# **INAUGURAL – DISSERTATION**

Zur Erlangung der Doktorwürde der Gesamtfakultät für Mathematik, Ingenieur- und Naturwissenschaften der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

# M. Sc. Philipp Reischenbach

aus Heidelberg

ausgeführt am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter Betreuung von Prof. Dr. Bernd F. Straub

2021-2025

Tag der mündlichen Prüfung: 23.05.2025

# Lithium-Vanadium-Komplexe von modularen Phenol-substituierten Oligoimidazolen zur Herstellung von Ammoniak aus den Elementen

Gutachter:

Prof. Dr. Bernd F. Straub

Prof. Dr. Milan Kivala

# I. Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen beteiligten Personen danken, die mich bei der Anfertigung meiner Dissertation unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Bernd F. Straub für die ausgezeichnete Betreuung und die enorme Unterstützung bei der Umsetzung der gesamten Arbeit.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis Dr. Florian Heinrich, Dr. Eugen Kotlear und Dr. Julia Schwarz bedanken, die mich im Rahmen meiner Laborarbeit mit Ideen und Denkanstößen unterstützt haben. Auch allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Universität Heidelberg gilt mein größter Dank, hierbei seien besonders Martin Dörner und Petra Krämer erwähnt, die mich bei organisatorischen und technischen Fragen immer unterstützt haben. Ebenfalls möchte ich mich bei meinen Forschungspraktikantinnen und -praktikanten Melanie Bruttel, Kim Hao Ng, Julian Krauß, Paul Meiners, Tim Wehland und Tergite Zeqiri für ihre wertvolle Forschungsarbeit bedanken.

Meiner Familie danke ich für ihre unablässige Unterstützung während des Studiums und der Arbeit an dieser Dissertation. Zuletzt möchte ich mich noch bei meinen Freunden Annalena Frey, Sarah Keiner, Coco Luo, Natalie Munding, Julia Schwarz und Lisa Wölke bedanken, die mich selbst in schwierigen Momenten immer aufmuntern konnten.

# II. Liste der Abkürzungen

ATP	Adenosintriphosphat			
BPO	Dibenzoylperoxid			
Bu	Butyl			
δ	chemische Verschiebung in ppm			
DACH	1,2-Diaminocyclohexan			
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en			
DCE	1,2-Dichlorethan			
DCM	Dichlormethan			
DFT	Dichtefunktionaltheorie			
DHP	Dihydropyran			
DIBAL	Di- <i>iso</i> -butylaluminiumhydrid			
DMF	Dimethylformamid			
DMS	Dimethylsulfat			
Ср	Cyclopentadienid			
Cp*	Pentamethylcyclopentadienid			
EA/EE	Essigsäureethylester (ethyl acetate)			
EDA	Ethylendiamin			
Et	Ethyl			
eq	Äquivalente			
HBC	Hexabenzocoronen			
HIPT	Hexa- <i>iso</i> -propylterphenyl			
НМТА	Urotropin (Hexamethylentetramin)			
НОМО	Highest Occupied Molecular Orbital			
Hz	Hertz			
IBX	2-Iodoxybenzoesäure			
Im	Imidazolid			
IP	Kontaktionenpaar (Ionic Pair)			
<sup>i</sup> Pr	iso-Propyl			
J	Kopplungskonstante			

К	Kelvin			
Lut	2,6-Lutidin			
Me	Methyl			
MeSA	Methylsalicylat			
МО	Molekülorbital			
MOF	Metal Organic Framework			
MsOH	Methansulfonsäure			
NaHMDS	Natriumbis(trimethylsilyl)amid			
NBS	N-Bromsuccinimid			
NHC	N-heterozyklisches Carben			
NMO	N-Methylmorpholin-N-oxid			
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidin			
NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie			
OAc	Acetat			
OTf	Triflat			
р	Druck			
РАК	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe			
PE	Petrolether (leichtflüchtig)			
Ph	Phenyl			
PNO	Pyridin-N-oxid			
RT	Raumtemperatur			
Т	Temperatur			
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl			
ТЕМРО	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid			
TFA	Trifluoressigsäure			
THF	Tetrahydrofuran			
THP	Tetrahydropyran			
TLC	Dünnschichtchromatographie			
ТМО	Trimethylamin-N-oxid			
TS/ÜZ	Übergangszustand			
Ts	Tosyl			
VE	Valenzelektronen			

# Inhaltsverzeichnis

1. Abstract	1
2. Einleitung	3
3. Kenntnisstand	4
3.1. Grundlagen des Distickstoffs	4
3.2. Stickstoff-Fixierung	7
3.2.1. Stickstoff-Koordination an Übergangsmetalle	7
3.2.2. Das Haber-Bosch-Verfahren	10
3.2.3. Biologische Stickstoff-Fixierung	14
3.2.4. Abiotische Stickstoff-Fixierung	
3.2.5. Metallorganische Stickstoff-Fixierung	
3.2.5.1. Molybdän-Komplexe	
3.2.5.2. Eisen-Komplexe	24
3.2.5.3. Vanadium-Komplexe	26
3.2.6. Die Rolle von Lithium	
3.2.7. Korrelation von Triebkraft und Barriere	
3.3. Modularer Aufbau des Ligandensystems	
3.3.1 Imidazole	
3.3.2. 1,2-Diketone	
3.3.3. Oligoaldehyde als modulare Bausteine	
4. Zielsetzung	
5. Ergebnisse und Diskussion	
5.1. Diketonsynthesen	48
5.1.1. Di- <i>tert-</i> butylsalicyl	
5.1.2. Carbazol-Diketon	50
5.1.3. Tris(4-biphenylyl)methyl-Diketon	

5.1.4. 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion	65
5.2. Oligoaldehyde von aromatischen Zentralmodulen	68
5.2.1. <i>N</i> -Methylpyrrol	69
5.2.2. Thiophen	70
5.2.3. Duren	71
5.2.4. Mesitylen	72
5.2.5. Bimesityl	73
5.2.6. Biphenyl	74
5.2.7. Spirobifluoren	75
5.2.8. Spirofluorenxanthen	77
5.2.9. Spirobixanthen	79
5.2.10. Triimidazotriazin	82
5.2.11. Benzotrithiophen	84
5.2.12. Pyren	86
5.2.13. Dibenzochrysen	87
5.2.14. Coronen	89
5.2.15. Hexabenzocoronen	91
5.2.16. Calix[4]aren	94
5.2.17. Calix[8]aren	96
5.2.18. Versuchte Zentralmodul-Synthesen	98
5.3. Oligoimidazol-Präliganden	
5.4. Vanadium-Präkatalysator	105
5.5. Katalyse-Versuche	106
6. Fazit und Ausblick	
7. Experimental Section	
8 Quellen	
9. Anhang	

## 1. Abstract

This work pursued the goal of developing imidazole-based *N*,*O*-chelating ligand systems, with which the production of ammonia was to be achieved via a vanadium enabled catalysis from the elements. The ligand was to be synthesized in a Debus-Radziszewski reaction with a 1,2-diketone and an oligoaldehyde as starting materials to form oligoimidazole preligands.

Firstly, a synthesis of a di-*tert*-butylsalicyl, which was well known within our research group, was optimized regarding yield and purity. This way it was possible to achieve a multigram scale synthesis of the final diketone. Syntheses of diketones with more steric hindrance or rigidity were either unsuccessful or proved to have too poor a solubility to be used in further reactions.

The second part of this work focused on the synthesis of oligoaldehydes. These modules were designed to depict an array of a varying number of aldehyde groups with different distances from each other, while exploring tetrahedral or even cubic structures, to allow a catalytic reaction without inter- or intramolecular deactivation of the resulting catalyst.

Out of 17 oligoaldehydes it was possible to successfully synthesize eleven oligoimidazole preligands. Due to poor solubility, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and calixarenes were not eligible for this type of reaction.

Based on the protocols in the PhD thesis of Dr. Florian Heinrich, catalytic experiments were conducted with these eleven preligands. The catalyst was prepared *in situ* and heated to 200 °C, while a stream of nitrogen and hydrogen gas passed over it. Produced ammonia was carried with it, protonated by methanesulfonic acid in a trap solution and quantified via <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy. Only two ligand systems were able to render the production of ammonia possible, but the latter either stemmed from the decomposition of ligand (triimidazotriazine) or was very close to the detection limit of the <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy (spirofluorenexanthene SFX). Other catalytic systems only managed to produce butanol, which meant that they were probably irreversibly deactivated by oxygen. The source of that contamination (butoxides in *n*-BuLi, CO/CO<sub>2</sub> in gas mix, oxygen from air or moisture) remains the subject of further research.

# 1. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von *N,O*-chelatisierenden Ligandensystemen auf Imidazol-Basis, mithilfe derer in einer Vanadium-vermittelten Reaktion Ammoniak aus den Elementen hergestellt werden sollte. Die Ligandensynthese sollte modular in einer Debus-Radziszewski-Reaktion aus einem 1,2-Diketon (Periphermodul) und einem Oligoaldehyd (Zentralmodul) zum gewünschten Oligoimidazol-Präliganden erfolgen.

Hierfür wurde zunächst eine Arbeitsgruppen-intern bekannte Syntheseroute zum Di-*tert*butylsalicyl hinsichtlich Ausbeute und Reinheit optimiert und so auf einen Multigramm-Maßstab upgescaled. Andere Diketone mit größerer sterischer Hinderung oder Rigidität konnten entweder nicht synthetisiert oder aufgrund ihrer zu geringen Löslichkeit nicht in Folgereaktionen eingesetzt werden.

Der zweite Teil dieser Arbeit konzentrierte sich auf die Synthese von Oligoaldehyden. Diese Module wurden mit dem Ziel entwickelt, eine große Bandbreite an Aldehydgruppen in unterschiedlichen Abständen zueinander abzudecken, während tetraedrische und kubische Strukturen ausgenutzt werden sollten, um eine Katalyse ohne inter- oder intramolekulare Deaktivierung des Katalysators zu ermöglichen.

Von diesen 17 Oligoaldehyden konnten elf Oligoimidazol-Präliganden hergestellt werden. Aufgrund ihrer zu geringen Löslichkeit waren polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Calixarene nicht geeignet für diese Synthese.

Basierend auf den Protokollen der Doktorarbeit von Dr. Florian Heinrich wurden mit diesen elf Präliganden nun Katalyse-Experimente durchgeführt. Der Katalysator wurde *in situ* hergestellt und auf 200 °C erhitzt, während ein Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff über ihn geleitet wurde. So entstandenes Ammoniak wurde mitgetragen, durch Methansulfonsäure in einer Auffanglösung protoniert und mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie quantifiziert. Nur zwei Ligandensysteme gestatteten die Bildung von Ammoniak. Dieser stammte aber entweder aus der Zersetzung des Liganden (Triimidazotriazin) oder war sehr nahe der Detektionsgrenze im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum (Spirofluorenxanthen SFX). Andere Katalysator-Systeme ermöglichten nur die Bildung von Butanol, was auf eine irreversible Deaktivierung durch Sauerstoff hindeutet. Die Quelle der Verunreinigung (Butoxide im *n*-BuLi, CO/CO<sub>2</sub> im Formiergas, Luftsauerstoff oder Feuchtigkeit) bleibt das Ziel zukünftiger Forschung.

# 2. Einleitung

Mit einem Volumenanteil von 78 % in der Erdatmosphäre ist Stickstoff ein essenzieller Bestandteil allen Lebens. Seine biologische Bedeutung in der Protein- und Nukleinsäurensynthese ist kaum zu unterschätzen, ebenso seine Funktion als Düngemittel in Form von Nitraten. Mit einer stetig wachsenden Weltbevölkerung nimmt dessen Relevanz immer weiter zu. Doch die gestiegene Nachfrage an Düngemitteln und anderen stickstoffhaltigen Erzeugnissen birgt auch Gefahrenpotentiale. Die großindustrielle Herstellung von Ammoniak aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff über das sogenannte Haber-Bosch-Verfahren ist verantwortlich für knapp 2 % des globalen Energieverbrauchs und setzt weiterhin große Mengen an klimaschädlichem  $CO_2$  frei, da die Gleichgewichtsreaktion nur bei hohen Temperaturen und Drücken eine erträgliche Ausbeute an Ammoniak zulässt. Daher ist die Suche nach energieeffizienteren und klimafreundlicheren Alternativen eine so wichtige Aufgabe sowohl für die Wissenschaft als auch für die Industrie.

Diese Aufgabe gestaltet sich aber als höchst kompliziert, da das Distickstoff-Molekül mit einer Dissoziationsenergie von 941 kJ/mol eine hohe thermodynamische Stabilität aufweist. Diese lässt sich auf die dreifache Bindung zwischen den beiden Stickstoff-Atomen zurückführen und bedingt so die große Reaktionsträgheit des Gases, welches aus diesem Grund häufig als Schutzgas Verwendung findet. <sup>[1]</sup>

Die biologische Stickstoff-Fixierung geschieht mithilfe des Enzyms Nitrogenase, die vor allem in Bakterien und Archaeen vorzufinden ist. Hierbei wird mit ATP als Energiequelle Distickstoff und Diwasserstoff bei Normaldruck und Umgebungstemperatur zu Ammoniak umgesetzt. Eine Skalierung auf industrielles Niveau ist allerdings durch die geringe Durchsatzrate nicht realisierbar. Daher soll in dieser Arbeit ein neuartiger Katalysator für die Herstellung von Ammoniak aus den Elementen unter Normaldruck und bei ambienten Temperaturen entwickelt und getestet werden. <sup>[2]</sup>

# 3. Kenntnisstand

## 3.1. Grundlagen des Distickstoffs

Distickstoff ist bei Raumtemperatur ein farb- und geruchloses Gas und besitzt eine große kinetische und thermodynamische Stabilität. Diese Stabilität begründet sich in der hohen Dissoziationsenergie der N-N-Dreifachbindung von 941 kJ/mol. Es besitzt weiterhin eine hohe Ionisierungsenergie (15.6 eV) und negative Elektronenaffinität (-1.9 eV). Der Bindungsabstand der beiden Stickstoffatome beträgt hierbei ca. 1.1 Å. Es ist eine sehr schwache Base und reagiert selbst mit starken Säuren nicht. In folgender Grafik ist das MO-Schema des Distickstoffs dargestellt: <sup>[3]</sup>



Abb. 1 Molekülorbitalschema von Distickstoff

Die Dreifachbindung des Distickstoffs setzt sich aus einer  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Bindungen zusammen. Dabei wird die  $\sigma$ -Bindung durch die Überlappung der beiden  $p_x$ -Orbitale verursacht, während die  $\pi$ -Bindungen durch die senkrecht zur Molekülachse stehenden  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbitale ausgebildet werden. Diese Orbitalmischung führt zu einer Stabilisierung des  $\sigma_s^{b}_x$ -Orbitals und zu einer Destabilisierung des  $\sigma_s^{b-nb}$ -Orbitals. Dieses ist somit das höchste besetzte Orbital (HOMO, *eng.* Highest Occupied Molecular Orbital) und bildet zusammen mit dem  $\sigma_s^*$ -Orbital die beiden nichtbindenden Orbitale aus. <sup>[3]</sup>

Betrachtet man die Dissoziationsenergien der einzelnen Bindungen im Distickstoff-Molekül, so kann man doch große Unterschiede zu anderen dreibindigen Molekülen feststellen. Der Bruch der ersten Bindung im Distickstoff-Molekül benötigt so viel Energie wie der Bruch der beiden anderen Bindungen zusammen. Dies steht im Kontrast zu den ähnlichen Bindungsverhältnissen im Acetylen, wo der erste Bindungsbruch der einfachste ist. Dieser Unterschied zwischen den beiden Verbindungen lässt sich auf die repulsiven Wechselwirkungen durch die freien Elektronenpaare zurückführen. Diese Repulsion findet sich nicht im Acetylen, da hier die vier Elektronen  $\sigma$ -Bindungen zu den Wasserstoff-Atomen ausbilden. Es lässt sich also festhalten, dass die Energie des Triplett-Zustandes nach Spaltung der ersten  $\pi$ -Bindung relativ zum Grundzustand im Distickstoff deutlich größer ist als im Acetylen. <sup>[3]</sup>

Hieraus ergeben sich auch die großen Unterschiede im chemischen Verhalten der beiden Stoffe gegenüber Reduktionsmitteln. Während Acetylen leicht Ein- und Zwei-Elektronen-Reaktionen eingeht, sind diese im Distickstoff oftmals energetisch ungünstig. Ein Beispiel hierfür ist die Hydrierungsreaktion, dargestellt in folgender Abbildung:

Abb. 2 Vergleich der Hydrierungsenthalpien von Acetylen und Distickstoff<sup>[3]</sup>

Während die Hydrierung von Acetylen zu Ethen stark exotherm ist, verläuft die Hydrierung von Distickstoff zu cis/trans-Diazen stark endotherm. Auch die zweite Hydrierung zum Hydrazin ist endotherm, erst bei Ausbildung von Ammoniak erreicht die Reaktion eine Exothermie. Verdeutlicht wird das in einer schematischen Darstellung der Redoxpotentiale bei schrittweiser Übertragung von Elektronen auf das Distickstoff-Molekül.

Redoxpotential



Abb. 3 Redoxpotentiale bei schrittweiser Hydrierung von Distickstoff<sup>[3]</sup>

Anhand der stark negativen Redoxpotentiale bis einschließlich zur zweifachen Hydrierung lässt sich ableiten, dass deutlich stärkere Reduktionsmittel benötigt werden als elementarer Wasserstoff. Eine solche Option stellt Lithium in aprotischen Lösungsmitteln dar. Dieses vermag mit Distickstoff zu reagieren und Lithiumnitride auszubilden. Aus thermodynamischer Sicht sind 4- bzw. 6-Elektronenreduktionen des Distickstoffs also leichter durchführbar. Protische Lösungsmittel erleichtern dies durch die Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen zu den jeweiligen Produkten (Hydrazin/Ammoniak). Somit können mithilfe eines geeigneten Katalysators auch schwächere Reduktionsmittel eine vollständige Hydrierung von Distickstoff ermöglichen. <sup>[3]</sup>

### 3.2. Stickstoff-Fixierung

#### 3.2.1. Stickstoff-Koordination an Übergangsmetalle

Wie viele andere ungesättigte Verbindungen ist auch Distickstoff in der Lage, an Metallzentren zu koordinieren. Hierbei kann es ob seiner freien Elektronenpaare nicht nur als Elektronenakzeptor, sondern auch als Elektronendonor fungieren. Durch die Koordination wird die Basenstärke des Distickstoffs erhöht und erleichtert somit die Reduktion in protischen Lösungsmitteln. Dies wird deutlich, wenn das zugrundeliegende Molekülorbitalschema (**Abb. 4** rechts) betrachtet wird. Zusätzlich zur  $\sigma$ -Hinbindung aus einem nichtbindenden Stickstoff-Orbital in ein unbesetztes d-Orbital des Metallzentrums findet bei entsprechender Geometrie eine  $\pi$ -Rückbindung aus einem besetzten d-Orbital des Metalls in ein antibindendes p-Orbital des Stickstoffs statt. Dieser Vorgang schwächt die N-N-Bindung und senkt somit die benötigte Energie für einen solchen Bindungsbruch. Dieser Prozess kann schwingungsspektroskopisch durch eine Erniedrigung der Wellenzahl der N-N-Streckschwingung beobachtet werden. Auch der Abstand der Stickstoff-Atome voneinander vergrößert sich und zeigt somit eine Verringerung der Bindungsordnung an. <sup>[3]</sup>

Beispielhaft hierfür steht der erste entdeckte Komplex mit Distickstoff-Koordination durch Allen und Senoff im Jahr 1965. Durch Umsetzung von RuCl<sub>3</sub> mit Hydrazin gelang ihnen die Isolation in Salzform und Charakterisierung des kationischen Komplexes [Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>(N<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup>. Dessen Streckschwingung liegt bei einer Wellenzahl von  $\tilde{v} = 2170-2115$  cm<sup>-1</sup>, was deutlich niedriger ist als die Streckschwingung im freien Distickstoff ( $\tilde{v} = 2331$  cm<sup>-1</sup>). <sup>[3]</sup>



Abb. 4 Koordinationsmöglichkeiten von Distickstoff an Metallzentren [M]

In obiger Abbildung sind nun die einzelnen Koordinationsmöglichkeiten des Distickstoffs an ein Metallzentrum dargestellt. Auf diese soll nun näher eingegangen werden.

Für mononukleare Komplexe gibt es zwei Koordinationsmodi. Hierbei wird die lineare endon Variante bevorzugt, da hier eine  $\pi$ -Rückbindung zum Stickstoff-Liganden stattfinden kann. Die side-on Variante kann allerdings als Intermediat bei der Darstellung von di- oder polynuklearen Komplexen fungieren. Um bei der Reduktion des Distickstoffs das energetisch ungünstige Diazen zu vermeiden (siehe **Abb. 3**), muss das Metall in der Lage sein, vier bzw. sechs Elektronen abzugeben, um zum Hydrazin bzw. Ammoniak zu gelangen. Somit muss das Metall anfangs in einem sehr niedrigen Oxidationszustand sein, um dies bewältigen zu können. Außerdem benötigt man für einen Katalysezyklus sehr starke Reduktionsmittel, um jenes in seinen elektronischen Anfangszustand versetzen zu können. Diese beiden Aspekte erschweren die Verwendung von mononuklearen Komplexen für die Reduktion von Distickstoff. <sup>[3]</sup>

Auch bei dinuklearen Komplexen werden die end-on Varianten gegenüber den side-on Varianten bevorzugt. Folgende mesomere Grenzstrukturen sind hierbei möglich:

$$M \leftarrow N \equiv N \rightarrow M \iff M - N \equiv N - M \iff M \equiv N - N \equiv M$$

Abb. 5 Redox-Mesomerie bei dinuklearen end-on Distickstoff-Komplexen

Dies erleichtert nicht nur die Protonierung des Stickstoffs, sondern erlaubt auch die Verwendung von schwächeren Reduktionsmitteln, da jedes Metall nur noch zwei bzw. drei Elektronen abgeben muss. Es eröffnen sich zusätzlich auch mehr Möglichkeiten für einen Katalysemechanismus, im Folgenden sind zwei davon exemplarisch dargestellt: <sup>[3]</sup>

$$M \leftarrow N \equiv N \rightarrow M \xrightarrow{2H^{+}/2e^{-}} M \xrightarrow{\stackrel{H}{\stackrel{N}{\longrightarrow}} N} M \xrightarrow{2H^{+}/2e^{-}} 2 M - N \xrightarrow{H} M$$
$$M \equiv N - N \equiv M \iff 2 M \equiv N \xrightarrow{2H^{+}/2e^{-}} 2 M = NH \xrightarrow{2H^{+}/2e^{-}} 2 M - N \xrightarrow{H} M$$

Abb. 6 Konkurrierende Elementarschritte einer katalytischen Reduktion von Distickstoff

Die letzte Möglichkeit der Stickstoff-Koordination wären polynukleare Komplexe. Auf den ersten Blick erscheint die Stickstoff-Reduktion durch die Beteiligung von mehr Metallen, die Elektronen abgeben können, erleichtert zu werden im Vergleich zu mono- und dinuklearen Komplexen. Jedoch ergeben sich striktere Ansprüche an die Koordination der Metallzentren zueinander. Es muss ein ausreichend großer Abstand gewährleistet werden, um eine Verclusterung zu vermeiden. Diese würde durch die freien Koordinationsstellen gegenüber der Aufnahme von Distickstoff bevorzugt. Gleichzeitig muss eine gewisse Flexibilität möglich sein, um die Geometrieänderungen bei der Reduktion ausgleichen zu können. <sup>[3]</sup>

Diese Erkenntnisse im Blick behaltend, kann nun die Auswahl geeigneter Metalle angepasst werden. Kleinere Oxidationszahlen verstärken die  $\pi$ -Rückbindung und schwächen die N-N-Bindung, elektronenreiche Metalle erlauben eine einfachere Übertragung von Elektronendichte auf den Distickstoff-Liganden. Eine höhere Energie der Metall-d-Orbitale korrespondiert mit aktivierteren Distickstoff-Komplexen. Somit nimmt die Eignung der Übergangsmetalle zur Aktivierung von Distickstoff im Periodensystem von links nach rechts ab. Auch konnte durch Experimente gezeigt werden, dass innerhalb einer Periode die Aktivität von oben nach unten zunimmt. Eine geringere Elektronegativiät des Metalls wirkt sich ebenfalls positiv auf die Aktivität der Distickstoff-Komplexe aus.

Auch an die Steuer-Liganden müssen einige Ansprüche gestellt werden. Generell begünstigen  $\pi$ -Donoren eine Aktivierung, während starke  $\sigma$ -Donoren in kompetitiver Inhibition anstatt des Stickstoffs an das Metall binden und den Katalysator somit deaktivieren können. Gerade für di- und polynukleare Komplexe bieten sich bi- und polydentate Liganden an, die nicht nur für eine ausreichende Rigidität des Systems und einen geeigneten Abstand der Metallzentren sorgen können, sondern auch den Entropieverlust bei der Komplexierung von Distickstoff schmälern können und somit die Gleichgewichtskonstante des Intermediats erhöhen. Auch die Verwendung von redoxaktiven Liganden kann die Abgabe von Elektronen durch das Zentralmetall begünstigen. <sup>[3]</sup>

#### 3.2.2. Das Haber-Bosch-Verfahren

Die Entwicklung des Haber-Bosch-Verfahrens stellte eine Revolution in der Gewinnung von Ammoniak und daraus resultierenden stickstoffhaltigen Grundchemikalien dar. Entwickelt wurde es von den Chemikern Fritz Haber und Carl Bosch Anfang des 20. Jahrhunderts. Das Grundprinzip beruht auf der heterogenen katalytischen Umsetzung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak unter hohen Drücken (p = 150-350 bar) und Temperaturen (T = 400-500 °C) an einem Eisen- bzw. Ruthenium-Katalysator. Weltweit entfallen ca. 99 % der Ammoniak-Produktion auf dieses Verfahren und machen es so zu einem der bedeutendsten chemischen Prozesse. <sup>[4,5]</sup>

Die Gewinnung der Rohstoffe findet üblicherweise durch das Linde-Verfahren aus der Luft, bzw. aus Erdgas statt. In mehreren aufwändigen Schritten müssen diese jedoch noch aufgereinigt werden. Hierfür wird Methan-Gas aus entschwefeltem Erdgas in einem Primärreformer mit Wasserdampf versetzt und mithilfe eines Nickeloxid-Aluminiumoxid-Katalysators unter Druck bei 800 °C zur Umsetzung gebracht (Schritt I). Hierbei entstandenes Kohlenstoffmonoxid reagiert mit dem Wasserdampf weiter zu Kohlenstoffdioxid. In beiden Reaktionsschritten wird dabei Wasserstoff-Gas produziert. Anschließend wird in einem Sekundärreformer verdichtete Luft dem Reaktionsgemisch beigefügt. Neben dem erwünschten Stickstoff wird dadurch aber auch unerwünschter Sauerstoff in das System eingeführt. Dieser reagiert jedoch bei Temperaturen von 1100 °C sofort mit dem vorhandenen Methan zu Kohlenstoffdioxid und Wasser, beziehungsweise mit Wasserstoff zu Wasser ab (Schritt II). Die bei diesen Reaktionen gebildeten Kohlenstoffoxide können als Katalysatorgift wirken, weshalb sie aus dem Gemisch entfernt werden müssen. Dafür wird zunächst überschüssiges Kohlenstoffmonoxid mithilfe eines Eisen- oder Kupferkatalysators bei 300 °C mit Wasser zu Kohlenstoffdioxid umgesetzt (Schritt III). Letzteres kann nun durch Gaswäsche entfernt werden. Üblich werden hierbei Lösungsmittel wie Methyldiethanolamin eingesetzt. Dieses kann bei hohem Druck CO<sub>2</sub> absorbieren, entfernt werden, jenes CO<sub>2</sub> bei niedrigeren Drücken wieder abgeben und somit dem System erneut zugeführt werden. Das so abgetrennte CO<sub>2</sub> fällt als Nebenprodukt an und wird in den meisten Fällen in die Umwelt entsorgt. Die einzelnen Reaktionsschritte der Rohstoff-Aufreinigung sind in folgender Abbildung dargestellt: [6,7,8,9,10,11]

3. Kenntnisstand							
I.)	CH <sub>4</sub>	+	H <sub>2</sub> O		CO +	3 H <sub>2</sub>	
	СО	+	H <sub>2</sub> O	<b></b>	CO <sub>2</sub> +	$H_2$	
II.)	CH <sub>4</sub>	+	2 O <sub>2</sub>	<b>`</b>	CO <sub>2</sub> +	2 H <sub>2</sub> O	
	2 H <sub>2</sub>	+	$O_2$		2 H <sub>2</sub> O		
III.)	СО	+	H <sub>2</sub> O		CO <sub>2</sub> +	2 H <sub>2</sub>	

Abb. 7 Aufreinigung der Rohstoffe für das Haber-Bosch-Verfahren

Der Katalysator selbst muss in einem speziellen Schmelzprozess hergestellt werden, wobei als Eisenquelle Magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) eingesetzt wird. Diesem werden oxidische Promotoren zugesetzt, welche die Wirkung des Katalysators erhöhen. Zu diesen Promotoren gehören Stoffe wie Kaliumoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid und Aluminiumoxid. Alle diese Komponenten werden gleichmäßig in der Magnetit-Schmelze verteilt. Durch rasches Abkühlen dieser Schmelze kann ein Katalysator mit hoher Aktivität gewonnen werden. Bevor dieser zum Einsatz kommen kann, muss er allerdings noch reduziert werden. Dabei entsteht aus dem Magnetit zunächst Wüstit (FeO), das anschließend zum katalytisch aktiven  $\alpha$ -Eisen (Ferrit) reagiert. Dieser Prozess führt zu einem porösen Katalysator mit einer großen Oberfläche und erhöht somit die katalytische Aktivität. Die Promotoren Aluminiumoxid und Calciumoxid verhindern ein Zusammensintern der Eisenkörner und stabilisieren so die Struktur der Katalysatoroberfläche. Im Gegensatz dazu dient das Kaliumoxid der Absenkung der Dissoziationsenergie des Stickstoffs an der Oberfläche. Der gesamte Prozess dauert üblicherweise vier bis zehn Tage. Als irreversible Katalysatorgifte wirken hierbei Phosphor-, Arsen-, Schwefelund Chlorverbindungen. <sup>[12,13,14]</sup>

Katalysatoren der zweiten Generation basieren auf Ruthenium-Verbindungen und zeigen abhängig von Katalysatorträger und Promotoren eine höhere Aktivität bei niedrigeren Temperaturen. Als geeignete Träger haben sich hierbei Aktivkohle und Magnesiumoxid durchgesetzt und kommen seit 1992 im *KBR Advanced Ammonia Process* zum Einsatz. <sup>[15,16]</sup> Die Übersichtsreaktion der katalytischen Umsetzung von Stickstoff aus den Elementen lautet folgendermaßen:

 $N_2 + 3 H_2 = -92,28 \text{ kJ/mol}$ 

Abb. 8 Reaktionsgleichung der Ammoniaksynthese

Diese Reaktion ist exotherm und wandelt vier Gasmoleküle in zwei Gasmoleküle um. Laut dem Prinzip des kleinsten Zwanges (Le Chatelier) sollten also niedrige Temperaturen und ein hoher Druck die Bildung von Ammoniak begünstigen. Hierbei muss nun aber berücksichtigt werden, dass die Reduktion des Magnetits zum katalytisch aktiven α-Eisen bei Temperaturen um 500 °C abläuft und allein durch den Katalysator die Reaktion durch die Absenkung der Aktivierungsenergie überhaupt möglich ist. Als idealer Kompromiss haben sich somit Reaktionsbedingungen mit Drücken von 250-350 bar und Temperaturen von 450-550 °C erwiesen. Ammoniak wird so mit einem Volumenanteil von 20 % gebildet und kann aus dem System abgeführt werden. Dies geschieht durch Abkühlen und Verflüssigen des Ammoniaks, während die nicht abreagierten Edukte Stickstoff und Wasserstoff als Gase im System bleiben und in einem nächsten Katalysezyklus wiederverwendet werden können (Kreisprozess). Aufgrund der hohen Drücke muss ein spezielles Reaktor-Material verwendet werden. Normaler Stahl besitzt einen zu hohen Kohlenstoff-Anteil. Dieser würde mit dem Wasserstoff im Reaktionsgemisch zu Methan abreagieren und die Hochdruckapparatur zum Zerbersten bringen. Deshalb wird meist Chrom-Molybdän-Stahl eingesetzt, welcher nicht nur einen geringen Kohlenstoff-Anteil hat, sondern auch noch sehr hart ist. [17,18]

Lange Zeit blieb der genaue Mechanismus dieser Katalyse-Reaktion unklar, bis Gerhard Ertl im Jahr 1983 für Aufklärung sorgte. Die Bildung von Ammoniak läuft nach dem sogenannten Langmuir-Hinshelwood Mechanismus ab, bei welchem auf einer Oberfläche adsorbierte Edukte zu einem adsorbierten Produkt reagieren. Die Anwendung dieses Prinzips auf die besagte Ammoniak-Synthese führt zu folgenden Elementarreaktionen: <sup>[19]</sup>



Abb. 9 Elementarreaktionen des Haber-Bosch-Verfahrens an einer Eisen-Oberfläche

Im ersten Schritt wird ein Stickstoff-Molekül in end-on-Konfiguration an die Katalysatoroberfläche adsorbiert und die Dreifachbindung wird aufgebrochen, sodass auf der Oberfläche Eisennitride entstehen. Diese Dissoziation wird neben der  $\sigma$ -Hinbindung des freien Elektronenpaars an das Eisen begünstigt durch die  $\pi$ -Rückbindung aus den d-Orbitalen des Metalls in das  $\pi^*$ -Orbital des Stickstoffs. Mithilfe von Schwingungsspektroskopie konnte diese N,N-Bindungsschwächung durch eine Erniedrigung der Wellenzahl der N,N-Streckschwingung nachgewiesen werden. Dieser Reaktionsschritt stellt jedoch aufgrund der nach wie vor hohen Bindungsenergie im Stickstoff-Molekül den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Katalyse dar. Parallel hierzu findet auch die Adsorption und Spaltung eines Wasserstoff-Moleküls an der Oberfläche statt. Diese Hydride sättigen nun schrittweise das Oberflächennitrid ab und ermöglichen so die Bildung von adsorbiertem Ammoniak über das Imid (NH<sub>ad</sub>) und Amid (NH<sub>2,ad</sub>). Im letzten Schritt wird das Ammoniak-Molekül von der Oberfläche desorbiert und in die Gasphase freigesetzt. <sup>[13,20,21]</sup>

Neben den bereits erwähnten Ruthenium-Katalysatoren wurden in den letzten Jahrzehnten einige Varianten des Haber-Bosch-Prozesses entwickelt. Das Mont-Cenis-Verfahren verwendet einen Eisencyanid-Aluminiumoxid-Katalysator und kann somit bei deutlich niedrigeren Drücken von 80-90 bar arbeiten. Im AMV-Verfahren wird dem Eisen-Katalysator Cobalt zugesetzt, welches selbst katalytisch inaktiv ist, aber durch Ausbildung von Spinell-Phasen mit dem Promotor Aluminiumoxid zur Kontaktstabilisierung beiträgt und die Aktivität der Eisenkristallite erhöht. Auch elektrolytische Synthesen von Ammoniak sind momentan Gegenstand aktueller Forschung. <sup>[22,23,24]</sup>

#### 3.2.3. Biologische Stickstoff-Fixierung

Die biologische Variante der Stickstoff-Fixierung geschieht mithilfe des Enzyms Nitrogenase. Dieses vermag unter Einsatz von 16 Äquivalenten ATP die Umwandlung eines Stickstoff-Moleküls in zwei Moleküle Ammoniak und ein Molekül Wasserstoff bei ambienten Bedingungen zu katalysieren. Dies geschieht nach folgender Reaktionsgleichung: <sup>[25]</sup>

 $N_2 + 8 H^+ + 8 e^- + 16 ATP \longrightarrow 2 NH_3 + H_2 + 16 ADP + 16 P_i$ 

Abb. 10 Stöchiometrie der Nitrogenase-Reaktion

Der strukturelle Aufbau der Nitrogenase wurde ausführlich untersucht. Sie besteht aus zwei Metalloproteinen, dem Eisen-Protein und dem Molybdän-Eisen-Protein. Das Fe-Protein ist ein Dimer und enthält einen [Fe<sub>4</sub>S<sub>4</sub>]-Cluster. Es transferiert Elektronen von einer Elektronenquelle, meist Ferredoxin oder Flavodoxin, zum aktiven Katalysator-Kern. Hierfür muss ATP verbraucht werden, was eine Konformationsänderung mit sich bringt. Dadurch verringert sich der Abstand der beiden Metalloproteine und erleichtert so den Transfer von Elektronen. Das FeMo-Protein ist ein heterotetramer bestehend aus zwei  $\alpha\beta$ -Dimeren. Auch dieses Metalloprotein enthält Eisen-Schwefel-Cluster, welche P-Cluster genannt werden und an den Grenzflächen der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Untereinheiten lokalisiert sind. Jedes der Dimere besitzt einen Fe-Mo-Cofaktor, M-Cluster genannt, an welchem die Katalyse stattfindet. Lange Zeit war unbekannt, welches leichte Element sich im Zentrum der Nitrogenase befindet. Im Jahr 2011 konnte dieses durch Röntgenemissions-Spektroskopie als Kohlenstoff identifiziert werden. Dieser ist von sechs Eisen-Atomen umgeben, welche ein trigonales Prisma ausbilden. Daraus ergibt sich eine höchst ungewöhnliche Carbid-artige Struktur. <sup>[26,27,28]</sup>

Die genaue Strukturformel des für die Katalyse entscheidenden Cofaktors ist im Folgenden dargestellt:



Abb. 11 Strukturformel des FeMo-Cofaktors der Nitrogenase

Die Nitrogenase kann in verschiedenen Modifikationen vorliegen. Wird das enthaltene Molybdän-Atom durch Vanadium oder Eisen ersetzt, so entsteht bei der Umsetzung zunehmend mehr H<sub>2</sub> und die Effizienz der Katalyse nimmt ab. Daher kommen diese Formen in Bakterien nur bei einem Mangel an Molybdän zum Einsatz. <sup>[25]</sup>

Es ist noch nicht gelungen, den enzymatischen Mechanismus der Reduktion von Stickstoff zu Ammoniak vollständig aufzuklären. Einen Ansatz hierfür liefern die kinetischen Messungen von Thorneley und Lowe im Jahr 1984. Durch Stopped-Flow-Experimente entwickelten sie ein Modell mit insgesamt acht korrelierenden Protonen- und Elektronen-Transferschritten. Die Intermediate bekommen hierbei die Bezeichnung E<sub>n</sub>, wobei n die Anzahl der Transferschritte anzeigt. Davon werden mindestens vier benötigt, um Distickstoff addieren zu können. Im Folgenden ist das Thorneley-Lowe-Modell dargestellt: <sup>[26,29]</sup>



Abb. 12 Thorneley-Lowe-Modell der Nitrogenase

Bis zu dem Intermediat  $E_4H_4$  zeichnet sich der Mechanismus nur durch den Transfer von Protonen und Elektronen aus, einzelne Intermediate davor konnten durch EPR- und Mößbauer-Spektroskopie untersucht werden. Die schrittweise Spaltung und Reduktion des Distickstoffs kann nun auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Bei dem alternierenden Pfad (A) werden die Stickstoff-Atome abwechselnd protoniert. Das daraus entstehende Hydrazin kann nun nach weiterer Protonierung des äußeren ( $\beta$ ) Stickstoffs Ammoniak freisetzen. Im darauffolgenden Schritt kann nach erneuter Protonierung das zweite Äquivalent Ammoniak abgespalten werden. Bei dem distalen Pfad (D) wird zunächst ein Stickstoff-Atom vollständig protoniert und als Ammoniak abgespalten. Im Anschluss findet dieser Prozess erneut mit dem zweiten Stickstoff-Atom statt. Im Folgenden sind die beiden Pfade dargestellt: <sup>[30,31,32]</sup>



Abb. 13 Alternative Pfade der Reduktion von Stickstoff durch die Nitrogenase

Es ist bisher nicht gelungen, eines der Intermediate abzufangen. In Studien mit Molybdän gelang es Schrock und Chatt, den Nitrido-Komplex abzufangen, was eher für einen distalen Mechanismus sprechen würde. In Studien mit Eisen und Vanadium allerdings konnte allerdings die Bildung von Hydrazin nachgewiesen werden, was wiederum auf einen alternierenden Mechanismus hindeuten würde. <sup>[33,34,35]</sup>

Auch die Frage der Koordination des Stickstoff-Moleküls am Katalysator ist noch nicht abschließend geklärt. Momentan vermutet man, dass es end-on an einem der Eisen-Atome des FeMo-Clusters bindet und reduziert wird. Möglich ist allerdings auch die Beteiligung eines weiteren Eisen-Atoms zur Ausbildung einer end-on/end-on Verbrückung. Dieser Pfad könnte durch den stabilisierenden Effekt der Wasserstoffbrückenbindungen der Schwefel-Atome hin zu den Wasserstoff-Atomen des Diazens favorisiert werden. <sup>[36,37]</sup>



Abb. 14 Vermutetes Diazen-Intermediat der Nitrogenase

Neben der Stickstoff-Fixierung ist die Nitrogenase auch in der Lage, Acetylen, CO<sub>2</sub> und Nitrile zu reduzieren, um nur ein paar Verbindungsklassen zu nennen. Sie wird durch die Präsenz von CO kompetitiv und durch molekularen Sauerstoff irreversibel inhibiert, da dieser die FeS-Cofaktoren oxidiert. <sup>[38]</sup>

#### 3.2.4. Abiotische Stickstoff-Fixierung

Eine für biologische sowie technische Zwecke unbedeutsame Variante der Stickstofffixierung stellt die Spaltung der N-N-Dreifachbindung durch die gewaltige Energie von Blitzeinschlägen dar. Die bei Temperaturen von über 10000 K gebildeten Stickstoff-Radikale reagieren mit Sauerstoff zu Stickoxiden, welche in Wasser zu Salpetersäure hydrolysieren. Diese wiederum kann nun von Pflanzen in Form von Nitraten aufgenommen werden.

