q; 1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ ), 16.12 (q; 1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$ );

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_{\text{R}}$  = 9.62 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 268 (59) [M<sup>+</sup>], 253 (25) [M-CH<sub>3</sub>], 238 (5) [M-2CH<sub>3</sub>], 225 (5), 209 (2), 195 (2), 179 (2), 159 (3), 134 (78), 120 (3), 106 (41), 91 (100), 77 (19), 65 (15), 63 (5), 51 (5), 39 (10);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für [M<sup>+</sup>]: 268.1463, gef.: 268.146;

**X-ray**: Von der Verbindung **156** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.2.3). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A39).

### 6.11.3.8. 1<sup>5</sup>,4<sup>5</sup>-Dimethoxy-1<sup>4</sup>,1<sup>6</sup>,4<sup>4</sup>,4<sup>6</sup>-tetramethyl-2,5-dioxa-1,4(1,2)-dibenzencyclohexaphan (**157**)



Entsprechend der allgemeinen Versuchsvorschrift zur Kupfer-vermittelten Kupplung von *ortho*-Iodbenzylalkoholen wurde 2-Iod-4-methoxy-3,5-dimethylbenzylalkohol (**145**) (584 mg, 2 mmol) mit aktiviertem Kupferpulver (640 mg, 10 mmol) in trockenem DMF (10 ml) umgesetzt. Nach Flash-Säulenchromatographie (EtOAc / Cx = 1 : 5) konnten 63 mg (0,2 mmol, 20 %) des Produktes **157** als farblose Kristalle erhalten werden.

**Molmasse** ( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_4$ ): 328.4022;

**Schmp.:** 183-185 °C (EtOAc);

**DC** (EtOAc / Cx = 1: 5):  $R_f$  = 0.34;

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2941 (m), 2846 (w), 1597 (w), 1478 (m), 1454 (m), 1422 (w), 1372 (m), 1313 (w), 1289 (w), 1265 (m), 1234 (m), 1110 (s), 1012 (m), 998 (m), 964 (w), 935 (m), 880 (m), 827 (w), 789 (w), 729 (w), 680  $\text{cm}^{-1}$  (w);

**$^1\text{H-NMR}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 6.92 (s, 2H; 1<sup>3</sup>/4<sup>3</sup>-H), 4.89 (s, 4H; 3/6-H.), 3.70 (s, 6H; 1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>- $\text{OCH}_3$ ), 2.26 (s, 6H; 1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>- $\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 6H; 1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>- $\text{CH}_3$ );

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 158.58 (s; C-1<sup>1</sup>/4<sup>1</sup>), 157.71 (s; C-1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>), 129.19 (d; C-1<sup>3</sup>/4<sup>3</sup>), 127.02 (s; C-1<sup>2</sup>/4<sup>2</sup>), 125.86 (s; C-1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>), 124.56 (s; C-1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>), 75.46 (t; C-3/6), 59.86 (q; 1<sup>5</sup>/4<sup>5</sup>-OCH<sub>3</sub>), 15.68 (q; 1<sup>4</sup>/4<sup>4</sup>-CH<sub>3</sub>), 9.73 (q; 1<sup>6</sup>/4<sup>6</sup>-CH<sub>3</sub>);

**GC-MS** (50-300M; S2):  $\tau_R$  = 10.92 min; (EI, 70 eV) m/z (%): 328 (100) [M<sup>+</sup>], 313 (29) [M-CH<sub>3</sub>], 297 (8) [M-OCH<sub>3</sub>], 282 (2), 267 (2), 253 (2), 189 (2), 164 (39) [M/2], 151 (19), 149 (12), 146 (22), 134 (41), 121 (20), 105 (10), 91 (29), 77 (19), 65 (5), 51 (3), 39 (4);

**HR-MS** (EI, 70 eV): ber. für C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> [M<sup>+</sup>]: 328.1675, gef.: 328.168;

**X-ray**: Von der Verbindung **157** konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden (Abbildung siehe Durchführung Kap. 4.2.3). Die röntgenografischen Daten befinden sich im Anhang (A40).

## 7. Literaturverzeichnis

- [1] W. Cao, H. H. Cudney, R. Waser, *PNAS* **1999**, *96*, 8330.
- [2] W. B. Spillman Jr, J. S. Sirkis, P. T. Gardiner, *Smart Mater. Struct.* **1996**, *5*, 247.
- [3] B. L. Feringa, R. A. van Delden, N. Koumura, E. M. Geertsema, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1789.
- [4] G. Solladie, R. G. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 335; *Angew. Chem. Int. Edit. Engl.* **1984**, *23*, 348.
- [5] G. Scherowsky, X. H. Chen, *Liq. Cryst.* **1994**, *17*, 803.
- [6] P. S. Piispanen, M. Persson, P. Claesson, T. Norin, *Journal of Surfactants and Detergents* **2004**, *7*, 161.
- [7] T. Kato, N. Mizoshita, K. Kishimoto, *Angew. Chem.* **2005**, *118*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed* **2005**, *45*, 38;.
- [8] G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2723.
- [9] J. J. Wolff, R. Wortmann, in *Advances In Physical Organic Chemistry, Vol 32, Vol. 32*, Academic Press Ltd, London, **1999**, pp. 121.
- [10] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304.
- [11] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 89.
- [12] B. L. Feringa, W. F. Jager, B. de Lange, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 8267.
- [13] A. C. Grimsdale, K. Mullen, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5732; *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2005**, *44*, 5592.
- [14] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541.
- [15] I. Ben, L. Castedo, J. M. Saa, J. A. Seijas, R. Suau, G. Tojo, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2236.
- [16] S. B. Jones, L. He, S. L. Castle, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3757.
- [17] S. H. Koo, L. S. Liebeskind, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3389.
- [18] A. Fürstner, J. W. J. Kennedy, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7398.
- [19] S. M. Kupchan, R. W. Doskotch, *J. Med. Pharmaceut. Chem* **1962**, *5*, 657.
- [20] R. H. Martin, *Angew. Chem.* **1974**, *86*, 727; *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1974**, *13*, 649.
- [21] M. S. Newman, D. Lednicer, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4765.
- [22] R. H. Martin, M. Flammang-Barbieux, J. P. Cosyn, M. Gelbcke, *Tetrahedron Lett.* **1968**, *9*, 3507.
- [23] C. Nuckolls, T. J. Katz, T. Verbiest, S. Van Elshocht, H.-G. Kuball, S. Kiesewalter, A. J. Lovinger, A. Persoons, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8656.
- [24] C. Nuckolls, T. J. Katz, G. Katz, P. J. Collings, L. Castellanos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 79.
- [25] D. J. Morrison, T. K. Trefz, W. E. Piers, R. McDonald, M. Parvez, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5309.
- [26] I. Sato, R. Yamashima, K. Kadowaki, J. Yamamoto, T. Shibata, K. Soai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1096.
- [27] Y. Xu, Y. X. Zhang, H. Sugiyama, T. Umano, H. Osuga, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6566.
- [28] T. Verbiest, S. Sioncke, A. Persoons, L. Vyklicky, T. J. Katz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3882.
- [29] A. J. Lovinger, C. Nuckolls, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 264.
- [30] B. Laleu, P. Mobian, C. Herse, B. W. Laursen, G. Hopfgartener, G. Bernardinelli, J. Lacour, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1913; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1879.
- [31] M. T. Reetz, S. Sostmann, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2515.
- [32] M. T. Reetz, E. W. Beuttenmüller, R. Goddard, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3211.
- [33] M. T. Reetz, S. Sostmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *603*, 105.
- [34] A. Terfort, H. Görls, H. Brunner, *Synthesis* **1997**, 79.
- [35] S. D. Dreher, T. J. Katz, K. C. Lam, A. L. Rheingold, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 815.
- [36] T. J. Katz, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1921.
- [37] R. S. Cahn, C. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 413; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, *5*, 385.
- [38] G. Schrupf, P. G. Jones, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *C* *44*, 342.

- [39] H. Scherübl, U. Fritzsche, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 336.
- [40] R. N. Armstrong, H. L. Ammon, J. N. Darnow, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2077.
- [41] A. Mannschreck, E. Hartmann, H. Buchner, D. Andert, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3479.
- [42] A. J. Floyd, S. F. Dyke, S. E. Ward, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 509.
- [43] C. B. de Koning, J. P. Michael, A. L. Rousseau, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000**, 787.
- [44] V. Mamane, P. Hannen, A. Furstner, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4556.
- [45] D. M. Hall, E. E. Turner, *J. Chem. Soc.* **1951**, 3072.
- [46] G. Wittig, H. Zimmermann, *Chem. Ber.* **1953**, *86*, 629.
- [47] R. Cosmo, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 2137.
- [48] M. E. Jung, A. Hagiwara, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3025.
- [49] E. Ghera, Y. Bendavid, D. Becker, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 463.
- [50] T. T. Lee, G. L. Rock, A. Stoessl, *Phytochemistry* **1978**, *17*, 1721.
- [51] M. Z. Cherkaoui, G. Scherowsky, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 1203.
- [52] D. C. Swenson, M. Yamamoto, D. J. Burton, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 846.
- [53] N. J. Lawrence, F. A. Ghani, L. A. Hepworth, J. A. Hadfield, A. T. McGown, R. G. Pritchard, *Synthesis-Stuttgart* **1999**, 1656.
- [54] Y. C. Wang, C. H. Lin, C. M. Chen, J. P. Liou, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 8103.
- [55] D. C. Harrowven, I. L. Guy, L. Nanson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 2300; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 2242.
- [56] R. Fritsch, E. Hartmann, D. Andert, A. Mannschreck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 849.
- [57] Povolots.Nn, T. I. Limasova, Voroshto.In, V. A. Barkhash, *Journal of General Chemistry USSR* **1968**, *38*, 1603.
- [58] M. Mervic, E. Ghera, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4720.
- [59] P. Bierganns, D. Blunk, in *Vorbereitung* **2006**.
- [60] D. Blunk, *Helicale Phenanthrene Derivatives as New Materials, Vortrag im Symposium S4 „MaTech Highlights“, Materials Week 2001, München* **2001**.
- [61] *Spartan SGI Version 5.1.3. X11, Wavefunction Inc., 18401 Von Karman Suite 370, Irvine, CA 92612, USA.*
- [62] V. Balzani, M. Gomez-Lopez, J. F. Stoddart, *Accounts Chem. Res.* **1998**, *31*, 405.
- [63] T. R. Kelly, R. A. Silva, H. De Silva, S. Jasmin, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6935.
- [64] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22.
- [65] A. Urbas, V. Tondiglia, L. Natarajan, R. Sutherland, H. Yu, J.-H. Li, T. Bunning, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13580.
- [66] <http://www.scs.uiuc.edu/chem/gradprogram/chem435/Abstract%20Boyke1.pdf>
- [67] L. Fabbrizzi, A. Poggi, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 197.
- [68] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- [69] S. A. McFarland, A. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1260.
- [70] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, D. Sacchi, A. Taglietti, *Analyst* **1996**, *121*, 1763.
- [71] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure & Appl. Chem.* **1995**, *67*, 1307.
- [72] G. P. Moss, P. A. S. Smith, D. Tavernier, *Pure & Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1077.
- [73] S. Inokuma, S. Sakai, J. Nishimura, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 87.
- [74] M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.* **1994**, *23*, 417.
- [75] F. C. Pigge, F. Ghasedi, A. V. Schmitt, M. K. Dighe, N. P. Rath, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 5363.
- [76] K. Hiratani, N. Sakamoto, N. Kameta, M. Karikomina, Y. E. Nagawa, *Chem. Commun.* **2004**, 1474.
- [77] A. Furstner, G. Seidel, C. Kopsike, C. Kruger, R. Mynott, *Liebigs Ann.* **1996**, 655.
- [78] S. Inokuma, S. Sakai, T. Yamamoto, J. Nishimura, *J. Membr. Sci.* **1994**, *97*, 175.
- [79] N. Kameta, A. Hiratani, Y. Nagawa, *Chem. Commun.* **2004**, 466.
- [80] A. C. Benniston, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 427.
- [81] J. Tirado-Rives, R. D. Gandour, F. R. Fronczek, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 1639.
- [82] J. Tirado-Rives, M. A. Oliver, F. R. Fronczek, R. D. Gandour, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1627.

- [83] A. M. Costero, M. Pitarch, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2939.
- [84] F. Gavina, S. V. Luis, A. M. Costero, M. I. Burguete, J. Rebek, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7140.
- [85] J. Rebek, T. Costello, L. Marshall, R. Wattley, R. C. Gadwood, K. Onan, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7481.
- [86] <http://de.wikipedia.org/wiki/Allosterie>.
- [87] A. M. Costero, C. Andreu, E. Monrabal, A. Tortajada, L. E. Ochando, J. M. Amigo, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 12499.
- [88] J. Rebek, J. E. Trend, R. V. Wattley, S. Chakravorti, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4333.
- [89] Y. Rubin, K. Dick, F. Diederich, T. M. Georgiadis, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 3270.
- [90] M. Nogradi, *Stereoselective Synthesis: A Practical Approach*, VCH: Weinheim **1995**.
- [91] K. Roth, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 212.
- [92] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932.
- [93] T. Frejd, T. Klingstedt, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1986**, *C42*, 1324.
- [94] T. Frejd, T. Klingstedt, *Acta Chem. Scand.* **1989**, *43*, 670.
- [95] R. Schmid, M. Cereghetti, B. Heiser, P. Schonholzer, H. J. Hansen, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 897.
- [96] M. S. Newman, R. L. Childers, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 62.
- [97] T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 451.
- [98] M. McCarthy, P. J. Guiry, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3809.
- [99] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; Wiley - New York **1994**.
- [100] T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori, *Catalytic Asymmetric Synthesis*; Ojima, I., Ed.; VCH: New York **2000**.
- [101] X. Zhang, (Penn State Research Foundation, USA). Application: WO **2001**, p. 52 pp.
- [102] R. Noyori, H. Takaya, *Accounts Chem. Res.* **1990**, *23*, 345.
- [103] R. Schmid, J. Foricher, M. Cereghetti, P. Schonholzer, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 370.
- [104] Z. Zhang, H. Qian, J. Longmire, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6223.
- [105] E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto, *Comprehensive Asymmetric Catalysis*, Springer Verlag: Heidelberg **1999**.
- [106] I. W. Davies, R. J. Deeth, R. D. Larsen, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *40*, 1233.
- [107] C. P. Casey, G. T. Whiteker, V. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney, D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535.
- [108] M. Kranenburg, Y. E. M. van der Burgt, P. C. Kamer, P. W. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, *Organometallics* **1995**, *14*, 3081.
- [109] I. W. Davies, L. Gerenda, L. Castonguay, C. H. Senanayake, R. D. Larsen, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Chem. Commun.* **1996**, 1753.
- [110] P. Meessen, D. Vogt, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *551*, 165.
- [111] L. A. van der Veen, M. D. Boele, F. R. Bregman, P. C. Kamer, P. W. van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. J. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11616.
- [112] D. Peña, A. J. Minnaard, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 475.
- [113] T. Jerphagnon, R. J.-L., C. Bruneau, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2101.
- [114] F. Guillen, J. C. Fiaud, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2939.
- [115] C. Claver, E. Fernandez, A. Gillon, K. Heslop, D. J. Hyett, A. Martorell, A. G. Orpen, P. G. Pringle, *Chem. Commun.* **2000**, 961.
- [116] M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3889.
- [117] M. van den Berg, A. J. Minnaard, E. P. Schudde, J. van Esch, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11539.
- [118] A. Rimkus, N. Sewald, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 79.
- [119] H. Bernsmann, M. van den Berg, R. Hoen, A. J. Minnaard, G. Mehler, M. T. Reetz, J. G. De Vries, B. L. Feringa, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 943.

- [120] Y. Liu, C. A. Sandoval, Y. Yamaguchi, X. Zhang, Z. Wang, K. Kato, K. Ding, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14212.
- [121] M. T. Reetz, T. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 134; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 179.
- [122] M. T. Reetz, T. Sell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 6333.
- [123] M. van den Berg, A. J. Minnaard, E. P. Schudde, J. van Esch, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11539.
- [124] W. P. Chen, J. L. Xiao, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2897.
- [125] X. Jia, R. W. Guo, X. S. Li, X. S. Yao, A. S. C. Chan, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 5541.
- [126] K. Junge, G. Oehme, A. Monsees, T. Riermeier, U. Dingerdissen, M. Beller, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *675*, 91.
- [127] D. Pena, A. J. Minnaard, J. A. F. Boogers, A. H. M. De Vries, J. G. De Vries, B. L. Feringa, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 1087.
- [128] M. T. Reetz, T. Sell, A. Meiswinkel, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 814; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 790.
- [129] M. T. Reetz, G. Mehler, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 4593.
- [130] B. L. Feringa, *Accounts Chem. Res.* **2000**, *33*, 346.
- [131] A. Alexakis, S. Rosset, J. Allamand, S. March, F. Guillen, C. Benhaim, *Synlett* **2001**, 1375.
- [132] A. Alexakis, C. Benhaim, S. Rosse, M. Humam, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5262.
- [133] A. Alexakis, D. Polet, S. Rosset, S. March, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5660.
- [134] A. Alexakis, V. Albrow, K. Biswas, M. d'Augustin, O. Prieto, S. Woodward, *Chem. Commun.* **2005**, 2843.
- [135] A. Alexakis, D. Polet, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3529.
- [136] I. S. Mikhel, G. Bernardinelli, A. Alexakis, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1826.
- [137] C. Monti, C. Gennari, U. Piarulli, J. G. de Vries, A. H. M. de Vries, L. Lefort, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6701.
- [138] K. Mikami, K. Aikawa, Y. Yusa, J. J. Jodry, M. Yamanaka, *Synlett* **2002**, 1561.
- [139] K. Mikami, T. Korenaga, M. Terada, T. Ohkuma, T. Pham, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 495.
- [140] K. Mikami, K. Aikawa, T. Korenaga, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 243.
- [141] C. Monti, C. Gennari, U. Piarulli, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 6859.
- [142] C. Gennari, C. Monti, U. Piarulli, *Pure & Appl. Chem.* **2006**, *78*, 303.
- [143] S. Hoffmann, A. M. Seayad, B. List, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7590; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7424.
- [144] M. Rueping, E. Sugiono, C. Azap, T. Theissmann, M. Bolte, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3781.
- [145] S. H. Wilen, J. Z. Qi, P. G. Williard, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 485.
- [146] J. Jacques, C. Fouquey, *Org. Synth* **1989**, *67*, 1.
- [147] L. Ackermann, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3123.
- [148] L. Ackermann, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 3457.
- [149] D. C. Freeman, C. E. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2678.
- [150] C. W. Tang, S. A. Van Slyke, *Appl. Phys. Lett* **1987**, *51*, 913.
- [151] <http://www.lti.uni-karlsruhe.de/1141.php>.
- [152] G. C. Choi, Y. H. Park, Y. H. Lee, N. G. Park, Y. S. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2006**, *444*.
- [153] D. Blunk, *Beiträge zur Flüssigkristallchemie; Dirk Blunk Verlag: Berlin* **1999**.
- [154] J. W. Goodby, *Symmetry and Chirality in Liquid Crystals; Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1: Fundamentals, Wiley-VCH: Weinheim* **1998**, pp. 215.
- [155] L. Y. Chiang, C. R. Safinya, N. A. Clark, K. S. Liang, A. N. Bloch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 695.
- [156] G. Scherowsky, X. H. Chen, *J. Mater. Chem.* **1995**, *5*, 417.
- [157] G. Scherowsky, X. H. Chen, A.-M. Levelut, *Liq. Cryst.* **1998**, *24*, 157.
- [158] G. Scherowsky, H. Bock, W. Helfrich, X.-H. Chen, (Hoechst A.-G., Germany). Application: DE, **1994**, p. 15 pp.
- [159] R. Eelkema, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13480.
- [160] R. Eelkema, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1331.
- [161] D. Dunmar, K. Tonyama, *Handbook of Liquid Crystals, Vol. 1: Fundamentals, Wiley-VCH: Weinheim* **1998**, pp. 215.

- [162] R. A. van Delden, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3198.
- [163] R. Eelkema, R. A. van Delden, B. L. Feringa, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5123; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5013.
- [164] R. A. van Delden, B. L. Feringa, *Chem. Commun.* **2002**, 174.
- [165] S. Superchi, M. I. Donnoli, G. Proni, G. P. Spada, C. Rosini, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 4762.
- [166] R. Holzwarth, R. Bartsch, Z. Cherkaoui, G. Solladie, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3931.
- [167] T. Graening, H. G. Schmalz, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3292; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3230.
- [168] T. L. Nguyen, C. McGrath, A. R. Hermone, J. C. Burnett, D. W. Zaharevitz, B. W. Day, P. Wipf, E. Hamel, R. Gussio, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 7917.
- [169] S. M. Kupchan, R. W. Britton, M. F. Ziegler, C. J. Gilmore, R. J. Restivo, R. F. Bryan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1335.
- [170] C. M. Lin, S. B. Singh, P. S. Chu, R. O. Dempcy, J. M. Schmidt, G. R. Pettit, E. Hamel, *Mol. Pharmacol.* **1988**, *34*, 200.
- [171] G. J. Soleas, E. P. Diamandis, D. M. Goldberg, *Clin. Biochem.* **1997**, *30*, 91.
- [172] M. Cushman, D. Nagarathnam, D. Gopal, A. K. Chakraborti, C. M. Lin, E. Hamel, *J. Med. Chem.* **1991**, *34*, 2579.
- [173] P. de Medina, R. Casper, J. F. Savouret, M. Poirot, *J. Med. Chem.* **2005**, *48*, 287.
- [174] Y. Schneider, P. Chabert, J. Stutzmann, D. Coelho, A. Fougerousse, F. Gosse, J. F. Launay, R. Brouillard, F. Raul, *Int. J. Cancer* **2003**, *107*, 189.
- [175] J. J. Heynekamp, W. M. Weber, L. A. Hunsaker, A. M. Gonzales, R. A. Orlando, L. M. Deck, D. L. V. Jagt, *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 7182.
- [176] W. H. Powell, *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1513.
- [177] H. A. Favre, D. Hellwinkel, W. H. Powell, H. A. Smith Jr., S. S.-C. Tsay, *Pure & Appl. Chem.* **2002**, *74*, 809.
- [178] H. A. Favre, K.-H. Hellwich, G. P. Moss, W. H. Powell, J. G. Traynham, *Pure & Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1327.
- [179] R. Panico, W. H. Powell, J.-C. Richer, *Blackwell Science Verlag* **1993**.
- [180] K.-H. Hellwich, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3967.
- [181] K.-H. Hellwich, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 6023.
- [182] T. H. Altel, M. H. Abuzarga, S. S. Sabri, M. Feroz, N. Fatima, Z. Shah, A. U. Rahman, *Phytochemistry* **1991**, *30*, 3081.
- [183] A. J. Ashe, J. W. Kampf, P. M. Savla, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5558.
- [184] H. Bock, M. Sievert, Z. Havlas, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 677.
- [185] H. Vollmann, H. Becker, M. Corell, H. Streeck, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1937**, *531*, 1.
- [186] M. S. Newman, H. S. Whitehouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3664.
- [187] M. G. Sturrock, R. A. Duncan, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 2149.
- [188] E. R. R. Young, R. L. Funk, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9995.
- [189] Vandure, Bl, G. Witz, S. C. Agarwal, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1032.
- [190] A. Fürstner, V. Mamane, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 6264.
- [191] F. Teply, I. G. Stara, I. Stary, A. Kollarovic, D. Saman, L. Rulisek, P. Fiedler, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9175.
- [192] G. Wittig, G. Geissler, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1953**, *580*, 44.
- [193] B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863.
- [194] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [195] A. Fürstner, B. Bogdanovic, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2442.
- [196] S. J. Connon, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1944; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1900.
- [198] R. G. R. Bacon, W. S. Lindsay, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1382.
- [199] P. A. Browne, D. M. Hall, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1972**, 2717.
- [200] R. Cosmo, S. Sternhell, *Aust. J. Chem.* **1987**, *40*, 35.
- [201] D. M. Hall, M. S. Lesslie, E. E. Turner, *Journal of the Chemical Society* **1950**, 711.
- [202] A. Iuliano, P. Piccioli, D. Fabbri, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3711.
- [203] G. Dyker, J. Korning, W. Stirner, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 149.

- [204] K. Ferre-Filmon, L. Delaude, A. Demonceau, A. F. Noels, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 3319.
- [205] J. Velder, S. Ritter, J. Lex, H. G. Schmalz, *Synthesis* **2006**, 273.
- [206] E. C. Dunne, E. J. Coyne, P. B. Crowley, D. G. Gilheany, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 2449.
- [207] C. S. Wood, F. B. Mallory, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3373.
- [208] S. M. Kupchan, H. C. Wormser, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 359.
- [209] F. B. Mallory, C. W. Mallory, *Organic Reactions (New York)* **1984**, 30, 1.
- [210] A. Gilbert, *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*; ed. W. M. Horspool and F. Lenci, *CRC Press, Boca Raton, FL, 2nd Edition* **2004**, 33/1.
- [211] S. R. Waldvogel, D. Mirk, *Oxidative Arylation Reactions; VCH- Handbook of CH Transformations*; Dyker, G., Ed.; *Wiley-VCH: Weinheim* **2005**.
- [212] G. Bringmann, R. Walter, R. Weirich, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1006; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, 29, 977.
- [213] J. Hassan, M. Sévignon, C. Gozzi, E. Schulz, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1359.
- [214] F. Ullmann, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1904**, 332, 38.
- [215] P. E. Fanta, *Chem. Rev.* **1946**, 38, 139.
- [216] P. E. Fanta, *Chem. Rev.* **1964**, 64, 613.
- [217] P. E. Fanta, *Synthesis* **1974**, 9.
- [218] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 2457.
- [219] G. Bringmann, A. J. P. Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5518; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5384.
- [220] D. Fabbri, G. Delogu, O. Delucchi, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 1748.
- [221] G. Delogu, D. Fabbri, *Tetrahedron-Asymmetry* **1997**, 8, 759.
- [222] G. Delogu, D. Fabbri, M. A. Dettori, *Tetrahedron-Asymmetry* **1998**, 9, 2819.
- [223] G. Delogu, D. Fabbri, M. A. Dettori, A. Forni, G. Casalone, *Tetrahedron-Asymmetry* **2001**, 12, 1451.
- [224] B. P. Zhao, V. Snieckus, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 5277.
- [225] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4516; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4442.
- [226] A. S. Guram, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1348.
- [227] J. Louie, J. F. Hartwig, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3609.
- [228] J. F. Hartwig, M. Kawatsura, S. I. Hauck, K. H. Shaughnessy, L. M. Alcazar-Roman, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 5575.
- [229] M. H. Fisch, B. H. Flick, J. Arditti, *Phytochemistry* **1973**, 12, 437.
- [230] T. Yamato, K. Fujita, K. Futatsuki, H. Tsuzuki, *Can. J. Chem.-Rev. Can. Chim.* **2000**, 78, 1089.
- [231] T. Yamato, S. Miyamoto, T. Hironaka, Y. Miura, *Org. Lett.* **2005**, 7, 3.
- [232] N. Meyer, D. Seebach, *Chemische Berichte-Recueil* **1980**, 113, 1304.
- [233] T. Takahashi, T. Nagashima, J. Tsuji, *Chem. Lett.* **1980**, 369.
- [234] V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 879.
- [235] E. Piers, C. L. Harrison, C. Zetina-Rocha, *Org. Lett.* **2001**, 3, 3245.
- [236] E. R. Larson, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1982**, 521.
- [237] M. V. Sargent, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1987**, 231.
- [238] J. Ruiz, A. Ardeo, R. Ignacio, N. Sotomayor, E. Lete, *Tetrahedron* **2005**, 61, 3311.
- [239] D. P. Curran, N. Fairweather, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 2972.
- [240] W. Neugebauer, A. J. Kos, P. v. Rague Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, 107.
- [241] T. K. Miyamoto, Y. Matsuura, K. Okude, H. Ichida, Y. Sasaki, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, C8.
- [242] O. Desponds, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 507, 257.
- [243] R. Cosmo, T. W. Hambley, S. Sternhell, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3119.
- [244] S. Grimme, J. Harren, A. Sobanski, F. Vögtle, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1491.
- [245] S. Grimme, I. Pischel, M. Nieger, F. Vögtle, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 2771.
- [246] K. Takegoshi, F. Imashiro, T. Terao, A. Saika, *J. Chem. Phys.* **1984**, 80, 1089.

- [247] B. L. Shaw, S. D. Perera, E. A. Staley, *Chem. Commun.* **1998**, 1361.
- [248] H. A. Herner, J. E. Trosko, S. J. Masten, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 3576.
- [249] G. M. Badger, J. E. Campbell, J. W. Cook, R. A. Raphael, A. I. Scott, *Journal Of The Chemical Society* **1950**, 2326.
- [250] T. J. Katz, W. Slusarek, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4259.
- [251] P. e. a. Madsen, *J. Med. Chem* **2002**, *45*, 5755.
- [252] N. M. Yoon, C. S. Pak, H. C. Brown, S. Krishnamurthy, T. P. Stocky, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 2786.
- [253] J. Zaminer, *Dissertation; Universität zu Köln* **2006**.
- [254] H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2582.
- [255] J.-C. Feng, B. Liu, L. Dai, X.-L. Yang, S.-J. Tu, *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 1875.
- [256] C. Bilger, R. Royer, P. Demerseman, *Synthesis* **1988**, 902.
- [257] *Gaussian 03, Revision C.02, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.*
- [258] S. S. Chaudhari, K. G. Akamanchi, *Synlett* **1999**, *11*, 1763.
- [259] L. F. Tietze, T. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Thieme Verlag **1991**, S. 137.
- [260] H. Medenwald, *Chem. Ber./Recueil* **1953**, *86*, 287.
- [261] W. Weissflog, G. Naumann, B. Kosata, M. W. Schröder, A. Eremin, S. Diele, Z. Vakhovskaya, H. Kresse, R. Friedemann, S. A. R. Krishnan, G. Pelzl, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 4328.
- [262] D. Parker, Editor, *Macrocyclic Synthesis: A Practical Approach*, **1996**.
- [263] G. I. Koldobskii, V. A. Ostrovskii, B. V. Gidasov, *Russ.Chem. Rev.* **1978**, *47*, 1084.
- [264] E. A. Vogler, J. M. Hayes, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3682.
- [265] R. G. Wallace, J. M. Barker, M. L. Wood, *Synthesis* **1990**, 1143.
- [266] P. Tang, *Organic Syntheses, Vol. 81, p.262 (2005)*. **2005**, *81*, p. 262.
- [267] J.-L. Giner, R. R. Rando, *Biochemistry* **1994**, *33*, 15116.
- [268] E. C. Franklin, *Chem. Rev.* **1934**, *14*, 219.
- [269] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.
- [270] C. H. Hasall, *Organic Reactions (New York)* **1957**, *9*, 73.
- [271] F. Anvia, K. Bowden, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 2* **1990**, 2093.
- [272] S. Saeki, T. Oka, T. Hayakawa, K. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.* **1989**, *37*, 2207.
- [273] S. J. Holt, P. W. Sadler, *Proc. R. Soc. Lond. Ser. B-Biol. Sci.* **1958**, *148*, 481.
- [274] V. K. Shalaev, L. A. Knyazeva, V. R. Skvarchenko, *Zhur.Org.Khim.* **1972**, *8*, 1067.
- [275] V. Lisowski, M. Robba, S. Rault, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 4193.
- [276] V. Lisowski, S. Leonce, L. Kraus-Berthier, J. Sopkova-de Oliveira Santos, A. Pierre, G. Atassi, D.-H. Caignard, P. Renard, S. Rault, *J. Med. Chem* **2004**, *47*, 1448.
- [277] S. Malhotra, S. K. Koul, S. Singh, G. B. Singh, K. L. Dhar, *Ind. J. Chem., Sect. B* **1989**, *28*, 100.
- [278] F. Gohier, J. Mortier, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2030.
- [279] J. Rebek, R. V. Wattley, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4853.
- [280] T. Fujii, S. Suzuki, S. Komatsu, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *57*, 175.
- [281] T. Fujii, S. Komatsu, S. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2516.
- [282] N. I. Nijegorodov, W. S. Downey, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5639.
- [283] C. Bolm, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5101.
- [284] J. M. Insole, *J. Chem. Res.* **1988**, 0701.
- [285] P. Newman, P. Rutkin, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 465.

- [286] W. Wenner, *J. Org. Chem.* **1952**, *17*, 523.
- [287] Y. Yoshino, Y. Hayashi, T. Iwahama, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6810.
- [288] D. Dembkowski, *Dissertation; Universität zu Köln* **2006**.
- [289] *Organikum - Organisch-chemisches Grundpraktikum (20. Aufl.); Wiley-VCH, Weinheim* **1996**, S. 434.
- [290] D. J. Cram, H. E. Katz, I. B. Dicker, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4987.
- [291] D. Bonifazi, G. Accorsi, N. Armaroli, F. Song, A. Palkar, L. Echegoyen, M. Scholl, B. Jaun, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1839.
- [292] J. M. Brown, S. Woodward, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6803.
- [293] L. Qiu, J. Qi, C.-C. Pai, S. Chan, Z. Zhou, M. C. K. Choi, A. S. C. Chan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 4599.
- [294] W. Tang, Y. Chi, X. Zhang, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1695.
- [295] J. M. Saa, J. Morey, A. Costa, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5125.
- [296] M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 3761.
- [297] M. Node, H. Hori, E. Fujita, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1976**, 2237.
- [298] J. M. Saa, A. Llobera, A. Garcia-Raso, A. Costa, P. M. Deya, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 4263.
- [299] F. B. Mallory, C. W. Mallory, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6041.
- [300] L. B. Liu, B. W. Yang, T. J. Katz, M. K. Poindexter, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3769.
- [301] M. Berthod, G. Mignani, G. Woodward, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1801.
- [302] B. L. Feringa, M. Pineschi, L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. De Vries, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2733; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2620.
- [303] L. A. Arnold, R. Imbos, A. Mandoli, A. H. M. De Vries, R. Naasz, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2865.
- [304] C. Mateo, C. Perez-Melero, R. Pelaez, M. Medarde, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 7055.
- [305] C. Mateo, C. Perez-Melero, R. Pelaez, M. Medarde, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 6544.
- [306] A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, *Chem. Rev.*, *97*, 1515.
- [307] L. Fabbrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, S. D., A. Taglietti, *Analyst* **1996**, *121*, 1763.
- [308] A. Momotake, M. Uda, T. Arai, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **2003**, *158*, 7.
- [309] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [310] M. S. Newman, H. M. Chung, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 1036.
- [311] F. B. Mallory, M. J. Rudolph, S. M. Oh, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4619.
- [312] D. Raschczok, *Diplomarbeit, Universität zu Köln* **2002**.
- [313] L. Horner, K. Dolling, W. Durckheimer, K. H. Weber, *Chem. Ber./Recueil* **1964**, *97*, 312.
- [314] L. Horner, K. Dolling, E. Geyer, *Mon. Chem.* **1967**, *98*, 852.
- [315] S. El Sheikh, H. G. Schmalz, *Curr. Opin. Drug Discov. Dev.* **2004**, *7*, 882.
- [316] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3818; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3690.
- [317] G. Altenhoff, R. Goddard, C. W. Lehmann, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15195.
- [318] F. Glorius, *Persönliche Kommunikation*.
- [319] <http://www.uniterra.de/rutherford/>.
- [320] U. Dürr, *Dissertation, Universität Erlangen* **1997**; [http://www2.chemie.uni-erlangen.de/services/dissonline/data/dissertation/Uwe\\_Duerr/html](http://www2.chemie.uni-erlangen.de/services/dissonline/data/dissertation/Uwe_Duerr/html).
- [321] L. Shi, M. Wang, C.-A. Fan, F.-M. Zhang, Y.-Q. Tu, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3515.
- [322] B. Basu, P. Das, A. K. Nanda, S. Das, S. Sarker, *Synlett* **2005**, 1275.
- [323] M. Chhibber, *Synlett* **2004**, 197.
- [324] D. J. Cram, A. C. Day, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1227.
- [325] A. Singh, R. Kumar, V. S. Parmar, W. Errington, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1997**, *53*, 1966.
- [326] F. Borges, F. Roleira, N. Milhazes, L. Santana, E. Uriarte, *Current Medicinal Chemistry* **2005**, *12*, 887.
- [327] W. Metlesic, R. Tavares, Sternbac.Lh, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3356.
- [328] J. Tröger, *J. Prakt. Chem.* **1877**, *36*, 225.
- [329] F. C. Cooper, M. W. Partridge, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 991.

- [330] V. Prelog, P. Wieland, *Helv. Chim. Acta* **1944**, *27*, 1127.
- [331] M. J. Crossley, T. W. Hambley, L. G. Mackay, T. A. C., R. Walton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *10*, 1077.
- [332] Y. Goldberg, H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 369.
- [333] D. Mandal, A.-Q. Wu, G.-C. Guo, D. Ray, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8826.
- [334] W. Zhang, J. L. Loebach, S. R. Wilson, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2801.
- [335] A. Berkessel, D. Menche, C. A. Sklorz, M. Schroder, I. Paterson, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1032.
- [336] A. Berkessel, M. Schroder, C. A. Sklorz, S. Tabanella, N. Vogl, J. Lex, J. M. Neudorfl, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 3050.
- [337] I. G. Stara, I. Stary, A. Kollarovic, F. Teply, D. Saman, P. Fiedler, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11209.
- [338] J. Ruiz, N. Sotomayor, E. Lete, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 1115.
- [339] F. E. Ziegler, J. A. Schwartz, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 985.
- [340] D. V. Carter, P. T. Charlton, A. H. Fenton, J. R. Housley, B. Lessel, *J. Pharm. Pharmacol.* **1958**, *10*, T149.
- [341] K. Hiroya, R. Jouka, M. Kameda, A. Yasuhara, T. Sakamoto, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9697.
- [342] M. Pisova, M. Soucek, *Collect. Czech. Chem. Comm.* **1982**, *47*, 838.
- [343] M. F. Garbaskas, I. A. Evans, J. J. Talley, *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **1985**, *41*, 140.
- [344] M. Tajbakhsh, R. Hosseinzadeh, Z. Lasemi, *Synlett* **2004**, 635.
- [345] R. Appel, *Angew. Chem.-Int. Edit. Engl.* **1975**, *14*, 801.
- [346] Y. Chiang, A. J. Kresge, Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8089.
- [347] B. A. Bakke, M. C. McIntosh, K. D. Turnbull, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4338.
- [348] S. Loukiala, J. Ratilainen, J. Valkonen, K. Rissanen, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 1162.
- [349] A. Arnoldi, A. Bassoli, L. Merlini, E. Ragg, *J. Chem. Soc.-Perkin Trans. 1* **1993**, 1359.
- [350] A. Kawada, K. Yasuda, H. Abe, T. Harayama, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, *50*, 380.
- [351] P. Wan, D. Hennig, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.* **1987**, 939.
- [352] W. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923.
- [353] S. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.
- [354] D. Hellwinkel, *Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie; Springer-Verlag: Berlin* **1998**, *4. Auflage*.
- [355] E. C. Kleiderer, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 4219.
- [356] M. Siegel, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 473.
- [357] F. A. McGinn, A. K. Lazarus, M. Siegel, J. E. Ricci, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 476.
- [358] R. Jaunin, A. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **1960**, *43*, 1864.
- [359] R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6755.
- [360] W. Q. Beard, C. R. Hauser, D. N. Vaneenam, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 2310.
- [361] H. K. Neudeck, *Mon. Chem.* **1996**, *127*, 185.
- [362] G. Baddeley, N. H. P. Smith, M. A. Vickars, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2455.
- [363] J. B. Bogardus, T. Higuchi, *J. Pharm. Sci.* **1982**, *71*, 729.



