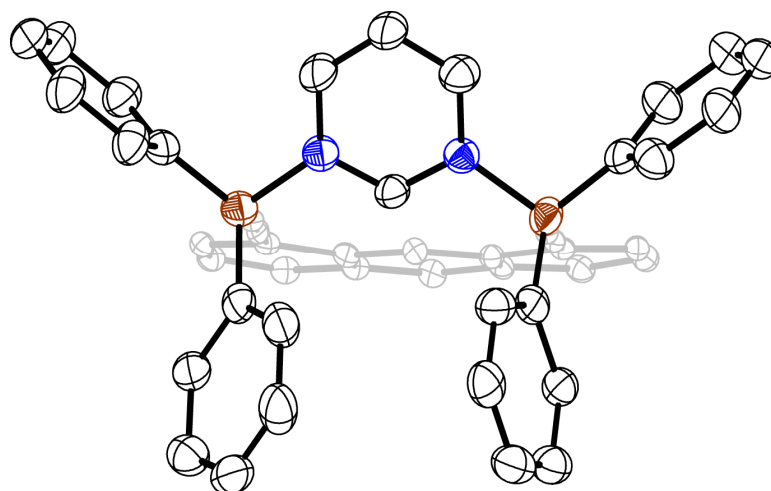

Poly-Akzeptor-Verbindungen auf Basis funktionalisierter Anthracene und ihrer Photodimere



Philipp Niermeier

Universität Bielefeld
Fakultät für Chemie
Anorganische Chemie und Strukturchemie

**Poly-Akzeptor-Verbindungen auf Basis
funktionalisierter Anthracene und ihrer
Photodimere**

Kummulative Dissertation

zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von
Philipp Niermeier
aus Herford

– 2018 –

Dekan: Prof. Dr. Thorsten Glaser

Erster Gutachter: Prof. Dr. Norbert W. Mitzel

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Berthold Hoge

Tag der Disputation: 14.12.2018

Diese Arbeit entstand in der Zeit von März 2015 bis November 2018 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Norbert W. Mitzel in der Arbeitsgruppe Anorganische Chemie und Strukturchemie der Fakultät für Chemie an der Universität Bielefeld. Die gebundenen Exemplare sind auf alterungsbeständigem Papier nach DIN EN ISO 9706 gedruckt.

Meinem Doktorvater,

Prof. Dr. Norbert W. Mitzel,

danke ich herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die Überlassung des interessanten Forschungsthemas sowie die exzellente wissenschaftliche Betreuung in einer ausgezeichneten Arbeitsatmosphäre mit all den Freiheiten, die mir meine ganz persönliche wissenschaftliche Entwicklung und Entfaltung ermöglichten.

*Es erscheint immer unmöglich,
bis es vollbracht ist.*

Nelson Mandela (1918–2013)

*Phantasie ist wichtiger als Wissen,
denn Wissen ist begrenzt.*

Albert Einstein (1879–1955)

Für meine Familie

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
2	Wissenschaftlicher Kenntnisstand.....	3
2.1	Poly-Lewis-Basen.....	3
2.2	Poly-Lewis-Säuren und deren Wirt-Gast-Chemie.....	4
2.2.1	Zentralatom-verbrückte Wirt-Systeme.....	4
2.2.2	Cyclische und poly-cyclische Wirt-Systeme.....	5
2.2.3	Wirtssysteme an starren Grundgerüsten.....	6
2.2.4	Wirtssysteme durch Funktionalisierung von Alkinen.....	8
2.3	Anthracene.....	11
2.3.1	Allgemeines.....	11
2.3.2	Photodimerisierung.....	11
2.3.3	Photocyclomerisierung.....	13
2.3.4	Cycloreversion.....	14
3	Motivation und Aufgabenstellung.....	15
4	Synthese und Wirt-Gast-Chemie.....	17
4.1	Grundgerüste auf Basis 1,4,5,8-funktionalisierter Anthracene.....	18
4.2	Grundgerüste auf Basis verbrückter Anthraceneinheiten.....	21
4.2.1	Synthese 1,8,9-funktionalisierter Anthracen-Grundbausteine.....	21
4.2.2	Synthese starr-verbrückter Bisanthracene.....	22
4.2.3	Synthese und Photocyclomerisierung flexibel-verbrückter Bisanthracene.....	23
4.3	Grundgerüste auf Basis 1,8-funktionalisierter Anthracen-Dimere.....	33
4.3.1	Photodimerisierung von 1,8-Diethinylanthracen.....	33
4.3.2	Einführung polarer Alkin-Schutzgruppen.....	35
4.3.3	Cycloreversion der <i>anti</i> -Photodimere.....	40
4.4	Grundgerüste auf Basis 1,8,10-funktionalisierter Anthracen-Dimere.....	41
4.5	Metallierung Ethinyl-funktionalisierter Anthracen-Gerüste.....	44
4.5.1	Funktionalisierung mit Gold und Quecksilber.....	44
4.5.2	Hydrometallierungsreaktionen.....	47
4.5.3	Stannylierungsreaktionen.....	49
4.5.4	Zinn-Bor-Austausch.....	51
4.6	Wirt-Gast-Chemie Bor-funktionalisierter Poly-Lewis-Säuren.....	54
5	Zusammenfassung.....	59
6	Summary.....	65
7	Experimentelle Ergänzung.....	71
	Danksagung.....	73
	Literaturverzeichnis.....	75
	Publikationen und Manuskripte.....	81

1 Einleitung

Im Jahr 1987 erhielten Charles J. Pedersen,^[1] Jean-Marie Lehn^[2] und Donald J. Cram^[3] aufgrund ihrer Beiträge zur „*Entwicklung und Verwendung von Molekülen mit strukturspezifischer Wechselwirkung von hoher Selektivität*“ den Nobelpreis für Chemie.^[4] Der zentrale Terminus, welcher von diesen drei Chemikern geprägt ist, und auch heute noch unverkennbar mit ihren Namen in Verbindung gebracht wird, ist der der *Supramolekularen Chemie*.^[5,6] Diese wurde 1978 von Lehn als *Chemie jenseits des Moleküls*^[7] definiert und beschäftigt sich mit Strukturen sowie Funktionen komplexer Einheiten, die durch *Assoziation*^[8] zweier oder mehrerer Moleküle bzw. Ionen gebildet werden. Partner einer solchen supramolekularen Spezies werden als Rezeptor und Substrat bezeichnet (Abbildung 1.1, links), wobei das Substrat durch den Rezeptor selektiert und in Form nicht-kovalenter Wechselwirkungen gebunden wird. Die hochspezifische *molekulare Erkennung*^[9] eines Substrates kann durch exaktes Maßschneidern einer Bindungstasche im Rezeptor für ebenjenes erreicht werden. Dies entspricht dem Konzept der *paarweisen Komplementarität*^[2] oder dem bereits 1894 von Emil Fischer erwähnten *Schlüssel-Schloss-Prinzip*.^[10]

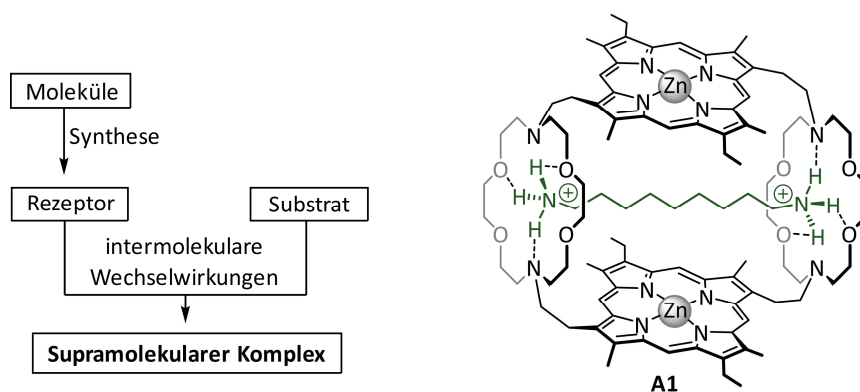


Abbildung 1.1: Schematisch dargestellter Zusammenhang zwischen molekularer und supramolekularer Chemie (links)^[2,3] sowie ein Beispiel für Mehrfacherkennung unterschiedlicher kationischer Substrate durch einen Metallrezeptor unter Ausbildung des Wirt-Gast-Komplexes **A1** (rechts).