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\Delta} 2 \text{ NO} \xrightarrow{O_2} 2 \text{ NO}_2 \xrightarrow{O_2} 2 \text{ HNO}_3$$

Abb. 15 Bildung von Salpetersäure durch Blitzeinschläge

Globalen Schätzungen zufolge werden jährlich durch Blitzeinschläge 10<sup>34</sup> Moleküle NO gebildet. Die dafür benötigten Bedingungen lassen sich jedoch auf industriellen Maßstäben nicht kostendeckend realisieren. Zudem wird die Ausbeute an NO durch die Rekombination zweier Stickstoff-Radikale als Konkurrenz-Reaktion nochmals deutlich geschmälert. <sup>[39,40]</sup>

#### 3.2.5. Metallorganische Stickstoff-Fixierung

Im Jahr 2003 gelang Schrock et al. erstmalig die die Umwandlung von Distickstoff zu Ammoniak unter atmosphärischem Druck und Raumtemperatur mithilfe eines Homogenkatalysators auf Molybdän-Basis. Seitdem wurden viele andere Übergangsmetalle wie Ruthenium, Cobalt, Vanadium, Eisen und Titan auf ihre Fähigkeiten untersucht, unter ambienten Bedingungen Distickstoff zu aktivieren. Erfolgreich konnte dies bisher nur mit Molybdän- und Vanadium-Komplexen durchgeführt werden, was möglicherweise durch die Stabilität der vielen bei der Katalyse zu durchlaufenden Oxidationsstufen erklärt werden kann. In diesem Kapitel werden nun in Auszügen die Entwicklung und der aktuelle Stand der Forschung dargelegt.<sup>[41]</sup>

#### 3.2.5.1. Molybdän-Komplexe

Die anfangs erwähnte Umsetzung von Stickstoff zu Ammoniak wurde mithilfe eines fünffach koordinierten trigonal-bipyramidalen Molybdän-Komplexes durchgeführt. Dessen Ligand setzte sich aus einem tetradentaten Triamidoamin mit dem Hexa-*iso*-propylterphenyl (HIPT) als Substituenten zusammen. Als Reduktionsmittel und Protonenquelle dienten  $CrCp^*_2$  ( $Cp^*$ = Pentamethylcyclopentadienid) und [LutH]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> (BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> = tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat). Essenziell entscheidend war hierbei die langsame Zugabe von  $CrCp^*_2$  über mehrere Stunden und die Wahl eines Lösungsmittels (hier: *n*-Heptan), in welchem die Protonenquelle nur sehr schlecht löslich ist. Dies wird deutlich, wenn man bedenkt, dass Reduktionsmittel und Protonenquelle bei Kontakt miteinander reagieren und Wasserstoff ausbilden. Es wurden hier pro Katalysator-Molekül 36 eq.  $CrCp^*_2$  und 48 eq. [LutH]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> verwendet und bezogen auf das Reduktionsmittel konnten Ammoniak-Ausbeuten von 63-66 % erreicht werden. Die Verwendung von anderen Reaktionsbedingungen wie CoCp<sub>2</sub> als Reduktionsmittel oder Ammoniumsalzen wie [Et<sub>3</sub>NH]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> führte zu deutlich verringerten Ausbeuten. <sup>[42,43,44,45]</sup>



Abb. 16 Ammoniak-Katalyse durch Schrock 2003 mit Molybdän-Katalysator

Durch Isolation oder spektroskopische Charakterisierung einiger Intermediate konnte ein Katalysezyklus formuliert werden, welcher "Schrock-Zyklus" (**Abb. 17**) genannt wird. Er beinhaltet eine schrittweise 6-Elektronenreduktion und sechsfache Protonierung mit Molybdän in wechselnden Oxidationsstufen von +III bis +VI. In einem ersten Schritt wird der Distickstoff-Ligand zum Diazenid reduziert, während Mo<sup>III</sup> zu Mo<sup>IV</sup> oxidiert wird. Weitere zwei Protonierungen und Reduktionen führen zur Bildung eines zwitterionischen Hydrazids, aus welchem Ammoniak abgespalten werden kann. Dies bedingt die Ausbildung eines Nitrid-Komplexes mit Molybdän in der höchsten Oxidationsstufe +VI. Schrittweise Protonierung und Reduktion führt über die Bildung von Imid und Amid schließlich zum Ammin-Komplex, aus welchem erneut Ammoniak abgespalten werden kann. <sup>[42,46,47,48]</sup>



Abb. 17 Schrock-Zyklus der Ammoniak-Katalyse

Während dieser erste katalytisch aktive Molybdän-Komplex über eine mononukleare end-on Koordination des Stickstoffs funktionierte, so entwickelten Nishibayashi et al im Jahr 2010 einen dinuklearen Katalysator mit PNP-Pincerliganden auf Phosphan-Pyridin-Phosphan Basis. Dieses Mal wurde eine sechsfache Koordination am Molybdän gewählt, welches sich in der Oxidationsstufe 0 befindet. Zum Einsatz kamen hier 36 eq. CoCp<sub>2</sub> als Reduktionsmittel und 48 eq. [LutH]OTf als Protonenquelle. Dabei konnte eine Ausbeute an Ammoniak von 49 % erreicht werden. Die Verwendung von [LutH]BArF<sub>4</sub> führte nicht zur katalytischen Produktion von Ammoniak, was zeigt, dass das Triflat-Anion einen entscheidenden Beitrag zum Gelingen der Katalyse darstellt. <sup>[49,50,51]</sup>



Abb. 18 Ammoniak-Katalyse durch Nishibayashi 2010 mit Molybdän-Katalysator

Die Reduktion und Protonierung des Stickstoffs findet wohl ähnlich dem Schrock-Katalysezyklus statt. Das Triflat-Anion bindet hier aber direkt an das Molybdän-Zentralmetall und beeinflusst somit die Katalyse. Andere Triflat-Salze lieferten schlechtere Ausbeuten, gesteigert werden konnten diese durch größere Mengen Reduktionsmittel und Protonenquelle auf 12 eq. NH<sub>3</sub> pro Molybdän-Atom. <sup>[49,52,53]</sup>



Abb. 19 Vorgeschlagener Katalysezyklus mit dinuklearem Molybdän-Katalysator nach Nishibayashi

In einem nächsten Schritt wurde der PNP-Pincerligand modifiziert. Die Einführung von Adamantyl-Gruppen am Phosphor konnte die Ausbeute an Ammoniak steigern. Auch der Pyridin-Ring wurde mit unterschiedlichen Gruppen modifiziert. Hierbei stellte sich heraus, dass es eine grobe Korrelation von Hammet'scher Acidität der Substituenten und Ammoniak-Ausbeute gibt, sodass die Einführung einer elektronenziehenden Gruppe in *para*-Position am Pyridin die katalytische Reaktivität zur Formierung von Ammoniak verschiebt. Methoxysubstituierte Verbindungen ergaben hierbei die besten Ausbeuten von bis zu 26 eq. pro Molybdän. <sup>[54,55,56]</sup>

Auch PCP-Pincerliganden mit einem N-Heterocyclischen Carben (NHC) auf Benzimidazol-Basis mit Methylen-Linkern zwischen Carben und Phosphanen zeigten gute katalytische Aktivität. Durch den Einsatz größerer Mengen CrCp<sup>\*</sup><sub>2</sub> und [LutH]OTf konnte die Ausbeute auf bis zu 115 eq. pro Molybdän gesteigert werden. <sup>[57,58]</sup>

Eine weitere Verbesserung stellt die Verwendung von Samariumiodid als Reduktionsmittel in Kombination mit Wasser als Protonenquelle in alkoholischen Lösungsmitteln dar. Hierbei wird Wasser durch den Einsatz von Ce(OTf)<sub>4</sub> und einem Rutheniumkatalysator in Trifluormethansulfonsäure überführt, welche *in situ* mit Lutidin zur Protonenquelle reagieren kann. Der Molybdän-Katalysator wird dabei in mehreren Schritten durch Hydrolyse und SmI<sub>2</sub> über Oxy- und Hydroxy-Spezies zu seiner aktiven Form reduziert. Dadurch konnten Ausbeuten von 1650 eq. Ammoniak erzielt werden. <sup>[59,60,61]</sup>



Abb. 20 Molybdän-Katalysator vom PCP-Pincer-Typ mit SmI<sub>2</sub> und Wasser

#### 3.2.5.2. Eisen-Komplexe

Während Eisen für die biologische Stickstoff-Fixierung der Nitrogenase eine entscheidende Rolle spielt, konnte eine katalytische Umsetzung von Distickstoff zu Ammoniak mit einem Eisen-Komplex unter milden Bedingungen erst im Jahr 2013 durch Peters et al. realisiert werden. Sie verwendeten dabei einen anionischen mononuklearen Eisen<sup>-I</sup> Komplex, welcher trigonal-bipyramidal durch einen tripodalen Tris(phosphino)boran-Liganden komplexiert wurde. Mithilfe von KC<sub>8</sub> und Brookhart's Säure [(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> konnten 7 eq. Ammoniak produziert werden. Diese Reaktion musste auf -78 °C gekühlt werden, um die Formierung von Wasserstoff durch Elektronen- und Protonenquelle zu verhindern. Interessanterweise stellte sich heraus, dass die Verwendung von den oben diskutierten "klassischen" Elektronen- und Protonenquellen wie CoCp<sup>\*</sup><sub>2</sub>, CrCp<sup>\*</sup><sub>2</sub> oder [LutH]OTf keine katalytische Umsetzung erbrachte. Eine Steigerung der Ausbeute konnte stattdessen durch größere Mengen von KC<sub>8</sub> und Brookhart's Säure sowie durch den Einsatz einer Quecksilberlampe, welche die reduktive Eliminierung von H<sub>2</sub> aus dem durch eine Nebenreaktion entstehenden deaktivierten Dihydrido-Komplex förderte, erzielt werden. <sup>[62,63,64]</sup>



Abb. 21 Ammoniak-Katalyse durch Peters 2013 mit einem Eisenkatalysator

Auch bei Eisen als Zentralmetall wurden Pincerliganden, speziell vom Typ PNP, auf katalytische Aktivität untersucht. Mithilfe eines anionischen Phosphin-Pyrrolidin-Phosphin Pincerliganden,  $[(Et_2O)_2H]BAr^F_4$  und KC<sub>8</sub> gelang Nishibayashi mit einem Eisen(I)-Katalysator die Umsetzung zu 4 eq. Ammoniak, erneut aber nur bei tiefen Temperaturen. Die Einführung von Methyl-Substituenten am Pyrrolidin konnte die Ausbeute auf knapp 23 eq. Ammoniak steigern. Hierbei entstand neben dem erwünschten Ammoniak jedoch auch ein gewisser Prozentsatz Hydrazin und Wasserstoff. Darauf basierend wurde der folgende Mechanismus vorgeschlagen: <sup>[65,66]</sup>



Abb. 22 Katalysezyklus mit PNP-Eisen-Katalysator nach Nishibayashi

Die Bildung von Wasserstoff geht hierbei auf eine protonierte Eisenspezies zurück, welche durch das Reduktionsmittel unter Abspaltung von Distickstoff zum Eisenhydrid-Komplex reagiert. Durch erneute Protonierung und Reduktion kann so H<sub>2</sub> abgespalten werden. Hydrazin hingegen wird aus dem Hydrazid-Komplex durch Substitution mit Distickstoff erzeugt. <sup>[66]</sup>

#### 3.2.5.3. Vanadium-Komplexe

Obwohl Vanadium eines der Schlüsselelemente bei der Stickstofffixierung darstellt, konnte bis vor kurzem keine katalytische Reduktion von Distickstoff zu Ammoniak erzielt werden. Stattdessen konnte dieser erst nach saurer Aufarbeitung freigesetzt werden. Einige Beispiele dafür sind im Folgenden dargestellt: <sup>[67,68,69,70]</sup>



Abb. 23 Frühe Vanadium-Komplexe mit Stickstoff-Fixierung

Die erste Katalyse gelang dann schließlich Nishibayashi im Jahr 2018, erneut mit einem anionischen PNP-Pincerliganden und einem 2,6-Xylenoxido-Liganden. Hierbei zeigte nicht nur der Distickstoff-verbrückte Komplex katalytische Aktivität, sondern auch einige mononukleare Vorstufen. Die beste Ammoniak-Ausbeute von 12 eq. pro Vanadium-Atom wurde hier durch den Einsatz von KC<sub>8</sub> und Brookharts Säure erreicht. <sup>[71]</sup>

N<sub>2</sub> + 6 KC<sub>8</sub> + 6 [(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>H]BAr<sup>F</sup><sub>4</sub> 
$$\xrightarrow{[V]}$$
 2 NH<sub>3</sub>  

$$[V] = \bigvee_{P^{t}Bu_{2}}^{P^{t}Bu_{2}}$$

Abb. 24 Ammoniak-Katalyse durch Nishibayashi 2018 mit Vanadium-Katalysator

Wie bei der Eisenkatalyse fällt hier als Nebenprodukt ebenfalls Hydrazin an. Daher lässt sich vermuten, dass der Mechanismus ähnliche Merkmale aufweist und aus dem Hydrazid-Komplex Hydrazin eliminiert werden kann. <sup>[71]</sup>

Kajita und Masuda gelang die Katalyse von Ammoniak aus N<sub>2</sub>-verbrückten dinuklearen Vanadium-Katalysatoren, welche durch tetradentate Triamidoamin-Liganden komplexiert wurden. Die Einführung von Benzyl-Gruppen am Amin-Stickstoff konnte dabei die Ausbeute auf 3.4 eq. pro Vanadium-Atom deutlich steigern. Bei diesem Katalysatortyp konnte keine Hydrazin-Bildung beobachtet werden. <sup>[72,73]</sup>



Abb. 25 Dinuklearer Vanadium-Katalysator

Im Jahr 2021/2022 gelang nun Arbeitsgruppen-intern durch Dr. Florian Heinrich die Vanadiumkomplex-vermittelte Ammoniaksynthese aus den Elementen bei Normaldruck und Temperaturen von 200 °C ohne die Verwendung von Elektronen- bzw. Protonenquellen. Hierfür kam ein Vanadium-Komplex mit acht Übergangsmetallzentren, welche durch einen Liganden mit 16 Koordinationsstellen komplexiert wurden, zum Einsatz. Die Koordinationsstellen des Liganden wurden durch Imidazolide und Alkoholate erzeugt. Mit einem Überschuss an Lithium durch Zugabe von *n*-BuLi konnte so eine Ausbeute von 0.5 eq. Ammoniak pro Ligand-Einheit erzielt werden. Somit kann man hier bisher nur von einer stöchiometrischen, nicht aber einer katalytischen Umsetzung sprechen. <sup>[74]</sup>

Aufgrund fehlender spektroskopischer Untersuchungsmöglichkeiten ist die genaue Zusammensetzung des aktiven Katalysators unbekannt und es können auf Basis Arbeitsgruppeninterner DFT-Rechnungen nur Vermutungen über die Katalyse angestellt werden. <sup>[74]</sup>


Abb. 26 Ammoniak-Synthese aus den Elementen nach F. Heinrich mit vermuteter Vanadium-Katalysatorstruktur

Die Stickstoff-Koordination findet hierbei vermutlich end-on/end-on an einem dinuklearen System statt. Jedes Vanadium-Atom ist durch den *N,O*-chelatisierenden Imidazol-Liganden bidentat komplexiert und befindet sich durch den Überschuss an Lithium-Atomen in den Oxidationsstufen +IV bzw. +V. <sup>[74]</sup>

In nachfolgender Abbildung ist ein auf DFT-Rechnungen basierter potenzieller Katalysezyklus schematisch dargestellt. Dabei bildet die Dinitrid-Spezies den Katazalysator-Ruhezustand aus. Die Aufnahmen der beiden ersten Wasserstoff-Molekül führen zur Ausbildung der Diamin-Spezies, welche im Gleichgewicht zu einer Stickstoff-verbrückten Spezies umlagern kann. Aus dieser findet dann die Freisetzung des ersten Moleküls Ammoniak statt. Die Aufnahme eines Stickstoff-Moleküls trennt die verbrückte Spezies auf und das hierbei gebildete Imid kann durch eine weitere Aufnahme von Wasserstoff zum Ammoniak reduziert werden. Freisetzung dessen führt dann wieder zur Ausbildung des Katalysator-Ruhezustandes. <sup>[75]</sup>



Abb. 27 Schematische Darstellung eines potenziellen Katalysezyklus

### 3.2.6. Die Rolle des Lithiums

Seit langem ist bekannt, dass elementares Lithium ob seiner starken Reduktionskraft als thermodynamisch unedelstes Metall (Standardpotential -3.04 eV) in der Lage ist, mit Distickstoff zu Lithiumnitrid zu reagieren. Andere Alkalimetalle mit ähnlichen Reduktionspotentialen sind zwar in der Lage Stickstoff zu spalten, können aber im Gegensatz zu Lithium keine stabilen Nitride ausbilden. Diese eben beschriebene Reaktion läuft bereits bei Raumtemperatur ab, allerdings nur sehr langsam. Zur Herstellung von Li<sub>3</sub>N wird somit entweder Lithium in einer Stickstoffatmosphäre verbrannt oder eine Lösung aus geschmolzenem Lithium in Natrium mit Stickstoff behandelt. Das Produkt ist hydrolyseempfindlich und reagiert als Superbase mit Wasser zu Lithiumhydroxid und Ammoniak.<sup>[76,77]</sup> 6 Li + N<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{\text{RT (langsam)}}$$
 2 Li<sub>3</sub>N  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  3 LiOH + 2 NH<sub>3</sub>  
100 °C (schnell)

Abb. 28 Synthese und Hydrolyse von Lithiumnitrid

Basierend auf diesem Prinzip wurden Methoden zur elektrochemischen Reduktion von Distickstoff entwickelt (eng. *Electrochemical Nitrogen Reduction Reaction NRR*). Dabei können für die Stickstoffspaltung und Protonierung jeweils chemische oder elektrochemische Prozesse ablaufen. Auch hier kann aber als Nebenreaktion die Bildung von elementarem Wasserstoff ablaufen. <sup>[77]</sup>



Abb. 29 Schematischer Mechanismus der "Lithium Nitrogen Reduction Reaction"

### 3.2.7. Korrelation von Triebkraft und Barriere

Aufgrund der hohen kinetischen Stabilität der N-N-Dreifachbindung im Distickstoff ist die Verwendung von drastischen Reaktionsbedingungen meist unvermeidbar. So wird im Haber-Bosch-Verfahren mit elementarem Wasserstoff ein mildes Reduktionsmittel genutzt, was durch die hohen Temperaturen und Drücke ausgeglichen werden muss, um die kinetische Barriere dieser Reaktion zu überwinden. Das andere Extrem stellen die Systeme von Shilov und Schrock dar, bei denen starke Reduktionsmittel wie Decamethylchromocen die Aktivierungsenergie herabsetzen (thermodynamische Triebkraft). So kann die Katalyse bei ambienten Bedingungen stattfinden. Für die Nitrogenase werden weniger starke Reduktionsmittel benötigt, sie kann aber ob der geringen Durchsatzrate bislang nicht industriell angewendet werden. <sup>[78]</sup>



Abb. 30 Korrelation von Stärke des Reduktionsmittels und benötigter/m Temperatur/Druck

# 3.3. Modularer Aufbau des Ligandensystems

### 3.3.1 Imidazole

Wie bereits in Kapitel **3.2.1.** erwähnt, eignen sich für dinukleare Koordinationen von Distickstoff an Übergangsmetalle besonders bi- und polydentate Liganden. Anhand zahlreicher arbeitsgruppeninterner Vorarbeiten wurden Imidazol-Derivate als eine Quelle für Donorliganden ausgewählt. Imidazole sind fünfgliedrige heterozyklische Verbindungen mit zwei nicht benachbarten Stickstoffatomen. Sie besitzen im Ringsystem 6  $\pi$ -Elektronen und sind somit Hückel-aromatisch. <sup>[79,80]</sup>



Abb. 31 Deprotonierung und Protonierung von Imidazol

Imidazole weisen wie viele Azole einen basischen Charakter auf und lassen sich somit leicht protonieren. Dies lässt ich durch die Mesomeriestabilisierung der Ladung im aromatischen System erklären. Aber auch die Deprotonierung findet durch Einsatz von starken Basen statt. Somit gehören Imidazole zur Gruppe der Ampholyte. <sup>[79,80]</sup>

Sie zeichnen sich weiterhin durch ihre hohe thermische Stabilität aus, welche von großem Nutzen ist für den Aufbau von unter den drastischen Reaktionsbedingungen der Stickstoff-Aktivierung inerten Ligandensystemen. Imidazolium-Salze zerfallen erst ab Temperaturen über 500 °C langsam unter Spaltung der C-N-Bindung. Komplexgebundene Imidazolide sind dabei etwas anfälliger für Thermolyse. Die Untersuchung von mehreren Cobalt- und Nickel-Komplexen ergab, dass ab Temperaturen von 160 °C Imidazol-Liganden abgespalten werden. Hierbei muss aber beachtet werden, dass die Stabilität von Imidazol-Übergangsmetall-Komplexen mit sinkender Oxidationszahl des Zentralatoms drastisch zunimmt. So findet die Zersetzung des Komplexes Ni(Im)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> bei Temperaturen von 155-270 °C statt, wohingegen Ni(Im)Br<sub>2</sub> bis 340 °C stabil bleibt. <sup>[81,82]</sup> Es gibt zahlreiche Methoden, um substituierte Imidazole herzustellen. Die industriell bedeutendste davon ist die sogenannte Debus-Radziszewski-Synthese. Diese wurde vom deutschen Chemiker Heinrich Debus im Jahr 1858 entdeckt und durch den polnischen Chemiker Bronisław Leonard Radziszewski optimiert. Sie verwendet ein 1,2-Diketon, ein Aldehyd und Ammoniak oder ein Ammonium-Salz, welches *in situ* zu Ammoniak zerfällt. Hierbei können hohe Ausbeuten und wenige Nebenreaktionen erzielt werden. Die Übersichtsreaktion ist im Folgenden dargestellt: <sup>[83,84,85]</sup>

$$\overset{O}{\underset{R^{1}}{\longrightarrow}} \overset{O}{\underset{R^{2}}{\longrightarrow}} \overset{O}{\xrightarrow{-2 H_{2}O}} \overset{HN}{\underset{R^{1}}{\longrightarrow}} \overset{NH}{\underset{R^{2}}{\longrightarrow}} \overset{HN}{\xrightarrow{-H_{2}O}} \overset{HN}{\underset{R^{2}}{\longrightarrow}} \overset{HN}{\xrightarrow{-H_{2}O}} \overset{HN}{\underset{R^{2}}{\longrightarrow}} \overset{HN}{\underset{R^{2}}{\overset{HN}{\underset{R^{2}}{\longrightarrow}} \overset{HN}{\underset{R^{2}}{\overset{HN}{\underset{R^{2}}{\longrightarrow}} \overset{HN}{\underset{R^{2}}{\overset{HN}{\underset{R^{2}}{\overset{HN}{\underset{R^{2}}{\overset{R^{2}}{\overset{HN}{$$

Abb. 32 Übersichtsreaktion der Debus-Radziszewski Imidazol-Synthese

Wie oben abgebildet reagiert zunächst das 1,2-Diketon mit zwei Äquivalenten Ammoniak unter Wasserabspaltung zum entsprechenden Diimin. Dieses kann dann in einer weiteren Kondensationsreaktion mit dem Aldehyd das gewünschte Imidazol ausbilden. Ein höherer Substitutionsgrad kann durch die Verwendung von primären Aminen in Kombination mit Ammoniak erreicht werden. <sup>[86]</sup>

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Imidazolen findet sich in der Van Leusen Imidazol-Synthese (**Abb. 33** links). Hierbei werden durch Aldehyde und primäre Amine *in situ* generierte Aldimine unter Basenkatalyse mit Tosylmethylisocyanid (TosMIC) umgesetzt. Auch ungewöhnliche Syntheserouten wurden entwickelt. So können beispielsweise in einer [3+2] Cycloaddition Benzimidate mit Azirinen unter ZnCl<sub>2</sub>-Katalyse in guten Ausbeuten zu Imidazolen umgesetzt werden (**Abb. 33** rechts) <sup>[87,88,89]</sup>

$$\underset{R^{1}}{\overset{O}{\amalg}}_{H} \xrightarrow{R^{2}NH_{2}} \left[ \underset{R^{1}}{\overset{N}{\amalg}}_{H} \right] \xrightarrow{\text{TosMIC}}_{K_{2}CO_{3}} \underset{R^{1}}{\overset{N}{\coprod}}_{R^{1}} \xrightarrow{NH}_{OEt} + \underset{R^{2}}{\overset{N}{\coprod}}_{R^{2}} \xrightarrow{\text{ZnCl}_{2}} \underset{R^{1}}{\overset{N}{\coprod}}_{R^{1}} \underset{NH}{\overset{N}{\amalg}}_{NH} \right] \xrightarrow{R^{2}}_{R^{1}}$$

Abb. 33 Van Leusen Imidazol-Synthese (links) und ZnCl<sub>2</sub>-katalysierte Cyclisierung (rechts)

\_ 2

#### 3.3.2. 1,2-Diketone

Eine der beiden für die Debus-Radziszewski Imidazol-Synthese benötigten Komponenten ist das 1,2-Diketon, auch  $\alpha$ -Diketon genannt. Diese bilden eine interessante Klasse von Verbindungen, welche Anwendung finden in der organischen und pharmazeutischen Synthese, beispielsweise bei der Synthese von Heterocyclen, Ringerweiterungsreaktionen oder auch als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. In folgender Grafik sind nun einige Methoden der Darstellung von 1,2-Diketonen aufgeführt: <sup>[90,91,92]</sup>



Abb. 34 Übersicht zur Darstellung von 1,2-Diketonen

Eine Möglichkeit zur Herstellung von 1,2-Diketonen mit potenziell unterschiedlichen Resten ist die metallvermittelte Oxidation von Alkinen (Reaktionsweg **A**). Als Katalysatoren fungieren hier oft Palladium-, Kupfer oder Ruthenium-Verbindungen, denen Oxidationsmittel wie Sauerstoff oder Periodate zugefügt werden. Als förderlich haben sich hierbei elektronenschiebende Gruppen und *ortho*-Substitution erwiesen. Diese Reaktionen laufen unter milden Reaktionsbedingungen und in guten Ausbeuten ab, sind aber ob der kostspieligen Übergangsmetall-Katalysatoren weniger für eine industrielle Anwendung geeignet. <sup>[93,94,95]</sup>

Eine weitere Variante, die keine C-C-Bindungsknüpfung erfordert, ist die Oxidation von gesättigten oder ungesättigten Diolen (Reaktionsweg **B**). Typische Oxidationsmittel sind TEMPO, Iodbenzoldichlorid, MnO<sub>2</sub> und NBS. Sie versprechen zwar gute Ausbeuten, allerdings ist die Synthese der Edukte deutlich aufwändiger als bei anderen Methoden. Der große Vorteil dieser rein oxidativen Diketonsynthesen ist aber, dass die beiden Reste nicht zwangsläufig identisch sein müssen. So ergibt sich eine deutliche größere Bandbreite an herstellbaren Verbindungen. <sup>[96,97]</sup>

Die Homokupplung von Säurechloriden oder *N*-Acylbenzotriazolen durch Samariumiodid stellt eine neuartige Variante der Synthese von 1,2-Diketonen dar (Reaktionsweg **C**). Samariumiodid ist ein Einelektronen-Reduktionsmittel und vermag die eben genannten Verbindungsklassen zu Acylradikalen zu reduzieren. Diese können dann zu symmetrischen Diketonen dimerisieren. Die Ausbeute dieser Reaktion ist stark von den Eigenschaften der funktionellen Gruppen an den aromatischen Resten abhängig: Elektronenziehende Gruppen erhöhen die Ausbeuten, elektronenschiebende Gruppen verringern sie. Redoxempfindliche Reste werden ebenfalls nicht toleriert, da Nebenreaktionen wie Decarboxylierungen auftreten können. Weiterhin ist Samariumiodid sehr teuer, weshalb diese Reaktion wohl eher von theoretischem Interesse bleiben wird. <sup>[98,99]</sup>

In Reaktionsweg **D** sind Benzoin-Addition und ähnliche Varianten beschrieben. Ausgangsverbindungen sind hierbei aromatische Aldehyde, welche unter Basenkatalyse zu Benzoinen gekuppelt und im Anschluss daran zu Diketonen oxidiert werden. Die hier gezeigte Weiterentwicklung der klassischen Benzoin-Addition nutzt statt des hochgiftigen Cyanids ein *N*,*N*-Dialkylbenzimidazolium-Salz. Für die Oxidation kommt dann schließlich FeCl<sub>3</sub> zum Einsatz. Die Präsenz einiger funktioneller Gruppen wie Hydroxy- und Nitrogruppen verursachen, dass die Reaktion kaum bis gar nicht abläuft. <sup>[100,101]</sup>

Die letzte hier aufgeführte Variante der homokuppelnden Diketonsynthesen besteht im Einsatz von Organometall-Spezies und Oxalylderivaten oder Kohlenstoffmonoxid (Reaktionsweg E). Hierbei wird ein Arylhalogenid durch Zugabe von Magnesium, Lithium oder einer Butyllithium-Spezies metalliert. Nun kann eine CO-Insertion in die Kohlenstoff-Metall-Bindung erfolgen. Zwei dieser Spezies können nun dimerisieren und ein Endiolat bilden, welches mit MnO<sub>2</sub> zum Diketon oxidiert wird. In folgender Abbildung ist dies schematisch dargestellt: <sup>[102]</sup>



Abb. 35 Diketonsynthese durch CO-Insertion

Die CO-Fragmente können aber nicht nur mit sich selbst, sondern auch mit einem Aryllithium abreagieren und so unerwünschte Nebenprodukte wie Monoketone ausbilden. Dies ist vor allem bei der Skalierung ein großes Problem, da die CO-Konzentration im Lösungsmittel mit zunehmender Ansatzgröße sinkt. Denn die Kontaktfläche zwischen CO-Atmosphäre und Lösungsmittel steigt nur mit der zweiten Potenz, während das Volumen des Lösungsmittels mit der dritten Potenz steigt. Die Ausbeuten sinken dadurch drastisch und erschweren eine industrielle Anwendung dieser Reaktion. <sup>[102]</sup>

Als Alternative hierzu bietet sich die Verwendung von Oxalylderivaten statt CO an. Diese unterdrücken einige der oben genannten Nebenreaktionen und können gemäß der Reaktivität der Organometall-Spezies angepasst werden. Einige dieser Derivate sind in folgender Abbildung ihrer Reaktivität nach angeordnet: <sup>[103]</sup>



Abb. 36 Oxalyl-Derivate und deren Reaktivität

Große Vorteile dieser Diketonsynthese sind die gute Skalierbarkeit, hohe Ausbeuten und kostengünstige Edukte. Anhand eben genannter Kriterien lässt sich eine gute Eignung dieser Variante der Diketonsynthesen für industrielle Zwecke feststellen. <sup>[103]</sup>

Die letzte hier aufgeführte Methode bedient sich einer anderen Herangehensweise (Reaktionsweg **F**). Sie verwendet als Edukt ein 1,3-Diketon, welches leicht durch beispielsweise eine Claisen-Kondensation herstellbar ist. Dieses wird dann mit TEMPO zur Reaktion gebracht, wobei nach Bildung eines Radikals das 1,2,3-Triketon als Intermediat entsteht. Dieses geht kupferkatalysiert eine intramolekulare Umlagerung ein und spaltet so CO ab, um zum finalen Produkt zu gelangen. <sup>[104]</sup>



Abb. 37 Postulierter Mechanismus der kupferkatalysierten oxidativen Spaltung von 1,3-Diketonen

Auch diese Synthesevariante zeichnet sich durch milde Reaktionsbedingungen, hohe Ausbeuten und kostengünstige Edukte aus. Zusätzlich ist diese Methode auch anwendbar, um  $\alpha$ -Ketoester aus  $\beta$ -Ketoestern herzustellen. <sup>[104]</sup>

### 3.3.3. Oligoaldehyde als modulare Bausteine

Die zweite für die Debus-Radziszewski-Imidazolsynthese benötigte Komponente ist ein Aldehyd, in diesem Fall ob des gewünschten chelatisierenden Effekts sogar ein Oligoaldehyd. Eine Vielzahl an Aldehydsynthesen ist bekannt, diese Arbeit jedoch konzentriert sich auf solche, die mit kostengünstigen Chemikalien in guten Ausbeuten ablaufen können. Ein Hindernis ist hierbei die mit steigender Formylgruppen-Anzahl sinkende Reaktivität, da die Einführung von elektronenziehenden Einheiten zu einer Deaktivierung des aromatischen Systems führt. Ähnliche Vorgänge können auch bei der Friedel-Craft-Acylierung beobachtet werden. Formylierungen gehören zu den elektrophilen aromatischen Substitutionsreaktionen und lassen sich in zwei Untergruppen aufteilen. In der direkten Variante wird klassisch eine Formyleinheit in ein aromatisches System eingeführt. Hierfür wurden viele Derivate der Ameisensäure hinsichtlich ihrer Reaktionsparameter untersucht. Die benachbarten Substituenten beeinflussen dabei die Stabilität durch ihren elektronenziehenden bzw. -schiebenden Charakter. Bei der indirekten Variante wird diese Komplexität vermieden, indem eine bereits bestehende funktionelle Gruppe (Benzylhalogenid, Ester etc.) zu einem Aldehyd modifiziert wird. In folgender Abbildung ist eine Übersicht der hier ausgewählten Aldehyd-Synthesen dargestellt: [105,106,107]