## 8. Anhang

### 8.1. Abkürzungen

Abb.	Abbildung
abs.	absolut(iert)
Ac <sub>2</sub> O	Acetanhydrid
AFS	Atomic Force Spectroscopy
AIBN	Azoisobutyronitril.
Alox	Aluminiumoxid
arom.	aromatisch(e)
ATR	Attenuated Total Reflection
Ausb.	Ausbeute
Bed.	(Reaktions)-Bedingungen
benzyl.	in benzyllischer Position
ber.	Berechnet
BP	Benzoylperoxid
Bu	Butyl
BuLi	Butyllithium
CPL	circular polarisiertes Licht
Cx	Cyclohexan
DC	Dünnschichtchromatographie
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DMAP	<i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DME	Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
$\epsilon$	molarer Absorptionskoeffizient (auch: Extinktionskoeffizient)
EA	Elementaranalyse
ee	Enantiomerenüberschuss (engl.: enantiomeric excess); ee = % R - % S
EI	Elektronenstoßionisation
eq	Äquivalent(e) ( <i>engl.</i> : equivalent(s))
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Essigsäureethylester
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC/MS	gekoppelte Gaschromatographie und Massenspektrometrie
gef.	gefunden

---

ges.	gesättigt(e)
h	Stunde ( <i>engl.</i> : hour)
Hex	Hexan
HOAc	Essigsäure
HOSA	Hydroxylamin- <i>O</i> -sulfonsäure
HP	Hauptprodukt
HR-MS	hochauflösende Massenspektrometrie ( <i>engl.</i> : high resolution...)
Kap.	Kapitel
kat.	katalytische Menge
konz.	konzentriert(e)
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
Lsg.	Lösung
M	molare
[M]	Metall(komplex)
Me	Methyl
Mel	Methyliodid
MeOH	Methanol
Me <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dimethylsulfat
min	Minute ( <i>engl.</i> : minute)
MTBE	Methyl- <i>tert</i> -butylether
NaOMe	Natriummethanolat
NP	Nebenprodukt
NS	Niederschlag
OMe	Methoxy
org.	organisch
PCC	Pyridiniumchlorochromat
PG	Schutzgruppe ( <i>engl.</i> : protecting group)
PFK	Perfluorkerosin
ppm	parts per million
Reakt.	Reaktion
Red.	Reduktion
R <sub>f</sub>	ratio of fronts
RT	Raumtemperatur
Rückfl.	im Rückfluss erhitzt
Tab.	Tabelle
Temp.	Temperatur
<i>tert</i> , <i>t</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin

---

TMP	2,2,6,6- <i>N,N,N,N</i> -Tetramethylpiperidin
<i>sec, s</i>	sekundär
$\tau_R$	Retentionszeit
Umkrist.	Umkristallisation
UV	Ultraviolett
VAZO	1,1'-Azobis-(cyclohexanecarbonitril)

## 8.2. Fluoreszenzspektren

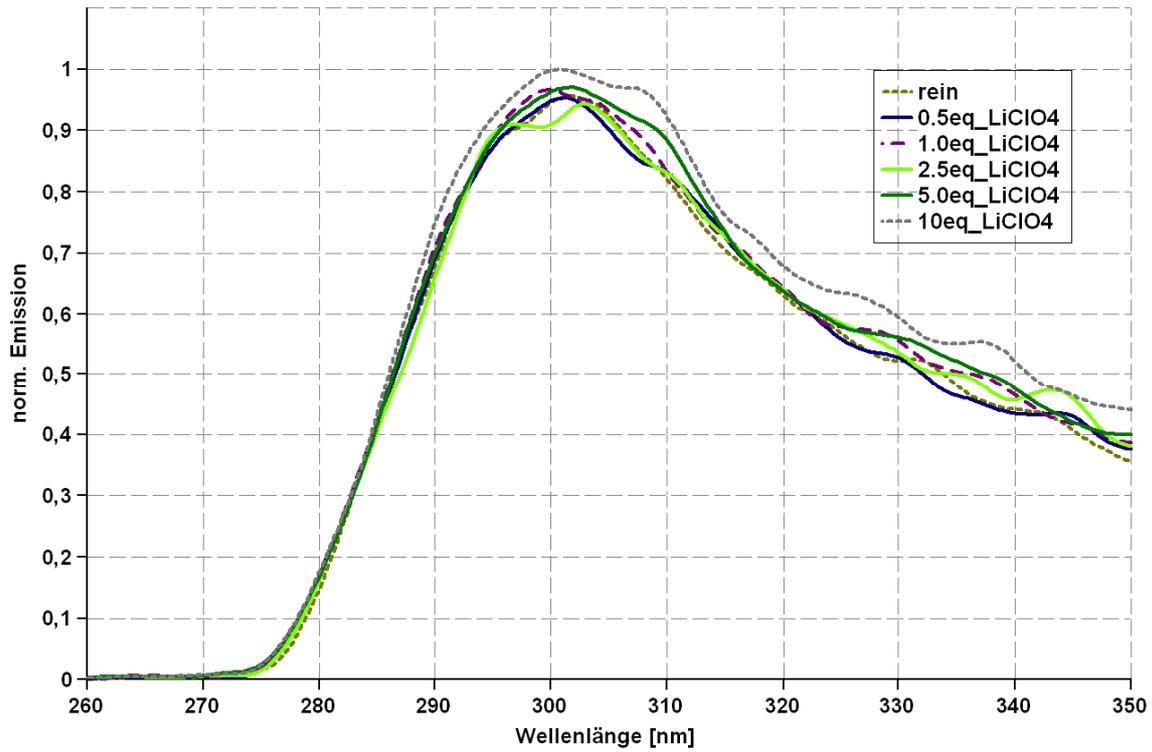


Abbildung A1. Titration von 71 in Acetonitril mit  $\text{Li}(\text{ClO}_4)$  führt zu einer Verdopplung der Emission.

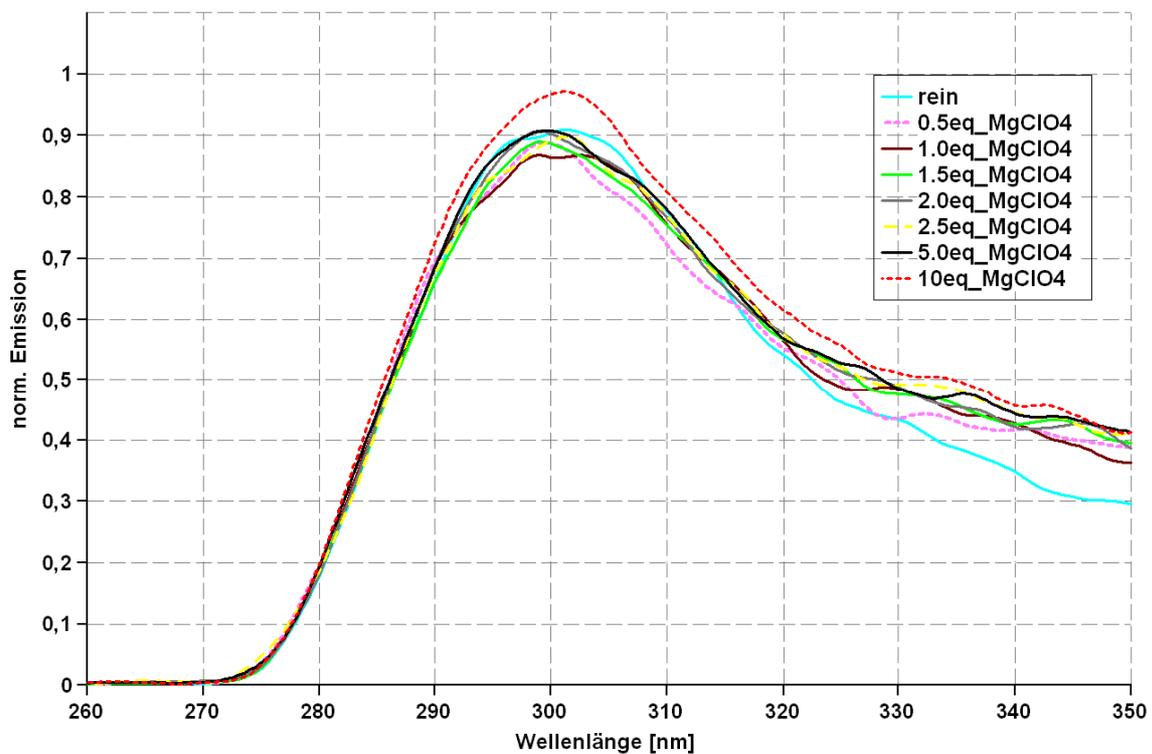
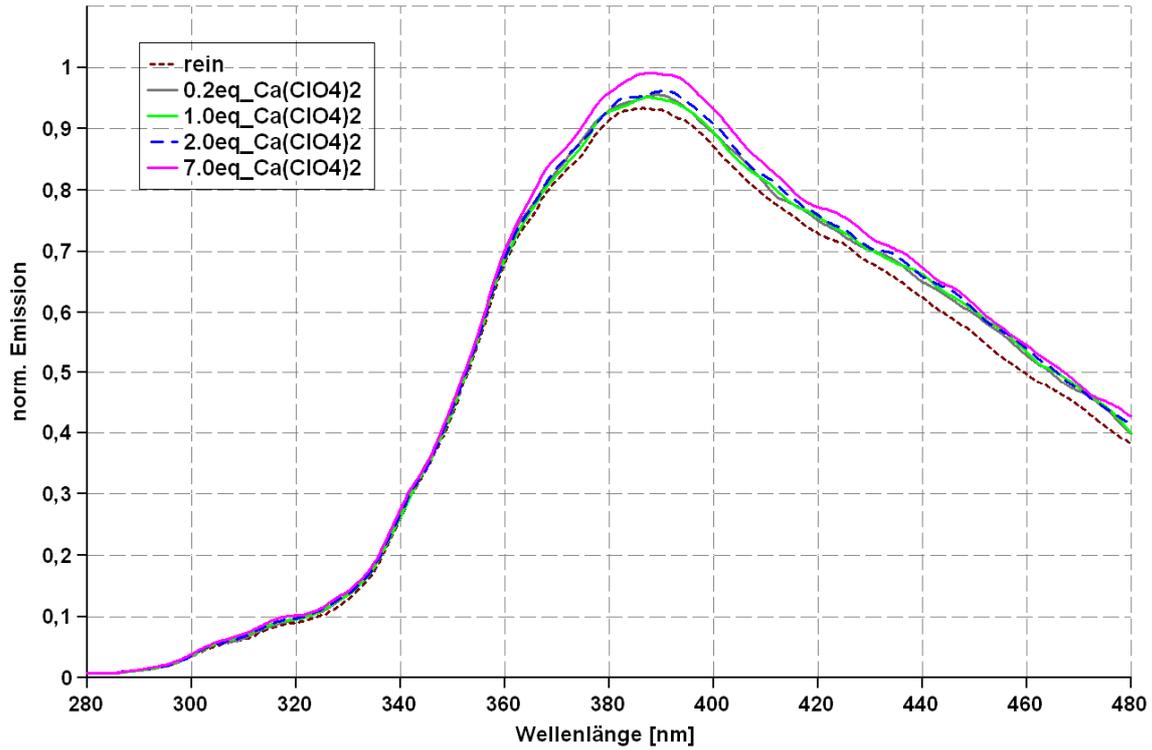
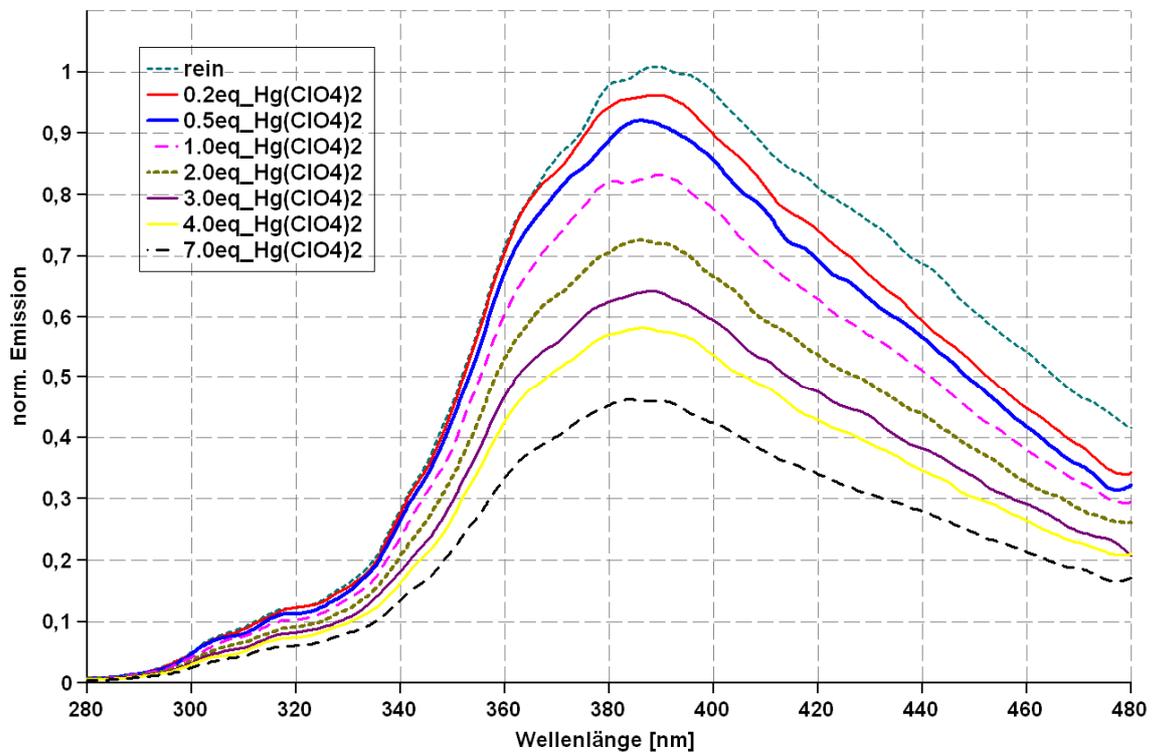


Abbildung A2. Titration von 71 in Acetonitril mit  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  führt zu einer Verdopplung der Emission.



**Abbildung A3.** Titration von 2,2'-Dichlorbiphenyl in Acetonitril mit  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$  führt zu einer Verdopplung der Emission.



**Abbildung A4.** Titration von 2,2'-Dichlorbiphenyl in Acetonitril mit  $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$  führt zu einer Verdopplung der Emission.

## 8.3. Röntgenstrukturdaten

## A1 Röntgenstrukturdaten für 18

**Table A1\_1.** Crystal data and structure refinement for **18**.

Identification code	pbd365	
Empirical formula	C14 H10 O2	
Formula weight	210.22	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P212121	
Unit cell dimensions	a = 4.6422(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.2355(12) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 15.7020(15) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	964.76(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.447 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.096 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	440	
Crystal size	.1 x .1 x .01 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.01 to 27.00°	
Index ranges	-5<=h<=5, -11<=k<=16, -20<=l<=20	
Reflections collected	4723	
Independent reflections	1249 [R(int) = 0.0630]	
Completeness to theta = 27.00°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1249 / 0 / 185	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.006	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0614	
R indices (all data)	R1 = 0.0775, wR2 = 0.0694	
Absolute structure parameter	0(2)	
Largest diff. peak and hole	0.167 and -0.182 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A1\_2.** Atomic coordinates (  $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **18**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	709(4)	2820(1)	803(1)	30(1)
O(2)	-676(4)	3727(1)	-518(1)	30(1)
C(3)	902(5)	4570(2)	1272(2)	23(1)
C(4)	708(6)	6200(2)	2048(2)	28(1)
C(5)	1911(5)	5208(2)	1940(2)	26(1)
C(6)	-4056(6)	4997(2)	-663(2)	28(1)
C(7)	-1147(5)	4984(2)	642(2)	24(1)
C(8)	3992(5)	4879(2)	2526(2)	27(1)
C(9)	-2346(5)	5966(2)	814(2)	24(1)
C(10)	-4444(5)	6395(2)	278(2)	28(1)
C(11)	1939(5)	3560(2)	1322(2)	25(1)
C(12)	5101(5)	3920(2)	2486(2)	29(1)
C(13)	-1974(5)	4565(2)	-158(2)	24(1)
C(14)	-5344(6)	5912(2)	-442(2)	31(1)
C(15)	-1380(5)	6538(2)	1531(2)	28(1)
C(16)	4016(5)	3253(2)	1888(2)	28(1)

**Table A1\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **18**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	35(1)	27(1)	28(1)	-4(1)	-3(1)	1(1)
O(2)	35(1)	28(1)	26(1)	-5(1)	-1(1)	1(1)
C(3)	21(1)	28(1)	21(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
C(4)	31(1)	30(2)	22(2)	-6(1)	5(1)	-6(1)
C(5)	25(1)	30(2)	22(2)	1(1)	5(1)	-4(1)
C(6)	31(2)	33(2)	20(2)	1(1)	0(1)	-4(1)
C(7)	23(1)	26(1)	22(2)	3(1)	2(1)	-2(1)
C(8)	28(1)	33(2)	19(1)	-2(1)	2(1)	-6(1)
C(9)	25(1)	23(1)	24(2)	4(1)	5(1)	-1(1)
C(10)	31(1)	26(2)	28(2)	6(1)	4(1)	1(1)
C(11)	26(1)	27(1)	21(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(12)	26(1)	39(2)	21(1)	5(2)	-1(1)	-1(1)
C(13)	26(2)	23(1)	24(2)	2(1)	3(1)	-1(1)
C(14)	26(2)	38(2)	28(2)	9(1)	-3(1)	0(1)
C(15)	33(2)	25(2)	27(2)	-2(1)	5(1)	-3(1)
C(16)	29(1)	28(2)	28(2)	1(1)	1(1)	3(1)

**Table A1\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **18**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4580(40)	5360(15)	2961(14)	19(6)
H(2)	-5240(40)	7073(17)	435(13)	26(7)
H(3)	4700(40)	2538(14)	1878(14)	18(6)
H(4)	1420(40)	6586(15)	2527(14)	21(6)
H(5)	-6790(40)	6179(16)	-789(14)	21(6)
H(6)	-2360(50)	7214(16)	1607(14)	32(7)
H(7)	-4530(50)	4662(18)	-1218(16)	38(7)
H(8)	6610(50)	3724(16)	2903(15)	40(8)
H(9)	180(70)	3320(20)	-30(20)	89(12)
H(11)	2030(80)	2180(30)	770(20)	104(13)

**Table A2.1.** Crystal data and structure refinement for **49**.

Identification code	pbd116	
Empirical formula	C16 H14 O2	
Formula weight	238.27	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Rhombohedral	
Space group	R3c	
Unit cell dimensions	a = 22.6221(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 22.6221(4) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 12.2332(2) Å	$\gamma = 120^\circ$
Volume	5421.71(16) Å <sup>3</sup>	
Z	18	
Density (calculated)	1.314 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.086 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2268	
Crystal size	.1 x .1 x .1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.80 to 29.99°	
Index ranges	-31<=h<=31, -31<=k<=31, -16<=l<=16	
Reflections collected	18235	
Independent reflections	3482 [R(int) = 0.0599]	
Completeness to theta = 29.99°	99.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3482 / 1 / 219	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.952	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0358, wR2 = 0.0734	
R indices (all data)	R1 = 0.0495, wR2 = 0.0780	
Absolute structure parameter	0.4(8)	
Largest diff. peak and hole	0.219 and -0.217 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A2.2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **49**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	5710(1)	9797(1)	672(1)	19(1)
O(2)	4303(1)	10589(1)	3704(1)	20(1)
C(3)	4753(1)	10559(1)	2910(1)	18(1)
C(4)	4838(1)	10124(1)	514(1)	15(1)
C(5)	4788(1)	10723(1)	401(1)	16(1)
C(6)	5077(1)	11297(1)	1164(1)	16(1)
C(7)	5139(1)	11230(1)	2307(1)	17(1)
C(8)	4461(1)	10780(1)	-560(1)	18(1)
C(9)	5361(1)	10085(1)	1237(1)	17(1)
C(10)	4584(1)	11444(1)	-886(1)	24(1)
C(11)	4450(1)	9565(1)	-162(1)	18(1)
C(12)	4034(1)	9593(1)	-983(1)	22(1)
C(13)	4994(1)	12002(1)	-303(1)	26(1)
C(14)	5240(1)	11952(1)	757(1)	20(1)
C(15)	5581(1)	12531(1)	1432(1)	26(1)
C(16)	4066(1)	10203(1)	-1207(1)	21(1)
C(17)	5474(1)	11816(1)	2946(1)	23(1)
C(18)	5716(1)	12463(1)	2503(1)	26(1)

**Table A2\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **49**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	22(1)	22(1)	18(1)	2(1)	3(1)	15(1)
O(2)	23(1)	28(1)	14(1)	1(1)	3(1)	17(1)
C(3)	20(1)	22(1)	16(1)	0(1)	1(1)	14(1)
C(4)	15(1)	19(1)	11(1)	2(1)	3(1)	9(1)
C(5)	13(1)	20(1)	14(1)	3(1)	4(1)	9(1)
C(6)	12(1)	18(1)	20(1)	0(1)	2(1)	8(1)
C(7)	12(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	10(1)
C(8)	16(1)	29(1)	15(1)	3(1)	3(1)	14(1)
C(9)	20(1)	22(1)	15(1)	-1(1)	-1(1)	14(1)
C(10)	28(1)	36(1)	19(1)	9(1)	5(1)	23(1)
C(11)	18(1)	19(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	8(1)
C(12)	16(1)	30(1)	15(1)	-5(1)	0(1)	9(1)
C(13)	28(1)	26(1)	30(1)	13(1)	11(1)	18(1)
C(14)	17(1)	19(1)	27(1)	5(1)	8(1)	10(1)
C(15)	19(1)	17(1)	40(1)	2(1)	10(1)	8(1)
C(16)	17(1)	35(1)	15(1)	0(1)	0(1)	14(1)
C(17)	19(1)	26(1)	24(1)	-6(1)	0(1)	12(1)
C(18)	18(1)	21(1)	35(1)	-9(1)	3(1)	7(1)

**Table A2\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **49**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5955(8)	12853(8)	3010(13)	22(4)
H(2)	5120(9)	12483(10)	-555(14)	37(5)
H(3)	5689(8)	10548(9)	1522(12)	22(4)
H(4)	5126(8)	9747(8)	1864(13)	21(4)
H(5)	3760(9)	9192(9)	-1415(14)	26(4)
H(6)	5515(8)	11754(8)	3759(14)	24(4)
H(7)	4391(9)	11474(9)	-1564(14)	31(4)
H(8)	5696(9)	12973(9)	1127(13)	30(4)
H(9)	4500(7)	10177(7)	2390(11)	10(3)
H(10)	4504(8)	9170(8)	-74(10)	18(4)
H(11)	5050(8)	10443(8)	3321(12)	19(4)
H(12)	4013(10)	10670(10)	3322(16)	44(6)
H(13)	5866(10)	10008(9)	108(16)	29(5)
H(14)	3809(9)	10265(8)	-1840(14)	28(4)

**Table A3\_1.** Crystal data and structure refinement for **51**.

Identification code	z1	
Empirical formula	C16 H12 Br2	
Formula weight	364.08	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 8.7450(3) Å	$\alpha = 90.000(2)^\circ$
	b = 16.7000(6) Å	$\beta = 92.860(2)^\circ$
	c = 8.9340(3) Å	$\gamma = 90.000(2)^\circ$
Volume	1303.11(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.856 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.198 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	712	
Crystal size	.2 x .1 x .1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.33 to 27.00°	
Index ranges	-7<=h<=11, -16<=k<=21, -11<=l<=11	
Reflections collected	7134	
Independent reflections	2846 [R(int) = 0.0325]	
Completeness to theta = 27.00°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2846 / 0 / 211	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.992	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0294, wR2 = 0.0728	
R indices (all data)	R1 = 0.0429, wR2 = 0.0780	
Largest diff. peak and hole	0.656 and -0.642 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A3\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **51**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	112(1)	863(1)	3226(1)	24(1)
Br(2)	-5483(1)	3135(1)	5979(1)	24(1)
C(1)	-1124(4)	1099(2)	8360(3)	17(1)
C(2)	-4439(3)	1531(2)	5605(3)	17(1)
C(3)	-5544(4)	204(2)	7142(3)	19(1)
C(5)	-4107(4)	2351(2)	5039(3)	19(1)
C(6)	-1826(3)	1313(2)	6938(3)	16(1)
C(9)	-1270(4)	1626(2)	4209(3)	18(1)
C(10)	1183(4)	1807(2)	7775(3)	20(1)
C(12)	-3431(3)	1116(2)	6658(3)	15(1)
C(14)	365(3)	1374(2)	8766(3)	18(1)
C(15)	-3242(4)	225(2)	8847(3)	18(1)
C(16)	-4068(3)	501(2)	7522(3)	17(1)
C(17)	-5872(4)	1203(2)	5249(3)	18(1)
C(18)	-6414(4)	532(2)	5968(3)	21(1)
C(19)	-1895(4)	557(2)	9306(3)	17(1)
C(20)	590(4)	1925(2)	6316(3)	18(1)
C(21)	-861(3)	1653(2)	5865(3)	16(1)

**Table A3\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **51**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Br(1)	25(1)	30(1)	18(1)	-5(1)	0(1)	5(1)
Br(2)	26(1)	17(1)	29(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
C(1)	19(2)	15(2)	16(1)	-7(1)	-1(1)	2(1)
C(2)	16(2)	19(2)	15(1)	-2(1)	2(1)	2(1)
C(3)	24(2)	14(2)	20(1)	-1(1)	8(1)	-4(1)
C(5)	17(2)	18(2)	20(1)	0(1)	0(1)	1(1)
C(6)	20(2)	10(1)	16(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
C(9)	18(2)	20(2)	15(1)	1(1)	4(1)	1(1)
C(10)	15(2)	21(2)	22(2)	-5(1)	-5(1)	1(1)
C(12)	18(2)	13(1)	13(1)	-4(1)	3(1)	3(1)
C(14)	22(2)	18(2)	14(1)	-2(1)	-2(1)	4(1)
C(15)	21(2)	17(2)	16(1)	2(1)	6(1)	3(1)
C(16)	19(2)	15(2)	17(1)	-2(1)	3(1)	3(1)
C(17)	17(2)	19(2)	18(1)	-1(1)	-3(1)	6(1)
C(18)	17(2)	18(2)	27(2)	-7(1)	3(1)	-3(1)
C(19)	24(2)	14(2)	13(1)	2(1)	1(1)	4(1)
C(20)	17(2)	18(2)	19(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(21)	18(2)	15(1)	16(1)	-2(1)	1(1)	3(1)

**Table A3\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **51**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-1100(30)	2086(18)	3700(30)	13(7)
H(2)	820(30)	1252(18)	9690(40)	16(8)
H(3)	-3050(30)	2585(16)	5270(30)	5(7)
H(4)	-1390(30)	410(17)	10230(30)	11(7)
H(5)	-2300(40)	1385(19)	3960(30)	24(9)
H(6)	2190(40)	1970(18)	8000(30)	16(8)
H(7)	-6450(30)	1444(16)	4610(30)	5(7)
H(8)	-5920(30)	-175(18)	7610(30)	12(8)
H(9)	1190(40)	2120(20)	5560(40)	26(9)
H(10)	-3640(30)	-140(18)	9370(30)	13(8)
H(12)	-7410(40)	330(20)	5690(40)	31(9)
H(14)	-4210(40)	2500(20)	3950(40)	39(10)

**Table A4\_1.** Crystal data and structure refinement for **52**.

Identification code	pbd162	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	
Formula weight	248.22	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbcn	
Unit cell dimensions	a = 3.7682(6) Å	α = 90°
	b = 17.152(3) Å	β = 90°
	c = 16.371(3) Å	γ = 90°
Volume	1058.1(3) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.558 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.108 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	512	
Crystal size	.1 x .05 x .05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.37 to 27.00°.	
Index ranges	-4<=h<=4, -21<=k<=21, -20<=l<=20	
Reflections collected	6871	
Independent reflections	1121 [R(int) = 0.1285]	
Completeness to theta = 27.00°	96.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1121 / 0 / 103	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.954	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0877	
R indices (all data)	R1 = 0.1095, wR2 = 0.1073	
Largest diff. peak and hole	0.187 and -0.250 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A4\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **52**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	6759(4)	-538(1)	1237(1)	37(1)
C(7)	3342(6)	2064(1)	1727(1)	27(1)
C(8)	4308(5)	1335(1)	2086(1)	24(1)
C(9)	1784(6)	2094(1)	946(1)	31(1)
O(18)	5000	-451(1)	2500	46(1)
C(19)	1407(6)	1439(1)	476(2)	32(1)
C(21)	4018(5)	669(1)	1563(1)	25(1)
C(26)	4132(6)	2782(1)	2142(1)	32(1)
C(31)	5440(6)	-118(1)	1744(1)	30(1)
C(35)	2667(6)	731(1)	777(1)	30(1)

**Table A4\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **52**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	48(1)	29(1)	35(1)	-3(1)	4(1)	5(1)
C(7)	27(1)	24(1)	30(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(8)	24(1)	24(1)	25(1)	1(1)	3(1)	0(1)
C(9)	31(1)	30(1)	34(1)	11(1)	5(1)	4(1)
O(18)	94(2)	22(1)	22(1)	0	3(1)	0
C(19)	30(1)	43(2)	24(1)	6(1)	1(1)	4(1)
C(21)	26(1)	25(1)	24(1)	0(1)	2(1)	-1(1)
C(26)	32(1)	23(1)	39(1)	4(1)	8(1)	3(1)
C(31)	35(1)	29(1)	26(1)	-1(1)	-2(1)	-5(1)
C(35)	30(1)	33(1)	26(1)	-3(1)	2(1)	-1(1)

**Table A4\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **52**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	2580(50)	272(13)	442(12)	31(6)
H(2)	1030(50)	2603(14)	722(12)	37(6)
H(3)	3430(50)	3243(12)	1848(11)	28(6)
H(4)	580(60)	1450(11)	-104(14)	37(6)

## A5 Röntgenstrukturdaten für 50

**Table A5\_1.** Crystal data and structure refinement for **50**.

Identification code	pbd206	
Empirical formula	C16 H12 O	
Formula weight	220.26	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.617(2) Å	$\alpha = 84.216(9)^\circ$
	b = 11.6389(9) Å	$\beta = 74.787(4)^\circ$
	c = 16.497(3) Å	$\gamma = 89.215(8)^\circ$
Volume	2141.3(5) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.366 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.084 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	928	
Crystal size	.2 x .2 x .03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.29 to 25.00°	
Index ranges	-11<=h<=13, -10<=k<=13, -19<=l<=15	
Reflections collected	9149	
Independent reflections	7140 [R(int) = 0.0740]	
Completeness to theta = 25.00°	94.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7140 / 0 / 614	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.073	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1493, wR2 = 0.3262	
R indices (all data)	R1 = 0.3096, wR2 = 0.4045	
Extinction coefficient	0.008(2)	
Largest diff. peak and hole	0.453 and -0.408 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A5\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters(Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **50**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	907(6)	2697(5)	3857(4)	31(2)
C(8)	-184(9)	3170(7)	5233(6)	23(2)
C(10B)	3885(9)	5547(9)	4046(7)	35(3)
C(11E)	1315(9)	4232(8)	6782(7)	33(3)
C(12D)	-521(9)	3125(8)	6982(7)	33(3)
C(13E)	-183(8)	3182(8)	4317(6)	27(2)
C(22)	1817(9)	4229(8)	4983(7)	28(3)
C(27)	-1193(9)	2668(8)	5806(7)	31(3)

C(28)	-1359(9)	2613(8)	6686(7)	31(3)
C(48)	2254(10)	4221(8)	4079(6)	30(3)
C(50)	2535(9)	4881(8)	5371(7)	30(3)
C(53)	513(9)	3653(8)	6427(6)	23(2)
C(59)	3249(9)	4886(8)	3663(7)	33(3)
C(78)	1772(9)	3553(9)	3493(7)	37(3)
C(86)	714(8)	3658(7)	5530(6)	22(2)
C(92)	2272(9)	4831(8)	6282(7)	29(3)
C(97)	3540(10)	5503(8)	4913(7)	37(3)
C(1X)	630(9)	2024(8)	1452(6)	25(2)
C(10E)	-788(10)	3605(9)	1515(7)	40(3)
C(11B)	1390(11)	-324(8)	1386(7)	39(3)
C(11C)	1421(11)	1442(10)	1945(8)	50(3)
C(12B)	-678(9)	3605(8)	657(7)	35(3)
C(12E)	1629(9)	-58(8)	442(7)	30(3)
C(13A)	1380(9)	1140(7)	-791(6)	24(2)
C(13B)	-110(9)	2840(8)	1887(7)	35(3)
O(17)	2011(7)	444(6)	1742(5)	50(2)
C(26)	21(9)	2783(8)	199(7)	28(3)
C(45)	857(9)	2080(8)	-1171(7)	28(3)
C(46)	2209(9)	-863(9)	-74(7)	31(3)
C(47)	637(8)	1920(8)	590(6)	25(2)
C(64)	1986(9)	288(8)	-1285(6)	30(3)
C(87)	2378(10)	-682(9)	-943(7)	35(3)
C(89)	1236(8)	1006(8)	103(6)	25(2)
C(90)	180(9)	2842(8)	-705(7)	34(3)
C(2X)	7476(10)	-121(8)	6112(7)	33(3)
C(3)	4823(9)	1755(7)	5193(6)	25(2)
C(10)	7661(9)	72(8)	5206(7)	28(3)
C(11I)	4624(10)	1368(9)	6915(7)	39(3)
O(12)	5797(6)	2619(5)	3793(4)	32(2)
C(14)	3726(10)	1890(8)	6656(7)	35(3)
C(16)	5665(9)	989(7)	6348(6)	27(3)
C(36)	5792(9)	1207(7)	5442(6)	22(2)
C(52)	7241(8)	1065(8)	3962(6)	24(2)
C(63)	3836(9)	2080(8)	5793(7)	32(3)
C(65)	4781(9)	1979(8)	4281(6)	29(3)
C(68)	8674(9)	-414(8)	4717(7)	33(3)
C(69)	6546(10)	353(8)	6642(7)	34(3)
C(79)	6884(9)	801(8)	4857(7)	27(2)
C(94)	6694(10)	1889(9)	3399(7)	41(3)
C(98)	8960(9)	-202(9)	3856(7)	36(3)
C(99)	8258(9)	547(8)	3499(7)	34(3)
O(4)	7757(6)	4607(6)	-1173(5)	36(2)
C(4X)	4663(9)	2125(9)	1461(7)	34(3)
C(6)	6046(9)	3239(8)	-800(7)	28(3)
C(10F)	4566(10)	1464(9)	133(7)	41(3)
C(11G)	5026(9)	2876(9)	1902(7)	33(3)

C(13C)	4862(10)	1513(9)	-723(8)	44(3)	C(45)	32(6)	16(6)	36(7)	7(5)	-10(5)	-5(5)
C(15)	5746(8)	3225(8)	112(6)	25(2)	C(46)	26(6)	23(6)	47(8)	-6(5)	-16(5)	6(5)
C(18)	6118(9)	4079(8)	588(7)	29(3)	C(47)	25(6)	22(6)	35(7)	-2(5)	-20(5)	-5(4)
C(21)	6013(9)	4656(9)	2017(7)	34(3)	C(64)	40(7)	26(7)	26(6)	6(5)	-12(5)	-11(5)
C(30)	6605(9)	5657(9)	1687(7)	35(3)	C(87)	49(8)	29(7)	29(7)	-8(5)	-12(6)	2(5)
C(33)	6778(9)	5112(8)	280(7)	31(3)	C(89)	28(6)	19(6)	28(6)	2(4)	-11(5)	-4(4)
C(38)	6976(9)	5872(8)	810(7)	32(3)	C(90)	39(7)	21(6)	49(8)	3(5)	-25(6)	1(5)
C(41)	5623(10)	2393(9)	-1182(7)	38(3)	C(2X)	53(8)	8(6)	47(8)	7(5)	-31(6)	-4(5)
C(55)	5717(8)	3873(8)	1500(7)	28(3)	C(3)	29(6)	10(6)	39(7)	-6(4)	-15(5)	2(4)
C(56)	7375(11)	5499(9)	-654(7)	42(3)	C(10)	22(6)	18(6)	49(8)	1(5)	-20(5)	-2(4)
C(71)	4996(9)	2277(8)	537(7)	33(3)	C(11I)	39(8)	31(7)	44(8)	-10(5)	-4(6)	-10(5)
C(96)	6796(10)	4142(9)	-1410(7)	38(3)	O(12)	38(5)	26(4)	33(4)	8(3)	-18(4)	-4(3)
					C(14)	36(7)	27(6)	41(8)	-8(5)	-6(6)	-1(5)
					C(16)	38(7)	9(5)	38(7)	2(4)	-16(5)	-7(5)
					C(36)	36(6)	1(5)	31(6)	0(4)	-14(5)	-6(4)
					C(52)	18(6)	20(6)	41(7)	0(5)	-20(5)	3(4)
					C(63)	35(7)	19(6)	44(8)	-1(5)	-13(6)	-2(5)
					C(65)	30(6)	28(6)	35(7)	3(5)	-21(5)	-3(5)
					C(68)	22(6)	26(6)	60(9)	-9(5)	-24(6)	8(5)
					C(69)	46(8)	24(6)	34(7)	3(5)	-17(6)	-9(5)
					C(79)	24(6)	14(6)	44(7)	0(5)	-14(5)	2(4)
					C(94)	38(7)	34(7)	53(8)	-1(6)	-13(6)	4(5)
					C(98)	31(7)	35(7)	47(8)	-17(6)	-15(6)	9(5)
					C(99)	37(7)	27(6)	41(7)	-7(5)	-14(6)	1(5)
					O(4)	28(4)	31(5)	50(5)	3(4)	-13(4)	-2(3)
					C(4X)	30(7)	24(7)	48(8)	12(5)	-13(6)	-4(5)
					C(6)	29(6)	17(6)	41(7)	-2(5)	-12(5)	11(5)
					C(10F)	44(8)	28(7)	50(8)	-7(6)	-8(6)	-13(5)
					C(11G)	34(7)	28(7)	41(7)	12(5)	-22(6)	8(5)
					C(13C)	46(8)	42(8)	50(9)	-6(6)	-23(7)	-7(6)
					C(15)	25(6)	19(6)	30(6)	0(4)	-7(5)	7(4)
					C(18)	29(6)	18(6)	43(7)	-3(5)	-16(5)	5(5)
					C(21)	30(7)	28(7)	47(8)	-3(5)	-16(6)	5(5)
					C(30)	32(7)	30(7)	46(8)	0(5)	-16(6)	2(5)
					C(33)	30(6)	23(6)	44(7)	-11(5)	-12(5)	3(5)
					C(38)	36(7)	14(6)	49(8)	-4(5)	-14(6)	5(5)
					C(41)	40(7)	36(7)	42(7)	-8(6)	-13(6)	8(5)
					C(55)	18(6)	20(6)	50(8)	-3(5)	-15(5)	11(4)
					C(56)	64(9)	26(7)	36(7)	-3(5)	-14(6)	-14(6)
					C(71)	34(7)	22(6)	45(8)	0(5)	-15(6)	-5(5)
					C(96)	47(8)	35(7)	34(7)	-4(5)	-14(6)	-3(6)

**Table A5\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **50**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	40(5)	22(4)	32(4)	-4(3)	-12(4)	-3(3)
C(8)	25(6)	6(5)	42(7)	-4(4)	-14(5)	-1(4)
C(10B)	23(6)	34(7)	48(8)	2(5)	-13(5)	-4(5)
C(11E)	32(7)	25(6)	49(8)	-9(5)	-23(6)	1(5)
C(12D)	39(7)	22(6)	34(7)	4(5)	-5(5)	-2(5)
C(13E)	16(6)	28(6)	42(7)	-7(5)	-17(5)	2(4)
C(22)	32(6)	16(6)	47(7)	-7(5)	-25(6)	1(5)
C(27)	43(7)	19(6)	38(7)	6(5)	-27(6)	-8(5)
C(28)	24(6)	19(6)	47(8)	4(5)	-10(5)	-6(4)
C(48)	55(8)	14(6)	23(6)	-2(4)	-14(5)	2(5)
C(50)	39(7)	11(6)	41(7)	0(5)	-15(6)	0(5)
C(53)	26(6)	21(6)	22(6)	1(4)	-7(5)	-1(4)
C(59)	41(7)	26(6)	37(7)	6(5)	-20(6)	-2(5)
C(78)	36(7)	40(7)	46(8)	-19(6)	-22(6)	-2(5)
C(86)	19(6)	15(6)	39(7)	-5(4)	-21(5)	6(4)
C(92)	26(6)	17(6)	45(7)	4(5)	-14(5)	0(5)
C(97)	40(7)	19(6)	56(9)	9(5)	-24(6)	-8(5)
C(1X)	26(6)	15(6)	38(7)	0(5)	-16(5)	-5(4)
C(10E)	35(7)	30(7)	55(9)	-24(6)	-7(6)	-2(5)
C(11B)	57(8)	20(6)	46(8)	-3(5)	-24(6)	-4(5)
C(11C)	59(9)	40(8)	65(9)	-24(6)	-33(7)	19(6)
C(12B)	32(7)	22(7)	58(9)	-7(5)	-22(6)	3(5)
C(12E)	35(7)	19(6)	35(7)	15(5)	-12(5)	-13(5)
C(13A)	34(6)	12(6)	27(6)	-8(4)	-8(5)	-6(4)
C(13B)	35(7)	24(7)	44(7)	0(5)	-8(6)	-10(5)
O(17)	61(6)	39(5)	65(6)	-17(4)	-39(5)	8(4)
C(26)	32(7)	14(6)	44(7)	0(5)	-20(5)	-5(5)

## A5 Röntgenstrukturdaten für 50

**Table A5\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 50.

	x	y	z	U(eq)
H(10B)	4541	6017	3724	42
H(11E)	1173	4194	7378	39
H(12D)	-638	3125	7574	39
H(13A)	-872	2726	4270	32
H(13B)	-257	3984	4075	32
H(27)	-1792	2350	5595	37
H(28)	-2036	2230	7064	37
H(59)	3514	4889	3066	40
H(78A)	1433	4116	3131	45
H(78B)	2455	3186	3118	45
H(92)	2780	5226	6532	35
H(97)	3995	5904	5199	44
H(10E)	-1316	4118	1840	48
H(11A)	523	-273	1648	47
H(11B)	1635	-1125	1514	47
H(11C)	2036	2019	1952	60
H(11D)	929	1288	2534	60
H(12B)	-1080	4169	380	42
H(13C)	-149	2873	2466	42
H(45)	989	2173	-1767	34
H(46)	2496	-1548	166	37
H(64)	2120	406	-1881	36
H(87)	2772	-1245	-1293	42
H(90)	-204	3434	-973	41
H(2X)	8017	-590	6337	40
H(11I)	4558	1248	7504	47
H(14)	3034	2124	7052	42
H(63)	3203	2450	5608	38
H(65A)	4747	1233	4047	35
H(65B)	4051	2411	4252	35
H(68)	9168	-893	4980	40
H(69)	6482	257	7231	41
H(94A)	7344	2378	3018	50
H(94B)	6360	1425	3041	50
H(98)	9625	-562	3513	43
H(99)	8480	720	2903	41
H(4X)	4181	1481	1750	41

H(10F)	4056	861	459	49
H(11G)	4817	2743	2501	40
H(13D)	4554	959	-1000	53
H(21)	5789	4474	2612	40
H(30)	6763	6197	2041	42
H(38)	7384	6578	571	38
H(41)	5862	2415	-1780	46
H(56A)	6805	5981	-886	50
H(56B)	8074	5994	-683	50
H(96A)	7119	3807	-1952	45
H(96B)	6271	4785	-1517	45