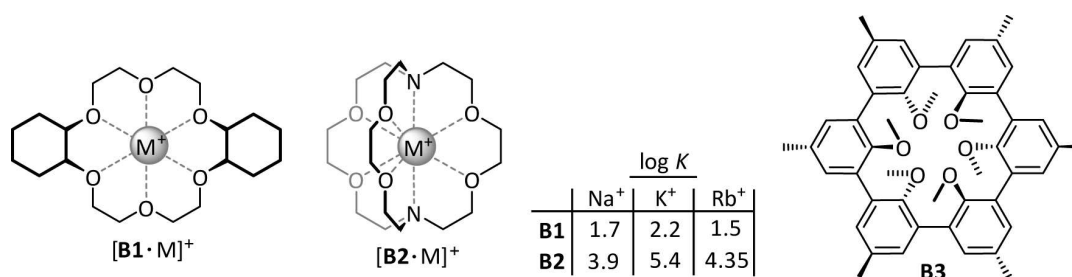
Ein Begriff, welcher bereits 1974 durch Cram Erwähnung fand und heute das wichtigste Untergebiet der erst zwölf Jahre später beschriebenen supramolekularen Chemie darstellt,^[11] ist die so genannte *Wirt-Gast-Chemie*.^[12] Per Definition beschäftigt sie sich mit der Komplexierung molekularer Gäste durch größere Wirt-Verbindungen,^[13] beispielhaft veranschaulicht durch den Wirt-Gast-Komplex **A1**^[14,15] (Abbildung 1.1, rechts). Wenngleich sich Cram ursprünglich bei der Beschreibung potentieller Wirt-Systeme auf rein organische Moleküle festlegte, sind heute darüber hinaus viele metallorganische Rezeptoren bekannt.^[16-18] Ungeachtet dessen stellt die Synthese solcher meist luft- und wasserempfindlicher Spezies ganz spezielle Herausforderungen an den Experimentator.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese neuartiger metallorganischer Wirt-Verbindungen, dem Design dafür benötigter organischer Grundgerüste sowie der Darstellung supramolekularer Wirt-Gast-Komplexe durch molekulare Erkennung entsprechender Substrate.

2 Wissenschaftlicher Kenntnisstand

2.1 Poly-Lewis-Basen

Die Wirt-Systeme, mit denen sich die Nobelpreisträger Pedersen, Cram und Lehn (siehe Einleitung) beschäftigten, zählen aufgrund ihrer zahlreichen Lewis-basischen Donoratome zur Klasse der *Poly-Lewis-Basen*. Pedersen beschrieb 1967 erstmalig die Synthese makrocyclischer Polyether wie **B1**, die er aufgrund ihrer molekularen Strukturen und der Fähigkeit, Kationen „krönend“ zu komplexieren, als *Kronenether* bezeichnete (Schema 2.1).^[19,20] Nur wenig später folgten erste Arbeiten von Lehn zur Darstellung makrobicyclischer *Kryptanden* wie **B2**.^[21,22] Cram entwickelte schließlich Systeme mit starrem Kohlenwasserstoff-Grundgerüst (z. B. **B3**) und gab dieser Gruppe von Wirt-Systemen den Namen *Sphäranden*.^[23,24]

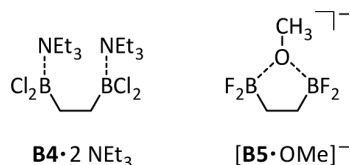


Schema 2.1: Beispiele poly-Lewis-basischer Wirt-Moleküle bzw. deren Alkalimetall-Komplexe: Perhydrodibenzo-[18]Krone-6 (**B1**), [2.2.2]Kryptand (**B2**) und der sechszählige Sphärand **B3**. Die Angaben zu den Stabilitätskonstanten K der Alkalimetall-Komplexe von **B1** und **B2** beziehen sich auf wässrige Lösungen bei 25 °C.^[25,26]

Die in Schema 2.1 gezeigten Wirt-Systeme können zur Komplexierung diverser Kationen genutzt werden. Darüber hinaus spielt die Selektivität der Komplexierung eine zentrale Rolle. So verdeutlichen die Stabilitätskonstanten K der Komplexe $[\mathbf{B1}/\mathbf{B2}\cdot\mathbf{M}]^+$, dass die Kavitäten der Rezeptoren **B1** und **B2** eine ideale Größe für Kalium-Ionen aufweisen.^[25,26] Natrium- und Rubidium-Ionen werden signifikant schwächer gebunden. Der Kryptand **B2** bildet zudem erheblich stabilere Komplexe als der Koronand **B1** und übertrifft ferner das natürlich vorkommende Antibiotikum Valinomycin, was Lehn auf einen *makrobicyclischen Effekt* zurückführt.^[26] Diese Erkenntnisse veranschaulichen beeindruckend, dass das Design strukturspezifischer Wirt-Systeme die hoch-selektive Komplexierung adäquater Gast-Spezies ermöglicht. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, dass die Wirt-Gast-Chemie keineswegs auf die Erkennung metallischer Kationen durch poly-Lewis-basische Rezeptoren beschränkt ist, sondern auch poly-Lewis-saure Wirt-Systeme zur Gast-Komplexierung genutzt werden können.

2.2 Poly-Lewis-Säuren und deren Wirt-Gast-Chemie

Verbindungen, die mehrere Atome mit Elektronendefizit aufweisen, werden als *Poly-Lewis-Säuren* bezeichnet. So wie die Poly-Lewis-Basen, haben auch diese komplementären Systeme ihre Ursprünge in den 1960er Jahren. Erste Untersuchungen zur Komplexierung Lewis-basischer Gast-Moleküle wurden an Ethylen-verbrückten Diboranen durchgeführt. Holliday und Massey formulierten 1960 ein 1:2-Addukt aus 1,2-Bis(dichlorboryl)ethan (**B4**) und zwei Molekülen Triethylamin (Schema 2.2).^[27] Sieben Jahre später gelang Shriver und Biallas die chelatisierende Komplexierung eines Methanolat-Anions durch 1,2-Bis(difluorboryl)ethan (**B5**).^[28]



Schema 2.2: Frühe Beispiele für die Wirt-Gast-Chemie zweizähliger Bor-Lewis-Säuren **B4** und **B5**.

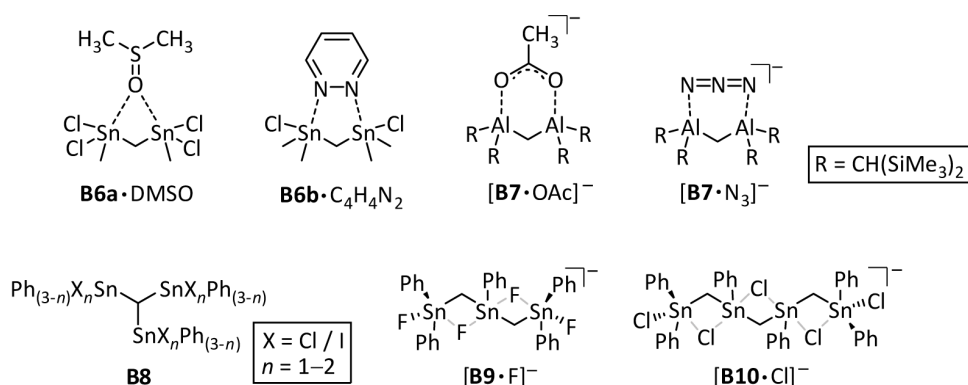
Die Ethylen-Einheit, welche den beiden in Schema 2.2 gezeigten Diboranen zugrunde liegt, verfügt über eine hohe Flexibilität, so dass ein breites Spektrum an potentiell zu komplexierbaren Gast-Molekülen existiert. Gleichwohl geht hiermit ein deutlicher Verlust der Selektivität in der Adduktbildung einher. Zum Zweck der selektiven molekularen Erkennung Lewis-basischer Gast-Moleküle, werden demzufolge maßgeschneiderte Rezeptor-Systeme benötigt, welche aufgrund der möglichst starren Anordnung ihrer Lewis-sauren Atome eine hohe Affinität zu ganz bestimmten Substraten aufweisen. Dies erfordert besondere Ansprüche an die zumeist organischen Grundkörper, an denen die zentralen (Metall-)Atome fixiert werden. Die folgenden Kapitel geben eine Übersicht zu den unterschiedlichen Grundgerüstarten, auf deren Basis die einzelnen Wirt-Systeme beruhen.

