Inhaltsverzeichnis

1 ZUSAMMENFASSUNG 1

2 EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG 7

3 EXPERIMENTELLER TEIL 11

3.1 Allgemeine Synthesestrategien 11

3.1.1 Überblick über die im Rahmen der Arbeit behandelten Verbindungen 13

3.2 Schlüsselreaktionen 13

3.2.1 Alkin-Alkin-Kupplungsreaktion: *Glaser*, *Hay* und *Eglinton* 13

3.2.2 Alkin-Aromaten-Kupplung: *Sonogashira*- und *Stille*-Reaktion 14

3.2.3 Hochverdünnungsprinzip 14

3.2.4 Dreikomponentenkondensation 14

3.3 Synthese der Vorstufen 16

3.4 Synthese der funktionalisierten tertiären Amine 19

3.5 Synthese der einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten 22

3.5.1 Synthese von Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))amino-ethyl)phenyl)ethin (**26**) 26

3.5.2 Syntheseversuch des 1,4-Bis(5-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)-thiophen-2-yl)buta1,3-diins (**110**) 26

3.6 Synthese der zweifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten 27

3.6.1 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-phenylethyl)-1,12-diaza-4,9,15,20(1,4)-tetrabenzena-cyclodoicosaphan-5,7,16,18-tetrain (**37**) 27

3.6.2 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-phenylethyl)-1,12-diaza-4,9,15,20(2,5)-tetrathiophena-cyclodoicosaphan-5,7,16,18-tetrain (**43**) 32

3.6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse 33

3.7 Synthese dreifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten 35

3.7.1 Syntheseversuche zur Dreikomponentencyclisierung 35

3.7.1.1 Syntheseversuche der elongierten dreifachverbrückten Thiophen Cavitäten **53**, **74**, **75** 35

3.7.1.2 Syntheseversuche der Bicyclen **98** und **99** 38

3.7.2 Syntheseversuche zur tripodalen Verkappung 40

3.7.2.1 Syntheseversuche von Triol **105** 41

3.7.2.2 Synthese von Tris(2-(5-(3-hydroxyprop-1-in)thiophen-2-yl)ethyl)-amin (**106**) 42

3.7.2.3 Syntheseversuche von Triol **109** 42
3.7.3 Synthese dreifachverbrückter zweifach elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten durch tripodale Kupplung 43
3.7.3.1 Synthese von Tris(2-(4-ethinylphenyl)ethyl)amin (**47**) 43
3.7.3.2 Syntheseversuch von 1,12-Diaza-4,9,15,20,25,30(1,4)-hexabenzena-bicyclo-[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (**48**) 46
3.7.3.3 Synthese von Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (**50**) 48
3.7.3.4 Synthese von Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (**52**) 51
3.7.3.5 Synthese von 1,12-Diaza-4,9,15,20,30(2,5)-hexathiophenabicyclo-[10.10.10]-dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (**53**) 53
3.7.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse 58
3.7.3.7 Syntheseversuch von **80** 59
3.7.4 Synthese dreifachverbrückter einfach elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten durch tripodale Kupplung 61
3.7.4.1 Syntheseversuche von 1,10-Diaza-4,7,13,16,21,24(1,4)-hexabenzena-bicyclo[8.8.8]hexaicosaphan-5,14,22-triin (**77**) 61
3.7.4.2 Syntheseversuche von 1,10-Diaza-4,7,13,16,21,24(2,5)-hexathiophena-bicyclo[8.8.8]hexaicosaphan-5,14,22-triin (**74**) 61
3.7.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse 63
3.7.4.4 Syntheseversuche von 1,8-Diaza-4,5,11,12,17,18(2,5)-hexathiophenabicyclo-[6.6.6]icosaphan (**75**) 64

3.8 Synthese offener elongierter Aza-π-Donor Cavitäten 64
3.8.1 Synthese von Tris(2-(4-(phenylethinyl)phenyl)ethyl)amin (**67**) 65
3.8.2 Synthese von Tris(2-(5-(phenylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (**68**) und Tris(2-(5-(thiophen-2-ylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (**69**) 66

3.9 Synthese gemischter dreifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten 69
3.9.1 Retrosynthetische Betrachtung 69
3.9.2 Synthese von 1,12-Diaza-4,9(1,4)-dibenzena-15,20,25,30(2,5)-tetrathiophena-bicyclo[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (**59**) über Weg **A** 70
3.9.3 Synthese von 1,12-Diaza-4,9(1,4)-dibenzena-15,20,25,30(2,5)-tetrathiophena-bicyclo[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (**59**) über Weg **B** 72

3.10 Metallkomplexe 75
3.10.1 Einführende Betrachtung und Wissensstand 75
3.10.1.1 Benzol-, Alken- und Alkinliganden als π-Donoren 75
3.10.1.2 Literaturbekannte Thiophenmetallkomplexe 77
3.10.2 Synthese der Metallkomplexe 78
3.10.2.1 Präparative Vorgehensweise 78
3.10.2.2 Präparative Ergebnisse 80
3.10.2.3 Silberkomplexe der offenen Aza-π-Donor Cavitäten 80

3.10.2.4 Silberkomplexe der einfachverbrückten elongierten Diaza-π- Donor Cavitäten 83
3.10.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse 85

4 AUSBLICK 86

5 PRÄPARATIVER TEIL 88

5.1 Allgemeine Vorbemerkungen 88

5.2 Synthese der Benzolvorstufen 90
5.2.1 Synthese von 2-Phenylethylmethansulfonat (**2**) 90
5.2.2 Synthese von 2-(2-Phenylethyl)isoindolin-1,3-dion (**3**) 92
5.2.3 Synthese von 2-Phenylethanamin (**4**) 93
5.2.4 Synthese von 2-Bromethylbenzol (**5**) 95

5.3 Synthese der para-Iod substituierten Benzolvorstufen 97
5.3.1 Synthese von 4-Iodphenylessigsäure (**7**) 97
5.3.2 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)ethanol (**8**) 98
5.3.3 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)ethylmethansulfonat (**9**) 100
5.3.4 Synthese von 2-(2-(4-Iodphenyl)ethyl)isoindolin-1,3-dion (**10**) 101
5.3.5 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)ethanamin (**11**) 103
5.3.6 Synthese von 4-(2-Bromethyl)iodbenzol (**12**) 105

5.4 Synthese der Thiophenvorstufen 107
5.4.1 Synthese von 2-(Thiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**14**) 107
5.4.2 Synthese von 2-(2-(Thiophen-2-yl)ethyl)isoindol-1,3-dion (**15**) 109
5.4.3 Synthese von 2-(Thiophen-2-yl)ethanamin (**16**) 111
5.4.4 Synthese von 2-(2-Bromethyl)thiophen (**17**) 113

5.5 Synthese der Bithiophenvorstufen 115
5.5.1 Synthese von 2-(Thiophen-2-yl)thiophen (**60**) 115
5.5.2 Synthese von 2-(5-(Thiophen-2-yl)thiophen-2yl)ethanol (**61**) 116
5.5.3 Synthese von 2-(5-(Thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**62**) 118
5.5.4 Synthese von 2-(2-(5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethyl)isoindolin-1,3-dion (**63**) 120
5.5.5 Synthese von 2-(5-(Thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethanamin (**64**) 122
5.5.6 Synthese von 2-(2-Bromethyl)-5-(thiophen-2-yl)thiophen (**65**) 123

5.6 Synthese einfachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor-Cavitäten 125
5.6.1 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)ethanamin (**18**) 125
5.6.2 Synthese von 2-(4-(Trimethylsilylethinyl)phenyl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)-ethanamin (**19**) 127
5.6.3 Synthese von 2-(4-Ethinylphenyl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)ethanamin (**20**) 129

5.6.4 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))aminoethyl)phenyl)-buta-1,3-diin (**21**) 131
5.6.5 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)-*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl)ethanamin (**22**) 133
5.6.6 Synthese von 2-(4-(Trimethylsilylethinyl)phenyl)-*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl)-ethanamin (**23**) 135
5.6.7 Synthese von 2-(4-Ethinylphenyl)-*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)-ethyl)ethanamin (**24**) 137
5.6.8 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)phenyl)-buta-1,3-diin (**25**) 139
5.6.9 Synthese von 1,2-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)phenyl)-ethin (**26**) 141
5.6.10 Synthese von 2-(Thiophen-2-yl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)ethan-amin (**27**) 143
5.6.11 Synthese von 2-(5-Iodthiophen-2-yl)-*N*,*N*-bis(2-phenyl-ethyl)ethanamin (**28**) 145
5.6.12 Synthese von 2-(5-(Trimethylsilylethinyl)thiophen-2-yl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)-ethanamin (**29**) 147
5.6.13 Synthese von 2-(5-Ethinylthiophen-2-yl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)ethanamin (**30**) 149
5.6.14 Synthese von 1,4-Bis(5-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))aminoethyl)-thiophen-2-yl)-buta-1,3-diin (**31**) 151
5.6.15 Synthese von 2-(5-Iodthiophen-2-yl)-*N,N*-bis(2-(thiophen-2-yl)-ethyl)-ethanamin (**32**) 153

5.7 Synthese zweifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten 155
5.7.1 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(4-iodphenyl)ethyl))-2-phenylethanamin (**34**) 155
5.7.2 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(4-(trimethylsilylethinyl)phenyl)ethyl)-2-phenyl-ethanamin (**35**) 157
5.7.3 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(4-ethinylphenyl)ethyl)-2-phenylethanamin (**36**) 159
5.7.4 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-phenylethyl)-1,12-diaza-4,9,15,20(1,4)-tetrabenzena-cyclodoicosaphan-5,7,16,18-tetrain (**37**) 161
5.7.5 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl)-2-phenyethanamin (**39**) 163
5.7.6 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)-2-phenylethanamin (**40**) 165
5.7.7 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-(trimethylsilylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)-2-phenyl-ethanamin (**41**) 167
5.7.8 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)-2-phenylethanamin (**42**) 169
5.7.9 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-phenylethyl)-1,12-diaza-4,9,15,20(2,5)-tetrathiophena-cyclodoicosaphan-5,7,16,18-tetrain (**43**) 171

5.8 Synthese dreifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten 173
5.8.1 Synthese von Tris(2-(4-iodphenyl)ethyl)amin (**45**) 173
5.8.2 Synthese von Tris(2-(4-(trimethylsilylethinyl)phenyl)ethyl)amin (**46**) 175
5.8.3 Synthese von Tris(2-(4-ethinylphenyl)ethyl)amin (**47**) 177
5.8.4 Syntheseversuch von 1,12-Diaza-4,9,15,20,25,30(1,4)-hexa-benzenabicyclo-[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (**48**) 179
5.8.5 Synthese von Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin (**49**) 180

5.8.6 Synthese von Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (**50**) 182
5.8.7 Synthese von Tris(2-(5-(trimethylsilylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (**51**) 184
5.8.8 Synthese von Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (**52**) 186
5.8.9 Synthese von Tris(2-(5-(tributylstannylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (**76**) 188
5.8.10 Synthese von 1,12-Diaza-4,9,15,20,30(2,5)-hexathiophenabicyclo[10.10.10]-dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (**53**) 190
5.8.11 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)-2-(4-(trimethylsilylethinyl-phenyl)ethanamin (**54**) 192
5.8.12 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl-2-(4-ethinyl-phenyl)-ethanamin (**55**) 194
5.8.13 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)-phenyl)buta-1,3-diin (**56**) 196
5.8.14 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(5-(trimethylsilylethinyl)-thiophen-2-yl)ethyl))-aminoethyl)phenyl)buta-1,3-diin (**57**) 198
5.8.15 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl))amino-ethyl)phenyl)buta-1,3-diin (**58**) 200
5.8.16 Synthese von 1,12-Diaza-4,9(1,4)-dibenzena-15,20,25,30(2,5)-tetrathiophena-bicyclo[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (**59**) 202

5.9 Synthese offener elongierter Aza-π-Donor Cavitäten 204
5.9.1 Synthese von Tris(2-(5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (**66**) 204
5.9.2 Synthese von Tris(2-(4-(phenylethinyl)phenyl)ethyl)amin (**67**) 206
5.9.3 Synthese von Tris(2-(5-(phenylethinyl)thiophen-2-yl)ethylamin (**68**) 208
5.9.3.1 Synthese aus Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (**52**) 208
5.9.3.2 Synthese aus Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (**50**) 209
5.9.4 Darstellung von Tris(2-(5-(thiophen-2-ylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (**69**) 211
5.9.4.1 Darstellung aus Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (**52**) 211
5.9.4.2 Darstellung aus Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (**50**) 212
5.9.5 Synthese von 2-Ethinylthiophen (**81**) 213

5.10 Synthese der Vorstufen zur Dreikomponentencyclisierung 215
5.10.1 Synthese von 2-(5-Chlorthiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**70**) 215
5.10.2 Synthese von 2-(5-Iodthiophen-2-yl)ethanol (**72**) 216
5.10.3 Synthese von 2-(5-(Trimethylsilylethinyl)thiophen-2-yl)ethanol (**82**) 218
5.10.4 Synthese von 2-(5-Ethinylthiophen-2-yl)ethanol (**83**) 219
5.10.5 Synthese von 5,5´-Bis(2-methansulfonoxyethyl)((2-thiophen-2-yl)thiophen)) (**84**) 221
5.10.6 Synthese Bis(5-(2-hydroxyethyl)thiophen-2yl)ethin (**86**) 222
5.10.7 Synthese von 1,4-Bis(5-(2-hydroxyethyl)thiophen-2-yl)buta1,3-diin (**87**) 223
5.10.8 Darstellung von 1,4-Bis(4-hydroxybut-1-inyl)benzol (**90**) 224
5.10.9 Synthese von Tris(2-(5-(3-hydroxyprop-1-in)thiophen-2-yl)-ethyl)amin (**106**) 226

5.11 Komplexierungsversuche 228

5.11.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Silberkomplexe 228
5.11.2 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin}-trifluormethan-sulfonat (**49**·Ag^+) 228
5.11.3 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethyl)amin}-trifluormethansulfonat (**66**·Ag^+) 229
5.11.4 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(4-(phenylethinyl)phenyl)ethyl)-amin}-trifluormethansulfonat (**67**·Ag^+) 230
5.11.5 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(5-(phenylethinyl)thiophen-2-yl)ethylamin}-trifluormethansulfonat (**68**·Ag^+) 232
5.11.6 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(5-(thiophen-2-ylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin}-trifluormethansulfonat (**69**·Ag^+) 233
5.11.7 Synthese von {Ag_2(I) ⊂ 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))-aminoethyl)phenyl)-buta-1,3-diin}-ditrifluormethansulfonat (**21**·Ag_2^+) 234
5.11.8 Synthese von {Ag(I) ⊂ 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)-phenyl)buta-1,3-diin}}-trifluormethansulfonat (**25**·Ag^+) 236
5.11.9 Synthese von {Ag_2(I) ⊂ 1,2-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)-phenyl)ethin}-ditrifluormethansulfonat (**26**·Ag_2^+) 237
5.11.10 Synthese von {Ag_2(I) ⊂ 1,4-Bis(5-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))-aminoethyl)-thiophen-2-yl)buta-1,3-diin}-ditrifluormethan-sulfonat (**31**·Ag_2^+) 238

6 RÖNTGENSTRUKTURDATEN 239

6.1 Kristallstrukturanalyse von 50 239
6.1.1 Molekularstruktur von **50** 240

6.2 Kristallstrukturanalyse von 53 242
6.2.1 Molekularstruktur von **53** 243

6.3 Kristallstrukturanalyse von 45 245
6.3.1 Molekularstruktur von **45** 246

6.4 Kristallstrukturanayse von 28 250
6.4.1 Molekularstruktur von **28** 251

6.5 Kristallstrukturanalyse von 27 253
6.5.1 Molekularstruktur von **27** 254

6.6 Kristallstrukturanalyse von 34 257
6.6.1 Molekularstruktur von **34** 258

6.7 Kristallstrukturanalyse von 25 260
6.7.1 Molekularstruktur von **25** 261

6.8 Kristallstrukturanalyse von 66 **263**
6.8.1 Molekularstruktur von **66** 264

6.9 Kristallstrukturanalyse von 18 **267**
6.9.1 Molekularstruktur von **18** 268

6.10 Kristallstrukturanalyse von 45 **269**
6.10.1 Molekularstruktur von **45** 270

6.11 Kristallstrukturanalyse von 67 **273**
6.11.1 Molekularstruktur von **67** 274

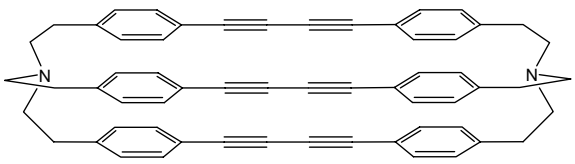
6.12 Kristallstrukturanalyse von 49·Ag^+ **278**
6.12.1 Molekularstruktur von **49**·Ag^+ 279

7 LITERATURVERZEICHNIS **280**

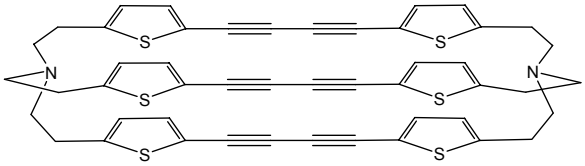
1 Zusammenfassung

Der Inhalt der vorliegenden Arbeit lässt sich unter dem übergeordneten Thema „Synthese elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten“ einordnen. Die Verbindungsklasse der elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten stellt eine Weiterentwicklung der in der Arbeitsgruppe *Gleiter* untersuchten monocyclischen und bicyclischen Diaza π-Donor Systeme dar. Thematisch kann man die Arbeit in zwei organischen-präparative Teile untergliedern.

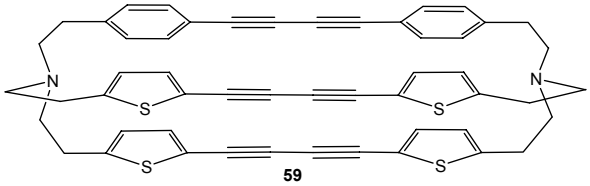
Der erste Teil beschäftigt sich mit der Synthese der neuartigen π-Donor Cavitäten. Aus der Klasse der dreifachverbrückten, elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten wurde die Synthese der bicyclischen Systeme **48**, **53** und **59** untersucht, wobei die Struktur von Verbindung **53** röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden konnte. Bei den Verbindungen **48**, **53** und **59** handelt es sich um eine neue Verbindungsklasse bicyclischer Diaza-Butadiin-Systeme, die sowohl Aromaten als auch Heteroaromaten beinhalten.



48

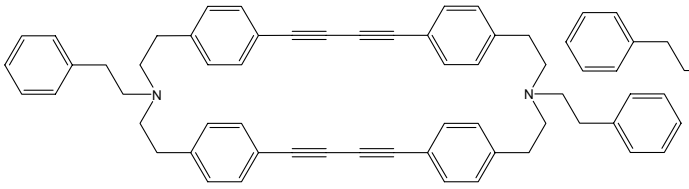


53

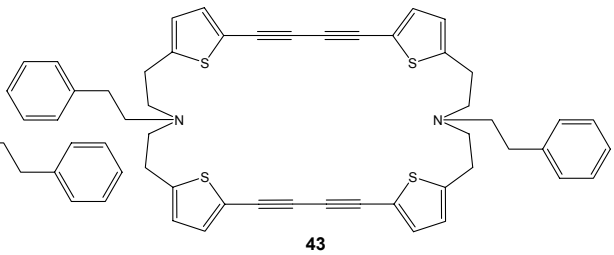


59

Als Vertreter der zweifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten wurden die monocyclischen Verbindungen **37** und **43** synthetisiert. **37** und **43** stellen eine neue Gruppe von Diaza-Butadiin-Monocyclen dar. Die Verbindungen **48**, **53**, **37** und **43** konnten durch tripodale bzw. dipodale Alkin-Alkin-Kupplung hergestellt werden. **59** war ausgehend von **22** in einer siebenstufigen Synthese zugänglich.

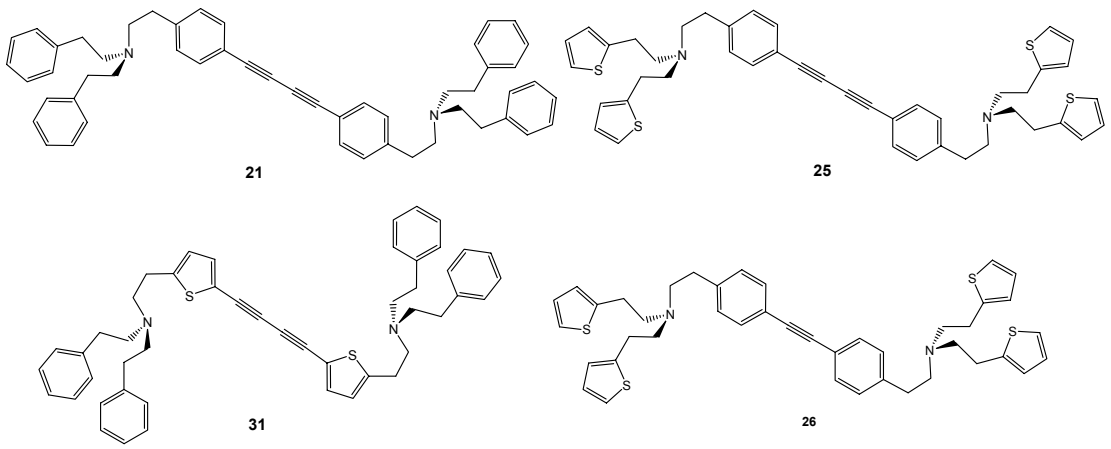


37

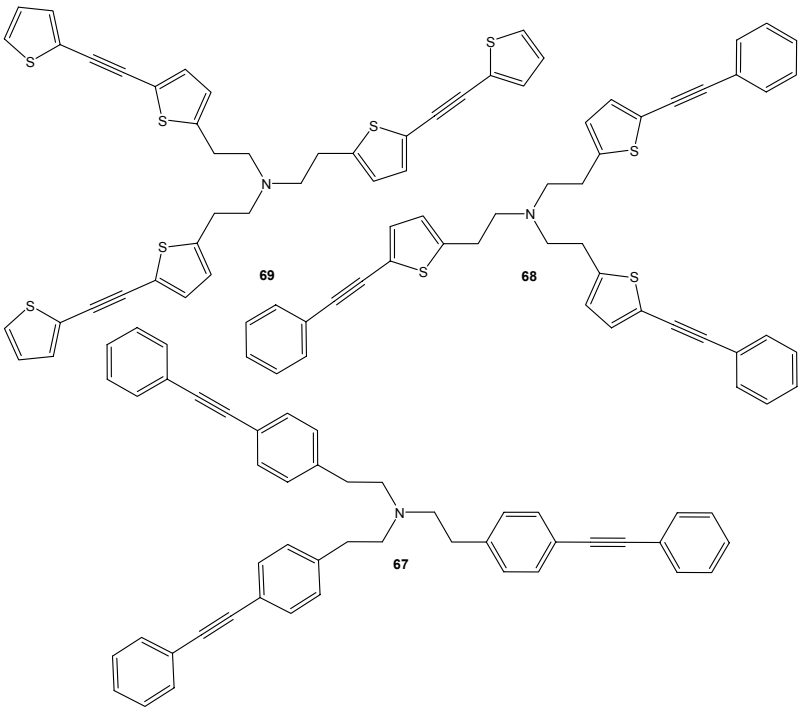


43

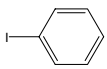
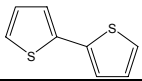
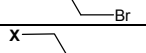
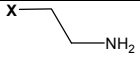
Bei den im Rahmen der Arbeit dargestellten Verbindungen **21**, **25**, **26** und **31** handelt es sich um acyclische elongierte Diaza-π-Donor Cavitäten.



Darüberhinaus wurde die offenen elongierten Aza-π-Donor Cavitäten **67**, **68** und **69** synthetisiert.

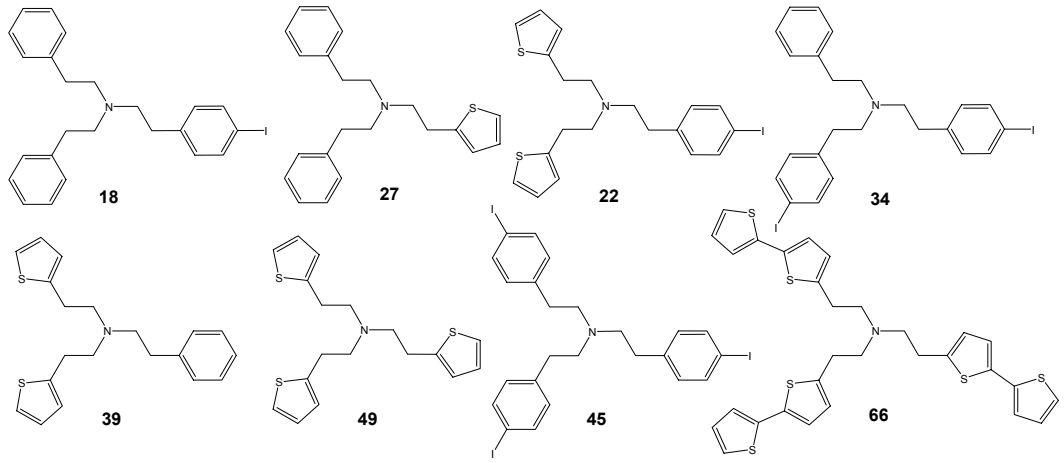


Für die synthetisierten π-Donor-Systeme war zunächst die Darstellung der endständigen Amine und Bromide **4**, **5**, **11**, **12**, **16**, **17**, **64** und **65** notwendig.

X				
	**4**	**11**	**16**	**64**
	**5**	**12**	**17**	**65**

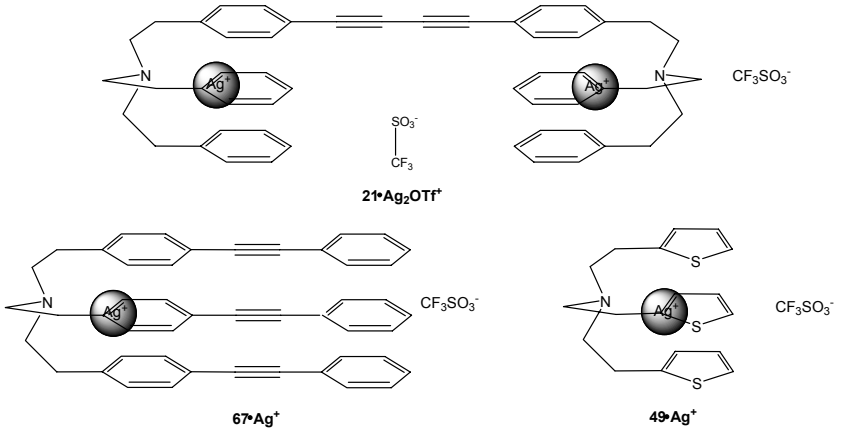
Diese wurden über Dreikomponentenkondensationen zu den tertiären Aminen **18**, **22**, **27**, **34**, **39**, **45**, **49** und **66** umgesetzt. Ausgehend von den tertiären Aminen waren die elongierten Diaza-π-Donor und Aza-π-Donor Cavitäten durch Reaktionssequenzen von

Iodierung, *Sonogashira*-Reaktion, Entschützung und Alkin-Alkin- bzw. Alkin-Aromat-Kupplung zugänglich.



Im zweiten Teil der Arbeit wurden die Komplexierungseigenschaften der synthetisierten π-Donor-Systeme untersucht. Dabei konnten die einkernigen Silberkomplexe **49**·Ag^+, **66**·Ag^+, **67**·Ag^+, **68**·Ag^+ und **69**·Ag^+ sowie die zweikernigen Silberkomplexe **21**·Ag_2OTf^+, **26**·Ag_2OTf^+ und **31**·Ag_2OTf^+ detektiert werden. Der Komplexierungsversuch von **25** führte ebenfalls zu einem einkernigen Silberkomplex.

Die Silberkomplexe der π-Donor Cavitäten **49**, **67** und **21** konnten isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Struktur des Silberkomplexes **49**·Ag^+ konnte röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt werden.

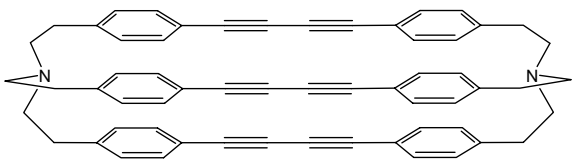


Bei dem Silberkomplex **49**·Ag^+ handelt es sich um den ersten Thiophen-π-Donor Komplex mit Silber. Es ist darüber hinaus der erste synthetisierte π-Prismand, in dem anstelle eines Benzols ein Thiophen als π-Donor wirkt.

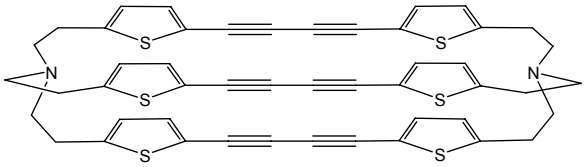
Abstract

The topic of this work concerns the synthesis of elongated diaza-π-donor cavities. The class of these elongated diaza-π-donor cavities represents an enhancement of monocyclic and bicyclic diaza-π-donor systems developed by *Gleiter* and co-workers. This work is divided into two synthetic parts.

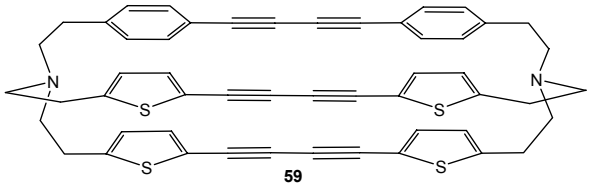
The first part deals with the synthesis of new π-donor cavities. The preparation of the bicyclic systems **48**, **53**, and **59** representing threefold linked elongated diaza-π-donor cavities was investigated. The structure of compound **53** was determined by X-ray, and it can be considered as a starting point for a new class of diaza-aromatic/heteroaromatic-butadiyne systems.



48

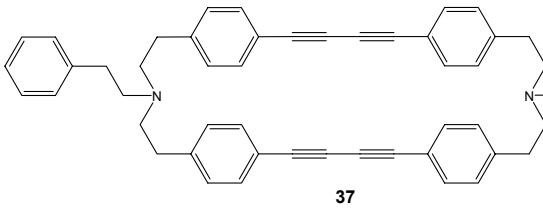


53

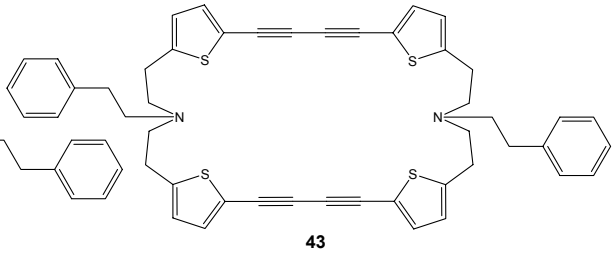


59

The monocyclic compounds **37** and **43** were synthesized as exponents of twofold linked elongated diaza-π-donor cavities. The systems **37** and **43** display a new group of diaza-butadiynes-monocycle. The compounds **48**, **53**, **37**, and **43** were achieved by tripodal and dipodal alkyne-alkyne coupling. Starting from **22**, **59** was produced in a seven step synthesis.

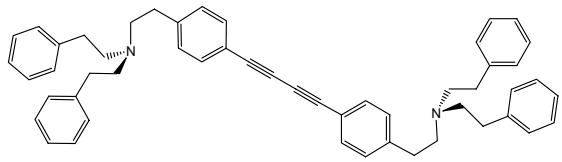


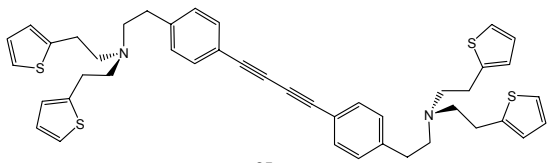
37

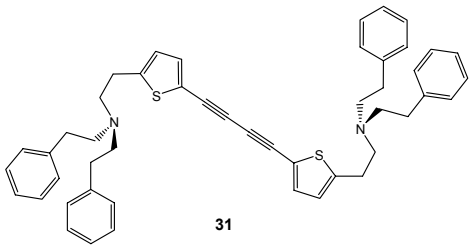


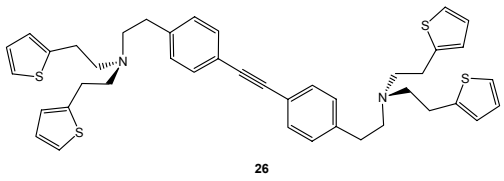
43

This work also includes the preparation of compounds **21**, **25**, **26**, and **31** as acyclic elongated diaza-π-donor cavities.

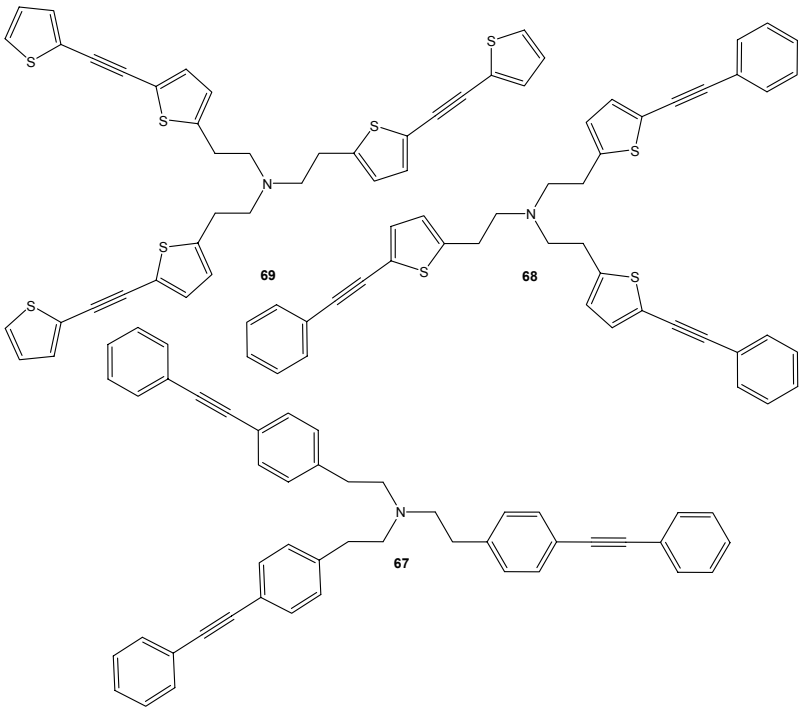




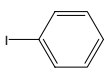
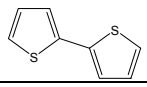
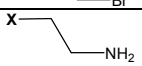




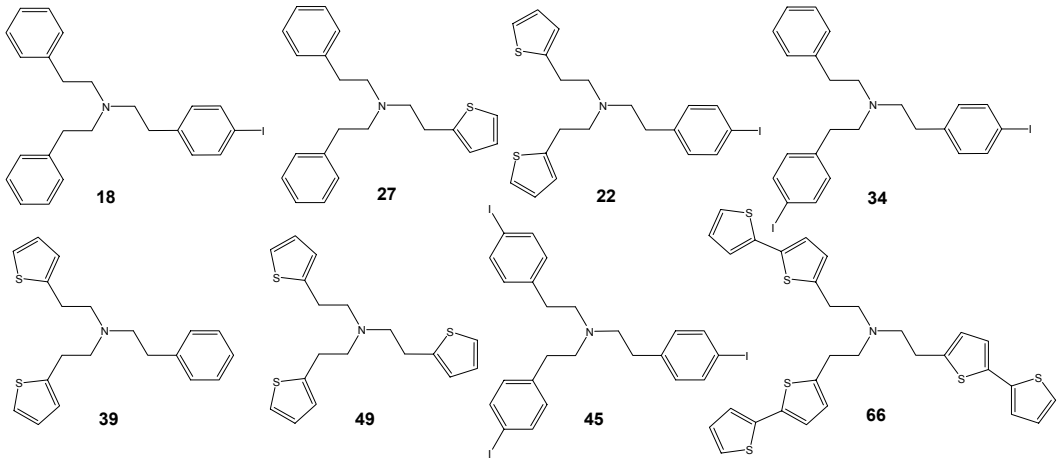
Furthermore the open elongated aza-π-donor cavities **67**, **68** and **69** were synthesized.



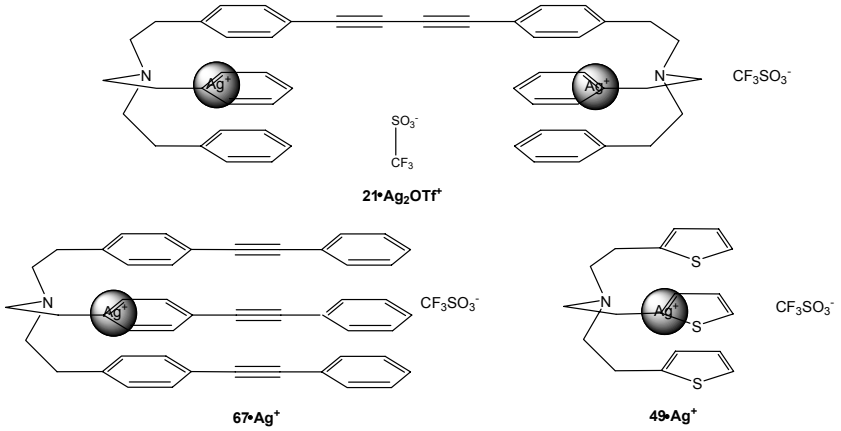
To produce the π-donor systems it was initially necessary to synthesize terminal amines and bromines **4**, **5**, **11**, **12**, **16**, **17**, **64**, and **65**.

X				
	4	**11**	**16**	**64**
	**5**	**12**	**17**	**65**

These were converted to tertiary amines **18**, **22**, **27**, **34**, **39**, **45**, **49**, and **66** using three component condensations. Starting from tertiary amines the elongated diaza-π-donor and aza-π-donor were synthesized through several reaction steps using the *Sonogashira* protocol followed by deprotection and alkyne-alkyne or alkyne-aromatic coupling.



The complexation behaviour was examinated in the second part of this work. Herein, mononuclear silver complexes **49**·Ag^+, **66**·Ag^+, **67**·Ag^+, **68**·Ag^+ und **69**·Ag^+, and the binuclear silver complexes could be detected. The attempt of complexation of **25** was sucessful as well, producing a mononuclear silver complex.



It was possible to isolate silver complexes of the π-donor cavities **49**, **67** and **21** and to carry out NMR studies and to determine the structure of **49**·Ag^+ by X-ray. The silver complex **49**·Ag^+ represents the first thiophene-π-donor complex in which thiophene acts analogously as a benzene-π-donor.

2 Einleitung und Problemstellung

In der Arbeitsgruppe *Gleiter* wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl monocyclischer Carbo-, Monoaza- und Diazasysteme mit Alkineinheiten synthetisiert und untersucht. Die Klasse der zehngliedrigen Diine (**I**a-**III**a) leitet sich vom 1,6-Cyclodecadiin ab.[1] Durch formalen, sukzessiven Austausch der an den Positionen 4 und 9 befindlichen Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome gelangt man zu den Azacyclodeca-3,8-diinen (**II**a) bzw. zu den 1,6-Diazacyclodeca-3,8diinen (**III**a).[2,3,4] Die Klasse der vierzehngliedrigen Mono- bzw. Diazadiine (**V**a,**VI**a)[5] leitet sich vom 1,8-Cyclotetradecadiin (**IV**a) durch Einführung von Stickstoffatomen ab.[6]

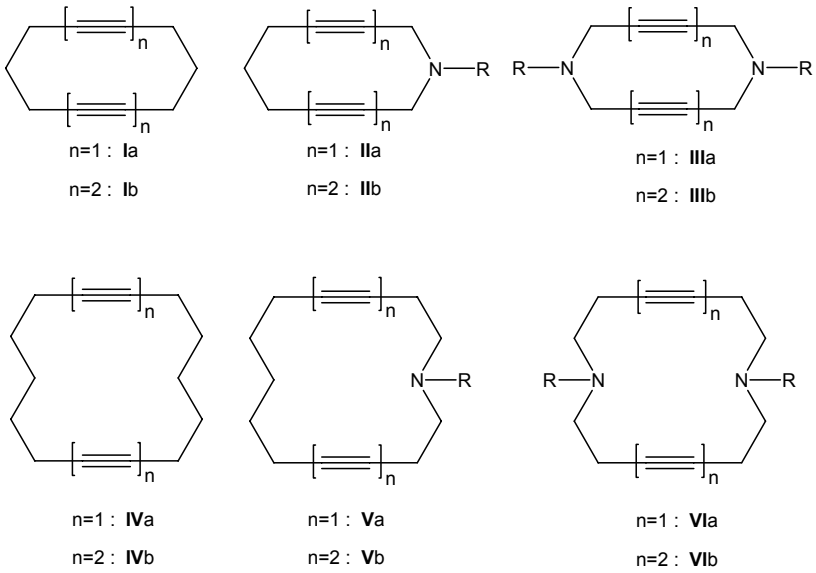


Abbildung 2.1 Beispiele für literaturbekannte monocyclische Alkinverbindungen mit keinem, einem oder zwei Stickstoffatomen im Ringsystem.

Aus der Reihe der monocyclischen Tetraine (**I**b-**VI**b) wurde in unserem Arbeitskreis das Cyclotetradeca-1,3,6,8-tetrain[7] **I**b sowie die sich daraus ableitenden Mono- und Diazaverbindungen (**II**b, **III**b) dargestellt und untersucht.[8] Des weiteren wurden das Cyclooctadeca-1,3,10,12-tetrain (**IV**b)[9] sowie die daraus abgeleitete Monoazaverbindung **V**b hergestellt und charakterisiert. Die Synthese der Diazaverbindung **VI**b ist bis jetzt noch nicht gelungen.[10]

Ausgehend von 1,6-Diazacyclodeca-3,8-diin (**VI**a) gelang es, durch Einführung einer weiteren Brücke den Diazabicyclus **VII** zu synthetisieren.[5] Durch Modifikation der Brückenglieder konnten die Diazabicyclen (**VIII**-**XI**) dargestellt werden. Der Diazabicyclus **XI** ist der erste Vertreter dieser Stoffklasse, der Heteroaromaten in der Brücke trägt.[11,12,13]

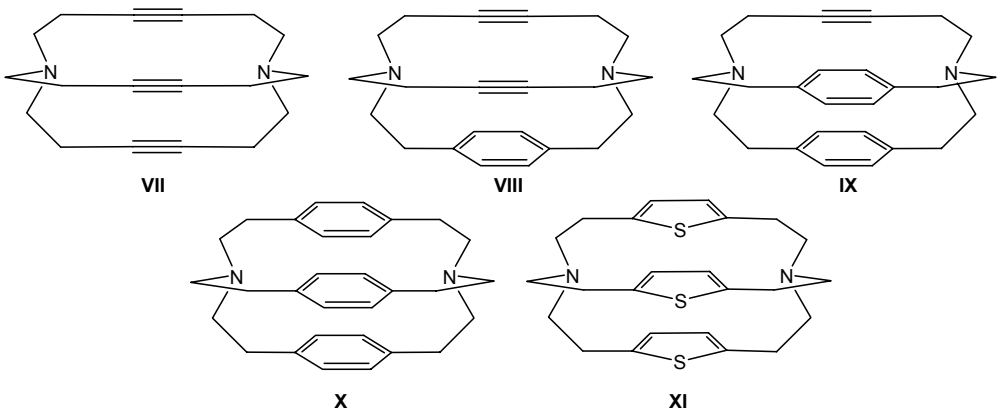
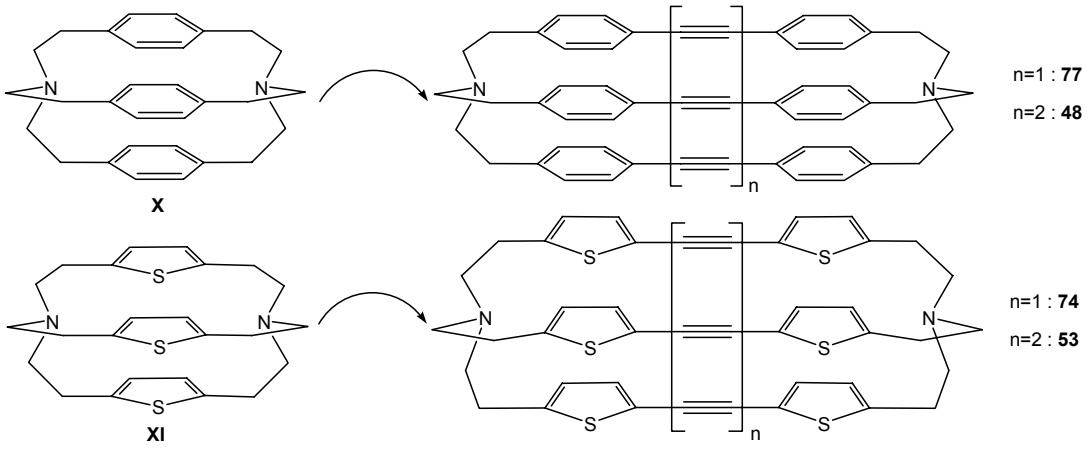


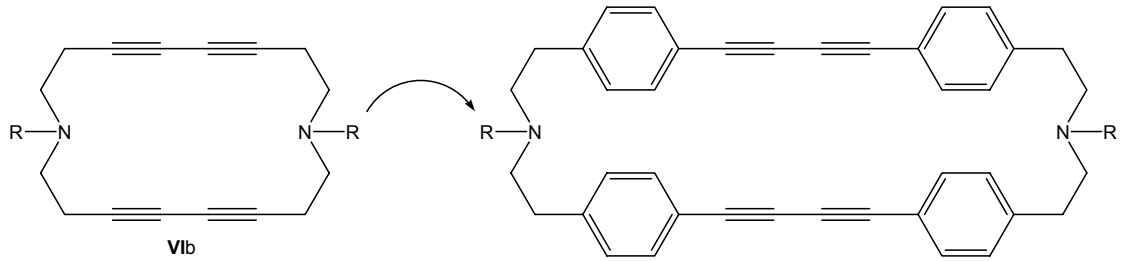
Abbildung 2.2 Beispiele für literaturbekannte, diazabicyclische Verbindungen mit π-Donoren in den Brücken.

Diese Fakten gaben Anstoß, ausgehend von Bicylcus **X** und Bicyclus **XI** die Synthese einer neuen Verbindungsklasse voranzutreiben. Durch formales Einfügen von Acetyleneinheiten in die Brücken der Bicyclen **X** und **XI**, gelangt man zu elongierten Diazabicyclen.



Schema 2.1 Das formale Einfügen von Dreifachbindungen führt zu elongierten Bicyclen.

Dabei stellen die Bicyclen **48** und **77** Vertreter der aromatischen, elongierten Bicyclen dar und die Bicyclen **74** und **53** Vertreter der heteroaromatischen, elongierten Bicyclen.
Durch formales Einfügen von Phenylringen in das 1,10-Diazacyclooctadeca-4,6,13,15-tetrain (**VI**b) gelangt man zu elongierten Diazamonocyclen.



VIb

Schema 2.2 Das formale Einfügen von Phenylringen führt zu elongierten Diazamonocyclen.

Die beiden neuen Verbindungsklassen der elongierten Diazabicyclen und der elongierten Diazamonocyclen lassen sich unter dem allgemeineren Begriff der elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten zusammenfassen. Eine allgemeine Abbildungsmöglichkeit dieser neuen Verbindungsklasse ist in Abbildung 2.3 angeführt.

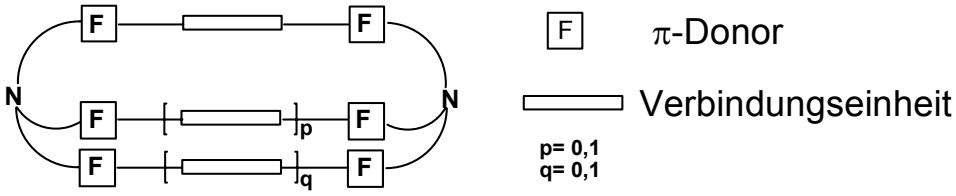


Abbildung 2.3 Zusammenfassung der elongierten Diazamono-und Diazabicyclen zur Klasse der elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten.

Für p=q=1 spricht man von dreifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten, für p=0 und q=1 (bzw. für p=1 und q=0) gelangt man zu zweifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten und für p=q=0 erhält man einfachverbrückte elongierte Diaza-π-Donor Cavitäten. Mit Hilfe des in Abbildung 2.3 gezeigten Schemas lassen sich also drei neuartige Vebindungsklassen beschreiben. Im Rahmen dieser Arbeit sollten Synthesen für diese neuen Verbindungsklassen gefunden werden. Dabei wurden die Dreikomponentencyclisierung, die tripodale Verkappung und die tripodale Kupplung untersucht (Kapitel 3.1). In der Literatur sind Beispiele für tripodale Kupplungen zum Aufbau bicyclischer Systeme bekannt. Die Arbeitsgruppe von *Vögtle* berichtet von der Synthese eines bicyclischen Systems über *Glaser*-Kupplung.[14,] In der Arbeitsgruppe von *Oda* wurde kürzlich die Synthese einer um Alkeneinheiten verlängerten Cavität mit Thiophen in den Brücken berichtet, die durch *McMurry*-Kupplung aufgebaut wurde.[15]

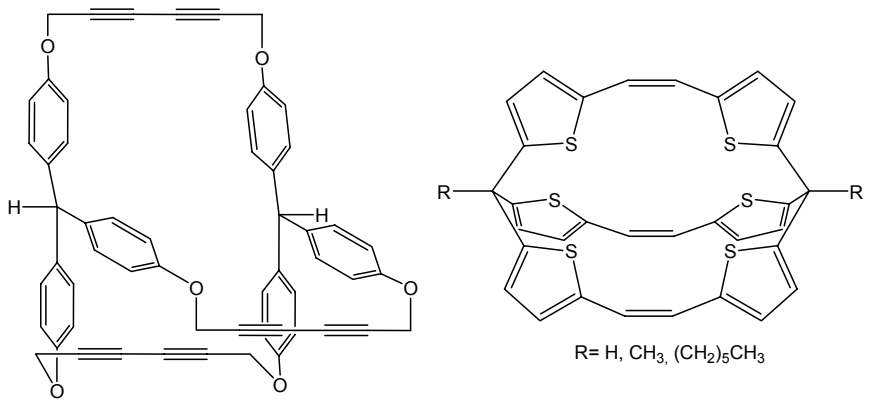


Abbildung 2.4 Literaturbekannte Beispiele für durch tripodale Kupplung dargestellte dreifachverbrückte Verbindungen.

Die Synthese der thiophenhaltigen Diaza-π-Donor Cavitäten ist dabei von besonderem Interesse, da Thiophen wegen seiner Bedeutung in leitfähigen Polymeren, lichtemittierenden Dioden sowie in der Sensorik und in der Entwicklung molekularer, elektronischer Bauteile im Brennpunkt der Materialwissenschaften steht.[16]

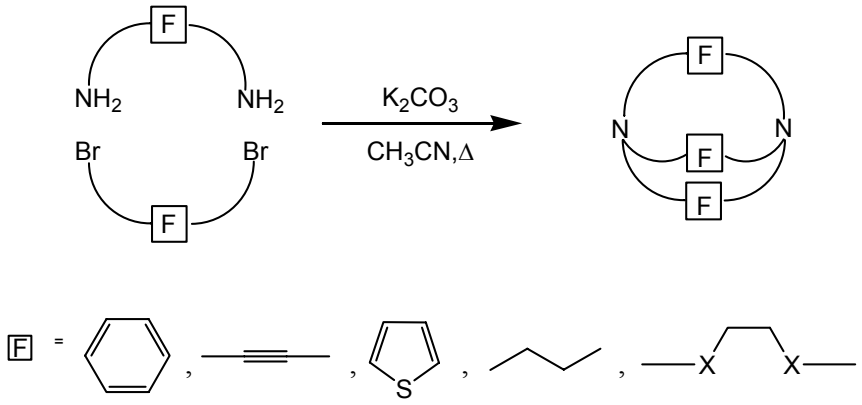
Die Diazabicyclen **VII**-**X** weisen ein gutes Komplexierungsvermögen gegenüber diversen Metallionen auf, so dass eine Vielzahl stabiler Cryptate von **VII**-**X** dargestellt werden konnte.[11,12,17] In der Literatur sind viele weitere Metallkomplexe bekannt, in denen ein Metallion in einer π-Donor Umgebung komplexiert wird. Ein Überblick über den Wissensstand wird in Kapitel 3.10.1.1 gegeben. Die meisten der eingesetzten π-Donor Systeme zeichnen sich jedoch durch einen relativ starren Gerüstbau aus. Metallkomplexe von flexibleren π-Donor Systemen, wie den Systemen der einfach- bzw. zweifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten, sind in der Literatur wenig bekannt.

Gänzlich unbekannt scheinen bisher Metallkomplexe zu sein, in denen Thiophen eine dem Benzol analoge π-Donor Rolle übernimmt (Kapitel 3.10.1.2).

Aus diesem Grund war die Synthese einfach-, zweifach- und dreifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Systeme und die Untersuchung ihrer Komplexierungseigenschaften (insbesondere der Komplexierungseigenschaften Thiophen enthaltender Cavitäten) von großem Interesse.

3 Experimenteller Teil

3.1 Allgemeine Synthesestrategien

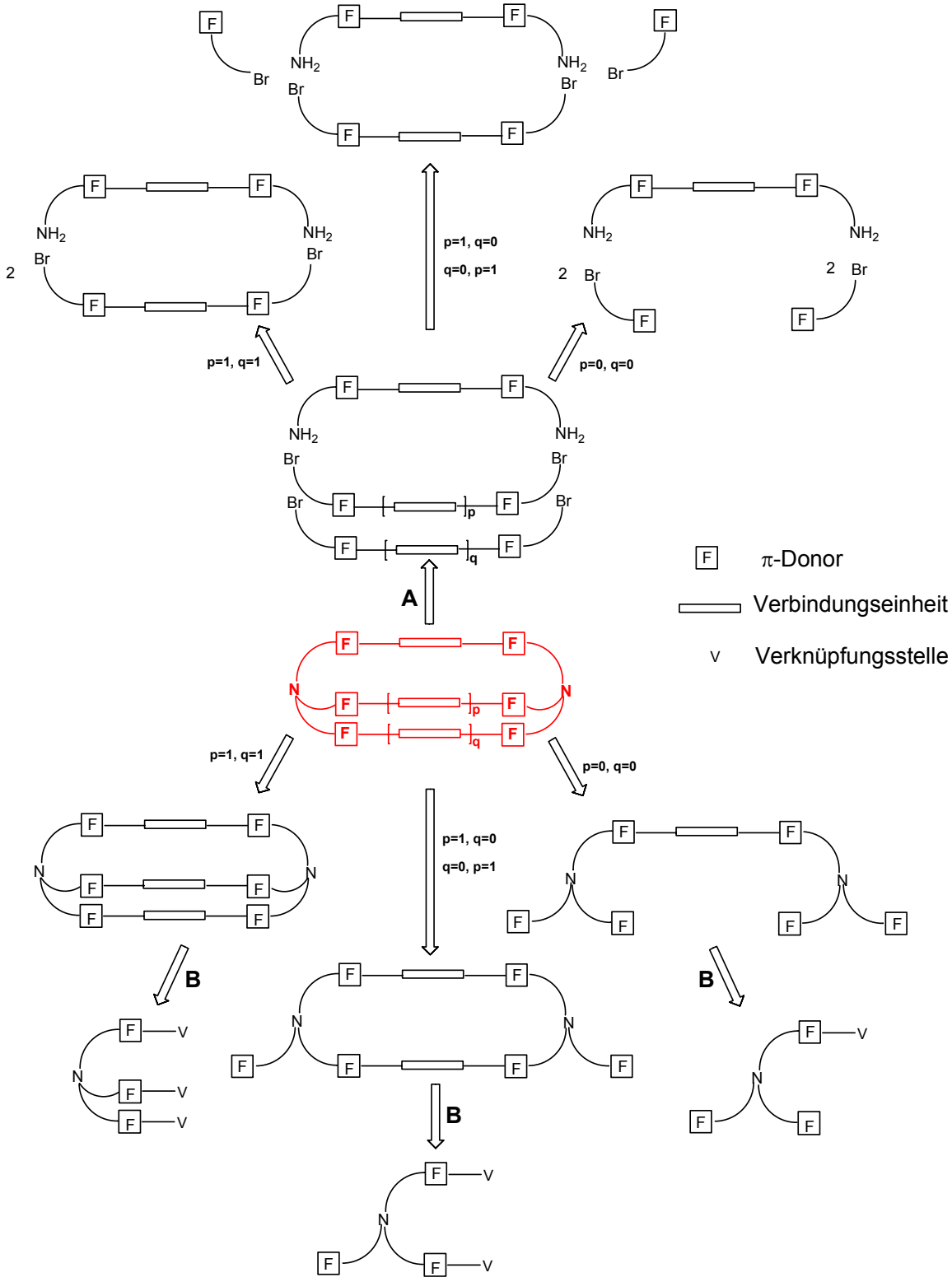


Schema 3.1 Synthese von Diazabicyclen über Dreikomponentencyclisierung.

Die in der Vergangenheit in der Arbeitsgruppe *Gleiter* synthetisierten Diazabicyclen **VII**-**XI** wurden alle durch Dreikomponentencyclisierung dargestellt. Dazu wurden als Edukte entsprechend funktionalisierte α,ω-Diamine und α,ω-Dibromide benötigt, die dann in siedendem Acetonitril in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base zur Reaktion gebracht wurden. Mit dieser Synthesestrategie konnte eine Vielzahl von Diazabicyclen mit unterschiedlichen Brücken synthetisiert werden. Ein ausführlicher Überblick wurde bereits veröffentlicht.[11,12]

Um sich eine Übersicht über die Synthesemöglichkeiten elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten zu verschaffen, werden zunächst retrosynthetische Überlegungen an einem schematischen Modell angestellt. Das in Schema 3.2 rot markierte Modell ist die allgemeinste Abbildungsmöglichkeit elongierter Diaza-π-Donor Systeme. Dabei stellt F einen π-Donor, ▭ eine Verbindungseinheit und **V** eine Verknüpfungsstelle dar, die nicht näher definiert sind. Je nachdem, ob drei, zwei oder eine Verbindungseinheit im Molekül enthalten sind, handelt es sich um eine dreifach-, zweifach- oder einfachverbrückte Diaza-π-Donor Cavität. Der retrosynthetische Schnitt entlang der N,N-Achse (Weg **A** in Schema 3.2) erfordert für die Synthese der dreifachverbrückten Verbindungen α,ω-Diamine und α,ω-Dibromide als Bausteine. Die Synthese von zweifach- und einfachverbrückten Diaza-π-Donor Cavitäten erfordert als zusätzlichen Baustein ein endständiges Bromid. Diese Vorgehensweise entspricht dem Syntheseansatz der Dreikomponentencyclisierung (Schema 3.1).
Setzt man den retrosynthetischen Schnitt senkrecht durch die Verbindungseinheiten (Weg **B** in Schema 3.2), werden als Bausteine tertiäre Amine mit drei, zwei oder einer

Verknüpfungsstelle notwendig. Dieser Ansatz entspricht im Fall der dreifachverbrückten Verbindungen einer tripodalen Kupplung. Die Synthese der zweifachverbrückten Cavitäten sollte über eine dipodale Kupplung und die Darstellung der einfachverbrückten π-Donor Cavitäten über eine Homokupplung möglich sein.



Schema 3.2 Retrosynthetische Betrachtung elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten.

3.1.1 Überblick über die im Rahmen der Arbeit behandelten Verbindungen

Im Rahmen dieser Arbeit sollten die oben behandelten Verbindungsklassen mit Benzol und Thiophen als π-Donoren behandelt werden. Als Verbindungseinheiten wurden C,C-Sigmabindungen, Alkin- und Butadiineinheiten untersucht. Als Verknüpfungsstelle bietet sich Iod an; dies liegt in seiner erhöhten Reaktivität in *Sonogashira*-Reaktionen begründet.

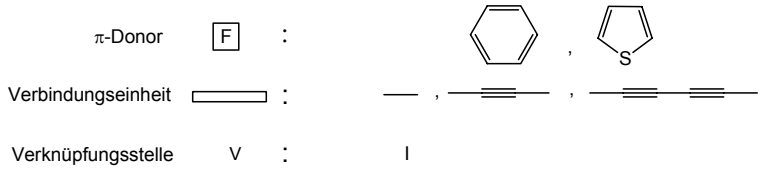


Abbildung 3.1 Im Rahmen der Arbeit behandelte Variablen.

3.2 Schlüsselreaktionen

Gemäß dem oben beschriebenen Syntheseschema (Schema 3.2) lassen sich die elementaren Aufbaureaktionen auf einige Schlüsselreaktionen reduzieren. Im folgenden Abschnitt seien kurz das Potenzial und die präparative Durchführung dieser Reaktionen beschrieben.

3.2.1 Alkin-Alkin-Kupplungsreaktion: *Glaser*, *Hay* und *Eglinton*

In der Literatur wurde die kupferkatalysierte, oxidative Kupplung von Alkinen erstmals 1869 von *Carl Glaser* beschrieben.[18] Ihm gelang die Homokupplung von Phenylacetylen. Die kupferkatalysierte oxidative Kupplung von Akinen wurde in den folgenden Jahren von *Eglinton*[19] und *Hay*[20] weiterentwickelt. Bis zum heutigen Zeitpunkt werden die Kupplungsreaktionen weiter untersucht und haben eine große präparative Bedeutung. In der Literatur wurden Übersichtsartikel zur Alkin-Alkin-Kupplung veröffentlicht.[21]

Von den verschiedenen Reaktionen zur sp-sp-Bindungsknüpfung ist die oxidative Kupplung endständiger Acetylene der am ausführlichsten untersuchte Prozess. Die *Hay*-Variante der *Glaser*-Kupplung stellt dabei vermutlich die wichtigste oxidative Kupplungsmethode dar. Das Alkin wird hier zusammen mit katalytischen Mengen eines Kupfer(I)salzes (in der Regel CuCl) in einem tertiären Amin, z.B. in Pyridin als komplexierendem Lösungsmittel gelöst. Eine mechanistische Vorstellung geht davon aus, dass unter Sauerstoffeinwirkung Kupfer(I) zu Kupfer(II) oxidiert wird, welches wiederum

das durch das Pyridin deprotonierte Alkin zu einem Radikal oxidiert. Deren Dimerisierung führt dann zum Homokupplungsprodukt. Bei den in der Arbeit durchgeführten Reaktionen konnte auf die Verwendung von Sauerstoff verzichtet werden. Die Einleitung von Druckluft führte zu denselben Ergebnissen.
Die Alkin-Kupplung nach *Eglinton* verzichtet auf den Einsatz von Sauerstoff als Oxidationsmittel; stattdessen werden in äquimolaren Mengen Kupfer(II)salze eingesetzt.

3.2.2 Alkin-Aromaten-Kupplung: *Sonogashira*- und *Stille*-Reaktion

In den letzten Jahrzehnten wurde eine Vielzahl von übergangsmetallkatalisierten Kupplungsreaktionen zwischen sp^2- und sp-Kohlenstoffatomen entwickelt.[22] All diesen Reaktionen liegt derselbe Katalysecyclus zugrunde, der aus oxidativer Addition des Halogenids an den Katalysator, Transmetallierung und reduktiver Eliminierung besteht.
Für die *Sonogashira*-Reaktion wird Palladium als Katalysator und Kupfer als Transmetall verwendet.[23,24] Für die *Stille*-Reaktion wird anstelle von Kupfer Zinn als Transmetall verwendet.[25] Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Kupplungsreaktionen wurde Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) verwendet.[26]

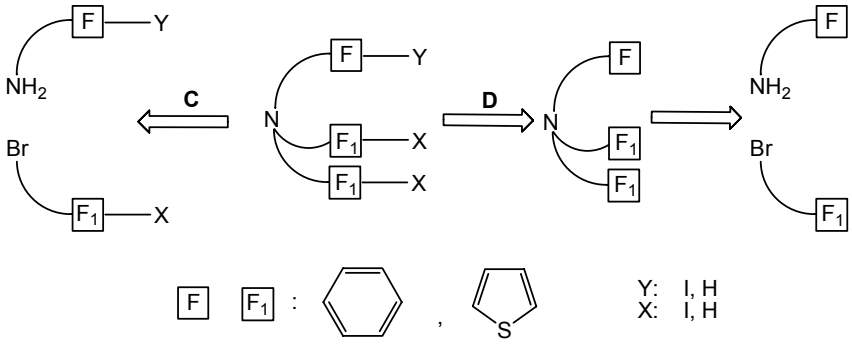
3.2.3 Hochverdünnungsprinzip

Beim Verdünnungsprinzip handelt es sich um ein von *P. Ruggli* bereits 1912 erkanntes und von *K. Ziegler* 1933 systematisch weiterentwickeltes Prinzip, demzufolge in α- und ω-Stellung geeignet substituierte Verbindungen dann intramolekular reagieren, wenn sie in stark verdünnten Systemen vorliegen, die Chance zur intermolekularen Reaktion also sehr klein ist. Die Verdünnung erreicht man zweckmäßigerweise nicht durch Volumenvergrößerung der Reaktionssysteme, sondern durch äußerst langsame Zuführung der zu cyclisierenden Komponente in speziell konstruierten Apparaturen. Im Rahmen der Arbeit wurde eine Dosierpumpe[27] verwendet. Die Edukte wurden dazu in den jeweils verwendeten Lösungsmitteln gelöst und in getrennte Spritzen aufgezogen, um dann mittels der Dosierpumpe dem jeweiligen Reaktionssystem zugeführt zu werden.[28]

3.2.4 Dreikomponentenkondensation

Die in Schema 3.2 nach Weg **B** abgeleiteten tertiären Amine mit ein, zwei oder drei Verknüpfungsstellen sollten über eine Dreikomponentenkondensation ausgehend von den entsprechenden endständigen Aminen und Bromiden, darstellbar sein. Es stellte sich

jedoch die Frage, in welchem Syntheseschritt die Halogeneinheit am günstigsten eingeführt werden kann.

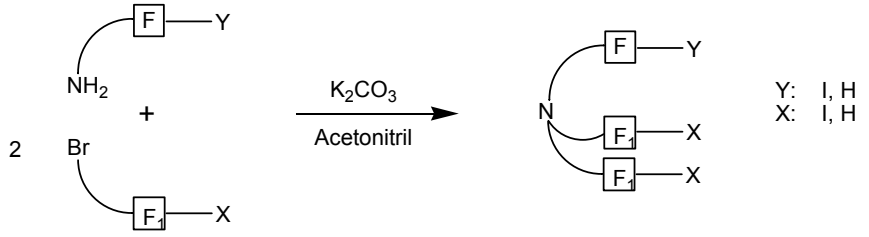


Schema 3.3 Retrosynthetische Betrachtung der tertiären Amine.

Prinzipiell sind für die Synthese der tertiären Amine mit Iodgruppen an den aromatischen Ringen zwei Wege denkbar. Bei Weg **C** wird die Halogeneinheit bereits vor der Dreikomponentenkondensation eingeführt, und man gelangt somit, ausgehend von den endständigen Bromiden und Aminen, direkt zum funktionalisierten tertiären Amin. Bei der Syntheseplanung nach Weg **D** wird zunächst durch eine Dreikomponentencyclisierung das unfunktionalisierte tertiäre Amin hergestellt. Die Einführung der Iodgruppe erfolgt dann in einem weiteren Reaktionsschritt. Auf diesem Weg lässt sich die Verbindungsklasse der elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten in kleine Einheiten zerlegen, aus denen verschiedene π-Donor Verbindungen aufgebaut werden können. Dieses Vorgehen hat den Vorteil, dass bei einem vorliegenden Pool von Grundbausteinen eine große Anzahl an elongierten π-Donor-Cavitäten auf relativ einfache Weise zugänglich ist. Außerdem stehen durch geringfügige Variation dieser Grundbausteine immer beide Synthesewege **A** und **B** in Schema 3.2 offen. Dieses Vorgehen entspricht sozusagen dem Baukastenprinzip.

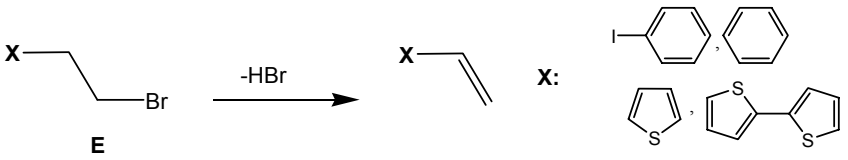
Für die Synthese der funktionalisierten tertiären Amine wurden die endständig funktionalisierten Amine und Bromide analog zur Dreikomponentencyclisierung (Schema 3.1) in siedendem Acetonitril in Gegenwart von Kaliumcarbonat als Base zur Kondensation gebracht. Acetonitril eignet sich deshalb besonders gut, da sein Siedepunkt einerseits hoch genug liegt, um Kondensationsreaktionen aktivieren zu können, andererseits aber noch niedrig genug ist, um es nach der Reaktion relativ leicht aus dem Produktgemisch entfernen zu können.
Die Reaktionszeit betrug in den meisten Fällen 72 Stunden. Bei der Synthese von Verbindung **49** reichten 64 Stunden aus. Im Gegensatz zu früheren Arbeiten stellte sich heraus, dass sich die Verwendung von absolutem Acetonitril und die Reaktionsführung unter Argonatmosphäre positiv auf die Ausbeute der Kondensationsreaktion auswirken.[17]

Desweiteren ist es von entscheidender Bedeutung, dass die eingesetzten Amine **D** (Schema 3.6) frei von Verunreinigungen sind. Aus diesem Grund wurden die eingesetzten Amine **D** stets unmittelbar vor der Kondensationsreaktion aus den entsprechenden Isoindol-1,3-dionverbindugen **C** hergestellt und dann direkt in die Kondensationsreaktion eingesetzt.



Schema 3.4 Darstellung der tertiären Amine durch Dreikomponentenkondensation.

Wie bei den in der Literatur beschriebenen Dreikomponentencyclisierungen stellte sich auch hier die Verwendung eines Bromidüberschusses als ausbeutesteigernd heraus.[12] Dies liegt darin begründet, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen ein Teil des eingesetzten Bromids durch Eliminierungsreaktionen der Hauptreaktion entzogen wird.



Schema 3.5 Beobachtete Eliminierungsreaktionen der Bromide **E** bei der Dreikomponentenkondensation.

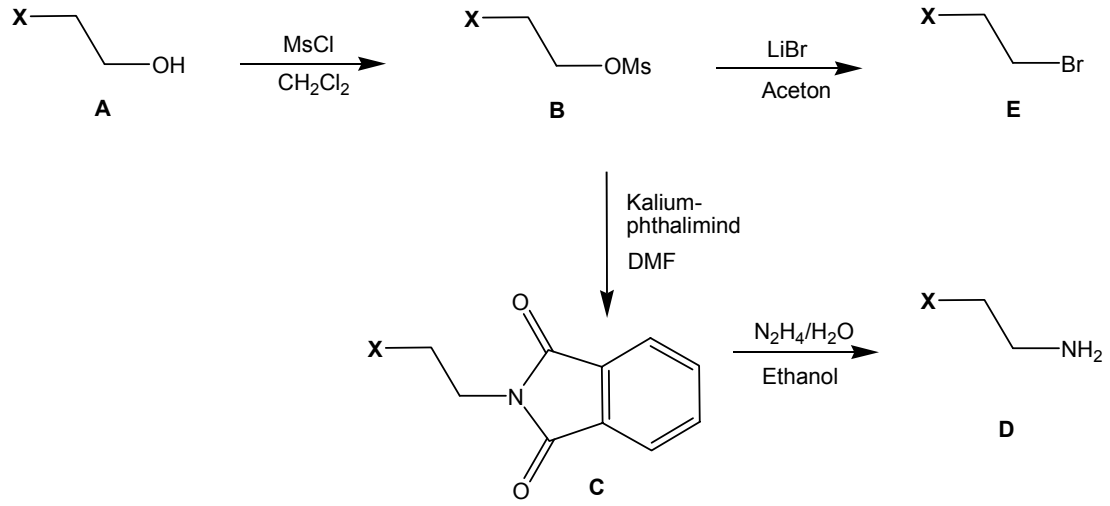
Ein Überschuss von 2.3 Äquivalenten der eingesetzten Bromide **E** gegenüber den eingesetzten Aminen **D** konnte als ideales Verhältnis ermittelt werden.

3.3 Synthese der Vorstufen

Um eine grosse Anzahl an elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten herstellen zu können, musste zunächst ein Pool von Edukten synthetisiert werden, die dann durch Kombination zu den tertiären Aminen (Abbildung 3.2) umgesetzt wurden. Die Synthese der benötigten endständigen Amine **D** und Bromide **E** ist in Schema 3.6 beschrieben. Tabelle 3.1 gibt einen Überblick über die Ausbeuten und Habiti der synthetisierten Vorstufen **A**-**E**.

Ausgehend von den Alkoholen **A** konnten die Mesylate **B** durch Umsetzung mit Mesylchlorid in absolutem Dichlormethan dargestellt werden.[29] Aus den Mesylaten **B** konnte man über die *Finkelstein*-Reaktion[30] mit Lithiumbromid in Aceton die entsprechenden Bromide **E** darstellen. Ebenfalls aus den Mesylaten **B** waren durch

Umsetzung mit Kaliumphthalimid in Dimethylformamid die Isoindol-1,3-dionverbindugen **C** zugänglich.[31] Ausgehend von den Verbindungen **C** konnten durch basische Hydrazinolyse in Ethanol die Amine **D** hergestellt werden. Die Amine **D** sind bei -25°C einige Tage lagerbar.



Schema 3.6 Darstellung der Vorstufen **A**-**E**.

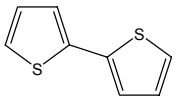
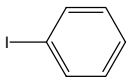
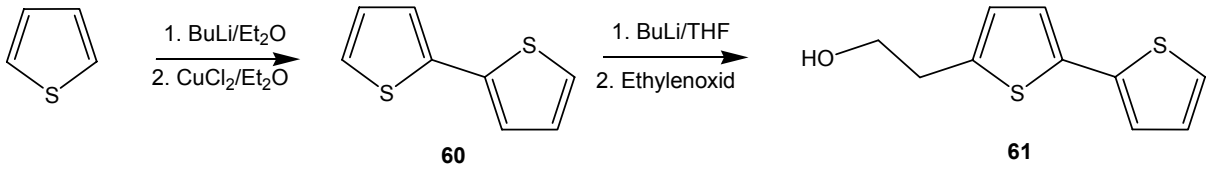
X	A	B	C	D	E
	1 farbloses Öl	**2** 83% farbloses Öl[32]	**3** 92% weißer Feststoff[33,34]	**4** 98% blassgelbes Öl[35]	**5** 97% blassgelbes Öl[36]
	13 braunes Öl	**14** 95% blassgelbes Öl[37]	**15** 80% weißer Feststoff[38]	**16** 98% blassgelbes Öl[39]	**17** 92% blassgelbes Öl[40]
	**61** 46% blassgrüner Feststoff[41]	**62** 98% blassgrüner Feststoff[41]	**63** 89% weißer Feststoff	**64** 95% balssgelbes Öl	**65** 90% blassgrünes Öl
	**8** 79% weißer Feststoff[47,48]	**9** 92% hellbrauner Feststoff	**10** 91% weißer Feststoff	**11** 83% gelbes Öl[42]	**12** 90% farbloses Öl[43]

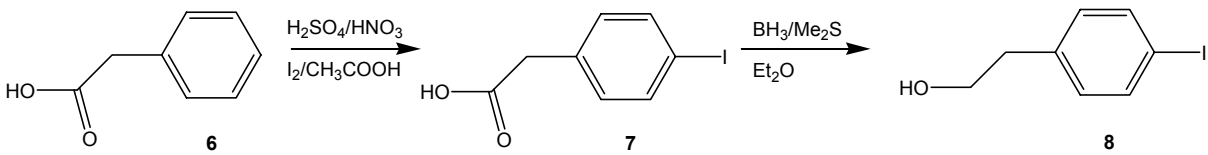
Tabelle 3.1 Ausbeuten und Habiti der Vorstufen **A**-**E**.

2-Phenylethanol (**1**) und 2-(Thiophen-2-yl)ethanol (**13**) wurden käuflich erworben.[44] Das 2-(5-(Thiophen-2-yl)thiophen-2yl)ethanol (**61**) wurde aus Thiophen hergestellt. Ausgehend von Thiophen war durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließender kupferkatalysierter *Ullmann*-Kupplung das Bithiophen (**60**) in Ausbeuten von 31% als weißer Feststoff zugänglich.[45] Die weitere Funktionalisierung erfolgte durch Deprotonieren mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Ethylenoxid[46] bei tiefen Temperaturen. Ausgehend von Bithiophen konnte die Verbindung **61** in Ausbeuten von 46% isoliert werden.



Schema 3.7 Synthese von Bithiophen (**60**) und Bithiophenethanol (**61**).

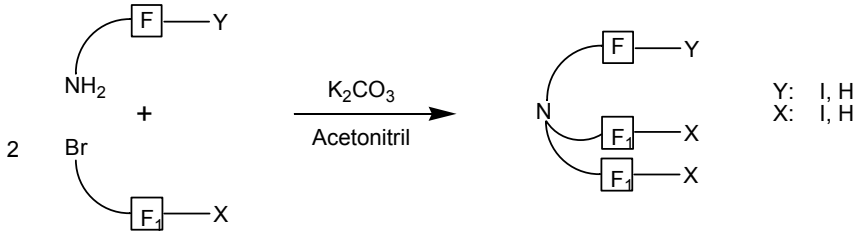
Das Iodphenylethanol (**8**) wurde ausgehend von Phenylessigsäure **6** dargestellt.[47] Hierzu wurde zunächst die Phenylessigsäure in Eisessig gelöst und mit einem Äquivalent konzentrierter Schwefelsäure und einem Äquivalent Iod versetzt. In der Folge wurde in einer Portion ein Äquivalent Natriumnitrit zugegeben und für eine Stunde zum Rückfluss erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgte wässrig. Zur weiteren Reinigung wurde mehrmals aus Hexan umkristallisiert. Über diese Synthese war die gewünschte Iodphenylessigsäure in Ausbeuten von knapp 40% zugänglich. Da es sich schwierig gestaltete, die Reaktion nach Zugabe des Natriumnitrits kontrolliert weiterzuführen, wurde nach einer alternativen Darstellungsmethode gesucht. Die von *Bunz* beschriebene Darstellungsmethode verwendet eine Mischung von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure als Oxidationsmittel, das dann zu Phenylessigsäure in Eisessig zugetropft wird.[48] Diese Reaktion ist wesentlich besser kontrollierbar, und die Ausbeuten liegen bei 44%. Außerdem konnte das Produkt auf diesem Weg in höherer Reinheit erhalten werden. Die Darstellung des Iodphenylethanols **8** gelang durch anschließende Reduktion mit Boran-Dimethylsulfid-Komplex in Diethylether.[49] (Schema 3.8)



Schema 3.8 Synthese von Iodphenylethanol (**8**) aus Phenylessigsäure (**6**).

Durch die Verwendung von gängigen Reduktionsmitteln wie $LiAlH_4$ oder $NaBH_4$ konnte das gewünschte Produkt gar nicht oder nur stark verunreinigt sowie in schlechter Ausbeute erhalten werden. Zur Aufarbeitung gab man das Reaktionsgemisch in Methanol. Nach Entfernung des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung konnte das 2-(4-Iodphenyl)ethanol (**8**) als weißer Feststoff mit einer Ausbeute von 79 % isoliert werden.

3.4 Synthese der funktionalisierten tertiären Amine



Schema 3.9 Darstellung der tertiären Amine durch Dreikomponentenkondensation.

Durch Kombination der in Kapitel 3.3 synthetisierten endständigen Amine **D** und Bromide **E** war durch Dreikomponentenkondensation (Kapitel 3.2.4) die Synthese der in Abbildung 3.2 gezeigten tertiären Amine möglich. Ausbeuten und Habiti sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

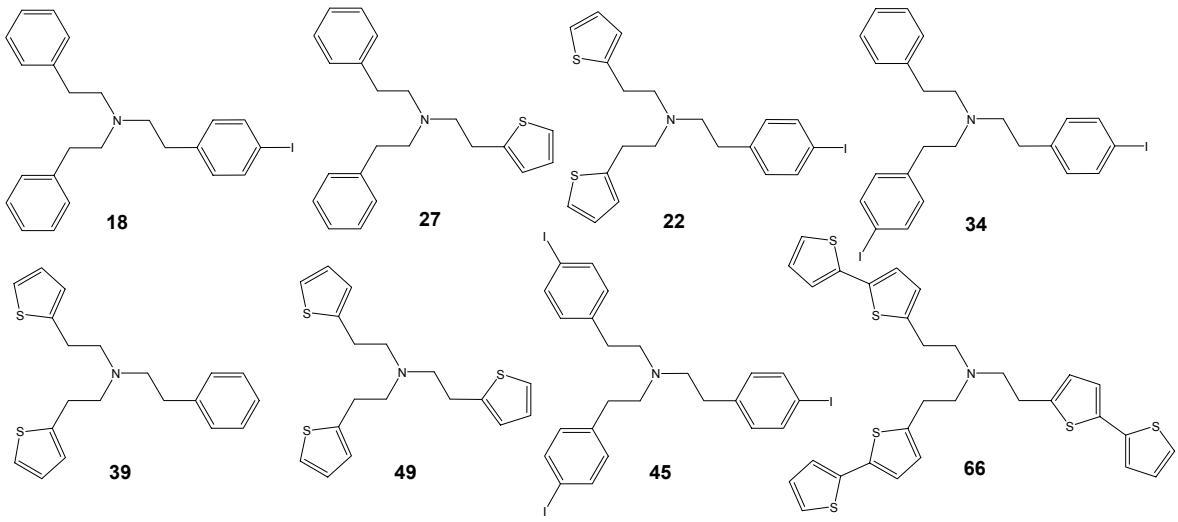


Abbildung 3.2 Über Dreikomponentenkondensation dargestellte tertiäre Amine.

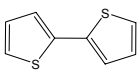
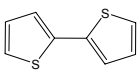
Amin **D**	Bromid **E**	Y	X	F	F_1	Produkt	Ausbeute	Habitus
11	**5**	I	H			**18**	64%	blassgelbes Öl
16	**5**	H	H			**27**	89%	blassgelbes Öl
11	**17**	I	H			**22**	89%	farbloses Öl
4	**12**	H	I			**34**	63%	blassgelber Feststoff
11	**17**	H	H			**39**	62%	farbloses Öl
16	**17**	H	H			**49**	80%	farbloses Öl
11	**12**	I	I			**45**	47%	weißer Feststoff
64	**65**	H	H			**66**	40%	weißer Feststoff

Tabelle 3.2 Ausbeuten und Habiti der tertiären Amine.

Bei der Synthese von Verbindung **27** konnten bei der Aufarbeitung Kristalle isoliert werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 2.1). Das Ergebnis der Anaylse ist überraschend, da das im Festkörper cokristallisierte 2-Phenylethanamin nicht zu den Edukten der Dreikomponentenkondensation gehört. Es scheint, dass der bei der Synthese von Verbindung **27** als Nebenprodukt anfallende Feststoff das Ergebnis einer Nebenreatktion der Dreikomponentenkondensation ist. Ein mechanistischer Erklärungsansatz ist in Schema 3.10 aufgezeigt. Das bei der Dreikomponentenkondensation entstehende kationische Intermediat könnte durch ein Bromidanion abgefangen werden, bevor die Deprotonierung durch Kaliumcarbonat stattfindet. Auf diesem Weg könnten bei der Reaktion von Amin **17** mit Bromid **5** Spuren von Amin **4** entstehen, welches dann mit der Zielverbindung **27** den in Abbildung 3.3 gezeigten Cokristall bildet.

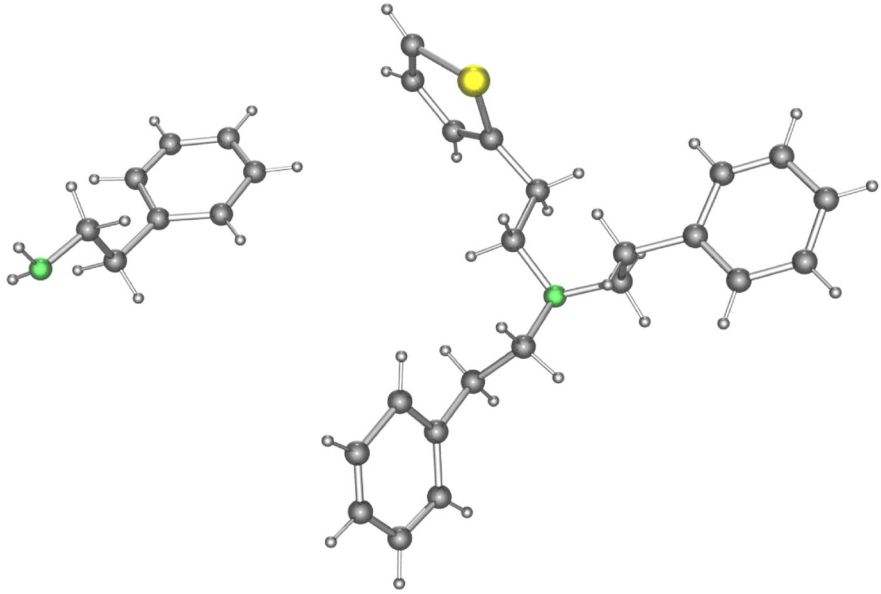
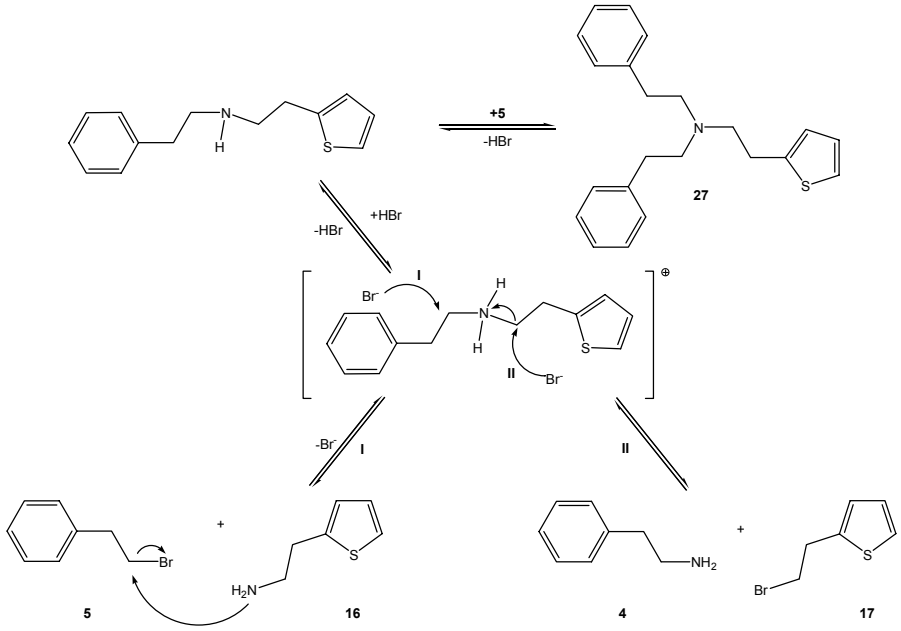
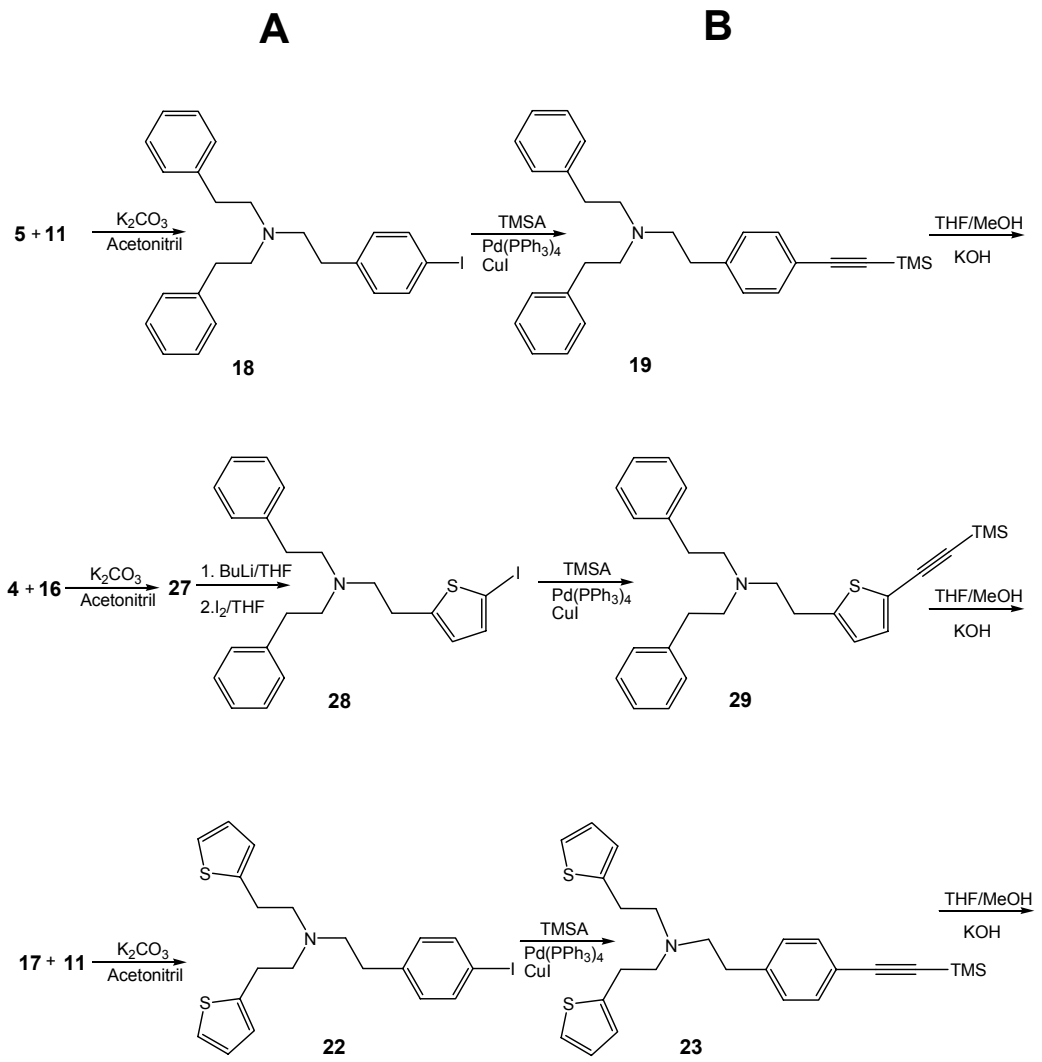


Abbildung 3.3 Struktur des Cokristalls von Verbindung **27** mit 2-Phenylethanamin im Kristall.



Schema 3.10 Mechanistischer Vorschlag für das Entstehen von Amin **4** bei der Darstellung von Verbindung **27**.

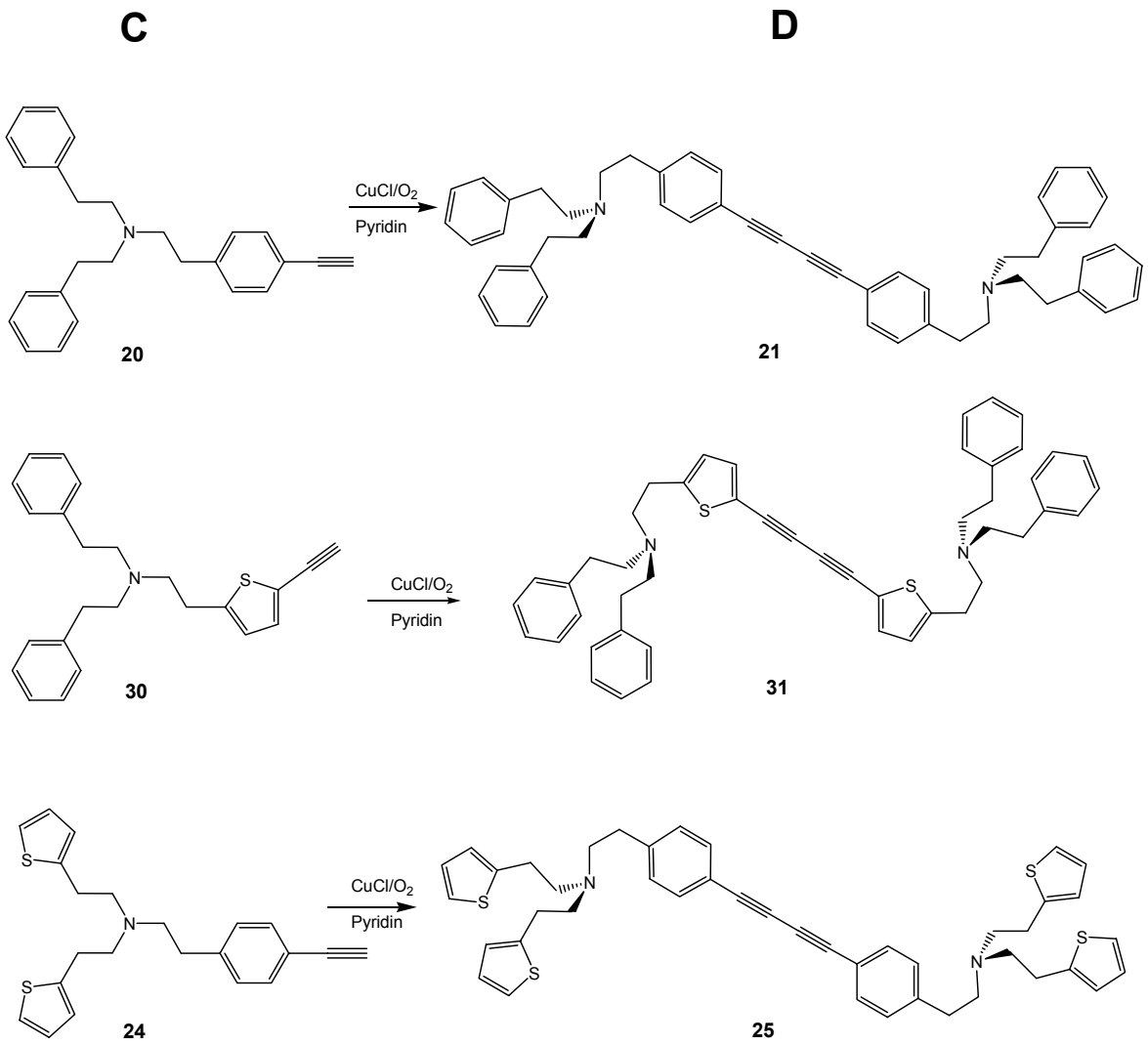
3.5 Synthese der einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten



Schema 3.11 Synthese der einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten **21**, **25** und

Für die Synthese der einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten wurden, ausgehend von den Monoiodverbindungen **A**, über eine palladiumkatalysierte *Sonogashira*-Reaktion mit Trimetylsilylacetylen die geschützten Alkine **B** hergestellt. Durch nachfolgende Entfernung der Schutzgruppen waren die freien Alkine **C** zugänglich. Diese konnten durch kupferkatalysierte *Glaser*-Kupplung zu den Zielverbindungen **D** umgesetzt werden. Im Fall von Verbindung **18** und **22** erhielt man als Produkt der Dreikomponentencyclisierung (Schema 3.9) direkt die Monoiodverbindungen **A** (Schema 3.11). Die Monoiodverbindung **28** wurde aus der durch die Dreikomponentencyclisierung erhaltenen Verbindung **27** durch Iodierung mit *n*-Butyllithium und Iod dargestellt.

Ausbeuten und Habiti sind in Tabelle 3.3 auf der gegenüberliegenden Seite zusammengefasst.



31 über die Synthesesequenzen *Sonogashira*-Reaktion und *Glaser*-Kupplung.