Abb. 38 Übersicht zur Darstellung von Aldehyden

Aufgrund der oben genannten Probleme führt die direkte Formylierung zu Multialdehyden oft zu einem Ausbeuteverlust durch unzureichende Formylierung. Eine der Reaktionen, die dennoch gute Ausbeuten erzielen kann, ist die Gattermann-Aldehydsynthese (Reaktionsweg **A**). In einem ersten Schritt greift hier HCl an der Dreifachbindung der Blausäure an und erzeugt so ein Formiminiumchlorid, welches als Elektrophil am Aromaten (hier: Benzol) angreifen kann. Das nach Rearomatisierung entstandene Iminiumchlorid reagiert bei der Hydrolyse zu einem  $\alpha$ -Aminoalkohol und schließlich zum gewünschten Aldehyd. <sup>[108,109,110]</sup>



Abb. 39 Übersicht der Gattermann-Aldehydsynthese

Es existieren einige Variationen dieser Synthese. Eine davon ist die Gattermann-Koch-Synthese, welche statt Blausäure CO-Gas verwendet und im Gegensatz zur Gattermann-Synthese nicht für Phenole und Ether geeignet ist. Bei der Gattermann-Adams Reaktion wird die giftige Blausäure erst *in situ* durch den Einsatz von Zn(CN)<sub>2</sub> erzeugt. Bei all diesen Varianten schwanken die Ausbeuten sehr stark zwischen 50 und 100 %. Sie lassen sich in vielen Fällen durch eine Erhöhung des Drucks deutlich steigern. <sup>[111,112]</sup>

Eine weitere Möglichkeit der direkten Formylierung findet sich in der Vilsmeier-Haack-Reaktion (Reaktionsweg **B**). Hierbei wird das Formylierungsreagenz *in situ* durch Umsetzung eines *N*,*N*-substituierten Formamids mit Phosphorylchlorid oder Oxalylchlorid erzeugt (**Abb**. **40**). In einem ersten Schritt greift der Carbonyl-Sauerstoff nukleophil am Phosphor an und erzeugt so ein Zwitterion. Eines der am Phosphor gebundenen Chloride spaltet sich ab und greift an der C-N-Doppelbindung an. Abspaltung des Dichlordioxyphosphats führt dann zur Ausbildung des reaktiven Chloriminium-Ions, auch Vilsmeier-Reagenz genannt. Dieses kann nun ähnlich zur Gattermann-Synthese mit einem aktivierten Aromaten in einer elektrophilen aromatischen Substitution zum gewünschten Aldehyd reagieren. <sup>[113]</sup>



Abb. 40 Erzeugung des Chloriminium-Ions

Auch diese Methode ist in ihrer Anwendung auf aktivierte, elektronenreiche Aromaten beschränkt und kann eine Vielzahl von Nebenprodukten erzeugen. Sie wird jedoch aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Toxizität oft im Labor eingesetzt und auch großtechnisch ist sie eine der wichtigsten Formylierungen, da sie aufgrund der Doppelfunktion von DMF gänzlich ohne Lösungsmittel auskommt. Auch ist im Gegensatz zur Gattermann-Synthese hier die Verwendung von sekundären und tertiären Aminen möglich. <sup>[113,114]</sup>

Weitere Methoden der direkten Formylierung, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll, sind die Duff-Reaktion mit Urotropin als Reagenz und die Reimer-Tiemann-Reaktion mit Chloroform und einer starken Base. Diese Reaktionen beschränken sich ebenfalls auf aktivierte Aromaten und ihre Ausbeuten sind eher mäßig (20-50 %). <sup>[111,115,116,117]</sup>



Abb. 41 Duff-Reaktion (oben) und Reimer-Tiemann-Reaktion (unten)

Eine weitere Methode, die auf der Einführung einer Formyl-Einheit beruht, ist die Bouveault-Aldehydsynthese (Reaktionsweg **C**). Diese geht von halogenierten Aromaten als Edukten aus und funktioniert über die Umpolung des zu formylierenden Kohlenstoff-Atoms durch Metallierung mit Lithium oder Magnesium zur Organometall-Verbindung. Diese Spezies wird dann mit einem *N*,*N*-substituierten Formamid zur Reaktion gebracht: <sup>[118,119]</sup>



Abb. 42 Mechanismus der Bouveault-Aldehydsynthese

Das Carbanion der Organometall-Verbindung greift am Kohlenstoff der Carbonylgruppe an, es kommt zur C-C-Bindungsknüpfung und zur Ausbildung eines Alkoholats. Dieser wird durch Zugabe von Wasser hydrolysiert und in einem letzten Schritt spaltet sich wieder das korrespondierende sekundäre Amin ab. <sup>[118]</sup> Es muss darauf geachtet werden, dass disubstituierte Formamide verwendet werden, da sonst keine Aldehyde ausgebildet werden. Insbesondere bei Grignard-Verbindungen ist weiterhin das Verhältnis der Edukte von großer Bedeutung. Werden Formamid und Grignard im Verhältnis 1:3 eingesetzt, so entsteht statt des Aldehyds ein tertiäres Amin. Bei äquimolarer Umsetzung wird hauptsächlich das Aldehyd gebildet. Dessen Ausbeute nimmt mit größer werdendem organischem Rest zu. <sup>[119,120]</sup>

Eine Variante der Bouveault-Aldehydsynthese ist die Bodroux-Chichibabin-Aldehydsynthese. Hier wird statt des Formamids ein Orthoameisensäureester verwendet. Insgesamt liefert diese Reaktion gute Ausbeuten und erlaubt eine einfachere multiple Formylierung, wenngleich auch hier die Unterformylierung eine Herausforderung darstellt. Weiterhin werden durch die vorhergehende Halogenierung eine größere Selektivität und Auswahl der Edukte als bei den anderen direkten Formylierungen erzielt. <sup>[121,122]</sup>

Die erste indirekte Methode zur Herstellung von Aldehyden ist die Oxidation von Benzylhalogeniden (Reaktionsweg **D**). Nathan Kornblum entdeckte als erster, dass durch Zugabe von Dimethylsulfoxid und einer starken Base benzylische Halogenide zu Aldehyden umgesetzt werden können. Darauf aufbauend wurden mit Amin-*N*-oxiden Reagenzien gefunden, die bei milderen Bedingungen ohne Zugabe von Basen und ohne den unangenehmen Geruch von entstehendem Dimethylsulfid zum Einsatz kommen können. Einige Beispiele dafür sind Trimethylamin-*N*-oxid (TMO), Pyridin-*N*-oxid (PNO) und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO). Diese Reaktion ist im Folgenden dargestellt: <sup>[119,123,124,125]</sup>



Abb. 43 Oxidation von Benzylhalogeniden mit NMO

In einer  $S_N$ 2-Reaktion greift das Amin-*N*-oxid am benzylischen Kohlenstoff an und das Halogenid spaltet sich ab. In einem zweiten Schritt werden konzertiert das Amin und ein

Proton durch die nicht-nukleophile Base abgespalten, um zum jeweiligen Aldehyd zu gelangen. Die Reaktion läuft in vielen Fällen in fast quantitativen Ausbeuten ab. <sup>[125]</sup>

Ein ähnliches Motiv nutzt auch die Sommelet-Reaktion, bei der Benzylchloride mithilfe von Urotropin oxidiert werden. Hier greift nun aber der tertiäre Amin-Stickstoff in einer  $S_N2$ -Reaktion am Kohlenstoff an. Das entstehende Iminium-Ion wird bei saurer wässriger Aufarbeitung zum Aldehyd hydrolysiert. Abhängig von den Hydrolyse-Bedingungen kann aber stattdessen das Urotropin zerfallen und statt des Aldehyds ein primäres Amin zurücklassen (Delépine-Reaktion). <sup>[119,126,127]</sup>



Abb. 44 Mechanismus der Sommelet-Reaktion

Eine weitere Möglichkeit stellt die Oxidation von Methylgruppen dar (Reaktionsweg **E**). Hierfür werden relativ starke Oxidationsmittel benötigt, welche die Gefahr einer Überoxidation zu den korrespondierenden Carbonsäuren bergen. Viel Verwendung findet deswegen Ammoniumcer(IV)-nitrat, welches selektiv Methylgruppen zu Aldehyden oxidieren kann. Da die Reaktion durch elektronenziehende Reste gehindert wird, erfolgt hier oftmals auch bei mehreren Methylgruppen die Oxidation zum Aldehyd nur einmal. Für Oligoaldehyde eignet sich daher eine Kombination aus Chromtrioxid, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure in einer Abwandlung der Étard-Reaktion: <sup>[128,129,130]</sup>



Abb. 45 Oxidation von Methylgruppen mit CrO<sub>3</sub>

Hierbei wird zunächst das Acetal gebildet, welches die weitere Oxidation des Kohlenstoffs zur Carbonsäure unterbindet. Aus diesem Acetal kann nun durch saure Hydrolyse das Aldehyd gewonnen werden. Aufgrund der harschen Reaktionsbedingungen ist diese Methode für viele funktionelle Gruppen nicht geeignet. Mildere Reaktionsbedingungen können durch den Einsatz von hypervalenten Iodverbindungen wie 2-Iodoxybenzoesäure (IBX) erreicht werden. Nachteile dieser Methoden sind die komplizierte Balance zwischen Unter- und Überoxidation, die häufige Unverträglichkeit mit anderen funktionellen Gruppen und die Schwierigkeit der Darstellung von ausreichend methylierten Verbindungen. <sup>[130,131,132]</sup>

Die letzte Methode, die hier erwähnt werden soll, ist die Reduktion von Carbonsäureestern und Nitrilen zu Aldehyden (Reaktionsweg **F**). Bei Estern findet häufig DIBAL-H als Reagenz Verwendung, da es bei ausreichend niedrigen Temperaturen im Gegensatz zu LiAlH<sub>4</sub> auf der Aldehyd-Stufe stehen bleibt und nicht weiter zum Alkohol reduziert. Bei Nitrilen kommt zusätzlich noch die Stephen-Aldehydsynthese zum Einsatz, das Reduktionsmittel ist hierbei Zinn(II)-chlorid. <sup>[133,134,135]</sup>



Abb. 46 Reduktion mit DIBAL (links) und Stephen-Aldehydsynthese (rechts)

# 4. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von *N*,*O*-chelatisierenden Ligandensystemen auf Imidazol-Basis, mithilfe derer in einer Vanadium-vermittelten Reaktion Ammoniak aus den Elementen hergestellt werden soll. Die Ligandensynthese soll modular in einer Debus-Radziszewski-Reaktion aus einem 1,2-Diketon (Periphermodul) und einem Oligoaldehyd (Zentralmodul) zum gewünschten Imidazol-Präliganden erfolgen.



Abb. 47 Schematische Darstellung der Imidazol-Synthesen

Dieser kann dann mit *n*-Butyllithium deprotoniert und durch die Vanadium-Verbindung VOCl<sub>2</sub>(dioxan)<sub>2</sub> komplexiert werden. Eine erneute Lithiierung soll dann die Chlorid-Liganden entfernen und den aktiven Katalysator erzeugen.



Abb. 48 Herstellung des aktiven Katalysators aus Präligand und Vanadium-Vorstufe

Die Periphermodule, welche neben der Diketon-Einheit für zusätzliche Koordination auch zwei Hydroxy-Gruppen besitzen müssen, sollen sich durch ihre sterische Abschirmung auszeichnen, welche den späteren Katalysator vor Deaktivierung durch Verclusterung schützen soll. Hierfür sollen nun die Synthesen mit verschieden großen Resten getestet werden. Auch ein Phenanthrolindion, welches sich durch seine Rigidität auszeichnet, soll synthetisiert werden. Hierbei soll darauf geachtet werden, dass die Synthesen mit kostengünstigen Chemikalien und in hohen Ausbeuten durchgeführt werden können. Auch soll die Isolation der Produkte allein durch Destillation und/oder Kristallisation erfolgen, um eine industrielle Skalierbarkeit zu ermöglichen.



R = *t*Bu, Carbazol, Trisbiphenylylmethyl



Abb. 49Diketonsynthesen zum *tert*-Butylsalicyl mit verschiedenen Resten (oben) und zum<br/>Dihydroxy-1,10-phenanthrolin-5,6-dion (unten)

Für die Synthese der Zentralmodule sollen die gleichen Konditionen gelten wie für die Synthese der Periphermodule. Eine Variation in Geometrie und Abstand sowie Anzahl der Aldehyd-Gruppen soll neben einer besseren Abschirmung auch den Abstand der Vanadium-Atome zueinander optimieren, um eine Deaktivierung durch mögliche Imid-Verbrückungen zu unterbinden. Im Folgenden ist nun eine Auswahl der zu synthetisierenden Zentralmodule dargestellt.

















Abb. 50 Auswahl an zu synthetisierenden Zentralmodulen

# 5. Ergebnisse und Diskussion

## 5.1. Diketonsynthesen

An die zu synthetisierenden Diketone wurden einige Anforderungen gestellt, um sie für den Einsatz in den entsprechenden Liganden zu qualifizieren. Neben der für Katalyseversuche bei hohen Temperaturen benötigten thermischen Stabilität sollen sie durch geeignete Reste eine sterische Hinderung erzeugen, um eine Verclusterung der Katalysator-Moleküle zu verhindern/erschweren. Weiterhin sollen sie in Nachbarschaft zur Diketon-Einheit zwei Hydroxy-Gruppen besitzen, um weitere Donor-Funktionen im fertigen Liganden zu erzeugen. Diese essenziellen Kriterien sind im Folgenden einmal dargestellt:



Abb. 51 Grundmodell des zu synthetisierenden Diketons

Auch an die Synthesestufen werden einige Anforderungen gestellt, da sie im besten Fall auf großindustriellem Niveau durchgeführt werden können müssen. Somit soll darauf geachtet werden, dass lange lineare Syntheserouten vermieden werden, ebenso sollen keine teuren Reagenzien verwendet werden. Die Ausbeuten der Reaktionen sollten möglichst hoch und eine einfache Aufarbeitung und Isolierung der Produkte möglich sein, denn Säulenchromatographie kann hier nicht zum Einsatz kommen.

Basierend auf diesen Konzepten wurden einige Ideen für geeignete Diketone entwickelt und auf deren Synthesen soll im Folgenden näher eingegangen werden. Zunächst allerdings wird eine bereits bestehende Syntheseroute besprochen werden, da in dieser Arbeit einige Optimierungen vorgenommen wurden.

### 5.1.1. Di-tert-butylsalicyl

Dieses Modul wurde von Dr. Florian Heinrich entwickelt, in dieser Arbeit optimiert und auf einen Multigramm-Maßstab gebracht. Die Gesamtsynthese ist im Folgenden dargestellt: <sup>[136]</sup>



Abb. 52 Gesamtsynthese des Di-tert-butylsalicyls

Die ersten beiden Syntheseschritte konnten ohne Abänderung von Dr. Heinrich übernommen werden. Das käuflich erhältliche 2,4-Di-*tert*-butylphenol wurde mit NBS in Acetonitril in *ortho*-Stellung bromiert und konnte nach wässriger Aufarbeitung in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die Methylierung der Hydroxy-Gruppe wurde mit Dimethylsulfat (DMS) und Kaliumcarbonat in Aceton durchgeführt und das Produkt wurde nach Vakuumdestillation in 96 %iger Ausbeute erhalten. Die anschließende Diketonsynthese wurde in einigen Gesichtspunkten verändert. Zunächst wurde der Überschuss an eingesetztem Anisolderivat (2) verringert, da festgestellt wurde, dass dieses bei der Aufarbeitung die Kristallisation des Produktes erschwert. Weiterhin wurde die Reaktionszeit der *in situ* gebildeten Grignard-Spezies mit dem Oxalylderivat auf 2 Tage erhöht. Außerdem wurde die Reaktion auf einen 100 g Maßstab hochskaliert. Mithilfe dieser Optimierungen konnte die Ausbeute des Diketons (**3**) von 42 % auf 63 % gesteigert werden. Im letzten Schritt wurden dann die beiden Methoxy-Gruppen mithilfe von BBr<sub>3</sub> bei -80 °C entschützt. Bei der Aufarbeitung wurden die letzten Reste an komplexiertem Bor durch Erhitzen in Methanol mit Weinsäure entfernt und durch Filtration über eine Silica-Fritte konnten die meisten Verunreinigungen aus dem Produktgemisch entfernt werden. Nach Umkristallisation aus Methanol konnte das Diketon als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 96 % erhalten werden.

#### 5.1.2. Carbazol-Diketon



Abb. 53 Angestrebtes Diketon mit Carbazol-Einheiten

Das Ziel bestand nun darin, durch größere Reste als *tert*-Butyl-Gruppen die Stabilität der resultierenden Katalysator-Moleküle zu erhöhen. Carbazol stellt den ersten hier untersuchten Rest dar. Dieses sollte zunächst zweifach *tert*-butyliert werden und hierfür wurden einige Lewis-Säuren getestet: <sup>[137,138]</sup>



 Tabelle 2
 Screening der tert-Butylierung von Carbazol

Nr.	Lewis-Säure	Temp.	eq <i>t</i> BuCl	Dauer	Bemerkungen
1	A1(0.3 eq)	РT	5	2 d	Produktgemisch durch
1	/H (0.5 Cq)	I(I	5	2 d	Über- <i>tert</i> -butylierung
2	FeCl <sub>3</sub> (0.1 eq)	RT	5	2 d	Keine Reaktion
3	ZnCl <sub>2</sub> (2 eq)	RT	3	1 d	Selektive Reaktion
4	ZnCl <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) (0.2 eq)	RT	2	2 d	Selektive Reaktion, 44 %

Während die Reaktion mit Aluminium bzw. *in situ* erzeugtem AlCl<sub>3</sub> zu vielen Nebenprodukten – hauptsächlich dreifach und vierfach *tert*-butyliertem Carbazol – führt, findet mit FeCl<sub>3</sub> keinerlei Reaktion statt. Mit Zinkchlorid konnte das Produkt (**5**) ohne detektierbare Nebenreaktionen erhalten werden. Diese Reaktion kann auch mit katalytischen Mengen nicht wasserfreiem ZnCl<sub>2</sub> durchgeführt werden. Kristallisation aus Methanol führte zu einem farblosen Feststoff in 44 %iger Ausbeute. Dieses Carbazol sollte nun an das Phenol-Gerüst angefügt werden. Die Synthese dessen wurde ähnlich der in Abschnitt **5.1.1.** durchgeführt.



Abb. 54 Synthese 2,6-Dibrom-4-tert-butylanisol

Wenn dieses Produkt nun in einer Kupfer-katalysierten Aminierung mit dem Carbazol-Derivat umgesetzt wird, so erhält man ausschließlich das zweifache Kreuzkupplungsprodukt. Hierbei konnte durch Änderung der Reaktionsbedingungen die Reaktivität des einfachen Kreuzkupplugsproduktes nicht ausreichend gesenkt werden. <sup>[139]</sup>



 Tabelle 3
 Screening der Kupfer-katalysierten Aminierung

Nr	Ligand	Base	Lsm	T [°C]	Dauer	Bemerkungen
1	EDA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	100 °C	2 d	keine Umsetzung
2	EDA	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Xylol	130 °C	2 d	keine Umsetzung
3	EDA	NaH	Xylol	130 °C	1 d	66 % Umsetzung
4	EDA	NaH	Xylol	130 °C	2 d	vollständige Umsetzung, 61 %
5	DACH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Toluol	100 °C	2 d	keine Umsetzung
6	DACH	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Xylol	130 ℃	2 d	keine Umsetzung
7	DACH	NaH	Xylol	130 °C	1 d	vollständige Umsetzung

Reaktionsbedingungen: Anisol 1 eq, Carbazol 2 eq, CuI 0.2 eq, Ligand 0.3 eq, Base 3 eq mit EDA: Ethylendiamin und DACH: 1,2-Diaminocyclohexan

Um die Reaktivität weiter zu senken, wurde statt des Anisols das korrespondierende Alkoholat verwendet. Hierbei konnte allerdings keine Reaktion detektiert werden. In einem zweiten Anlauf wurde nun das einfach bromierte Phenol hergestellt. Die Schützung fand allerdings nicht mithilfe einer Methylgruppe, sondern mithilfe der *ortho*-dirigierenden Ankergruppe Tetrahydropyran statt. <sup>[140,141]</sup>



Abb. 55 Synthese des THP-geschützten Phenols

Im Vorfeld wurde erneut ein Screening durchgeführt, um einen geeigneten Katalysator zu finden. Dieses findet sich in folgender Tabelle:



Tabe	elle 4	Screening	der Sc	hützung	mit DHP
------	--------	-----------	--------	---------	---------

Nr.	Lewis-Säure	T [°C]	Dauer	Bemerkungen
1	HCl	RT	2 h	Keine Reaktion, zu acide
2	BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub>	RT	2 h	Keine Reaktion, zu acide
3	TsOH	RT	20 h	Keine Reaktion
4	TsOH	RT	15 min	Produkt mit beginnender Zersetzung
5	TsOH	0 °C	15 min	Produkt ohne Zersetzung
6	py∙TsOH	40	20 h	Keine Reaktion, zu schwach acide

Das so erhaltene Produkt konnte nun in einer Kupfer-katalysierten Aminierung mit dem Carbazol-Derivat umgesetzt werden. Dabei wurden die Reaktionsbedingungen aus dem erfolgreichen Versuch aus **Tabelle 3** übernommen. Als Diamin-Ligand wurde EDA statt des teureren DACH verwendet.



Abb. 56 Einfache Kupfer-katalysierte Aminierung

Das Produkt konnte durch Umkristallisation aus Methanol aufgereinigt werden und als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 44 % gewonnen werden.

Bevor nun die Diketon-Synthese angesetzt werden konnte, musste die Verbindung noch auf ihre *ortho*-Selektivität überprüft werden. Hierfür wurde die bei 0  $^{\circ}$ C lithiierte Spezies einmal nach 15 Minuten und einmal nach einer Stunde mit Iod gequencht. Hierbei lässt sich festhalten, dass die Lithiierung tatsächlich ausschließlich in der *ortho*-Position stattfindet, bei 0  $^{\circ}$ C innerhalb weniger Minuten vollständig abläuft und diese Spezies mindestens eine Stunde lang unter Eiskühlung stabil ist (**11**).

Die Diketonsynthese wurde nun mit einigen Oxalylderivaten wie auch mit CO-Gas getestet. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle festgehalten:



Nr.	X =	Ummet.	Temp.	Dauer	Bemerkungen <sup>e</sup>
1	Cl	-	RT	3 h	Nebenreaktion
2	Cl	-	0 °C	1 d	Nebenreaktion
3	Cl	-	-80 °C	1 d	Nebenreaktion
4	Cl	MgCl <sub>2</sub>	RT	1 d	Keine Reaktion
5	Pyrazol	-	RT	1 d	Keine Reaktion
6	Pyrazol	-	0 °C	1 d	Keine Reaktion
7	Pyrazol	-	-80 °C	1 d	Keine Reaktion
0	OFt		- 0°C 10	1 d	30% Aren, 30 % einfaches Diketon,
0	OEt	-		Iu	40% 1,1´-Umsetzung
9	OEt	-	-80 °C	1 d	45% Aren, 55% einfaches Diketon
10 <sup>a</sup>	OEt	-	-80 °C	1 d	1,1´-Umsetzung, viel Aren
11	N(Me)(OMe)	-	-80 °C	1 d	70% Aren, 30% Oxazinon
12	N(Me)(OMe)	-	0 °C	1 d	1,1´-Umsetzung, viel Aren
13	OLi	-	0 °C	1 d	93% Aren, 7% 1,1´-Umsetzung
14 <sup>a</sup>	OLi	-	RT	1 d	99% Aren
15 <sup>b</sup>	-	-	-100 °C	5 h	8% Diketon, 93% Aren
16 <sup>c</sup>	-	-	-100 °C	5 h	Keine Reaktion
17 <sup>c</sup>	-	-	0 °C	5 h	Keine Reaktion
18 <sup>d</sup>	-	-	-100 °C	5 h	Keine Reaktion

**Tabelle 5** Screening der Diketonsynthese mit THP-Ankergruppe

Reaktionsbedingungen: 2.5 eq Phenylether, 2.6 eq n-BuLi, 1 eq Oxalylderivat, HCl in MeOH; a: 6 eq n-BuLi, Lithiierung 1 h; b: 1 eq Phenylether, 2.5 eq n-BuLi, CO, 2.5 eq MnO<sub>2</sub>; c: LSM Pentan, 1.5 eq n-BuLi, 1.5 eq MnO<sub>2</sub>, d: LSM Diethylether, 1.5 eq n-BuLi, 1.5 eq MnO<sub>2</sub>; e: Analytik und Bestimmung der Ausbeute durch GC-MS Keine dieser Varianten führte zu einer ausreichenden Menge an Diketon. Bei Verwendung von Oxalylchlorid (Einträge **1-4**) musste festgestellt werden, dass statt der Reaktion zum Diketon eine Vielzahl an Nebenreaktionen ablief. Absenkung der Reaktivität durch Ummetallierung mit MgCl<sub>2</sub> führte allerdings zu keiner Reaktion, wahrscheinlich weil durch die Ankerfunktion des THP die Koordinationszahl am Magnesium zu hoch ist und somit die Insertion der Carbonylgruppe in die Organometall-Bindung sterisch gehindert ist.

Mit Oxalylpyrazol fand ebenfalls keine Reaktion statt (Einträge **5-7**). Der reaktivere Oxalsäurediethylester (Einträge **8-10**) führte teilweise zu einfacher Umsetzung und teilweise zum 1,1'-Produkt, dargestellt in folgender Abbildung:



Abb. 57 1,1´-Produkt bei Umsetzung mit Diethyloxalat

Mit dem Weinrebamid (Einträge **11-12**) fand stattdessen eine Zyklisierung zum Oxazinon statt.



Abb. 58 Oxazinon-Produkt bei Umsetzung mit dem Weinrebamid

Der Einsatz von Lithiumoxalat (Einträge **13-14**) führte zu keiner nennenswerten Umsetzung, wohl aufgrund der deutlich geringeren Reaktivität der Oxalylspezies. Nachdem nun mit keinem der Oxalylderivate – von reaktiv bis weniger reaktiv – die Bildung von Diketon gelang, wurden theoretische Überlegungen angestellt, um diesem Umstand auf den Grund zu gehen. In nachfolgender Abbildung sind die vermuteten Intermediate der gescheiterten Umsetzung mit Oxalsäurediethylester dargestellt. Zunächst findet ein nukleophiler Angriff des Carbanions der Aryllithium-Spezies am Carbonyl-Kohlenstoff des Oxalsäurediesters statt (INT 1). Das Lithium-Atom könnte hierbei durch das entstandene Alkoholat eine zusätzliche Koordination und Stabilisierung erhalten, was die darauffolgende Abspaltung von Lithiumethanolat erschweren könnte. Der darauf gebildete Ketoester könnte dann mit einem weiteren Molekül Aryllithium die eben beschriebene Prozedur wiederholen (INT 2) und zum Diketon reagieren. Aufgrund der Tatsache, dass auf diesem Weg vornehmlich die 1,1-Umsetzung stattfindet, scheint entweder die Abspaltung von Lithiumethanolat oder der erneute Angriff eines Aryllithiums am Ketoester möglicherweise durch sterische Hinderung nicht stattzufinden.



Abb. 59 Mögliche Intermediate der gescheiterten Diketonsynthese mit Diethyloxalat

Als letzte Variante wurde dann die Umsetzung der lithiierten Spezies mit CO-Gas bei -100 °C getestet (Einträge **15-18**). Es konnte zwar in einem geringen Prozentsatz Diketon detektiert werden, der Großteil des Produktgemisches stellte allerdings das Aren dar. Eine mögliche Erklärung dafür könnten die Vorgleichgewichte bei der CO-Insertion darstellen.



Abb. 60 Mögliche Vorgleichgewichte der CO-Reaktionen von THP-geschützter Spezies

Bei der THP-Spezies könnte sich so ein ungünstiges Vorgleichgewicht der CO-Insertion ergeben, da entweder kein entropischer Vorteil durch Abspaltung eines THF-Liganden entsteht oder ein gespannter Vierring durch zusätzliche Koordination des Ether-Sauerstoffs gebildet werden muss. Ein möglicher Ausweg könnte sich daher in der Verwendung eines nicht-komplexierenden Lösungsmittels wie Pentan finden, welches die Reaktivität dadurch erhöht, dass die Absättigung durch Lithium-Cluster erfolgen muss. Dies allerdings wurde in den Einträgen **16** und **17** getestet und führte ebenfalls zu keiner Reaktion.

Aufgrund dieser vielen Fehlschläge und in Absenz einer Ausweichstrategie wurde dieses Diketon-Modul verworfen.



## 5.1.3. Tris(4-biphenylyl)methyl-Diketon

Abb. 61 Angestrebtes Diketon mit Tris(4-biphenylyl)methyl-Einheiten

Für dieses Modul sollte zunächst die modifizierte Trityl-Einheit synthetisiert werden. Hierfür wurde 4-Brombiphenyl mithilfe eines Lewis-sauren Katalysators *tert*-butyliert, wobei sowohl Aluminiumtrichlorid (*in situ*) als auch Eisentrichlorid zum Test kamen. <sup>[142,143]</sup>



Abb. 62 tert-Butylierung von 4-Brombiphenyl mit verschiedenen Katalysatoren

Mit Aluminiumtrichlorid findet sowohl eine einfache *tert*-Butylierung in *para*-Position als auch eine zweifache *tert*-Butylierung in den *meta*-Positionen statt. Da dieses Gemisch nur schwer voneinander zu trennen ist, wurde mit Eisenchlorid ein weniger reaktiver Katalysator gefunden, welcher selektiv die einfache *tert*-Butylierung in 75 %iger Ausbeute ermöglicht (**12**).

In einem nächsten Schritt wurde dieses in einer Grignard-Reaktion mit Diethylcarbonat zum entsprechenden Trityl-Alkohol (**13**) mit einer Ausbeute von 71 % umgesetzt. <sup>[144]</sup>



Abb. 63 Grignard-Reaktion zum Tritylalkohol

Die Chloridierung erfolgte mit Acetylchlorid in trockenem Toluol innerhalb einer Stunde bei 90 °C. Das Produkt (**14**) konnte als farbloser Feststoff in 80 %iger Ausbeute erhalten werden. In feuchten Lösungsmitteln findet instantan eine Hydrolyse zum Alkohol statt und in vielen polaren Lösungsmitteln lässt sich eine intensive Violett-Färbung wohl durch freie Trityl-Kationen beobachten. <sup>[145]</sup>



Abb. 64 Chloridierung des Tritylalkohols zum Tritylchlorid

Die Tritylierung des *tert*-Butylphenols sollte sowohl mit dem bromierten als auch mit dem unbromierten Derivat durchgeführt werden. Säurekatalytisch konnte jedoch keine Reaktion festgestellt werden.

Nr	Trityl	Säure	Temperatur [°C]	Bemerkung
1	Alkohol	AcOH	100	Keine Reaktion
2	Alkohol	TsOH	100	Keine Reaktion
3	Alkohol	BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub>	100	Keine Reaktion
4	Alkohol	PhCO <sub>2</sub> H	140	Keine Reaktion
5	Alkohol	$HBF_4$	100	Keine Reaktion
6	Alkohol	HCl	100	Keine Reaktion
7	Alkohol	$H_2SO_4$	100	Keine Reaktion
8	Chlorid	-	100	Keine Reaktion
9	Chlorid	FeCl <sub>3</sub>	100	Keine Reaktion

Tabelle 6 Screening der säurekatalytischen Tritylierung am Aromaten

Diese Umsetzung ist wohl aufgrund der hohen Stabilität des Trityl-Kations nicht möglich. Stattdessen konnte unter basischen Bedingungen eine Veretherung durchgeführt werden. <sup>[146]</sup>



Abb. 65 Basische Veretherung von Tritylchlord und Phenol-Derivat

Es wurde nun versucht, mithilfe eines Lewis-sauren Katalysators eine Umlagerung zum *ortho*-substituierten Derivat durchzuführen.



 Tabelle 7
 Screening der Umlagerung von Tritylether zu Tritylphenol

Nr	<b>R</b> =	Lewis-Säure	Lsm	T [°C]	Bemerkung
1	Η	BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	40	Etherspaltung, aber keine Tritylierung
2	Η	$BF_3OEt_2$	PhMe	100	Etherspaltung, aber keine Tritylierung
3	Η	MgSO <sub>4</sub>	DCM	40	Keine Reaktion
4	Η	MgSO <sub>4</sub> + NaHMDS	THF	70	Keine Reaktion

Hier konnte zwar unter Verwendung von Bortrifluoretherat eine Spaltung des Tritylethers festgestellt werden, jedoch gelang keine Umsetzung zum stabileren *ortho*-substituierten Produkt. Mithilfe von quantenchemischen Rechnungen wurden die vermuteten Intermediate dieser Reaktion untersucht. Alle Molekülstrukturen wurden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermittelt. Als Funktional wurde das Hybrid-Funktional PBE0 verwendet, während die Strukturen in der SVP-Basis gerechnet wurden. Des Weiteren wurden die nicht in DFT berücksichtigten Dispersions-Wechselwirkungen mit Hilfe der Becke-Johnson Dämpfung (D3BJ-Korrektur) korrigiert. Es wurden alle Berechnungen mit dem Software-Programm ORCA 4.2.1 durchgeführt.



Abb. 66 Quantenchemische Rechnungen zur Umlagerung des Trityls

Die konzertierte Übertragung des Trityl-Kations vom Sauerstoff auf den Aromaten zum  $\sigma$ -Komplex führt zu einer starken Verzerrung der planaren aromatischen Struktur und somit zu einer hohen Gesamtbarriere von knapp 400 kJ/mol. Stattdessen wird zunächst das Trityl-Kation abgespalten und es bildet sich ein Kontaktionenpaar. Hier findet nun der elektrophile
Angriff statt und führt zur Ausbildung des mesomeriestabilisierten  $\sigma$ -Komplexes. Rearomatisierung und Protonierung des Alkoholats laufen wahrscheinlich konzertiert ab und ergeben schließlich das *ortho*-tritylierte Produkt. Das Kontaktionenpaar (IP) ist die stabilste Struktur dieser Umlagerung, der  $\sigma$ -Komplex hingegen die energiereichste (E = 108 kJ/mol). Der Übergangszustand (TS2) zwischen diesen beiden Intermediaten stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dieser Reaktion dar und verdeutlicht mit seiner Barriere von 110 kJ/mol die kinetische Hinderung dieser Umlagerung. Der Übergangszustand der Rearomatisierung und Protonierung des Alkoholats wurde nicht berechnet.

Mithilfe einer Natriummetall-Phenol-Schmelze konnte schließlich das unbromierte Derivat (**18**) hergestellt werden. Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung von Natriumchlorid. Das Phenol dient hier gleichzeitig als Edukt und als Lösungsmittel und muss daher im zehnfachen Überschuss eingesetzt werden. Mit dem bromierten Phenol findet unter den hier untersuchten Bedingungen keine Reaktion statt. <sup>[147,148]</sup>



Abb. 67 Basische Tritylierung mit Natrium

Im nächsten Schritt sollte dieses Produkt nun bromiert werden, um eine Diketonsynthese zu ermöglichen. Es fand jedoch auch unter basischen Bedingungen eine Abspaltung des Trityl-Kations, zu erkennen an der intensiven Violettfärbung, statt. Unter Betrachtnahme, dass für die folgenden Reaktionen auch unter sauren Bedingungen gearbeitet werden können muss, wurde dieses Diketon aufgrund seiner Instabilität verworfen.

# 5.1.4. 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion



Abb. 68 Angestrebtes Diketon mit Phenanthrolin-Einheit

Ein Diketon, welches aufgrund seines Phenanthrolin-Grundgerüstes eine höhere Rigidität aufweist und durch seine freien Elektronenpaare an den Stickstoffen zusätzliche Donor-Funktionen eingehen kann, ist in obiger Abbildung dargestellt. Dies könnte theoretisch zu folgenden MOF-artigen Strukturen führen:



Abb. 69 Hypothetische MOF-artige Ligandenstruktur mit Kupfer und Pyren-Zentralmodul

Die Syntheseroute des 1,10-Phenanthrolin-5,6-dions setzt sich aus 6 Stufen zusammen und ist im Folgenden dargestellt. Hierbei konnte nur bis Verbindung **22** auf literaturbekannte Synthesen zurückgegriffen werden, die letzte Hälfte erfolgte in eigener Erarbeitung.