**Table A6\_1.** Crystal data and structure refinement for **53**.

Identification code	pbd110	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	232.22	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 7.3034(8) Å	α = 90°
	b = 9.0810(8) Å	β = 109.240(5)°
	c = 16.3580(16) Å	γ = 90°
Volume	1024.30(18) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.506 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.099 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	480	
Crystal size	.1 x .1 x .02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.60 to 25.00°	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	3357	
Independent reflections	1755 [R(int) = 0.1248]	
Completeness to theta = 25.00°	97.2 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1755 / 0 / 195	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.174	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.1243, wR2 = 0.2006	
R indices (all data)	R1 = 0.2280, wR2 = 0.2407	
Largest diff. peak and hole	0.254 and -0.298 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A6\_2.** Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for **53**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	2191(10)	9312(8)	-262(4)	33(2)
C(2)	3036(11)	11872(8)	-401(4)	33(2)
C(4)	2784(10)	10733(8)	130(4)	29(2)
C(5)	1909(10)	9100(8)	-1149(4)	34(2)
C(8)	1289(10)	6748(9)	-172(5)	36(2)
C(9)	3112(10)	10980(7)	1019(4)	29(2)
C(10)	1927(10)	8090(8)	231(4)	32(2)
C(12)	1292(11)	7714(9)	-1531(5)	39(2)
C(16)	3942(11)	13507(9)	860(5)	39(2)
C(18)	2746(11)	11641(10)	-1295(5)	36(2)
C(27)	3703(11)	12370(9)	1369(5)	38(2)
C(31)	2202(11)	10318(9)	-1655(5)	43(2)
C(35)	3624(11)	13261(9)	-11(5)	40(2)
C(36)	996(12)	6570(9)	-1045(5)	41(2)
O(25)	3045(8)	9942(6)	2339(3)	46(2)
C(28)	2306(10)	8243(8)	1165(5)	36(2)
O(29)	2182(9)	7211(6)	1620(3)	55(2)
C(34)	2859(10)	9779(8)	1570(5)	34(2)

**Table A6\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **53**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(1)	26(4)	33(4)	39(4)	6(4)	12(4)	9(4)
C(2)	44(5)	25(4)	32(4)	-1(4)	14(4)	-3(4)
C(4)	32(4)	32(4)	25(4)	0(3)	10(3)	3(4)
C(5)	23(4)	42(5)	35(4)	1(4)	8(3)	4(4)
C(8)	24(5)	38(5)	43(5)	8(4)	8(4)	1(4)
C(9)	24(4)	23(4)	36(4)	4(3)	6(3)	1(3)
C(10)	20(4)	36(5)	38(4)	-3(4)	7(3)	-1(4)
C(12)	40(5)	48(6)	24(4)	-2(4)	3(4)	-4(4)
C(16)	38(5)	31(5)	51(5)	3(4)	17(4)	-11(4)
C(18)	39(5)	43(5)	34(4)	7(4)	23(4)	-1(4)
C(27)	37(5)	41(5)	32(4)	0(4)	8(4)	2(4)
C(31)	50(6)	55(6)	23(4)	5(4)	12(4)	2(5)
C(35)	42(5)	41(5)	35(5)	18(4)	12(4)	5(4)
C(36)	47(6)	34(5)	44(5)	-11(4)	19(4)	6(4)
O(25)	68(4)	43(3)	29(3)	-1(3)	20(3)	0(3)
C(28)	34(5)	35(5)	40(5)	6(4)	11(4)	0(4)
O(29)	93(4)	37(3)	44(3)	9(3)	36(3)	3(3)
C(34)	39(5)	25(4)	43(5)	7(4)	20(4)	7(4)

**Table A6\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **53**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4090(70)	12430(60)	2000(40)	18(16)
H(2)	2100(80)	10190(60)	-2220(40)	16(16)
H(3)	2900(100)	12430(70)	-1600(40)	40(20)
H(4)	1090(90)	7650(80)	-2180(40)	50(20)
H(6)	3700(80)	14000(60)	-360(40)	14(17)
H(7)	890(80)	5700(60)	-1300(30)	13(16)
H(8)	1270(100)	6060(80)	240(40)	40(20)
H(9)	4470(100)	14480(80)	1090(40)	50(20)

**Table A7\_1.** Crystal data and structure refinement for **54a**.

Identification code	pbd254	
Empirical formula	C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	259.35	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P2221	
Unit cell dimensions	a = 5.0353(3) Å	α = 90°
	b = 40.106(4) Å	β = 90°
	c = 14.3281(10) Å	γ = 90°
Volume	2893.5(4) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.191 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.076 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1128	
Crystal size	.4 x .2 x .05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.02 to 26.99°	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -50 ≤ k ≤ 42, -15 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	6428	
Independent reflections	3118 [R(int) = 0.0475]	
Completeness to theta = 26.99°	99.2 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3118 / 0 / 264	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.999	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0847	
R indices (all data)	R1 = 0.0714, wR2 = 0.1120	
Absolute structure parameter	1.0(14)	
Largest diff. peak and hole	0.226 and -0.261 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A7\_2.** Atomic coordinates ( × 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for **54a**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	1426(3)	106(1)	6590(1)	21(1)
O(51)	-1804(3)	401(1)	5891(1)	24(1)
C(2)	2458(5)	1958(1)	6412(2)	23(1)
C(3)	1555(4)	-496(1)	6537(1)	18(1)
C(4)	941(4)	-776(1)	7108(1)	16(1)
C(6)	4197(4)	-1095(1)	6196(2)	21(1)
C(7)	2045(4)	688(1)	6483(2)	19(1)
C(8)	322(4)	391(1)	6283(1)	18(1)
C(9)	799(4)	1013(1)	6140(2)	20(1)
C(11)	1187(5)	2278(1)	6064(2)	23(1)
C(12)	1102(5)	1643(1)	6059(2)	24(1)
C(18)	2387(5)	1321(1)	6405(2)	21(1)
C(19)	1060(4)	-1390(1)	7215(2)	21(1)
C(20)	2115(4)	-1085(1)	6849(2)	19(1)
C(22)	-194(4)	-192(1)	6457(2)	18(1)
C(25)	2491(5)	2593(1)	6431(2)	24(1)
C(31)	1195(6)	2910(1)	6068(2)	31(1)
C(32)	3626(4)	-517(1)	5896(2)	20(1)
C(36)	5048(4)	-810(1)	5758(2)	22(1)

**Table A7\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **54a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^2 U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	19(1)	18(1)	26(1)	4(1)	-3(1)	-2(1)
O(51)	20(1)	22(1)	29(1)	1(1)	-6(1)	2(1)
C(2)	22(1)	21(1)	26(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
C(3)	16(1)	21(1)	17(1)	-1(1)	-5(1)	-1(1)
C(4)	14(1)	19(1)	15(1)	1(1)	-3(1)	0(1)
C(6)	20(1)	22(1)	21(1)	-3(1)	-1(1)	4(1)
C(7)	17(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
C(8)	18(1)	21(1)	15(1)	2(1)	4(1)	2(1)
C(9)	19(1)	20(1)	22(1)	1(1)	1(1)	1(1)
C(11)	24(1)	19(1)	24(1)	0(1)	-3(1)	2(1)
C(12)	24(1)	19(1)	28(1)	0(1)	-3(1)	2(1)
C(18)	22(1)	18(1)	23(1)	-1(1)	-2(1)	-1(1)
C(19)	27(1)	14(1)	23(1)	-1(1)	0(1)	4(1)
C(20)	19(1)	21(1)	18(1)	2(1)	-4(1)	1(1)
C(22)	17(1)	18(1)	18(1)	0(1)	-3(1)	-3(1)
C(25)	27(1)	21(1)	25(1)	-1(1)	-2(1)	0(1)
C(31)	33(2)	19(1)	40(2)	-1(1)	-5(1)	-2(1)
C(32)	19(1)	22(1)	18(1)	3(1)	-3(1)	-3(1)
C(36)	17(1)	28(1)	20(1)	-3(1)	1(1)	0(1)

**Table A7\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **54a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1170(50)	2276(6)	5382(17)	26(7)
H(2)	-770(50)	2285(5)	6238(15)	21(6)
H(3)	4300(50)	1306(6)	6159(17)	31(7)
H(4)	4380(50)	2587(6)	6265(15)	25(6)
H(5)	-780(50)	1654(5)	6284(15)	23(6)
H(6)	2410(40)	2596(6)	7112(16)	25(6)
H(7)	4300(50)	1952(6)	6234(15)	26(6)
H(8)	2610(40)	1331(5)	7082(16)	20(6)
H(9)	-780(50)	2918(6)	6239(17)	35(7)
H(10)	3810(40)	648(6)	6187(16)	22(6)
H(11)	4990(40)	-1307(6)	6038(16)	26(6)
H(12)	1360(50)	2923(6)	5367(19)	36(7)
H(13)	1110(50)	1640(6)	5341(18)	42(8)
H(14)	2520(50)	1965(6)	7094(16)	35(7)
H(15)	-980(50)	1041(6)	6400(15)	23(6)
H(16)	2120(50)	3109(6)	6303(16)	33(7)
H(17)	-1690(40)	-194(5)	6918(14)	14(5)
H(18)	560(50)	998(6)	5456(17)	33(7)
H(19)	2380(50)	696(6)	7174(16)	28(6)
H(20)	4030(40)	-327(5)	5537(14)	16(5)
H(21)	-940(40)	-191(5)	5824(15)	11(5)
H(22)	1900(40)	-1587(6)	7005(15)	27(6)
H(24)	6460(50)	-817(5)	5295(16)	25(6)

**Table A8\_1.** Crystal data and structure refinement for **54c**.

Identification code	pbd265		
Empirical formula	C <sub>48</sub> H <sub>65.50</sub> O <sub>4</sub>		
Formula weight	706.50		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 14.6314(13) Å	α = 68.337(4)°	
	b = 16.3839(16) Å	β = 84.216(6)°	
	c = 18.256(2) Å	γ = 81.896(6)°	
Volume	4021.0(7) Å <sup>3</sup>		
Z	4		
Density (calculated)	1.167 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	0.072 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1542		
Crystal size	.2 x .1 x .03 mm <sup>3</sup>		
Theta range for data collection	1.35 to 25.00°		
Index ranges	-16<=h<=17, -19<=k<=19, -21<=l<=20		
Reflections collected	21525		
Independent reflections	13891 [R(int) = 0.1123]		
Completeness to theta = 25.00°	98.0 %		
Absorption correction	None		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	13891 / 0 / 941		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.892		
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0800, wR2 = 0.1731		
R indices (all data)	R1 = 0.3007, wR2 = 0.2463		
Largest diff. peak and hole	0.757 and -0.412 e.Å <sup>-3</sup>		

**Table A8\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters

(Å<sup>2</sup>x 10<sup>-3</sup>) for **54c**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(3)	3657(2)	8196(3)	1552(2)	47(1)
O(4)	4885(2)	8227(2)	-1542(2)	41(1)
O(6)	5936(3)	9111(3)	-1555(2)	45(1)
O(9)	2267(3)	8277(4)	1138(3)	87(2)
C(10)	6580(4)	6536(4)	607(3)	32(2)
C(13)	5705(4)	8873(4)	-2744(3)	36(2)
C(17)	5833(4)	7974(3)	652(3)	31(2)
C(18)	1281(4)	8322(4)	3854(4)	40(2)

C(19)	-11(4)	8204(4)	6209(4)	44(2)
C(20)	5262(3)	7240(4)	-206(3)	34(2)
C(23)	1082(4)	8105(4)	4738(3)	37(2)
C(24)	6745(4)	8397(4)	-3749(3)	46(2)
C(26)	5852(3)	7257(4)	354(3)	31(2)
C(27)	5018(4)	8535(4)	753(3)	37(2)
C(29)	2438(4)	8031(4)	2516(3)	41(2)
C(31)	6787(4)	9335(4)	-4310(3)	37(2)
C(32)	6660(4)	8063(4)	958(3)	31(2)
C(34)	4660(4)	8059(4)	-705(3)	42(2)
C(35)	2746(4)	8184(4)	1663(4)	44(2)
C(36)	7418(4)	7358(4)	1111(3)	35(2)
C(37)	5551(4)	8770(4)	-1892(4)	33(2)
C(40)	1008(4)	8901(4)	4990(3)	49(2)
C(41)	6719(4)	8787(4)	1171(3)	39(2)
C(42)	4052(3)	8326(4)	751(3)	42(2)
C(43)	6867(4)	9403(4)	-5176(3)	38(2)
C(44)	6565(4)	8288(4)	-2872(3)	45(2)
C(46)	5905(4)	5753(4)	-81(4)	43(2)
C(48)	6821(4)	10392(4)	-6621(4)	50(2)
C(50)	7751(4)	9984(4)	-6828(4)	40(2)
C(51)	7877(4)	10049(4)	-7686(3)	45(2)
C(58)	7336(4)	6611(4)	993(3)	36(2)
C(60)	5267(4)	6498(4)	-399(3)	40(2)
C(61)	1205(4)	7574(4)	3586(4)	60(2)
C(62)	6724(4)	10355(4)	-5776(4)	46(2)
C(63)	8013(4)	11034(4)	-9139(3)	55(2)
C(65)	2514(4)	8828(4)	2719(4)	52(2)
C(66)	6557(4)	5800(4)	389(3)	35(2)
C(70)	5828(4)	9824(4)	-3268(4)	46(2)
C(73)	1456(4)	7785(4)	2708(4)	62(2)
C(74)	835(4)	8675(4)	5876(4)	56(2)
C(75)	2235(4)	8652(4)	3585(4)	52(2)
C(78)	7801(4)	8979(4)	-5387(4)	49(2)
C(79)	5958(4)	9382(4)	1152(3)	42(2)
C(80)	5111(4)	9237(4)	982(3)	40(2)
C(82)	221(4)	7634(4)	5068(4)	59(2)
C(83)	7738(4)	10978(4)	-8298(4)	46(2)
C(85)	5961(4)	9942(4)	-4135(4)	46(2)
C(87)	7912(4)	9035(4)	-6246(4)	54(2)
C(88)	42(5)	7423(4)	5953(4)	69(2)
C(100)	-168(6)	7916(5)	7087(4)	86(3)
C(101)	-40(5)	8606(9)	7525(5)	163(6)
C(103)	-782(7)	9203(5)	7268(5)	140(4)
O(1)	8426(2)	3294(2)	1319(2)	43(1)
O(2)	9655(3)	3503(2)	-1808(2)	42(1)
O(5)	7038(2)	3407(3)	835(2)	44(1)
O(7)	10734(3)	4315(3)	-1756(2)	47(1)

## A8 Röntgenstrukturdaten für 54c

**Table A8\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **54c**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(8)	5792(4)	3078(4)	4498(4)	40(2)		
C(11)	6024(4)	3394(4)	3597(3)	36(2)		
C(12)	7488(4)	3287(4)	1385(4)	34(2)		
C(14)	10608(4)	2939(4)	480(3)	32(2)		
C(15)	10565(4)	2300(4)	99(3)	31(2)		
C(16)	7147(3)	3104(4)	2227(3)	32(2)		
C(21)	10539(4)	4153(4)	-2986(3)	37(2)		
C(22)	11442(4)	2939(4)	813(3)	35(2)		
C(25)	11158(4)	848(4)	43(4)	44(2)		
C(28)	9978(4)	2415(4)	-508(4)	35(2)		
C(30)	11221(4)	1526(4)	325(3)	36(2)		
C(33)	5805(4)	3810(4)	4827(3)	46(2)		
C(38)	5809(4)	2775(4)	3219(4)	46(2)		
C(39)	9438(4)	3281(4)	-964(3)	41(2)		
C(45)	4757(4)	3082(4)	6004(4)	43(2)		
C(47)	11991(4)	1492(4)	758(3)	42(2)		
C(49)	11576(4)	3591(4)	1099(3)	40(2)		
C(52)	11737(4)	4269(4)	-4431(4)	45(2)		
C(53)	8853(3)	3420(4)	541(3)	39(2)		
C(54)	7359(4)	3806(4)	2538(4)	43(2)		
C(55)	9945(4)	1725(4)	-769(4)	42(2)		
C(56)	12142(4)	2184(4)	925(3)	41(2)		
C(57)	6123(4)	3031(4)	2341(3)	42(2)		
C(59)	9852(4)	3538(4)	599(3)	35(2)		
C(64)	5637(4)	3489(4)	5719(4)	49(2)		
C(67)	10339(4)	4017(4)	-2125(4)	36(2)		
C(68)	10521(4)	926(4)	-473(4)	48(2)		
C(69)	11004(4)	3329(4)	-3115(4)	47(2)		
C(71)	12697(4)	4710(4)	-6952(4)	44(2)		
C(72)	7036(4)	3555(4)	3410(4)	48(2)		
C(76)	10856(4)	4215(4)	1129(3)	45(2)		
C(77)	11968(4)	4092(4)	-6531(4)	51(2)		
C(81)	11848(6)	4489(5)	-5331(5)	86(3)		
C(84)	10000(4)	4167(4)	894(3)	40(2)		
C(86)	4728(6)	2378(5)	5659(4)	88(3)		
C(89)	11162(5)	3503(4)	-3995(4)	61(2)		
C(90)	11301(4)	5073(4)	-4249(4)	48(2)		
C(91)	4902(5)	2694(5)	4767(4)	78(2)		
C(92)	4611(5)	2710(4)	6893(4)	61(2)		
C(93)	12633(5)	5080(5)	-5711(4)	84(3)		
C(94)	12595(5)	5423(5)	-6632(5)	97(3)		
C(95)	11118(4)	4909(4)	-3390(4)	50(2)		
C(96)	4641(4)	3355(4)	7310(4)	54(2)		
C(97)	3886(5)	4077(4)	7105(4)	75(2)		
C(98)	12704(5)	4944(5)	-7820(4)	91(3)		
C(99)	11891(5)	3825(5)	-5635(4)	89(3)		
C(102)	13360(5)	5706(5)	-8375(4)	86(3)		
C(104)	14248(5)	5208(5)	-8221(4)	99(3)		
O(3)	28(2)	74(3)	41(3)	-25(2)	0(2)	-2(2)
O(4)	43(2)	55(3)	27(3)	-16(2)	0(2)	-17(2)
O(6)	45(3)	53(3)	50(3)	-30(2)	-8(2)	-11(2)
O(9)	34(3)	183(6)	52(4)	-50(4)	5(3)	-21(3)
C(10)	40(4)	28(4)	32(4)	-12(3)	2(3)	-13(3)
C(13)	33(3)	40(4)	32(4)	-9(3)	-7(3)	-8(3)
C(17)	37(4)	36(4)	22(4)	-14(3)	6(3)	-16(3)
C(18)	36(4)	51(4)	40(5)	-25(4)	1(3)	-10(3)
C(19)	55(4)	55(4)	27(4)	-17(4)	14(3)	-25(3)
C(20)	25(3)	53(4)	30(4)	-19(4)	5(3)	-14(3)
C(23)	31(3)	41(4)	35(4)	-10(3)	0(3)	-7(3)
C(24)	58(4)	44(4)	35(4)	-15(4)	4(3)	-2(3)
C(26)	31(3)	36(4)	28(4)	-13(3)	1(3)	-13(3)
C(27)	38(4)	47(4)	31(4)	-19(3)	-5(3)	1(3)
C(29)	28(3)	66(5)	32(4)	-22(4)	4(3)	-11(3)
C(31)	33(3)	41(4)	37(4)	-11(3)	-3(3)	-12(3)
C(32)	30(3)	43(4)	19(4)	-10(3)	5(3)	-11(3)
C(34)	33(3)	55(4)	37(5)	-14(4)	0(3)	-9(3)
C(35)	40(4)	59(4)	39(5)	-22(4)	-1(4)	-12(4)
C(36)	32(4)	47(4)	23(4)	-8(3)	-1(3)	-9(3)
C(37)	25(4)	34(4)	40(5)	-16(3)	-1(3)	-1(3)
C(40)	58(4)	63(5)	39(5)	-29(4)	19(3)	-33(3)
C(41)	44(4)	48(4)	37(4)	-25(4)	3(3)	-21(3)
C(42)	32(4)	67(5)	29(4)	-22(4)	4(3)	-3(3)
C(43)	37(4)	42(4)	36(4)	-15(3)	3(3)	-6(3)
C(44)	49(4)	47(4)	39(5)	-19(3)	1(3)	-1(3)
C(46)	50(4)	49(4)	42(5)	-26(4)	9(3)	-24(4)
C(48)	56(4)	60(5)	38(5)	-24(4)	-5(3)	3(3)
C(50)	37(4)	46(4)	38(4)	-14(4)	-2(3)	-13(3)
C(51)	49(4)	52(4)	42(5)	-24(4)	-7(3)	-1(3)
C(58)	33(4)	38(4)	35(4)	-6(3)	-8(3)	-8(3)
C(60)	32(4)	51(4)	42(5)	-23(4)	-2(3)	-9(3)
C(61)	68(5)	82(5)	50(5)	-40(4)	24(4)	-43(4)
C(62)	50(4)	41(4)	45(5)	-15(4)	2(3)	-1(3)
C(63)	72(5)	56(4)	37(5)	-19(4)	9(4)	-7(4)
C(65)	72(5)	59(5)	45(5)	-38(4)	27(4)	-38(4)
C(66)	34(4)	33(4)	33(4)	-6(3)	5(3)	-7(3)
C(70)	50(4)	44(4)	46(5)	-23(4)	2(3)	2(3)
C(73)	62(5)	91(6)	52(5)	-43(4)	21(4)	-41(4)
C(74)	64(4)	73(5)	48(5)	-38(4)	10(4)	-30(4)
C(75)	44(4)	69(5)	56(5)	-37(4)	6(4)	-16(3)
C(78)	55(4)	48(4)	36(5)	-11(4)	2(3)	2(3)

C(79)	55(4)	41(4)	33(4)	-16(3)	4(3)	-7(4)
C(80)	33(4)	51(4)	35(4)	-17(4)	-5(3)	0(3)
C(82)	70(5)	72(5)	55(5)	-44(4)	26(4)	-34(4)
C(83)	48(4)	47(4)	44(5)	-14(4)	-12(3)	-4(3)
C(85)	55(4)	41(4)	40(5)	-15(3)	4(3)	-4(3)
C(87)	58(4)	53(5)	51(5)	-26(4)	5(4)	2(3)
C(88)	88(5)	77(6)	52(6)	-29(5)	11(4)	-37(4)
C(100)	126(7)	102(7)	47(6)	-37(5)	16(5)	-56(5)
C(101)	57(6)	295(16)	63(7)	35(9)	-1(5)	-64(8)
C(103)	182(10)	103(7)	72(7)	6(6)	27(7)	62(7)
O(1)	36(3)	65(3)	36(3)	-29(2)	1(2)	-5(2)
O(2)	42(2)	49(3)	39(3)	-18(2)	-7(2)	-7(2)
O(5)	39(2)	67(3)	33(3)	-24(2)	-9(2)	-2(2)
O(7)	37(2)	65(3)	53(3)	-34(3)	-2(2)	-12(2)
C(8)	46(4)	40(4)	39(5)	-21(4)	9(3)	-8(3)
C(11)	34(3)	40(4)	39(4)	-17(3)	-2(3)	-11(3)
C(12)	35(4)	33(4)	39(5)	-20(3)	2(3)	-9(3)
C(14)	30(4)	40(4)	24(4)	-10(3)	4(3)	-12(3)
C(15)	28(3)	35(4)	30(4)	-15(3)	8(3)	-3(3)
C(16)	35(4)	35(4)	34(4)	-20(3)	1(3)	-5(3)
C(21)	29(3)	48(4)	31(4)	-9(3)	-5(3)	-12(3)
C(22)	37(4)	43(4)	25(4)	-12(3)	6(3)	-10(3)
C(25)	43(4)	47(4)	44(5)	-18(4)	5(4)	-12(3)
C(28)	26(3)	44(4)	42(4)	-25(4)	8(3)	-11(3)
C(30)	40(4)	46(4)	20(4)	-9(3)	8(3)	-18(3)
C(33)	45(4)	67(5)	36(5)	-27(4)	13(3)	-29(3)
C(38)	44(4)	61(4)	46(5)	-31(4)	14(3)	-28(3)
C(39)	39(4)	66(5)	27(4)	-30(4)	6(3)	-9(3)
C(45)	45(4)	47(4)	44(5)	-24(4)	9(3)	-16(3)
C(47)	49(4)	44(4)	30(4)	-14(4)	2(3)	3(3)
C(49)	39(4)	54(4)	32(4)	-16(4)	-9(3)	-14(3)
C(52)	56(4)	54(4)	37(5)	-28(4)	14(3)	-28(3)
C(53)	37(4)	54(4)	29(4)	-19(3)	-7(3)	1(3)
C(54)	37(4)	55(4)	44(5)	-24(4)	0(3)	-13(3)
C(55)	43(4)	60(5)	36(4)	-27(4)	7(3)	-24(3)
C(56)	32(4)	67(5)	31(4)	-24(4)	2(3)	-9(4)
C(57)	44(4)	54(4)	45(5)	-32(4)	5(3)	-22(3)
C(59)	41(4)	40(4)	25(4)	-11(3)	1(3)	-13(3)
C(64)	44(4)	67(5)	47(5)	-30(4)	3(4)	-13(3)
C(67)	26(4)	43(4)	50(5)	-29(4)	-4(4)	-4(3)
C(68)	53(4)	40(4)	53(5)	-21(4)	19(4)	-13(4)
C(69)	65(4)	35(4)	48(5)	-21(4)	8(4)	-19(3)
C(71)	55(4)	39(4)	42(5)	-17(4)	5(4)	-10(3)
C(72)	42(4)	64(5)	49(5)	-31(4)	5(3)	-15(3)
C(76)	45(4)	51(4)	45(5)	-23(4)	0(3)	-12(4)
C(77)	56(4)	57(4)	46(5)	-22(4)	10(4)	-29(4)
C(81)	143(7)	79(6)	67(6)	-47(5)	48(5)	-87(5)
C(84)	39(4)	47(4)	36(4)	-18(4)	4(3)	-7(3)

C(86)	141(7)	96(6)	58(6)	-53(5)	58(5)	-79(5)
C(89)	100(6)	55(5)	37(5)	-23(4)	16(4)	-37(4)
C(90)	41(4)	43(4)	53(5)	-6(4)	0(3)	-11(3)
C(91)	83(5)	109(6)	78(6)	-68(5)	42(5)	-71(5)
C(92)	83(5)	48(5)	55(6)	-23(4)	14(4)	-13(4)
C(93)	134(7)	112(7)	27(5)	-29(5)	21(5)	-94(6)
C(94)	92(6)	96(7)	114(9)	-45(6)	19(6)	-41(5)
C(95)	47(4)	40(4)	59(5)	-20(4)	2(4)	3(3)
C(96)	52(4)	66(5)	29(4)	-3(4)	-1(3)	-3(4)
C(97)	110(6)	54(5)	48(5)	-11(4)	13(4)	2(4)
C(98)	107(6)	130(7)	56(6)	-41(5)	36(5)	-84(6)
C(99)	104(6)	123(7)	66(6)	-50(6)	38(5)	-81(5)
C(102)	69(5)	121(7)	68(6)	-44(6)	-4(5)	25(5)
C(104)	118(7)	115(7)	56(6)	-30(5)	4(5)	6(6)

**Table A8\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **54c**.

	x	y	z	U(eq)
H(13)	5157	8695	-2911	43
H(18)	810	8818	3577	48
H(19)	-560	8621	5968	53
H(23)	1619	7691	5007	44
H(24A)	7337	8044	-3807	55
H(24B)	6249	8149	-3904	55
H(29)	2857	7527	2856	49
H(31)	7361	9534	-4208	45
H(34A)	3999	7966	-581	51
H(34B)	4766	8576	-580	51
H(36)	7977	7426	1296	42
H(40A)	497	9337	4716	59
H(40B)	1587	9183	4819	59
H(41)	7289	8867	1330	47
H(42A)	3692	8821	356	50
H(42B)	4059	7784	630	50
H(43)	6379	9073	-5248	46
H(44A)	6488	7662	-2555	54
H(44B)	7107	8442	-2687	54
H(46)	5888	5230	-187	51
H(48A)	6333	10080	-6706	60
H(48B)	6725	11017	-6980	60
H(50)	8227	10317	-6743	48
H(51A)	8508	9781	-7774	55
H(51B)	7436	9692	-7774	55

H(58)	7796	6122	1173	44	H(38A)	5134	2747	3273	55
H(60)	4833	6494	-751	48	H(38B)	6110	2176	3511	55
H(61A)	563	7417	3700	73	H(39A)	8767	3235	-849	49
H(61B)	1617	7052	3894	73	H(39B)	9596	3755	-800	49
H(62A)	6101	10630	-5676	56	H(45)	4235	3552	5793	52
H(62B)	7183	10703	-5700	56	H(47)	12405	964	931	50
H(63A)	8680	10869	-9188	83	H(49)	12163	3604	1273	48
H(63B)	7853	11639	-9504	83	H(52)	12367	4100	-4219	54
H(63C)	7681	10628	-9268	83	H(53A)	8544	3951	140	47
H(65)	2710	9367	2357	63	H(53B)	8818	2900	397	47
H(66)	7016	5311	576	42	H(54A)	8032	3851	2477	52
H(70A)	5277	10216	-3191	55	H(54B)	7038	4388	2228	52
H(70B)	6371	10002	-3107	55	H(55)	9523	1794	-1156	51
H(73A)	1402	7264	2570	74	H(56)	12719	2186	1122	50
H(73B)	1022	8282	2392	74	H(57A)	5978	2580	2143	51
H(74A)	1381	8297	6146	67	H(57B)	5782	3605	2033	51
H(74B)	767	9227	5989	67	H(64A)	6159	3049	5965	59
H(75A)	2240	9204	3687	62	H(64B)	5626	3995	5894	59
H(75B)	2706	8206	3910	62	H(68)	10464	447	-633	58
H(78A)	7882	8350	-5037	59	H(69A)	10612	2842	-2870	57
H(78B)	8296	9273	-5287	59	H(69B)	11604	3146	-2862	57
H(79)	6012	9899	1256	51	H(71)	13308	4361	-6784	53
H(80)	4579	9626	1022	48	H(72A)	7423	3013	3720	58
H(82A)	292	7077	4963	71	H(72B)	7145	4034	3588	58
H(82B)	-321	8011	4790	71	H(76)	10943	4673	1308	54
H(83A)	7079	11213	-8271	56	H(77A)	12110	3550	-6661	61
H(83B)	8106	11361	-8163	56	H(77B)	11360	4383	-6741	61
H(85A)	6056	10565	-4447	55	H(81)	11271	4880	-5537	104
H(85B)	5391	9819	-4306	55	H(84)	9497	4584	938	48
H(87A)	8543	8777	-6349	64	H(86A)	4115	2155	5797	106
H(87B)	7467	8680	-6332	64	H(86B)	5199	1877	5905	106
H(88A)	-547	7157	6120	83	H(89A)	10555	3635	-4234	73
H(88B)	541	6975	6232	83	H(89B)	11480	2961	-4067	73
H(10A)	257	7373	7325	103	H(90A)	11715	5544	-4475	58
H(10B)	-805	7750	7222	103	H(90B)	10711	5292	-4515	58
H(10C)	-69	8316	8107	195	H(91A)	4903	2189	4592	93
H(10D)	546	8875	7347	195	H(91B)	4390	3144	4515	93
H(10E)	-769	9421	6691	210	H(92A)	5090	2205	7105	73
H(10F)	-769	9698	7444	210	H(92B)	4003	2476	7026	73
H(10G)	-1349	8923	7484	210	H(93A)	13239	4736	-5550	101
H(8)	6292	2602	4753	48	H(93B)	12558	5587	-5531	101
H(11)	5641	3972	3349	43	H(94A)	11998	5789	-6786	117
H(16)	7471	2523	2557	39	H(94B)	13094	5806	-6872	117
H(21)	9934	4315	-3244	44	H(95A)	10793	5452	-3325	59
H(25)	11573	322	218	53	H(95B)	11714	4773	-3134	59
H(33A)	6412	4046	4684	55	H(96A)	4607	3031	7888	64
H(33B)	5323	4299	4581	55	H(96B)	5239	3607	7168	64

**A8 Röntgenstrukturdaten für 54c**

H(97A)	3943	4428	6540	112
H(97B)	3917	4455	7409	112
H(97C)	3292	3831	7230	112
H(98A)	12060	5145	-7984	109
H(98B)	12903	4399	-7935	109
H(99A)	11331	3517	-5436	107
H(99B)	12429	3390	-5418	107
H(10H)	13227	5910	-8940	104
H(10I)	13294	6219	-8204	104
H(10J)	14394	5097	-7678	149
H(10K)	14716	5541	-8589	149
H(10L)	14242	4643	-8290	149

**Table A9\_1.** Crystal data and structure refinement for **54f**.

Identification code	pbd284c		
Empirical formula	C58 H62 O6		
Formula weight	855.08		
Temperature	100(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P-1		
Unit cell dimensions	a = 9.1156(2) Å	$\alpha = 76.303(1)^\circ$	
	b = 20.4056(4) Å	$\beta = 81.941(1)^\circ$	
	c = 25.7301(6) Å	$\gamma = 80.470(1)^\circ$	
Volume	4560.21(17) Å <sup>3</sup>		
Z	4		
Density (calculated)	1.245 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorption coefficient	0.079 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	1832		
Crystal size	0.25 x 0.15 x 0.10 mm <sup>3</sup>		
Theta range for data collection	1.04 to 27.00°.		
Index ranges	-11<=h<=11, -26<=k<=24, -32<=l<=32		
Reflections collected	34139		
Independent reflections	19855 [R(int) = 0.1140]		
Completeness to theta = 27.00°	99.7 %		
Absorption correction	None		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>		
Data / restraints / parameters	19855 / 0 / 514		
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.837		
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1588, wR2 = 0.3441		
R indices (all data)	R1 = 0.3535, wR2 = 0.4640		
Largest diff. peak and hole	3.065 and -1.541 e.Å <sup>-3</sup>		

**Table A9\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>-3</sup>) for **54f**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1B)	3009(7)	3853(3)	3588(2)	11(2)
O(2B)	-517(7)	3882(3)	5624(3)	15(2)
O(3B)	-7145(7)	4159(3)	9289(3)	19(2)
O(4B)	794(7)	4628(3)	5800(3)	19(2)
C(5B)	3487(11)	4147(5)	4385(4)	14(3)
C(6B)	-1034(12)	4622(5)	6790(4)	17(3)
C(7B)	-1936(11)	4611(5)	7263(4)	11(3)
C(8B)	-1146(11)	4191(5)	6453(4)	13(3)
C(9B)	1113(11)	2613(5)	5598(4)	12(3)
C(10B)	-4060(11)	4156(5)	7927(4)	15(3)
C(11B)	5399(12)	3881(5)	5005(4)	11(3)
C(12B)	-3032(11)	3693(5)	7090(4)	14(3)
O(13B)	1051(7)	3391(3)	3486(2)	28(2)
C(14B)	3972(12)	3761(5)	4896(4)	9(3)
C(15B)	-2127(11)	3720(5)	6624(4)	15(3)
C(16B)	-198(11)	4259(5)	5930(4)	14(3)
C(17B)	3230(11)	3228(5)	5252(4)	9(3)
C(18B)	2329(11)	3920(5)	4124(4)	11(3)
C(19B)	6118(11)	4432(5)	4688(4)	11(3)
C(20B)	3525(11)	2121(5)	5887(4)	13(3)
C(21B)	4108(11)	2710(5)	5598(4)	7(3)
C(22B)	6139(11)	3388(5)	5420(4)	15(3)
C(23B)	5567(11)	2811(5)	5675(4)	13(3)
C(24B)	1650(11)	3197(5)	5309(4)	10(3)
C(25B)	509(11)	3811(5)	5150(4)	13(3)
C(26B)	2051(11)	2049(5)	5880(4)	18(3)
C(27B)	4235(11)	4658(5)	4088(4)	16(3)
C(28B)	-6051(11)	4169(5)	8859(4)	16(3)
C(29B)	2224(11)	3591(5)	3306(4)	14(3)
C(30B)	3037(12)	3531(5)	2766(4)	15(3)
C(31B)	4331(11)	3810(5)	2569(4)	14(3)
C(32B)	-2991(11)	4151(5)	7427(4)	15(3)
C(33B)	5068(11)	3733(5)	2074(4)	15(3)
C(34B)	5514(12)	4823(5)	4245(4)	14(3)
C(35B)	-11095(11)	4670(5)	12490(4)	17(3)
C(36B)	-4651(11)	4349(5)	8842(4)	17(3)
O(37B)	8042(7)	2918(3)	-217(2)	42(2)
C(38B)	-8206(11)	4506(5)	10675(4)	18(3)
C(39B)	-6507(12)	3981(5)	8410(4)	18(3)
C(40B)	-3628(11)	4332(5)	8376(4)	19(3)
C(41B)	-5498(12)	3974(5)	7962(4)	18(3)
C(42B)	-9581(11)	4359(5)	11071(4)	19(3)

C(43B)	-6799(11)	4327(5)	9766(4)	19(3)	C(27A)	4305(12)	8799(5)	2585(4)	22(3)
C(44B)	-12447(11)	4484(5)	12894(4)	23(3)	C(28A)	2061(11)	7054(5)	5863(4)	15(3)
C(45B)	-8187(11)	4233(5)	10162(4)	24(3)	C(29A)	2949(11)	8540(5)	2785(4)	13(3)
C(46B)	4553(11)	3381(5)	1753(4)	12(3)	C(30A)	5590(12)	7800(5)	5672(4)	18(3)
C(47B)	-11049(11)	4447(5)	11968(4)	19(3)	C(31A)	-6090(11)	9174(5)	8859(4)	13(3)
C(48B)	-9713(11)	4640(5)	11572(4)	20(3)	C(32A)	-2977(12)	9153(5)	7440(4)	8(3)
C(49B)	6383(11)	3726(5)	944(4)	30(3)	C(33A)	-8223(11)	9207(5)	10147(4)	16(3)
C(50B)	7129(12)	3099(5)	263(4)	39(3)	C(34A)	-11135(11)	9675(5)	12471(4)	16(3)
C(51B)	5435(11)	3298(5)	1222(4)	22(3)	C(35A)	-5432(11)	8955(5)	7970(4)	18(2)
C(52B)	2454(11)	3179(5)	2453(4)	20(3)	C(36A)	-4696(11)	9386(5)	8826(4)	21(3)
C(53B)	6203(11)	2648(5)	503(4)	33(2)	C(37A)	-6427(11)	8962(5)	8427(4)	16(3)
C(54B)	3262(12)	3118(5)	1943(4)	29(3)	C(38A)	2203(11)	8590(5)	3322(4)	23(3)
C(55B)	5234(11)	2720(5)	1014(4)	32(3)	C(39A)	-9659(11)	9361(5)	11038(4)	17(3)
C(56B)	7304(12)	3631(5)	477(4)	40(3)	C(40A)	5011(11)	8714(5)	2095(4)	21(3)
C(57B)	13149(11)	3567(5)	-3278(4)	29(3)	O(41A)	7033(7)	7831(3)	-204(2)	42(2)
C(58B)	9802(11)	3079(5)	-1370(4)	14(3)	C(42A)	2303(11)	8199(5)	2482(4)	23(3)
C(59B)	11784(11)	2623(5)	-2716(4)	29(3)	C(43A)	-8262(11)	9514(5)	10647(4)	22(3)
C(60B)	13250(11)	2835(5)	-2921(4)	27(3)	C(44A)	-11132(12)	9446(5)	11947(4)	21(3)
C(61B)	10901(11)	2723(5)	-1754(4)	29(2)	C(45A)	-6901(11)	9360(5)	9748(4)	18(3)
C(62B)	10611(11)	2972(5)	-2307(4)	38(3)	C(46A)	-3726(11)	9382(5)	8365(4)	19(3)
C(63B)	9354(11)	3258(5)	-372(4)	37(3)	C(47A)	-9770(11)	9644(5)	11536(4)	19(3)
C(64B)	10390(11)	2876(5)	-815(4)	43(3)	C(48A)	5542(11)	9813(5)	4259(4)	18(3)
O(1A)	3017(7)	8858(3)	3601(3)	11(2)	C(49A)	4280(11)	8377(5)	1782(4)	22(3)
O(2A)	-518(7)	8890(3)	5628(2)	12(2)	C(50A)	2962(11)	8132(5)	1995(4)	22(3)
O(3A)	825(7)	9635(3)	5805(2)	19(2)	C(51A)	-12532(11)	9498(5)	12873(4)	22(3)
O(4A)	-7150(7)	9145(3)	9283(3)	16(2)	C(52A)	5103(11)	8250(5)	1252(4)	27(3)
C(5A)	3986(12)	8768(5)	4891(4)	10(3)	C(53A)	13390(11)	7823(5)	-2963(4)	30(3)
C(6A)	5381(11)	8868(5)	5021(4)	9(3)	C(54A)	6057(12)	8679(5)	956(4)	30(3)
O(7A)	977(7)	8428(3)	3502(2)	29(2)	C(55A)	8247(11)	8155(5)	-452(4)	38(2)
C(8A)	3225(12)	8230(5)	5257(4)	10(3)	C(56A)	4784(12)	7708(5)	1064(4)	35(3)
C(9A)	2318(11)	8928(5)	4128(4)	14(3)	C(57A)	6426(11)	7988(5)	301(4)	31(3)
C(10A)	1672(12)	8194(5)	5319(4)	10(3)	C(58A)	6860(11)	8576(5)	442(4)	35(2)
C(11A)	-1067(11)	9191(5)	6473(4)	12(3)	C(59A)	11894(11)	7614(5)	-2701(4)	30(3)
C(12A)	1097(11)	7610(5)	5599(4)	17(3)	C(60A)	11468(11)	7958(5)	-2209(4)	41(3)
C(13A)	-2992(11)	8692(5)	7121(4)	12(3)	C(61A)	10335(11)	7756(5)	-1859(4)	30(3)
C(14A)	-1917(11)	9608(5)	7280(4)	14(3)	C(62A)	8626(11)	7854(5)	-1021(4)	41(3)
C(15A)	-124(11)	9271(5)	5941(4)	10(3)	C(63A)	5465(11)	7582(5)	581(4)	31(3)
C(16A)	-984(12)	9632(5)	6798(4)	11(3)	C(64A)	13299(11)	8553(5)	-3298(4)	28(3)
C(17A)	4118(11)	7700(5)	5601(4)	12(3)					
C(18A)	3515(11)	9140(5)	4399(4)	9(3)					
C(19A)	3480(11)	7112(5)	5889(4)	14(3)					
C(20A)	6113(11)	9397(5)	4712(4)	14(3)					
C(21A)	4256(11)	9669(5)	4088(4)	12(3)					
C(22A)	492(11)	8815(5)	5150(4)	12(3)					
C(23A)	6165(11)	8372(5)	5434(4)	15(3)					
C(24A)	-2086(11)	8713(5)	6636(4)	16(3)					
C(25A)	-3997(12)	9151(5)	7937(4)	11(3)					
C(26A)	9958(11)	8088(5)	-1350(4)	18(3)					