	A	**B**	**C**	**D**
Verbindung Ausbeute Habitus	**18** 64% blassgelbes Öl	**19** 95% farbloses Öl	**20** 91% weißer Feststoff	**21** 97% farbloses Öl
Verbindung Ausbeute Habitus	**28** 60% weißer Feststoff	**29** 89% blassgelbes Öl	**30** 96% braunes Öl	**31** 57% gelber Feststoff
Verbindung Ausbeute Habitus	**22** 89% farbloses Öl	**23** 98% blassgelbes Öl	**24** 67% braunes Öl	**25** 95% gelber Feststoff

Tabelle 3.3 Übersicht über Habiti und Ausbeuten von den in Syntheseschema 3.11 behandelten Verbindungen.

Von Verbindung **20** konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Alle vermessenen Bindungslängen und Bindungswinkel liegen innerhalb der normalen Grenzen (Abbildung 3.4).

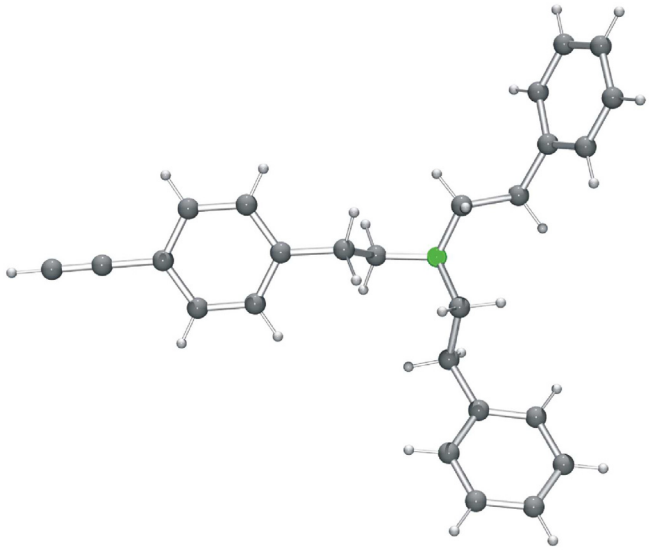


Abbildung 3.4 Struktur von Verbindung **20** im Festkörper.

Durch Kristallisation aus Dichlormethan konnten von Verbindung **28** zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Im Festkörper liegt Verbindung **28** in der Elementarzelle in zwei unterschiedlichen Konformationen vor (Abbildung 3.5).

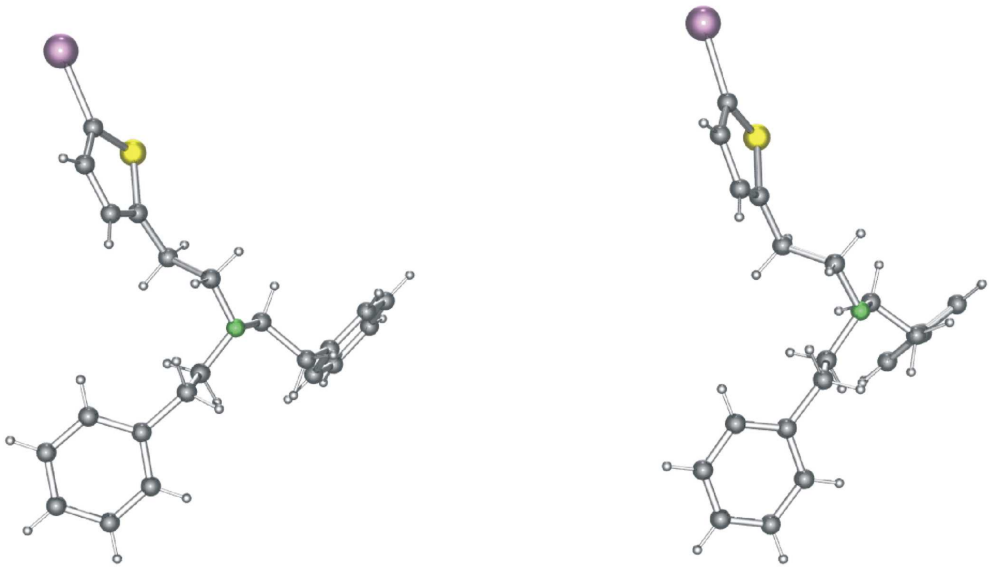


Abbildung 3.5 Struktur von Verbindung **28**. In der Elementarzelle liegen zwei unterschiedliche Konformationen vor.

In Abbildung 3.6 ist die Festkörperstruktur von Verbindung **25** gezeigt. Die Kristalle wurden durch Kristallisation aus Dichlormethan und Petrolether in der Kälte erhalten. Im

Festkörper weist Verbindung **25** ein Inversionszentrum in der Mitte der Butadiineinheit auf. Die beiden π-Donor Bereiche um die Stickstoffatome ordnen sich auf unterschiedlichen Seiten der Diphenylbutadiineiheit an.

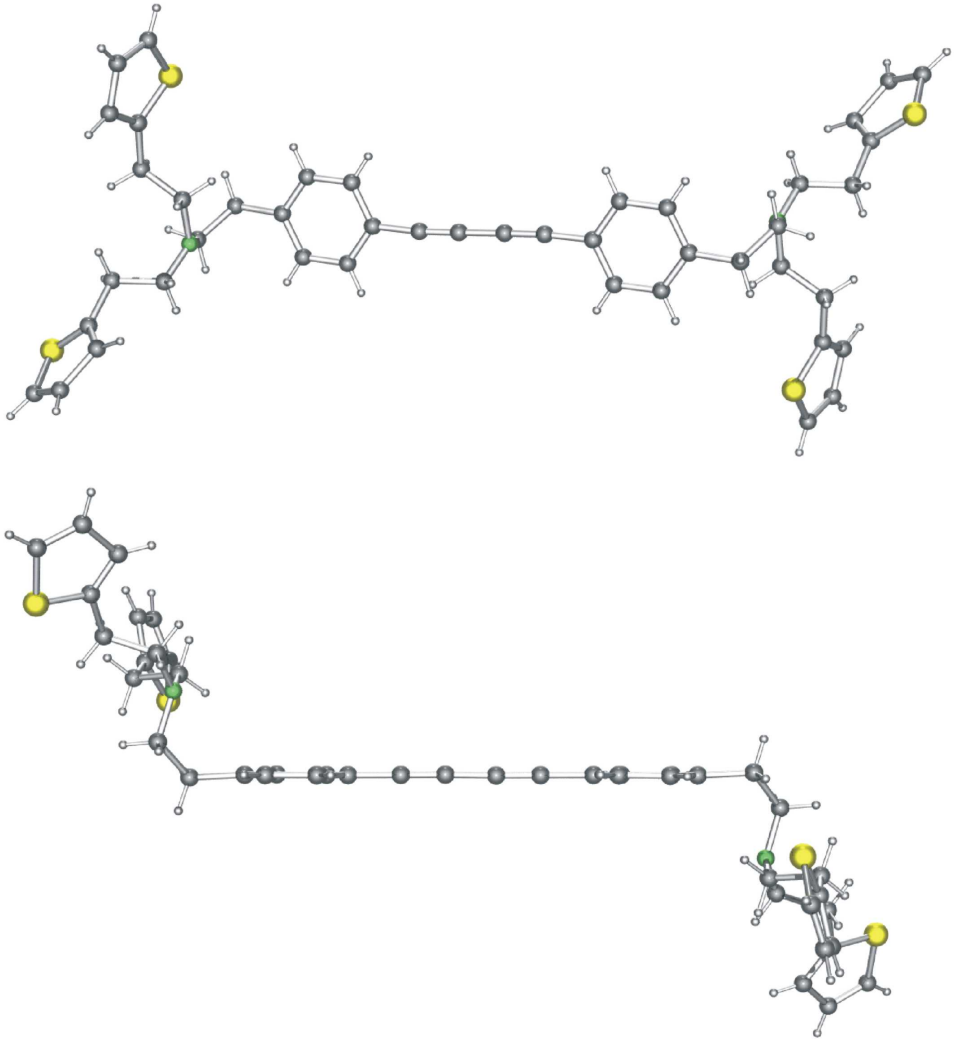
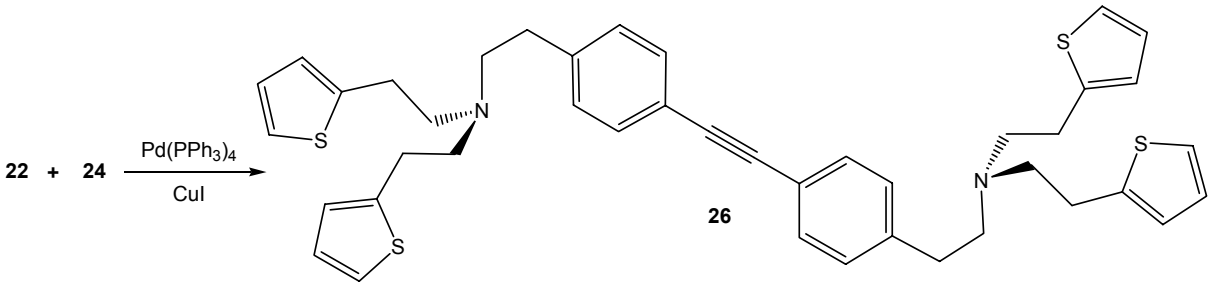


Abbildung 3.6 Struktur von Verbindung **25** im Festkörper (zwei Ansichten).

3.5.1 Synthese von Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))amino-ethyl)phenyl)ethin (26)

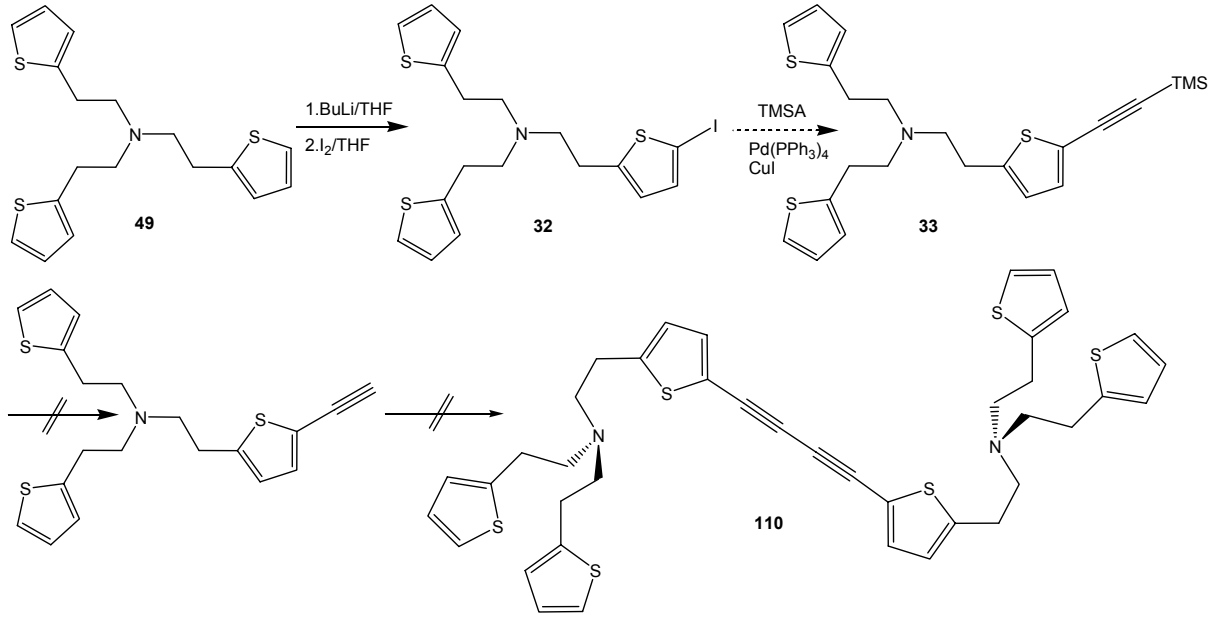
Durch die Umsetzung von Monoiodid **22** mit dem entschützten Alkin **24** unter *Sonogashira*-Bedingungen war Verbindung **26** mit Ausbeuten von 61% als blassgelbes Öl zugänglich (Schema 3.12). Verbindung **26** stellt eine um nur eine Doppelbindung elongierte einfachverbrückte-π-Donor Cavität dar.



Schema 3.12 Synthese von Verbindung **26** über *Sonogashira*-Reaktion.

3.5.2 Syntheseversuch des 1,4-Bis(5-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)thiophen-2-yl)buta1,3-diins (110)

Für die Synthese einer einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavität, die ausschließlich Thiophenringe als π-Donore enthält, war die Synthese des Iodids **32** ausgehend von Verbindung **49** notwendig.

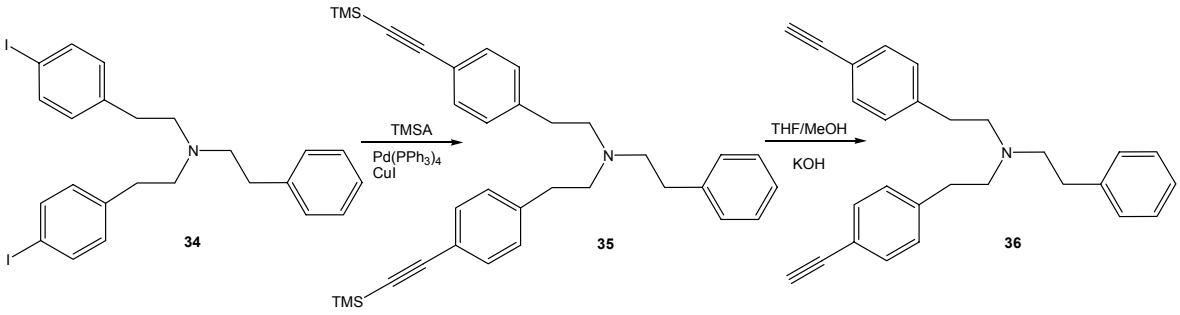


Schema 3.13 Syntheseversuch von Verbindung **110**.

Zur selektiven Einführung einer Iodgruppe wurden verschiedene Molverhältnisse von Edukt **49** und eingesetztem *n*-Butyllithium getestet. Das beste Ergebnis wurde mit einem Base-Edukt-Verhältnis von 1.25 Moläquivalenten erzielt. Die Entstehung von zweifach- und dreifachiodierten Produkten konnte allerdings nicht unterbunden werden. Aus diesem Grund war Verbindung **32** nur in unbefriedigenden Ausbeuten zugänglich, so dass **32** nicht in den für die weiteren Umsetzungen benötigten Mengen dargestellt werden konnte.

3.6 Synthese der zweifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten

3.6.1 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-phenylethyl)-1,12-diaza-4,9,15,20(1,4)-tetrabenzenacyclodoicosaphan-5,7,16,18-tetrain (37)



Schema 3.14 Synthese des für die Darstellung der zweifachverbrückten Diaza-π-Donor Cavität **37** benötigte Dialkins **36**.

Für die Synthese der zweifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten mit Benzolringen als π-Donoren wurde als Ausgangsverbindung das Diiodid **34** benötigt, dessen Synthese in Kapitel 3.4 beschrieben wurde. Durch Kristallisation aus Dichlormethan konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 3.7). Interessanterweise stehen die Iodatome auf einer Seite des Moleküls und liegen nicht in der erwarteten Anordnung vor, in der die Iodatome den größtmöglichen Abstand zueinander haben. Dadurch spannen die Benzolringe einen Hohlraum auf. Das *lone pair* des Stickstoffatoms nimmt die *in*-Konformation ein.

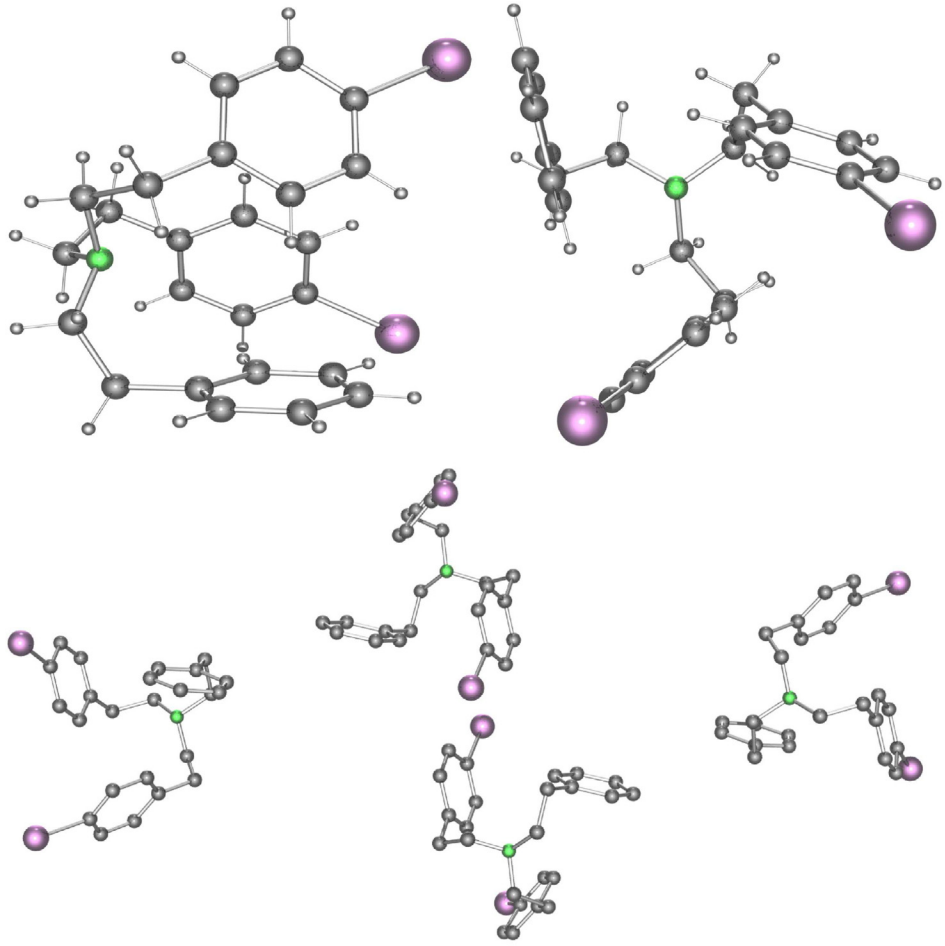
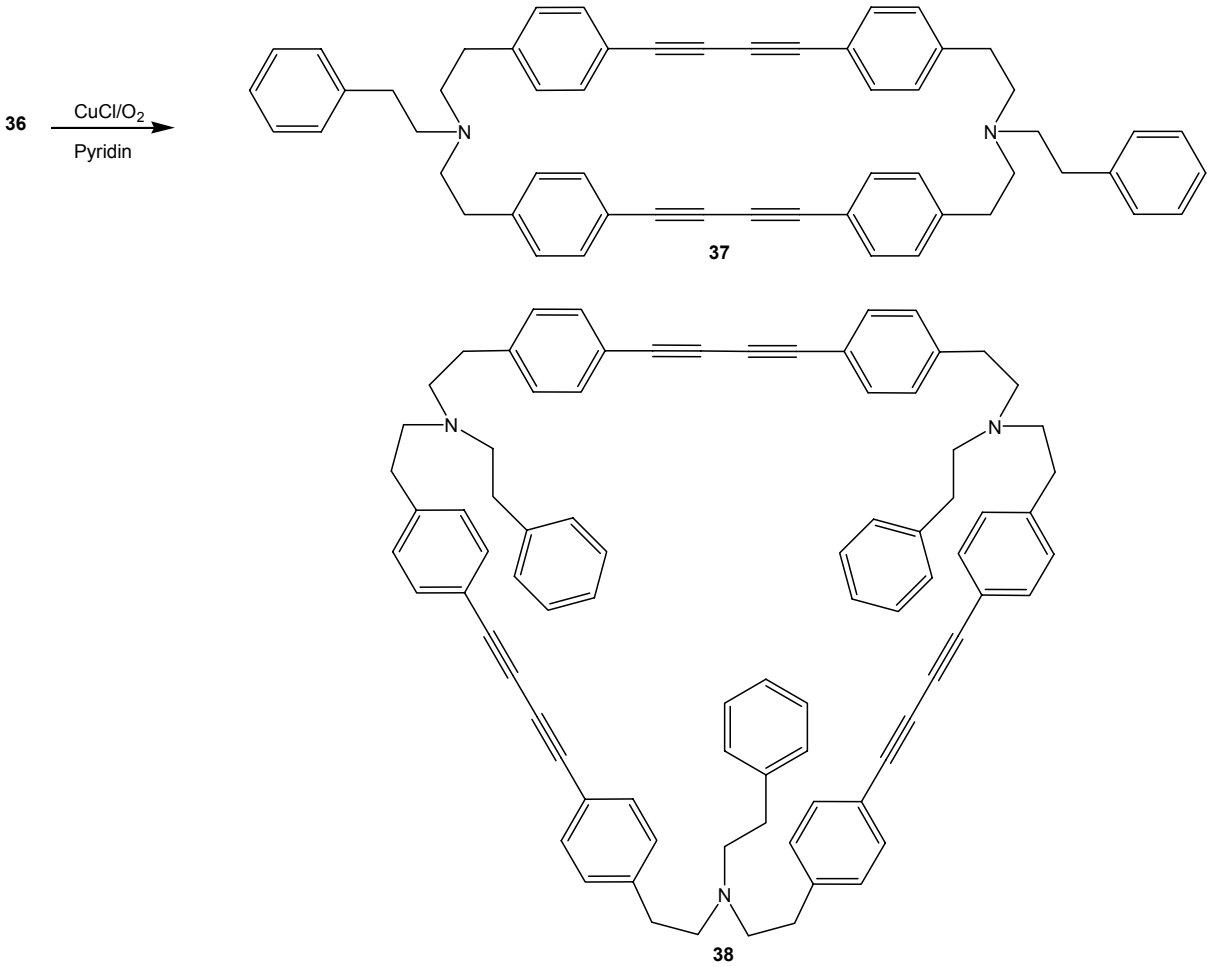


Abbildung 3.7 Struktur von Diiodid **34**. Oben links: Seitenansicht, oben rechts: Blick in den Hohlraum. Unten: Kristallpackung.

Um Verbindung **34** in eine *Glaser*-Kupplung einsetzen zu können, wurde das Diiodid **34** durch eine *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen in Diethylamin zum trimethylsilylgeschützten Dialkin **35** umgesetzt. Verbindung **35** konnte in Ausbeuten von 97% als farbloses Öl erhalten werden. Ausgehend von Verbindung **35** war das freie Dialkin **36** durch Entschützung mit Kaliumhydroxid in Ausbeuten von 94% zugänglich.
Die Kupplungsreaktion wurde unter Hochverdünnung in Pyridin mit Kupfer(I)chlorid und Luftsauerstoff durchgeführt (Kapitel 3.2.3). Das Alkin **36** wurde in eine Spritze aufgezogen und langsam zu der Katalysatorlösung zugetropft.



Schema 3.15 Cyclisierung des Dialkins **36** zu Dimer **37** und Trimer **38**.

In der Reaktionslösung konnte massenspektrometrisch (low und high resolution) das Dimerisierungsprodukt **37** und das Trimerisierungsprodukt **38** nachgewiesen werden (Abbildung 3.8). Die Aufarbeitung des Ansatzes stellte sich als problematisch heraus. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen grünen Rückstand, der sich vermutlich aus unlöslichen Polymeren und den Produkten **37** und **38** zusammensetzte. Zur Aufarbeitung wurde der Rückstand im Ultraschallbad mit Toluol gekocht und anschließend mittels einer Säulenflashfiltration gereinigt. Auf diesem Weg konnte Verbindung **37** isoliert in Ausbeuten von 8% als wachsartiger Feststoff isoliert werden.

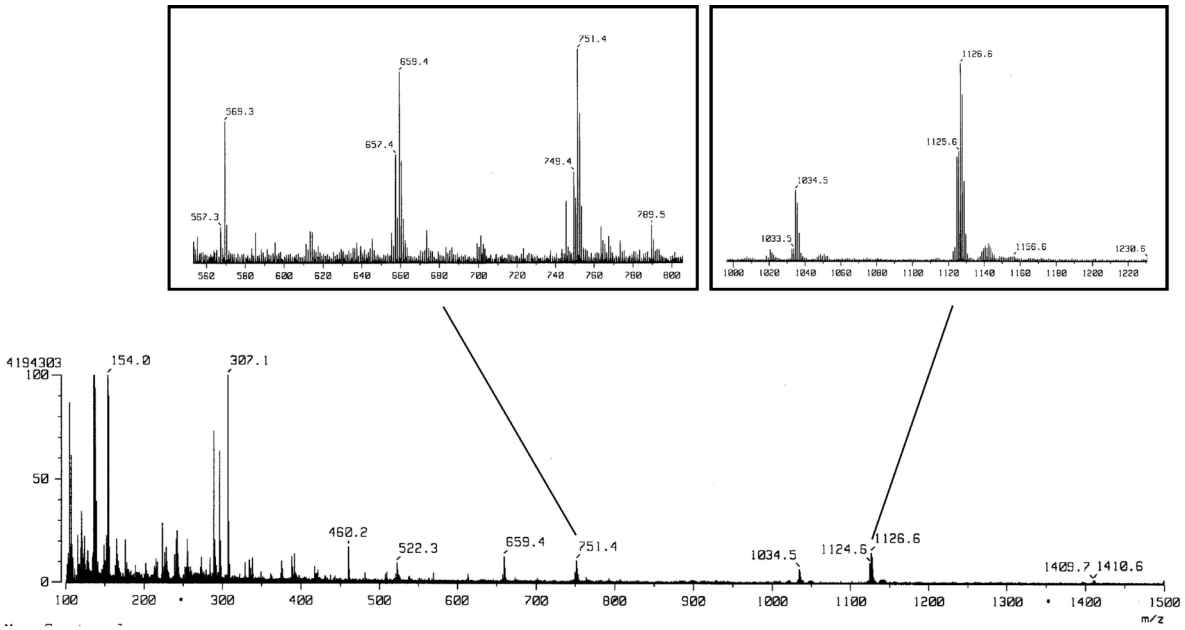


Abbildung 3.8 Massenspektrum der Verbindungen **37** (m/z: 751)und **38** (m/z: 1126).

Verbindung **38** war nach der Säulenfiltration massenspektrometrisch nicht mehr nachweisbar. Eine weitere Aufreinigung von **37** stellte sich als schwierig heraus, da sich der Cyclus auf allen gängigen Säulenmaterialien zersetzte, so dass die Steigerung der Reinheit immer mit einer beträchtlichen Verminderung der Ausbeute verbunden war. Es war möglich, ein NMR-Spekturm von Verbindung **37** zu erhalten. Hierbei zeigen sich im ^{1}H-NMR-Spektrum die Methylenprotonen als breites Multiplett bei 2.75 ppm. Die aromatischen Protonen treten zwischen 7.07 und 7.43 ppm in Resonanz. Anhand der gemessenen Integrale und Inkrementrechnungen ist die in Abbildung 3.9 angegebene Signalzuordnung wahrscheinlich. Das ^{13}C-Spektrum zeigt zwei Signale bei δ= 34.0 und 34.1 ppm, die den beiden Methylengruppen, die den Benzolringen benachbart sind, zugeordnet werden können. Bei δ= 55.7 und 56.0 ppm treten die dem Stickstoffatom benachbarten Methylengruppen in Resonanz. Die Signale bei δ= 73.7 und 81.8 ppm sind den Alkinkohlenstoffen zuzuschreiben, während die acht Signale zwischen 119.3 und 143.0 den Kohlenstoffatomen der Phenylringe zugeordnet werden können.

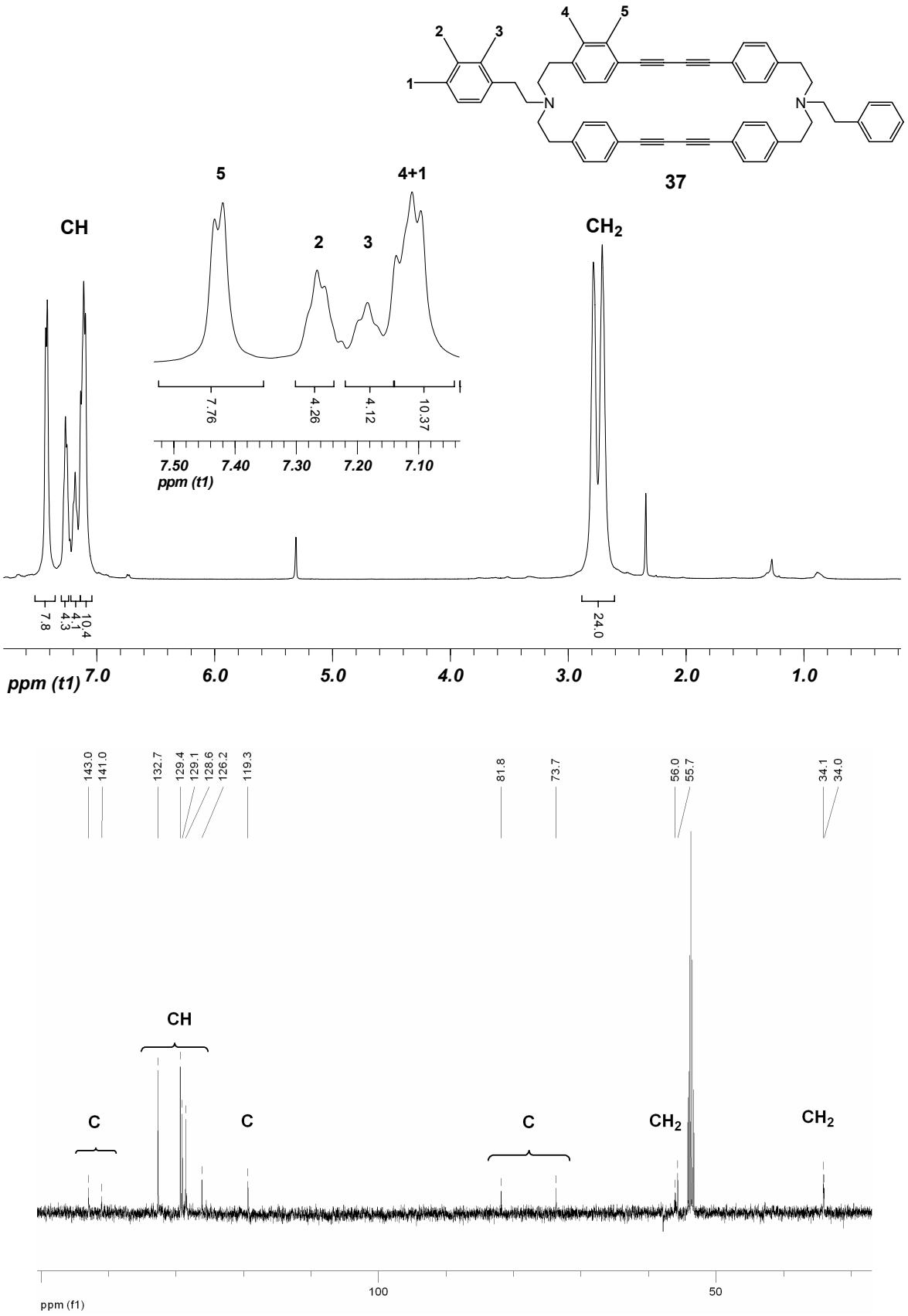
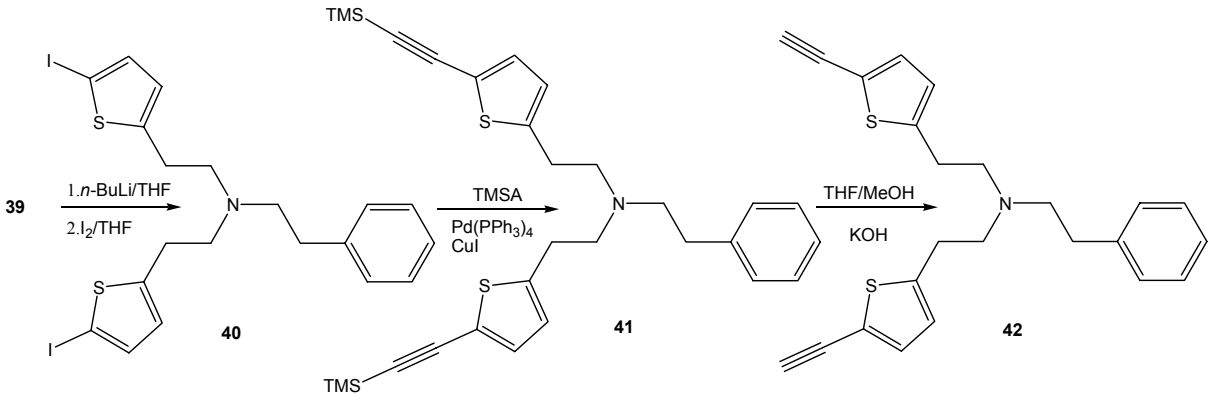


Abbildung 3.9 NMR Spektrum von Verbindung **37**, ^{1}H-NMR oben, ^{13}C-NMR unten.

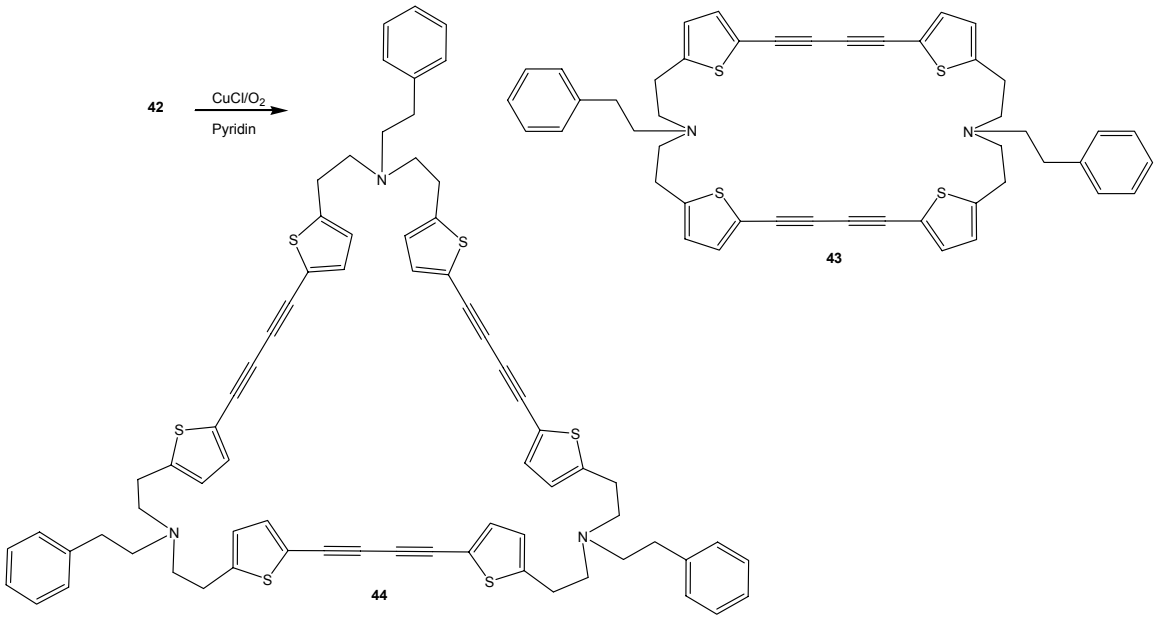
3.6.2 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-phenylethyl)-1,12-diaza-4,9,15,20(2,5)-tetrathiophenacyclodoicosaphan-5,7,16,18-tetrain (43)



Schema 3.16 Synthese des für die Darstellung der elongierten zweifachverbrückten Diaza-π-Donor Cavität **43** benötigten Dialkins **42**.

Ausgehend von Verbindung **39**, die durch Dreikomponentenkondensation zugänglich war (Kapitel 3.4), konnte die Diiodverbindung **40** durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium und Iod in Tetrahydrofuran in Ausbeuten von 87 % als gelbes Öl erhalten werden. Zur weiteren Funktionalisierung des Diiodids **40** wurde dieses durch palladiumkatalysierte *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilyacetylen zum geschützten Dialkin **41** umgesetzt. Verbindung **41** liegt als gelbes Öl vor und konnte in Ausbeuten von 99 % erhalten werden. Nach Entfernung der Trimethylsilyschutzgruppe wurde das freie Diin **42** als braunes Öl in Ausbeuten von 95 % isoliert. Verbindung **42** ist luft- und temperaturempfindlich. Eine längere Lagerung von Verbindung **42** war auch unter Argonatmosphäre bei -25 °C nicht möglich. Aus diesem Grund wurde das Diin immer unmittelbar vor dem Kupplungsexperiment dargestellt.

Zur Darstellung von **43** wurde die Reaktion wie bei der Synthese der analogen Benzolverbindung unter Hochverdünnung durchgeführt, um mögliche Nebenreaktionen zurückzudrängen. Das entschützte Dialkin **42** wurde in Pyridin gelöst und anschließend langsam zu einer Suspension von Kupfer(I)chlorid in Pyridin zugetropft (Kapitel 3.2.3).



Schema 3.17 Cyclisierung des Dialkins **42** zu Dimer **43** und Trimer **44**.

Aus der Reaktionslösung waren massenspektrometrisch (low resolution und high resolution) zwei Signale detektierbar, die sich dem Dimerisierungsprodukt **43** m/z 775.1 und dem Trimerisierungsprodukt **44** m/z 1162.1 zuordnen lassen. Ebenso wie bei der Darstellung von Verbindung **37** erhielt man auch hier nach der Entfernung des Lösungsmittels einen grünen Rückstand, der neben den Produkten **43** und **44** vermutlich eine Vielzahl unlöslicher Polymere enthielt. Ein Auskochen des Rückstands mit Toluol führte aufgrund der thermischen Labilität von **43** und **44** jedoch nicht zum gewünschten Erfolg. Aus diesem Grund wurde der Rückstand im Ultraschallbad mit großen Dichlormethanmengen gewaschen und einer Säulenflashfiltration unterzogen. Nach der Säulenfiltration konnte Verbindung **44** massenspektrometrisch nicht mehr detektiert werden. Verbindung **43** wurde als brauner Feststoff in Ausbeuten von 6% isoliert, der sich im Lauf der Zeit langsam schwarz färbte. Eine weitere Aufreinigung von **43** stellte sich als schwierig heraus, da sich der Cyclus auf allen gängigen Säulenmaterialien zersetzt. Die Verbesserung der Reinheit war immer mit einem beträchlichen Produktverlust verbunden.

3.6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch dipodale Kupplung unter Hochverdünnungsbedingungen sind die zweifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten zugänglich. Die Ausbeuten liegen mit 6 % für Verbindung **43** und 8 % für Verbindung **37** im Bereich der von *Sondheimer* bei der Synthese des Cyclotetradeca-3,5,10,12-tetrains (Abbildung 2.1 **I**b) erhaltenen Werte. Die Ausbeuten konnten trotz Variation der Reaktionsbedingungen nicht gesteigert werden. Problematisch bei der Isolierung von Verbindung **37** und Verbindung

43 waren die Löslichkeit und Stabilität der Produkte. Aufgrund des langen Synthesewegs der für die dipodale Kupplung benötigten Edukte **36** und **42** und der schlechten Ausbeuten der finalen Cyclisierungsreaktionen war die Darstellung von **37** und **43** nur im Mikromaßstab möglich.

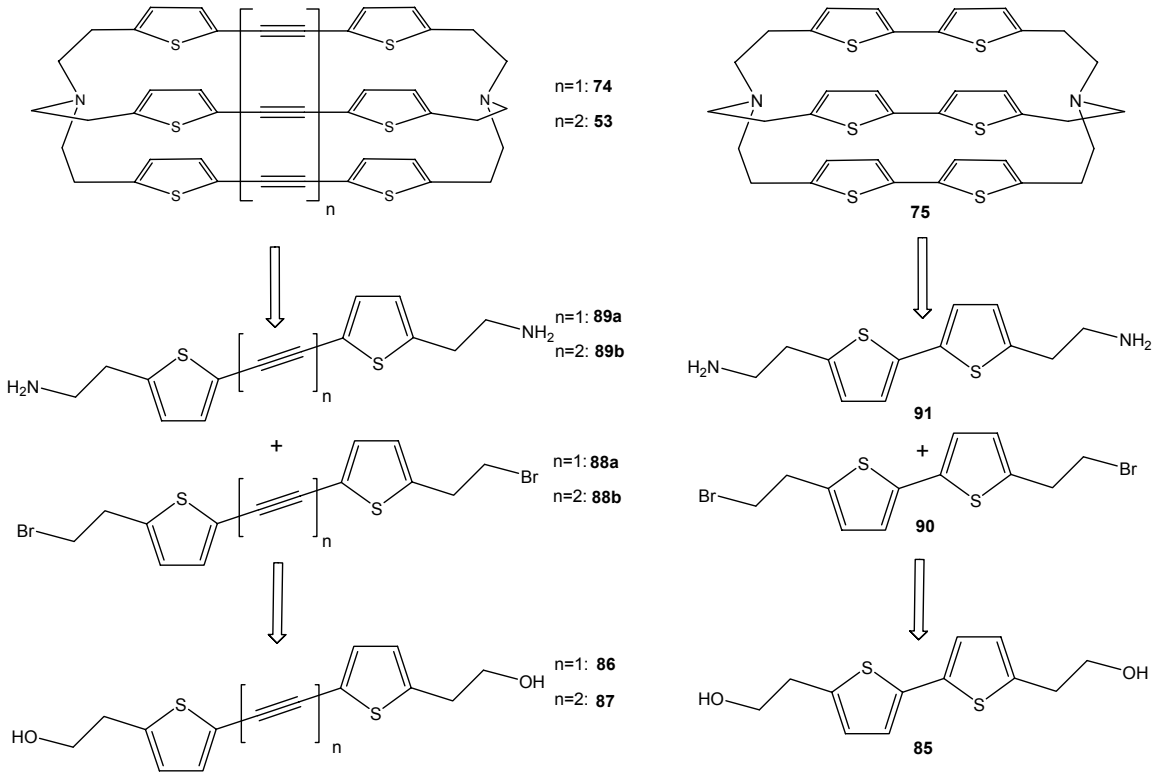
3.7 Synthese dreifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten

3.7.1 Syntheseversuche zur Dreikomponentencyclisierung

In Kapitel 3.1 wurde die Synthese von Diazabicyclen über die Dreikomponentencyclisierung besprochen. In Schema 3.1 wurde gezeigt, dass als Edukte für die Dreikomponentencyclisierung α,ω-funktionalisierte Diamine und Dibromide benötigt werden. Entsprechend der gängigen Synthesen für endständige Bromide und Amine sollten diese aus den entsprechenden α,ω-Diolen darstellbar sein.

3.7.1.1 Syntheseversuche der elongierten dreifachverbrückten Thiophen Cavitäten 53, 74, 75

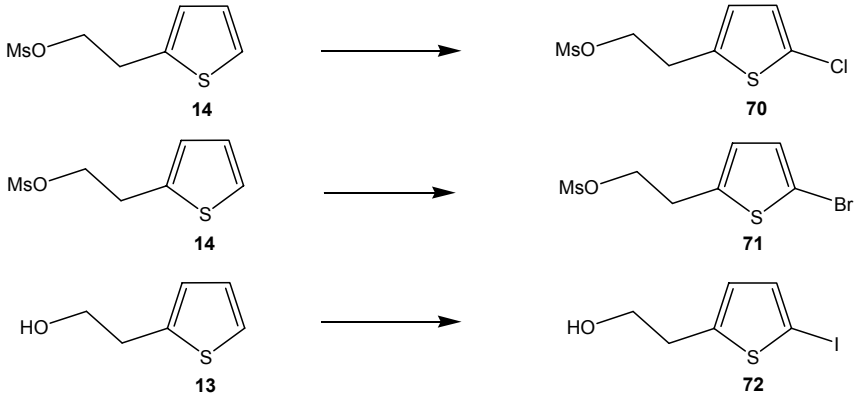
Für die Synthese der dreifachverbrückten, um eine Alkineinheit verlängerten Cavität **74** über Dreikomponentencyclisierung sind als Edukte das α,ω-Diamin **89a** und das α,ω-Dibromid **88a** notwendig. Diese sollten sich aus dem α,ω-Diol **86** darstellen lassen (Schema 3.18).



Schema 3.18 Retrosynthetische Zerlegung der Verbindungen **53**, **74** und **75** nach der Synthesestrategie der Dreikomponentencyclisierung.

Analog dazu sind für die Synthese der um zwei Alkineinheiten elongierten, dreifachverbrückten Cavität **53** als Edukte das α,ω-Diamin **89b** und das α,ω-Dibromid **88b** notwendig. Diese sollten aus dem α,ω-Diol **87** darstellbar sein. Für die Synthese des Bicyclus **75** benötigt man schließlich α,ω-Diamin **91** und α,ω-Dibromid **90**, welche wiederum aus dem α,ω-Diol **85** synthetisierbar sein sollten (Schema 3.18).

Für die Darstellung der α,ω-Diole **86** und **87** war die Synthese eines in 5-Position halogenierten Thiophenethanolderivats notwendig. Dazu wurden diverse Versuche unternommen, die in Tabelle 3.4 und Schema 3.19 abgebildet sind.



Schema 3.19 Halogenierungsversuche von Verbindung **13** und **14**. Die verwendeten Reagenzien sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Der Versuch, ausgehend von Mesylat **14** in 5-Position ein Chloratom einzuführen, gelang mit Sulfurylchlorid in Tetrachlormethan als Lösungsmittel.[50,51] Das gewünschte Produkt konnte auf diesem Weg in Ausbeuten von 14 % als blassgelbes Öl erhalten werden. Die Ausbeuten wurden durch Verdünnen des Sulfurylchlorids mit Tetrachlorkohlenstoff auf 18 % erhöht.

Der Versuch, die Chlorierung mit Sulfurylchlorid in Pyrollidin als Lösungsmittel durchzuführen, schlug ebenso wie der Chlorierungsversuch mit NCS in Hexan fehl.[52] Die Umsetzung von Mesylat **14** mit NBS führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg.[55]

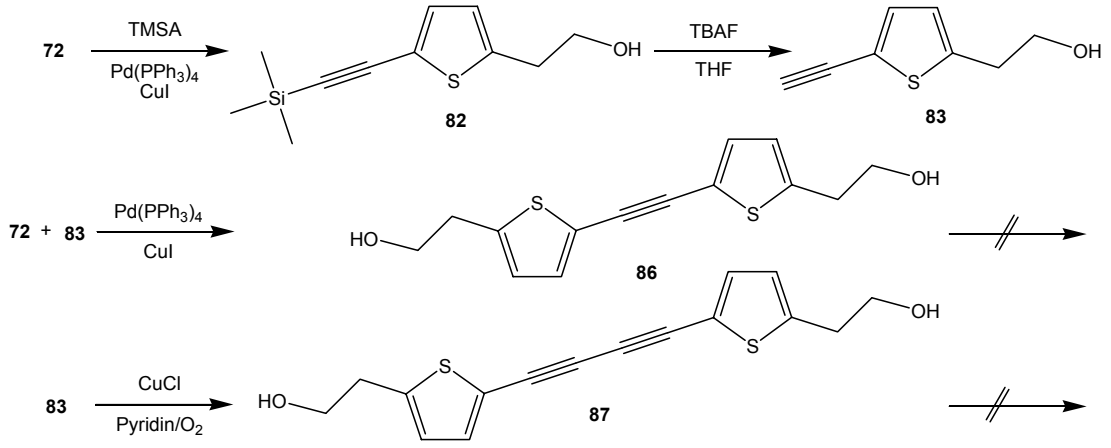
Die Einführung eines Iodatoms war, ausgehend von dem Alkohol **13**, durch Lithiierung mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit Iod in Tetrahydrofuran bei Temperaturen von -70 °C möglich. Dadurch konnte das Iodid als hellbraunes Öl in Ausbeuten von 51 % erhalten werden.[64] Das entstehende Iodid **72** färbt sich unter Einwirkung von Licht und Luftsauerstoff schnell schwarz.

Edukt	Reagenz	Produkt	Ausbeute
14	SO_2Cl_2/CCl_4	**70**	18 %
14	SO_2Cl_2/Pyrrolidin	**70**	-
14	NCS/Hexan/$HClO_4$	**70**	-
14	NBS/Hexan/$HClO_4$	**71**	-
13	1.BuLi 2.I_2/THF	**72**	51 %

Tabelle 3.4 Halogenierungsversuche von Verbindung **13** und **14**.

Durch palladiumkatalisierte Kupplung von Iodid **72** mit Trimethylsilylacetylen konnte das geschützte Alkin **82** als blassgelbes Öl in Ausbeuten von 92 % erhalten werden. Durch Entschützung von Verbindung **82** mit TBAF in Tetrahydrofuran wurde das freie Alkin **83** in quantitativen Ausbeuten als braunes Öl isoliert.

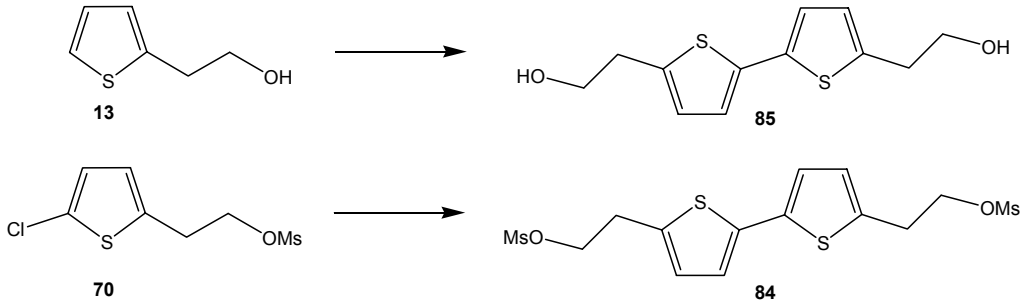
Durch *Sonogashira*-Reaktion von Iodid **72** mit Alkin **83** konnte das α,ω-Diol **86** in Ausbeute von 63 % als dunkelbraunes, hochviskoses Öl hergestellt werden. Mit einer kupferkatalysierten Homokupplung von Alkin **83** war das α,ω-Diol **87** in Ausbeuten von 70 % als brauner wachsartiger Feststoff zugänglich. Die für die Darstellung der Diamine bzw. Dibromide notwendige Umsetzung von **86** und **87** zu den entsprechenden Bismesylaten konnte jedoch nicht bewerkstelligt werden, da weder das Diol **86** noch das Diol **87** in den für die Mesylierung benötigten Lösungsmitteln ausreichend löslich war (Schema 3.20). Auch durch Erhöhung der Lösungsmittelmengen konnte diesem Problem nicht beigekommen werden.



Schema 3.20 Synthese der α,ω-Diole **86** und **87**.

Zur Darstellung des für die Synthese des Bicyclus **75** benötigten α,ω-Diols **85** wurde der Versuch unternommen, ausgehend von Thiophenethanol **13** durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließender kupferkatalysierter *Ullmann*-Kupplung[45] zum Diol **85** zu

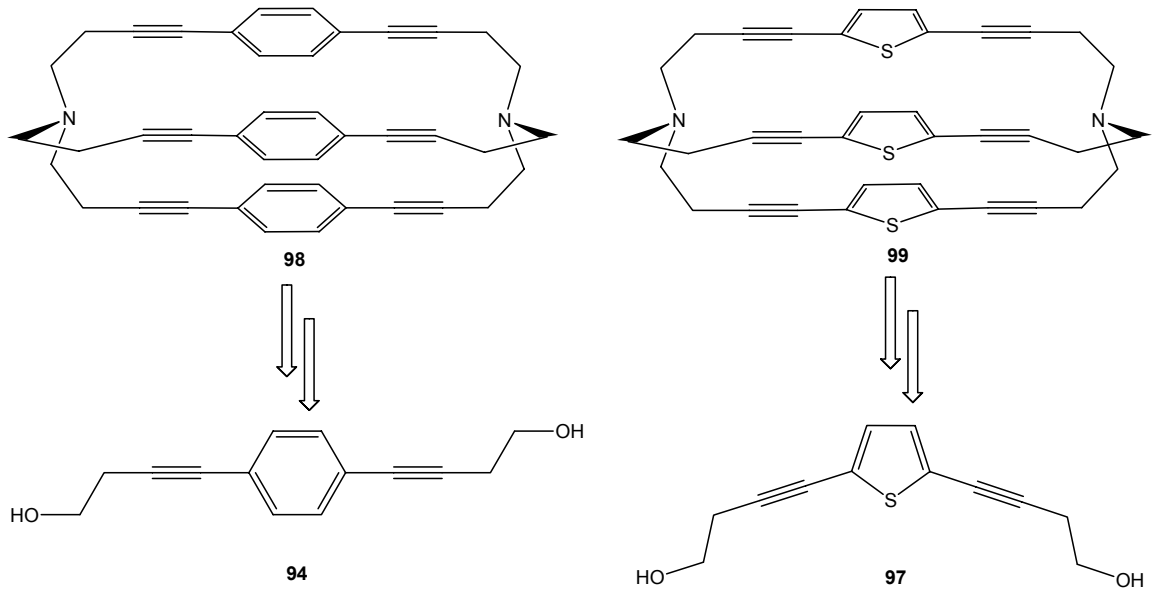
gelangen. Massenspektrometrisch konnte das Produkt **85** zwar detektiert werden, eine Isolierung gelang jedoch nicht (Schema 3.21). Der Versuch, ausgehend von 2-(5-Chlorthiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**70**), dessen Darstellung bereits besprochen wurde (Tabelle 3.1), durch nickelkatalysierte *Kumada*-Kupplung[53] zum gewünschten Bismesylat zu gelangen, verlief hingegen erfolgreich.[54] Allerdings war die Ausbeute mit 4% nur unbefriedigend, so dass das Bismesylat **84** für weitere Umsetzungen nicht in ausreichenden Mengen zugänglich war.



Schema 3.21 Synthese der Verbindungen **84** und **85**

3.7.1.2 Syntheseversuche der Bicyclen 98 und 99

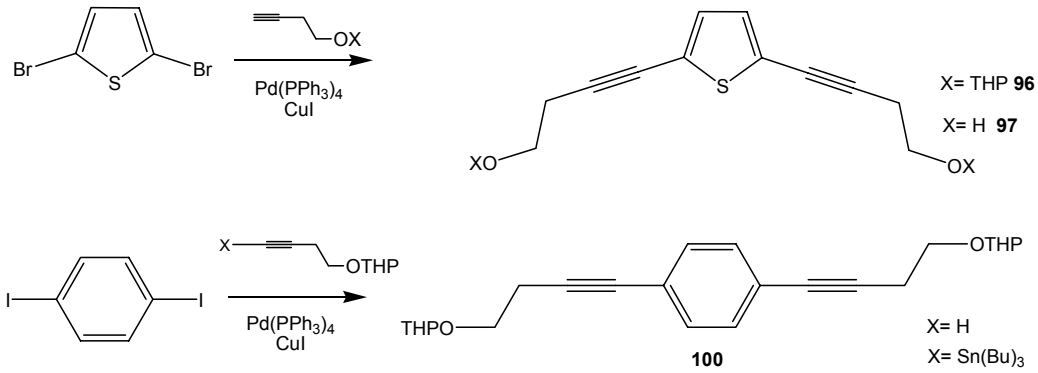
Retrosynthetisch ergeben sich für die Synthese der elongierten Bicyclen **98** und **99** als Edukte die α,ω-Diole **94** und **97** (Schema 3.22).



Schema 3.22 Retrosynthetische Betrachtung der Bicyclen **98** und **99**.

Zur Herstellung des Diols **97** wurde die Umsetzung von 2,5-Dibromthiophen[55] (**95**), das durch Bromierung von Thiophen in Hexan zugänglich war, mit Butinol und THP-

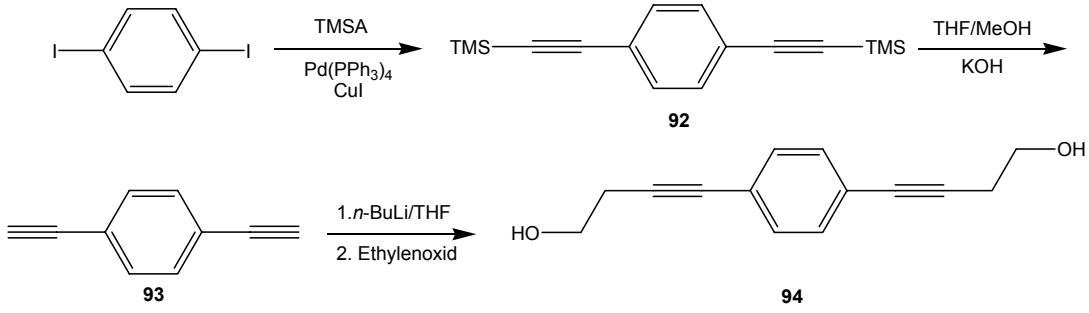
geschütztem Butinol unter *Sonogashira*-Bedingungen getestet. Die Umsetzung mit Butinol führte nicht zum gewünschten Diol **97**. Bei der Umsetzung von 2,5-Dibromthiophen (**95**) mit THP-geschütztem Butinol konnte das gewünschte Produkt **97** massenspektrometrisch zwar nachgewiesen werden, aufgrund der geringen Ausbeuten war eine Isolierung jedoch nicht möglich.



Schema 3.23 Syntheseversuche der Verbindungen **96**, **97** und **100**.

Der Versuch, ausgehend von Diiodbenzol durch palladiumkatalysierte Kupplung mit THP-geschütztem Butinol[57] zum gewünschten THP-geschützten Diol **100** zu gelangen, führte ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg. Auch die Aktivierung des THP-geschützten Butinols durch Überführung ins entsprechende Stannan brachte nicht den gewünschten Kupplungserfolg.[56]

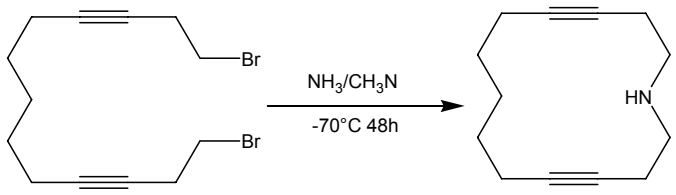
Aus diesem Grund wurde durch palladiumkatalysierte Kupplung mit Trimethylsilylacetylen und Diiodbenzol das geschützte Diin **92** dargestellt, welches durch Entschützung zum Diethinylbenzol **93** führte.[23b)] Das Diethinylbenzol wurde in der Folge mit *n*-Butyllithium zweifach deprotoniert und anschließend mit Ethylenoxid bei -78 °C zur Reaktion gebracht. Auf diesem Weg konnte das α,ω-Diol **94** als weißer Feststoff in Ausbeuten von 24 % erhalten werden. Eine weitere Umsetzung von Verbindung **94** zum Bismesylat führte nicht zum gewünschten Erfolg, da Verbindung **94** in Dichlormethan nicht ausreichend löslich war.



Schema 3.24 Synthese von α,ω-Diol **94**.

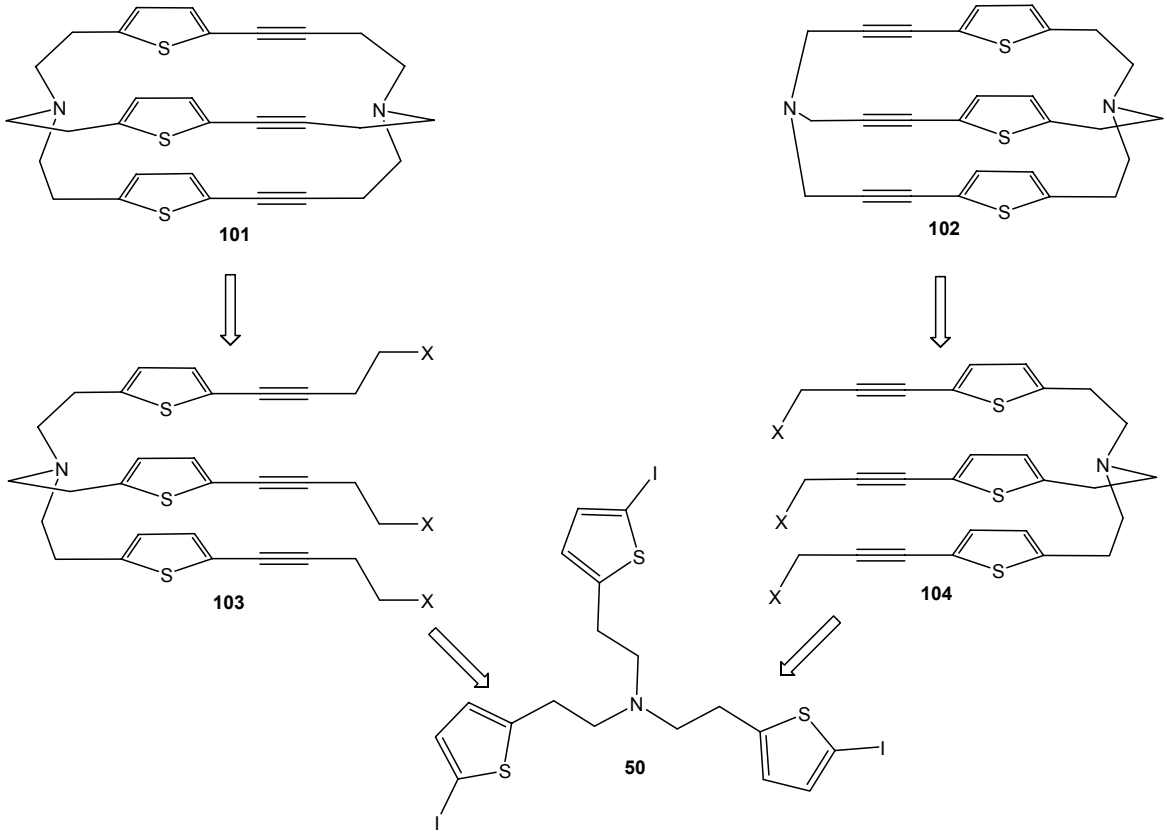
3.7.2 Syntheseversuche zur tripodalen Verkappung

In der Literatur wird von erfolgreichen Azacyclisierungen von Dihalogeniden berichtet.[8] Die Dihalogenide werden dazu in Acetonitril gelöst und zu einer Mischung aus Acetonitril und Ammoniak zugetropft. In Schema 3.25 ist die Reaktionsführung am Beispiel der Darstellung des 1-Azacyclotetradeca-4,11-diins aufgezeigt.



Schema 3.25 Darstellung des 1-Azacyclotetradeca-4,11-diins durch Azacyclisierung.

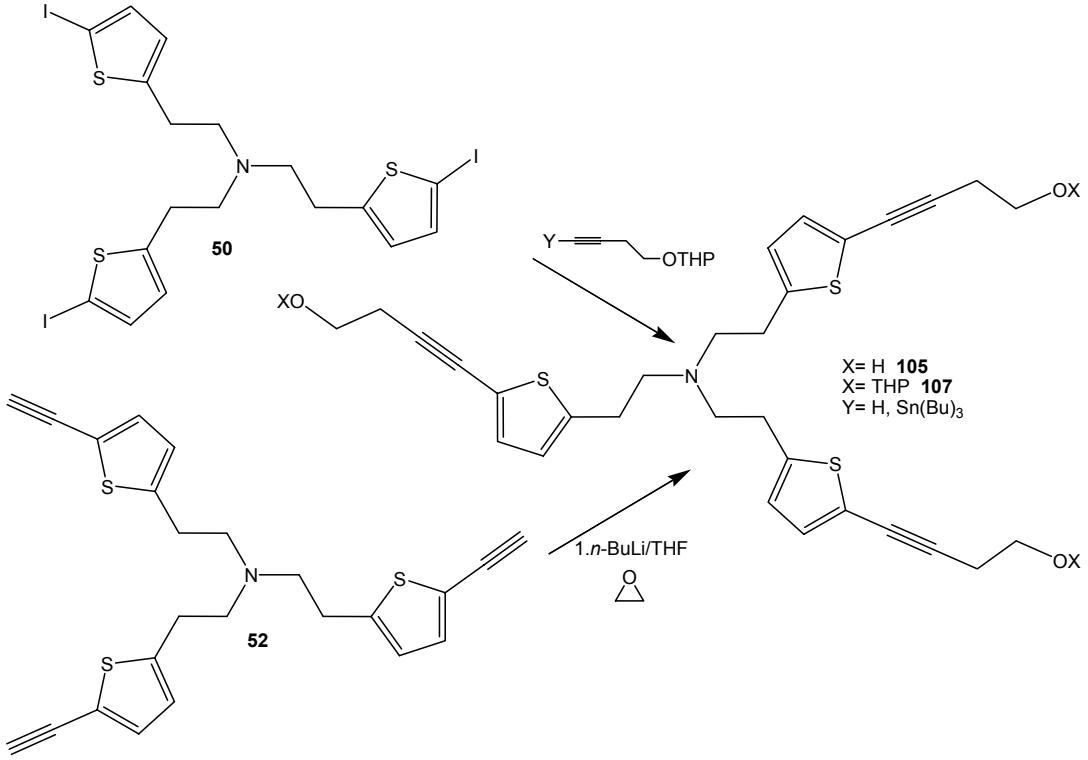
Durch Übertragung dieser Synthesemethode auf tripodale Systeme sollten die Bicyclen **101** und **102** aus den entsprechenden Trihalogenvorstufen **103** und **104** durch tripodale Verkappung mit Ammoniak zugänglich sein. Die Trihalogenverbindungen **103** und **104** sollten aus den entsprechenden Alkoholen erhalten werden können. Die Halogenverbindung **50** kann aus Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin (**49**) erhalten werden (siehe Kapitel 3.4). Die Synthese von Triiodid **50** wird in Kapitel 3.7.3.3 beschrieben.



Schema 3.26 Retrosynthetische Betrachtung der Verbindungen **101** und **102**.

3.7.2.1 Syntheseversuche von Triol 105

Ausgehend von Triiodid **50**, dessen Synthese in Kapitel 3.7.3.3 beschrieben wird, wurde die Einführung von THP-geschütztem Butinol[57] untersucht. Bei der palladiumkatalysierten *Sonogashira*-Reaktion von **50** mit THP-geschütztem Butinol wurde massenspektrometrisch ein Peak bei m/z 804 detektiert, der dem gewünschten Produkt **107** zugeordnet werden kann. Eine Isolierung gelang jedoch nicht. Der Versuch, das THP-geschützte Butinol durch Überführung in das entsprechende Stannan zu aktivieren und unter *Stille*-Bedingungen an Verbindung **50** zu kuppeln, führte nicht zum Erfolg.[56]



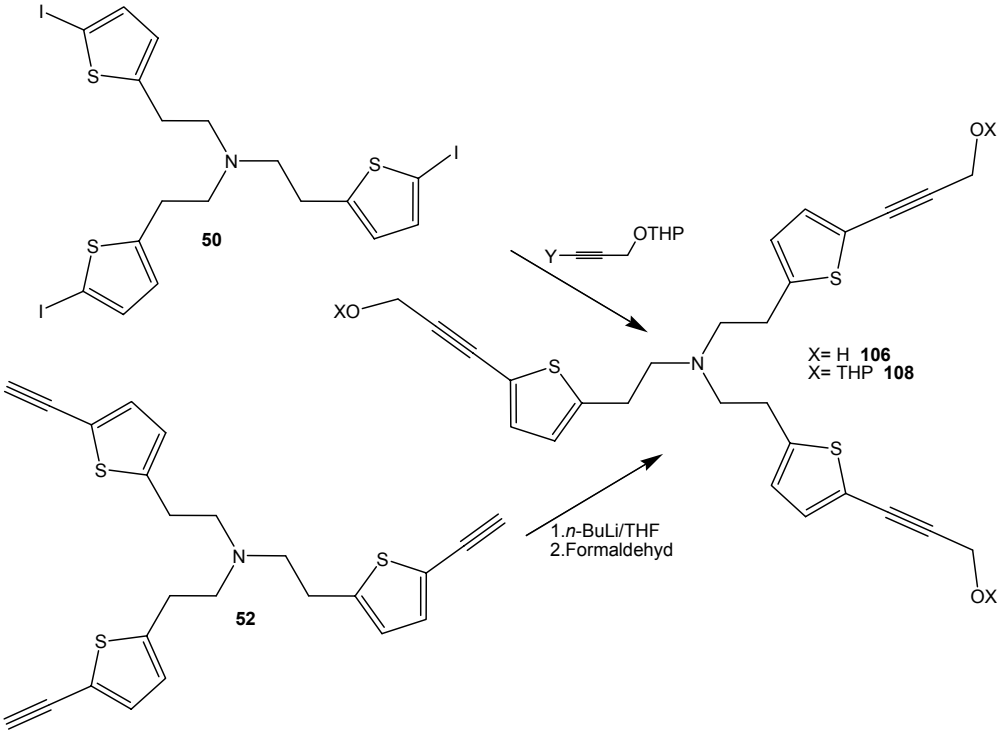
Schema 3.27 Synthese des Triols **105** bzw. des THP-geschützten Triols **107**.

Aus diesem Grund wurde die direkte Darstellung des Triols **105** aus dem Trialkin **52** untersucht, dessen Darstellung in Kapitel 3.7.3.4 beschrieben wird. Dazu wurde Verbindung **52** in Tetrahydrofuran mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend bei -78 °C mit in Tetrahydrofuran gelöstem Ethylenoxid zur Reaktion gebracht. Massenspektrometrisch konnte jedoch nicht das gewünschte Produkt **105** nachgewiesen werden. Deshalb wurde in einem weiteren Versuch Bortrifluoridetherat zugegeben, um den Ethylenoxidring zu aktivieren.[58] Bei diesem Versuch kam es zu einer vollständigen Polymerisation des Ansatzes, so dass kein Produkt isoliert werden konnte.

3.7.2.2 Synthese von Tris(2-(5-(3-hydroxyprop-1-in)thiophen-2-yl)ethyl)-amin (106)

Der Versuch, ausgehend von Triiodid **50** durch Umsetzung von THP-geschütztem Propinol[59] unter *Sonogashira*-Bedingungen zum gewünschten Produkt **108** zu gelangen, führte nicht zum Erfolg. Ebensowenig konnte das THP-geschützte Propinol durch Überführung in das entsprechende Stannan aktiviert und unter *Stille*-Bedingungen an Verbindung **50** gekoppelt werden.[60]

Aus diesem Grund wurde als nächstes die Umsetzung von Trialkin **52** mit Formaldehyd analog zu einer in unserer Arbeitsgruppe entwickelten Reaktion untersucht.[61] Dazu wurde das Trialkin **52** in Diethylether deprotoniert und anschließend mit *para*-Formaldehyd zur Reaktion gebracht. Auf diesem Weg ist das Triol **106** in Ausbeuten von 16 % als oranges Öl zugänglich. Die geringen Aubeuten bei der Darstellung von **106** mit den erfahrungsgemäß geringen Ausbeuten bei den in der Literatur beschriebenen Azacyclisierungen ließen eine weitere Umsetzung von **106** bis zum Bicyclus **102** wenig erfolgversprechend erscheinen.[8]

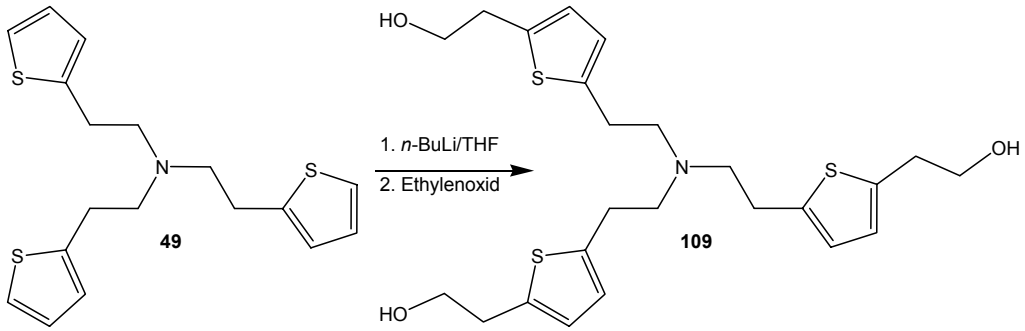


Schema 3.28 Synthese des Triols **106** und des THP-geschützten Triols **108**.

3.7.2.3 Syntheseversuche von Triol 109

Abschließend wurde der Versuch unternommen, ausgehend von Verbindung **49** durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran und anschließende Umsetzung mit Ethylenoxid zum Triol **109** zu gelangen (Schema 3.29). Massenspektrometrisch wurde

das gewünschte Produkt zwar detektiert, allerdings konnte eine Reindarstellung aufgrund der Vielzahl der entstehenden Nebenprodukte nicht bewerkstelligt werden. Durch eine Verdopplung der eingesetzten Äquivalente *n*-Butyllithium und Ethylenoxid wurde das Verhältnis von Produkt zu Nebenprodukten zwar verbessert, eine Isolierung von Verbindung **109** gelang jedoch nicht. Verbindung **109** stellt eine Vorstufe zur Synthese des in der Einleitung beschriebenen Bicyclus **XI** dar, dessen Darstellung durch Dreikomponentenkondensation möglich war.



Schema 3.29 Synthese von Triol **109** durch Umsetzung mit Etylenoxid.

3.7.3 Synthese dreifachverbrückter zweifach elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten durch tripodale Kupplung

3.7.3.1 Synthese von Tris(2-(4-ethinylphenyl)ethyl)amin (47)

Für die Synthese einer dreifachverbrückten zweifach elongierten Diaza-π-Donor Cavität mit Phenyleinheiten in den Brücken benötigt man nach der Synthesestrategie der tripodalen Kupplung (Schema 3.2 Weg **B**, Seite 12) zunächst das Triiodid **45**, dessen Synthese in Kapitel 3.4 beschrieben wurde. Durch Kristallisation aus Dichlormethan konnten Kristalle von Verbindung **45** erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Interessanterweise nehmen die Iodatome im Kristall nicht die erwartete Anordnung an, in der sie den größtmöglichen Abstand zueinander haben. Im Festkörper nehmen die Iodatome eine Anordnung an, in der sie sich auf einer Seite des Moleküls befinden.

Das Triiodid **45** weist somit C_3-Symmetrie auf, und das *lone pair* am Sticktoffatom nimmt die *in*-Konformation an. Zusammen mit dem Triiodid **45** kristallisiert ein Dichlormethanmolekül, das im Festkörper leicht versetzt oberhalb des Stickstoffatoms auf der C_3-Achse von **45** liegt (Abbildung 3.10 oben). Die Dichlormethanmoleküle sind fehlgeordnet. Ihre Positionen ergeben sich durch Drehungen von 60° um die C_3-Achse des Triiodids **45**. Die Fehlordnung ist in Abbildung 3.10 oben aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Der Abstand der Iodatome innerhalb eines Moleküls zueinander beträgt jeweils 4.917 Å, liegt also außerhalb der Summe der *van-der-Waals-Radii*. Auch der intermolekulare Abstand der Iodatome zueinander liegt mit 4.219 Å über der Summe der *van-der-Waals-Radii*. In der Kristallpackung ist erkennbar, dass die Räume zwischen zwei Molekülen **45** in 50 % der Fälle durch Dichlormethanmoleküle besetzt sind (Abbildung 3.10 unten).

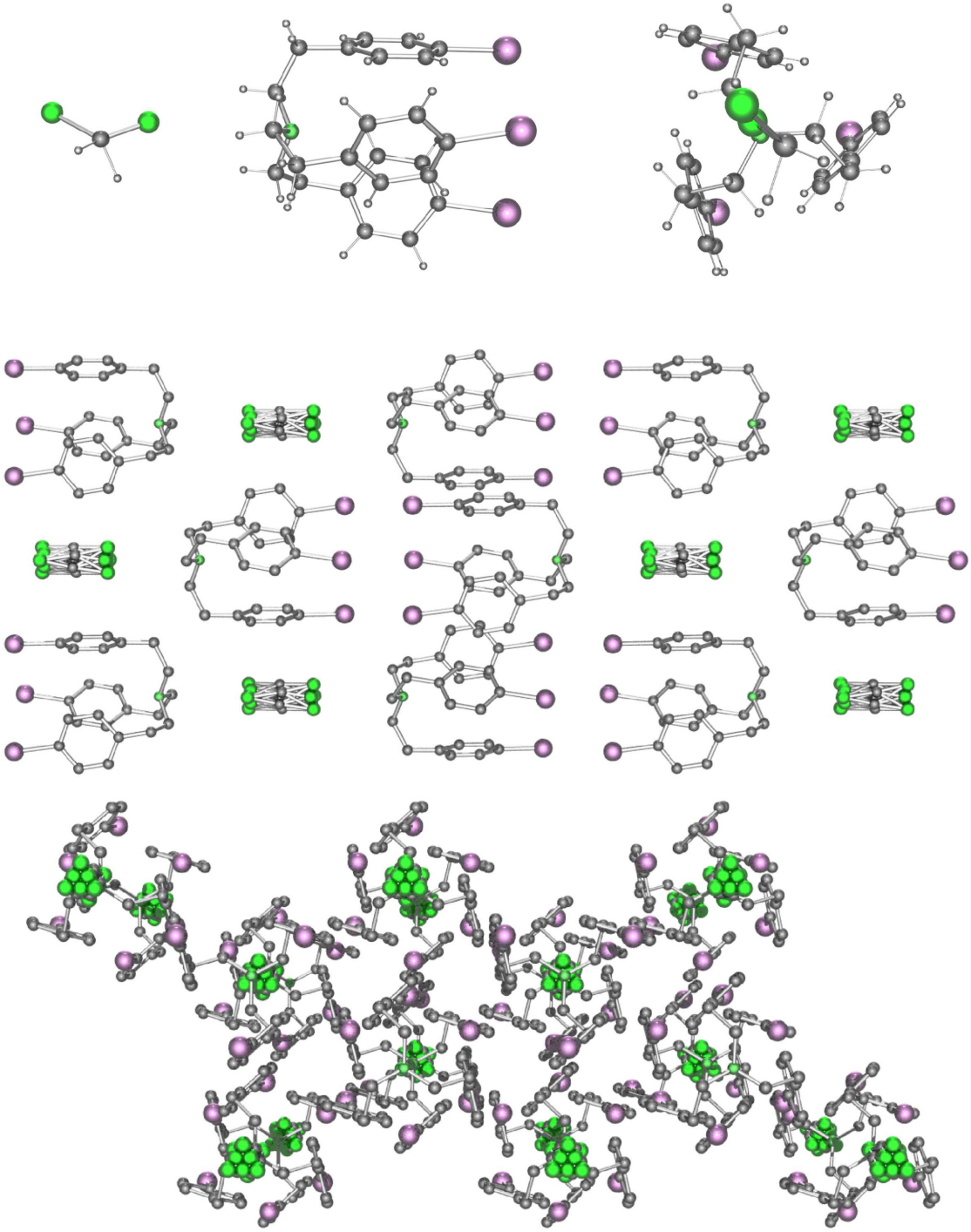


Abbildung 3.10 Struktur von Verbindung **45** im Festkörper. Oben: seitliche Ansicht und Blick entlang der DCM-N-Achse. Unten: Packung im Festkörper zwei Ansichten. (Kristallisation aus Dichlormethan).

Obwohl die Abstände der Dichlormethanmoleküle zu den Stickstoffatomen des Triiodids außerhalb der Summe der *van-der-Waals-Radii* liegen, scheint eine attraktive Wechselwirkung zwischen den Chloratomen des Dichlormethans und den Stickstoffatomen des Triiodids vorzuliegen. Die Dichlormethanmoleküle sind entscheidend am Aufbau des Kristalls beteiligt. Um diesen Befund näher zu untersuchen, wurde der Versuch unternommen, Verbindung **45** aus anderen Lösungsmitteln wie z.B. Chloroform, Trichlorethan, Mesitylen und Toluol zu kristallisieren. Nur durch die Kristallisation aus Toluol konnte ein zweiter Kristall erhalten werden, der für die Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Wie in Abbildung 3.11 zu erkennen ist, weist das Triiodid bei der Kristallisation aus Toluol nicht mehr die hochgeordnete Symmetrie wie bei der Kristallisation aus Dichlormethan auf. Dies untermauert die Annahme einer attraktiven Wechselwirkung zwischen den Chloratomen des Dichlormethans und den Stickstoffatomen von **45**.

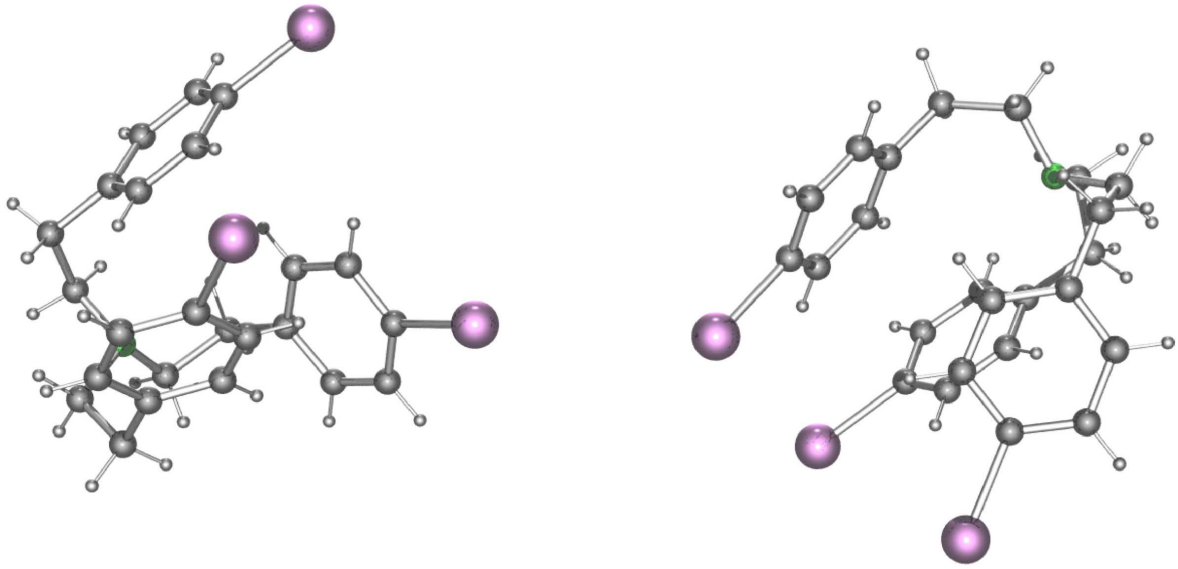
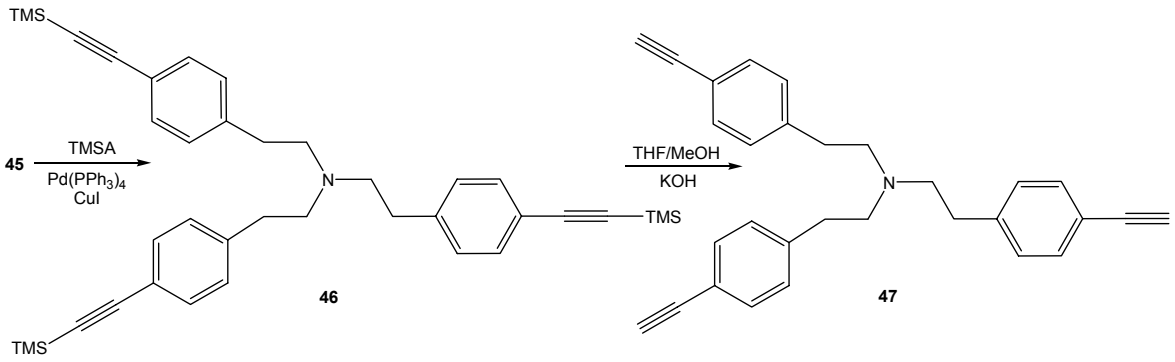


Abbildung 3.11 Struktur von Verbindung **45**. (Kristallisation aus Toluol)

Im Festkörper weist Verbindung **45** bei der Kristallisation aus Toluol in der Elementarzelle zwei unterschiedliche Moleküle auf. Die Iodatome stehen interessanterweise immer noch alle auf einer Seite des Moleküls, und das *lone pair* des Stickstoffatoms nimmt ebenfalls *in*-Konformation an; es ist allerdings keine C_3-Achse mehr vorhanden.



Schema 3.30 Synthese von Trialkin **47** durch *Sonogashira*-Reaktion von **45** mit TMSA und anschließende Entschützung.

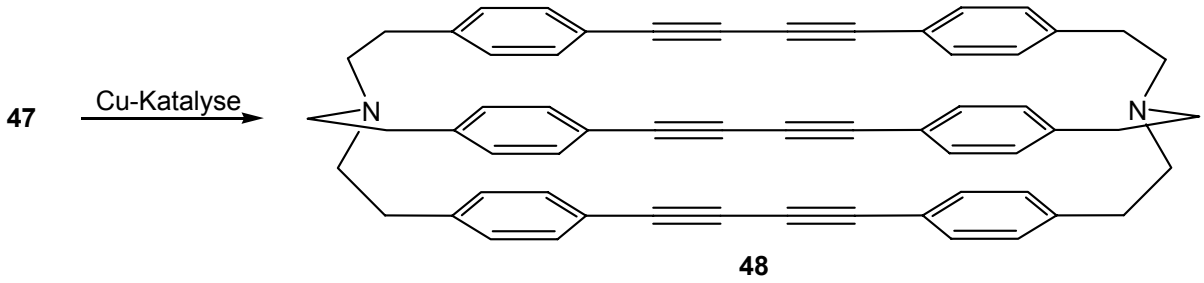
Ausgehend von Triiodid **45** wurde zur weiteren Funktionalisierung in einer *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen das trimethylsilylgeschützte Trialkin **46** dargestellt. Verbindung **46** konnte dabei als farbloses Öl in Ausbeuten von 93% erhalten werden. Um Verbindung **46** in eine Kupplungsreaktion einsetzen zu können, musste im nächsten Schritt die Trimethylsilyl-Schutzgruppe abgespalten werden. Dazu wurden unterschiedliche Methoden getestet.

Der Versuch, die Trimethylsilylgruppen mit 0.1 N-Natronlauge in Tetrahydrofuran zu entfernen, brachte nicht den erwünschten Erfolg. Die Abspaltung ging nur langsam vonstatten, und mit fortschreitender Zeit nahm die Zersetzung des entschützten Triins **47** zu. Der Versuch, die Trimethylsilygruppe mit 0.1 N-Natronlauge in siedendem Tetrahydrofuran zu entfernen, führte zur Zersetzung des Produkts **47**. Die Umsetzung von **46** mit 0.1 N-Natronlauge in einer siedenden Mischung von Tetrahydrofuran und Methanol führten in Ausbeuten von 42 % zum gewünschten Triin **47**. Durch die Verwendung von Kaliumhydroxidpulver, das bei Raumtemperatur zur Reaktionslösung gegeben wurde, konnte die Ausbeute auf 62 % verbessert werden. Verbindung **47** ist ein hellbraunes Öl, das sich bei Raumtemperatur dunkel verfärbt.

3.7.3.2 Syntheseversuch von 1,12-Diaza-4,9,15,20,25,30(1,4)-hexabenzena-bicyclo-[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (48)

Für die Synthese von Verbindung **48** wurden die *Hay*-Kupplung und die *Eglinton*-Kupplung getestet. Die Reaktionen wurden unter Hochverdünnungsbedingungen durchgeführt. Das Trialkin **47** wurde dazu in Pyridin bzw. in Acetonitril gelöst, in eine Spritze aufgezogen und anschließend langsam zu der Katalysatorlösung zugetropft. Im Falle der *Hay*-Kupplung wurde ein Gemisch von Kupfer(I)chlorid in Pyridin verwendet. Im Falle der *Eglinton*-Kupplung wurden Acetonitril und Kupfer(II)acetatmonohydrat

verwendet. Unter *Eglinton*-Bedingungen konnte das gewünschte Produkt **48** massenspektrometrisch bei keinem der Darstellungsversuche nachgewiesen werden.



48

Schema 3.31 Synthese von Verbindung **48**.

Bei der Anwendung von *Hay*-Bedingungen war aus der Reaktionsmischung im MALDI-Massenspektrum ein Peak detektierbar, der der Molmasse von Zielverbindung **48** entspricht.

Die Aufarbeitung von Verbindung **48** stellte sich als problematisch heraus. Die dünnschichtchromatographische Detektion von **48** war schwierig, da sich **48** auf Kieselgel, desaktiviertem Kieselgel und Alox aller Reaktivitätsstufen zersetzt. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung schied somit aus. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, das Reaktionsgemisch wässrig aufzuarbeiten. Dazu wurde das Pyridin im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ultraschallbad mit Wasser behandelt. Die Extraktion des zurückbleibenden Feststoffs mit kochendem Toluol brachte keinen Erfolg. In der Toluolphase war massenspektrometrisch kein Produkt nachweisbar. Aus diesem Grund wurde in weiteren Versuchen die Extraktion mit großen Mengen Dichlormethan im Ultraschallbad versucht. Auf diesem Weg konnte nach Entfernung des Lösungsmittels ein hellbrauner Feststoff erhalten werden, der in allen gängigen organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur extrem schwer löslich ist. Die MALDI Messung des Feststoffs zeigte ebenfalls einen Peak bei m/z 798 an, welcher der Molmasse des Produkts **48** zugeordnet werden kann. Alle anderen massenspektrometrischen Untersuchungen des Feststoffs mit anderen Messmethoden zeigten diesen Peak jedoch nicht. Beim Versuch, den Feststoff in kochendem deuteriertem Toluol zu lösen, trat Zersetzung ein. Das gleiche Ergebnis wurde beobachtet, als der Feststoff in deuteriertem DMSO erhitzt wurde. Aus diesem Grund konnten keine NMR-spektroskopischen Daten erhalten werden.

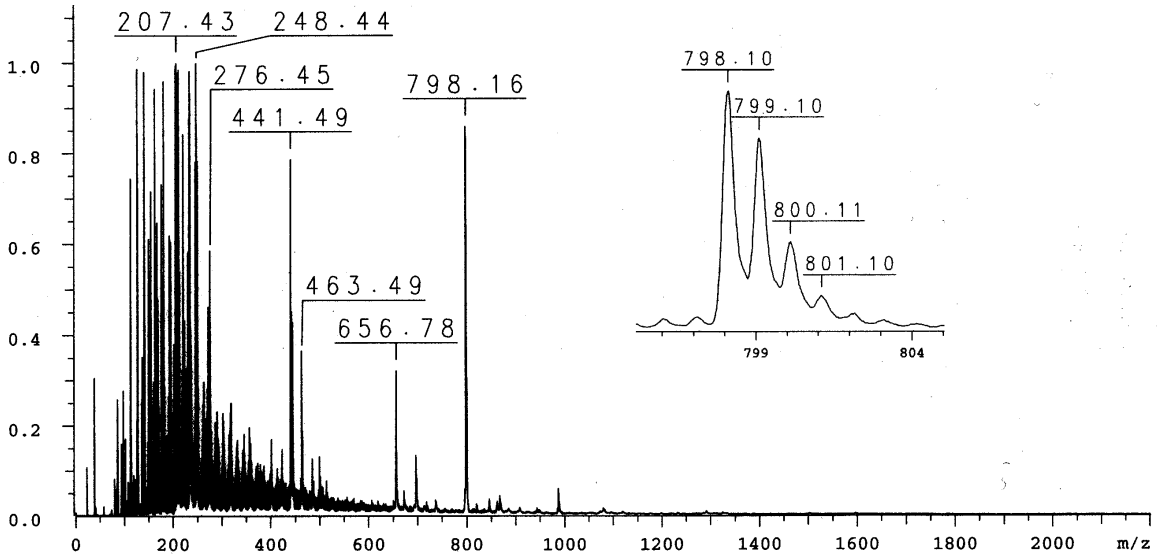
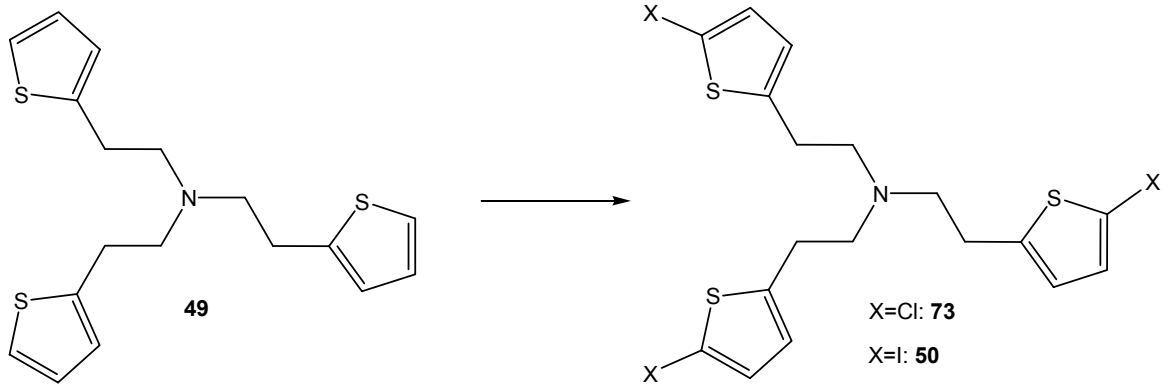


Abbildung 3.12 Maldi-Massenspektrum von Verbindung **48**

3.7.3.3 Synthese von Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (50)

Für die Synthese einer dreifachverbrücken zweifach elongierten Diaza-π-Donor Cavität mit Thiopheneinheiten in den Brücken wurde nach der Synthesestrategie der tripodalen Kupplung (Schema 3.2 Weg **B**) zunächst das Trihalogenid benötigt. Ausgehend von Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin (**49**), dessen Synthese in Kapitel 3.4 beschrieben ist, wurde die Iodierungs- und die Chlorierungsreaktion untersucht (Schema 3.32).



Schema 3.32 Halogenierungsversuche von Verbindung **49**; die verwendeten Reagenzien sind in Tabelle 3.5 und 3.6 aufgeführt.

Die Chlorierung wurde mit den in Tabelle 3.5 aufgeführten Reagenzien versucht. Die Chlorierungsversuche von Verbindung **49** mit NCS führten nicht zum gewünschten Produkt **73**.[55] Die Umsetzung von **49** mit Sulfurylchlorid in Tetrachlorkohlenstoff führte zwar zum gewünschten Produkt, allerdings entstand neben dem gewünschten Trichlorid eine Vielzahl von niedriger- bzw. höherchlorierten Produkten wie aus dem

Massenspektrum (Abbildung 3.13) zu entnehmen ist.[50] Die Abtrennung des gewünschten Produkts **73** stellte sich als überaus schwierig heraus.

Edukt	Reagenz	Produkt	Ausbeute
49	SO_2Cl_2/CCl_4	**73**	Produktgemisch
49	NCS/Hexan/$HClO_4$	**73**	-
49	NCS/CCl_4/$HClO_4$	**73**	-

Tabelle 3.5 Chlorierungsversuche von Verbindung **49**.

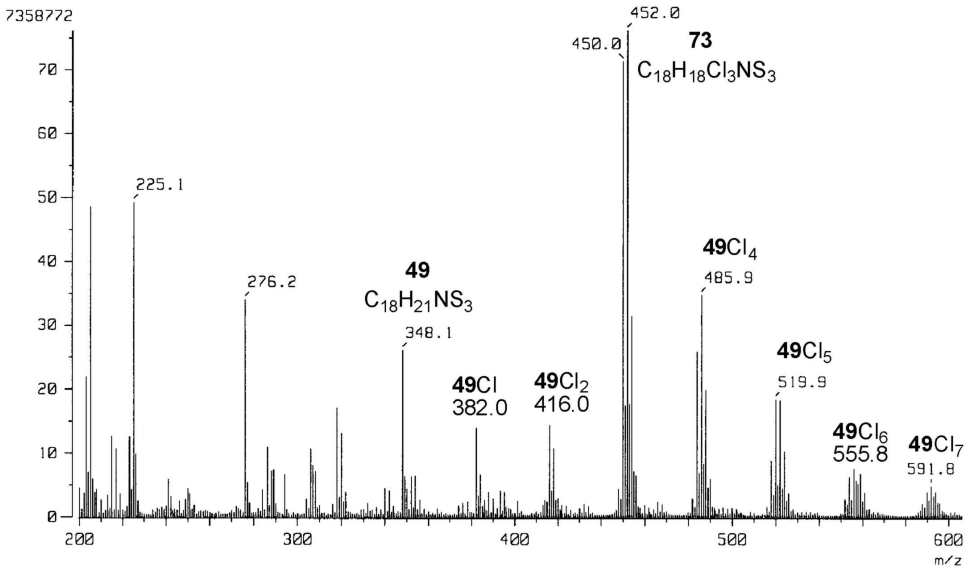


Abbildung 3.13 Massenspektrum des bei der Chlorierung von **49** mit Sulfurylchlorid entstehenden Produktgemisches.