Abb. 70 Syntheseroute zum 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion

Im ersten Schritt wurde käuflich erhältliches 1,2-Dimethoxybenzol (Veratrol) mit Salpetersäure zweifach nitriert. Das Produkt (**20**) fällt bei der Reaktion als gelber Niederschlag aus und kann so in 92 %iger Ausbeute erhalten werden. Für die Reduktion der Nitrogruppen zu Aminen wurden zwei Reaktionstypen gescreent und dabei stellte sich heraus, dass die Reduktion mit wässrigem Hydrazin und Pd/C ein reineres Produkt erzeugt als die Reduktion mit SnCl<sub>2</sub>/HCl. Da das Produkt (**21**) an der Luft nicht stabil ist, wurde es direkt weiter umgesetzt und es wurde eine hypothetische Ausbeute von 100 % angenommen. <sup>[149]</sup>

Für den nächsten Schritt wurde dann Meldrumsäure (**19**) benötigt. Diese ist käuflich erhältlich, wurde aber aufgrund der Einfachheit der Synthese selbst hergestellt. <sup>[150]</sup>



Abb. 71 Synthese der Meldrumsäure

Diese wurde zunächst mit Trimethylorthoformiat auf 100 °C erhitzt und nach einer Stunde das Diamin (**21**) portionsweise zugegeben. Das Produkt (**22**) fiel als gelber Feststoff aus und konnte mit einer Ausbeute von 36 % isoliert werden. Wenn dieser Stoff nun in einem geeigneten Lösungsmittel wie Diphenylether auf über 260 °C erhitzt wird, so spalten sich zwei Moleküle CO<sub>2</sub> und zwei Moleküle Aceton ab, was durch die Gasentwicklung optisch bestätigt werden konnte, und das Edukt zyklisiert zweifach zu einem Dihydroxyphenanthrolin (**23**). Ab dieser Stufe sind die Produkte praktisch unlöslich in den gängigen Lösungsmitteln und wurden daher über Massenspektrometrie und Elementaranalyse charakterisiert. Die darauffolgende Entschützung der Methoxygruppen erfolgte mit BBr<sub>3</sub> in DCM und auch hier wurde das Produkt (**24**) für zwei Stunden mit Weinsäure in Methanol gekocht, um komplexierte Borreste zu entfernen. Im letzten Schritt wurde nun das Endiol mit Periodat zu einem Diketon oxidiert und das finale Produkt, ein Dihydroxyphenanthrolindion (**25**), mit einer Ausbeute von 90 % als dunkelbrauner Feststoff erhalten. <sup>[151,152]</sup>

Der schlechten Löslichkeit des Diketons wurde versucht durch *tert*-Butylierung entgegenzuwirken, jedoch konnte auch mit starken Lewis-Säuren als Katalysatoren und erhöhten Temperaturen keine Reaktion festgestellt werden.

# 5.2. Oligoaldehyde von aromatischen Zentralmodulen

Da die Synthesen von sterisch anspruchsvolleren Diketonen nicht oder nur unzureichend gelangen, sollte sich der Fokus dieser Arbeit nun auf eine Optimierung der Multialdehyd-Kernmodule verschieben. Auch an diese Verbindungen werden einige Anforderungen gestellt. Neben der bereits erwähnten thermischen Stabilität und Resistenz gegenüber stark basischen reduzierenden Reaktionsbedingungen, sollen sie Aldehydgruppen in ausreichend großen Abständen besitzen, um eine intramolekulare Deaktivierung der reaktiven Katalysebuchten zu verhindern. Hierzu zählt auch eine größtmögliche Rigidität, die einer möglichen Verzerrung entgegenwirken kann. Optimal wäre auch eine Ausnutzung von tetraedrischen oder kubischen Strukturen, welche aufgrund ihrer dreidimensionalen Abdeckung eine Verclusterung der Katalysatormoleküle besser verhindern können. Der Syntheseweg ist hierbei den gleichen Anforderungen wie dem der Diketone unterworfen, jedoch stellt die Herstellung von Oligoaldehyden neue Schwierigkeiten wie deren Oxidationsempfindlichkeit oder die leichte Überreduktion dar.

Im Arbeitskreis fanden bisher zwei vielversprechende Strukturen bei Katalyse-Versuchen zur Herstellung von Ammoniak Verwendung, die im Folgenden abgebildet sind: <sup>[136]</sup>



Abb. 72 Im Arbeitskreis für Ammoniak-Katalyseversuche eingesetzte Zentralmodule

Hierbei stellte sich nach Experimenten und quantenchemischen Rechnungen heraus, dass die durch *meta*-ständige Aldehyde erzeugten Katalysebuchten zu klein sind und dadurch irreversibel deaktiviert werden. Etwas größere Buchten, wie durch das Tetracarbaldehyd (**Abb. 72** rechts) erzeugt, scheinen zumindest für kurze Zeit katalytisch aktiv zu sein. Aufbauend auf diesen Kriterien, werden nun im Folgenden die Synthesen einiger Multialdehyde vorgestellt.

## 5.2.1. N-Methylpyrrol-Zentralmodul

Das erste hier vorgestellte literaturbekannte Kernmodul ist das Dicarbaldehyd des *N*-Methylpyrrols. Hierfür wurde zunächst *N*-Methylpyrrol mit Phenylglyoxal umgesetzt. Das hierbei entstandene  $\alpha$ -Hydroxyketon konnte als roter Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden. <sup>[153]</sup>



Abb. 73 Synthese des zweifachen α-Hydroxyketons

Das Ketol wurde anschließend in einem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch mit vier Äquivalenten Natriumperiodat umgesetzt. Diese oxidative Spaltung führt zur Ausbildung des Dicarbaldehyds in 52 %iger Ausbeute. <sup>[153]</sup>



Abb. 74 Synthese des N-Methylpyrrol-Dicarbaldehyds

Eine Syntheseroute ebenfalls ausgehend von *N*-Methylpyrrol, welche eine Bromomethylierung mit anschließender Oxidation beinhalten würde, wurde aufgrund der vielen Nebenreaktionen der Bromomethylierungsstufe verworfen.

#### 5.2.2. Thiophen-Zentralmodul

Auch für das literaturbekannte Thiophen-Dicarbaldehyd wurden zwei Synthesewege erprobt. Analog zum *N*-Methylpyrrol führt auch hier die Bromomethylierung zu zahlreichen Nebenreaktionen. Stattdessen konnte das Kernmodul über eine Bouveault-Aldehydsynthse sauber isoliert werden. Hierfür wurde Thiophen zunächst mit NBS bromiert und das 2,5-Dibromthiophen konnte mit 94 %iger Ausbeute als rote Flüssigkeit erhalten werden. <sup>[154]</sup>



Abb. 75 Zweifache Bromierung von Thiophen

Dieses Produkt wurde mit *n*-Buyllithium lithiiert und anschließend mit DMF formyliert. Hierbei gelang es durch Optimierung der Reaktionsbedingungen die Ausbeute von 15 % auf 40 % zu steigern. Das Dicarbaldehyd ist empfindlich gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff und wurde daher unter einer Schutzgasatmosphäre gelagert. <sup>[155]</sup>



Abb. 76 Brom-Formylaustausch von Dibromthiophen

#### 5.2.3. Duren-Zentralmodul

Die nächsten drei Kernmodule sind vollständig methylierte Varianten von im Arbeitskreis bereits bestehenden Verbindungen. Hierbei hat sich die Bromomethylierung/Oxidation als beste Methode zur Aldehydsynthese herauskristallisiert. Potenzielle Nebenreaktionen wie Übersubstitution oder intermolekulares Methylen-Verbrückung können durch die Methylgruppen effektiv unterdrückt werden.



Abb. 77 Synthese des Duren-Dicarbaldehyds

Duren wurde hierfür zunächst mit einem Überschuss an Paraformaldehyd und Bromwasserstoff in Essigsäure unter Schutzgasatmosphäre erhitzt. Quenchen mit Wasser führte zur Ausbildung des Produkts (**30**) als farbloser Niederschlag. Dieser konnte ohne weitere Aufreinigung mit NMO in THF zum Dicarbaldehyd (**31**) umgesetzt werden. Beide Reaktionsschritte liefen mit annähernd quantitativen Ausbeuten ab.

# 5.2.4. Mesitylen-Zentralmodul

Mithilfe derselben Syntheseroute konnte auch das Mesitylen-Kernmodul hergestellt werden. Wie bei der unsubstitiuierten Variante befinden sich auch hier die Aldehyd-Gruppen in *meta*-Stellung zueinander, jedoch können hier die Methylgruppen womöglich als kleine sterische Hinderung agieren und die Deaktivierung der Katalyse-Buchten verhindern.



Abb. 78 Synthese des Mesitylen-Tricarbaldehyds

Die Bromomethylierung erfolge wie schon beim Duren in quantitativer Ausbeute. Die Oxidation zum Tricarbaldehyd lief allerdings nicht ganz so sauber ab, weshalb das Produkt (33) aus Methanol umkristallisiert werden musste. Dies führte zu einem deutlichen Ausbeuteverlust.

#### 5.2.5. Bimesityl-Zentralmodul

Das letzte Zentralmodul, das auf diese Weise hergestellt werden konnte, ist das Bimesityl-Tetracarbaldehyd. Zunächst wurde das Bimesityl-Grundgerüst synthetisiert. Hierzu wurde Brommesitylen zu einer Grignard-Verbindung umfunktionalisiert und mit Eisen(III)-chlorid versetzt. Dies führte zu einer oxidativen Homokupplung der beiden Mesityl-Reste und erlaubte die Bildung des Produkts (**34**) in 80 %iger Ausbeute. <sup>[156]</sup>



Abb. 79 Synthese des Bimesityl-Tetracarbaldehyds

Auch hier erfolgte die Bromomethylierung mit annähernd quantitativen Ausbeuten, während das Oxidationsprodukt (**36**) aus Methanol umkristallisiert werden musste, um es mit 44 %iger Ausbeute isolieren zu können.

## 5.2.6. Biphenyl-Zentralmodul

Dieses Zentralmodul wurde anhand einer im Arbeitskreis bereits bestehenden Synthesevorschrift hergestellt. Im ersten Schritt wurde Isophthaldial mithilfe von NBS in konzentrierter Schwefelsäure in *meta*-Stellung bromiert (**37**). Hierbei muss auf einen exakt stöchiometrischen Einsatz von NBS geachtet werden, da auch die zweifache Bromierung möglich ist. [157]



Abb. 80 Bromierung von Isophthaldial

Im zweiten und letzten Schritt wurde dieses nun in einer Nickel-katalysierten Homokupplung zum fertigen Zentralmodul umgesetzt. Der Katalysator Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kann hierbei aus Nickelchlorid und Triphenylphosphan in Ethanol hergestellt werden. Zusätzlich wird der Katalysemischung aktiviertes elementares Zink hinzugefügt, welches für die Reduktion des Katalysators sorgt und dabei selbst zum Zinkdihalogenid oxidiert wird. Das schwerlösliche Produkt (**38**) konnte mit einer Ausbeute von 79 % als farbloser Feststoff isoliert werden. <sup>[157]</sup>



Abb. 81 Nickel-katalysierte Homokupplung zum Biphenyl-Tetracarbaldehyd

#### 5.2.7. Spirobifluoren-Zentralmodul

Die folgenden drei Zentralmodule besitzen als verbindendes Element die Klassifizierung als Spiroverbindungen. Dies erlaubt durch den tetraedrisch substituierten Kohlenstoff im Zentrum dieser Verbindungen eine im Vergleich zu den vorherigen Modulen große dreidimensionale Abdeckung und somit vermutlich ein verringertes Risiko der Verclusterung von Katalysator-Molekülen.

Das Spirobifluoren-Kernmodul wurde anhand einer modifizierten Literaturvorschrift ausgehend vom 2-Brombiphenyl synthetisiert. Dieses wurde mithilfe von elementarem Magnesium zu einer Grignard-Verbindung umgesetzt, welcher dann Fluorenon zugefügt wurde. Dies führte zur Ausbildung eines tertiären Alkohols, welcher isoliert werden konnte. Dies war nicht erforderlich, da dieser ohne Aufreinigung direkt mithilfe von katalytischen Mengen Salzsäure in Essigsäure zur Spiroverbindung (**39**) umgelagert werden konnte. Diese wurde in hoher Reinheit mit einer Ausbeute von 93 % erhalten. <sup>[158]</sup>



Abb. 82 Synthese von Spirobifluoren

Dieses sollte nun über eine Bouveault-Aldehydsynthese formyliert werden. Dafür wurden zunächst einige Bromierungs-Methoden gescreent. Hierbei stellte sich heraus, dass entgegen der Literaturangaben die Verwendung von elementarem Brom und Eisen(III)chlorid nicht zur Ausbildung des vierfach bromierten Derivats führte. Auch der Einsatz von elementarem Brom in Kombination mit Aluminium- bzw. Eisenchlorid führt nur zu unterbromierten Spezies. Die selektive vollständige Bromierung konnte schließlich mithilfe von Natriumbromid und Wasserstoffperoxid in einer Mischung aus Dichlorethan und konzentrierter Schwefelsäure erzielt werden. Das Produkt (**40**) wurde hierbei in einer 78 %igen Ausbeute erhalten.



Abb. 83 Bromierung von Spirobifluoren

Die Formylierung erfolgte darauf erneut durch die Verwendung von *n*-BuLi, gefolgt von DMF. Das daraus resultierende Produktgemisch war verunreinigt durch unterformylierte Spezies. Diese konnten aufgrund der durch die höhere Symmetrie des Produktes erfolgenden besseren Kristallisationseigenschaften abgetrennt werden, indem aus einer Chloroform-Lösung des Gemisches durch Zugabe von *n*-Hexan selektiv das Tetracarbaldehyd ausgefällt wurde. Dies reduzierte zwar die Ausbeute auf 28 %, sorgte aber für eine hohe Reinheit des Produkts (**41**). [158]



Abb. 84 Brom-Formylaustausch des Tetrabromspirobifluorens

### 5.2.8. Spirofluorenxanthen-Zentralmodul

Diese im Folgenden zu behandelnde Spiroverbindung besteht aus einem Fluoren- und einem Xanthen-Fragment. Theoretisch wäre eine Synthese analog der oben beschriebenen möglich mit dem einzigen Unterschied, dass statt Fluorenon Xanthon verwendet werden würde. Stattdessen kann hier aber eine Ein-Topf-Synthese mit kostengünstigeren Edukten (Phenol und Fluorenon) eingesetzt werden. Diese nutzt eine thermodynamisch kontrollierte Ringschluss-Reaktion unter stark sauren Bedingungen. <sup>[160]</sup>



Abb. 85 Vereinfachter Mechanismus zur Synthese von Spirofluorenxanthen

Im ersten Schritt wird das Fluorenon von Methansulfonsäure protoniert und es kommt zu einem nukleophilen Angriff durch das im Überschuss eingesetzte Phenol am Carbonyl-Kohlenstoff. Nach Rearomatisierung und Protonierung der Alkoholgruppe (hier nicht dargestellt) kann Wasser abgespalten werden und es kommt zur Ausbildung eines Carbenium-Ions. Dieses kann erneut durch ein Phenol angegriffen werden und die nach der Rearomatisierung entstandenen aromatischen Alkohole können säurekatalysiert zu einem Ether kondensieren. Hier nicht gezeigt sind verschiedene Sackgassen-Gleichgewichte. <sup>[160]</sup> Die Entfernung des überschüssigen Phenols durch Waschen mit Wasser und Filtration des Produktgemisches über eine Silica-Fritte erlaubte die Isolation des Produktes (**42**) in 90 %iger Ausbeute. Die Bromierung (**43**) und Formylierung dessen fand analog zum Spirobifluoren statt.



Abb. 86 Bromierung und Formylierung von Spirofluorenxanthen

Die Isolation des Tetraaldehyds (44) fand ebenfalls durch Fällung aus einer Chloroform-Lösung durch Zugabe von n-Hexan statt. Die Ausbeute der Formylierung konnte hierbei auf 54 % gesteigert werden. Verantwortlich dafür ist wahrscheinlich ist die Stabilisierung der lithiierten Spezies durch die Ether-Funktion.

Der Tatsache geschuldet, dass die Eintopf-Reaktion zur Spiroverbindung auch mit bromierten Spezies funktioniert, wären durch eine Veränderung des Substitutionsmusters am Phenol auch andere Isomere dieser Verbindung möglich. Diese verschiedentlich bromierten Phenole sind jedoch deutlich schwerer zugänglich, vor allem das für diese Zwecke interessante *meta*-Bromphenol.

## 5.2.9. Spirobixanthen-Zentralmodul

Auch das Spirobixanthen sollte mithilfe einer Ein-Topf-Reaktion analog zum Spirofluorenxanthen hergestellt werden. Hierfür wurden einige Edukte wie Methylsalicylat (MeSA), Diethylcarbonat (Diatol) und Xanthon getestet. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt:



Tabelle 8	Screening d	ler Spiro	bixant	hen-Syn	these
-----------	-------------	-----------	--------	---------	-------

Edukt	Katalysator	T [°C]	Dauer	Ausbeute
MeSA	$H_2SO_4$	150	1 d	-
MeSA	MsOH	150	4 d	-
Diatol	MsOH	150	4 d	-
Xanthon	MsOH	200	3 d	4 %

Keines der Edukte – ob Carbonsäureester, Kohlensäureester oder Keton – scheint reaktiv genug zu sein, um die Spiroverbindung in ausreichender Menge darzustellen. Im Gegensatz zum Fluorenon ist wohl die Stabilisierung der protonierten Spezies durch die zusätzliche Etherfunktion des Xanthons groß genug, dass die Reaktion nur extrem langsam abläuft.

Somit musste auf einen anderen Syntheseweg zugegriffen werden, welcher analog zum Spirobifluoren über eine Grignard-Reaktion verläuft. Das hierfür benötigte Edukt 2-Bromdiphenylether sollte zunächst in einer Kupfer-katalysierten Synthese aus Phenylboronsäure und 2-Bromphenol hergestellt werden. Dies lieferte allerdings nur verunreinigtes Produkt in schlechten Ausbeuten. Stattdessen wurde eine Ullmann-Kupplung aus 1,2-Dibrombenzol und Phenol mit Kupfer(I)oxid verwendet. Destillative Auftrennung des Gemisches führte zu 46 %iger Ausgbeute. <sup>[161]</sup>



Abb. 87 Ullmann-Kupplung zu 2-Bromdiphenylether

Dieses wurde analog zum Spirobifluoren in einer Grignard-Reaktion mit Xanthon und anschließendem Ringschluss umgesetzt. Das Produkt konnte in fast quantitativer Ausbeute erhalten werden.



Abb. 88 Synthese von Spirobixanthen

Im Anschluss daran wurden auf gleiche Weise Bromierung und Formylierung durchgeführt und das fertige literaturunbekannte Zentralmodul (**48**) in 38 %iger Ausbeute als schwach gelber Feststoff erhalten werden.



Abb. 89 Synthese des Spirobixanthen-Tetracarbaldehyds

#### 5.2.10. Triimidazotriazin-Zentralmodul

Dieses Zentralmodul besteht aus drei anellierten Imidazolen. Für die Synthese dieses Grundkörpers wurde zunächst Imidazol mithilfe einer Base und Kupfer(II)sulfat zu Kupferimidazolid umgesetzt. Das Produkt (**49**) ist ein tiefblauer, schwerlöslicher Feststoff, der in quantitativer Ausbeute aus dem Reaktionsgemisch ausfällt. <sup>[162]</sup>



Abb. 90 Synthese von Kupfer(II)imidazolid

Wenn dieses nun vorsichtig auf über 250 °C erhitzt wird, so findet die Dekomposition des Moleküls statt und es bildet sich neben Imidazol und Kupfer(I)imidazolid auch das im Folgenden abgebildete Triimidazotriazin (**50**). <sup>[163]</sup>



Abb. 91 Synthese von Triimidazotriazin

Aufgrund der Stöchiometrie kann bezogen auf das Edukt nur ein sechstel Äquivalent Produkt gebildet werden, was die maximal zu erreichende Ausbeute dieser Reaktion deutlich schmälert, da als Nebenprodukte Kupfer(I)imidazolid und Imidazol anfallen. Das Triimidazotriazin konnte zusammen mit dem Imidazol durch Vakuumsublimation konstant aus dem Reaktionsgemisch abgeführt und so von den metallorganischen Resten, die während der Reaktion zusammenschmelzen, entfernt werden. Diese wurden dann in DCM aufgenommen und über eine Silica-Fritte filtriert. So konnte das als Nebenprodukt gebildete Imidazol abgetrennt werden und die Silica-Fritte mit Essigester gespült werden, um das Produkt (**51**) zu erhalten. Dieses besitzt einen angenehm süßlichen Geruch.

Die Formylierung dieses Moduls kommt aufgrund der dirigierenden Funktion der ungesättigten Stickstoffatome des Imidazols ohne vorherige Bromierung aus. Da das Produkt ob seiner Imidazol-Gruppen leicht protonierbar ist, wurde die wässrige Aufarbeitung hier mit Ammoniumchlorid statt der üblich verwendeten Salzsäure durchgeführt. Das Produkt konnte durch Fällung als schwach pinkfarbener Feststoff isoliert werden. Da dieser empfindlich gegenüber Luftsauerstoff ist, wurde er unter Schutzgas aufbewahrt. <sup>[164]</sup>



Abb. 92 Formylierung Trisimidazotriazin

## 5.2.11. Benzotrithiophen-Zentralmodul

Das nächste literaturbekannte Zentralmodul konnte innerhalb von vier Syntheseschritten aus Mesitylen hergestellt werden. Dies wurde zunächst mit elementarem Brom und katalytischen Mengen Iod in DCM dreifach bromiert und ergab quantitative Ausbeuten (**52**). Die weitere Bromierung der benzylischen Positionen erfolgte dann mithilfe des Radikalstarters Dibenzoylperoxid (BPO), welcher aus Benzoesäure, Wasserstoffperoxid, Dicyldohexylcarbodiimid und DMAP hergestellt wurde. Dieses Benzylbromid (**53**) konnte dann – wie bereits beschrieben – mit NMO zum Tricarbaldehyd (**54**) oxidiert werden. <sup>[165,166]</sup>



Abb. 93 Synthese Tribromobenzoltricarboxyaldehyd

Im letzten Schritt wurde dieses unter basischen Reaktionsbedingungen mit *para*-Dithian-2,5diol versetzt. Dabei bildete sich eine dreifach Thieno-anellierte Verbindung (**55**) in fast quantitativer Ausbeute aus. Aufgrund seiner Schwerlöslichkeit konnte das Produkt – wie auch in der Literatur beschrieben – spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. <sup>[167]</sup>



Abb. 94 Synthese des Benzotrithiophen-Tricarbaldehyds

Mechanistisch könnte diese Reaktion möglicherweise ablaufen, indem zunächst baseninduziert das Dithian zu zwei Thiolat-Molekülen aufgespalten wird. Eines davon würde dann in einer nukleophilen Substitution am Aromaten angreifen und Bromid dadurch abspalten. Eines der aciden Protonen kann dann durch die Base entfernt werden und es kommt zur Ausbildung eines Carbanions. In einer intramolekularen Aldol-Kondensation kann nun der Ringschluss zum Thiophen erfolgen. <sup>[167]</sup>



Abb. 95 Möglicher Mechanismus der Ringschluss-Reaktion

#### 5.2.12. Pyren-Zentralmodul

Die folgenden vier Zentralmodule gehören der Klasse der höheren Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) an. Sie zeichnen sich durch ihre hohe thermische Stabilität und strukturelle Rigidität aus, sind aber in vielen Fällen kanzerogen. Diese Eigenschaft wird durch die extrem schlechte Löslichkeit jedoch oftmals abgeschwächt.

Das erste hier vorgestellte PAK-Zentralmodul besitzt einen Pyren-Grundkörper. Zunächst wurde über die Bromomethylierung/Oxidation-Route versucht, das Tetracarbaldehyd herzustellen, jedoch führte diese zu vielen Nebenreaktionen und Nebenprodukten, die aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht abgetrennt werden konnten. Stattdessen konnte die Formylierung über die Bouveault-Aldeyhdsynthese durchgeführt werden.



Abb. 96 Synthese des Pyren-Tetracarbaldehyds

Die Bromierung (56) wurde ursprünglich in Nitrobenzol durchgeführt, es wurde aber festgestellt, dass diese auch in weniger toxischen Lösungsmitteln wie Trichlorbenzolen in guten Ausbeuten stattfindet. Nach der Formylierung konnte das Produkt (57) dann ob seiner Schwerlöslichkeit mit einer Vielzahl an Lösungsmitteln gewaschen werden, um unterformylierte Nebenprodukte abzutrennen. Auch hier fand die Analytik nur über Massenspektrometrie und IR-Spektrometrie statt. <sup>[168,169]</sup>

#### 5.2.13. Dibenzochrysen-Zentralmodul

Anders als beim Pyren-Zentralmodul, musste beim Dibenzochrysen der Grundkörper erst synthetisiert werden. Hierfür wurde entlang einer Literaturvorschrift zunächst Fluorenon in einer reduktiven C-C-Bindungsknüpfung mithilfe von Zn/ZnCl<sub>2</sub> homogekuppelt. Dieses so gebildete Diol konnte dann ohne weitere Aufarbeitung unter Säurekatalyse zum Spiroketon (**58**) umgelagert werden. Dieses wurde in quantitativer Ausbeute erhalten. <sup>[170]</sup>



Abb. 97 Homokupplung und Umlagerung von Fluorenon

Dieses Spiroketon wurde dann mithilfe von Natriumborhydrid in Methanol/Toluol zum Alkohol reduziert. Durch erneute Säurekatalyse wurde dieser protoniert und als Wasser abgespalten. Das so entstandene Carbeniumion konnte dadurch zum Dibenzochrysen (**59**) umlagern. Dieses konnte durch Mazerieren in Methanol als schwach orange-farbener Feststoff in 84 %iger Ausbeute isoliert werden. <sup>[171]</sup>



Abb. 98 Reduktion und Umlagerung des Spiroketons

Die Bromierung dessen konnte im Gegensatz zum Pyren schon bei Raumtemperatur in DCM durchgeführt werden. Durch Zugabe von Methanol wurde das Produkt gefällt und in quantitativer Ausbeute erhalten. <sup>[171]</sup>



Abb. 99 Bromierung von Dibenzochrysen

Die Formylierung fand dann unter den bereits beschriebenen Reaktionsbedingungen statt. Auch dieses literaturunbekannte Produkt konnte mit einer Vielzahl an Lösungsmitteln gewaschen werden und als gelber Feststoff in 23 %iger Ausbeute erhalten werden. Hier fand ob der Schwerlöslichkeit des Produktes ebenfalls keine spektroskopische Analyse statt.



Abb. 100 Brom-Formylaustausch zum Dibenzochrysen-Zentralmodul

### 5.2.14. Coronen-Zentralmodul

Der Coronen-Grundkörper ist nicht so leicht zugänglich wie der des Dibenzochrysens. Eine direkte Syntheseroute startet mit der Kondensation von Maleinsäureanhydrid an Perylen unter hohen Temperaturen. Als Oxidationsmittel fungiert hierbei Chloranil, welches dabei zum Diol reduziert wird. Das Produkt wurde nach Waschen mit einer Mischung aus Essigester und Chloroform als rot-orangefarbener Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten. <sup>[172]</sup>



Abb. 101 Kondensation von Perylen mit Maleinsäureanhydrid

Die Decarboxylierung dessen fand mithilfe eines Kupfer/Kupfer(I)-chlorid-Katalysators bei hohen Temperaturen statt. Quenchen mit verdünnter HCl-Lösung führte zur Ausfällung eines Feststoffs, welcher in Chloroform gelöst und mit Methanol gefällt wurde. Somit konnte Benzoperylen als ockerfarbener Feststoff in quantitativer Ausbeute isoliert werden. <sup>[172]</sup>



Abb. 102 Decarboxylierung zum Benzoperylen

Diese beiden Reaktionsschritte wurden nun noch einmal wiederholt und führten so zur Ausbildung von Coronen als gelber Feststoff. <sup>[172,173]</sup>



Abb. 103 Kondensation und Decarboxylierung ausgehend von Benzoperylen

Dieses wurde nun mit durch Eisenpulver aktiviertes Brom in Trichlorbenzol bei 220 °C unter Rückfluss erhitzt. Zugabe von Choroform führte zur Fällung des Produkts als schwarzer Feststoff. Diese Färbung blieb auch nach der Formylierung erhalten. Das fertige Zentralmodul konnte mit einer Ausbeute von 17 % erhalten werden. Das hier durch die Literatur angegebene Substitutionsmuster konnte bisher aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht verifiziert werden. Denkbar wären aufgrund der wohl geringen Barrieren für Folgebromierungen eine Vielzahl an Isomeren. <sup>[174]</sup>



Abb. 104 Bromierung und Brom-Formylaustausch am Coronen

# 5.2.15. Hexabenzocoronen-Zentralmodul

Das größte hier synthetisierte PAK-Zentralmodul ist das Hexabenzocoronen (HBC). Dieses konnte in einer konvergenten bekannten Syntheseroute aus zwei Bausteinen hergestellt werden. Das erste hierfür benötigte Edukt ist Tetracyclon, welches in zwei Schritten synthetisiert wurde. Hierfür wurde zunächst Phenylessigsäuremethylester in einer basischen Keton-Decarboxylierung zu Dibenzylketon (**69**) umgesetzt. Dieses konnte dann mit Benzil in einer zweifachen Aldol-Kondensation unter Basenkatalyse zum Tetracyclon (**70**) zyklisieren. Dieser ist ein tiefvioletter Feststoff und konnte in einer Gesamtausbeute von 68 % erhalten werden. [175,176]



Abb. 105 Synthese von Tetracyclon

Der zweite Baustein ist Diphenylacetylen (**68**). Dieses wird in einer klassischen Bromierung/ Eliminierung aus *trans*-Stilben hergestellt und erlaubt hohe Ausbeuten von insgesamt 77 %. [177]





Diese beiden Verbindungen wurden nun in Diphenylether vier Stunden lang auf 260  $^{\circ}$ C erhitzt. In einer [2+2] Cycloaddition und -reversion reagieren diese unter Abspaltung von Kohlenstoffmonoxid zu Hexaphenylbenzol in 87 %iger Ausbeute. <sup>[178]</sup>



Abb. 107 Cycloaddition und -reversion zu Hexaphenylbenzol

Die Bromierung dessen mit elementarem Brom in Ethanol ist eine stark exotherme Reaktion und musste daher gelegentlich gekühlt werden. Nach Quenchen mit Hydrogensulfit-Lösung fiel das Produkt als Feststoff aus und konnte in 85 %iger Ausbeute erhalten werden. <sup>[179]</sup>



Abb. 108 Bromierung von Hexaphenylbenzol

Die Formylierung erfolgte nach bekanntem Muster und führte zu dem Hexaaldehyd als hellgelber Feststoff in 47 %iger Ausbeute. Dieses konnte nun in einem letzten Schritt mithilfe von Eisen(III)-chlorid in einer Scholl-Reaktion zum Hexabenzocoronen-Zentralmodul oxidiert werden. Der schwerlösliche Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure und einigen organischen Lösungsmitteln gewaschen und das literaturunbekannte Produkt konnte so mit einer Ausbeute von 56 % als brauner Feststoff erhalten werden. Auch hier musste ob der Schwerlöslichkeit auf die Analytik verzichtet werden. <sup>[180]</sup>



Abb. 109 Scholl-Reaktion zum HBC-Hexacarbaldehyd

#### 5.2.16. Calix[4]aren

Calixarene gehören zu den makrozyklischen Verbindungen, bei denen Phenole in der *ortho*-Position über Methylen-Brücken verknüpft sind. Die Substitution in *para*-Position verhindert die Bildung von polymeren Strukturen. Die Anzahl der Monomereinheiten kann dabei variieren, hier wurde eine Synthese gewählt, bei der fast ausschließlich das Calix[4]aren gebildet wird. Hierfür wurde 4-*tert*-Butylphenol mit wässriger Formaldehyd-Lösung und katalytischen Mengen Natriumhydroxid in Diphenylether über mehrere Stunden auf 260 °C erhitzt. Im Anschluss daran wurden die nur als Platzhalter dienenden *tert*-Butyl-Gruppen durch eine reverse Friedel-Craft-Alkylierung mit Aluminiumtrichlorid und Phenol entfernt. Diese beiden Reaktionen ergaben eine Gesamtausbeute von 30 %. <sup>[181,182]</sup>



Abb. 110 Ringschluss und De-tert-butylierung von Calix[4]aren

Die *para*-Position wurde nun mithilfe einer Duff-Formylierung mit Urotropin in Trifluoressigsäure substituiert. Nach saurer Aufarbeitung wurde das Produkt mit heißem Methanol gewaschen und führte zu einer fast quantitativen Ausbeute von gelbem 4-Formylcalix[4]aren. <sup>[183]</sup>



Abb. 111 Formylierung Calix[4]aren

Im letzten Schritt wurden die Hydroxygruppen mithilfe von Dimethylsulfat geschützt. Diese Reaktion lief über drei Tage bei Raumtemperatur in Aceton mit Kaliumcarbonat als Base. Das Produkt wurde mit Chloroform extrahiert und in 22 %iger Ausbeute als schwach gelber Feststoff erhalten.



Abb. 112 Methylierung von 4-Formylcalix[4]aren

# 5.2.17. Calix[8]aren

Für das Calix[8]aren wurde eine etwas andere Syntheseroute verwendet, um die Bildung von niedrigeren Calixarenen zu vermeiden. Diese sieht die Umsetzung von 4-*tert*-Butylphenol mit Paraformaldehyd und Kaliumhydroxid in einem Dean-Stark Wasserabscheider vor. Der erhaltene Feststoff wurde im Anschluss mit Toluol, Diethylether, Aceton und Wasser gewaschen, um die geringen Mengen an gebildetem Calix[4]- und Calix[6]aren zu entfernen. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff in 96 %iger Ausbeute erhalten werden. <sup>[184]</sup>



Abb. 113 Synthese Calix[8]aren

Die *tert*-Butylgruppen, die nur als Platzhalter fungierten, wurden im nächsten Schritt durch Umsetzung mit Aluminiumchlorid entfernt. Die Zugabe von Phenol diente hierbei als Angriffsfläche für die freien *tert*-Butyl-Kationen. Nach Waschen mit Ethanol konnte das unsubstituierte Calix[8]aren in 77 %iger Ausbeute isoliert werden. <sup>[185]</sup>



Abb. 114 De-tert-butylierung von Calix[8]aren

Eine Duff-Formylierung mit Urotropin (HMTA) in Trifluoressigsäure (TFA) führte zur Ausbildung des Octacarbaldehyds, welcher nach Waschen in heißem Chloroform in 89 %iger Ausbeute als gelber Feststoff erhalten wurde. In einem letzten Schritt wurde dieses nun mit Dimethylsulfat achtfach methyliert. <sup>[186]</sup>



Abb. 115 Formylierung und Methylierung von Calix[8]aren

# 5.2.18. Versuchte Zentralmodul-Synthesen

Aus verschiedenen Gründen konnten bei einigen angestrebten Zentralmodulen die Synthesen nicht bis zum Ende erfolgreich durchgeführt werden. In folgender Tabelle sind diese nun mit kurzen Erklärungen aufgelistet:

# Zentralmodul **Beobachtung und Begründung** Ő Bouveault-Aldehydsynthese aus Hexabromderivat wohl aufgrund der zu geringen Stabilität der lithiierten Verbindung nicht möglich Ò Bromierung bzw. Bromomethylierung des Trimesityl-0 <sub>~</sub>0 phosphanoxids führte zur Spaltung der P-C-Bindung 0 02 Keine ausreichende Umsetzung des Silan-Elektrophils (SiCl<sub>4</sub>, Si(OEt)<sub>4</sub>) mit der lithiierten Verbindung

#### Tabelle 9 Versuchte Synthesen von Zentralmodulen



Aldehydsynthese mit Lithium oder Magnesium noch über Cyanid möglich



" 0

Formylierung des TMS-geschützen Imidazols nicht erfolgreich
## 5.3. Oligoimidazol-Präliganden

Diese 17 erfolgreich hergestellten Zentralmodule konnten nun mit den zwei erfolgreich hergestellten Diketonen in einer Debus-Radziszewski-Reaktion zu potenziell 34 verschiedenen Oligoimidazol-Präliganden umgesetzt werden. Jedoch musste festgestellt werden, dass das in Kapitel **4.1.4** hergestellte Phenanthrolindion wohl aufgrund seiner schlechten Löslichkeit nicht zur Reaktion gebracht werden konnte. Je nach Anzahl der Aldehydgruppen und der Löslichkeit der Zentralmodule variierte hierbei die Reaktionszeit zwischen einer und zwei Wochen bei 130 ℃.



Abb. 116 Schematische Darstellung der Imidazol-Synthesen

Nicht alle so hergestellten Präliganden konnten mit den zur Verfügung stehenden Mitteln sauber isoliert werden. Im Folgenden sind nun die erfolgreich hergestellten Imidazole aufgelistet. Einige davon wurden als Hydrochlorid-Salze gefällt, dies konnte nicht nur die für Katalysen schädlichen Essigsäurereste entfernen, sondern erleichterte auch die Abtrennung von überschüssigem Startmaterial (hier vor allem das Diketon). Mithilfe von NaHCO<sub>3</sub>-Lösung wurde dann überschüssige Säure (HCl, AcOH) entfernt.

Präligand-Struktur	Präligand-Struktur Ausbeute		Nummer
R R R	66 %	<i>N</i> -Methylpyrrol- Präligand	82
R S R R	97 %	Thiophen-Präligand	83
R	55 %	Duren-Präligand	84
R	59 %	Mesitylen-Präligand	85
$\begin{array}{c} R \\ R $	56 %	Bimesityl-Präligand	86
	72 %	Biphenyl-Präligand	87
R R R R R R	42 %	SBF-Präligand	88

# Tabelle 10 Erfolgreiche Imidazol-Synthesen



Nicht erfolgreich waren hingegen die Synthesen der PAKs, deren Größe die des Pyrens überschritten. Dies lässt sich wohl auf die zu geringe Löslichkeit der Aldehyd-Zentralmodule zurückführen. Durch Zugabe von Benzoesäure und Durchführung bei höheren Temperaturen wurde versucht, deren Löslichkeit zu erhöhen, was jedoch nicht zum Erfolg führte.