2.2.1 Zentralatom-verbrückte Wirt-Systeme

Eine relativ simple Möglichkeit, die Flexibilität poly-Lewis-acider Verbindungen einzuschränken, besteht in der mehrfachen Funktionalisierung eines einzelnen Zentralatoms. Die meisten hierzu bekannten Systeme basieren auf einer verbrückenden Methylen-Einheit und tragen Lewis-saure Zinn- oder Aluminium-Funktionen (Schema 2.3). Das von Kuivila und Zubietta synthetisierte Bis[dichlor(methyl)stannyl]methan (**B6a**) ist in der Lage, Dimethylsulfoxid chelatisierend zu binden.^[29] Für das Derivat **B6b** ist zudem die Komplexierung der zweizähligen Stickstoffbase Pyridazin beschrieben.^[30] Das von Uhl *et al.* dargestellte Dialan **B7** ist ebenfalls ein geeignetes Rezeptorsystem für kleine Gast-Moleküle. Neben den in Schema 2.3 gezeigten anionischen Acetat- und Azid-Addukten^[31] sind auch Komplexe mit Nitrit und Nitrat bekannt.^[32]

Die Verbindungen des Typs **B8** basieren gleichermaßen auf einem zentralen Kohlenstoffatom, sind jedoch gegenüber dem Distannan **B6** um einen dritten Zinn-Substituenten erweitert. Die Arbeitsgruppe um Jurkschat zeigte an diesen Systemen, dass in Abhängigkeit vom Halogenierungsgrad ein oder zwei Fluorid- bzw. Chlorid-Ionen gebunden werden können.^[33] Die Verbindungen **B9** und **B10** stammen ebenfalls von Jurkschat und Mitarbeitern.^[34] Durch Einführung

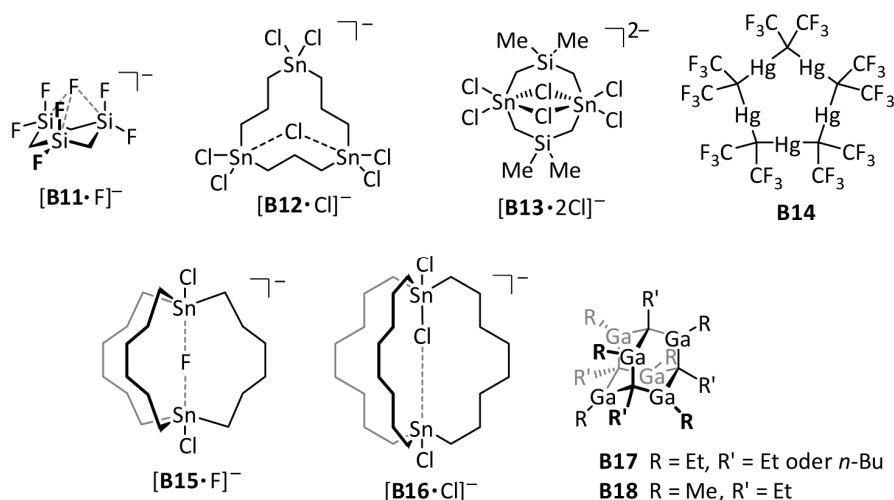
zusätzlicher Methylen-Einheiten erfolgte die lineare Verbrückung von drei bzw. vier Lewis-sauren Zentren. Durch Kooperativität der benachbarten Zinnatome gelang auch hier die Komplexierung von Fluorid- bzw. Chlorid-Ionen.



Schema 2.3: Komplexierung neutraler und anionischer Basen durch die Methylen-verbrückten bidentaten Lewis-Säuren **B6a/b** und **B7**. Die Tri- bzw. Tetrastannane **B8**–**B10** finden Anwendung in der Komplexierung von Halogenid-Ionen.

2.2.2 Cyclische und poly-cyclische Wirt-Systeme

Das Strukturmotiv der in Kapitel 2.2.1 beschriebenen Methylen-verbrückten Wirt-Verbindungen **B9** und **B10** stellt weitestgehend eine flexible lineare Erweiterung der Distannylmethane **B6a/b** dar. Zur Verringerung der Flexibilität und Fixierung der Lewis-aciden Atome in räumlicher Nähe zueinander, eignet sich der Ringschluss entsprechender Verbindungen unter Erhalt cyclischer Wirt-Systeme. Die häufigsten Vertreter dieser Art basieren im Wesentlichen auf den höheren Homologen des Kohlenstoffs, so wie beispielsweise das Trisilacyclohexan-Derivat **B11** (Schema 2.4).^[35] Dieses kann in Anwesenheit von [18]Krone-6 ein Fluorid-Ion aus getrocknetem Kaliumfluorid abstrahieren.



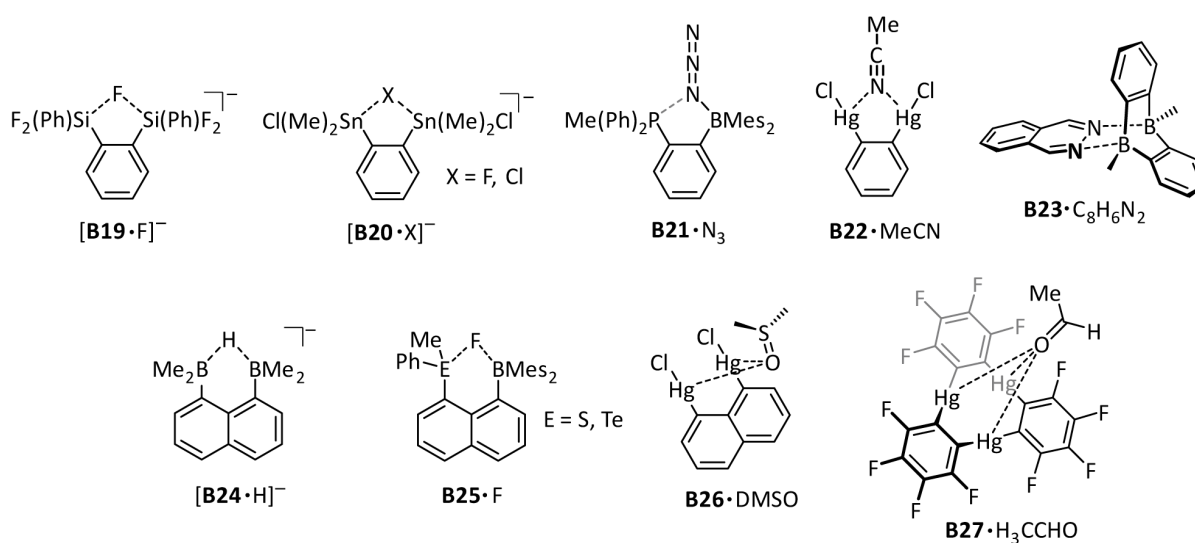
Schema 2.4: Die Verbindungen **B11**–**B14** stellen Beispiele für cyclische Si-, Sn- und Hg-Poly-Lewis-Säuren dar. Auch bicyclische Wirt-Systeme wie die Distannane **B15** und **B16** oder Käfig-artige Strukturen wie die Heteroadamantane **B17** und **B18** sind in der Literatur beschrieben.