Für die Iodierung von Verbindung **49** wurden die in Tabelle 3.6 aufgeführten Reagenzien getestet.

Edukt	**Reagenz**	**Produkt**	**Ausbeute**
49	ICl/Eisessig	**50**	-
49	I_2/HgO	**50**	-
49	1.BuLi/TMEDA/Hexan 2.ICl/Hexan	**50**	4%
49	1.BuLi/THF 2.I_2/Benzol	**50**	17%
49	1.BuLi/THF 2.ICl/Benzol	**50**	46%
49	1.BuLi/THF 2.I_2/THF	**50**	61%

Tabelle 3.6 Iodierungsversuche von Verbindung **49**.

Der Versuch, Verbindung **49** mit Iodchlorid in siedendem Eisessig zur Reaktion zu bringen, schlug fehl. Im Massenspektrum konnten weder Produkt **50** noch Edukt **49** nachgewiesen werden, was dafür spricht, dass sich Verbindung **49** unter den drastischen Reaktionsbedingungen zersetzt. Die Umsetzung von Verbindung **49** mit Quecksilberoxid und Iod führte nicht zur Bildung von Verbindung **50**.[62] Da die zwei- und fünfständigen Protonen an den Thiophenringen durch starke Basen relativ leicht abstrahiert werden können, schien es aussichtsreich zu sein, Verbindung **49**, in der die 2-Position der Thiophenringe bereits durch die Alkylreste besetzt sind, durch eine starke Base dreifach zu deprotonieren und anschließend mit einem Elektrophil umzusetzen.

Als Base wurde in allen Versuchen *n*-Butyllithium verwendet. Im ersten Versuch wurde zur Steigerung der Basizität des Butyllithiums TMEDA zugegeben.[63] Als Elektrophil wurde das sehr reaktive Iodchlorid eingesetzt. Nach Aufarbeitung konnte das gewünschte Produkt in Ausbeuten von 4% erhalten werden.

Die Deprotonierung von **49** in Tetrahydrofuran und die anschließende Umsetzung mit dem weniger reaktiven Iod gelöst in Benzol, führte mit Ausbeuten von maximal 17 % zum Triiodid **50**. Der Versuch, das in Tetrahydrofuran deprotonierte Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin (**49**) bei -70 °C mit Iodchlorid, gelöst in Benzol umzusetzen, führte zu einer Steigerung der Ausbeute auf maximal 46%. Die Umsetzung des deprotonierten Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amins (**49**) mit Iodchlorid, gelöst in Tetrahydrofuran, schlug fehl, da Iodchlorid bei Raumtemperatur mit Tetrahydrofuran reagiert.

Abschließend wurde die Reaktion von in Tetrahydrofuran deprotoniertem **49**, mit Iod gelöst, in Tetrahydrofuran bei -70 °C getestet. Es stellte sich heraus, dass sich die Ausbeute mit der Anzahl der verwendeten Äquivalente *n*-Butyllithium und Iod steigern ließ. Ab einem Überschuss von sechs Äquivalenten *n*-Butyllithium und Iod wurde keine weitere Ausbeutesteigerung beobachtet. Desweiteren zeigte sich, dass für die Vervollständigung der Reaktion von deprotoniertem **49** mit Iod Reaktionszeiten von 12 Stunden bei -78 °C zu den besten Ausbeuten führten. Nach Optimierung der Reaktionsführung konnte auf diesem Weg das Triiodiod **50** in Ausbeuten von 61 % als weißer Feststoff erhalten werden.

Durch Kristallisation von **50** aus einem Gemisch von Dichlormethan und Petrolether konnten Kristalle erhalten werden, die zur Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Iodatome nehmen im Kristall Positionen ein, in denen sie einen möglichst großen Abstand zueinander haben. In der Kristallpackung wird deutlich, dass eine schwache Wechselwirkung zwischen je einem Schwefel- und einem Iodatom mit den entsprechenden Iod- und Schwefelatomen eines zweiten Moleküls besteht. Die Moleküle liegen im Kristall sozusagen als Dimer vor. Die Summe der *van-der-Waals Radii* ist von

3.78 Å auf 3.56 Å verkürzt (Abbildung 3.14). Es liegt also eine schwache attraktive Wechselwirkung zwischen den Iod- und den Schwefelatomen vor.

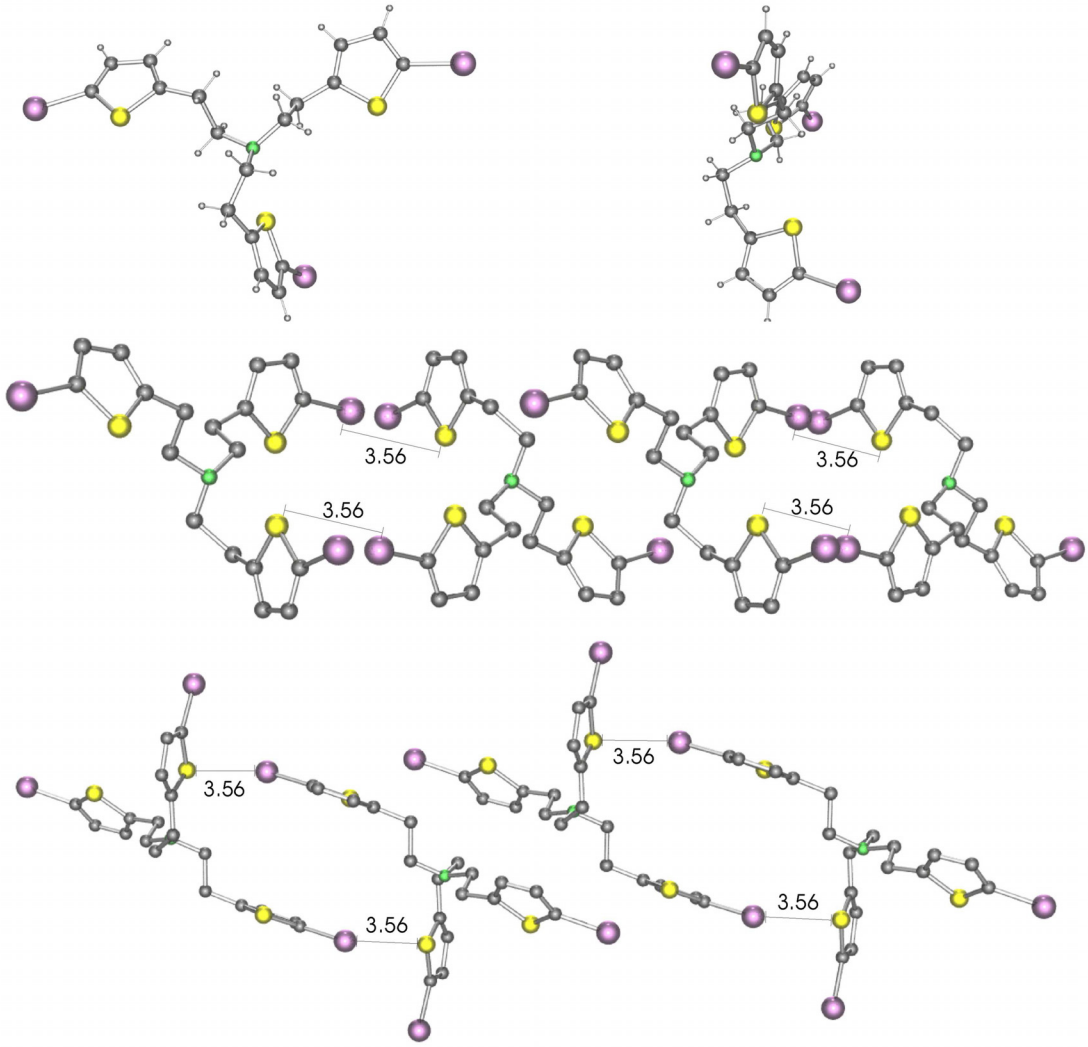
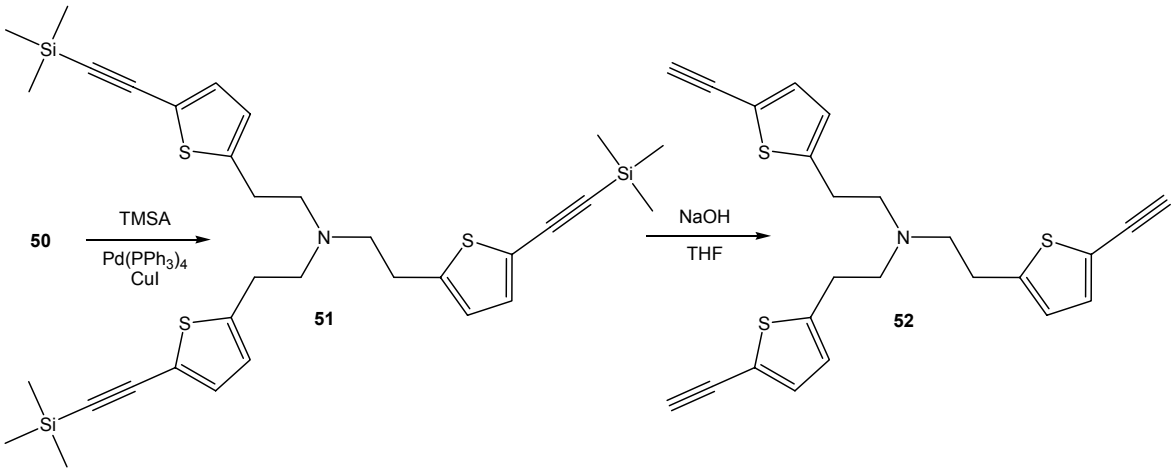


Abbildung 3.14 Struktur von Triiodid **50**. Oben: Struktur im Festkörper (zwei Ansichten. Unten: Kristallpackung (zwei Ansichten).

3.7.3.4 Synthese von Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (52)

Zur weiteren Funktionalisierung wurde Verbindung **50** zunächst in einer *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen umgesetzt. Innerhalb von einer Stunde bei 45°C in Diethylamin war das trimethylsilylgeschützte Trialkin **51** in Ausbeuten von 99% zugänglich. Um Verbindung **51** in eine Kupplungsreaktion einsetzen zu können, musste im nächsten Schritt die Trimethylsilyl-Schutzgruppe abgespalten werden. Dazu wurden unterschiedliche Methoden getestet (Tabelle 3.7).



Schema 3.33 Synthese von Trialkin **52** durch *Sonogashira*-Reaktion von **50** mit TMSA und anschließende Entschützung.

Edukt	Reagenz/Reaktionsbedingungen	Produkt	Ausbeute
51	K_2CO_3/MeOH/RT 10h	**52**	90%
51	K_2CO_3/MeOH/Δ 10min	**52**	60%
51	K_2CO_3/EtOH/Δ 10min	**52**	50%
51	TBAF/THF/RT 3h	**52**	99%
51	0.1 N-NaOH/THF/RT 1h	**52**	99%
51	0.1 N-KOH/THF/RT 1h	**52**	99%

Tabelle 3.7 Entschützungsversuche von Verbindung **51**.

In der Literatur ist die Abspaltung von Trimethylsilyl-Schutzgruppen mit Kaliumcarbonat in Methanol beschrieben.[64] Dies stellt eine sehr milde Methode zur Abspaltung von Trimethylsilyl-Schutzgruppen dar. Die Übertragung dieser Reaktion auf die Entschützung von Verbindung **51** erbrachte nach Reaktionszeiten von 10 Stunden mit 90% Ausbeute das gewünschte Produkt **52**. Der Versuch, die Entschützung mit Kaliumcarbonat durch Wärmezufuhr zu beschleunigen, führte zur Verminderung der Ausbeute. In Methanol und Ethanol war das gewünschte Produkt **52** mit nur 60% bzw. 50% Ausbeute stark verunreinigt zugänglich.

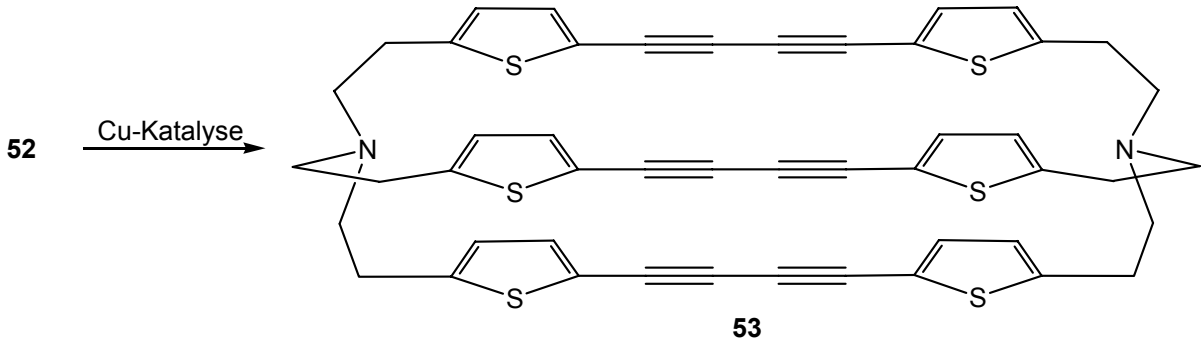
Durch die Abspaltung der Trimethylschutzgruppe mit Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur erhielt man das Trialkin **52** mit Ausbeuten von 99 %. Die Reaktionszeit betrug drei Stunden. Da Toxizität und der Preis von Tetrabutylammoniumfluorid nicht zu unterschätzen sind, wurde abschließend die Entschützung mit Hydroxidionen getestet. Dazu wurde, abweichend von den in der Literatur erwähnten Entschützungen, statt Methanol Tetrahydrofuran als Lösungsmittel

verwendet.[23b)] Zu einer Lösung des geschützten Trialkiins **51** wurde bei Raumtemperatur eine 0.1-N Lösung des Alkalihydroxids zugegeben. Verbindung **52** war auf diesem Weg in quasi quantitativen Ausbeuten zugänglich.

Das entschützte Trialkin **52** wurde wässrig aufgearbeitet und einer Säulenflashfiltration mit desaktiviertem Kieselgel unterzogen und direkt in die folgenden Kupplungsreaktionen eingesetzt. Eine weitere Aufreinigung des freien Alkins **52** war nicht möglich, da auf dem Säulenmaterial Zersetzung eintrat. Aufgrund der Labilität gegenüber Sauerstoff und Wärme wurde Verbindung **52** jeweils unmittelbar vor den Kupplungsreaktionen aus Verbindung **51** hergestellt und direkt in die folgende Reaktion eingesetzt.

3.7.3.5 Synthese von 1,12-Diaza-4,9,15,20,30(2,5)-hexathiophenabicyclo-[10.10.10]-dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (53)

Für die Synthese von Verbindung **53** wurden die *Hay*-Kupplung und die *Eglinton*-Kupplung getestet. Die Reaktionen wurden unter Hochverdünnungsbedingungen (Kapitel 3.2.3) durchgeführt. Das Trialkin **52** wurde dazu in Pyridin bzw. in Acetonitril gelöst und in eine Spritze aufgezogen. Anschließend wurde das Edukt **52** langsam zur Katalysatorlösung zugetropft. Im Falle der *Hay*-Kupplung wurde ein Gemisch von Kupfer(I)chlorid in Pyridin verwendet. Bei der Umsetzung unter *Eglinton*-Bedingungen wurden Acetonitril und Kupfer(II)acetatmonohydrat verwendet. Bei den Darstellungsversuchen nach *Eglinton* konnte das gewünschte Produkt **53** massenspektrometrisch nicht nachgewiesen werden.



53

Schema 3.34 Synthese von Verbindung **53**.

Bei der Reaktionsführung unter *Hay*-Bedingungen konnte das Produkt **53** in der Reaktionslösung nachgewiesen werden. Dabei stellte sich heraus, dass der Molpeak im FD-Spektrum im Vergleich zum FAB-Spektrum bei allen Vergleichsmessungen wesentlich intensiver war.

Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches stellte sich als schwierig heraus, da der Bicyclus **53** in herkömmlichen Lösungsmitteln schwer löslich ist und auf Kieselgel, desaktiviertem Kieselgel und Alox aller Reaktivitätsstufen zur Zersetzung neigt. Dieser Umstand erschwerte die dünnschichtchromatographische Detektion.

Bei dem Versuch, die Reaktionslösung direkt auf Celite aufzutragen und anschließend säulenchromatographisch zu reinigen, konnte trotz Steigerung der Polarität der verwendeten Laufmittel kein Produkt **53** isoliert werden. Aus diesem Grund wurde zur Aufarbeitung zunächst das Pyridin vollständig entfernt. Nach Extraktion des Rückstandes mit kochendem Toluol war das Produkt **53** massenspektrometrisch nicht mehr detektierbar. Deshalb wurde in späteren Versuchen der zurückbleibende Rückstand mit großen Mengen Dichlormethan im Ultraschallbad extrahiert und einer Säulenfiltration unterzogen. In dem Filtrat konnte massenspektrometrisch der Bicyclus **53** nachgewiesen werden. Alle weiteren Anstrengungen der säulenchromatographischen Reinigung hatten keinen Erfolg. Auch die Versuche, Produkt **53** durch wässrige Aufarbeitung zu isolieren, schlugen fehl. Aus diesem Grund wurde nach der Vorreinigung durch Säulenfiltration das erhaltene Filtrat fraktionierend kristallisiert. Dadurch konnte **53** in Ausbeuten unter 2% als gelber Feststoff erhalten werden. Durch Suspension in Dichlormethan wurde ein NMR-Spektrum erhalten, wobei aufgrund der Löslichkeitsprobleme extrem lange Messzeiten nötig waren (Abbildung 3.15)

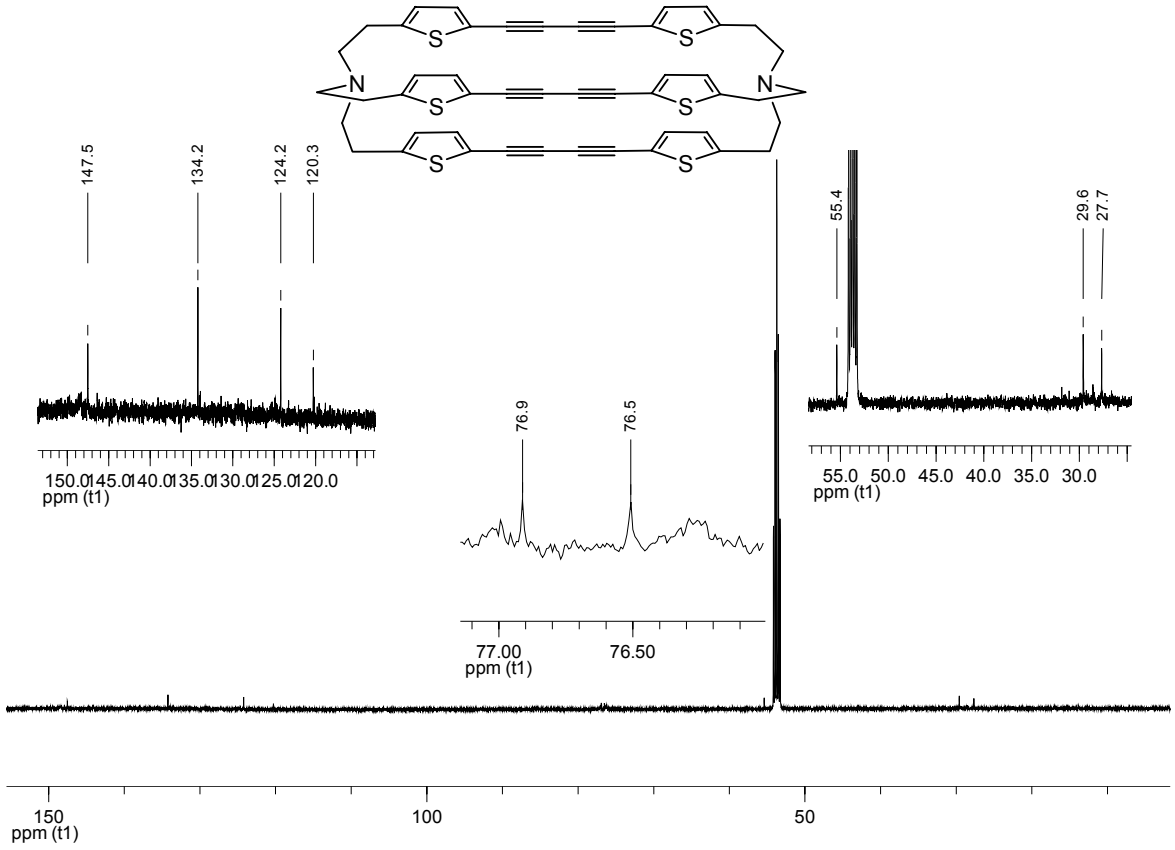


Abbildung 3.15 ^{13}C-NMR-Spektrum (125 MHz) der Verbindung **53** in CD_2Cl_2.

Das ^{13}C-Spektrum zeigt zwei Signale bei δ= 27.7 und 55.4 ppm. Das Signal bei δ= 29.6 ppm erscheint erst nach mehreren tausend Pulsen. Zu Beginn der Messung sind lediglich die Methylenkohlenstoffe bei δ= 27.7 und 55.4 ppm erkennbar. Dies lässt darauf schließen, dass das Signal bei δ= 29.6 ppm entweder auf eine ebenfalls schwerlösliche Verunreinigung zurückzuführen ist, oder dass es einem Zersetzungsprodukt des Bicyclus **53**, das während der zehnstündigen Messung entsteht, entstammt.

Die Alkinkohlenstoffatome treten bei δ= 76.5 und 76.9 ppm in Resonanz. Die vier Signale bei δ= 120.3, 124.2, 134.2, 147.5 ppm sind den Kohlenstoffatomen des Thiophenrings zuzuordnen.

Durch Kristallisation aus Dichlormethan konnte ein Kristall erhalten werden, der für die Röntgenstrukturanalyse geeignet war. Im Festkörper weist Verbindung **53** C_3-Symmetrie auf. Die Elektronenpaare der Stickstoffatome nehmen, wie zu erwarten, die *in*,*in*-Konformation ein.

Der Abstand der beiden Stickstoffatome in Verbindung **53** beträgt 14.71 Å und ist damit im Vergleich zu dem Tribenzacyclus **X** (6.15 Å)um den Faktor 2.4 elongiert (Abbildung 3.18). Verbindung **53** zeigt eine Verkippung der Thiophenringe aus der, bezogen auf das Käfigzentrum, facialen Anordnung auf. Beim Tribenzacyclus betragen die Werte zwischen 20 ° und 25 °. In Verbindung **53** weisen die Thiophenringe eine Drehung aus der facialen Ebene von 35.9 ° für den Thiophenring S2 bzw. 40.9 ° für den Thiophenring S1 auf. Die Thiophenringe der Brücken sind um 147.0 ° gegeneinander verdreht (Tabelle 3.8).

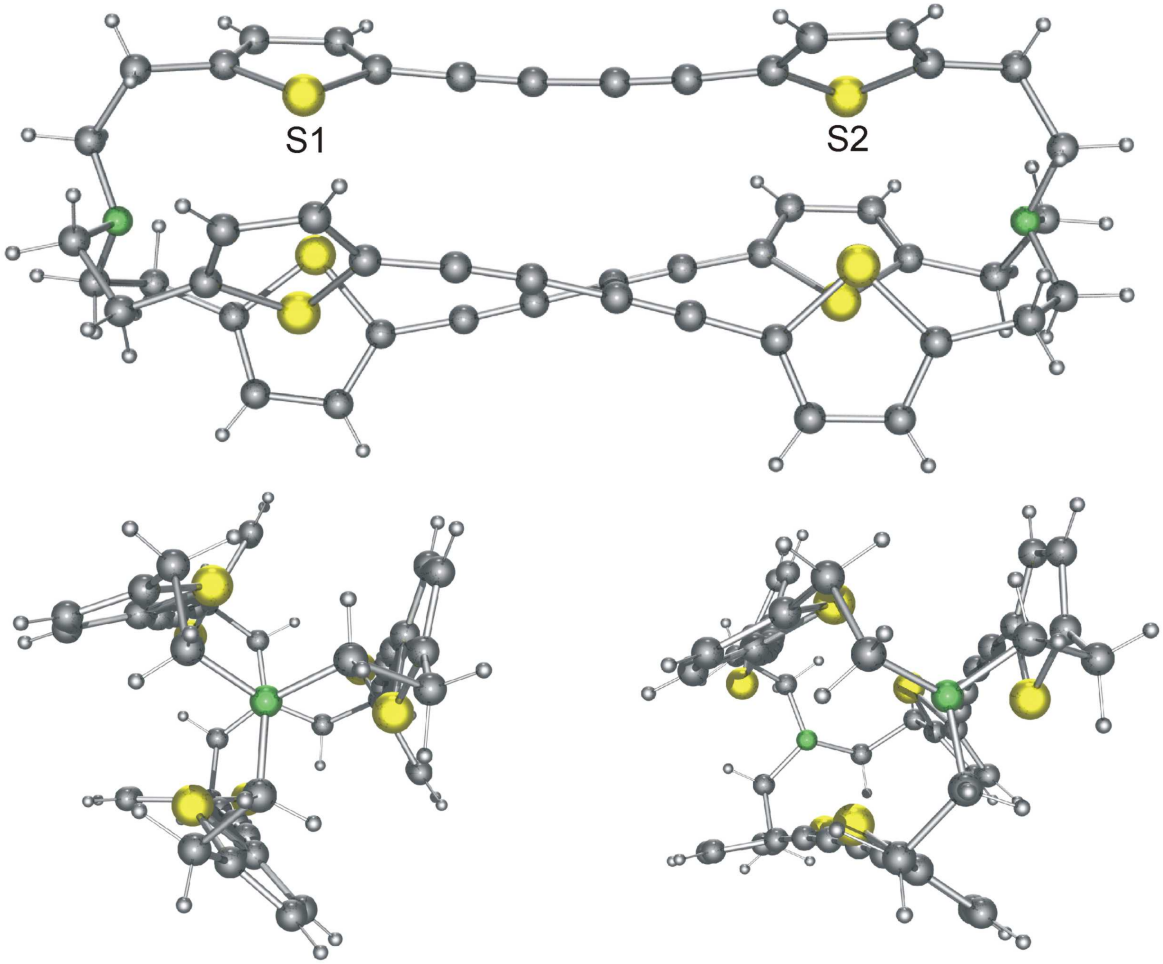


Abbildung 3.16 Struktur von Verbindung **53** im Festkörper. Oben: Seitenansicht. Unten links: Blick entlang der N,N-Achse. Unten rechts: Blick entlang der Thiophenalkinbrücke.

Verbindung **53** besitzt im Festkörper eine kubische Elementarzelle. Dabei kommt ein Molekül auf der Raumdiagonalen des Würfels zu liegen. Drei weitere Moleküle lagern sich senkrecht um die Raumdiagonale des Würfels, die gleichzeitig der C_3-Achse des zentralen Moleküls entspricht.

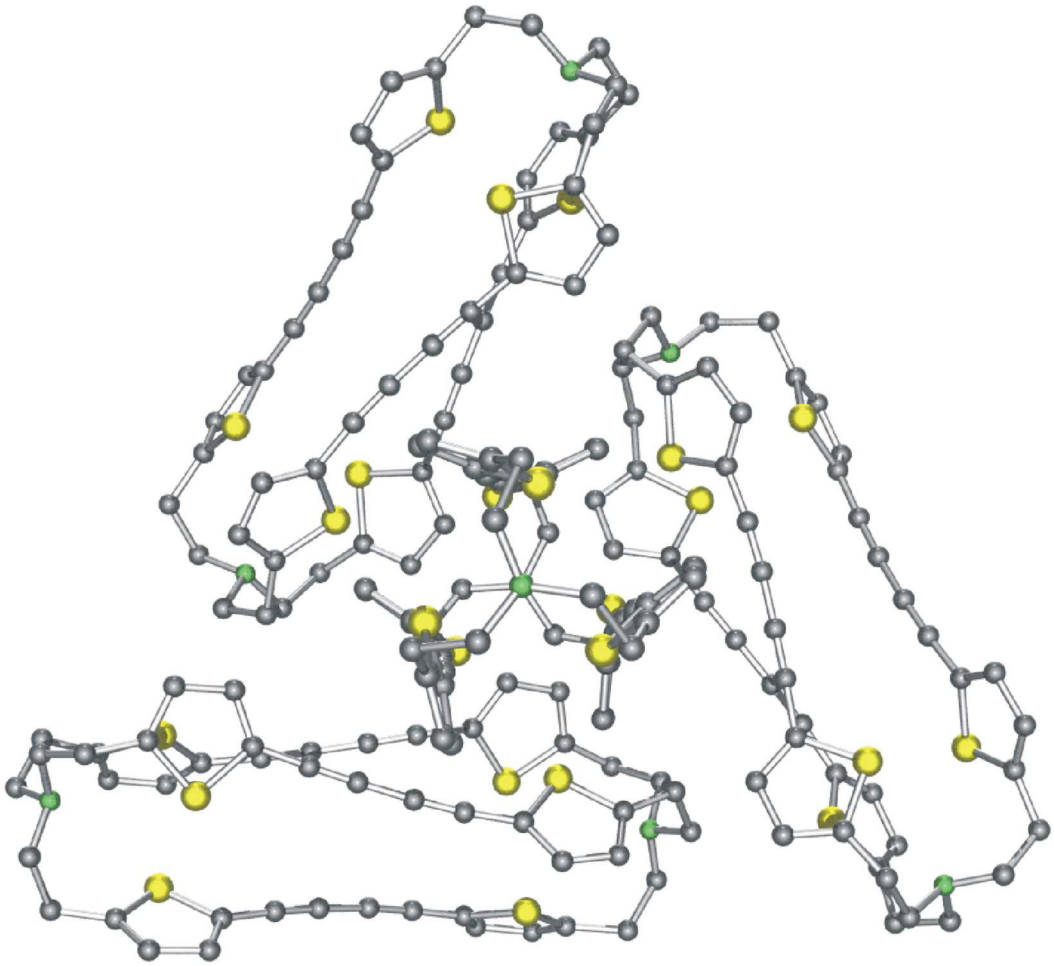


Abbildung 3.17 Kristallpackung von Verbindung **53**. Blick entlang der Raumdiagonale der kubischen Elementarzelle. Die Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Verbindung	**53** S1	**53** S2	**X**
N-N Abstand [Å]	14.708	14.708	6.145
π-π Abstand [Å]	4.760	4.755	4.41-4.559
π-N,N-Achse Abstand [Å]	2.748	2.45	
S-π Abstand [Å]	3.424	3.397	
S-N,N-Achse Abstand [Å]	3.424	3.397	

Tabelle 3.8 Ausgewählte Abstände von Verbindung **53** und **X**.

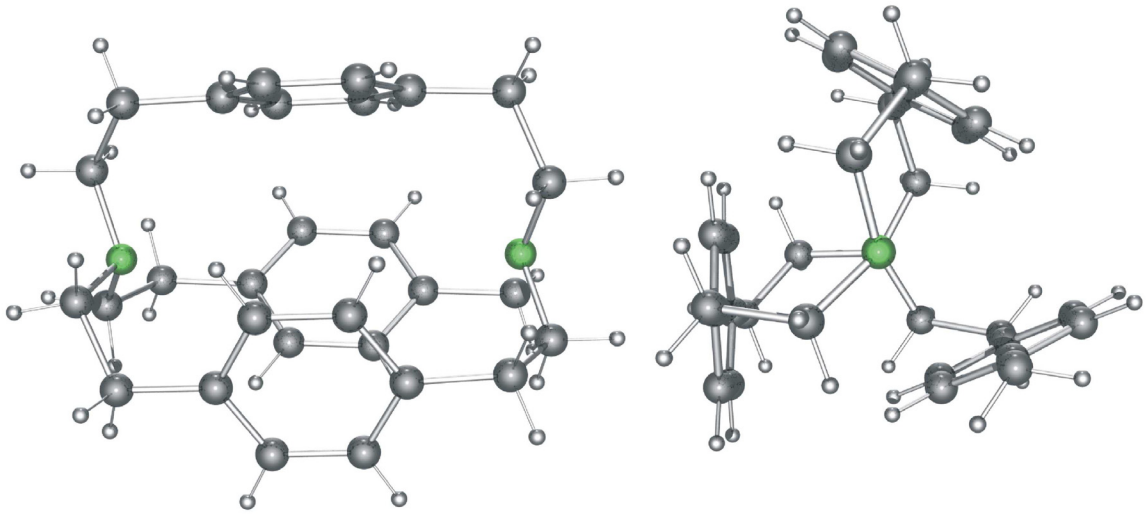


Abbildung 3.18 Struktur von Verbindung **X** im Festkörper (zwei Ansichten).[12]

3.7.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse

Durch tripodale Kupplung ist die Synthese von zweifach elongierten dreifachverbrückten Diaza-π-Donor Cavitäten möglich. Aufgrund der stäbchenförmigen, starren Struktur ist diese neue Verbindungsklasse allerdings schwer löslich. Die Hexabenzaverbindung **48** konnte massenspektrometrisch zwar nachgewiesen werden, eine nähere Charakterisierung war aufgrund der Unlöslichkeit bei Raumtemperatur jedoch nicht möglich. Alle Versuche, der zweifach elongierten Cavität **48** thermische Energie zuzuführen, um das Kristallgitter aufzubrechen und das Molekül in Lösung zu bringen, schlugen infolge der unzureichenden thermischen Stabilität fehl.

Die Hexathiophenaverbindung **53** konnte im für analytische Methoden ausreichenden Mikromaßstab dargestellt werden. Ihre Löslichkeit ist gegenüber der Hexabenzaverbindung **48** leicht erhöht, was möglicherweise in der etwas höheren Polarität der Thiopheneinheit begründet liegt. Die Konformation von **53** im Festkörper weist für Komplexierungsreaktionen günstige Parameter auf. Aufgrund der schlechten Ausbeuten von **53** und der unzureichenden Löslichkeit in Dichlormethan bei Raumtemperatur konnten keine erfolgreichen Versuche zum Komplexierungsverhalten durchgeführt werden.

Von dem Versuch, löslichkeitssteigernde Alkylketten an die Benzol- bzw. Thiophenringe anzubringen, wurde abgesehen. Die Einführung von Alkylketten sollte zu einer konformativen Veränderung der Cavität aufgrund der veränderten Torsionswinkel der Thiophenringe führen, was das Komplexierungsverhalten von Verbindung **53** beeinträchtigen dürfte. Damit würde ein Vergleich mit den bicyclischen Verbindungen **VII**-**XI** (Kapitel 2) erschwert.

3.7.3.7 Syntheseversuch von 80

Verbindung **66**, deren Synthese in Kapitel 3.4 besprochen wurde, kristallisierte nach mehreren Monaten bei -25 °C. Die entstandenen Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet. Abbildung 3.19 zeigt die Festkörperstruktur von Verbindung **66.** Die beiden endständigen Thiophenringe links in Abbildung 3.19 sind im Kristall um 90 ° fehlgeordnet. Die trans-Anordnung der Thiophenringe in der nach rechts stehenden Kette macht die unten gezeigte Struktur wahrscheinlich. Die Thiophenringe sind gegeneinander leicht aus der Planarität herausgedreht. Die Winkel betragen für die Thiophenringe S1, S2 160.0 °, für S3, S4 173.4 ° und für S5, S6 178.7 °.

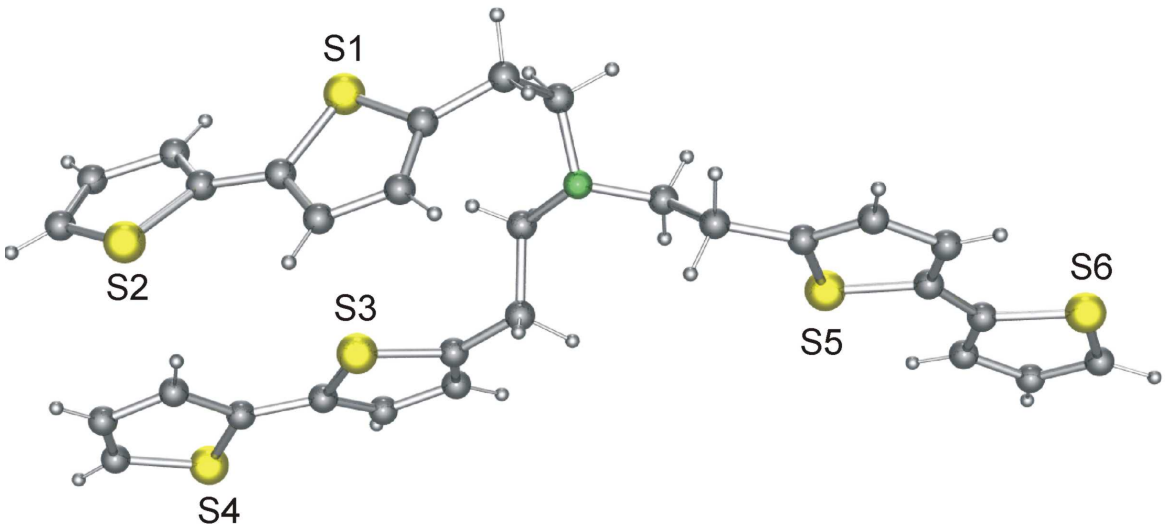
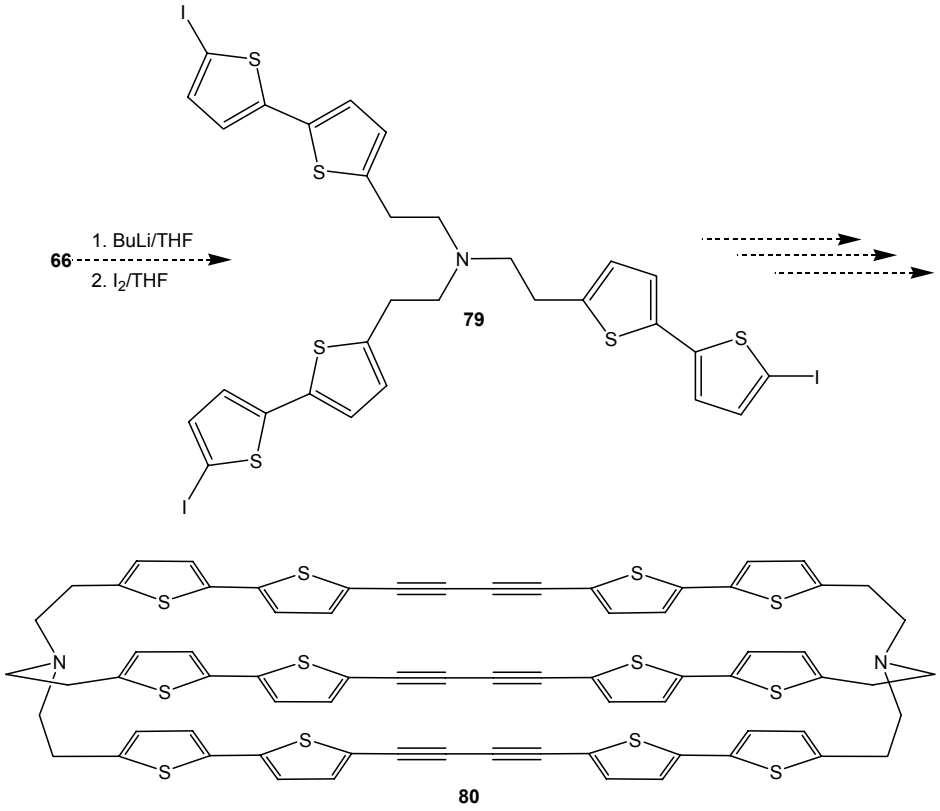


Abbildung 3.19 Struktur von Verbindung **66** im Festkörper.

Ausgehend von Verbindung **66** wurde der Versuch unternommen, durch Einführung von drei Iodatomen zu Verbindung **79** zu gelangen. Analog zur Synthese von Verbindung **53** sollte ausgehend von Triiodid **79** die Synthese des Bicyclus **80** möglich sein.



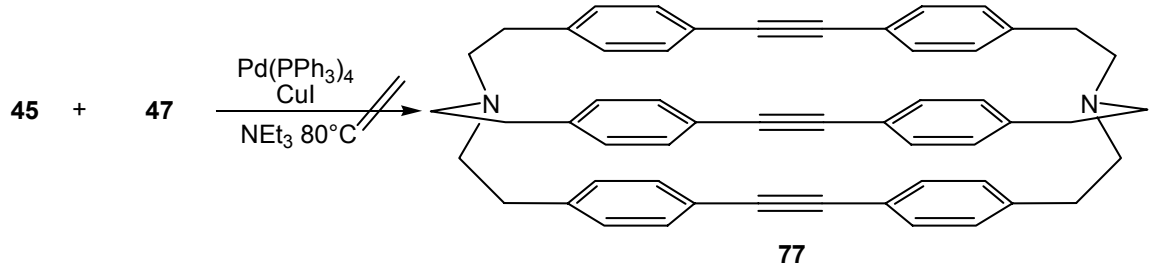
Schema 3.35 Syntheseversuch von Verbindung **80**

Beim Versuch, Verbindung **66** mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran dreifach zu deprotonieren und anschließend mit Iod zur Reaktion zu bringen, konnte das gewünschte Triiodid **79** massenspektrometrisch zwar detektiert werden, allerdings entstanden bei der Reaktion eine Vielzahl von Nebenprodukten, so dass eine Isolierung von **79** in für weitere Umsetzungen ausreichenden Mengen nicht bewerkstelligt werden konnte. Die Gründe hierfür sind wahrscheinlich, ebenso wie beim Versuch der Darstellung von Verbindung **56** aus Verbindung **25**, in der durch die Konjugation erhöhten Acidität der zum Thiophenring α-ständigen CH_2-Protonen zu suchen (Kapitel 3.9.2).

3.7.4 Synthese dreifachverbrückter einfach elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten durch tripodale Kupplung

3.7.4.1 Syntheseversuche von 1,10-Diaza-4,7,13,16,21,24(1,4)-hexabenzena-bicyclo[8.8.8]hexaicosaphan-5,14,22-triin (77)

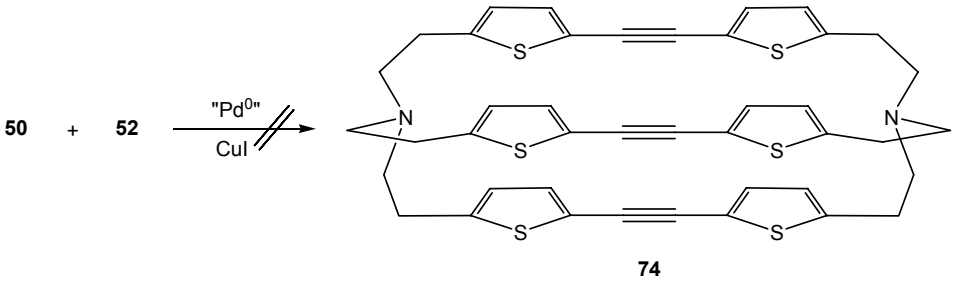
Die Synthesen des Triiodids **45** und des Trialkins **47** wurden in Kapitel 3.4 und 3.7.3.1 beschrieben. Deshalb lag es nahe, die Synthese des um eine Dreifachbindung elongierten Diazabicyclus **77** zu untersuchen. Für den Kupplungsversuch wurde die *Sonogashira*-Reaktion verwendet. Die Reaktion erfolgte unter Hochverdünnungs-bedingungen (Kapitel 3.2.3). Das Katalysatorgemisch wurde unter Schutzgas in Triethylamin suspendiert und auf 80 °C erhitzt. Die Edukte **45** und **47** wurden in getrennten Spritzen ebenfalls in einem Gemisch aus Triethylamin und Tetrahydrofuran gelöst und über eine Dosierpumpe zu der Katalysatorsuspension zugetropft. Massenspektrometrisch konnte weder aus der Reaktionslösung noch nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes das gewünschte Produkt **77** nachgewiesen werden.



Schema 3.36 Syntheseversuch von **77** durch *Sonogashira*-Reaktion.

3.7.4.2 Syntheseversuche von 1,10-Diaza-4,7,13,16,21,24(2,5)-hexa-thiophenabicyclo[8.8.8]hexaicosaphan-5,14,22-triin (74)

Ausgehend von dem Triiodid **50** und dem Trialkin **52**, deren Darstellung in Kapitel 3.7.3.3 und 3.7.3.4 beschrieben ist, wurde die Synthese der um eine Dreifachbindung elongierten, dreifachverbrückten Diaza-π-Donor Cavität **74** untersucht.



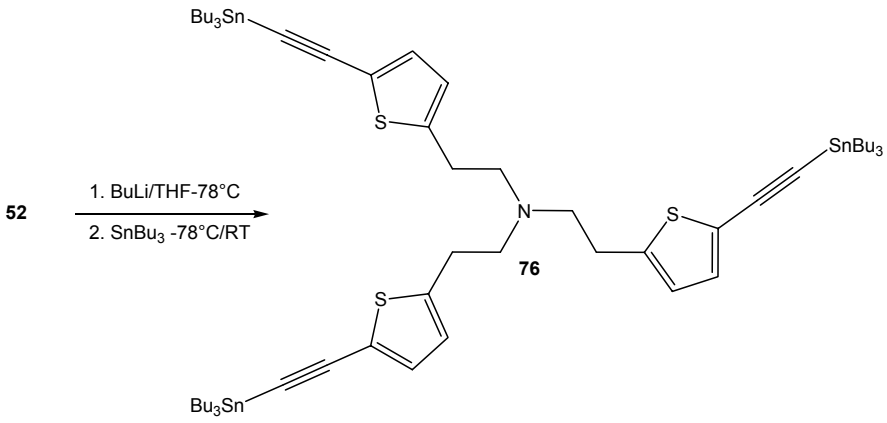
Schema 3.37 Syntheseversuche von **74** über palladiumkatalisierte Kupplung.

Als Kupplungsreaktion wurde zunächst die *Sonogashira*-Reaktion getestet. Die Synthese von Verbindung **74** erfolgte unter Hochverdünnungsbedingungen (Kapitel 3.2.3). Für die Reaktionen wurde bei allen Versuchen das Katalysatorgemisch unter Argonatmosphäre vorgelegt und im jeweils verwendeten Lösungsmittel suspendiert. Die verwendeten Edukte **50** und **52** (bzw. **51** und **76**) wurden dann unter Argonatmosphäre gelöst, in getrennten Spritzen aufgezogen und dann langsam zur Katalysatorsuspension zugetropft. Da sich die Labilität des freien Trialkins **52** bereits bei dessen Synthese gezeigt hatte, wurden zunächst Varianten der Sonogashirareaktion getestet, die bei Raumtemperatur ablaufen.[64] Dazu wurde als Katalysator $Pd(PPh_3)_2Cl_2$/CuI und als Lösungsmittel ein Gemisch aus Tetrahydrofuran und Diethylamin verwendet. Das gewünschte Kupplungsprodukt **74** konnte jedoch weder aus der Reaktionslösung noch nach Aufarbeitung nachgewiesen werden. Die Verwendung von $Pd(PPh_3)_4$/CuI und Triethylamin und Benzol als Lösungsmittel führten ebenfalls nicht zum gewünschten Erfolg. Da bei Raumtemperatur keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde die *Sonogashira*-Reaktion bei Temperaturen von 80 °C in Triethylamin mit $Pd(PPh_3)_4$/CuI als Katalysator durchgeführt. Massenspektrometrisch konnte jedoch nur das Triiodid **50** nachgewiesen werden. Auch die Variation der Reaktionsdauer und des für die Edukte verwendeten Lösungsmittels brachten keinen Erfolg. Die Tatsache, dass das Triiodid **50** nach Beendigung der Reaktion noch nachweisbar war, das Trialkin **52** jedoch nicht mehr detektiert werden konnte, sprechen dafür, dass sich das Trialkin **52** bei den gewählten Reaktionsbedingungen zersetzte und so nicht die Kupplungsreaktion eingehen konnte.
Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, das geschützte Trialkin **51** in die *Sonogashira*-Reaktion einzusetzen und das freie Trialkin **52** *in situ* in der Katalysatorsuspension herzustellen.[65] Zur Entschützung von **51** wurden Kaliumcarbonat bzw. TBAF zur Katalysatorsuspension zugegeben, was jedoch auch nicht den gewünschten Erfolg erbrachte.

Edukte/Lösungsmittel	Katalysator/Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen
50+52 THF	$Pd(PPh_3)_2Cl_2$/CuI THF/$HNEt_2$	RT 2d
50+52 Benzol	$Pd(PPh_3)$/CuI NEt_3	RT 2d
50+52 Benzol	$Pd(PPh_3)$/CuI NEt_3	80°C 10h
50+52 THF	$Pd(PPh_3)$/CuI NEt_3	80°C 33h
50+51 NEt_3	$Pd(PPh_3)$/CuI NEt_3/K_2CO_3	80°C 10h
50+51 NEt_3	$Pd(PPh_3)$/CuI NEt_3/TBAF	80°C 15h
50+76 DMF	$Pd(PPh_3)$/CuO DMF	80°C 10 h

Tabelle 3.9 Übersicht über die durchgeführten palladiumkatalysierten Kupplungsversuche.

Abschließend wurde die Darstellung von **74** über eine *Stille*-Kupplung versucht.[25] Die Darstellung der benötigten Zinnverbindung **76** gelang, ausgehend von dem Trialkin **52** mit Ausbeuten von 80%. Der Versuch, Verbindung **76** mit dem Triiodid **50** in DMF palladiumkatalysiert zu kuppeln, schlug fehl.



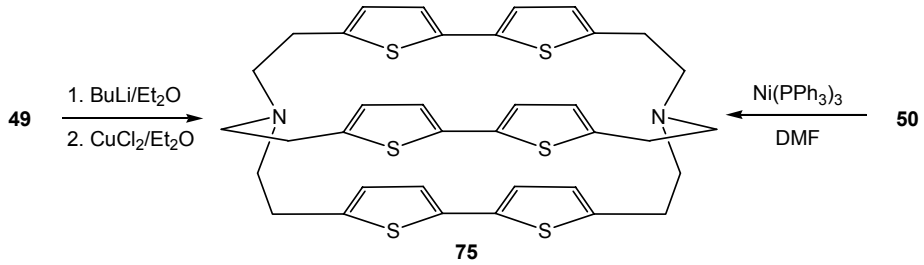
Schema 3.38 Darstellung von Verbindung **76**.

3.7.4.3 Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Synthese der um eine Dreifachbindung elongierten Diazabicyclen konnte nicht bewerkstelligt werden. Dieser Umstand ist überraschend, da die verwendeten Kupplungsmethoden bei linearen Systemen in der Regel gute Ergebnisse liefern.[23b)] Ein Grund für das Versagen der tripodalen Kupplung bei den um eine Dreifachbindung verlängerten Diazabicyclen **74** und **77** ist in der Labilität der eingesetzten Triine **47** und **52** zu suchen. Bei Raumtemperatur scheint die für die Kupplungs-Reaktion benötigte Energie

nicht zur Verfügung zu stehen. Diese Vermutung wird durch die Tatsache untermauert, dass bei den bei Raumtemperatur geführten Reaktionen sowohl die Triiodide **45** und **50**, als auch in Spuren die Alkine **47** und **52** nachweisbar waren. Bei höheren Temperaturen konnten nach beendeter Reaktion nur die Triiodide **45** und **50** nachgewiesen werden. Eventuell ist auch eine sterische Überladung des für die Cyclisierung notwendigen Übergangszustandes der Grund für das Versagen palladiumkatalysierter Kupplungsversuche der im Rahmen dieser Arbeit behandelten Systeme.

3.7.4.4 Syntheseversuche von 1,8-Diaza-4,5,11,12,17,18(2,5)-hexathiophena-bicyclo[6.6.6]icosaphan (75)



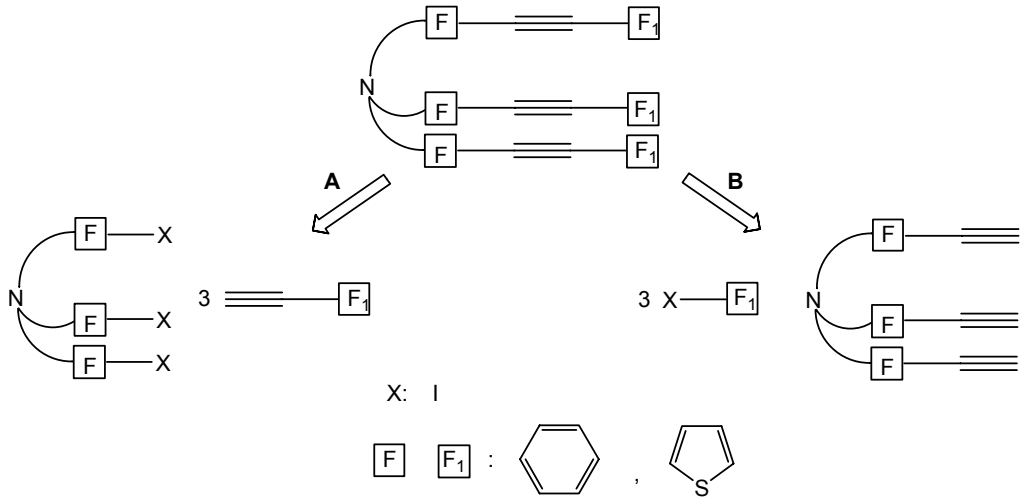
Schema 3.39 Syntheseversuche von **75** ausgehend über *Ullmann*- und *Kumada*-Kupplung.

In der Literatur ist die Kupplung von Thiophen mit sich selbst beschrieben. Sie wird gewöhnlich zur Darstellung von Bithiophen verwendet (Schema 3.7).[45] Analog dazu sollte durch Kupplung von Tris-(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin (**49**) die Synthese von Verbindung **75** möglich sein. Dazu wurde Verbindung **49** in Diethylether mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend langsam zu einer Suspension von Kupfer(II)chlorid in Diethylether überkanüliert. Dieser Kupplungsversuch führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg. Auch der Versuch, ausgehend von Triiodid **50**, durch eine Nickeltriphenylphosphin-katalysierte Kupplungsreaktion in Dimethylformamid das Produkt **75** zu erhalten, führte nicht zum Erfolg.[53,54] Nach Beendigung der Reaktion konnte massenspektrometrisch Verbindung **49** nachgewiesen werden (Schema 3.39).

3.8 Synthese offener elongierter Aza-π-Donor Cavitäten

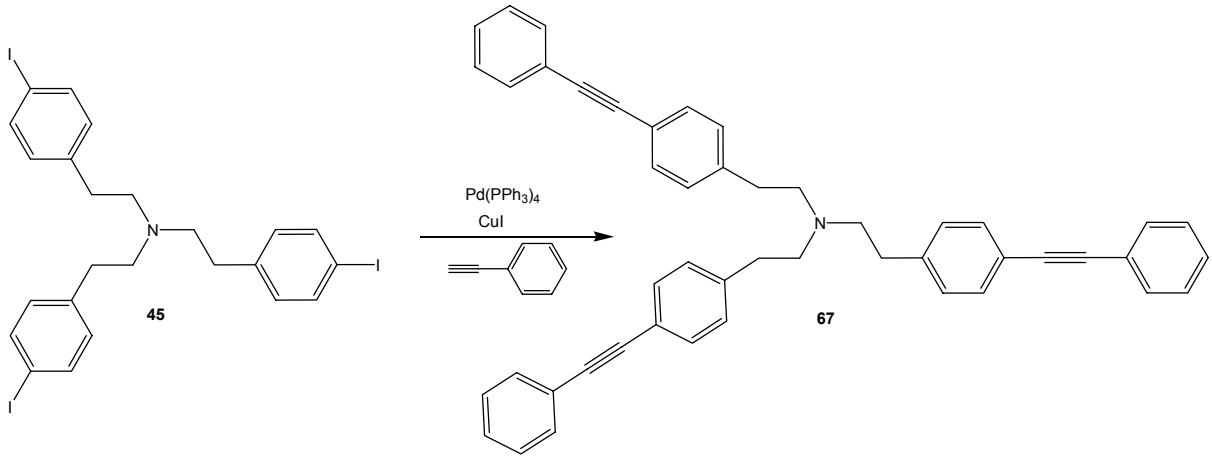
Ausgehend von den für die tripodale Kupplung dargestellten Triiodiden **45** und **50** und den Trialkinen **47** und **52** war es möglich, durch die Einführung eines weiteren π-Donors die tripodalen Cavitäten zu verlängern. Dies ist von Interesse, um zum einen das Versagen der palladiumkatalysierten Reaktionen bei der tripodalen Kupplung zu untersuchen, und zum anderen das Komplexierungsverhalten dieser Verbindungen gegenüber Metallionen

zu studieren. Für die Synthese dieser Verbindungen sind jeweils zwei Wege denkbar (Schema 3.40). Auf Weg **A** erfolgt eine Zerlegung in Triiodid und Alkin, auf Weg **B** erfolgt eine Zerlegung in Trialkin und Iodid.



Schema 3.40 Retrosynthetische Betrachtung offener elongierter Aza-π-Donor Cavitäten.

3.8.1 Synthese von Tris(2-(4-(phenylethinyl)phenyl)ethyl)amin (67)



Schema 3.41 Synthese von Verbindung **67** durch *Sonogashira*-Reaktion von **45** mit Phenylacetylen.

Ausgehend von Tris(2-(4-iodphenyl)ethyl)amin (**45**), dessen Darstellung in Kapitel 3.4 beschrieben wurde, war die Synthese von Verbindung **67** möglich. Dazu wurde Verbindung **45** unter *Sonogashira*-Bedingungen mit Phenylacetylen[66] zur Reaktion gebracht. Dies entspricht dem Weg **A** in Schema 3.40. Die Syntheseführung nach Weg **A** bot sich an, da das Triiodid **45** im Gegensatz zum entschützten Trialkin **47** stabil und somit gut zu handhaben war. Bei der Reaktionsführung stellte sich heraus, dass eine stetige Ausbeutesteigerung durch die Erhöhung von anfangs eingesetzten 3 Äquivalenten

Phenylacetylen bis zu zum Schluss eingesetzten 6 Äquivalenten Phenylacetylen zu beobachten war. Bei weiterer Erhöhung der Äquivalente Phenylacetylen war keine weitere Steigerung des Umsatzes mehr feststellbar. Die elongierte Cavität **67** war so in Ausbeuten von 94 % als weißer Feststoff zugänglich. Durch Kristallisation aus einem Gemisch von Dichlormethan und Petrolether wurden Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur von Verbindung **67** im Festkörper ist in Abbildung 3.20 wiedergegeben. Die Bindungslängen von Verbindung **67** liegen innerhalb der normalen Grenzen. Die Phenylringe sind leicht aus der Planarität herausgedreht. Die Torsionswinkel betragen für *C7, C6, C11, C16*: 26.49°, für *C47, C46, C51, C56*: 3.94° und für *C27, C26, C31, C36*: 0.54°.

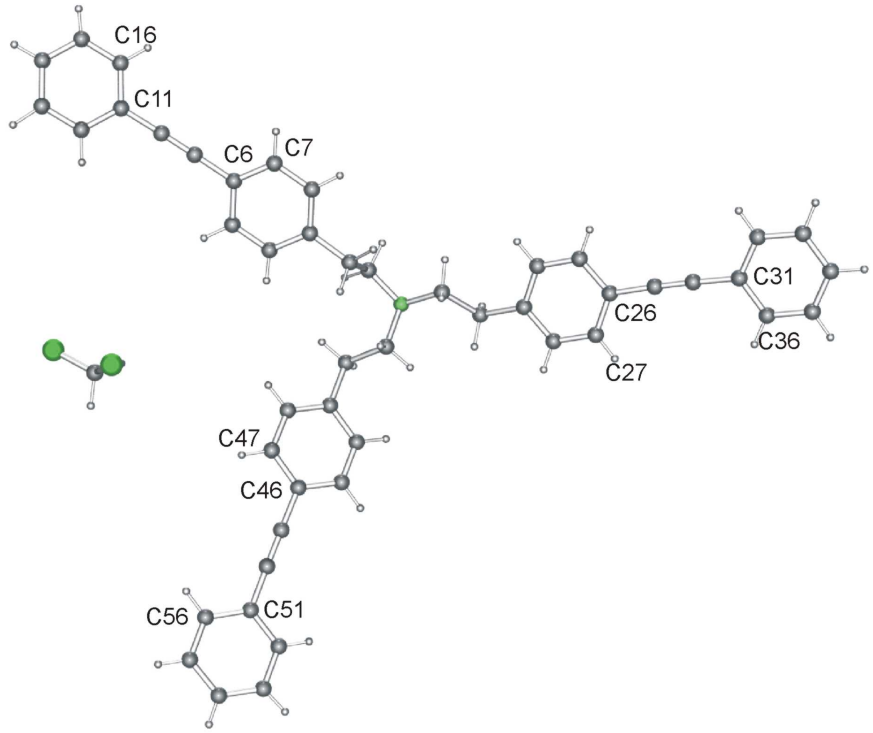
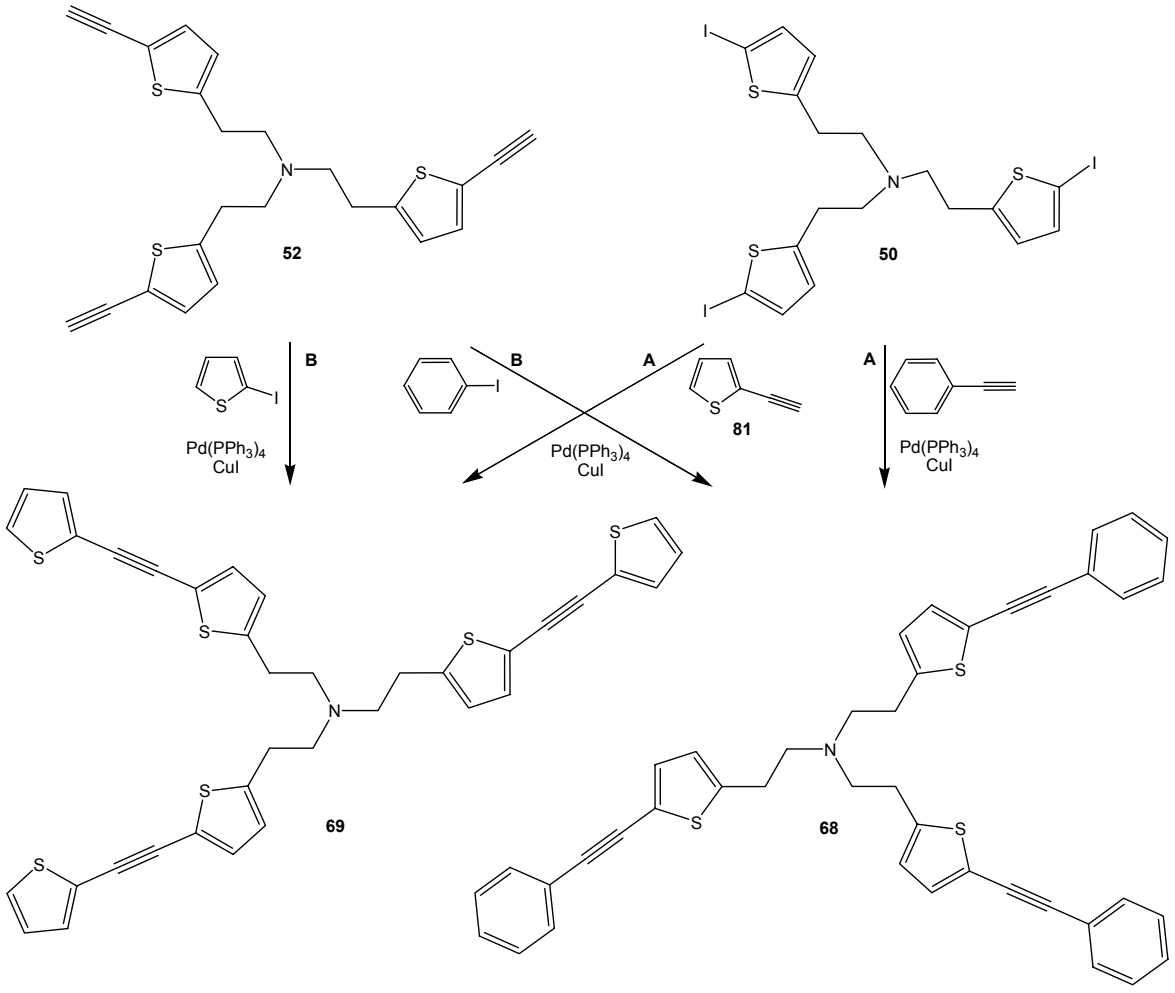


Abbildung 3.20 Struktur von Verbindung **67** im Kristall.

3.8.2 Synthese von Tris(2-(5-(phenylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (68) und Tris(2-(5-(thiophen-2-ylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (69)

Für die Synthese von der elongierten Cavität **68** wurde sowohl Weg **A** als auch Weg **B** (Schema 3.40) getestet. Zuerst wurde die Umsetzung des Thiopentriiodids **50** mit

Phenylacetylen untersucht (Schema 3.42). Auch hier konnte eine Steigerung der Ausbeute mit zunehmender Anzahl der eingesetzten Äquivalente Phenylacetylen beobachtet werden. Bei 8.7 Äquivalenten war keine Steigerung des Umsatzes mehr festzustellen. Verbindung **68** konnte auf diesem Weg als weißes Pulver, welches sich bei Raumtemperatur langsam dunkel färbt, mit Ausbeuten von 57 % erhalten werden. Der Versuch, Verbindung **68** ausgehend von dem entschützten Triin **52** durch *Sonogashira*-Reaktion mit Iodbenzol darzustellen, erbrachte nur Ausbeuten von 36%. Die Verringerung der Ausbeuten der Synthese von Verbindung **68** über Weg **B** um die Hälfte gegenüber Weg **A** liegt wahrscheinlich in der geringeren Stabilität des Trialkins **52** begründet.



Schema 3.42 Darstellung der Verbindungen **68** und **69**.

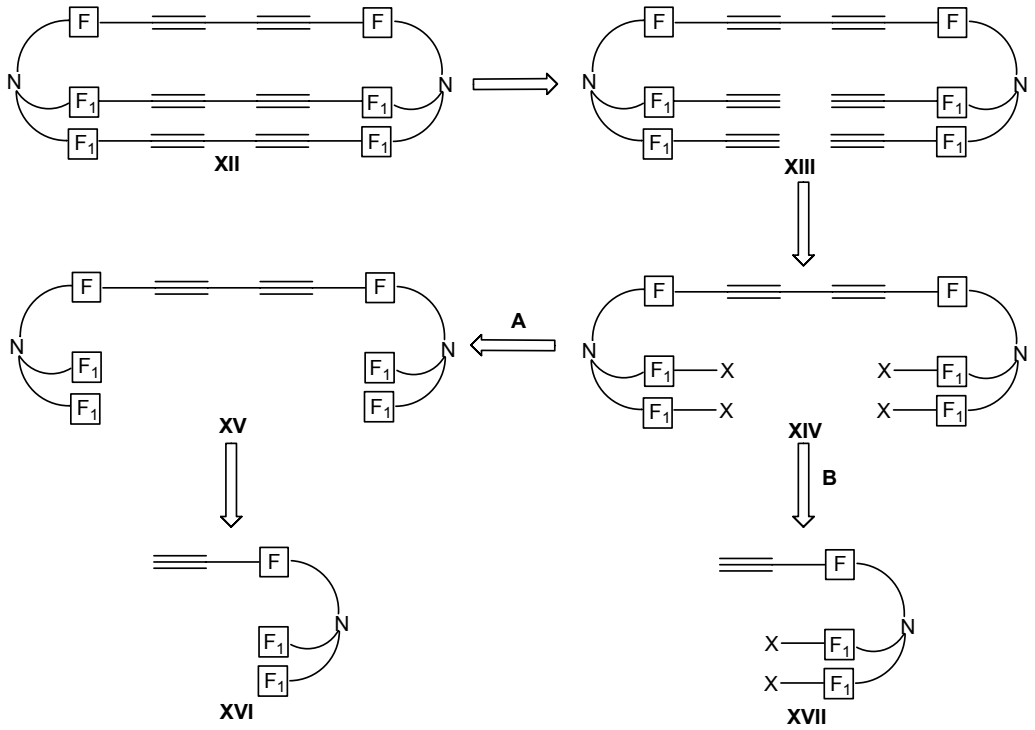
Für die Synthese der Cavität **69** wurden ebenfalls sowohl Weg **A** als auch Weg **B** untersucht (Schema 3.40). Die Synthese von **69** ausgehend von Triiodid **50** machte die Synthese von 2-Ethinylthiophen **81**[67] notwendig, welches, durch Umsetzung von 2-Iodthiophen[68] mit Trimethylsilylacetylen und anschließendes Entschützen in einer Gesamtausbeute von 66% zugänglich war. Die anschließende Reaktion des Ethinylthiophens mit Triiodid **50** führte zu Verbindung **69** mit einer Ausbeute von 32%

(Schema 3.42 Weg **A**). Der Versuch, ausgehend von dem entschützten Trialkin **52** durch Umsetzung mit Iodthiophen zur elongierten Cavität **69** zu gelangen (Weg **B** Schema 3.42), erbrachte nur Ausbeuten von 29%. Der isolierte hellgelbe Feststoff färbt sich bei Raumtemperatur langsam schwarz. Die deutlich schlechteren Ausbeuten bei der Darstellung von Verbindung **69** sind wahrscheinlich auf die begrenzte Stabilität des Trialkins bzw. des Ethinylthiophens zurückzuführen.

3.9 Synthese gemischter dreifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten

3.9.1 Retrosynthetische Betrachtung

Eine Synthese über die in Kapitel 3.7.3 beschriebene Methode der tripodalen Kupplung konnte nicth in Betracht gezogen werden, da auf diesem Weg ein Produktgemisch zu erwarten war. Auch die Darstellungsvariante über Dreikomponentencyclisierung schied aus den in Kapitel 3.7.1 beschriebenen Löslichkeitsproblemen der Vorstufen aus. Die retrosynthetische Betrachtung von Verbindungsklasse **XII** lässt einen Schnitt senkrecht durch die Diineinheiten der beiden unteren Brücken, die die $\boxed{F_1}$-Donoren tragen, sinnvoll erscheinen (Schema 3.43). Die sich daraus ergebende Syntheseroute hat den Vorteil, dass die Brücke, die den $\boxed{F}$-Donor trägt, bereits fixiert ist, und so eine Kupplung zwischen $\boxed{F_1}$-und $\boxed{F}$ tragenden Brücken ausgeschlossen werden kann. Durch den retrosynthetischen Schnitt senkrecht durch die Diineinheiten der unteren Brücken gelangt man zu einem Tetrain **XIII**. Dieses sollte aus dem entsprechenden Tetrahalogenid **XIV** zugänglich sein.



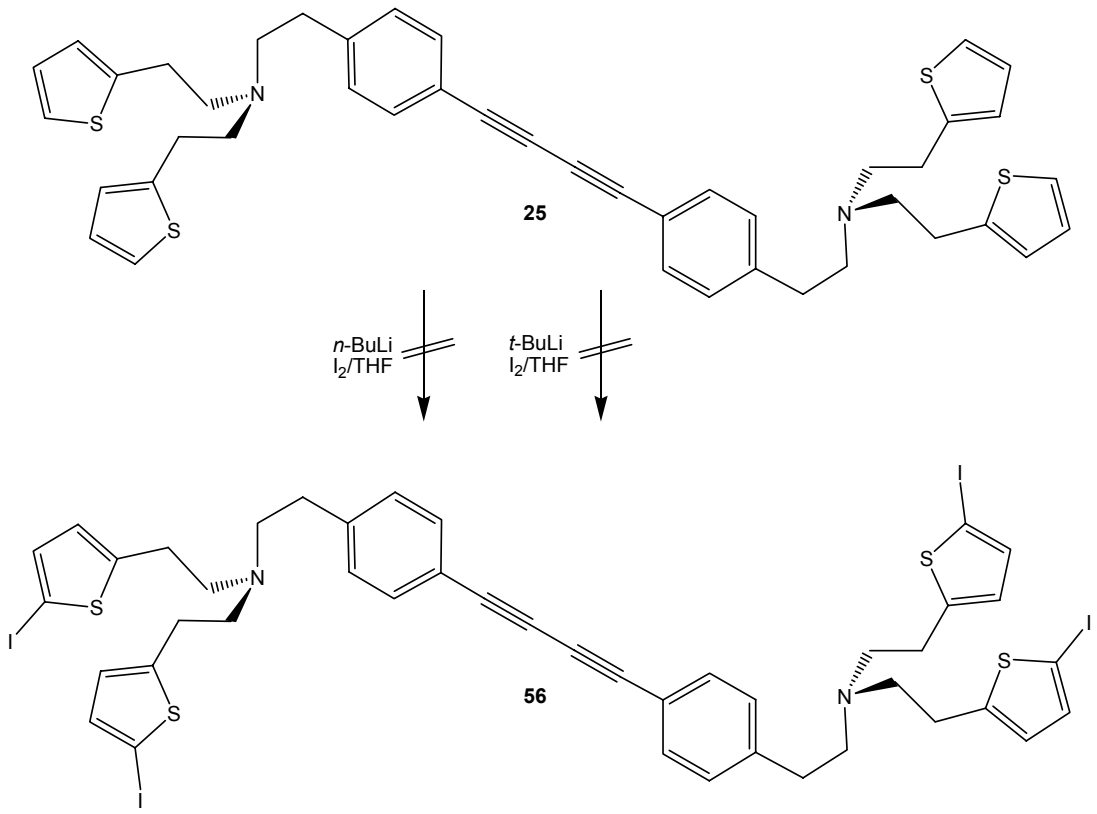
Schema 3.43 Retrosynthetische Betrachtung von gemischten elongierten Diazabicyclen.

Die retrosynthetische Betrachtung von **XIV** führt zu zwei Darstellungsmöglichkeiten. **XXI** sollte durch Halogenierung von Verbindungsklasse **IX** zugänglich sein (Schema 3.43 Weg

A). Bei Verbindung **XV** handelt es sich um die Verbindungsklasse der einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten, die aus dem tertiären Amin **XVI** zugänglich sind (Kapitel 3.5). Eine weitere Darstellungsmöglichkeit von Tetrahalogenid **XIV** geht von Verbindung **XVII** aus. Hier wird die Halogeneinheit vor der Kupplungsreaktion eingeführt (Schema 3.43 Weg **B**).

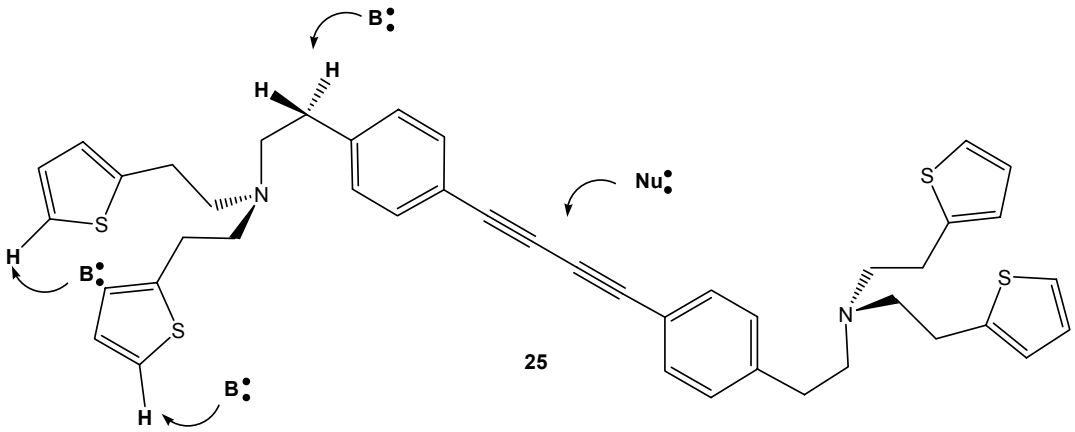
3.9.2 Synthese von 1,12-Diaza-4,9(1,4)-dibenzena-15,20,25,30(2,5)-tetrathiophenabicyclo[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (59) über Weg A

Die retrosynthetische Betrachtung von Verbindungsklasse **XII** hatte zwei Darstellungsmöglichkeiten aufgetan. Da in Kapitel 3.5 bereits Verbindung **25** synthetisiert worden war, wurde der Versuch unternommen, durch Iodierung zu Verbindung **56** zu gelangen. Dieses Vorgehen entspricht Weg **A** in Schema 3.43. Da sich bei den vorangegangenen Darstellungen von Thiopheniodiden bereits die Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Iod bewährt hatte, lag es nahe, diese Synthesemethode auch zur Darstellung des Tetraiodids **56** anzuwenden (Schema 3.44).



Schema 3.44 Synthese des Tetraiodids **56** ausgehend von Verbindung **25**.

Der Versuch, ausgehend von Verbindung **25** mit vier Äquivalenten *n*-Butyllithium an den Thiophenringen zu deprotonieren und das Tetraanion anschließend mit Iod zum Tetraiodid **56** umzusetzen, schlug fehl. Auch die Verwendung von acht Äquivalenten *n*-Butyllithium brachte keinen Erfolg. Massenspektrometrisch konnte sowohl aus dem Reaktionsgemisch, als auch nach Auftrennung der entstandenen Reaktionsprodukte nicht die gewünschte Verbindung **56** detektiert werden. Im Massenspektrum wurden zwar Iodfragmentierungsmuster nachgewiesen, allerdings konnte die gewünschte Massenzahl bei m/z 1232 nicht gefunden werden.
Wahrscheinlich tritt die durch die Konjugation erhöhte Acidität der benzylischen Protonen mit der der Thiophenprotonen in Konkurrenz, so dass es zu einer Vielzahl von Nebenreaktionen kommt. Ein weiterer Erklärungsversuch für das Versagen der erprobten Synthesestrategie ist der mögliche nucleophile Angriff auf die Butadiineinheit, welcher die Anzahl der möglichen Nebenreaktionen noch erhöhen würde (Schema 3.45).[69]

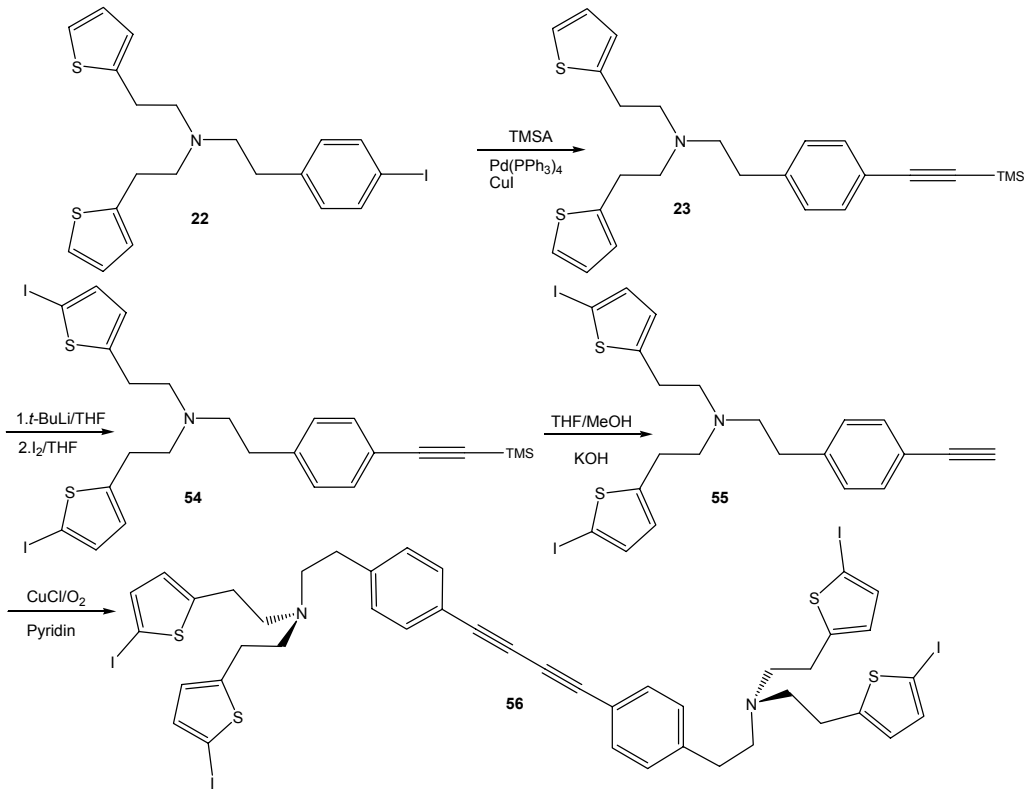


Schema 3.45 Angriffsmöglichkeiten von *n*-Butyllithium auf Verbindung **25**.

Aus diesem Grund wurde als nächstes *t*-Butyllithium als Base eingesetzt, da die grössere sterische Hinderung des *t*-Butyllithiums die Abstraktion der Thiophenprotonen begünstigen sollte. Aus der Reaktionslösung war auf diesem Weg das gewünschte Tetraiodid **56** detektierbar. Die Nebenreaktionen konnten durch den Einsatz von *t*-Butyllithium zwar zurückgedrängt werden, allerdings entstand bei dieser Syntheseführung immer noch eine Vielzahl von Nebenprodukten, so dass eine Isolierung des Produkts **56** auf diesem Weg zwar möglich, jedoch sehr aufwendig war. Die Ausbeuten lagen bei weniger als 5%.

3.9.3 Synthese von 1,12-Diaza-4,9(1,4)-dibenzena-15,20,25,30(2,5)-tetrathiophenabicyclo[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (59) über Weg B

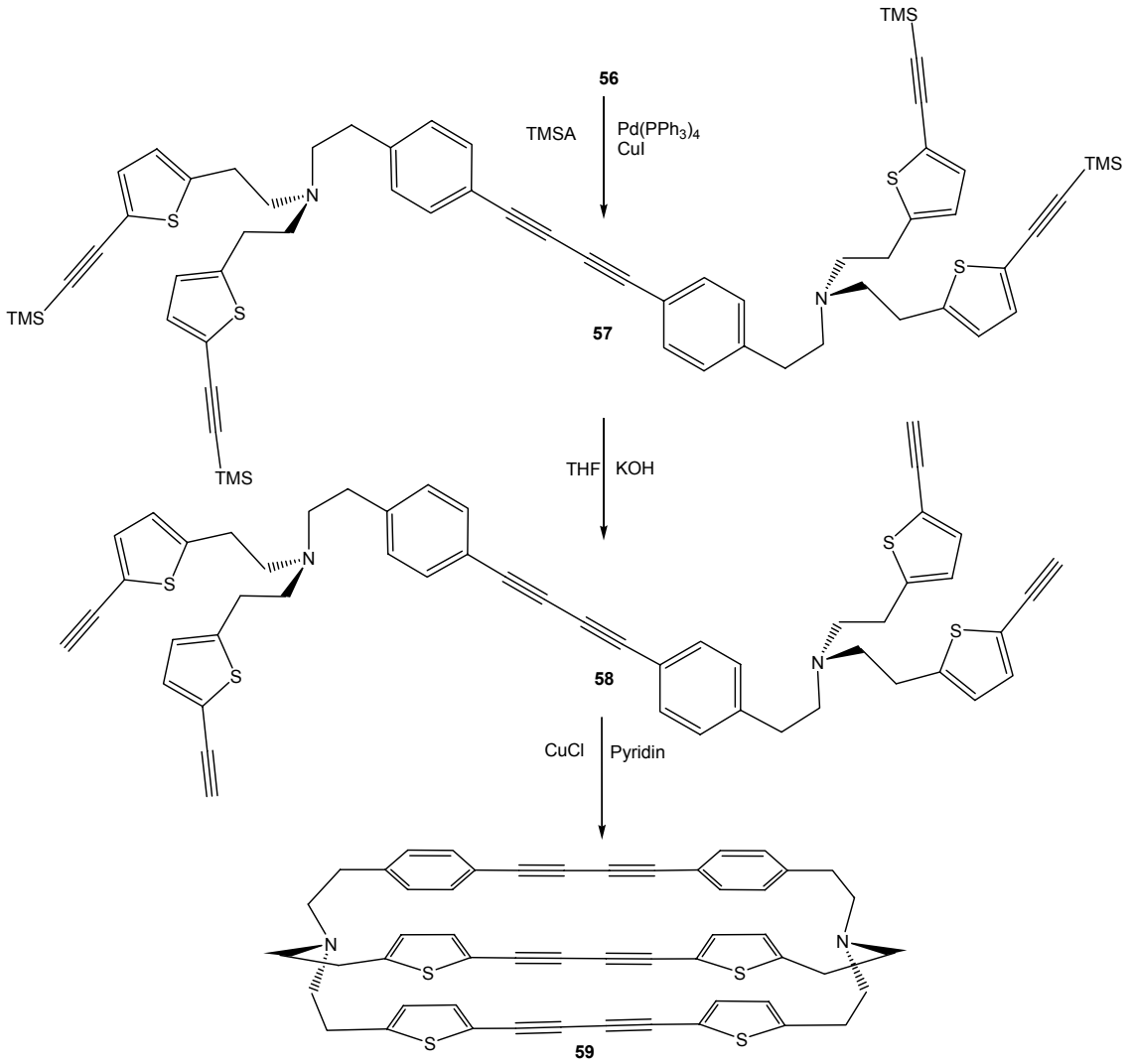
Da der direkte Zugang zum Tetraiodid **56** nach den in Schema 3.44 beschriebenen Synthesen nur in unbefriedigenden Ausbeuten oder gar nicht möglich war, wurde als nächstes die Einführung der Iodgruppen vor der *Glaser*-Kupplung untersucht. Als Edukte für die Iodierungs-Reaktion standen die Verbindungen **22** und **23** zur Verfügung, die für die Synthese von Verbindung **25** dargestellt worden waren (Kapitel 3.5). Die Iodierung von Verbindung **22** würde eine nachträgliche, selektive Einführung der Alkineinheit unmöglich machen. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, die Iodatome ausgehend von Verbindung **23** in die Syntheseplanung einzubringen (Schema 3.46). Dazu wurde die Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und *t*-Butyllithium untersucht und anschließend das entstehende Dianion bei -78 °C mit Iod zur Reaktion gebracht. Die Umsetzung mit *t*-Buthyllithium verlief wesentlich glatter und lieferte bessere Ausbeuten. Das Diiodid **54** war auf diesem Weg in Ausbeuten von 75 % als blassgelbes Öl zugänglich. Ausgehend von Verbindung **54** konnte das freie Alkin **55** durch Entschützung mit Kaliumhydroxid in einem Gemisch von Tetrahydrofuran und Methanol in Ausbeuten von 77% als blassgelbes Öl erhalten werden. Die Verbindung **55** ist luft- und temperaturempfindlich. Aus diesem Grund wurde sie immer unmittelbar vor der Kupplungs-Reaktion freigesetzt.



Schema 3.46 Synthese von Verbindung **56** ausgehend von Verbindung **22**.

Für die Darstellung des Tetraiodids **56** wurde auf das Durchleiten von Druckluft durch die Reaktionslösung verzichtet. Lediglich zur Darstellung der Katalysatorsuspension wurde vor Zugabe des Kupplungsedukts **55** für zehn Minuten Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Das gewünschte Kupplungsprodukt konnte als blassgelbes Öl in Ausbeuten von 82 % erhalten werden. **56** färbt sich unter Licht- und Lufteinwirkung langsam schwarz, ist im Eisfach unter Argon jedoch lagerbar.

Zur weiteren Funktionalisierung von Tetraiodid **56** wurde dieses zunächst in eine *Sonogashira*-Reaktion mit Trimethylsilylacetylen eingesetzt (Schema 2.1). Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung konnte in Ausbeuten von 63 % ein blassgelbes Öl erhalten werden, das sich auch im Eisfach bei -25 °C langsam dunkel verfärbte. Zur Abspaltung der Trimethylsilylschutzgruppen wurde Verbindung **57** in Tetrahydrofuran mit Kaliumhydroxid behandelt. Das freie Tetrain **58** konnte auf diesem Weg in Ausbeuten von 58 % als blassgelbes Öl erhalten werden. Verbindung **58** ist ebenfalls licht- und temperaturempfindlich und wurde immer unmittelbar vor der Kupplungsreaktion freigesetzt.



Schema 3.47 Darstellung der Verbindung **59** über den in Schema 2.1 beschriebenen Weg **B**.

Die Synthese der Verbindung **59** erfolgte über die *Hay*-Kupplung. Dazu wurde das Tetrain **58** in Pyridin gelöst und langsam zu einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid und Pyridin, durch welche Druckluft geleitet wurde, zugetropft. Zur Aufarbeitung wurde das Pyridin im Vakuum vollständig entfernt und der zurückbleibende grüne Feststoff im Ultraschallbad mit Dichlormethan extrahiert. Das Extrakt wurde einer Säulenfiltration unterzogen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhielt man einen hellgelben Feststoff in Ausbeuten von 18 %, dessen Massenspektrum den Molpeak des gewünschten Produkts **59** zeigt (low and high resolution). Alle Versuche, den Feststoff wieder zu lösen, schlugen fehl. Der Versuch, das Kristallgitter durch Zufuhr thermischer Energie aufzubrechen, führte zur Zersetzung der Verbindung **59**. Die Versuche, in deuteriertem DMSO bzw. deuteriertem Toluol Hochtemperaturmessungen anzufertigen, brachten keine verwertbaren Ergebnisse. Aus diesem Grund waren keine NMR-spektroskopischen Daten zugänglich. Aus dem Filtrat der Säule konnten zwar Kristalle erhalten werden, für die Röntgenstrukturanalyse waren diese jedoch zu klein.

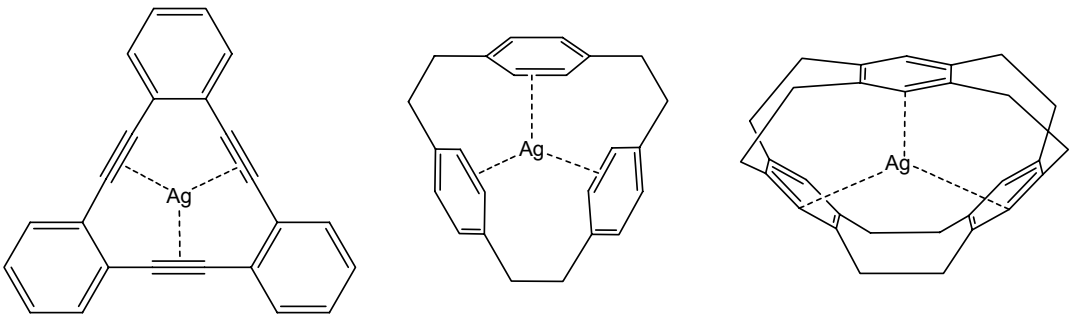
3.10 Metallkomplexe

3.10.1 Einführende Betrachtung und Wissensstand

Ende der 60er Jahre wurde von *Lehn* eine neue Klasse von Liganden, die bicyclischen *Cryptanden*, beschrieben.[70] Gegenüber den gewöhnlichen Macrocyclen vom Typ der Kronenether[71], die eine zweidimensionale Struktur besitzen, weisen die bicyclischen Cryptanden ein dreidimensionales Gerüst mit einer intramolekularen Cavität auf. Einschlusskomplexe dieser Cavitäten, bei denen sich ein Substrat in den Hohlraum des Molekülkäfigs einlagert, werden in der Literatur häufig als *Cryptate* bezeichnet. Dieses Gebiet koordinativer Chemie wird mit den Termini *supramolekulare Chemie*[72] oder *Wirt-Gast-Chemie*[73] in der Literatur beschrieben. Klassische Vertreter der Verbindungsklasse der Cryptanden sind die synthetisch leicht zugänglichen Diaza-polyoxa-makrobicyclen.[74] Von *Alder et. al.*[75] wurde die Klasse der Diazabicycloalkane untersucht, von denen stabile Einschlussverbindungen mit Protonen synthetisiert wurden.[76]

3.10.1.1 Benzol-, Alken- und Alkinliganden als π-Donoren

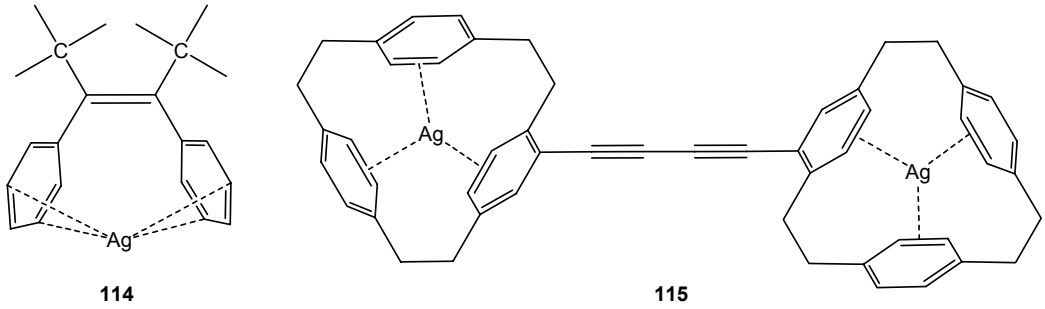
Seit einiger Zeit ist bekannt, dass π-Systeme mit Olefin-, Alkin- und Benzoleinheiten mit kleinen Metallionen[77] Komplexe bilden. Stabile Silberkomplexe sind von Systemen bekannt, die über vier Doppelbindungen[78], drei Dreifachbindungen oder drei Benzolringe verfügen. In Abbildung 3.21 ist der Silberkomplex des von *Pierre* synthetisierten [2_3](1,4)Cyclophans **112** gezeigt, das aufgrund seiner speziellen Topologie als „π-Prismand“ bezeichnet wurde.[79] *Boekelheide* gelang durch Einführen weiterer Ethanobrücken die Synthese des Silberkomplexes von [2_6]-(1,2,4,5)Cyclophan **113**.[80] *Rissanen* erweiterte die von *Pierre* und *Boekelheide* erschlossene Verbindungsklasse durch Variation der Brücken, die die Benzolringe verknüpfen[81]. Die von *Youngs* synthetisierte Verbindung **111** stellt ein Beispiel für einen Silberkomplex mit Alkinen als π-Donoren dar.[82]



111 **112** **113**

Abbildung 3.21 Literaturbekannte Silber-Komplexe mit Alkin- und Aren-π-Donor Systemen.

Durch Verknüpfung des [2_3](1,4)Cyclophans **112** über eine Butadiineinheit war der zweikernige Komplex **115** zugänglich.[83] In Silberkomplex **114** werden die Benzoleinheiten durch t-Butylgruppen fixiert.[84]

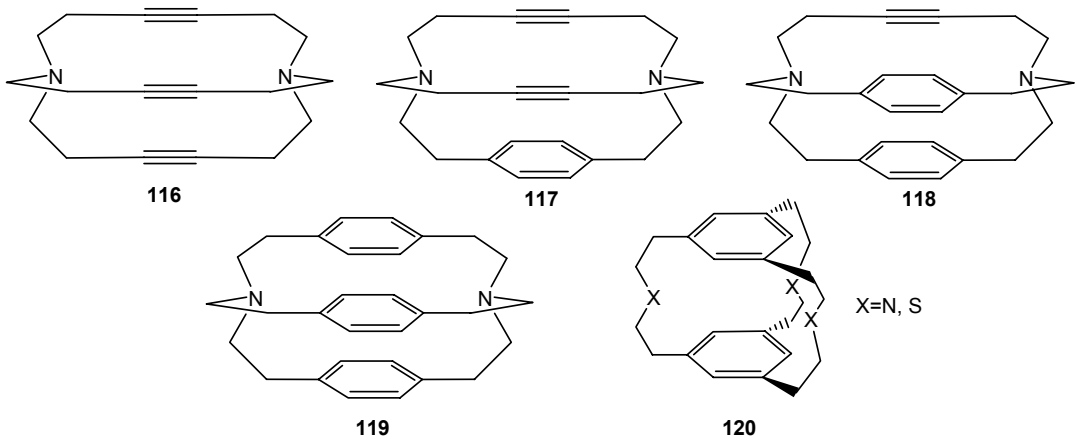


114 **115**

Abbildung 3.22 Literaturbekannte Silberkomplexe von **114** und **115**.