Tabelle 11	Aufgrund	l Schwerlöslic	hkeit der 4	Aldehyde ni	cht erfolgreiche	e Imidazol-Synthesen
------------	----------	----------------	-------------	-------------	------------------	----------------------



## 5.4. Vanadium-Präkatalysator

Die Metall-Vorstufe des Katalysators besteht aus einem Vanadium(IV)-Zentralatom, welches durch zwei Chloride, einen Sauerstoff (Vanadyl-Verbindung) und zwei Dioxan-Liganden komplexiert ist. Es wurde eine arbeitsgruppeninterne Synthese vor allem durch Dr. Florian Heinrich entwickelt, bei der die Vanadiumverbindungen in verschiedenen Oxidationsstufen atomökonomisch zum Vanadium(IV) komproportionieren. Diese beginnt mit der Dispersion von Vanadiumtrichlorid (3 eq) in heißem 1,4-Dioxan. Divanadiumpentoxid (1 eq) wurde hinzugegeben und es wurde für eine weitere Stunde geheizt. Zum Schluss wurde Vanadiumoxytrichlorid (1 eq) zugefügt und die Reaktionsmischung über Nacht unter Rückfluss-Bedingungen erhitzt. Es wurde im Anschluss heiß filtriert, um nicht umgesetztes Edukt zu entfernen und das Filtrat wurde erkalten lassen. Der ausgefallene Feststoff wurde gesammelt und aus 1,4-Dioxan umkristallisiert. Der Vanadium-Komplex ist ein hellblauer, luft- und wasserempfindlicher Feststoff, dessen Reinheit mittels Elementaranalyse bestimmt wurde. <sup>[187]</sup>



Abb. 117 Atomökonomische Redoxkomproportionierung zu VOCl<sub>2</sub>(dioxan)<sub>2</sub>

## 5.5. Katalyse-Versuche

Basierend auf den Protokollen der Promotionsarbeit von Dr. F. Heinrich<sup>[187]</sup> wurden mit den in **Kapitel 5.3.** aufgeführten elf erfolgreich hergestellten Präliganden die Katalysereaktionen durchgeführt. Dafür wurde der jeweilige Präligand in THF gelöst und auf -80 °C gekühlt. Pro bisphenolischer Imidazol-Einheit wurden drei Äquivalente *n*-Butyllithium hinzugetropft und für eine Stunde gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf -115 °C gekühlt und pro Imidazol-Einheit zwei Äquivalente VOCl<sub>2</sub>(dioxan)<sub>2</sub> hinzugefügt. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für einen Tag gerührt. Es wurde erneut auf -115 °C gekühlt und pro Imidazol-Einheit weitere drei Äquivalente *n*-Butyllithium hinzugefügt. Es wurde für eine Stunde gerührt und dann das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Der so hergestellte Katalysator wurde in ein U-Rohr gegeben und auf 200 °C erhitzt. Vier Stunden lang wurde dann ein Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff (9:1) darüber geleitet, welches davor durch Kaliumhydrid getrocknet wurde. Das Gas wurde dann in eine d<sub>6</sub>-DMSO Lösung mit einer bekannten Menge Dimethylsulfon und Methansulfonsäure geleitet. Das potenziell entstandene Ammoniak würde so zum Ammonium-Kation protoniert werden und dann mittels NMR-Spektroskopie quantifiziert werden.



Abb. 118 Apparatur für Katalyse-Versuche zur Darstellung von Ammoniak aus den Elementen.

$$N_2 + 3 H_2 \xrightarrow{[V]} 200 \degree C, 4 h$$
  $2 NH_3 \xrightarrow{MsOH} 2 NH_4^+$ 



Präligand	Int. Nr.	Lithium- überschuss [eq]	Modifikation	NH3 [eq]	BuOH [eq]
<i>N</i> -Methylpyrrol	82	4	-	-	-
Thiophen	83	4	-	-	-
Duren	84	4	-	-	-
Mesitylen	85	8	-	-	-
Bimesityl	86	8	-	-	0,189
Biphenyl	87	8	-	-	1,664
Biphenyl	87	8	Herstellung Kat. in der Glovebox bei RT	-	-
SBF	88	8	-	-	0,031
SFX	89	8	-	<b>0,00</b> 2 <sup>a</sup>	0,041
SFX	89	8	ohne H2-Gas	-	-
SBX	90	8	-	-	-
Triimidazotriazin	91	6	-	0,014 <sup>b</sup>	-
Triimidazotriazin	91	6	ohne H <sub>2</sub> -Gas	0,124 <sup>b</sup>	-
Pyren	92	8	-	-	0,02

## Tabelle 12 Katalyseversuche

**a**: an der Nachweisgrenze im <sup>1</sup>H-NMR, **b**: durch Zersetzung des Liganden entstanden

In **Tabelle 12** sind die Ergebnisse aller durchgeführten Katalyseversuche aufgelistet. Bei den zweiarmigen Liganden ließ sich keine Ammoniak-Bildung detektieren. Mögliche Gründe bei den Modulen *N*-Methylpyrrol (**82**) und Thiophen (**83**) scheinen hierbei vor allem die zu hohe Flexibilität der Imidazol-Arme zu sein, welche eine Verbrückung der Vanadium-Atome durch ein Stickstoff-Atom zulässt und somit zu einer irreversiblen Deaktivierung des Katalysators führt (**Abb. 120**). Im dritten zweiarmigen Ligandensystem auf Duren-Basis (**84**) befinden sich die Imidazol-Arme in *para*-Stellung zueinander und werden zusätzlich durch die Methylgruppen in die axiale Ebene gedrängt. Hier scheint der Abstand der Vanadium-Atome für eine intramolekulare Katalyse schlichtweg zu groß zu sein.

 $[V]-N=N-[V] \qquad [V]-N=[V]$ 

katalytisch katalytisch aktive Bucht inaktive Bucht

Abb. 120 Schematische Darstellung von aktiven und inaktiven Katalysebuchten

Im dreiarmigen Mesitylen-System (**85**) konnte ebenfalls keine Ammoniak-Bildung beobachtet werden. Die hier platzierten Methyl-Gruppen scheinen nicht in der Lage zu sein, die Verbrückung der *meta*-ständigen Imidazol-Arme durch ein Stickstoff-Atom zu verhindern.

Im dreiarmigen Triimidazotriazin-System (**91**) konnte eine Ammoniak-Bildung mit einer TON = 0,014 beobachtet werden. Allerdings musste festgestellt werden, dass auch bei dem Blindexperiment, bei welchem der Katalyseversuch in reiner Stickstoffatmosphäre durchgeführt wurde, eine Ammoniak-Bildung zu erkennen war, welche die des vorangegangenen Experiments sogar noch um den Faktor zehn übertraf (TON = 0,124). Dies lässt sich vermutlich auf die Bildung von stabilem LiH mit anschließender Protonierung und dadurch Deaktivierung des Katalysators bei Präsenz von Wasserstoff-Gas zurückführen. Aus diesem Blindversuch lässt sich ableiten, dass unter den stark basischen Bedingungen und bei den hohen Temperaturen das Zentralmodul des Liganden zerfällt. Diese Instabilität könnte bei Betrachtung der Kohlenstoff-Atome des Triazin-Rings als verkappte Guanidine durch deren hohe Elektrophilie erklärt werden.

Bei den vierarmigen Systemen sticht das Spirofluorenxanthen (**89**) hervor, da es einzig diesem Katalysator gelang, Ammoniak herzustellen Die TON von 0,002 lag hier allerdings knapp oberhalb der Nachweisbarkeitsgrenze im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum, weshalb dieses Ergebnis nur bedingt aussagekräftig ist, wenngleich im Blindexperiment ohne Wasserstoff-Gas kein Ammoniak detektiert werden konnte. Im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum ist dabei jedoch deutlich das für Ammonium-Ionen charakteristische Triplett aus drei Signalen annähernd gleicher Intensität zu beobachten, in Vergrößerung dargestellt im folgenden resultierenden Spektrum des Katalyseversuchs mit dem SFX-Liganden.



Abb. 121 <sup>1</sup>H-NMR Spektrum aus dem Katalyseversuch mit dem SFX-Liganden

Ebenfalls ammoniakfrei verlief das Katalyseexperiment mit dem Spirobixanthen-Liganden (**90**). Dies lässt sich möglicherweise über die ungünstige Geometrie der Xanthen-Fragmente erklären. Diese sind nämlich nicht planar, sondern bilden Halbschalen aus (**Abb. 121**), welche dazu führen, dass die Abstände der Vanadium-Atome entweder zu groß oder zu klein sind für die Komplexierung von Distickstoff.



Abb. 122 Schematische Darstellung des Spirobixanthen-Fragments in seiner zweifach halbschaligen Konformation

Bei allen anderen vierarmigen Systemen konnte ebenfalls kein Ammoniak, dafür aber Butanol im <sup>1</sup>H-NMR detektiert werden. Dies scheint ein Anzeichen für einen theoretisch katalytisch aktiven Komplex zu sein, welcher durch die Präsenz von Sauerstoff irreversibel deaktiviert wurde. Hierbei gibt es verschiedenste Möglichkeiten, wie Sauerstoff in das System gelingen könnte: Verunreinigungen des n-Butyllithiums durch Butoxide, Verunreinigungen des Formiergases durch nicht abfangbares CO oder CO2 und Verunreinigungen durch Luftsauerstoff durch Eindiffusion der Außenatmosphäre, Lecks oder Luftverwirbelung bei Zugabe von Reagenzien. Diese letzte Möglichkeit sollte durch ein spezielles Experiment widerlegt werden, indem die Katalysatorherstellung ausschließlich in einer Glovebox erfolgte. Hierbei musste allerdings auf die Kühlung des Systems bei Lithiierung und Metallierung verzichtet werden, was aber - zu erkennen durch die Braunschwarz-Färbung der Lösung bei der Zugabe von n-BuLi - dazu führte, dass der Ligand unter diesen Bedingungen Nebenreaktionen eingeht. Unter allen Systemen führte das von Dr. Florian Heinrich untersuchte und mit dem es ihm gelang, Ammoniak mit einer TON von 0,5 zu synthetisieren, zu den mit Abstand höchsten Mengen an Butanol. Bei den anderen Systemen lag diese Menge um den Faktor zehn (86) bzw. um den Faktor 100 (88, 89, 92) kleiner.

Ebenfalls denkbar wäre eine Zersetzung des zunächst an das Vanadium koordinierte 1,4-Dioxans, welches bei der Komplexierung durch den Liganden freigesetzt wird. Diese Zersetzung könnte durch *n*-Butyllithium aufgrund der durch die größere Acidität der Protonen als im THF höhere Reaktivität möglicherweise schon bei tiefen Temperaturen in ausreichendem Maße stattfinden.



Abb. 123 Ringöffnung von 1,4-Dioxan durch Butyllithium

Diese so entstandene Vinylether-Spezies selbst konnte nicht in den <sup>1</sup>H-NMR Spektren beobachtet werden, sie könnte aber durch Koordination ans Vanadium weiter zersetzt werden, damit Sauerstoff auf den Katalysator übertragen und ihn somit deaktivieren.

Eine weitere Erklärungsmöglichkeit für die Entstehung von Butanol besteht in der intramolekularen Redox-Reaktion des Katalysators durch Insertion des Vanadyl-Sauerstoffs in eine der Vanadium-Kohlenstoff-Bindungen. Hierbei wird das Vanadium von der Oxidationsstufe +V auf +III reduziert und der Butyl-Kohlenstoff oxidiert. Ob dieser Vorgang den Katalysator deaktiviert, ist noch Gegenstand laufender Forschung. Auch konnte bislang kein Buten detektiert werden.



Abb. 124 Ausbildung von Butanol durch intramolekulare Redox-Reaktion

Einige der Ergebnisse dieser Arbeit sowie vorangegangener Arbeiten von Dr. Julia Schwarz und Dr. Florian Heinrich sind im folgenden Patent festgehalten: 1040-22PRIO; MB&P ref.: H 3977EU - jh / kal; European patent application 22 201 386.4.

In zukünftigen Experimenten sollte nun der Fokus darauf liegen, die Quelle der Verunreinigung zu identifizieren und zu beheben, um eine Ammoniak-Katalyse möglich zu machen.

# 6. Fazit und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von *N*,*O*-chelatisierenden Ligandensystemen auf Imidazol-Basis, mithilfe derer in einer Vanadium-vermittelten Reaktion Ammoniak aus den Elementen hergestellt werden sollte. Die Ligandensynthese sollte modular in einer Debus-Radziszewski-Reaktion aus einem 1,2-Diketon (Periphermodul) und einem Oligoaldehyd (Zentralmodul) zum gewünschten Imidazol-Präliganden erfolgen.



Abb. 125 Schematische Darstellung der Imidazol-Synthesen

Hierfür wurde zunächst eine arbeitsgruppenintern bekannte Syntheseroute zum Di-*tert*butylsalicyl (**Abb. 126** oben) hinsichtlich Ausbeute und Reinheit optimiert und so auf einen Multigramm-Maßstab upgescaled. Des Weiteren wurde eine Syntheseroute zu einem neuartigen 1,10-Phenanthrolin-5,6-dion (**Abb. 126** unten) entwickelt und erfolgreich umgesetzt. Dieses stellte sich ob seiner Schwerlöslichkeit jedoch als ungeeignet heraus, um mit den oft ebenfalls schwerlöslichen Oligoaldehyden zu Imidazolen zu reagieren.

Weitere geplante Diketonsynthesen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten mussten an unterschiedlichen Stufen aufgegeben werden. Bei Carbazol-Substituenten am Phenol musste festgestellt werden, dass beim kritischen Zusammenfügen der Komponenten zum Diketon entweder keine Reaktion stattfand oder in zu großer Menge Nebenprodukte gebildet wurden. Der Trisbiphenylylmethyl-Substituent stellte sich hingegen ob seiner starken Mesomeriestabilisierung als zu gute und damit instabile Abgangsgruppe heraus, welche bereits in sehr schwach saurem Milieu dissoziiert.



Abb. 126 Erfolgreiche Diketon-Synthesen mit Gesamtausbeuten

Der zweite Teil dieser Arbeit widmete sich nun der Synthese verschiedenster größtenteils literaturunbekannter Oligoaldehyde. Neben thermischer Stabilität und Resistenz gegenüber stark basischen reduzierenden Reaktionsbedingungen sollten sie Aldehydgruppen in ausreichend großen Abständen besitzen, um eine intramolekulare Deaktivierung der reaktiven Katalysebuchten zu verhindern. Hierzu zählte auch eine größtmögliche Rigidität, die einer möglichen Verzerrung entgegenwirken kann. Auch auf die Ausnutzung von tetraedrischen oder kubischen Strukturen wurde geachtet, welche aufgrund ihrer dreidimensionalen Abdeckung eine Verclusterung der Katalysatormoleküle besser verhindern können. Insgesamt konnten so 17 verschiedene Oligoaldehyde hergestellt werden. Dazu zählten kleinere Molekü-le wie *N*-Methylpyrrol und Thiophen, ein von Dr. Florian Heinrich bereits untersuchtes Modul (Biphenyl) und Derivate davon (Bimesityl, Pyren), annähernd tetraedrische Spiroverbindungen (Spirobifluoren, Spirofluorenxanthen, Spirobixanthen), große polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe wie Coronen und Hexabenzocoronen sowie Calixarene mit unterschiedlichen Ringgrößen.

Von diesen 17 Oligoaldehyden konnten schlussendlich elf erfolgreich zu Imidazolen in Gramm-Mengen umgesetzt werden (**Abb. 127**). Die sehr schwerlöslichen PAKs und Calixarene konnten unter den hier untersuchten Bedingungen nicht zur Reaktion gebracht werden.



Abb. 127 Präliganden aus erfolgreichen Imidazol-Synthesen mit Gesamtausbeuten

Mithilfe dieser elf erfolgreich hergestellten Präliganden wurden nun basierend auf den Protokollen von Dr. Florian Heinrich Katalyseversuche durchgeführt. Hierzu wurde zunächst immer *in situ* der Katalysator aus Präligand und Präkatalysator VOCl<sub>2</sub>(dioxan)<sub>2</sub> hergestellt (**Abb. 128** oben) und nach Entfernen des Lösungsmittels in ein U-Rohr gefüllt, welches vier Stunden lang auf 200 °C erhitzt wurde, während ein Gasgemisch aus Stickstoff und Wasserstoff darüber geleitet wurde. Entstandenes Ammoniak wurde mithilfe von Methansulfonsäure in einer Abfanglösung protoniert und mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie quantifiziert (**Abb. 128** unten).

Hierbei stellte sich heraus, dass nur ein Katalysatorsystem (SFX, **89**) überhaupt in der Lage war, eine sehr geringe Menge Ammoniak zu erzeugen. Diese liegt allerdings knapp oberhalb der Nachweisgrenze im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum, weshalb dieses Ergebnis nur bedingt aussagekräftig ist, wenngleich im Blindexperiment ohne Wasserstoff-Gas kein Ammoniak detektiert werden konnte. Bei einigen anderen Systemen konnte allerdings eine teils erhebliche Produktion von Butanol beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass aktive Katalysatoren vorliegen, welche durch die Präsenz von Sauerstoff irreversibel deaktiviert werden. Möglich wären hierbei Verunreinigungen im *n*-Butyllithium durch Butoxide, im Formiergas durch CO und CO<sub>2</sub>, durch Luftsauerstoff oder Feuchtigkeitsspuren. In zukünftigen Experimenten sollte nun der Fokus darauf liegen, die Quelle der Sauerstoff-Verunreinigung zu identifizieren und zu beheben, um eine Ammoniak-Katalyse möglich zu machen.



Abb. 128 Katalysatorherstellung (oben) und Katalyse-Reaktion (unten)

Präligand	Int. Nr.	Lithium- überschuss [eq]	Modifikation	NH3 [eq]	BuOH [eq]
N-Methylpyrrol	82	4	-	-	-
Thiophen	83	4	-	-	-
Duren	84	4	-	-	-
Mesitylen	85	8	-	-	-
Bimesityl	86	8	-	-	0,189
Biphenyl	87	8	-	-	1,664
Biphenyl	87	8	Herstellung Kat. in der Glovebox bei RT	-	-
SBF	88	8	-	-	0,031
SFX	89	8	-	0,002 <sup>a</sup>	0,041
SFX	89	8	ohne H2-Gas	-	-
SBX	90	8	-	-	-
Triimidazotriazin	91	6	-	0,014 <sup>b</sup>	-
Triimidazotriazin	91	6	ohne H <sub>2</sub> -Gas	0,124 <sup>b</sup>	-
Pyren	92	8	-	-	0,02

## Tabelle 13 Katalyseversuche

 $\overline{{\bf a}:}$  an der Nachweisgrenze im <sup>1</sup>H-NMR,  ${\bf b}:$  durch Zersetzung des Liganden entstanden

# 7. Experimental Section

Commercially available reagents were used as received. <sup>1</sup>H NMR, <sup>11</sup>B NMR and <sup>13</sup>C<sup>1</sup>H NMR spectra were recorded on Bruker Avance III 300, 400 and 600. The data for NMR spectra were reported as follows: chemical shifts ( $\delta$ ) were reported in ppm using tetramethylsilane as the internal standard, coupling constants ( $\mathcal{T}$ ) in Hertz (Hz). Signal multiplicity as follows: s (singlet), d (doublet), t (triplet), q (quartet), m (multiplet). If not stated otherwise, NMR spectra were always measured at room temperature (298 K) and <sup>13</sup>C NMR signals always appear as singlet. HR-MS (EI) spectra were recorded on JEOL AccuTOF GCx. Infrared spectra were recorded on a Bruker Lumos instrument with a Germanium ATR-crystal. The positions of the peaks are indicated in wavenumbers v in cm<sup>-1</sup>. Elemental analyses were carried out in the Department of Chemistry at the University of Heidelberg on the instruments vario EL and vario MICRO cube by Elementar Analysensysteme GmbH. X-ray analyses were carried out at the Department of Organic Chemistry at the University of Heidelberg by Dr. Rominger and co-workers using the following hardware: Bruker Smart Apex Diffractometer and Bruker Apex II Quazar Diffractometers. Melting points were measured in open glass capillaries in a Büchi melting point B-540 apparatus and have not been corrected. Thin-layer chromatography (TLC) was performed on precoated polyester sheets (POLYGRAM SIL /GUV254).

#### 3,5-Dimethyl-1H-pyrazole:



A solution of hydrazine sulfate (13 g, 99.88 mmol, 1 eq) and NaOH (9.99 g, 249.71 mmol, 2.5 eq) in water (50 ml) was cooled to 15 °C. Acetylacetone (10 g, 99.88 mmol, 1 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 1 h. It was diluted with water and extracted with  $Et_2O$ . The combined organic layers were washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo to afford a colorless solid (4.03 g, 41.92 mmol, 42.0 %).

#### <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ = 10.85 (s, 1H), 5.82 (s, 1H), 2.27 (s, 6H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[188]</sup>





To a solution of 3,5-dimethylpyrazole (1.51 g, 15.76 mmol, 2 eq) and NEt<sub>3</sub> (2.39 g, 23.64 mmol, 3 eq) in toluene (10 ml) under an argon atmosphere a solution of oxalyl chloride (1 g, 7.88 mmol, 1 eq) in toluene (10 ml) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d and then quenched with water. The organic layer was washed with diluted HCl solution and water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. It was filtered through a pad of silica gel and the solvent was removed in vacuo to afford an off-white solid (902 mg, 3.66 mmol, 46.5 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6.07 (d,  $\mathcal{J}$ =0.9, 2H), 2.69 (d,  $\mathcal{J}$ =1.0, 6H), 2.21 (s, 6H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[189]</sup>

#### 2-Bromo-4,6-di-*tert*-butylphenol (1):



To a solution of 2,4-di-*tert*-butylphenol (100 g, 484.66 mmol, 1 eq) in acetonitrile (500 ml) was added NBS (94.89 g, 533.13 mmol, 1.1 eq) portionwise and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was quenched with a saturated NaHSO<sub>3</sub> solution and extracted with PE. The combined organic layers were washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo to afford yellow crystals (138.24 g, 484.66 mmol, 100 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.32 (d, *J*=2.3, 1H), 7.24 (d, *J*=2.3, 1H), 5.65 (s, 1H), 1.40 (s, 9H), 1.28 (s, 9H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[190]</sup>



1-Bromo-3,5-di-*tert*-butyl-2-methoxybenzene (2):

To a suspension of brominated phenol derivative (138 g, 483.83 mmol, 1 eq) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (133.73 g, 967.66 mmol, 3 eq) in acetone (600 ml) was added dimethyl sulfate (67.13 g, 532.21 mmol, 1.1 eq) dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d and then quenched with water. It was extracted with PE and the combined organic layers were washed with water. After drying over anhydrous MgSO<sub>4</sub>, the solvent was removed in vacuo and the product was purified by vacuum distillation (T=90 °C, p=0.05 mbar) to afford a pale-yellow liquid (139.1 g, 464.83 mmol, 96.1 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.40 (d, *J*=2.4, 1H), 7.28 (d, *J*=2.4, 1H), 3.91 (s, 3H), 1.39 (s, 9H), 1.29 (s, 9H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[191]</sup>



1,2-Bis(3,5-di-*tert*-butyl-2-methoxyphenyl)ethane-1,2-dione (3):

To magnesium turnings (29.02 g, 1.19 mol, 6 eq) under an argon atmosphere was added a solution of anisole derivative (137 g, 457.63 mmol, 2.3 eq) in THF (700 ml) dropwise. After complete addition the reaction mixture was heated under reflux conditions for 3 h and then cooled to room temperature. The Grignard solution was then transferred to a suspension of oxalyl pyrazole (49 g, 199 mmol, 1 eq) in THF (200 ml) and stirred at room temperature for 2 d. It was quenched with HCl solution for 1 d and extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the crude product was recrystallized from MeOH to afford a pale-yellow solid (62.03 g, 125.39 mmol, 63.0 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.59 (d, *J*=2.5, 2H), 7.33 (d, *J*=2.5, 2H), 3.58 (s, 6H), 1.27 (s, 18H), 1.05 (s, 18H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 195.98, 158.59, 146.10, 142.04, 130.47, 128.97, 126.18, 34.98, 34.72, 31.50, 30.64 ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[192]</sup>





A solution of diketone derivative (46.35 g, 93.69 mmol, 1 eq) in DCM (500 ml) under an argon atmosphere was cooled to -80 °C. BBr<sub>3</sub> (70.41 g, 281.07 mmol, 3 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was quenched with ice and extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the crude product was dissolved in MeOH (300 ml). Tartaric acid (70.31 g, 468.45 mmol, 5 eq) was added and the mixture was heated under reflux conditions for 2 h. It was quenched with water, extracted with PE and filtered through a pad of silica gel. The solvent was removed in vacuo and the crude product was recrystallized from MeOH to afford a bright yellow solid (42.28 g, 90.6 mmol, 96.7 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.05 (s, 2H), 7.66 (d, *J*=2.2, 2H), 7.27 (d, *J*=2.4, 2H), 1.47 (s, 18H), 1.22 (s, 18H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 197.71, 161.56, 141.45, 138.66, 133.56, 126.19, 116.13, 35.40, 34.39, 31.29, 29.47 ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[192]</sup>





To a suspension of carbazole (60 g, 358.83 mmol, 1 eq) and ZnCl<sub>2</sub> (24.45 g, 179.41 mmol, 0.2 eq) in nitromethane (400 ml) was added <sup>t</sup>BuCl (99.65 g, 1.08 mol, 3 eq) gradually and the reaction mixture was stirred at room temperature for 2 d. It was then quenched with water and the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was recrystallized from MeOH to afford a colorless solid (43.67 g, 358.83 mmol, 43.6 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl**<sub>3</sub>) δ = 8.08 (d, *J*=1.9, 2H), 7.86 (s, 1H), 7.46 (dd, *J*=8.5, 1.9, 2H), 7.34 (dd, *J*=8.5, 0.5, 2H), 1.45 (s, 18H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[193]</sup>

#### 2,6-Dibromo-4-(*tert*-butyl)phenol (6):



To a solution of 4-(*tert*-butyl)phenol (15.1 g, 100.52 mmol, 1 eq) in acetonitrile (200 ml) was added *N*-bromosuccinimide (39.36 g, 221.14 mmol, 2.2 eq) and the reaction mixture was stirred for 20 h. It was quenched with a saturated aqueous solution of NaHSO<sub>3</sub> and the aqueous layer was extracted with PE. The combined organic layers were washed with water and brine and the dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed under reduced pressure to afford an orange oil, which solidified upon standing. The crude product was recrystallized from MeOH to afford colorless crystals (87.3 %).

#### <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ = 7.43 (s, 2H), 5.73 (s, 1H), 1.27 (s, 9H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[194]</sup>





A solution of methyl p-toluenesulfonate (3.33 g, 17.86 mmol, 1.1 eq) in acetone (20 ml) was added dropwise to a suspension of 2,6-dibromo-4-(tert-butyl)phenol (5 g, 16.23 mmol, 1 eq),  $K_2CO_3$  (6.73 g, 48.7 mmol, 3 eq) in acetone (30 ml) and stirred overnight. The reaction mixture was quenched with a saturated NH<sub>4</sub>OH solution, extracted with PE and washed with water and brine. The combined organic layers were dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was purified by vacuum distillation (T = 120 °C, p = 0.5 mbar) to afford a colourless oil (4.77 g, 14.81 mmol, 91.3 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.48 (s, 2H), 3.87 (s, 3H), 1.28 (s, 9H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[195]</sup>



9,9'-(5-(*tert*-butyl)-2-methoxy-1,3-phenylene)bis(3,6-di-*tert*-butyl-9H-carbazole) (8):

A suspension of anisole derivative (288.13 mg, 894.59  $\mu$ mol, 1 eq), carbazole (500 mg, 1.79 mmol, 2 eq), CuI (34.08 mg, 178.94  $\mu$ mol, 0.2 eq), NaH (107.35 mg, 2.68 mmol, 3 eq) and ethylenediamine (16.13 mg, 268.41  $\mu$ mol, 0.3 eq) in xylene (30 ml) was heated to 130 °C for 2 d. After cooling to room temperature, the reaction mixture was filtered through a pad of silica gel and the solvent was removed in vacuo. The crude product was recrystallized from MeOH to afford a colorless solid (196 mg, 272.57  $\mu$ mol, 61 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl**<sub>3</sub>) δ = 8.15 (d, *J*=1.6, 4H), 7.57 (s, 2H), 7.53 (dd, *J*=8.6, 1.9, 4H), 7.29 (d, *J*=8.6, 4H), 2.83 (s, 3H), 1.48 (s, 36H), 1.36 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 151.32, 147.93, 142.83, 139.62, 131.00, 126.38, 123.88, 123.47, 116.33, 116.24, 109.76, 109.64, 61.01, 34.90, 32.20, 32.16, 31.51 ppm.

HR-MS (EI+, DCM/MeOH) for C<sub>51</sub>H<sub>62</sub>N<sub>2</sub>O: calculated [M]<sup>+</sup> 718.4857, found [M]<sup>+</sup> 718.4857.

**IR (ATR)**  $\nu$  = 2961, 2903, 2867, 1605, 1574, 1473, 1392, 1363, 1323, 1294, 1262, 1236, 1200, 1156, 1136, 1107, 1034, 1006, 922, 899, 877, 839, 806, 742, 683, 645, 614 cm<sup>-1</sup>.

Melting point: 319 °C (decomposition)





A solution of 2-bromo-4-(tert-butyl)phenol (18.5 g, 80.74 mmol, 1 eq) and 3,4-dihydro-2Hpyran (8.15 g, 96.89 mmol, 1.2 eq) in DCM (60 ml) was cooled to 0  $^{\circ}$ C. p-Toluenesulfonic acid (1.39 g, 8.07 mmol, 0.1 eq) was added and the reaction mixture was stirred for 15 minutes at 0  $^{\circ}$ C. It was quenched with a diluted NaOH solution and the aqueous layer was extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The crude product was filtered through a pad of silica gel and the solvent was removed in vacuo to afford a colorless liquid (18.67 g, 59.6 mmol, 73.8 %).

<sup>1</sup>**H** NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.53 (d, *J*=2.4, 1H), 7.24 (dd, *J*=8.9, 2.6, 1H), 7.07 (d, *J*=8.7, 1H), 5.48 (t, *J*=2.8, 1H), 3.93 (td, *J*=10.9, 3.0, 1H), 3.64 – 3.56 (m, 1H), 2.16 – 2.04 (m, 1H), 2.00 – 1.84 (m, 2H), 1.68 (ddd, *J*=18.1, 8.0, 4.9, 3H), 1.29 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 151.13, 146.11, 130.36, 125.39, 116.29, 112.88, 96.85, 61.91, 34.35, 31.49, 30.33, 25.40, 18.47 ppm.

HR-MS (EI+, DCM/MeOH) for C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>Br: calculated [M]<sup>+</sup> 312.0719, found [M]<sup>+</sup> 312.0723.

**IR (ATR)**  $\nu$  = 2959, 2872, 1601, 1562, 1499, 1467, 1391, 1361, 1325, 1260, 1202, 1183, 1164, 1114, 1075, 1039, 964, 922, 874, 817, 733, 662, 609 cm<sup>-1</sup>.

3,6-Di-*tert*-butyl-9-(5-(*tert*-butyl)-2-((tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy)phenyl)-9Hcarbazole (10):



A suspension of phenyl ether derivative (10 g, 31.92 mmol, 1 eq), di-*tert*-butylcarbazole (9.81 g, 35.12 mmol, 1.1 eq), CuI (1.22 g, 6.38 mmol, 0.2 eq), NaH (1.3 g, 54.27 mmol, 1.7 eq) and ethylenediamine (575.61 mg, 9.58 mmol, 0.3 eq) in xylene (50 ml) was heated to 140  $^{\circ}$ C for 1 d. After cooling to room temperature, the reaction mixture was filtered through a pad of silica gel and the solvent was removed in vacuo. The product was precipitated from MeOH as a colorless solid (7.2 g, 14.07 mmol, 44.1 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.12 (s, 2H), 7.49 (d,  $\mathcal{J}$ =2.4, 1H), 7.42 (ddd,  $\mathcal{J}$ =8.7, 4.5, 2.1, 3H), 7.32 (d,  $\mathcal{J}$ =8.6, 1H), 7.14 (dd,  $\mathcal{J}$ =22.1, 8.6, 2H), 5.21 (t,  $\mathcal{J}$ =2.7, 1H), 3.72 (td,  $\mathcal{J}$ =11.2, 2.9, 1H), 3.47 (dt,  $\mathcal{J}$ =10.9, 3.7, 1H), 1.46 (s, 18H), 1.34 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 150.93, 145.41, 142.26, 139.93, 139.92, 126.70, 125.60, 123.27, 116.81, 116.02, 115.86, 110.46, 109.79, 97.14, 61.72, 34.84, 34.52, 32.20, 31.62, 30.13, 25.20, 17.74 ppm.

HR-MS (EI+, DCM/MeOH) for C<sub>35</sub>H<sub>45</sub>O<sub>2</sub>N: calculated [M]<sup>+</sup> 511.3445, found [M]<sup>+</sup> 511.3428.

**IR (ATR)** *v* = 2954, 2904, 2867, 1629, 1609, 1578, 1507, 1476, 1422, 1391, 1361, 1326, 1295, 1261, 1237, 1202, 1183, 1148, 1114, 1079, 1046, 1022, 947, 908, 884, 873, 828, 814, 805, 741, 656, 632, 615 cm<sup>-1</sup>.

#### Melting point: 155 °C



3,6-Di-*tert*-butyl-9-(5-(*tert*-butyl)-3-iodo-2-((tetrahydro-2*H*-pyran-2-yl)oxy)phenyl)-9*H*-carbazol (11):

A solution of phenyl ether derivative (150 mg, 284, 2 µmol, 1 eq) in THF (20 ml) was cooled to 0 °C. n-BuLi (18.2 mg, 284,2 µmol, 1 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred for 15 min at 0 °C. Iodine (79.35 mg, 312.62 µmol, 1.1 eq) was added and the reaction mixture was stirred for an additional hour at room temperature. It was then quenched with Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution and the aqueous layer was extracted with EA. The combined organic layers were washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the crude product was washed with MeOH to afford a colorless solid (106 mg, 162.16 µmol, 57.1 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.09 (t,  $\mathcal{J}$ =1.8, 2H), 7.89 (d,  $\mathcal{J}$ =2.4, 1H), 7.47 – 7.42 (m, 2H), 7.40 (d,  $\mathcal{J}$ =2.4, 1H), 7.14 (dd,  $\mathcal{J}$ =18.6, 8.6, 2H), 4.60 (t,  $\mathcal{J}$ =2.9, 1H), 3.45 – 3.35 (m, 1H), 2.87 (d,  $\mathcal{J}$ =11.2, 1H), 1.46 (s, 9H), 1.45 (s, 9H), 1.30 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 149.82, 146.31, 143.59, 139.21, 135.99, 126.91, 124.15, 123.80, 123.30, 116.60, 109.58, 94.53, 84.65, 63.98, 34.93, 34.49, 32.14, 32.04, 31.51, 25.36, 20.35 ppm.

**HR-MS (MALDI, DCM/MeOH)** for C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>IN: calculated [M-THP]<sup>-</sup> 569.216, found [M-THP]<sup>-</sup> 569.393.

**IR (ATR)**  $\nu = 2955, 2931, 2835, 2201, 1606, 1570, 1514, 1461, 1407, 1287, 1245, 1175, 1157, 1106, 1066, 924, 814, 722, 693, 656 cm<sup>-1</sup>.$ 

4-Bromo-4'-(tert-butyl)-1,1'-biphenyl (12):



To a solution of 4-bromo-1,1'-biphenyl (47 g, 201.62 mmol, 1 eq) and anhydrous FeCl<sub>3</sub> (3.24 g, 20.16 mmol, 0.1 eq) in DCM (400 ml) was added *tert*-butyl chloride (33.59 g, 362.92 mmol, 1.8 eq). The mixture was heated to 50 °C for 5 h and then quenched with saturated NaHCO<sub>3</sub> solution. The aqueous layer was extracted with DCM and the combined organic layers were washed with water and brine. The solution was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was recrystallized from EtOH to afford pale yellow crystals (43.43 g, 150.16 mmol, 74.5 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.56 – 7.43 (m, 8H), 1.36 (s, 9H) ppm.

HR-MS (EI+, DCM/MeOH) for C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>Br: calculated [M<sup>+</sup>] 288.0508, found [M<sup>+</sup>] 288.0518.

Spectra matched those reported. <sup>[196]</sup>





To a suspension of activated magnesium turnings (2.52 g, 103.73 mmol, 6 eq) in THF (5 ml) under an argon atmosphere was added 4-bromo-4'-(*tert*-butyl)-1,1'-biphenyl (15 g, 51.86 mmol, 3 eq) and the reaction mixture was heated under reflux conditions for 1 h. Diethyl carbonate (2.04 g, 17.29 mmol, 1 eq) was added dropwise to the Grignard reagent and the reaction mixture was heated under reflux conditions for another 3 h. It was then quenched with a saturated NH<sub>4</sub>Cl solution and the aqueous layer was extracted with Et<sub>2</sub>O. The combined organic layers were washed with water and brine and the solvent was removed in vacuo. The crude product was washed with hot EtOH to afford a colorless solid (8.03 g, 12.22 mmol, 70.7 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.56 (dd, *J*=8.3, 6.3, 12H), 7.44 (dd, *J*=13.8, 8.5, 12H), 2.85 (s, 1H), 1.36 (s, 27H) ppm.