Im Fall des von Jurkschat *et al.* synthetisierten Tristannacyclododecans **B12** sind die Zinnatome durch drei Propylen-Einheiten miteinander verknüpft. Die damit verbundene Aufweitung der Lewis-aciden Kavität führt dazu, dass nur zwei der Metallzentren an der Komplexierung eines Chlorid-Ions beteiligt sind.^[36] Aus der gleichen Arbeitsgruppe stammt auch das gemischte Si-/Sn-System **B13**. Jurkschat und Mitarbeitern gelang die Darstellung unterschiedlicher Halogenid-Komplexe, darunter das Dianion $[\mathbf{B13} \cdot 2\text{Cl}]^{2-}$, in dem zwei Chlorid-Ionen μ_2 -verbrückend an die beiden Zinnatome koordiniert sind.^[37] Auch der Quecksilber-Cyclus **B14** von Shur *et al.* hat sich als geeignetes Wirt-System für zwei Chlorid-Ionen herausgestellt, wobei eines der Anionen oberhalb und eines unterhalb des cyclischen Rezeptors durch alle fünf Quecksilberatome koordiniert ist.^[38]

Während die Verbindungen **B11**–**B14** strukturelle Ähnlichkeiten zu Kronenethern aufweisen, können die Bicyclen **B15** und **B16** als Komplementärsysteme zu Kryptanden angesehen werden.^[39] Newcomb *et al.* zeigten anhand dieser beiden Distannane einen Zusammenhang zwischen der Größe der Rezeptor-Kavität und der des passenden Substrates. So eignet sich **B15** [mit $(\text{CH}_2)_6$ -Einheiten] als Fluoridionenrezeptor, während **B16** [mit $(\text{CH}_2)_8$ -Einheiten] als Wirt für das größere Chlorid-Ion Verwendbarkeit findet.^[40] Eine ganz spezielle Verbindungsklasse stellen zudem die Hexagallaadamantane **B17** und **B18** von Uhl *et al.* dar, welche durch Hydro-metallierung von Alkinen und anschließende Alkaneliminierung zugänglich sind.^[41]

2.2.3 Wirtssysteme an starren Grundgerüsten

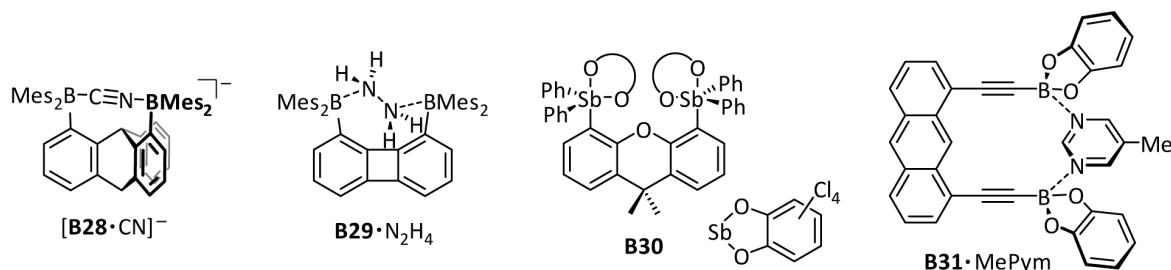
Trotz Cyclisierung sind die in Kapitel 2.2.2 vorgestellten (bi)cyclischen Wirt-Systeme nicht vollständig in ihrer Flexibilität eingeschränkt. Um eine maximale Rigidität und damit verbundene Fixierung der Metallatome zu gewährleisten, werden häufig aromatische Grundgerüste, insbesondere 1,2-substituierte Benzole und 1,8-substituierte Naphthaline verwendet. Für beide Systeme gibt es zahlreiche Vertreter, von denen einige in Schema 2.5 gezeigt sind.



Schema 2.5: Beispiele für Benzol- (**B19** – **B23** und **B27**) und Naphthalin-basierte Rezeptoren (**B24** – **B26**) sowie deren Wirt-Gast-Chemie.

Die gewählten Beispiele offenbaren, welche große Bandbreite an Lewis-aciden Funktionen existiert. Einer der prominentesten Vertreter ist das von Katz synthetisierte Diborylnaphthalin **B24**, welches aufgrund seiner hohen Affinität zu Hydrid-Ionen als *Hydridschwamm* bezeichnet wird.^[42] Darüber hinaus sind für **B24** auch Komplexe mit Hydroxid und Fluorid beschrieben.^[43] Die bidentaten Silicium- und Zinn-Lewis-Säuren **B19**^[44] und **B20**^[45] besitzen gleichermaßen die Fähigkeit, Fluorid-Ionen zu binden. Gleiches gilt für die Sulfonium- und Tellurium-Derivate **B25**,^[46] welche eindrucksvolle Beispiele für kationische Chalkogen-Lewis-Säuren darstellen. Der ebenfalls kationische Phosphonium-Wirt **B21** bildet einen neutralen Komplex mit einem Azid-Ion.^[47] Addukte mit neutralen Lewis-Basen sind hauptsächlich für Multi-Quecksilber-Rezeptoren, wie die Systeme **B22**,^[48] **B26**^[49] und **B27**^[50], bekannt. In den gezeigten Beispielen kommt es bei der Komplexierung des jeweiligen Gastes zur Kooperativität der einzelnen Quecksilberatome. Das Boraanthracen **B23** zeichnet sich durch seine Fähigkeit aus, stabile 1:1-Komplexe mit Distickstoffbasen wie Phthalazin zu bilden.^[51] Die Verbindungen **B23** und **B27** sind überdies gute Beispiele dafür, dass die Kategorisierung Lewis-saurer Wirt-Systeme nicht immer eindeutig ist, da sich beide auch zu den cyclischen Derivaten zählen lassen.

Dass viele der in Schema 2.5 gezeigten Rezeptoren auf die Komplexierung monoatomarer Anionen beschränkt sind bzw. nur ein einzelnes Atom kleiner Moleküle chelatisiert werden kann, ist kein Zufall, sondern eine logische Konsequenz aus den geringen Abständen der Lewis-aciden Zentren zueinander. Diese liegen (für Bor-funktionalisierte Benzole und Naphthaline) im Bereich von 3.0–3.4 Å.^[52] Zur sukzessiven Vergrößerung der Kavität zwischen den Lewis-sauren Funktionen, eignen sich starre Grundgerüste, wie sie in Schema 2.6 gezeigt sind.



Schema 2.6: Beispiele für bidentate Lewis-Säuren an starren Grundgerüsten mit erweiterter Kavität.

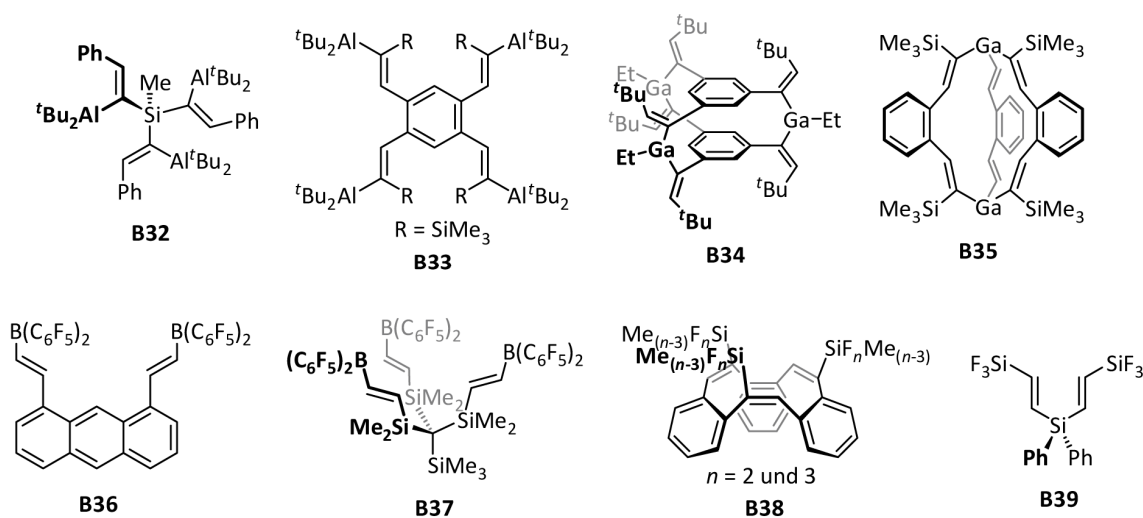
Die Triptycenen- und Biphenylen-basierten Diborane **B28** und **B29** bilden $\mu_2(1,2)$ -Komplexe mit Cyanid-Ionen, wobei **B29** in der Lage ist, das Anion aus dem Komplex $[\mathbf{B28} \cdot \text{CN}]^-$ zu abstrahieren.^[52] Des Weiteren eignet sich **B29** zur Bindung von Hydrazin. Komplex $\mathbf{B29} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ ist bei Raumtemperatur stabil gegenüber Luft und Wasser. Zudem findet bei 60 °C eine quantitative Umsetzung von Benzaldehyd zu Benzylidenhydrazon unter Freisetzung von **B29** statt.^[52] Die neutrale bidentate Antimon(V)-Lewis-Säure **B30** stammt von Gabbai und Hirai aus dem Jahr 2015.^[53] Sie wird von den Autoren als erste neutrale Hauptgruppen-Lewis-Säure mit der Fähigkeit, Fluorid-Ionen aus wässriger Lösung einzufangen, bezeichnet. Weitaus älter ist das von Katz im Jahr 1989 beschriebene Diboronat **B31**, welches ein starres 1,8-Diethynylantracenen-Grundgerüst trägt.^[54] Katz gelang es, die Komplexierung verschiedener Pyrimidin-Derivate durch **B31** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachzuweisen, wobei er unterschiedliche 1:1- und 1:2-Addukte