In den Verbindungen **111**-**115** sind die Silberatome jeweils um ca. 0.2 Å aus der Ebene, die von den Zentren der Benzolringe aufgespannt wird, nach außen versetzt.[85] Das Silberatom ist in diesen Komplexen noch mit dem anorganischen Anion verbunden.

In unserer Arbeitsgruppe wurde die Verbindungsklasse der bicyclischen Cryptanden um die Gruppe der stickstoffverbrückten π-Prismanden erweitert. Zu dieser Gruppe gehören die in Abbildung 3.23 gezeigten Verbindungen **116**-**119**, von denen eine Vielzahl stabiler Metallkomplexe erhalten werden konnte. Bei den Bicyclen **116**-**118** sind im Fall der Silberkomplexe die Metallionen im Zentrum zwischen den beiden Stickstoffatomen positioniert. Bei Verbindung **119** ist das Silberatom zum Brückenkopfatom hin verschoben. Die NMR-Daten sprechen allerdings für einen schnellen intramolekularen Wechsel zwischen den beiden äquivalenten Brückenkopfpositionen. Das Silberatom ist in diesen Komplexen effektiv vom anorganischen Anion abgeschirmt.[12]



116 **117** **118**

119 **120**

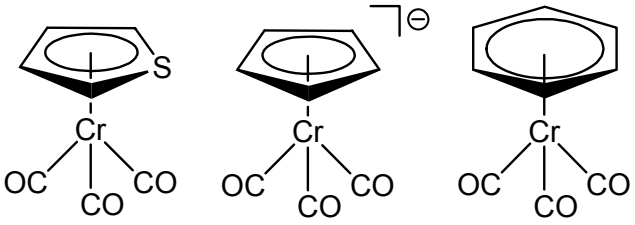
Abbildung 3.23 Literaturbekannte Beispiele für Liganden, die das Silberion effektiv vom anorganischen Anion abschirmen.

Mascal gelang die Synthese des 5-Cylindrophans **120**[86]. Dieses ist ebenfalls befähigt, ein Silberatom zu komplexieren, welches zentral zwischen den Schwefelatomen und den Benzolringen koordiniert ist. [87]

Bei den in der Literatur beschriebenen Metallkomplexen mit π-Donor Systemen zeichnen sich die Liganden ausnahmslos durch ein relativ starres Käfiggerüst aus. Es stellte sich nun die Frage wie weit die Rigidität des komplexierenden π-Systems vermindert werden kann, um noch Einschlussverbindungen bilden zu können.

3.10.1.2 Literaturbekannte Thiophenmetallkomplexe

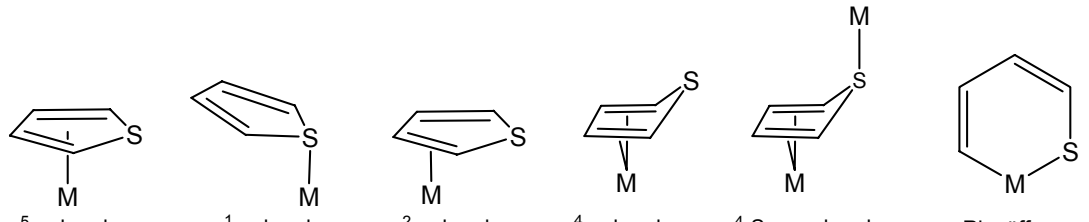
Der erste Thiophenmetallkomplex wurde 1958 von *Fischer* synthetisiert (Abbildung 3.24).[88] Die Röntgenstruktur[89] zeigte, dass der Thiophenring einen η^5-Komplex ausbildet und somit in der Lage ist, analog zum Benzol-chrom(0)-tricarbonylkomplex **123**[90] und dem Cyclopentadienyl-chrom(0)-tricarbonylkomplex **122**[91] zu agieren. Der Thiophenkomplex zeichnet sich jedoch durch wesentlich geringere Stabilität aus. Im Gegensatz zu dem stabilen Benzolkomplex **123** ist der Thiophenkomplex **121** luft- und temperaturempfindlich.



121 **122** **123**

Abbildung 3.24 Erster von *Fischer* synthetisierter Thiophenmetallkomplex **121** und dazu isoelektronische Komplexe von Cyclopentadien **122** und Benzol **123**.

In den vergangenen Jahrzehnten waren Thiophenmetallkomplexe unterschiedlichster Haptizitäten Gegenstand intensiver Forschung.[92] Ein Überblick über die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten von Thiophen an ein Metallzentrum sind in Abbildung 3.25 aufgeführt. Von den Metallen der Eisengruppe sind zahlreiche Thiophenkomplexe bekannt.[92] Thiophenmetallkomplexe der frühen Übergangsmetalle sind selten.[93,94]



η^5-gebunden η^1-gebunden η^2-gebunden η^4-gebunden η^4-S-μ_2-gebunden Ringöffnung

Abbildung 3.25 Übersicht über die verschiedenen Bindungsmöglichkeiten des Thiophenrings an ein Metallzentrum.

Gänzlich unbekannt sind Thiophenmetallkomplexe mit Edelmetallen. Das einzige Beispiel, in dem in der Literatur Thiophenringe im Zusammenhang mit Silberkomplexen erwähnt werden, stammt von *Fenton*.[95] In den von *Fenton* synthetisierten Ringsystemen sind die Thiophenringe jedoch lediglich am Gerüstaufbau beteiligt und nehmen nicht an der Koordinationsspäre des Silberions teil (Abbildung 3.26).[96]

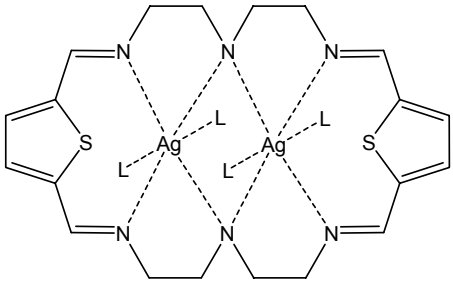


Abbildung 3.26 Von *Fenton* synthetisierter Macrocyclus[95]. Die Thiophenringe sind nicht an der Koordinationssphäre der Silberionen beteiligt. (L: CH_3CN).

Bei den in der Literatur bekannten Komplexverbindungen von Thiophen mit Metallen handelt es sich ausschließlich um klassiche, anorganische Metallkomplexe. Aus diesem Grund war es von besonderem Interesse, inwieweit Thiophen befähigt ist, eine dem Benzol analoge π-Donor Rolle einzunehmen.

3.10.2 Synthese der Metallkomplexe

3.10.2.1 Präparative Vorgehensweise

Das Silber(I)-Ion als potenzieller Gast schien äußerst aussichtsreich. Es bildet mit stickstoffhaltigen Liganden bevorzugt lineare Diaminkomplexe[97] und geht wie in der einführenden Betrachtung beschrieben auch mit Alkinen[98] oder Arenen[99] stabile koordinative Beziehungen ein. Als Silberquelle diente Silber(I)-triflat, da sich dieses Salz gut in Methylenchlorid löst und das Triflat ein sehr hartes Anion mit geringer Koordinationstendenz darstellt.[100] Die Komplexierungsversuche mit Silber wurden alle in absolutem, entgastem Dichlormethan bei Raumtemperatur unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss durchgeführt und nach zwei Stunden beendet.

Da auch von Kupfer einige Beispiele für stabile Komplexe mit Alkinen[101] und Arenen[102] bekannt sind, wurden Komplexierungsversuche mit Kupfer(I), welches mit Stickstoffdonoren eine tetraedrische Koordination[103,104] vorzieht, durchgeführt. Die Synthesen erfogten analog zur Darstellung der Silberkomplexe. Als Kupfer(I)-quelle diente

das benzolstabilisierte Kupfer(I)-triflat, welches im Gegensatz zum Silber(I)-triflat wesentlich instabiler ist.

Desweiteren wurden Komplexierungsversuche mit dem Quecksilber(II)-Ion durchgeführt, da von Quecksilber ebenfalls stabile Cryptate bekannt sind[105]. Als Quecksilberquelle wurde Quecksilber(II)-triflat verwendet. Die Reaktionsführung erfolgte analog zur Darstellung der Silberkomplexe.

Es ist seit langem bekannt, dass sich Salze niedervalenter Metallionen der dritten Hauptgruppe in aromatischen Lösungsmitteln gut lösen. In den letzten Jahren wurde eine Reihe von Arenkomplexen mit Gallium(I),[106,107] Indium(I)[106,108] und Thallium(I)[106,109] synthetisiert und untersucht. In unserer Arbeitsgruppe wurden stabile Gallium- und Thalliumkomplexe von Diazabicyclus **119** dargestellt.[17]
Als Gallium(I)-quelle wurde Galliumdihalogenid Ga_2Cl_4 verwendet, das sich aus einem $GaCl_4^-$-Tetraeder und einem Ga^+-Ion aufbaut[110]. Die Komplexierungsversuche erfolgten in absolutem, entgastem Toluol bei Raumtemperatur.

Die Reaktionskontrolle erfolgte massenspektrometrisch. Als Messmethode hatte sich in der Vergangenheit bereits der FAB-Modus als geeignete Methode herausgestellt. Konnte massenspektrometrisch ein Produktsignal detektiert werden, wurde zur Aufarbeitung zunächst der bei allen Reaktionen anfallende Niederschlag von elementarem Metall unter Argonatmosphäre abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungmittel im Vakuum entfernt.
Das weitere Vorgehen hing von der Stabilität der entstehenden Komplexe ab. Bei den stabileren Spezies erfolgte die weitere Reinigung durch Umkristallisieren aus einem Gemisch aus absolutem, entgasten Dichlormethan und Diethylether unter Argonatmosphäre.

3.10.2.2 Präparative Ergebnisse

In Tabelle 3.10 sind die Resultate der mit Silber durchgeführten Komplexierungversuche zusammengefasst.

Ligand	**46**	**49**	**51**	**66**	**67**	**68**
Ag^+	-	**+**	-	+	**+**	+

Ligand	**69**	**21**	**25**	**26**	**31**	**37**
Ag^+	+	**+**	+	+	+	-

Tabelle 3.10 Übersicht über die Ergebnisse der durchgeführten Komplexierungsversuche mit Silber(I)-Ionen. (-, massenspektrometrisch nicht nachweisbare Metallkomplexe ; +, massenspektrometrisch nachgewiesene Metallkomplexe; **+**, isolierte Metall-komplexe). Der negative Befund bei **37** ist wahrscheinlich auf Zersetzung des Liganden zurückzuführen.

Komplexierungsversuche mit Kupfer und Gallium wurden mit den Liganden **21**, **49** und **67** durchgeführt. Massenspektrometrisch konnten die gewünschten Produkte jedoch nicht detektiert werden. Der Versuch, von den Liganden **49** und **66** Einschlussverbindungen mit Quecksilber darzustellen, schlug fehl (Tabelle 3.11).

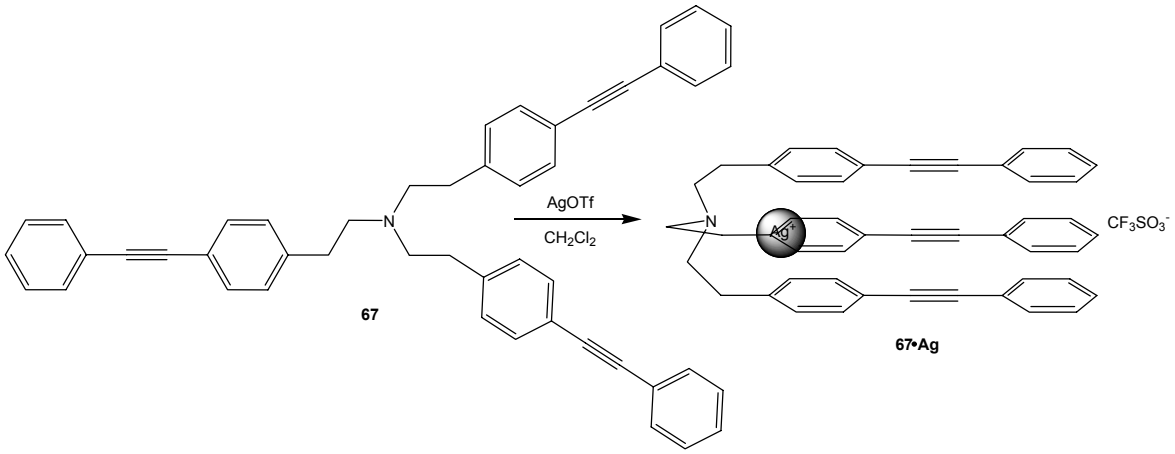
Ligand	**21**	**49**	**66**	**67**
Cu^+	**-**	**-**		**-**
Hg^{2+}		**-**	**-**	
Ga^+	**-**	**-**		**-**

Tabelle 3.11 Komplexierungsversuche mit Kupfer, Gallium und Quecksilber.

3.10.2.3 Silberkomplexe der offenen Aza-π-Donor Cavitäten

Wie in Kapitel 3.10.1 bereits beschrieben wurde, zeichnen sich die literaturbekannten π-Donor Komplexe durch ein relativ rigides Gerüst aus. Um der Frage nachzugehen, inwieweit man die Flexibilität des komplexierenden π-Systems erhöhen kann, wurden zunächst die Komplexierungseigenschaften der offenen Diaza-π-Donor-Cavitäten untersucht. Da bereits eine Vielzahl von Silber-Aren-Komplexen bekannt ist, schienen die Verbindungen **46** und **67** aussichtsreiche Komplexierungspartner für Silber(I)-Ionen zu sein. Beim Komplexierungsversuch von Verbindung **46** konnte massenspektrometrisch nur der freie Ligand nachgewiesen werden. Dieser Umstand könnte auf eine sterische Abstoßung der Trimethylsilylgruppen zurückzuführen sein, die sich für die Komplexbildung alle auf eine Seite des Moleküls umorientieren müssten. Die Umsetzung der offenen

elongierten Aza-π-Donor Cavität **67** führte zur Bildung eines Metallkomplexes(Schema 3.48). Massenspektrometrisch konnte **67**·Ag^+ eindeutig nachgewiesen werden (m/z 736 low und high resolution). Nach der Aufarbeitung konnte Verbindung **67**·Ag^+ als farbloses Öl in nahezu quantitativen Ausbeuten isoliert werden, welches nach einiger Zeit zu einem glasartigen Feststoff erstarrte. Verbindung **67**·Ag^+ ist empfindlich gegenüber Licht, Luftsauerstoff und Feuchtigkeit.



Schema 3.48 Synthese des Silberkomplexes **67**·Ag^+.

Es war möglich, ein NMR-Spektrum von **67**·Ag^+ zu erhalten. Die ^{1}H- und ^{13}C-NMR Daten von Ligand **67** und Metallkomplex **67**·Ag^+ sind in Tabelle 3.13 wiedergegeben. Ein Vergleich der Werte zeigt, dass sich die δ-Werte des Metallkomplexes sowohl im ^{1}H-Spektrum als auch im ^{13}C-Spektrum von den Signalen des Liganden unterscheiden. Die Zuordnung der aromatischen Protonen des freien Liganden **67** war durch Korrelationsmessungen möglich. Aufgrund der Empfindlichkeit des Silberkomplexes **67**·Ag^+ konnten entsprechende Daten für den Metallkomplex nicht erhalten werden. Aus diesem Grund ist eine genaue Bestimmung der Δ-Werte erschwert. Die auffällige Tieffeldverschiebung der dem Stickstoff benachbarten Methylenkohlenstoffatome im Metallkomplex **67**·Ag^+ um δ= 1.5 ppm im Vergleich zum freien Ligand **67** macht die eine Komplexierung des Silbers am Stickstoffatom wahrscheinlich. Weitere Aussagen über die Verschiebungen der aromatischen Kohlenstoffatome sind in Ermangelung einer Korrelationsmessung von **67**·Ag^+ schwierig.

Aufgrund der Tatsache, dass Silberkomplexe mit Thiophen in der Literatur bis jetzt unbekannt sind, wurde als nächstes der Versuch unternommen, Silberkomplexe der Verbindungen **49**, **51**, **66**, **68** und **69** zu erhalten. Im Fall der offenen, elongierten Aza-π-Donor Cavitäten **66**, **68**, **69** war der massenspektrometrische Nachweis für die Entstehung der Silberkomplexe **66**·Ag^+, **68**·Ag^+, **69**·Ag^+ eindeutig (low und high resolution). Bei dem Versuch der Isolierung trat jedoch in allen Fällen Zersetzung ein. Der

Versuch, Verbindung **51** mit Silbertriflat zur Reaktion zu bringen, schlug fehl. Diese Tatsache untermauert die Vermutung, dass die sterische Abstoßung der Trimetylsilylgruppen für das Ausbleiben der Komplexbildung verantwortlich ist.

Die Umsetzung von Verbindung **49** mit Silbertriflat führte zur Bildung des Silberkomplexes **49**·Ag^+. Nach der Aufarbeitung wurde Verbindung **49**·Ag^+ in nahezu quantitativen Ausbeuten als violettes Öl erhalten. Verbindung **49**·Ag^+ ist empfindlich gegenüber Licht, Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Durch Kristallisation aus absolutem entgastem Dichlormethan und Diethylether unter Argonatmosphäre konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (Abbildung 3.27).

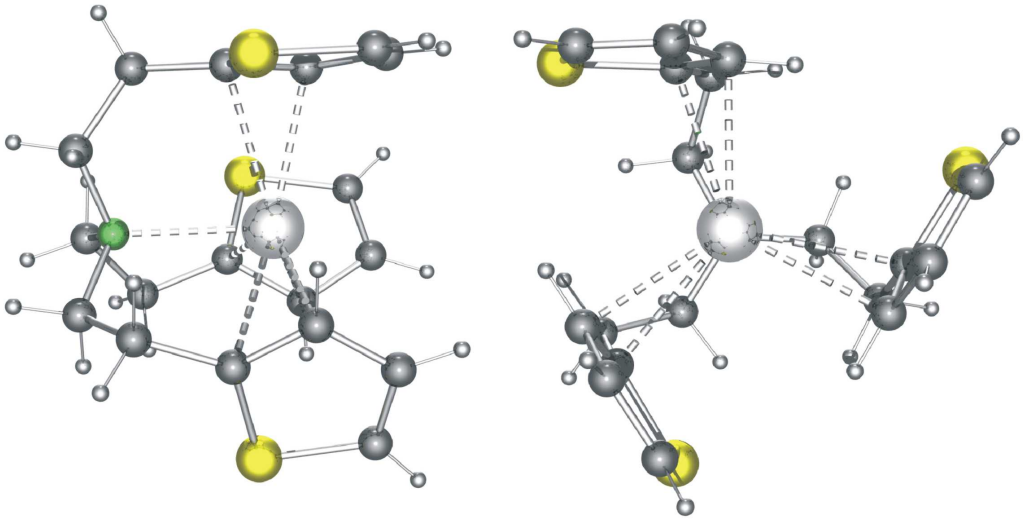


Abbildung 3.27 Struktur des Silberkomplexes **49**·Ag^+. Links: seitliche Ansicht; rechts: Blick in den Hohlraum.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass das Silberatom im Festkörper im Zentrum der π-Donor Cavität zu liegen kommt. Das Silberion ist effektiv vom Triflatanion abgeschirmt, das über 5.5 Å entfernt ist. Der Ag-N-Abstand beträgt 2.41 Å und ist somit deutlich grösser als der Ag-N-Abstand in homoleptischen Silber(I)-Amin-Komplexen, wie $Ag(NH_3)_2NO_3$ (2.12 Å).[111] Dies deutet auf eine intensive Wechselwirkung des Silber(I)-Ions mit den π-Systemen der Thiophenringe hin. Tatsächlich beträgt der kürzeste Ag-C_{ar}-Abstand 2.45 Å (C_{ar} benachbart zur Alkylkette). Berücksichtigt man zusätzlich die benachbarten Kohlenstoffatome, die zwischen 2.60 und 2.74 Å vom Silberatom entfernt sind, lässt sich insgesamt die in Abbildung 3.27 gezeigte dreifache η^2-Koordination der Thiophenringe an das Silberion formulieren. Eine Koordination des Silberions über das *lone pair* des Schwefelatoms konnte nicht detektiert werden. Die Thiophenringe sind im Festkörper im Bezug auf die Seite des Schwefelatoms fehlgeordnet (S1: 45%, S2: 19%, S3: 10%). Unberührt davon bleibt die Tatsache, dass immer das π-System auf das Silberion ausgerichtet ist. Die NMR-Daten von Verbindung **49**·Ag^+ sind in Tabelle 3.13

wiedergegeben. Auch hier weisen die Verschiebungen des Silberkomplexes **49**·Ag^+ im Vergleich zum freien Ligand deutlich Unterschiede auf. Eine genaue Zuordnung der Signale war aufgrund der Empfindlichkeit von **49**·Ag^+ schwierig. Bei dem Silberkomplex **49**·Ag^+ handelt es sich um den ersten Thiophen-π-Donor Komplex mit Silber. Es ist darüber hinaus der erste synthetisierte π-Prismand, in dem anstelle eines Benzols ein Thiophen als π-Donor wirkt.

3.10.2.4 Silberkomplexe der einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten

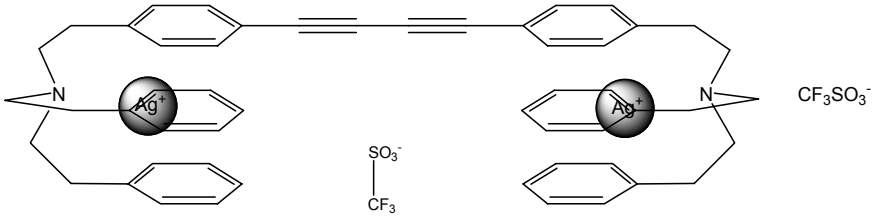
Die einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten **21**, **25**, **26** und **31** weisen zwei Hohlräume zur Komplexierung eines Metallions auf. Aus diesem Grund wurde hier die Synthese zweikerniger Metallkomplexe untersucht. Bei den Komplexierungsversuchen konnte massenspektrometrisch in allen Fällen die Bildung eines Silberkomplexes nachgewiesen werden. Für Cavität **25** war massenspektrometrisch nur der einkernige Silberkomplex **25**·Ag^+detektierbar. Für die Cavitäten **21**, **26** und **31** konnte die Bildung der zweikernigen Silberkomplexe eindeutig nachgewiesen werden (low und high resolution). Die Massenspektren zeigen in allen drei Fällen einen Peak der der Molmasse von Ligand, zwei Silberionen und einem Triflatanion entspricht. Die beobachteten Isotopenmuster stimmen in allen Fällen mit den berechneten überein.

	21·Ag_2OTf^+	**26**·Ag_2OTf^+	**31**·Ag_2OTf^+
ber. Masse [m/z]	1069.1749	1069.0006	1081.0878
beob. Masse [m/z]	1069.1809	1069.0040	1081.0876
mmu	+6.0	+3.4	-0.2

Tabelle 3.12 Detektierte Massenpeaks der zweikernigen Silberkomplexe. Die angegebenen Werte entsprechen dem 100% Peak im Isotopenmuster.

Beim Versuch, die zweikernigen Metallkomplexe **26**·Ag_2OTf^+ und **31**·Ag_2OTf^+ zu isolieren, trat in beiden Fällen Zersetzung ein. Der Silberkomplex **21**·Ag_2OTf^+ konnte in nahezu quantitativer Ausbeute als gelber Feststoff isoliert werden. Verbindung **21**·Ag_2OTf^+ ist empfindlich gegenüber Licht, Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Es konnten NMR-Daten erhalten werden (Tabelle 3.13). Die Verschiebungen des Silberkomplexes **21**·Ag_2OTf^+ weisen im Vergleich zum freien Liganden **21** deutliche Unterschiede auf. Da es aufgrund der Empfindlichkeit von Silberkomplex **21**·Ag_2OTf^+ bis jetzt nicht gelungen ist, eine Korrelationsmessung durchzuführen, ist die genaue Zuordnung der Signale schwierig. Die deutliche Tieffeldverschiebung der dem Stickstoff benachbarten Methylenkohlenstoffatome um Δ= 1.6 ppm bzw. Δ= 1.7 ppm gegenüber dem freien Liganden lassen eine Koordination des Silberatoms an den Stickstoff wahrscheinlich erscheinen. Aufgrund der Tatsache, dass das ^{13}C-Spektrum des zweikernigen

Silberkomplexes nur acht Signale im aromatischen Bereich anzeigt, muss davon ausgegangen werden, dass der Silberkomplex eine symmetrische Struktur aufweist. Zusammen mit den massenspektrometrischen Daten wird die in Abbildung 3.28 gezeigte Struktur vorgeschlagen.



21•Ag_2OTf^+

Abbildung 3.28 Strukturvorschlag für den zweikernigen Silberkomplex **21**·Ag_2OTf^+.

Verbindung	**21**(a)	**21**·Ag_2OTf^{+}(b)	**49**(b)	**49**·Ag^{+}(b)	**67**(a)	**67**·Ag^{+}(b)
^{1}H-NMR	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
C**H**$_2$	m 2.73-2.80 m 2.80-2.90	m 2.70-2.82 m 2.90-3.02	t 2.85 t 2.97	m 2.88-2.97	m 2.71-2.86 m 2.88-3.05	m 2.70-2.78 m 2.78-2.90
C**H**$_{ar}$	d 7.10 m 7.19-7.24 m 7.25-7.33 d 7.43	dd 6.94 d 6.98 m 7.35-7.41 d 7.48	dd 6.81 dd 6.90 dd 7.11	d 6.43 dd 7.00 d 7.41	d 7.12 m 7.30-7.35 d 7.46 dd 7.53	d 7.03 m 7.21-7.38 d 7.47 d 7.53
^{13}C-NMR	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
C**H**$_2$	33.8 34.0 55.6 56.0	32.9 33.4 57.4 57.5	28.3 56.1	28.4 58.4	34.0 55.7	33.0 57.3
C**H**$_{ar}$/**C≡C**	73. 8 81.6 119.5 126.0 128.4 128.9 129.1 132.5 140.6 142.2	74.8 81.1 120.7 124.2 126.0 127.7 130.6 133.8 138.5 140.6	123.4 124.8 126.9 143.4	120.5 126.8 129.0 143.8	89.0 89.5 121.0 123.6 128.3 128.5 129.0 131.6 131.8 141.0	88.1 90.8 122.7 122.9 125.7 128.7 128.8 131.8 132.9 138.9

Tabelle 3.13 Relevante NMR-spektroskopische Daten der freien Liganden und Silberkomplexen. (a) NMR-Aufnahme in $CDCl_3$. (b) NMR-Aufnahme in CD_2Cl_2.

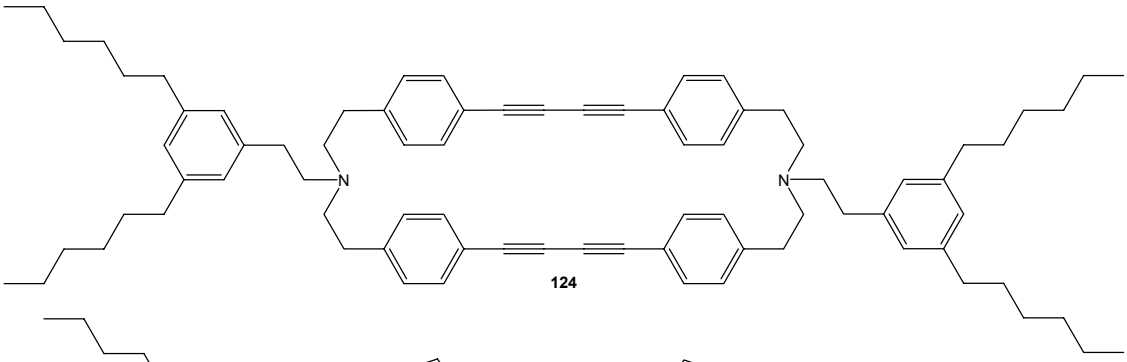
3.10.2.5 Zusammenfassung der Ergebnisse

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl die offenen Aza-π-Donor Cavitäten **49**, **66**, **67**, **68** und **69** als auch die einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten **21**, **25**, **26** und **31** mit Silber(I)-Ionen Metallkomplexe bilden. Die Stabilität dieser Komplexe ist gegenüber den literaturbekannten Silberkomplexen (Kapitel 3.10.1.1), in denen das π-Donor System ein starres Gerüst aufweist, deutlich herabgesetzt. Im Fall der trimethylsilylsubstituierten Cavitäten **46** und **51** führten die Komplexierungsversuche nicht zur Bildung des gewünschten Komplexes. Es gelang, den zweikernigen Silberkomplex der elongierten, einfachverbrückten Cavität **21** zu isolieren. Bislang war es nicht möglich, von den Silberkomplexen **21**·Ag_2^+ und **67**·Ag^+ für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Untersuchungen liefern jedoch überzeugende Beweise für die Entstehung der Komplexe **21**·Ag_2^+ und **67**·Ag^+.

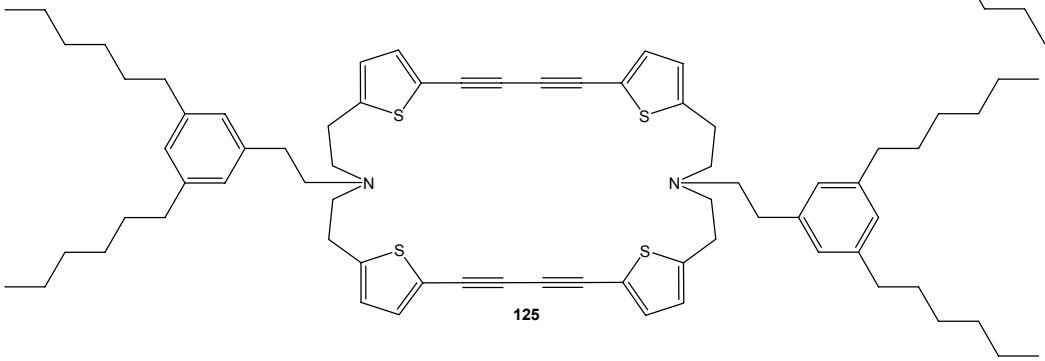
Der Silberkomplex der offenen Thiophencavität **49** ist das erste synthetisierte Beispiel seiner Art. Interessanterweise findet die Koordination über das π-System statt und nicht, wie zu erwarten wäre, über die Thiophen-Schwefel.

4 Ausblick

Nachdem am Beispiel der offenen Aza-π-Donor Cavitäten und der einfachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten gezeigt werden konnte, dass sie zur Komplexbildung mit Silber(I)-Ionen befähigt sind, ist es von grossem Interesse, auch die Komplexierungseigenschaften der zweifach- und dreifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten zu untersuchen. Komplexierungsversuche mit diesen Verbindungsklassen führten bis jetzt nicht zum Erfolg, da die Verbindungen **37**, **43**, **48**, **53** und **59** aufgrund ihrer geringen Löslichkeit und ihrer eingeschränkten Stabilität bis jetzt nicht in ausreichenden Mengen zugänglich waren.



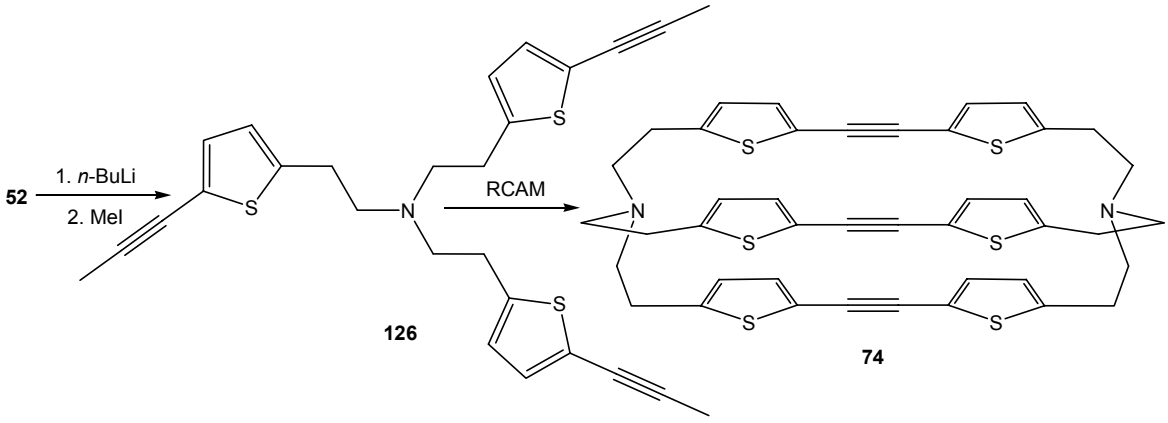
124



125

Im Fall der zweifachverbrückten elongierten Diaza-π-Donor Cavitäten sollte sich die Löslichkeit durch die Einführung von Alkylketten an den externen Bezolring deutlich steigern lassen. Aus diesem Grund wird die Synthese der Verbindungen **124** und **125** vorgeschlagen. Verbindung **125** ist bezüglich ihres Komplexierungsverhaltens von besonderem Interesse, da durch die grössere Rigidität des π-Donor Gerüsts die Stabilität der resultierenden Thiophen-Silber-Komplexe deutlich erhöht sein sollte. Dies würde detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen ermöglichen.

Für die Synthese dreifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten könnte eine Alkinmetathese in Betracht gezogen werden. Ausgehend vom Trialkin **52** sollte es möglich sein, Verbindung **126** zu synthetisieren, welche dann in die RCAM-Reaktion eingesetzt werden könnte. Daduch könnte der direkte Einsatz des instabilen, freien Trialkins **52** in die Kupplungsreaktion umgangen werden. Verbindung **74** lässt ein interessantes Komplexierungsverhalten gegenüber Metallen erwarten. Da Verbindung **74** ein starres π-Donor Gerüst aufweist, sollte die Stabilität der resultierenden Metallkomplexe noch weiter erhöht sein. Analog könnte die Alkinmetathese auch für die Synthese von Verbindung **77** ausgehend von Trialkin **47** angewendet werden.



5 Präparativer Teil

5.1 Allgemeine Vorbemerkungen

Kernresonanzspektren: Die Kernresonanzspektren wurden auf folgenden Geräten gemessen:

^{1}H-NMR	300	MHz	Bruker Avance 300
	500	MHz	Bruker Avance 500
^{13}C-NMR	75	MHz	Bruker Avance 300
	125	MHz	Bruker Avance 500

Als interner Standard dienten sowohl bei den ^{1}H- als auch bei den ^{13}C-NMR-Spektren die jeweiligen Lösungsmittelsignale. ^{13}C-NMR-Spektren wurden ^{1}H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Informationen über die Multiplizität der ^{13}C-NMR-Signale wurden, sofern erforderlich, aus den 135°-DEPT-Spektren gewonnen.

Abkürzungen:

s	Singulett beziehungsweise quartäres C-Atom
d	Dublett beziehungsweise tertiäres C-Atom
t	Triplett beziehungsweise sekundäres C-Atom
q	Quartett beziehungsweise primäres C-Atom
quint	Quintett
m	Multiplett
br	breites Signal

Infrarotspektren: Die Infrarotspektren wurden auf einem Bruker Vector 22FT-IR gemessen. Die Angabe des Lösungsmittels oder der Matrix erfolgt in Klammern. Es sind nur die Wellenzahlen der intensivsten oder der charakteristischsten Banden angegeben. Die relativen Intensitäten werden mit folgenden Abkürzungen bezeichnet:

vs	very strong	s	strong
m	medium	w	weak
b	broad		

UV/VIS-Spektren: Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem Hewlett-Packard HP 8452A Dioden-Array Spektrometer gemessen. Die Angabe des Lösungsmittels erfolgt in Klammern. Die Extinktionskoeffizienten ε der Absorptionsmaxima sind in 1000 cm^2mol^{-1} angegeben.

Massenspektren: Die EI-Massenspektren (EI-MS) wurden auf einem ZAB-2F Massenspektrometer der Firma *Vakkum Generators*, einem Finnigan MAT TSQ 700 oder einem JEOL JMS-700 aufgenommen. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoß (70 eV). Die FAB-, CI- und FD-Massen wurden auf einem JEOL JMS-700 Massenspektrometer bestimmt, an dem auch die zugehörigen hochaufgelösten Massen (HRMS) gemessen wurden. Angegeben sind im allgemeinen Signale mit hoher Intensität relativ zum Basispeak, ferner der Molpeak und weitere charakteristische Fragmentpeaks.

Elementaranalysen: Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der chemischen Institute der Universität Heidelberg durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen: Die Röntgenstrukturanalysen wurden im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Hofmann* von *Dr. F. Rominger* und *Dr. T. Oeser* auf einem Bruker Smart 1000 Diffraktometer und einem Bruker Smart Apex Diffraktometer gemessen. Die Verfeinerung der Schweratome erfolgte anisotrop nach einer *full-matrix-least-squares*-Technik an F^2. Die Wasserstoffatome wurden teilweise isotrop verfeinert und sind in allen Fällen Bestandteile des Strukturmodells (unter den Atomkoordinaten angegeben), teilweise an berechneten Positionen im Molekül eingefügt. Die Strukturlösung erfolgte mit dem Softwarepaket SHELXTL.[112] Mit Hilfe von SADABS wurden numerische und empirische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Zur Auswertung und grafischen Darstellung der Röntgenstrukturdaten wurden die Programme WinOrtep,[113] Mercury[114] und POVRay[115] eingesetzt.

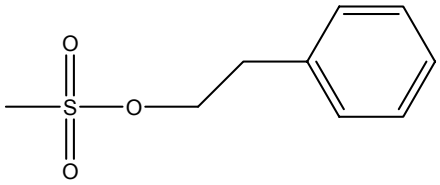
Schmelzpunkte: Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer offenen Kapillare mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli der Firma *Büchi* gemessen. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

Dünnschichtchromatographie: Für die Dünnschichtchromatogramme wurden Polygram®-DC-Microkarten (Kieselgel: SIL G/UV_{254}, 0.25 mm; Aluminiumoxid: ALOX N/UV_{25}4 0.25 mm) der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Die Detektion erfolgte mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm sowie durch Anfärben mit einem Anisaldehyd-Färbereagenz (Herstellung: Zu 1 l Ethanol werden unter Eiskühlung nacheinander 50 ml konzentrierte Schwefelsäure, 20 ml *p*-Methoxybenzaldehyd und 15 ml Eisessig gegeben. Die Lösung wird lichtgeschützt aufbewahrt.). Ebenfalls zur Detektion verwendet wurde elementares Iod.

Säulenchromatographie: Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma *Macherey-Nagel* verwendet. Neutrales Aluminiumoxid stammte von Merck. Zur Herstellung von ALOX III wurde das Aluminiumoxid mit 6 Gewichtsprozent entionisiertem Wasser desaktiviert.

5.2 Synthese der Benzolvorstufen

5.2.1 Synthese von 2-Phenylethylmethansulfonat (2)[32]



Summenformel:
$C_9H_{12}O_3S$
Molmasse:
200.2548

Ansatz:

50 g	(0.409 mol)	2-Phenylethanol (**1**)[44]
38 ml	(0.491 mol)	Mesylchlorid
91 ml	(0.654 mol)	Triethylamin
600 ml		Dichlormethan abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 2 l Dreihalskolben mit Innenthermometer wird das 2-Phenylethanol (**1**) unter Argonatmosphäre in Dichlormethan gelöst. Über ein Septum wird anschließend das Triethylamin langsam zugegeben. Nach beendeter Zugabe kühlt man das Reaktionsgemisch im Ethanol/Trockeneis Bad auf -25 °C ab. Danach spritzt man das Mesylchlorid durch das Septum gerade so schnell zu, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches -20 °C nicht überschreitet. Anschließend lässt man für 2 Stunden bei -20 °C Rühren. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionslösung jeweils zweimal mit 300 ml Wasser, 2N-Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Man trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird einer Säulenfiltration unterzogen. (Kieselgel 20×10, Laufmittel Dichlormethan)

Ausbeute: 67.74g (83 %)

Habitus: blassgelbes Öl

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 2.84 (s, 3H, C**H**$_3$), 3.06 (t, ^{3}J= 6.9 Hz, 2H, C**H**$_2$), 4.43 (t, ^{3}J = 6.9 Hz, 2H, C**H**$_2$), 7.20-7.38 (m, 5H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ= 35.8 (t, **C**H$_2$), 37.5 (q, **C**H$_3$), 70.3 (t, O-**C**H$_2$), 127.1 (d, **C**$_{ar}$), 128.9 (d, **C**$_{ar}$), 129.0 (d, **C**$_{ar}$), 136.5 (s, **C**$_{ar}$)

IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm-1]: 3654 (w), 3562 (w), 3030 (m), 2939 (m), 2516 (w), 1957 (w), 1885 (w), 1808 (w), 1597 (w), 1498 (m), 1455 (m), 1353 (s), 1173 (s)

UV/VIS (0.316 mg/ml in CH_2Cl_2):
λ_{max} [nm] (log ε) = 254 (2.40), 260 (2.44), 266 (2.35), 290 (1.80)

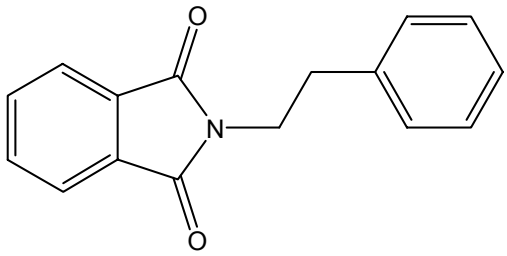
MS (EI+) $C_9H_{12}IO_3S$:
m/z (%): 200 (1) [M^+], 104 (100) [M-$SO_3CH_4^+$], 91 (100), 79 (20), 65 (18)

HR-MS (EI+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{32}O	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
200	9	12	3	1	+0.1	200.0508	200.0507
104	8	8			-0.6	104.0620	104.0626
91	7	7			+0.9	91.0557	91.0548

Weitere Analytik siehe Literatur[32]

5.2.2 Synthese von 2-(2-Phenylethyl)isoindolin-1,3-dion (3)



Summenformel:
$C_{16}H_{13}NO_2$
Molmasse:
251.2799

Ansatz:

50.0 g	0.25 mol	2-Phenylethylmethansulfonat (**2**)
53.7 g	0.29 mol	Kaliumphthalimid
500 ml		Dimethylformamid

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr wird das Kaliumphthalimid in Dimethylformamid suspendiert. Anschließend wird das 2-Phenylethylmethansulfonat (**2**) zugespritzt und das Reaktionsgemisch wird unter kräftigem Rühren für 12 Stunden auf 90 °C erhitzt wobei das Reaktionsgemisch zunächst aufklart und dann ein weißer Feststoff ausfällt. Nach beendeter Reaktion lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 300 ml Wasser zum Ansatz hinzu. Dabei löst sich der während der Reaktion gebildete Feststoff auf und kurze Zeit später fällt ein weißes Pulver aus. Dieses Pulver wird abgefrittet und gründlich mit Wasser gewaschen. Anschließend trocknet man im Exsikkator über Blaugel.

Ausbeute: 56.47 g (92 %)

Habitus: weißes Pulver

FP: 131 °C Lit. 131-132 °C[34]

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 2.99 (t, ^3J= 7.0 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.93 (t, ^3J = 7.0 Hz, 2H, C**H**$_2$), 7.18-7.33 (m, 5H, C**H**$_{ar}$), 7.70 (dd, ^3J = 5.5 Hz, ^4J = 3.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.83 (dd, ^3J = 5.5 Hz, ^4J = 3.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.8 (t, **C**H_2), 39.3 (t, **C**H_2), 123.2 (d, **C**$_{ar}$), 126.8 (d, **C**$_{ar}$), 128.7 (d, **C**$_{ar}$), 129.0.0 (d, **C**$_{ar}$), 132.3 (s, **C**$_{ar}$), 134.0 (d, **C**$_{ar}$), 138.2 (s, **C**$_{ar}$), 168.3 (s, **C**=O)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3457 (b), 3026 (m) , 2935 (m), 1772 (s), 1714 (vs), 1463 (m), 1429 (s), 1360 (s), 1331 (m), 1102 (m)

UV/VIS (0.154 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 242 (3.94), 294 (3.21)

MS (EI+) $C_{16}H_{13}NO_2$:
m/z (%): 251 (100) [M^+], 160 (98) [M-$C_7H_7^+$], 104 (25)

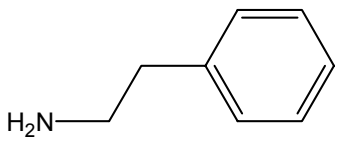
HR-MS (EI+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}O	mmu	beob. Masse	ber. Masse
251	16	13	1	2	+1.7	251.0963	251.0946
160	9	6	1	2	-0.6	160.0393	160.0399

Elementaranalyse (Nr. 16890)

Ber.(%)	C 76.48	H 5.21	N 5.57
Gef.(%)	C 75.99	H 5.23	N 5.67

5.2.3 Synthese von 2-Phenylethanamin (4)[35]



Summenformel:
$C_8H_{11}N$
Molmasse:
121.1796

Ansatz:

15.00 g	(59.75 mmol)	2-(2-Phenylethyl)isoindolin-1,3-dion (**3**)
7.77 g	(155.5 mmol)	Hydrazinhydrat
4.07g	(59.75 mmol)	Natriumethanolat
400 ml		Ethanol abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Dreihalskolben wird 2-(2-Phenylethyl)isoindolin-1,3-dion (**3**) in Ethanol gelöst und mit Hydrazinhydrat versetzt. Anschließend wird der komplette Ansatz 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt, wobei das Reaktionsgemisch zu einer zähflüssigen Suspension eindickt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt das Natriumethanolat hinzu und erhitzt erneut für eine halbe Stunde zum Rückfluss. Anschließend wird der Ansatz auf 0 °C gekühlt und über eine Fritte filtriert. Der Filterrückstand wird mit eisgekühltem Ethanol nachgewaschen. Das Ethanol wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 300 ml Wasser aufgenommen. Aus der wässrigen Phase wird nur das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Man trocknet über Magnesiumsulfat und entfernt das Dichlormethan am Rotationsverdampfer.

Ausbeute: 7.2 g (98 %)

Habitus: blassgelbes Öl mit charakteristischem Geruch

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.54 (s, 2H, N**H**$_2$), 2.76 (t, ^{3}J = 6.9 Hz, 2H, C**H**$_2$), 2.97 (t, ^{3}J = 6.9 Hz, 2H, C**H**$_2$), 7.15-7.34 (m, 5H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.1 (t, **C**H$_2$), 43.5 (t, **C**H$_2$), 126.2 (d, **C**$_{ar}$), 128.6 (d, **C**$_{ar}$), 129.0 (d, **C**$_{ar}$), 139.9 (s, **C**$_{ar}$)

IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3364 (b), 3279 (b), 3084 (w), 3026 (s), 2933 (b), 2855 (b), 1603 (s), 1496 (s), 1453 (s), 1357 (m), 1321 (w)

UV/VIS (0.206 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 254 (2.30), 260 (2.35), 270 (2.15), 292 (1.47)

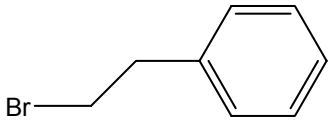
MS (EI+) $C_8H_{11}N$:
m/z (%): 121 (65) [M$^+$], 103 (20), 91 (100) [M-CH$_4$N$^+$], 65 (30), 32 (40), 30 (80)

HR-MS (EI+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	mmu	beob. Masse	ber. Masse
121	8	11	1	+1.7	121.0908	121.0891
91	7	7		+0.6	91.0554	91.0548
30	1	4	1	+0.3	30.0347	30.0344

Weitere Analytik siehe Literatur[35]

5.2.4 Synthese von 2-Bromethylbenzol (5)[36]



Summenformel:
C_8H_9Br
Molmasse:
185.0611

Ansatz:

29.0 g	(0.145 mol)	2-Phenylethylmethansulfonat (**2**)
18.8 g	(0.216 mol)	Lithiumbromid
500 ml		Aceton abs.

Synthesebeschreibung:

Das 2-Phenylethylmethansulfonat (**2**) wird in einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr in Aceton gelöst. Man gibt das Lithiumbromid zu und erhitzt unter Rühren für 12 Stunden zum Rückfluss. Danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 500 ml Wasser zur Reaktionslösung. Man lässt eine halbe Stunde nachrühren, um den gebildeten Niederschlag wieder aufzulösen. Anschließend wird das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt und die zurückbleibende wässrige Phase wird fünfmal mit je 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (Kieselgel 20×10, Laufmittel Petrolether/Diethylether 5:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 26.2g (97 %)

Habitus: farbloses Öl

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.16 (t, ^3J= 7.5 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.58 (t, ^3J= 7.5 Hz, 2H, C**H**$_2$), 7.18-7.34 (m, 5H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 33.0 (t, **C**H$_2$), 39.6 (t, **C**H$_3$), 127.1 (d, **C**$_{ar}$), 128.76 (d, **C**$_{ar}$), 128.79 (d, **C**$_{ar}$), 139.1 (s, **C**$_{ar}$)

IR (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3063 (m), 3028 (s), 2964 (m), 1948 (w), 1876 (w), 1809 (w), 1603 (w), 1496 (s), 1454 (s), 1431 (m), 1314 (w), 1262 (s), 1197 (s),

UV/VIS (0.444 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 254 (2.19), 260 (2.25), 266 (2.11)

MS (EI+) C_8H_9Br:
m/z (%):184 (40) [M^+], 105 (62) [$C_8H_9^+$], 91 (100) [$C_7H_7^+$]

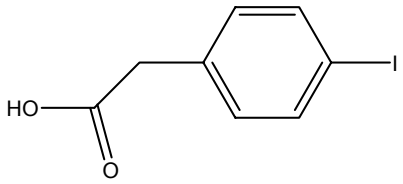
HR-MS (EI+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{81}Br	^{79}Br	mmu	beob. Masse	ber. Masse
186	8	9	1		+0.3	185.9870	185.9867
184	8	8		1	-0.2	183.9886	183.9888
105	8	9			-2.2	105.0682	105.0704

Weitere Analytik siehe Literatur[36]

5.3 Synthese der para-Iod substituierten Benzolvorstufen

5.3.1 Synthese von 4-Iodphenylessigsäure (7)[48]



Summenformel:
$C_8H_7IO_2$
Molmasse:
262.0445

Ansatz:

60.8 g	(447 mmol)	Phenylessigsäure (**6**)
56.8 g	(224.5 mmol)	Iod
800 ml		Eisessig
20 ml		rauchende Salpetersäure
80 ml		konz. Schwefelsäure

Synthesebeschreibung:

In einem 2-l-Dreihalskolben mit Tropftrichter werden die 2-Phenylessigsäure (**6**) und das Iod in 200 ml Eisessig gelöst. Unter Rühren wird eine Mischung aus rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft. Das Gemisch wird für 1.5 Stunden auf 60 °C erhitzt. Anschließend lässt man über Nacht auf Raumtemperatur abkühlen, wobei ein rosafarbener Niederschlag ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird auf 500 g Eis gegossen und über eine Fritte filtriert. Anschließend wird der Rückstand so lange aus Hexan umkristallisiert, bis man einen reinweißen Feststoff erhält.

Ausbeute: 51.2 g (43.6 %)

Habitus: weiße Nadeln

FP: 126°C Lit. 129-133 °C[116]

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.57 (s, 2H, C**H**$_2$), 7.01 (d, ^{3}J= 8.3 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.64 (d, ^{3}J= 8.3 Hz, 2H C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 40.59 (t, **C**H$_2$), 90.98 (s, **C**$_{ar}$-I), 131.38 (d, **C**$_{ar}$), 132.85 (s, **C**$_{ar}$), 137.76 (d, **C**$_{ar}$), 177.44 (s, **C**OOH)

IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3431 (b), 3018 (b) , 2925 (b), 2736 (w), 2655 (w), 1908 (w), 1699 (vs), 1487 (s), 1417 (s), 1407 (s), 1341 (m), 1245 (s), 1198 (s)

UV/VIS (0.026 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 236 (4.12), 262 (3.04)

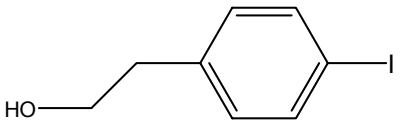
MS: (EI+) $C_8H_7IO_2$
m/z (%): 262 (100) [M^+], 217 (95) [M^+-COOH], 135 (20), 90 (28) [$C_7H_6^+$]

HR-MS (EI+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{32}O	mmu	beob. Masse	ber. Masse
262	8	7	1	2	+1.7	261.9508	261.9491
216	7	6	1		-0.1	216.9513	216.9514
90	7	6			+2.3	90.0493	90.0470

Weitere Analytik siehe Literatur[48]

5.3.2 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)ethanol (8)[48]



Summenformel:
C_8H_9IO
Molmasse:
248.0609

Ansatz:

47.0 g	(179,36 mmol)	2-(4-Iodphenyl)essigsäure (**7**)
500 ml		Diethylether
100 ml		2 M Dimethylsulfidboran-komplex Lösung in THF[49]
1000 ml		Methanol

Synthesebeschreibung:

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wird die 2-(4-Iodphenyl)essigsäure (**7**) in Diethylether unter Argonatmosphäre gelöst. Unter Rühren wird die Dimethylsulfidborankomplex-Lösung so zugetropft, dass der Diethylether leicht zu sieden beginnt. Nach beendeter Zugabe wird die Reaktionsmischung für 8 h zum Rückfluss erhitzt. Anschließend lässt man abkühlen und gießt das Gemisch in 1000 ml Methanol und lässt 1 Stunde rühren. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 20×5, Laufmittel Petrolether/Ether 1:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 35.3 g (79%)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 47 °C Lit. 48-49°C[117]

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.55 (s, 1H, O**H**). 2.78 (t, ^3J = 6.5 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_2$), 3.80 (t, ^3J= 6.5 Hz, 2 H, C$\mathbf{H}_2$), 6.96 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_{ar}$), 7.61 (d, ^3J = 8.1 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 38.6 (t, C$\mathbf{H}_2$), 63.3 (t, C$\mathbf{H}_2$), 91.5 (s, $\mathbf{C}_{ar}$-I), 131.1 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 137.4 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 138.1 (d, $\mathbf{C}_{ar}$)

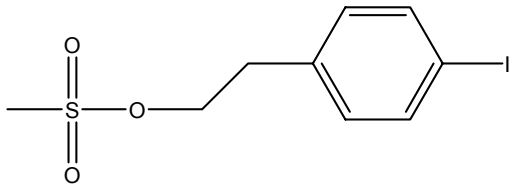
IR (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3386 (b), 3052 (w), 2950 (m), 2933 (m), 2864 (m), 1893 (w), 1485 (vs), 1448 (m), 1399 (s), 1370 (s), 1313 (w)

UV/VIS (0.222 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 240 (3.48), 260 (2.93), 278 (2.65)

MS: (CI+) C_8H_9IO
m/z (%): 248 (35) [M^+], 231 (100) [M+1-H_2O^+], 217 (10) [M^+-CH_2OH]

Weitere Analytik siehe Literatur[48]

5.3.3 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)ethylmethansulfonat (9)



Summenformel:
$C_9H_{11}IO_3S$
Molmasse:
326.1513

Ansatz:

25.02 g	(117 mmol)	2-(4-Iodophenyl)ethanol (**8**)
12.2 ml	(157 mmol)	Mesylchlorid
32 ml	(237 mmol)	Triethylamin
500 ml		Dichlormethan abs.

Synthesebeschreibung:

In einem ausgeheizten 1 l Dreihalskolben mit Innenthermometer werden 2-(4-Iodophenyl)ethanol (**8**) und Triethylamin unter Argonatmosphäre in Dichlormethan gelöst. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneis-Kühlbades unter Rühren auf -30 °C gekühlt. Anschließend wird das Mesylchlorid gerade so schnell zugetropft, dass die Temperatur -20 °C nicht überschreitet. Danach rührt man noch eine Stunde bei dieser Temperatur und lässt über Nacht auf Raumtemperatur auftauen.
Anschließend wäscht man das Gemisch jeweils zweimal mit 150 ml Wasser, 2N-Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der zurückbleibende hellbraune Feststoff wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 25×9, Laufmittel Dichlormethan, 250 ml Fraktionen).

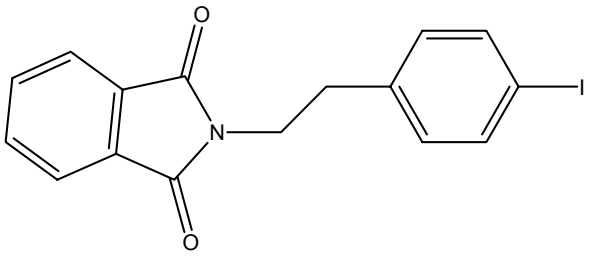
Ausbeute: 35.11 g (91.5 %)

Habitus: hellbrauner Feststoff

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.89 (s, 3H, C**H**$_3$), 3.00 (t, ^3J = 6.8 Hz, 2H, C**H**$_2$), 4.37 (t, ^3J = 6.8 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.99 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.65 (d, ^3J = 8.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 35.3 (t, **C**H$_2$), 37.6 (q, **C**H$_3$), 69.6 (t, O-**C**H$_2$), 92.4 (s, **C**$_{ar}$-I), 131.1 (d, **C**$_{ar}$), 136.0 (d, **C**$_{ar}$), 137.8 (s, **C**$_{ar}$)

5.3.4 Synthese von 2-(2-(4-Iodphenyl)ethyl)isoindolin-1,3-dion (10)



Summenformel:
$C_{16}H_{12}INO_2$
Molmasse:
377.1765

Ansatz:	78.03 g	(250 mmol)	2-(4-Iodphenyl)ethylmethansulfonat (**9**)
	53.71 g	(290 mmol)	Kaliumphthalimid
	500 ml		DMF
	500 ml		Wasser

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird Kaliumphthalimid in 500 ml Dimethylformamid vorgelegt. Anschließend gibt man das 2-(4-Iodphenyl)-ethylmethansulfonat (**9**) hinzu, wobei sich das Kaliumphthalimid auflöst. Kurze Zeit später fällt ein weißer Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wird unter Rühren für 12 Stunden auf 80 °C erhitzt.
Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, verdünnt man mit 500 ml Wasser und saugt den weißen Feststoff ab. Man wäscht mit Wasser und trocknet im Vakuum über Blaugel.

Ausbeute: 85.77 g (91 %)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 167°C

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.94 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.88 (t, ^3J = 7.5 Hz, 2H, C**H**$_2$), 7.00 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2 H, C**H**$_{ar}$), 7.58 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.71 (dd, ^3J = 5.4 Hz, ^4J = 3.1, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.83 (dd, ^3J = 5.4 Hz, ^4J = 3.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR:[118] (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.2 (t, **C**H_2), 39.0 (t, **C**H_2), 92.0 (s, **C**$_{ar}$-I), 123.3 (d, **C**$_{ar}$), 131.0 (s, **C**$_{ar}$), 132.0 (d, **C**$_{ar}$), 134.0 (s, **C**$_{ar}$), 137.8 (s, **C**$_{ar}$), 168.1 (s, **C**=O)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3454 (b), 2940 (w), 1775 (m), 1702 (vs), 1613 (m), 1484 (m), 1465 (m), 1432 (s), 1398 (vs), 1364 (s), 1333 (m), 1115 (m)

UV/VIS: (0.068 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 238 (4.15), 294 (4.58)

MS: (EI+) $C_{16}H_{12}NIO_2$
m/z (%): 377 (85) [M^+], 363 (11), 230 (100) [$C_8H_7I^+$], 160 (92) [$C_9H_6NO_2^+$]

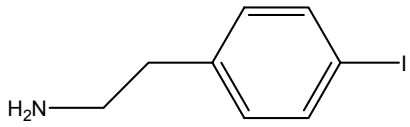
HR-MS (EI+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{127}I	^{32}O	mmu	beob. Masse	ber. Masse
377	16	12	1	1	2	-0.2	376.9911	376.9913

Elementaranalyse (Nr. 16299)

Ber.(%)	C 50.95	H 3.21	N 3.71	I 33.65
Gef.(%)	C 50.76	H 3.29	N 3.79	I 33.64

5.3.5 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)ethanamin (11)[42]



Summenformel:
$C_8H_{10}IN$
Molmasse:
247.0762

Ansatz:

37.69 g	(100 mmol)	2-(2-(4-Iodphenyl)ethyl)isoindolin-1,3-dion (**10**)
12.60 ml	(260 mmol)	Hydrazin-Hydrat
6.81 g	(100 mmol)	Natriumethanolat
600 ml		Ethanol

Synthesebeschreibung:

In einem 1-l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird das 2-(2-(4-Iodphenyl)ethyl)-isoindolin-1,3-dion (**10**) in Ethanol gelöst. Anschließend gibt man das Hydrazin-Hydrat zu und erhitzt das Reaktionsgemisch unter magnetischem Rühren für 8 Stunden zum Rückfluss. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, gibt man das Natriumethanolat hinzu und erhitzt noch einmal 10 Minuten zum Sieden des Lösungsmittels. Mit Hilfe einer Eis/Kochsalzmischung kühlt man dann auf 0 °C ab.
Die Suspension wird über einer Fritte (P_4) im Wasserstrahlvakuum filtriert. Den in der Fritte verbleibenden Rückstand wäscht man mit 200 ml eisgekühltem Ethanol. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vollständig vom Lösungsmittel befreit. Den Rückstand verdünnt man mit 500 ml Wasser und extrahiert die wässrige Phase viermal mit je 200 ml Dichlormethan. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer.

Ausbeute: 20.5 g (83 %)

Habitus: gelbes Öl

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.10 (s, 2H, N**H**$_2$), 2.67 (t, ^{3}J = 6.9 Hz, 2H, C**H**$_2$), 2.91 (t, ^{3}J = 6.9 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.94 (d, ^{3}J = 8.2 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.60 (d, ^{3}J = 8.2 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 39.7 (t, **C**H$_2$), 43.5 (t, **C**H$_2$), 91.4 (s, **C**$_{ar}$-I), 131.0 (d, **C**$_{ar}$), 137.6 (d, **C**$_{ar}$), 139.5 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3645 (b), 3363 (b), 2935 (m), 2856 (w), 1645 (w), 1589 (s), 1484 (s), 1455 (m), 1400 (m)

UV/VIS: (0.180 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 256 (2.96), 270 (2.85), 278 (2.67)

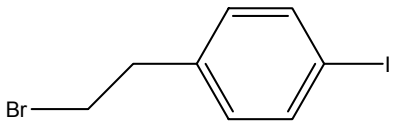
MS: (EI+) $C_8H_{10}I$
m/z (%): 247 (100) [M^+], 230 (15) [$M\text{-}NH_3^+$], 218 (80) [$C_7H_7I^+$], 152 (10), 127 (100), 117 (35), 89 (50), 74 (45), 63 (80), 50 (70), 42 (90)

HR-MS (EI+)

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	mmu	beob. Masse	ber. Masse
247	8	10	1	+1.5	246.9873	246.9858
218	7	7	1	+0.7	217.9599	217.9592

Weitere Analytik siehe Literatur[42]

5.3.6 Synthese von 4-(2-Bromethyl)iodbenzol (12)[43]



Summenformel:
C_8H_8BrI
Molmasse:
310.9576

Ansatz:	36.26 g	(111 mmol)	2-(4-Iodphenyl)ethylmethansulfonat (**9**)
	19.31 g	(222 mmol)	Lithiumbromid
	560 ml		Aceton

Synthesebeschreibung

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr wird das 2-(4-Iodphenyl)ethylmethansulfonat (**9**) in Aceton gelöst. Anschließend gibt man das Lithiumbromid hinzu und erhitzt das Gemisch für 12 Stunden unter Rühren zum Rückfluss.

Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, verdünnt man mit 550 ml Wasser und lässt 10 Minuten Rühren. Danach wird das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt und die zurückbleibende wässrige Phase fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel 25×9 Petrolether/Diethylether 2:1, 250 ml-Fraktionen).

Ausbeute: 32.13 g (90 %)

Habitus: farbloses Öl

GC: (60) R_t = 17.8 min

^{1}H-NMR: (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 3.10 (t, ^3J = 7.3 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.56 (t, ^3J = 7.3 Hz, 2H, Br-C**H**$_2$), 6.96 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.65 (d, ^3J = 8.2 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 33.0 (t, **C**H_2), 38.8 (t, **C**H_2), 92.3 (s, **C**$_{ar}$-I), 131.0 (d, **C**$_{ar}$), 137.8 (d, **C**$_{ar}$), 139.1 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2962 (m), 1899 (w), 1583 (m), 1484 (vs), 1447 (m), 1430 (m), 1400 (s), 1259 (s), 1215 (s), 1195 (s

UV/VIS: (0.438 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 262 (3.03), 272 (2.89).

MS: (EI+) C_8H_8BrI:
m/z (%): 310 (75) [M^+], 231 (38) [M-Br^+], 217 (100), 127(59), 104 (48), 90 (38), 77 (50), 63 (22), 50 (25)

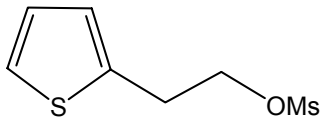
HR-MS (EI+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{81}Br	^{79}Br	^{127}I	mmu	beob. Masse	ber. Masse
312	8	8	1		1	-0.3	311.8831	311.8834
310	8	8		1	1	-0.1	309.8853	309.8854
217	7	6			1	+1.0	216.9524	216.9514

Weitere Analytik siehe Literatur[43]

5.4 Synthese der Thiophenvorstufen

5.4.1 Synthese von 2-(Thiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (14)[37]



Summenformel:
$C_7H_{10}O_3S_2$
Molmasse:
206.2825

Ansatz:

29.32 g	(229 mmol)	2-(Thiophen-2-yl)ethanol[44] (**13**)
21.1 ml	(274 mmol)	Mesylchlorid
50.0 ml	(361 mmol)	Triethylamin
500 ml		Dichlormethan

Synthesebeschreibung:

In einem ausgeheizten 1 l Dreihalskolben mit Innenthermometer werden 2-(Thiophen-2-yl)ethanol (**13**)und Triethylamin unter Argonatmosphäre in 500 ml Dichlormethan gelöst. Das Gemisch wird mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneisgemisches unter Rühren auf -20 °C abgekühlt.

Anschließend wird das Mesylchlorid durch ein Septum so langsam zugespritzt, dass die Temperatur des Reaktionsgemisches –15 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe wird eine weitere Stunde bei –20 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird jeweils zweimal mit 150 ml Wasser, 2N-Salzsäure, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Das zurückbleibende braune Öl wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 9×25, Laufmittel Dichlormethan, 250 ml Fraktionen).

Ausbeute: 44.56 g (95 %)

Habitus: gelbes Öl

GC: (60) R_t = 14.7 min

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.93 (s, 3H, C**H**$_3$), 3.26 (t, ^3J = 6.7 Hz, 2H, C**H**$_2$), 4.42 (t, ^3J = 6.7 Hz, 2H, O-C**H**$_2$), 6.90 (d, ^3J = 3.2 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 6.92 (m, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.18 (d, ^{3}J = 5.1 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 29.9 (t, **C**H$_2$), 37.6 (q, **C**H$_3$), 69.9 (t, O-**C**H$_2$), 124.7 (d, **C**$_{ar}$), 126.4 (d, **C**$_{ar}$), 127.3 (d, **C**$_{ar}$), 138.3 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3026 (w), 2983 (w), 1622 (w), 1536 (m), 1467 (m), 1413 (m), 1353 (vs), 1250 (w), 1205 (m), 1175 (vs)

UV/VIS: (0.103 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 238 (3.88)

MS: (FAB+) $C_7H_{10}O_3S_2$:
m/z (%): 207 (55) [M+1$^+$], 111 (100) [M-$C_5H_5S^+$]

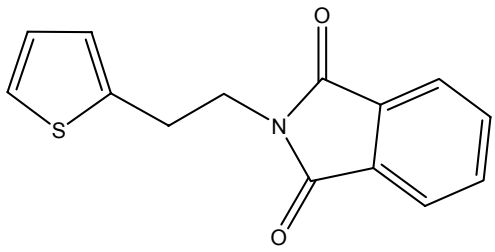
HR-MS (FAB+):

	m/z	^{12}C	1H	^{16}O	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
207	7	10	3	2	+2.9	207.0179		207.0150

Elementaranalyse (Nr. 16603)

Ber.(%)	C 40.76	H 4.89	S 31.09
Gef.(%)	C 40.85	H 4.88	S 30.83

5.4.2 Synthese von 2-(2-(Thiophen-2-yl)ethyl)isoindol-1,3-dion (15)[38]



Summenformel:
$C_{14}H_{11}NO_2S$
Molmasse:
257.3076

Ansatz:

28.21 g	(137 mmol)	2-(Thiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**14**)
29.55 g	(156 mmol)	Kaliumphthalimid
400 ml		Dimethylformamid

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird Kaliumphthalimid in Dimethylformamid suspendiert. Anschließend gibt man 2-(Thiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**14**) hinzu und erhitzt das Gemisch unter magnetischem Rühren für 4 Stunden auf 90 °C.
Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, verdünnt man mit 400 ml Wasser. Der ausfallende weiße Feststoff wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 28.19 g (80 %)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 130°C Lit. 128-130°C[38]

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.23 (t, ^3J = 7.4 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.95 (t, ^3J = 7.4 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.85 (d, ^3J = 3.6 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 6.91 (dd, ^3J = 5.0, ^3J = 3.6 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.14 (d, ^3J = 5.0 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.70 (dd, ^3J = 5.4 Hz, ^4J = 3.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.84 (dd, ^3J = 5.4 Hz, ^4J = 3.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 28.6 (t, **C**H_2), 39.4 (t, **C**H_2), 123.3 (s, **C**$_{ar}$), 124.3 (d, **C**$_{ar}$), 125.8 (d, **C**$_{ar}$), 127.0 (d, **C**$_{ar}$), 132.2 (d, **C**$_{ar}$), 134.0 (d, **C**$_{ar}$), 140.2 (s, **C**$_{ar}$), 168.1 (s, **C**=O)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3458(b), 2936 (m), 1773 (s), 1710 (vs), 1615 (w), 1465 (m), 1429 (s), 1397 (vs), 1357 (s), 1332 (m), 1224 (m)

UV/VIS: (0.044 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 240 (4.27), 296 (3.37)

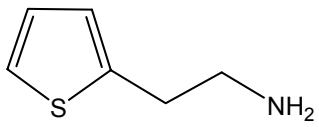
MS: (EI+) $C_{14}H_{11}NO_2S$:
m/z (%): 257 (44) [M^+], 160 (69) [M-$C_5H_5S^+$], 110 (100) [M-$C_8H_4O_2NH^+$], 97 (17) [M-$C_9H_6O_2N^+$]

HR-MS (EI+):

m/z	^{12}C	1H	^{14}N	^{16}O	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
257	14	11	1	2	1	+0.5	257.0515	257.0510
160	9	6	1	2		-1.7	160.0382	160.0399
110	6	6			1	+1.3	110.0203	110.0190

Weitere Analytik siehe Literatur[38]

5.4.3 Synthese von 2-(Thiophen-2-yl)ethanamin (16)[39]



Summenformel:
C_6H_9NS
Molmasse:
126.0377

Ansatz:

27.13 g	(106 mmol)	2-(2-(Thiophen-2-yl)ethyl)isoindol-1,3-dion (**15**)
14.0 ml	(282 mmol)	Hydrazin-Hydrat
7.19 g	(106 mmol)	Natriumethanolat
550 ml		Ethanol abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird das 2-(2-(Thiophen-2-yl)ethyl)isoindol-1,3-dion (**15**) in 550 ml Ethanol gelöst und mit Hydrazin-Hydrat versetzt. Anschließend erhitzt man das Reaktionsgemisch unter magnetischem Rühren 4 Stunden zum Rückfluss. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, gibt man Natriumethanolat hinzu und erhitzt für weitere 10 Minuten zum Rückfluss. Die Reaktionslösung wird nun mit einer Eis/Kochsalzmischung auf 0 °C abgekühlt. Der ausfallende Feststoff wird über Celite im Wasserstrahlvakuum abfiltriert und mit eisgekühltem Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vollständig vom Lösungsmittel befreit. Als Rückstand verbleiben ein gelbes Öl und ein weißer Feststoff. Man verdünnt mit 200 ml Wasser und extrahiert die wässrige Phase viermal mit je 200 ml Dichlomethan. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer.

Ausbeute: 13.12 g (98 %)

Habitus: gelbes Öl

GC: (80) R_t = 7.2 min

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.48 (s, 2H, N**H**$_2$), 2.98 (pt, ^{3}J = 3.4 Hz, 4H, C**H**$_2$), 6.84 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 6.93 (dd, ^{3}J = 5.1 Hz, ^{3}J= 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.14 (d, ^{3}J = 5.1 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.2 (s, C**H**$_2$), 43.9 (s, C**H**$_2$), 123.6 (t, **C**$_{ar}$), 125.1 (t, **C**$_{ar}$), 127.0 (t, **C**$_{ar}$), 142.5 (q, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3364 (w), 3292 (w), 3104 (w), 2932 (m), 2863 (w), 1589 (w), 1534 (m), 1438 (m), 1384 (m), 1324 (w), 1236 (w)

UV/VIS: (0.117 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 238 (3.86)

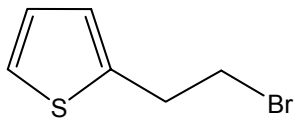
MS: (EI+) C_6H_9NS:
m/z (%): 127 (17) [M^+], 97 (69) [M-$CH_2NH_2^+$], 44 (26) , 30 (100) [CH_4N^+]

HR-MS (EI+):

m/z	^{12}C	1H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
127	6	9	1	1	-0.7	127.0449	127.0456
97	5	5	1		-0.4	97.0108	97.0112
30	1	4	1		-0.2	30.0342	30.0344

Weitere Analytik siehe Literatur[39]

5.4.4 Synthese von 2-(2-Bromethyl)thiophen (17)[40]



Summenformel:
C_6H_7BrS
Molmasse:
191.0888

Ansatz:

44.56 g	(215 mmol)	2-(Thiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**14**)
37.52 g	(431 mmol)	Lithiumbromid
1100 ml		Aceton (abs.)

Synthesebeschreibung:

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Trockenrohr werden 2-(Thiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**14**) in 1100 ml Aceton gelöst. Anschließend gibt man das Lithiumbromid zu und erhitzt für 12 Stunden unter magnetischem Rühren zum Rückfluss. Nachdem die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, verdünnt man mit 340 ml Wasser und lässt 10 Minuten rühren. Danach entfernt man das Aceton am Rotationsverdampfer und extrahiert die verbleibende wässrige Phase fünfmal mit je 200 ml Dichlormethan. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Die Feinreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel 17×7, Laufmittel Petrolether, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute : 37.7g (92 %)

Habitus: blassgelbes Öl

GC: (80) R_t = 12.5 min

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.37 (t, ^{3}J = 7.5 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.57 (t, ^{3}J = 7.5 2H, C**H**$_2$), 6.90 (d, ^{3}J = 3.4 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 6.97 (dd, ^{3}J = 3.4 Hz, ^{3}J = 5.1 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7,19 (dd, ^{3}J= 1.1 Hz, ^{3}J = 5.1 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 32.4 (t, Br-**C**H$_2$), 33.6 (t, **C**H$_2$), 124.2 (d, **C**$_{ar}$), 125.8 (d, **C**$_{ar}$), 127.1 (d, **C**$_{ar}$), 141.1 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3107 (w), 3067 (w), 2964 (m), 1534 (w), 1441 (s), 1362 (w), 1321 (w), 1274 (s), 1237 (s), 1212 (s), 1167 (w)

UV/VIS: (0.213 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 238 (3.93)

MS: (EI+) C_6H_7BrS:
m/z (%): 190 (27) [M$^+$], 111 (38) [M-Br$^+$], 97(100) [M-CH_2Br^+]

HR-MS (EI+):

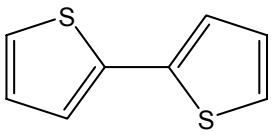
m/z	^{12}C	^{1}H	^{81}Br	^{79}Br	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
192	6	7	1		1	-0.9	191.9422	191.9431
190	6	7		1	1	-2.8	189.9424	189.9452
111	6	7			1	-1.3	111.0255	111.0268
97	5	5			1	-0.7	97.0105	97.0122

Elementaranalyse (Nr. 16570)

Ber.(%)	C 37.71	H 3.69
Gef.(%)	C 38.12	H 3.74

5.5 Synthese der Bithiophenvorstufen

5.5.1 Synthese von 2-(Thiophen-2-yl)thiophen (60)[45]



Summenformel:
$C_8H_6S_2$
Molmasse:
166.2632

Ansatz:

64.1 g	(0.76 mol)	Thiophen
500 ml	(0.80 mol)	*n*-Butyllithium (1.6 N-Lösung in *n*-Hexan)
105.4 g	(0.78 mol)	Kupfer(II)chlorid
1000 ml		Diethylether abs.

Synthesebeschreibung:

In einem ausgeheizten 2 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter wird das Thiophen in Diethylether gelöst. Die Reaktionslösung wird auf 0 °C abgekühlt und langsam mit der *n*-Butyllithium-Lösung versetzt. Nach beendeter Zugabe wird die Lösung für 1.5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei von farblos nach gelb.

Man lässt den Ansatz abkühlen, wobei ein brauner Niederschlag ausfällt. In der Zwischenzeit bereitet man einen zweiten 2 l Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler vor. In diesem wird unter Argonatmosphäre Kupfer(II)chlorid in 600 ml Diethylether suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. In der Folge kanüliert man die Suspension des lithiierten Thiophens langsam zu der eisgekühlten Kupfer(II)chlorid Suspension. Nach beendeter Zugabe wird der Ansatz für 2.5 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Danach lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und hydrolysiert mit 300 ml 2N-Salzsäure. Man überführt den kompletten Ansatz in einen Scheidetrichter und wäscht die organische Phase mit 150 ml Wasser, 150 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit 150 ml Wasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Das zurückbleibende braune Öl wird

säulenchromatographisch gereinigt. (Säule: d = 9 cm, h = 40 cm, PE, Kieselgel, 250 ml Fraktionen)

Ausbeute: 39.1 g (31%)

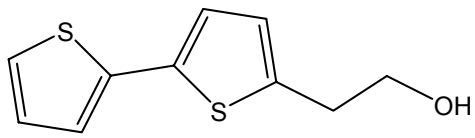
Habitus: weißer Festsoff mit charakteristischem Geruch

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 7.01 (dd, ^{3}J = 5.0 Hz, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, **H**$_{ar}$), 7.19 (dd, ^{3}J = 3.5 Hz, ^{4}J = 0.9 Hz, 2H, **H**$_{ar}$), 7.22 (dd ^{3}J = 5.0 Hz, ^{4}J = 0.9 Hz, 2H, **H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ= 123.8 (d, **C**$_{ar}$), 124.0 (d, **C**$_{ar}$), 127.9 (d, **C**$_{ar}$), 137.4 (s, **C**$_{ar}$)

Weitere Analytik siehe Literatur[45]

5.5.2 Synthese von 2-(5-(Thiophen-2-yl)thiophen-2yl)ethanol (61)[41]



Summenformel:
$C_{10}H_{10}OS_2$
Molmasse:
210.3158

Ansatz:

20 g	(119.396 mmol)	2-(Thiophen-2-yl)thiophen (**60**)
93.3 ml	(149.245 mmol)	*n*-Butyllithium (1.6 N-Lösung in *n*-Hexan)
7.5 ml	(149.245 mmol)	Ethylenoxid[46]
1200 ml		Tetrahydrofuran abs.
7.5 ml		Ethylenoxid

Synthesebeschreibung:

In einem ausgeheizten 2 l Dreihalskolben mit Tropftrichter, Innenthermometer und unter Argonatmosphäre wird das Bithiophen **60** gelöst in 1000 ml Tetrahydrofuran vorgelegt. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneisgemisches auf 0 °C abgekühlt.
Anschließend wird das *n*-Butyllithium unter magnetischem Rühren langsam zugetropft. Die Reaktionslösung färbt sich dabei zunächst gelb und gegen Ende der Zugabe fällt ein weißer Feststoff aus. Danach entfernt man die Kühlung und lässt auf Raumtemperatur auftauen und lässt noch 30 Minuten nachrühren. Anschließend tauscht man den Tropftrichter durch einen kühlbaren Tropftrichter aus und kühlt den Reaktionsansatz auf -50 °C. Dann kondensiert man das Ethylenoxid in den auf -78 °C gekühlten Tropftrichter ein und löst es in 150 ml Terahydrofuran. Diese Lösung wird langsam zum Reaktionsgemisch zugetropft. Nach beendeter Zugabe lässt man noch 1h bei -50 °C rühren. Danach wird der Reaktionsansatz über Nacht auf Raumtemperatur erwärmt. Das rote Reaktionsgemisch wird mit 400 ml Wasser verdünnt, wobei es sich gelb verfärbt und die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Das zurückbleibende dunkelgrüne Öl wird säulenchromatographisch gereinigt. (Säule: d = 9 cm, h = 25 cm, Dichlormethan, Kieselgel, 250 ml Fraktionen)

Ausbeute: 11.3 g (45.5%)

Habitus: blassgrüner Feststoff

GC: (80) R_t = 19,6 min

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 1.70 (s, 1H, O**H**), 3.05 (t, ^3J = 6.2 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_2$), 3.86 (t, ^3J = 6.2 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_2$), 6.78 (d, ^3J = 3.4 Hz, 1H, C$\mathbf{H}_{ar}$), 7.00 (dd, ^3J = 5.0 Hz, ^3J = 3.4 Hz, 1H, C$\mathbf{H}_{ar}$), 7.02 (d, ^3J = 3.5 Hz, 1H, C$\mathbf{H}_{ar}$), 7.12 (d, ^3J = 3.6 Hz, 1H, C$\mathbf{H}_{ar}$), 7.16 (d ,^3J = 5.0 Hz, 1H, C$\mathbf{H}_{ar}$)

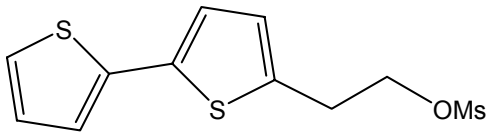
^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ= 33.7 (t, **C**H_2), 63.3 (t, **C**H_2), 123.5 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 123.6 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 124.2 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 126.5 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 127.7 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 136.2 (s, $\mathbf{C}_{ar}$), 137.7 (s, $\mathbf{C}_{ar}$), 140.3 (s, $\mathbf{C}_{ar}$)

MS (EI+) $C_{10}H_{10}IO_1S_2$:
m/z (%): 210 (5) [M^+], 193 (70) [M-OH^+], 179 (30) [M-CH_2OH^+], 121 (20)

(CI+) $C_{10}H_{10}IO_1S_2$:
m/z (%): 211 (100) [M+1^+], 193 (15) [M-OH^+], 179 (5) [M-CH_2OH^+]

Weitere Analytik siehe Literatur[41]

5.5.3 Synthese von 2-(5-(Thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (62)[41]



Summenformel:
$C_{11}H_{12}O_3S_3$
Molmasse:
287.4062

Ansatz:

8.874 g	(42.189 mmol)	Bithiophenethanol **61**
3.9 ml	(50.394 mmol)	Mesylchlorid
14.1 ml	(66.544 mmol)	Triethylamin
100 ml		Dichlormethan abs.

Synthesebeschreibung:

In einem ausgeheizten 250 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer wird das Bithiophenethanol **61** unter Argonschutzgasatmosphäre in Dichlormethan gelöst und mit Triethylamin versetzt. Die Lösung wird unter magnetischem Rühren auf -20 °C gekühlt. Dann tropft man durch ein Septum das Mesylchlorid zu. Die Temperatur wird dabei unter -15 °C gehalten. Nach beendeter Zugaben rührt man noch 1.5 Stunden bei -20 °C und lässt dann langsam auf Raumtemperatur auftauen.
Anschließend wird der komplette Ansatz zweimal mit 100 ml Wasser und je einmal mit 80 ml 2N-Salzsäure, 80 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und mit 80 ml gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird vollständig am

Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Produkt kann ohne weitere Reinigung in die nächsten Stufen eingesetzt werden.

Ausbeute: 11.851 g (98%)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 46°C

GC: (60) R_t = 22.5 min

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$): δ=2.97 (s, 3H, C**H**$_3$), 3.23 (t, ^3J = 6.6 Hz, 2H, C**H**$_2$), 4.23 (t, ^3J = 6.6 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.80 (d, ^3J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.00 (d, ^3J = 4.4 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.02 (d, ^3J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.11 (d, ^3J = 3.3 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.20 (d, ^3J = 5.1 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR:[119] (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 30.1 (t, **C**H$_2$), 37.7 (q, **C**H$_3$), 69.6 (t, **C**H$_2$), 123.8 (d, **C**$_{ar}$), 124.4 (d, **C**$_{ar}$), 127.2 (d, **C**$_{ar}$), 127.8 (d, **C**$_{ar}$), 136.8 (s, **C**$_{ar}$), 137.2 (s, **C**$_{ar}$), 137.3 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3446 (b), 3069 (w), 1638 (m), 1468 (m), 1355 (s)

UV/VIS: (0.181 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 248 (3.75), 310 (4.10), 334 (3.82)

MS (CI+) $C_{11}H_{12}O_3S_3$:
m/z (%): 289 (100) [M+1$^+$], 193 (15) [M-$CH_3O_3S^+$]

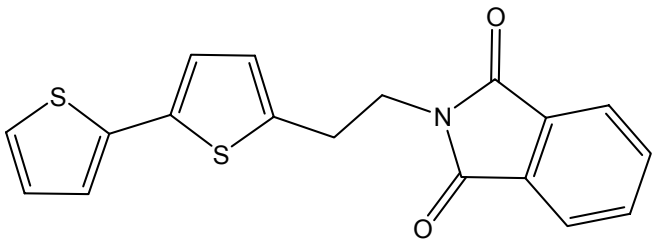
(FAB+) $C_{11}H_{12}O_3S_3$
m/z (%) : 289 (56) [M+1$^+$], 288(100) [M$^+$], 193 (52) [M-$CH_3O_3S^+$], 179 (30) [M-$C_2H_5O_3S^+$]

HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{16}O	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
288	11	12	3	3	+1.0	287.9959	287.9949

Weitere Analytik siehe Literatur[41]

5.5.4 Synthese von 2-(2-(5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethyl)-isoindolin-1,3-dion (63)



Summenformel:
$C_{18}H_{13}NO_2S_2$
Molmasse:
339.4313

Ansatz:

8.746 g	(30.368 mmol)	Mesylat **62**
6.75 g	(36.442 mmol)	Kaliumphthalimid
250 ml		Dimethylformamid abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird das Mesylat **62** in Dimethylformamid gelöst und mit Kaliumphthalimid versetzt. Die Suspension wird auf 90 °C erhitzt, wobei zunächst eine klare Lösung entsteht, aus der im weiteren Reaktionsverlauf ein hellbrauner Feststoff ausfällt. Der Reatkionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach fünf Stunden kann kein weiterer Umsatz mehr festgestellt werden.
Man lässt den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und gibt 250 ml Wasser hinzu. Dabei verändert sich die Farbe des gebildeten Niederschlags von hellbraun nach weiß. Der Niederschlag wird über eine Fritte filtriert und mit Wasser gewaschen. Anschließend wird imm Exsikkator über Blaugel getrocknet.

Ausbeute: 9.266 g (89%)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 146°C

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ=3.18 (t, ^{3}J = 7.2 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.96 (t, ^{3}J = 7.2 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.76 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 6.96 (t, ^{3}J = 3.6 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.08 (dd, ^{3}J = 3.6 Hz, ^{4}J = 1.0 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.15 (dd, ^{3}J = 5.0 Hz, ^{4}J = 1.0 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.70 (dd, ^{3}J = 5.5 Hz, ^{3}J = 3.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.83 (dd, ^{3}J = 5.5 Hz, ^{4}J = 3.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ= 28.8 (t, **C**H$_2$), 39.1 (t, **C**H$_2$), 123.4 (d, **C**$_{ar}$), 123.5 (d, **C**$_{ar}$), 123.6 (d, **C**$_{ar}$), 124.2 (d, **C**$_{ar}$), 126.5 (d, **C**$_{ar}$), 127.7 (d, **C**$_{ar}$), 132.0 (s, **C**$_{ar}$), 134.0 (d, **C**$_{ar}$), 136.3 (s, **C**$_{ar}$), 137.5 (s, **C**$_{ar}$), 139.4 (s, **C**$_{ar}$), 168.2 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3459 (b), 3102 (w), 2933 (w), 1773 (m), 1713 (vs), 1444 (s), 1428 (s), 1332 (w), 1084 (s)

UV/VIS: (0.076 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 242 (4.17), 254 (3.73), 308 (4.17), 320 (4.13), 338 (3.80)

MS (FAB+) $C_{18}H_{13}NO_2S_2$:
m/z (%) : 340 (50) [M+1^{+}], 339 (56) [M^{+}], 307 (39), 154 (100)

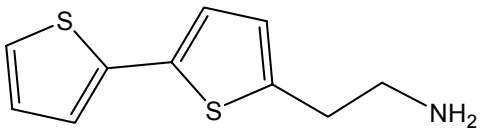
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{16}O	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
340	18	14	1	2	2	-1.9	340.0447	340.0466
339	18	13	1	2	2	+1.6	339.0404	339.0388

Elementaranalyse: (Nr. 16956):

Ber.(%)	C 63.69	H 3.86	N 4.13
Gef. (%)	C 63.51	H 3.88	N 4.33

5.5.5 Synthese von 2-(5-(Thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethanamin (64)



Summenformel:
$C_{10}H_{11}NS_2$
Molmasse:
209.3310

Ansatz:

9.266 g	(27.3 mmol)	Verbindng **63**
3.5 ml	(72.762 mmol)	Hydrazin-Hydrat
1.858 g	(27.3 mmol)	Natriumethanolat
300 ml		Ethanol abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird Verbindung **63** in Ethanol gelöst. Anschließend gibt man das Hydrazin-Hydrat hinzu und erhitzt die Reaktionslösung für vier Stunden unter magnetischem Rühren zum Rückfluss, wobei der Ansatz zu einer gallertartigen Masse erstarrt. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und gibt das Natriumethanolat hinzu. Anschließend wird der Ansatz für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt, wobei wieder eine klare Lösung entsteht. Man lässt erneut auf Raumtemperatur abkühlen und kühlt dann auf 0 °C ab. Der ausfallende Feststoff wird in der Kälte abfiltriert und mit eisgekühltem Ethanol gewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vollständig vom Lösungsmittel entfernt. Der zurückbleibende weiße Feststoff wird in 200 ml Wasser gelöst. Die wässrige Phase wird fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt.

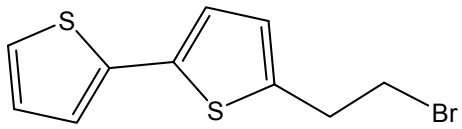
Ausbeute: 5.449 g (95.4%)

Habitus: blassgelbes Öl mit charakteristischem Geruch

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 1.33 (s, 2H, N**H**$_2$), 2.92 (m, 2H, C**H**$_2$), 2.98 (t, ^{3}J = 5.7 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.72 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 6.98 (m, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.09 (d ^{3}J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.16 (d, ^{3}J = 5.1 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ= 34.4 (t, **C**H$_2$), 43.7 (t, **C**H$_2$), 123.2 (d, **C**$_{ar}$), 123.5 (d, **C**$_{ar}$), 124.1 (d, **C**$_{ar}$), 126.0 (d, **C**$_{ar}$), 127.7 (d, **C**$_{ar}$), 135.6 (s, **C**$_{ar}$), 137.8 (s, **C**$_{ar}$), 141.9 (s, **C**$_{ar}$)

5.5.6 Synthese von 2-(2-Bromethyl)-5-(thiophen-2-yl)thiophen (65)



Summenformel:
$C_{10}H_9BrNS_2$
Molmasse:
273.2125

Ansatz:

3.00 g	(10,417 mmol)	Mesylat **62**
1.81 g	(20,834 mmol)	Lithiumbromid
100 ml		Aceton

Synthesebeschreibung:

In einem 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler wird das Lithiumbromid in Aceton gelöst. Anschließend gibt man das Mesylat **62** hinzu und erhitzt das Gemisch für 8 Stunden unter magnetischem Rühren zum Rückfluss. Die Reaktionskontrolle erfolgt dünnschichtchromatographisch. Nach beendeter Umsetzung lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen.

Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird mit 20 ml Wasser verdünnt. Man lässt ca. 15 Minuten rühren, bis sich der ausgefallene Feststoff gelöst hat. Danach entfernt man das Aceton am Rotationsverdampfer und extrahiert die zurückbleibende wässrige Phase mit Dichlormethan. Die vereinten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt.

Ausbeute: 2.568 g (90.3%)

Habitus: blassgrünes Öl

GC: (80) R_f = 19.0 min

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 3.35 (t, ^3J= 7.2 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.59 (t, ^3J = 7.2 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.80 (d, ^3J = 3.1 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.01 (m, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.14 (d ^3J= 3.0 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.20 (d, ^3J = 5.0 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ= 32.2 (t, **C**H$_2$), 33.7 (t, **C**H$_2$), 123.626 (d, **C**$_{ar}$), 123.632 (d, **C**$_{ar}$), 124.4 (d, **C**$_{ar}$), 126.6 (d, **C**$_{ar}$), 127.9 (d, **C**$_{ar}$), 136.4 (s, **C**$_{ar}$), 137.5 (s, **C**$_{ar}$), 140.2 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3102 (w), 3068 (w), 2962 (w), 1522 (w), 1471 (w), 1431 (m), 1270 (m), 1215 (s)

UV/VIS: (0.308 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 246 (3.81), 300 (4.12), 310 (4.18), 346 (3.78)

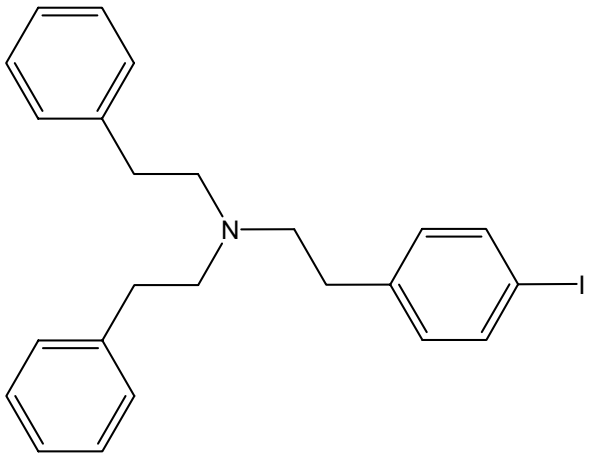
MS (FAB+) $C_{10}H_9BrS_2$:
m/z (%) : 272 (52) [M$^+$], 179 (22) [M-Br$^+$], 307 (39), 154 (100)

HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{81}Br	^{79}Br	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
274	10	9	1		2	+1.0	273.9319	273.9309
272	10	9		1	2	+2.2	271.9351	271.9329

5.6 Synthese einfachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor-Cavitäten

5.6.1 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)ethanamin (18)



Summenformel:
$C_{24}H_{26}IN$
Molmasse:
455.3744

Ansatz:

13.4 g	(52.8 mmol)	2-(4-Iodophenyl)ethanamin (**11**)
22.47 g	(122 mmol)	2-Bromethylbenzol (**5**)
20.82 g	(151 mmol)	Kaliumcarbonat
420 ml		Acetonitril (abs.)