**HR-MS (EI+, DCM/MeOH)** for C<sub>49</sub>H<sub>52</sub>O: calculated [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> 639.3985, found [M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> 639.3994.

Spectra matched those reported. <sup>[197]</sup>



### 4',4''',4''''-(Chloromethanetriyl)tris(4-(*tert*-butyl)-1,1'-biphenyl) (14):

A solution of trityl alcohol derivative (2 g, 3.04 mmol, 1 eq) in toluene (20 ml) under an argon atmosphere was heated to 90 °C. Acetyl chloride (955.87 mg, 12.18 mmol, 4 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at 90 °C for 1 h. After cooling to room temperature, the solvent and remaining acetyl chloride were removed under reduced pressure and the crude product was recrystallized from pentane with a drop of acetyl chloride to afford a colorless solid (1.63 g, 2.41 mmol, 79.3 %).

NMR spectra were measured with a drop of acetyl chloride to prevent hydrolysis.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.56 (dd, *J*=8.5, 1.9, 12H), 7.47 (d, *J*=8.5, 6H), 7.38 (d, *J*=8.5, 6H), 1.36 (s, 27H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 150.72, 144.02, 140.58, 137.51, 130.22, 126.87, 126.41, 125.92, 81.49, 34.69, 31.46 ppm.

**HR-MS (EI+, DCM/MeOH)** for C<sub>49</sub>H<sub>51</sub>Cl: calculated [M-HCl]<sup>+</sup> 639.3985, found [M-HCl]<sup>+</sup> 639.3994.

**IR (ATR)**  $\nu$  = 3030, 2960, 2902, 2866, 1907, 1649, 1609, 1574, 1554, 1496, 1460, 1392, 1362, 1268, 1195, 1113, 1004, 909, 847, 816, 802, 763, 744, 690 cm<sup>-1</sup>.

Melting point: 272 °C (decomposition).

#### 2-Bromo-4-(tert-butyl)phenol (15):



A solution of 4-(*tert*-butyl)phenol (30 g, 199.71 mmol, 1 eq) and NBS (36.26 g, 203.7 mmol, 1.02 eq) in acetonitrile (200 ml) was stirred at room temperature for 1 d. The reaction mixture was quenched with saturated NaHSO<sub>3</sub> solution and extracted with PE. The combined organic layers were washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the crude product was purified by distillation (p = 0.4 mbar, T = 70 °C) to afford a colorless liquid (40.2 g, 175.46 mmol, 87.9 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.45 (d,  $\mathcal{J}$ =2.3, 1H), 7.24 (dd,  $\mathcal{J}$ =8.6, 2.3, 1H), 6.95 (d,  $\mathcal{J}$ =8.5, 1H), 5.35 (s, 1H), 1.29 (s, 9H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[198]</sup>



4',4''',4''''-((4-(*tert*-butyl)phenoxy)methanetriyl)tris(4-(*tert*-butyl)-1,1'-biphenyl) (16):

To solution of 4-(*tert*-butyl)phenol (200 mg, 1.33 mmol, 1 eq) and 4',4''',4''''-(chloromethanetriyl)tris(4-(*tert*-butyl)-1,1'-biphenyl) (989.1 mg, 1.46 mmol, 1.1 eq) in DCM (10 ml) was added DBU (304 mg, 2 mmol, 1.5 eq) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was then quenched with water. The organic layer was washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the crude product was recrystallized from EtOH to afford a colorless solid (647 mg, 819.9 µmol, 61.6 %).

<sup>1</sup>**H NMR (600 MHz, CDCl**<sub>3</sub>) δ = 7.57 (d, *J*=8.5, 6H), 7.54 – 7.51 (m, 12H), 7.46 – 7.44 (m, 6H), 7.00 (d, *J*=8.8, 2H), 6.66 (d, *J*=8.8, 2H), 1.35 (s, 27H), 1.19 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 154.04, 150.43, 144.17, 143.21, 139.73, 137.83, 129.56, 126.80, 126.32, 125.83, 125.31, 120.72, 90.05, 34.68, 34.14, 31.57, 31.50 ppm.

**IR (ATR)**  $\nu$  = 3030, 2963, 2903, 2867, 1608, 1578, 1507, 1495, 1461, 1391, 1362, 1295, 1267, 1231, 1181, 1154, 1113, 995, 923, 815, 765, 746, 731, 669 cm<sup>-1</sup>.

Melting point: 188 °C




To solution of 2-bromo-4-(*tert*-butyl)phenol (70 mg, 305.5  $\mu$ mol, 1 eq) and 4',4''',4''''-(chloromethanetriyl)tris(4-(*tert*-butyl)-1,1'-biphenyl) (227 mg, 336.1  $\mu$ mol, 1.1 eq) in DCM (10 ml) was added DBU (69.8 mg, 458.3  $\mu$ mol, 1.5 eq) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was then quenched with water. The organic layer was washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the crude product was recrystallized from EtOH to afford a colorless solid (243 mg, 279.9  $\mu$ mol, 91.6 %).

<sup>1</sup>**H NMR (700 MHz, CDCl**<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.70 (d,  $\tilde{\jmath}$ =10.8, 1H), 7.63 (d,  $\tilde{\jmath}$ =8.0, 6H), 7.53 (d,  $\tilde{\jmath}$ =8.7, 12H), 7.44 (d,  $\tilde{\jmath}$ =7.9, 6H), 6.81 (dd,  $\tilde{\jmath}$ =8.8, 1.3, 1H), 6.54 (d,  $\tilde{\jmath}$ =8.8, 1H), 1.35 (s, 27H), 1.17 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 150.47, 145.58, 142.80, 139.87, 137.76, 129.97, 129.36, 126.80, 126.42, 125.84, 123.94, 120.81, 115.38, 91.06, 34.67, 34.21, 31.49, 31.40 ppm.

**IR (ATR)**  $\nu$  = 3030, 2963, 2903, 2867, 1601, 1494, 1392, 1267, 1242, 1154, 1113, 1042, 1004, 986, 923, 850, 814, 765, 746, 734 cm<sup>-1</sup>.

**Melting point:** 209 ℃



# 4-(*tert*-Butyl)-2-(tris(4'-(*tert*-butyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)phenol (18):

4-*tert*-Butylphenol (3.34 g, 22.21 mmol, 15 eq) was heated to 110  $^{\circ}$ C until its melting point. Sodium metal (51.06 mg, 2.22 mmol, 1.5 eq) was added and the reaction mixture was stirred for 15 min. Trityl chloride (1 g, 1.48 mmol, 1 eq) was added and the mixture was heated to 150  $^{\circ}$ C for 3 h. It was quenched with water, extracted with Et<sub>2</sub>O and washed with water. The solvent was removed in vacuo and the product was precipitated from MeOH to afford a colorless solid (1.01 g, 1.28 mmol, 86.4 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.57 (d, *J*=8.2, 12H), 7.46 (d, *J*=8.5, 6H), 7.32 (d, *J*=8.5, 6H), 7.29 (d, *J*=2.4, 1H), 7.16 (d, *J*=2.3, 1H), 6.82 (d, *J*=8.3, 1H), 4.47 (s, 1H), 1.36 (s, 27H), 1.16 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 152.23, 150.53, 143.21, 142.99, 139.35, 137.65, 132.41, 131.49, 129.94, 128.10, 126.79, 126.57, 126.48, 125.89, 62.39, 34.69, 34.43, 31.62, 31.50 ppm.

HR-MS (ESI+, DCM/MeOH) for C<sub>59</sub>H<sub>64</sub>O: calculated [M]<sup>+</sup> 788.4952, found [M]<sup>+</sup> 788.4938.

**IR (ATR)**  $\nu$  = 3528, 3029, 2960, 2903, 2867, 1607, 1492, 1461, 1393, 1363, 1269, 1209, 1113, 1004, 816, 766 cm<sup>-1</sup>.





A suspension of malonic acid (10 g, 96.1 mmol, 1 eq) and sulfuric acid (257  $\mu$ l, 4.8 mmol, 0.05 eq) in acetic anhydride (12.75 g, 124.9 mmol, 1.3 eq) was cooled to 0 °C for 1 h. Then acetone (7.81 g, 134.5 mmol, 1.4 eq) was added and the reaction mixture was stirred at 0 °C for an additional 6 h. It was quenched with water, extracted with DCM and washed with water and brine. After drying over anhydrous MgSO<sub>4</sub> the solution was filtered through a pad of silica gel using DCM as eluent. The solvent was removed in vacuo and the crude product was macerated in PE/MeOH to afford colorless crystals (6.88 g, 47.7 mmol, 49.7 %).

### <sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 3.61 (s, 2H), 1.77 (s, 6H) ppm.

### <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ = 163.00, 106.36, 36.27, 27.69.

Spectra matched those reported. <sup>[199]</sup>

### 1,2-Dimethoxy-4,5-dinitrobenzene (20):



1,2-Dimethoxybenzene (9.26 g, 72.4 mmol, 1 eq) was added dropwise to 65 % nitric acid (100 ml) at 0 °C. It was allowed to warm to room temperature and then heated to 80 °C for 3 h. It was cooled to room temperature and quenched with water. The precipitate was collected and washed with water to afford a yellow solid (15.17 g, 66.5 mmol, 92 %).

## <sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 7.34 (s, 2H), 4.02 (s, 6H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[200]</sup>

# 4,5-Dimethoxybenzene-1,2-diamine (21):



To a suspension of nitrobenzene derivative (8.12 g, 35.5 mmol, 1 eq) and 10 % Pd/C (1.14 g, 1.07 mmol, 0.03 eq) in EtOH (150 ml) was added hydrazine monohydrate (17.3 ml, 356 mmol, 10 eq) at 0 °C and the suspension was heated to 80 °C for 1 d. After cooling to room temperature, the reaction mixture was filtered through a pad of Celite and washed with a minimal amount of hot EtOH. The solvent was removed in vacuo to afford an off-white solid. Since the product is unstable in air, it was directly transferred to the next reaction step.

#### <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.38 (s, 2H), 3.79 (s, 6H), 3.20 (s, 4H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[200]</sup>

5,5'-(((4,5-Dimethoxy-1,2-phenylene)bis(azanediyl))bis(methaneylylidene))bis(2,2dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione) (22):



A solution of meldrum's acid (11.96 g, 83.0 mmol, 2.3 eq) in trimethyl orthoformate (101 ml, 926 mmol, 25 eq) under an argon atmosphere was heated to 100  $^{\circ}$ C for 2 h. It was cooled down to ~80  $^{\circ}$ C and the diamine derivative (5.99 g, 35.6 mmol, 1 eq) was added portionwise. The reaction mixture was refluxed for an additional hour and then cooled to room temperature. The precipitate was collected and washed with a minimal amount of acetone to afford a yellow solid (6.08 g, 12.8 mmol, 36.0 %).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):** δ = 11.26 (d, *J*=13.8 Hz, 2H), 8.42 (d, *J*=13.8 Hz, 2H), 6.81 (s, 2H), 3.96 (s, 6H), 1.76 (s, 12H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[201]</sup>





Diphenyl ether (50 ml) under an argon atmosphere was heated to 240 °C and the enamine derivative (6.08 g, 12.8 mmol, 1 eq) was added portionwise under vigorous gas evolution. The reaction mixture was heated to 260 °C for 90 min and then cooled to room temperature. The precipitate was collected and washed with acetone, PE and Et<sub>2</sub>O to afford a a brown solid (1.8 g, 6.61 mmol, 49.0 %), which is practically insoluble in common NMR solvents.

HR-MS (EI pos, DCM/MeOH) for C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 272.08, found [M]<sup>+</sup> 272.08.
EA calculated 61.76 % C, 4.44 % H, 10.29 % N; measured 60.01 % C, 4.72 % H, 9.38 % N.
IR (ATR) ν = 2940, 2837, 1738, 1622, 1574, 1515, 1451, 1402, 1217, 1134, 1030, 834, 769 cm<sup>-1</sup>.
Spectra matched those reported. <sup>[201]</sup>

# 1,10-Phenanthroline-4,5,6,7-tetraol (24):



A suspension of phenanthroline derivative (1 g, 3.67 mmol, 1 eq) in DCM (50 ml) under an argon atmosphere was cooled to -80  $^{\circ}$ C and BBr<sub>3</sub> (1.05 ml, 11.02 mmol, 3 eq) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d, the precipitate was collected and washed with water. A suspension of the crude product and tartaric acid (2.76 g, 18.4 mmol, 5 eq) in MeOH was heated under reflux conditions for 2 h. The precipitate was washed with water and MeOH to afford a brown solid (0.84 g, 3.44 mmol, 94.0 %).

EA calculated 59.02 % C, 3.30 % H, 11.47 % N; measured 52.85 % C, 3.73 % H, 9.37 % N.

IR (ATR)  $v = 3208, 1595, 1516, 1483, 1440, 1273, 1192, 1078, 1014, 835, 772, 672 cm^{-1}$ .





To a solution of NaIO<sub>4</sub> (4.94 g, 23.1 mmol, 3 eq) in water (90 ml) was added the phenanthroline derivative (1.88 g, 7.70 mmol, 1 eq) and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d. The precipitate was washed with water, MeOH and DCM to afford a dark-brown solid (1.67 g, 6.91 mmol, 90 %).

HR-MS (EI pos, DCM/MeOH) for C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 242.03, found [M]<sup>+</sup> 242.03.

EA calculated 59.51 % C, 2.50 % H, 11.57 % N; measured 48.39 % C, 3.62 % H, 9.02 % N.





A suspension of *N*-methylpyrrole (500 mg, 6.16 mmol, 1 eq) and phenylglyoxal (1.88 g, 12.33 mmol, 2 eq) in benzene (50 ml) was heated under reflux conditions for 1 d. The solvent was removed in vacuo to afford a red solid (2.15 g, 6.16 mmol, 100 %).

#### 1-Methyl-1*H*-pyrrole-2,5-dicarbaldehyde (27):



To a solution of pyrrole derivative (2.14 g, 6.15 mmol, 1 eq) in 1,4-dioxane (100 ml) was added a saturated solution of sodium periodate (5.26 g, 24.61 mmol, 4 eq) in water (100 ml. The reaction mixture was stirred at room temperature in the dark for 4 h and then the solid was filtered off. The filtrate was extracted with DCM, washed with saturated sodium bicarbonate solution and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the residue was dissolved in DCM. It was filtered through a pad of silica gel and the solvent was removed under reduced pressure to afford yellow crystals (440 mg, 3.21 mmol, 52.1 %).

<sup>1</sup>**H NMR (300 MHz, CDCl3):**  $\delta$  = 9.85 (s, 2H), 6.95 (s, 2H), 4.28 (s, 3H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[202]</sup>

### 2,5-Dibromothiophene (28):



A solution of NBS (42.31 g, 274 mmol, 2.3 eq) in DMF was cooled to 0 °C and thiophene (9.5 ml, 119 mmol, 1 eq) was added dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperatur for 1 d and quenched with water. It was extracted with EtOAc, the combined organic layers were washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo to afford a red oil (28.2 g, 117 mmol, 98 %).

# **<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 6.84 (s, 2H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[203]</sup>





A solution of 2,5-dibromothiophene (4 g, 16.53 mmol, 1 eq) in THF (100 ml) under an argon atmosphere was cooled to -80 °C. n-BuLi (6.35 g, 99.2 mmol, 6 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at that temperature for 3 h. DMF (9.67 g, 132.27 mmol, 8 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was quenched with water, extracted with DCM and washed with water. It was filtered through a pad of silica gel and the solvent was removed in vacuo. The crude product was macerated in PE to afford a yellow solid (940 mg, 6.71 mmol, 40.6 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 10.04 (s, 2H), 7.84 (s, 2H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[203]</sup>



#### 1,4-Bis(bromomethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene (30):

A suspension of durene (3.16 g, 23.54 mmol, 1 eq), paraformaldehyde (2.12 g, 70.63 mmol, 3 eq) and 33 % HBr in acetic acid (23.09 g, 94.17 mmol, 4 eq) in the solvent acetic acid (100 ml) was heated to 120 °C for 1 d. After cooling to room temperature, it was quenched with water and the precipitate was collected. It was washed with water to afford an off-white solid (7.54 g, 23.54 mmol, 100 %).

# <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ = 4.60 (s, 4H), 2.33 (s, 12H).

Spectra matched those reported. <sup>[204]</sup>



A suspension of bromomethylated durene (7.54 g, 23.56 mmol, 1 eq) and *N*-methylmorpholine *N*-oxide (25.47 g, 188.46 mmol, 8 eq) in THF (200 ml) was heated under reflux conditions for 1 d. It was quenched with water and the precipitate was collected. It was washed with water to afford a colorless solid (3.72 g, 19.55 mmol, 83.0 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl**<sub>3</sub>) δ = 10.63 (s, 2H), 2.36 (s, 12H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[204]</sup>

# 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene (32):



To a solution of paraformaldehyde (2 g, 66.56 mmol, 4 eq) and 33% HBr in acetic acid (14.4 ml, 83.2 mmol, 5 eq) was added mesitylene (2 g, 16.64 mmol, 1 eq). The reaction mixture was heated to 90 °C for 1 d and then quenched with ice. The precipitate was washed with water and a minimal amount of MeOH to afford a colorless solid (6.48 g, 16.24 mmol, 98.1 %).

## <sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl**<sub>3</sub>) δ = 4.58 (s, 6H), 2.47 (s, 9H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[205]</sup>

# 2,4,6-Trimethylbenzene-1,3,5-tricarbaldehyde (33):



A suspension of bromomethylated mesitylene (3 g, 7.52 mmol, 1 eq) and *N*-methylmorpholine *N*-oxide (12.2 g, 90.23 mmol, 12 eq) in THF (70 ml) was heated under reflux conditions for 1 d. It was quenched with water and the precipitate was collected. It was washed with water and recrystallized from MeOH to afford a beige solid (609.9 mg, 2.99 mmol, 40.0 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 10.62 (s, 3H), 2.65 (s, 9H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[206]</sup>

### **Bimesityl (34):**



To activated magnesium turnings (6.35 g, 261, 4 mmol, 2 eq) under an argon atmosphere was added a solution of bromomesitylene (20 ml, 130.7 mmol, 1 eq) in THF (200 ml) dropwise and the reaction mixture was heated under reflux conditions for 2 h. The Grignard solution was then added to a solution of FeCl<sub>3</sub> (635.9 mg, 3.92 mmol, 0.03 eq) and dibromoethane (6.8 ml, 78.4 mmol, 0.6 eq) in THF (100 ml). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 h and was then quenched with dilute HCl solution. It was extracted with DCM, washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the crude product was macerated in MeOH to afford a colorless solid (12.47 g, 52.31 mmol, 80.1 %).

#### <sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 6.93 (s, 4H), 2.33 (s, 6H), 1.86 (s, 12H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[207]</sup>



#### 3,3',5,5'-Tetrakis(bromomethyl)-2,2',4,4',6,6'-hexamethyl-1,1'-biphenyl (35):

To a suspension of bimesityl (2 g, 8.39 mmol, 1 eq) and paraformaldehyde (1.26 g, 41.95 mmol, 5 eq) in acetic acid (20 ml) under an argon atmosphere was added 33% HBr in acetic acid (8.7 ml, 50.34 mmol, 6 eq). The reaction mixture was heated to 110 °C for 4 d and was then quenched with ice water. The precipitate was collected and washed with water to afford a colorless solid (4.94 g, 8.1 mmol, 96.5 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 4.63 (s, 8H), 2.53 (s, 6H), 1.93 (s, 12H) ppm.

Spectra matched those reported. [207]



### 2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-[1,1'-biphenyl]-3,3',5,5'-tetracarbaldehyde (36):

A solution of bromomethylated bimesityl (2 g, 3.28 mmol, 1 eq) and *N*-methylmorpholine *N*-oxide hydrate (5.31 g, 52.45 mmol, 16 eq) in THF under an argon atmosphere was heated under reflux conditions for 3 d. It was quenched with water and the precipitate was washed with water. The crude product was recrystallized from MeOH to afford an off-white solid (503 mg, 1.44 mmol, 43.8 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 10.67 (s, 4H), 2.75 (s, 6H), 2.09 (s, 12H) ppm.

## 5-Bromoisophthalaldehyde (37):



A solution of isophthalaldehyde (2 g, 14.91 mmol, 1 eq) and NBS (2.79 g, 15.66 mmol, 1.05 eq) in sulfuric acid (30 ml) was heated to 65 °C for 20 h. After cooling to room temperature, it was poured onto ice and stirred for 1 h. The precipitate was collected, dissolved in DCM and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed in vacuo. The crude product was washed with a mixture of MeOH and n-hexane (1:2) to afford a colorless solid (1.14 g, 5.35 mmol, 35.9 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 10.05 (s, 2H), 8.30 (s, 1H), 8.26 (s, 2H) ppm.

<sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 189.62, 138.58, 137.33, 129.38, 124.53 ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[208]</sup>



# [1,1'-Biphenyl]-3,3',5,5'-tetracarbaldehyde (38):

Under an argon atmosphere 5-bromoisophthalaldehyde (2 g, 18.78 mmol, 2.0 eq.), zinc (1.84 g, 28.17 mmol, 3.0 eq.) and Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1.23 g, 1.88 mmol, 0.2 eq.) were dissolved in dry THF (30 ml). The reaction mixture was heated to 50 °C overnight. After cooling down the solvent was removed in vacuo, the crude product was washed with DCM and MeOH till filtrate was colorless. The product containing residue was stirred 10 minutes in 1M HCl solution under argon atmosphere to remove remaining zinc metal. After the solvent was removed the product was washed with water, acetone and DCM. Solvent traces were carefully removed in vacuo to afford a colorless solid (1.23 g, 14.84 mmol, 79%).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO)**  $\delta$  = 9.38 (s, 4H), 7.86 (s, 4H), 7.64 (s, 2H) ppm.

EA calculated 72.18 % C, 3.79 % H, measured 69.71 % C, 3.93 % H.

Spectra matched those reported. <sup>[208]</sup>

### 9,9'-Spirobi[fluorene] (39):



To activated magnesium turnings (613 mg, 25.2 mmol, 1.15 eq) under an argon atmosphere was added a solution of 2-bromobiphenyl (5.37 g, 23 mmol, 1.05 eq) in THF (50 ml). The suspension was heated under reflux conditions for 2 h and then a solution of fluorenone (3.95 g, 21.9 mmol, 1 eq) in THF (50 ml) was added dropwise. The reaction mixture was heated under reflux conditions for another 2 h and then cooled to room temperature. It was quenched with ice and dilute HCl solution. The mixture was extracted with DCM and washed with a saturated NaHCO<sub>3</sub> solution. The organic layer was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed in vacuo. The residue was taken up in acetic acid and concentrated HCl was added. The solution was heated under reflux conditions for 1 h and then water was added. The precipitate was collected and washed with water to afford a pale-yellow solid (6.64 g, 20.4 mmol, 93.1 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.84 (d, *J*=7.6, 4H), 7.36 (td, *J*=7.5, 1.0, 4H), 7.10 (td, *J*=7.5, 1.0, 4H), 6.73 (d, *J*=7.6, 4H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[209]</sup>



### 2,2',7,7'-Tetrabromo-9,9'-spirobi[fluorene] (40):

To a mixture of spirobifluorene (3.94 g, 12.5 mmol, 1 eq), NaBr (10.3 g, 99.7 mmol, 8 eq) and 10 % aqueous H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (40 ml, 74.8 mmol, 6 eq) was added a 30 % solution of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7.64 ml, 74.8 mmol, 6 eq). The reaction mixture was stirred for 3 days and the precipitate was collected and washed with water. To the filtrate was added Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solution and it was extracted with DCM. The organic layer was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed in vacuo. The crude product was recrystallized from MeOH/DCM. The two combined batches afforded a colorless product (6.14 g, 9.72 mmol, 78.0 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.68 (d, *J*=8.2, 4H), 7.54 (dd, *J*=8.1, 1.8, 4H), 6.82 (d, *J*=1.7, 4H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[209]</sup>



#### 9,9'-Spirobi[fluorene]-2,2',7,7'-tetracarbaldehyde (41):

A suspension of tetrabromospirobifluorene (500 mg, 791  $\mu$ mol, 1 eq) in THF (20 ml) under an argon atmosphere was cooled to -80 °C. n-BuLi (3.8 ml, 9.49 mmol, 12 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at -80 °C for 4 h. DMF (1.22 ml, 15.8 mmol, 20 eq) was added dropwise, the reaction mixture was slowly allowed to warm to room temperature and stirred for 1 d. It was quenched with dilute HCl solution and extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the crude product was dissolved in chloroform. It was precipitated with n-hexane to afford a pale-yellow solid (96.0 mg, 224  $\mu$ mol, 28.3 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl**<sub>3</sub>) δ = 9.89 (s, 4H), 8.15 (d, *J*=7.9, 4H), 8.01 (dd, *J*=7.9, 1.4, 4H), 7.27 (s, 4H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[210]</sup>





A suspension of fluorenone (3.49 g, 19.3 mmol, 1 eq), phenol (18.1 g, 193 mmol, 10 eq) and methane sulfonic acid (5 ml, 77.1 mmol, 4 eq) under an argon atmosphere was heated to 150  $^{\circ}$ C for 1 d. After cooling to room temperature, it was quenched with water and the precipitate was collected. It was washed with water and taken up in DCM. It was filtered through a pad of silica gel and the solvent was removed in vacuo to afford an off-white solid (5.79 g, 17.4 mmol, 90.4 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.80 (d,  $\mathcal{J}$ =7.6, 2H), 7.37 (td,  $\mathcal{J}$ =7.3, 1.6, 2H), 7.25 – 7.14 (m, 8H), 6.77 (ddd,  $\mathcal{J}$ =8.4, 6.6, 1.9, 2H), 6.41 (dd,  $\mathcal{J}$ =7.8, 1.2, 2H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[211]</sup>



#### 2,2',7,7'-Tetrabromospiro[fluorene-9,9'-xanthene] (43):

To a suspension of spiro compound (3 g, 9.03 mmol, 1 eq), NaBr (7.43 g, 72.2 mmol, 8 eq) and 10 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (28.9 ml, 54.2 mmol, 6 eq) in DCE (10 ml) was slowly added a solution of 30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5.53 ml, 54.2 mmol, 6 eq). The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 d and then quenched with MeOH. The precipitate was collected and washed with MeOH and water to afford a pale-orange solid (4.96 g, 7.65 mmol, 85.2 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.66 (d, *J*=8.1, 2H), 7.55 (dd, *J*=8.1, 1.8, 2H), 7.34 (dd, *J*=8.7, 2.4, 2H), 7.22 (d, *J*=1.7, 2H), 7.12 (d, *J*=8.8, 2H), 6.43 (d, *J*=2.4, 2H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[212]</sup>



Spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-2,2',7,7'-tetracarbaldehyde (44):

A suspension of tetrabromospiro compound (2 g, 3.09 mmol, 1 eq) in THF (80 ml) under an argon atmosphere was cooled to -80 °C. n-BuLi (14.8 ml, 37 mmol, 12 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at -80 °C for 4 h. DMF (4.75 ml, 61.7 mmol, 20 eq) was added dropwise, the reaction mixture was slowly allowed to warm to room temperature and stirred for 1 d. It was quenched with dilute HCl solution and extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water and brine and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and the crude product was dissolved in chloroform. It was precipitated by addition of n-hexane to afford a pale-yellow solid (745 mg, 1.68 mmol, 58.8 %).

<sup>1</sup>**H** NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 9.95 (s, 2H), 9.64 (s, 2H), 8.13 (d, *J*=7.8, 2H), 8.03 (dd, *J*=7.9, 1.3, 2H), 7.82 (dd, *J*=8.5, 2.0, 2H), 7.67 (s, 2H), 7.47 (d, *J*=8.5, 2H), 6.88 (d, *J*=1.9, 2H) ppm. Spectra matched those reported. <sup>[213]</sup>





A suspension of phenol (10 g, 106 mmol, 1 eq), 1,2-dibromobenzene (27.57 g, 117 mmol, 1.1 eq), Cu<sub>2</sub>O (16.72 g, 117 mmol, 1.1 eq) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (14.68 g, 106 mmol, 1 eq) under an argon atmosphere was heated to 200 °C for 1 d. After cooling to room temperature, it was taken up in PE and filtered through a pad of silica gel. The solvent was removed in vacuo and the crude product was purified by vacuum distillation (p = 0.5 mbar, T = 100 °C) to afford a colorless oil (12.25 g, 49 mmol, 46.3 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.64 (dd, *J*=7.9, 1.6, 1H), 7.37 – 7.31 (m, 2H), 7.26 (dd, *J*=15.5, 1.6, 1H), 7.14 – 7.08 (m, 1H), 7.05 – 6.94 (m, 4H) ppm.

Spectra matched those reported. [214]

## 9,9'-Spirobi[xanthene] (46):



To activated magnesium turnings (1.3 g, 54 mmol, 1.2 eq) under an argon atmosphere was added a solution of 1-bromo-2-phenoxybenzene (12.22 g, 49 mmol, 1.05 eq) in THF (200 ml). The suspension was heated under reflux conditions for 3 h and then a solution of xanthone (8.75 g, 45 mmol, 1 eq) in THF (50 ml) was added dropwise. The reaction mixture was heated under reflux conditions for another 1 h and then stirred at room temperature for 1 d. It was quenched with ice and dilute HCl solution. The mixture was extracted with DCM and washed with water. The organic layer was dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed in vacuo. The residue was taken up in acetic acid and concentrated hydrochloric acid was added. The solution was heated under reflux conditions for 2 h and then cooled to room temperature. The precipitate was collected and washed with water to afford a colorless solid (15.45 g, 44 mmol, 99 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.19 – 7.12 (m, 8H), 6.92 – 6.86 (m, 8H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 149.27, 131.70, 129.59, 128.06, 123.81, 116.26, 42.55 ppm.





To a suspension of spiro compound (13 g, 37 mmol, 1 eq), KBr (35.52 g, 299 mmol, 8 eq) and aqueous 10 %  $H_2SO_4$  (21.96 g, 224 mmol, 6 eq) in DCE (10 ml) was slowly added a solution of 30 %  $H_2O_2$  (25.38 g, 224 mmol, 6 eq). The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 d and then quenched with MeOH. The precipitate was collected, washed with water and recrystallized from chloroform/EtOH (4:1) to afford colorless crystals (15.91 g, 24 mmol, 64.2 %).

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.34 (dd,  $\tilde{\jmath}$ =8.8, 2.3, 4H), 7.08 (d,  $\tilde{\jmath}$ =8.8, 4H), 6.86 (d,  $\tilde{\jmath}$ =2.3, 4H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 147.74, 133.83, 132.25, 129.61, 118.72, 116.65, 42.50 ppm.

**HR-MS (EI pos, DCM/MeOH)** for C<sub>25</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 659.7565, found [M]<sup>+</sup> 659.7559.

**IR (ATR)**  $\nu = 1562, 1462, 1394, 1306, 1271, 1235, 1133, 1109, 997, 965, 884, 820, 806, 721, 653, 619 cm<sup>-1</sup>.$ 



# 9,9'-Spirobi[xanthene]-2,2',7,7'-tetracarbaldehyde (48):

A suspension of tetrabromospiro compound (8 g, 12 mmol, 1 eq) in THF (100 ml) under an argon atmosphere was cooled to -80 °C. n-BuLi (9.26 g, 145 mmol, 12 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at -80 °C for 4 h. DMF (17.61 g, 241 mmol, 20 eq) was added dropwise, the reaction mixture was slowly allowed to warm to room temperature and stirred for 1 d. It was quenched with dilute HCl solution and water was added. The precipitate was collected and washed with water. The crude product was precipitated multiple times from chloroform/hexane to afford a pale-yellow solid (2.1 g, 5 mmol, 37.8 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 9.73 (s, 4H), 7.82 (dd,  $\mathcal{J}$ =8.5, 1.9, 4H), 7.45 (d,  $\mathcal{J}$ =8.5, 4H), 7.36 (d,  $\mathcal{J}$ =1.9, 4H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 190.09, 152.46, 133.64, 133.61, 130.82, 129.09, 118.30, 42.38 ppm.

**HR-MS (EI pos, DCM/MeOH)** for C<sub>29</sub>H<sub>17</sub>O<sub>6</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 461.1020, found [M]<sup>+</sup> 461.1025.

**IR (ATR)**  $\nu$  = 3024, 2833, 2733, 1686, 1597, 1572, 1477, 1424, 1380, 1318, 1275, 1247, 1209, 1159, 1134, 1106, 1005, 962, 907, 872, 817, 750, 732, 667, 642, 628 cm<sup>-1</sup>.

Melting point: 289 °C

## Di(1*H*-imidazol-1-yl)copper (49):



A solution of imidazole (21.02 g, 308.76 mmol, 1 eq) and sodium bicarbonate (103.75 g, 1,24 mol, 4 eq) in water (700 ml) was heated to 80 °C. A solution of copper sulfate (38.55 g, 154.38 mmol, 0.5 eq) in water (200 ml) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at that temperature for 3 h. The resulting precipitate was collected, washed with water and dried in an oven at 80 °C overnight to afford a dark blue solid (30.52 g, 154.38 mmol, 100 %).



Triimidazo[1,2-a:1',2'-c:1'',2''-e][1,3,5]triazine (50):

A flask was charged with powdered copper imidazolate (6.1 g, 30.86 mmol, 6 eq) and slowly evacuated. It was heated to 200 °C and the temperature was gradually increased to 300 °C over the course of 2 h. The temperature was held for an additional 2 h and the flask was cooled to room temperature. During the heating process a colorless solid distilled over. It was extracted with DCM and filtered through a silica pad. The filtrate was discarded and the silica pad was flushed with ethyl acetate. The solvent was removed in vacuo to afford a colorless solid (415 mg, 2.09 mmol, 40.7 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 7.79 (d, j=1.7, 3H), 7.27 (d, j=1.7, 3H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[215]</sup>



#### Triimidazo[1,2-a:1',2'-c:1'',2''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-tricarbaldehyde: (51)

A solution of triimidazotriazine (3 g, 15.14 mmol, 1 eq) in THF (100 ml) under an argon atmosphere was cooled to -80 °C. n-BuLi (8.73 g, 136.23 mmol, 9 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at -80 °C for 4 h. DMF (16.6 g, 227.06 mmol, 15 eq) was added dropwise, the reaction mixture was slowly allowed to warm to room temperature and stirred for 1 d. It was quenched with a dilute NH<sub>4</sub>Cl solution and extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. It was filtered through a pad of silica gel and the solvent was removed in vacuo. The residue was dissolved in chloroform and then n-hexane was added dropwise. The precipitate was collected and washed with n-hexane to afford a pale pink solid (1.29 g, 4.57 mmol, 30.2 %).

#### <sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO)** $\delta$ = 10.75 (s, 3H), 8.24 (s, 3H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[216]</sup>

## 2,4,6-Tribromomesitylene (52):



To a solution of mesitlyene (3 g, 24.96 mmol, 1 eq) and iodine (190 mg, 748.8 mmol, 0.03 eq) in DCM (50 ml) was added a solution of bromine (15.95 g, 99.84 mmol, 4 eq) in DCM (50 ml) dropwise over the course of 2 h. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 1 h and cooled to room temperature. The precipitate was collected and washed with a saturated NaHSO<sub>3</sub> solution and water to afford a colorless solid (6.98 g, 19.56 mmol, 78.4 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.66 (s, 9H) ppm.

Spectra matched those reported. [217]





A solution of 2,4,6-tribromomesitylene (5 g, 14.01 mmol, 1 eq), NBS (17.46 g, 98.07 mmol, 7 eq) and dibenzoylperoxide (339.4 mg, 1.4 mmol, 0.1 eq) in acetonitrile (250 ml) was heated under reflux conditions for 8 h. After cooling to room temperature, it was quenched with a saturated NaHSO<sub>3</sub> solution and the precipitate was collected. It was washed with water to afford a colorless solid (8.32 g, 14.01 mmol, 100 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 4.93 (s, 6H) ppm.

Spectra matched those reported. [217]




A solution of 1,3,5-tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzene (2 g, 3.37 mmol, 1 eq) and *N*-methylmorpholine *N*-oxide (4.1 g, 30.32 mmol, 9 eq) in THF (100 ml) under an argon atmosphere was heated under reflux conditions for 5 h. After cooling to room temperature, it was quenched with water and the precipitate was collected. It was washed with water to afford a pale brown solid (568 mg, 1.42 mmol, 42.3 %).

#### <sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 10.15 (s, 3H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[218]</sup>



Benzo[1,2-*b*:3,4-*b*':5,6-*b*'']trithiophene-2,5,8-tricarboxaldehyde (55):

A solution of 2,4,6-tribromo-1,3,5-benzenetricarboxaldehyde (2.4 g, 6.02 mmol, 1 eq) and 1,4dithiane-2,5-diol (1.37 g, 9.03 mmol, 1.5 eq) in DMF (50 ml) was heated to 40 °C for 8 h. After cooling to room temperature, it was quenched with water and precipitate was collected. It was washed with water, THF and EtOH to afford an off-white solid (688 mg, 2.08 mmol, 34.6 %).

#### 1,3,6,8-Tetrabromopyrene (56):



A suspension of pyrene (15 g, 74.16 mmol, 1 eq) in 1,2,4-trichlorobenzene (300 ml) was heated to 80 °C. To this a solution of bromine (53.33 g, 333.74 mmol, 4.5 eq) in trichlorobenzene (200 ml) was added dropwise. After the addition, the reaction mixture was heated to 120 °C for 1 d. The precipitate was collected and washed with EtOH to afford a pale-yellow solid (34.61 g, 66.84 mmol, 90,1 %).

HR-MS (EI pos, DCM/MeOH) for C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>4</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 513.72, found [M]<sup>+</sup> 513.72.