**Table A10\_1.** Crystal data and structure refinement for **54h**.

Identification code	pbd269	
Empirical formula	C32.50 H24 N2 O11	
Formula weight	618.54	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.082(4) Å	$\alpha = 96.906(13)^\circ$
	b = 11.145(2) Å	$\beta = 105.356(12)^\circ$
	c = 13.036(4) Å	$\gamma = 110.21(2)^\circ$
Volume	1416.6(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.450 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.111 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	642	
Crystal size	.3 x .2 x .1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.67 to 27.00°	
Index ranges	-12<=h<=8, -12<=k<=11, -9<=l<=16	
Reflections collected	4107	
Independent reflections	3488 [R(int) = 0.0424]	
Completeness to theta = 27.00°	56.4 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3488 / 0 / 461	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.968	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0700, wR2 = 0.1330	
R indices (all data)	R1 = 0.1731, wR2 = 0.1650	
Largest diff. peak and hole	0.249 and -0.215 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A10\_2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **54h**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(2)	3454(4)	8783(3)	-1656(2)	36(1)
O(3)	2375(5)	10601(3)	-9806(3)	37(1)
O(4)	2266(5)	6490(3)	-7306(3)	41(1)
O(5)	2178(5)	8409(3)	-6651(2)	30(1)
O(6)	4301(6)	10080(4)	-7325(3)	47(2)
O(7)	2903(5)	4192(4)	-2000(3)	48(2)
O(8)	1144(6)	4554(4)	-1857(3)	42(2)
O(9)	2973(5)	6731(3)	-2580(2)	31(1)
O(10)	3044(5)	4187(3)	339(3)	41(1)
N(11)	2365(7)	4800(4)	-1557(4)	31(2)
O(12)	2964(5)	11136(3)	-7562(3)	48(2)
C(13)	3704(7)	7183(5)	-650(4)	24(2)
C(14)	4514(7)	8130(5)	314(4)	30(2)
N(15)	3230(7)	10184(4)	-7798(3)	32(2)
C(16)	2854(8)	11917(5)	-3933(4)	33(2)
C(17)	1914(7)	9527(5)	-4153(4)	28(2)
C(18)	3369(7)	7672(5)	-1663(4)	27(2)
C(19)	3274(7)	5884(4)	-592(4)	22(2)
C(20)	1202(8)	7216(5)	-3780(4)	33(2)
C(21)	981(7)	8410(5)	-3892(4)	31(2)
C(22)	868(8)	6797(5)	-9421(4)	35(2)
C(23)	905(7)	8290(5)	-10591(4)	34(2)
C(24)	-166(7)	8516(5)	-3674(4)	30(2)
C(25)	3608(7)	5507(5)	392(4)	30(2)
C(26)	-1190(8)	7395(6)	-3558(4)	39(2)
C(27)	1808(7)	9344(5)	-9727(4)	30(2)
C(28)	776(8)	10854(6)	-3480(4)	35(2)
C(29)	3757(8)	11797(6)	-4432(4)	37(2)
C(30)	4431(7)	6489(5)	1337(4)	29(2)
C(31)	1763(7)	7826(5)	-8531(4)	27(2)
C(32)	2202(7)	9076(5)	-8700(4)	26(2)
C(33)	1868(7)	10775(5)	-3822(4)	28(2)
C(34)	3669(7)	10568(5)	-4909(4)	29(2)
C(35)	3329(8)	3795(5)	1366(4)	47(2)
C(36)	2753(7)	9446(5)	-4789(4)	31(2)
C(37)	169(8)	6151(5)	-3664(4)	38(2)
C(38)	4879(7)	7783(5)	1303(4)	30(2)
C(39)	2108(7)	7489(5)	-7442(4)	34(2)
C(40)	-240(7)	9769(5)	-3484(4)	32(2)
C(41)	1923(8)	10875(5)	-10868(4)	44(2)
C(42)	-1040(8)	6219(5)	-3593(4)	39(2)
C(43)	2572(8)	7137(5)	-3607(4)	33(2)
C(44)	2508(7)	8180(5)	-5557(4)	33(2)
C(45)	435(8)	7027(6)	-10445(4)	38(2)
O(1)	5400(6)	4545(4)	4090(2)	33(2)
C(1C)	4460(30)	4759(16)	4439(19)	155(16)

## A10 Röntgenstrukturdaten für 54h

**Table A10.3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 54h. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(2)	58(4)	24(2)	29(2)	12(2)	13(2)	18(2)
O(3)	54(4)	34(2)	25(2)	16(2)	13(2)	17(2)
O(4)	76(4)	25(2)	33(2)	14(2)	29(2)	22(2)
O(5)	51(4)	26(2)	17(2)	10(2)	14(2)	17(2)
O(6)	51(5)	52(3)	26(2)	4(2)	7(2)	12(3)
O(7)	72(5)	43(3)	38(3)	6(2)	18(2)	36(3)
O(8)	36(5)	45(3)	36(3)	12(2)	9(2)	6(3)
O(9)	54(4)	28(2)	19(2)	10(2)	12(2)	22(2)
O(10)	70(4)	26(2)	30(2)	15(2)	16(2)	20(2)
N(11)	47(6)	25(3)	28(3)	15(2)	17(3)	16(3)
O(12)	86(5)	27(2)	33(2)	10(2)	20(2)	23(3)
C(13)	34(5)	25(3)	20(3)	10(2)	13(3)	18(3)
C(14)	41(6)	21(3)	31(3)	9(3)	16(3)	11(3)
N(15)	52(5)	28(3)	16(3)	9(2)	15(3)	9(3)
C(16)	55(7)	31(4)	15(3)	3(2)	8(3)	23(4)
C(17)	38(6)	34(3)	18(3)	10(2)	6(3)	20(3)
C(18)	38(6)	26(3)	22(3)	4(2)	13(3)	16(3)
C(19)	29(5)	26(3)	15(3)	5(2)	8(3)	15(3)
C(20)	45(6)	38(4)	20(3)	10(2)	14(3)	20(4)
C(21)	47(6)	36(3)	14(3)	9(2)	11(3)	20(3)
C(22)	53(7)	23(4)	29(3)	6(3)	21(3)	9(3)
C(23)	46(6)	36(4)	17(3)	9(3)	11(3)	12(3)
C(24)	35(6)	34(4)	25(3)	11(2)	13(3)	13(3)
C(25)	42(6)	28(3)	30(3)	12(3)	16(3)	22(3)
C(26)	53(7)	51(4)	31(4)	22(3)	22(3)	31(4)
C(27)	45(6)	31(4)	24(3)	13(3)	14(3)	21(3)
C(28)	62(7)	37(4)	18(3)	10(2)	14(3)	33(4)
C(29)	55(7)	35(4)	20(3)	10(3)	9(3)	19(4)
C(30)	35(6)	35(4)	17(3)	11(3)	9(3)	13(3)
C(31)	35(6)	31(3)	15(3)	6(2)	16(3)	8(3)
C(32)	24(6)	32(3)	23(3)	8(2)	13(3)	8(3)
C(33)	45(6)	29(3)	15(3)	4(2)	5(3)	22(3)
C(34)	43(6)	27(4)	21(3)	8(2)	7(3)	22(3)
C(35)	76(7)	37(4)	32(3)	25(3)	16(3)	22(4)
C(36)	56(6)	24(3)	17(3)	6(2)	13(3)	20(3)
C(37)	56(7)	32(4)	30(3)	12(3)	16(3)	17(4)
C(38)	34(6)	31(3)	27(3)	7(3)	10(3)	13(3)
C(39)	52(6)	25(3)	23(3)	3(2)	16(3)	10(3)
C(40)	40(6)	45(4)	26(3)	15(3)	15(3)	26(4)
C(41)	72(7)	53(4)	21(3)	22(3)	17(3)	35(4)
C(42)	40(7)	41(4)	32(4)	15(3)	10(3)	9(4)
C(43)	51(7)	42(3)	15(3)	13(2)	14(3)	25(4)
C(44)	53(6)	36(3)	20(3)	16(2)	12(3)	25(3)
C(45)	50(7)	33(4)	23(3)	-4(3)	10(3)	10(3)
O(1)	88(5)	41(2)	3(2)	9(1)	18(2)	61(3)
C(1C)	110(30)	54(13)	190(30)	75(15)	-78(19)	-21(12)

**Table A10.4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 54h.

	x	y	z	U(eq)
H(35A)	4312	4045	1687	70
H(35B)	2857	2840	1237	70
H(35C)	3012	4236	1870	70
H(37)	292	5352	-3633	46
H(40)	-1023	9835	-3358	39
H(41A)	2130	10354	-11406	66
H(41B)	2393	11812	-10824	66
H(41C)	938	10642	-11093	66
H(42)	-1754	5458	-3569	47
H(43A)	2519	6492	-4227	40
H(43B)	3260	8005	-3571	40
H(44A)	3333	7981	-5381	40
H(44B)	1745	7432	-5496	40
H(2)	590(50)	5970(40)	-9300(30)	3(11)
H(5)	-190(50)	6300(40)	-11080(30)	9(12)
H(8)	600(50)	8450(40)	-11270(30)	17(13)
H(9)	4830(50)	9010(40)	310(30)	24(14)
H(10)	5530(50)	8560(40)	2000(30)	23(13)
H(12)	4760(60)	6270(40)	1980(30)	22(14)
H(14)	2810(50)	12810(40)	-3690(30)	22(13)
H(16)	4350(50)	10450(40)	-5380(30)	13(12)
H(18)	4450(60)	12550(50)	-4450(40)	28(16)
H(20)	-2080(80)	7540(60)	-3430(40)	70(20)
H(22)	760(60)	11710(50)	-3270(30)	36(16)

**Table A11\_1.** Crystal data and structure refinement for **56**.

Identification code	pbd273	
Empirical formula	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	234.24	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 9.7883(4) Å	α = 90°
	b = 11.2129(5) Å	β = 109.456(2)°
	c = 10.3693(5) Å	γ = 90°
Volume	1073.10(8) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.450 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.095 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	488	
Crystal size	0.62 x 0.52 x 0.48 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.48 to 27.00°	
Index ranges	-12<=h<=12, -13<=k<=14, -13<=l<=12	
Reflections collected	5716	
Independent reflections	2336 [R(int) = 0.0478]	
Completeness to theta = 27.00°	99.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2336 / 0 / 204	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.062	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0875	
R indices (all data)	R1 = 0.0626, wR2 = 0.0949	
Extinction coefficient	0.028(4)	
Largest diff. peak and hole	0.264 and -0.188 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A11\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **56**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2545(1)	2513(1)	4092(1)	21(1)
O(2)	4812(1)	2138(1)	5268(1)	25(1)
C(3)	1270(1)	3758(1)	6112(1)	17(1)
C(4)	-1008(1)	3437(1)	6546(2)	21(1)
C(5)	429(1)	3873(1)	6983(1)	17(1)
C(6)	1377(1)	3382(1)	3760(1)	20(1)
C(7)	-1639(2)	2997(1)	5250(1)	22(1)
C(8)	2284(1)	5066(1)	8577(1)	19(1)
C(9)	3854(1)	3833(1)	6017(1)	18(1)
C(10)	4589(2)	5448(1)	8198(1)	22(1)
C(11)	2771(1)	4167(1)	6593(1)	16(1)
C(12)	3776(1)	2786(1)	5101(1)	18(1)
C(13)	995(1)	4514(1)	8248(1)	20(1)
C(14)	3212(1)	4908(1)	7774(1)	17(1)
C(15)	-848(1)	2977(1)	4349(2)	21(1)
C(16)	580(1)	3340(1)	4757(1)	17(1)
C(17)	5572(1)	5200(1)	7548(1)	23(1)
C(18)	5224(1)	4357(1)	6506(1)	20(1)

## A11 Röntgenstrukturdaten für 56

**Table A11\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **56**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	22(1)	20(1)	19(1)	-3(1)	5(1)	4(1)
O(2)	25(1)	25(1)	26(1)	1(1)	11(1)	7(1)
C(3)	19(1)	11(1)	18(1)	3(1)	4(1)	2(1)
C(4)	21(1)	16(1)	28(1)	4(1)	12(1)	3(1)
C(5)	19(1)	12(1)	20(1)	3(1)	6(1)	2(1)
C(6)	21(1)	19(1)	17(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(7)	17(1)	16(1)	31(1)	1(1)	5(1)	1(1)
C(8)	25(1)	16(1)	14(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C(9)	19(1)	17(1)	15(1)	4(1)	4(1)	2(1)
C(10)	24(1)	18(1)	19(1)	-2(1)	2(1)	-1(1)
C(11)	19(1)	13(1)	15(1)	4(1)	4(1)	2(1)
C(12)	21(1)	20(1)	15(1)	3(1)	7(1)	1(1)
C(13)	23(1)	19(1)	19(1)	4(1)	9(1)	6(1)
C(14)	21(1)	12(1)	16(1)	3(1)	4(1)	2(1)
C(15)	22(1)	14(1)	22(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(16)	20(1)	11(1)	18(1)	1(1)	4(1)	3(1)
C(17)	18(1)	22(1)	25(1)	1(1)	3(1)	-4(1)
C(18)	18(1)	22(1)	21(1)	5(1)	6(1)	2(1)

**Table A11\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **56**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1786(13)	4207(14)	3721(13)	20(4)
H(2)	-1299(14)	2744(12)	3359(14)	15(3)
H(3)	744(13)	3163(12)	2835(14)	16(3)
H(4)	386(14)	4585(13)	8819(13)	20(4)
H(5)	2631(14)	5519(13)	9393(14)	19(4)
H(6)	-1535(15)	3488(13)	7173(14)	23(4)
H(7)	-2627(16)	2725(13)	4968(14)	25(4)
H(8)	5956(14)	4083(13)	6129(14)	24(4)
H(9)	6544(14)	5584(13)	7842(14)	24(4)
H(10)	4842(14)	5981(13)	8976(15)	26(4)

**Table A12\_1.** Crystal data and structure refinement for **57b**.

Identification code	pbd226	
Empirical formula	C7 H6 Br N2 O	
Formula weight	214.05	
Temperature	101(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 12.0567(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 3.8873(5) Å	$\beta = 90.979(6)^\circ$
	c = 15.9875(10) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	749.19(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.898 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	5.422 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	420	
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.10 to 27.00°.	
Index ranges	-12<=h<=15, -4<=k<=4, -20<=l<=16	
Reflections collected	3594	
Independent reflections	1598 [R(int) = 0.0353]	
Completeness to theta = 27.00°	98.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1598 / 0 / 104	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.088	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.1090	
R indices (all data)	R1 = 0.0595, wR2 = 0.1159	
Largest diff. peak and hole	1.024 and -0.637 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A12\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **57b**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	3440(1)	1031(1)	4159(1)	19(1)
C(1)	4427(4)	2702(14)	2595(3)	15(1)
N(2)	3458(3)	1404(11)	2249(3)	36(1)
O(3)	5996(3)	6011(11)	825(2)	14(1)
C(4)	5156(4)	4408(14)	1194(3)	21(1)
C(6)	6378(4)	5431(14)	3370(3)	20(1)
O(7)	4371(3)	3233(10)	795(2)	9(1)
C(9)	5278(4)	4193(13)	2115(3)	16(1)
C(10)	6232(4)	5531(13)	2505(3)	18(1)
C(11)	4589(4)	2762(14)	3471(3)	16(1)
C(12)	5536(4)	4006(13)	3854(3)	18(1)

## A12 Röntgenstrukturdaten für 57b

**Table A12\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **57b**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Br(1)	22(1)	21(1)	15(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(1)	13(2)	14(3)	18(2)	-3(2)	-3(2)	6(2)
N(2)	35(2)	37(3)	35(2)	1(2)	0(2)	-1(2)
O(3)	3(2)	29(3)	8(2)	4(2)	2(1)	-9(2)
C(4)	25(3)	19(3)	18(3)	4(2)	5(2)	4(2)
C(6)	18(3)	19(3)	22(3)	-2(2)	-2(2)	-2(2)
O(7)	3(2)	20(2)	3(2)	7(2)	-3(1)	-4(2)
C(9)	15(2)	16(3)	15(2)	-3(2)	1(2)	2(2)
C(10)	14(2)	19(3)	23(3)	4(2)	3(2)	3(2)
C(11)	16(3)	14(3)	18(2)	3(2)	4(2)	3(2)
C(12)	22(3)	16(3)	16(2)	-2(2)	-3(2)	1(2)

**Table A12\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **57b**.

	x	y	z	U(eq)
H(2B)	3597	730	1679	170(50)
H(2A)	3233	-1500(300)	2561	150(40)
H(6)	7036	6311	3627	24
H(7)	4135	4628	500	13
H(10)	6792	6529	2171	22
H(12)	5620	3901	4446	22

**Table A13\_1.** Crystal data and structure refinement for **58b**.

Identification code	pbd227	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	400.02	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 13.033(10) Å	α = 90°
	b = 10.472(10) Å	β = 95.51(4)°
	c = 10.310(10) Å	γ = 90°
Volume	1401(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.897 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	5.796 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	776	
Crystal size	.1 x .05 x .03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.57 to 25.00°	
Index ranges	-13<=h<=15, -10<=k<=11, -12<=l<=7	
Reflections collected	4975	
Independent reflections	2331 [R(int) = 0.1786]	
Completeness to theta = 25.00°	93.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2331 / 0 / 182	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.126	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1202, wR2 = 0.1819	
R indices (all data)	R1 = 0.2539, wR2 = 0.2300	
Largest diff. peak and hole	0.835 and -1.207 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A13\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **58b**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	4110(2)	6332(2)	4917(2)	48(1)
Br(4)	4366(2)	5135(2)	1443(2)	43(1)
O(2)	163(11)	6451(14)	681(15)	55(4)
C(3)	2402(14)	2677(19)	3970(20)	34(5)
C(5)	3535(15)	4120(20)	2461(19)	38(6)
C(7)	2139(14)	3929(17)	3813(19)	29(5)
O(8)	1215(10)	4748(13)	795(13)	43(4)
C(12)	2917(17)	8293(18)	3560(20)	43(6)
C(13)	1755(16)	6659(19)	1964(17)	34(5)
O(19)	1065(10)	3880(13)	5457(13)	43(4)
C(20)	2680(15)	4701(19)	2992(19)	36(5)
C(23)	2205(18)	8750(20)	2650(20)	57(7)
C(24)	3084(14)	6979(19)	3674(19)	36(5)
O(26)	638(11)	5225(14)	3805(13)	48(4)
C(27)	1615(16)	7960(20)	1870(20)	50(7)
C(28)	3780(15)	2846(17)	2647(19)	34(5)
C(29)	1235(17)	4440(20)	4330(20)	45(6)
C(33)	3235(15)	2133(19)	3455(18)	35(5)
C(38)	2527(15)	6108(19)	2858(17)	32(5)
C(53)	1048(17)	5880(20)	1087(19)	46(6)

## A13 Röntgenstrukturdaten für 58b

**Table A13\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **58b**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Br(1)	46(2)	45(1)	50(2)	-4(1)	-13(1)	5(1)
Br(4)	39(1)	46(1)	45(1)	5(1)	7(1)	0(1)
O(2)	39(10)	48(10)	73(12)	-19(9)	-23(8)	3(9)
C(3)	4(11)	32(13)	64(15)	-20(11)	-12(10)	-10(9)
C(5)	23(13)	54(15)	38(13)	-5(11)	5(10)	0(11)
C(7)	17(11)	21(12)	50(13)	0(10)	10(10)	-16(9)
O(8)	42(9)	33(9)	50(10)	-19(8)	-11(7)	-5(7)
C(12)	59(17)	15(12)	53(15)	-20(11)	1(12)	-8(11)
C(13)	49(15)	39(14)	17(11)	-5(10)	15(10)	-3(11)
O(19)	31(9)	50(10)	48(10)	4(8)	7(7)	-9(7)
C(20)	23(13)	40(13)	40(13)	-2(11)	-22(10)	-26(11)
C(23)	55(17)	33(14)	79(19)	22(14)	-11(14)	15(13)
C(24)	12(12)	48(14)	44(14)	-12(11)	-14(9)	-13(10)
O(26)	39(9)	55(10)	51(10)	5(8)	11(8)	15(9)
C(27)	22(14)	50(16)	74(18)	-34(13)	-18(11)	-2(12)
C(28)	30(14)	19(12)	50(14)	-13(10)	-17(11)	11(10)
C(29)	31(15)	40(15)	65(18)	-12(13)	8(13)	-2(12)
C(33)	32(14)	33(13)	42(14)	24(10)	11(11)	2(11)
C(38)	32(13)	43(14)	23(11)	20(10)	3(9)	7(11)
C(53)	40(16)	68(18)	26(13)	-23(12)	-14(10)	-16(14)

**Table A13\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **58b**.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	-224	5930	251	82
H(3)	1990	2151	4465	41
H(12)	3310	8866	4118	51
H(19)	536	4197	5736	64
H(23)	2115	9645	2559	68
H(27)	1100	8299	1252	60
H(28)	4320	2470	2221	41
H(33)	3427	1276	3657	42

**Table A14\_1.** Crystal data and structure refinement for **59a**.

Identification code	pbg171	
Empirical formula	C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	
Formula weight	561.23	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pca21	
Unit cell dimensions	a = 7.6785(10) Å	α = 90°
	b = 11.4627(10) Å	β = 90°
	c = 28.6775(10) Å	γ = 90°
Volume	2524.1(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.477 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.503 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1148	
Crystal size	.2 x .1 x .05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.42 to 27.00°	
Index ranges	-9<=h<=7, -14<=k<=13, -36<=l<=19	
Reflections collected	7044	
Independent reflections	3041 [R(int) = 0.1261]	
Completeness to theta = 27.00°	84.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3041 / 1 / 401	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.906	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1035	
R indices (all data)	R1 = 0.1675, wR2 = 0.1330	
Absolute structure parameter	-0.04(16)	
Largest diff. peak and hole	0.486 and -0.472 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A14\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **59a**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	1889(3)	7237(3)	3232(1)	27(1)
Cl(2)	1366(3)	2234(3)	5123(1)	26(1)
Cl(3)	-3805(4)	713(4)	5006(1)	35(1)
Cl(4)	-3211(4)	5699(4)	3364(1)	36(1)
O(1)	-1680(10)	10006(10)	2519(4)	28(3)
O(2)	-2143(9)	5045(8)	5828(3)	19(2)
C(3)	-1180(15)	7317(14)	2744(5)	21(4)
C(4)	-2480(14)	2860(11)	5187(4)	15(3)
C(5)	-2679(15)	2069(10)	6016(5)	16(3)
O(6)	-4621(9)	3654(8)	6227(3)	24(2)
C(7)	-1669(16)	2281(14)	5613(5)	21(4)
O(8)	-4131(10)	8645(8)	2118(3)	24(2)
C(9)	-3990(20)	7488(17)	2311(6)	27(5)
C(10)	-2112(14)	7041(11)	2342(4)	20(3)
C(11)	-3472(15)	2199(12)	4863(5)	24(4)
C(12)	-2467(14)	9536(11)	3663(5)	18(3)
C(13)	-2254(13)	4033(11)	5080(4)	18(3)
C(14)	-1965(14)	1455(12)	6396(5)	24(4)
C(15)	565(14)	6958(11)	2733(4)	15(3)
C(16)	-2957(12)	7173(10)	3449(5)	13(3)
C(17)	308(17)	6137(14)	1995(6)	23(4)
C(18)	-170(17)	1064(13)	6365(5)	29(4)
C(19)	782(18)	1308(12)	5970(5)	25(4)
C(20)	1300(20)	6353(14)	2383(6)	32(5)
C(21)	-1354(16)	6465(13)	1971(5)	18(4)
C(22)	-1965(14)	7826(11)	3164(5)	18(3)
C(23)	-4509(16)	2464(14)	6066(5)	25(4)
C(24)	-3860(20)	3786(15)	4380(5)	25(4)
C(25)	32(16)	1914(12)	5594(5)	17(3)
C(26)	-1758(13)	9042(12)	3254(5)	22(4)
C(27)	-1196(17)	4840(12)	5404(5)	25(4)
C(28)	-3737(16)	7619(12)	3870(4)	22(3)
C(29)	-2990(15)	4500(12)	4673(4)	20(3)
C(30)	-4308(14)	2597(13)	4470(5)	28(4)
C(31)	-725(16)	9806(12)	2939(5)	14(3)
C(32)	-3495(16)	8808(16)	3933(7)	42(5)

## A14 Röntgenstrukturdaten für 59a

**Table A14.3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **59a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cl(1)	27(2)	28(2)	26(2)	-3(2)	-6(2)	1(2)
Cl(2)	27(2)	23(2)	28(2)	-2(2)	9(1)	4(1)
Cl(3)	60(2)	20(2)	25(2)	3(2)	-7(2)	-8(2)
Cl(4)	48(2)	20(2)	41(3)	-1(2)	10(2)	-7(2)
O(1)	16(5)	30(7)	37(7)	3(6)	0(5)	-16(4)
O(2)	31(5)	18(6)	8(5)	-6(5)	10(4)	6(4)
C(3)	23(8)	14(10)	26(10)	11(8)	-10(6)	3(7)
C(4)	19(6)	24(9)	3(6)	3(6)	0(5)	-5(6)
C(5)	21(8)	3(8)	24(9)	-3(6)	-13(6)	-5(6)
O(6)	27(6)	20(6)	24(6)	4(5)	2(4)	2(4)
C(7)	36(9)	16(9)	11(8)	-5(8)	-8(6)	-1(7)
O(8)	24(5)	28(7)	19(6)	6(5)	0(4)	7(4)
C(9)	25(11)	25(13)	32(11)	2(9)	-8(8)	-7(8)
C(10)	14(8)	26(10)	22(8)	11(7)	-7(6)	-2(6)
C(11)	30(8)	22(10)	20(8)	-1(7)	11(6)	-5(6)
C(12)	6(7)	17(10)	32(9)	-1(7)	3(6)	2(6)
C(13)	31(7)	15(9)	7(7)	-1(7)	-2(6)	1(6)
C(14)	25(8)	19(11)	26(10)	7(8)	-6(6)	4(6)
C(15)	30(8)	8(8)	7(7)	-1(6)	14(5)	-10(6)
C(16)	0(6)	2(8)	37(9)	-1(7)	0(5)	-2(5)
C(17)	17(9)	23(10)	29(11)	-10(8)	13(7)	-4(6)
C(18)	65(11)	16(11)	7(8)	-2(7)	-5(7)	-2(7)
C(19)	27(9)	18(9)	30(10)	0(8)	5(7)	18(7)
C(20)	22(11)	27(11)	48(12)	-4(9)	4(9)	0(8)
C(21)	22(9)	10(10)	23(10)	-1(7)	5(6)	-14(6)
C(22)	18(7)	6(7)	29(8)	-8(7)	-5(6)	-3(6)
C(23)	33(9)	35(12)	8(7)	2(7)	-9(6)	-14(7)
C(24)	35(10)	39(13)	0(8)	-2(7)	-12(7)	6(8)
C(25)	31(9)	6(9)	15(8)	-7(6)	5(6)	-7(6)
C(26)	11(6)	24(10)	30(9)	-1(8)	-9(6)	8(6)
C(27)	43(10)	15(9)	17(10)	0(7)	-3(6)	-3(7)
C(28)	33(8)	22(10)	12(7)	4(6)	4(6)	-3(7)
C(29)	32(8)	14(10)	15(8)	-5(6)	-6(6)	-1(7)
C(30)	31(8)	25(10)	28(9)	17(7)	7(7)	7(7)
C(31)	7(8)	11(9)	25(10)	-12(7)	-6(6)	-1(6)
C(32)	18(9)	58(15)	49(13)	-34(11)	-2(8)	28(8)

**Table A14.4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **59a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-1140(120)	10430(80)	2390(30)	0(30)
H(2)	-5040(110)	2410(90)	5780(40)	0(30)
H(3)	-420(100)	10480(90)	3090(30)	0(30)
H(4)	-4430(130)	3960(110)	4240(40)	0(40)
H(5)	320(110)	9470(90)	2820(30)	0(30)
H(6)	-4450(150)	7060(100)	2220(40)	0(40)
H(7)	-760(90)	5700(90)	5220(30)	0(20)
H(9)	-5220(90)	1960(70)	6340(30)	0(20)
H(10)	320(100)	660(90)	6660(30)	20(30)
H(11)	-2920(110)	8950(80)	2180(30)	0(30)
H(12)	-4700(130)	7480(120)	2640(50)	40(40)
H(13)	-3990(100)	9040(80)	4240(30)	0(30)
H(14)	750(110)	5830(100)	1780(30)	0(30)
H(16)	1990(110)	1070(80)	6020(40)	0(30)
H(17)	-2040(90)	6340(70)	1670(30)	0(20)
H(20)	2280(130)	6310(110)	2400(40)	20(50)
H(21)	600(200)	4440(160)	5410(60)	170(70)
H(22)	-3840(100)	4240(80)	6010(30)	0(20)
H(23)	-2590(100)	5350(70)	4630(30)	0(20)

**Table A15\_1.** Crystal data and structure refinement for **60a**.

Identification code	pbd179	
Empirical formula	C14 H10 Br2 Cl2	
Formula weight	408.94	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 8.4118(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.9066(8) Å	$\beta = 100.620(3)^\circ$
	c = 11.5146(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1419.10(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.914 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.067 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	792	
Crystal size	.3 x .3 x .3 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.26 to 26.99°	
Index ranges	-10<=h<=10, -18<=k<=17, -14<=l<=14	
Reflections collected	5108	
Independent reflections	3070 [R(int) = 0.0392]	
Completeness to theta = 26.99°	99.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3070 / 0 / 208	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.045	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0988	
R indices (all data)	R1 = 0.0652, wR2 = 0.1052	
Largest diff. peak and hole	1.076 and -1.228 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A15\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **60a**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	2499(1)	401(1)	9554(1)	19(1)
Br(2)	6237(1)	584(1)	13809(1)	28(1)
Cl(3)	334(1)	-2179(1)	12026(1)	23(1)
Cl(4)	5129(2)	-1956(1)	13737(1)	34(1)
C(1)	5342(6)	-2434(3)	10368(4)	21(1)
C(2)	4523(6)	444(3)	12404(4)	21(1)
C(3)	3021(5)	46(3)	12697(4)	16(1)
C(4)	3152(5)	-1401(3)	10372(4)	14(1)
C(5)	4080(5)	-1933(3)	9764(4)	17(1)
C(6)	1802(7)	-835(4)	9656(5)	20(1)
C(7)	3476(5)	-1380(3)	11615(4)	15(1)
C(9)	128(6)	-629(3)	13207(4)	18(1)
C(10)	2506(5)	-812(3)	12305(4)	15(1)
C(12)	4751(5)	-1916(3)	12199(4)	17(1)
C(13)	5680(6)	-2438(3)	11590(5)	21(1)
C(15)	2084(6)	549(3)	13339(4)	20(1)
C(17)	665(6)	221(3)	13593(4)	19(1)
C(18)	1056(5)	-1129(3)	12554(4)	16(1)
Br(1A)	3914(9)	-2683(5)	14106(6)	24(2)

## A15 Röntgenstrukturdaten für 60a

**Table A15\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **60a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Br(1)	19(1)	17(1)	22(1)	4(1)	5(1)	3(1)
Br(2)	17(1)	32(1)	37(1)	-5(1)	5(1)	-3(1)
Cl(3)	24(1)	14(1)	32(1)	0(1)	13(1)	-5(1)
Cl(4)	43(1)	34(1)	24(1)	0(1)	1(1)	18(1)
C(1)	23(3)	13(2)	29(3)	-6(2)	13(2)	-2(2)
C(2)	20(3)	19(3)	26(2)	-8(2)	10(2)	-3(2)
C(3)	14(2)	14(2)	21(2)	-1(2)	6(2)	0(2)
C(4)	13(2)	10(2)	20(2)	-1(2)	4(2)	-4(2)
C(5)	22(3)	17(2)	16(3)	-5(2)	9(2)	-8(2)
C(6)	14(3)	28(3)	25(3)	-11(2)	20(2)	-9(2)
C(7)	17(2)	10(2)	19(2)	-1(2)	7(2)	-1(2)
C(9)	16(2)	18(2)	21(2)	5(2)	10(2)	4(2)
C(10)	15(2)	14(2)	16(2)	0(2)	7(2)	3(2)
C(12)	18(2)	17(2)	18(2)	-1(2)	4(2)	1(2)
C(13)	17(2)	15(2)	30(3)	0(2)	5(2)	3(2)
C(15)	24(3)	14(2)	25(2)	-6(2)	9(2)	-1(2)
C(17)	20(3)	17(2)	21(2)	-2(2)	11(2)	7(2)
C(18)	15(2)	11(2)	22(2)	3(2)	3(2)	0(2)

**Table A15\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **60a**.

	x	y	z	U(eq)
H(3)	20(50)	570(30)	13910(40)	12(12)
H(5)	4890(50)	110(30)	11850(40)	16(12)
H(8)	3880(50)	-1960(30)	9110(40)	3(11)
H(9)	5960(50)	-2690(30)	9970(40)	11(12)
H(11)	4300(50)	1070(30)	12140(40)	21(13)
H(12)	6370(60)	-2660(40)	11980(50)	38(18)
H(13)	-830(50)	-830(30)	13290(40)	13(12)
H(14)	1580(60)	-950(40)	9000(50)	28(16)
H(18)	2450(60)	1050(40)	13540(50)	36(16)
H(4)	1270(50)	-820(30)	9910(40)	0(14)

**Table A16\_1.** Crystal data and structure refinement for **63**.

Identification code	pbd192	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub>	
Formula weight	251.14	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pcan	
Unit cell dimensions	a = 9.503(3) Å	α = 90°
	b = 10.4394(18) Å	β = 90°
	c = 12.189(3) Å	γ = 90°
Volume	1209.2(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.379 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.504 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	520	
Crystal size	.2 x .1 x .1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.90 to 26.99°	
Index ranges	-12<=h<=12, -11<=k<=11, -15<=l<=6	
Reflections collected	4557	
Independent reflections	1260 [R(int) = 0.2409]	
Completeness to theta = 26.99°	95.4 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1260 / 0 / 74	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.079	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.1140, wR2 = 0.2482	
R indices (all data)	R1 = 0.2588, wR2 = 0.3199	
Largest diff. peak and hole	0.527 and -0.928 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A16\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **63**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	1653(2)	5058(2)	4262(2)	38(1)
C(1)	3412(9)	8291(8)	3222(9)	33(2)
C(2)	3497(9)	5693(8)	2668(7)	26(2)
C(3)	2671(9)	6168(8)	3505(7)	24(2)
C(4)	5362(8)	6155(7)	1168(7)	18(2)
C(5)	2580(9)	7432(8)	3816(8)	27(2)
C(6)	4363(9)	6591(9)	2106(8)	28(2)
C(7)	4282(9)	7864(9)	2402(8)	32(2)

**Table A16.3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **63**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Cl(1)	39(1)	32(1)	42(2)	2(1)	8(1)	-8(1)
C(1)	30(5)	15(4)	56(7)	-9(5)	2(5)	0(4)
C(2)	26(4)	19(4)	32(6)	-1(4)	-9(5)	-3(4)
C(3)	15(4)	23(5)	33(6)	10(4)	7(4)	-6(4)
C(4)	13(4)	14(4)	26(5)	6(4)	6(4)	-17(3)
C(5)	29(5)	16(5)	36(5)	1(4)	-5(5)	-5(4)
C(6)	25(5)	31(5)	28(5)	3(4)	2(4)	-3(4)
C(7)	30(5)	26(5)	39(6)	0(5)	-3(5)	-13(4)

**Table A16.4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **63**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3375	9179	3387	40
H(3)	2116	5569	3902	28
H(4A)	6112	6789	1073	26
H(4B)	4826	6076	484	26
H(4C)	5777	5324	1356	26
H(7)	4850	8468	2023	38

**Table A17\_1.** Crystal data and structure refinement for **75** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Identification code	pbd233	
Empirical formula	C38.50 H33 Cl O2 P2	
Formula weight	625.04	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 24.941(3) Å	α = 90°
	b = 13.1928(15) Å	β = 94.647(8)°
	c = 20.2138(16) Å	γ = 90°
Volume	6629.3(12) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.252 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.245 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2616	
Crystal size	.1 x .1 x .02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.64 to 25.00°	
Index ranges	-29<=h<=29, -15<=k<=14, -18<=l<=24	
Reflections collected	15723	
Independent reflections	5798 [R(int) = 0.2037]	
Completeness to theta = 25.00°	99.2 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5798 / 0 / 534	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.982	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0783, wR2 = 0.1371	
R indices (all data)	R1 = 0.2114, wR2 = 0.1773	
Largest diff. peak and hole	0.465 and -0.481 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A17\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **75** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

P(7)	3219(1)	2442(1)	1960(1)	32(1)
P(8)	3615(1)	4688(1)	3357(1)	34(1)
O(6)	3680(1)	3149(3)	1924(1)	32(1)
O(7)	3064(1)	4456(3)	3071(2)	37(1)
C(15)	3363(2)	2335(4)	3364(2)	31(1)
C(16)	1951(2)	2843(5)	565(3)	39(2)
C(17)	2641(2)	1861(4)	4034(3)	37(2)
C(19)	2379(2)	2418(5)	929(3)	36(2)
C(23)	3012(2)	2209(4)	2785(2)	29(1)
C(24)	3939(3)	238(6)	965(3)	50(2)
C(38)	3261(3)	-594(6)	1534(3)	53(2)
C(39)	2424(2)	3830(4)	1670(3)	33(2)
C(46)	3934(2)	2640(5)	3335(2)	33(1)
C(55)	4870(2)	2146(5)	3313(2)	34(2)
C(56)	3103(3)	325(5)	1781(3)	41(2)
C(58)	2482(2)	1906(4)	2843(3)	35(2)
C(60)	4094(2)	3658(4)	3341(2)	32(1)
C(64)	3370(2)	1217(4)	1631(2)	31(1)
C(69)	2296(2)	1724(4)	3467(3)	37(2)
C(72)	3913(2)	5739(5)	2938(2)	36(2)
C(79)	5032(3)	3153(5)	3330(2)	34(2)
C(86)	2622(2)	2901(4)	1485(2)	29(1)
C(90)	4331(2)	1870(5)	3317(2)	36(2)
C(103)	3172(2)	2165(4)	3988(2)	33(1)
C(106)	3136(3)	4991(4)	4518(3)	40(2)
C(108)	3535(3)	2280(6)	4614(3)	42(2)
C(113)	4098(2)	5564(5)	2313(3)	40(2)
C(115)	4089(3)	5285(5)	4608(3)	52(2)
C(126)	4648(2)	3896(5)	3338(2)	33(2)
C(129)	3618(3)	5031(4)	4222(2)	38(2)
C(131)	3783(3)	1161(5)	1211(3)	40(2)
C(134)	1753(3)	3776(5)	750(3)	41(2)
C(137)	3116(3)	5233(5)	5189(3)	47(2)
C(139)	3680(3)	-627(6)	1132(3)	54(2)
C(147)	1991(2)	4270(5)	1306(3)	40(2)
C(150)	4299(3)	7313(7)	2204(4)	55(2)
C(153)	3913(2)	6723(5)	3179(3)	43(2)
C(154)	4296(3)	6361(6)	1950(3)	50(2)
C(155)	3577(3)	5494(5)	5566(3)	54(2)
C(157)	4062(3)	5504(6)	5280(3)	65(2)
C(167)	4100(3)	7506(6)	2811(4)	52(2)
C(180)	4180(3)	769(5)	3301(4)	42(2)
Cl(1A)	5206(1)	6812(3)	4720(2)	58(1)
Cl(2A)	5164(2)	-1123(3)	420(2)	100(2)
C(3A)	4716(4)	7704(9)	4849(5)	51(4)