(Säure:Base) postulierte. Es ist jedoch zu erwähnen, dass seine Hypothesen hierzu auf chemische Verschiebungen von lediglich bis zu 0.1 ppm in $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gestützt sind.

2.2.4 Wirtssysteme durch Funktionalisierung von Alkinen

Die bisher gezeigten Wirtssysteme zeigen fast ausschließlich Struktur motive, in denen die Lewis-sauren Atome in aliphatischen Kohlenwasserstoffen integriert, oder direkt an einen aromatischen Grundkörper gebunden sind. Die einzige Ausnahme stellt das Dialkynylanthracen **B31** dar, bei dem die Boratome und das aromatische System durch eine starre Alkynyl-*Spacer*-Einheit verbunden sind. Allgemein verfügen (terminale) $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen über den Vorzug einer vielseitigen Funktionalisierbarkeit. Darüber hinaus stellt die Erweiterung um Alkynyl-Einheiten oft eine Möglichkeit dar, Abstände zwischen funktionellen Gruppen zu erhöhen.

Eine gängige Methode zur Lewis-sauren Funktionalisierung von (Poly)alkinen mit Bor-, Aluminium-, Gallium- und Silicium-haltigen Funktionen ist die Hydrometallierung. So nutzten Uhl *et al.* die Hydroaluminierung geeigneter Tri- und Tetraalkine zur Darstellung der mehrzähligen Alane **B32**^[55] und **B33**^[56] (Schema 2.7). Die Regioselektivität dieser Reaktionen zeigt sich daran, dass die Aluminium-Substituenten ausschließlich in β -Position zu den Phenyleinheiten gefunden werden.

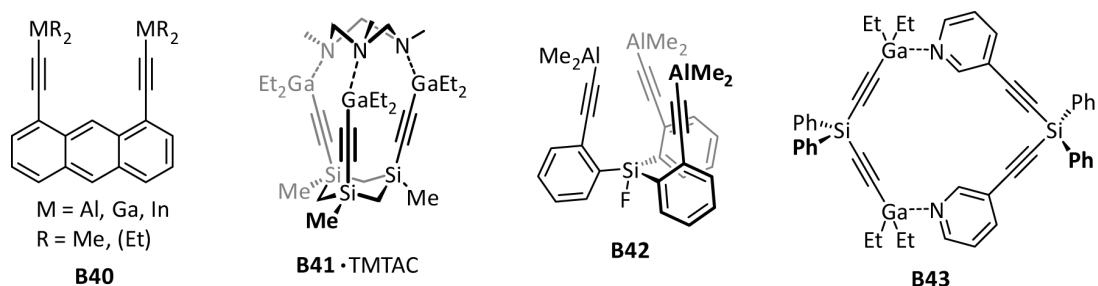


Schema 2.7: Die Erdmetall- und Silicium-haltigen Poly-Lewis-Säuren **B32** – **B39** sind durch Hydrometallierung entsprechender Alkine zugänglich.

Ebenfalls von Uhl und Mitarbeitern stammen die Gallane **B34**^[57] und **B35**,^[58] welche die Strukturen molekularer Kapseln aufweisen. Beide Verbindungen konnten durch Hydrogallierung Alkynyl-substituierter Benzole und anschließende Alkaneliminierung erhalten werden. Terminale Alkine hingegen eignen sich nicht zur Addition von Alanen oder Gallanen, können dafür aber in Hydroborierungsreaktionen^[59] umgesetzt werden. Beispiele hierfür sind die Verbindungen **B36**^[60] und **B37**,^[61] bei denen eine selektive β -Ständigkeit der Boryl-Substituenten zum jeweiligen Grundkörper ausgemacht werden kann. Das zur Darstellung beider Wirt-Systeme benötigte Bis(pentafluorphenyl)boran ist auch als *Piers' Boran* bekannt.^[62]

Des Weiteren können auch Hydrosilylierungsreaktionen unter Verwendung elektronenarmer Silane zur Darstellung Lewis-saurer Rezeptoren genutzt werden. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Hydrometallierungsreaktionen, verläuft die Hydrosilylierung jedoch nur unter Pt(0)-Katalyse. Als gängiges Katalysator-System ist der Karstedt-Katalysator bekannt, ein Gemisch aus Hexachloroplatinsäure und 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan.^[63] Dieses wurde von Mitzel *et al.* zur Darstellung der Fluorsilane **B38**^[64] und **B39**^[65] genutzt, wobei zunächst mit entsprechenden Chlorsilanen hydrosilyliert und im Anschluss eine Substitution der Chlor- gegen Fluoratome mittels Antimontrifluorid durchgeführt wurde. Ferner konnte gezeigt werden, dass das Disilan **B39** zwei Fluorid-Ionen aus trockenem Kaliumfluorid zu binden vermag, sofern [2.2.2]Kryptand zur Komplexierung der Kalium-Kationen eingesetzt wird.^[65]

Eine Möglichkeit zur Funktionalisierung terminaler Alkine unter Erhalt der C≡C-Dreifachbindung ist die Umsetzung mit Trialkylerdmetall-Verbindungen in Alkan-Eliminierungsreaktionen. Hierbei stellt das Austreten meist gasförmiger Alkane eine geschickte Einflussnahme auf das chemische Gleichgewicht dar, wodurch die Produkte oft in sehr guten Ausbeuten isolierbar sind. Einige Beispiele von Mitzel *et al.* sind in Schema 2.8 gezeigt.



Schema 2.8: Beispiele für zwei- und dreizählige Erdmetall-Rezeptoren mit starren Alkynyl-Funktionalitäten.

Die Al-, Ga- und In-substituierten Anthracene **B40** weisen deutliche Ähnlichkeiten zu dem zuvor von Katz synthetisierten Diboronat **B31**^[54] (Schema 2.6) auf. Im Gegensatz zu Letzterem gelang zudem die Strukturaufklärung im Festkörper mittels Röntgenbeugungsexperimenten.^[66] Diese zeigen für alle Derivate **B40** die Ausbildung dimerer Einheiten, welche in THF-Lösungen unter Erhalt der jeweiligen Monomere aufgebrochen werden können. Die Verbindungen **B41**^[67] und **B42**^[68] sind Beispiele für semi-flexible tridentate Lewis-Säuren. Sowohl für diese beiden Spezies, als auch für das GaEt₂-Derivat des Typs **B40** wurde die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen mit Hilfe von Diffusions-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Letztgenannte Verbindung zeigt unterschiedliche Bildungsmechanismen bei der Titration mit den Basen Pyridin und Pyrimidin.^[69] Der Wirt **B41** ist ein geeigneter Rezeptor für die dreizählige Base 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-triazacyclohexan (TMTAC), so dass bei annähernd äquimolaren Verhältnissen ein 1:1-Komplex nachgewiesen werden konnte.^[67] Das Trialan **B42** weist eine etwas größere Kavität auf, als das Trigallan **B41**. Komplexierungs-Experimente mit der Gast-Verbindung 1,3,5-Tri[(dimethylamino)methyl]benzol lieferten Hinweise auf einen stöchiometrischen Säure-Base-Komplex, wobei Diffusionskoeffizient-Molekulargewicht-Korrelations-Studien ein 2:2-Addukt nahelegen.^[68]