Pyrene-1,3,6,8-tetracarbaldehyde (57):



A suspension of tetrabromopyrene (5 g, 9.66 mmol, 1 eq) in THF (150 ml) under an argon atmosphere was cooled to 0 °C. n-BuLi (7.42 g, 115.87 mmol, 12 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at 0 °C for 3 h. DMF (10.59 g, 144.83 mmol, 15 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was quenched with a dilute HCl solution and the precipitate was collected. It was washed with water, THF and chloroform to afford an orange-brown solid (850 mg, 2.7 mmol, 28.0 %).

**HR-MS (EI pos, DCM/MeOH)** for C<sub>20</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 314.0574, found [M]<sup>+</sup> 314.0633.



# 10'H-Spiro[fluorene-9,9'-phenanthren]-10'-one (58):

A suspension of fluorenone (10 g, 55.49 mmol, 1 eq), zinc powder (29.4 g, 416.19 mmol, 7.5 eq) and zinc chloride (5,2 g, 41.62 mmol, 0.75 eq) in THF and water (10:1) were stirred at room temperature for 1 h. It was quenched with diluted HCl solution, extracted with ethyl acetate and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo to afford a highly viscous yellowish oil (quantitative yield), which was used in the next step without any further purification.

To a solution of the crude diol in acetic acid was added sulfuric acid (5 ml) and the mixture was heated to 90  $^{\circ}$ C for 1 h. After cooling to room temperature, it was quenched with water and the precipitate was collected. It was washed with water and recrystallized from MeOH to afford an off-white solid (9.56 g, 27.76 mmol, 100 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.19 (d,  $\mathcal{J}$ =8.0, 1H), 8.09 (d,  $\mathcal{J}$ =8.1, 1H), 7.98 (d,  $\mathcal{J}$ =7.7, 1H), 7.79 (d,  $\mathcal{J}$ =7.7, 2H), 7.51 – 7.30 (m, 6H), 7.16 (d,  $\mathcal{J}$ =7.5, 2H), 7.04 (s, 2H), 6.61 (d,  $\mathcal{J}$ =7.8, 1H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[219]</sup>

## Dibenzo[g,p]chrysene (59):



A suspension of spiro-ketone (9.54 g, 27.76 mmol, 1 eq) in toluene (44 ml) and MeOH (8 ml) was heated to 45 °C under an argon atmosphere. NaBH<sub>4</sub> (525 mg, 13.88 mmol, 0.5 eq) was added over the course of 30 min in 4 portions. The reaction mixture was heated for an additional hour, quenched with acetone (161.2 mg, 2.78 mmol, 0.1 eq) and stirred for another 30 min. The organic layer was then washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. Methanesulfonic acid (26.67 mg, 277.6 µmol 0.01 eq) was added and the reaction mixture was heated to 120 °C for 1 h. It was again dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub> and the solvent was removed in vacuo. The crude product was macerated in MeOH to afford a pale-orange solid (7.68 g, 23.39 mmol, 84.3 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)**  $\delta$  = 8.71 (dd,  $\tilde{J}$ =10.0, 1.8, 8H), 7.72 – 7.61 (m, 8H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 130.88, 129.24, 129.07, 128.92, 128.26, 127.51, 126.58, 123.62 ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[219]</sup>

## 2,7,10,15-Tetrabromodibenzo[g,p]chrysene (60):



To a solution of dibenzochrysene (5.7 g, 17.36 mmol, 1 eq) in DCM (100 ml) was added bromine (44.38 g, 277.7 mmol, 16 eq) in DCM (20 ml) dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d and then MeOH was added. The precipitate was filtered off and washed with MeOH to afford an off-white solid (11.18 g, 17.36 mmol, 100 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.72 (d,  $\mathcal{J}$ =1.9, 4H), 8.40 (d,  $\mathcal{J}$ =8.8, 4H), 7.74 (dd,  $\mathcal{J}$ =8.9, 1.8, 4H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[219]</sup>



#### Dibenzo[g,p]chrysene-2,7,10,15-tetracarbaldehyde (61):

A solution of tetrabromodibenzochrysene (3 g, 4.66 mmol, 1 eq) in THF (150 ml) under an argon atmosphere was cooled to 0 °C. n-BuLi (3.58 g, 55.9 mmol, 12 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at that temperature for 3 h. DMF (5.11 g, 59.88 mmol, 15 eq) was added dropwise and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was quenched with a dilute HCl solution and the precipitate was washed with water, THF and chloroform to afford a yellow solid (471 mg, 1.07 mmol, 23.0 %).

Due to poor solubility in common solvents no spectra could be recorded.





A mixture of perylene (460 mg, 1.82 mmol, 1 eq), chloranil (941.3 mmol, 2.1 eq) and maleic anhydride (6.26 g, 63.81 mmol, 40 eq) was heated under reflux conditions for 20 min. Hot xylene (100 ml) was added and the precipitate was collected. It was then washed in hot EA/CHCl<sub>3</sub> (2:1) for 1 h and then filtered off to afford a red-orange solid (627 mg, 1.81 mmol, 99.3 %).

## Benzo[ghi]perylene (63):



To a mixture of copper powder (115 mg, 1.81 mg, 1 eq), CuCl (716.9 mg, 7.24 mmol, 4 eq) in 3picoline (100 ml) under an argon atmosphere was added benzoperylenedicarboxy anhydride (627 mg, 1.81 mmol, 1 eq) and the reaction mixture was heated to 165 °C for 1 d. It was quenched with 2 M HCl solution and the resulting precipitate was collected. It was dissolved in a minimal amount of CHCl<sub>3</sub> and precipitated with MeOH. The product was filtered off to afford an ochre colored solid (500 mg, 1.81 mg, 100 %).

#### Coroneno[1,2-c]furan-9,11-dione (64):



A mixture of benzoperylene (500 mg, 1.81 mmol, 1 eq), chloranil (934.2 mg, 3.8 mmol, 2.1 eq) and maleic anhydride (7.1 g, 72.38 mmol, 40 eq) was heated under reflux conditions for 8 h. Hot xylene () was added and the precipitate was collected. It was then washed in hot EA/CHCl<sub>3</sub> (2:1) for 1 h and then filtered off to afford a brown solid (360 mg, 972 mmol, 53.7 %).

#### Coronene (65):



To a mixture of copper powder (61.77 mg, 971  $\mu$ mol, 1 eq), CuCl (384.9 mg, 3.89 mmol, 4 eq) in 3-picoline (100 ml) under an argon atmosphere was added coroneno[1,2-c]furan-9,11-dione (360 mg, 972  $\mu$ mol, 1 eq) and the reaction mixture was heated to 165 °C for 1 d. It was quenched with 2 M HCl solution and the resulting precipitate was collected. It was dissolved in chloroform and filtered through a pad of silica gel. The solvent was removed in vacuo to afford a yellow solid (292 mg, 972  $\mu$ mol, 100 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.92 (s, 12H) ppm.

Spectra matched those reported. [220]





To a suspension of coronene (300 mg, 998.8 µmol, 1 eq) and iron powder (27.9 mg, 499.4 µmol, 0.5 eq) in trichlorobenzene (50 ml) was added bromine (2.87 g, 17.98 mmol, 18 eq) dropwise. The reaction mixture was heated under reflux conditions for 8 h and after cooling to room temperature, chloroform was added. The precipitate was collected and washed with chloroform and MeOH to afford a black solid (772.8 mg, 998.8 mmol, 100 %).

Due to poor solubility in common solvents no spectra could be recorded.





A suspension of hexabromocoronene (770 mg, 995.2  $\mu$ mol, 1 eq) in THF (50 ml) under an argon atmosphere was cooled to 0 °C. n-BuLi (1.15 g, 17.91 mmol, 18 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at 0 °C for 4 h. DMF (2.18 g, 29.86 mmol, 30 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was quenched with dilute HCl solution and the precipitate was filtered off. It was washed with DCM and EtOH to afford a black solid (80 mg, 170.8  $\mu$ mol, 17.2 %).

Due to poor solubility in common solvents no spectra could be recorded.

#### 1,2-Diphenylethyne (68):



To a solution of *trans*-stilbene (9.88 g, 54.81 mmol, 1 eq) in Et<sub>2</sub>O (150 ml) was added bromine (9.64 g, 60.29 mmol, 1.1 eq) dropwise and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. The resulting precipitate was collected and washed with Et<sub>2</sub>O. It was then dissolved in dry THF under an argon atmosphere. KO<sup>t</sup>Bu (13.53 g, 120.59 mmol, 2.2 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 h. It was quenched with water and the precipitate was collected. It was washed with water to afford a colorless solid (9.77 g, 54.81 mmol, 100 %).

#### 1,3-Diphenylpropan-2-one (69):



A suspension of sodium hydride (2.93 g, 73.25 mmol, 1.1 eq) in toluene (100 ml) under an argon atmosphere was cooled to 0 °C. A solution of methyl 2-phenylacetate (10 g, 66.59 mmol, 1 eq) in toluene (50 ml) was added dropwise. After the addition was completed, the reaction mixture was heated under reflux conditions for 2 h. It was cooled to 0 °C again and a solution of half concentrated HCl (1.5 eq) was added dropwise ensuring the mixture did not exceed a temperature of 10 °C. The toluene azeotrope was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in acetic acid and dilute HCl. It was refluxed for 5 h and quenched water and hexane. After vigorous stirring, the aqueous layer was removed and the organic solvent was removed in vacuo to afford a yellow oil, which solidified upon cooling. The product (7 g, 33.29 mmol, 100 %) was used in the next step without further purification.





A solution of dibenzylketone (7 g, 33.29 mmol, 1 eq) and benzil (7 g, 33.29 mmol, 1 eq) in EtOH (100 ml) was heated under reflux conditions. Gradually a solution of KOH (933.9 mg, 16.64 mmol, 0.5 eq) in EtOH (50 ml) was added and the reaction mixture was heated under reflux conditions for 30 min. After cooling to room temperature, it was cooled to 0  $^{\circ}$ C and the precipitate was collected and washed with a minimal amount of EtOH to afford violet-black crystals (8.03g, 2089 mmol, 62.7 %).

## **<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)** δ = 7.28 (s, 4H), 7.23 – 7.17 (m, 8H), 6.98 – 6.93 (m, 8H) ppm.

Spectra matched those reported. [221]

### Hexaphenylbenzene (71):



A suspension of tetracyclone (4.6 g, 11.96 mmol, 1 eq) and diphenylacetylene (4.26 g, 23.93 mmol, 2 eq) in diphenyl ether (100 ml) was heated to 260 °C for 4 h. After cooling to room temperature, the precipitate was collected and washed with hexane to afford a cream-colored solid (5.57 g, 10.42 mmol, 87.1 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 6.89 – 6.79 (m, 30H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[221]</sup>





To a suspension of hexaphenylbenzene (3 g, 5.61 mmol, 1 eq) in EtOH (50 ml) was added bromine (16.14 g, 101 mmol, 18 eq) dropwise. The reaction mixture was stirred at room temperature for 3 h and then cooled to 0 °C. The precipitate was collected and washed with EtOH to afford a colorless solid (4.82 g, 4.78 mmol, 85.2 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.06 (d,  $\mathcal{J}$ =8.4, 12H), 6.61 (d,  $\mathcal{J}$ =8.4, 12H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[223]</sup>

## Hexa-(4-formylphenyl)-benzene (73):



A suspension of hexa-(4-bromophenyl)-benzene (1 g, 992  $\mu$ mol, 1 eq) in THF (50 ml) under an argon atmosphere was cooled to 0 °C. n-BuLi (1.14 g, 17.86 mmol, 18 eq) was added dropwise and the mixture was stirred at 0 °C for 4 h. DMF (2.18 g, 29.76 mmol, 30 eq) was added and the reaction mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was quenched with dilute HCl solution and the precipitate was filtered off. It was dissolved in chloroform and precipitated by addition of hexane. The solid was filtered off and washed with DCM and EtOH to afford a yellow solid (331 mg, 471  $\mu$ mol, 47.5 %).

**HR-MS (MALDI pos)** for C<sub>48</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 702.2042, found [M]<sup>+</sup> 702.2923.

**IR (ATR)**  $\nu = 2929, 2855, 1697, 1603, 1568, 1514, 1389, 1304, 1209, 1168, 1125, 1073, 1018, 978, 838, 751, 702, 670 cm<sup>-1</sup>.$ 



Hexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronene-2,5,8,11,14,17-hexacarbaldehyde (74):

To a suspension of hexa-(4-formylphenyl)-benzene (330 mg, 469.9  $\mu$ mol, 1 eq) in degassed DCM (50 ml) under an argon atmosphere was added a solution of FeCl<sub>3</sub> (1.52 g, 9.39 mmol, 20 eq) in nitromethane (20 ml). The reaction mixture was stirred at room temperature for 2 d and then quenched with MeOH. The precipitate was filtered off and washed with dilute HCl, water, MeOH and acetone to afford a brown solid (182 mg, 263.5  $\mu$ mol, 56.1 %).

**IR (ATR)**  $\nu$  = 3032, 2930, 2826, 2732, 1673, 1602, 1508, 1387, 1303, 1208, 1168, 1124, 1016, 972, 830, 749, 703 cm<sup>-1</sup>.

### Calix[4]arene (75):



A suspension of 4-*tert*-butylphenol (6.25 g, 41.61 mmol, 1 eq), NaOH (83.2 mg, 2.08 mmol, 0.045 eq) and formaldehyde (1.56 g, 52.01 mmol, 37 % in H<sub>2</sub>O, 1.25 eq) was heated under reflux conditions for 2 h letting the water evaporate. Diphenylether was added and the reaction mixture was heated to 260 °C for an additional 4 h. After cooling to room temperature, ethyl acetate was added while stirring and then left to stand overnight. The resulting precipitate was collected and washed with ethyl acetate, acetone and water to afford colorless crystals of 4-*tert*-butylcalix[4]arene (quantitative yield).

A suspension of 4-*tert*-butylcalix[4]arene (6.75 g, 10.4 mmol, 1 eq), phenol (3.92 g, 41.61 mmol, 4 eq) and AlCl<sub>3</sub> (8.32 g, 62.41 mmol, 6 eq) in dry toluene was stirred at room temperature for 4 h. It was quenched with dilute HCl solution and extracted with DCM. The combined organic layers were washed with water and dried over anhydrous MgSO<sub>4</sub>. The solvent was removed in vacuo and MeOH was added to the residue. The precipitate was collected and washed with MeOH to afford a colorless solid (2.07 g, 4.88 mmol, 46.88 %).

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl**<sub>3</sub>)  $\delta$  = 10.38 (s, 4H), 7.15 (d,  $\mathcal{J}$ =7.5, 8H), 6.83 (t,  $\mathcal{J}$ =7.5, 4H), 3.91 (s, 8H) ppm.

Spectra matched those reported. [224]

#### 4-Formylcalix[4]arene (76):



A suspension of calix[4]arene (2.44 g, 5.75 mmol, 1 eq) and urotropin (24.17 g, 172.44 mmol, 30 eq) in trifluoroacetic acid (100 ml) under and argon atmosphere was heated under reflux conditions for 1 d. After cooling to room temperature, dilute HCl solution was added and stirred for 30 minutes. The precipitate was collected and washed with water. The crude product was washed with hot MeOH to afford a yellow solid (3.08 g, 5.75 mmol, 100 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz,  $d_6$ -DMSO)  $\delta$  = 9.64 (s, 4H), 7.56 (s, 4H), 3.88 (s, 8H) ppm.

Spectra matched those reported. <sup>[224]</sup>





A suspension of calix[4]arene (2.6 g, 4.85 mmol, 1 eq), dimethylsulfate (3.68 g, 29.08 mmol, 6 eq) and  $K_2CO_3$  (6.7 g, 48.46 mmol, 10 eq) in acetone was stirred at room temperature for 3 d. It was quenched with water and the precipitate was collected. It was extracted with chloroform to afford a pale yellow solid (642 mg, 1.08 mmol, 22.4 %).

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO)  $\delta$  = 9.67 (d, j=17.5, 4H), 7.55 (d, j=46.9, 8H), 2.97 (s, 12H) ppm.

#### 4-*tert*-Butylcalix[8]arene (78):



A suspension of 4-*tert*-butylphenol (20 g, 133.14 mmol, 8 eq), paraformaldehyde (6.5 g, 216.35 mmol, 13 eq) and KOH (1.87 g, 33.28 mmol, 2 eq) in xylene (200 ml) was heated under reflux conditions for 1 d under argon atmosphere in a Dean-Stark apparatus. The resulting precipitate was collected and washed with toluene,  $Et_2O$ , water and acetone to afford a colorless solid (20.75 g, 15.99 mmol, 96.1 %).

**HR-MS (MALDI pos)** for C<sub>88</sub>H<sub>112</sub>O<sub>8</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 1296.8357, found [M]<sup>+</sup> 1296.8329.

## Calix[8]arene (79):



A suspension of 4-*tert*-butylcalix[8]arene (15 g, 11.56 mmol, 1 eq), AlCl<sub>3</sub> (18.49 g, 138.69 mmol, 12 eq) and phenol (8.7 g, 92.46 mmol, 8 eq) in toluene (100 ml) was stirred at room temperature for 1 d. The precipitate was washed with EtOH to afford a colorless solid (7.58 g, 8.93 mmol, 77.3 %).

HR-MS (MALDI pos) for C<sub>56</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 848.3344, found [M]<sup>+</sup> 848.3343.

#### 4-Formylcalix[8]arene (80):



A suspension of calix[8]arene (5 g, 5.89 mmol, 1 eq) and urotropin (33.03 g, 235.57 mmol, 40 eq) in TFA (200 ml) was heated to 150 °C for 3 d. After cooling down it was quenched with a 1 M HCl solution and stirred for 1 d. The precipitate was washed with water and EtOH to afford a yellow solid (5.65 g, 5.27 mmol, 89.4 %).

HR-MS (MALDI neg) for C<sub>64</sub>H<sub>47</sub>O<sub>16</sub>: calculated [M-H]<sup>-</sup> 1071.2870, found [M-H]<sup>-</sup> 1071.2870.



## 1-Methoxy-4-formylcalix[8]arene (81):

A suspension of calix[8]arene (1 g, 931.9  $\mu$ mol, 1 eq), dimethylsulfate (1.18 g, 9.32 mmol, 10 eq) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.93 g, 13.98 mmol, 15 eq) in acetone was stirred at room temperature for 5 d. It was quenched with water and the precipitate was washed with water and EtOH to afford a pink solid (754 mg, 636.1  $\mu$ mol, 68.3 %).



#### General protocol for the syntheses of preligands:

A solution/suspension of aldehyde (1 eq), diketone ( $n_{aldehyde} + 0.2$  eq) and ammonium acetate ( $10^*n_{diketone}$  eq) in acetic acid was heated under reflux conditions under an argon atmosphere for 1-2 weeks depending on the number of aldehydes and solubility. After cooling to room temperature some products precipitated and were collected. If that was not the case, it was quenched with water and the precipitate was collected. It was recrystallized from MeOH/H<sub>2</sub>O and/or washed with NaHCO<sub>3</sub> solution to get rid of remaining acid.

## *N*-Methylpyrrole preligand (82):



Reaction time: 1 week, precipitation with HCl, pale grey solid, yield: 65.5 %.

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 11.19 (s, 2H), 7.57 (d, *J*=2.2, 1H), 7.48 – 7.45 (m, 2H), 7.42 (d, *J*=2.5, 2H), 7.37 (d, *J*=2.8, 2H), 7.29 (d, *J*=1.9, 2H), 7.20 (d, *J*=2.5, 1H), 6.94 (s, 2H), 1.59 (s, 3H), 1.48 (s, 18H), 1.42 (s, 18H), 1.40 (s, 18H), 1.35 (s, 18H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 204.72, 158.89, 154.62, 150.65, 150.24, 146.36, 142.22, 136.88, 130.51, 128.71, 127.57, 125.32, 122.28, 120.74, 119.31, 115.01, 103.32, 35.29, 34.43, 31.88, 31.52, 31.47, 30.23, 29.70, 29.69, 29.67, 29.66 ppm.

HR-MS (MALDI pos) for C<sub>67</sub>H<sub>91</sub>O<sub>4</sub>N<sub>5</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 1029.7066, found [M]<sup>+</sup> 1029.7065.

Melting point: 250 °C

## Thiophene preligand (83):



Reaction time: 1 week, precipitation with HCl, red solid, yield: 97.1 %.

<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 8.05 (d,  $\mathcal{J}$ =2.6, 2H), 7.79 (d,  $\mathcal{J}$ =2.6, 2H), 7.40 (d,  $\mathcal{J}$ =2.3, 2H), 7.18 (dd,  $\mathcal{J}$ =5.5, 2.3, 4H), 1.72 (s, 18H), 1.70 (s, 18H), 1.62 (s, 18H), 1.58 (s, 18H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 204.72, 174.15, 158.89, 153.80, 149.89, 148.18, 140.79, 139.81, 137.86, 134.19, 133.47, 130.51, 127.57, 125.51, 125.45, 122.88, 120.73, 35.26, 34.46, 31.58, 31.47, 31.31, 29.71, 29.69, 29.59 ppm.

**HR-MS (MALDI pos)** for C<sub>66</sub>H<sub>88</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>S: calculated [M]<sup>+</sup> 1032.6521, found [M]<sup>+</sup> 1032.6506.

Melting point: 257 °C

## Durene preligand (84):



Reaction time: 1 week, precipitates from solution, colorless solid, yield: 54.7 %.

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.67 (s, 2H), 8.83 (s, 2H), 7.48 (d, *J*=1.8, 2H), 7.22 (d, *J*=2.4, 2H), 7.19 (d, *J*=2.0, 2H), 7.09 (d, *J*=2.0, 2H), 5.26 (s, 2H), 2.16 (s, 12H), 1.46 (s, 18H), 1.44 (s, 18H), 1.33 (s, 18H), 0.99 (s, 18H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 204.72, 197.37, 158.89, 154.62, 150.24, 146.36, 142.22, 139.81, 137.85, 136.88, 130.51, 127.57, 125.32, 122.28, 119.31, 115.01, 103.31, 35.30, 34.36, 31.88, 31.63, 31.51, 31.47, 30.22, 29.68, 29.49 ppm.

**HR-MS (MALDI pos)** for C<sub>72</sub>H<sub>98</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>: calculated [M+H]<sup>+</sup> 1083.7666, found [M+H]<sup>+</sup> 1083.7671.

Melting point: 269 °C

## Mesitylene preligand (85):



Reaction time: 1 week, precipitates from solution, colorless solid, yield: 59.3 %.

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl**<sub>3</sub>)  $\delta$  = 11.19 (s, 2H), 7.57 (d,  $\mathcal{J}$ =2.6, 3H), 7.48 – 7.45 (m, 3H), 7.42 (d,  $\mathcal{J}$ =2.2, 3H), 7.38 (d,  $\mathcal{J}$ =2.5, 3H), 6.94 (s, 2H), 1.55 (s, 9H), 1.47 (s, 27H), 1.39 (s, 27H), 1.35 (s, 27H), 1.28 (s, 27H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 205.01, 197.68, 159.17, 154.90, 150.52, 146.64, 140.09, 138.13, 137.16, 130.80, 127.86, 125.62, 122.57, 119.87, 119.59, 115.30, 103.60, 35.58, 34.65, 32.17, 31.92, 31.80, 31.76, 30.50, 30.01, 29.96, 29.77 ppm.

**HR-MS (MALDI pos)** for C<sub>102</sub>H<sub>139</sub>O<sub>6</sub>N<sub>6</sub>: calculated [M+H]<sup>+</sup> 1544.0756, found [M]<sup>+</sup> 1544.0931.

**Melting point:** 291 °C

## **Bimesityl preligand (86):**



Reaction time: 1 week, precipitates from solution, colorless solid, yield: 55.8 %.

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.70 (s, 2H), 11.19 (s, 1H), 10.68 (d, *J*=3.7, 1H), 7.46 (s, 4H), 7.38 (d, *J*=2.4, 4H), 7.18 (s, 4H), 7.09 (s, 4H), 5.19 (s, 2H), 1.55 (s, 12H), 1.54 (s, 6H), 1.45 (s, 36H), 1.41 (s, 36H), 1.30 (s, 36H), 1.28 (s, 36H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 204.72$ , 197.38, 158.89, 150.26, 150.24, 146.36, 139.81, 137.86, 131.92, 130.51, 127.86, 127.57, 125.32, 123.54, 122.28, 120.04, 119.60, 119.31, 115.02, 103.32, 35.24, 34.43, 31.63, 31.59, 31.52, 31.47, 31.18, 29.75, 29.68, 29.49 ppm.

HR-MS (MALDI pos) for C<sub>142</sub>H<sub>190</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 2135.4707, found [M]<sup>+</sup> 2135.4781.

Melting point: 334 °C

## Biphenyl preligand (87):



Reaction time: 1 week, precipitates from solution, off-white solid, yield: 71.5 %.

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 12.69 (s, 4H), 9.92 (s, 4H), 8.51 (s, 2H), 8.15 (s, 4H), 7.48 (d,  $\mathcal{J}$ =2.2, 4H), 7.19 (d,  $\mathcal{J}$ =2.2, 4H), 7.11 (d,  $\mathcal{J}$ =2.2, 4H), 5.21 (s, 4H), 1.46 (s, 36H), 1.42 (s, 36H), 1.32 (s, 36H), 0.98 (s, 36H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 192.19, 159.17, 142.08, 140.46, 140.09, 136.58, 136.57, 130.80, 129.36, 129.16, 127.93, 127.86, 126.64, 126.54, 125.61, 125.35, 124.01, 123.98, 121.02, 119.87, 111.91, 35.62, 35.49, 34.75, 34.26, 31.95, 31.47, 30.14, 30.04 ppm.

**HR-MS (MALDI pos)** for C<sub>136</sub>H<sub>178</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>: calculated [M+2H]<sup>+</sup> 2053.3919, found [M+2H]<sup>+</sup> 2053.3874.

**Melting point:** 355 °C

## Spirobifluorene preligand (88):



Reaction time: 1 week, precipitation from MeOH/H<sub>2</sub>O, yellow solid, yield: 41.8 %.

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 12.65 (s, 4H), 8.21 (s, 4H), 8.08 (s, 4H), 7.39 (s, 8H), 7.14 (s, 4H), 7.05 (s, 4H), 6.98 (s, 4H), 5.03 (s, 4H), 1.47 (s, 36H), 1.34 (s, 36H), 1.22 (s, 36H), 0.92 (s, 36H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 204.72$ , 162.11, 161.41, 158.89, 153.31, 150.29, 140.07, 140.00, 137.86, 136.40, 136.33, 130.51, 127.57, 127.01, 126.05, 124.96, 123.53, 120.20, 119.60, 117.29, 115.22, 58.51, 35.20, 33.85, 31.53, 31.47, 31.12, 29.67, 29.64, 29.49 ppm.

HR-MS (MALDI pos) for C<sub>149</sub>H<sub>184</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 2213.4237, found [M]<sup>+</sup> 2213.4278.

Melting point: 216 °C

## Spirofluorenexanthene preligand (89):



Reaction time: 1 week, precipitation from MeOH/H<sub>2</sub>O, pale yellow solid, yield: 46.2 %.

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.59 (s, 1H), 11.34 (s, 1H), 11.19 (s, 2H), 7.70 (d, *J*=2.5, 2H),
7.57 (d, *J*=2.4, 2H), 7.52 (d, *J*=2.6, 2H), 7.50 (d, *J*=2.1, 2H), 7.46 (d, *J*=2.6, 2H), 7.42 (d, *J*=4.2, 2H),
7.38 (d, *J*=2.5, 4H), 7.30 (s, 4H), 7.19 (s, 4H), 7.08 (d, *J*=8.8, 4H), 1.47 (s, 36H), 1.43 (d, *J*=1.7, 36H),
1.30 (s, 36H), 1.28 (s, 36H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 204.72$ , 173.84, 171.75, 167.23, 167.01, 166.78, 159.41, 158.98, 158.89, 149.29, 143.12, 141.08, 140.45, 139.98, 139.81, 138.31, 137.86, 137.20, 130.53, 130.51, 130.43, 129.72, 127.57, 124.53, 123.61, 120.11, 119.60, 111.34, 52.19, 35.30, 35.22, 35.14, 34.39, 34.36, 34.28, 31.55, 31.51, 31.47, 31.45, 31.42, 31.33, 29.71, 29.49, 29.40, 29.38 ppm.

HR-MS (MALDI pos) for C<sub>49</sub>H<sub>184</sub>O<sub>9</sub>N<sub>8</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 2229.4186, found [M]<sup>+</sup> 2229.4198.

Melting point: 201 °C
# Spirobixanthene preligand (90):



Reaction time: 1 week, precipitates from solution, colorless solid, yield: 44.9 %.

<sup>1</sup>H NMR (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 12.57 (s, 4H), 9.11 (s, 4H), 8.02 (dd, *J*=8.6, 1.7, 4H), 7.43 (d, *J*=8.7, 8H), 7.14 (d, *J*=1.6, 8H), 7.10 (s, 4H), 6.95 (s, 4H), 5.09 (s, 4H), 1.44 (s, 36H), 1.39 (s, 36H), 1.26 (s, 36H), 0.92 (s, 36H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 149.21, 143.06, 136.52, 128.78, 127.44, 127.23, 125.36, 118.41, 35.21, 31.33, 31.29, 29.66, 22.63 ppm.

**HR-MS (MALDI pos)** for C<sub>149</sub>H<sub>184</sub>O<sub>10</sub>N<sub>8</sub>: calculated [M+2H]<sup>+</sup> 2247.4292, found [M+2H]<sup>+</sup> 2247.4198.

Melting point: 275 °C

# Triimidazotriazin preligand (91):



Reaction time: 1 week, precipitation from MeOH/H<sub>2</sub>O, beige solid, yield: 75.7 %.

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl**<sub>3</sub>) δ = 12.05 (s, 3H), 11.19 (s, 6H), 7.66 (d, *J*=2.3, 3H), 7.57 (d, *J*=2.4, 6H), 7.38 (d, *J*=2.5, 6H), 1.47 (s, 54H), 1.28 (s, 54H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 204.72, 197.57, 197.37, 161.42, 158.89, 141.31, 139.81, 138.52, 137.86, 133.42, 130.51, 127.57, 126.05, 119.60, 115.99, 35.30, 35.26, 34.36, 34.26, 31.47, 31.15, 29.49, 29.34 ppm.

HR-MS (MALDI pos) for C<sub>102</sub>H<sub>132</sub>O<sub>6</sub>N<sub>12</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 1621.0393, found [M]<sup>+</sup> 1621.0439.

**Melting point:** 196 ℃

# Pyrene preligand (92):



Reaction time: 2 weeks, precipitates from solution, red solid, yield: 62.8 %.

<sup>1</sup>**H NMR (301 MHz, CDCl**<sub>3</sub>)  $\delta$  = 11.19 (s, 4H), 7.66 (d, *J*=2.3, 2H), 7.57 (d, *J*=2.4, 4H), 7.38 (d, *J*=2.4, 8H), 7.27 (s, 4H), 7.05 (d, *J*=8.6, 4H), 1.47 (s, 72H), 1.28 (s, 72H) ppm.

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H} NMR (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 205.01, 197.85, 197.68, 161.72, 159.17, 143.65, 141.59, 140.09, 138.80, 138.13, 133.72, 132.22, 130.89, 130.80, 128.15, 127.86, 126.33, 123.88, 119.87, 116.25, 35.58, 35.55, 34.65, 34.55, 31.92, 31.76, 30.02, 29.77 ppm.

**HR-MS (MALDI pos)** for C<sub>140</sub>H<sub>178</sub>O<sub>8</sub>N<sub>8</sub>: calculated [M]<sup>+</sup> 2099.3762, found [M]<sup>+</sup> 2099.3752.

Melting point: 342 °C

#### VOCl<sub>2</sub>(dioxane)<sub>2</sub>:



All procedures were carried out under an argon atmosphere. A suspension of VCl<sub>3</sub> (1.82 g, 11.57 mmol, 3eq) in anhydrous 1,4-dioxane (70 ml) was heated to 90 °C for 1 h. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (701.5 mg, 3.86 mmol, 1 eq) was added and the mixture was stirred at 90 °C for an additional 1 h. VOCl<sub>3</sub> (668.4 mg, 3.86 mmol, 1 eq) was added rapidly and the mixture was heated under reflux conditions for 1 d. The precipitate was filtered off and washed with dioxane resulting in a blue solution. The solvent was removed in vacuo and the crude product was recrystallized from dioxane to afford a light blue solid (5.54 g, 17.67 mmol, 76.2 %).

EA calculated 30.60 % C, 5.14 % H, measured 30.15 % C, 4.98 % H.

Spectra matched those reported. [222]

#### **Catalytic experiments:**

1.) THF, n-BuLi, -80 °C, 1 h  
2.) 
$$VOCl_2(dioxane)_2$$
, -115 °C -> rt, 1 d  
3.) n-BuLi, -115 °C, 1 h  
[V]  
N<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub> [V] 2 NH<sub>3</sub> MsOH 2 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>

200 °C, 4 h

All procedures were carried out under an inert atmosphere. A flask was charged with the corresponding preligand (200 mg, 1 eq) in dry THF (). The solution was cooled to -80 °C and *n*-BuLi (12.5 eq) was added dropwise. It was stirred at that temperature for 1 h and then it was cooled to -115 °C. A solution of VOCl<sub>2</sub>(dioxane)<sub>2</sub> (8.2 eq) in THF was added dropwise and the mixture was stirred at room temperature for 1 d. It was cooled again to -115 °C and *n*-BuLi (12 eq) was added dropwise. The solvent was removed in vacuo and the catalyst was transferred to a U-shaped glassware. It was connected to a constant stream of a nitrogen and hydrogen gas mixture (25:75), which was dried and deoxygenated with KH, while heating to 200 °C for 4 h. After passing the catalyst, the stream was directed through a d<sub>6</sub>-DMSO solution with a known amount of dimethyl sulfone as an internal standard and methanesulfonic acid for acidification of produced ammonia. Thus formed NH<sub>4</sub><sup>+</sup> was quantified by <sup>1</sup>H-NMR spectroscopy.

Preligand	Int.	Excess of	Modification	NH <sub>3</sub> [eq]	BuOH
	Nr.	Lithium [eq]			[eq]
<i>N</i> -Methylpyrrole	82	4	-	-	-
Thiophene	83	4	-	-	-
Durene	84	4	-	-	-
Mesitylene	85	8	-	-	-
Bimesityl	86	8	-	-	0,189
Biphenyl	87	8	-	-	1,664
Binhenvl	87	8	synthesis of catalyst	_	_
Dipitenyi	07	0	in glovebox		
SBF	88	8	-	-	0,031
SFX	89	8	-	0,002 <sup>a</sup>	0,041
SFX	89	8	w/o H <sub>2</sub> gas	-	-
SBX	90	8	-	-	-
Triimidazotriazin	91	6	-	$0,014^{\mathrm{b}}$	-
Triimidazotriazin	91	6	$w/o H_2 gas$	0,124 <sup>b</sup>	-
Pyren	92	8	-	-	0,02

 $\overline{{\bf a}:$  close to detection limit in <sup>1</sup>H-NMR,  ${\bf b}:$  by decomposition of ligand

# 8. Quellen

- J. N. Galloway, F. J. Dentener, D. G. Capone, E. W. Boyer, R. W. Howarth, S. P. Seitzinger, G. P. Asner, C. C. Cleveland, P. A. Green, E. A. Holland, D. M. Karl, A. F. Michaels, J. H. Porter, A. R. Townsend, C. J. Vöosmarty, *Biogeochemistry* 2004, *70*, 153-226.
- [2] Hofman BM, Dean DR, Seefeldt LC, *Climbing nitrogenase: toward a mechanism of enzymatic nitrogen fxation. Acc Chem Res* **2009**, *42*(5), 609–619
- [3] T. A. Bazhenova, A. E. Shilov, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 69-145.
- [4] A. Hermann, *Physikalische Blätter* **1965**, *21*, 168-171.
- [5] T. E. Crews, M. B. Peoples, Agriculture, Ecosystems & Environment 2004, 102, 279-297.
- [6] D. Steinborn: *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Teubner, Wiesbaden **2007**, 319–321.
- [7] V. Subramani, P. Sharma, L. Zhang, K. Liu, in *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies*, **2009**, 14-126.
- [8] R. Reimert, F. Marschner, H.-J. Renner, W. Boll, E. Supp, M. Brejc, W. Liebner, G. Schaub, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- [9] H. Ebrahimi, A. Behroozsarand, A. Zamaniyan, *Chemical Engineering Research and Design* **2010**, *88*, 1342-1350.
- [10] A. T. A. M. de Waele, *Journal of Low Temperature Physics* **2017**, *186*, 385-403.
- [11] C. Ratnasamy, J. P. Wagner, *Catalysis Reviews* **2009**, *51*, 325-440.
- [12] A. Mittasch, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **1926**, 59, 13-36.
- [13] M. Appl: *Ammonia. Principles and industrial practice*. Wiley-VCH, Weinheim u. a. **1999**, 17–64.
- [14] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, Applied Catalysis A: General. 2007, 326, 17–27.
- [15] Z. You, K. Inazu, K. Aika, T. Baba, *Journal of Catalysis* **2007**, Band 251, Nr. 2.
- [16] F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, Applied Catalysis A: General. 1997, Band 151, Nr. 2.
- [17] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **2007**, 662-665.
- [18] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Muhler, C. Wong, Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia. Verlag Wiley-VCH, 2007, 31.
- [19] G. Ertl, Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium **1983**, *31*, 178-182.
- [20] G. Ertl, S. B. Lee, M. Weiss, Surface Science 1982, 114, 515–526.
- [21] S. B. Lee, M. Weiss, Surface Science 1982, 114, 527–545.
- [22] B. Neumann, Lehrbuch der Chemischen Technologie und Metallurgie: I Brennstoffe Anorganische Industriezweige. Verlag Julius Springer **1939**, 408–409.