A17 Röntgenstrukturdaten für 75 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)**Table A17.3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 75 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
P(7)	28(1)	34(1)	33(1)	-1(1)	4(1)	-1(1)
P(8)	33(1)	37(1)	32(1)	-3(1)	4(1)	0(1)
O(6)	26(2)	37(2)	34(2)	4(2)	3(2)	-7(2)
O(7)	34(3)	39(3)	38(2)	-6(2)	2(2)	-1(2)
C(15)	27(3)	32(4)	34(3)	1(3)	4(3)	-2(3)
C(16)	43(4)	38(4)	35(3)	1(3)	1(3)	1(3)
C(17)	39(4)	33(4)	40(3)	4(3)	13(3)	1(3)
C(19)	37(4)	25(4)	47(4)	-1(3)	3(3)	12(4)
C(23)	23(3)	23(3)	42(3)	0(3)	10(3)	-5(3)
C(24)	49(5)	52(5)	48(4)	-8(4)	-3(3)	8(4)
C(38)	62(6)	37(5)	61(5)	-3(4)	0(4)	-2(4)
C(39)	32(4)	32(4)	34(3)	1(3)	3(3)	-8(3)
C(46)	37(4)	36(4)	25(3)	2(3)	0(2)	-1(3)
C(55)	35(4)	33(4)	34(3)	1(3)	1(3)	6(3)
C(56)	37(4)	45(5)	41(4)	-8(3)	5(3)	0(4)
C(58)	35(4)	32(4)	39(3)	4(3)	5(3)	1(3)
C(60)	31(4)	38(4)	27(3)	1(3)	1(2)	0(3)
C(64)	28(4)	35(4)	30(3)	0(3)	0(3)	1(3)
C(69)	29(4)	34(4)	51(4)	-1(3)	16(3)	-7(3)
C(72)	27(4)	46(4)	35(3)	1(3)	3(3)	2(3)
C(79)	24(4)	47(5)	32(3)	-3(3)	0(3)	2(4)
C(86)	22(3)	29(4)	36(3)	1(3)	7(2)	-3(3)
C(90)	34(4)	35(4)	39(3)	2(3)	1(3)	-1(3)
C(103)	35(4)	36(4)	28(3)	4(3)	5(3)	4(3)
C(106)	54(5)	30(4)	34(3)	-1(3)	4(3)	8(3)
C(108)	36(5)	55(6)	35(4)	3(4)	5(3)	0(4)
C(113)	40(4)	39(5)	42(4)	7(3)	0(3)	-2(3)
C(115)	53(5)	64(5)	39(4)	-12(3)	9(3)	8(4)
C(126)	36(4)	32(4)	31(3)	-4(3)	1(3)	-7(4)
C(129)	43(4)	35(4)	35(3)	-6(3)	4(3)	5(3)
C(131)	38(4)	40(5)	43(4)	-9(3)	-2(3)	6(4)
C(134)	39(4)	40(5)	43(4)	7(3)	7(3)	3(4)
C(137)	62(5)	44(4)	38(4)	6(3)	15(4)	15(4)
C(139)	64(6)	45(6)	49(4)	-18(4)	-18(4)	21(5)
C(147)	37(4)	35(4)	48(4)	-4(3)	14(3)	2(4)
C(150)	38(5)	63(7)	64(5)	11(5)	10(4)	0(4)
C(153)	40(4)	44(5)	45(4)	-6(3)	5(3)	7(4)
C(154)	48(5)	57(5)	47(4)	10(4)	6(3)	8(4)
C(155)	70(6)	56(5)	34(4)	-3(3)	1(4)	26(4)
C(157)	69(6)	79(6)	44(4)	-19(4)	-15(4)	27(5)
C(167)	44(5)	33(5)	77(5)	4(5)	3(4)	-5(4)
C(180)	27(4)	33(4)	66(5)	1(4)	-1(4)	3(4)
Cl(1A)	28(2)	73(3)	74(2)	-22(2)	9(2)	-1(2)
Cl(2A)	52(3)	70(3)	183(4)	-37(3)	35(3)	9(2)
C(3A)	34(8)	61(10)	57(7)	-8(7)	-2(6)	0(7)

**Table A17.4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 75 (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

	x	y	z	U(eq)
H(3A1)	4371	7467	4625	61
H(3A2)	4671	7737	5331	61
H(1)	1919(18)	1460(30)	3513(19)	27(13)
H(2)	3840(20)	1820(40)	4630(20)	60(20)
H(3)	3920(20)	580(50)	2920(30)	80(20)
H(4)	4422(18)	6210(30)	1460(20)	42(15)
H(5)	2604(18)	4150(40)	2070(20)	42(15)
H(6)	4773(17)	4550(30)	3363(18)	15(13)
H(7)	2822(18)	350(30)	2080(20)	28(14)
H(8)	4480(20)	390(40)	3290(20)	48(19)
H(9)	2510(16)	1830(30)	849(17)	3(12)
H(10)	2217(19)	1880(40)	2430(20)	46(15)
H(11)	4020(20)	670(40)	3770(30)	80(20)
H(12)	5157(18)	1490(30)	3333(19)	35(14)
H(14)	2501(17)	1690(30)	4580(20)	38(13)
H(15)	3340(20)	2190(50)	4940(30)	70(20)
H(16)	1760(20)	2420(40)	160(30)	70(19)
H(17)	3980(20)	1780(40)	1140(20)	52(19)
H(18)	1846(18)	4930(40)	1430(20)	26(14)
H(19)	4450(20)	5310(40)	4420(20)	38(16)
H(20)	4380(20)	5740(40)	5520(20)	48(18)
H(21)	2810(20)	4860(40)	4210(20)	43(16)
H(22)	4040(20)	4880(40)	2160(20)	55(19)
H(23)	3080(20)	-1140(40)	1660(20)	50(20)
H(24)	5410(20)	3310(40)	3350(20)	35(16)
H(25)	3759(16)	6890(30)	3582(18)	9(12)
H(26)	1450(20)	4060(40)	500(20)	60(19)
H(28)	4400(30)	7830(50)	2040(30)	70(30)
H(29)	3710(20)	2910(50)	4630(30)	70(20)
H(31)	4270(20)	220(40)	640(20)	58(18)
H(32)	2780(20)	5280(40)	5410(30)	70(20)
H(33)	3567(19)	5670(40)	6060(30)	59(17)
H(35)	3770(20)	-1170(40)	1000(20)	25(17)
H(40)	4090(20)	8080(40)	2930(30)	50(20)

**Table A18\_1.** Crystal data and structure refinement for 75 (H<sub>2</sub>O).

Identification code	pbd283	
Empirical formula	C38 H33 O2.50 P2	
Formula weight	591.58	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/a	
Unit cell dimensions	a = 20.0650(8) Å	α = 90°
	b = 13.1247(7) Å	β = 107.704(2)°
	c = 25.4800(10) Å	γ = 90°
Volume	6392.3(5) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.229 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.170 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2488	
Crystal size	.3 x .3 x .3 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.88 to 27.00°	
Index ranges	-23<=h<=25, -16<=k<=15, -22<=l<=32	
Reflections collected	25714	
Independent reflections	13237 [R(int) = 0.0464]	
Completeness to theta = 27.00°	94.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	13237 / 0 / 1017	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.920	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.0936	
R indices (all data)	R1 = 0.1021, wR2 = 0.1048	
Largest diff. peak and hole	0.659 and -0.633 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A18\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for 75 (H<sub>2</sub>O). U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2871(1)	7838(1)	3836(1)	21(1)
P(2)	1647(1)	10196(1)	4209(1)	22(1)
O(3)	1422(1)	9498(1)	3730(1)	24(1)
O(4)	2892(1)	8062(1)	4411(1)	25(1)
C(5)	4282(1)	7495(2)	4271(1)	26(1)
C(6)	2358(1)	9491(2)	2423(1)	24(1)
C(8)	3033(1)	10236(2)	4153(1)	21(1)
C(9)	3576(1)	10892(2)	5248(1)	25(1)
C(10)	3705(1)	7358(2)	3807(1)	21(1)
C(12)	1429(1)	9714(2)	4799(1)	21(1)
C(15)	2587(1)	10399(2)	4476(1)	20(1)
C(16)	2767(1)	9943(2)	3554(1)	21(1)
C(18)	3754(1)	10413(2)	4386(1)	22(1)
C(19)	2693(1)	8922(2)	3374(1)	20(1)
C(20)	2492(1)	8722(2)	2809(1)	23(1)
C(25)	2864(1)	10719(2)	5020(1)	23(1)

C(29)	2617(1)	10737(2)	3163(1)	24(1)
C(30)	2684(2)	11838(2)	3332(1)	33(1)
C(31)	4250(1)	10283(2)	4050(1)	29(1)
C(35)	1468(1)	12277(2)	4387(1)	30(1)
C(38)	1129(1)	8831(2)	5696(1)	29(1)
C(39)	1570(1)	8326(2)	5447(1)	27(1)
C(41)	1717(1)	8771(2)	5002(1)	25(1)
C(42)	3799(1)	6903(2)	3339(1)	28(1)
C(45)	1255(1)	11441(2)	4042(1)	24(1)
C(48)	4946(1)	7194(2)	4267(1)	34(1)
C(49)	2231(1)	6879(2)	3506(1)	23(1)
C(50)	842(1)	9767(2)	5499(1)	28(1)
C(52)	1162(2)	13226(2)	4230(1)	35(1)
C(55)	991(1)	10208(2)	5050(1)	25(1)
C(57)	2421(1)	10491(2)	2605(1)	26(1)
C(59)	5032(1)	6759(2)	3802(1)	36(1)
C(62)	1539(1)	7162(2)	3240(1)	31(1)
C(63)	4468(1)	6602(2)	3340(1)	35(1)
C(67)	1047(2)	6421(2)	3008(1)	39(1)
C(70)	4016(1)	10736(2)	4930(1)	24(1)
C(71)	2404(1)	5852(2)	3549(1)	31(1)
C(72)	1226(2)	5413(2)	3039(1)	42(1)
C(76)	441(2)	12519(3)	3392(1)	56(1)
C(77)	739(2)	11563(2)	3543(1)	45(1)
C(78)	653(2)	13340(2)	3733(1)	41(1)
C(79)	1903(2)	5119(2)	3316(1)	42(1)
P(3)	3650(1)	7738(1)	1151(1)	22(1)
P(4)	2170(1)	10041(1)	716(1)	21(1)
O(1)	2241(1)	9318(1)	1176(1)	23(1)
O(2)	3178(1)	7968(1)	591(1)	24(1)
C(7)	1527(1)	9608(2)	96(1)	19(1)
C(11)	3989(1)	8508(2)	2210(1)	23(1)
C(13)	2965(1)	10263(2)	530(1)	21(1)
C(14)	2899(1)	10585(2)	-5(1)	24(1)
C(17)	4517(1)	7420(2)	1129(1)	24(1)
C(21)	3801(1)	8763(2)	1653(1)	21(1)
C(22)	3635(1)	10117(2)	909(1)	20(1)
C(23)	4139(1)	9248(2)	2614(1)	26(1)
C(24)	3488(1)	10758(2)	-170(1)	27(1)
C(26)	3755(1)	9798(2)	1501(1)	22(1)
C(27)	4082(1)	10260(2)	2463(1)	26(1)
C(28)	2030(1)	12181(2)	632(1)	31(1)
C(32)	1639(1)	8661(2)	-113(1)	26(1)
C(33)	1888(1)	11285(2)	871(1)	22(1)
C(34)	3889(1)	10557(2)	1912(1)	24(1)
C(36)	4644(1)	7519(2)	624(1)	27(1)
C(37)	5066(1)	7142(2)	1589(1)	33(1)
C(40)	4144(1)	10595(2)	197(1)	26(1)
C(43)	3327(1)	6705(2)	1475(1)	24(1)
C(44)	2725(1)	6881(2)	1630(1)	30(1)
C(46)	1143(1)	8246(2)	-565(1)	30(1)
C(47)	905(1)	10117(2)	-150(1)	27(1)
C(51)	404(1)	9702(2)	-602(1)	30(1)
C(53)	2433(1)	6111(2)	1856(1)	37(1)
C(54)	1536(1)	11344(2)	1265(1)	29(1)



**Table A18.4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 75 (H<sub>2</sub>O).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	4573(11)	10893(15)	5082(8)	25(6)
H(3)	2317(10)	11077(15)	2335(8)	22(6)
H(4)	806(10)	10758(16)	-17(8)	21(6)
H(5)	2434(10)	8065(15)	2674(8)	14(6)
H(6)	2270(11)	12135(16)	370(9)	27(7)
H(7)	1434(10)	10669(16)	1414(8)	19(6)
H(8)	1016(11)	8514(16)	6014(9)	35(7)
H(9)	3903(14)	12120(20)	2130(12)	77(10)
H(10)	3407(11)	10965(15)	-562(9)	27(6)
H(11)	1936(11)	13768(18)	606(9)	40(7)
H(12)	4733(14)	10500(18)	4264(10)	51(8)
H(13)	1396(11)	13851(17)	1303(9)	31(7)
H(14)	4177(11)	10858(16)	2739(9)	32(7)
H(15)	5073(12)	10653(19)	1418(10)	46(8)
H(16)	5336(11)	7295(16)	4606(9)	25(6)
H(17)	4608(11)	10777(15)	76(8)	25(6)
H(18)	177(12)	8458(17)	-1127(9)	40(7)
H(19)	2419(11)	10713(15)	-280(8)	23(6)
H(20)	3188(13)	12013(18)	3563(10)	48(8)
H(21)	4035(10)	7808(16)	2323(8)	25(6)
H(22)	4973(9)	6995(14)	1913(8)	10(5)
H(23)	1324(13)	13770(19)	4482(10)	48(8)
H(24)	2248(11)	9331(16)	2026(9)	35(7)
H(25)	5477(12)	6571(16)	3796(9)	32(7)
H(26)	805(10)	10900(16)	4932(8)	21(6)
H(27)	6286(12)	6912(17)	996(9)	39(7)
H(28)	4230(10)	7800(15)	4593(8)	18(6)
H(29)	4278(12)	9604(19)	3977(9)	37(8)
H(30)	2011(10)	8427(15)	4819(8)	25(6)
H(31)	4269(12)	7696(17)	336(9)	34(7)
H(32)	2063(11)	8296(16)	67(9)	28(7)
H(34)	-28(13)	10103(18)	-776(10)	48(8)
H(35)	3395(12)	11860(17)	1507(10)	38(7)

H(36)	552(12)	10137(17)	5694(9)	45(7)
H(38)	3401(11)	6766(15)	3006(9)	24(6)
H(39)	3750(11)	11130(15)	5618(9)	25(6)
H(41)	895(13)	4909(19)	2865(10)	51(8)
H(42)	2535(11)	7526(16)	1579(9)	25(7)
H(43)	2019(12)	6268(18)	1975(9)	48(8)
H(44)	2542(12)	12284(18)	3001(10)	46(8)
H(45)	2374(12)	12004(17)	3561(10)	43(7)
H(46)	4263(10)	9076(15)	2995(9)	22(6)
H(47)	1807(11)	7647(17)	5602(8)	32(7)
H(48)	2557(10)	10806(14)	5250(8)	19(6)
H(49)	1111(11)	12269(16)	1696(9)	34(7)
H(50)	1233(12)	7571(18)	-714(9)	41(7)
H(51)	2042(13)	4400(20)	3362(10)	56(9)
H(53)	4507(11)	6271(16)	3006(9)	34(7)
H(54)	611(13)	10960(20)	3279(10)	59(9)
H(55)	5032(14)	9510(20)	1349(11)	74(10)
H(56)	1838(12)	12214(18)	4740(10)	42(8)
H(57)	613(13)	6605(19)	2806(10)	51(9)
H(58)	3565(14)	4330(20)	1828(11)	60(9)
H(59)	6081(13)	6707(19)	1853(10)	54(9)
H(60)	2867(11)	5654(16)	3743(8)	24(6)
H(61)	4220(13)	11899(18)	1635(9)	48(8)
H(64)	5394(12)	7391(18)	224(10)	45(8)
H(65)	454(12)	13996(18)	3656(9)	40(7)
H(66)	5312(14)	10202(19)	942(10)	59(9)
H(69)	2550(13)	4670(20)	2101(10)	56(9)
H(70)	90(14)	12600(20)	3026(11)	70(10)
H(76)	4019(14)	5580(20)	1442(11)	66(9)
H(1A)	4123(12)	10676(17)	3736(10)	34(7)
H(2A)	1426(12)	7872(18)	3209(9)	44(8)

**Table A19\_1.** Crystal data and structure refinement for **84**

Identification code	pbd144	
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> P	
Formula weight	308.30	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 10.3423(6) Å	α = 90°
	b = 14.2183(10) Å	β = 105.595(3)°
	c = 10.6989(4) Å	γ = 90°
Volume	1515.36(15) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.351 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.186 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	648	
Crystal size	.3 x .3 x .3 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.43 to 27.00°	
Index ranges	-13<=h<=13, -13<=k<=18, -13<=l<=13	
Reflections collected	4495	
Independent reflections	2926 [R(int) = 0.0329]	
Completeness to theta = 27.00°	88.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2926 / 0 / 267	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.981	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0415, wR2 = 0.0932	
R indices (all data)	R1 = 0.0689, wR2 = 0.1000	
Largest diff. peak and hole	0.240 and -0.315 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A19\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **84**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	2008(1)	1118(1)	2071(1)	20(1)
O(1)	1874(1)	544(1)	877(1)	23(1)
C(2)	3397(2)	-353(2)	3451(2)	23(1)
O(3)	-3074(2)	-159(1)	985(1)	34(1)
C(4)	3151(2)	2088(1)	2158(2)	21(1)
C(5)	-735(2)	1083(2)	1534(2)	22(1)
C(6)	2610(2)	422(1)	3524(2)	20(1)
C(7)	3892(2)	-924(2)	4527(2)	24(1)
C(8)	3431(2)	2373(2)	1008(2)	24(1)
C(9)	2314(2)	632(2)	4687(2)	24(1)
C(10)	4273(2)	3130(2)	1000(2)	26(1)
C(11)	404(2)	1602(2)	2120(2)	22(1)
C(12)	276(2)	2456(2)	2718(2)	25(1)
C(13)	4849(2)	3608(2)	2141(2)	26(1)
C(14)	-2010(2)	1399(2)	1532(2)	25(1)
C(15)	3749(2)	2573(2)	3304(2)	25(1)
C(16)	3598(2)	-708(2)	5676(2)	26(1)
C(17)	2812(2)	63(2)	5771(2)	27(1)
C(18)	-990(2)	2778(2)	2715(2)	29(1)
C(19)	4591(2)	3330(2)	3290(2)	27(1)
C(20)	-2114(2)	2251(2)	2136(2)	29(1)
C(21)	-3260(2)	830(2)	869(2)	32(1)

**Table A19\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **84**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
P(1)	23(1)	17(1)	20(1)	-1(1)	6(1)	1(1)
O(1)	26(1)	22(1)	22(1)	-4(1)	8(1)	0(1)
C(2)	25(1)	20(1)	24(1)	-2(1)	9(1)	-1(1)
O(3)	42(1)	29(1)	35(1)	-2(1)	18(1)	-4(1)
C(4)	20(1)	19(1)	23(1)	2(1)	5(1)	3(1)
C(5)	27(1)	18(1)	21(1)	2(1)	9(1)	4(1)
C(6)	20(1)	18(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	-2(1)
C(7)	24(1)	17(1)	31(1)	0(1)	5(1)	2(1)
C(8)	24(1)	24(1)	23(1)	-3(1)	7(1)	2(1)
C(9)	28(1)	19(1)	27(1)	-1(1)	10(1)	2(1)
C(10)	28(1)	24(1)	28(1)	3(1)	13(1)	4(1)
C(11)	28(1)	20(1)	18(1)	4(1)	9(1)	4(1)
C(12)	31(1)	20(1)	27(1)	1(1)	11(1)	0(1)
C(13)	20(1)	21(1)	38(1)	-1(1)	9(1)	-1(1)
C(14)	26(1)	28(1)	21(1)	5(1)	9(1)	5(1)
C(15)	29(1)	22(1)	22(1)	3(1)	6(1)	4(1)
C(16)	26(1)	23(1)	26(1)	5(1)	1(1)	-3(1)
C(17)	33(1)	28(1)	20(1)	2(1)	8(1)	-2(1)
C(18)	43(2)	20(1)	28(1)	4(1)	16(1)	8(1)
C(19)	28(1)	22(1)	27(1)	-5(1)	2(1)	0(1)
C(20)	28(1)	32(2)	30(1)	8(1)	14(1)	10(1)
C(21)	29(1)	36(2)	32(1)	-2(1)	11(1)	4(1)

**Table A19\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **84**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3576(18)	2379(14)	4141(18)	18(5)
H(2)	-2960(20)	2482(15)	2147(17)	22(5)
H(3)	5420(20)	4123(16)	2119(18)	28(6)
H(4)	3624(18)	-500(14)	2675(18)	16(5)
H(5)	-1060(20)	3369(17)	3106(19)	35(6)
H(6)	1750(20)	1139(16)	4774(18)	29(6)
H(7)	2660(20)	204(15)	6620(20)	28(6)
H(8)	-659(19)	522(16)	1130(18)	24(6)
H(9)	3920(20)	-1114(15)	6423(19)	26(6)
H(10)	4996(19)	3676(14)	4044(19)	24(6)
H(11)	4440(20)	3322(15)	204(19)	27(6)
H(12)	4450(20)	-1462(17)	4436(19)	34(6)
H(13)	-3523(18)	1026(13)	-147(19)	20(5)
H(14)	1024(19)	2810(14)	3113(18)	17(5)
H(15)	-4020(20)	982(16)	1270(20)	40(7)
H(16)	3067(18)	2042(13)	250(18)	15(5)
H(17)	-2660(30)	-400(20)	240(30)	110(12)

**Table A20\_1.** Crystal data and structure refinement for **87**.

Identification code	pbd342	
Empirical formula	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> I O <sub>2</sub>	
Formula weight	264.05	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 6.3914(4) Å	α = 90°
	b = 4.6009(3) Å	β = 94.465(4)°
	c = 30.077(2) Å	γ = 90°
Volume	881.77(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.989 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.580 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	504	
Crystal size	0.28 x 0.12 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.72 to 26.99°.	
Index ranges	-8<=h<=3, -5<=k<=4, -38<=l<=32	
Reflections collected	1916	
Independent reflections	1292 [R(int) = 0.0502]	
Completeness to theta = 26.99°	67.5 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1292 / 0 / 103	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.936	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0418, wR2 = 0.0792	
R indices (all data)	R1 = 0.0884, wR2 = 0.0946	
Extinction coefficient	0.0022(7)	
Largest diff. peak and hole	0.552 and -0.514 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A20\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **87**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	2299(1)	5288(1)	760(1)	52(1)
O(2)	6003(10)	1479(12)	581(2)	51(2)
C(3)	2981(16)	5919(18)	1845(2)	53(3)
C(4)	4623(14)	3477(16)	1208(2)	36(2)
C(5)	6144(14)	1783(17)	1034(2)	38(2)
C(6)	6221(15)	2796(19)	1935(2)	50(2)
O(7)	3140(11)	6130(12)	2317(2)	59(2)
C(8)	7706(16)	551(18)	1315(3)	54(3)
C(9)	4638(15)	4047(16)	1666(2)	37(2)
C(12)	7724(17)	1060(20)	1767(3)	62(3)
C(13)	7393(16)	-502(17)	392(3)	56(3)

**Table A20\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **87**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
I(1)	51(1)	61(1)	42(1)	1(1)	-1(1)	17(1)
O(2)	55(5)	66(4)	33(3)	-8(3)	6(3)	21(3)
C(3)	73(8)	44(6)	44(5)	-6(4)	20(5)	-6(5)
C(4)	40(6)	29(5)	38(4)	-1(4)	-1(4)	1(4)
C(5)	37(6)	46(5)	29(4)	-1(4)	-1(4)	-5(4)
C(6)	51(7)	68(7)	29(4)	2(4)	-10(4)	-11(6)
O(7)	95(6)	44(4)	40(3)	-6(3)	27(3)	-3(4)
C(8)	55(7)	74(7)	34(4)	12(4)	5(4)	17(5)
C(9)	49(6)	35(5)	28(4)	-1(4)	4(4)	-5(4)
C(12)	65(9)	72(7)	48(5)	12(5)	-9(5)	10(6)
C(13)	49(7)	74(7)	46(5)	4(5)	11(4)	13(5)

**Table A20\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **87**.

	x	y	z	U(eq)
H(3A)	3077	7894	1717	55(9)
H(3B)	1585	5120	1744	55(9)
H(6)	6281	3139	2247	55(9)
H(7)	3039	4465	2428	55(9)
H(8)	8754	-630	1198	55(9)
H(12)	8784	203	1964	55(9)
H(13A)	8843	155	457	55(9)
H(13B)	7069	-591	69	55(9)
H(13C)	7225	-2437	521	55(9)

**Table A21\_1.** Crystal data and structure refinement for **91**.

Identification code	pbd313	
Empirical formula	C <sub>64</sub> H <sub>64</sub> O <sub>16</sub>	
Formula weight	1089.15	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 14.7691(16) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 4.8455(3) Å	$\beta = 115.790(6)^\circ$
	c = 19.7630(17) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1273.44(19) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.420 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.102 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	576	
Crystal size	.3 x .3 x .1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.13 to 27.00°.	
Index ranges	-18<=h<=18, -6<=k<=4, -25<=l<=24	
Reflections collected	4430	
Independent reflections	2715 [R(int) = 0.0459]	
Completeness to theta = 27.00°	97.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2715 / 0 / 245	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.877	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0411, wR2 = 0.0780	
R indices (all data)	R1 = 0.0971, wR2 = 0.0907	
Largest diff. peak and hole	0.179 and -0.217 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A21\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **91**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	4413(1)	8945(2)	3164(1)	26(1)
O(8)	5064(1)	5131(2)	4251(1)	23(1)
C(7)	3825(1)	8500(3)	3534(1)	22(1)
C(13)	3630(1)	5872(3)	4505(1)	21(1)
C(15)	4179(1)	6530(3)	4106(1)	21(1)
C(20)	5959(2)	6238(4)	4873(1)	24(1)
C(22)	4135(2)	11238(4)	2652(1)	25(1)
C(25)	2369(2)	9163(4)	3761(1)	25(1)
C(28)	2920(1)	9826(4)	3366(1)	24(1)
C(34)	2719(1)	7189(4)	4327(1)	23(1)
O(3)	2454(1)	4127(2)	843(1)	26(1)
O(5)	1098(1)	188(2)	171(1)	23(1)
C(10)	1767(1)	3687(3)	1121(1)	22(1)
C(14)	324(1)	965(3)	997(1)	22(1)
C(16)	1747(1)	5052(4)	1735(1)	24(1)
C(24)	1051(1)	1646(3)	758(1)	21(1)
C(27)	1031(2)	4353(4)	1982(1)	26(1)
C(30)	325(2)	2335(4)	1620(1)	24(1)
C(31)	445(2)	1196(4)	-577(1)	24(1)
C(37)	3173(2)	6293(4)	1184(1)	26(1)

**Table A21\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **91**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	26(1)	32(1)	20(1)	6(1)	10(1)	4(1)
O(8)	19(1)	28(1)	17(1)	-1(1)	4(1)	3(1)
C(7)	23(1)	26(1)	16(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(13)	21(1)	24(1)	14(1)	-3(1)	4(1)	-4(1)
C(15)	18(1)	24(1)	16(1)	-4(1)	4(1)	1(1)
C(20)	22(1)	27(1)	20(1)	-2(1)	7(1)	-3(1)
C(22)	28(1)	28(1)	18(1)	6(1)	8(1)	2(1)
C(25)	18(1)	30(1)	22(1)	-2(1)	5(1)	3(1)
C(28)	23(1)	27(1)	17(1)	1(1)	4(1)	2(1)
C(34)	21(1)	30(1)	18(1)	-4(1)	8(1)	-3(1)
O(3)	22(1)	33(1)	24(1)	-5(1)	10(1)	-6(1)
O(5)	20(1)	30(1)	16(1)	0(1)	5(1)	3(1)
C(10)	19(1)	25(1)	19(1)	4(1)	5(1)	4(1)
C(14)	21(1)	24(1)	16(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(16)	21(1)	27(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(24)	21(1)	24(1)	15(1)	1(1)	4(1)	5(1)
C(27)	24(1)	33(1)	15(1)	0(1)	5(1)	3(1)
C(30)	22(1)	31(1)	19(1)	5(1)	8(1)	5(1)
C(31)	24(1)	31(1)	15(1)	5(1)	6(1)	2(1)
C(37)	22(1)	31(1)	22(1)	0(1)	5(1)	-4(1)

**Table A21\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **91**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	5772(11)	8050(30)	5056(8)	13(4)
H(2)	130(12)	2990(30)	-530(8)	17(4)
H(3)	905(11)	1610(30)	-833(9)	13(4)
H(4)	3666(13)	6320(30)	956(10)	30(5)
H(5)	4180(11)	13090(30)	2931(9)	26(5)
H(6)	4621(13)	11270(30)	2419(10)	27(5)
H(7)	2826(13)	8180(30)	1083(9)	32(5)
H(8)	1766(13)	10180(30)	3650(9)	19(5)
H(9)	6446(12)	6690(30)	4663(9)	21(5)
H(10)	2228(13)	6530(30)	2003(9)	26(5)
H(11)	3586(13)	6070(30)	1756(11)	35(5)
H(12)	3424(14)	11010(30)	2251(10)	33(5)
H(13)	-216(13)	1860(30)	1779(9)	28(5)
H(14)	1017(13)	5320(30)	2417(10)	31(5)
H(15)	2661(11)	11200(30)	2989(9)	14(4)
H(16)	2319(12)	6790(30)	4598(9)	16(4)

**Table A22\_1.** Crystal data and structure refinement for *R,R*-99.

Identification code	pbd485	
Empirical formula	C <sub>30</sub> H <sub>26</sub> N O <sub>2</sub> P	
Formula weight	463.49	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 8.7870(4) Å	α = 90°
	b = 10.6884(4) Å	β = 108.713(2)°
	c = 13.4428(8) Å	γ = 90°
Volume	1195.79(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.287 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.143 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	488	
Crystal size	.2 x .2 x ? mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.45 to 26.99°	
Index ranges	-7<=h<=11, -13<=k<=12, -17<=l<=14	
Reflections collected	5699	
Independent reflections	4436 [R(int) = 0.0200]	
Completeness to theta = 26.99°	99.4 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4436 / 1 / 389	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.001	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0683	
R indices (all data)	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0704	
Absolute structure parameter	0.01(7)	
Largest diff. peak and hole	0.162 and -0.284 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A22\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters(Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for *R,R*-99. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
P(1)	3735(1)	4778(1)	2438(1)	19(1)
O(1)	2998(2)	6106(1)	2698(1)	24(1)
O(2)	5637(1)	5227(1)	2914(1)	20(1)
N(1)	3540(2)	3975(1)	3434(1)	19(1)
C(1)	3000(2)	7204(2)	2159(1)	18(1)
C(2)	4154(2)	7561(2)	1659(1)	16(1)
C(3)	5621(2)	6882(2)	1645(1)	17(1)
C(4)	6292(2)	5796(2)	2220(1)	17(1)
C(5)	7680(2)	5230(2)	2160(1)	21(1)
C(6)	8536(2)	5748(2)	1556(2)	22(1)
C(7)	7968(2)	6818(2)	1009(1)	22(1)
C(8)	6547(2)	7398(2)	1034(1)	19(1)
C(9)	6071(2)	8539(2)	469(2)	22(1)
C(10)	4788(2)	9188(2)	518(2)	24(1)
C(11)	3806(2)	8735(2)	1116(1)	19(1)
C(12)	2506(2)	9488(2)	1128(2)	23(1)
C(13)	1485(2)	9120(2)	1664(2)	22(1)
C(14)	1739(2)	7978(2)	2163(1)	20(1)
C(15)	3176(2)	2605(2)	3294(2)	20(1)
C(16)	1443(2)	2353(2)	2625(1)	20(1)
C(17)	342(2)	1942(2)	3106(2)	27(1)
C(18)	-1235(2)	1670(2)	2506(2)	34(1)
C(19)	-1738(2)	1816(2)	1430(2)	32(1)
C(20)	-658(2)	2217(2)	946(2)	29(1)
C(21)	917(2)	2486(2)	1539(2)	24(1)
C(22)	4412(2)	1915(2)	2916(2)	26(1)
C(23)	4042(2)	4458(2)	4530(1)	20(1)
C(24)	2680(2)	4287(2)	4988(1)	20(1)
C(25)	2772(2)	3494(2)	5820(2)	24(1)
C(26)	1454(2)	3340(2)	6177(2)	29(1)
C(27)	52(2)	3984(2)	5711(2)	31(1)
C(28)	-55(2)	4792(2)	4880(1)	28(1)
C(29)	1247(2)	4938(2)	4521(1)	24(1)
C(30)	5654(2)	3903(2)	5189(2)	28(1)

**Table A22\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *R,R*-99. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
P(1)	19(1)	20(1)	18(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
O(1)	24(1)	22(1)	30(1)	9(1)	15(1)	5(1)
O(2)	18(1)	22(1)	19(1)	6(1)	6(1)	-1(1)
N(1)	21(1)	19(1)	18(1)	2(1)	7(1)	-3(1)
C(1)	19(1)	17(1)	16(1)	-1(1)	3(1)	-3(1)
C(2)	18(1)	15(1)	13(1)	-2(1)	3(1)	-3(1)
C(3)	16(1)	20(1)	15(1)	-4(1)	3(1)	-3(1)
C(4)	17(1)	17(1)	17(1)	-2(1)	6(1)	-5(1)
C(5)	19(1)	21(1)	20(1)	-1(1)	5(1)	1(1)
C(6)	17(1)	28(1)	22(1)	-5(1)	7(1)	0(1)
C(7)	20(1)	31(1)	18(1)	0(1)	9(1)	-6(1)
C(8)	20(1)	20(1)	16(1)	-3(1)	5(1)	-4(1)
C(9)	23(1)	26(1)	19(1)	3(1)	8(1)	-6(1)
C(10)	26(1)	21(1)	21(1)	5(1)	4(1)	-4(1)
C(11)	19(1)	19(1)	17(1)	-3(1)	3(1)	-5(1)
C(12)	29(1)	15(1)	23(1)	1(1)	6(1)	-1(1)
C(13)	22(1)	20(1)	23(1)	-4(1)	6(1)	2(1)
C(14)	19(1)	22(1)	19(1)	-3(1)	7(1)	-2(1)
C(15)	22(1)	18(1)	19(1)	3(1)	7(1)	0(1)
C(16)	20(1)	14(1)	27(1)	0(1)	9(1)	2(1)
C(17)	29(1)	26(1)	32(1)	-1(1)	16(1)	-3(1)
C(18)	27(1)	31(1)	52(2)	-7(1)	22(1)	-5(1)
C(19)	19(1)	24(1)	48(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
C(20)	28(1)	21(1)	31(1)	4(1)	-1(1)	1(1)
C(21)	26(1)	18(1)	28(1)	4(1)	9(1)	1(1)
C(22)	20(1)	25(1)	33(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
C(23)	20(1)	20(1)	19(1)	0(1)	4(1)	-2(1)
C(24)	20(1)	21(1)	17(1)	-2(1)	5(1)	-1(1)
C(25)	22(1)	30(1)	20(1)	5(1)	8(1)	6(1)
C(26)	29(1)	40(1)	22(1)	12(1)	11(1)	6(1)
C(27)	24(1)	50(1)	23(1)	7(1)	12(1)	6(1)
C(28)	24(1)	37(1)	22(1)	6(1)	7(1)	11(1)
C(29)	28(1)	25(1)	18(1)	6(1)	8(1)	7(1)
C(30)	19(1)	39(1)	24(1)	4(1)	6(1)	-2(1)

**Table A22\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *R,R*-99.

	x	y	z	U(eq)
H(22A)	4306	2183	2199	39
H(22B)	4226	1012	2922	39
H(22C)	5496	2109	3382	39
H(30A)	5547	2995	5242	42
H(30B)	5982	4273	5893	42
H(30C)	6468	4087	4853	42
H(1)	580(20)	9722(19)	1679(13)	23(5)
H(2)	-2010(30)	1340(20)	2823(16)	36(6)
H(3)	3790(20)	2990(18)	6175(14)	22(5)
H(4)	-880(30)	3760(20)	5906(16)	38(6)
H(5)	2330(20)	10271(18)	737(14)	15(5)
H(6)	3310(20)	2361(17)	4030(15)	17(5)
H(7)	6650(20)	8830(20)	35(16)	28(5)
H(8)	-1010(20)	2310(20)	191(17)	31(6)
H(9)	4490(20)	9976(19)	147(14)	16(4)
H(10)	1030(20)	7583(19)	2578(14)	22(5)
H(11)	8550(20)	7257(18)	608(15)	21(5)
H(12)	1540(20)	2770(20)	6721(16)	31(6)
H(13)	8010(20)	4479(19)	2519(14)	18(5)
H(14)	1150(20)	5462(19)	3940(16)	26(5)
H(15)	1690(20)	2804(19)	1190(15)	32(6)
H(16)	9470(20)	5386(16)	1508(14)	16(5)
H(17)	-1070(20)	5194(19)	4516(15)	30(5)
H(18)	-2880(20)	1631(19)	995(15)	26(5)
H(19)	700(20)	1804(18)	3908(16)	23(5)
H(20)	4151(19)	5348(17)	4458(13)	11(4)

A23 Röntgenstrukturdaten für *P,R,R-100***Table A23\_1.** Crystal data and structure refinement for *P,R,R-100*.