Eine spezielle Herausforderung stellt die Untersuchung entsprechender neutraler Wirt-Gast-Komplexe nicht nur in Lösung, sondern vielmehr deren struktureller Nachweis durch Röntgenkristallstrukturanalyse dar. Einige der wenigen existenten Beispiele mehrzähliger 1:1-Komplexe, deren strukturelle Aufklärung im Festkörper gelang, sind die zuvor genannten Addukte **B6b** · C₄H₄N₂^[30] (Schema 2.3), **B23** · C₈H₆N₂^[51] (Schema 2.5) und **B29** · N₂H₄^[52] (Schema 2.6). Dies zeigt, dass der aktuelle wissenschaftliche Kenntnisstand fast ausschließlich auf die μ₂(1,2)-Komplexierung kleiner Gast-Moleküle mit N-N-Bindungen beschränkt ist. Ein jüngeres Beispiel für 1:1-Komplexe zweizähliger Säuren und Basen mit weitaus größerer Kavität stellt das Addukt **B43** dar (Schema 2.8).^[70] Der Arbeitsgruppe um Mitzel gelang dessen Strukturaufklärung im Festkörper, sowie die zweier weiterer supramolekularer Addukte der gezeigten Digallium-Lewis-Säure mit ähnlichen Distickstoffbasen. Wurden hingegen basische Substrate verwendet, deren intramolekularer N–N-Abstand nicht zur Kavität des Wirtes **43** passte, entstanden meist unlösliche (polymere) Niederschläge,^[70] was eindrucksvoll das Konzept der molekularen Erkennung veranschaulicht.

2.3 Anthracene

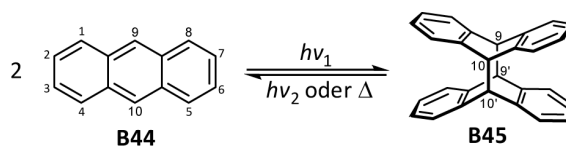
Im vorangegangenen Kapitel zum Thema *Poly-Lewis-Säuren und deren Wirt-Gast-Chemie* sind einige Rezeptoren gezeigt, welche über ein starres Anthracen-Rückgrat verfügen. Da in dieser Arbeit ebenfalls Anthracene und deren Photodimere synthetisiert sowie als Grundkörper für Poly-Lewis-Säuren genutzt wurden, wird im Folgenden eine kurze Einführung in die entsprechenden Verbindungsklassen gegeben.

2.3.1 Allgemeines

Dumas und Laurent fanden 1832 in den hochsiedenden Anteilen des Steinkohleteers eine polycyclische Kohlenwasserstoff-Verbindung, welche sie zunächst als *Paranaphthalin* bezeichneten und die wenig später den Namen *Anthracen* erhielt.^[71] Nachträglich konnte gezeigt werden, dass es sich dabei um ein kondensiertes Ringsystem handelt, welches mit 14π -Elektronen die Hückel-Regel ($4n + 2$) erfüllt. Heutzutage sind etliche Verfahren zur Darstellung von Anthracen **B44** und seinen Derivaten bekannt. So erfolgt die Darstellung im Labor oft durch Reduktion kommerziell erhältlicher substituierter Anthrachinone. Generell verfügen funktionalisierte Anthracene über den Vorteil eines inerten und planaren organischen Grundkörpers mit definierten Abständen der Substituenten zueinander. Aus diesem Grund finden sie Anwendung in weiten Teilen der organischen und metallorganischen Chemie.

2.3.2 Photodimerisierung

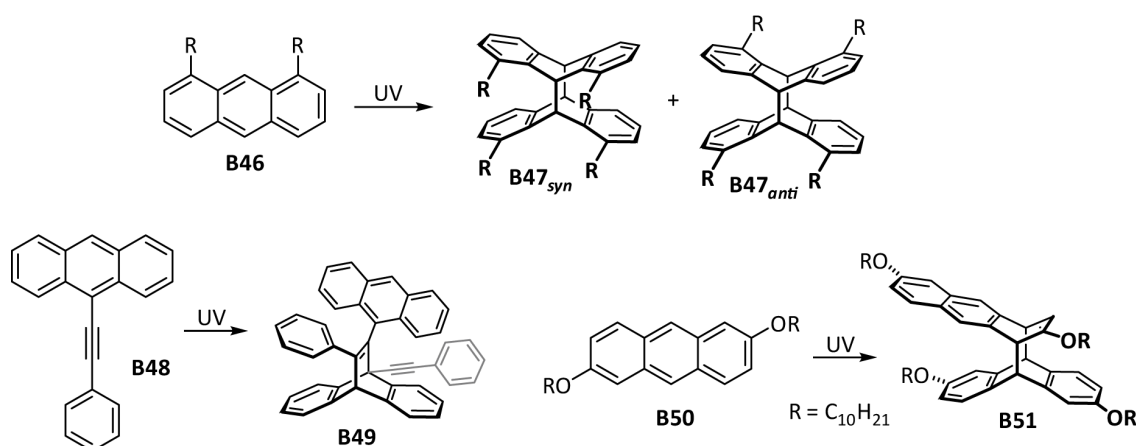
Im Jahr 1866 beobachtete Fritzsche, dass er einen farblosen kristallinen Feststoff erhielt, nachdem er eine gesättigte Anthracenlösung mit Sonnenlicht bestrahlte.^[72-76] Diese Kristalle ließen sich durch Schmelzen wieder in Anthracen (**B44**) zurücküberführen. Später, im Jahr 1891, gelang durch Kryoskopie die Bestimmung des Molekulargewichtes und damit der Nachweis, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um eine dimere Struktur des Anthracens handeln muss.^[77]



Schema 2.9: Reversible Dimerisierung von Anthracen (**B44**, samt Numerierung nach IUPAC) zum 9,10:9',10'-Photodimer **B45**. Die Dissoziation von **B45** zum Monomer **B44** kann thermisch oder photochemisch erfolgen.

Obwohl erste Mechanismusstudien zur photochemischen Bildung bereits 1905 unternommen wurden,^[78,79] gelang die exakte Strukturaufklärung nicht vor dem Jahr 1932, als erstmalig Röntgenbeugungsexperimente an der Verbindung durchgeführt wurden,^[80] welche eine $[4\pi + 4\pi]$ -Cycloaddition der zentralen Ringe des Anthracen-Monomers **B44** nachwies (Schema 2.9). Weitere Beweise für die Bildung des 9,10:9',10'-Photodimers **B45** lieferten 1955 Coulson mittels UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen^[81] und schließlich Ehrenberg 1966 durch Bestätigung der frühen Festkörperstruktur.^[82]

Eine Vielzahl an Studien über den Mechanismus der Dimerisierung lieferte weiteres grundlegendes Wissen.^[83] Im Zuge all dieser Entdeckungen hat das Interesse an der Photochemie des Anthracens ab den 1960er Jahren deutlich zugenommen, wobei nun ein stärkerer Fokus auf (mehrfach) substituierte Anthracene gelegt wurde. Durch $[4\pi + 4\pi]$ -Photodimerisierung entsprechender Derivate lassen sich Gerüste erhalten, deren Anzahl an gerichteten funktionellen Gruppen gegenüber dem jeweiligen Monomer verdoppelt ist. Eine Problematik, die hierbei jedoch in der Regel auftritt, ist die Bildung verschiedener Photo-Isomere, welche häufig, wenn überhaupt, nur schwer voneinander zu trennen sind.^[84] Die Anzahl potentieller Isomere hängt grundsätzlich mit dem Substitutionsmuster am Anthracen-Grundkörper zusammen. Für Derivate mit einem einzelnen Substituenten, der sich nicht in Position 9 oder 10 befindet, sind insgesamt vier unterschiedliche Isomere zu erwarten.^[85] Durch Einführung einer zweiten Funktion kann die Anzahl möglicher Produkte oft auf zwei reduziert werden. Dies gilt beispielsweise für 1,4-, 1,5-, 1,8- oder 2,6-substituierte Anthracene.^[86] So ist in Schema 2.10 die Photodimerisierung eines Anthracen-Derivates **B46** mit 1,8-Funktionalisierung angedeutet. Die hierbei entstehenden Produkte **B47_{syn}** und **B47_{anti}** werden auch, je nachdem ob alle Substituenten in dieselbe Richtung zeigen, als *head-to-head*- (für *syn*) oder *head-to-tail*-Isomer (für *anti*) bezeichnet.^[87] Für hochsymmetrische Anthracen-Derivate (z. B. mit Substituenten in den Positionen 9 und 10) existiert lediglich ein einziges mögliches $[4\pi + 4\pi]$ -Photodimer.