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Dreihalskolben werden unter Schutzgas das 2-(4-Iodophenyl)ethanamin (**11**) zusammen mit dem 2-Bromethylbenzol (**5**) in Acetonitril gelöst und fein gepulvertes Kaliumcarbonat zugegeben. Anschließend erhitzt man für 72 Stunden zum Rückfluss und verfolgt den Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch.
Zur Aufarbeitung wird vom Kaliumcarbonat abfiltriert und der Filter gründlich mit Dichlormethan gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das Rohprodukt auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 25x9, Laufmittel Dichlormethan, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 15.4 g (64 %)

Habitus: blassgelbes Öl

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.66-2.90 (m, 12H, C**H**$_2$), 6.92 (d, ^{3}J = 8.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.20 (t, ^{3}J = 7.4 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.31 (t, ^{3}J = 7.4 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.62 (d, ^{3}J = 8.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 33.6 (t; **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.9 (t, N-**C**H$_2$), 56.2 (t, N-**C**H$_2$), 91.0 (s, **C**H$_{ar}$-I), 126.1 (d, **C**H$_{ar}$), 128.6 (d, **C**H$_{ar}$), 129.1 (d, **C**H$_{ar}$), 131.2 (d, **C**H$_{ar}$), 137.4 (d, **C**H$_{ar}$), 141.07 (s, **C**H$_{ar}$), 141.20 (s, **C**H$_{ar}$)

IR (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3060 (m), 3024 (s), 2947 (s), 2859 (m), 2802 (s), 1597 (m), 1494 (s), 1484 (s), 1462 (s), 1452 (s), 1400 (m), 1354 (m), 1120 (s)

UV/VIS (0.175 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 240 (4.88), 272 (4.19), 308 (3.56)

MS (FAB+) $C_{24}H_{26}IN$:
m/z (%): 456 (36) [M+1$^+$], 455 (28) [M$^+$], 454 (100) [M-1$^+$], 364(68) [M-$C_7H_7^+$]

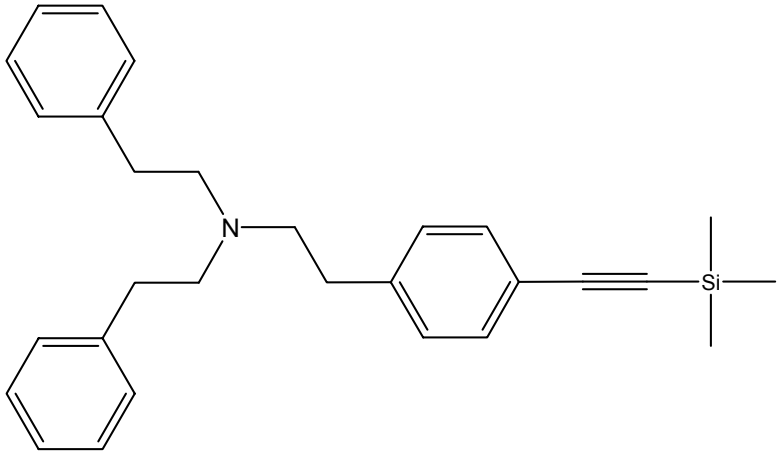
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{127}I	mmu	beob. Masse	ber. Masse
456	24	27	1	1	+0.1	456.1189	456.1188
455	24	26	1	1	-3.5	455.1075	455.1110
454	24	25	1	1	-0.2	454.1030	454.1032
364	17	19	1	1	-1.7	364.0545	364.0562

Elementaranalyse (Nr. 16285)

Ber.(%)	C 63.30	H 5.75	N 3.08	I 27.87
Gef.(%)	C 63.03	H 5.74	N 3.18	I 27.63

5.6.2 Synthese von 2-(4-(Trimethylsilylethinyl)phenyl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)ethanamin (19)



Summenformel:
$C_{29}H_{35}INSi$
Molmasse:
425.6804

Ansatz:

1.734 g	(3.802 mmol)	Amin **18**
1.161 g	(4.740 mmol)	TMSA (40%ige Lösung in THF)
254 mg	(0.220 mmol)	$Pd(PPh_3)_4$
84 mg	(0.440 mmol)	CuI
40 ml		Diethylamin

Synthesebeschreibung:

In einen 250 ml Schlenkkolben werden unter Argonatmosphäre Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Kupfer(I)iodid und das Amin **18** eingewogen und in Diethylamin gelöst. Man erhitzt die Reaktionslösung auf 40 °C und gibt das TMSA zu. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach einer Stunde ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Diethylamin im Vakuum. Das Rohprodukt wird auf Celite aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 20x5, Laufmittel Petrolether/Diethylether, 10:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 1.60 g (95 %)

Habitus: farbloses Öl

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 0.24 (s; 9H, C**H**$_3$), 2.71 (m, 6H ,C**H**$_2$), 2.80 (m, 6H, C**H**$_2$), 7.10 (d, ^{3}J = 7.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.17 (d, ^{3}J = 7.5 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.20 (d, ^{3}J = 7.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.28(t, ^{3}J =7.4 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.36 (d, ^{3}J = 8.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 0.0 (q, C**H**$_3$), 34.1 (t, **C**H$_2$), 34.2 (t, **C**H$_2$), 55.9 (t, N-**C**H$_2$), 56.2 (t, N-**C**H$_2$), 93.7 (s, **C≡C**), 105.4 (s, **C≡C**), 120.1 (s, **C**$_{ar}$), 126.0 (d, **C**$_{ar}$), 128.6 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 129.2 (d, **C**$_{ar}$), 132.0 (d, **C**$_{ar}$), 141.2 (s, **C**$_{ar}$), 142.2 (s, **C**$_{ar}$)

IR (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3026 (s), 2954 (vs), 2861 (m), 2803 (s), 2156 (vs), 1506 (s), 1496 (s), 1453 (s), 1249 (s), 1223 (m), 1121 (s)

UV/VIS (0.070 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 242 (4.23), 254 (4.40), 266 (4.33).

MS (FAB+) $C_{29}H_{35}NSi$:
m/z (%): 426 (60) [M+1$^+$], 424 (100) [M-1$^+$], 334 (86) [M-$C_7H_7^+$], 238 (80)

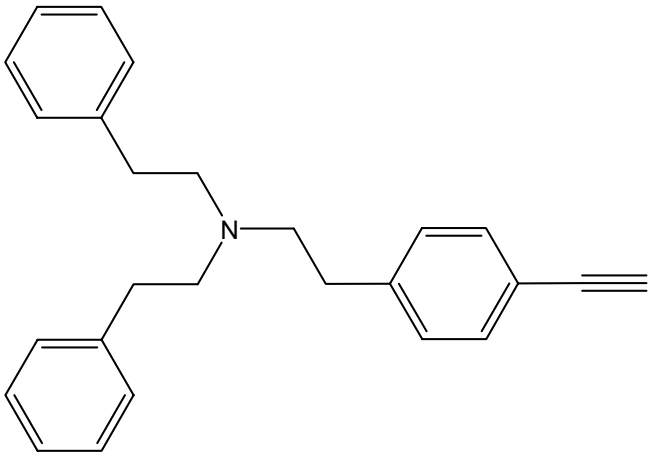
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber. Masse
426	29	35	1	1	-2.1	426.2596	426.2617
424	24	34	1	1	+0.6	424.2467	424.2461
334	22	28	1	1	+1.2	334.2003	334.1991

Elementaranalyse (Nr. 16265)

Ber.(%)	C 81.82	H 8.29	N 3.29
Gef.(%)	C 81.97	H 8.41	N 3.54

5.6.3 Synthese von 2-(4-Ethinylphenyl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)ethanamin (20)



Summenformel:
$C_{26}H_{27}N$
Molmasse:
353.4993

Ansatz:

1.17 g	(2.753mmol)	Amin **19**
45 ml		THF
125 ml		Methanol
193 mg	(3.440mmol)	Kaliumhydroxidpulver

Synthesebeschreibung:

Das Amin **19** wird in 125 ml Methanol suspendiert. Anschließend gibt man gerade soviel Tetrahydrofuran hinzu, dass sich eine klare Lösung bildet. Das Kaliumhydroxidpulver wird in möglichst wenig Wasser gelöst und langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Man verfolgt den Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch. Nach 2 h ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Zur Aufreinigung gibt man 200 ml Wasser zu und extrahiert dreimal mit je 150 ml Diethylether. Die vereinten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man trägt das Rohprodukt auf Celite auf und unterzieht es einer Säulenfiltration (desaktiviertes Kieselgel, Dichlormethan). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man ein hellgelbes Öl, dessen Reinheit für die anschließende Kupplungsreaktion ausreicht.

Zur Feinreinigung wird das Rohprodukt einer weiteren säulenchromatographischen Trennung unterzogen (desaktiviertes Kieselgel 20x7, Laufmittel Petrolether/Diethylether 5:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 0.880 g (91 %)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 38° C

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.73 (m, 6H, C**H**$_2$), 2.80 (m, 6H, C**H**$_2$), 3.10 (s, 1H, C≡C**H**), 7.11 (d, ^3J = 7.8 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.17 (d, ^3J = 7.5 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.20 (d, ^3J = 7.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.28 (t, ^3J = 7.4 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.40 (d, ^3J = 7.9 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.06 (t, **C**H$_2$), 34.1 (t, **C**H$_2$), 55.7 (t, N-**C**H$_2$), 56.2 (t, N-**C**H$_2$), 76.7 (d, **C≡C**), 83.8 (s, **C≡C**), 119.6 (s, **C**$_{ar}$), 126.0 (d, **C**$_{ar}$), 128.4 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 129.2 (d, **C**$_{ar}$), 132.1 (d, **C**$_{ar}$), 141.2 (s, **C**$_{ar}$), 142.5 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3289 (s), 3061 (m), 3026 (s), 2947 (s), 2860 (m), 2804 (s), 2106 (w), 1602 (m), 1496 (s), 1452 (s), 1354 (m), 1121 (s)

UV/VIS: (0.065 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 244 (4.18), 254 (4.10)

MS (FAB+) $C_{26}H_{27}N$
m/z (%): 354 (58) [M+1$^+$], 352 (100) [M-1$^+$], 262 (93) [M-$C_7H_7^+$],
238 (96) [M-$C_9H_7^+$]

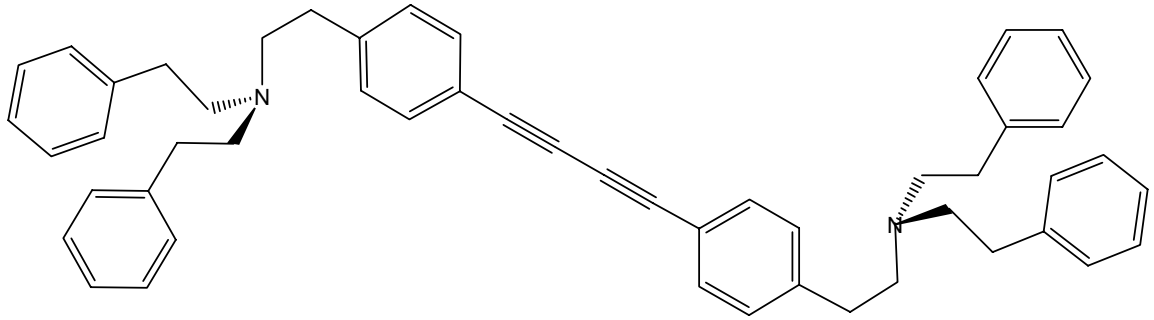
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	mmu	beob. Masse	ber. Masse
354	26	28	1	+1.0	354.2232	354.2222
352	26	26	1	+1.5	352.2080	352.2065
262	19	20	1	-1.2	262.1584	262.1596
238	17	20	1	-2.3	238.1573	238.1596

Elementaranalyse (Nr. 16286)

Ber.(%)	C 88.34	H 7.70	N 3.96
Gef.(%)	C 88.25	H 7.69	N 4.14

5.6.4 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))aminoethyl)-phenyl)buta-1,3-diin (21)



Summenformel:

$C_{52}H_{52}N_2$

Molmasse:

704.9827

Ansatz:

3.5 g	(9.915 mmol)	Amin **20**
386 mg	(3.896 mmol)	CuCl
400 ml		Pyridin

Synthesebeschreibung:

Das Kupferchlorid wird in einen 1 l Dreihalskolben eingewogen und in Pyridin suspendiert. Man leitet Druckluft durch die Suspension, bis sich das Pyridin grün gefärbt hat. Man löst das Amin **20** in Pyridin und gibt es zur Katalysatorlösung zu. Anschließend leitet man für weitere 24 h Druckluft durch die Lösung, die sich im Laufe der Zeit dunkelgrün verfärbt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt, der Rückstand in Dichlormethan gelöst und auf Celite aufgezogen. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (desaktiviertes Kieselgel 20x8, Laufmittel Petrolether/Diethylether 1:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 3.415 g (97 %)

Habitus: farbloses Öl

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ =2.77-2.80 (m, 12H, C**H**$_2$), 2.80-2.90 (m, 12H, C**H**$_2$), 7.10 (d, ^{3}J = 7.4 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.17 (d, ^{3}J = 6.2 Hz, 8H, C**H**$_{ar}$), 7.19-7.24 (m, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.25-7.33 (m, 8H, C**H**$_{ar}$), 7.45 (d, ^{3}J = 7.4 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 33.8 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.6 (t, N-**C**H$_2$), 56.0 (t, N-**C**H$_2$), 73.8 (s, **C≡C**), 81.6 (s, **C≡C**), 119.5 (s, **C**$_{ar}$), 126.0 (d, **C**$_{ar}$), 128.4 (d, **C**$_{ar}$), 128.9 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 132.5 (d, **C**$_{ar}$), 140.6 (s, **C**$_{ar}$), 142.2 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3061 (m), 3026 (s), 2947 (s), 2860 (m), 2804 (s), 2115 (w), 2145 (w), 1603 (s), 1495 (s), 1453 (s), 1354 (m), 1265 (m), 1177 (m), 1121 (s)

UV/VIS: (0.335 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 254 (4.45), 264 (4.43), 280 (4.35), 298 (4.46), 316 (4.58), 338 (4.50).

MS (FAB+) $C_{52}H_{52}N_2$
m/z (%): 705 (100) [M+1$^+$], 703 (60) [M-1$^+$], 613 (70) [M-$C_7H_7^+$], 238 (96)

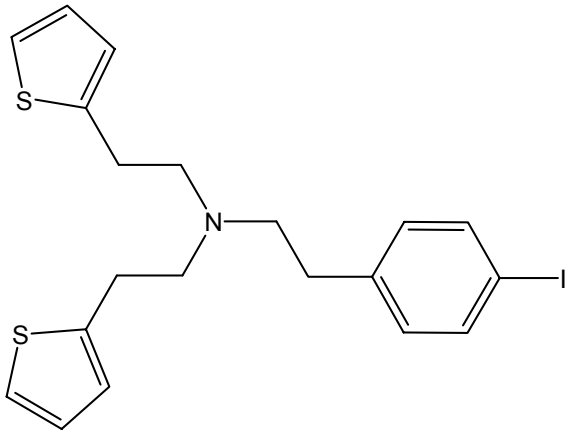
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	mmu	beob. Masse	ber. Masse
705	52	53	2	+3.5	705.4244	705.4209
613	45	45	1	+3.2	613.3615	613.3583

Elementaranalyse (Nr. 16300)

Ber.(%)	C 88.59	H 7.43	N 3.97
Gef.(%)	C 88.50	H 7.46	N 4.11

5.6.5 Synthese von 2-(4-Iodphenyl)-*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl)-ethanamin (22)



Summenformel:
$C_{20}H_{22}INS_2$
Molmasse:
467.4299

Ansatz:

4.04 g	(16.3 mmol)	2-(4-Iodphenyl)ethanamin (**11**)
7.19 g	(37.6 mmol)	2-(2-Bromethyl)thiophen (**17**)
6.44 g	(46.6 mmol)	Kaliumcarbonat
130 ml		Acetonitril abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden das (4-Iodphenyl)ethanamin (**11**) und das 2-(2-Bromethyl)thiophen (**17**) in Acetonitril gelöst. Danach bringt man fein gemörsertes Kaliumcarbonat ein und erhitzt das Gemisch unter magnetischem Rühren zum Rückfluss. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 72 Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr feststellbar. Man lässt den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert das Kaliumcarbonat ab. Der Reaktionskolben und der Filter werden gründlich mit Dichlormethan gewaschen. Die organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende orange gefärbtes Öl wird auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt. (desaktiviertes Kieselgel h=20cm, d=7cm Petrolether/Diethylether 5:1, 100ml Fraktionen)

Ausbeute: 6.83 g (89.4%)

Habitus: farbloses Öl

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.69 (m, 2H, C**H**$_2$), (m, 6H, C**H**$_2$), 2.93 (m, 4H, C**H**$_2$), 6.77 (dd, ^{3}J = 3.1 Hz, ^{4}J = 1.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 6.91 (m, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.11 (dd, ^{3}J= 5.2 Hz, ^{4}J= 1.1 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.59 (dd, ^{3}J = 8.6 Hz, ^{4}J= 2.0 H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.5 (t, **C**H$_2$), 33.6 (t, **C**H$_2$), 55.8 (t, N-**C**H$_2$), 56.1 (t, N-**C**H$_2$), 91.0 (s,I-**C**), 123.6 (d, **C**$_{ar}$), 125.0 (d, **C**$_{ar}$), 126.8 (d, **C**$_{ar}$), 131.2 (d, **C**$_{ar}$), 137.5 (d, **C**$_{ar}$), 140.8 (s, **C**$_{ar}$), 143.5 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3068 (m), 2946 (s), 2808 (s), 1896 (w), 1782 (w), 1637 (w), 1587 (w), 1533 (w), 1484 (s), 1461 (m), 1439 (s), 1399 (m), 1353 (m)

UV/VIS: (0.236 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 236 (4.48)

MS (FAB+) $C_{20}H_{22}INS_2$:
m/z (%): 468 (43) [M+1$^+$], 466 (23) [M-1$^+$], 370 (100) [M-$C_5H_5S^+$], 250 (20) [M-$C_7H_6I^+$], 111(45) [$C_6H_7S^+$]

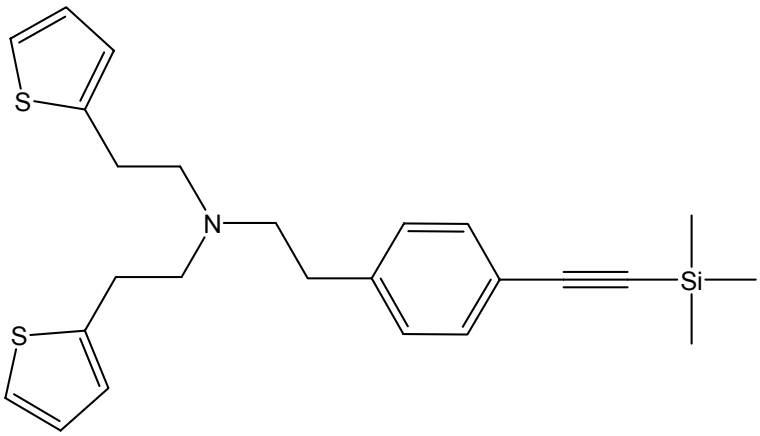
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
468	20	23	1	1	2	-2.2	468.0295	468.0317
466	20	21	1	1	2	-0.6	466.0154	466.0160
370	15	17	1	1	1	-0.7	370.0119	370.0126

Elementaranalyse (Nr. 16115)

Ber.(%)	C 51.39	H 4.74	N 3.00	S 13.72	I 27.15
Gef.(%)	C 51.44	H 4.78	N 3.18	S 13.72	I 27.32

5.6.6 Synthese von 2-(4-(Trimethylsilylethinyl)phenyl)-*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl)ethanamin (23)



Summenformel:
$C_{25}H_{31}NS_2Si$
Molmasse:
437.358

Ansatz:

5.00 g	(10.71 mmol)	Amin **22**
3.04 g	(13.39 mmol)	TMSA (44%ige Lösung in THF)
309 mg	(0.268 mmol)	$Pd(PPh_3)_4$
102 mg	(0.536 mmol)	CuI
60 ml		Diethylamin

Synthesebeschreibung:

Kupferiodid und der Palladiumkatalysator werden unter Argonatmosphäre in einen 100 ml Schlenkkolben eingewogen. Das Amin **22** wird in Diethylamin gelöst und über ein Septum zum Katalysatorgemisch zugegeben. Man lässt einige Minuten rühren und gibt dann die TMSA-Lösung zu. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 40 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 1.5 Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Man lässt den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Diethylamin am Rotationsverdampfer. Das erhaltene Rohprodukt wird in Dichlormethan gelöst und auf Celite aufgetragen. Die Endreinigung erfolgt säulenchromatographisch (desaktiviertes Kieselgel h=20cm, d=6cm Petrolether/Diethylether 5:1, 100ml Fraktionen).

Ausbeute: 4.596 g (98.2%)

Habitus: blassgelbes Öl

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 0.28 (s, Si-C**H**$_3$), 2.72-2.92 (m, 8H, C**H**$_2$), 2.94-3.05 (m, 4H, C**H**$_2$), 6.82 (d, ^{3}J = 3.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 6.94 (dd, ^{3}J = 5.1 Hz, ^{3}J = 3.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.14 (m, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.40 (d, ^{3}J = 8.0 Hz,H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 0.1 (q, Si-**C**H$_3$), 28.6 (t, **C**H$_2$), 34.2 (t, **C**H$_2$), 55.8 (t, N-**C**H$_2$), 56.0 (t, N-**C**H$_2$), 93.7 (s, C≡**C**), 105.6 (s, C≡**C**), 121.0 (s,**C**$_{ar}$), 123.6 (d, **C**$_{ar}$), 125.0 (d, **C**$_{ar}$), 127.0 (d, **C**$_{ar}$), 129.2 (d, **C**$_{ar}$), 132.0 (d, **C**$_{ar}$), 142.0 (s, **C**$_{ar}$), 143.5 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3069 (m), 2954 (s), 2808 (s), 2157 (s), 1506 (s), 1461 (m), 1439 (s), 1399 (m), 1353 (m), 1249 (s), 1223 (m)

UV/VIS: (0.052 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 244 (4.44), 254 (4.44), 264 (4.32)

MS (FAB+) $C_{25}H_{31}NS_2Si$:
m/z (%): 438 (32) [M+1$^+$], 436 (56) [M-1$^+$], 340 (100) [M-$C_5H_5S^+$], 250 (20) [M-$C_{15}H_{15}Si^+$], 111(45) [$C_6H_7S^+$]

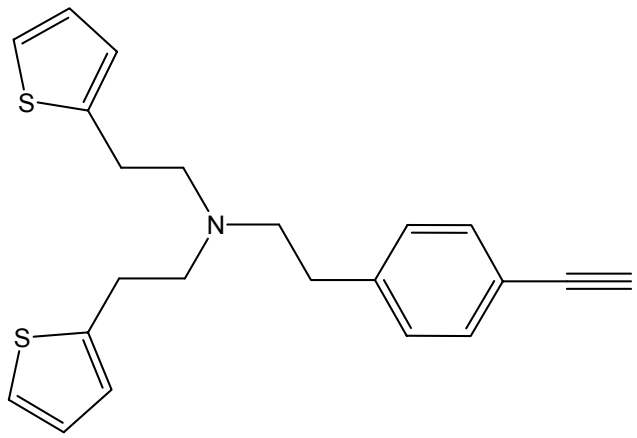
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber. Masse
438	25	32	1	2	1	-2.2	438.1723	138.1745
436	25	30	1	2	1	+1.5	436.1604	436.1589
340	20	26	1	1	1	-1.5	340.1540	340.1555

Elementaranalyse (Nr. 16232)

Ber.(%)	C 68.60	H 7.14	N 3.20	S 14.65
Gef.(%)	C 68.58	H 7.19	N 3.37	S 14.77

5.6.7 Synthese von 2-(4-Ethinylphenyl)-*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)-ethyl)ethanamin (24)



Summenformel:
$C_{22}H_{23}NS_2$
Molmasse:
365.5547

Ansatz:

4.0 g	(10.96 mmol)	Amin **23**
767 mg	(13.70 mmol)	Kaliumhydroxid (Pulver)
500 ml		Methanol
35 ml		Tetrahydrofuran

Synthesebeschreibung:

Das Amin **23** wird in einem 1 l Einhalskolben vorgelegt und in 500 ml Methanol suspendiert. Anschließend wird so viel Tetrahydrofuran zugegeben, bis eine klare Lösung entsteht. Das Kaliumhydroxidpulver wird in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst und langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach zwei Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Zur Aufarbeitung gibt man 500 ml Wasser zur Reaktionslösung und überführt den kompletten Ansatz in einen Scheidetrichter. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird dreimal mit je 500 ml Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der milchige Rückstand wird in 300 ml Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die Dichlormethanphase wird erneut über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Danach wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl wird auf Celite aufgetragen. Die weitere Reinigung erfolgt

säulenchromatographisch. (desaktiviertes Kieselgel h=15cm, d=5cm Petrolether/Diethylether 5:1, 100ml Fraktionen)

Ausbeute: 2.66 g (66.5%)

Habitus: braunes Öl

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.72-2.80 (m, 4H, C**H**$_2$), 2.81-2.88 (m, 4H, C**H**$_2$), 2.90-3.00 (m, 4H, C**H**$_2$), 3.09 (s, 1H, C≡C**H**)), 6.78 (d, ^{3}J= 3.2 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 6.9 (dd, ^{3}J= 5.1 Hz, ^{3}J= 3.2 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.12 (m, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.39 (d, ^{3}J= 8.1 Hz, 2 H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.5 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.9 (t, N-**C**H$_2$), 56.0 (t, N-**C**H$_2$), 76.7 (d, C≡**C**-H), 84.0 (s, C≡**C**), 119.7 (s,**C**$_{ar}$), 123.6 (d, **C**$_{ar}$), 125.0 (d, **C**$_{ar}$), 126.8 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 132.2 (d, **C**$_{ar}$), 142.2 (s, **C**$_{ar}$), 143.5 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3289 (s), 3105 (w), 3068 (w), 3027 (w), 2947 (s), 2808 (s), 2106 (w), 1909 (w), 1792 (w), 1607 (w), 1507 (s), 1460 (m), 1353 (m), 1248 (s), 1223 (m), 1160 (m)

UV/VIS: (0.099 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 242 (4.49), 254 (4.31)

MS (FAB+) $C_{22}H_{23}NS_2$:
m/z (%): 366 (62) [M+1$^+$], 364 (92) [M-1$^+$], 268 (100) [M-$C_5H_5S^+$], 250 (20) [M-$C_9H_7^+$], 111(45) [$C_6H_7S^+$]

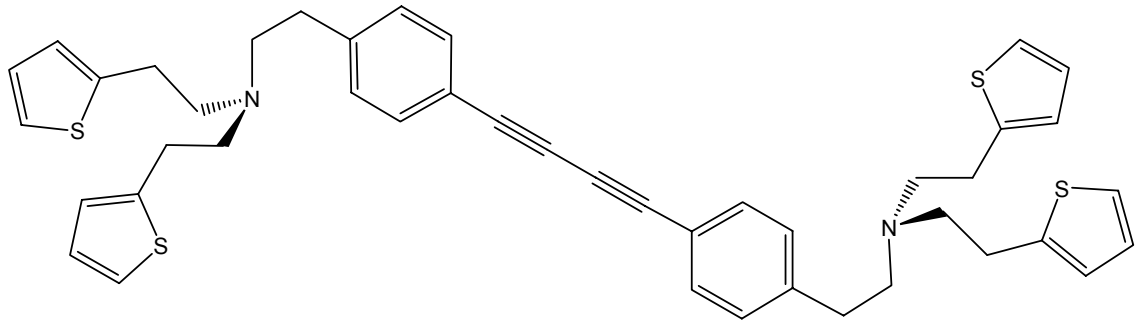
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
366	22	24	1	2	-4.3	366.1308	366.1350
364	22	22	1	2	-0.8	364.1186	364.1194

Elementaranalyse (Nr. 16273)

Ber.(%)	C 72.28	H 6.34	N 3.83	S 17.54
Gef.(%)	C 72.27	H 6.42	N 3.93	S 17.35

5.6.8 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))-aminoethyl)phenyl)buta-1,3-diin (25)



Summenformel:

$C_{44}H_{44}N_2S_4$

Molmasse:

729.0936

Ansatz:

2.0 g	(2.747 mmol)	Amin **24**
110 mg	(1.099 mmol)	Kupfer(I)chlorid
110 ml		Pyridin abs.

Synthesebeschreibung:

Das Kupferchlorid wird in einen 250 ml Schlenkkolben eingewogen und in Pyridin suspendiert. Anschließend leitet man durch die Suspension Druckluft, bis eine intensive Grünfärbung eintritt. Danach wird das Amin **24** in Pyridin gelöst und zur Katalysatorlösung zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird unter Rühren für weitere 24 Stunden Druckluft durch die Reaktionslösung geleitet, bis das Pyridin verschwunden ist. Zur Entfernung der Pyridinreste wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anschließend wird der grüne Feststoff im Ultraschallbad in Dichlormethan suspendiert und auf Celite aufgetragen. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch. (Kieselgel h=20cm, d=6cm Petrolether/Diethylether 4:1, 100ml Fraktionen)

Ausbeute: 1.905 g (95.3%)

Habitus: blassgelber Festsoff

FP: 49°C

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.82 (m, 16H, C**H**$_2$), 2.96 (m, 8H, C**H**$_2$), 6.78 (d, ^3J = 3.3 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 6.92 (dd, ^3J = 5.1 Hz, ^4J = 3.3 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.13 (dd, ^3J = 5.1 Hz, ^4J = 1.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.16 (d, ^3J = 8.1 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.42 (d, ^3J = 8.1 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.3 (t, **C**H$_2$), 34.2 (t, **C**H$_2$), 55.8 (t, N-**C**H$_2$), 56.1 (t, N-**C**H$_2$), 73.5 (s, C≡**C**), 81.7 (s, C≡**C**), 119.4 (s,**C**$_{ar}$), 123.4 (d, **C**$_{ar}$), 125.0 (d, **C**$_{ar}$), 126.9 (d, **C**$_{ar}$), 129.4 (d, **C**$_{ar}$), 132.7 (d, **C**$_{ar}$), 143.0 (s, **C**$_{ar}$), 143.3 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3440 (b), 3068 (w), 2947 (s), 2933 (s), 2808 (s), 2210 (w), 2144 (w), 1913 (w), 1792 (w), 1628 (m), 1602 (m), 1503 (s), 1438 (s), 1349 (m), 1247 (m)

UV/VIS: (0.064 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 266 (4.49), 280 (4.42), 298 (4.52), 316 (4.66), 338 (4.57)

MS (FAB+) $C_{44}H_{44}N_2S_4$:
m/z (%): 729 (45) [M+1$^+$], 727 (41) [M-1$^+$], 631 (80) [M-$C_5H_5S^+$], 395 (15), 250 (98) [$C_{13}H_{16}NS_2^+$], 111(100) [$C_6H_7S^+$]

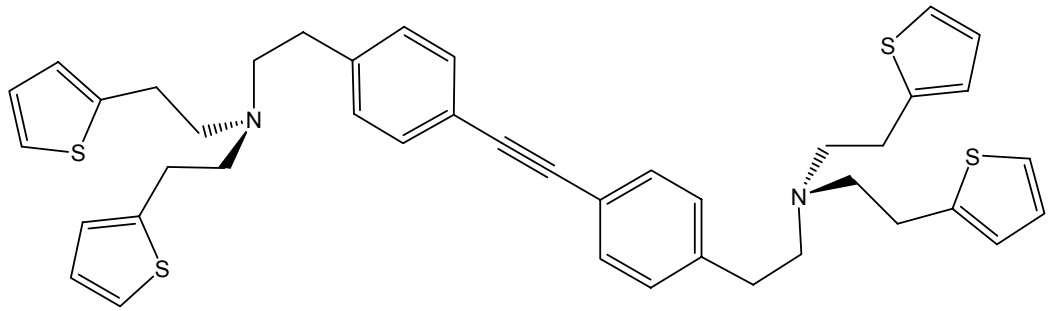
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
729	44	45	2	4	-6.9	729.2397	729.2466
727	44	43	2	4	+0.1	727.2310	727.2309
631	39	39	2	3	-1.3	361.2262	631.2275

Elementaranalyse (Nr. 16195)

Ber.(%)	C 72.48	H 6.08	N 3.84	S 17.59
Gef.(%)	C 72.27	H 6.05	N 3.98	S 17.53

5.6.9 Synthese von 1,2-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))-aminoethyl)phenyl)ethin (26)



Summenformel:

$C_{42}H_{44}N_2S_4$

Molmasse:

705.0722

Ansatz:

300 mg	(0.634 mmol)	Amin **22**
240 mg	(0.634 mmol)	Amin **24**
98 mg	(0.077 mmol)	Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)
40 mg	(0.212 mmol)	Kupferiodid
30 ml		Triethylamin abs.

Synthesebeschreibung:

In einen 100 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden unter Argonatmosphäre das Kupferiodid und der Palladiumkatalysator eingewogen und in Triethylamin gelöst. Anschließend werden das Amin **24** und das Amin **22**, in Triethylamin gelöst, gleichzeitig in den Reaktionskolben eingebracht. Es tritt eine Trübung ein. Der Ansatz wird nun auf 80 °C erhitzt und der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach zwei Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Man lässt den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der zurückbleibende schwarze Feststoff wird im Ultraschallbad in Dichlormethan suspendiert und auf Celite aufgetragen. Die Endreinigung erfolgt säulenchromatographisch. (Kieselgel h=20cm, d=5cm Petrolether/Diethylether 3:1, 250ml Fraktionen)

Ausbeute: 281 mg (60.7%)

Habitus: blassgelbes, zähflüssiges Öl

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.84 (m, 16H, C**H**$_2$), 2.96 (m, 8H, C**H**$_2$), 6.81 (dd, ^{3}J = 3.5 Hz, ^{4}J = 0.9Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 6.92 (dd, ^{3}J = 5.0 Hz, ^{3}J = 3.5 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.12 (dd, ^{3}J = 5.0 Hz, ^{4}J = 0.9Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.16 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.42 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.5 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.8 (t, N-**C**H$_2$), 56.0 (t, N-**C**H$_2$), 89.1 (s, C≡**C**), 121.2 (s, **C**$_{ar}$), 123.6 (d, **C**$_{ar}$), 125.0 (d, **C**$_{ar}$), 126.8 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 131.6 (d, **C**$_{ar}$), 141.5 (s, **C**$_{ar}$), 143.5 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3450 (b), 3023 (w), 2942 (m), 2824 (m), 2136 (m), 1933 (w), 1869 (w), 1756 (w), 1601 (m), 1495 (m), 1451 (s), 1352 (m), 1319 (m)

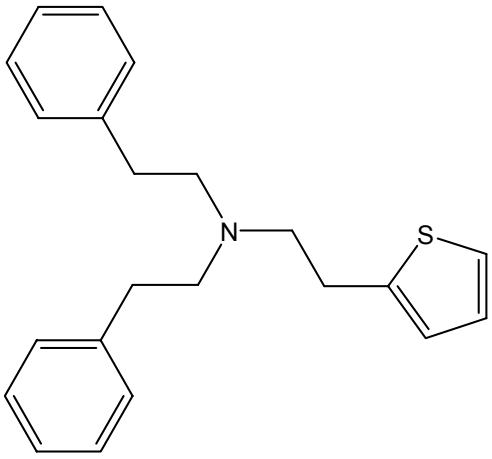
UV/VIS: (0.045 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 240 (4.42), 270 (4.34), 296 (4.44), 310 (4.46), 330 (4.44), 350 (4.49), 372 (3.60)

MS (FAB+) $C_{42}H_{44}N_2S_4$:
m/z (%): 705 (43) [M+1$^+$], 703 (40) [M-1$^+$], 607 (80) [M-$C_5H_5S^+$], 339 (65), 250 (98) [$C_{13}H_{16}NS_2^+$], 111(100) [$C_6H_7S^+$]

HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
705	42	45	2	4	-1.8	705.2448	705.2466
703	42	43	2	4	+4.5	703.2354	703.2309
607	37	39	2	3	+6.9	607.2344	607.2275

5.6.10 Synthese von 2-(Thiophen-2-yl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)ethanamin (27)



Summenformel:
$C_{22}H_{25}NS$
Molmasse:
335.5056

Ansatz:

2.02 g	(16.042 mmol)	2-(Thiophen-2-yl)ethanamin (**16**)
7.42 g	(40.104 mmol)	2-Bromethylbenzol (**5**)
6.85 g	(49.622 mmol)	Kaliumcarbonat
200 ml		Acetonitril abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 500 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird das 2-(Thiophen-2-yl)ethanamin (**16**) und das 2-Bromethylbenzol (**5**) eingewogen und in Acetonitril gelöst. Anschließend wird fein gemörsertes Kaliumcarbonat in den Kolben eingebracht und der komplette Ansatz wird unter kräftigem Rühren zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt dünnschichtchromatographisch. Nach 72 Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr feststellbar. Man lässt den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert das Kaliumcarbonat ab. Der Reaktionskolben und der Filter werden gründlich mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend werden die organischen Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird auf Celite aufgetragen. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch. (Kieselgel h=20cm, d=7cm, Petrolether/Diethylether 4:1, 100ml Fraktionen)

Ausbeute: 4.79 g (89%)

Habitus: blassgelbes Öl

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.74-2.80 (m, 4H, C**H**$_2$), 2.81-2.91 (m, 6H, C**H**$_2$), 2.96-3.00 (m, 2H, C**H**$_2$), 6.83 (d, ^{3}J = 2.3 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 6.95 (dd, ^{3}J = 4.7 Hz, ^{3}J = 3.1 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.14 (d, ^{3}J = 4.7 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.20 (m, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.42 (m, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.5 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 56.0 (t, N-**C**H$_2$), 56.1 (t, N-**C**H$_2$), 123.4 (d, **C**$_{ar}$), 124.8 (d, **C**$_{ar}$), 126.0 (d, **C**$_{ar}$), 126.9 (d, **C**$_{ar}$), 128.6 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 141.2 (s, **C**$_{ar}$), 143.5 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3084 (w), 3061 (m), 3025 (m), 2946 (s), 2806 (m), 1943 (w), 1874 (w), 1791 (w), 1700 (w), 1602 (m), 1495 (s), 1450 (s), 1356 (m)

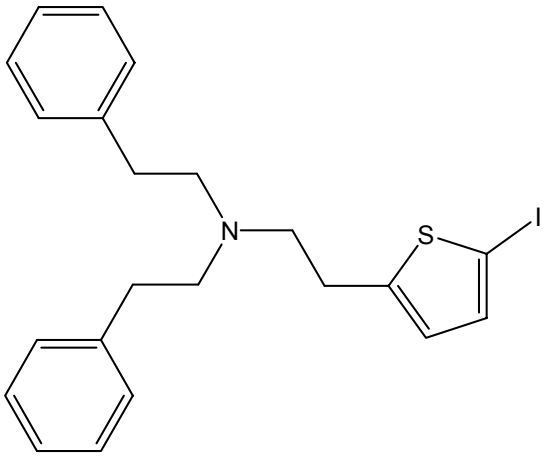
UV/VIS: (0.068 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 234 (4.03)

MS (FAB+) $C_{22}H_{25}NS$:
m/z (%): 336 (58) [M+1$^+$], 334 (63) [M-1$^+$], 244 (57) [M-$C_7H_7^+$], 238 (100) [M-$C_5H_5S_+$], 105 (35) [$C_8H_9^+$]

HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
336	22	26	1	1	+0.0	336.1786	336.1786
334	22	24	1	1	+0.9	334.1638	334.1629
244	15	18	1	1	-0.3	244.1157	244.1160
238	17	20	1		-1.9	238.1577	238.1596

5.6.11 Synthese von 2-(5-Iodthiophen-2-yl)-*N*,*N*-bis(2-phenyl-ethyl)-ethanamin (28)



Summenformel:
$C_{22}H_{24}INS$
Molmasse:
461.4021

Ansatz:

4.0 g	(11.94 mmol)	Amin **27**
14.9 ml	(23.84 mmol)	*n*-Butyllithium (1.6 N in *n*-Hexan)
6.07 g	(23.84 mmol)	Iod
200 ml		Tetrahydrofuran abs.

Synthesebeschreibung:

In einen 500 ml Dreihalskolben mit Septum und Innenthermometer wird unter Argonatmosphäre Tetrahydrofuran eindestilliert. Danach wird das Amin **27**, in Tetrahydrofuran gelöst, in den Reaktionskolben eingebracht und die Lösung mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneisbades auf -10 °C abgekühlt. Anschließend wird das Butyllithium langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei von farblos über gelb nach rot. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für 20 Minuten bei dieser Temperatur. Danach wird im Ethanol/Trockeneisbad auf -78 °C abgekühlt. In der Folge wird in einem Topftrichter unter Argonatmosphäre das Iod in 80 ml Tetrahydrofuran gelöst und so zur Lithiumsalzlösung zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionslösung -70 °C nicht übersteigt. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei von rot nach gelb. Anschließend lässt man den Ansatz langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz mit 80 ml Petrolether verdünnt und mit 80 ml einer gesättigten $NaCl/NaS_2O_3$ Lösung versetzt. Man

lässt weitere 10 Minuten rühren und überführt den Ansatz in einen Scheidetrichter. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird noch zweimal mit je 80 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und trägt das zurückbleibende braune Öl auf Celite auf. Anschließend wird das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen. (desaktiviertes Kieselgel h=12cm, d=4cm Petrolether/Diethylether 5:1, 100ml Fraktionen)

Ausbeute: 3.27 g (59.4%)

Habitus: weißer Feststoff, der sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

FP: 46-50°C

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 2.77-2.84 (m, 4H, C**H**$_2$), 2.84-2.90 (m, 6H, C**H**$_2$), 2.94-3.01 (m, 2H, C**H**$_2$), 6.48 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.07 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.21 (m, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.32 (m, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 28.8 (t, **C**H$_2$), 33.6 (t, **C**H$_2$), 55.4 (t, N-**C**H$_2$), 55.9 (t, N-**C**H$_2$), 70.7 (s, I-**C**$_{ar}$), 126.2 (d, **C**$_{ar}$), 126.6 (d, **C**$_{ar}$), 128.4 (d, **C**$_{ar}$), 128.9 (d, **C**$_{ar}$), 136.4 (d, **C**$_{ar}$), 140.5 (s, **C**$_{ar}$), 149.2 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3441 (b), 3083 (w), 3062 (w), 2952 (s), 2930 (s), 2860 (m), 2820 (m), 2214 (w), 1639 (m), 1534 (m), 1453 (m)

UV/VIS: (0.057 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 258 (4.08), 304 (2.69)

MS (FAB+) $C_{22}H_{24}INS$:
m/z (%): 462 (50) [M+1$^+$], 460 (25) [M-1$^+$], 414 (10), 370 (30) [M-$C_7H_7^+$], 238 (100) [M-$C_5H_5IS_+$], 105 (60) [$C_8H_9^+$]

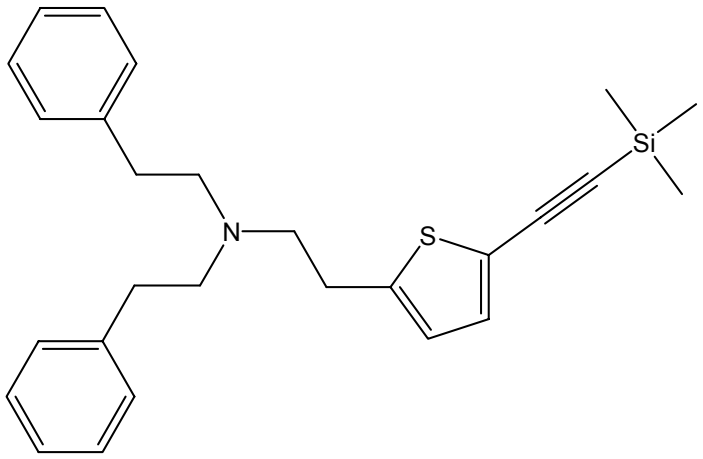
(ESI^+):
m/z (%):462 (22) [M+1$^+$], 460 (21) [M-1$^+$], 414 (10), 336 (42), 237 (100) [M-$C_5H_5IS^+$], 105 (60) [$C_8H_9^+$]

HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
462	22	25	1	1	1	+0.3	462.0755	462.0752
370	15	17	1	1	1	+0.2	370.0128	370.0126

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.6.12 Synthese von 2-(5-(Trimethylsilylethinyl)thiophen-2-yl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)ethanamin (29)



Summenformel:
$C_{27}H_{33}NSSi$
Molmasse:
431.7081

Ansatz:

2.5 g	(5.423 mmol)	Amin **28**
1.3 g	(5.8 mmol)	TMSA (40%ige Lösung in THF)
313 mg	(0.271 mmol)	Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)
103 mg	(0.54 mmol)	Kupfer(I)iodid
50 ml		Diethylamin

Synthesebeschreibung:

Unter Argonatmosphäre werden das Amin **28**, der Palladiumkatalysator und das Kupferiodid in einen 100 ml Schlenkkolben mit Septum eingewogen. Man gibt das Diethylamin zu und rührt für zehn Minuten. Anschließend wird die TMSA-Lösung zugetropft und man erhitzt den Ansatz auf 40 °C. Dabei tritt eine Trübung der

Reaktionslösung ein. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 1.5 Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Diethylamin am Rotationsverdampfer. Der schwarze Rückstand wird im Ultraschallbad in Dichlormethan suspendiert und auf Celite aufgetragen. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch. (desaktiviertes Kieselgel h=12cm, d=4cm Petrolether/Diethylether 5:1, 100ml Fraktionen)

Ausbeute: 2.075 g (88.8%)

Habitus: blassgelbes Öl, das sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 0.22 (s, 3H, Si-C**H**$_3$), 2.70-2.78 (m, 4H, C**H**$_2$), 2.79-2.84 (m, 6H, C**H**$_2$), 2.87-2.93 (m, 2H, C**H**$_2$), 6.23 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.02 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.17 (m, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.26 (m, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ= 0.0 (q, Si-**C**H$_3$), 28.9 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.6 (t, N-**C**H$_2$), 56.1 (t, N-**C**H$_2$), 98.0 (s, C≡**C**), 98.2 (s, C≡**C**), 121.2 (s, **C**$_{ar}$), 125.0 (d, **C**$_{ar}$), 126.0 (d, **C**$_{ar}$), 128.6 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 132.7 (d, **C**$_{ar}$), 141.1 (s, **C**$_{ar}$), 146.2 (s, **C**$_{ar}$)

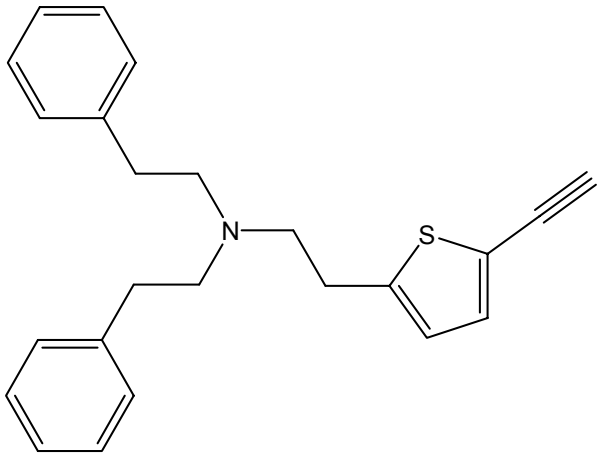
MS (FAB+) $C_{27}H_{33}NSSi$:
m/z (%): 432 (40) [M+1$^+$], 430 (22) [M-1$^+$], 340 (20) [M-$C_7H_7^+$], 238 (100) [M-$C_{10}H_{13}SSi^+$], 105 (60) [$C_8H_9^+$]

HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber. Masse
432	27	34	1	1	1	+0.6	432.2187	432.2181
340	20	26	1	1	1	+0.4	340.1559	340.1555

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.6.13 Synthese von 2-(5-Ethinylthiophen-2-yl)-*N*,*N*-bis(2-phenylethyl)-ethanamin (30)



Summenformel:
$C_{24}H_{25}NS$
Molmasse:
359.5270

Ansatz:

2.075 g	(4.745 mmol)	Amin **29**
47.5 ml	(4.745 mmol)	Natriumhydroxid (0.1 N Lösung in H_2O)
150 ml		Tetrahydrofuran

Synthesebeschreibung:

In einem 250 ml Einhalskolben wird das Amin **29** vorgelegt und in Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird unter Rühren langsam die Natriumhydroxidlösung zugetropft, wobei eine Trübung der Reaktionslösung zu beobachten ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach zwei Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz in einen Scheidetrichter überführt und mit 500 ml einer gesättigten Natriumchloridlösung versetzt. Man trennt die Phasen und extrahiert die organische Phase dreimal mit je 300 ml Diethylether. Die vereinten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das so erhaltene braune Öl wird ohne weitere Aufarbeitung in die nächste Umsetzung eingesetzt.

Ausbeute: 1.63 g (96%)

Habitus: braunes Öl, licht- und luftempfindlich

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.84 (m, 12H, C**H**$_2$), 3.30 (s, 1H, C≡C**H**$_1$), 6.32 (d, ^{3}J = 2.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.08 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.18 (m, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.28 (m, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.6 (t, **C**H$_2$), 33.9 (t, **C**H$_2$), 55.3 (t, N-**C**H$_2$), 55.8 (t, N-**C**H$_2$), 77.6 (C≡**C**), 80.7 (C≡**C**), 120.2 (s, **C**$_{ar}$), 124.8 (d, **C**$_{ar}$), 126.2 (d, **C**$_{ar}$), 128.4 (d, **C**$_{ar}$), 128.7 (d, **C**$_{ar}$), 133.0 (d, **C**$_{ar}$), 140.5 (s, **C**$_{ar}$), 145.6 (s, **C**$_{ar}$)

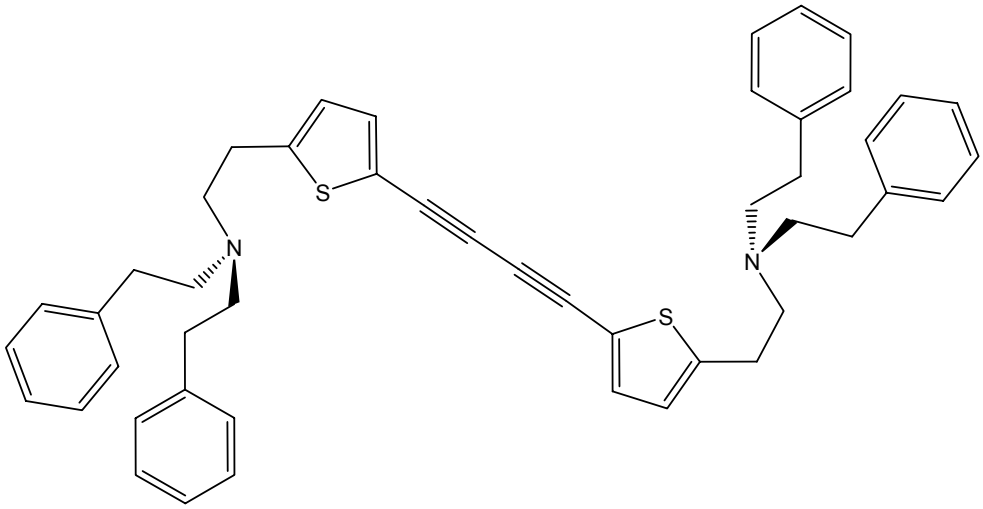
MS (FAB+) $C_{24}H_{25}NS$:
m/z (%): 360 (50) [M+1^{+}], 358 (40) [M-1^{+}], 268 (40) [M-$C_7H_7^{+}$], 238 (98) [M-$C_7H_5S^{+}$], 105 (100) [$C_8H_9^{+}$]

HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
360	24	26	1	1	+0.8	360.1794	360.1786
358	20	24	1	1	+0.9	358.1638	358.1629
268	17	18	1	1	-0.5	268.1155	268.1160
238	17	20	1		-0.9	238.1587	238.1596

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.6.14 Synthese von 1,4-Bis(5-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))aminoethyl)-thiophen-2-yl)buta-1,3-diin (31)



Summenformel

$C_{48}H_{48}N_2S_2$

Molmasse:

717.0381

Ansatz:

1.63 g	(4.54 mmol)	Amin **30**
159 mg	(1.64 mmol)	Kupfer(I)chlorid
200 ml		Pyridin

Synthesebeschreibung:

In einen 500 ml Schlenkkolben wird das Kupferchlorid eingewogen und in Pyridin suspendiert. Anschließend wird durch die Suspension für zehn Minuten Druckluft durchgeleitet, bis sich die Reaktionslösung grün färbt. Das Edukt **30** wird ebenfalls in Pyridin gelöst und auf einmal zur Katalysatorlösung zugegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird nun unter Rühren für 24 Stunden Druckluft durch die Reaktionslösung geleitet. Zur Aufarbeitung wird das Pyridin zuerst am Rotationsverdampfer und später im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Der grüne Rückstand wird im Ultraschallbad in Dichlormethan suspendiert und auf Celite aufgetragen. Die Reinigung erfolgt

säulenchromatographisch. (Kieselgel h=20cm, d=4cm Petrolether/Diethylether 5:1, 100ml Fraktionen)

Ausbeute: 924 mg (56.9%)

Habitus: hellgelber Feststoff

FP: 53-55°C

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.74 (m, 8H, C**H**$_2$), 2.81 (m, 12H, C**H**$_2$), 2.91 (t, ^{3}J = 6.7 Hz, 4H, C**H**$_2$), 6.66 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.17 (m, 14H, C**H**$_{ar}$), 7.26 (m, 8H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ= 29.0 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.3 (t, N-**C**H$_2$), 56.1 (t, N-**C**H$_2$), 77.4 (s, C≡**C**), 77.5 (s, C≡**C**), 120.0 (s, **C**$_{ar}$), 125.4 (d, **C**$_{ar}$), 126.2 (d, **C**$_{ar}$), 128.6 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 134.6 (d, **C**$_{ar}$), 141.1 (s, **C**$_{ar}$), 148.3 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3447 (b), 3023 (m), 2942 (s), 2859 (m), 2824 (s), 2136 (m), 1600 (m), 1496 (m), 1451 (s), 1352 (m), 1319 (s)

UV/VIS: (0.041 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 244 (4.36), 268 (4.32), 300 (4.45), 310 (4.47), 330 (4.45), 350 (4.50), 372 (4.93)

MS (FAB+) $C_{48}H_{48}N_2S_2$:
m/z (%): 717 (42) [M+1$^+$], 715 (50) [M-1$^+$], 625 (20) [M-$C_7H_7^+$], 477 (7) [M-$C_{17}H_{20}N^+$], 296 (5) [$C_{16}H_{12}N_2S_2^+$], 239 (98), 105 (100) [$C_8H_9^+$]

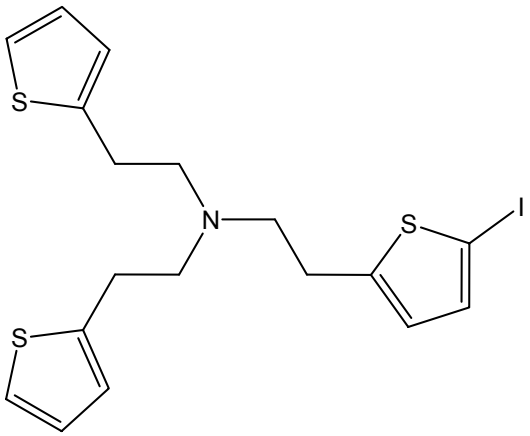
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
717	48	49	2	2	-5.7	717.3280	717.3337
715	48	47	2	2	-0.5	715.3176	715.3181
625	41	41	2	2	-4.1	625.2670	625.2711

Elementaranalyse (Nr. 16426)

Ber.(%)	C 80.40	H 6.75	N 3.91	S 8.94
Gef.(%)	C 80.27	H 6.63	N 3.98	S 9.08

5.6.15 Synthese von 2-(5-Iodthiophen-2-yl)-*N,N*-bis(2-(thiophen-2-yl)-ethyl)ethanamin (32)



Summenformel:
$C_{18}H_{20}INS_3$
Molmasse:
473.4576

Ansatz:

2.00 g	(5.76 mmol)	Amin **49**
4.5 ml	(7.2 mmol)	*n*-Butyllithium (1.6 N in *n*-Hexan)
0.915 g	(7.2 mmol)	Iod
200 ml		Tetrahydrofuran abs.

Synthesebeschreibung:

In einen 500 ml Dreihalskolben mit Septum und Innenthermometer wird unter Argonatmosphäre Tetrahydrofuran eindestilliert. Danach wird das Amin **49**, in Tetrahydrofuran gelöst, in den Reaktionskolben eingebracht und die Lösung mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneisbades auf -10 °C abgekühlt. Anschließend wird das Butyllithium langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei von farblos über gelb nach rot. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und rührt für 20 Minuten bei dieser Temperatur. Danach wird im Ethanol/Trockeneisbad auf -78 °C abgekühlt. In der Folge wird in einem Topftrichter unter Argonatmosphäre das Iod in 80 ml Tetrahydrofuran gelöst und so zur Lithiumsalzlösung zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionslösung -70 °C nicht übersteigt. Die Farbe der Lösung verändert sich dabei von rot nach gelb. Anschließend lässt man den Ansatz langsam über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz mit 80 ml

Petrolether verdünnt und mit 80 ml einer gesättigten NaCl/NaS_2O_3 Lösung versetzt. Man lässt weitere 10 Minuten rühren und überführt den Ansatz in einen Scheidetrichter. Die Phasen werden getrennt und die organische Phase wird noch zweimal mit je 80 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer und trägt das zurückbleibende braune Öl auf Celite auf. Anschließend wird das Rohprodukt einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen. (desaktiviertes Kieselgel h=12cm, d=4cm Petrolether/Diethylether 5:1, 100ml Fraktionen)

Ausbeute: 890 mg (32.8%)

Habitus: braunes Öl

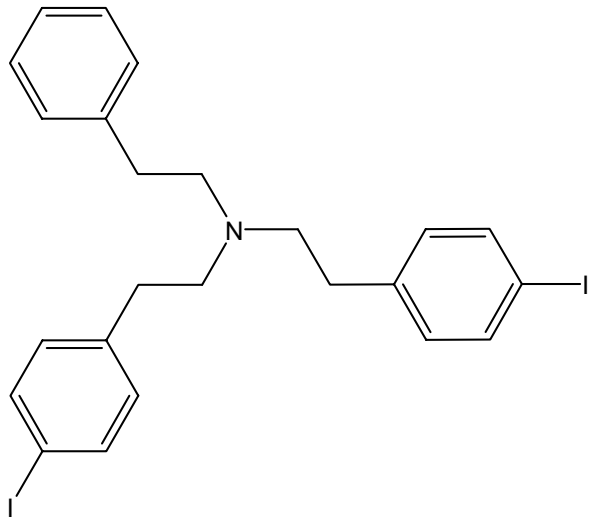
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 2.77-3.10 (m, 12H, C**H**$_2$), 6.48 (d, ^3J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 6.78-6.84 (m, 2H, C**H**$_{ar}$), 6.93 (dd, ^3J = 5.0 Hz, ^3J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.05 (d, ^3J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.14 (dd, ^3J = 5.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ= 28.5 (t, **C**H$_2$), 29.2 (t, **C**H$_2$), 56.0 (t, N-**C**H$_2$), 56.4 (t, N-**C**H$_2$), 71.3 (s, I-**C**$_{ar}$), 124.0 (d, **C**$_{ar}$), 125.3 (d, **C**$_{ar}$), 127.2 (d, **C**$_{ar}$), 127.3 (d, **C**$_{ar}$), 129.6 (d, **C**$_{ar}$), 137.0 (s, **C**$_{ar}$), 143.3 (s, **C**$_{ar}$)

MS (FAB+) $C_{48}H_{48}N_2S_2$:
m/z (%): 474 (15) [M+1$^+$], 347 (20) [M-I$^+$], 250 (100) [M-$C_5H_4IS^+$], 111 (60)

5.7 Synthese zweifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten

5.7.1 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(4-iodphenyl)ethyl))-2-phenylethanamin (34)



Summenformel:
$C_{24}H_{25}I_2N$
Molmasse:
581.2709

Ansatz:

3.86 g	(31.9 mmol)	2-Phenylethanamin (**4**)
22.82 g	(73.4 mmol)	4-(2-Bromethyl)iodbenzol (**12**)
12.62 g	(91.3 mmol)	Kaliumcarbonat
260 ml		Acetonitril abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 2-Phenylethanamin (**4**) und 4-(2-Bromethyl)iodbenzol (**12**) in Acetonitril gelöst. Danach bringt man das fein gemörserte Kaliumcarbonat ein und erhitzt das Gemisch für 72 Stunden unter magnetischem Rühren zum Rückfluss. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn kein weiterer Umsatz mehr festgestellt werden kann, lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert das Kaliumcarbonat ab. Der Filter wird gründlich mit Dichlormethan gewaschen. Anschließend entfernt man das Lösungsmittel der vereinten organischen Filtrate am Rotationsverdampfer. Das zurückbleibende orange gefärbte Öl wird auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt.
(Säule: Dichlormethan, Kieselgel, 100 ml-Fraktionen)

Ausbeute: 11.664 g (63%)

Habitus: blassgelber Feststoff

FP: 39° C

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.62 (t, ^{3}J= 7.4 Hz, 4H, C**H**$_2$), 2.65 (m, 2H, C**H**$_2$), 2.72 (t, ^{3}J= 7.4 Hz, 6 H, C**H**$_2$), 6.86 (d, ^{3}J= 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.10 (d, ^{3}J= 7.4 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.16 (t, ^{3}J= 7.3 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.23 (t, ^{3}J= 7.4 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.57 (d, ^{3}J= 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ= 33.6 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.8 (t, N-**C**H$_2$), 56.2 (t, N-**C**H$_2$), 91.0 (s, **C**H$_{ar}$-I), 126.1 (d, **C**H$_{ar}$), 128.5 (d, **C**H$_{ar}$), 129.2 (d, **C**H$_{ar}$), 131.3 (d, **C**H$_{ar}$), 137.5 (d, **C**H$_{ar}$), 141.1 (s, **C**H$_{ar}$), 141.2 (s, **C**H$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3024 (m), 2947 (s), 2802 (m), 1484 (vs), 1462 (m), 1400 (m), 1201 (m), 1121 (s)

UV/VIS: (0.145 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 258 (3.75)

MS (FAB+) $C_{24}H_{25}I_2N$:
m/z (%): 582 (97) [M+1$^+$], 580 (100) [M-1$^+$], 490 (60) [M-$C_7H_7^+$], 364(90) [M-$C_7H_6I^+$] 230 (50)

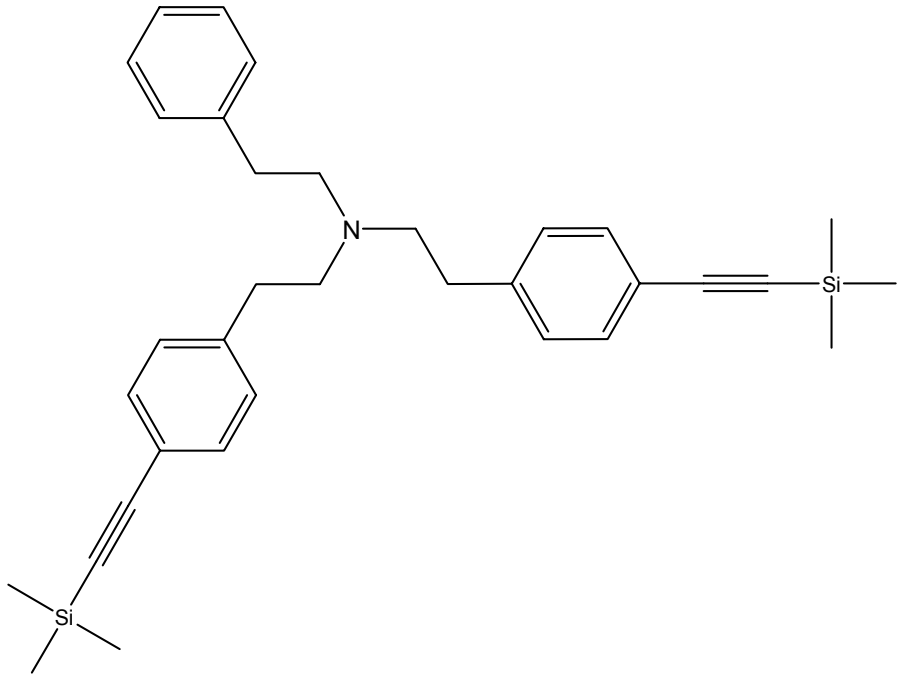
HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{127}I	mmu	beob. Masse	ber. Masse
582	24	26	1	2	+0.6	582.0161	582.0155
580	24	24	1	2	+1.1	580.0009	579.9998
490	17	18	1	2	-4.5	489.9484	489.9529

Elementaranalyse (Nr. 16285)

Ber.(%)	C 49.59	H 4.34	N 2.41	I 43.66
Gef.(%)	C 49.33	H 4.45	N 2.47	I 43.83

5.7.2 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(4-(trimethylsilylethinyl)phenyl)ethyl)-2-phenylethanamin (35)



Summenformel:
$C_{34}H_{43}NSi_2$
Molmasse:
581.8829

Ansatz:

4.712 g	(2.492 mmol)	Diiodid **34**
468 mg	(0.405 mmol)	Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)
154 mg	(0.811 mmol)	Kupferiodid
4.6 g	(18.83 mmol)	TMSA (44%ige Lösung in Tetrahydrofuran)
50 ml		Diethylamin

Synthesebeschreibung:

Das Kupferiodid, Palladiumkatalysator und das Diiodid **34** werden unter Argonatmosphäre in einen 100 ml Schlenkkolben eingewogen. Anschließend wird das Diethylamin über ein Septum zugegeben. Wenn sich das Edukt in Diethylamin gelöst hat, gibt man die TMSA-Lösung durch das Septum hinzu und erhitzt den gesamten Ansatz auf 40 °C. Dabei tritt eine Trübung der Lösung ein. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach einer Stunde ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Man lässt den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer. Das Rohprodukt wird auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt.
(Säule: PE:Et_2O=5:1; deaktiviertes Kieselgel, 100 ml Fraktionen)

Ausbeute: 4.114 g (97%)

Habitus: farbloses Öl

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 0.23 (s, 18H, Si-C**H**$_3$), 2.67 (m, 6H, C**H**$_2$), 2.76 (m, 6H, C**H**$_2$), 7.06 (d, ^3J= 8.1 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.14 (d, ^3J= 7.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.17 (t, ^3J = 7.3 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.27 (t, ^3J= 7.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.35 (d, ^3J= 8.1 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

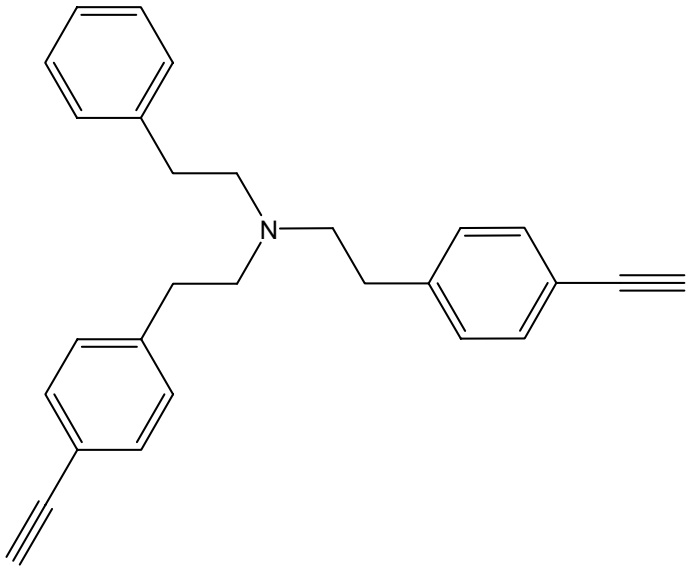
^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ= 0.0 (q, Si-**C**H$_3$), 34.1 (t, **C**H$_2$), 34.2 (t, **C**H$_2$), 55.2 (t, N-**C**H$_2$), 55.9 (t, N-**C**H$_2$), 93.6 (s, C≡**C**), 105.3 (s, C≡**C**), 120.9 (s, **C**H$_{ar}$), 126.0 (d, **C**H$_{ar}$), 128.6 (d, **C**H$_{ar}$), 129.1 (d, **C**H$_{ar}$), 129.2 (d, **C**H$_{ar}$), 132.0 (d, **C**H$_{ar}$), 141.2 (s, **C**H$_{ar}$), 142.0 (s, **C**H$_{ar}$)

MS (FAB+) $C_{34}H_{43}NSi_2$:
m/z (%): 522 (82) [M+1$^+$], 520 (35) [M-1$^+$], 430 (20) [M-$C_7H_7^+$], 334 (90) [M-$C_{12}H_{15}Si^+$], 105 (100) [$C_8H_9^+$]

HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber. Masse
522	34	44	1	2	-3.6	522.2976	522.3012
520	34	42	1	2	-3.8	520.2818	520.2856
430	27	36	1	2	-4.2	430.2344	430.2386

5.7.3 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(4-ethinylphenyl)ethyl)-2-phenylethanamin (36)



Summenformel:
$C_{28}H_{27}N$
Molmasse:
377.5207

Ansatz:

2.00 g	(3.832 mmol)	Amin **35**
0.5375 g	(9.581mmol)	Kaliumhydroxid-Pulver
200 ml		Methanol
10 ml		Tetrahydrofuran

Synthesebeschreibung:

In einem 500 ml Einhalskolben wird das Amin **35** in 200 ml Methanol suspendiert. Anschließend gibt man gerade soviel Tetrahydrofuran hinzu, bis sich eine klare Lösung bildet. Das Kaliumhydoxid-Pulver wird in möglichst wenig Wasser gelöst und zur Reaktionslösung zugespritzt. Der Ansatz wird nun für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn kein weiterer Umsatz mehr festzustellen ist, wird die Reaktionslösung mit 200 ml Wasser verdünnt. Der komplette Ansatz wird nun in einen Scheidetrichter überführt und so lange mit Diethylether versetzt, bis eine klare Phasentrennung einsetzt. Die wässrige Phase wird in der Folge fünfmal mit je 150 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 1.362 g (94%)

Habitus: hellbraunes Öl, licht- und luftempfindlich

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.70 (m, 6H, C**H**$_2$), 2.77 (m, 6H, C**H**$_2$), 3.08 (s, 2H, C≡C**H**), 7.09 (d, ^{3}J= 8.1 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.23 (d, ^{3}J = 7.2 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.19 (t, ^{3}J = 7.2 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.25 (t, ^{3}J = 7.2 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.37 (d, ^{3}J = 8.1 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 34.11 (t, **C**H$_2$), 34.13 (t, **C**H$_2$), 55.7 (t, N-**C**H$_2$), 56.0 (t, N-**C**H$_2$), 76.7 (s, C≡**C**), 83.8 (d, C≡**C**), 119.8 (s, **C**H$_{ar}$), 126.2 (d, **C**H$_{ar}$), 128.6 (d, **C**H$_{ar}$), 129.1 (d, **C**H$_{ar}$), 129.2 (d, **C**H$_{ar}$), 132.3 (d, **C**H$_{ar}$), 141.2 (s, **C**H$_{ar}$), 142.3 (s, **C**H$_{ar}$)

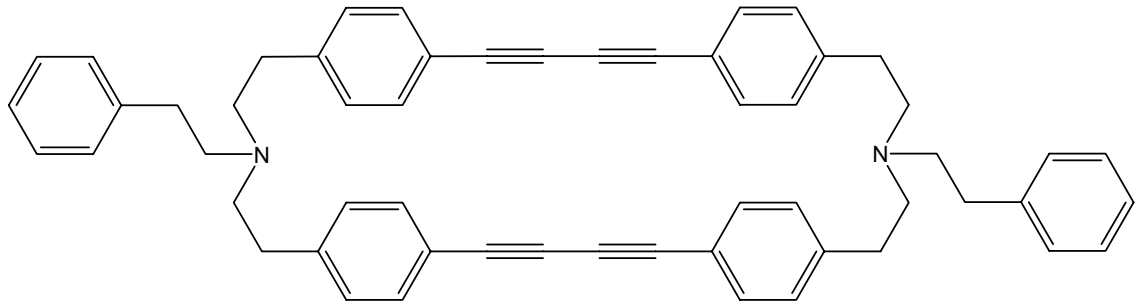
MS (FAB+) $C_{28}H_{27}N$:
m/z (%): 378 (50) [M+1$^+$], 376 (30) [M-1$^+$], 286 (35) [M-$C_7H_7^+$], 262 (100) [M-$C_9H_7^+$], 105 (35) [$C_8H_9^+$]

HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	mmu	beob. Masse	ber. Masse
378	28	28	1	-1.4	378.2208	378.2222
376	21	20	1	-2.4	376.2041	376.2065
286	27	36	1	+1.6	286.1612	286.1596
262	19	20	1	+2.0	262.1616	262.1596

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.7.4 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-phenylethyl)-1,12-diaza-4,9,15,20(1,4)-tetrabenzenacyclodoicosaphan-5,7,16,18-tetrain (37)



Summenformel:

$C_{56}H_{50}N_2$

Molmasse:

751.0096

Ansatz:

1.0 g	(2.65 mmol)	Amin **36**
210 mg	(2.12 mmol)	Kupfer(I)chlorid
200 ml		Pyridin

Synthesebeschreibung:

Das Kupferchlorid wird in einen 500-ml-Schlenkkolben eingewogen und in Pyridin suspendiert. Anschließend wird Druckluft durch die Suspension geleitet, bis sich eine tiefgrüne Färbung ausbildet. Das Amin **36** wird in 20 ml Pyridin gelöst und über einen Zeitraum von 12 Stunden mit einer Dosierpumpe zur Katalysatorlösung zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für weitere 12 Stunden Druckluft durch die Lösung geleitet. Zur Aufarbeitung wird das Pyridin zunächst am Rotationsverdampfer und später im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Der zurückbleibende grüne Feststoff wird im Ultraschallbad in kochendem Toluol suspendiert und einer Säulenfiltration unterzogen. (Alox III basisch).

Ausbeute: 73 mg (8%)

Habitus: blassgelber wachsartiger Feststoff, schwer löslich, der sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt.

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.70 (m, 12H, C**H**$_2$), 2.79 (m, 12H, C**H**$_2$), 7.12 (m, 10H, C**H**$_{ar}$), 7.17 (t, ^{3}J = 7.2 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.27 (m, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.43 (d, ^{3}J = 7.2 Hz, 8H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ= 34.0 (t, **C**H$_2$), 34.1 (t, **C**H$_2$), 55.7 (t, N-**C**H$_2$), 56.0 (t, N-**C**H$_2$), 73.7 (s, C≡**C**), 81.7 (d, C≡**C**), 119.2 (s, **C**H$_{ar}$), 126.2 (d, **C**H$_{ar}$), 128.6 (d, **C**H$_{ar}$), 129.1 (d, **C**H$_{ar}$), 129.4 (d, **C**H$_{ar}$), 132.7 (d, **C**H$_{ar}$), 141.0 (s, **C**H$_{ar}$), 143.0 (s, **C**H$_{ar}$)

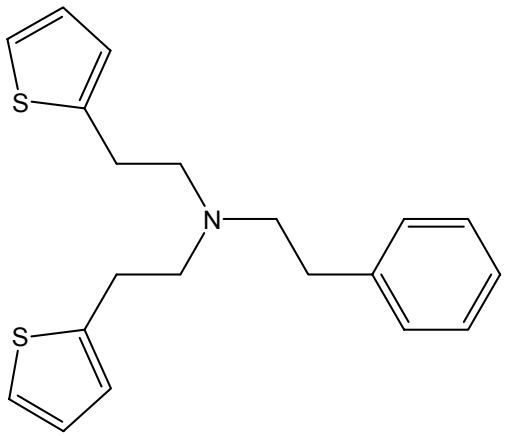
MS (FAB+) $C_{56}H_{50}N_2$:
m/z (%): 751 (100) [M+1$^+$], 749 (45) [M-1$^+$], 701 (45), 659 (85) [M-$C_7H_7^+$], 657 (52), 613 (35), 569 (70) [M-$C_{14}H_{14}^+$]

HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	mmu	beob. Masse	ber. Masse
751	56	51	2	+1.8	751.4070	751.4052

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.7.5 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl)-2-phenyethanamin (39)



Summenformel:
$C_{20}H_{23}NS_2$
Molmasse:
341.5333

Ansatz:

6.05 g	(50 mmol)	2-Phenylethanamin (**4**)
21.98 g	(115 mmol)	2-(2-Bromethyl)thiophen (**17**)
19.76 g	(143 mmol)	Kaliumcarbonat
400 ml		Acetonitril abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler wird das 2-Phenylethanamin (**4**) und das 2-(2-Bromethyl)thiophen (**17**) in 400 ml Acetonitril gelöst. Danach bringt man fein gemörsertes Kaliumcarbonat in die Lösung ein und erhitzt das Gemisch unter kräftigem Rühren für 72 Stunden zum Rückfluss. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatograpisch verfolgt. Wenn kein weiterer Umatz mehr festzustellen ist, lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abkühlen und filtriert vom Kaliumcarbonat ab. Der Filter und der Reaktionskolben werden gründlich mit Dichlormethan nachgespült. Die vereinten organischen Extrakte werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel entfernt. Das zurückbleibende orange gefärbtes Öl wird auf Celite aufgetragen und säulenchromathographisch gereinigt. (Säule: Dichlormethan, Kieselgel, 250 ml-Fraktionen)

Ausbeute: 10.62 g (62 %)

Habitus: farbloses Öl

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.78-2.90 (m, 4H, C**H**$_2$), 2.90-2.96 (m, 4H, C**H**$_2$), 3.00-3.09 (m, 4H, C**H**$_2$), 6.86 (d, ^{3}J= 3.3 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 6.97 (t, ^{3}J = 4.3 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.17 (d, ^{3}J = 5.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.26 (d, ^{3}J = 6.9 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.33 (m, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.5 (t, **C**H$_2$), 34.2 (t, **C**H$_2$), 56.0 (t, N-**C**H$_2$), 56.1 (t, N-**C**H$_2$), 123.6 (d, **C**H$_{ar}$), 125.0 (d, **C**H$_{ar}$), 126.2 (d, **C**H$_{ar}$), 126.8 (d, **C**H$_{ar}$), 128.5 (d, **C**H$_{ar}$), 129.0 (d, **C**H$_{ar}$), 141.0 (s, **C**H$_{ar}$), 143.4 (s, **C**H$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3025 (m), 2946 (s), 2809 (s), 1943 (w), 1868 (w), 1791 (w), 1701 (w), 1603 (w), 1495 (m), 1453 (s), 1439 (m), 1159 (m)

UV/VIS: (0.124 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 236 (4.22)

MS (FAB+) $C_{20}H_{23}NS_2$:
m/z (%): 342 (26) [M+1$^+$], 340 (45) [M-1$^+$], 244 (100) [M-$C_5H_5S^+$], 111 (75) [$C_6H_7S^+$]

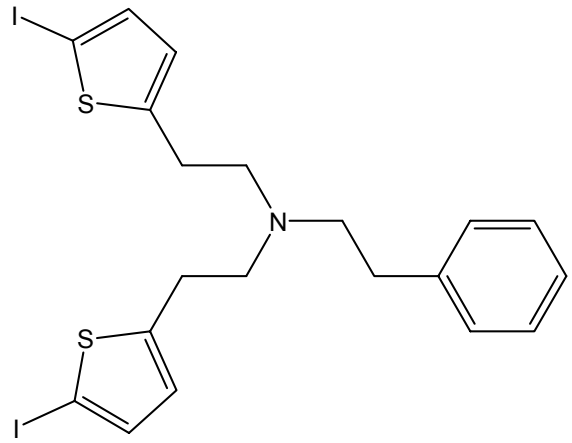
HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
342	20	24	1	2	-5.0	342.1300	342.1350
340	20	22	1	2	+1.2	340.1206	340.1194
244	15	18	1	1	+2.9	244.1189	244.1160

Elementaranalyse (Nr. 15877)

Ber.(%)	C 70.33	H 6.79	N 4.10	S 18.78
Gef.(%)	C 70.19	H 6.80	N 4.31	S 18.61

5.7.6 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)-2-phenylethanamin (40)



Summenformel:
$C_{20}H_{21}I_2NS_2$
Molmasse:
593.3264

Ansatz:

6.215 g	(18.226 mmol)	Amin **39**
45.6 ml	(72.9 mmol)	*n*-Butyllithium (1,6 N in *n*-Hexan)
18.37 g	(72.9 mmol)	Iod
460 ml		Tetrahydrofuran abs.

Synthesebeschreibung:

In einen ausgeheizten 1 l Dreihalskolben mit Innenthermometer werden 220 ml Tetrahydrofuran eindestilliert. Die Lösung wird mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneisbades auf -20 °C abgekühlt. Danach wird durch ein Septum das Amin **39** in die Reaktionslösung eingebracht. Anschließend wird das *n*-Butyllithium langsam zur Reaktionslösung zugespritzt, wobei sich die Farbe der Lösung von farblos über gelb nach rot verändert. Gegen Ende der Zugabe fällt ein hellgelber Feststoff aus. Nach beendeter Zugabe lässt man auf +10 °C auftauen und kühlt dann auf -75 °C ab. Das Septum wird durch einen ausgeheizten und mit Argon befüllten Tropftrichter ersetzt, in dem zuvor Iod in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst wurde. Die Iodlösung wird unter kräftigem Rühren langsam zur Reaktionslösung zugetropft, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur der Reaktionslösung nicht über -65 °C steigt. Nach vollendeter Zugabe lässt man den Ansatz über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Man gibt 125 ml Petrolether und 150 ml einer gesättigten NaCl/$Na_2S_2O_3$-Lösung zu. Anschließend wird der komplette Ansatz in einen Scheidetrichter überführt und noch zweimal mit je 200 ml Wasser gewaschen. Die

organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Danach entfernt man das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt. (Säule: Petrolether/Ether 5:1, desaktiviertes Kieselgel, 100 ml Fraktionen)

Ausbeute: 8.066 g (87%)

Habitus: gelbes Öl, licht- und luftempfindlich

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.81 (m, 8H, C**H**$_2$), 2.94 (t, ^{3}J= 7.3 Hz, 4H, C**H**$_2$), 6.50 (d, ^{3}J= 3.4 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.05 (d, ^{3}J = 3.4 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.18 (t, ^{3}J = 7.3 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.29 (m, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.9 (t, **C**H$_2$), 33.8 (t, **C**H$_2$), 55.3 (t, N-**C**H$_2$), 55.8 (t, N-**C**H$_2$), 70.5 (s, I-**C**H$_{ar}$), 126.1 (d, **C**H$_{ar}$), 126.9 (d, **C**H$_{ar}$), 128.5 (d, **C**H$_{ar}$), 129.0 (d, **C**H$_{ar}$), 136.6 (d, **C**H$_{ar}$), 140.9 (s, **C**H$_{ar}$), 149.8 (s, **C**H$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3024 (m), 2947 (s), 2810 (s), 1602 (w), 1495 (m), 1453 (s), 1432 (s)

UV/VIS: (0.134 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 260 (4.38), 294 (3.25)

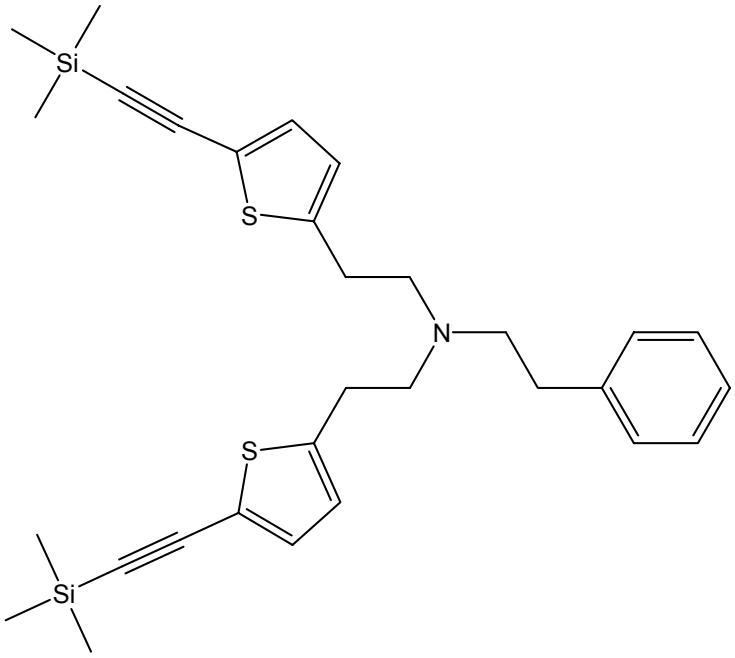
MS (FAB+) $C_{20}H_{21}I_2NS_2$:
m/z (%): 594 (71) [M+1$^+$], 592 (100) [M-1$^+$], 546 (13), 544 (14), 502 (30) [M-$C_7H_7^+$], 370 (100) [M-$C_5H_4IS^+$]

HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
594	20	22	2	1	2	-2.3	593.9260	593.9283
592	20	20	2	1	2	+1.0	591.9137	591.9127
501	13	14	2	1	2	+0.4	501.8661	501.8657

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.7.7 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-(trimethylsilylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)-2-phenylethanamin (41)



Summenformel:
$C_{30}H_{39}NS_2Si_2$
Molmasse:
533.9384

Ansatz:

2.32 g	(3.912 mmol)	Diiodid **40**
1.736 g	(17.67 mmol)	TMSA (44% Lösung in THF)
444 mg	(0.384 mmol)	Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)
146 mg	(0.768 mmol)	Kupferiodid
50 ml		Diethylamin

Synthesebeschreibung:

In einen 100 ml Schlenkkolben werden unter Argonatmosphäre das Kupferiodid und der Palladiumkatalysator eingewogen. Anschließend gibt man über ein Septum das Diiodid **40** gelöst in Diethylamin zur Katalysatorlösung hinzu. Man lässt zehn Minuten rühren und bringt dann die TMSA-Lösung in das Reaktionsgemisch ein. Danach wird der Ansatz auf 40 °C erhitzt, wobei eine Trübung eintritt, und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach einer Stunde ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen und man lässt den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen.
Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz mit Celite versetzt und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (desaktiviertes Kieselgel 10cm, 3.5 cm, Petrolether/Diethylether 5:1 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 2.100g (99%)

Habitus: gelbes Öl

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 0.23 (s, 18H, Si-C**H**$_3$), 2.74-2.80 (m, 4H, C**H**$_2$), 2.81-2.84 (m, 4H, C**H**$_2$), 2.86-2.94 (m, 4H, C**H**$_2$), 6.64 (d, ^{3}J= 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.04 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.18 (t, ^{3}J = 6.0 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.27 (t, ^{3}J= 9.2 Hz, ^{4}J= 5.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= -0.1 (q, Si-**C**H$_3$), 28.7 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.5 (t, N-**C**H$_2$), 56.1 (t, N-**C**H$_2$), 98.2 (s, C≡**C**), 98.3 (s, C≡**C**), 121.3 (s, **C**H$_{ar}$), 125.0 (d, **C**H$_{ar}$), 126.3 (d, **C**H$_{ar}$), 128.7 (d, **C**H$_{ar}$), 129.1 (d, **C**H$_{ar}$), 132.8 (d, **C**H$_{ar}$), 140.8 (s, **C**H$_{ar}$), 146.0 (s, **C**H$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3441 (m), 3025 (w), 2953 (s), 2815 (s), 2141 (vs), 1943 (w), 1532 (m), 1497 (m), 1453 (s), 1439 (m), 1248 (s)

UV/VIS: (0.103 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 262 (4.37), 288 (4.69)

MS (FAB+) $C_{30}H_{39}NS_2Si_2$:
m/z (%): 534 (40) [M+1$^+$], 532 (47) [M-1$^+$], 340 (100) [M-$C_{10}H_{13}SSi^+$], 207 (75) [$C_{11}H_{15}SSi^+$], 105 (35) [$C_8H_9^+$]

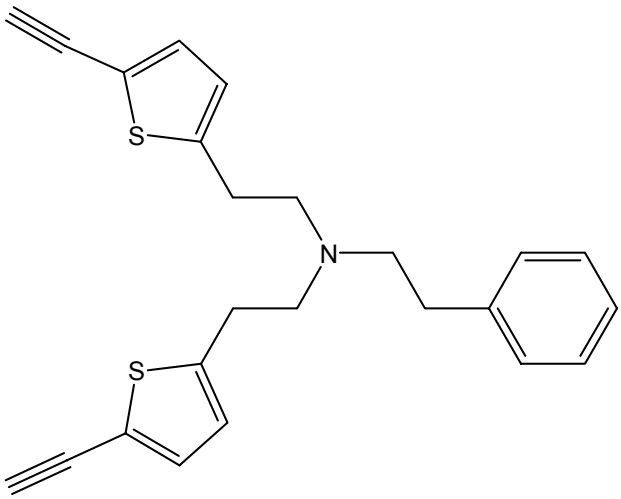
HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber. Masse
534	30	40	1	2	2	-0.3	534.2138	534.2141
532	30	38	1	2	2	+4.5	532.2029	532.1984
340	20	26	2	1	1	+3.1	340.1586	340.1555

Elementaranalyse (Nr. 17330)

Ber.(%)	C 67.48	H 7.36	N 2.62
Gef.(%)	C 67.48	H 7.52	N 2.86

5.7.8 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)-2-phenylethanamin (42)



Summenformel:
$C_{24}H_{23}NS_2$
Molmasse:
389.5761

Ansatz:

1.0 g	(1.876 mmol)	Amin **41**
37 ml	(3.752 mmol)	Kaliumhydroxid (0.1 N Lösung in Wasser)
60 ml		Tetrahydrofuran

Synthesebeschreibung:

Das Amin **41** wird in einem 100 ml Einhalskolben in Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird die Kaliumhydroxidlösung langsam zugetropft, wobei eine Trübung der Reaktionslösung zu beobachten ist. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach einer Stunde ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz mit 200 ml einer gesättigten Kochsalzlösung versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Man extrahiert die wässrige Phase dreimal mit je 120 ml Diethylether und trocknet die vereinten, organischen Extrakte über Magnesiumsulfat. Anschließend wird vom Magnesiumsulfat abfiltriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt.

Ausbeute: 692 mg (95%)

Habitus: braunes Öl, licht- und luftempfindlich

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.74-2.87 (m, 8H, C**H**$_2$), 2.87-2.96 (m, 4H, C**H**$_2$), 3.35 (s, 2H, C≡C**H**), 6.64 (d, ^{3}J= 3.6 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.09 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.18 (dd, ^{3}J = 7.1 Hz, ^{4}J= 5.0 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.25 (m, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.7 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.6 (t, N-**C**H$_2$), 56.1 (t, N-**C**H$_2$), 77.5 (C≡**C**), 80.6 (C≡**C**), 120.0 (s, **C**H$_{ar}$), 125.1 (d, **C**H$_{ar}$), 126.3 (d, **C**H$_{ar}$), 128.7 (d, **C**H$_{ar}$), 129.1 (d, **C**H$_{ar}$), 133.3 (d, **C**H$_{ar}$), 140.8 (s, **C**H$_{ar}$), 146.2 (s, **C**H$_{ar}$)

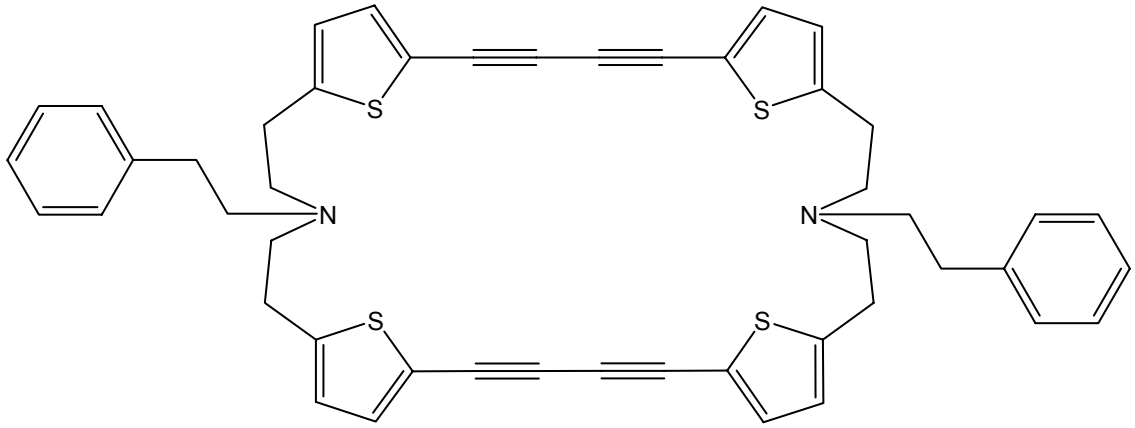
MS (FAB+) $C_{24}H_{23}NS_2$:
m/z (%): 390 (39) [M+1$^+$], 388 (36) [M-1$^+$], 366 (10), 342 (7), 298 (12) [M-$C_7H_7^+$], 268 (100) [M-$C_7H_5S^+$], 135 (30)

HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
390	24	24	1	2	-3.0	390.1320	390.1350
388	24	22	1	2	-1.1	388.1183	388.1194

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.7.9 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-phenylethyl)-1,12-diaza-4,9,15,20(2,5)-tetrathiophenacyclodoicosaphan-5,7,16,18-tetrain (43)



Summenformel:

$C_{48}H_{42}N_2S_4$

Molmasse:

775.1205

Ansatz:

700 mg	(0.904 mmol)	Amin **42**
72 mg	(0.652 mmol)	Kupfer(I)chlorid
60 ml		Pyridin abs.

Synthesebeschreibung:

Das Kupferchlorid wird in einen 100 ml Schlenkkolben eingewogen und in Pyridin suspendiert. Anschließend wird Druckluft durch die Suspension geleitet, bis sich eine tiefgrüne Färbung ausbildet. Das Amin **42** wird in 20 ml Pyridin gelöst und über einen Zeitraum von 24 Stunden mit einer Dosierpumpe zur Katalysatorlösung zugetropft, wobei ständig Druckluft durch die Lösung geleitet wird. Zur Aufarbeitung wird das Pyridin zunächst am Rotationsverdampfer und später im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Der zurückbleibende, grüne Feststoff wird im Ultraschallbad in Dichlormethan suspendiert und einer Säulenfiltration unterzogen. (Alox III basisch).