Identification code	pbg486	
Empirical formula	C60 H52 Cl2 N2 O4 P2 Pd	
Formula weight	1104.28	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 13.6455(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 17.7523(3) Å	$\beta = 92.7570(10)^\circ$
	c = 21.3764(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5172.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.418 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.574 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	2272	
Crystal size	.1 x .1 x .3 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.49 to 27.00°	
Index ranges	-17<=h<=13, -22<=k<=22, -27<=l<=23	
Reflections collected	28968	
Independent reflections	22161 [R(int) = 0.0381]	
Completeness to theta = 27.00°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	22161 / 1 / 1287	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.912	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0475, wR2 = 0.0721	
R indices (all data)	R1 = 0.0898, wR2 = 0.0914	
Absolute structure parameter	-0.018(16)	
Largest diff. peak and hole	0.430 and -0.641 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A23\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters(Å<sup>2</sup>x 10<sup>-3</sup>) for *P,R,R-100*. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
Pd(1)	2362(1)	6637(1)	514(1)	13(1)
Cl(1)	2293(1)	7574(1)	-260(1)	19(1)
Cl(2)	2681(1)	7527(1)	1310(1)	18(1)
P(1)	1996(1)	5860(1)	-285(1)	13(1)
P(2)	2566(1)	5795(1)	1292(1)	14(1)
O(1)	1088(2)	6111(2)	-735(2)	14(1)
O(2)	1597(2)	5062(2)	-42(2)	15(1)
O(3)	3570(2)	5892(2)	1699(2)	14(1)
O(4)	2726(2)	4961(2)	1022(2)	16(1)
N(1)	2862(3)	5756(2)	-771(2)	15(1)
N(2)	1733(3)	5807(2)	1812(2)	14(1)
C(1)	142(3)	6184(3)	-502(2)	17(1)
C(2)	-427(4)	5535(2)	-401(2)	15(1)

C(3)	-46(4)	4767(2)	-443(2)	16(1)
C(4)	948(3)	4569(2)	-360(2)	16(1)
C(5)	1282(4)	3854(2)	-478(2)	19(1)
C(6)	612(4)	3306(3)	-677(3)	22(1)
C(7)	-378(4)	3450(3)	-699(2)	21(1)
C(8)	-729(4)	4176(3)	-559(2)	20(1)
C(9)	-1761(4)	4317(3)	-508(3)	24(1)
C(10)	-2082(4)	4999(3)	-366(3)	23(1)
C(11)	-1444(4)	5645(3)	-330(3)	19(1)
C(12)	-1812(4)	6381(3)	-312(3)	24(2)
C(13)	-1230(4)	6999(3)	-377(3)	24(2)
C(14)	-241(4)	6899(3)	-492(3)	21(1)
C(16)	2791(4)	5701(2)	-1472(2)	17(1)
C(17)	2282(4)	4977(3)	-1710(2)	18(1)
C(18)	1299(4)	4945(3)	-1887(3)	25(1)
C(19)	870(4)	4278(3)	-2103(3)	34(2)
C(20)	1437(4)	3633(3)	-2154(3)	31(1)
C(21)	2427(4)	3663(3)	-1984(2)	26(1)
C(22)	2844(4)	4336(3)	-1764(2)	22(1)
C(23)	2379(4)	6415(2)	-1780(3)	22(1)
C(24)	3887(3)	5762(2)	-478(3)	17(1)
C(25)	4385(3)	5001(2)	-563(2)	15(1)
C(26)	4008(3)	4372(3)	-259(3)	21(1)
C(27)	4436(4)	3667(3)	-299(3)	25(1)
C(28)	5269(4)	3585(3)	-635(3)	25(1)
C(29)	5642(4)	4188(3)	-946(3)	24(1)
C(30)	5221(4)	4902(3)	-902(3)	22(1)
C(31)	4477(3)	6443(2)	-698(3)	23(1)
C(32)	4462(3)	5855(3)	1385(2)	18(1)
C(33)	4865(3)	5153(2)	1237(2)	16(1)
C(34)	4343(4)	4436(3)	1290(2)	17(1)
C(35)	3318(4)	4364(2)	1247(2)	16(1)
C(36)	2853(4)	3686(2)	1315(2)	20(1)
C(37)	3419(4)	3038(3)	1412(3)	27(2)
C(38)	4418(4)	3078(3)	1401(3)	26(1)
C(39)	4893(4)	3765(3)	1317(3)	22(1)
C(40)	5910(4)	3795(3)	1184(3)	28(2)
C(41)	6352(4)	4446(3)	1038(3)	32(2)
C(42)	5855(4)	5152(3)	1071(3)	22(1)
C(43)	6342(4)	5831(3)	987(3)	32(2)
C(44)	5892(4)	6511(3)	1083(3)	30(2)
C(45)	4942(3)	6528(3)	1304(2)	23(1)
C(46)	726(3)	6025(3)	1578(3)	23(1)
C(47)	34(4)	5347(3)	1578(3)	19(1)
C(48)	-792(4)	5305(3)	1937(3)	28(2)
C(49)	-1389(4)	4668(3)	1906(3)	34(2)
C(50)	-1176(4)	4072(3)	1527(3)	34(2)
C(51)	-367(4)	4109(3)	1169(3)	28(1)
C(52)	234(4)	4732(3)	1192(3)	25(1)
C(53)	353(3)	6724(3)	1920(3)	25(1)
C(54)	1856(4)	5620(2)	2497(2)	17(1)
C(55)	2255(4)	4831(2)	2637(2)	16(1)
C(56)	1607(4)	4225(3)	2632(3)	23(1)
C(57)	1922(4)	3507(3)	2789(3)	29(1)

C(58)	2897(4)	3369(3)	2951(3)	31(2)	C(100)	-1120(4)	936(3)	3599(3)	25(1)
C(59)	3559(4)	3969(3)	2950(3)	28(2)	C(101)	-707(4)	1562(3)	3829(3)	24(1)
C(60)	3236(4)	4684(3)	2803(2)	22(1)	C(102)	124(3)	1547(3)	4267(2)	19(1)
C(61)	2410(4)	6242(2)	2865(3)	24(1)	C(103)	576(4)	2218(3)	4469(3)	25(1)
Pd(2)	2669(1)	-1481(1)	4569(1)	15(1)	C(104)	1435(4)	2195(3)	4830(3)	26(2)
Cl(3)	1689(1)	-2293(1)	5123(1)	24(1)	C(105)	1900(3)	1514(2)	4965(3)	20(1)
Cl(4)	3328(1)	-2485(1)	4026(1)	22(1)	C(106)	1536(4)	-392(2)	6376(3)	19(1)
P(3)	3646(1)	-778(1)	3993(1)	15(1)	C(107)	1053(4)	383(3)	6308(2)	18(1)
P(4)	1915(1)	-590(1)	5112(1)	16(1)	C(108)	1601(4)	1008(3)	6525(3)	24(1)
O(5)	4757(2)	-1053(2)	3958(2)	17(1)	C(109)	1185(4)	1717(3)	6510(3)	32(1)
O(6)	3823(2)	40(2)	4295(2)	16(1)	C(110)	227(4)	1830(3)	6283(3)	30(2)
O(7)	2058(2)	217(2)	4791(2)	17(1)	C(111)	-313(4)	1207(3)	6066(3)	29(2)
O(8)	750(2)	-633(2)	5118(2)	17(1)	C(112)	92(4)	499(3)	6092(3)	24(1)
N(3)	3285(3)	-751(2)	3261(2)	15(1)	C(113)	802(4)	-1029(3)	6491(3)	25(1)
N(4)	2191(3)	-580(2)	5860(2)	17(1)	C(114)	3230(3)	-808(2)	6069(3)	19(1)
C(62)	5387(3)	-1072(3)	4501(2)	15(1)	C(115)	3780(3)	-115(3)	6326(3)	20(1)
C(63)	5841(3)	-403(2)	4725(3)	18(1)	C(116)	4152(4)	393(3)	5898(3)	28(1)
C(64)	5551(3)	358(2)	4515(2)	17(1)	C(117)	4613(4)	1043(3)	6096(3)	35(2)
C(65)	4616(4)	544(3)	4255(2)	16(1)	C(118)	4697(4)	1219(3)	6727(3)	31(2)
C(66)	4378(4)	1263(2)	4054(3)	20(1)	C(119)	4331(4)	715(3)	7158(3)	33(2)
C(67)	5075(4)	1829(2)	4118(3)	22(1)	C(120)	3895(4)	52(3)	6958(3)	23(1)
C(68)	5973(3)	1694(3)	4408(2)	21(1)	C(121)	3255(4)	-1491(3)	6505(2)	28(1)
C(69)	6214(3)	960(3)	4630(3)	20(1)					
C(70)	7080(4)	831(3)	5014(3)	28(1)					
C(71)	7272(4)	153(3)	5280(3)	28(2)					
C(72)	6664(4)	-487(3)	5144(3)	21(1)					
C(73)	6900(4)	-1198(3)	5390(3)	28(2)					
C(74)	6369(4)	-1813(3)	5217(3)	27(2)					
C(75)	5622(4)	-1760(3)	4747(3)	20(1)					
C(76)	2189(3)	-757(2)	3123(3)	18(1)					
C(77)	1852(4)	-12(3)	2833(3)	20(1)					
C(78)	1906(3)	636(3)	3214(3)	19(1)					
C(79)	1647(4)	1334(3)	2981(3)	26(1)					
C(80)	1345(4)	1413(3)	2361(3)	30(2)					
C(81)	1298(4)	797(3)	1980(3)	35(2)					
C(82)	1555(4)	90(3)	2206(3)	26(1)					
C(83)	1879(3)	-1467(3)	2751(3)	30(1)					
C(84)	3891(4)	-702(3)	2693(3)	21(1)					
C(85)	4518(4)	8(3)	2690(3)	21(1)					
C(86)	4090(4)	681(3)	2452(3)	26(1)					
C(87)	4618(4)	1338(3)	2461(3)	30(2)					
C(88)	5573(4)	1355(3)	2691(3)	33(2)					
C(89)	6007(4)	709(3)	2919(3)	32(2)					
C(90)	5490(4)	28(3)	2912(3)	27(2)					
C(91)	4463(4)	-1450(3)	2591(3)	29(1)					
C(92)	1450(3)	859(2)	4778(3)	16(1)					
C(93)	522(3)	840(3)	4463(3)	17(1)					
C(94)	-19(4)	154(3)	4289(3)	20(1)					
C(95)	148(3)	-560(3)	4571(3)	18(1)					
C(96)	-360(4)	-1189(3)	4376(3)	24(1)					
C(97)	-1093(4)	-1126(3)	3913(3)	33(2)					
C(98)	-1331(4)	-438(3)	3650(3)	34(2)					
C(99)	-811(4)	212(3)	3834(3)	23(1)					

**Table A23\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for P,R,R-100. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Pd(1)	14(1)	11(1)	14(1)	0(1)	0(1)	0(1)
Cl(1)	26(1)	13(1)	19(1)	3(1)	1(1)	-1(1)
Cl(2)	22(1)	14(1)	18(1)	-4(1)	-1(1)	0(1)
P(1)	15(1)	12(1)	13(1)	-1(1)	-1(1)	-1(1)
P(2)	15(1)	12(1)	14(1)	0(1)	0(1)	2(1)
O(1)	14(2)	14(2)	16(2)	3(2)	1(2)	-4(1)
O(2)	16(2)	14(2)	16(2)	-2(2)	-4(2)	-5(1)
O(3)	16(2)	15(2)	10(2)	-2(2)	-2(2)	0(1)
O(4)	21(2)	10(2)	15(2)	-3(2)	0(2)	4(1)
N(1)	14(2)	16(2)	13(3)	-5(2)	-1(2)	1(2)
N(2)	17(2)	10(2)	16(3)	0(2)	2(2)	2(2)
C(1)	14(3)	26(3)	10(3)	1(2)	-3(2)	1(2)
C(2)	19(3)	16(3)	8(3)	-1(2)	-2(2)	-2(2)
C(3)	21(3)	20(3)	9(3)	3(2)	-2(2)	-1(2)
C(4)	21(3)	13(3)	13(3)	3(2)	-6(2)	-4(2)
C(5)	24(3)	19(3)	15(3)	3(2)	6(3)	1(2)
C(6)	29(3)	13(3)	24(4)	2(2)	-3(3)	0(2)
C(7)	24(3)	19(3)	19(3)	-2(3)	-8(2)	-3(2)
C(8)	25(3)	20(3)	13(3)	5(2)	-4(3)	-5(2)
C(9)	18(3)	30(3)	22(4)	4(3)	-5(3)	-9(2)
C(10)	14(3)	30(3)	25(4)	5(3)	2(3)	-4(2)
C(11)	18(3)	22(3)	16(4)	1(2)	-4(3)	-3(2)

C(12)	20(3)	27(3)	24(4)	-7(3)	-1(3)	10(3)	O(5)	14(2)	16(2)	20(2)	0(2)	3(2)	2(1)
C(13)	20(3)	17(3)	34(4)	-7(3)	-3(3)	3(2)	O(6)	16(2)	8(2)	24(2)	-3(2)	4(2)	-4(1)
C(14)	20(3)	17(3)	27(4)	-1(2)	0(3)	2(2)	O(7)	14(2)	11(2)	26(2)	1(2)	6(2)	0(1)
C(16)	16(3)	24(3)	10(3)	-3(2)	3(2)	0(2)	O(8)	13(2)	14(2)	23(2)	1(2)	1(2)	0(1)
C(17)	21(3)	20(3)	13(3)	-2(2)	1(2)	1(2)	N(3)	14(2)	20(2)	10(3)	-4(2)	4(2)	0(2)
C(18)	21(3)	32(3)	23(4)	-3(3)	3(3)	1(3)	N(4)	13(2)	21(2)	17(3)	1(2)	3(2)	1(2)
C(19)	23(3)	45(4)	33(4)	-10(3)	-4(3)	-10(3)	C(62)	8(3)	21(3)	15(3)	1(2)	2(2)	2(2)
C(20)	41(4)	31(3)	20(4)	-4(3)	0(3)	-13(3)	C(63)	17(3)	17(3)	20(4)	-2(2)	6(3)	-1(2)
C(21)	34(3)	24(3)	20(4)	0(2)	1(3)	4(3)	C(64)	17(3)	17(3)	17(3)	1(2)	2(2)	0(2)
C(22)	24(3)	22(3)	20(4)	-4(2)	4(3)	-1(2)	C(65)	18(3)	23(3)	8(3)	-5(2)	4(2)	-6(2)
C(23)	25(3)	25(3)	17(4)	3(2)	-2(3)	1(2)	C(66)	18(3)	15(3)	27(4)	2(2)	0(3)	3(2)
C(24)	15(3)	23(3)	14(3)	-5(2)	3(2)	0(2)	C(67)	30(3)	12(3)	25(4)	-1(2)	6(3)	3(2)
C(25)	13(3)	22(3)	9(3)	-3(2)	-7(2)	0(2)	C(68)	18(3)	18(3)	29(4)	-1(3)	2(2)	-11(2)
C(26)	18(3)	26(3)	18(4)	-4(2)	6(3)	4(2)	C(69)	15(3)	15(3)	29(4)	-1(2)	-2(3)	-2(2)
C(27)	30(3)	26(3)	18(4)	-3(2)	1(3)	1(3)	C(70)	27(3)	20(3)	35(4)	-4(3)	-4(3)	-5(2)
C(28)	25(3)	24(3)	25(4)	-11(3)	-7(3)	8(3)	C(71)	26(3)	33(4)	25(4)	-1(3)	-4(3)	1(3)
C(29)	15(3)	41(4)	16(4)	-14(3)	0(3)	1(3)	C(72)	13(3)	25(3)	26(4)	-4(3)	-3(3)	-3(2)
C(30)	21(3)	27(3)	19(4)	-3(3)	-1(3)	-8(2)	C(73)	18(3)	29(4)	36(4)	8(3)	-6(3)	1(3)
C(31)	23(3)	17(3)	29(4)	0(2)	-1(3)	-4(2)	C(74)	22(3)	20(3)	38(5)	10(3)	0(3)	6(3)
C(32)	13(3)	35(3)	6(3)	3(2)	-1(2)	-2(2)	C(75)	16(3)	13(3)	31(4)	-1(2)	0(3)	1(2)
C(33)	22(3)	18(3)	9(3)	1(2)	-6(2)	7(2)	C(76)	13(3)	26(3)	17(3)	0(2)	-2(2)	-1(2)
C(34)	22(3)	18(3)	11(3)	2(2)	1(2)	4(2)	C(77)	14(3)	24(3)	21(4)	-1(3)	5(3)	0(2)
C(35)	26(3)	10(3)	10(3)	1(2)	-2(2)	9(2)	C(78)	16(3)	26(3)	16(4)	2(2)	-5(2)	0(2)
C(36)	23(3)	15(3)	23(4)	-6(2)	2(3)	2(2)	C(79)	31(3)	22(3)	25(4)	-1(2)	7(3)	3(2)
C(37)	40(4)	10(3)	32(4)	0(2)	2(3)	1(2)	C(80)	39(4)	22(3)	30(4)	2(3)	2(3)	6(3)
C(38)	35(4)	21(3)	22(4)	0(3)	-2(3)	15(3)	C(81)	34(4)	44(4)	25(4)	9(3)	-9(3)	6(3)
C(39)	29(3)	21(3)	17(4)	-2(2)	-3(3)	9(2)	C(82)	25(3)	33(3)	20(4)	-3(3)	-7(3)	-3(3)
C(40)	24(3)	34(4)	25(4)	-8(3)	-2(3)	15(3)	C(83)	23(3)	21(3)	45(4)	-5(3)	-10(3)	2(3)
C(41)	23(3)	42(4)	30(4)	1(3)	3(3)	8(3)	C(84)	23(3)	31(3)	9(3)	-5(2)	2(3)	2(2)
C(42)	16(3)	34(3)	17(4)	3(3)	3(3)	2(3)	C(85)	23(3)	24(3)	16(3)	-1(2)	14(3)	-2(2)
C(43)	20(3)	49(4)	29(4)	1(3)	4(3)	1(3)	C(86)	26(3)	30(3)	21(4)	4(3)	7(3)	8(3)
C(44)	24(3)	32(3)	34(4)	8(3)	1(3)	-9(3)	C(87)	38(4)	23(3)	31(4)	4(3)	15(3)	-1(3)
C(45)	24(3)	18(3)	25(4)	3(3)	-8(3)	-4(2)	C(88)	35(4)	32(3)	34(4)	2(3)	18(3)	-8(3)
C(46)	19(3)	28(3)	23(4)	6(3)	4(3)	7(2)	C(89)	23(3)	41(4)	34(4)	4(3)	13(3)	-3(3)
C(47)	15(3)	31(3)	11(3)	6(2)	-2(2)	0(2)	C(90)	29(3)	31(3)	23(4)	3(3)	12(3)	5(3)
C(48)	18(3)	45(4)	20(4)	-6(3)	4(3)	0(3)	C(91)	31(3)	29(3)	27(4)	-3(3)	5(3)	8(3)
C(49)	18(3)	59(4)	24(4)	7(3)	5(3)	-15(3)	C(92)	16(3)	12(3)	22(4)	0(2)	6(2)	4(2)
C(50)	20(3)	51(4)	31(4)	8(3)	-8(3)	-16(3)	C(93)	17(3)	19(3)	15(3)	-6(2)	7(2)	0(2)
C(51)	29(3)	32(3)	24(4)	-5(3)	0(3)	-8(3)	C(94)	19(3)	25(3)	16(4)	-2(2)	5(3)	4(2)
C(52)	22(3)	30(3)	25(4)	1(3)	8(3)	-2(2)	C(95)	16(3)	19(3)	19(4)	3(2)	3(3)	3(2)
C(53)	24(3)	24(3)	28(4)	0(3)	2(3)	6(2)	C(96)	26(3)	17(3)	28(4)	-5(2)	-1(3)	-3(2)
C(54)	17(3)	21(3)	14(3)	0(2)	3(2)	-3(2)	C(97)	30(4)	26(3)	42(5)	-7(3)	-7(3)	-11(3)
C(55)	25(3)	16(3)	7(3)	4(2)	-3(2)	1(2)	C(98)	30(3)	36(4)	34(5)	-6(3)	-15(3)	8(3)
C(56)	24(3)	26(3)	18(4)	4(2)	3(3)	-5(2)	C(99)	22(3)	25(3)	22(4)	-1(3)	-1(3)	-1(2)
C(57)	37(3)	16(3)	33(4)	-3(3)	0(3)	-7(3)	C(100)	20(3)	29(3)	25(4)	1(3)	-7(3)	6(3)
C(58)	49(4)	19(3)	24(4)	3(2)	5(3)	6(3)	C(101)	25(3)	22(3)	26(4)	8(3)	5(3)	7(3)
C(59)	32(4)	34(3)	19(4)	8(3)	-1(3)	10(3)	C(102)	21(3)	19(3)	16(3)	1(3)	6(2)	3(2)
C(60)	24(3)	29(3)	12(3)	0(2)	0(3)	-3(2)	C(103)	21(3)	13(3)	41(4)	0(3)	10(3)	4(2)
C(61)	30(3)	26(3)	17(4)	3(2)	0(3)	3(2)	C(104)	22(3)	13(3)	44(5)	-13(3)	12(3)	-4(2)
Pd(2)	15(1)	11(1)	20(1)	-1(1)	2(1)	0(1)	C(105)	19(3)	12(3)	29(4)	-2(2)	5(2)	0(2)
Cl(3)	21(1)	15(1)	35(1)	5(1)	6(1)	-2(1)	C(106)	21(3)	18(3)	18(4)	2(2)	3(3)	1(2)
Cl(4)	25(1)	15(1)	27(1)	-6(1)	2(1)	2(1)							
P(3)	15(1)	14(1)	15(1)	0(1)	1(1)	-1(1)							
P(4)	14(1)	13(1)	20(1)	1(1)	1(1)	0(1)							

A23 Röntgenstrukturdaten für P,R,R-100

C(107)	23(3)	21(3)	10(3)	-1(2)	3(2)	5(2)
C(108)	20(3)	26(3)	27(4)	0(3)	3(3)	2(2)
C(109)	39(4)	33(3)	25(4)	-2(3)	5(3)	-4(3)
C(110)	37(4)	24(3)	29(4)	3(3)	12(3)	8(3)
C(111)	20(3)	41(4)	26(4)	0(3)	4(3)	11(3)
C(112)	21(3)	25(3)	25(4)	-5(3)	3(3)	3(2)
C(113)	29(3)	25(3)	22(4)	-4(3)	5(3)	-3(2)
C(114)	15(3)	27(3)	17(4)	-2(2)	3(2)	2(2)
C(115)	17(3)	26(3)	17(4)	2(2)	3(3)	3(2)
C(116)	27(3)	29(3)	27(4)	-10(3)	-2(3)	-1(3)
C(117)	36(4)	36(4)	32(5)	7(3)	0(3)	1(3)
C(118)	21(3)	27(3)	44(5)	-13(3)	-7(3)	1(3)
C(119)	25(3)	50(4)	22(4)	-3(3)	-8(3)	1(3)
C(120)	18(3)	34(3)	16(4)	-3(3)	-3(3)	-7(2)
C(121)	30(3)	18(3)	35(4)	-1(3)	0(3)	6(3)

Table A23\_4. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for P,R,R-100.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	1960	3737	-424	23
H(6)	841	2825	-800	27
H(7)	-830	3059	-809	25
H(9)	-2217	3918	-577	28
H(10)	-2756	5062	-284	27
H(12)	-2491	6453	-252	29
H(13)	-1496	7492	-344	29
H(14)	165	7322	-562	26
H(16)	3483	5663	-1603	20
H(18)	908	5385	-1860	30
H(19)	189	4263	-2216	41
H(20)	1148	3177	-2305	37
H(21)	2823	3226	-2017	31
H(22)	3525	4354	-1650	26
H(23A)	1691	6477	-1678	33
H(23B)	2422	6377	-2236	33
H(23C)	2759	6852	-1626	33
H(24)	3820	5828	-18	21
H(26)	3445	4431	-20	25
H(27)	4160	3245	-98	29
H(28)	5585	3108	-650	30
H(29)	6194	4120	-1195	29
H(30)	5504	5320	-1104	27
H(31A)	4540	6414	-1153	35
H(31B)	5131	6439	-488	35
H(31C)	4136	6909	-595	35

H(36)	2157	3658	1296	24
H(37)	3110	2569	1486	33
H(38)	4797	2631	1452	31
H(40)	6284	3344	1199	33
H(41)	7009	4435	910	38
H(43)	6999	5824	860	39
H(44)	6225	6968	1001	36
H(45)	4636	6993	1396	27
H(46)	779	6175	1130	28
H(48)	-947	5712	2203	33
H(49)	-1951	4646	2151	40
H(50)	-1584	3638	1512	41
H(51)	-221	3700	903	34
H(52)	791	4747	942	30
H(53A)	311	6611	2367	38
H(53B)	-299	6862	1743	38
H(53C)	808	7144	1868	38
H(54)	1178	5623	2654	21
H(56)	934	4307	2517	27
H(57)	1463	3105	2785	34
H(58)	3114	2876	3060	37
H(59)	4235	3884	3052	34
H(60)	3693	5087	2814	26
H(61A)	3088	6265	2733	37
H(61B)	2410	6130	3314	37
H(61C)	2086	6727	2782	37
H(66)	3743	1369	3875	24
H(67)	4927	2317	3957	27
H(68)	6435	2091	4462	26
H(70)	7533	1232	5084	33
H(71)	7824	102	5565	34
H(73)	7442	-1249	5682	33
H(74)	6503	-2283	5416	32
H(75)	5283	-2199	4602	24
H(76)	1879	-794	3536	22
H(78)	2127	590	3641	23
H(79)	1676	1762	3248	31
H(80)	1169	1896	2199	36
H(81)	1086	854	1552	42
H(82)	1528	-331	1931	32
H(83A)	2139	-1443	2333	45
H(83B)	1161	-1496	2715	45
H(83C)	2139	-1914	2971	45
H(84)	3412	-655	2326	25
H(86)	3432	677	2285	31
H(87)	4318	1788	2306	36
H(88)	5933	1813	2692	40
H(89)	6666	723	3083	39
H(90)	5804	-420	3060	33
H(91A)	4949	-1523	2938	43
H(91B)	4797	-1421	2196	43
H(91C)	4002	-1873	2575	43

H(96)	-208	-1665	4558	28
H(97)	-1439	-1564	3773	39
H(98)	-1854	-403	3342	41
H(100)	-1622	967	3276	30
H(101)	-970	2036	3699	29
H(103)	289	2689	4356	30
H(104)	1715	2650	4990	31
H(105)	2523	1504	5183	24
H(106)	1973	-364	6764	23
H(108)	2258	943	6682	29
H(109)	1562	2136	6657	39
H(110)	-55	2319	6276	35
H(111)	-965	1274	5899	35
H(112)	-296	79	5960	28
H(11A)	297	-1039	6149	38
H(11B)	492	-941	6889	38
H(11C)	1148	-1513	6509	38
H(114)	3563	-964	5683	23
H(116)	4084	287	5463	33
H(117)	4877	1374	5799	41
H(118)	4998	1676	6865	37
H(119)	4382	829	7593	39
H(120)	3670	-295	7257	27
H(12A)	2928	-1365	6890	42
H(12B)	3937	-1632	6609	42
H(12C)	2914	-1914	6295	42

**Table A24\_1.** Crystal data and structure refinement for **111**.

Identification code	pbd372	
Empirical formula	C19 H18 O2	
Formula weight	278.33	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P21ca	
Unit cell dimensions	a = 10.0223(17) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.639(3) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 12.557(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1464.8(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.262 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.080 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	592	
Crystal size	.3 x .3 x .1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.39 to 27.00°	
Index ranges	-10<=h<=9, -14<=k<=7, -14<=l<=16	
Reflections collected	5344	
Independent reflections	2746 [R(int) = 0.1473]	
Completeness to theta = 27.00°	91.4 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2746 / 1 / 262	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.938	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0584, wR2 = 0.1224	
R indices (all data)	R1 = 0.0936, wR2 = 0.1362	
Absolute structure parameter	2(2)	
Largest diff. peak and hole	0.255 and -0.247 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A24\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **111**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2650(2)	2462(2)	1810(2)	23(1)
O(2)	1771(2)	2473(2)	-111(2)	24(1)
C(3)	3082(4)	3814(3)	-1116(3)	32(1)
C(4)	3275(3)	1433(3)	1616(3)	23(1)
C(5)	2976(3)	2897(3)	-424(3)	24(1)
C(6)	4111(3)	1395(3)	704(3)	25(1)
C(7)	5300(3)	2419(3)	-730(3)	34(1)
C(8)	4112(3)	2259(3)	-116(3)	27(1)
C(9)	5100(3)	509(3)	680(3)	30(1)
C(10)	1252(4)	3497(3)	2986(3)	31(1)
C(11)	800(4)	3233(3)	390(3)	30(1)
C(12)	5053(4)	-395(3)	1417(4)	35(1)
C(13)	6189(4)	633(4)	-47(4)	39(1)
C(14)	3261(3)	546(3)	2343(3)	28(1)
C(15)	-310(4)	3522(4)	-391(4)	37(1)
C(16)	4130(4)	-406(3)	2208(4)	36(1)
C(17)	6333(4)	1570(4)	-651(4)	39(1)
C(18)	1306(3)	2485(3)	2235(3)	24(1)
C(19)	5369(4)	3354(4)	-1443(4)	43(1)
C(20)	312(3)	2555(3)	1337(3)	30(1)
C(21)	4286(4)	4067(4)	-1601(4)	42(1)

**Table A24\_3.** Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **111**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	18(1)	24(1)	28(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
O(2)	23(1)	26(1)	22(1)	-1(1)	0(1)	0(1)
C(3)	39(3)	34(2)	24(2)	2(2)	0(2)	-9(2)
C(4)	14(2)	24(2)	29(2)	-6(2)	-9(2)	3(1)
C(5)	22(2)	29(2)	22(2)	-3(2)	0(2)	1(2)
C(6)	23(2)	26(2)	27(2)	-7(2)	-5(2)	3(1)
C(7)	23(2)	48(2)	30(2)	-18(2)	5(2)	-12(2)
C(8)	20(2)	35(2)	25(2)	-10(2)	4(2)	-8(2)
C(9)	24(2)	30(2)	37(2)	-16(2)	-11(2)	3(1)
C(10)	25(2)	41(2)	27(2)	-2(2)	-1(2)	9(2)
C(11)	34(2)	29(2)	27(2)	-6(2)	2(2)	6(2)
C(12)	26(2)	28(2)	52(3)	-12(2)	-12(2)	4(2)
C(13)	24(2)	48(2)	45(3)	-23(3)	-5(2)	9(2)
C(14)	26(2)	28(2)	31(2)	0(2)	-8(2)	1(2)
C(15)	39(3)	44(2)	29(3)	1(3)	-7(2)	8(2)
C(16)	37(2)	25(2)	48(3)	2(2)	-17(2)	2(2)
C(17)	17(2)	61(3)	40(3)	-23(3)	14(2)	-3(2)
C(18)	20(2)	26(2)	27(2)	3(2)	7(2)	-2(1)
C(19)	35(3)	61(3)	33(2)	-10(3)	16(2)	-24(2)
C(20)	22(2)	33(2)	37(2)	-5(2)	8(2)	-4(2)
C(21)	51(3)	44(2)	32(3)	0(2)	9(2)	-16(2)

**Table A24\_4.** Hydrogen coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **111**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	1120(30)	1730(20)	2640(30)	15(8)
H(2)	1910(40)	3420(30)	3530(30)	24(10)
H(3)	270(30)	3610(20)	3260(30)	17(9)
H(4)	5680(30)	-960(30)	1450(30)	25(10)
H(5)	4080(40)	-1080(30)	2790(30)	51(12)
H(6)	6140(40)	3470(30)	-1810(30)	34(11)
H(7)	1440(40)	4240(30)	2580(40)	48(12)
H(8)	-730(40)	2670(30)	-640(30)	41(11)
H(9)	4380(40)	4750(30)	-2050(30)	39(11)
H(10)	1290(30)	3950(30)	610(30)	28(10)
H(11)	-620(40)	2940(30)	1590(30)	42(11)
H(13)	-40(40)	3880(30)	-1010(30)	30(11)
H(14)	2300(40)	4240(30)	-1320(30)	23(9)
H(15)	-960(40)	4120(30)	30(30)	61(14)
H(16)	6770(40)	30(40)	-20(30)	42(11)
H(1A)	7070(40)	1680(30)	-1080(30)	31(10)
H(2A)	30(30)	1680(30)	1060(30)	35(10)
H(3A)	2640(40)	530(30)	2970(30)	47(11)

**Table A25\_1.** Crystal data and structure refinement for *M,S,S-107*.

Identification code	pbd475r	
Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	278.33	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 9.2747(4) Å	α = 90°
	b = 9.2357(5) Å	β = 113.033(2)°
	c = 9.5272(6) Å	γ = 90°
Volume	751.03(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.231 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.078 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	296	
Crystal size	0.55 x 0.25 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.39 to 27.00°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	5599	
Independent reflections	1742 [R(int) = 0.0813]	
Completeness to theta = 27.00°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1742 / 1 / 242	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.005	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0421, wR2 = 0.0885	
R indices (all data)	R1 = 0.0655, wR2 = 0.0975	
Absolute structure parameter	0.4(16)	
Extinction coefficient	0.048(8)	
Largest diff. peak and hole	0.177 and -0.164 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A25\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> × 10<sup>3</sup>) for *M,S,S-107*. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	4970(2)	6589(2)	9809(2)	29(1)
O(2)	3694(2)	5654(2)	11605(2)	30(1)
C(3)	2231(3)	6538(2)	8459(3)	28(1)
C(4)	652(3)	8169(3)	9351(3)	33(1)
C(5)	3734(3)	6057(3)	8589(3)	28(1)
C(6)	2801(3)	6895(3)	11267(3)	27(1)
C(7)	1003(3)	6491(3)	6991(3)	33(1)
C(8)	3910(4)	5300(3)	7418(3)	36(1)
C(9)	1942(3)	7215(2)	9707(3)	27(1)
C(10)	-382(3)	7342(3)	6713(4)	41(1)
C(11)	2584(3)	7696(3)	12383(4)	37(1)
C(12)	1212(3)	5723(3)	5811(3)	42(1)
C(13)	1448(4)	8776(3)	12004(4)	43(1)
C(14)	5333(3)	5719(3)	12643(3)	35(1)
C(15)	-496(3)	8211(3)	7805(4)	40(1)
C(16)	2625(4)	5088(3)	6048(3)	43(1)
C(17)	7711(3)	6844(4)	11071(3)	42(1)
C(18)	462(3)	8975(3)	10512(4)	38(1)
C(19)	6222(3)	4909(3)	11844(4)	38(1)
C(20)	6384(3)	5761(3)	10549(3)	33(1)
C(21)	5530(4)	5019(5)	14137(4)	61(1)

**Table A25\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *M,S,S-107*. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	25(1)	24(1)	34(1)	-3(1)	10(1)	1(1)
O(2)	28(1)	25(1)	33(1)	1(1)	8(1)	-2(1)
C(3)	31(2)	21(1)	30(1)	2(1)	11(1)	-6(1)
C(4)	28(2)	21(1)	50(2)	3(1)	16(2)	-2(1)
C(5)	31(2)	21(1)	29(1)	1(1)	9(1)	-6(1)
C(6)	25(1)	22(1)	32(2)	0(1)	10(1)	-4(1)
C(7)	33(2)	30(1)	31(2)	3(1)	8(1)	-9(1)
C(8)	39(2)	32(2)	41(2)	-5(1)	19(2)	-5(1)
C(9)	26(1)	18(1)	36(2)	0(1)	11(1)	-4(1)
C(10)	30(2)	40(2)	38(2)	8(1)	-1(2)	-5(1)
C(11)	36(2)	38(2)	34(2)	-8(1)	9(2)	-5(1)
C(12)	42(2)	49(2)	28(2)	0(2)	8(2)	-12(2)
C(13)	42(2)	38(2)	56(2)	-18(2)	26(2)	-5(1)
C(14)	30(1)	35(2)	32(2)	4(1)	5(1)	-2(1)
C(15)	25(2)	31(2)	54(2)	9(1)	6(2)	0(1)
C(16)	51(2)	45(2)	34(2)	-10(1)	18(2)	-13(2)
C(17)	28(2)	48(2)	48(2)	-4(2)	14(1)	-2(1)
C(18)	27(2)	28(1)	60(2)	-5(1)	19(2)	3(1)
C(19)	29(2)	28(2)	48(2)	2(1)	7(2)	3(1)
C(20)	27(1)	31(2)	41(2)	-8(1)	12(1)	5(1)
C(21)	44(2)	84(2)	46(2)	22(2)	8(2)	3(2)

**Table A25\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for *M,S,S-107*.

	x	y	z	U(eq)
H(8)	4950(40)	4950(30)	7500(30)	40(8)
H(10)	-1200(30)	7330(30)	5660(40)	44(8)
H(11)	3170(30)	7500(30)	13420(30)	35(8)
H(12)	310(40)	5660(40)	4770(40)	53(9)
H(13)	1290(30)	9370(40)	12810(40)	48(9)
H(14)	5620(30)	6700(30)	12740(30)	34(7)
H(15)	-1400(30)	8860(30)	7650(30)	38(8)
H(16)	2790(30)	4510(30)	5180(30)	43(8)
H(17A)	7595	7486	11839	61(4)
H(17B)	7685	7419	10197	61(4)
H(17C)	8712	6329	11515	61(4)
H(18)	-420(30)	9660(30)	10180(30)	40(8)
H(19A)	5610(30)	3990(40)	11440(30)	38(8)
H(19B)	7250(30)	4650(30)	12610(40)	41(8)
H(20)	6490(30)	5080(30)	9810(30)	36(8)
H(21A)	5146	4020	13953	61(4)
H(21B)	4931	5563	14611	61(4)
H(21C)	6641	5019	14819	61(4)

**Table A26\_1.** Crystal data and structure refinement for **114a**.

Identification code	pbd349
Empirical formula	C40 H44 O12
Formula weight	716.75
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	monoclinic, P21/c
Unit cell dimensions	a = 7.4486(3) Å    alpha = 90 deg. b = 7.8408(3) Å    beta = 101.703(2) deg. c = 15.3246(8) Å    gamma = 90 deg.
Volume	876.40(7) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	1, 1.358 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.100 mm <sup>-1</sup>
F(000)	380
Crystal size	.3 x .2 x .1 mm
Theta range for data collection	2.71 to 26.99 deg.
Limiting indices	-9<=h<=9, -9<=k<=8, -19<=l<=19
Reflections collected / unique	3491 / 1823 [R(int) = 0.0557]
Reflection observed [I>2sigma(I)]	1192
Completeness to theta = 26.99	95.6 %
Absorption correction	None
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	1823 / 0 / 162
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.024
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0488, wR2 = 0.0890
R indices (all data)	R1 = 0.0985, wR2 = 0.1027
Largest diff. peak and hole	0.274 and -0.230 e.Å <sup>-3</sup>

**Table A26\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **114a**.  
U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	295(2)	9302(1)	3918(1)	19(1)
O(3)	1899(2)	7393(1)	2656(1)	19(1)
O(8)	1863(2)	9911(2)	-496(1)	29(1)
C(5)	2455(2)	8193(2)	1195(1)	17(1)
C(7)	163(2)	8253(3)	2446(1)	18(1)
C(10)	-538(2)	9375(2)	4678(1)	17(1)
C(13)	3571(2)	7999(2)	567(1)	19(1)
C(15)	4461(2)	6283(2)	2177(1)	20(1)
C(17)	-688(2)	8203(2)	3251(1)	18(1)
C(19)	2902(2)	7330(2)	1996(1)	17(1)
C(21)	5551(2)	6098(2)	1552(1)	22(1)
C(22)	5106(2)	6942(2)	745(1)	21(1)
C(25)	3087(3)	8871(2)	-298(1)	23(1)

**Table A26\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **114a**.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	19(1)	22(1)	16(1)	-5(1)	6(1)	-3(1)
O(3)	18(1)	22(1)	17(1)	1(1)	6(1)	5(1)
O(8)	29(1)	31(1)	26(1)	6(1)	4(1)	1(1)
C(5)	17(1)	16(1)	18(1)	-3(1)	3(1)	-1(1)
C(7)	19(1)	17(1)	18(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
C(10)	16(1)	22(1)	16(1)	0(1)	7(1)	2(1)
C(13)	18(1)	17(1)	20(1)	-3(1)	4(1)	-5(1)
C(15)	19(1)	20(1)	19(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C(17)	17(1)	17(1)	19(1)	-4(1)	2(1)	-1(1)
C(19)	17(1)	17(1)	16(1)	-5(1)	4(1)	-3(1)
C(21)	15(1)	23(1)	29(1)	-2(1)	4(1)	1(1)
C(22)	18(1)	25(1)	23(1)	-5(1)	9(1)	-4(1)
C(25)	21(1)	26(1)	23(1)	-2(1)	7(1)	-6(1)

**Table A26\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **114a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	-2010(20)	8610(20)	3075(11)	16(4)
H(2)	1410(20)	8900(20)	1033(11)	19(5)
H(3)	-490(20)	8210(20)	4984(11)	18(5)
H(4)	-1840(20)	9727(18)	4504(11)	10(4)
H(5)	5810(20)	6840(20)	308(12)	23(5)
H(6)	-600(20)	7680(20)	1956(12)	15(5)
H(7)	360(20)	9420(20)	2300(11)	16(5)
H(8)	4720(20)	5720(20)	2730(13)	24(5)
H(9)	3860(30)	8510(20)	-735(13)	31(5)
H(10)	-710(20)	7000(20)	3482(12)	21(5)
H(11)	6610(30)	5350(20)	1684(12)	30(5)

**Table A27\_1.** Crystal data and structure refinement for **115a**.

Identification code	pbid462a	
Empirical formula	C20 H22 O4	
Formula weight	326.38	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71072 Å	
Crystal system	MONOCLINIC	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 18.4384(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 8.2605(2) Å	$\beta = 97.5041(10)^\circ$
	c = 21.9817(12) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3319.4(3) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.306 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.090 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1392	
Crystal size	.3 x .2 x .1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.87 to 27.00°	
Index ranges	-23<=h<=18, -10<=k<=7, -20<=l<=28	
Reflections collected	15433	
Independent reflections	7177 [R(int) = 0.0589]	
Completeness to theta = 27.00°	99.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7177 / 0 / 609	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.826	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0688	
R indices (all data)	R1 = 0.1314, wR2 = 0.0826	
Largest diff. peak and hole	0.182 and -0.215 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A27\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **115a**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2654(1)	4194(1)	2435(1)	25(1)
O(2)	2200(1)	6100(1)	3738(1)	28(1)
O(4)	3439(1)	5088(1)	1446(1)	24(1)
O(7)	4775(1)	6285(1)	537(1)	26(1)
C(9)	4882(1)	7654(2)	897(1)	21(1)
C(10)	3853(1)	8704(2)	2496(1)	21(1)
C(11)	4625(1)	7857(2)	1451(1)	20(1)
C(12)	3598(1)	5215(3)	828(1)	25(1)
C(14)	2706(1)	7278(2)	3657(1)	24(1)
C(15)	5138(1)	10544(2)	1529(1)	25(1)
C(18)	3519(1)	8704(2)	3063(1)	20(1)
C(19)	4412(1)	9573(2)	2342(1)	22(1)
C(20)	2995(1)	7503(2)	3115(1)	22(1)
C(21)	5277(1)	8890(2)	651(1)	25(1)
C(23)	3311(1)	3440(2)	1612(1)	28(1)
C(27)	3717(1)	9728(2)	3560(1)	24(1)
C(31)	5406(1)	10317(2)	978(1)	27(1)
C(32)	4733(1)	9329(2)	1773(1)	20(1)
C(33)	2927(1)	8259(2)	4160(1)	28(1)
C(34)	3267(1)	3317(2)	2282(1)	27(1)
C(35)	3429(1)	9486(2)	4102(1)	28(1)
C(40)	1945(1)	5096(2)	3218(1)	28(1)
C(41)	2518(1)	3902(2)	3049(1)	29(1)
C(42)	4412(1)	4923(2)	778(1)	26(1)
O(3)	1003(1)	7072(1)	448(1)	28(1)
O(5)	-138(1)	8089(1)	-702(1)	36(1)
O(6)	-1754(1)	9821(1)	-1401(1)	30(1)
O(8)	1055(1)	5129(1)	1853(1)	28(1)
C(13)	-101(1)	6184(2)	1366(1)	23(1)
C(16)	-1828(1)	8576(2)	-409(1)	23(1)
C(17)	-1946(1)	7312(2)	607(1)	26(1)
C(22)	-865(1)	6150(2)	1294(1)	24(1)
C(24)	-2236(1)	8292(2)	75(1)	23(1)
C(25)	1439(1)	6179(2)	1476(1)	27(1)
C(26)	-1237(1)	7124(2)	786(1)	25(1)
C(28)	306(1)	5200(2)	1787(1)	23(1)
C(29)	-801(1)	4172(2)	2104(1)	28(1)
C(30)	-2102(1)	9551(2)	-895(1)	24(1)
C(36)	926(1)	6746(3)	-187(1)	33(1)
C(37)	-1139(1)	8810(3)	-1484(1)	34(1)
C(38)	-40(1)	4186(2)	2166(1)	26(1)
C(39)	-1213(1)	5146(2)	1674(1)	28(1)
C(43)	-2785(1)	10291(2)	-904(1)	28(1)
C(44)	-3192(1)	9978(2)	-436(1)	32(1)
C(45)	-2932(1)	8980(2)	46(1)	30(1)
C(46)	1338(1)	5759(2)	802(1)	30(1)
C(47)	631(1)	8192(3)	-552(1)	37(1)
C(48)	-428(1)	9331(3)	-1119(1)	40(1)