- [23] J. R. Jennings, *Catalytic Ammonia Synthesis. Fundamentals and Practice*, Springer Science and Business Media **1991**, 353.
- [24] R. Lan, J. T. S. Irvine, S. Tao, *Scientific Reports* 2013, *3*, 1145.
- [25] I. Dance, Chem. Asian J. 2007, 2, 936.
- [26] B. K. Burges, D. J. Lowe, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2983.
- [27] D. M. Lawson, B. E. Smith, Met. Ions Biol. Syst. 2002, 39, 75.
- [28] K. M. Lancaster, M. Roemelt, P. Ettenhuber, Y. Hu, M. W. Ribbe, F. Neese, U. Bergmann, S. DeBeer, *Science* 2011, 334, 974.
- [29] P. E. Wilson, A. C. Nyborg, G. D. Watt, *Biophysical Chemistry* 2001, 91, 281.
- [30] B. M. Hoffman, D. Lukoyanov, Z. Y. Yang, D. R. Seefeldt, Chem. Rev. 2014, 114, 4041.
- [31] F. Neese, Angew. Chem. 2005, 45, 196.
- [32] B. Hinnemann, J. K. Norskov, *Topics in Catalysis* 2008, 37, 55.
- [33] M. M. Rodriguez, E. Bill, W. W. Brennessel, *Science* **2011**, *334*, 780.
- [34] J. S. Anderson, J. Rittle, J. C. Peters, *Nature* **2013**, *501*, 84.
- [35] M. J. Dilworth, R. R. Eady, *The Biochemical Journal* 1991, 277, 465.
- [36] B. M. Hoffman, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, Accounts of Chemical Research 2009, 42, 609.
- [37] D. Sellmann, J. Sutter, Accounts of Chemical Research 1997, 30, 460.
- [38] L. C. Seefeldt, I. G. Dance, D. R. Dean, *Biochemistry* 2004, 43, 1401.
- [39] A. F. Tuck, Quart. J. R. Met. Soc. 1976, 102, 749-755.
- [40] R. D. Hill, R. G. Rinker, H. D. Wilson, A. Met. Soc. 1980, 37, 179-192.
- [41] Y. Tanabe, Y. Nishibayashi, *Chem. Soc. Rev.* **2021**, *50*, 5201.
- [42] D. V. Yandulov and R. R. Schrock, *Science* **2003**, *301*, 76–78.
- [43] D. V. Yandulov and R. R. Schrock, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 6252–6253.
- [44] G. J. Leigh, *Science* **2003**, *301*, 55–56.
- [45] W. W. Weare, X. Dai, M. J. Byrnes, J. M. Chin, R. R. Schrock and P. Müller, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2006, 103, 17099–17106.
- [46] R. R. Schrock, Acc. Chem. Res. 2005, 38, 955–962
- [47] R. R. Schrock, Angew. Chem. Int. Ed. 2008, 47, 5512–5522
- [48] T. Munisamy, R. R. Schrock, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 130–137.
- [49] K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, Nat. Chem. 2011, 3, 120–125.
- [50] V. Ritleng, D. V. Yandulov, W. W. Weare, R. R. Schrock, A. S. Hock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6150–6153.
- [51] R. R. Schrock, Nat. Chem. 2011, 3, 95–96.

- [52] H. Tanaka, K. Arashiba, S. Kuriyama, A. Sasada, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3737.
- [53] E. Kinoshita, K. Arashiba, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 1789–1794.
- [54] E. Kinoshita, K. Arashiba, S. Kuriyama, Y. Miyake, R. Shimazaki, H. Nakanishi, Y. Nishibayashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 8437–8443.
- [55] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, H. Tanaka, N. Kamaru, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9719–9731.
- [56] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165–195.
- [57] A. Eizawa, K. Arashiba, H. Tanaka, S. Kuriyama, Y. Matsuo, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14874.
- [58] K. Matoba, A. Eizawa, S. Nishimura, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Synthesis* **2018**, 1015–1019.
- [59] Y. Tanabe, K. Arashiba, K. Nakajima Y. Nishibayashi, Chem. Asian J. 2017, 12, 2544– 2548.
- [60] M. J. Bezdek, P. J. Chirik, *Nature* **2019**, *568*, 464–466.
- [61] Y. Ashida, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Nature* **2019**, *568*, 536–540.
- [62] M.-E. Moret, J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 18118–18121.
- [63] T. J. Del Castillo, N. B. Thompson, J. C. Peters, J. Am. Chem. Soc. 2016, 138, 5341–5350.
- [64] T. M. Buscagan, P. H. Oyala, J. C. Peters, Angew. Chem., Int. Ed. 2017, 56, 6921–6926.
- [65] S. Kuriyama, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Matsuo, H. Tanaka, K. Ishii, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 12181.
- [66] Y. Sekiguchi, S. Kuriyama, A. Eizawa, K. Arashiba, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12040–12043.
- [67] J. J. H. Edema, A. Meetsma, S. Gambarotta, *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111*, 6878-6880.
- [68] G. J. Leigh, R. Prieto-Alcón, J. R. Sanders, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1991**, 921-922.
- [69] C. Woitha, D. Rehder, Angew. Chem. Int. Ed. 1990, 29, 1438-1440.
- [70] R. Ferguson, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, Angew. Chem. Int. Ed. 1993, 32, 396-397.
- [71] Y. Sekiguchi, K. Arashiba, H. Tanaka, A. Eizawa, K. Nakajima, K. Yoshizawa, Y. Nishibayashi, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 9064–9068.
- [72] Y. Kokubo, C. Yamamoto, K. Tsuzuki, T. Nagai, A. Katayama, T. Ohta, T. Ogura, Y. Wasada-Tsutsui, Y. Kajita, S. Kugimiya, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 11884–11894.
- [73] Y. Kokubo, Y. Wasada-Tsutsui, S. Yomura, S. Yanagisawa, M. Kubo, S. Kugimiya, Y. Kajita, T. Ozawa, H. Masuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 1456–1464.

- [74] Dissertation Florian Heinrich **2022**, Arbeitskreis Bernd F. Straub, Universität Heidelberg, 141ff.
- [75] Dissertation Julia Schwarz 2023, Arbeitskreis Bernd F. Straub, Universität Heidelberg, 94ff.
- [76] E. Döneges, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, 2. Ausgabe, Academic Press, New York **1963**, 984.
- [77] W. Chang, A. Jain, F. Rezaie, K. Manthiram, *Nature Catalysis* **2024**, *7*, 231.
- [78] B. F. Straub, *Skript zur Vorlesung "Mechanismen in der Homogenkatalyse"* **2021**, 32.
- [79] D. T. Davies: *Basistexte Chemie: Aromatische Heterocyclen*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **1995**.
- [80] H. Beyer, W. Walter: *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 23. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart **1998**, 753–876.
- [81] H. Ohtani, S. Ishimura, M. Kumai, *Analytical Sciences* **2008**, *24*, 1335-1340.
- [82] P. S. Gomm, A. E. Underhill, R. W. A. Oliver, J. Inorg. Nucl. Chem. 1972, 34, 1879-1883.
- [83] H. Debus, "Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Glyoxal", Justus Liebigs Annalen der Chemie. 1858, 107, 199–208.
- [84] B. Radzisewski "Über Glyoxalin und seine Homologe", Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. **1882**, 15, 2706–2708.
- [85] K. Ebel, H. Koehler, A. O. Gamer, R. Jäckh, *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry* **2002**, Wiley-VCH.
- [86] E. Gelens, F. J. J. De Kanter, R. F. Schmitz, L. A. Sliedregt, B. J. van Steen, C. G. Kruse, R. Leurs, M. B. Groen, R. V. A. Orru, *Molecular Diversity* 2006, 10, 17-22.
- [87] A. M. Van Leusen, J. Wildeman, O. H. Oldenziel, J. Org. Chem., 1977, 42, 1153-1159.
- [88] J. Sisko, A. J. Kassick, M. Mellinger, J. J. Filan, A. Allen, M. A. Olsen, *J. Org. Chem.*, **2000**, *65*, 1516-1524.
- [89] S. Shi, K. Xu, C. Jiang, Z. Ding, J. Org. Chem., 2018, 83, 14791-14796.
- [90] A. J. Herrera, M. Rondón, E. Suárez, *The Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 3384-3391.
- [92] R. J. Wehrle, ACS omega 2022, 7, 26650-26660.
- [92] K. Ohta, Y. Inagaki-Oka, H. Hasebe, I. Yamamoto, Polyhedron 2000, 19, 267-274.
- [93] W. Ren, Y. Xia, S.-J. Ji, Y. Zhang, X. Wan, J. Zhao, Organic Letters 2009, 11, 1841.
- [94] R. Zibuck, D. Seebach, *Helvetica chimica acta* **1988**, *71*, 237-240.
- [95] Y. Zhai et al. *Tetrahedron Letters* **2019**, *60*, 843-846.
- [96] X.-F. Zhao, C. Zhang, Synthesis 2007, 4, 551.
- [97] J. M. Khurana, B. M. Kandpal, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 4909-4912.
- [98] X. Wang, Y. Zhang, Samarium diiodide promoted formation of 1,2-diketones and 1acylamido-2-substituted benzimidazoles from N-acylbenzotriazoles, **2003**.

- [99] K. Ohta, Y. Inagaki-Oka, H. Hasebe, I. Yamamoto, Polyhedron 2000, 19, 267-274.
- [100] X. Jing, X. Pan, Z. Li, Y. Shi, C. Yan, Synthetic Communications 2009, 39, 492.
- [101] J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler, H. B. Gray, Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1995-2004.
- [102] Dissertation Florian Heinrich **2022**, Arbeitsgruppe Bernd F. Straub, Universität Heidelberg, 50-54.
- [103] R. H. Mitchell, V. S. Iyer, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 3683.
- [104] P.-J. Zhou, C.-K. Li, S.-F. Zhou, A. Shoberu, J.-P. Zou, Org. Biomol. Chem. 2017, 15, 2629-2637.
- [105] W. Kantlehner, Justus Liebigs Ann. Chem. 2003, 2530.
- [106] A. Thoer, G. Denis, M. Delmas, A. Gaset, Synthetic Communications 1988, 18, 2095.
- [107] G. A. Olah, L. Ohannesian, M. Arvanaghi, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 671.
- [108] L. N. Ferguson, *Chemical reviews* **1946**, *38*, 227.
- [109] L. Gattermann, Justus Liebigs Ann. Chem. **1906**, 347, 381.
- [110] L. Gattermann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1907**, *357*, 313
- [111] L. Gattermann, J. A. Koch, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1897, 30, 1622.
- [112] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwortreaktionen der Organischen Chemie*, 5. Auflage, Teunner Verlag, Wiesbaden **2006**, 330–332.
- [113] T. Warashina, D. Matsuura, T. Sengoku, M. Takahashi, H. Yoda, Y. Kimura, Org. Process Res. Dev. 2019, 23, 614.
- [114] J. C. Duff, E. J. Bills, J. Chem. Soc. 1932, 1987.
- [115] J. C. Duff, J. Chem. Soc. 1941, 547.
- [116] K. Reimer, F. Tiemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1876, 9, 824.
- [117] M. L. Bouveault, Bull. Soc. Chim. Fr. 1896, 15, 1014–1021.
- [118] Z. Wang, Comprehensive Organic Name Reactions and Reagents, Vol. 1–3, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2010, 490.
- [119] H. Krauch, W. Kunz: Namensreaktionen der organischen Chemie. Dr. Alfred Hüthig, Heidelberg **1961**, 67.
- [120] L. Gattermann, F. Maffezzoli, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1903, 36, 4152–4153.
- [121] L. I. Smith, J. Nichols, J. Org. Chem. 1941, 6, 489–506.
- [122] N. Kornblum, W. J. Jones, G. J. Anderson, J. Am. Chem. Soc. 1959, 81, 4113-4114.
- [123] W. P. Griffith, J. M. Jolliffe, S. V. Ley, K. F. Springhorn, P. D. Tiffin, Synth. Commun. 1992, 22, 1967–1971.
- [124] M. Tabata, K. Moriyama, H. Togo, Eur. J. Org. Chem. 2014, 3402–3410.
- [125] M. M. Sommelet, C. R. Acad. Sci. 1913, 157, 852–854.

- [126] M. Delépine, Bull. Soc. Chim. Fr., 1895, 13, 352-361.
- [127] L. Syper, Tetrahedron Lett. 1966, 7, 4493–4498.
- [128] L. K. Sydnes, I. C. Burkow, S. H. Hansen, Tetrahedron 1985, 41, 5703-5706.
- [129] S. V. Lieberman, R. Connor, Org. Synth. 1938, 18, 61–64.
- [130] A. L. Étard, Ann. Chim. Phys. 1881, 22, 218-286.
- [131] K. C. Nicolaou, T. Montagnon, P. S. Baran, Y.-L. Zhong, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 2245–2258.
- [132] L. I. Zakharkin, I. M. Khorlina, *Tetrahedron Lett. 1962*, **3**, 619–620.
- [133] F. A. Davis, D. L. Fanelli, J. Org. Chem. 1998, 63, 1981–1985.
- [134] H. Stephen, J. Chem. Soc. Trans. 1925, 127, 1874–1877.
- [135] J. W. Williams, Org. Synth. 1943, 23, 63–65.
- [136] Dissertation Florian Heinrich 2022, Arbeitskreis Bernd F. Straub, Universität Heidelberg, 176-194.
- [137] T. Wu, T. Kim, B. Yin, K. Wang, L. Xu, M. Zhou, D. Kim, J. Song, Chem. Commun. 2019, 55, 11454-11457.
- [138] K. Gräf, M. A. Rahim, S. Das, M. Thelakkat, Dyes and Pigments 2013, 99, 1101-1106.
- [139] R. R. Jha, J. Singh, R. K. Tiwari, A. K. Verma, Arkivoc 2013, 2, 228-248.
- [140] H. Geneste, B. Schäfer, Synthesis 2001, 15, 2259-2262.
- [141] T. R. Webb, Synth. Commun. **1983**, 213-214.
- [142] J. J. Dressler, S. A. Miller, B. T. Meeuwsen, A. M. S. Riel, B. J. Dahl, *Tetrahedron* 2015, 71, 283-292.
- [143] M. Warsitz, S. Doye, Chem. Eur. J. 2020, 26, 15121-15125.
- [144] H. Kawai, T. Umehara, K. Fujiwara, T. Tsuji, T. Suzuki, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 4281-4286.
- [145] S. Rösel, J. Becker, W. D. Allen, P. R. Schreiner, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 14421-14432.
- [146] N. Shibata, K. Nagai, Y. Morita, O. Ujikawa, N. Ohoka, T. Hattori, R. Koyama, O. Sano, Y. Imaeda, H. Nara, N. Cho, M. Naito, J. Med. Chem. 2018, 61, 543-575.
- [147] A. I. Kochnev, I. I. Oleynik, I. V. Oleynik, S. S. Ivanchev, G. A. Tolstikov, Russ, Chem. Bull. Int. Ed. 2007, 56, 1125-1129.
- [148] P. T. Altenbucher, F. Adams, A. Kronast, E. Herdtweck. A. Pöthig, B. Rieger, *Polym. Chem.* 2015, 6, 6796-6801.
- [149] K. W. Fan, M. B. Peterson, P. Ellersdorfer, A. M. Granville, RSC Adv. 2016, 6, 25203-25214.
- [150] G. K. So, G. Cheng, J. Wang, X. Chang, C. Kwok, H. Zhang, C. Che, Chem. Asian J. 2017, 12, 1490-1498.

- [151] R. A. Altman, S. L. Buchwald, Org. Lett. 2006, 8, 2779-2782.
- [152] G. I. Graf, D. Hastreiter, L. E. da Silva, R. A. Rebelo, A. G. Montalbad, A. McKillop, *Tetrahedron* 2002, 58, 9095-9100.
- [153] T. Severin, I. Ipach, Chem. Ber. 1975, 108, 1768-1775
- [154] A. Mukherjee, S. Barman, A. Ghosh, S. Chakraborty, A. Datta, A. Datta, S. Ghosh, *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 781-788.
- [155] J. Li, H. K. Bisoyi, J. Tian, J. Guo, Q. Li, Adv. Mater. 2019, 31, 1807751.
- [156] W. Lu, Z. Wei, D. Yuan, J. Tian, S. Fordham, H. Zhou, Chem. Mater. 2014, 26, 4589-4597.
- [157] Doktorarbeit Eugen Kotlear 2024, Arbeitskreis Bernd F. Straub, Universität Heidelberg,
- [158] C. Poriel, Y. Ferrand, S. Juillard, P. Le Maux, G. Simonneaux, *Tetrahedron* 2004, 60, 145-158.
- [159] M. Rong, L. Yang, H. Xing, J. Yu, H. Qu, H. Liu, Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 17369-17379.
- [160] L. Xie, F. Liu, C. Tang, X. Hou, Y. Hua, Q. Fan, W. Huang, Org. Lett. 2006, 8, 2787–2790.
- [161] H. Heil, A. Gerhard, F. Eckes, A. Darsy **2013**, Arylaminopyrene derivative-based materials for organic electronic devices and their preparation and the devices (WO2014166571),
- [162] N. Masciocchi, S. Bruni, E. Cariati, F. Cariati, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* 2001, 40, 5891-5905.
- [163] D. M. Schubert, D. T. Natan, D. C. Wilson, K. I. Hardcastle, Crystal Growth & Design 2011, 3, 843-850
- [164] D. Malpicci, S. Andolina, S. Di Ciolo, W. Lucenti, E. Cariati, S. Marzano, B. Pagano, J. Amato, A. Randazzo, C. Giannini, *Eur. J. Org. Chem.* 2022, 35.
- [165] M. Glavinovic, J. H. Perras, B. S. Gelfand, J. Lin, G. K. H. Shimizu, Chem. Eur. J. 2022, 28.
- [166] M. Ueda, M. Kokubun, N. Yanagi, N. Yamamoto, Y. Mazaki, *Molecules* **2022**, *27*, 7450.
- [167] H. Wei, J. Ning, X. Cao, X. Li, L. Hao, J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 11618-11622.
- [168] P. Rios, T. S. Carter, T. J. Mooibroek, M. P. Crump, M. Lisbjerg, M. Pittelkow, N. T. Supekar, G. Boons, A. P. Davis, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 3387-3392.
- [169] D. Yadav, R. K. Yadav, A. Kumar, N. Park, J. Y. Kim, J. Baeg, J. Appl. Polym. Sci. 2020, 137, 48536.
- [170] J. Jo, S. Kim, S. Park, S. Kim, S. Lee, J. Choi, W. Chung, J. Org. Chem. 2024, 89, 8985-9000.
- [171] N. Yoshida, S. Kamiguchi, K. Sakao, R. Akasaka, Y. Fujii, t. Maruyama, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*, 152033.
- [172] H. Langhals 2016, Organische Fluoreszenz-Nanopartikel mit enger Molekulargewichtsverteilung und ihre Anwendung zum Markieren von Kunststoffen (DE102015006352)

- [173] H. Langhals 2015, Aryl-Aryl-Kopplungen, Decarbonylierungen und Decarboxylierungen von aromatischen Anhydriden und Carbonsäuren durch das Cu(0)/Cu(I)-Paar (DE102013017428)
- [174] H. J. Cho, S. W. Kim, S. Kim, S. Lee, J. Lee, Y. Cho, Y. Lee, T. Lee, H. Shin, C. Song, J. Mater. Chem. C. 2020, 8, 17289-17296.
- [175] D. R. Romer, Synthesis 2011, 17, 2721-2723.
- [176] J. R. Johnson, O. Grummitt, Org. Synth. 1943, 23, 92.
- [177] L. I. Smith, M. M. Falkof, Org. Synth. 1942, 22, 50.
- [178] L. F. Fieser, Org. Synth. 1973, 5, 604.
- [179] D. Alezi, I. Spanopoulos, C. Tsangarakis, A. Shkurenko, K. Adil, Y. Belmabkhout, M. O'Keeffe, M. Eddaoudi, P. N. Trikalitis, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 12767-12770.
- [180] J. Liu, X. Li, L. Zhang, X. Liu, X. Wang, *Carbon* **2022**, *188*, 453-460.
- [181] C. D. Gutsche, M. Iqbal, Org. Synth. 1990, 68, 234.
- [182] F. Billo, R. M. Musau, A. Whiting, Arkivoc 2006, 10, 199-210.
- [183] M. Shokrzadeh, K. A. Dilmaghani, J. Chin. Chem. Soc, 2022, 69, 760-767.
- [184] C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 3782-3792.
- [185] T. Kirila, A. Amirova, A. Blokhin, A. Tenkovtsev, A. Filippov, Polymers 2021, 13, 2507.
- [186] M. Notari, C. Cavallo, A. Roselli, A. Casnati, F. Sansone, A. Burlini **2015**, *Hydrogenated polymers with a radial structure having a core based on calixarenes and use thereof in lubricant compositions* (WO2015159249)
- [187] Dissertation Florian Heinrich **2022**, Arbeitskreis Bernd F. Straub, Universität Heidelberg, 270.
- [188] C. Wiles, P. Watts, S. J. Haswell, E. Pombo-Villar, Organic Process Research and Development 2004, 8, 28-32.
- [189] F. Garau, M. Monari, L. Pandolfo, C. Pettinari, A. Venzo, Cryst. Eng. Comm. 2010, 12, 1217-1266.
- [190] A. W. Nichols, S. Chatterjee, M. Sabat, C. W. Machan, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 2111-2121.
- [191] N. P. van Leest, W. Stroek, M. A. Siegler, J. I. van der Vlugt, B. de Bruin, *Inorg. Chem.* 2020, 59, 12903-12912.
- [192] Dissertation Florian Heinrich **2022**, Arbeitsgruppe Bernd F. Straub, Universität Heidelberg.
- [193] M. S. Mudadu, A. N. Sing, R. P. Thummel, J. Org. Chem. 2008, 73, 6513-6520.
- [194] A. Podgorsek, S. Stavber, M. Zupan, J. Iskra, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 4429-4439.
- [195] S. Akine, H. Nagumo, T. Nabeshima, Inorg. Chem. 2012, 51, 5506-5508.
- [196] J. Kaleta, P. I. Dron, K. Zhao, Y. Shen, I. Cisarova, C. T. Rogers, J. Michl, J. Org. Chem. 2015, 80, 6173-6192.

- [197] H. Kawai, T. Umehara, K. Fujiwara, K. Tsuji, T. Suzuki, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 4281-4286.
- [198] L. F. Tieze, T. Hungerland, A. Düfert, I. Objartel, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* 2012, 18, 3286-3291.
- [199] G. K.-M. So, G. Cheng, J. Wang, X. Chang, C.-C. Kwok, H. Zhang, C.-M. Che, Chem. Asian J. 2017, 12, 1490-1498.
- [200] Q. Zhang, B. Xiao, M. Du, G. Li, A. Tang, E. Zhou, J. Mater. Chem. C. 2018, 6, 10902-10909.
- [201] G. I. Graf, D. Hastreiter, L. E. da Silva, R. A. Rebelo, A. G. Montalban, A. McKillop, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 9095-9100.
- [202] T. Severin, I. Ipach, *Chemische Berichte* **1975**, *108*, 1768-1775.
- [203] J. Li, H. K. Bisoyi, J. Tian, J. Guo, Q. Li, Adv. Mater. 2019, 31.
- [204] M. Tonga, P. M. Lahti, Synthetic Metals 2019, 254, 75-84.
- [205] B. K. Datta, C. Kar, A. Basu, G. Das, Tetrahedron Lett. 2013, 54, 771-774.
- [206] E. Dautzenberg, M. Lam, G. Li, L. C. de Smet, *Nanoscale* **2021**, *13*, 19446-19452.
- [207] G. Cahiez, C. Chaboche, F. Mahuteau-Betzer, M. Ahr, Org. Lett. 2005, 7, 1946-1946.
- [208] Y. Tian, S.-Q. Xu, C. Qian, Z.-F. Pang, G.-F. Jiang, Chem. Comm. 2016, 52, 11704-11707.
- [209] W.-F. Jiang, H.-L. Wang, A.-G. Wang, Z.-Q. Li, Synth. Commun. 2008, 38, 1888-1895.
- [210] M. Rong, L. Yang, L. Wang, H. Xing, J. Yu, H. Qu, H. Liu, Ind. Eng. Chem. Res. 2019, 58, 17369-17379.
- [211] L.-H. Xie, F. Liu, C. Tang, X.-Y. Hou, Y.-R. Hua, Q.-L. Fan, W. Huang, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2787-2790.
- [212] Q. Chen, J.-X. Wang, Q. Wang, N. Bian, Z.-H. Li, C.-G. Yan, B.-H. Han, *Macromolecules* 2011, 44, 7987-7993.
- [213] M. Wu, J. Li, R. Zhang X. Tian, Z. Han, X. Lu, K. Guo, Z. Liu, Z. Wang, Org. Lett. 2018, 20, 780-783.
- [214] A. Kumar, B. S. Bhakuni, C. D. Prasad, S. Kumar, S. Kumar, *Tetrahedron* 2013, 69, 5383-5392.
- [215] D. M. Schubert, D. T. Natan, D. C. Wilson, K. I. Hardcastle, *Crystal Growth and Design* 2011, 11, 843-850.
- [216] D. Malpicci, S. Andolina, S. Di Ciolo, E. Lucenti, E. Cariati, S. Marzano, B. Pagano, J. Amato, A. Randazzo, C. Giannini, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**.
- [217] M. Ueda, M. Kuramochi, R. Shimizu, Y. Ohba, N. Yamamoto, Y. Mazaki, *Eur. J. Org. Chem.* 2024, 27.
- [218] D. Bruns, H. Miura, K. P. Vollhardt, A. Stanger, Org. Lett. 2003, 5, 549-552.

- [219] N. Yoshida, S. Kamiguchi, K. Sakao, R. Akasaka, Y. Fujii, T. Maruyama, T. Iwasawa, *Tetrahedron Lett.* **2020**, *61*.
- [220] S. Mirtschin, S. Slabon-Turski, R. Scopelliti, A. H. Velders, K. Severin, J. Am. Chem. Soc, 2010, 132, 14004-14005.
- [221] U. C. Kassehin, H. A. Amou, F. A. Gbaguidi, J. H. Poupaert, *Am. J. of Org. Chem.* **2017**, 7, 1-6.
- [222] D. Alezi, I. Spanopoulos, C. Tsangarakis, A. Shkurenko, K. Adil, *JACS* **2016**, *138*, 12767-12770.
- [223] S. Pasquale, S. Sattin, E. C. Escudero-Adan, M. Martinez-Belmonte, J. de Mendoza, *Nature Commun.* **2012**, *3*, 1793.
- [224] Dissertation Florian Heinrich, 2022, Arbeitsgruppe Bernd F. Straub, Universität Heidelberg, 270.

# 9. Anhang

<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Dimethylpyrazol (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Oxalylpyrazol (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2-Bromo-4,6-di-tert-butylphenol 1 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1-Bromo-3,5-di-tert-butyl-2-methoxybenzene 2 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-2-methoxyphenyl)ethane-1,2-dione 3 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-2-methoxyphenyl)ethane-1,2-dione **3** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)ethane-1,2-dione 4 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 1,2-Bis(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)ethane-1,2-dione 4 (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):







<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,6-Dibromo-4-(tert-butyl)phenol 6 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):







<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 9,9'-(5-(tert-butyl)-2-methoxy-1,3-phenylene)bis(3,6-di-tert-butyl-9H-carbazole) **8** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





 $^{13}C\{^{1}H\}$ -NMR Spektrum von 9,9'-(5-(tert-butyl)-2-methoxy-1,3-phenylene)<br/>bis(3,6-di-tert-butyl-9H-carbazole)  ${\bf 8}$  (176 MHz, CDCl\_3):

IR (ATR) Spektrum von 9,9'-(5-(tert-butyl)-2-methoxy-1,3-phenylene)bis(3,6-di-tert-butyl-9H-carbazole) 8:





<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2-(2-Bromo-4-(tert-butyl)phenoxy)tetrahydro-2H-pyran 9 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 2-(2-Bromo-4-(tert-butyl)phenoxy)tetrahydro-2H-pyran 9 (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



IR (ATR) Spektrum von 2-(2-Bromo-4-(tert-butyl)phenoxy)tetrahydro-2H-pyran 9:



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 3,6-Di-tert-butyl-9-(5-(tert-butyl)-2-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl)-9H carbazole **10** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



 $^{13}C\{^{1}H\}$ -NMR Spektrum von 3,6-Di-tert-butyl-9-(5-(tert-butyl)-2-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl)-9H carbazole **10** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



IR (ATR) Spektrum von 3,6-Di-tert-butyl-9-(5-(tert-butyl)-2-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl)-9H carbazole **10**:





<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 3,6-Di-tert-butyl-9-(5-(tert-butyl)-3-iodo-2-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl) 9H-carbazol **11** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 3,6-Di-tert-butyl-9-(5-(tert-butyl)-3-iodo-2-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl) 9H-carbazol **11** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

5.0

 $1.01 \pm$ 

4.5 f1 (ppm) 4.0

1.07<u>–</u>

3.5

1.06<u>–</u>

2.5

3.0

₹10.6 9.09

1.0

0.5

1.5

2.0

2.39∑ 1.10∑ 2.11⊣

> . 7.0

6.5

6.0

5.5

7.5

2.16-=

8.0

8.5



--2E+07

0.0

IR (ATR) Spektrum von 3,6-Di-tert-butyl-9-(5-(tert-butyl)-3-iodo-2-((tetrahydro-2H-pyran-2-yl)oxy)phenyl) 9H-carbazol **11**:



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 4-Bromo-4'-(tert-butyl)-1,1'-biphenyl **12** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Tris(4'-(tert-butyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methanol 13 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 4',4''',4''''-(Chloromethanetriyl)tris(4-(tert-butyl)-1,1'-biphenyl) **14** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 4',4''',4'''''-(Chloromethanetriyl)tris(4-(tert-butyl)-1,1'-biphenyl) **14** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

IR (ATR) Spektrum von 4',4''',4'''''-(Chloromethanetriyl)tris(4-(tert-butyl)-1,1'-biphenyl) 14:







 $\label{eq:14} $$^1$H-NMR Spektrum von 4',4''',4'''''-((4-(tert-butyl)phenoxy)methanetriyl)tris(4-(tert-butyl)-1,1'-biphenyl) 16 (600 MHz, CDCl_3):$ 





<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 4',4''',4''''-((4-(tert-butyl)phenoxy)methanetriyl)tris(4-(tert-butyl)-1,1'-biphenyl) **16** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

IR (ATR) Spektrum von 4',4''',4''''-((4-(tert-butyl)phenoxy)methanetriyl)tris(4-(tert-butyl)-1,1'-biphenyl) 16:



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 4',4''',4''''-((2-Bromo-4-(tert-butyl)phenoxy)methanetriyl)tris(4-(tert-butyl)-1,1' biphenyl)) **17** (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 4',4''',4''''-((2-Bromo-4-(tert-butyl)phenoxy)methanetriyl)tris(4-(tert-butyl)-1,1' biphenyl)) **17** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



IR (ATR) Spektrum von 4',4''',4'''''-((2-Bromo-4-(tert-butyl)phenoxy)methanetriyl)tris(4-(tert-butyl)-1,1' biphenyl)) **17**:



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 4-(tert-Butyl)-2-(tris(4'-(tert-butyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)phenol **18** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 4-(tert-Butyl)-2-(tris(4'-(tert-butyl)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)methyl)phenol **18** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Meldrum's acid **19** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1,2-Dimethoxy-4,5-dinitrobenzene **20** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 4,5-Dimethoxybenzene-1,2-diamine **21** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):


<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 5,5'-(((4,5-Dimethoxy-1,2-phenylene)bis(azanediyl))bis(methaneylylidene))bis(2,2 dimethyl-1,3-dioxane-4,6-dione) **22** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



IR (ATR) Spektrum von 5,6-Dimethoxy-1,10-phenanthroline-4,7-diol 23:



IR (ATR) Spektrum von 1,10-Phenanthroline-4,5,6,7-tetraol 24:



IR (ATR) Spektrum von 4,7-Dihydroxy-1,10-phenanthroline-5,6-dione **25**:



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1-Methyl-1H-pyrrole-2,5-dicarbaldehyde **27** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,5-Dibromothiophene **28** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Thiophene-2,5-dicarbaldehyde **29** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1,4-Bis(bromomethyl)-2,3,5,6-tetramethylbenzene **30** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):







<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1,3,5-Tris(bromomethyl)-2,4,6-trimethylbenzene **32** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,4,6-Trimethylbenzene-1,3,5-tricarbaldehyde **33** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Bimesityl **34** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



 $^1\text{H-NMR}$  Spektrum von 3,3',5,5'-Tetrakis (bromomethyl)-2,2',4,4',6,6'-hexamethyl-1,1'-biphenyl **35** (301 MHz, CDCl\_3):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,2',4,4',6,6'-Hexamethyl-[1,1'-biphenyl]-3,3',5,5'-tetracarbaldehyde **36** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):







<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 5-Bromoisophthalaldehyde **37** (76 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von [1,1'-Biphenyl]-3,3',5,5'-tetracarbaldehyde **38** (301 MHz, DMSO):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 9,9'-Spirobi[fluorene] **39** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):







<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 9,9'-Spirobi[fluorene]-2,2',7,7'-tetracarbaldehyde 41 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):







<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,2',7,7'-Tetrabromospiro[fluorene-9,9'-xanthene] 43 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Spiro[fluorene-9,9'-xanthene]-2,2',7,7'-tetracarbaldehyde 44 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1-Bromo-2-phenoxybenzene 45 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 9,9'-Spirobi[xanthene] **46** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 9,9'-Spirobi[xanthene] **46** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,2',7,7'-Tetrabromo-9,9'-spirobi[xanthene] **47** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 2,2',7,7'-Tetrabromo-9,9'-spirobi[xanthene] **47** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>):







<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 9,9'-Spirobi[xanthene]-2,2',7,7'-tetracarbaldehyde 48 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von 9,9'-Spirobi[xanthene]-2,2',7,7'-tetracarbaldehyde 48 (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

IR (ATR) Spektrum von 9,9'-Spirobi[xanthene]-2,2',7,7'-tetracarbaldehyde 48:



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Triimidazo[1,2-a:1',2'-c:1",2"-e][1,3,5]triazine **50** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Triimidazo[1,2-a:1',2'-c:1'',2''-e][1,3,5]triazine-3,7,11-tricarbaldehyde **50** (301 MHz, DMSO):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,4,6-Tribromomesitylene **52** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1,3,5-Tribromo-2,4,6-tris(bromomethyl)benzene **53** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzenetricarboxaldehyde 54 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,4,6-Tribromo-1,3,5-benzenetricarboxaldehyde **58** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Dibenzo[g,p]chrysene 59 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,7,10,15-Tetrabromodibenzo[g,p]chrysene **60** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Coronene 65 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 2,3,4,5-Tetraphenylcyclopenta-2,4-dien-1-one 70 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Hexaphenylbenzene **71** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Hexa-(4-bromophenyl)-benzene 72 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





IR (ATR) Spektrum von Hexa-(4-formylphenyl)-benzene 73:

IR (ATR) Spektrum von Hexabenzo[bc,ef,hi,kl,no,qr]coronene-2,5,8,11,14,17-hexacarbaldehyde 74:



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Calix[4]arene **75** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 4-Formylcalix[4]arene 76 (301 MHz, DMSO):





<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von 1-Methoxy-4-formylcalix[4]arene 77 (301 MHz, DMSO):

<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von N-Methylpyrrole preligand 82 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

Å.

F

8.07

÷

4.00

9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5

11.0 10.5 10.0



6.0 5.5 f1 (ppm) 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5 1.0 0.5 0.0

-2E+06 --2E+06 -2E+06 -2E+06 --2E+06 --2E+06 --2E+06 -2E+06 -2E+06 -1E+06 -1E+06 -1E+06 -1E+06 -1E+06 -9E+05 -8E+05 -7E+05 -6E+05 -5E+05 -4E+05 -3E+05 -2E+05 -1E+05

-0

--1E+05

--2E+05

12.07H





 $^{13}\text{C}\{^{1}\text{H}\}\text{-}\text{NMR}$  Spektrum von Thiophene preligand 83 (176 MHz, CDCl\_3):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Durene preligand **84** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



 $^{13}\mathrm{C}\{^{1}\mathrm{H}\}\text{-}\mathrm{NMR}$  Spektrum von Durene preligand  $\mathbf{84}$  (176 MHz, CDCl\_3):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Mesitylene preligand 85 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von Mesitylene preligand **85** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Bimesityl preligand 86 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von Bimesityl preligand **86** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Biphenyl preligand 87 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von Biphenyl preligand **87** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von SBF preligand **88** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



 $^{13}\mathrm{C}\{^{1}\mathrm{H}\}\text{-}\mathrm{NMR}$  Spektrum von SBF preligand  $\mathbf{88}$  (176 MHz, CDCl\_3):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von SFX preligand 89 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von SFX preligand **89** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von SBX preligand **90** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von SBX preligand **90** (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Triimidazotriazin preligand **91** (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):





<sup>1</sup>H-NMR Spektrum von Pyrene preligand 92 (301 MHz, CDCl<sub>3</sub>):



<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR Spektrum von Pyrene preligand **92** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):







<sup>1</sup>H-NMR Spektrum vom Katalyseversuch mit SFX-Ligand **89** (151 MHz, CDCl<sub>3</sub>):