Ausbeute: 21 mg (6%)

Habitus: brauner wachsartiger Feststoff, der sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.73-2.85 (m, 16H, C**H**$_2$), 2.86-2.97 (m, 8H, C**H**$_2$), 6.62-6.70 (m, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.14-7.21 (m, 10H, C**H**$_{ar}$), 7.27 (dd, ^{3}J = 6.8 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (125 MHz, CD_2Cl_2): δ= 29.0 (t, **C**H$_2$), 33.8 (t, **C**H$_2$), 55.4 (t, N-**C**H$_2$), 55.8 (t, N-**C**H$_2$), 77.3 (s, C≡**C**), 77.5 (s, C≡**C**), 120.0 (s, **C**H$_{ar}$), 125.4 (d, **C**H$_{ar}$), 126.1 (d, **C**H$_{ar}$), 128.5 (d, **C**H$_{ar}$), 129.0 (d, **C**H$_{ar}$), 134.6 (d, **C**H$_{ar}$), 140.7 (s, **C**H$_{ar}$), 148.0 (s, **C**H$_{ar}$)

MS (FAB+) $C_{48}H_{42}N_2S_4$:
m/z (%): 775 (1) [M+1^{+}], 766 (0.5), 729 (0.3), 613 (3), 460 (20), 421 (3) [M-$C_7H_7^{+}$], 307 (100)

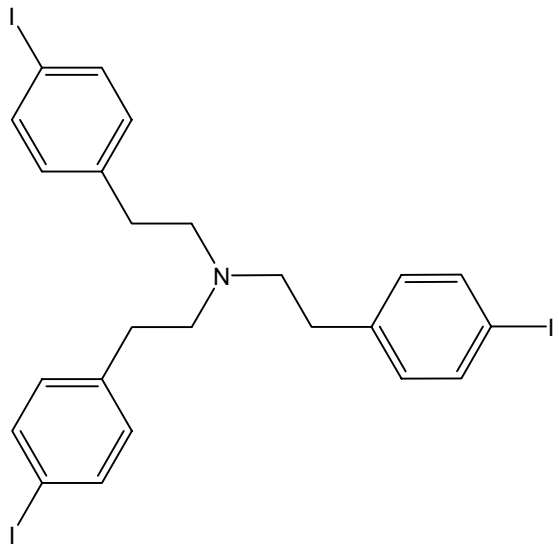
HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
775	48	43	2	4	-8.6	775.2223	775.2309

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.8 Synthese dreifachverbrückter elongierter Diaza-π-Donor Cavitäten

5.8.1 Synthese von Tris(2-(4-iodphenyl)ethyl)amin (45)



Summenformel:
$C_{24}H_{24}I_3N$
Molmasse:
707.1675

Ansatz:

6.20 g	(25.09 mmol)	2-(4-Iodphenyl)ethanamin (**11**)
17.33 g	(57.71 mmol)	4-(2-Bromethyl)iodbenzol (**12**)
9.9 g	(71.6 mmol)	Kaliumcarbonat
200 ml		Acetonitril abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden das 2-(4-Iodphenyl)ethanamin (**11**) und das 4-(2-Bromethyl)iodbenzol (**12**) in 200 ml Acetonitril gelöst. Danach bringt man fein gemörsertes Kaliumcarbonat ein und erhitzt das Gemisch für 72 Stunden unter magnetischem Rühren zum Rückfluss.
Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen, filtriert das Kaliumcarbonat ab, spült den Filter mit Dichlormethan nach und entfernt das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer. Das zurückbleibende braune Öl wird säulenchromatographisch gereinigt. (Säule: d=10 cm, h=30 cm, Dichlormethan, Kieselgel, 250 ml Fraktionen)

Ausbeute: 8.34 g (47 %)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 81° C

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 2.61 (t, ^{3}J= 6.0 Hz, 6H, C**H**$_2$), 2.72 (t, ^{3}J= 6.0 Hz, 6H, C**H**$_2$), 6.82 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.57 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ= 33.5 (t, **C**H$_2$), 55.6 (t, **C**H$_2$), 91.1 (s, I-**C**$_{ar}$), 131.0 (d, **C**$_{ar}$), 137.4 (d, **C**$_{ar}$), 140.3 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3440 (b), 2950 (m), 2804 (m), 2106 (w), 1893 (w), 1482 (s), 1452 (m), 1399 (m), 1273 (m), 1213 (m)

UV/VIS: (0.082 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 270 (4.47), 282 (4.17)

MS (FAB+) $C_{24}H_{24}I_3N$:
m/z (%): 708 (91) [M+1^{+}], 706 (100) [M-1^{+}]. 490 (60)

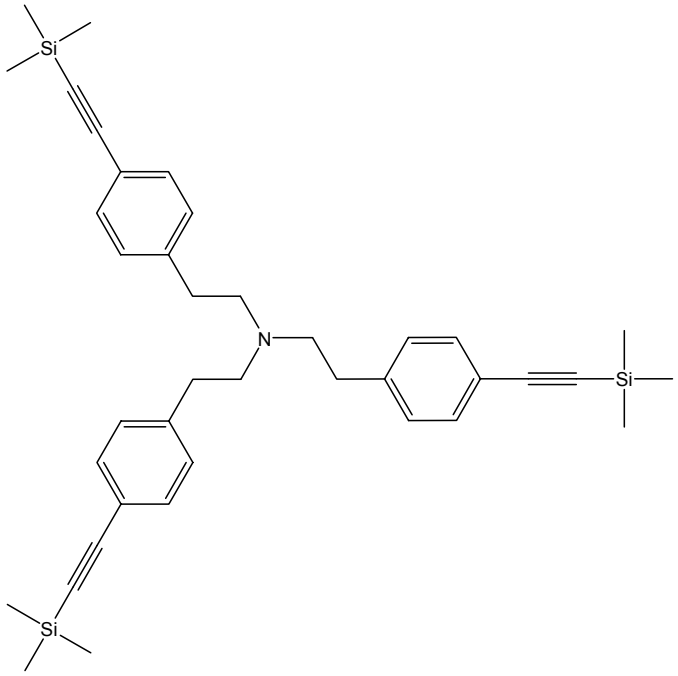
HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{14}N	mmu	beob. Masse	ber. Masse
708	24	25	3	1	+4.0	707.9161	707.9121
706	24	23	3	1	+4.0	705.9005	705.8965

Elementaranalyse (Nr. 16093)

Ber.(%)	C 40.76	H 3.42	N 1.98	I 53.84
Gef.(%)	C 40.53	H 3.53	N 2.09	I 53.63

5.8.2 Synthese von Tris(2-(4-(trimethylsilylethinyl)phenyl)ethyl)amin (46)



Summenformel:
$C_{39}H_{51}NSi_3$
Molmasse:
618.8054

Ansatz:

3.61 g	(5.11 mmol)	Triiodid **45**
764 mg	(0.32 mmol)	Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)
325 mg	(083 mmol)	Kupfer(I)iodid
5.02	(19.2 mmol)	TMSA (40%ige Lösung in THF)
174 ml		Diethylamin

Synthesebeschreibung:

Der Palladium Katalysator, das Kupferiodid und das Triodid **45** werden unter Argonatmosphäre in einen 250 ml Schlenkkolben eingewogen und in Diethylamin glöst. Anschließend wird das TMSA durch ein Septum zur Reaktionslösung zugegeben. Danach wird der komplette Ansatz unter Rühren auf 40 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach einer Stunde ist kein weiterer Umsatz mehr zu erkennen.

Man lässt auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird in Dichlormethan suspendiert und auf Celite

aufgetragen. Nach säulenchromatographischer Reinigung erhält man ein blassgelbes Öl, welches im Eisschrank nach einigen Wochen zu einem weißen Feststoff erstarrt.
(Säule: d=8 cm, h=20 cm, Petrolether/Diethylether 5:1, Kieselgel, 100 ml Fraktionen)

Ausbeute: 2.7 g (93.4 %)

Habitus: blassgelbes Öl, das sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.1 (s, 27H, Si-C**H**$_3$), 2.60-2.79 (m, 12H, C**H**$_2$), 7.03 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.36 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ=0.2 (q, Si-**C**H_3), 34.1 (t, C**H**$_2$), 55.7 (t, C**H**$_2$), 93.6 (s, C≡**C**-Si), 105.8 (s, C≡**C**), 120.9 (s, **C**$_{ar}$), 128.7 (d, **C**$_{ar}$), 132.0 (d, **C**$_{ar}$), δ=141.3 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3027 (m), 2958 (s), 2899 (m), 2802 (m), 2157 (s), 1506 (s), 1462 (m), 1409 (m), 1250 (s), 1223 (m), 1122 (m)

UV/VIS: (0.074 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 244 (4.74), 254 (4.84), 266 (4.48), 312 (3.52)

MS: (FAB+) $C_{39}H_{51}NSi_3$:
m/z (%): 618 (90) [M+1$^+$], 616 (40) [M-1$^+$], 430 (100) [M-$C_{12}H_{15}Si^+$], 201 (35)

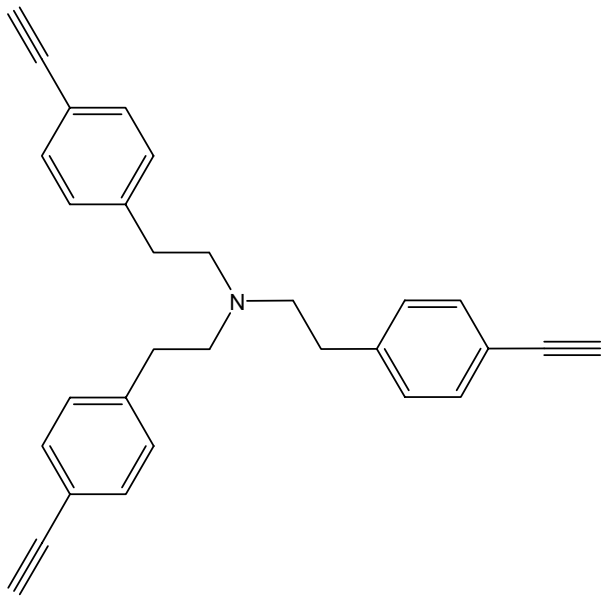
HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber. Masse
618	39	52	1	3	-0.3	618.3405	618.3408
616	39	50	1	3	+0.9	616.3260	616.3251

Elementaranalyse (Nr. 16583)

Ber.(%)	C 75.79	H 8.32	N 2.27
Gef.(%)	C 75.58	H 8.39	N 2.47

5.8.3 Synthese von Tris(2-(4-ethinylphenyl)ethyl)amin (47)



Summenformel:
$C_{30}H_{27}N$
Molmasse:
401.5421

Ansatz:

1.7 g	(2.70 mmol)	Trialkin **46**
454 mg	(8.11 mmol)	Kaliumhydroxid-Pulver
200 ml		Methanol
100 ml		Tetrahydrofuran

Synthesebeschreibung:

In einen 250 ml Einhalskolben wird das Trialkin **46** eingewogen und in Methanol suspendiert. Anschließend gibt man gerade so viel Tetrahydrofuran zu, dass sich eine klare Lösung bildet. Danach wird das Kaliumhydroxid-Pulver in möglichst wenig Wasser gelöst und langsam zur Reaktionslösung zugegeben. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 2.5 Stunden ist das Edukt verschwunden. Zur Aufarbeitung wird der komplette Ansatz in einen Scheidetrichter überführt und mit 400 ml Wasser versetzt. Anschließend wird soviel Diethylether zugegeben, dass sich die Phasen trennen. Die wässrige Phase wird viermal mit je 250 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird erneut in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 100 ml

Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wird erneut getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

Ausbeute: 671 mg (62%)

Habitus: braunes Öl, das sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 2.68-2.89 (m, 12 H, C**H**$_2$), 3.04 (s, 3 H, C≡C-**H**), 7.07 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 6H, **H**$_{ar}$), 7.41 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 6H, **H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, $CDCl_3$): δ=33.6 (t, C**H**$_2$), δ=55.4 (t, C**H**$_2$), δ=83.8 (C≡**C**), δ=104.4 (C≡**C**), δ=121.3 (s, **C**$_{ar}$), δ=128.8 (d, **C**$_{ar}$), δ=132.0 (d, **C**$_{ar}$), δ=141.2 (s, **C**$_{ar}$)

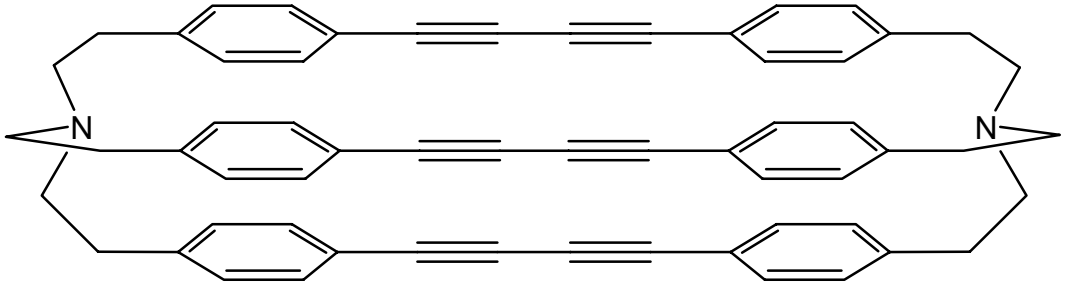
MS: (FAB+) $C_{30}H_{27}N$:
m/z (%): 402 (30) [M+1$^+$], 400 (20) [M-1$^+$],307 (15), 286 (100) [M-$C_9H_7^+$]

HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	mmu	beob. Masse	ber. Masse
402	30	28	1	+0.8	402.2230	402.2222
286	21	20	1	-0.4	286.1592	286.1596

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.8.4 Syntheseversuch von 1,12-Diaza-4,9,15,20,25,30(1,4)-hexabenzenabicyclo-[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (48)



Summenformel:
$C_{60}H_{48}N_2$
Molmasse:
797.0365

Ansatz:

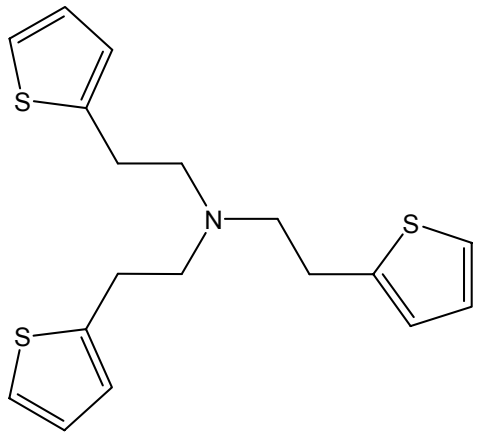
458 mg	(1.14 mmol)	Trialkin **47**
454 mg	(1.68mmol)	Kupfer(I)chlorid
500 ml		Pyridin abs.
100 ml		Tetrahydrofuran

Synthesebeschreibung:

Das Kupferchlorid wird in einen 500 ml Schlenkkolben eingewogen und in Pyridin suspendiert. Anschließend wird Druckluft durch die Suspension geleitet, bis sich eine tiefgrüne Färbung ausbildet. Das Trialkin **52** wird in 20 ml Pyridin gelöst und durch eine Dosierpumpe mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/h zur Katalysatorlösung zugetropft, wobei ständig Druckluft durch die Lösung geleitet wird. Zur Aufarbeitung wird das Pyridin zunächst am Rotationsverdampfer und später im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Der zurückbleibende grüne Feststoff zeigt zwar den Molpeak des Produkts, alle Versuche der Reinigung schlugen jedoch fehl.

MS: (MALD+) $C_{60}H_{48}N_2$:
m/z (%): 798 [$M+2^+$]

5.8.5 Synthese von Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin (49)



Summenformel:
$C_{18}H_{21}NS_3$
Molmasse:
347.5610

Ansatz:

8.00 g	(62.98 mmol)	2-(Thiophen-2-yl)ethanamin (**16**)
27.66 g	(144.84 mmol)	2-(2-Bromethyl)thiophen (**17**)
25.36 g	(181.03 mmol)	Kaliumcarbonat
500 ml		Acetonitril

Synthesebeschreibung:

In einem 2 l Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden 2-(Thiophen-2-yl)ethanamin (**16**) und 2-(2-Bromoethyl)thiophen (**17**) in 500 ml Acetonitril gelöst. Danach bringt man das Kaliumcarbonat ein und erhitzt das Gemisch für 64 Stunden unter magnetischem Rühren zum Rückfluss.
Nach dem Erkalten auf Raumtemperatur filtriert man das Kaliumcarbonat ab und wäscht den Filter gründlich mit Dichlormethan. Danach entfernt man das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer. Das zurückbleibende orangegefärbtes Öl wird auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt. (Säule: d = 7,5 cm, h = 20 cm, Dichlormethan, Kieselgel, 250 ml Fraktionen)

Ausbeute: 17.43 g (80%)

Habitus: farbloses Öl, das sich auch bei Lagerung im Eisfach langsam gelb verfärbt

GC: (80) R_t = 35.5 min

^{1}H-NMR: (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.85 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 6H, C**H**$_2$), 2.97 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 6H, C**H**$_2$), 6.81 (dd, ^{3}J = 3.6 Hz, ^{4}J = 1.0 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 6.90 (dd, ^{3}J =5.0 Hz, ^{4}J = 3.6 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.11 (dd, ^{3}J = 5.0 Hz, ^{4}J= 1.0 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, CD_2Cl_2): δ= 28.3 (t, **C**H$_2$), 56.1 (t, **C**H$_2$), 123.4 (d, **C**$_{ar}$), 124.8 (d, **C**$_{ar}$), 126.9 (d, **C**$_{ar}$), 143.4 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3104 (m), 3068 (m), 2946 (s), 2810 (s), 1535 (m), 1458 (m), 1438 (s), 1363 (m), 1247 (m), 1213 (m), 1221 (m), 1162 (m), 1107 (m)

UV/VIS: (0.135 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 278 (2.89), 314 (2.31)

MS (EI+) $C_{18}H_{21}NS_3$:
m/z (%): 347 (28) [M+1$^+$], 250 (100) [M-$C_5H_5S^+$], 111 (54) [$C_6H_7S^+$], 97,0 (31) [$C_5H_5S^+$]

(FAB+) $C_{18}H_{21}NS_3$:
m/z (%): 348 (40) [M+1$^+$], 346 (30) [M-1$^+$], 250 (100) [M-$C_5H_5S^+$], 111 (59) [M-$C_6H_6S^+$]

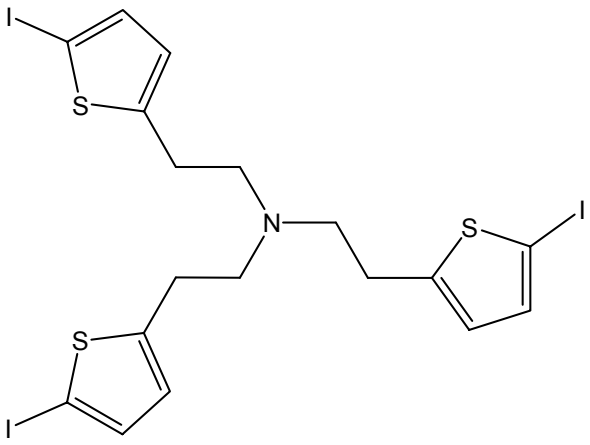
HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
348	18	22	1	3	-0.8	348.0906	348.0914
346	18	20	1	3	+1.5	346.0773	346.0758

Elementaranalyse (Nr. 14694):

Ber. (%)	C 62.20	H 6.09	N 4.03	S 27.68
Gef. (%)	C 61.93	H 6.07	N 4.13	S 27.61

5.8.6 Synthese von Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (50)



Summenformel:
$C_{18}H_{18}I_3NS_3$
Molmasse:
725.2506

Ansatz:

5.00 g	(14.41 mmol)	Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin **49**
54.0 ml	(86.45 mmol)	*n*-Butyllithium (1.6 N Lösung in Hexan)
21.93 g	(86.45 mmol)	Iod
700 ml		Tetrahydrofuran abs.

Synthesebeschreibung:

In einem 2 l Dreihalskolben mit Tropftrichter und Innenthermometer wird unter Argonatmosphäre Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin **49** in Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wird mit Hilfe eines Ethanol / Trockeneisgemisches auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird unter kräftigem Rühren das *n*-Butyllithium durch einen Tropftrichter zugegeben. Die Farbe der Reaktionslösung verändert sich dabei von gelb nach rot bis hellbraun. Außerdem fällt ein Feststoff aus. Nach beendeter Zugabe lässt man auf Raumtemperatur auftauen und rührt bei dieser Temperatur noch eine halbe Stunde. Im Anschluss kühlt man das Reaktionsgemisch auf -78 °C ab und tropft dann unter kräftigem Rühren das Iod, gelöst in 250 ml Tetrahydrofuran langsam hinzu. Die Temperatur des Reaktionsgemisches wird dabei unter -70 °C gehalten.

Danach lässt man den Ansatz über Nacht langsam auftauen und verdünnt die Reaktionslösung mit 250 ml Petrolether. Der gesamte Ansatz wird im Anschluss mit Natriumthiosulfatlösung und anschließend mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch

gereinigt. (Säule: d =7 cm , h =10 cm, PE/Et_2O 5/1, desaktiviertes Kieselgel, 100 ml Fraktionen)

Ausbeute: 6.39 g (61%)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 76°C

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 2.78 (t, ^3J = 7.2 Hz, 6 H, C**H**$_2$), 2.93 (t, ^3J = 7.2 Hz, 6 H, C**H**$_2$), 6.47 (d, ^3J = 3.3 Hz, 3 H, C**H**$_{ar}$), 7.05 (d, ^3J = 3.3 Hz, 3 H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, $CDCl_3$) δ= 28.5 (t, **C**H_2), 55.4 (t, **C**H_2), 70.7 (s, **C**$_{ar}$), 126.6 (d, **C**$_{ar}$), 136.6 (d, **C**$_{ar}$), 149.0 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3435 (b), 2946 (s), 2841 (s), 2810 (s), 2726 (w), 1456 (m), 1430 (s), 1346 (m), 1221 (m), 1165 (m)

UV/VIS: (0.105 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 258 (4.47), 288 (3.32), 298 (3.14)

MS (FAB+) $C_{18}H_{18}I_3NS_3$:
m/z (%): 726 (42) [M^++1], 724 (61) [M^+-1]. 634 (73), 632 (84), 600 (87), 598 (100) [M-I^+]

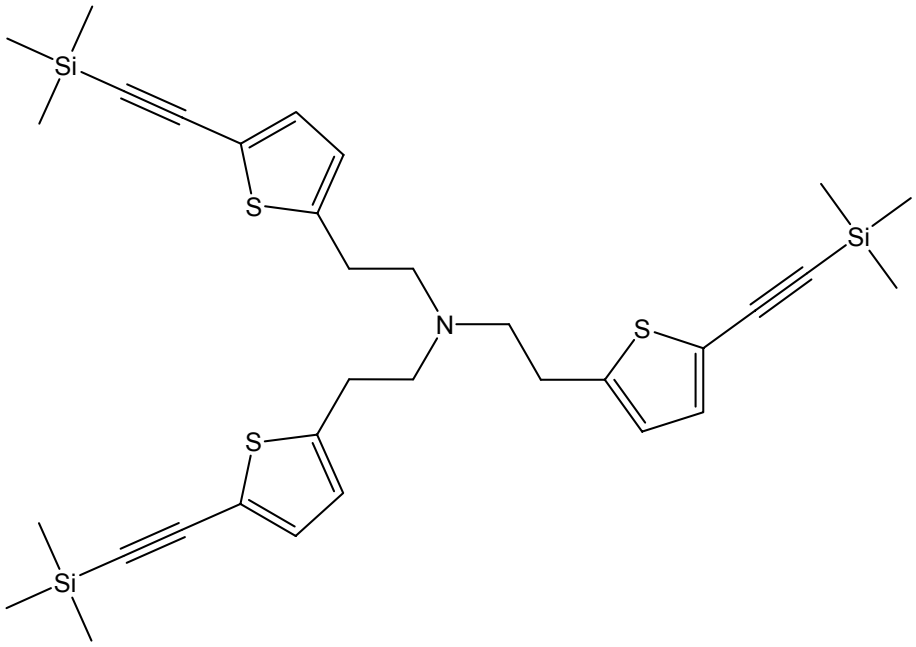
HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
726	18	19	3	1	3	-2.2	725.7792	725.7814
724	18	17	3	1	3	+0.9	723.7667	723.7657
598	18	18	2	1	3	+1.1	597.8702	597.8691

Elementaranalyse: (Nr. 14604):

Ber.(%)	C 29.81	H 2.50	N 1.93	S 13.26	I 52.49
Gef. (%)	C 30.08	H 2.53	N 2.02	S 13.42	I 52.21

5.8.7 Synthese von Tris(2-(5-(trimethylsilylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)-amin (51)



Summenformel:
$C_{33}H_{45}NS_3Si_3$
Molmasse:
636.1686

Ansatz:

1.81 g	(2.492 mmol)	Triiodid **50**
372 mg	(0.322 mmol)	Tetrakistriphenyl-phosphinpalladium(0)
158 mg	(0.834 mmol)	Kupferiodid
85 ml		Diethylamin
2.01 g	(8.227 mmol)	TMSA (44%ige Lösung in THF)

Synthesebeschreibung:

Das Kupferiodid, der Palladiumkatalysator und das Triiodid **50** werden unter Argonatmosphäre in einen 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler eingewogen. Dann gibt man über ein Septum zunächst das Diethylamin und anschließend die TMSA Lösung hinzu. Die Reaktionslösung wird eine Stunde unter magnetischem Rühren auf 45 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn kein weiterer Umsatz mehr festgestellt werden kann, lässt man den Ansatz auf Raumtemperatur abkühlen. Das Lösungsmittel

wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt, und der Rückstand wird auf Celite aufgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt. (Säule: d = 8 cm, h = 20 cm, Petrolether / Diethylether 5:1, Kieselgel, 100 ml Fraktionen)

Ausbeute: 1.56 g (99%)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 94°C

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 0.24 (s, 27H, C**H**$_3$), 2.81 (t, ^{3}J= 7.1Hz, 6H, C**H**$_2$), 2.91 (t, ^{3}J = 7.1 Hz, 6H, C**H**$_2$), 6.60 (d, ^{3}J = 3.4 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.05 (d, ^{3}J = 3.4 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, $CDCl_3$) δ= 0.1 (q, Si-**C**H_3), 28.7 (t, C**H**$_2$), 55.4 (t, C**H**$_2$), 98.0 (s, C≡**C**), δ= 98.2 (s, C≡**C**), 121.4 (s, **C**$_{ar}$), 124.9 (d, **C**$_{ar}$), 132.6 (d, **C**$_{ar}$), 145.1 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3451 (b), 2955 (m), 2924 (m), 2824 (w), 2140 (s), 1533 (w), 1459 (m), 1248 (s), 1172 (m), 1158 (m)

UV/VIS: (0.048 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 260 (4.27), 286 (4.61)

MS (FAB+) $C_{33}H_{45}NS_3Si_3$:
m/z (%): 636 (100) [M+1$^+$], 634 (43) [M-1$^+$]

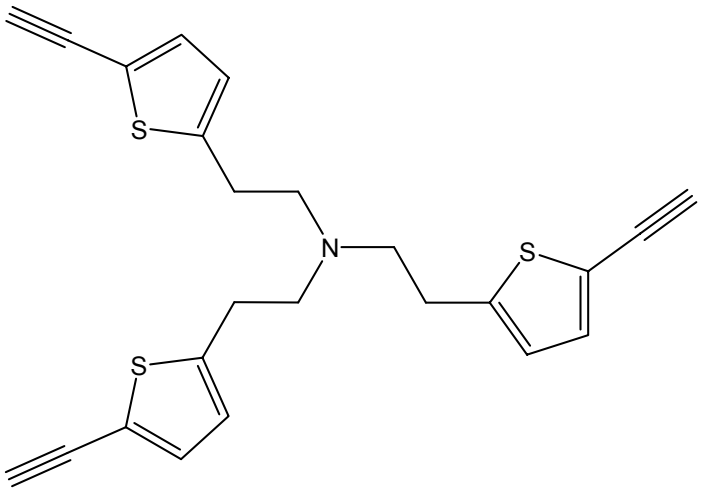
HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber. Masse
636	33	46	1	3	3	-3.0	636.2070	636.2100
634	33	44	1	3	3	-2.1	634.1923	634.1944

EA : (Nr. 13705):

Ber. (%)	C 62.31	H 7.13	N 2.20	S 15.12
Gef. (%)	C 62.52	H 7.29	N 2.37	S 15.11

5.8.8 Synthese von Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (52)



Summenformel:
$C_{24}H_{21}NS_3$
Molmasse:
419.6252

Ansatz:

1.40 g	(2.20 mmol)	Trialkin **51**
66 ml	(6.60 mmol)	0.1 N-Natriumhydroxidlösung
480 ml		Tetrahydrofuran

Synthesebeschreibung:

In einem 1 l Einhalskolben wird das Trialkin **51** in Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend tropft man die NaOH-Lösung zu und lässt zwei Stunden bei Raumtemperatur rühren. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn kein weiterer Umsatz mehr festzustellen ist, gibt man 250 ml Wasser zur Reaktionslösung. Man überführt den kompletten Ansatz in einen Scheidetrichter und gibt soviel Diethylether zu, dass es zu einer klaren Phasentrennung kommt. Die wässrige Phase wird dann dreimal mit 300 ml Diethylether extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und der Ether am Rotationsverdampfer entfernt.

Ausbeute: 920 mg (99%)

Habitus: orangegefärbtes Öl, das sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 2.83 (t, ^{3}J = 7.0 Hz, 6 H, C**H**$_2$), 2.93 (t, ^{3}J = 7.0 Hz, 6 H, C**H**$_2$), 3.30 (s, 3H, C≡C-**H**), 6.64 (d, ^{3}J = 3.4 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.08 (d, ^{3}J = 3.4 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz,$CDCl_3$) δ= 28.6 (t, **C**H$_2$), 55.3 (t, **C**H$_2$), 77.5 (C≡**C**), 80.8 (C≡**C**), 120.2 (s, **C**$_{ar}$), 124.8 (d, **C**$_{ar}$), 133.0 (d, **C**$_{ar}$), 145.0 (s, **C**$_{ar}$)

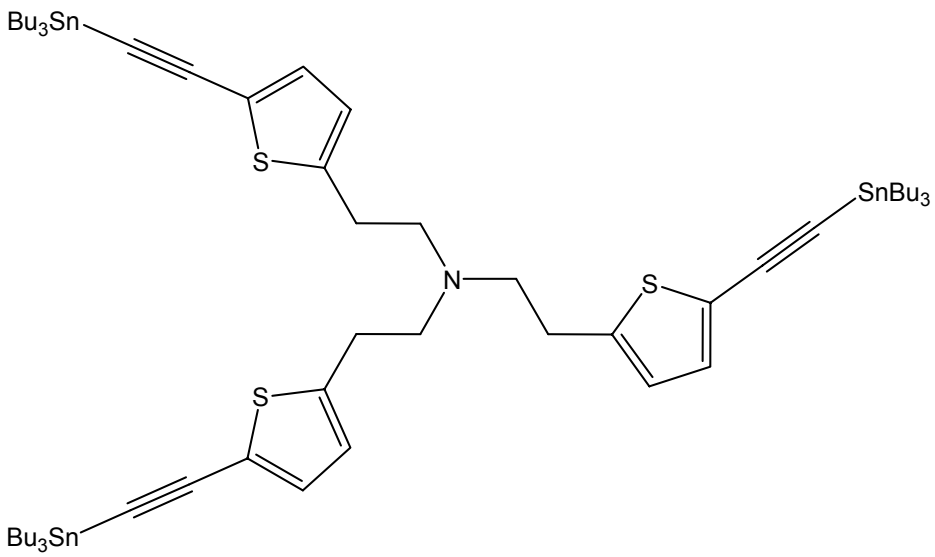
MS (FAB+) $C_{24}H_{21}NS_3$:
m/z (%): 420 (100) [M+1$^+$], 418 (43) [M-1$^+$], 298 (100) [M-$C_7H_5S^+$]

HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
420	24	22	1	3	-4.5	420.0869	420.0914
418	24	20	1	3	-1.4	418.0744	418.0758

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.8.9 Synthese von Tris(2-(5-(tributylstannylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (76)



Summenformel:
$C_{60}H_{99}NS_3Sn_3$
Molmasse:
1286.7598

Ansatz:

75 mg	(0.179 mmol)	Trialkin **52**
0.42 ml	(0.670 mmol)	*n*-Butyllithium (1.6 N Lösung in Hexan)
218 mg	(0.670 mmol)	Tributylzinnchlorid
15 ml		Tetrahydrofuran abs.

Synthesebeschreibung:

Trialkin **52** wird unter Argonatmosphäre in einem 25 ml Schlenkkolben in 10 ml Tetrahydrofuran gelöst. Die Reaktionslösung wird auf -78 ° abgekühlt und langsam mit *n*-Butyllithium versetzt. Dabei bildet sich ein dunkler Niederschlag. Man lässt die Reaktionslösung auf 0 ° erwärmen und kühlt anschließend wieder auf -78 ° ab. Danach wird das Tributylzinnchlorid zugetropft. Der Ansatz wird 1.5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Dabei löst sich der Niederschlag wieder auf. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. (Petrolether / Diethylether 5:1, Kieselgel)

Ausbeute: 184 mg (80 %)

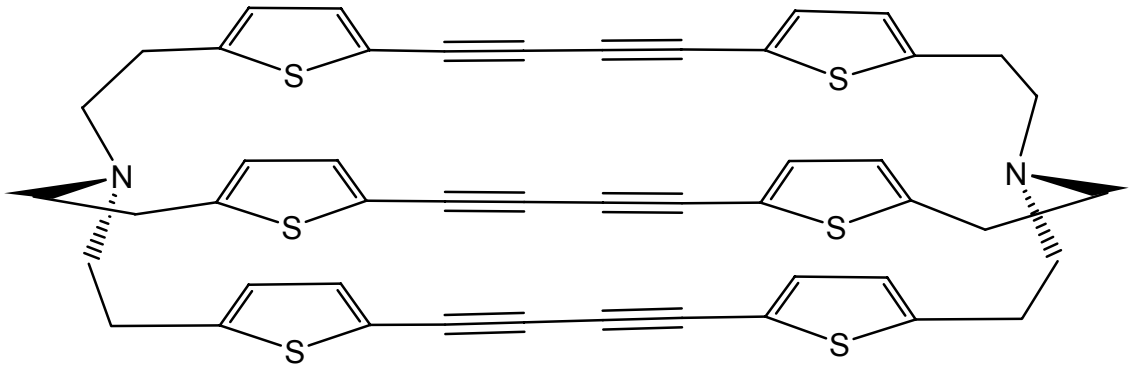
Habitus: braunes Öl

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$) δ= 0.92 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 27H, C**H**$_3$), 1.05 (t, ^{3}J = 7.6 Hz, 18 H, C**H**$_2$), 1.32-1.40 (m, 18H, C**H**$_2$), 1.55-1.63 (m, 18H, C**H**$_2$), 2.82 (t, ^{3}J= 6.8 Hz, 6H, C**H**$_2$), 2.91 (t, ^{3}J= 6.8 Hz, 6H, C**H**$_2$), 6.60 (d, ^{3}J = 3.7 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.00 (d, ^{3}J = 3.7 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$) δ= 11.4 (d, ^{1}J(^{117}Sn–^{13}C, = 191.0 Hz, t, **C**H$_2$), 13.7 (q, **C**H$_3$), 27.0 (d, ^{2}J(^{117}Sn–^{13}C) = 30.5 Hz, **C**H$_2$), 28.5 (t, **C**H$_2$), 29.0 ^{3}J(^{117,199}Sn–^{13}C) = 11.6 Hz, t, **C**H$_2$), 55.5 (t, **C**H$_2$), 89.3 (C≡**C**), 102.6 (C≡**C**), 122.2 (s, **C**$_{ar}$), 124.7 (d, **C**$_{ar}$), 131.8 (d, **C**$_{ar}$), 144.1 (s, **C**$_{ar}$)

MS (FAB+) $C_{60}H_{99}NS_3Sn_3$:
m/z (%): 1286 (10) [M+1$^+$], 1228 (11) [M-$C_4H_9^+$], 1193 (9), 996 [M-$C_{12}H_{27}Sn^+$], 876 (60), 588 (70), 291 (100)

5.8.10 Synthese von 1,12-Diaza-4,9,15,20,30(2,5)-hexathiophena-bicyclo[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (53)



Summenformel:

$C_{48}H_{36}N_2S_6$

Molmasse:

833.2028

Ansatz:

920 mg	(2.196 mmol)	Trialkin **52**
320 mg	(3.230 mmol)	Kupfer(I)chlorid
400 ml		Pyridin abs.

Synthesebeschreibung:

Das Kupferchlorid wird in einen 1 l Schlenkkolben eingewogen und in Pyridin suspendiert. Anschließend wird Druckluft durch die Suspension geleitet, bis sich eine tiefgrüne Färbung ausbildet. Das Trialkin **52** wird in 20 ml Pyridin gelöst und durch eine Dosierpumpe mit einer Geschwindigkeit von 1 ml/h zur Katalysatorlösung zugetropft, wobei ständig Druckluft durch die Lösung geleitet wird. Zur Aufarbeitung wird das Pyridin zunächst am Rotationsverdampfer und später im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Der zurückbleibende grüne Feststoff wird im Ultraschallbad in Dichlormethan suspendiert und einer Säulenfiltration unterzogen. (Alox III basisch). Man erhält einen hellbraunen Feststoff, der das Produkt enthält, jedoch stark verunreinigt ist. Die weitere Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Dichlormethan.

Ausbeute: 18mg (<2%)

Habitus: hellbrauner Feststoff, c

FP: oberhalb von 40 °C Zersetzung

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 2.58 (m, 12 H, C**H**$_2$), 2.75 (m, 12 H, C**H**$_2$), 6.51 (d, ^{3}J = 3.7 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.10 (d, ^{3}J = 3.7 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz,$CDCl_3$) δ= 27.7 (t, **C**H_2), 55.4 (t, **C**H_2), 76.4 (C≡**C**), 76.8 (C≡**C**), δ= 120.3 (s, **C**$_{ar}$), 124.1 (d, **C**$_{ar}$), 134.1 (d, **C**$_{ar}$), 147.4 (s, **C**$_{ar}$)

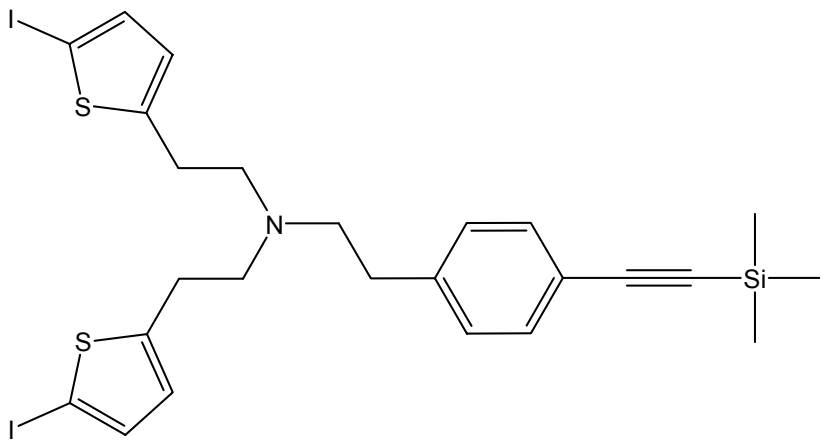
MS (FAB+) $C_{48}H_{36}N_2S_6$:
m/z (%): 835 (6) [M+3$^+$], 834 (9) [M+2$^+$], 833 (7) [M+1S$^+$], 307(98), (100)
(FD+) analog

HRMS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
835	48	39	2	6	-6.6	835.1371	835.1437
833	48	37	2	6	+2.2	833.1303	833.1281

EA Aufgrund der geringen Substanzmengen konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

5.8.11 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)-2-(4-(trimethylsilylethinylphenyl)ethanamin (54)



Summenformel:
$C_{25}H_{29}I_2NS_2Si$
Molmasse:
689.5289

Ansatz:

2.572 g	(5.886 mmol)	Amin **23**
16 ml	(23.54 mmol)	*t*-BuLi (1.5 M-Lösung in Hexan)
5.975 g	(23.54 mmol)	Iod
150 ml		Tetrahydrofuran abs.

Synthesebeschreibung:

In einen ausgeheizten 500 ml Dreihalskolben mit Innenthermometer werden das Amin **23** eingebracht und 150 ml Tetrahydrofuran eindestilliert. Anschließend kühlt man die Reaktionslösung auf -78 °C ab und spritzt das *t*-BuLi durch ein Septum langsam zu. Dabei ist ein Farbwechsel von gelb nach intensive orange zu beobachten. Nach beendeter Zugabe lässt man auftauen, bis sich die Farbe der Reaktionslösung von orange nach dunkelbraun verändert (ca. -20 °C). Dann kühlt man wieder auf -78 °C ab. Nun wird das Iod unter Argon in 70 ml abs. Tetrahydrofuran gelöst und so langsam zur Lösung des Lithiumsalzes zugetropft, dass die Temperatur der Reaktionslösung –70 °C nicht übersteigt. Die Farbe des Reaktionsgemisches verändert sich dabei von braun über gelb nach weinrot. Nach beendeter Zugabe lässt man langsam über Nacht auftauen. Zur Aufarbeitung gibt man zur Reaktionslösung 50 ml Petrolether zu, wäscht anschließend mit 50 ml einer gesättigten NaCl/Na_2SO_3 Lösung und danach jeweils zweimal mit 70 ml Wasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird auf Celite aufgetragen und einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (desaktiviertes

Kieselgel 20×7, Laufmittel Petrolether/Diethylether, Gradient 10:1→ 5:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 3.050 g (75.2 %)

Habitus: blassgelbes Öl, das sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.25 (s, 9H, C**H**$_3$), 2.70-2.81 (m, 8H, C**H**$_2$), 2.92 (t, ^{3}J = 7.0 Hz, 4H, C**H**$_2$), 6.48 (d, ^{3}J = 3.3 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.04 (d, ^{3}J = 3.3 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.10 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.38 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13} C-NMR: (75 MHz,$CDCl_3$): δ = 0.2 (q, **C**H$_3$), 28.6 (t, **C**H$_2$), 33.6 (t, **C**H$_2$), 55.2 (t, **C**H$_2$), 55.4 (t, **C**H$_2$), 70.7 (s, I-**C**$_{ar}$), 93.8 (s, **C≡C**), 105.2 (s, **C≡C**), 120.8 (s, **C**$_{ar}$), 126.7 (d, **C**$_{ar}$), 128.8 (d, **C**$_{ar}$), 132.0 (d, **C**$_{ar}$), 136.5 (d, **C**$_{ar}$), 141.0 (s, **C**$_{ar}$), 149.1 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 2954 (vs), 2811 (s), 2156 (vs), 1506 (s), 1461 (m), 1432 (s), 1249 (vs), 1222 (m), 1154 (m), 1122 (m)

UV/VIS: (0.172 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 244 (4.45), 256 (4.59), 264 (4.56)

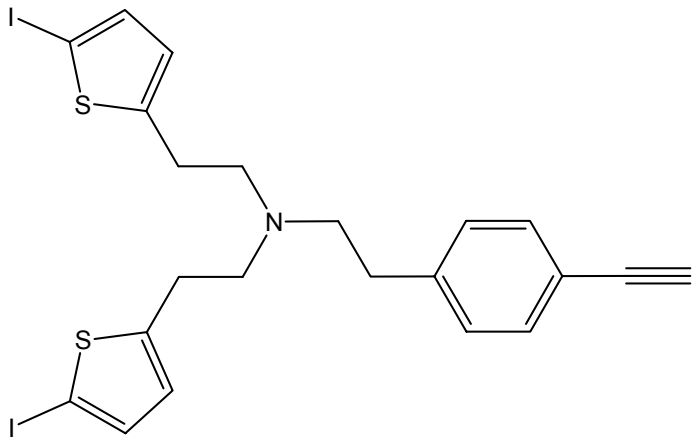
MS: (FAB+) $C_{25}H_{29}I_2NS_2Si$:
m/z (%) : 690 (54) [M+1$^+$], 689 (38) [M$^+$], 688 (100) [M-1$^+$], 562 (25) [M-I$^+$], 502 (25), 466 (60)

HR-MS: (FAB+)

m/z Masse	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{14}N	^{32}S	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber.
690	25	30	2	1	2	1	-7.5	689.9603	689.9678
698	25	29	2	1	2	1	-5.3	688.9547	688.9600
688	25	28	2	1	2	1	+0.1	687.9523	687.9522
562	25	29	1	1	2	1	+6.5	562.0620	562.0555

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.8.12 Synthese von *N*,*N*-Bis(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl-2-(4-ethinyl-phenyl)ethanamin (55)



Summenformel:
$C_{22}H_{21}I_2NS_2$
Molmasse:
617.3478

Ansatz:

2.840 g	(4.122 mmol)	Amin **54**
0.287 g	(5.123 mmol)	Kaliumhydroxid
230 ml		Methanol
60 ml		Tetrahydrofuran

Synthesebeschreibung:

Das Amin **54** wird in Methanol suspendiert. Anschließend gibt man gerade soviel Tetrahydrofuran hinzu, dass sich eine klare Lösung bildet. Das Kaliumhydroxidpulver wird in möglichst wenig Wasser gelöst und langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Man verfolgt den Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch. Nach zwei Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Zur Aufreinigung gibt man 190 ml Wasser zu und extrahiert dreimal mit je 170 ml Diethylether. Die vereinten organischen Extrakte werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 110 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, mit Diethylether gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird auf Celite aufgezogen und einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen (desaktiviertes Kieselgel 15x5, Laufmittel Petrolether/Diethylether 5:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 1.946 g (76.5 %)

Habitus: blassgelbes Öl, das sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ= 2.73-2.80 (m, 8H, C**H**$_2$), 2.88-2.95 (m, 8H, C**H**$_2$), 3.07 (s, 1H, C≡C**H**), 6.46 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.05 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.12 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.39 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz,CD_2Cl_2): δ = 28.9 (t, **C**H$_2$), 33.8 (t, **C**H$_2$), 55.5 (t, **C**H$_2$), 55.6 (t, **C**H$_2$), 70.4 (s, I-**C**$_{ar}$), 76.9 (d, C≡**C**-H), 83.9 (s, **C**≡C-H), 119.9 (s, **C**$_{ar}$), 126.9 (d, **C**$_{ar}$), 129.0 (d, **C**$_{ar}$), 132.8 (d, **C**$_{ar}$), 136.8 (d, **C**$_{ar}$), 142.1 (s, **C**$_{ar}$), 149.9 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (Film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3289 (s), 2946 (s), 2812 (s), 2101 (m), 1506 (s), 1461 (m), 1432 (s), 1213 (m), 1155 (m), 1122 (m)

UV/VIS: (0.128 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 248 (4.51), 254 (4.53).

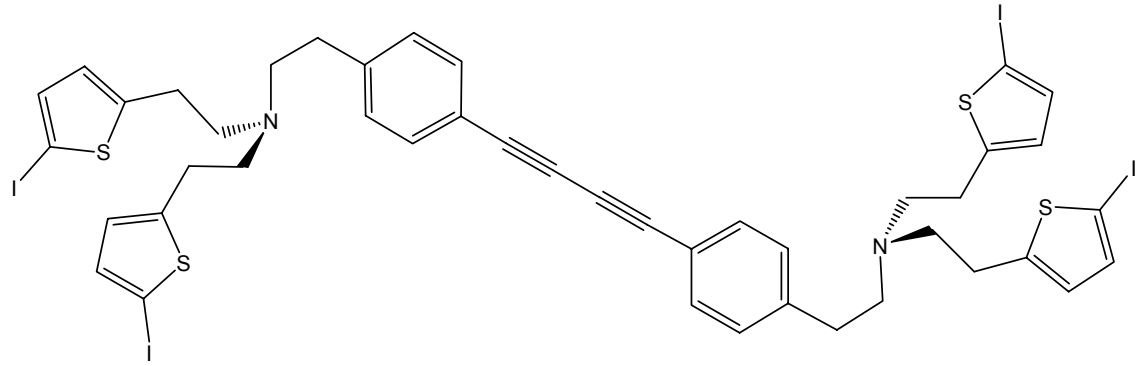
MS: (FAB+) $C_{22}H_{21}I_2NS_2$:
m/z (%) : 618 (100) [M+1^{+}], 616 (35) [M-1^{+}], 502 (40) , 460 (60)

HR-MS: (FAB+)

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
618	22	22	2	1	2	+0.5	617.9288	617.9283

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.8.13 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl))-aminoethyl)phenyl)buta-1,3-diin (56)



Summenformel:
$C_{44}H_{40}I_4N_2S_4$
Molmasse:
1232.6797

Ansatz:

1.725 g	(2.796 mmol)	Amin **55**
0.120 g	(1.180 mmol)	Kupfer(I)chlorid
150 ml		Pyridin

Synthesebeschreibung:

Das Kupfer(I)chlorid wird in einen 500 ml Dreihalskolben eingewogen, in Pyridin suspendiert und für 10 Minuten mit Druckluft gesättigt. Anschließend wird das Amin **55** zur Katalysatorlösung zugegeben. Man rührt weitere 24 Stunden und stellt sicher, dass der Ansatz Kontakt zur Außenluft hat. Das Lösungsmittel wird zunächst am Rotationsverdampfer und dann im Ölpumpenvakuum vollständig entfernt. Der grüne Rückstand wird im Ultraschallbad in Dichlormethan suspendiert und auf Celite aufgetragen. Die Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (desaktiviertes Kieselgel, 10x6, Petrolether/Diethylether 2:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 1.410 g (82 %)

Habitus: weißer Feststoff, der sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

FP: 81°C

^{1}H-NMR (500 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.72-2.81 (m, 8H, C**H**$_2$), 2.89-2.95 (m, 4H, C**H**$_2$), 6.44 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.02 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.11 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.43 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz,CD_2Cl_2): δ = 28.6 (t, **C**H$_2$), 33.7 (t, **C**H$_2$), 55.2 (t, **C**H$_2$), 55.3 (t, **C**H$_2$), 70.4 (s, I-**C**$_{ar}$), 73.6 (d, C≡**C**), 81.6 (s, **C**≡C), 119.4 (s, **C**$_{ar}$), 126.6 (d, **C**$_{ar}$), 129.0 (d, **C**$_{ar}$), 132.4 (d, **C**$_{ar}$), 136.3 (d, **C**$_{ar}$), 142.1 (s, **C**$_{ar}$), 149.1 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3440 (b), 2947 (m), 2812 (m), 2209 (w), 2145 (w), 1637 (m), 1504 (m), 1460 (m), 1431 (m), 1348 (m), 1208 (w), 1153 (m), 1123 (m)

UV/VIS: (0.105 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 260 (4.79), 278 (4.49), 298 (4.50), 316 (4.61), 338 (4.52).

MS: (FAB+) $C_{44}H_{40}I_4N_2S_4$:
m/z (%) : 1233 (50) [M+1$^+$], 1231 (27) [M-1$^+$], 1107 (17) [M+2-I$^+$], 1009 (60), 883(15)

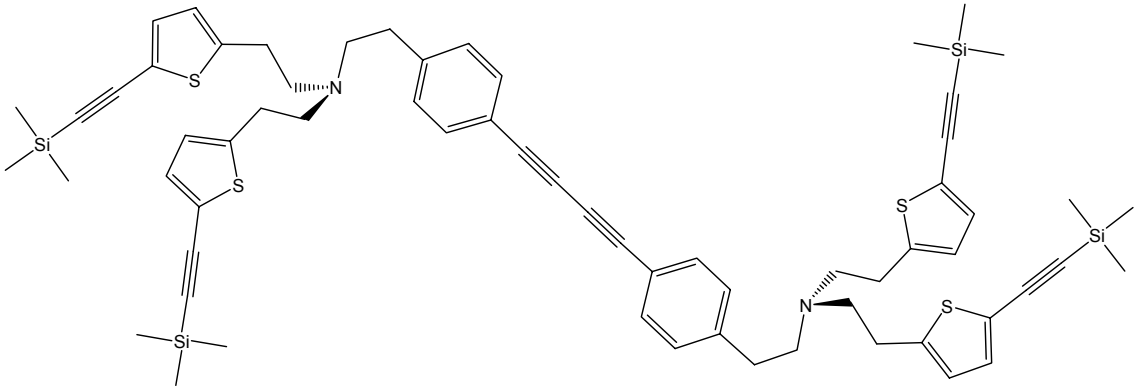
HR-MS: (FAB+)

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
1233	44	41	4	2	4	+1.5	1232.8346	1232.8331
1231	44	39	4	2	4	+4.6	1230.8221	1230.8175
1106	44	42	3	2	4	-1.8	1106.9347	1106.9365

Elementaranalyse: (Nr. 16540):

Ber.(%)	C 42.87	H 3.27	N 2.27	S 10.40	I 41.18
Gef. (%)	C 43.09	H 3.34	N 2.36	S 10.31	I 40.92

5.8.14 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(5-(trimethylsilylethinyl)-thiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)phenyl)buta-1,3-diin (57)



Summenformel:
$C_{64}H_{76}N_2S_4Si_4$
Molmasse:
1113.9036

Ansatz:

1.070 g	(0.869 mmol)	Amin **56**
0.970 g	(4.345 mmol)	TMSA (44 % Lösung in THF)
0.100 g	(0.087 mmol)	Tetrakistriphenylphosphin-palladium(0)
0.030 g	(0.174 mmol)	Kupfer(I)iodid
90 ml		Diethylamin

Synthesebeschreibung:

Das Kupferiodid, der Pd-Katalysator und Verbindung **56** werden unter Argonatmosphäre in einen 100 ml Schlenkkolben eingewogen und in Diethylamin gelöst. Anschließend spritzt man das TMSA unter Rühren durch ein Septum hinzu. Die Reaktionslösung wird eine Stunde unter magnetischem Rühren auf 40 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn kein weiterer Umsatz mehr festgestellt werden kann, lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig. Der Rückstand wird in Dichlormethan

aufgenommen, auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt (desaktiviertes Kieselgel, 20x8, Petrolether/Diethylether 3:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 0.606 g (63 %)

Habitus: blassgelbes Öl, das sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.23 (s, 36H, C**H**$_3$), 2.70-2.94 (m, 24H, C**H**$_2$), 6.60 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.05 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.10 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.44 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR[120]**:** (125 MHz,$CDCl_3$): δ = 0.1 (q, C**H**$_3$), 28.7 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.5 (t, **C**H$_2$), 55.6 (t, **C**H$_2$), 73.9 (s, C≡**C**), 77.4 (s, **C**≡C), 81.7 (s, **C**≡C), 98.0 (s, **C**≡C), 119.5 (s, **C**$_{ar}$), 121.39 (d, **C**$_{ar}$), 124.9 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 132.7 (d, **C**$_{ar}$), 142.0 (s, **C**$_{ar}$), 145.2 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3071 (w), 2956 (s), 2812 (m), 2114 (vs), 1604 (w), 1532 (m), 1504 (m), 1461 (m), 1434 (w), 1410 (m), 1352 (m), 1249 (s), 1167 (s)

UV/VIS: (0.105 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 260 (4.68), 284 (4.80), 296 (4.81), 314 (4.59), 336 (4.49).

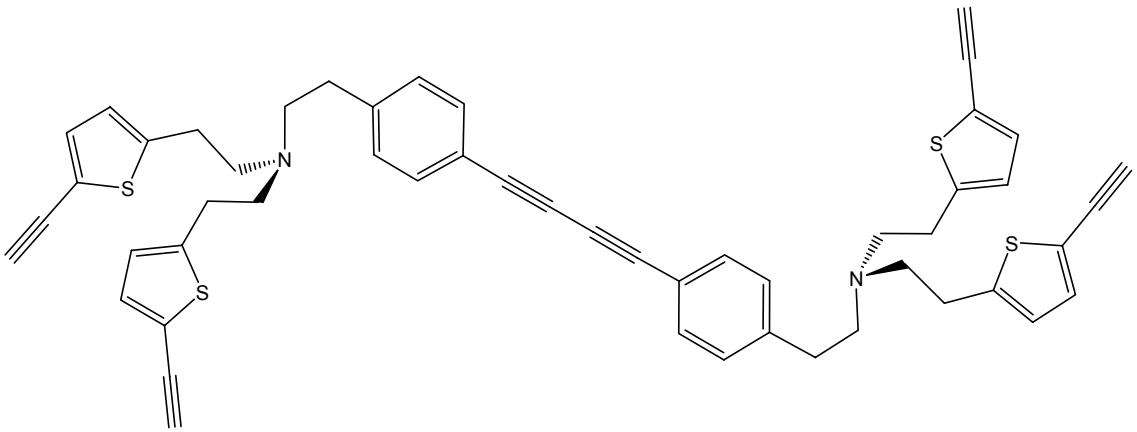
MS (FAB+) $C_{64}H_{76}N_2S_4Si_4$:
m/z (%) : 1113 (100) [M+1$^+$], 1017 (60) [M-$C_5H_9Si^+$]

HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber. Masse
1113	64	77	2	4	4	-1.6	1113.4031	1113.4047

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.8.15 Synthese von 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)phenyl)buta-1,3-diin (58)



Summenformel:
$C_{52}H_{44}N_2S_4$
Molmasse:
825.1792

Ansatz:

0.326 g	(0.293 mmol)	Tetraalkin **57**
12 ml	(1.172 mmol)	0.1N-Kaliumhydroxidlösung
20 ml		Tetrahydrofuran

Synthesebeschreibung:

Verbindung **57** wird in einem 50 ml Kolben in Tetrahydrofuran gelöst und mit der 0.1N-Kaliumhydroxidlösung versetzt. Man lässt das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur rühren und kontrolliert den Umsatz dünnschichtchromatographisch. Nach vollständigem Umsatz wird das Reaktionsgemisch mit 35 ml Natriumchloridlösung versetzt und dreimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, auf Celite aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (desaktiviertes Kieselgel, 10x6, Petrolether/Diethylether Gradient 5:1→ 3:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 130 mg (58 %)

Habitus: blassgelbes Öl, das sich unter Licht- und Lufteinwirkung schnell dunkel färbt

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.76 (m, 8H, C**H**$_2$), 2.81 (m, 8H, C**H**$_2$), 2.90 (t, ^{3}J= 7.0 Hz, 8H, C**H**$_2$), 6.62 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 4H, **H**$_{ar}$), 7.08 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.10 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.44 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz,$CDCl_3$): δ = 28.6 (t, **C**H$_2$), 34.0 (t, **C**H$_2$), 55.3 (t, **C**H$_2$), 55.6 (t, **C**H$_2$), 73.9 (C≡**C**), 77.4 (**C**≡C), 80.8 (**C**≡C), 81.7 (**C**≡C), 119.5 (s, **C**$_{ar}$), 120.2 (d, **C**$_{ar}$), 124.9 (d, **C**$_{ar}$), 129.1 (d, **C**$_{ar}$), 132.7 (d, **C**$_{ar}$), 133.1 (d, **C**$_{ar}$), 142.0 (s, **C**$_{ar}$), 145.4 (s, **C**$_{ar}$)

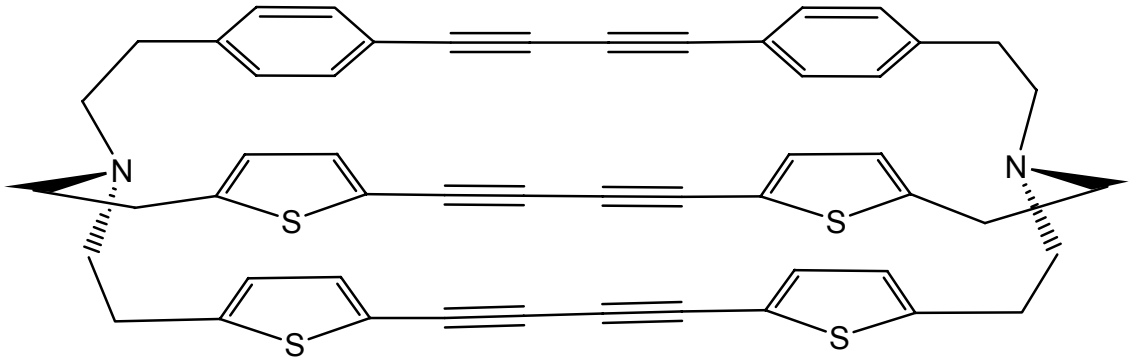
MS (FAB+) $C_{52}H_{44}N_2S_4$:
m/z (%) : 825 (100) [M+1^{+}], 703 (98) [M-$C_7H_5S^{+}$]

HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
825	52	45	2	4	-0.4	825.2462	825.2466
703	45	39	2	3	-1.9	703.2256	703.2275

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.8.16 Synthese von 1,12-Diaza-4,9(1,4)-dibenzena-15,20,25,30(2,5)-tetrathiophenabicyclo[10.10.10]dotriacontaphan-5,7,16,18,26,28-hexain (59)



Summenformel:
$C_{52}H_{40}N_2S_4$
Molmasse:
821.1474

Ansatz:

0.130 g	(0.158 mmol)	Verbindung **58**
0.012 g	(0.114 mmol)	Kupfer(I)chlorid
300 ml		Pyridin

Synthesebeschreibung:

Das Kupfer(I)chlorid wird in einen 500 ml Dreihalskolben eingewogen und in Pyridin gelöst. Verbindung **58** wird in 20 ml Pyridin gelöst und mit einer Spritze über 24 Stunden langsam zur Lösung zugetropft. Gleichzeitig wird unter Rühren 24 Stunden Druckluft in das Reaktionsgemisch eingeleitet. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel vollständig im Vakuum entfernt, der grüne Rückstand wird im Ultraschallbad mit Dichlormethan extrahiert und einer Säulenfiltration unterzogen (Alox III 4x3, Dichlormethan). Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen hellgelben Feststoff, der in allen gängigen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Ausbeute: 23 mg (18%)

Habitus: hellgelber Feststoff, der sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

FP: oberhalb von 47 °C Zersetzung

MS (FAB+) $C_{52}H_{40}N_2S_4$:
m/z (%) : 821 (100) [M+1$^+$]

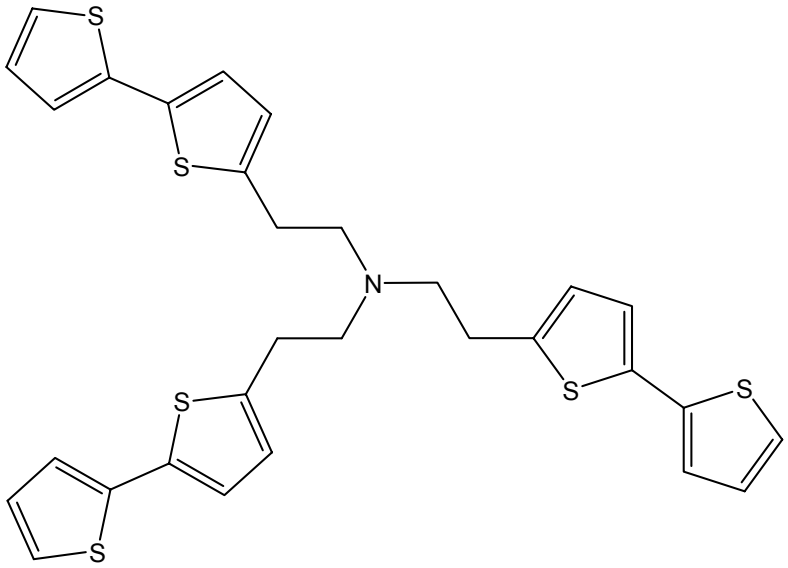
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
821	52	41	2	4	-2.4	821.2129	821.2153

EA Aufgrund der geringen Substanzmengen konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

5.9 Synthese offener elongierter Aza-π-Donor Cavitäten

5.9.1 Synthese von Tris(2-(5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (66)



Summenformel:
$C_{30}H_{27}NS_6$
Molmasse:
593.9321

Ansatz:

0.848 g	(4.052 mmol)	Amin **64**
2.545 g	(9.322 mmol)	Bromid **65**
1.664 g	(11.64 mmol)	Kaliumcarbonat
100 ml		Acetonitril abs.

Synthesebeschreibung:

In einen 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler werden das Amin **64** und das Bromid **65** eingewogen und in Acetonitril gelöst. Danach wird fein gemörsertes Kaliumcarbonat in den Reaktionskolben eingebracht und der gesamte Ansatz wird unter kräftigem Rühren zum Rückfluss erhitzt. Die Reaktionskontrolle erfolgt dünnschichtchromatographisch. Nach 64 Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen und man lässt auf Raumtemperatur abkühlen. Zur Aufarbeitung filtriert man vom Kaliumcarbonat ab und wäscht den Reaktionskolben und den Filter gründlich mit Dichlormethan. Die organischen Lösungsmittel werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende schwarze Öl wird einer Säulenfiltration unterzogen. (Kieselgel

Dichlormethan). Die Feinreinigung erfolgt säulenchromatographisch (Säule: d = 8 cm, h = 20 cm, Petroleter/Diethylether 3:1, Kieselgel, 250 ml Fraktionen)

Ausbeute: 958 mg (40%)

Habitus: farbloses lichtempfindliches Öl, das nach mehreren Monaten im Eisfach zu einem blassgelben Festsstoff erstarrt.

FP: 50°C

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$): δ= 2.91 (t, ^{3}J = 6.2 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.01 (t, ^{3}J = 6.2 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.70 (d ^{3}J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 6.98 (d, ^{3}J = 2.8 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.00 (d ^{3}J = 2.8 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.10 (d ^{3}J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.16 (d ^{3}J = 5.0 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$): δ= 28.5 (t, **C**H$_2$), 55.7 (t, **C**H$_2$), 123.2 (d, **C**$_{ar}$), 123.5 (d, **C**$_{ar}$), 124.0 (d, **C**$_{ar}$), 125.6 (d, **C**$_{ar}$), 127.7 (d, **C**$_{ar}$), 135.7 (s, **C**$_{ar}$), 137.8 (s, **C**$_{ar}$), 142.1(s, **C**$_{ar}$)

IR: (film) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3104 (m), 3067 (m), 2945 (s), 2812 (ms), 1784 (w), 1733 (w9, 1588 (w), 1517 (s), 1470 (m), 1426 (s), 1351 (m), 1263 (m)

UV/VIS: (0.073 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 246 (4.17), 278 (3.51), 314 (4.54)

MS (FAB+) $C_{30}H_{27}NS_6$:
m/z (%) : 594 (80) [M+1$^+$], 592 (45) [M-1$^+$], 414 (100) [M-$C_8H_7S_2^+$], 307 (30), 193 (100) [$C_{10}H_9S_2^+$], 154 (85)

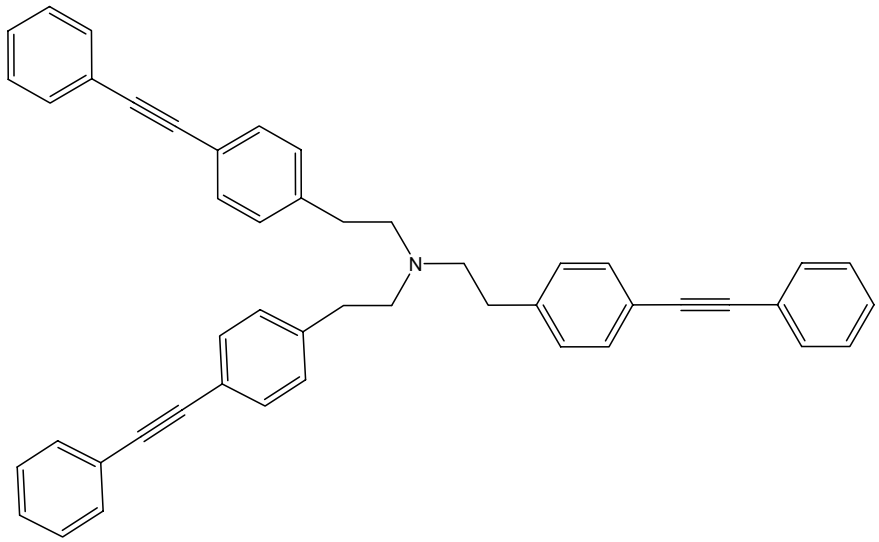
HR-MS: (FAB+):.

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
594	30	28	1	6	-1.6	594.0530	594.0546

Elementaranalyse (Nr. 16445)

Ber.(%)	C 60.67	H 4.58	N 2.36	S 32.39
Gef.(%)	C 60.73	H 4.88	N 2.52	S 32.15

5.9.2 Synthese von Tris(2-(4-(phenylethinyl)phenyl)ethyl)amin (67)



Summenformel:
$C_{48}H_{39}N$
Molmasse:
629.8300

Ansatz:

1.340 g	(1.895 mmol)	Tris(2-(4-iodphenyl)ethyl)amin (**45**)
1.160 g	(11.36 mmol)	Phenylacetylen
134 mg	(0.142 mmol)	Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)
54 mg	(0.284 mmol)	Kupferiodid
60 ml		Trietyhlamin

Synthesebeschreibung:

Das Kupfer(I)iodid, der Palladium(0)-Katalysator und das Tris(2-(4-Iodphenyl)ethyl)amin (**45**) werden unter Argonatmosphäre in einen 100 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler eingewogen und in Triethylamin gelöst. Anschließend wird das Phenylacetylen über ein Septum zugespritzt und das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde auf 80 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nachdem kein weiterer Umsatz mehr festgestellt werden kann, wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und das Rohprodukt auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt (desaktiviertes Kieselgel 10x8, Laufmittel Petrolether/Diethylether 3:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 1.125 g (94 %)

Habitus: weißer Feststoff

FP: 106 °C

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 2.73 (m, 6H, C**H**$_2$), 2.82 (m, 6H, C**H**$_2$), 7.12 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.30-7.35 (m, 9H, C**H**$_{ar}$) 7.46 (d, ^{3}J = 8.0 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.53 (dd, ^{3}J = 7.1 Hz, ^{4}J = 2.0 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$),

^{13}C-NMR: (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 34.0 (t, C**H**$_2$), 55.7 (t, C**H**$_2$), 89.0 (s, C≡**C**), 89.5 (s, C≡**C**), 121.0 (s, **C**$_{ar}$), 123.6 (s, **C**$_{ar}$), 128.3 (d, **C**$_{ar}$), 128.5 (d, **C**$_{ar}$), 129.0 (d, **C**$_{ar}$), 131.6 (d, **C**$_{ar}$), 131.8 (d, **C**$_{ar}$), 141.2 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3447 (b), 3028 (w), 2949 (w), 2791 (w), 2214 (w), 1639 (m), 1510 (s), 1441 (m), 1121 (s)

UV/VIS: (0.044 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 272 (4.83), 280 (4.86), 286 (4.93), 294 (4.85), 304 (4.90)

MS: (FAB+) $C_{48}H_{39}NS$:
m/z (%): 630 (100) [M+1^{+}], 538 (15), 438 (100) [M-$C_{15}H_{11}^{+}$], 205 (55)

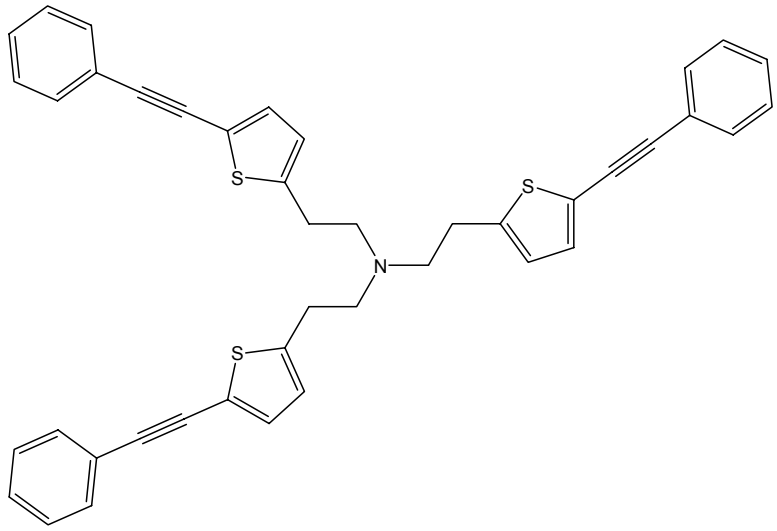
HR-MS (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	mmu	beob. Masse	ber. Masse
630	48	40	1	-1.6	630.3145	630.3161

Elementaranalyse (Nr. 16955)

Ber.(%)	C 91.53	H 6.24	N 2.22
Gef.(%)	C 91.36	H 6.31	N 2.45

5.9.3 Synthese von Tris(2-(5-(phenylethinyl)thiophen-2-yl)ethylamin (68)



Summenformel:
$C_{42}H_{33}NS_3$
Molmasse:
647.9131

5.9.3.1 Synthese aus Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (52)

Ansatz:

232 mg	(0.554 mmol)	Tris(2-(5-ethinyl-thiophen-2-yl)ethyl)amin (**52**)
103 mg	(0.089 mmol)	Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)
34 mg	(0.834 mmol)	Kupferiodid
456 mg	(2.235 mmol)	Iodbenzol
100 ml		Triethylamin

Synthesebeschreibung:

Das Kupfer(I)iodid und der Palladium(0)-Katalysator werden in einen 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler unter Argonatmosphäre eingewogen und in Triethylamin gelöst. Anschließend spritzt man das Trialkin **52** und das Iodbenzol unter Rühren durch ein Septum hinzu. Die Reaktionslösung wird eine Stunde unter magnetischem Rühren auf 80 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand auf Celite aufgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 30x4, Laufmittel Petrolether/Diethylether 3:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 129 mg (36 %)

Habitus: blassgelber Feststoff, der sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

5.9.3.2 Synthese aus Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (50)

Ansatz:

255 mg	(0.597 mmol)	Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (**50**)
119 mg	(0.03 mmol)	Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)
39 mg	(0.06 mmol)	Kupferiodid
528 mg	(5.175 mmol)	Phenylacetylen[66]
120 ml		Triethylamin

Synthesebeschreibung:

Das Kupfer(I)iodid, der Palladium(0)-Katalysator und das Triiodid **50** werden in einen 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler eingewogen. Man evakuiert dreimal und belüftet mit Argon. Dann spritzt man das Phenylacetylen unter Rühren durch ein Septum hinzu. Die Reaktionslösung wird eine Stunde unter magnetischem Rühren auf 80 °C erhitzt. Reaktionskontrolle erfolgt dünnschichtchromatographisch. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand auf Celite aufgezogen. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 30x4, Laufmittel Petrolether/Diethylether 3:1, 100 ml Fraktionen).

Ausbeute: 255 mg (57 %)

Habitus: blassgelber Feststoff, der sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

FP: oberhalb 54° C Zersetzung

^{1} H-NMR: (300 MHz, CD_2Cl_2), δ = 2.88 (t, ^{3}J = 6.8 Hz, 6H, C**H**$_2$), 2.97 (t, ^{3}J = 6.8 Hz, 6H, C**H**$_2$), 6.72 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.11 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.31-7.36 (m, 9H, C**H**$_{ar}$), 7.45-7.52 (m, 6H, C**H**$_{ar}$)

^{13} C-NMR: (75 MHz,CD_2Cl_2) δ= 28.9 (t, **C**H$_2$), 55.5 (t, **C**H$_2$), 83.2 (s, **C≡C**), 92.5 (s, **C≡C**), 121.3 (s, **C**$_{ar}$), 123.3 (s, **C**$_{ar}$), 125.3 (d, **C**$_{ar}$), 128.6 (d, **C**$_{ar}$), 128.6 (d, **C**$_{ar}$), 131.6 (d, **C**$_{ar}$), 132.1 (d, **C**$_{ar}$), 146.0 (s, **C**$_{ar}$)

IR: (KBr) $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]: 3441 (b), 3059 (w), 2948 (w), 2844 (w), 2202 (w), 1735 (m), 1508 (m), 1459 (m)

UV/VIS: (0.019 mg/ml in CH_2Cl_2): λ_{max} [nm] (log ε) = 242 (4.33), 312 (4.71), 328 (4.62)

MS (FAB+) $C_{42}H_{33}S_3N$:
m/z (%) : 648 (65) [M+1^{+}], 646 (55) [M-1^{+}], 587 (25), 548 (35), 450 (100)

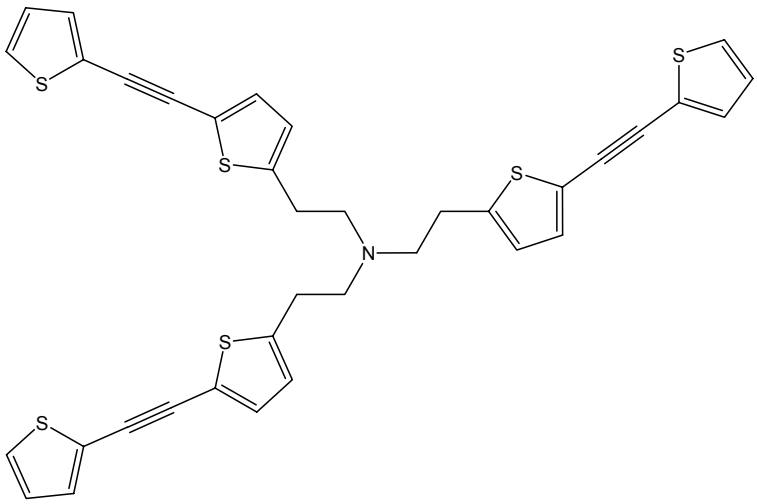
HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
705	42	34	1	3	-1.3	648.1840	648.1853
613	42	32	1	3	+2.7	646.1724	646.1697

Elementaranalyse (Nr. 16445)

Ber.(%)	C 77.86	H 5.13	N 2.16	S 14.85
Gef.(%)	C 77.63	H 5.13	N 2.25	S 14.68

5.9.4 Darstellung von Tris(2-(5-(thiophen-2-ylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (69)



Summenformel:
$C_{36}H_{27}NS_6$
Molmasse:
665.9963

5.9.4.1 Darstellung aus Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (52)

Ansatz:

250 mg	(0.597 mmol)	Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (**52**)
103 mg	(0.089 mmol)	Tetrakistriphenylphosphinpalladium(0)
34 mg	(0.834 mmol)	Kupferiodid
469 mg	(2.235 mmol)	2-Iodthiophen[68]
100 ml		Triethylamin

Synthesebeschreibung:

Das Kupfer(I)iodid und der Palladium(0)-Katalysator werden unter Argonatmosphäre in einen 250 ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler eingewogen und in Triethylamin gelöst. Dann spritzt man Trialkin **52** und das 2-Iodthiophen durch ein Septum hinzu und erhitzt die Reaktionslösung für eine Stunde auf 80 °C. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt.
Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand über eine Säule (Kieselgel/Dichlormethan) filtriert. Das Filtrat wird erneut vom Lösungsmittel befreit auf

Celite aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 5x2, Laufmittel Petrolether/Diethylether 5:1, 50 ml Fraktionen).

Ausbeute: 115 mg (29%)

Habitus: wachsartiger gelber Feststoff, der sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

5.9.4.2 Darstellung aus Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (50)

Ansatz:

500 mg	(0.689 mmol)	Tris(2-(5-iodthiophen-2-yl)ethyl)amin (**50**)
119 mg	(0.103 mmol)	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
39 mg	(0.206 mmol)	Kupfer(I)iodid
792 mg	(7.333 mmol)	2-Ethinyl-Thiophen
120 ml		Triethylamin abs.

Synthesebeschreibung:

Das Kupfer(I)iodid, der Palladium(0)-Katalysator und das Triiodid **50** werden unter Argonatmosphäre in einen-250-ml Dreihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler eingewogen und in Triethylamin gelöst. Anschließend spritzt man das 2-Ethinylthiophen (**81**) unter Rühren durch ein Septum hinzu. Die Reaktionslösung wird eine Stunde unter magnetischem Rühren auf 80 °C erhitzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Wenn kein weiterer Umsatz mehr festgestellt werden kann, lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer vollständig. Der Rückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, auf Celite aufgezogen und säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 5x2, Laufmittel Petrolether/Diethylether 5:1, 50 ml Fraktionen).

Ausbeute: 148 mg (32%)

Habitus: wachsartiger gelber Feststoff, der sich unter Licht- und Lufteinwirkung dunkel färbt

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 2.86 (t, ^3J = 6.6 Hz, 6H, C**H**$_2$), 2.97 (t, ^3J = 6.6 Hz, 6H, C**H**$_2$), 6.68 (d, ^3J = 3.4 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$) 6.98 (d, ^3J = 3.4 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.10 (d, ^3J = 3.4 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.24 (d, ^3J = 3.4 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.27 (d, ^3J = 5.0 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$)

^{13} C-NMR: (125 MHz,$CDCl_3$) δ= 28.6 (t, **C**H_2), 55.5 (t, **C**H_2), 85.8 (s, **C≡C**), 86.8 (s, **C≡C**), 123.2 (s, **C**$_{ar}$), 125.1 (**C**$_{ar}$), 127.1 (**C**$_{ar}$), 127.4 (**C**$_{ar}$), 132.0 (**C**$_{ar}$), 132.1 (**C**$_{ar}$), 135.4 (**C**$_{ar}$), 145.5 (**C**$_{ar}$)

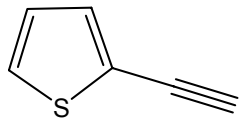
MS (FAB+) $C_{36}H_{27}S_6N$:
m/z (%) : 666 (96) [M+1$^+$]

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
666	36	27	1	6	-1.0	666.0536	666.0546

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit der Substanz konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.9.5 Synthese von 2-Ethinylthiophen (81)



Summenformel:
C_6H_4S
Molmasse:
108.1610

Ansatz:

3.00 g	(14.29 mmol)	2-Iodthiophen
3.70 g	(15.00 mmol)	TMSA (40% Lösung in Tetrahydrofuran)
162 mg	(0.14 mmol)	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
53 mg	(0.28 mmol)	Kupfer(I)-iodid
40 ml		Diethylamin

Synthesebeschreibung:

Kupfer(I)-iodid und der Palladiumkatalysator werden in einem Schlenkkolben eingewogen und evakuiert. Anschließend wird unter Schutzgas 2-Iodthiophen und Trimethylsilylacetylen, in 40 ml Diethylamin gelöst, hinzugegeben und für 3 Stunden auf 50 °C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird in Diethylether aufgenommen, dann mit Wasser, anschließend mit halbkonz. Natriumchloridlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch gereinigt (SiO_2; Petrolether). Ausbeute: 2.25 g (87.5 %), gelbes Öl.
Im Anschluß werden 2.25 g des Produktes ($C_9H_{12}SSi$) mit Kaliumcarbonat in Methanol gelöst und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt[121]. Nach Einengen bis fast zur Trockene wird der Rückstand mit Diethylether aufgenommen, in Natriumchloridlösung gewaschen und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt mittels Kugelrohrdestillation.

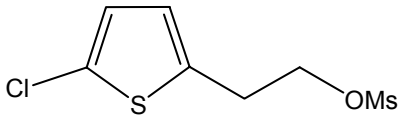
Habitus: gelb-braunes Öl

Ausbeute: 1.02 g (75.7 %)

Analytisch Daten siehe Literatur.[67]

5.10 Synthese der Vorstufen zur Dreikomponentencyclisierung

5.10.1 Synthese von 2-(5-Chlorthiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (70)[122]



Summenformel:
$C_7H_9ClO_3S_2$
Molmasse:
240.7276

Ansatz:

4.00 g	(19.42 mmol)	2-(Thiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**14**)
2.80 g	(20.39 mmol)	Sulfurylchlorid
65 ml		Tetrachlorkohlenstoff

Synthesebeschreibung:

In einem Dreihalskolben mit aufgesetztem Tropftrichter wird das Mesylat **14** in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Anschließend wird das Sulfurylchlorid in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei Raumtemperatur langsam zur Reaktionslösung zugetropft. Die Lösung färbt sich dabei gelb. Man lässt für 24 Stunden bei Raumtemperatur Rühren. Die entstehende grüne Lösung wird auf 200 ml Wasser gegossen. Anschließend trennt man die Phasen und wäscht die organische Phase mit 100 ml einer gesättigten Kochsalzlösung. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt. (Petrolether/Diethylether 1:1)

Ausbeute: 841 mg (18%)

Habitus: blassgelbes Öl, das sich bei Raumtemperatur schnell schwarz färbt

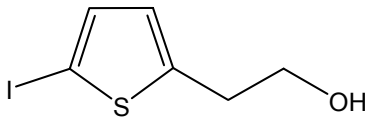
^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 2.96 (s, 3H, C**H**$_3$), 3.17 (t, ^{3}J = 6.5 Hz, 2H, C**H**$_2$), 4.36 (t, ^{3}J = 6.5 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.68 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 6.76 (d, ^{3}J = 3.6 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$)

^{13} C-NMR: (125 MHz,$CDCl_3$) δ = 30.5 (t, **C**H$_2$), 37.8 (q, CH_3), 69.3 (t, O-**C**H$_2$), 125.8 (s, **C**$_{ar}$), 126.3 (d, **C**$_{ar}$), 128.8 (d, **C**$_{ar}$), 137.3 (s, **C**$_{ar}$)

MS (EI+) $C_7H_9ClO_3S_2$:
m/z (%) : 240 (40) [M^+], 144 (100) [M^+-$CH_3O_3S^+$], 131 (78), [M^+-$C_2H_5O_3S^+$], 108 (25) [$C_2H_5O_3S^+$]

Weitere Analytik siehe Literatur[122]

5.10.2 Synthese von 2-(5-Iodthiophen-2-yl)ethanol (72)



Summenformel:
C_6H_7IOS
Molmasse:
254.0887

Ansatz:

5.00 g	(39.05 mmol)	2-(Thiophen-2-yl)ethanol (**13**)
61.0 ml	(97.66 mmol)	*n*-Butyllithium (1.6 N-Lösung in Hexan)
12.40 g	(48.75 mmol)	Iod
240 ml		Tetrahydrofuran abs.

Synthesebeschreibung:

Das Thiophenethanol **13** wird unter Argonatmosphäre in einem 500 ml Dreihalskolben in Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf -30 °C abgekühlt. Das *n*-Butyllithium wird so zugetropft, dass keine merkliche Temperaturerhöhung zu beobachten ist. Man lässt auf Raumtemperatur auftauen und lässt bei dieser Temperatur 30 min rühren. Danach wird der Ansatz mit Hilfe eines Ethanol/Trockeneisbades auf -78 °C abgekühlt. Das Iod wird in 120 ml Tetrahydrofuran so zugetropft, dass die

Temperatur der Reaktionslösung -70 °C nicht übersteigt. Nach beendeter Zugabe lässt man binnen 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysiert das Reaktionsgemisch mit einer gesättigten Natriumthiosulfat/Natriumchloridlösung. Der Ansatz wird in einen Scheidetrichter überführt. Zur besseren Phasentrennung werden 50 ml Petrolether zugegeben. Die organische Phase wird noch zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt. (desaktiviertes Kieselgel, Dichlormethan)

Ausbeute: 5.06 g (51%)

Habitus: braunes Öl, das sich bei Raumtemperatur schnell schwarz färbt

GC: (60) R_t = 16.5 min

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 2.00 (s, 1H, O**H**), 3.04 (t, ^3J = 6.2 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_2$), 3.80 (t, ^3J = 6.2 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_2$), 6.55 (d, ^3J = 3.5 Hz, 1H, C$\mathbf{H}_{ar}$), 7.08 (d, ^3J = 3.5 Hz, 1H, C$\mathbf{H}_{ar}$)

^{13} C-NMR: (125 MHz,$CDCl_3$) δ= 33.7 (t, **C**H_2), 63.1 (t, O-**C**H_2), 71.0 (s, I-$\mathbf{C}_{ar}$), 127.5 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 136.9 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 147.4 (s, $\mathbf{C}_{ar}$).

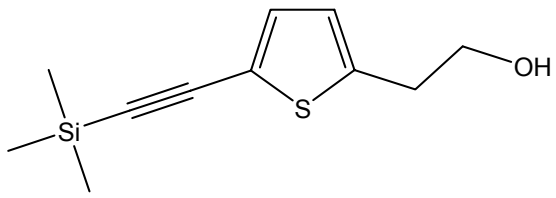
MS (EI+) C_6H_7IOS:
m/z (%) : 254 (80) [M^+], 223 (100) [M-CH_3O^+], 131 (78), [M-$C_2H_5O_3S^+$], 108 (25) [$C_2H_5O_3S^+$], 217 (7), 201 (5), 162 (15), 151 (11), 113 (12), 96 (13)

HR-MS: (EI+) :

m/z	^{12}C	^{1}H	^{127}I	^{16}O	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
254	6	7	1	1	1	-0.9	253.9253	253.9262
223	5	4	1		1	+0.5	222.9084	222.9078

EA Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.10.3 Synthese von 2-(5-(Trimethylsilylethinyl)thiophen-2-yl)ethanol (82)



Summenformel:
$C_{11}H_{16}OSSi$
Molmasse:
224.3946

Ansatz:

3.00 g	(11.80 mmol)	2-(5-Iodthiophen-2-yl)ethanol (**72**)
2.70 ml	(12.00 mmol)	TMSA (44%-Lösung in Tetrahydrofuran)
228 mg	(1.2 mmol)	Kupfer(I)iodid
693 mg	(0.6 mmol)	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
100 ml		Diethylamin

Synthesebeschreibung:

Der Palladium(0)katalysator und das Kupfer(I)iodid werde unter Argonatmosphäre in einen 250 ml Schlenkkolben eingewogen und in Diethylamin suspendiert. Anschließend wird das 2-(5-Iodthiophen-2-yl)ethanol (**72**) und das Trimethylsilylacetylen über ein Septum zugespritzt. Die Reaktionslösung wird auf 40 °C erwärmt und der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch und gaschromatographisch verfolgt. Nach vier Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt. (desaktiviertes Kieselgel, Dichlormethan.)

Ausbeute: 2.43 g (92%)

Habitus: blassgelbes Öl, das sich bei Raumtemperatur schnell schwarz färbt

GC: (60) R_t = 18.8 min

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 0.22 (s, 9H, Si-C**H**$_3$), 1.84 (s, 1H, O**H**), 3.00 (t, ^3J = 6.2 Hz, 2H, C**H**$_2$), 3.82 (t, ^3J = 6.2 Hz, 2H, C**H**$_2$), 6.70 (d, ^3J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$), 7.06 (d, ^3J = 3.5 Hz, 1H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, $CDCl_3$) δ= 0.01 (q, Si-**C**H_3), 33.7 (t, **C**H_2), 63.2 (t, O-**C**H_2), 97.7 (s, **C**), 98.5 (s, **C**), 121.9 (s, **C**$_{ar}$), 125.6 (d, **C**$_{ar}$), 132.9 (d, **C**$_{ar}$), 143.2 (s, **C**$_{ar}$)

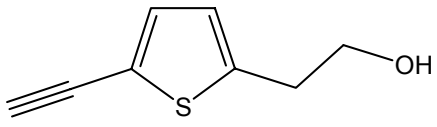
MS (EI+) $C_{11}H_{16}OSSi$:
m/z (%) : 224 (75) [M^+], 209 (95) [M-CH_3^+], 193 (100) [M^+-CH_3O^+], 178 (40) [M-$C_2H_5O^+$], 151 (23) [M-$C_3H_9Si^+$], 134 (9), 113 (15), 103 (12), 113 (12), 77 (5)

HR-MS: (EI+) :

m/z	^{12}C	^{1}H	^{16}O	^{32}S	^{28}Si	mmu	beob. Masse	ber. Masse
224	11	16	1	1	1	+0.9	224.0700	224.0691
209	10	13	1	1	1	+1.2	209.0468	209.0456
193	10	13		1	1	-1.2	193.0495	193.0507
178	9	10		1	1	+0.2	178.0274	178.0272

EA Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.10.4 Synthese von 2-(5-Ethinylthiophen-2-yl)ethanol (83)



Summenformel:
C_8H_8OS
Molmasse:
152.2135

Ansatz:

250 mg	(1.12 mmol)	2-(5-Ethinylthiophen-2-yl)ethanol (**72**)
1.40 ml	(1.40 mmol)	TBAF (1N-Lösung in Tetrahydrofuran)
50 ml		Tetrahydrofuran abs.

Synthesebeschreibung:

Das geschützte Alkin **72** wird in einem 100 ml Einhalskolben in Tetrahydrofuran gelöst und mit TBAF versetzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch und gaschromatographisch verfolgt. Nach drei Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr feststellbar. Zur Aufarbeitung wäscht man die organische Phase zweimal mit je 20 ml Wasser. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Man entfernt das Lösungsmittel im Vakuum und unterzieht den Rückstand einer Säulenfitration. (desaktiviertes Kieselgel, Dichlormethan)

Ausbeute: 170 mg (100 %)

Habitus: braunes Öl, das sich bei Raumtemperatur schnell schwarz färbt

GC: (60) R_t = 14.2 min

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 1.70 (s, 1H, O**H**), 3.03 (t, ^3J = 6.2 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_2$), 3.31 (s, 1H, C**H**), 3.85 (t, ^3J = 6.2 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_2$), 6.72 (d, ^3J = 3.6 Hz, 1H, $\mathbf{H}_{ar}$), 7.13 (d, ^3J = 3.6 Hz, 1H, $\mathbf{H}_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, $CDCl_3$) δ = 33.5 (t, **C**H_2), 63.2 (t, O-**C**H_2), 77.3 (d, **C**H), 81.0 (s, **C**), 120.7 (s, $\mathbf{C}_{ar}$), 125.5 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 133.4 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 143.5 (s, $\mathbf{C}_{ar}$)

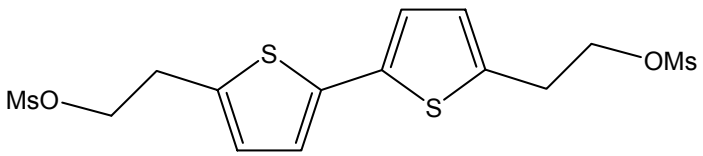
MS (EI+) C_8H_8OS:
m/z (%) : 152 (50) [M^+], 121 (100) [M-CH_3O^+], 69 (12), 45 (8)

HR-MS: (EI+) :

m/z	^{12}C	^{1}H	^{16}O	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
152	8	8	1	1	+0.3	152.0299	152.0296
121	7	5		1	+0.4	121.0116	121.0112

EA Aufgrund der Temperaturempfindlichkeit konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.10.5 Synthese von 5,5´-Bis(2-methansulfonoxyethyl)((2-thiophen-2-yl)thiophen)) (84)



Summenformel:
$C_{14}H_{18}O_6S_4$
Molmasse:
410.5491

Ansatz:

2.00 g	(8.31 mmol)	2-(5-Chlorthiophen-2-yl)ethylmethansulfonat (**70**)
2.00g	(7.60 mmol)	Triphenylphosphin
130 mg	(1.00 mmol)	Nickel(II)chlorid
2.33 g	(7.60 mmol)	Zinkpulver
20 ml		Dimethylformamid

Synthesebeschreibung:

In einen 50 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler werden unter Argonatmosphäre das Nickel(II)chlorid, das Zinkpulver und das Triphenylphosphin in Dimethylformamid suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Nach 20 Minuten färbt sich die Suspension tiefrot. Anschließend wird das Mesylat **70** langsam über ein Septum zugespritzt. Der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach 2.5 Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit 60 ml 2N-Salzsäure versetzt und filtriert. Das Filtrat wird mit Dichlormethan extrahiert. Das Extrakt wird je zweimal mit 100 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat Lösung und anschließend je zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird in der Folge über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt. (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 1:1)

Ausbeute: 136 mg (4%)

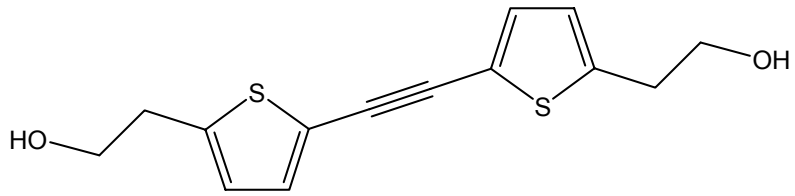
Habitus: braunes Öl

^{1}H-NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ= 2.96 (s, 6H, C**H**$_3$), 3.22 (t, ^3J = 6.4 Hz, 4H, C**H**$_2$), 4.42 (t, ^3J = 6.4 Hz, 4H, C**H**$_2$), 6.80 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 6.96 (d, ^3J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz,$CDCl_3$) δ = 30.1 (t, **C**H$_2$), 37.7 (q, CH_3), 69.4 (t, O-**C**H$_2$), 123.6 (d, **C**$_{ar}$), 127.2 (d, **C**$_{ar}$), 136.6 (s, **C**$_{ar}$), 137.3 (s, **C**$_{ar}$)

MS (FAB+) $C_{14}H_{18}O_6S_4$:
m/z (%) : 410 (40) [M^+]

5.10.6 Synthese Bis(5-(2-hydroxyethyl)thiophen-2yl)ethin (86)



Summenformel:
$C_{14}H_{14}O_2S_2$
Molmasse:
278.3898

Ansatz:

150 mg	(1.00 mmol)	2-(5-Ethinylthiophen-2-yl)ethanol (**83**)
254 mg	(1.00 mmol)	2-(5-Iodthiophen-2-yl)ethanol (**72**)
22 mg	(0.10 mmol)	Kupfer(I)iodid
69 mg	(0.60 mmol)	Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0)
30 ml		Triethylamin

Synthesebeschreibung:

Der Palladium(0)katalysator und das Kupfer(I)iodid werde unter Argonatmosphäre in einen 50 ml Schlenkkolben eingewogen und in Triethylamin suspendiert. Anschließend werden das 2-(5-Iodthiophen-2-yl)ethanol (**72**) und das 2-(5-Ethinylthiophen-2-yl)ethanol (**83**) über ein Septum zugespritzt. Die Reaktiontionslösung wird auf 80 °C erwärmt und der Reaktionsverlauf wird dünnschichtchromatographisch und gaschromatographisch verfolgt. Nach drei Stunden ist kein weiterer Umsatz mehr festzustellen. Zur Aufarbeitung

wird das Reaktionsgemisch auf Celite aufgetragen und säulenchromatographisch gereinigt. (desaktiviertes Kieselgel, Petrolether/Diethylether 1:1)

Ausbeute: 175 mg (63%)

Habitus: dunkelbraunes hochviskoses Öl, das sich bei Raumtemperatur schnell schwarz färbt

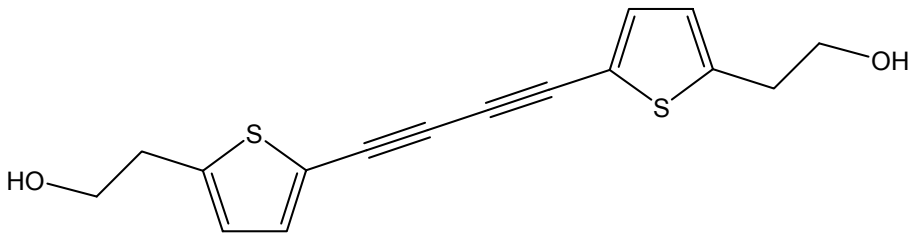
GC: (60) R_t = 31.1 min

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$) δ= 1.63 (s, 2H, O**H**), 3.05 (t, ^3J = 6.2 Hz, 4H, C$\mathbf{H}_2$), 3.87 (t, ^3J = 6.2 Hz, 4H, C$\mathbf{H}_2$), 6.76 (d, ^3J = 3.6 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_{ar}$), 7.11 (d, ^3J = 3.6 Hz, 2H, C$\mathbf{H}_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$) δ= 33.8 (t, **C**H_2), 63.4 (t, O-**C**H_2), 86.2 (s, C≡**C**), 121.6 (s, $\mathbf{C}_{ar}$), 125.8 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 132.2 (d, $\mathbf{C}_{ar}$), 143.5 (s, $\mathbf{C}_{ar}$)

MS (FAB+) $C_{14}H_{14}O_2S_2$:
m/z (%) : 278 (60) [M^+], 261 (12) [M-OH^+], 247 (8) [M-CH_3O^+], 45 (8), 155 (100)

5.10.7 Synthese von 1,4-Bis(5-(2-hydroxyethyl)thiophen-2-yl)buta1,3-diin (87)



Summenformel:
$C_{16}H_{14}O_2S_2$
Molmasse:
302.4112

Ansatz:

270 mg	(1.78 mmol)	2-(5-Ethinylthiophen-2-yl)ethanol (**83**)
68 mg	(0.36 mmol)	Kupfer(I)chlorid
30 ml		Pyridin abs.