**Table A27.3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **115a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	22(1)	28(1)	26(1)	3(1)	7(1)	2(1)
O(2)	26(1)	36(1)	24(1)	1(1)	7(1)	-2(1)
O(4)	26(1)	23(1)	24(1)	-3(1)	8(1)	-4(1)
O(7)	28(1)	25(1)	25(1)	-1(1)	10(1)	-1(1)
C(9)	17(1)	22(1)	25(1)	1(1)	2(1)	3(1)
C(10)	21(1)	16(1)	25(1)	-2(1)	-1(1)	2(1)
C(11)	18(1)	21(1)	22(1)	5(1)	4(1)	1(1)
C(12)	25(1)	30(1)	21(1)	-2(1)	4(1)	-1(1)
C(14)	19(1)	28(1)	24(1)	4(1)	4(1)	4(1)
C(15)	20(1)	22(1)	32(2)	-1(1)	-1(1)	-3(1)
C(18)	20(1)	20(1)	18(1)	1(1)	0(1)	6(1)
C(19)	24(1)	19(1)	23(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
C(20)	23(1)	24(1)	18(1)	-2(1)	0(1)	2(1)
C(21)	20(1)	32(1)	24(2)	5(1)	5(1)	3(1)
C(23)	28(1)	18(1)	38(2)	-3(1)	7(1)	-3(1)
C(27)	20(1)	27(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	3(1)
C(31)	20(1)	28(1)	31(2)	5(1)	3(1)	-4(1)
C(32)	16(1)	22(1)	22(1)	0(1)	-2(1)	1(1)
C(33)	27(1)	40(1)	18(2)	-1(1)	6(1)	7(1)
C(34)	27(1)	22(1)	34(2)	2(1)	7(1)	3(1)
C(35)	25(1)	36(1)	22(2)	-9(1)	0(1)	7(1)
C(40)	26(1)	31(1)	28(2)	1(1)	7(1)	-6(1)
C(41)	36(2)	27(1)	26(2)	6(1)	7(1)	-1(1)
C(42)	28(1)	24(1)	29(2)	-4(1)	9(1)	-1(1)
O(3)	40(1)	21(1)	23(1)	2(1)	3(1)	3(1)
O(5)	27(1)	28(1)	54(1)	15(1)	11(1)	6(1)
O(6)	35(1)	21(1)	34(1)	6(1)	3(1)	5(1)
O(8)	25(1)	27(1)	31(1)	5(1)	1(1)	2(1)
C(13)	26(1)	20(1)	24(1)	-1(1)	1(1)	2(1)
C(16)	20(1)	17(1)	29(2)	-3(1)	-4(1)	0(1)
C(17)	27(1)	26(1)	26(1)	-4(1)	4(1)	1(1)
C(22)	29(1)	20(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
C(24)	24(1)	20(1)	23(1)	-2(1)	-2(1)	-2(1)
C(25)	27(1)	24(1)	30(2)	6(1)	2(1)	-2(1)
C(26)	25(1)	22(1)	28(2)	-3(1)	4(1)	-2(1)
C(28)	24(1)	20(1)	25(1)	-4(1)	0(1)	2(1)
C(29)	36(2)	27(1)	23(1)	0(1)	5(1)	-4(1)
C(30)	27(1)	18(1)	27(1)	-2(1)	1(1)	-4(1)
C(36)	29(2)	45(2)	26(2)	-3(1)	5(1)	7(1)
C(37)	43(2)	26(1)	34(2)	4(1)	14(1)	7(1)
C(38)	29(1)	24(1)	25(1)	0(1)	1(1)	2(1)
C(39)	22(1)	31(1)	31(2)	-5(1)	1(1)	2(1)
C(43)	27(1)	23(1)	32(2)	-2(1)	-8(1)	4(1)
C(44)	25(1)	30(1)	40(2)	-3(1)	-4(1)	6(1)
C(45)	26(1)	31(1)	33(2)	-3(1)	4(1)	1(1)
C(46)	30(2)	24(1)	34(2)	2(1)	4(1)	6(1)
C(47)	30(2)	48(2)	34(2)	10(1)	3(1)	-9(1)
C(48)	32(2)	28(1)	60(2)	19(1)	12(2)	8(1)

**Table A27.4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **115a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	3564(9)	10118(18)	4463(8)	24(5)
H(2)	1774(9)	5816(18)	2842(8)	32(6)
H(3)	4372(9)	6997(17)	1627(7)	20(5)
H(4)	5430(9)	8714(17)	259(8)	22(5)
H(5)	4082(9)	10608(17)	3539(7)	21(5)
H(6)	3287(10)	4458(18)	553(8)	30(5)
H(7)	1273(9)	7353(19)	1522(7)	25(5)
H(8)	3651(8)	7889(17)	2202(7)	16(5)
H(9)	4629(9)	10396(19)	2607(8)	28(5)
H(10)	4482(9)	4085(17)	472(8)	23(5)
H(11)	-2954(9)	10990(18)	-1270(8)	33(6)
H(12)	5688(9)	11186(17)	785(8)	25(5)
H(13)	2854(8)	6827(16)	2770(7)	9(5)
H(14)	852(12)	8300(20)	-963(11)	71(8)
H(15)	2740(9)	8109(17)	4563(8)	26(5)
H(16)	3744(10)	2667(19)	1497(8)	37(5)
H(17)	1532(10)	4516(17)	3371(8)	27(5)
H(18)	1051(9)	4794(19)	725(8)	29(6)
H(19)	3735(10)	3743(19)	2558(8)	35(6)
H(20)	-1029(9)	3434(18)	2397(8)	27(5)
H(21)	2352(9)	2755(19)	3090(8)	33(5)
H(22)	-1719(10)	5095(17)	1628(8)	27(6)
H(23)	-1268(10)	7690(20)	-1410(8)	41(6)
H(24)	4667(10)	4598(18)	1201(9)	34(6)
H(25)	3004(11)	4029(19)	3343(9)	40(6)
H(26)	3204(9)	2160(20)	2394(8)	32(5)
H(27)	3451(9)	6340(20)	678(8)	36(6)
H(28)	-907(9)	7651(17)	541(8)	24(5)
H(29)	-3670(10)	10458(19)	-446(8)	41(6)
H(30)	130(9)	6895(17)	1062(8)	26(5)
H(31)	-3188(10)	8799(18)	402(9)	35(6)
H(32)	-1087(10)	8919(19)	-1951(9)	46(6)
H(33)	5211(8)	11538(18)	1750(8)	20(5)
H(34)	249(10)	3458(19)	2473(8)	33(6)
H(35)	1972(11)	6074(19)	1657(9)	44(6)
H(36)	-2289(10)	6740(20)	878(9)	51(6)
H(37)	-1354(9)	8111(17)	-399(8)	24(5)
H(38)	1386(12)	6450(20)	-312(10)	63(8)
H(39)	1808(10)	5538(18)	646(8)	35(6)
H(40)	2860(10)	3052(19)	1371(9)	36(6)
H(41)	-480(10)	10320(20)	-867(9)	47(7)
H(43)	-52(11)	9590(20)	-1416(10)	54(7)
H(44)	584(12)	5780(20)	-270(10)	67(7)
H(48)	727(11)	9200(20)	-320(10)	65(8)

**Table A28\_1.** Crystal data and structure refinement for **115b**.

Identification code	pb462b	
Empirical formula	C20 H22 O4	
Formula weight	326.38	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	Cc	
Unit cell dimensions	a = 8.3474(10) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 19.249(3) Å	$\beta = 92.581(9)^\circ$
	c = 21.410(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3436.6(13) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.262 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.087 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1392	
Crystal size	.3 x .2 x .05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.90 to 27.50°	
Index ranges	-10<=h<=7, -24<=k<=24, -25<=l<=27	
Reflections collected	7988	
Independent reflections	5528 [R(int) = 0.0636]	
Completeness to theta = 27.50°	96.6 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5528 / 2 / 433	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.931	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0575, wR2 = 0.1156	
R indices (all data)	R1 = 0.1559, wR2 = 0.1597	
Absolute structure parameter	0.6(18)	
Largest diff. peak and hole	0.224 and -0.235 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A28\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters(Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **115b**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2270(4)	736(2)	4924(2)	36(1)
O(2)	4159(5)	-239(2)	4231(2)	39(1)
O(3)	5944(5)	612(2)	3433(2)	38(1)
O(4)	3204(5)	2160(2)	4821(2)	39(1)
C(1)	2939(7)	127(3)	5198(3)	39(2)
C(2)	3059(8)	-435(3)	4700(3)	39(2)
C(3)	3460(7)	140(3)	3702(3)	38(2)
C(4)	4345(7)	813(3)	3598(3)	33(2)
C(5)	7066(7)	1162(3)	3389(3)	36(2)
C(6)	6623(7)	1837(3)	3324(3)	32(2)
C(7)	7833(8)	2337(3)	3301(3)	35(2)
C(8)	9409(8)	2135(3)	3315(3)	39(2)
C(9)	9821(7)	1455(4)	3379(3)	42(2)
C(10)	8666(7)	962(3)	3424(3)	36(2)
C(11)	7486(7)	3078(3)	3221(3)	40(2)
C(12)	6265(8)	3474(3)	3363(3)	41(2)
C(13)	4765(8)	3335(3)	3696(3)	41(2)
C(14)	4635(7)	2819(3)	4143(3)	32(2)
C(15)	3191(8)	2715(3)	4421(3)	34(2)
C(16)	1692(7)	1934(3)	5044(3)	36(2)
C(17)	1983(7)	1274(3)	5384(3)	34(2)
C(18)	1882(8)	3127(3)	4281(3)	42(2)
C(19)	2007(8)	3658(3)	3864(3)	45(2)
C(20)	3453(8)	3764(3)	3564(3)	43(2)
O(5)	7817(5)	-744(2)	444(2)	39(1)
O(6)	5961(5)	-1651(2)	1184(2)	45(1)
O(7)	4146(5)	-837(2)	1966(2)	36(1)
O(8)	6854(5)	687(2)	495(2)	36(1)
C(21)	7120(8)	-1388(3)	205(3)	45(2)
C(22)	7046(8)	-1884(3)	730(3)	45(2)
C(23)	6627(7)	-1333(3)	1723(3)	39(2)
C(24)	5764(7)	-661(3)	1843(3)	36(2)
C(25)	3049(7)	-302(3)	1968(3)	36(2)
C(26)	3460(7)	402(3)	2021(3)	34(2)
C(27)	2268(7)	924(3)	2019(3)	32(2)
C(28)	669(7)	717(3)	1979(3)	42(2)
C(29)	266(8)	-1(4)	1921(3)	40(2)
C(30)	1432(7)	-508(3)	1914(3)	38(2)
C(31)	2630(8)	1683(3)	2103(3)	41(2)
C(32)	3873(8)	2068(3)	1945(3)	37(2)
C(33)	5325(8)	1927(3)	1613(3)	34(2)
C(34)	5449(7)	1390(3)	1177(3)	35(2)
C(35)	6864(8)	1263(3)	883(3)	32(2)
C(36)	8347(7)	461(3)	263(3)	38(2)
C(37)	8068(8)	-243(3)	-37(3)	42(2)
C(38)	8180(7)	1711(3)	994(3)	38(2)
C(39)	8033(8)	2257(3)	1410(3)	42(2)
C(40)	6658(8)	2355(3)	1712(3)	40(2)

**Table A28\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **115b**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	44(3)	32(2)	32(3)	1(2)	0(2)	3(2)
O(2)	36(3)	43(3)	39(3)	8(2)	4(2)	7(2)
O(3)	34(3)	37(3)	45(3)	-1(2)	7(2)	5(2)
O(4)	36(3)	40(3)	41(3)	2(2)	4(2)	4(2)
C(1)	39(4)	37(4)	41(4)	1(3)	10(3)	-2(3)
C(2)	39(4)	34(4)	43(5)	-3(3)	11(3)	-6(3)
C(3)	37(4)	45(4)	34(4)	-6(3)	1(3)	-1(3)
C(4)	28(4)	31(4)	39(4)	0(3)	0(3)	-2(3)
C(5)	39(4)	36(4)	33(4)	2(3)	0(3)	-13(3)
C(6)	27(4)	34(4)	37(4)	4(3)	4(3)	1(3)
C(7)	43(4)	35(4)	28(4)	-3(3)	4(3)	1(4)
C(8)	49(5)	34(4)	35(4)	-4(3)	9(3)	-4(3)
C(9)	29(4)	62(5)	36(4)	-4(4)	8(3)	-10(4)
C(10)	34(4)	43(4)	33(4)	-1(3)	9(3)	11(3)
C(11)	36(4)	43(4)	42(4)	-4(3)	5(3)	-5(3)
C(12)	48(4)	35(4)	40(4)	-4(3)	0(4)	-11(4)
C(13)	46(4)	32(4)	44(5)	-9(3)	-4(4)	-7(4)
C(14)	32(4)	33(3)	30(4)	3(3)	3(3)	2(3)
C(15)	41(4)	30(3)	30(4)	-4(3)	-4(3)	4(3)
C(16)	35(4)	41(4)	33(4)	3(3)	-2(3)	4(3)
C(17)	33(4)	40(4)	28(4)	-4(3)	5(3)	3(3)
C(18)	45(4)	40(4)	41(4)	-2(3)	1(3)	2(3)
C(19)	38(4)	42(4)	53(5)	-11(4)	-10(4)	13(3)
C(20)	59(5)	31(4)	39(4)	2(3)	-7(4)	6(4)
O(5)	42(3)	43(2)	31(3)	2(2)	1(2)	0(2)
O(6)	40(3)	48(3)	47(3)	-10(2)	4(2)	-6(2)
O(7)	36(3)	29(2)	44(3)	5(2)	6(2)	4(2)
O(8)	34(3)	38(2)	37(3)	-5(2)	4(2)	-3(2)
C(21)	46(4)	40(4)	49(5)	-13(3)	-3(3)	-7(3)
C(22)	46(4)	39(4)	52(5)	-10(4)	15(4)	4(3)
C(23)	34(4)	36(4)	47(5)	4(3)	1(3)	-2(3)
C(24)	25(4)	34(3)	49(4)	6(3)	7(3)	-6(3)
C(25)	33(4)	44(4)	30(4)	4(3)	1(3)	0(3)
C(26)	37(4)	39(4)	28(4)	8(3)	3(3)	-3(3)
C(27)	28(4)	48(4)	22(4)	-1(3)	6(3)	9(3)
C(28)	34(4)	61(4)	29(4)	-6(3)	2(3)	12(4)
C(29)	31(4)	45(4)	44(4)	-5(3)	1(3)	-10(4)
C(30)	31(4)	44(4)	38(4)	-3(3)	4(3)	2(3)
C(31)	58(5)	29(4)	36(4)	-5(3)	1(3)	12(3)
C(32)	54(5)	17(3)	40(5)	-6(3)	0(4)	0(4)
C(33)	42(4)	27(3)	34(4)	6(3)	4(3)	6(4)
C(34)	31(4)	33(4)	40(4)	8(3)	-4(3)	-4(3)
C(35)	37(4)	25(4)	34(4)	4(3)	-2(3)	6(3)
C(36)	25(4)	47(4)	42(4)	4(3)	9(3)	1(3)
C(37)	42(4)	44(4)	40(4)	2(3)	9(3)	7(3)
C(38)	32(4)	41(4)	40(4)	14(3)	6(3)	-6(3)
C(39)	57(5)	22(3)	47(4)	7(3)	-14(4)	-8(3)
C(40)	50(4)	35(4)	34(4)	2(3)	4(4)	6(4)

**Table A28\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **115b**.

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	2256	-39	5534	47
H(1B)	4019	229	5385	47
H(2A)	3426	-874	4901	46
H(2B)	1985	-518	4499	46
H(3A)	2322	243	3776	46
H(3B)	3495	-152	3322	46
H(4A)	3807	1084	3256	39
H(4B)	4387	1098	3983	39
H(6)	5523	1966	3296	39
H(8)	10225	2475	3281	47
H(9)	10919	1323	3392	51
H(10)	8949	487	3478	44
H(11)	8313	3325	3027	48
H(12)	6360	3941	3226	49
H(14)	5535	2537	4258	38
H(16A)	908	1863	4689	44
H(16B)	1259	2288	5327	44
H(17A)	2927	1320	5678	40
H(17B)	1040	1152	5626	40
H(18)	897	3044	4474	51
H(19)	1118	3956	3776	54
H(20)	3534	4132	3271	52
H(21A)	7785	-1581	-124	54
H(21B)	6029	-1301	21	54
H(22A)	6693	-2343	568	54
H(22B)	8129	-1939	932	54
H(23A)	7778	-1238	1669	47
H(23B)	6537	-1648	2085	47
H(24A)	6278	-418	2207	43
H(24B)	5794	-353	1474	43
H(26)	4559	531	2059	41
H(28)	-157	1055	1992	50
H(29)	-831	-133	1885	48
H(30)	1150	-985	1874	45
H(31)	1823	1935	2306	49
H(32)	3798	2537	2078	44
H(34)	4541	1106	1080	42
H(36A)	9168	426	610	45
H(36B)	8728	796	-48	45
H(37A)	7117	-225	-330	50
H(37B)	9009	-377	-276	50
H(38)	9151	1640	788	45
H(39)	8908	2566	1485	51
H(40)	6601	2729	2000	48

**Table A29\_1.** Crystal data and structure refinement for **42**.

Identification code	pbd470	
Empirical formula	C20 H20 O4	
Formula weight	324.36	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 18.8729(8) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.1171(4) Å	$\beta = 90.545(2)^\circ$
	c = 14.1696(6) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3240.2(2) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.330 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.092 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1376	
Crystal size	.2 x .2 x .05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.00 to 27.00°	
Index ranges	-24<=h<=24, -15<=k<=15, -18<=l<=18	
Reflections collected	13307	
Independent reflections	3708 [R(int) = 0.0547]	
Completeness to theta = 27.00°	100.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3708 / 1 / 433	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.090	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0613, wR2 = 0.1650	
R indices (all data)	R1 = 0.0862, wR2 = 0.1733	
Absolute structure parameter	-1.1(19)	
Largest diff. peak and hole	0.235 and -0.229 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A29\_2.** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) for **42**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	633(2)	8674(3)	5359(2)	29(1)
O(3)	678(2)	10904(3)	4540(3)	38(1)
C(8)	146(3)	6874(4)	5482(4)	32(1)
C(9)	466(3)	7783(4)	5922(4)	30(1)
C(11)	168(3)	5838(5)	5982(4)	38(1)
C(12)	398(3)	11787(5)	5069(5)	42(1)
C(13)	1237(3)	10351(4)	5020(4)	32(1)
C(15)	984(3)	9569(4)	5779(4)	31(1)
C(17)	660(3)	7749(5)	6859(4)	36(1)
C(18)	56(3)	4848(4)	5484(5)	48(2)
C(24)	598(3)	6746(5)	7386(4)	42(1)
C(31)	371(3)	5828(5)	6926(5)	45(2)
O(2)	618(2)	4155(3)	422(2)	35(1)
O(7)	711(3)	6369(3)	-364(3)	52(1)
C(22)	436(3)	3271(5)	964(4)	40(1)
C(30)	585(3)	3238(6)	1924(5)	53(2)
C(33)	136(3)	2354(4)	485(4)	44(2)
C(34)	1243(3)	5835(5)	175(4)	40(1)
C(38)	963(3)	5047(5)	889(4)	34(1)
C(44)	323(4)	1294(7)	1924(8)	81(3)
C(45)	385(4)	7255(5)	121(7)	83(3)
C(46)	503(3)	2224(8)	2429(6)	73(3)
C(48)	54(5)	337(5)	487(7)	93(4)
C(49)	162(4)	1330(6)	973(7)	69(2)
O(4)	1776(2)	6612(3)	3014(2)	30(1)
O(5)	3021(2)	8716(3)	2635(2)	37(1)
O(6)	3025(2)	6322(3)	2306(2)	31(1)
O(10)	1638(2)	8610(3)	1773(3)	38(1)
C(14)	3406(3)	7105(4)	1749(4)	35(1)
C(16)	2699(3)	3189(6)	1252(4)	46(2)
C(19)	2131(3)	3935(4)	4076(4)	34(1)
C(20)	2200(2)	4819(4)	3410(4)	28(1)
C(21)	2203(3)	2833(5)	3748(5)	43(1)
C(23)	3045(3)	5055(5)	1005(4)	39(1)
C(25)	2779(3)	9452(5)	1926(4)	40(1)
C(26)	2843(3)	5338(4)	1885(4)	33(1)
C(27)	2482(2)	4569(5)	2491(4)	30(1)
C(28)	1943(2)	5884(4)	3714(3)	29(1)
C(29)	1495(3)	7659(4)	3305(4)	30(1)
C(32)	2000(3)	9600(5)	2031(4)	39(1)
C(35)	3600(3)	8068(5)	2340(4)	39(1)
C(36)	1821(3)	6079(5)	4658(4)	35(1)
C(37)	2483(3)	3451(5)	2181(4)	40(1)
C(39)	1979(3)	4169(5)	5032(4)	35(1)
C(40)	1154(3)	8208(5)	2487(4)	34(1)
C(41)	2953(3)	3965(6)	669(4)	49(2)
C(42)	2317(3)	2613(5)	2835(5)	41(1)
C(43)	1865(3)	5220(6)	5312(4)	39(1)

**Table A29\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 42. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	31(2)	26(2)	30(2)	4(2)	-1(1)	-2(2)
O(3)	39(2)	30(2)	44(2)	0(2)	-4(2)	1(2)
C(8)	24(2)	32(3)	39(3)	0(2)	11(2)	4(2)
C(9)	24(2)	35(3)	31(3)	1(2)	7(2)	2(2)
C(11)	33(3)	38(3)	43(3)	11(3)	13(2)	-1(3)
C(12)	38(3)	28(3)	60(4)	-5(3)	-4(3)	1(2)
C(13)	31(3)	24(3)	41(3)	1(2)	1(2)	3(2)
C(15)	25(2)	29(3)	38(3)	2(2)	-5(2)	-3(2)
C(17)	34(3)	38(3)	37(3)	8(3)	5(2)	5(2)
C(18)	38(3)	21(3)	84(4)	10(3)	16(3)	2(2)
C(24)	42(3)	44(3)	41(3)	14(3)	9(2)	17(3)
C(31)	37(3)	41(4)	57(4)	21(3)	13(3)	9(3)
O(2)	39(2)	31(2)	35(2)	5(2)	3(2)	-1(2)
O(7)	89(3)	28(2)	39(2)	4(2)	-25(2)	0(2)
C(22)	33(3)	40(3)	48(4)	18(3)	10(2)	7(2)
C(30)	32(3)	63(4)	64(4)	30(4)	4(3)	5(3)
C(33)	38(3)	27(3)	68(4)	8(3)	25(3)	0(3)
C(34)	35(3)	39(3)	46(3)	-5(3)	9(2)	1(3)
C(38)	32(3)	39(3)	32(3)	1(2)	-6(2)	1(2)
C(44)	49(4)	59(5)	137(9)	60(6)	38(5)	20(4)
C(45)	72(5)	29(4)	148(8)	-27(4)	-60(5)	9(3)
C(46)	38(4)	91(6)	90(6)	65(6)	18(4)	24(4)
C(48)	57(5)	23(3)	201(12)	25(4)	59(8)	12(3)
C(49)	51(4)	38(4)	118(7)	32(4)	41(4)	13(3)
O(4)	34(2)	28(2)	28(2)	2(2)	1(1)	5(2)
O(5)	42(2)	34(2)	35(2)	-1(2)	1(2)	-7(2)
O(6)	34(2)	31(2)	30(2)	0(2)	5(1)	-6(2)
O(10)	48(2)	31(2)	36(2)	4(2)	2(2)	-7(2)
C(14)	32(3)	34(3)	41(3)	6(2)	11(2)	4(2)
C(16)	45(3)	43(4)	49(4)	-12(3)	-9(3)	8(3)
C(19)	22(2)	33(3)	47(3)	6(3)	-6(2)	-1(2)
C(20)	23(2)	32(3)	30(3)	5(2)	-5(2)	-4(2)
C(21)	40(3)	36(3)	53(4)	8(3)	-4(3)	-2(3)
C(23)	37(3)	48(3)	31(3)	-2(3)	2(2)	5(3)
C(25)	52(3)	33(3)	36(3)	3(3)	6(3)	-8(3)
C(26)	30(3)	34(3)	35(3)	-4(2)	-5(2)	6(2)
C(27)	27(3)	27(3)	37(3)	-4(2)	-8(2)	3(2)
C(28)	24(2)	35(3)	29(3)	5(2)	0(2)	-5(2)
C(29)	32(3)	24(3)	35(3)	1(2)	8(2)	3(2)
C(32)	47(3)	32(3)	38(3)	-1(3)	6(2)	-1(3)
C(35)	27(3)	43(3)	47(3)	5(3)	-1(2)	-6(2)
C(36)	26(2)	41(3)	38(3)	4(3)	0(2)	-1(2)
C(37)	32(3)	43(4)	46(3)	-8(3)	-8(2)	11(3)
C(39)	26(3)	42(3)	37(3)	13(3)	-1(2)	-5(2)
C(40)	27(2)	33(3)	43(3)	6(2)	4(2)	2(2)
C(41)	46(3)	61(4)	40(3)	-12(3)	-5(3)	28(3)
C(42)	36(3)	19(3)	67(4)	2(3)	-7(3)	3(2)
C(43)	28(3)	64(4)	26(3)	9(3)	3(2)	-3(3)

**Table A29\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 42.

	x	y	z	U(eq)
H(12A)	600	12495	4851	50
H(12B)	519	11693	5746	50
H(13A)	1555	10907	5312	39
H(13B)	1517	9929	4555	39
H(15A)	1394	9300	6155	37
H(15B)	659	9961	6208	37
H(17)	835	8396	7159	44
H(18)	58	4167	5817	57
H(24)	713	6724	8040	51
H(31)	350	5152	7263	54
H(30)	741	3884	2244	64
H(34A)	1532	6402	504	48
H(34B)	1559	5430	-258	48
H(38A)	1357	4763	1286	41
H(38B)	623	5431	1304	41
H(44)	310	603	2240	98
H(45A)	602	7964	-70	100
H(45B)	453	7165	810	100
H(46)	570	2194	3093	88
H(48)	53	-341	824	112
H(14A)	3109	7347	1208	42
H(14B)	3840	6757	1497	42
H(16)	2662	2448	1037	55
H(21)	2169	2240	4185	52
H(23)	3252	5595	608	46
H(25A)	2884	9149	1294	48
H(25B)	3022	10172	1992	48
H(29A)	1882	8129	3558	36
H(29B)	1143	7547	3810	36
H(32A)	1891	9791	2693	47
H(32B)	1835	10214	1622	47
H(35A)	3859	7801	2907	47
H(35B)	3928	8543	1980	47
H(36)	1707	6802	4865	42
H(39)	1957	3585	5478	42
H(40A)	821	7681	2186	41
H(40B)	872	8839	2720	41
H(41)	3070	3783	37	59
H(42)	2284	1871	2622	49
H(43)	1815	5376	5964	47

**Table A30\_1.** Crystal data and structure refinement for **126**.

Identification code	pbd465b	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>8</sub>	
Formula weight	418.43	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	a = 13.3012(13) Å	α = 90°.
	b = 14.3067(9) Å	β = 90°.
	c = 21.788(2) Å	γ = 90°.
Volume	4146.2(6) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.341 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.102 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1776	
Crystal size	.3 x .3 x .3 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.87 to 27.00°.	
Index ranges	-10<=h<=16, -18<=k<=15, -27<=l<=23	
Reflections collected	15329	
Independent reflections	4441 [R(int) = 0.0978]	
Completeness to theta = 27.00°	98.2 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4441 / 0 / 288	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.883	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0762, wR2 = 0.2060	
R indices (all data)	R1 = 0.2262, wR2 = 0.2532	
Largest diff. peak and hole	0.625 and -0.427 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A30\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for **126**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	2185(2)	306(2)	6600(2)	48(1)
O(2)	7151(2)	-2734(2)	7171(2)	43(1)
O(3)	8541(2)	-1505(2)	6677(2)	53(1)
O(4)	7898(2)	-138(2)	5867(2)	49(1)
O(5)	1279(2)	-1103(2)	5886(2)	53(1)
O(6)	2479(2)	-2299(2)	5223(1)	52(1)
C(7)	4375(3)	-1088(3)	6154(2)	38(1)
C(8)	2304(3)	-1046(3)	5948(2)	40(1)
C(9)	2903(4)	-1701(3)	5654(2)	44(1)
C(10)	3786(3)	-414(3)	6436(2)	39(1)
C(11)	7214(3)	-699(3)	6159(2)	40(1)
C(12)	6821(3)	-2004(3)	6806(2)	38(1)
C(13)	5801(3)	-1900(3)	6682(2)	41(1)
C(14)	2750(3)	-393(3)	6334(2)	40(1)
C(15)	7532(3)	-1410(3)	6542(2)	41(1)
C(16)	6196(4)	-569(3)	6042(2)	39(1)
C(17)	5481(3)	-1174(3)	6302(2)	40(1)
C(18)	3942(3)	-1738(3)	5748(2)	39(1)
C(19)	5902(4)	221(3)	5639(3)	56(2)
C(20)	1541(4)	33(3)	7087(3)	60(2)
C(21)	4574(4)	-2504(3)	5418(2)	62(2)
C(22)	7277(3)	-2470(3)	7808(2)	48(1)
C(23)	849(4)	-420(4)	5502(2)	66(2)
C(24)	1975(4)	-3097(3)	5481(2)	60(2)
C(25)	9043(4)	-2225(4)	6350(2)	73(2)
C(26)	4233(4)	283(3)	6861(3)	61(2)
C(27)	5052(3)	-2582(3)	6984(2)	61(2)
C(28)	8310(4)	574(4)	6255(3)	80(2)
O(1A)	5180(5)	666(4)	5683(4)	206(4)
O(1B)	4500(50)	510(30)	7161(14)	800(60)
O(1C)	4982(7)	659(9)	6787(9)	200(10)

**Table A30\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **126**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	40(2)	39(2)	65(3)	5(2)	5(2)	6(2)
O(2)	44(2)	40(2)	44(2)	-5(2)	-7(2)	6(1)
O(3)	30(2)	59(2)	69(3)	-7(2)	-1(2)	3(2)
O(4)	47(2)	52(2)	49(2)	-3(2)	9(2)	-16(2)
O(5)	32(2)	59(2)	68(3)	19(2)	-12(2)	2(2)
O(6)	58(2)	58(2)	40(2)	2(2)	-14(2)	-10(2)
C(7)	35(3)	42(3)	36(3)	13(2)	-4(2)	0(2)
C(8)	30(3)	39(3)	50(3)	8(2)	-6(2)	2(2)
C(9)	48(3)	46(3)	38(3)	7(2)	-8(2)	-5(2)
C(10)	37(3)	34(2)	46(3)	9(2)	-7(2)	0(2)
C(11)	42(3)	37(3)	44(3)	-6(2)	4(2)	-3(2)
C(12)	36(3)	37(2)	43(3)	-5(2)	-2(2)	3(2)
C(13)	31(3)	45(3)	48(3)	-3(2)	-5(2)	2(2)
C(14)	36(3)	34(2)	51(3)	5(2)	-2(2)	4(2)
C(15)	30(3)	44(3)	49(3)	-14(2)	2(2)	-1(2)
C(16)	45(3)	37(2)	34(3)	-3(2)	-7(2)	0(2)
C(17)	38(3)	38(2)	45(3)	-4(2)	-2(2)	6(2)
C(18)	35(3)	46(3)	37(3)	7(2)	-7(2)	0(2)
C(19)	43(3)	58(3)	69(4)	-6(3)	-4(3)	7(3)
C(20)	56(4)	54(3)	69(4)	1(3)	6(3)	10(3)
C(21)	58(3)	94(4)	33(3)	11(3)	1(3)	-1(3)
C(22)	50(3)	45(3)	48(4)	0(2)	-2(3)	3(2)
C(23)	51(3)	91(4)	58(4)	23(3)	-15(3)	9(3)
C(24)	59(4)	59(3)	63(4)	0(3)	-8(3)	-18(3)
C(25)	42(3)	104(4)	73(4)	-19(4)	9(3)	20(3)
C(26)	48(4)	41(3)	94(6)	10(3)	-7(3)	1(3)
C(27)	36(3)	73(3)	73(4)	5(3)	-13(3)	5(3)
C(28)	90(5)	66(3)	82(5)	-16(3)	17(4)	-34(3)
O(1A)	119(5)	125(4)	375(12)	101(6)	26(6)	7(4)
O(1B)	1700(160)	540(60)	150(20)	-110(30)	-320(50)	230(80)
O(1C)	32(5)	172(10)	400(30)	-210(14)	20(9)	-17(6)

**Table A30\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **126**.

	x	y	z	U(eq)
H(19)	6348	376	5314	68
H(20A)	1050	-423	6935	90
H(20B)	1188	583	7246	90
H(20C)	1941	-251	7416	90
H(21A)	4126	-2999	5270	93
H(21B)	5060	-2770	5707	93
H(21C)	4932	-2226	5071	93
H(22A)	7775	-1966	7838	72
H(22B)	7510	-3011	8044	72
H(22C)	6633	-2253	7973	72
H(23A)	991	203	5669	100
H(23B)	120	-514	5482	100
H(23C)	1137	-472	5090	100
H(24A)	2424	-3413	5771	91
H(24B)	1790	-3531	5152	91
H(24C)	1367	-2892	5696	91
H(25A)	8817	-2835	6501	110
H(25B)	9770	-2166	6411	110
H(25C)	8887	-2171	5912	110
H(26)	4141	834	6625	73
H(27A)	4574	-2230	7236	91
H(27B)	5420	-3026	7243	91
H(27C)	4687	-2924	6664	91
H(28A)	7764	899	6469	119
H(28B)	8687	1023	6005	119
H(28C)	8762	288	6557	119

**Table A31\_1.** Crystal data and structure refinement for **120**.

Identification code	pbd465a	
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>26</sub> O <sub>6</sub>	
Formula weight	386.43	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 8.7194(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.3101(5) Å	$\beta = 101.116(2)^\circ$
	c = 12.6761(11) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1009.72(12) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.271 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.092 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	412	
Crystal size	0.35 x 0.25 x 0.12 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.64 to 27.00°.	
Index ranges	-11<=h<=7, -11<=k<=9, -16<=l<=13	
Reflections collected	4732	
Independent reflections	2280 [R(int) = 0.0600]	
Completeness to theta = 27.00°	97.3 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2280 / 1 / 262	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.979	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.0933	
R indices (all data)	R1 = 0.0992, wR2 = 0.1075	
Absolute structure parameter	0.4(16)	
Largest diff. peak and hole	0.198 and -0.260 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A31\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **120**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	5637(4)	3041(4)	-333(3)	26(1)
C(2)	4672(4)	3105(4)	392(3)	26(1)
C(3)	3074(4)	3355(3)	13(3)	24(1)
C(4)	2433(4)	3391(3)	-1082(3)	24(1)
C(4A)	3409(4)	3092(4)	-1832(3)	22(1)
C(4B)	2847(4)	2952(4)	-3003(3)	22(1)
C(5)	1340(5)	2419(4)	-3484(3)	26(1)
C(6)	889(4)	2493(4)	-4595(3)	28(1)
C(7)	1891(4)	2973(4)	-5257(3)	26(1)
C(8)	3404(4)	3327(4)	-4810(3)	24(1)
C(8A)	3906(4)	3280(3)	-3689(3)	23(1)
C(9)	5548(4)	3430(4)	-3235(3)	28(1)
C(10)	6093(4)	3224(4)	-2181(3)	29(1)
C(10A)	5058(4)	3062(4)	-1447(3)	23(1)
C(11)	7969(5)	4161(5)	573(4)	52(1)
C(12)	5683(9)	1715(5)	1892(4)	111(3)
C(13)	2360(5)	4823(4)	1372(3)	37(1)
C(14)	794(4)	4006(4)	-1381(3)	34(1)
C(15)	288(4)	1576(4)	-2894(3)	32(1)
C(16)	-1681(5)	3048(6)	-5482(4)	63(1)
C(17)	1558(7)	1748(5)	-6905(3)	79(2)
C(18)	4519(5)	5081(4)	-5758(3)	41(1)
O(19)	7253(3)	2934(3)	8(2)	34(1)
O(20)	5215(3)	3049(3)	1492(2)	33(1)
O(21)	2084(3)	3539(2)	729(2)	29(1)
O(22)	-568(3)	1955(3)	-5057(2)	45(1)
O(23)	1370(3)	3063(3)	-6363(2)	35(1)
O(24)	4456(3)	3600(2)	-5464(2)	30(1)

**Table A31\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **120**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(1)	24(2)	25(2)	28(2)	-5(2)	4(2)	2(2)
C(2)	31(2)	25(2)	21(2)	-4(2)	4(2)	-4(2)
C(3)	27(2)	23(2)	23(2)	-1(2)	10(2)	-2(2)
C(4)	23(2)	19(2)	32(2)	0(2)	9(2)	-2(2)
C(4A)	25(2)	18(2)	23(2)	1(2)	7(2)	2(2)
C(4B)	26(2)	14(2)	27(2)	1(2)	4(2)	0(2)
C(5)	27(2)	25(2)	28(2)	0(2)	10(2)	-1(2)
C(6)	23(2)	34(2)	28(2)	0(2)	4(2)	-9(2)
C(7)	35(2)	26(2)	20(2)	0(2)	6(2)	-5(2)
C(8)	28(2)	23(2)	24(2)	3(2)	9(2)	-3(2)
C(8A)	28(2)	16(2)	27(2)	-2(2)	11(2)	3(2)
C(9)	26(2)	29(2)	31(2)	0(2)	13(2)	-2(2)
C(10)	28(2)	27(2)	34(2)	-8(2)	7(2)	0(2)
C(10A)	25(2)	19(2)	26(2)	-3(2)	6(2)	-1(2)
C(11)	36(3)	62(3)	57(3)	-25(2)	8(2)	-14(2)
C(12)	220(8)	39(3)	48(3)	9(3)	-39(4)	-5(4)
C(13)	50(3)	30(2)	32(2)	-10(2)	12(2)	-1(2)
C(14)	29(3)	45(3)	31(2)	-3(2)	8(2)	3(2)
C(15)	37(3)	33(2)	27(2)	2(2)	10(2)	-9(2)
C(16)	27(3)	102(4)	54(3)	4(3)	-3(2)	-9(3)
C(17)	163(6)	44(3)	27(3)	-9(2)	11(3)	-13(3)
C(18)	49(3)	36(3)	38(3)	8(2)	12(2)	-9(2)
O(19)	23(2)	41(2)	33(2)	-12(1)	-2(1)	2(1)
O(20)	40(2)	34(2)	24(1)	-1(1)	3(1)	2(1)
O(21)	34(2)	30(1)	25(1)	-7(1)	10(1)	-2(1)
O(22)	35(2)	63(2)	33(2)	5(1)	-1(1)	-19(2)
O(23)	42(2)	40(2)	22(1)	2(1)	6(1)	-3(1)
O(24)	36(2)	27(2)	29(2)	4(1)	15(1)	-4(1)

**Table A31\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **120**.

	x	y	z	U(eq)
H(9)	6255	3678	-3690	33
H(10)	7190	3187	-1921	35
H(11A)	7774	5008	108	62
H(11B)	9098	4001	781	62
H(11C)	7528	4316	1219	62
H(12A)	4763	1148	1967	133
H(12B)	6371	1819	2596	133
H(12C)	6247	1228	1397	133
H(13A)	3481	4919	1662	44
H(13B)	1790	4764	1966	44
H(13C)	1996	5661	925	44
H(14A)	551	4207	-2154	41
H(14B)	732	4898	-980	41
H(14C)	41	3310	-1201	41
H(15A)	817	1428	-2147	38
H(15B)	47	643	-3245	38
H(15C)	-684	2111	-2908	38
H(16A)	-1610	3842	-4968	75
H(16B)	-2738	2642	-5605	75
H(16C)	-1454	3404	-6164	75
H(17A)	2674	1535	-6834	95
H(17B)	1081	1840	-7668	95
H(17C)	1048	968	-6585	95
H(18A)	3473	5404	-6105	49
H(18B)	5239	5194	-6258	49
H(18C)	4887	5658	-5113	49

**Table A32\_1.** Crystal data and structure refinement for **130b**.

Identification code	pbd437c	
Empirical formula	C17 H24 N O5	
Formula weight	322.37	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 8.127(3) Å	$\alpha = 77.360(10)^\circ$
	b = 11.564(3) Å	$\beta = 87.744(10)^\circ$
	c = 18.060(7) Å	$\gamma = 88.400(10)^\circ$
Volume	1654.5(10) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.294 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.095 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	692	
Crystal size	.3 x .3 x .03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.81 to 26.98°	
Index ranges	-10<=h<=9, -14<=k<=11, -15<=l<=22	
Reflections collected	5741	
Independent reflections	4459 [R(int) = 0.0995]	
Completeness to theta = 26.98°	61.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4459 / 0 / 421	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.817	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.1123, wR2 = 0.2661	
R indices (all data)	R1 = 0.3166, wR2 = 0.3424	
Largest diff. peak and hole	0.410 and -0.457 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A32\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **130b**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	8449(12)	8136(8)	1678(5)	38(3)
O(4)	10788(10)	7490(6)	4620(4)	46(2)
C(7)	11105(15)	6571(9)	2058(6)	30(3)
C(9)	8343(15)	8661(10)	2932(7)	45(4)
C(10)	10901(15)	7044(10)	3402(7)	40(3)
O(12)	8297(10)	9060(7)	4207(4)	51(3)
C(14)	10350(16)	7203(9)	2637(6)	40(4)
O(18)	12113(11)	6199(7)	3619(4)	46(2)
C(21)	8915(15)	8494(10)	3662(7)	40(3)
O(25)	12886(11)	6624(6)	2051(4)	47(2)
C(28)	11639(16)	8467(10)	4797(6)	54(4)
C(30)	10245(16)	7705(9)	3891(6)	40(4)
O(33)	10748(10)	5319(7)	2275(4)	48(2)
C(40)	6380(19)	8479(11)	380(7)	69(5)
C(43)	6818(14)	9717(10)	4044(7)	53(4)
C(47)	7288(17)	7238(11)	1622(6)	55(4)
C(50)	7787(18)	9365(10)	1337(7)	62(5)
C(57)	12154(19)	4763(12)	2060(8)	68(4)
C(58)	7544(18)	9428(11)	508(7)	65(4)
C(63)	7025(18)	7249(10)	786(7)	65(5)
C(64)	13633(15)	6610(10)	3796(7)	43(3)
C(65)	9039(17)	8000(11)	2443(6)	47(4)
C(75)	13504(19)	5470(10)	2131(7)	59(4)
O(2)	6749(11)	3989(7)	4103(4)	48(2)
C(2A)	8248(17)	4619(11)	3929(7)	56(4)
N(6)	7073(13)	2901(8)	1626(5)	37(3)
C(17)	6991(15)	3477(10)	2867(8)	47(4)
O(20)	4221(10)	2497(6)	4537(4)	47(2)
O(24)	4474(11)	98(7)	2455(4)	47(2)
O(27)	2787(12)	1604(7)	1893(4)	52(3)
C(31)	4876(17)	2687(11)	3799(7)	39(3)
C(37)	6734(17)	3429(10)	235(6)	47(4)
C(38)	4482(16)	1353(11)	2046(7)	49(4)
C(39)	6116(16)	3614(10)	1011(7)	52(4)
O(41)	3032(11)	1255(7)	3545(4)	43(2)
C(52)	8573(17)	3698(11)	127(7)	58(4)
C(55)	2982(19)	-386(12)	2325(9)	82(5)
C(60)	6234(16)	3402(11)	3597(7)	36(3)
C(62)	5045(15)	2083(10)	2595(7)	34(3)
C(66)	4274(15)	2020(10)	3319(7)	33(3)
C(68)	1499(15)	1689(10)	3725(7)	54(4)
C(69)	6370(16)	2797(11)	2387(7)	38(3)
C(77)	2025(19)	574(12)	1845(8)	73(5)
C(78)	3321(15)	3528(10)	4732(6)	54(4)
C(79)	8807(15)	3234(11)	1533(6)	46(4)
C(84)	9570(17)	2989(11)	777(7)	62(4)