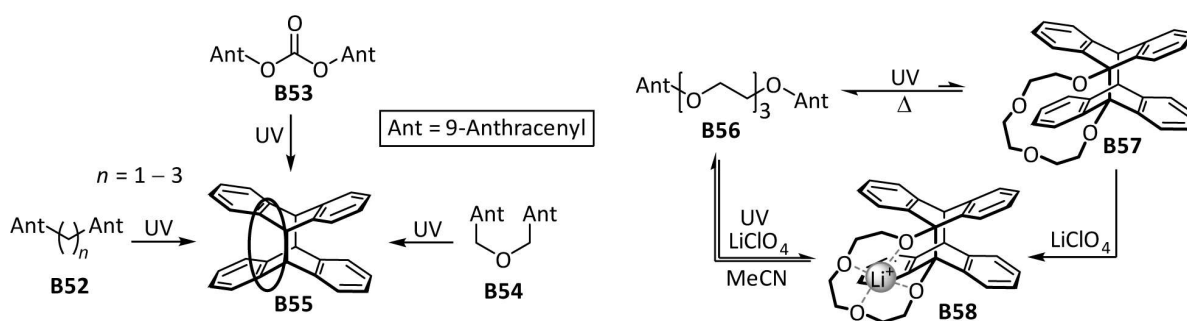


Schema 2.10: Die klassischen $[4\pi + 4\pi]$ -Photodimere **B47_{syn}** und **B47_{anti}** werden bei der Bestrahlung 1,8-substituierter Anthracene des Typs **B46** erhalten. Außerdem gezeigt sind zwei Beispiele nicht-klassischer Photodimerisierung.

Es ist anzumerken, dass bei der UV-Bestrahlung von Anthracenen neben klassischen Photodimeren auch nicht-klassische Cycloadditionsprodukte gebildet werden können, von denen zwei Beispiele in Schema 2.10 gezeigt sind. Wengleich das Monomer **B50**, ebenso wie die zuvor genannten Anthracene in einer $[4\pi + 4\pi]$ -Cycloaddition reagiert, entsteht als Hauptprodukt nicht das klassische 9,10:9',10'-, sondern ein 9,10:1',4'-Photodimer **B51**.^[88] Bei Verbindung **B49** handelt es sich um ein ganz spezielles $[4\pi + 2\pi]$ -Photodimer, welches bei der UV-Bestrahlung des Alkynylanthracens **B48** unter Einbeziehung der $C\equiv C$ -Dreifachbindung in die Cycloadditionsreaktion entsteht.^[89,90]

2.3.3 Photocyclomerisierung

Die Bildung eines Isomerengemisches beim Photodimerisierungsprozess kann ein erhebliches Problem darstellen. Neben den bereits erwähnten Schwierigkeiten bei der Produkttrennung, werden die zu erwartenden Isomere aufgrund sterischer und elektronischer Effekte in der Regel nicht zu gleichen Anteilen erhalten. Für Anthracene des Typs **B46** wird das entsprechende *head-to-tail*-Isomer **B47_{anti}** meist bevorzugt, wenn nicht gar ausschließlich gebildet. Dies ist von Nachteil, wenn es um die Zielstellung geht, alle funktionellen Gruppen gleich auszurichten. Eine Möglichkeit, die photochemische Produktvielfalt einzuschränken, stellt die flexible kovalente Verbrückung zweier Anthraceneinheiten dar. Solche *bichromophoren Systeme* können bei UV-Einstrahlung unter intramolekularer Cycloaddition reagieren, wobei aufgrund der Linker-Einheit oft nur die *head-to-head*-Anordnung realisierbar ist. Da der Ringschluss innerhalb des Reaktanden erfolgt, werden die gebildeten Produkte als *Photocyclomere* bezeichnet.^[84,91] Häufig wird die verbrückende Einheit in den Positionen 9 und 9' eingeführt. Beispiele für derartige Systeme sind die Bisanthracene **B52**,^[92–94] **B53**^[95] und **B54**^[96] (Schema 2.11), welche allesamt unter UV-Einstrahlung zu den entsprechenden 9,10:9',10'-Photocyclomeren des Typs **B55** reagieren. Es ist zu beachten, dass speziell bei höheren Konzentrationen auch intermolekulare *Photopolymere* in der *head-to-tail*-Anordnung gebildet werden können. Dies gilt oftmals für solche Derivate, deren verbrückende Einheit, unabhängig von den jeweilig Brückenatomen, eine Kettenlänge von $n = 3$ überschreitet.^[84]

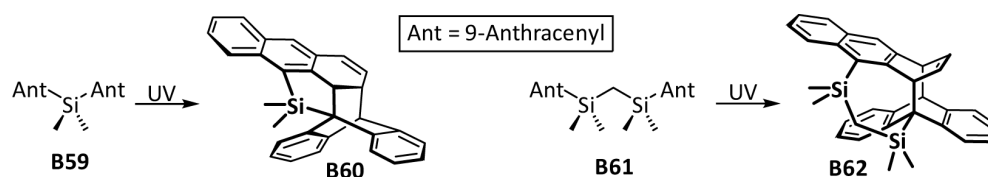


Schema 2.11: Photocyclomerisierung der Bisanthracene **B52** – **B54** unter klassischer $[4\pi + 4\pi]$ -Cycloaddition zu den Verbindungen des Typs **B55**. Das 9,10:9',10'-Photocyclomer des Polyoxyethylen-verbrückten Bisanthracens **B56** kann durch Chelatisierung eines Lithium-Ions bedeutend stabilisiert werden.

Ein elegantes Gegenbeispiel ist das Polyoxyethylen-verbrückte Bisanthracen **B56**, welches den UV-induzierten Ringschluss zum Cyclomer **B57** mit einer hohen Quantenausbeute durchführt.^[96,97] Gleichwohl wird aufgrund thermischer Instabilität sehr schnell das eingesetzte Substrat **B56** zurückerhalten. Werden der Reaktionslösung jedoch Lithium-Ionen zugesetzt, so entsteht bei Bestrahlung der hochstabile [12]Krone-4-Komplex **B58**. Die Rückreaktion zur offenkettigen Form erfolgt erst durch Solvatisierung des Lithium-Ions in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril.

Zuweilen entstehen, wie bereits für die Photodimerisierung beschrieben, auch bei der Photocyclomerisierung nicht-klassische Cycloadditions-Produkte. Dies gilt unter anderem für solche Derivate, deren Linker mit Siliciumatomen an die Anthraceneinheiten gebunden sind. So führt

die UV-Bestrahlung der Bisanthracene **B59** und **B61** zu den nicht-klassischen 9,10:1',2'- oder 9,10:1',4'-Photocyclomeren **B60**^[98] bzw. **B62**^[99] (Schema 2.12).



Schema 2.12: Beispiele für nicht-klassische Photocyclomerisierung.

2.3.4 Cycloreversion

Allgemein wird die reversible, photochemische Umwandlung einer chemischen Spezies zwischen zwei Formen A und B als *Photochromie* definiert.^[100] So besteht die Möglichkeit, Anthracen-Photodimere und -cyclomere durch Dissoziation in die entsprechenden Ausgangsverbindungen zurückzuführen (siehe Schema 2.9). Diese Prozesse können sowohl photochemisch, als auch thermisch erfolgen und werden als *Cycloreversion* (oder *Cycloeliminierung*) bezeichnet.^[101] Im Allgemeinen werden für die photochemische Dissoziation Wellenlängen zwischen 250–290 nm benötigt, welche jedoch eine augenblickliche Redimerisierung der gebildeten „Monomere“ zur Folge haben. Die thermische Dissoziation erfolgt in der Regel durch Schmelzen der dimeren Spezies oder durch Erhitzen sauerstofffreier Lösungen.^[101] Die benötigten Temperaturen können dabei stark variieren und sind von Art und Anzahl der funktionellen Gruppen an den Anthraceneinheiten abhängig.