Synthesebeschreibung:

In einen 50 ml Zweihalskolben werden das Kupfer(I)chlorid und das Pyridin eingebracht. Anschließend wird für zehn Minuten Druckluft durch die Lösung geleitet, bis eine dunkelgrüne Farbe entstanden ist. Danach wird das Alkin **83** zugegeben. Es wird für weitere 10 Stunden Druckluft durch die Reaktionslösung geleitet. Zur Aufarbeitung wird das Pyridin vollständig entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird säulenchromatographisch gereinigt. (Alox III, Dichlormethan)

Ausbeute: 188 mg (70 %)

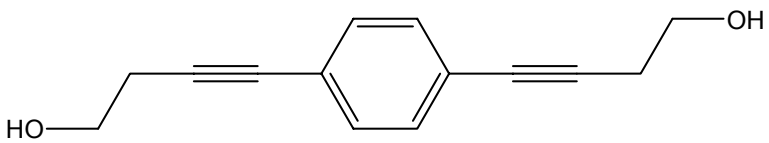
Habitus: brauner, wachsartiger Feststoff, der sich bei Raumtemperatur schnell schwarz färbt

^{1}H-NMR: (300 MHz, CD_2Cl_2) δ= 1.77 (s, 2H, O**H**), 3.05 (t, ^{3}J = 5.7 Hz, 4H, C**H**$_2$), 3.87 (t, ^{3}J = 5.7 Hz, 4H, C**H**$_2$), 6.78 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$), 7.20 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 2H, C**H**$_{ar}$)

^{13} C-NMR: (75 MHz, CD_2Cl_2) δ = 33.8 (t, **C**H$_2$), 63.1 (t, O-**C**H$_2$), 77.0 (s, C≡**C**), 77.4 (s, C≡**C**), 120.6 (s, **C**$_{ar}$), 126.0 (d, **C**$_{ar}$), 134.6 (d, **C**$_{ar}$), 145.1 (s, **C**$_{ar}$)

MS (FAB+) $C_{16}H_{14}O_2S_2$:
m/z (%) : 302 (100) [M^+], 279 (55), 271 (37) [M-CH_3O^+]

5.10.8 Darstellung von 1,4-Bis(4-hydroxybut-1-inyl)benzol (90)



Summenformel:
$C_{14}H_{14}O_2$
Molmasse:
214.598

Ansatz:

700 mg	(5.555 mmol)	1,4-Diethinylbenzol
7.64 ml	(12.22 mmol)	*n*-Butyllithium (1.6 N-Lösung in Hexan)
200 ml		Tetrahydrofuran abs.
3.8 ml	(14.31 mmol)	Bortrifluoridetherat (48% Lösung in Diethylether)

Synthesebeschreibung:

1,4-Diethinylbenzol wird unter Argonatmosphäre in einem 500-ml-Dreihalskolben in Tetrahydrofuran gelöst. Anschließend wird die Reaktionslösung auf -78 ° abgekühlt. In der Folge wird das *n*-Butyllithium so zur Reaktionslösung zugetropft, dass kein Temperaturanstieg eintritt. Die Reaktionslösung wird eine Stunde bei dieser Temperatur gehalten, wobei ein weißer Feststoff ausfällt. Dann wird das Bortrifluoridetherat zugegeben. Nach 15 Minuten wird das Ethylenoxid, welches zuvor in einen auf -78 °C gekühlten Tropftrichter einkondensiert wurde, zur Suspension des Dianions zugetropft. Man lässt eine Stunde bei dieser Temperatur rühren und quencht die Reaktion dann mit 100 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung. Das Reatkionsgemisch wird dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Diethylether).

Ausbeute: 283 mg (24 %)

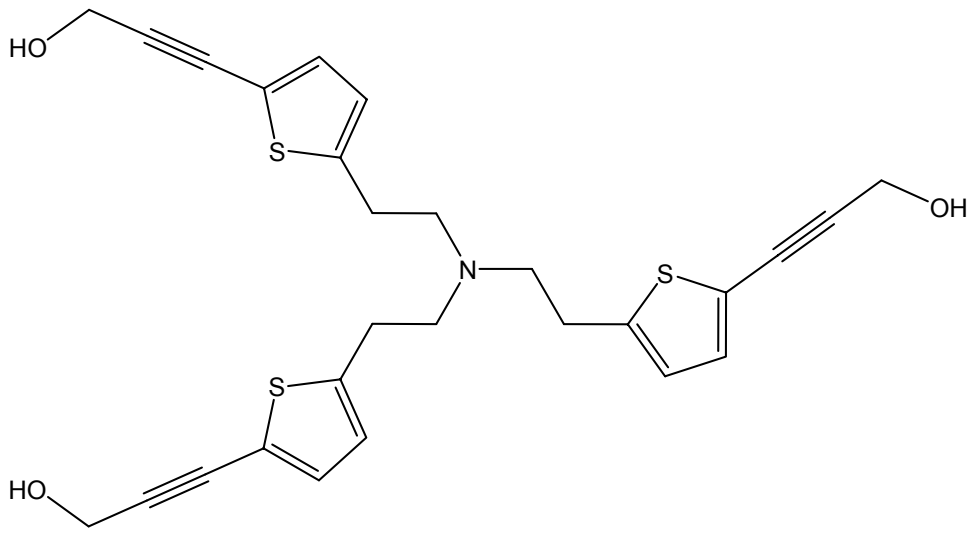
Habitus: schwerlöslicher, weißer Feststoff

^{1}H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$) δ= 2.70 (t, ^{3}J = 6.3 Hz, 4H, C**H**$_2$), 3.82 (t, ^{3}J = 6.3 Hz, 4H, C**H**$_2$), 7.31 (s, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13} C-NMR: (75 MHz, DMSO[D_6]) δ = 23.5 (t, **C**H$_2$), 59.9 (t, O-**C**H$_2$), 80.8 (s, C≡**C**), 90.3 (s, C≡**C**), 120.7 (s, **C**$_{ar}$), 131.6 (d, **C**$_{ar}$)

MS (FAB+) $C_{14}H_{14}O_2$:
m/z (%) : 302 (85) [M^+], 136 (100)

5.10.9 Synthese von Tris(2-(5-(3-hydroxyprop-1-in)thiophen-2-yl)-ethyl)-amin (106)



Summenformel:
$C_{27}H_{27}NO_3S_3$
Molmasse:
509.7032

Ansatz:

293.3 mg	(0.699 mmol)	Tris(2-(5-ethinylthiophen-2-yl)ethyl)amin (**52**)
1.45 ml	(2.31 mmol)	*n*-Butyllithium (1.6 N-Lösung in Hexan)
72.1 mg	(2.31 mmol)	poly–Formaldehyd
200 ml		Tetrahydrofuran abs.

Synthesebeschreibung:

Das Trialkin wird unter Argonatmosphäre in einem 500-ml-Schlenkkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler in 200 ml Tetrahydrofuran gelöst. Man kühlt auf -16 °C ab und tropft unter Rühren das *n*-Butyllithium zu. Danach lässt man die Reaktionslösung auftauen und gibt das poly-Formaldehyd zu. Anschließend erhitzt man für 12 Stunden zum Rückfluss. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden 40 ml Wasser zugegeben. Die Reaktionslösung wird in einen Scheidetrichter überführt und fünfmal mit jeweils 100 ml Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die weitere Reinigung erfolgt säulenchromatographisch. (Säule: d = 2 cm, h = 20 cm, Dichlormethan / Diethylether 2:1, Kieselgel, 50 ml Fraktionen)

Ausbeute: 56 mg 16%

Habitus: orangegefärbtes Öl

^{1}H-NMR: (500 MHz, CD_2Cl_2) δ= 1.94 (s, 3H, O**H**), 2.79 (t, ^{3}J = 7.1 Hz, 6H, C**H**$_2$), 2.90 (t, ^{3}J = 7.1 Hz, 6H, C**H**$_2$), 4.44 (s, 6H, O-C**H**$_2$), 6.63 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.00 (d, ^{3}J = 3.5 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, CD_2Cl_2) δ= 28.1 (t, **C**H$_2$), 51.3 (t, **C**H$_2$), 55.2 (t, **C**H$_2$), 78.8 (s, C≡**C**), 91.5 (s, C≡**C**), 120.9 (s, **C**$_{ar}$), 125.0 (d, **C**$_{ar}$), 132.2 (d, **C**$_{ar}$), 145.7 (s, **C**$_{ar}$)

MS (FAB+) $C_{27}H_{27}NO_3S_3$:
m/z (%) : 510 (10) [M+1^{+}], 472 (8), 456 (7), 420 (12), 393 (35), 358 (72) [M-$C_8H_7OS^{+}$], 328 (65) [358-CH_3O+], 298 (80) [358-$C_2H_6O_2^{+}$], 135 (100)

HR-MS: (FAB+):

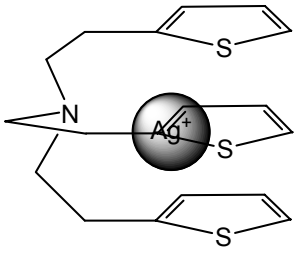
m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{16}O	^{32}S	mmu	beob. Masse	ber. Masse
510	27	28	1	3	3	+2.7	510.1258	510.1231

5.11 Komplexierungsversuche

5.11.1 Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Silberkomplexe

Zur Darstellung der Silberkomplexe wird in einem Handschuhkasten in einen Schlenkkolben Silber(I)-trifluormethansulfonat eingewogen. Unter Argonatmosphäre wird dieser Kolben anschließend mit absolutem, entgasten Dichlormethan befüllt. Der Ligand wird entweder als Feststoff oder in absolutem, entgastem Dichlormethan gelöst zugegeben. Danach wird für 2 Stunden unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird zur Entfernung des elementaren Silbers durch eine Umkehrfritte filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert.

5.11.2 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin}-trifluormethansulfonat (49·Ag^+)



$CF_3SO_3^-$

Summenformel:
$C_{19}H_{21}AgF_3NO_3S_4$
Molmasse:
604.4983

Ansatz:

100 mg	(0.288 mmol)	Tris(2-(thiophen-2-yl)ethyl)amin (**49**)
77 mg	(0.300 mmol)	Silber(I)-trifluormethansulfonat
40 ml		Dichlormethan abs. deg.

Ausbeute: quantitativ

Habitus: farblose Kristalle, licht- und luftempfindlich

^{1}H-NMR: (500 MHz, CD_2Cl_2) δ= 2.88-2.97 (m, 12H, C**H**$_2$), 6.43 (d, ^3J = 3.1 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.00 (dd, ^3J = 4.6 Hz, ^4J 3.1 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$), 7.41 (d, ^3J = 4.6 Hz, 3H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (125 MHz, CD_2Cl_2) δ= 28.4 (t, **C**H_2), 58.4 (t, **C**H_2), 120.5 (s, **C**$_{ar}$), 126.8 (d, **C**$_{ar}$), 129.0 (d, **C**$_{ar}$), 143.8 (s, **C**$_{ar}$)

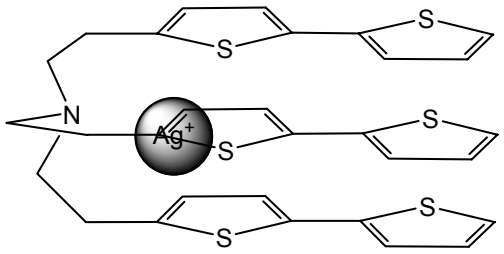
MS (FAB+) $C_{18}H_{21}AgNS_3$:
m/z (%) : 456 (92) [M(^{109}Ag)-TfO^{-+}], 454 (90) [M(^{107}Ag)-TfO^{-+}], 348 (65) [M-Ag$^+$]

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{109}Ag	^{107}Ag	mmu	beob. Masse	ber. Masse
456	18	21	1	3	1		+3.0	455.9914	455.9884
454	18	21	1	3		1	+1.7	453.9904	453.9887

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.11.3 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethyl)amin}-trifluormethansulfonat (66·Ag$^+$)



$CF_3SO_3^-$

Summenformel:
$C_{31}H_{27}AgF_3NO_3S_7$
Molmasse:
850.8694

Ansatz:

50 mg	0.083 mmol)	Tris(2-(5-(thiophen-2-yl)thiophen-2-yl)ethyl)amin (**66**)
25 mg	(0.094 mmol)	Silber(I)-trifluormethansulfonat
15 ml		Dichlormethan abs. deg.

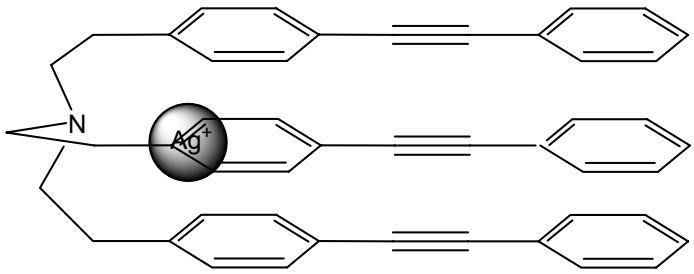
Ausbeute: beim Entfernen des Lösungsmittels tritt Zersetzung ein

MS (FAB+) $C_{31}H_{27}AgF_3NO_3S_7$:
m/z (%) : 702 (100) [M(^{109}Ag)-TfO^{-+}], 700 (78) [M(^{107}Ag)-TfO^{-+}], 594 (79) [M-Ag^+]

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{109}Ag	^{107}Ag	mmu	beob. Masse	ber. Masse
702	30	27	1	6	1		+2.2	701.9537	701.9515
700	30	27	1	6		1	+1.7	699.9536	699.9519

5.11.4 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(4-(phenylethinyl)phenyl)ethyl)-amin}-trifluormethansulfonat (67·Ag^+)



$CF_3SO_3^-$

Summenformel:
$C_{49}H_{39}AgF_3NO_3S$
Molmasse:
886.7673

Ansatz:

50 mg	(0.080 mmol)	Tris(2-(4-(phenylethinyl)phenyl)ethyl)amin (**67**)
23 mg	(0.091 mmol)	Silber(I)-trifluormethansulfonat
35 ml		Dichlormethan abs. deg.

Ausbeute: quantitativ

Habitus: glasartiger Feststoff, licht und luftempfindlich

^{1}H-NMR: (300 MHz, CD_2Cl_2) δ= 2.70-2.78 (m, 6H, C**H**$_2$), δ= 2.78-2.85 (m, 6H, C**H**$_2$), 7.03 (d, ^{3}J = 7.5 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.21-7.38 (m, 9H, C**H**$_{ar}$), 7.47 (d, ^{3}J = 6.8 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$), 7.53 (d, ^{3}J = 7.5 Hz, 6H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR: (75 MHz, CD_2Cl_2): δ = 33.0 (t, C**H**$_2$), 57.3 (t, C**H**$_2$), 88.1 (s, C≡**C**), 90.8 (s, C≡**C**), 122.7 (s, **C**$_{ar}$), 122.9 (s, **C**$_{ar}$), 125.7 (d, **C**$_{ar}$), 128.7 (d, **C**$_{ar}$), 128.8 (d, **C**$_{ar}$), 131.8 (d, **C**$_{ar}$), 132.9 (d, **C**$_{ar}$), 138.9 (s, **C**$_{ar}$)

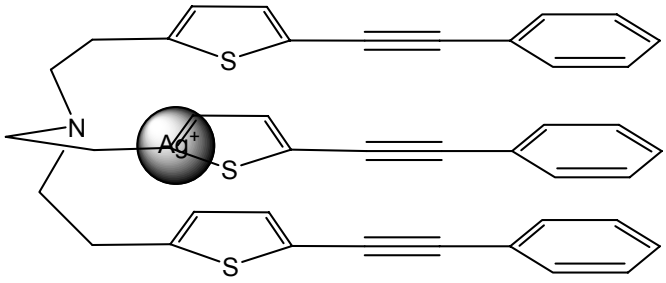
MS (FAB+) $C_{50}H_{43}AgF_3NO_3S$:
m/z (%) : 738 (25) [M(^{109}Ag)-TfO^{-+}], 736 (22) [M(^{107}Ag)-TfO^{-+}], 630 (80) [M-Ag^{+}], 250 (100)

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{109}Ag	^{107}Ag	mmu	beob. Masse	ber. Masse
738	48	39	1	1		-0.1	738.2129	738.2130
736	48	39	1		1	-2.2	736.2112	736.2133

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.11.5 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(5-(phenylethinyl)thiophen-2-yl)ethylamin}-trifluormethansulfonat (68·Ag^+)



$CF_3SO_3^-$

Summenformel:
$C_{43}H_{33}AgF_3NO_3S_4$
Molmasse:
903.8504

Ansatz:

20 mg	(0.031 mmol)	Tris(2-(5-(phenylethinyl)thiophen-2-yl)ethylamin (**68**)
9 mg	(0.036 mmol)	Silber(I)-trifluormethansulfonat
20 ml		Dichlormethan abs. deg.

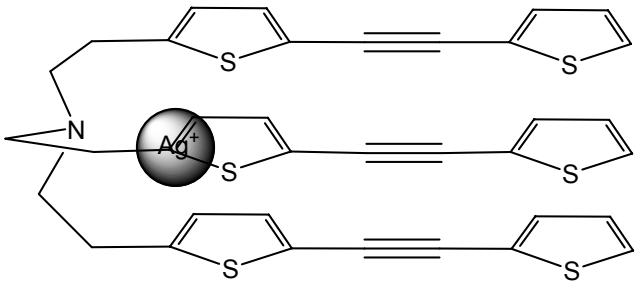
Ausbeute: beim Entfernen des Lösungsmittels tritt Zersetzung ein

MS (FAB+) $C_{43}H_{33}AgF_3NO_3S_4$:
m/z (%) : 756 (32) [M(^{109}Ag)-TfO^{-+}], 754 (22) [M(^{107}Ag)-TfO^{-+}], 648 (90) [M-Ag^+], 147 (100)

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{109}Ag	^{107}Ag	mmu	beob. Masse	ber. Masse
756	42	33	1	3	1		-2.0	756.0803	756.0823
754	42	33	1	3			-3.4	754.0792	754.0826

5.11.6 Synthese von {Ag(I) ⊂ Tris(2-(5-(thiophen-2-ylethinyl)thiophen-2-yl)ethyl)amin}-trifluormethansulfonat (69·Ag^+)



$CF_3SO_3^-$

Summenformel:
$C_{37}H_{27}AgF_3NO_3S_7$
Molmasse:
922.9336

Ansatz:

15 mg	(0.023 mmol)	Tris(2-(5-(thiophen-2-ylethinyl)thiophen-2-yl)-ethyl)amin (**69**)
7 mg	(0.026 mmol)	Silber(I)-trifluormethansulfonat
10 ml		Dichlormethan abs. deg.

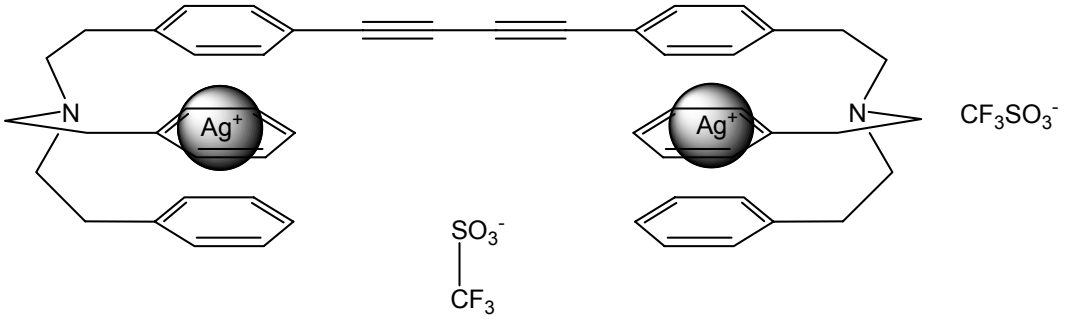
Ausbeute: beim Entfernen des Lösungsmittels tritt Zersetzung ein

MS (FAB+) $C_{36}H_{27}AgF_3NO_3S_7$:
m/z (%) : 774 (27) [M(^{109}Ag)-TfO^{-+}], 772 (32) [M(^{107}Ag)-TfO^{-+}], 666 (100) [M-Ag^+], 217 (100)

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{109}Ag	^{107}Ag	mmu	beob. Masse	ber. Masse
774	36	27	1	6	1		-2.5	773.9490	773.9515
772	36	27	1	6		1	+2.7	771.9546	771.9519

5.11.7 Synthese von {Ag_2(I) ⊂ 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))-aminoethyl)phenyl)buta-1,3-diin}-ditrifluormethansulfonat ($21 \cdot Ag_2^+$)



Summenformel:
$C_{54}H_{52}Ag_2F_6N_2O_6S_2$
Molmasse:
1218.8573

Ansatz:

100 mg	(0.142 mmol)	1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))amino-ethyl)phenyl)buta-1,3-diin (**21**)
84 mg	(0.325 mmol)	Silber(I)-trifluormethansulfonat
50 ml		Dichlormethan abs. deg.

Ausbeute: quantitativ

Habitus: hellbrauner Feststoff, licht- und luftempfindlich

^{1}H-NMR (300 MHz, CD_2Cl_2): δ = 2.70-2.82 (m, 12H, C**H**$_2$), 2.90-3.02 (m, 12H, C**H**$_2$), 6.94 (dd, ^3J = 6.3 Hz, ^4J = 2.8 Hz, 8H, C**H**$_{ar}$), 6.98 (d, ^3J = 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$), 7.35-7.41 (m, 12H, C**H**$_{ar}$), 7.48 (d, ^3J = 8.0 Hz, 4H, C**H**$_{ar}$)

^{13}C-NMR (75 MHz, CD_2Cl_2): δ= 32.9 (t, **C**H$_2$), 33.4 (t, **C**H$_2$), 57.4 (t, N-**C**H$_2$), 57.5 (t, N-**C**H$_2$), 74.8 (s, **C≡C**), 81.1 (s, **C≡C**), 120.7 (s, **C**$_{ar}$), 124.2 (d, **C**$_{ar}$), 126.0 (d,

C$_{ar}$), 127.7 (d, **C**$_{ar}$), 130.6 (d, **C**$_{ar}$), 133.8 (d, **C**$_{ar}$), 138.5 (s, **C**$_{ar}$), 140.6 (s, **C**$_{ar}$)

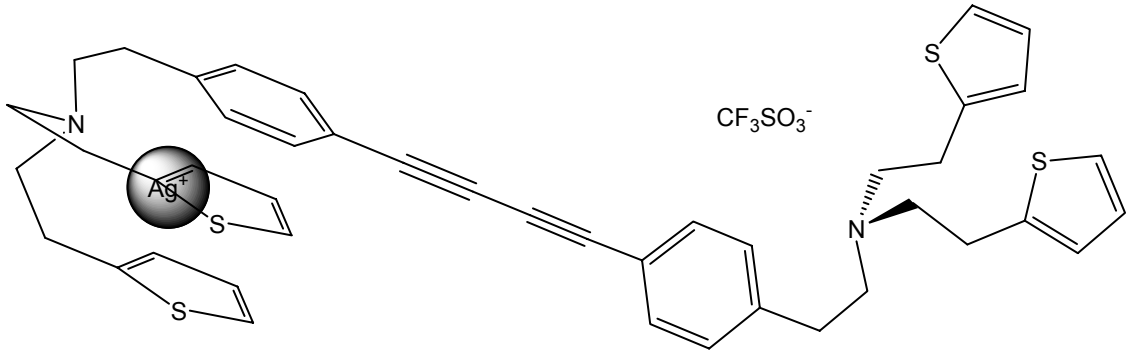
MS (FAB+) $C_{54}H_{52}Ag_2F_6N_2O_6S_2$:
m/z (%) : 1071 (9) [M($^{109}Ag_2$)-TfO^{-+}], 1069 (16) [M(^{109}Ag,^{107}Ag)-TfO^{-+}], 1067 (9) [M(^{107}Ag,^{107}Ag)-TfO^{-+}], 961 (12), 813 (58) [M(^{109}Ag)-TfO^{-+}], 811 (60) [M(^{107}Ag)-TfO^{-+}], 705 (80) [M-Ag$^+$], 238 (70), 105 (100)

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{19}F	^{14}N	^{16}O	^{32}S	^{109}Ag	^{107}Ag	mmu	beob. Masse	ber. Masse
1069	53	52	3	2	3	1	1	1	+6.0	1069.1809	1069.1749
1067	53	52	3	2	3	1		2	+1.5	1067.1768	1067.1753

EA Aufgrund der Licht- und Luftempfindlichkeit konnte keine korrekte Elementaranalyse erhalten werden.

5.11.8 Synthese von {Ag(I) ⊂ 1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)phenyl)buta-1,3-diin}}-trifluormethansulfonat (25·Ag^+)



Summenformel:
$C_{45}H_{44}AgF_3N_2O_3S_5$
Molmasse:
986.0309

Ansatz:

30 mg	(0.041 mmol)	1,4-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))-aminoethyl)phenyl)buta-1,3-diin(**25**)
24 mg	(0.094 mmol)	Silber(I)-trifluormethansulfonat
10 ml		Dichlormethan abs. deg.

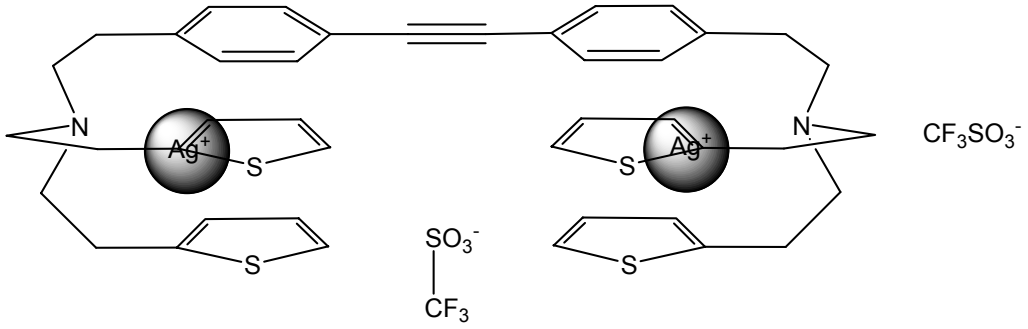
Ausbeute: beim Entfernen des Lösungsmittels tritt Zersetzung ein

MS (FAB+) $C_{45}H_{44}AgF_3N_2O_3S_5$:
m/z (%) : 837 (62) [M(^{109}Ag)-TfO^{-+}], 835 (47) [M(^{107}Ag)-TfO^{-+}], 729 (100) [M-Ag^+], 281 (55), 136 (100)

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{14}N	^{32}S	^{109}Ag	^{107}Ag	mmu	beob. Masse	ber. Masse
837	44	44	2	4	1		+3.3	837.1468	837.1435
835	44	44	2	4		1	+2.7	835.1465	835.1438

5.11.9 Synthese von {Ag_2(I) ⊂ 1,2-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))aminoethyl)phenyl)ethin}-ditrifluormethansulfonat (**26**·Ag_2^+)



Summenformel:
$C_{44}H_{44}Ag_2F_6N_2O_6S_6$
Molmasse:
1218.9468

Ansatz:

30 mg	(0.043 mmol)	1,2-Bis(4-(2-(*N*,*N*-bis(2-(thiophen-2-yl)ethyl))-aminoethyl)phenyl)ethin (**26**)
25 mg	(0.099 mmol)	Silber(I)-trifluormethansulfonat
15 ml		Dichlormethan abs. deg.

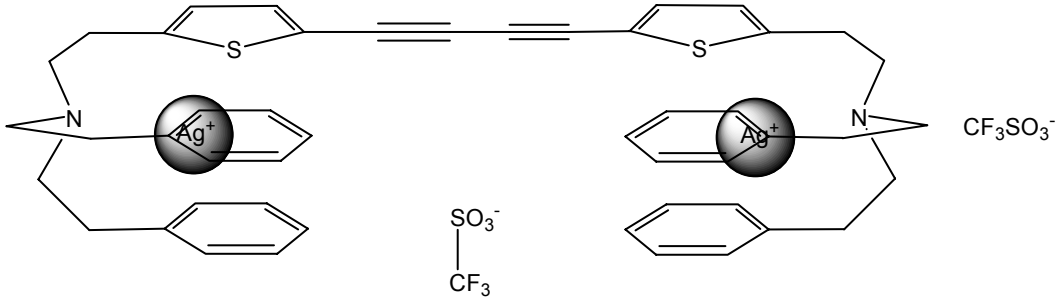
Ausbeute: beim Entfernen des Lösungsmittels tritt Zersetzung ein

MS (FAB+) $C_{44}H_{44}Ag_2F_6N_2O_6S_6$:
m/z (%) : 1071 (45) [M($^{109}Ag_2$)-TfO^{-+}], 1069 (60) [M(^{109}Ag,^{107}Ag)-TfO^{-+}], 1067 (35) [M(^{107}Ag,^{107}Ag)-TfO^{-+}], 961 (20), 813 (90) [M(^{109}Ag)-TfO^{-+}], 811 (80) [M(^{107}Ag)-TfO^{-+}], 705 (100) [M-Ag$^+$], 339 (70), 250 (80), 110 (100)

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{19}F	^{14}N	^{16}O	^{32}S	^{109}Ag	^{107}Ag	mmu	beob. Masse	ber. Masse
1071	43	44	3	2	3	5	2		+4.0	1071.0043	1071.0003
1069	43	44	3	2	3	5	1	1	+3.4	1069.0040	1069.006
1067	43	44	3	2	3	5	1	1	-6.5	1066.9989	1067.0054

5.11.10 Synthese von {Ag_2(I) ⊂ 1,4-Bis(5-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))-aminoethyl)-thiophen-2-yl)buta-1,3-diin}-ditrifluormethansulfonat (31·Ag_2^+)



Summenformel
$C_{50}H_{48}Ag_2F_6N_2O_6S_4$
Molmasse:
1230.9127

Ansatz:

30 mg	(0.042 mmol)	1,4-Bis(5-(2-(*N*,*N*-bis(2-phenylethyl))amino-ethyl)-thiophen-2-yl)buta-1,3-diin (**31**)
25 mg	(0.096 mmol)	Silber(I)-trifluormethansulfonat
15 ml		Dichlormethan abs. deg.

Ausbeute: beim Entfernen des Lösungsmittels tritt Zersetzung ein

MS (FAB+) $C_{50}H_{48}Ag_2F_6N_2O_6S_4$:
m/z (%) : 1083 (6) [M($^{109}Ag_2$)-TfO^{-+}], 1081 (5) [M(^{109}Ag,^{107}Ag)-TfO^{-+}], 1079 (3) [M($^{107}Ag_2$)-TfO^{-+}], 975 (5), 825 (63) [M(^{109}Ag)-TfO^{-+}], 823 (50) [M(^{107}Ag)-TfO^{-+}], 717 (60) [M-Ag$^+$], 253 (100)

HR-MS: (FAB+):

m/z	^{12}C	^{1}H	^{19}F	^{14}N	^{16}O	^{32}S	^{109}Ag	^{107}Ag	mmu	beob. Masse	ber. Masse
1081	49	48	3	2	3	3	1	1	-0.1	1081.0876	1081.0877
1079	49	48	3	2	3	5		2	+1.6	1079.0897	1079.0881

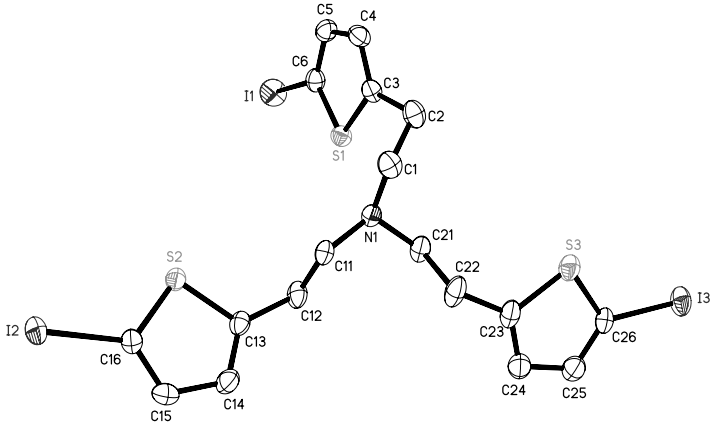
6 Röntgenstrukturdaten

6.1 Kristallstrukturanalyse von 50

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Rominger	
Strukturkennzeichen	mb1	
Summenformel	$C_{18}H_{18}I_3NS_3$	
Molmasse	725.21	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 8.9099(1) Å	α = 73.236(1) °
	b = 10.3450(1) Å	β = 83.277(1) °
	c = 13.2216(1) Å	γ = 72.665(1) °
Zellvolumen	1113.234(19) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	2.164 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	4.496 mm^{-1}	
Kristallform	lamina	
Kristallgröße	0.24 x 0.20 x 0.02 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	1.61 bis 27.49 °	
Indexgrenzen	$-11 \le h \le 11$, $-13 \le k \le 13$, $-17 \le l \le 17$	
Gemessene Reflexe	11643	
Unabhängige Reflexe	5086 (R(int) = 0.0376)	
Beobachtete Reflexe	4106 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.92 and 0.41	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	5086 / 0 / 226	
Goodness-of-fit an F^2	1.09	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.031, wR2 = 0.070	
Max/min Restelektronendichte	0.49 und -1.16 $eÅ^{-3}$	

6.1.1 Molekularstruktur von 50



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
I1	-0.0728(1)	0.8219(1)	-0.0507(1)	0.0422(1)
I2	0.0694(1)	0.5393(1)	0.7189(1)	0.0405(1)
I3	-1.4041(1)	1.1204(1)	0.1182(1)	0.0364(1)
S1	-0.3619(1)	0.7350(1)	0.1096(1)	0.0257(2)
S2	-0.1586(1)	0.6525(1)	0.5145(1)	0.0269(2)
S3	-1.0881(1)	0.8907(1)	0.2334(1)	0.0312(2)
N1	-0.5578(3)	0.6955(3)	0.3083(2)	0.0238(7)
C1	-0.5699(5)	0.5618(4)	0.2966(3)	0.0304(9)
C2	-0.5674(5)	0.5632(5)	0.1813(3)	0.0322(9)
C3	-0.4219(4)	0.5872(4)	0.1173(3)	0.0260(8)
C4	-0.3327(5)	0.5136(4)	0.0527(3)	0.0296(9)
C5	-0.2153(5)	0.5732(4)	-0.0066(3)	0.0308(9)
C6	-0.2197(4)	0.6947(4)	0.0143(3)	0.0269(8)
C11	-0.4907(4)	0.6758(4)	0.4094(3)	0.0240(8)
C12	-0.4446(5)	0.8033(4)	0.4155(3)	0.0301(9)
C13	-0.3452(4)	0.7696(4)	0.5088(3)	0.0261(8)
C14	-0.3801(5)	0.8100(4)	0.5989(3)	0.0343(9)
C15	-0.2590(5)	0.7515(4)	0.6734(3)	0.0353(10)
C16	-0.1327(5)	0.6629(4)	0.6382(3)	0.0283(8)
C21	-0.7009(4)	0.8111(4)	0.2853(3)	0.0287(9)
C22	-0.8372(5)	0.8056(5)	0.3676(3)	0.0363(10)
C23	-0.9873(4)	0.9136(5)	0.3273(3)	0.0318(9)
C24	-1.0576(5)	1.0382(5)	0.3496(3)	0.0360(10)
C25	-1.1951(5)	1.1169(5)	0.2901(3)	0.0356(10)
C26	-1.2257(4)	1.0502(4)	0.2260(3)	0.0272(8)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

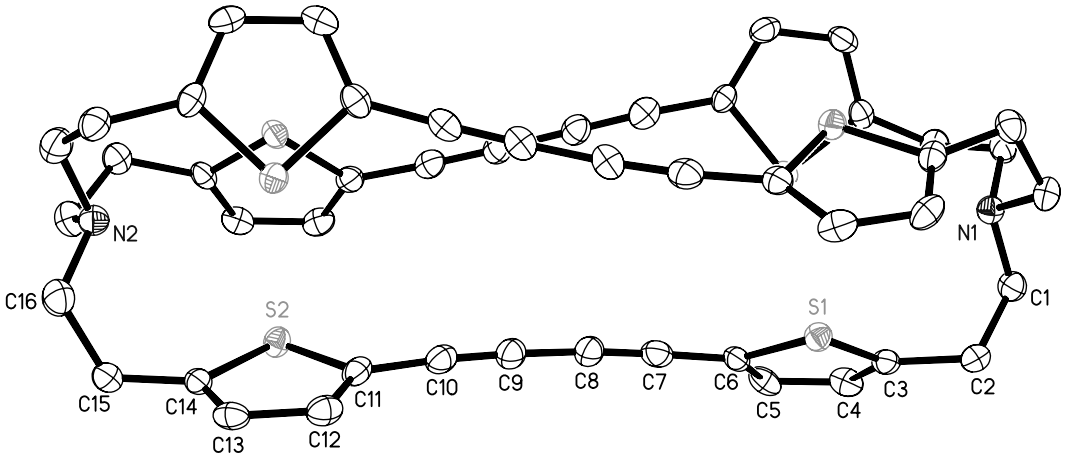
I1-C6	2.072(4)	C23-C24-C25	112.9(4)
I2-C16	2.076(4)	C26-C25-C24	112.5(4)
I3-C26	2.081(4)	C25-C26-S3	112.1(3)
S1-C6	1.726(4)	C25-C26-I3	128.3(3)
S1-C3	1.737(4)	S3-C26-I3	119.5(2)
S2-C16	1.715(4)	C25-C26	1.332(6)
S2-C13	1.736(4)	C6-S1-C3	90.81(19)
S3-C23	1.721(4)	C16-S2-C13	91.86(19)
S3-C26	1.722(4)	C23-S3-C26	91.6(2)
N1-C21	1.456(5)	C21-N1-C11	113.9(3)
N1-C11	1.464(4)	C21-N1-C1	114.4(3)
N1-C1	1.472(5)	C11-N1-C1	111.3(3)
C1-C2	1.518(5)	N1-C1-C2	111.8(3)
C2-C3	1.508(5)	C3-C2-C1	115.5(3)
C3-C4	1.340(5)	C4-C3-C2	128.0(4)
C4-C5	1.416(6)	C4-C3-S1	110.9(3)
C5-C6	1.352(6)	C2-C3-S1	120.8(3)
C11-C12	1.520(5)	C3-C4-C5	114.3(4)
C12-C13	1.501(5)	C6-C5-C4	111.6(4)
C13-C14	1.346(6)	C5-C6-S1	112.3(3)
C14-C15	1.420(6)	C5-C6-I1	126.8(3)
C15-C16	1.353(6)	S1-C6-I1	120.8(2)
C21-C22	1.536(5)	N1-C11-C12	113.0(3)
C22-C23	1.501(5)	C13-C12-C11	111.6(3)
C23-C24	1.355(6)	C14-C13-C12	130.0(4)
C24-C25	1.429(6)	C14-C13-S2	109.8(3)
S2-C16-I2	120.3(2)	C12-C13-S2	120.0(3)
N1-C21-C22	116.6(3)	C13-C14-C15	114.8(4)
C23-C22-C21	112.0(3)	C16-C15-C14	111.5(4)
C24-C23-C22	129.3(4)	C15-C16-S2	112.1(3)
C24-C23-S3	110.9(3)	C15-C16-I2	127.6(3)
C22-C23-S3	119.7(3)		

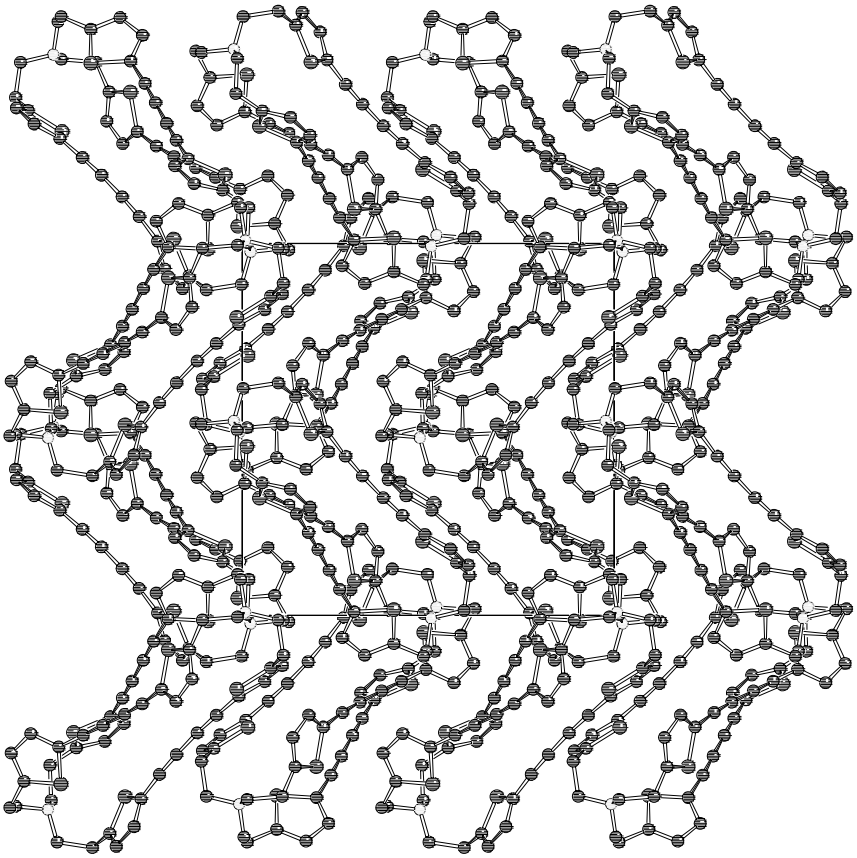
6.2 Kristallstrukturanalyse von 53

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Oeser	
Strukturkennzeichen	mb3	
Summenformel	$C_{48}H_{36}N_2S_6$	
Molmasse	833.15	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	kubisch	
Raumgruppe	$P2_13$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 16.0060(3) Å	α = 90.0 °
	b = 16.0060(3) Å	β = 90.0 °
	c = 16.0060(3) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	4100.6(1) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.350 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	0.371 mm^{-1}	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.21 x 0.20 x 0.09 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	2.20 bis 28.23 °	
Indexgrenzen	$-21 \le h \le 21$, $-21 \le k \le 21$, $-21 \le l \le 21$	
Gemessene Reflexe	42784	
Unabhängige Reflexe	3398 (R(int) = 0.0849)	
Beobachtete Reflexe	2990 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	3398 / 0 / 217	
Goodness-of-fit an	F^2 1.09	
R-Werte ($I>2\sigma(I)$)	R1 = 0.047, wR2 = 0.107	
Flack-Parameter	-0.02(9)	
Max/min Restelektronendichte	0.55 und -0.26 $eÅ^{-3}$	

6.2.1 Molekularstruktur von 53





SCHAKAL

Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
S1	0.9073(1)	0.3012(1)	0.0150(1)	0.0223(2)
S2	0.5463(1)	0.0119(1)	0.3152(1)	0.0228(2)
N1	1.0080(1)	0.5080(1)	-0.0080(1)	0.0224(8)
N2	0.4775(2)	-0.0225(2)	0.5225(2)	0.0241(9)
C1	0.9954(2)	0.4870(2)	-0.0965(2)	0.0257(6)
C2	0.9872(2)	0.3927(2)	-0.1101(2)	0.0272(6)
C3	0.9075(2)	0.3580(2)	-0.0762(2)	0.0225(6)
C4	0.8287(2)	0.3645(2)	-0.1074(2)	0.0274(6)
C5	0.7685(2)	0.3215(2)	-0.0598(2)	0.0272(6)
C6	0.8005(2)	0.2826(2)	0.0094(2)	0.0211(5)
C7	0.7618(2)	0.2311(2)	0.0697(2)	0.0275(6)
C8	0.7336(2)	0.1837(2)	0.1213(2)	0.0275(6)
C9	0.7037(2)	0.1252(2)	0.1770(2)	0.0268(6)
C10	0.6775(2)	0.0721(2)	0.2227(2)	0.0259(6)
C11	0.6459(2)	0.0063(2)	0.2724(2)	0.0239(6)
C12	0.6816(2)	-0.0688(2)	0.2910(2)	0.0271(6)
C13	0.6296(2)	-0.1214(2)	0.3392(2)	0.0253(6)
C14	0.5534(2)	-0.0871(2)	0.3563(2)	0.0218(6)
C15	0.4826(2)	-0.1248(2)	0.4033(2)	0.0263(6)
C16	0.4862(2)	-0.1101(2)	0.4979(2)	0.0323(7)
H1A	1.0387(19)	0.513(2)	-0.1327(19)	0.018(7)
H1B	0.9478(19)	0.5091(19)	-0.1154(18)	0.015(7)
H2A	0.988(2)	0.380(2)	-0.165(2)	0.029(9)
H2B	1.037(2)	0.369(2)	-0.079(2)	0.024(8)
H4	0.816(2)	0.391(2)	-0.154(2)	0.023(8)
H5	0.715(2)	0.318(2)	-0.072(2)	0.021(8)
H12	0.733(3)	-0.083(3)	0.271(3)	0.048(12)
H13	0.6443(19)	-0.172(2)	0.352(2)	0.019(8)
H15A	0.429(2)	-0.108(2)	0.381(2)	0.024(8)
H15B	0.487(2)	-0.180(3)	0.394(2)	0.044(10)
H16A	0.539(2)	-0.125(2)	0.517(2)	0.028(8)
H16B	0.446(2)	-0.147(2)	0.531(2)	0.042(10)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

S1-C3	1.719(3)	C2-C1-H1B	106(2)
S1-C6	1.737(3)	H1A-C1-H1B	103(3)
S2-C14	1.721(3)	C3-C2-C1	112.8(3)
S2-C11	1.738(3)	C3-C2-H2A	106(2)
N1-C1#1	1.469(3)	C1-C2-H2A	111(2)
N1-C1#2	1.469(3)	C3-C2-H2B	110.6(18)
N1-C1	1.469(3)	C1-C2-H2B	103.7(18)
N2-C16#1	1.463(3)	H2A-C2-H2B	113(3)
N2-C16	1.463(3)	C4-C3-C2	129.0(3)
N2-C16#2	1.463(3)	C4-C3-S1	110.5(2)
C1-C2	1.532(4)	C2-C3-S1	120.5(2)
C1-H1A	0.99(3)	C3-C4-C5	113.4(3)
C1-H1B	0.89(3)	C3-C4-H4	124(2)

C2-C3	1.494(4)	C5-C4-H4	122(2)
C2-H2A	0.90(3)	C6-C5-C4	113.8(3)
C2-H2B	1.01(3)	C6-C5-H5	121(2)
C3-C4	1.360(4)	C4-C5-H5	125(2)
C4-C5	1.409(4)	C5-C6-C7	130.8(3)
C4-H4	0.88(3)	C5-C6-S1	109.3(2)
C5-C6	1.370(4)	C7-C6-S1	119.8(2)
C5-H5	0.88(3)	C8-C7-C6	175.5(3)
C6-C7	1.412(4)	C7-C8-C9	176.0(3)
C7-C8	1.209(4)	C10-C9-C8	177.3(3)
C8-C9	1.378(4)	C9-C10-C11	176.6(3)
C9-C10	1.196(4)	C12-C11-C10	129.1(3)
C10-C11	1.414(4)	C12-C11-S2	110.1(2)
C11-C12	1.364(4)	C10-C11-S2	120.8(2)
C12-C13	1.414(4)	C11-C12-C13	113.4(3)
C12-H12	0.91(4)	C11-C12-H12	121(3)
C13-C14	1.365(4)	C13-C12-H12	125(3)
C13-H13	0.87(3)	C14-C13-C12	113.4(3)
C14-C15	1.488(4)	C14-C13-H13	125(2)
C15-C16	1.533(4)	C12-C13-H13	122(2)
C15-H15A	0.97(3)	C13-C14-C15	128.2(3)
C15-H15B	0.90(4)	C13-C14-S2	110.7(2)
C16-H16A	0.93(4)	C15-C14-S2	121.1(2)
C16-H16B	1.03(4)	C14-C15-C16	114.2(3)
C3-S1-C6	92.83(14)	C14-C15-H15A	112.6(19)
C14-S2-C11	92.43(14)	C16-C15-H15A	111(2)
C1#1-N1-C1#2	108.70(19)	C14-C15-H15B	105(3)
C1#1-N1-C1	108.70(19)	C16-C15-H15B	108(2)
C1#2-N1-C1	108.70(19)	H15A-C15-H15B	106(3)
C16#1-N2-C16	108.9(2)	N2-C16-C15	114.2(3)
C16#1-N2-C16#2	108.9(2)	N2-C16-H16A	104(2)
C16-N2-C16#2	108.9(2)	C15-C16-H16A	109(2)
N1-C1-C2	112.0(2)	N2-C16-H16B	111(2)
N1-C1-H1A	111.8(18)	C15-C16-H16B	114(2)
C2-C1-H1A	112.8(18)	H16A-C16-H16B	104(3)
N1-C1-H1B	110.7(19)		

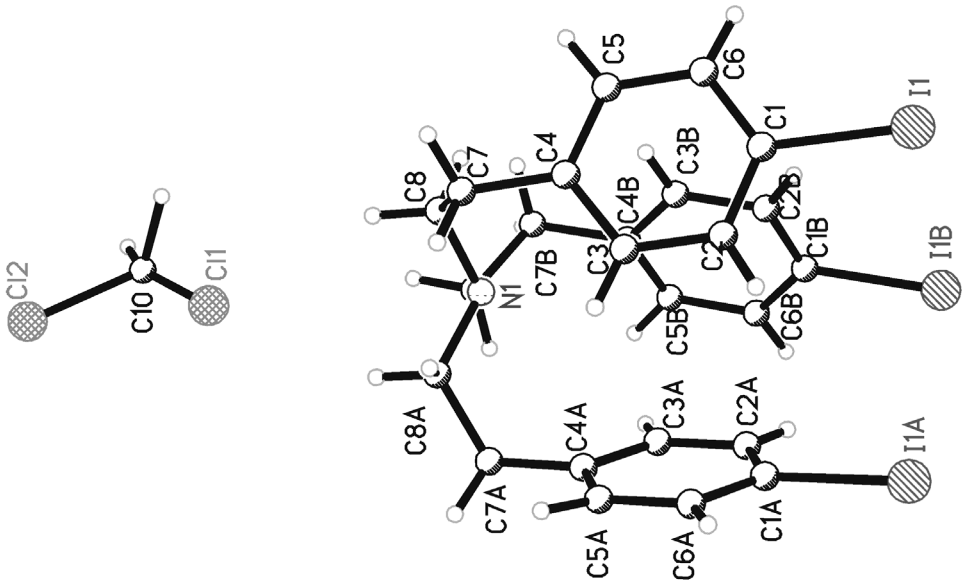
6.3 Kristallstrukturanalyse von 45

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Oeser	
Strukturkennzeichen	mb7	
Summenformel	$C_{24}H_{24}I_3N * CH_2Cl_2$	
Molmasse	745.36	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Rhombohedral	
Raumgruppe	R&^-&B3	
Z	6	
Gitterkonstanten	a = 12.5687(8) Å	α = 90 °

	b = 12.5687(8) Å	β = 90 °
	c = 27.338(3) Å	γ = 120 °
Zellvolumen	3740.0(5) Å^3	
Dichte (berechnet)	1.986 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient μ	3.869 mm^{-1}	
Kristallform	irregular	
Kristallgröße	0.15 x 0.14 x 0.05 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	3.52 bis 26.36 °	
Indexgrenzen	-15≤h≤15, -15≤k≤15, -34≤l≤34	
Gemessene Reflexe	7781	
Unabhängige Reflexe	1589 (R(int) = 0.0539)	
Beobachtete Reflexe	1460 (I >2σ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.83 and 0.59	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	1589 / 0 / 129	
Goodness-of-fit an F^2	1.11	
R-Werte (I>2σ(I))	R1 = 0.030, wR2 = 0.067	
Max/min Restelektronendichte	0.65 und -0.40 eÅ^{-3}	

6.3.1 Molekularstruktur von 45



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
I1	0.2039(1)	0.7981(1)	1.1096(1)	0.0299(1)
N1	0.3333	0.6667	0.8717(2)	0.0165(9)
C1	0.1859(3)	0.7669(3)	1.0340(1)	0.0181(6)

C2	0.1510(3)	0.6515(3)	1.0169(1)	0.0205(7)
C3	0.1398(3)	0.6299(3)	0.9668(1)	0.0195(6)
C4	0.1626(3)	0.7233(3)	0.9339(1)	0.0163(6)
C5	0.1970(3)	0.8387(3)	0.9524(1)	0.0195(6)
C6	0.2100(3)	0.8626(3)	1.0022(1)	0.0209(7)
C7	0.1513(3)	0.6982(3)	0.8798(1)	0.0206(7)
C8	0.2732(3)	0.7339(3)	0.8544(1)	0.0192(7)
H2	0.133(4)	0.587(4)	1.0348(14)	0.025(10)
H3	0.115(3)	0.554(3)	0.9540(12)	0.013(8)
H5	0.224(4)	0.908(4)	0.9284(13)	0.023(9)
H6	0.235(4)	0.939(5)	1.0164(14)	0.031(11)
H7A	0.115(3)	0.744(3)	0.8655(11)	0.009(8)
H7B	0.092(4)	0.612(4)	0.8733(13)	0.022(9)
H8A	0.260(3)	0.721(3)	0.8189(12)	0.008(7)
H8B	0.331(4)	0.824(4)	0.8602(12)	0.020(9)
Cl1	0.3186(14)	0.6379(4)	0.7171(1)	0.0143(12)
Cl2	0.3021(9)	0.6070(6)	0.6117(2)	0.0239(10)
C10	0.381(5)	0.708(8)	0.6685(18)	0.042(7)
H10A	0.4505	0.7688	0.6485	0.051
H10B	0.4046	0.7288	0.7033	0.051

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

I1-C1	2.095(3)	Cl1#3-Cl2-Cl1#5	29.0(9)
N1-C8	1.466(3)	Cl1#4-Cl2-Cl2#2	12.8(8)
N1-C8#1	1.466(3)	Cl1#3-Cl2-Cl2#2	59.6(5)
N1-C8#2	1.466(3)	Cl1#5-Cl2-Cl2#2	30.6(8)
C1-C2	1.370(5)	Cl1#4-Cl2-Cl2#1	59.6(6)
C1-C6	1.389(5)	Cl1#3-Cl2-Cl2#1	12.6(8)
C2-C3	1.389(4)	Cl1#5-Cl2-Cl2#1	31.1(8)
C2-H2	0.87(4)	Cl2#2-Cl2-Cl2#1	60.000(7)
C3-C4	1.391(4)	Cl1#4-Cl2-C10#5	65(5)
C3-H3	0.92(4)	Cl1#3-Cl2-C10#5	77.5(12)
C4-C5	1.385(5)	Cl1#5-Cl2-C10#5	75(3)
C4-C7	1.505(4)	Cl2#2-Cl2-C10#5	77(5)
C5-C6	1.387(4)	Cl2#1-Cl2-C10#5	90.0(10)
C5-H5	1.00(4)	Cl1#4-Cl2-C10#2	77.2(13)
C6-H6	0.94(5)	Cl1#3-Cl2-C10#2	69(4)
C7-C8	1.530(5)	Cl1#5-Cl2-C10#2	78(2)
C7-H7A	0.97(4)	Cl2#2-Cl2-C10#2	90.0(9)
C7-H7B	0.97(4)	Cl2#1-Cl2-C10#2	81(4)
C8-H8A	0.98(3)	C10#5-Cl2-C10#2	21.3(9)
C8-H8B	1.00(4)	Cl1#4-Cl2-C10#4	70(4)
Cl1-Cl1#2	0.542(7)	Cl1#3-Cl2-C10#4	49(4)
Cl1-Cl1#1	0.542(7)	Cl1#5-Cl2-C10#4	62(5)
Cl1-Cl2#3	0.573(14)	Cl2#2-Cl2-C10#4	82(4)
Cl1-Cl2#4	0.581(14)	Cl2#1-Cl2-C10#4	61(4)
Cl1-Cl2#5	0.972(8)	C10#5-Cl2-C10#4	35.4(18)
Cl1-C10#2	1.36(5)	C10#2-Cl2-C10#4	20.1(14)
Cl1-C10#5	1.47(5)	Cl1#4-Cl2-C10#1	48(4)
Cl1-C10#1	1.49(6)	Cl1#3-Cl2-C10#1	68(4)
Cl1-C10#4	1.56(5)	Cl1#5-Cl2-C10#1	60(4)
Cl1-C10	1.57(5)	Cl2#2-Cl2-C10#1	60(3)

Cl1-C10#3	1.67(4)	Cl2#1-Cl2-C10#1	80(4)
Cl2-Cl1#4	0.573(14)	C10#5-Cl2-C10#1	17.2(16)
Cl2-Cl1#3	0.581(14)	C10#2-Cl2-C10#1	32.9(18)
Cl2-Cl1#5	0.972(8)	C10#4-Cl2-C10#1	38.0(14)
Cl2-Cl2#2	1.126(12)	Cl1#4-Cl2-C10#3	40.5(17)
Cl2-Cl2#1	1.126(12)	Cl1#3-Cl2-C10#3	50(4)
Cl2-C10#5	1.50(6)	Cl1#5-Cl2-C10#3	44(2)
Cl2-C10#2	1.58(6)	Cl2#2-Cl2-C10#3	53.1(14)
Cl2-C10#4	1.67(7)	Cl2#1-Cl2-C10#3	62(4)
Cl2-C10#1	1.80(7)	C10#5-Cl2-C10#3	31.2(13)
Cl2-C10#3	1.88(5)	C10#2-Cl2-C10#3	37.1(16)
Cl2-C10	1.94(5)	C10#4-Cl2-C10#3	31.3(12)
C10-C10#4	0.57(3)	C10#1-Cl2-C10#3	17.8(11)
C10-C10#3	0.57(3)	Cl1#4-Cl2-C10	54(4)
C10-C10#1	0.98(4)	Cl1#3-Cl2-C10	41.9(13)
C10-C10#2	0.98(4)	Cl1#5-Cl2-C10	48(3)
C10-C10#5	1.13(4)	Cl2#2-Cl2-C10	66(4)
C10-Cl1#1	1.36(5)	Cl2#1-Cl2-C10	54.5(11)
C10-Cl1#5	1.47(5)	C10#5-Cl2-C10	35.7(18)
C10-Cl1#2	1.49(6)	C10#2-Cl2-C10	30.1(15)
C10-Cl2#5	1.50(6)	C10#4-Cl2-C10	16.2(10)
C10-Cl1#3	1.56(5)	C10#1-Cl2-C10	30.0(13)
C10-Cl2#1	1.58(6)	C10#3-Cl2-C10	17.2(6)
C10-H10A	0.9900	C10#4-C10-C10#3	117(6)
C10-H10B	0.9900	C10#4-C10-C10#1	90.00(17)
C8-N1-C8#1	110.11(18)	C10#3-C10-C10#1	32(3)
C8-N1-C8#2	110.11(18)	C10#4-C10-C10#2	32(3)
C8#1-N1-C8#2	110.11(18)	C10#3-C10-C10#2	90.00(13)
C2-C1-C6	121.2(3)	C10#1-C10-C10#2	60.00(5)
C2-C1-I1	118.8(2)	C10#4-C10-C10#5	59.6(9)
C6-C1-I1	119.9(2)	C10#3-C10-C10#5	59.6(9)
C1-C2-C3	119.4(3)	C10#1-C10-C10#5	30.4(8)
C1-C2-H2	126(3)	C10#2-C10-C10#5	30.4(8)
C3-C2-H2	115(3)	C10#4-C10-Cl1#1	90(10)
C2-C3-C4	121.0(3)	C10#3-C10-Cl1#1	99(10)
C2-C3-H3	122(2)	C10#1-C10-Cl1#1	82.5(9)
C4-C3-H3	117(2)	C10#2-C10-Cl1#1	77(3)
C5-C4-C3	118.2(3)	C10#5-C10-Cl1#1	83(5)
C5-C4-C7	121.7(3)	C10#4-C10-Cl1#5	80(10)
C3-C4-C7	120.1(3)	C10#3-C10-Cl1#5	67(10)
C4-C5-C6	121.7(3)	C10#1-C10-Cl1#5	76(3)
C4-C5-H5	118(2)	C10#2-C10-Cl1#5	83.1(8)
C6-C5-H5	120(2)	C10#5-C10-Cl1#5	73(5)
C5-C6-C1	118.4(3)	Cl1#1-C10-Cl1#5	156.0(19)
C5-C6-H6	125(3)	C10#4-C10-Cl1#2	98(9)
C1-C6-H6	117(3)	C10#3-C10-Cl1#2	77(9)
C4-C7-C8	114.1(3)	C10#1-C10-Cl1#2	63(2)
C4-C7-H7A	107.1(19)	C10#2-C10-Cl1#2	76(3)
C8-C7-H7A	110(2)	C10#5-C10-Cl1#2	71(5)
C4-C7-H7B	110(2)	Cl1#1-C10-Cl1#2	21.4(9)
C8-C7-H7B	110(2)	Cl1#5-C10-Cl1#2	139(5)
H7A-C7-H7B	105(3)	C10#4-C10-Cl2#5	112(10)
N1-C8-C7	114.5(3)	C10#3-C10-Cl2#5	87(10)
N1-C8-H8A	108.4(19)	C10#1-C10-Cl2#5	82(6)
C7-C8-H8A	110(2)	C10#2-C10-Cl2#5	96.1(11)
N1-C8-H8B	108(2)	C10#5-C10-Cl2#5	94(6)

C7-C8-H8B	108(2)	Cl1#1-C10-Cl2#5	22.4(12)
H8A-C8-H8B	108(3)	Cl1#5-C10-Cl2#5	154(9)
Cl1#2-Cl1-Cl1#1	60.000(8)	Cl1#2-C10-Cl2#5	22.4(10)
Cl1#2-Cl1-Cl2#3	121(2)	C10#4-C10-Cl1#3	60(9)
Cl1#1-Cl1-Cl2#3	63(2)	C10#3-C10-Cl1#3	81(9)
Cl1#2-Cl1-Cl2#4	61(2)	C10#1-C10-Cl1#3	79(2)
Cl1#1-Cl1-Cl2#4	120(2)	C10#2-C10-Cl1#3	67(3)
Cl2#3-Cl1-Cl2#4	154.5(16)	C10#5-C10-Cl1#3	65(5)
Cl1#2-Cl1-Cl2#5	31.4(16)	Cl1#1-C10-Cl1#3	144(5)
Cl1#1-Cl1-Cl2#5	30.3(16)	Cl1#5-C10-Cl1#3	20.4(8)
Cl2#3-Cl1-Cl2#5	89.8(10)	Cl1#2-C10-Cl1#3	136.3(15)
Cl2#4-Cl1-Cl2#5	89.3(9)	Cl2#5-C10-Cl1#3	159(2)
Cl1#2-Cl1-C10#2	102.3(11)	C10#4-C10-Cl1	78(9)
Cl1#1-Cl1-C10#2	93(5)	C10#3-C10-Cl1	90(9)
Cl2#3-Cl1-C10#2	93(6)	C10#1-C10-Cl1	67(3)
Cl2#4-Cl1-C10#2	112(6)	C10#2-C10-Cl1	59.3(10)
Cl2#5-Cl1-C10#2	106(3)	C10#5-C10-Cl1	64(4)
Cl1#2-Cl1-C10#5	88(5)	Cl1#1-C10-Cl1	19.7(7)
Cl1#1-Cl1-C10#5	101.3(12)	Cl1#5-C10-Cl1	136.4(15)
Cl2#3-Cl1-C10#5	116(5)	Cl1#2-C10-Cl1	20.2(7)
Cl2#4-Cl1-C10#5	89(5)	Cl2#5-C10-Cl1	36.8(12)
Cl2#5-Cl1-C10#5	103(4)	Cl1#3-C10-Cl1	125(4)
C10#2-Cl1-C10#5	22.9(9)	C10#4-C10-Cl2#1	72(10)
Cl1#2-Cl1-C10#1	66(4)	C10#3-C10-Cl2#1	89(10)
Cl1#1-Cl1-C10#1	88(5)	C10#1-C10-Cl2#1	95.8(8)
Cl2#3-Cl1-C10#1	125.0(19)	C10#2-C10-Cl2#1	86(5)
Cl2#4-Cl1-C10#1	80.1(17)	C10#5-C10-Cl2#1	86(6)
Cl2#5-Cl1-C10#1	83(5)	Cl1#1-C10-Cl2#1	161(9)
C10#2-Cl1-C10#1	39.8(19)	Cl1#5-C10-Cl2#1	21.6(9)
C10#5-Cl1-C10#1	22.3(11)	Cl1#2-C10-Cl2#1	157(2)
Cl1#2-Cl1-C10#4	92(4)	Cl2#5-C10-Cl2#1	175(10)
Cl1#1-Cl1-C10#4	71(5)	Cl1#3-C10-Cl2#1	21.0(9)
Cl2#3-Cl1-C10#4	81.8(15)	Cl1-C10-Cl2#1	145(5)
Cl2#4-Cl1-C10#4	123.6(15)	C10#4-C10-H10A	108.1
Cl2#5-Cl1-C10#4	87(5)	C10#3-C10-H10A	108.1
C10#2-Cl1-C10#4	21.4(12)	C10#1-C10-H10A	136.1
C10#5-Cl1-C10#4	37.5(19)	C10#2-C10-H10A	136.1
C10#1-Cl1-C10#4	43.7(15)	C10#5-C10-H10A	141.1
Cl1#2-Cl1-C10	71(5)	Cl1#1-C10-H10A	135.3
Cl1#1-Cl1-C10	58.0(12)	Cl1#5-C10-H10A	68.8
Cl2#3-Cl1-C10	90(4)	Cl1#2-C10-H10A	146.0
Cl2#4-Cl1-C10	113(5)	Cl2#5-C10-H10A	123.7
Cl2#5-Cl1-C10	68(3)	Cl1#3-C10-H10A	77.0
C10#2-Cl1-C10	38.1(17)	Cl1-C10-H10A	154.5
C10#5-Cl1-C10	43.6(15)	Cl2#1-C10-H10A	55.9
C10#1-Cl1-C10	37.2(15)	C10#4-C10-H10B	108.1
C10#4-Cl1-C10	21.1(10)	C10#3-C10-H10B	108.1
Cl1#2-Cl1-C10#3	60.1(14)	C10#1-C10-H10B	104.2
Cl1#1-Cl1-C10#3	69(4)	C10#2-C10-H10B	104.2
Cl2#3-Cl1-C10#3	110(5)	C10#5-C10-H10B	111.6
Cl2#4-Cl1-C10#3	93(5)	Cl1#1-C10-H10B	28.7
Cl2#5-Cl1-C10#3	68(2)	Cl1#5-C10-H10B	171.7
C10#2-Cl1-C10#3	42.5(16)	Cl1#2-C10-H10B	42.1
C10#5-Cl1-C10#3	35.6(17)	Cl2#5-C10-H10B	22.7
C10#1-Cl1-C10#3	19.9(8)	Cl1#3-C10-H10B	167.8
C10#4-Cl1-C10#3	35.1(16)	Cl1-C10-H10B	48.4

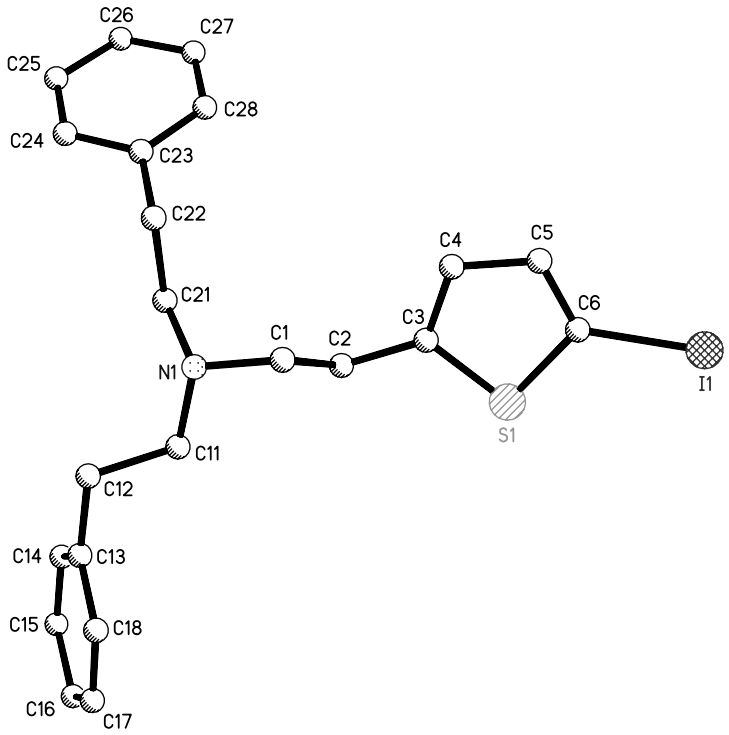
C10-Cl1-C10#3	20.1(6)	Cl2#1-C10-H10B	160.1
Cl1#4-Cl2-Cl1#3	56.1(10)	H10A-C10-H10B	107.3
Cl1#4-Cl2-Cl1#5	28.6(9)		

6.4 Kristallstrukturanayse von 28

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Rominger	
Strukturkennzeichen	mb8	
Summenformel	$C_{22}H_{24}INS$	
Molmasse	461.38	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	$P2_1$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 6.3456(1) Å	α = 90 °
	b = 16.9623(3) Å	β = 91.201(1) °
	c = 19.1141(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2056.91(5) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.490 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	1.663 mm^{-1}	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.38 x 0.18 x 0.10 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	1.07 bis 27.49 °	
Indexgrenzen	$-8 \le h \le 8$, $-22 \le k \le 22$, $-24 \le l \le 24$	
Gemessene Reflexe	21288	
Unabhängige Reflexe	9358 (R(int) = 0.0338)	
Beobachtete Reflexe	7668 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.85 and 0.57	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	9358 / 1 / 451	
Goodness-of-fit an F^2	1.04	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.032, wR2 = 0.064	
Flack-Parameter	0.006(15)	
Max/min Restelektronendichte	0.59 und -0.55 $eÅ^{-3}$	

6.4.1 Molekularstruktur von 28



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
I11	0.8219(1)	1.2426(1)	1.0191(1)	0.0356(1)
S11	0.4086(2)	1.1403(1)	0.9603(1)	0.0470(3)
N11	-0.0861(4)	0.8962(2)	0.9705(2)	0.0298(7)
C11	0.1037(6)	0.9434(2)	0.9830(2)	0.0340(9)
C21	0.0786(7)	1.0323(3)	0.9801(3)	0.0489(12)
C31	0.2712(6)	1.0734(2)	1.0082(2)	0.0377(10)
C41	0.3641(7)	1.0644(3)	1.0723(2)	0.0486(11)
C51	0.5431(7)	1.1128(2)	1.0830(2)	0.0441(10)
C61	0.5873(6)	1.1573(2)	1.0278(2)	0.0340(9)
C111	-0.1757(6)	0.9112(2)	0.8996(2)	0.0341(9)
C121	-0.3042(7)	0.8422(3)	0.8698(2)	0.0419(10)
C131	-0.3834(6)	0.8614(2)	0.7972(2)	0.0336(9)
C141	-0.5793(7)	0.8957(3)	0.7850(2)	0.0509(12)
C151	-0.6507(8)	0.9152(3)	0.7184(3)	0.0654(14)
C161	-0.5168(8)	0.9030(3)	0.6619(2)	0.0590(13)
C171	-0.3230(8)	0.8703(3)	0.6737(2)	0.0532(12)
C181	-0.2570(7)	0.8493(2)	0.7399(2)	0.0412(10)
C211	-0.2440(6)	0.9048(3)	1.0242(2)	0.0343(9)
C221	-0.1784(7)	0.8638(3)	1.0930(2)	0.0509(12)
C231	-0.3225(7)	0.8871(3)	1.1512(2)	0.0417(10)
C241	-0.5110(7)	0.8478(3)	1.1626(2)	0.0474(11)
C251	-0.6442(8)	0.8699(3)	1.2147(2)	0.0570(12)
C261	-0.5917(8)	0.9331(3)	1.2583(2)	0.0545(12)
C271	-0.4025(8)	0.9715(3)	1.2489(2)	0.0534(12)
C281	-0.2715(7)	0.9489(2)	1.1962(2)	0.0451(11)

I12	1.3209(1)	0.4968(1)	0.5262(1)	0.0404(1)
S12	0.8951(2)	0.3899(1)	0.4946(1)	0.0500(3)
N12	0.4145(5)	0.1509(2)	0.5056(2)	0.0363(8)
C12	0.6041(6)	0.1968(2)	0.5268(2)	0.0370(9)
C22	0.5795(7)	0.2842(3)	0.5346(3)	0.0535(13)
C32	0.7799(6)	0.3271(2)	0.5548(2)	0.0424(10)
C42	0.8928(7)	0.3235(3)	0.6132(2)	0.0491(11)
C52	1.0763(7)	0.3733(3)	0.6144(2)	0.0469(10)
C62	1.0974(6)	0.4123(2)	0.5531(2)	0.0399(10)
C112	0.3248(6)	0.1770(2)	0.4369(2)	0.0415(10)
C122	0.2049(7)	0.1121(3)	0.3993(2)	0.0519(12)
C132	0.0825(6)	0.1414(2)	0.3363(2)	0.0403(9)
C142	-0.1048(7)	0.1809(3)	0.3433(2)	0.0565(13)
C152	-0.2229(7)	0.2112(3)	0.2881(3)	0.0570(13)
C162	-0.1555(8)	0.2001(3)	0.2234(2)	0.0548(12)
C172	0.0268(9)	0.1609(3)	0.2109(2)	0.0560(13)
C182	0.1483(8)	0.1308(3)	0.2661(3)	0.0571(13)
C212	0.2469(6)	0.1555(3)	0.5594(2)	0.0410(10)
C222	0.3115(9)	0.1134(4)	0.6277(3)	0.087(2)
C232	0.1485(7)	0.1213(3)	0.6835(2)	0.0520(12)
C242	-0.0329(7)	0.0762(3)	0.6808(2)	0.0486(11)
C252	-0.1800(8)	0.0818(3)	0.7346(3)	0.0622(14)
C262	-0.1480(10)	0.1316(3)	0.7880(3)	0.0692(15)
C272	0.0257(11)	0.1754(3)	0.7900(3)	0.0776(18)
C282	0.1770(9)	0.1712(3)	0.7384(3)	0.0669(15)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

I11-C61	2.085(4)	C41-C31-S11	110.0(3)
S11-C31	1.708(4)	C21-C31-S11	122.6(3)
S11-C61	1.724(4)	C31-C41-C51	113.5(4)
N11-C211	1.457(5)	C61-C51-C41	113.3(4)
N11-C11	1.462(5)	C51-C61-S11	110.6(3)
N11-C111	1.480(5)	C51-C61-I11	128.3(3)
C11-C21	1.517(5)	S11-C61-I11	121.0(2)
C21-C31	1.497(6)	N11-C111-C121	113.6(3)
C31-C41	1.358(6)	C131-C121-C111	110.1(3)
C41-C51	1.413(6)	C181-C131-C141	117.4(4)
C51-C61	1.332(6)	C181-C131-C121	120.7(4)
C111-C121	1.530(5)	C141-C131-C121	121.8(4)
C121-C131	1.501(5)	C151-C141-C131	122.0(4)
C131-C181	1.387(6)	C141-C151-C161	118.8(5)
C131-C141	1.388(6)	C171-C161-C151	119.4(4)
C141-C151	1.382(7)	C161-C171-C181	121.0(4)
C151-C161	1.404(7)	C171-C181-C131	121.4(4)
C161-C171	1.364(7)	N11-C211-C221	112.3(3)
C171-C181	1.372(6)	C231-C221-C211	110.8(3)
C211-C221	1.537(5)	C281-C231-C241	117.0(4)
C221-C231	1.507(6)	C281-C231-C221	121.2(4)
C231-C281	1.389(6)	C241-C231-C221	121.8(4)
C231-C241	1.391(6)	C251-C241-C231	121.9(4)
C241-C251	1.371(6)	C241-C251-C261	120.0(5)
C251-C261	1.395(7)	C271-C261-C251	118.8(4)

C261-C271	1.381(7)	C281-C271-C261	120.3(4)
C271-C281	1.373(6)	C271-C281-C231	121.9(4)
I12-C62	2.088(4)	C62-S12-C32	91.3(2)
S12-C62	1.727(4)	C12-N12-C112	112.2(3)
S12-C32	1.741(5)	C12-N12-C212	111.5(3)
N12-C12	1.483(5)	C112-N12-C212	109.1(3)
N12-C112	1.487(5)	N12-C12-C22	117.5(3)
N12-C212	1.498(5)	C12-C22-C32	114.4(4)
C12-C22	1.499(5)	C42-C32-C22	129.5(4)
C22-C32	1.508(6)	C42-C32-S12	111.1(3)
C32-C42	1.315(6)	C22-C32-S12	119.3(4)
C42-C52	1.439(6)	C32-C42-C52	114.4(4)
C52-C62	1.355(6)	C62-C52-C42	111.5(4)
C112-C122	1.512(6)	C52-C62-S12	111.6(3)
C122-C132	1.505(6)	C52-C62-I12	128.9(3)
C132-C142	1.374(6)	S12-C62-I12	119.4(2)
C132-C182	1.424(6)	N12-C112-C122	112.4(3)
C142-C152	1.380(6)	C132-C122-C112	112.7(4)
C152-C162	1.331(7)	C142-C132-C182	115.1(4)
C162-C172	1.359(7)	C142-C132-C122	121.1(4)
C172-C182	1.391(7)	C182-C132-C122	123.8(4)
C212-C222	1.536(6)	C132-C142-C152	124.4(4)
C222-C232	1.507(7)	C162-C152-C142	118.5(5)
C232-C282	1.357(7)	C152-C162-C172	121.7(5)
C232-C242	1.383(6)	C162-C172-C182	120.4(4)
C242-C252	1.407(6)	C172-C182-C132	120.0(5)
C252-C262	1.337(7)	N12-C212-C222	112.3(4)
C262-C272	1.330(8)	C232-C222-C212	112.6(4)
C272-C282	1.393(8)	C282-C232-C242	118.1(5)
C31-S11-C61	92.61(19)	C282-C232-C222	121.4(5)
C211-N11-C11	114.0(3)	C242-C232-C222	120.5(5)
C211-N11-C111	111.8(3)	C232-C242-C252	120.0(5)
C11-N11-C111	110.7(3)	C262-C252-C242	120.6(5)
N11-C11-C21	117.0(3)	C272-C262-C252	119.2(5)
C31-C21-C11	111.5(4)	C262-C272-C282	122.3(5)
C41-C31-C21	127.4(4)	C232-C282-C272	119.8(5)

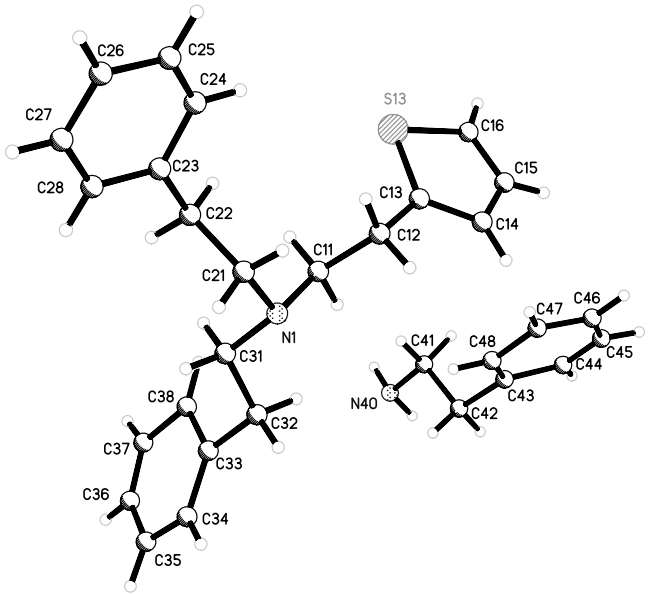
6.5 Kristallstrukturanalyse von 27

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Oeser
Strukturkennzeichen	mb9
Summenformel	$C_{30}H_{36}N_2S$
Molmasse	456.67
Temperatur	100(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P-1
Z	2

Gitterkonstanten	a = 9.869(1) Å	α = 93.516(3) °
	b = 11.861(2) Å	β = 108.503(3) °
	c = 12.076(2) Å	γ = 106.151(3) °
Zellvolumen	1270.1(3) Å^3	
Dichte (berechnet)	1.194 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	0.148 mm^{-1}	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.26 x 0.25 x 0.23 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	2.37 bis 23.25 °	
Indexgrenzen	-10≤h≤10, -13≤k≤13, -13≤l≤13	
Gemessene Reflexe	8511	
Unabhängige Reflexe	3563 (R(int) = 0.0272)	
Beobachtete Reflexe	2815 (I >2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	3563 / 0 / 359	
Goodness-of-fit an F^2	1.03	
R-Werte (I>2σ (I))	R1 = 0.063, wR2 = 0.163	
Max/min Restelektronendichte	0.74 und -0.53 eÅ^{-3}	

6.5.1 Molekularstruktur von 27



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	0.8399(3)	0.3716(2)	0.0955(2)	0.0280(6)
C11	0.7472(4)	0.2908(3)	0.1505(3)	0.0304(7)
C12	0.6672(4)	0.1665(3)	0.0796(3)	0.0393(8)
C13	0.5853(3)	0.0867(3)	0.1447(3)	0.0324(7)
C14	0.6337(3)	-0.0042(3)	0.2024(2)	0.0306(7)
C15	0.5385(5)	-0.0638(3)	0.2614(3)	0.0474(10)
C16	0.4194(5)	-0.0305(4)	0.2566(4)	0.0614(12)

C21	0.7532(3)	0.3910(3)	-0.0219(3)	0.0285(7)
C22	0.6324(4)	0.4500(3)	-0.0247(3)	0.0345(7)
C23	0.5446(3)	0.4586(3)	-0.1482(3)	0.0311(7)
C24	0.4146(4)	0.3659(3)	-0.2202(3)	0.0393(8)
C25	0.3372(4)	0.3714(3)	-0.3246(4)	0.0537(10)
C26	0.3773(4)	0.4704(4)	-0.3763(3)	0.0494(9)
C27	0.5019(4)	0.5648(3)	-0.3130(3)	0.0456(9)
C28	0.5858(3)	0.5597(3)	-0.1993(3)	0.0348(7)
C31	0.9269(3)	0.4852(3)	0.1772(3)	0.0285(7)
C32	1.0638(4)	0.4752(3)	0.2745(3)	0.0318(7)
C33	1.1488(4)	0.5873(3)	0.3631(3)	0.0317(7)
C34	1.2952(3)	0.6557(3)	0.3793(3)	0.0338(7)
C35	1.3609(4)	0.7541(3)	0.4680(3)	0.0396(8)
C36	1.2768(4)	0.7770(3)	0.5310(3)	0.0431(9)
S13	0.4237(2)	0.0943(2)	0.1657(2)	0.0421(4)
C37	1.1425(8)	0.7246(7)	0.5179(6)	0.0421(4)
C38	1.0539(10)	0.6141(7)	0.4221(7)	0.0421(4)
S13A	1.1002(2)	0.6491(2)	0.4652(2)	0.0421(4)
C37A	0.3783(8)	0.0399(7)	0.2139(6)	0.0421(4)
C38A	0.4615(11)	0.1075(10)	0.1496(9)	0.0421(4)
N40	1.0481(2)	0.3027(2)	1.0183(2)	0.0216(5)
C41	0.9699(3)	0.2107(3)	0.9197(3)	0.0336(7)
C42	1.0822(4)	0.1675(3)	0.8840(3)	0.0441(9)
C43	1.0041(4)	0.0587(3)	0.7883(3)	0.0368(8)
C44	0.9687(5)	-0.0613(3)	0.8169(3)	0.0503(10)
C45	0.9001(8)	-0.1501(5)	0.7382(6)	0.103(2)
C46	0.8488(6)	-0.1430(4)	0.6242(5)	0.0847(16)
C47	0.8733(5)	-0.0361(5)	0.5879(4)	0.0686(12)
C48	0.9538(4)	0.0677(3)	0.6682(3)	0.0412(8)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

N1-C11	1.473(4)	C15-C16-H16	126.9
N1-C21	1.475(4)	S13-C16-H16	126.9
N1-C31	1.477(4)	N1-C21-C22	115.9(2)
C11-C12	1.517(4)	N1-C21-H21A	106.0(17)
C11-H11A	1.01(3)	C22-C21-H21A	109.6(17)
C11-H11B	1.02(3)	N1-C21-H21B	107.5(16)
C12-C13	1.496(4)	C22-C21-H21B	111.6(17)
C12-H12A	1.00(4)	H21A-C21-H21B	106(2)
C12-H12B	0.98(4)	C23-C22-C21	111.8(2)
C13-C38A	1.330(9)	C23-C22-H22A	110(2)
C13-C14	1.429(4)	C21-C22-H22A	110(2)
C13-S13	1.717(4)	C23-C22-H22B	108.5(19)
C14-C15	1.417(5)	C21-C22-H22B	111.1(18)
C14-H14	0.9500	H22A-C22-H22B	105(3)
C15-C16	1.326(6)	C28-C23-C24	116.0(3)
C15-H15	0.9500	C28-C23-C22	121.8(3)
C16-C37A	1.112(8)	C24-C23-C22	122.2(3)
C16-S13	1.896(5)	C25-C24-C23	123.5(3)
C16-H16	0.9500	C25-C24-H24	118.2
C21-C22	1.533(4)	C23-C24-H24	118.2
C21-H21A	0.98(3)	C24-C25-C26	121.1(4)
C21-H21B	0.97(3)	C24-C25-H25	119.5

C22-C23	1.494(4)	C26-C25-H25	119.5
C22-H22A	0.97(3)	C27-C26-C25	119.5(3)
C22-H22B	0.99(3)	C27-C26-H26	120.3
C23-C28	1.401(4)	C25-C26-H26	120.3
C23-C24	1.415(5)	C26-C27-C28	119.7(3)
C24-C25	1.266(5)	C26-C27-H27	120.1
C24-H24	0.9500	C28-C27-H27	120.1
C25-C26	1.384(5)	C27-C28-C23	120.2(3)
C25-H25	0.9500	C27-C28-H28	119.9
C26-C27	1.372(5)	C23-C28-H28	119.9
C26-H26	0.9500	N1-C31-C32	112.1(2)
C27-C28	1.376(5)	N1-C31-H31A	108.1(15)
C27-H27	0.9500	C32-C31-H31A	110.7(15)
C28-H28	0.9500	N1-C31-H31B	110.5(16)
C31-C32	1.522(4)	C32-C31-H31B	108.7(16)
C31-H31A	1.01(3)	H31A-C31-H31B	107(2)
C31-H31B	1.02(3)	C33-C32-C31	113.2(2)
C32-C33	1.501(4)	C33-C32-H32A	110.7(18)
C32-H32A	1.00(3)	C31-C32-H32A	110.0(18)
C32-H32B	0.97(3)	C33-C32-H32B	112.7(18)
C33-C34	1.390(4)	C31-C32-H32B	108.1(19)
C33-C38	1.431(10)	H32A-C32-H32B	102(3)
C33-S13A	1.659(4)	C34-C33-C38	126.4(4)
C34-C35	1.383(4)	C34-C33-C32	124.0(3)
C34-H34	0.9500	C38-C33-C32	109.6(4)
C35-C36	1.357(5)	C34-C33-S13A	106.4(2)
C35-H35	0.9500	C38-C33-S13A	21.1(3)
C36-C37	1.251(8)	C32-C33-S13A	129.5(3)
C36-S13A	1.864(4)	C35-C34-C33	117.2(3)
C36-H36	0.9500	C35-C34-H34	121.4
C37-C38	1.534(10)	C33-C34-H34	121.4
C37-H37	0.9500	C36-C35-C34	117.5(3)
C38-H38	0.9500	C36-C35-H35	121.2
C37A-C38A	1.426(10)	C34-C35-H35	121.2
C37A-H37A	0.9500	C37-C36-C35	129.4(5)
C38A-H38A	0.9500	C37-C36-S13A	28.3(4)
N40-C41	1.411(4)	C35-C36-S13A	101.6(2)
N40-H40A	0.9136	C37-C36-H36	115.3
N40-H40B	0.9115	C35-C36-H36	115.3
C41-C42	1.506(5)	S13A-C36-H36	142.6
C41-H41A	1.02(3)	C13-S13-C16	92.32(19)
C41-H41B	1.01(3)	C36-C37-C38	119.2(7)
C42-C43	1.515(5)	C36-C37-H37	120.4
C42-H42A	1.03(4)	C38-C37-H37	120.4
C42-H42B	0.98(4)	C33-C38-C37	110.0(7)
C43-C48	1.396(5)	C33-C38-H38	125.0
C43-C44	1.459(5)	C37-C38-H38	125.0
C44-C45	1.242(7)	C33-S13A-C36	97.24(18)
C44-H44	0.9500	C16-C37A-C38A	117.6(8)
C45-C46	1.324(8)	C16-C37A-H37A	121.2
C45-H45	0.9500	C38A-C37A-H37A	121.2
C46-C47	1.350(7)	C13-C38A-C37A	119.8(8)
C46-H46	0.9500	C13-C38A-H38A	120.1
C47-C48	1.381(5)	C37A-C38A-H38A	120.1
C47-H47	0.9500	C41-N40-H40A	108.9
C48-H48	0.9500	C41-N40-H40B	109.1

C11-N1-C21	113.6(2)	H40A-N40-H40B	109.0
C11-N1-C31	109.9(2)	N40-C41-C42	108.9(3)
C21-N1-C31	111.5(2)	N40-C41-H41A	113.3(17)
N1-C11-C12	114.0(2)	C42-C41-H41A	109.1(17)
N1-C11-H11A	112.8(19)	N40-C41-H41B	113.2(17)
C12-C11-H11A	108.3(18)	C42-C41-H41B	106.9(17)
N1-C11-H11B	106.2(18)	H41A-C41-H41B	105(2)
C12-C11-H11B	107.4(17)	C41-C42-C43	111.2(3)
H11A-C11-H11B	108(3)	C41-C42-H42A	106(2)
C13-C12-C11	111.2(3)	C43-C42-H42A	109(2)
C13-C12-H12A	111(2)	C41-C42-H42B	110(2)
C11-C12-H12A	109(2)	C43-C42-H42B	109(2)
C13-C12-H12B	110(2)	H42A-C42-H42B	113(3)
C11-C12-H12B	112.1(19)	C48-C43-C44	116.2(3)
H12A-C12-H12B	103(3)	C48-C43-C42	122.0(3)
C38A-C13-C14	120.1(5)	C44-C43-C42	121.6(3)
C38A-C13-C12	115.2(5)	C45-C44-C43	121.4(4)
C14-C13-C12	124.7(3)	C45-C44-H44	119.3
C38A-C13-S13	9.9(4)	C43-C44-H44	119.3
C14-C13-S13	110.2(2)	C44-C45-C46	123.1(5)
C12-C13-S13	125.1(3)	C44-C45-H45	118.4
C15-C14-C13	113.2(3)	C46-C45-H45	118.4
C15-C14-H14	123.4	C45-C46-C47	120.4(5)
C13-C14-H14	123.4	C45-C46-H46	119.8
C16-C15-C14	118.1(3)	C47-C46-H46	119.8
C16-C15-H15	121.0	C46-C47-C48	120.9(4)
C14-C15-H15	121.0	C46-C47-H47	119.5
C37A-C16-C15	131.1(5)	C48-C47-H47	119.5
C37A-C16-S13	24.9(4)	C47-C48-C43	117.9(3)
C15-C16-S13	106.2(3)	C47-C48-H48	121.1
C37A-C16-H16	102.0	C43-C48-H48	121.1

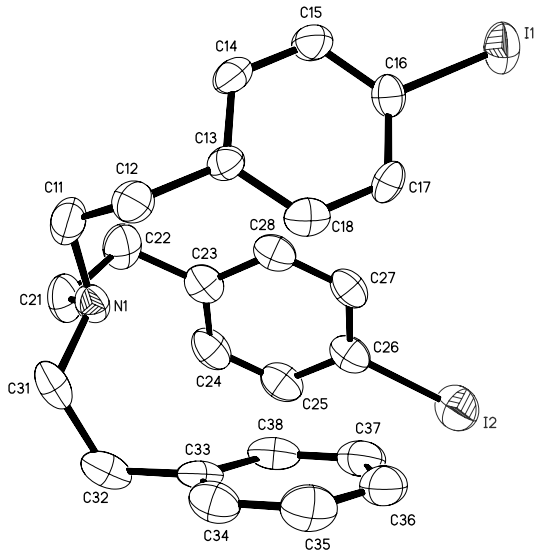
6.6 Kristallstrukturanalyse von 34

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Rominger	
Strukturkennzeichen	mb10	
Summenformel	$C_{24}H_{25}I_2N$	
Molmasse	581.25	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.7918(4) Å	α = 90 °
	b = 8.8544(4) Å	β = 98.664(1) °
	c = 26.4962(11) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2271.02(17) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.700 g/cm^3	