**Table A32\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **130b**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
N(1)	46(7)	50(7)	20(6)	-11(5)	-9(5)	-2(6)
O(4)	81(7)	28(5)	29(5)	-2(4)	-4(5)	7(5)
C(7)	42(9)	13(7)	38(8)	-14(6)	5(7)	-5(6)
C(9)	66(10)	35(8)	32(9)	-6(7)	-13(8)	10(7)
C(10)	54(9)	28(7)	34(9)	2(7)	3(7)	6(7)
O(12)	71(7)	51(6)	29(5)	-6(4)	-6(5)	27(5)
C(14)	77(10)	22(7)	19(8)	-1(6)	3(7)	13(7)
O(18)	64(7)	46(5)	25(5)	1(4)	-8(5)	7(5)
C(21)	56(10)	40(8)	29(9)	-17(7)	8(8)	11(7)
O(25)	72(7)	32(5)	34(5)	-2(4)	2(5)	10(5)
C(28)	83(11)	47(9)	29(8)	-3(7)	-2(8)	5(8)
C(30)	82(10)	21(7)	15(8)	-3(6)	3(7)	19(8)
O(33)	56(6)	51(6)	40(6)	-21(4)	1(5)	4(5)
C(40)	118(14)	54(9)	41(9)	-18(8)	-27(9)	-8(10)
C(43)	68(10)	53(9)	44(9)	-23(7)	-3(8)	31(8)
C(47)	81(11)	53(9)	29(9)	-5(7)	-11(8)	-5(9)
C(50)	117(13)	36(8)	30(9)	-2(6)	-23(9)	31(8)
C(57)	74(12)	57(10)	77(12)	-20(9)	-14(10)	0(10)
C(58)	94(12)	37(8)	57(11)	7(7)	-22(9)	14(9)
C(63)	126(13)	36(8)	39(9)	-14(7)	-36(9)	13(9)
C(64)	37(9)	43(8)	45(9)	-2(7)	-19(7)	-1(7)
C(65)	83(11)	43(8)	18(8)	-13(7)	-9(8)	4(8)
C(75)	100(13)	31(8)	50(10)	-23(7)	-1(9)	20(9)
O(2)	56(7)	56(6)	38(6)	-20(5)	-11(5)	-9(5)
C(2A)	65(11)	74(10)	33(9)	-15(7)	3(8)	-18(9)
N(6)	54(8)	37(6)	18(6)	-1(5)	-3(6)	-2(6)
C(17)	47(9)	31(8)	60(11)	-6(7)	-3(8)	5(7)
O(20)	85(7)	32(5)	26(5)	-12(4)	-4(5)	10(5)
O(24)	61(7)	40(5)	37(6)	4(4)	-10(5)	-4(5)
O(27)	86(8)	26(5)	45(6)	-8(4)	-11(5)	-4(5)
C(31)	55(11)	45(9)	17(8)	-5(7)	-5(7)	5(8)
C(37)	84(12)	35(8)	22(8)	-10(6)	-3(8)	4(8)
C(38)	37(9)	44(9)	62(10)	6(8)	-37(8)	-9(7)
C(39)	69(10)	36(8)	44(9)	9(7)	-11(8)	13(7)
O(41)	45(6)	45(6)	40(6)	-10(5)	-5(5)	4(5)
C(52)	71(12)	53(9)	50(10)	-9(8)	-6(9)	0(8)
C(55)	73(13)	52(10)	113(15)	12(10)	-35(11)	-17(9)
C(60)	38(9)	46(9)	26(9)	-8(7)	-10(7)	-4(7)
C(62)	27(8)	42(8)	37(9)	-15(7)	-3(7)	-3(7)
C(66)	32(9)	30(8)	38(9)	-12(7)	11(7)	-8(7)
C(68)	61(11)	41(8)	54(10)	5(7)	-6(8)	11(8)
C(69)	42(10)	47(9)	24(8)	-5(7)	-11(7)	4(8)
C(77)	94(13)	65(11)	55(11)	1(9)	-22(9)	-18(10)
C(78)	82(11)	42(8)	35(8)	-5(7)	8(8)	7(8)
C(79)	44(10)	72(10)	25(8)	-14(7)	-7(7)	-4(8)
C(84)	89(12)	54(9)	38(9)	-1(7)	3(9)	14(8)

**Table A32\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **130b**.

	x	y	z	U(eq)
H(9)	7483	9221	2770	54
H(28A)	12499	8734	4406	81
H(28B)	12143	8211	5292	81
H(28C)	10855	9121	4814	81
H(40A)	6316	8513	-171	83
H(40B)	5261	8625	581	83
H(43A)	6996	10358	3595	80
H(43B)	6467	10055	4478	80
H(43C)	5963	9195	3944	80
H(47A)	6226	7392	1874	65
H(47B)	7714	6449	1882	65
H(50A)	6727	9513	1594	74
H(50B)	8576	9971	1400	74
H(57A)	12088	4678	1529	82
H(57B)	12284	3963	2391	82
H(58A)	8625	9328	255	78
H(58B)	7090	10221	273	78
H(63A)	6221	6639	747	78
H(63B)	8078	7060	539	78
H(64A)	13960	7298	3402	64
H(64B)	14473	5979	3822	64
H(64C)	13523	6839	4287	64
H(75A)	13996	5194	2633	70
H(75B)	14360	5429	1732	70
H(2A1)	9135	4074	3832	85
H(2A2)	8525	4959	4359	85
H(2A3)	8115	5256	3477	85
H(17)	7902	3978	2705	56
H(37A)	6115	3960	-170	56
H(37B)	6554	2600	200	56
H(39A)	6192	4463	1023	63
H(39B)	4943	3395	1092	63
H(52A)	8990	3510	-356	70
H(52B)	8727	4555	92	70
H(55A)	2376	-692	2811	99
H(55B)	3185	-1048	2063	99
H(68A)	1513	1871	4229	82
H(68B)	668	1092	3724	82
H(68C)	1232	2411	3348	82
H(77A)	2044	478	1313	87
H(77B)	866	579	2035	87
H(78A)	2713	3950	4293	81
H(78B)	4108	4064	4872	81
H(78C)	2547	3253	5160	81
H(79A)	9427	2774	1966	55
H(79B)	8897	4086	1533	55
H(84A)	10734	3233	713	75
H(84B)	9532	2132	781	75

**Table A33\_1.** Crystal data and structure refinement for **132**.

Identification code	pbd327	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	212.24	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 10.5674(18) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 7.7383(14) Å	$\beta = 100.571(9)^\circ$
	c = 6.8423(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	550.02(15) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.281 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.085 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	224	
Crystal size	.2 x .2 x .05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.96 to 27.00°.	
Index ranges	-13<=h<=13, -9<=k<=5, -6<=l<=7	
Reflections collected	1840	
Independent reflections	1049 [R(int) = 0.0449]	
Completeness to theta = 27.00°	87.6 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1049 / 0 / 97	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.970	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0997	
R indices (all data)	R1 = 0.0900, wR2 = 0.1217	
Largest diff. peak and hole	0.114 and -0.173 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A33\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **132**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	4267(1)	6555(1)	5676(2)	53(1)
C(5)	3322(2)	5707(2)	4335(2)	49(1)
C(6)	4929(2)	5496(3)	7291(3)	52(1)
C(9)	3676(2)	4699(2)	2841(2)	49(1)
C(13)	2042(2)	5941(3)	4455(3)	63(1)
C(14)	1434(2)	4134(3)	1609(3)	72(1)
C(16)	2711(2)	3918(3)	1482(3)	60(1)
C(28)	1102(2)	5154(3)	3080(3)	74(1)

**Table A33\_3.** Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **132**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	73(1)	38(1)	49(1)	-1(1)	11(1)	4(1)
C(5)	61(1)	39(1)	46(1)	1(1)	9(1)	2(1)
C(6)	74(1)	44(1)	39(1)	-1(1)	14(1)	4(1)
C(9)	64(1)	39(1)	44(1)	2(1)	9(1)	2(1)
C(13)	68(1)	66(1)	58(1)	1(1)	16(1)	8(1)
C(14)	74(2)	69(1)	68(1)	5(1)	-6(1)	-5(1)
C(16)	77(2)	51(1)	50(1)	-1(1)	2(1)	2(1)
C(28)	62(2)	85(2)	74(2)	7(1)	10(1)	5(1)

**Table A33\_4.** Hydrogen coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **132**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	4869(14)	6160(20)	8520(20)	55(5)
H(2)	4451(16)	4380(30)	7240(20)	61(5)
H(3)	2979(17)	3220(30)	420(30)	75(6)
H(4)	780(20)	3590(20)	640(30)	79(6)
H(5)	200(20)	5320(30)	3170(30)	83(7)
H(6)	1878(17)	6670(20)	5510(30)	67(6)

**Table A34\_1.** Crystal data and structure refinement for **134**.

Identification code	pbdmime013	
Empirical formula	C8 H9 I O2	
Formula weight	264.05	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	orthorhombic	
Space group	P21cn	
Unit cell dimensions	a = 4.3458(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.818(2) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 25.342(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1742.0(4) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	2.014 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.625 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1008	
Crystal size	.3 x .1 x .1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.61 to 26.99°	
Index ranges	-3<=h<=3, -19<=k<=8, -32<=l<=13	
Reflections collected	4022	
Independent reflections	2778 [R(int) = 0.0380]	
Completeness to theta = 26.99°	75.7 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2778 / 1 / 203	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.798	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0569	
R indices (all data)	R1 = 0.0606, wR2 = 0.0622	
Absolute structure parameter	0.00(4)	
Largest diff. peak and hole	0.559 and -0.705 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A34\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **134**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	13248(3)	2121(1)	5388(1)	20(1)
I(2)	8239(2)	1491(1)	9467(1)	19(1)
O(3)	9617(13)	-1157(4)	6606(2)	29(2)
C(4)	7650(30)	376(6)	8484(3)	13(3)
O(5)	10270(12)	889(4)	7680(2)	22(2)
O(7)	15335(12)	1373(4)	7153(2)	20(2)
O(8)	3950(14)	-1673(4)	8192(2)	23(2)
C(10)	6769(18)	451(5)	9005(3)	14(2)
C(11)	11922(17)	1029(5)	5808(3)	12(2)
C(12)	12980(40)	906(5)	6324(3)	17(2)
C(13)	3980(20)	-859(6)	8965(3)	26(4)
C(18)	14703(19)	1575(6)	6611(3)	19(2)
C(21)	12105(15)	143(6)	6573(3)	13(2)
C(22)	7790(30)	-1784(6)	6355(4)	37(3)
C(23)	4930(20)	-946(6)	8440(3)	18(2)
C(24)	4885(19)	-130(6)	9253(3)	22(2)
C(32)	6721(17)	-343(6)	8196(3)	18(2)
C(33)	9622(18)	1061(6)	8218(3)	16(2)
C(35)	4839(18)	-1785(5)	7656(3)	21(2)
C(37)	10304(19)	-456(6)	6307(4)	21(2)
C(38)	9342(17)	-304(6)	5797(3)	21(3)
C(44)	10179(19)	428(6)	5553(3)	18(2)

**Table A34\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **134**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
I(1)	23(1)	21(1)	18(1)	4(1)	-2(1)	-2(1)
I(2)	23(1)	20(1)	15(1)	-2(1)	-1(1)	-1(1)
O(3)	34(4)	30(5)	23(3)	-1(3)	8(3)	-15(3)
C(4)	0(9)	23(5)	17(4)	-4(4)	3(3)	0(4)
O(5)	22(3)	29(5)	14(3)	3(3)	1(3)	-2(3)
O(7)	17(3)	33(5)	11(3)	0(3)	-1(2)	-4(3)
O(8)	23(7)	23(4)	22(3)	-3(3)	6(2)	-13(3)
C(10)	13(5)	11(6)	17(5)	8(4)	2(3)	5(4)
C(11)	19(6)	3(5)	14(4)	4(4)	8(3)	3(4)
C(12)	19(6)	16(5)	16(3)	5(3)	-6(7)	4(8)
C(13)	25(11)	28(6)	23(5)	6(4)	7(4)	-3(5)
C(18)	19(5)	26(7)	12(4)	-1(4)	2(3)	-3(5)
C(21)	13(7)	18(6)	9(4)	-3(4)	2(3)	4(4)
C(22)	39(9)	30(6)	42(5)	-4(5)	10(6)	-32(7)
C(23)	20(5)	12(7)	23(5)	1(4)	0(4)	0(5)
C(24)	17(4)	28(7)	21(5)	5(5)	2(4)	6(5)
C(32)	13(5)	20(6)	20(5)	3(4)	2(4)	-2(4)
C(33)	11(5)	23(6)	15(4)	5(4)	0(3)	-2(4)
C(35)	26(5)	14(6)	24(5)	0(4)	1(4)	-5(5)
C(37)	15(5)	20(7)	29(5)	-3(5)	8(4)	-4(5)
C(38)	21(8)	16(6)	26(5)	-2(4)	-7(3)	0(4)
C(44)	28(5)	14(6)	13(4)	0(4)	-2(4)	4(5)

**Table A34\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for **134**.

	x	y	z	U(eq)
H(5)	8707	995	7497	33
H(7)	13670	1321	7318	31
H(13)	2744	-1282	9126	31
H(18A)	16677	1677	6427	22
H(18B)	13499	2106	6598	22
H(21)	12745	35	6925	16
H(22A)	5761	-1548	6272	56
H(22B)	7549	-2269	6592	56
H(22C)	8799	-1966	6029	56
H(24)	4214	-44	9606	26
H(32)	7321	-411	7838	22
H(33A)	8533	1609	8243	20
H(33B)	11587	1116	8413	20
H(35A)	4056	-1313	7444	32
H(35B)	3984	-2317	7522	32
H(35C)	7089	-1802	7632	32
H(38)	8107	-707	5617	25
H(44)	9545	527	5200	22

**Table A35\_1.** Crystal data and structure refinement for **143a**.

Identification code	pbd357b	
Empirical formula	C9 H11 I O	
Formula weight	262.08	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 13.9449(12) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 4.5843(2) Å	$\beta = 109.425(2)^\circ$
	c = 15.1538(13) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	913.60(12) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.905 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.447 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	504	
Crystal size	.2 x .1 x .02 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.55 to 27.00°	
Index ranges	-17<=h<=17, -5<=k<=4, -19<=l<=19	
Reflections collected	5993	
Independent reflections	1975 [R(int) = 0.0548]	
Completeness to theta = 27.00°	99.1 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1975 / 0 / 144	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.092	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0290, wR2 = 0.0718	
R indices (all data)	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0962	
Largest diff. peak and hole	0.916 and -0.885 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A35\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **143a**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(2)	4074(1)	4598(1)	1564(1)	25(1)
C(4)	1425(3)	-1672(10)	-503(3)	18(1)
C(5)	1412(4)	-865(11)	376(3)	23(1)
C(7)	2215(4)	-593(10)	-797(3)	20(1)
C(10)	2915(4)	1963(10)	647(3)	20(1)
C(14)	2153(4)	935(11)	971(3)	21(1)
O(15)	407(3)	-3028(9)	-2062(3)	25(1)
C(18)	2966(4)	1265(10)	-225(3)	18(1)
C(19)	2100(5)	1636(15)	1925(4)	32(1)
C(21)	649(4)	-3732(11)	-1098(3)	22(1)
C(24)	3790(4)	2368(13)	-574(4)	26(1)

**Table A35\_3.** Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **143a**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
I(2)	25(1)	25(1)	22(1)	1(1)	5(1)	-2(1)
C(4)	20(2)	14(2)	20(2)	4(2)	5(2)	3(2)
C(5)	23(3)	22(3)	24(2)	6(2)	9(2)	3(2)
C(7)	22(3)	19(3)	19(2)	4(2)	6(2)	4(2)
C(10)	22(3)	19(3)	18(2)	1(2)	5(2)	1(2)
C(14)	24(3)	23(3)	19(2)	1(2)	9(2)	3(2)
O(15)	34(2)	22(2)	17(2)	-1(2)	5(2)	-3(2)
C(18)	21(2)	15(2)	20(2)	6(2)	9(2)	2(2)
C(19)	34(3)	44(4)	19(3)	-4(2)	9(2)	-1(3)
C(21)	26(3)	18(3)	22(2)	6(2)	8(2)	1(2)
C(24)	24(3)	34(3)	21(3)	3(2)	10(2)	-1(2)

**Table A35\_4.** Hydrogen coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **143a**.

	x	y	z	U(eq)
H(1)	850(40)	-1580(110)	560(30)	23(13)
H(2)	880(40)	-5510(90)	-1000(30)	11(12)
H(3)	60(40)	-3430(110)	-890(30)	24(13)
H(4)	2210(40)	-1170(110)	-1450(30)	21(13)
H(5)	2540(50)	840(130)	2290(40)	33(18)
H(6)	1430(50)	550(120)	2060(50)	45(19)
H(7)	190(50)	-3880(160)	-2270(50)	20(20)
H(8)	2010(50)	3760(160)	1980(40)	47(18)
H(10)	3710(40)	1480(140)	-1140(40)	41(16)
H(13)	3650(60)	4440(150)	-690(50)	50(20)
H(15)	4390(50)	2130(120)	-250(40)	32(16)

**Table A36\_1.** Crystal data and structure refinement for yy143.

Identification code	pbd359	
Empirical formula	C8 H8.50 I O	
Formula weight	247.55	
Temperature	298(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 12.720(5) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 4.6112(12) Å	$\beta = 107.79(2)^\circ$
	c = 15.050(7) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	840.5(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.956 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.740 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	470	
Crystal size	.3 x .1 x .01 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.83 to 27.00°.	
Index ranges	-15<=h<=16, -4<=k<=4, -19<=l<=18	
Reflections collected	2728	
Independent reflections	1621 [R(int) = 0.0651]	
Completeness to theta = 27.00°	88.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1621 / 0 / 93	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.017	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0564, wR2 = 0.1502	
R indices (all data)	R1 = 0.1255, wR2 = 0.1830	
Largest diff. peak and hole	0.658 and -0.634 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A36\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for yy143. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
I(1)	1778(1)	-1258(2)	3585(1)	60(1)
C(21)	4037(12)	2630(30)	3890(8)	65(4)
C(22)	952(11)	-2210(30)	1335(8)	53(3)
C(7)	2486(9)	380(20)	2587(7)	35(3)
O(8)	553(7)	-2491(18)	339(5)	53(2)
C(9)	2376(11)	1070(20)	993(7)	52(3)
C(12)	1922(9)	-220(20)	1633(7)	38(3)
C(14)	3794(11)	3350(20)	2182(10)	55(3)
C(17)	3389(10)	2070(20)	2870(8)	43(3)
C(18)	3286(10)	2850(30)	1274(8)	49(3)

**Table A36\_3.** Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for yy143. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
I(1)	76(1)	64(1)	46(1)	10(1)	29(1)	5(1)
C(21)	66(10)	79(8)	42(7)	-12(6)	6(7)	11(8)
C(22)	60(9)	47(7)	51(7)	-10(5)	14(7)	-2(6)
C(7)	41(7)	32(6)	37(5)	4(4)	19(5)	2(5)
O(8)	60(6)	48(4)	40(4)	-7(3)	-3(4)	-1(4)
C(9)	72(9)	59(7)	30(5)	-6(5)	21(6)	-5(7)
C(12)	47(7)	33(6)	36(5)	-6(5)	15(5)	12(5)
C(14)	41(8)	46(8)	76(9)	-6(6)	13(7)	-13(6)
C(17)	38(7)	47(7)	43(6)	-4(5)	12(5)	-2(6)
C(18)	49(8)	61(8)	45(7)	5(5)	25(6)	-12(6)

**Table A36\_4.** Hydrogen coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for yy143.

	x	y	z	U(eq)
H(21A)	3532	3057	4235	97
H(21B)	4523	4255	3930	97
H(21C)	4462	946	4148	97
H(22A)	1162	-4100	1613	63
H(22B)	366	-1461	1559	63
H(9)	2054	711	360	63
H(14)	4413	4539	2361	66
H(18)	3553	3715	828	59
H(9)	0	0	0	110(70)

**Table A38\_1.** Crystal data and structure refinement for **153**.

Identification code	pbd391	
Empirical formula	C18 H20 O6	
Formula weight	332.34	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 4.1423(3) Å	$\alpha = 104.600(4)^\circ$
	b = 8.6905(9) Å	$\beta = 96.696(6)^\circ$
	c = 11.2057(10) Å	$\gamma = 97.371(7)^\circ$
Volume	382.45(6) Å <sup>3</sup>	
Z	1	
Density (calculated)	1.443 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.108 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	176	
Crystal size	.4 x .1 x .1 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.90 to 27.00°	
Index ranges	-5<=h<=3, -11<=k<=11, -14<=l<=14	
Reflections collected	2983	
Independent reflections	1578 [R(int) = 0.0260]	
Completeness to theta = 27.00°	94.0 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1578 / 0 / 127	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.011	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0948	
R indices (all data)	R1 = 0.0464, wR2 = 0.0981	
Largest diff. peak and hole	0.184 and -0.233 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A38\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **153**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(4)	11249(2)	6404(1)	1180(1)	18(1)
O(6)	8888(2)	7193(1)	3347(1)	21(1)
O(9)	5573(2)	1662(1)	3142(1)	22(1)
C(1)	9804(3)	5184(1)	1635(1)	17(1)
C(2)	7247(3)	4369(1)	3253(1)	19(1)
C(3)	8604(3)	5587(1)	2778(1)	18(1)
C(5)	8247(3)	2353(2)	1471(1)	18(1)
C(7)	7039(3)	2759(1)	2595(1)	18(1)
C(8)	9642(3)	3581(1)	994(1)	17(1)
C(13)	9090(3)	6821(2)	234(1)	18(1)
C(14)	7494(3)	7621(2)	4474(1)	23(1)
C(18)	5096(3)	4(1)	2472(1)	25(1)

**Table A38\_3.** Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **153**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(4)	21(1)	18(1)	17(1)	6(1)	3(1)	0(1)
O(6)	28(1)	16(1)	18(1)	3(1)	8(1)	1(1)
O(9)	31(1)	16(1)	20(1)	6(1)	9(1)	1(1)
C(1)	15(1)	18(1)	17(1)	6(1)	2(1)	0(1)
C(2)	21(1)	21(1)	16(1)	6(1)	4(1)	3(1)
C(3)	17(1)	17(1)	18(1)	4(1)	1(1)	2(1)
C(5)	20(1)	16(1)	18(1)	4(1)	3(1)	3(1)
C(7)	18(1)	19(1)	18(1)	9(1)	2(1)	1(1)
C(8)	14(1)	19(1)	17(1)	6(1)	2(1)	2(1)
C(13)	19(1)	17(1)	19(1)	7(1)	4(1)	3(1)
C(14)	28(1)	21(1)	19(1)	2(1)	8(1)	4(1)
C(18)	33(1)	18(1)	25(1)	8(1)	8(1)	1(1)

**Table A38\_4.** Hydrogen coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **153**.

	x	y	z	U(eq)
H(14A)	5137	7178	4303	34
H(14B)	7790	8797	4786	34
H(14C)	8601	7179	5103	34
H(18A)	4007	-137	1618	37
H(18B)	3717	-632	2888	37
H(18C)	7236	-361	2448	37
H(1)	8210(30)	1233(17)	1004(12)	23(3)
H(2)	6810(30)	6243(16)	173(12)	23(3)
H(3)	9150(30)	8044(15)	527(10)	13(3)
H(4)	6320(30)	4605(16)	4051(14)	33(4)

**Table A39\_1.** Crystal data and structure refinement for **156**.

Identification code	pbd484	
Empirical formula	C18 H20 O2	
Formula weight	268.34	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 16.598(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 4.159(2) Å	$\beta = 105.91(2)^\circ$
	c = 20.898(9) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1387.3(11) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.285 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.082 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	576	
Crystal size	0.12 x 0.15 x ? mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.03 to 27.54°	
Index ranges	-20<=h<=20, -5<=k<=3, -26<=l<=27	
Reflections collected	3377	
Independent reflections	1441 [R(int) = 0.1436]	
Completeness to theta = 27.54°	89.4 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1441 / 0 / 94	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	0.992	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0909, wR2 = 0.2173	
R indices (all data)	R1 = 0.2148, wR2 = 0.2728	
Largest diff. peak and hole	0.489 and -0.453 e.Å <sup>-3</sup>	

**Table A39\_2.** Atomic coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **156**. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3171(2)	7851(7)	658(1)	26(1)
C(2)	3321(3)	7491(11)	-461(2)	23(1)
C(3)	3897(3)	10074(12)	-1281(2)	25(1)
C(4)	2614(3)	5081(11)	1444(2)	24(1)
C(5)	3437(3)	5783(12)	187(2)	26(1)
C(6)	2483(3)	6751(11)	855(2)	23(1)
C(7)	3994(3)	8452(11)	-690(2)	24(1)
C(8)	1919(3)	4174(12)	1656(2)	27(1)
C(9)	3480(3)	4117(12)	1846(2)	30(1)
C(10)	4633(3)	11092(13)	-1520(2)	32(1)

**Table A39\_3.** Anisotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **156**. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	14(2)	37(2)	27(2)	-3(2)	7(1)	-3(2)
C(2)	21(3)	25(3)	22(2)	-4(2)	5(2)	-3(2)
C(3)	14(3)	39(3)	23(2)	-5(2)	6(2)	-3(2)
C(4)	12(3)	31(3)	29(3)	-2(2)	3(2)	1(2)
C(5)	18(3)	30(3)	28(2)	-1(2)	4(2)	2(2)
C(6)	14(3)	28(3)	28(2)	-4(2)	7(2)	0(2)
C(7)	11(2)	30(3)	33(3)	-6(2)	6(2)	-2(2)
C(8)	22(3)	35(3)	25(2)	2(2)	6(2)	3(2)
C(9)	19(3)	39(3)	30(3)	5(2)	3(2)	5(2)
C(10)	22(3)	41(3)	33(3)	-1(2)	10(2)	-2(2)

**Table A39\_4.** Hydrogen coordinates ( x 10<sup>4</sup>) and isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>x 10<sup>3</sup>) for **156**.

	x	y	z	U(eq)
H(5A)	3103	3778	115	30(4)
H(5B)	4034	5198	371	30(4)
H(7)	4545	7968	-428	30(4)
H(8)	2001	3028	2062	30(4)
H(9A)	3696	2439	1608	30(4)
H(9B)	3455	3293	2279	30(4)
H(9C)	3851	5992	1911	30(4)
H(10A)	5154	10408	-1198	30(4)
H(10B)	4633	13438	-1566	30(4)
H(10C)	4594	10095	-1952	30(4)

**Table A40\_1.** Crystal data and structure refinement for 157.

Identification code	pbd395	
Empirical formula	C20 H24 O4	
Formula weight	328.39	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 14.1959(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 14.3433(4) Å	$\beta = 90.280(2)^\circ$
	c = 16.8165(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3424.07(14) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.274 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.088 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1408	
Crystal size	0.48 x 0.45 x 0.45 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.43 to 27.00°	
Index ranges	-18<=h<=18, -18<=k<=16, -20<=l<=21	
Reflections collected	18431	
Independent reflections	7461 [R(int) = 0.0476]	
Completeness to theta = 27.00°	99.8 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7461 / 0 / 593	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.075	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1265	
R indices (all data)	R1 = 0.1019, wR2 = 0.1428	
Largest diff. peak and hole	0.262 and -0.241 e.Å	

**Table A40\_2.** Atomic coordinates (x 10<sup>4</sup>) and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup> x 10<sup>3</sup>) for 157. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sup>ij</sup> tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	6507(1)	4613(1)	2179(1)	24(1)
O(2)	8532(1)	4734(1)	2748(1)	23(1)
O(3)	9678(1)	1610(1)	2425(1)	31(1)
O(4)	5284(1)	7705(1)	2473(1)	34(1)
C(5)	6649(1)	5567(1)	2216(1)	22(1)
C(6)	8370(1)	3786(1)	2691(1)	21(1)
C(7)	5882(1)	6151(2)	2343(1)	26(1)
C(8)	9118(1)	3181(2)	2536(1)	24(1)
C(9)	6935(1)	7493(2)	2213(1)	26(1)
C(10)	7311(1)	2496(2)	2823(1)	24(1)
C(11)	7458(1)	3450(1)	2828(1)	21(1)
C(12)	7681(1)	6872(2)	2094(1)	24(1)
C(13)	8032(1)	1858(1)	2679(1)	24(1)
C(14)	8930(1)	2221(2)	2537(1)	24(1)
C(15)	6045(1)	7110(2)	2349(1)	27(1)
C(16)	7560(1)	5916(1)	2106(1)	22(1)
C(17)	6665(1)	4124(2)	2928(1)	23(1)
C(18)	8381(1)	5264(2)	2016(1)	23(1)
C(19)	7837(2)	832(2)	2654(1)	33(1)
C(20)	7102(2)	8527(2)	2227(2)	37(1)
C(21)	10088(1)	3551(2)	2368(1)	33(1)
C(22)	4919(1)	5741(2)	2481(1)	37(1)
C(23)	9786(2)	1333(2)	1614(1)	41(1)
C(24)	5136(2)	7897(2)	3300(1)	48(1)
O(25)	8962(1)	10087(1)	5174(1)	25(1)
O(26)	7699(1)	6995(1)	5003(1)	30(1)
C(27)	9226(1)	10570(2)	4447(1)	24(1)
C(28)	8318(1)	8550(2)	5048(1)	26(1)
C(29)	9092(1)	9128(1)	5187(1)	22(1)
C(30)	8462(1)	7590(2)	5124(1)	25(1)
C(31)	9927(1)	12181(2)	4521(1)	24(1)
C(32)	10028(1)	11224(1)	4600(1)	23(1)
C(33)	7370(1)	8963(2)	4859(1)	33(1)
C(34)	9442(2)	6167(2)	5448(1)	33(1)
C(35)	9328(1)	7202(2)	5350(1)	26(1)
C(36)	7584(2)	6735(2)	4183(1)	39(1)
O(37)	4003(1)	104(1)	284(1)	25(1)
O(38)	2616(1)	-2927(1)	91(1)	32(1)
C(39)	3295(1)	-1403(2)	138(1)	25(1)
C(40)	4100(1)	-857(2)	236(1)	24(1)
C(41)	4990(1)	-1247(2)	352(1)	24(1)
C(42)	4292(1)	-2793(2)	289(1)	28(1)
C(43)	4170(1)	623(2)	-447(1)	26(1)
C(44)	5068(1)	-2208(2)	377(1)	27(1)
C(45)	3412(1)	-2371(2)	163(1)	27(1)
C(46)	2344(2)	-952(2)	37(2)	35(1)
C(47)	4387(2)	-3839(2)	313(2)	40(1)
C(48)	2403(2)	-3150(2)	-725(1)	38(1)

## A40 Röntgenstrukturdaten für 157

**Table A40\_3.** Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 157. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
O(1)	22(1)	24(1)	25(1)	1(1)	-1(1)	-2(1)
O(2)	24(1)	20(1)	26(1)	0(1)	-1(1)	-3(1)
O(3)	29(1)	32(1)	31(1)	0(1)	-2(1)	10(1)
O(4)	34(1)	38(1)	29(1)	1(1)	-2(1)	17(1)
C(5)	26(1)	20(1)	20(1)	0(1)	-1(1)	-2(1)
C(6)	22(1)	20(1)	20(1)	1(1)	-1(1)	0(1)
C(7)	24(1)	31(2)	22(1)	4(1)	-1(1)	3(1)
C(8)	20(1)	28(1)	23(1)	2(1)	-2(1)	0(1)
C(9)	33(1)	23(1)	21(1)	1(1)	-3(1)	5(1)
C(10)	20(1)	30(1)	24(1)	1(1)	0(1)	-4(1)
C(11)	23(1)	22(1)	18(1)	0(1)	0(1)	-1(1)
C(12)	26(1)	25(1)	23(1)	2(1)	-2(1)	-3(1)
C(13)	31(1)	21(1)	21(1)	3(1)	-4(1)	0(1)
C(14)	24(1)	27(1)	22(1)	2(1)	-2(1)	7(1)
C(15)	29(1)	30(1)	21(1)	2(1)	-2(1)	8(1)
C(16)	23(1)	25(1)	19(1)	-1(1)	1(1)	0(1)
C(17)	22(1)	22(1)	26(1)	0(1)	4(1)	-3(1)
C(18)	22(1)	24(1)	24(1)	0(1)	3(1)	-3(1)
C(19)	34(1)	26(2)	40(1)	2(1)	-4(1)	0(1)
C(20)	48(2)	22(2)	41(1)	2(1)	-5(1)	2(1)
C(21)	21(1)	30(2)	49(1)	2(1)	0(1)	4(1)
C(22)	24(1)	45(2)	41(1)	3(1)	3(1)	5(1)
C(23)	42(1)	44(2)	36(1)	-1(1)	4(1)	17(1)
C(24)	50(2)	63(2)	31(1)	-4(1)	2(1)	29(2)
O(25)	24(1)	22(1)	29(1)	-1(1)	4(1)	2(1)
O(26)	31(1)	32(1)	28(1)	0(1)	0(1)	-11(1)
C(27)	23(1)	25(1)	23(1)	1(1)	-1(1)	1(1)
C(28)	23(1)	31(1)	23(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(29)	25(1)	20(1)	20(1)	-1(1)	3(1)	1(1)
C(30)	26(1)	28(1)	21(1)	-1(1)	4(1)	-7(1)
C(31)	25(1)	26(1)	22(1)	1(1)	0(1)	2(1)
C(32)	24(1)	26(1)	18(1)	-2(1)	2(1)	0(1)
C(33)	23(1)	37(2)	40(1)	1(1)	-1(1)	-3(1)
C(34)	37(1)	27(2)	36(1)	2(1)	0(1)	-1(1)
C(35)	31(1)	27(1)	21(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(36)	42(1)	44(2)	30(1)	-4(1)	-2(1)	-17(1)
O(37)	24(1)	25(1)	27(1)	-4(1)	3(1)	1(1)
O(38)	36(1)	35(1)	24(1)	-4(1)	2(1)	-13(1)
C(39)	26(1)	30(1)	20(1)	-4(1)	0(1)	-3(1)
C(40)	26(1)	24(1)	21(1)	-4(1)	1(1)	-2(1)
C(41)	23(1)	28(1)	20(1)	-4(1)	2(1)	1(1)
C(42)	36(1)	26(1)	21(1)	1(1)	5(1)	-1(1)
C(43)	23(1)	28(1)	26(1)	0(1)	-2(1)	3(1)
C(44)	27(1)	31(2)	23(1)	-1(1)	2(1)	5(1)
C(45)	30(1)	32(2)	18(1)	-2(1)	4(1)	-7(1)
C(46)	22(1)	43(2)	38(1)	-5(1)	-4(1)	-3(1)
C(47)	49(2)	26(2)	44(2)	6(1)	4(1)	-2(1)
C(48)	45(2)	43(2)	27(1)	-7(1)	-1(1)	-20(1)

**Table A40\_4.** Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 157.

	x	y	z	U(eq)
H(10)	6685(12)	2284(14)	2895(10)	27(5)
H(12)	8296(12)	7127(14)	2043(10)	24(5)
H(17A)	6078(12)	3792(13)	3054(10)	23(5)
H(17B)	6797(11)	4607(13)	3333(9)	17(5)
H(18A)	8269(11)	4817(14)	1587(10)	22(5)
H(18B)	8975(13)	5623(14)	1924(10)	30(5)
H(19A)	7537(15)	622(17)	2162(13)	57(7)
H(19B)	7388(16)	663(17)	3063(13)	60(7)
H(19C)	8400(14)	446(15)	2744(10)	33(6)
H(20A)	6506(17)	8913(18)	2153(13)	66(8)
H(20B)	7513(17)	8695(19)	1835(15)	77(9)
H(20C)	7364(15)	8737(17)	2714(14)	55(7)
H(21A)	10199	3547	1793	40
H(21B)	10558	3158	2634	40
H(21C)	10140	4191	2568	40
H(22A)	4846	5174	2162	44
H(22B)	4436	6195	2325	44
H(22C)	4848	5589	3046	44
H(23A)	9180(15)	1002(17)	1419(12)	53(7)
H(23B)	10300(14)	891(16)	1616(11)	43(6)
H(23C)	9938(14)	1876(17)	1299(12)	48(7)
H(24A)	5045(16)	7308(19)	3578(14)	63(8)
H(24B)	4601(15)	8288(18)	3302(12)	55(7)
H(24C)	5727(16)	8258(18)	3506(13)	61(8)
H(27A)	8663(12)	10930(13)	4259(9)	21(5)
H(27B)	9405(12)	10048(14)	4017(10)	26(5)
H(31)	9333(13)	12426(14)	4356(11)	37(6)
H(33A)	7204	9419	5269	40
H(33B)	6896	8467	4846	40
H(33C)	7392	9273	4340	40
H(34A)	9370(15)	5824(17)	4969(14)	62(8)
H(34B)	8947(16)	5911(17)	5828(13)	62(7)
H(34C)	10046(17)	6013(18)	5686(13)	67(8)
H(36A)	7549(15)	7299(19)	3849(14)	63(8)
H(36B)	6990(15)	6392(16)	4104(12)	50(7)
H(36C)	8125(16)	6325(18)	4005(13)	61(7)
H(43A)	3605(12)	1012(13)	-549(9)	25(5)
H(43B)	4260(11)	157(13)	-919(10)	21(5)
H(44)	5681(12)	-2482(13)	476(10)	27(5)
H(46A)	2174(16)	-613(19)	470(15)	75(9)
H(46B)	1929(19)	-1360(20)	-91(15)	79(10)
H(46C)	2340(20)	-560(20)	-405(18)	106(12)
H(47A)	3897(16)	-4140(17)	620(13)	60(7)
H(47B)	5004(17)	-4038(18)	557(13)	66(8)
H(47C)	4320(17)	-4129(19)	-201(16)	84(9)
H(48A)	2378(14)	-2562(17)	-1071(13)	54(7)
H(48B)	1799(15)	-3425(16)	-766(11)	46(6)
H(48C)	2924(16)	-3619(17)	-940(13)	61(7)



## **Erklärung**

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit - einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen -, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie - abgesehen von unten angegebenen Teilpublikationen - noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen dieser Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. H.-G. Schmalz betreut worden.

.....

(Patric Bierganns)

Köln, Januar 2007

## Teilpublikationen dieser Dissertation

### Teilergebnisse dieser Arbeit gingen in folgende Tagungsbeiträge ein:

- 1) *ORCHEM 2004*, Bad Nauheim 09. - 11. September **2004**, P. Bierganns, D. Blunk, Poster P135, "*Helically Twisted, Functional Phenanthrene Derivatives: A Synthetic and Theoretical Study*".
- 2) *The 14th European Symposium on Organic Chemistry (ESOC 14)*, Helsinki (Finland), 4. - 8. Juli **2005**, P. Bierganns, D. Blunk, Poster P260, "*Twisted, Polyaromatic Crown Ethers: New Promising Molecular Sensors*".
- 3) *GDCh-Jahrestagung 2005*, Düsseldorf, 11. - 14. September **2005**, P. Bierganns, D. Blunk, Poster OC\_071, "*New Promising Chiral Polyaromatic Crown Ethers*".
- 4) *ORCHEM 2006*, Bad Nauheim 7. - 9. September **2006**, P. Bierganns, D. Blunk, Poster, "*Overcrowded Phenanthrene Derivatives as Functional Supramolecular Materials*".

### Publikationen zu anderen Themen:

- 1) "New Surfactants Made of Natural Compounds", P. Bierganns, D. Blunk, N. Bongartz, R. Tessendorf, C. Stubenrauch, *Conference Proceedings - 52. SEPAWA Kongress 2005 mit European Detergents Conference 2005*, 25-36, ISBN 3-9810074-1-7.
- 2) "New Specialty Surfactants with Natural Structural Motifs", D. Blunk, P. Bierganns, N. Bongartz, R. Tessendorf, C. Stubenrauch, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1705-1717.

### Tagungsbeiträge zu anderen Themen:

- 1) *52. SEPAWA Kongress 2005 mit European Detergents Conference*, Würzburg 12. - 14. Oktober **2005**, P. Bierganns, N. Bongartz, D. Blunk, C. Stubenrauch, R. Tessendorf, Vortrag 2 (12.10.05), "*Neue Tenside auf Naturstoffbasis - New Surfactants Made of Natural Compounds*".

## Curriculum Vitae

Patric Bierganns

<i>21/08/1976</i>	Geburt in Bergisch Gladbach
<i>09/1987-06/1996</i>	Nikolaus-Cusanus-Gymnasium
<i>11/06/1996</i>	Abitur
<i>08/1996-08/1997</i>	Zivildienst
<i>10/1997</i>	Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität zu Köln
<i>05/05/2000</i>	Vordiplom (Note: sehr gut)
<i>08/2002-01/2003</i>	Diplomarbeit unter der Betreuung von Prof. Dr. H.-G. Schmalz und wissenschaftlicher Anleitung von Dr. D. Blunk, Universität zu Köln: „Synthese und Reaktionsverhalten substituierter Stilbene als Intermediate zu funktionalisierten Phenanthrenderivaten“
<i>21/01/2003</i>	Diplom in Chemie (Note: sehr gut)
<i>02/2003-02/2007</i>	Doktorarbeit unter der Betreuung von Prof. Dr. H.-G. Schmalz und wissenschaftlicher Anleitung von Dr. D. Blunk, Universität zu Köln: „Synthese, Struktur und (supra-)molekulare Funktionalität konformations-chiraler Biphenyl- und Phenanthrenderivate“ (Note: 1,0)
<i>09/02/2007</i>	Disputation (Note: 1,0)