Absorptionskoeffizient μ	2.778 mm^{-1}
Kristallform	polyhedron
Kristallgröße	0.12 x 0.10 x 0.06 mm^3
Gemessener Theta-Bereich	1.55 bis 22.99 °
Indexgrenzen	-10≤h≤10, -9≤k≤9, -29≤l≤29
Gemessene Reflexe	15781
Unabhängige Reflexe	3157 (R(int) = 0.0600)
Beobachtete Reflexe	2311 (I >2σ (I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.85 and 0.73
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2
Daten/Restraints/Parameter	3157 / 0 / 244
Goodness-of-fit an F^2	1.03
R-Werte (I>2σ (I))	R1 = 0.032, wR2 = 0.060
Max/min Restelektronendichte	0.70 und -0.87 $eÅ^{-3}$

6.6.1 Molekularstruktur von 34



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
I1	0.2666(1)	0.6009(1)	0.1174(1)	0.0485(1)
I2	-0.3584(1)	0.6655(1)	-0.0120(1)	0.0601(2)
N1	-0.1289(4)	1.2975(4)	0.1436(2)	0.0330(10)
C11	0.0044(6)	1.3224(5)	0.1753(2)	0.0449(14)
C12	0.0404(5)	1.1953(5)	0.2142(2)	0.0380(14)
C13	0.0937(5)	1.0554(5)	0.1915(2)	0.0287(12)
C14	0.2229(5)	1.0509(6)	0.1759(2)	0.0410(14)
C15	0.2731(5)	0.9235(5)	0.1556(2)	0.0394(14)
C16	0.1921(5)	0.7948(5)	0.1503(2)	0.0315(12)
C17	0.0629(5)	0.7938(5)	0.1644(2)	0.0314(12)
C18	0.0139(5)	0.9240(5)	0.1849(2)	0.0333(13)

C21	-0.1375(6)	1.3742(5)	0.0941(2)	0.0468(15)
C22	-0.0626(6)	1.2922(6)	0.0555(2)	0.0485(16)
C23	-0.1297(6)	1.1442(6)	0.0382(2)	0.0370(13)
C24	-0.2529(6)	1.1404(6)	0.0051(2)	0.0460(15)
C25	-0.3163(6)	1.0062(7)	-0.0104(2)	0.0459(15)
C26	-0.2584(5)	0.8715(6)	0.0081(2)	0.0412(14)
C27	-0.1345(5)	0.8710(6)	0.0409(2)	0.0383(14)
C28	-0.0716(5)	1.0072(6)	0.0555(2)	0.0391(14)
C31	-0.2423(5)	1.3456(6)	0.1703(2)	0.0440(15)
C32	-0.3779(5)	1.2643(6)	0.1527(2)	0.0460(15)
C33	-0.3736(5)	1.1001(6)	0.1678(2)	0.0362(13)
C34	-0.3814(5)	1.0580(6)	0.2183(2)	0.0405(14)
C35	-0.3782(5)	0.9085(7)	0.2324(2)	0.0473(15)
C36	-0.3677(5)	0.7962(6)	0.1968(2)	0.0445(15)
C37	-0.3578(5)	0.8363(7)	0.1475(2)	0.0452(15)
C38	-0.3604(5)	0.9857(7)	0.1332(2)	0.0423(14)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

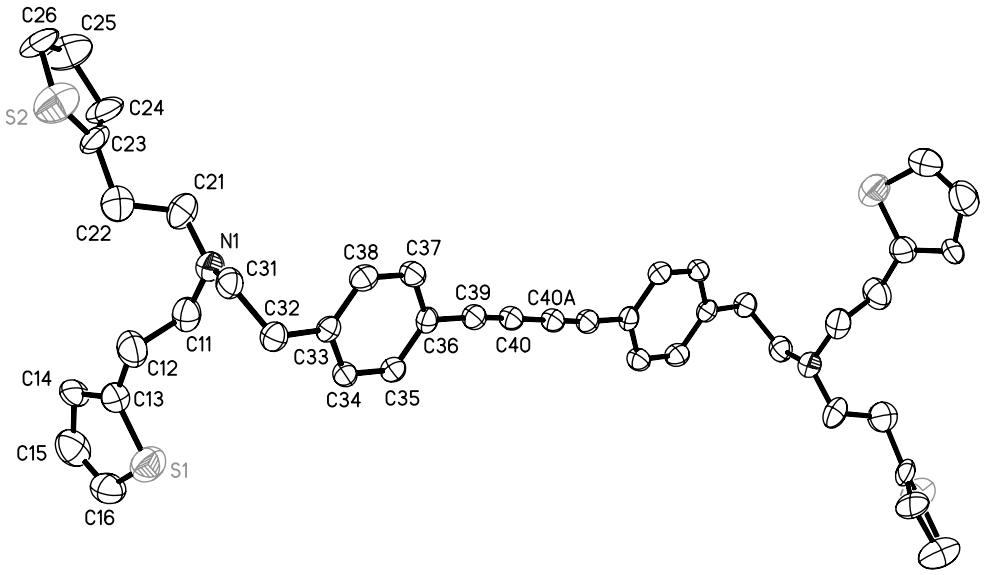
I1-C16	2.105(4)	C13-C12-C11	113.2(4)
I2-C26	2.100(5)	C14-C13-C18	117.1(4)
N1-C11	1.459(6)	C14-C13-C12	121.9(4)
N1-C31	1.467(6)	C18-C13-C12	121.0(4)
N1-C21	1.469(6)	C15-C14-C13	122.4(5)
C11-C12	1.531(7)	C14-C15-C16	118.9(5)
C12-C13	1.505(6)	C17-C16-C15	121.0(4)
C13-C14	1.390(6)	C17-C16-I1	120.0(3)
C13-C18	1.398(6)	C15-C16-I1	119.0(4)
C14-C15	1.372(7)	C16-C17-C18	119.2(4)
C15-C16	1.384(6)	C17-C18-C13	121.4(5)
C16-C17	1.372(6)	N1-C21-C22	114.2(4)
C17-C18	1.389(6)	C23-C22-C21	112.7(4)
C21-C22	1.528(7)	C24-C23-C28	117.6(5)
C22-C23	1.506(7)	C24-C23-C22	120.9(5)
C23-C24	1.382(7)	C28-C23-C22	121.5(5)
C23-C28	1.387(7)	C25-C24-C23	121.5(5)
C24-C25	1.374(7)	C24-C25-C26	120.0(5)
C25-C26	1.378(7)	C25-C26-C27	120.1(5)
C26-C27	1.382(7)	C25-C26-I2	120.7(4)
C27-C28	1.383(7)	C27-C26-I2	119.2(4)
C31-C32	1.521(7)	C26-C27-C28	119.0(5)
C32-C33	1.507(7)	C27-C28-C23	121.8(5)
C33-C38	1.385(7)	N1-C31-C32	113.8(4)
C33-C34	1.404(7)	C33-C32-C31	112.8(4)
C34-C35	1.375(7)	C38-C33-C34	117.5(5)
C35-C36	1.384(7)	C38-C33-C32	122.1(5)
C36-C37	1.371(7)	C34-C33-C32	120.3(5)
C37-C38	1.376(7)	C35-C34-C33	120.8(5)
C11-N1-C31	110.8(4)	C34-C35-C36	120.5(5)
C11-N1-C21	111.7(4)	C37-C36-C35	119.1(5)
C31-N1-C21	110.6(4)	C36-C37-C38	120.8(5)
N1-C11-C12	111.8(4)	C37-C38-C33	121.3(5)

6.7 Kristallstrukturanalyse von 25

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Rominger	
Strukturkennzeichen	mb11	
Summenformel	$C_{22}H_{22}NS_2$	
Molmasse	364.53	
Temperatur	233(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 20.9767(5) Å	α = 90 °
	b = 6.0647(2) Å	β = 102.786(2) °
	c = 15.1831(1) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1883.66(8) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.285 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	0.287 mm^{-1}	
Kristallform	lamina	
Kristallgröße	0.66 x 0.24 x 0.02 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	1.00 bis 21.53 °	
Indexgrenzen	$-21 \le h \le 21$, $-6 \le k \le 6$, $-15 \le l \le 15$	
Gemessene Reflexe	11023	
Unabhängige Reflexe	2172 (R(int) = 0.0470)	
Beobachtete Reflexe	1572 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.83	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	2172 / 92 / 260	
Goodness-of-fit an F^2	1.03	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.048, wR2 = 0.115	
Max/min Restelektronendichte	0.31 und -0.28 $eÅ^{-3}$	

6.7.1 Molekularstruktur von 25



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	0.2502(2)	0.2394(5)	0.6138(2)	0.0492(9)
S1	0.2858(1)	0.6886(2)	0.3655(1)	0.0723(5)
C11	0.2396(2)	0.4222(7)	0.5495(3)	0.0541(11)
C12	0.2262(2)	0.3628(7)	0.4492(3)	0.0639(13)
C13	0.2193(2)	0.5649(7)	0.3900(3)	0.0524(11)
C14	0.1605(2)	0.6708(7)	0.3505(2)	0.0502(11)
C15	0.1768(2)	0.8565(8)	0.2990(3)	0.0729(14)
C16	0.2402(2)	0.8829(7)	0.3007(3)	0.0637(13)
S2	0.0675(2)	-0.2925(6)	0.5734(3)	0.0857(13)
C21	0.1919(3)	0.1612(15)	0.6346(5)	0.057(2)
C22	0.1461(4)	0.0426(15)	0.5615(5)	0.073(2)
C23	0.0849(4)	-0.0359(18)	0.5965(10)	0.067(4)
C24	0.0490(12)	0.070(3)	0.647(2)	0.075(5)
C25	-0.0058(6)	-0.091(2)	0.6538(10)	0.085(4)
C26	-0.0007(6)	-0.2893(19)	0.6162(11)	0.067(4)
S2B	0.0307(7)	0.0646(18)	0.6555(11)	0.131(5)
C21B	0.1936(6)	0.052(2)	0.6013(10)	0.052(4)
C22B	0.1339(6)	0.160(2)	0.6188(9)	0.073(4)
C23B	0.0892(9)	-0.049(3)	0.6189(18)	0.115(12)
C24B	0.0655(7)	-0.218(2)	0.5600(8)	0.016(3)
C25B	0.0106(12)	-0.313(4)	0.5973(17)	0.073(8)
C26B	-0.0157(10)	-0.169(3)	0.6462(17)	0.070(7)
C31	0.3035(2)	0.0923(6)	0.6077(2)	0.0442(10)
C32	0.3677(2)	0.2101(6)	0.6107(2)	0.0402(10)
C33	0.3906(2)	0.3624(6)	0.6903(2)	0.0313(9)
C34	0.4137(2)	0.5719(6)	0.6775(2)	0.0343(9)
C35	0.4385(2)	0.7087(6)	0.7490(2)	0.0338(9)
C36	0.4400(2)	0.6421(6)	0.8372(2)	0.0332(9)

C37	0.4166(2)	0.4330(6)	0.8511(2)	0.0385(10)
C38	0.3923(2)	0.2957(6)	0.7786(2)	0.0389(9)
C39	0.4651(2)	0.7894(6)	0.9106(2)	0.0368(9)
C40	0.4869(2)	0.9238(6)	0.9676(2)	0.0359(9)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

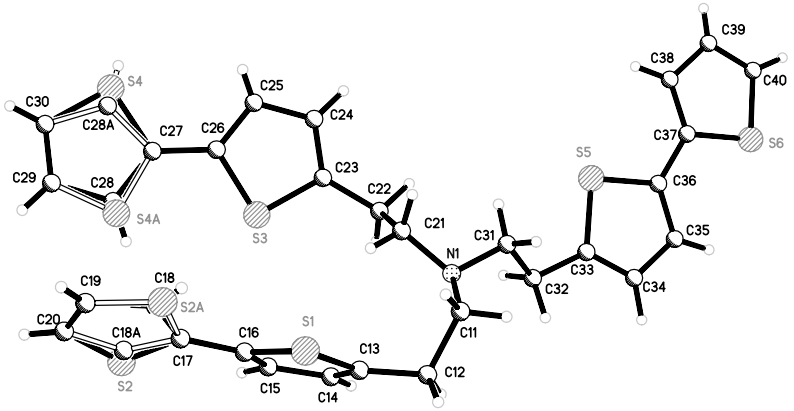
N1-C21	1.412(7)	C16-S1-C13	92.8(2)
N1-C31	1.450(5)	N1-C11-C12	117.0(3)
N1-C11	1.461(5)	C13-C12-C11	112.0(3)
N1-C21B	1.626(14)	C14-C13-C12	126.0(4)
S1-C16	1.690(5)	C14-C13-S1	113.0(3)
S1-C13	1.696(4)	C12-C13-S1	121.0(3)
C11-C12	1.530(5)	C13-C14-C15	107.2(4)
C12-C13	1.508(5)	C16-C15-C14	115.8(4)
C13-C14	1.401(5)	C15-C16-S1	111.2(4)
C14-C15	1.454(6)	C23-S2-C26	94.3(5)
C15-C16	1.332(6)	N1-C21-C22	116.5(7)
S2-C23	1.619(10)	C21-C22-C23	109.7(7)
S2-C26	1.696(11)	C24-C23-C22	130.5(10)
C21-C22	1.483(9)	C24-C23-S2	116.9(8)
C22-C23	1.567(10)	C22-C23-S2	112.4(8)
C23-C24	1.349(16)	C23-C24-C25	104.9(11)
C24-C25	1.533(16)	C26-C25-C24	114.1(10)
C25-C26	1.344(12)	C25-C26-S2	109.1(8)
S2B-C23B	1.608(17)	C23B-S2B-C26B	94.7(9)
S2B-C26B	1.709(15)	C22B-C21B-N1	106.9(9)
C21B-C22B	1.490(13)	C21B-C22B-C23B	99.8(11)
C22B-C23B	1.574(14)	C24B-C23B-C22B	136.7(18)
C23B-C24B	1.383(18)	C24B-C23B-S2B	110.4(12)
C24B-C25B	1.505(17)	C22B-C23B-S2B	99.0(12)
C25B-C26B	1.341(15)	C23B-C24B-C25B	103.7(12)
C31-C32	1.517(5)	C26B-C25B-C24B	113.8(15)
C32-C33	1.512(5)	C25B-C26B-S2B	106.8(14)
C33-C34	1.389(5)	N1-C31-C32	113.6(3)
C33-C38	1.393(5)	C33-C32-C31	115.7(3)
C34-C35	1.374(5)	C34-C33-C38	117.7(3)
C35-C36	1.392(5)	C34-C33-C32	120.4(3)
C36-C37	1.394(5)	C38-C33-C32	121.8(3)
C36-C39	1.435(5)	C35-C34-C33	121.6(3)
C37-C38	1.384(5)	C34-C35-C36	120.6(3)
C39-C40	1.203(5)	C35-C36-C37	118.4(3)
C40-C40#1	1.373(8)	C35-C36-C39	119.5(3)
C21-N1-C31	121.8(5)	C37-C36-C39	122.0(3)
C21-N1-C11	113.2(4)	C38-C37-C36	120.5(3)
C31-N1-C11	115.4(3)	C37-C38-C33	121.1(3)
C21-N1-C21B	31.1(4)	C40-C39-C36	175.3(4)
C31-N1-C21B	96.6(5)	C39-C40-C40#1	178.7(5)
C11-N1-C21B	117.1(5)		

6.8 Kristallstrukturanalyse von 66

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Oeser	
Strukturkennzeichen	mb12	
Summenformel	$C_{30}H_{27}NS_6$	
Molmasse	593.89	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 5.7826(4) Å	α = 90.0 °
	b = 28.092(2) Å	β = 102.156(2) °
	c = 8.7687(6) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	1392.5(2) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.416 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	0.513 mm^{-1}	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.09 x 0.08 x 0.03 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	2.38 bis 28.28 °	
Indexgrenzen	$-7 \le h \le 7$, $-36 \le k \le 37$, $-11 \le l \le 11$	
Gemessene Reflexe	14358	
Unabhängige Reflexe	6682 (R(int) = 0.0385)	
Beobachtete Reflexe	6243 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	6682 / 41 / 446	
Goodness-of-fit an F^2	1.11	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.048, wR2 = 0.103	
Flack-Parameter	0.06(7)	
Max/min Restelektronendichte	0.44 und -0.29 $eÅ^{-3}$	

6.8.1 Molekularstruktur von 66



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
S1	0.4362(1)	0.5458(1)	1.4931(1)	0.0179(2)
S2	0.4638(2)	0.3924(1)	1.5663(1)	0.0201(2)
C18	0.1588(9)	0.4565(1)	1.6111(7)	0.0084(8)
S2A	0.136(3)	0.4652(5)	1.617(3)	0.020
C18A	0.399(4)	0.4018(6)	1.577(2)	0.020
S3	0.1115(1)	0.4542(1)	1.0893(1)	0.0165(2)
S4	-0.4662(2)	0.3533(1)	1.0709(1)	0.0223(2)
C28	-0.0597(7)	0.3622(2)	1.2586(7)	0.0102(8)
S4A	-0.014(3)	0.3646(6)	1.272(2)	0.020
C28A	-0.406(4)	0.3529(6)	1.107(3)	0.020
S5	0.2611(1)	0.6794(1)	0.5846(1)	0.0194(2)
S6	0.2985(2)	0.7827(1)	0.2180(1)	0.0254(2)
N1	0.3913(5)	0.6105(1)	1.0671(3)	0.0153(5)
C11	0.4535(6)	0.6354(1)	1.2165(4)	0.0187(6)
C12	0.6612(6)	0.6122(1)	1.3319(4)	0.0206(7)
C13	0.6225(6)	0.5613(1)	1.3692(4)	0.0182(6)
C14	0.7099(6)	0.5218(1)	1.3137(4)	0.0197(7)
C15	0.6281(6)	0.4790(1)	1.3679(4)	0.0181(7)
C16	0.4773(5)	0.4850(1)	1.4658(4)	0.0150(6)
C17	0.3604(5)	0.4500(1)	1.5429(3)	0.0146(6)
C19	0.1039(6)	0.4113(1)	1.6768(4)	0.0204(7)
C20	0.2507(6)	0.3759(1)	1.6592(4)	0.0225(7)
C21	0.1984(6)	0.5765(1)	1.0635(4)	0.0153(6)
C22	0.1907(6)	0.5385(1)	0.9391(4)	0.0196(7)
C23	0.0234(5)	0.4991(1)	0.9559(3)	0.0142(6)
C24	-0.2051(6)	0.4931(1)	0.8817(4)	0.0159(6)
C25	-0.3116(5)	0.4521(1)	0.9310(4)	0.0165(6)
C26	-0.1639(5)	0.4270(1)	1.0438(4)	0.0155(6)
C27	-0.2076(5)	0.3846(1)	1.1250(4)	0.0154(6)
C29	-0.1724(8)	0.3209(1)	1.3020(5)	0.0315(9)
C30	-0.3870(8)	0.3131(1)	1.2129(5)	0.0317(9)

C31	0.3468(6)	0.6430(1)	0.9320(4)	0.0184(6)
C32	0.5608(6)	0.6462(1)	0.8582(4)	0.0221(7)
C33	0.5284(6)	0.6788(1)	0.7201(4)	0.0187(6)
C34	0.6815(6)	0.7100(1)	0.6795(4)	0.0194(7)
C35	0.5866(6)	0.7352(1)	0.5377(4)	0.0210(7)
C36	0.3580(6)	0.7228(1)	0.4726(3)	0.0152(6)
C37	0.2017(6)	0.7403(1)	0.3326(4)	0.0161(6)
C38	-0.0245(6)	0.7270(1)	0.2671(4)	0.0215(7)
C39	-0.1202(6)	0.7515(1)	0.1267(4)	0.0225(7)
C40	0.0368(6)	0.7821(1)	0.0855(4)	0.0242(7)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

S1-C13	1.739(3)	C14-C13-S1	110.3(3)
S1-C16	1.748(3)	C12-C13-S1	121.2(3)
S2-C20	1.679(4)	C13-C14-C15	113.7(3)
S2-C17	1.720(3)	C13-C14-H14	122(3)
C18-C17	1.430(5)	C15-C14-H14	124(3)
C18-C19	1.455(6)	C16-C15-C14	114.3(3)
C18-H18	0.9500	C16-C15-H15	119(3)
S2A-C17	1.630(14)	C14-C15-H15	126(3)
S2A-C19	1.625(14)	C15-C16-C17	129.7(3)
C18A-C17	1.393(17)	C15-C16-S1	109.4(2)
C18A-C20	1.427(17)	C17-C16-S1	120.8(2)
C18A-H18A	0.9500	C18A-C17-C18	98.1(9)
S3-C23	1.721(3)	C18A-C17-C16	134.1(9)
S3-C26	1.736(3)	C18-C17-C16	127.8(3)
S4-C30	1.673(4)	C18A-C17-S2A	105.9(10)
S4-C27	1.713(3)	C18-C17-S2A	7.9(6)
C28-C29	1.420(6)	C16-C17-S2A	120.0(5)
C28-C27	1.442(5)	C18A-C17-S2	13.3(9)
C28-H28	0.9500	C18-C17-S2	111.3(2)
S4A-C29	1.586(13)	C16-C17-S2	120.8(2)
S4A-C27	1.620(13)	S2A-C17-S2	119.1(5)
C28A-C27	1.434(17)	C20-C19-C18	113.9(3)
C28A-C30	1.444(17)	C20-C19-S2A	122.6(6)
C28A-H28A	0.9500	C18-C19-S2A	8.8(6)
S5-C36	1.730(3)	C20-C19-H19	126(3)
S5-C33	1.740(3)	C18-C19-H19	120(3)
S6-C40	1.703(4)	S2A-C19-H19	111(3)
S6-C37	1.725(3)	C19-C20-C18A	98.2(9)
N1-C11	1.462(4)	C19-C20-S2	113.6(3)
N1-C21	1.464(4)	C18A-C20-S2	15.4(8)
N1-C31	1.475(4)	C19-C20-H20	132(2)
C11-C12	1.543(5)	C18A-C20-H20	129(2)
C11-H11A	0.99(3)	S2-C20-H20	114(2)
C11-H11B	0.99(4)	N1-C21-C22	112.3(3)
C12-C13	1.494(5)	N1-C21-H21A	109(2)
C12-H12A	0.89(4)	C22-C21-H21A	109(2)
C12-H12B	1.01(4)	N1-C21-H21B	112(2)
C13-C14	1.351(5)	C22-C21-H21B	108.2(19)
C14-C15	1.412(5)	H21A-C21-H21B	105(3)
C14-H14	0.91(4)	C23-C22-C21	111.7(3)
C15-C16	1.357(5)	C23-C22-H22A	106(3)
C15-H15	0.94(4)	C21-C22-H22A	111(3)
C16-C17	1.441(4)	C23-C22-H22B	110(2)

C19-C20	1.337(5)	C21-C22-H22B	114(2)
C19-H19	0.85(4)	H22A-C22-H22B	103(4)
C20-H20	0.92(4)	C24-C23-C22	129.0(3)
C21-C22	1.521(4)	C24-C23-S3	110.8(2)
C21-H21A	0.89(4)	C22-C23-S3	120.2(2)
C21-H21B	0.97(3)	C23-C24-C25	113.4(3)
C22-C23	1.498(4)	C23-C24-H24	125(2)
C22-H22A	1.04(6)	C25-C24-H24	121(2)
C22-H22B	0.93(4)	C26-C25-C24	113.4(3)
C23-C24	1.355(4)	C26-C25-H25	122(3)
C24-C25	1.415(5)	C24-C25-H25	124(3)
C24-H24	0.94(4)	C25-C26-C27	129.9(3)
C25-C26	1.359(4)	C25-C26-S3	110.1(2)
C25-H25	0.79(4)	C27-C26-S3	120.0(2)
C26-C27	1.439(4)	C26-C27-C28	128.9(3)
C29-C30	1.338(6)	C26-C27-C28A	132.8(9)
C29-H29	0.89(4)	C28-C27-C28A	98.2(9)
C30-H30	0.88(4)	C26-C27-S4A	121.1(5)
C31-C32	1.515(5)	C28-C27-S4A	7.8(6)
C31-H31A	0.95(4)	C28A-C27-S4A	106.0(9)
C31-H31B	0.89(4)	C26-C27-S4	121.5(2)
C32-C33	1.498(4)	C28-C27-S4	109.6(2)
C32-H32A	1.01(4)	C28A-C27-S4	11.4(8)
C32-H32B	0.95(4)	S4A-C27-S4	117.4(5)
C33-C34	1.346(5)	C30-C29-C28	113.5(4)
C34-C35	1.435(5)	C30-C29-S4A	121.9(6)
C34-H34	1.00(4)	C28-C29-S4A	8.4(6)
C35-C36	1.370(5)	C30-C29-H29	128(3)
C35-H35	0.92(4)	C28-C29-H29	119(3)
C36-C37	1.449(4)	S4A-C29-H29	110(3)
C37-C38	1.365(5)	C29-C30-C28A	100.6(9)
C38-C39	1.416(5)	C29-C30-S4	113.5(3)
C38-H38	0.94(4)	C28A-C30-S4	12.9(8)
C39-C40	1.354(5)	C29-C30-H30	124(3)
C39-H39	0.85(4)	C28A-C30-H30	135(3)
C40-H40	1.00(4)	S4-C30-H30	122(3)
C13-S1-C16	92.27(16)	N1-C31-C32	111.1(3)
C20-S2-C17	92.58(17)	N1-C31-H31A	109(2)
C17-C18-C19	108.6(3)	C32-C31-H31A	112(2)
C17-C18-H18	125.7	N1-C31-H31B	113(3)
C19-C18-H18	125.7	C32-C31-H31B	106(3)
C17-S2A-C19	92.1(7)	H31A-C31-H31B	105(3)
C17-C18A-C20	121.2(16)	C33-C32-C31	114.0(3)
C17-C18A-H18A	119.4	C33-C32-H32A	106(2)
C20-C18A-H18A	119.4	C31-C32-H32A	106(2)
C23-S3-C26	92.30(16)	C33-C32-H32B	108(2)
C30-S4-C27	93.10(19)	C31-C32-H32B	103(2)
C29-C28-C27	110.3(3)	H32A-C32-H32B	121(3)
C29-C28-H28	124.9	C34-C33-C32	129.4(3)
C27-C28-H28	124.9	C34-C33-S5	110.6(2)
C29-S4A-C27	94.2(7)	C32-C33-S5	120.0(3)
C27-C28A-C30	117.3(15)	C33-C34-C35	113.4(3)
C27-C28A-H28A	121.4	C33-C34-H34	127(2)
C30-C28A-H28A	121.4	C35-C34-H34	120(2)
C36-S5-C33	92.70(16)	C36-C35-C34	113.3(3)
C40-S6-C37	92.29(17)	C36-C35-H35	123(2)

C11-N1-C21	112.0(3)	C34-C35-H35	124(2)
C11-N1-C31	113.1(3)	C35-C36-C37	129.9(3)
C21-N1-C31	112.6(2)	C35-C36-S5	110.0(2)
N1-C11-C12	113.3(3)	C37-C36-S5	120.1(2)
N1-C11-H11A	106.1(18)	C38-C37-C36	129.4(3)
C12-C11-H11A	111.3(18)	C38-C37-S6	110.1(2)
N1-C11-H11B	118(2)	C36-C37-S6	120.5(2)
C12-C11-H11B	103(2)	C37-C38-C39	113.4(3)
H11A-C11-H11B	106(3)	C37-C38-H38	124(2)
C13-C12-C11	114.6(3)	C39-C38-H38	122(2)
C13-C12-H12A	103(2)	C40-C39-C38	112.3(3)
C11-C12-H12A	110(2)	C40-C39-H39	124(3)
C13-C12-H12B	112(2)	C38-C39-H39	124(3)
C11-C12-H12B	109(2)	C39-C40-S6	111.9(3)
H12A-C12-H12B	107(3)	C39-C40-H40	130(2)
C14-C13-C12	128.4(3)	S6-C40-H40	117(2)

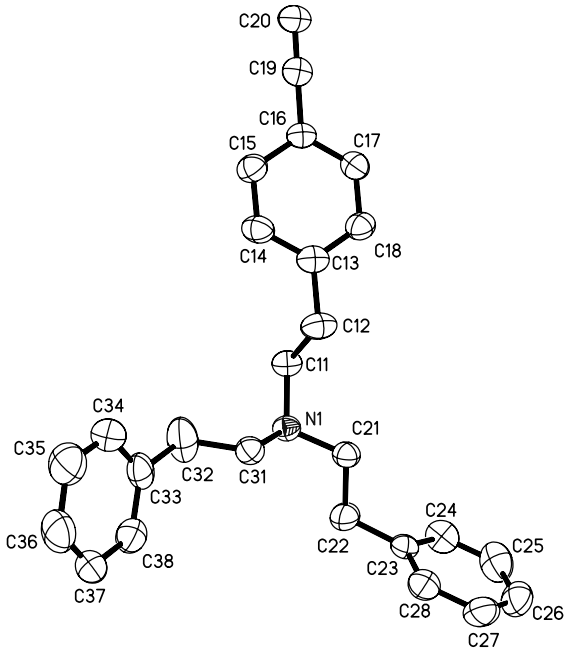
6.9 Kristallstrukturanalyse von 18

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Rominger	
Strukturkennzeichen	mb13	
Summenformel	$C_{26}H_{27}N$	
Molmasse	353.49	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	Cc	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 18.6354(5) Å	α = 90 °
	b = 6.6054(2) Å	β = 96.493(1) °
	c = 17.4674(6) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2136.34(11) Å^3	
Dichte (berechnet)	1.099 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	0.063 mm^{-1}	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.40 x 0.20 x 0.10 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	2.20 bis 24.10 °	
Indexgrenzen	$-21 \le h \le 21$, $-7 \le k \le 7$, $-20 \le l \le 20$	
Gemessene Reflexe	8098	
Unabhängige Reflexe	3397 (R(int) = 0.0245)	
Beobachtete Reflexe	3021 (I >2σ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	3397 / 2 / 245	
Goodness-of-fit an F^2	1.03	
R-Werte (I>2σ (I))	R1 = 0.032, wR2 = 0.078	
Flack-Parameter	-1(3)	
Extinktionskoeffizient	0.0061(6)	

Max/min Restelektronendichte	0.20 und -0.13 eÅ^{-3}

6.9.1 Molekularstruktur von 18



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	0.4242(1)	0.1576(2)	0.1551(1)	0.0364(3)
C11	0.4209(1)	-0.0294(2)	0.1100(1)	0.0377(4)
C12	0.4496(1)	-0.0174(3)	0.0312(1)	0.0483(5)
C13	0.4390(1)	-0.2112(2)	-0.0135(1)	0.0404(4)
C14	0.3708(1)	-0.2669(3)	-0.0472(1)	0.0466(4)
C15	0.3600(1)	-0.4397(3)	-0.0906(1)	0.0444(4)
C16	0.4179(1)	-0.5654(2)	-0.1019(1)	0.0356(4)
C17	0.4859(1)	-0.5144(3)	-0.0662(1)	0.0427(4)
C18	0.4961(1)	-0.3398(3)	-0.0228(1)	0.0444(4)
C19	0.4084(1)	-0.7377(3)	-0.1524(1)	0.0408(4)
C20	0.4009(1)	-0.8758(3)	-0.1958(1)	0.0482(5)
C21	0.4980(1)	0.2302(3)	0.1762(1)	0.0387(4)
C22	0.5048(1)	0.3455(3)	0.2520(1)	0.0529(5)
C23	0.5789(1)	0.4346(3)	0.2726(1)	0.0408(4)
C24	0.6341(1)	0.3238(3)	0.3130(1)	0.0568(5)
C25	0.7021(1)	0.4040(4)	0.3293(1)	0.0704(6)
C26	0.7167(1)	0.5944(4)	0.3061(1)	0.0682(6)
C27	0.6632(1)	0.7076(3)	0.2672(1)	0.0675(6)
C28	0.5947(1)	0.6275(3)	0.2505(1)	0.0535(5)
C31	0.3767(1)	0.3193(2)	0.1202(1)	0.0398(4)
C32	0.2977(1)	0.2720(3)	0.1200(2)	0.0742(7)

C33	0.2495(1)	0.4479(3)	0.0944(1)	0.0506(5)
C34	0.2098(1)	0.4452(3)	0.0228(1)	0.0665(6)
C35	0.1670(1)	0.6061(4)	-0.0026(1)	0.0775(7)
C36	0.1621(1)	0.7707(3)	0.0432(1)	0.0694(6)
C37	0.2000(1)	0.7764(3)	0.1148(1)	0.0574(5)
C38	0.2435(1)	0.6161(3)	0.1400(1)	0.0525(5)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

N1-C11	1.4627(19)	C13-C12-C11	112.56(14)
N1-C21	1.463(2)	C18-C13-C14	117.73(15)
N1-C31	1.474(2)	C18-C13-C12	121.80(16)
C11-C12	1.534(2)	C14-C13-C12	120.46(16)
C12-C13	1.501(2)	C15-C14-C13	121.74(17)
C13-C18	1.386(2)	C14-C15-C16	120.33(16)
C13-C14	1.388(2)	C17-C16-C15	118.34(14)
C14-C15	1.372(2)	C17-C16-C19	120.62(15)
C15-C16	1.393(2)	C15-C16-C19	120.96(15)
C16-C17	1.390(2)	C18-C17-C16	120.66(16)
C16-C19	1.439(2)	C17-C18-C13	121.14(17)
C17-C18	1.381(2)	C20-C19-C16	177.98(18)
C19-C20	1.184(2)	N1-C21-C22	111.50(13)
C21-C22	1.521(2)	C23-C22-C21	112.81(14)
C22-C23	1.507(3)	C28-C23-C24	117.47(18)
C23-C28	1.373(2)	C28-C23-C22	120.99(17)
C23-C24	1.388(3)	C24-C23-C22	121.52(17)
C24-C25	1.373(3)	C25-C24-C23	121.1(2)
C25-C26	1.358(3)	C26-C25-C24	120.4(2)
C26-C27	1.364(3)	C25-C26-C27	119.8(2)
C27-C28	1.382(3)	C26-C27-C28	120.0(2)
C31-C32	1.506(3)	C23-C28-C27	121.23(19)
C32-C33	1.506(3)	N1-C31-C32	113.11(14)
C33-C34	1.378(3)	C31-C32-C33	113.04(15)
C33-C38	1.379(3)	C34-C33-C38	117.68(18)
C34-C35	1.372(3)	C34-C33-C32	120.0(2)
C35-C36	1.359(3)	C38-C33-C32	122.3(2)
C36-C37	1.366(3)	C35-C34-C33	121.0(2)
C37-C38	1.374(3)	C36-C35-C34	120.3(2)
C11-N1-C21	113.23(13)	C35-C36-C37	120.0(2)
C11-N1-C31	113.70(12)	C36-C37-C38	119.76(19)
C21-N1-C31	111.71(12)	C37-C38-C33	121.27(18)
N1-C11-C12	116.19(13)		

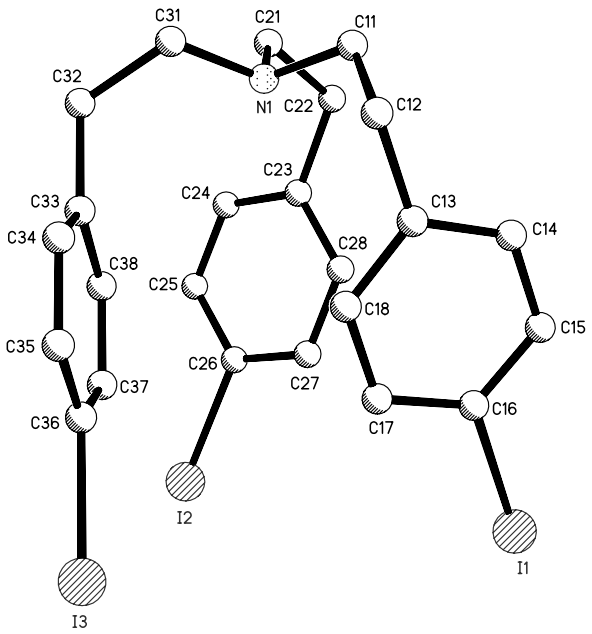
6.10 Kristallstrukturanalyse von 45

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Rominger
Strukturkennzeichen	mb14
Summenformel	$C_{24}H_{24}I_3N$
Molmasse	707.14
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å

Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 19.2739(3) Å	α = 90 °
	b = 16.6815(3) Å	β = 110.147(1) °
	c = 16.2750(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	4912.52(15) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.912 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	3.827 mm^{-1}	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.44 x 0.26 x 0.24 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	1.13 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	$-25 \le h \le 25$, $-21 \le k \le 21$, $-21 \le l \le 21$	
Gemessene Reflexe	50652	
Unabhängige Reflexe	11265 (R(int) = 0.0318)	
Beobachtete Reflexe	8727 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.46 and 0.28	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	11265 / 0 / 505	
Goodness-of-fit an F^2	1.03	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.033, wR2 = 0.073	
Max/min Restelektronendichte	2.16 und -1.80 $eÅ^{-3}$	

6.10.1 Molekularstruktur von 45



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
I11	0.6350(1)	0.5771(1)	0.7096(1)	0.0569(1)
I21	0.3359(1)	0.4767(1)	0.5147(1)	0.0510(1)
I31	0.4493(1)	0.3752(1)	0.8795(1)	0.0498(1)
N11	0.3563(2)	0.7926(2)	0.8128(2)	0.0291(6)
C111	0.4203(2)	0.8404(2)	0.8642(3)	0.0368(8)
C121	0.4825(2)	0.7899(2)	0.9265(3)	0.0408(9)
C131	0.5210(2)	0.7380(2)	0.8797(2)	0.0322(8)
C141	0.5724(2)	0.7707(2)	0.8470(2)	0.0362(8)
C151	0.6064(2)	0.7245(2)	0.8007(3)	0.0362(8)
C161	0.5884(2)	0.6451(2)	0.7866(2)	0.0329(8)
C171	0.5385(2)	0.6095(2)	0.8190(2)	0.0354(8)
C181	0.5053(2)	0.6564(2)	0.8653(2)	0.0345(8)
C211	0.3113(2)	0.8359(2)	0.7341(2)	0.0350(8)
C221	0.3429(2)	0.8339(2)	0.6601(3)	0.0381(9)
C231	0.3414(2)	0.7507(2)	0.6221(2)	0.0312(8)
C241	0.2754(2)	0.7158(2)	0.5713(2)	0.0374(9)
C251	0.2728(2)	0.6384(2)	0.5388(2)	0.0367(8)
C261	0.3383(2)	0.5956(2)	0.5587(2)	0.0342(8)
C271	0.4047(2)	0.6293(2)	0.6080(2)	0.0379(9)
C281	0.4063(2)	0.7066(2)	0.6400(2)	0.0359(8)
C311	0.3109(2)	0.7731(2)	0.8663(3)	0.0372(9)
C321	0.2627(2)	0.6990(2)	0.8350(3)	0.0405(9)
C331	0.3064(2)	0.6225(2)	0.8453(2)	0.0330(8)
C341	0.3429(2)	0.5900(2)	0.9279(2)	0.0353(8)
C351	0.3834(2)	0.5197(2)	0.9386(2)	0.0345(8)
C361	0.3881(2)	0.4816(2)	0.8656(2)	0.0316(8)
C371	0.3535(2)	0.5125(2)	0.7828(2)	0.0371(8)
C381	0.3133(2)	0.5827(2)	0.7734(2)	0.0368(8)
I12	0.8461(1)	0.4903(1)	0.6956(1)	0.0608(1)
I22	1.0892(1)	0.5724(1)	0.5789(1)	0.0575(1)
I32	1.0669(1)	0.6841(1)	0.9128(1)	0.0568(1)
N12	1.1751(2)	0.2675(2)	0.9089(2)	0.0403(8)
C112	1.1242(2)	0.2113(3)	0.9280(3)	0.0495(11)
C122	1.0709(3)	0.2511(3)	0.9662(3)	0.0535(12)
C132	1.0170(2)	0.3079(3)	0.9038(3)	0.0417(9)
C142	0.9596(2)	0.2795(3)	0.8324(3)	0.0450(10)
C152	0.9104(2)	0.3311(3)	0.7739(3)	0.0423(9)
C162	0.9192(2)	0.4126(2)	0.7869(3)	0.0406(9)
C172	0.9753(2)	0.4432(3)	0.8578(3)	0.0483(11)
C182	1.0239(2)	0.3907(3)	0.9153(3)	0.0509(11)
C212	1.2100(3)	0.2299(3)	0.8515(3)	0.0507(11)
C222	1.1593(3)	0.2257(3)	0.7547(3)	0.0545(12)
C232	1.1422(2)	0.3072(2)	0.7121(3)	0.0412(9)
C242	1.1912(2)	0.3447(3)	0.6799(3)	0.0455(10)
C252	1.1769(2)	0.4203(3)	0.6412(3)	0.0411(9)
C262	1.1113(2)	0.4577(2)	0.6350(2)	0.0358(8)
C272	1.0610(2)	0.4214(3)	0.6661(3)	0.0409(9)
C282	1.0770(2)	0.3467(3)	0.7048(3)	0.0427(9)
C312	1.2329(2)	0.2931(3)	0.9907(3)	0.0474(10)
C322	1.2712(2)	0.3705(3)	0.9813(3)	0.0497(11)

C332	1.2222(2)	0.4438(3)	0.9663(3)	0.0422(10)
C342	1.2098(3)	0.4841(3)	1.0350(3)	0.0496(11)
C352	1.1657(3)	0.5514(3)	1.0214(3)	0.0491(11)
C362	1.1327(2)	0.5800(3)	0.9367(3)	0.0417(9)
C372	1.1437(2)	0.5413(3)	0.8672(3)	0.0413(9)
C382	1.1876(2)	0.4739(3)	0.8822(3)	0.0406(9)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

I11-C161	2.107(4)	C161-C151-C141	119.2(3)
I21-C261	2.105(4)	C151-C161-C171	121.6(4)
I31-C361	2.100(4)	C151-C161-I11	119.0(3)
N11-C111	1.465(5)	C171-C161-I11	119.4(3)
N11-C211	1.466(5)	C161-C171-C181	118.5(3)
N11-C311	1.469(4)	C171-C181-C131	121.8(3)
C111-C121	1.530(6)	N11-C211-C221	113.7(3)
C121-C131	1.507(5)	C231-C221-C211	112.6(3)
C131-C141	1.388(5)	C241-C231-C281	118.5(4)
C131-C181	1.396(5)	C241-C231-C221	120.9(3)
C141-C151	1.389(6)	C281-C231-C221	120.5(4)
C151-C161	1.368(5)	C231-C241-C251	121.6(4)
C161-C171	1.380(5)	C261-C251-C241	118.6(4)
C171-C181	1.387(5)	C271-C261-C251	121.1(4)
C211-C221	1.526(5)	C271-C261-I21	119.3(3)
C221-C231	1.515(5)	C251-C261-I21	119.6(3)
C231-C241	1.384(6)	C261-C271-C281	119.6(4)
C231-C281	1.394(5)	C271-C281-C231	120.7(4)
C241-C251	1.390(6)	N11-C311-C321	113.5(3)
C251-C261	1.388(5)	C331-C321-C311	113.5(3)
C261-C271	1.375(6)	C381-C331-C341	117.6(4)
C271-C281	1.389(6)	C381-C331-C321	121.5(4)
C311-C321	1.524(6)	C341-C331-C321	120.9(3)
C321-C331	1.507(5)	C351-C341-C331	121.6(3)
C331-C381	1.391(5)	C361-C351-C341	119.0(3)
C331-C341	1.394(5)	C351-C361-C371	121.0(4)
C341-C351	1.386(5)	C351-C361-I31	119.9(3)
C351-C361	1.377(5)	C371-C361-I31	119.1(3)
C361-C371	1.381(5)	C361-C371-C381	119.2(3)
C371-C381	1.382(6)	C371-C381-C331	121.6(4)
I12-C162	2.104(4)	C112-N12-C212	110.4(4)
I22-C262	2.099(4)	C112-N12-C312	110.3(3)
I32-C362	2.105(4)	C212-N12-C312	109.2(3)
N12-C112	1.465(5)	N12-C112-C122	113.7(4)
N12-C212	1.466(6)	C132-C122-C112	113.7(4)
N12-C312	1.474(5)	C142-C132-C182	117.7(4)
C112-C122	1.525(7)	C142-C132-C122	121.0(4)
C122-C132	1.511(6)	C182-C132-C122	121.3(4)
C132-C142	1.384(6)	C132-C142-C152	121.5(4)
C132-C182	1.394(6)	C162-C152-C142	119.3(4)
C142-C152	1.387(6)	C152-C162-C172	120.8(4)
C152-C162	1.378(6)	C152-C162-I12	118.9(3)
C162-C172	1.379(6)	C172-C162-I12	120.3(3)
C172-C182	1.384(7)	C162-C172-C182	119.0(4)
C212-C222	1.544(6)	C172-C182-C132	121.7(4)
C222-C232	1.510(6)	N12-C212-C222	113.7(4)
C232-C242	1.378(6)	C232-C222-C212	112.9(4)

C232-C282	1.388(6)	C242-C232-C282	118.1(4)
C242-C252	1.394(6)	C242-C232-C222	121.0(4)
C252-C262	1.384(6)	C282-C232-C222	121.0(4)
C262-C272	1.377(6)	C232-C242-C252	121.9(4)
C272-C282	1.382(6)	C262-C252-C242	118.3(4)
C312-C322	1.522(6)	C272-C262-C252	121.1(4)
C322-C332	1.512(6)	C272-C262-I22	119.8(3)
C332-C382	1.394(6)	C252-C262-I22	119.1(3)
C332-C342	1.394(6)	C262-C272-C282	119.3(4)
C342-C352	1.380(7)	C272-C282-C232	121.3(4)
C352-C362	1.389(6)	N12-C312-C322	113.4(3)
C362-C372	1.381(6)	C332-C322-C312	113.9(4)
C372-C382	1.377(6)	C382-C332-C342	117.2(4)
C111-N11-C211	111.1(3)	C382-C332-C322	120.7(4)
C111-N11-C311	109.7(3)	C342-C332-C322	122.1(4)
C211-N11-C311	109.4(3)	C352-C342-C332	122.1(4)
N11-C111-C121	113.1(3)	C342-C352-C362	118.9(4)
C131-C121-C111	113.1(3)	C372-C362-C352	120.4(4)
C141-C131-C181	117.5(3)	C372-C362-I32	119.2(3)
C141-C131-C121	120.6(4)	C352-C362-I32	120.5(3)
C181-C131-C121	121.9(3)	C382-C372-C362	119.7(4)
C131-C141-C151	121.4(4)	C372-C382-C332	121.7(4)

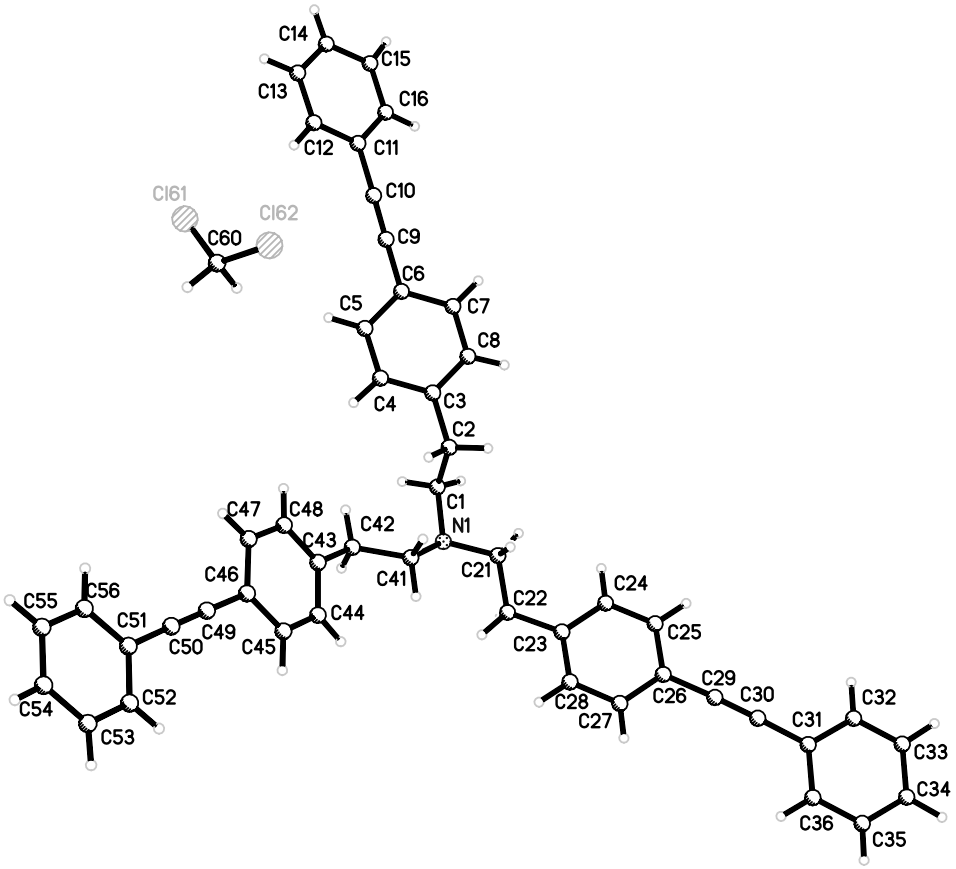
6.11 Kristallstrukturanalyse von 67

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Oeser	
Strukturkennzeichen	mb15	
Summenformel	$C_{48.50}H_{40}ClN$	
Molmasse	672.27	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/n$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 18.681(1) Å	α = 90.0 °
	b = 5.8936(3) Å	β = 101.204(1) °
	c = 33.275(2) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	3593.7(3) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.243 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	0.143 mm^{-1}	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.32 x 0.23 x 0.15 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	1.98 bis 24.71 °	
Indexgrenzen	$-21 \le h \le 21$, $-6 \le k \le 6$, $-39 \le l \le 39$	
Gemessene Reflexe	27318	
Unabhängige Reflexe	6087 (R(int) = 0.0398)	
Beobachtete Reflexe	4822 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	

Daten/Restraints/Parameter	6087 / 0 / 625
Goodness-of-fit an F^2	1.04
R-Werte (I>2σ (I))	R1 = 0.049, wR2 = 0.113
Max/min Restelektronendichte	0.23 und -0.76 eÅ^{-3}

6.11.1 Molekularstruktur von 67



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
N1	0.4798(1)	0.5970(3)	0.6590(1)	0.0323(4)
C1	0.4565(1)	0.3909(3)	0.6777(1)	0.0327(5)
C2	0.4098(1)	0.4307(4)	0.7102(1)	0.0409(5)
C3	0.3992(1)	0.2213(4)	0.7342(1)	0.0358(5)
C4	0.4546(1)	0.1469(4)	0.7657(1)	0.0384(5)
C5	0.4454(1)	-0.0395(4)	0.7891(1)	0.0385(5)
C6	0.3794(1)	-0.1572(4)	0.7823(1)	0.0358(5)
C7	0.3245(1)	-0.0868(4)	0.7503(1)	0.0401(5)
C8	0.3352(1)	0.0982(4)	0.7265(1)	0.0399(5)
C9	0.3677(1)	-0.3434(4)	0.8082(1)	0.0379(5)

C10	0.3570(1)	-0.4927(4)	0.8308(1)	0.0383(5)
C11	0.3450(1)	-0.6691(4)	0.8586(1)	0.0377(5)
C12	0.3837(2)	-0.6699(6)	0.8985(1)	0.0644(8)
C13	0.3742(2)	-0.8415(6)	0.9251(1)	0.0741(10)
C14	0.3248(1)	-1.0140(5)	0.9120(1)	0.0507(6)
C15	0.2844(2)	-1.0093(4)	0.8736(1)	0.0511(6)
C16	0.2946(1)	-0.8381(4)	0.8471(1)	0.0497(6)
C21	0.4183(1)	0.7146(4)	0.6332(1)	0.0335(5)
C22	0.4430(1)	0.8496(4)	0.5994(1)	0.0364(5)
C23	0.3846(1)	0.9909(4)	0.5729(1)	0.0322(5)
C24	0.3142(1)	0.9104(4)	0.5585(1)	0.0364(5)
C25	0.2638(1)	1.0353(4)	0.5315(1)	0.0358(5)
C26	0.2820(1)	1.2485(4)	0.5184(1)	0.0333(5)
C27	0.3513(1)	1.3336(4)	0.5338(1)	0.0354(5)
C28	0.4012(1)	1.2073(4)	0.5609(1)	0.0356(5)
C29	0.2311(1)	1.3795(4)	0.4896(1)	0.0352(5)
C30	0.1901(1)	1.4937(4)	0.4654(1)	0.0362(5)
C31	0.1429(1)	1.6346(4)	0.4368(1)	0.0338(5)
C32	0.0715(1)	1.5672(4)	0.4200(1)	0.0419(5)
C33	0.0267(1)	1.7054(4)	0.3924(1)	0.0446(6)
C34	0.0524(1)	1.9115(4)	0.3810(1)	0.0413(5)
C35	0.1220(1)	1.9790(4)	0.3976(1)	0.0418(5)
C36	0.1674(1)	1.8440(4)	0.4255(1)	0.0386(5)
C41	0.5207(1)	0.7549(4)	0.6891(1)	0.0343(5)
C42	0.5883(1)	0.6512(4)	0.7158(1)	0.0325(5)
C43	0.6274(1)	0.8139(3)	0.7475(1)	0.0292(4)
C44	0.6530(1)	1.0233(3)	0.7363(1)	0.0301(4)
C45	0.6917(1)	1.1676(3)	0.7650(1)	0.0302(4)
C46	0.7061(1)	1.1099(3)	0.8066(1)	0.0299(4)
C47	0.6786(1)	0.9036(4)	0.8182(1)	0.0352(5)
C48	0.6400(1)	0.7607(4)	0.7890(1)	0.0330(5)
C49	0.7495(1)	1.2536(4)	0.8363(1)	0.0332(5)
C50	0.7875(1)	1.3734(3)	0.8610(1)	0.0332(5)
C51	0.8321(1)	1.5200(3)	0.8900(1)	0.0320(5)
C52	0.8537(1)	1.7314(4)	0.8784(1)	0.0360(5)
C53	0.8945(1)	1.8754(4)	0.9064(1)	0.0391(5)
C54	0.9139(1)	1.8110(4)	0.9470(1)	0.0419(6)
C55	0.8941(1)	1.5993(4)	0.9592(1)	0.0421(6)
C56	0.8534(1)	1.4542(4)	0.9310(1)	0.0372(5)
Cl61	0.5482(3)	0.3051(11)	1.0085(2)	0.184(3)
Cl62	0.4514(1)	0.6912(4)	0.9934(1)	0.0626(7)
C60	0.5301(3)	0.5349(11)	0.9888(2)	0.0654(15)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

N1-C21	1.468(3)	C7-C8-H8	117.5(14)
N1-C41	1.469(3)	C10-C9-C6	177.4(2)
N1-C1	1.468(3)	C9-C10-C11	178.8(2)
C1-C2	1.533(3)	C16-C11-C12	118.0(2)
C1-H1A	0.98(2)	C16-C11-C10	121.9(2)
C1-H1B	1.01(2)	C12-C11-C10	120.1(2)
C2-C3	1.505(3)	C13-C12-C11	120.7(3)
C2-H2A	1.01(2)	C13-C12-H12	121.5(17)
C2-H2B	1.02(3)	C11-C12-H12	117.8(18)
C3-C8	1.379(3)	C12-C13-C14	119.8(3)
C3-C4	1.392(3)	C12-C13-H13	115.7(18)

C4-C5	1.378(3)	C14-C13-H13	124.3(18)
C4-H4	0.97(2)	C15-C14-C13	119.9(3)
C5-C6	1.396(3)	C15-C14-H14	121.6(16)
C5-H5	0.98(2)	C13-C14-H14	118.5(16)
C6-C7	1.391(3)	C14-C15-C16	119.9(3)
C6-C9	1.437(3)	C14-C15-H15	114.0(17)
C7-C8	1.385(3)	C16-C15-H15	126.1(17)
C7-H7	0.99(2)	C11-C16-C15	121.6(2)
C8-H8	0.98(2)	C11-C16-H16	119.1(17)
C9-C10	1.201(3)	C15-C16-H16	119.1(18)
C10-C11	1.438(3)	N1-C21-C22	111.39(17)
C11-C16	1.372(3)	N1-C21-H21A	112.1(12)
C11-C12	1.382(3)	C22-C21-H21A	110.5(12)
C12-C13	1.380(4)	N1-C21-H21B	106.4(11)
C12-H12	0.99(3)	C22-C21-H21B	109.7(11)
C13-C14	1.384(4)	H21A-C21-H21B	106.5(16)
C13-H13	1.05(3)	C23-C22-C21	115.41(18)
C14-C15	1.353(4)	C23-C22-H22A	109.1(12)
C14-H14	0.97(3)	C21-C22-H22A	108.8(11)
C15-C16	1.378(4)	C23-C22-H22B	108.8(13)
C15-H15	0.92(3)	C21-C22-H22B	109.4(13)
C16-H16	0.97(3)	H22A-C22-H22B	104.8(17)
C21-C22	1.521(3)	C28-C23-C24	117.51(19)
C21-H21A	1.00(2)	C28-C23-C22	119.78(19)
C21-H21B	1.01(2)	C24-C23-C22	122.66(19)
C22-C23	1.512(3)	C25-C24-C23	121.4(2)
C22-H22A	1.01(2)	C25-C24-H24	119.0(12)
C22-H22B	0.95(2)	C23-C24-H24	119.5(12)
C23-C28	1.390(3)	C24-C25-C26	120.5(2)
C23-C24	1.393(3)	C24-C25-H25	122.2(12)
C24-C25	1.380(3)	C26-C25-H25	117.2(12)
C24-H24	0.97(2)	C27-C26-C25	118.44(19)
C25-C26	1.395(3)	C27-C26-C29	120.1(2)
C25-H25	0.99(2)	C25-C26-C29	121.49(19)
C26-C27	1.390(3)	C28-C27-C26	120.5(2)
C26-C29	1.437(3)	C28-C27-H27	118.9(14)
C27-C28	1.381(3)	C26-C27-H27	120.6(14)
C27-H27	0.93(2)	C27-C28-C23	121.5(2)
C28-H28	0.97(2)	C27-C28-H28	120.9(13)
C29-C30	1.203(3)	C23-C28-H28	117.5(12)
C30-C31	1.431(3)	C30-C29-C26	178.0(2)
C31-C36	1.393(3)	C29-C30-C31	178.4(2)
C31-C32	1.400(3)	C36-C31-C32	118.8(2)
C32-C33	1.381(3)	C36-C31-C30	120.1(2)
C32-H32	0.97(3)	C32-C31-C30	121.2(2)
C33-C34	1.387(3)	C33-C32-C31	120.4(2)
C33-H33	1.02(3)	C33-C32-H32	119.5(15)
C34-C35	1.368(3)	C31-C32-H32	120.1(14)
C34-H34	1.01(2)	C32-C33-C34	120.0(2)
C35-C36	1.383(3)	C32-C33-H33	118.2(14)
C35-H35	0.94(2)	C34-C33-H33	121.7(14)
C36-H36	0.98(2)	C35-C34-C33	119.8(2)
C41-C42	1.524(3)	C35-C34-H34	118.9(14)
C41-H41A	1.03(2)	C33-C34-H34	121.3(14)
C41-H41B	0.99(2)	C34-C35-C36	121.0(2)
C42-C43	1.507(3)	C34-C35-H35	121.2(14)

C42-H42A	0.97(2)	C36-C35-H35	117.8(15)
C42-H42B	0.99(2)	C35-C36-C31	120.0(2)
C43-C48	1.388(3)	C35-C36-H36	120.3(13)
C43-C44	1.400(3)	C31-C36-H36	119.7(13)
C44-C45	1.374(3)	N1-C41-C42	113.92(17)
C44-H44	0.99(2)	N1-C41-H41A	110.8(12)
C45-C46	1.399(3)	C42-C41-H41A	108.7(12)
C45-H45	0.99(2)	N1-C41-H41B	106.3(12)
C46-C47	1.403(3)	C42-C41-H41B	108.1(13)
C46-C49	1.429(3)	H41A-C41-H41B	108.8(17)
C47-C48	1.378(3)	C43-C42-C41	112.75(17)
C47-H47	0.96(2)	C43-C42-H42A	108.4(13)
C48-H48	0.98(2)	C41-C42-H42A	107.6(12)
C49-C50	1.205(3)	C43-C42-H42B	106.6(12)
C50-C51	1.435(3)	C41-C42-H42B	111.4(12)
C51-C52	1.388(3)	H42A-C42-H42B	110.0(18)
C51-C56	1.399(3)	C48-C43-C44	117.55(19)
C52-C53	1.376(3)	C48-C43-C42	121.22(18)
C52-H52	0.95(2)	C44-C43-C42	121.22(18)
C53-C54	1.384(3)	C45-C44-C43	121.42(19)
C53-H53	0.96(2)	C45-C44-H44	120.6(12)
C54-C55	1.383(3)	C43-C44-H44	117.8(12)
C54-H54	0.92(3)	C44-C45-C46	120.70(19)
C55-C56	1.382(3)	C44-C45-H45	120.2(12)
C55-H55	0.97(2)	C46-C45-H45	119.1(12)
C56-H56	0.98(2)	C45-C46-C47	118.15(18)
Cl61-Cl62#1	0.068(10)	C45-C46-C49	120.99(18)
Cl61-C60	1.515(9)	C47-C46-C49	120.84(18)
Cl61-C60#1	1.757(8)	C48-C47-C46	120.34(19)
Cl62-Cl61#1	0.068(11)	C48-C47-H47	123.2(13)
Cl62-C60#1	1.472(7)	C46-C47-H47	116.4(13)
Cl62-C60	1.766(6)	C47-C48-C43	121.79(19)
C60-H60A	0.9900	C47-C48-H48	119.0(11)
C60-H60B	0.9900	C43-C48-H48	119.2(12)
C21-N1-C41	110.13(16)	C50-C49-C46	178.5(2)
C21-N1-C1	112.10(16)	C49-C50-C51	178.9(2)
C41-N1-C1	113.15(16)	C52-C51-C56	118.6(2)
N1-C1-C2	115.33(17)	C52-C51-C50	120.93(18)
N1-C1-H1A	108.5(12)	C56-C51-C50	120.46(19)
C2-C1-H1A	108.5(12)	C53-C52-C51	121.1(2)
N1-C1-H1B	106.5(11)	C53-C52-H52	120.2(15)
C2-C1-H1B	110.1(11)	C51-C52-H52	118.6(15)
H1A-C1-H1B	107.6(16)	C52-C53-C54	119.9(2)
C3-C2-C1	113.67(18)	C52-C53-H53	115.4(13)
C3-C2-H2A	110.2(13)	C54-C53-H53	124.7(13)
C1-C2-H2A	109.4(13)	C55-C54-C53	119.9(2)
C3-C2-H2B	106.2(13)	C55-C54-H54	121.7(14)
C1-C2-H2B	109.2(13)	C53-C54-H54	118.4(15)
H2A-C2-H2B	108.0(19)	C56-C55-C54	120.2(2)
C8-C3-C4	117.8(2)	C56-C55-H55	119.3(15)
C8-C3-C2	122.0(2)	C54-C55-H55	120.4(15)
C4-C3-C2	120.2(2)	C55-C56-C51	120.2(2)
C5-C4-C3	121.4(2)	C55-C56-H56	122.0(13)
C5-C4-H4	117.6(14)	C51-C56-H56	117.7(13)
C3-C4-H4	121.0(14)	Cl62#1-Cl61-C60	51(6)
C4-C5-C6	120.5(2)	Cl62#1-Cl61-C60#1	96(6)

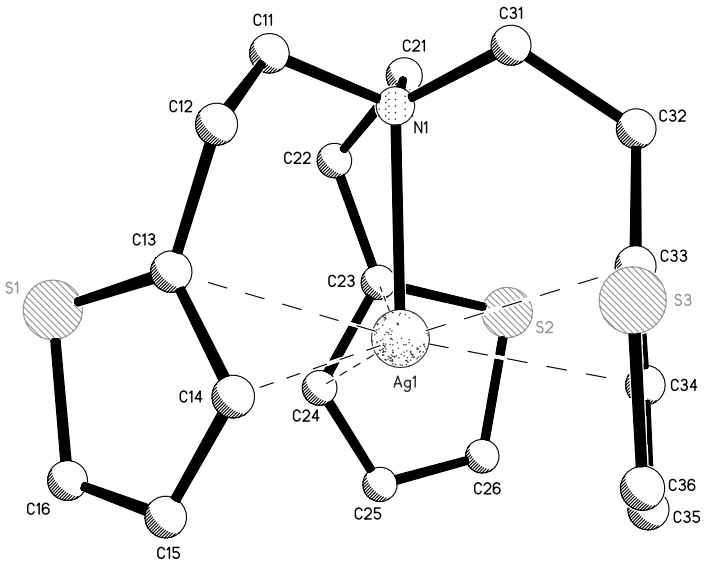
C4-C5-H5	120.0(13)	C60-Cl61-C60#1	54.9(4)
C6-C5-H5	119.1(12)	Cl61#1-Cl62-C60#1	127(6)
C7-C6-C5	118.3(2)	Cl61#1-Cl62-C60	82(6)
C7-C6-C9	120.8(2)	C60#1-Cl62-C60	55.2(3)
C5-C6-C9	120.88(19)	Cl61-C60-Cl62	123.2(5)
C8-C7-C6	120.4(2)	Cl61-C60-H60A	106.5
C8-C7-H7	121.2(13)	Cl62-C60-H60A	106.5
C6-C7-H7	118.4(13)	Cl61-C60-H60B	106.5
C3-C8-C7	121.5(2)	Cl62-C60-H60B	106.5
C3-C8-H8	121.0(14)	H60A-C60-H60B	106.5

6.12 Kristallstrukturanalyse von 49·Ag^+

Kristallographische Daten und Parameter der Verfeinerung:

Operator	Rominger	
Strukturkennzeichen	mb16	
Summenformel	$C_{20}H_{23}AgCl_2F_3NO_3S_4$	
Molmasse	689.40	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	$P2_12_12_1$	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 13.2610(2) Å	α = 90 °
	b = 13.8087(2) Å	β = 90 °
	c = 14.4501(1) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	2646.06(6) $Å^3$	
Dichte (berechnet)	1.731 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient µ	1.324 mm^{-1}	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.2 x 0.2 x 0.12 mm^3	
Gemessener Theta-Bereich	2.04 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	$-17 \le h \le 17$, $-17 \le k \le 17$, $-18 \le l \le 18$	
Gemessene Reflexe	27690	
Unabhängige Reflexe	6043 (R(int) = 0.0437)	
Beobachtete Reflexe	5192 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F^2	
Daten/Restraints/Parameter	6043 / 223 / 358	
Goodness-of-fit an F^2	1.02	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	R1 = 0.032, wR2 = 0.069	
Flack-Parameter	-0.01(3)	
Max/min Restelektronendichte	0.52 und -0.56 $eÅ^{-3}$	

6.12.1 Molekularstruktur von 49·Ag$^+$



Atomkoordinaten und thermische Parameter der Schweratome:

Atom	x	y	z	U_{eq}
Ag1	0.9721(1)	0.5162(1)	0.4559(1)	0.0331(1)
N1	0.8698(2)	0.6164(2)	0.3572(2)	0.0312(6)
C11	0.8969(3)	0.7198(3)	0.3706(3)	0.0394(9)
C12	1.0102(3)	0.7358(3)	0.3809(3)	0.0405(9)
C13	1.0527(3)	0.6990(3)	0.4708(3)	0.0394(9)
C14	1.1299(9)	0.6261(8)	0.4745(8)	0.032(2)
C15	1.1580(6)	0.6080(6)	0.5688(6)	0.045(2)
C16	1.1080(6)	0.6639(7)	0.6292(5)	0.0415(19)
S1	1.0225(3)	0.7385(3)	0.5741(3)	0.0471(10)
C21	0.7622(3)	0.6007(3)	0.3823(3)	0.0404(9)
C22	0.7466(3)	0.5908(3)	0.4865(3)	0.0418(10)
C23	0.7925(2)	0.5022(2)	0.5294(2)	0.0375(8)
C24	0.8702(6)	0.4980(7)	0.5972(6)	0.0448(19)
C25	0.8888(6)	0.4049(6)	0.6293(6)	0.0544(17)
C26	0.8353(6)	0.3376(4)	0.5830(6)	0.0539(18)
S2	0.7536(2)	0.3873(2)	0.5021(2)	0.0505(6)
C31	0.8858(3)	0.5888(3)	0.2588(3)	0.0384(9)
C32	0.8988(3)	0.4804(3)	0.2456(3)	0.0429(9)
C33	0.9929(2)	0.4401(3)	0.2876(2)	0.0356(8)
C34	0.9997(6)	0.3676(6)	0.3537(5)	0.0416(18)
C35	1.1000(4)	0.3413(4)	0.3776(4)	0.0508(13)
C36	1.1677(4)	0.3935(4)	0.3282(4)	0.0509(13)
S3	1.1103(2)	0.4733(1)	0.2538(1)	0.0448(5)
S4	0.4700(1)	0.4523(1)	0.3660(1)	0.0387(2)

O1	0.5741(3)	0.4552(5)	0.3615(3)	0.126(2)
O2	0.4295(3)	0.3604(2)	0.3443(2)	0.0786(12)
O3	0.4176(5)	0.5281(4)	0.3258(3)	0.128(2)
C50	0.4386(4)	0.4640(3)	0.4872(3)	0.0521(11)
F1	0.3450(2)	0.4573(4)	0.5034(2)	0.1086(15)
F2	0.4786(5)	0.5396(3)	0.5249(2)	0.149(2)
F3	0.4794(4)	0.3922(3)	0.5373(2)	0.1225(14)
C60	0.1429(4)	0.2839(3)	0.7149(3)	0.0510(11)
Cl1	0.1907(2)	0.3422(1)	0.6188(1)	0.1075(7)
Cl2	0.2370(1)	0.2388(1)	0.7866(1)	0.0943(5)
C14B	1.0332(14)	0.7428(13)	0.5577(9)	0.037(5)
C15B	1.0745(8)	0.6927(8)	0.6328(8)	0.042(3)
C16B	1.1333(10)	0.6190(9)	0.6048(7)	0.043(3)
S1B	1.1307(4)	0.6064(4)	0.4858(3)	0.0421(12)
C24B	0.756(3)	0.4082(11)	0.512(3)	0.034(11)
C25B	0.815(3)	0.3348(14)	0.554(2)	0.045(9)
C26B	0.879(3)	0.3747(13)	0.614(2)	0.034(8)
S2B	0.8739(11)	0.5015(11)	0.6175(9)	0.070(5)
C34B	1.0871(14)	0.475(7)	0.251(5)	0.08(5)
C35B	1.1718(15)	0.442(3)	0.301(2)	0.026(9)
C36B	1.1428(17)	0.378(4)	0.367(3)	0.042(15)
S3B	1.0128(16)	0.3642(17)	0.3718(15)	0.048(6)

Ausgewählte Bindngslängen [Å] und Bindungswinkel [°]:

Ag1-N1	2.406(3)	C31-N1-Ag1	109.8(2)
Ag1-C24	2.461(8)	C21-N1-Ag1	108.2(2)
Ag1-S1B	2.483(6)	N1-C11-C12	113.0(3)
Ag1-S3B	2.48(3)	C13-C12-C11	113.8(3)
Ag1-C34	2.555(9)	C14B-C13-C14	113.3(8)
Ag1-C14	2.599(13)	C14B-C13-C12	123.5(7)
Ag1-C23	2.614(3)	C14-C13-C12	122.5(5)
Ag1-C33	2.664(3)	C14B-C13-S1	6.6(10)
Ag1-S2B	2.681(16)	C14-C13-S1	111.8(5)
N1-C11	1.485(5)	C12-C13-S1	125.6(3)
N1-C31	1.487(5)	C14B-C13-S1B	109.1(6)
N1-C21	1.489(5)	C14-C13-S1B	8.4(6)
C11-C12	1.526(6)	C12-C13-S1B	127.4(3)
C12-C13	1.504(5)	S1-C13-S1B	106.8(3)
C13-C14B	1.417(13)	C15-C14-C13	110.1(8)
C13-C14	1.437(11)	C15-C14-Ag1	101.9(7)
C13-S1	1.639(5)	C13-C14-Ag1	80.3(5)
C13-S1B	1.659(6)	C16-C15-C14	112.9(8)
C14-C15	1.434(12)	C15-C16-S1	111.6(6)
C15-C16	1.341(11)	C13-S1-C16	93.5(4)
C16-S1	1.726(9)	N1-C21-C22	112.5(3)
C21-C22	1.526(6)	C23-C22-C21	115.1(3)
C22-C23	1.501(5)	C24B-C23-C24	109.6(11)
C23-C24B	1.409(15)	C24B-C23-C22	122.4(10)
C23-C24	1.423(9)	C24-C23-C22	127.7(5)
C23-S2B	1.669(11)	C24B-C23-S2B	110.8(10)
C23-S2	1.715(4)	C24-C23-S2B	6.4(9)
C24-C25	1.389(10)	C22-C23-S2B	125.6(6)
C25-C26	1.347(9)	C24B-C23-S2	4(2)
C26-S2	1.735(8)	C24-C23-S2	109.8(4)
C31-C32	1.518(6)	C22-C23-S2	122.5(3)

C32-C33	1.496(5)	S2B-C23-S2	111.4(6)
C33-C34	1.386(8)	C24B-C23-Ag1	108.1(19)
C33-C34B	1.435(15)	C24-C23-Ag1	67.9(4)
C33-S3B	1.627(12)	C22-C23-Ag1	98.2(2)
C33-S3	1.695(4)	S2B-C23-Ag1	73.8(6)
C34-C35	1.420(9)	S2-C23-Ag1	104.43(17)
C35-C36	1.356(8)	C25-C24-C23	113.4(7)
C36-S3	1.716(6)	C25-C24-Ag1	105.9(6)
S4-O1	1.383(4)	C23-C24-Ag1	79.7(4)
S4-O3	1.384(4)	C26-C25-C24	112.3(6)
S4-O2	1.413(3)	C25-C26-S2	113.0(5)
S4-C50	1.807(4)	C23-S2-C26	91.3(3)
C50-F1	1.266(5)	N1-C31-C32	112.9(3)
C50-F2	1.291(5)	C33-C32-C31	114.2(3)
C50-F3	1.342(6)	C34-C33-C34B	115.7(15)
C60-Cl1	1.726(5)	C34-C33-C32	127.1(4)
C60-Cl2	1.738(5)	C34B-C33-C32	117.0(12)
C14B-C15B	1.399(14)	C34-C33-S3B	7.9(11)
C15B-C16B	1.344(12)	C34B-C33-S3B	110.2(11)
C16B-S1B	1.729(10)	C32-C33-S3B	132.7(8)
C24B-C25B	1.419(16)	C34-C33-S3	109.5(4)
C25B-C26B	1.340(15)	C34B-C33-S3	6.3(11)
C26B-S2B	1.752(15)	C32-C33-S3	123.3(3)
C34B-C35B	1.407(16)	S3B-C33-S3	103.9(8)
C35B-C36B	1.350(16)	C34-C33-Ag1	70.3(4)
C36B-S3B	1.737(15)	C34B-C33-Ag1	107(5)
N1-Ag1-C24	104.0(2)	C32-C33-Ag1	97.9(2)
N1-Ag1-S1B	106.99(12)	S3B-C33-Ag1	65.7(11)
C24-Ag1-S1B	111.9(2)	S3-C33-Ag1	104.56(16)
N1-Ag1-S3B	108.6(4)	C33-C34-C35	114.4(6)
C24-Ag1-S3B	116.0(5)	C33-C34-Ag1	79.0(4)
S1B-Ag1-S3B	108.9(5)	C35-C34-Ag1	101.5(5)
N1-Ag1-C34	101.55(18)	C36-C35-C34	110.8(5)
C24-Ag1-C34	118.4(3)	C35-C36-S3	112.2(4)
S1B-Ag1-C34	112.4(2)	C33-S3-C36	93.0(3)
S3B-Ag1-C34	7.0(4)	O1-S4-O3	117.3(4)
N1-Ag1-C14	100.3(2)	O1-S4-O2	113.3(3)
C24-Ag1-C14	114.6(3)	O3-S4-O2	113.3(3)
S1B-Ag1-C14	6.6(3)	O1-S4-C50	105.9(2)
S3B-Ag1-C14	111.6(6)	O3-S4-C50	102.9(3)
C34-Ag1-C14	114.4(3)	O2-S4-C50	102.0(2)
N1-Ag1-C23	76.70(10)	F1-C50-F2	112.7(5)
C24-Ag1-C23	32.4(2)	F1-C50-F3	103.9(4)
S1B-Ag1-C23	137.59(13)	F2-C50-F3	101.7(4)
S3B-Ag1-C23	109.5(5)	F1-C50-S4	113.5(3)
C34-Ag1-C23	107.83(18)	F2-C50-S4	112.7(3)
C14-Ag1-C23	137.3(3)	F3-C50-S4	111.3(3)
N1-Ag1-C33	75.19(10)	Cl1-C60-Cl2	112.5(3)
C24-Ag1-C33	140.7(2)	C15B-C14B-C13	113.9(11)
S1B-Ag1-C33	105.59(13)	C16B-C15B-C14B	111.6(11)
S3B-Ag1-C33	36.6(3)	C15B-C16B-S1B	111.3(9)
C34-Ag1-C33	30.72(17)	C13-S1B-C16B	93.7(5)
C14-Ag1-C33	104.0(3)	C13-S1B-Ag1	80.5(2)
C23-Ag1-C33	115.86(11)	C16B-S1B-Ag1	103.9(5)
N1-Ag1-S2B	106.6(3)	C23-C24B-C25B	112.9(15)
C24-Ag1-S2B	4.6(4)	C26B-C25B-C24B	109.7(16)

S1B-Ag1-S2B	107.4(3)	C25B-C26B-S2B	113.7(14)
S3B-Ag1-S2B	117.8(5)	C23-S2B-C26B	90.8(8)
C34-Ag1-S2B	120.8(4)	C23-S2B-Ag1	69.4(5)
C14-Ag1-S2B	110.2(4)	C26B-S2B-Ag1	91.9(15)
C23-Ag1-S2B	36.7(2)	C35B-C34B-C33	113.8(16)
C33-Ag1-S2B	144.6(3)	C36B-C35B-C34B	109.8(16)
C11-N1-C31	109.7(3)	C35B-C36B-S3B	112.6(14)
C11-N1-C21	109.9(3)	C33-S3B-C36B	93.3(10)
C31-N1-C21	109.4(3)	C33-S3B-Ag 1	77.7(10)
C11-N1-Ag1	109.8(2)	C36B-S3B-Ag1	98(2)

7 Literaturverzeichnis

[1] a) R. Gleiter, M. Karcher, R. Jahn, H. Irngartinger, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 735.

[2] b) R. Gleiter, J. Ritter, H. Irngartinger, J. Lichtenthäler, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2887-2890.

[3] R. Gleiter, K. Hövermann, J. Ritter, B. Nuber, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 867-869.

[4] R. Gleiter, J. Ritter, *Angew. Chem.***1994**, *106*, 2550-2553.

[5] R. Gleiter, V. Wolfart, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 479-482.

[6] a) R. Gleiter, M. Ramming, H. Weigl, V. Wolfart, H. Irngartinger, T. Oeser, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 1545-1550.

b) R.Gleiter, *Pure Appl. Chem.* **1987**, *59*, 1585.

c) R. Gleiter, W. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 369-375.

[7] a) F. Sondheimer, Y. Amiel, R Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 6263-6267.

b) R. Gleiter, R.Merger, J. Chavez, T. Oeser, H. Irngartinger, H.Pritzkow, B. Nuber, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2841-2843.

[8] E. M. Schmidt, R. Gleiter, F. Rominger, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1814-1822.

[9] a) F. Sondheimer, Y. Amiel, R. Wolovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4600-4606.

b) J. Chavez, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1996**.

[10] V. Wolfart, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1997**.

[11] A. Kunze, R. Gleiter, F. Rominger, *Chem. Commun.* **1999**, 171-172.

[12] A. Kunze, S. Bethke, R. Gleiter, F. Rominger, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 609-612.

[13] M. Baier, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **2001**.

[14] a) R. Berscheid, F. Vögtle, *Synthesis*, **1992**, 58-62.

b) F. Vögtle, R. Berscheid, W. J. Schick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 414-416.

[15] a) H. Kurata, N. Rikitake, A. Okumura, M. Oda, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1018-1019.

b) H. Kurata, K. Haruki, H. Nakaminami, T. Kawase, M. Oda. *Chem. Lett*. **2003**, *32*, 422-423.

c) H. Kurata, H. Nakaminami, K. Matsumoto, T. Kawase, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2001**, 529-532.

[16] a) A. Kraft, A. C. Grimsdale, A. B. Holmes, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 416-443.

b) R. E. Martin, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1440-1469.

c) P. Bäuerle, U. Mitschke, G. Grüner, G. Rimmel, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 2153-2160.

d) D. Fichou, *Handbook of Oligo-and Polythiophenes*, Wiley-VCH, **1999**.

[17] A. Kunze, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2001**.

[18] a) C. Glaser, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1869**, *2*, 422-424.

b) C. Glaser, *Ann. Chem. Pharm.* **1870**, *154*, 137-171.

[19] a) G. Eglinton, A. R. Galbraith, *Chem. Ind.* **1956**, 737-738.

b) G. Eglinton, W. McCrae, *Adv. Org. Chem.* **1963**, *4*, 225-238.

[20] a) A. S. Hay, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 1275.

b) A. S. Hay, *J.Org. Chem.* **1962**, *27*, 3320-3321.

[21] a) T. F. Rutledge, *Acetylenic Compounds*, Reinhold, New York, **1968**, Kap. 6, S. 245-268.

b) P. Cadiot, W. Chodkiewicz, in *Chemistry of Acetylenes*, (Hrsg.: H. G. Viehe), Marcel Dekker, New York, **1969**, Kap.9, S. 597-647.

c) W. G. Nigh, in *Organic Chemistry, Vol. 5: Oxidation in Organic Chemistry, Part B* (Hrsg.: W. S. Trahanovsky), Academic Press, New York, **1973**, S. 11-31.

d) U. Niedballa, *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl) 4. Aufl., Vol. 5/2 a*, **1977**, S. 925-937.

e) L. I. Simandi in *The Chemistry of Functional Groups*, *Supplement C: The Chemistry of Triple-bonded Functional Groups*, Eds.: P. Patai, Z. Rappoport), Wiley New York, **1983**, Kap. 13, S. 529-534.

f) L. Brandsma, *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **1988**, Kap. 10, S. 219-227.

g) K. Sonogashira in *Comprehensive Organic Synthesis,* Eds.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, *Vol. 3*, S. 551-561.

h) P. Siemsen, R. C. Livingston, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2740-2767.

[22] F. Diederich, P. J. Stang, *Metal-catalyzed-cross-coupling reactions*, Wiley-VCH, **1998**, Kap. 5. S. 203-229.

[23] a) K. Sonogashira, Y. Tohda, N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 4467–4470.

b) S. Takahashi, Y. Kuroyama, K. Sonogashira, N. Hagihara, *Synthesis* **1980**, 627–630.

[24] a) S. Ma, Z. Shi, Z. Yu, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 12137–12148.

b) G. B. Jones, J. M. Wright, G. W. Plourde II, G. Hynd, R. S. Huber, J. E. Mathews, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1937–1944.

c) S.-X. Lhi, C. Michel, M. Schmittel, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3959–3962.

d) W. Shen, S. A. Thomas, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2857–2860.

d) K. Sonogashira, *Comprehensive, Org. Synthesis*, Eds. B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, Oxford **1991**, *Vol. 3*, 521-549.

[25] a) D. Milstein, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3636-3638.
b) Y. Rubin, C. B. Knobler, F. Diederich, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, *4*, 1607–1617.
c) M. A. J. Duncton, G. Pyttenden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1999**, 1235-1246.

[26] R. F. Heck, *Palladium reagents in organic syntheses*, Eds. A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees, Academic Press, **1985**, Kap. 1, S. 2.

[27] KD Scientific; *Modell 200*.

[28] F. Vögtle, *Chem. Ztg*. **1972**, *96*, 396–403.

[29] R. K. Crossland, K.L. Servis, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3195-3196.

[30] M. Brudermüller, H. Musso, A. Wagner, *Chem Ber.***1988**, *121*, 2239-2244

[31] a) S. Gabriel, **Ber. 1887**, *20*, 2224.
b) F. Toda, S. Soda, I. Goldberg, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I*, **1993**, 2357-2361.

[32] W. F. Beech, *J. Chem. Soc.* **1968**, *15*, 1869-1872.

[33] a) C. Yoakim, I. Guse, J. A. O´Meara, B. Thavonekham, *Synlett*, **2003**, 473-476.
b) R. P. Kreher, H. Hennige, F. Jelitto, J. Preut. *Z. Naturforsch.* **1989**, *44*b, 1132-1148.

[34] R. J. Baumgarten, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 234-237.

[35] R. W. Bost, C. A. Howe, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5865-5866.

[36] J. N. Ashley, H. J. Barber, A. J. Ewins, G. Newbery, A. D. H. Self, *J. Chem. Soc.* **1942**, 1869-1872.

[37] F. Popowycz, S. Gerber-Lemaire, E. Rodriguez-Garcia, C. Schütz, *Helv. Chim. Acta*, **2003**, *86*, 1914-1948.

[38] M. Othman, P. Pigeon, B. Decroix, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 2495-2504.

[39] a) T. Frejd, T. Klingstedt, *Synthesis*, **1987**, 40-42.
b) W.Herz, L. Tsai, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3529-533.

[40] a) F. F. Blicke, J. H. Burckhalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 477-480.
b) E. Baciocchi, V. Mancini, P. Peducci, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. II*, **1975**, 821-824.

[41] G. Barbarella, M. Zambianchi, O. Pudova, V. Paladini, A. Ventola, F. Cipriani, G. Gigli, R. Cigolani, G. Citro, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11600-11607.

[42] F. Benington, R. D. Morin, L. C. Clark, R. P. Fox, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1979-1984.

[43] D. Braun, R. Jung, W. Kern, *J. Prakt. Chem.* **1961**, *14*, 24-33.

[44] Thiophen-2-ethanol: *Merck-Schuchardt*, 2-Phenylethanol: *Fluka*

[45] S. Gronowitz, H. O. Karlson, *Arkiv Kemi*, **1961**, *17*, 89-892.

[46] Ethylenoxid wurde von der BASF AG, Ludwigshafen zur Verfügung gestellt.

[47] J. T. Plati, W. H. Strain, S. L. Warren, *J. Am. Soc.* **1943**, *65*, 1273-1275.

[48] S. W. Waybright, C. P. Singleton, K. Wachter, C. J. Murphy, U. H. F. Bunz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1828-1833.

[49] Boran-Dimethylsulfid Komplex (2 N-Lösung in Tetrahydrofuran): *Aldrich*

[50] Autorenkollektiv, *Organikum*, 21. Auflage **2001**, 200-201.

[51] E. Campaigne, W. M. LeSuer, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 415-417.

[52] L. N. Lucas, J. v. Esch, R. M. Kellogg, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 1775-1778.

[53] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M Zembayashi, A, Fujioka, S.-i, Kodma, I.Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 1958-1969.

[54] I. Colon, D. R. Kelsey, *J.Org. Chem.* **1986**, *51*, 2627-2637.

[55] Y. Goldberg, H. Alper, *J.Org. Chem.* **1993**, *58*, 3072-3075

[56] K. S. Feldman, M. L. Wrobleski, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 8659-8668.

[57] M. A. Blanchette, M. S. Malamas, M. H. Nantz, J. C. Roberts, P. Somfai, D. C. Whritenour, S. Masamune, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2817-2825.

[58] T. Ooi, N. Kagoschima, H. Ichikawa, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3328-3333.

[59] A. Bongini, G. Cardillo, M. Orena, S. Sandri, *Synthesis*, **1979**, 618-620.

[60] S. Ghosal, G. P. Luke, K. S. Kyler, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4296-4298.

[61] R.Gleiter, F. Rittinger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, Vol.29, 4529-4532.

[62] M. D`Auria, A. De Mico, F. D`Onotrio, G. Piancatelli, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5243-5247.

[63] M. ALvarez, N. Lugan, R. Mathieu, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5652-5657.

[64] Y. Geng, A. Fechtenkötter, K. Müllen, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1634-1641.

[65] Y. Nishihara, K. Ikegashira, K. Hirabayashi, J.-i Ando, A. Mori, T. Hiyama, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 1780-1787.

[66] Phenylacetylen: *Fluka*

[67] R. Wu, J. S. Schumm, D. L. Pearson, J. M. Tour, *J. Org. Chem*. **1996**, *61*, 6906–6921.

[68] 2-Iodthiophen: *Aldrich*

[69] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456-463.

[70] B. Dietich, J.-M Lehn, J.P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2885-2888.

[71] C.J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053-1059 (Nobelvortrag).

[72] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116.

[73] D. J. Cram*, Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1041-1060.

[74] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 49-57.

[75] a) R. W. Alder, S. P. East, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2097-2111.
b) R. W. Alder, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 321-327.

[76] a) R.W. Alder, R.J.Arrowsmith, A. Casson, R. B. Sessions, E. Heilbronner, B. Kovac, H. Huber, M. Taagepera, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6137-6142.
b) R. W. Alder, R. E. Moss, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 997-998;
c) R. W. Alder, A. G. Orpen, R. B. Sessions, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 999-1000;
d) R. W. Alder, R. E. Moss, R. B. Sessions, *J. Chem. Oc., Chem Commun.* **1983**, 1000-1002.

[77] a) H. W. Quinn, J. H. Tsai, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1969**, *12*, 217-273.
b) M. Herberhold, Metal π-Complexes. Elsevier, Amsterdam 1972.
c) *Gmelins Handbook of Inorganic Chemistry*, Silver, Vol. 5b, 8th edn. Springer, Heidelberg 1975.

[78] J. E. McMurry, G. J. Haley, J. R. Matz, J.C. Clardy, J. Mitchell, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 515-516.

[79] J.-L. Pierre, P. Baret, P. Chautemps, M. Armand, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2986–2988.

[80] H. C. Kang, A. W. Hanson, B. Eaton, V. Boekelheide, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1979-1985.

[81] a) T. Lahtinen, , E. Wegelius, K. Airola, E. Kolehmainen, K. Rissanen, *J. Prakt. Chem.* **1999**, *341*, 237-244.
b) T. Lahtinen, , E. Wegelius, K. Rissanen, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 905-911.

[82] J. D. Ferrara, A. Djebli, C. Tessier-Youngs, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 647–649.

[83] P. G. Jones, F. Heirtzler, H. Hopf, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 1384-1388.

[84] P. G. Jones, P. Bubenitschek, F. Heirtzler, *Acta Cryst.* **1996**, *C52*, 1380-1384.

[85] P. Saarenketo, R. Suontamo, T. Jödicke, K. Rissanen, *Organometallics*, **2000**, *19*, 2346-2353.

[86] a) M. Mascal, J. Hansen, A. J. Blake, W. -S. Li, *Chem. Commun.* **1998**, 355-356.
b) J. Hansen, A. J. Blake, W. -S. Li, M. Mascal, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1998**, 3371-3376.

[87] M. Mascal, J. -L. Kerdelhue, A. J. Blake, P. A. Cooke, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2094-2096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1968-1971.

[88] E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 2395-2399.

[89] M. F. Bailey, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1306-1308.

[90] E. O. Fischer, K. Öfele, *Chem. Ber.* **1957**, *90*, 2532-2535.

[91] V. R. Feld, E. Hellner, A. Klopsch, K. Z. Dehnicke, *Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *442*, 173-176.

[92] R. J. Angelici, *Organometallics*, **2001**, *20*, 1259-1275.

[93] S. Luo, T. B. Rauchfuss, *Organometallics*, **1992**, *11*, 3497-3499.

[94] G. Erker, R. Petrenz, C. Krüger, A. Weiss, S. Werner, *Organometallics*, **1992**, *11*, 1646-1655.

[95] H. Adams, D. E. Fenton, S. J. Ryan, *Inorg. Chem. Commun.* **1999**, *2*, 52-54.

[96] H. Adams, M. R. J. Elsegood, D. E. Fenton, S. L. Heath, S. J. Ryan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2031-2037.

[97] U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Krist.* **1992**, *201*, 207–212.

[98] a) G. Wittig, H.-L. Dorsch, *Liebigs. Ann.* **1968**, *711*, 46–54.
b) G. S. Lewandos, D. K. Gregston, F. R. Nelson, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 363–374.
c) G. S. Lewandos, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 2279–2282. (e) P. Schulte, U. Behrens, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 235–249.
d) K.-M. Chi, C.-T. Lin, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Organometallics* **1996**, *15*, 2660–2663.
e) T. Nishinaga, T. Kawamura, K. Komatsu, *Chem. Commun.* **1998**, 2263–2264.

[99] (a) R. W. Turner, E. L. Amma, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3243–3247.
b) F. R. Heirtzler, H. Hopf, P. G. Jones, P. Bubenitschek, V. Lehne, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2781–2784.
c) T. Seppälä, E. Wegelius, K. Rissanen, *New J. Chem.* **1998**, 789–791.
d) H. Hopf, M. Zander, *Z. Naturforsch.* **1985**, *40a*, 1045–1051.

[100] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533-3539.

[101] a) M. A. Bennett, *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 611–652.
b) F. M. Kerton, G. F. Mohmand, J. D. Webb, M. J. Went, *Polyhedron* **1997**, *16*, 1529–1534.
c) R. Gleiter, M. Karcher, D. Kratz, M. L. Ziegler, B. Nuber, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 1461–1468.

[102] H. Schmidbaur, W. Bublak, B. Huber, G. Reber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1108–1109.

[103] a) M. Pasquali, C. Floriani, G. Venturi, A. Gaetani-Manfredotti, A. C. Villa, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4092–4099.
b) C.-L. Chuang, K. Lim, Q. Chen, J. Zubieta, J. W. Canary, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2562–2568.
c) J. A. Halfen, S. Mahapatra, M. M. Olmstead, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2173–2174.

[104] B. J. Hathaway, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Ed. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Vol. 5, Pergamon Press, Oxford **1987**.

[105] J. Pickardt, B. Kühn, *Z. Naturforsch.* **1994**, *49*b, 1031–1035.

[106] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 893–904, und darin zitierte Literatur.

[107] a) H. Schmidbaur, R. Hager, B. Huber, G. Müller, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 354–356; (b) H. Schmidbaur, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Polyhedron* **1990**, *9*, 283–287.

[108] J. Ebenhöch, G. Müller, J. Riede, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 367–368.

[109] H. Schmidbaur, W. Bublak, J. Riede, G. Müller, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 402–403.

[110] R. C. Carlston, E. Griswold, J. Kleinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 1532-1534.

[111] D. M. P. Mingos, J. Yan, S. Menzer D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 319-320.

[112] G.M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray Division, Madison, WI, **2000**.

[113] Ortep-3 for Windows™ Version 1.07: L.J. Farrugia, *J.Appl.Cryst.* **1997**, *5*, 565.

[114] Mercury 1.1, © Cambridge Cristallographic Data Centre **2001-2002**.

[115] PovRay 3.1g 32-bit Windows™ Version, © , Christopher Cason, *The Persistance of Vision Development Team*, Indianapolis **1996-1999**.

[116] T. B. Patrick, J. J. Scheibel, W. E. Hall, Y. H. Lee, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4492-4494.

[117] G. M. Bennett, M. M. Hafez, *J. Chem. Soc.* **1941**, 652-659.

[118] Anscheinend fallen bei δ= 132.0 zwei Signale zusammen.

[119] Anscheinend fallen zwei Signale zusammen.

[120] Trotz Verlängerung der Messzeit und Erhöhung der Auflösung fallen anscheinend ein Alkin Signale und ein Signale im aromatischen Bereich nicht aufgelöst werden.

[121] Eine zu den bereits beschriebenen Entschützungen analog verlaufende Prozedur führte in diesem Fall nicht zum gewünschten Produkt.

[122] J. W. Schick, H. D. Hartough, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1646-1647.