Eine weitere Form der Cycloeliminierung besteht in der Dissoziation durch photoinduzierten Elektronentransfer, für den ein molekularer Elektronenakzeptor wie *para*-Chloranil benötigt wird.^[102] Letzterer abstrahiert im angeregten Zustand ein Elektron aus dem Anthracen-Dimer **AA** (Abbildung 2.1). Das entstandene Radikal-Kation-Dimer **AA**^{•+} spaltet sich nun in ein neutrales Anthracen-Molekül **A** und ein Radikal-Kation **A**^{•+} auf. Die beiden Radikale reagieren schlussendlich unter Erhalt eines zweiten neutralen Anthracen-Moleküls **A**.^[101]

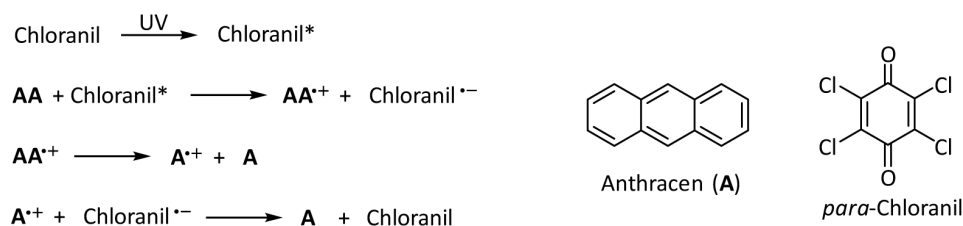


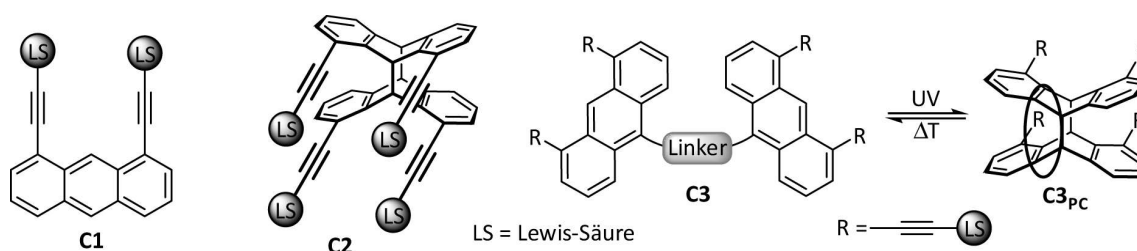
Abbildung 2.1: Photoinduzierter Elektronentransfer durch den molekularen Elektronenakzeptor *para*-Chloranil zur Cycloreversion eines Anthracen-Dimers **AA**.

Generell ist die Cycloreversion ein nützliches Werkzeug, um aus unerwünschten Photo-Isomeren die entsprechenden Anthracen-Monomere zurückzugewinnen. Ferner bietet sie das Potential, flexibel verbrückte Bisanthracene mit gerichteten Funktionalitäten als reversible Photoschalter nutzen zu können.

3 Motivation und Aufgabenstellung

Die einleitenden Kapitel zeigen, dass bereits einige Kenntnisse zur Darstellung poly-Lewis-saurer Systeme existieren und deren Anwendbarkeit als Rezeptoren für Lewis-basische Substrate grundlegend untersucht wurde. Die Verwendung gänzlich starrer organischer Grundgerüste führt dabei zu einer gesteigerten Selektivität bei der Erkennung der Gast-Spezies durch die Wirt-Moleküle. Hinreichend erforscht wurden bislang jedoch nur Rezeptoren mit Benzol- oder Naphthalin-Rückgrat, welche über verhältnismäßig kleine Kavitäten verfügen. Die geeigneten Substrate beschränken sich demnach hauptsächlich auf kleine anionische Gäste wie Halogenide, Azid, Cyanid oder Acetat. Addukte mit ungeladenen Substraten sind weitaus seltener zu finden und ebenfalls weitestgehend auf kleine Gast-Spezies limitiert. Die Komplexierung größerer Lewis-Basen erfordert hingegen maßgeschneiderte Wirt-Systeme mit erweiterten Kavitäten. Eines der wenigen Beispiele für solch ein rigides Grundgerüst, welches bereits von Katz bzw. Mitzel *et al.* zur Darstellung Erdmetall-basierter Rezeptoren genutzt wurde,^[54,66,69] ist 1,8-Diethinylantracen. Die Komplexierung Lewis-basischer Gast-Moleküle durch diese Wirt-Verbindungen konnte bis *dato* jedoch nur in Lösung untersucht werden.

Ziel dieser Arbeit ist demnach die Synthese neuartiger bidentater Lewis-Säuren des Typs **C1** (Schema 3.1), die Darstellung entsprechender supramolekularer Wirt-Gast-Komplexe sowie die Bestimmung ihrer Molekülstrukturen durch Röntgenbeugungsexperimente.



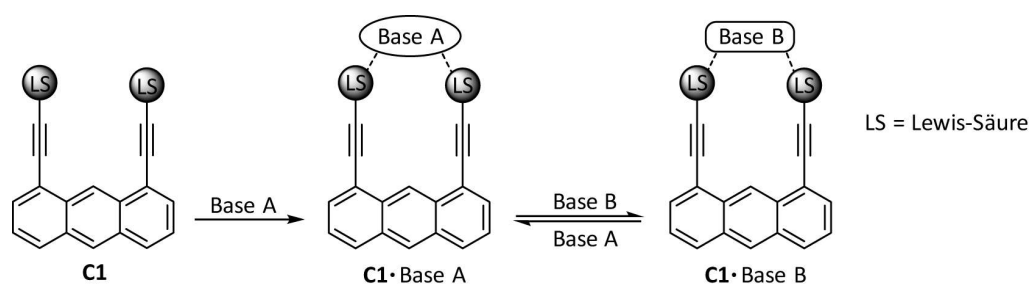
Schema 3.1: Schematische Darstellung bi- und tetradentater Lewis-Säuren **C1–C3**, als Zielverbindungen dieser Arbeit. Verbindungen des Typs **C2** entsprechen den *head-to-head*-Photodimeren der 1,8-Dialkynylantracen-Derivate **C1**. Die flexibel verbrückten Bisanthracene des Typs **C3** stellen potentielle, reversibel photoschaltbare Rezeptoren dar.

Neben der bisher sehr geringen Auswahl an genutzten starren Grundkörpern ist auch die Anzahl eingeführter Akzeptoratome beschränkt. So sind entsprechende Systeme mit mehr als zwei aciden Funktionen noch beinahe unerforscht. Mitzel *et al.* gelang die Synthese einiger tridentater Lewis-Säuren auf Basis dreifach substituierter Silane,^[61,68,103] Trisilacyclohexane^[67,104] sowie Benzole^[105] und Annulene.^[64] Die meisten dieser Vertreter verfügen jedoch über eine, wenn auch oft eingeschränkte, Flexibilität.

Die Photodimerisierung funktionalisierter Anthracene bietet prinzipiell die Möglichkeit, starre Grundgerüste mit vier oder mehr gerichteten Funktionalitäten zu generieren. Diese Fähigkeit soll genutzt werden, um erstmalig Grundkörper für vierzählige Lewis-Säuren des Typs **C2** im quantitativen Maßstab darzustellen (Schema 3.1). Die potentielle Bildung unerwünschter *head-to-tail*-Photo-Isomere könnte durch Einführung einer flexiblen Linker-Einheit zwischen zwei

Anthracen-Monomeren verhindert werden. So sind einige Systeme des Typs **C3** dafür bekannt, unter UV-Bestrahlung eine selektive *head-to-head*-Cyclomerisierung zu vollziehen. Überdies bergen sie das Potential, als schaltbare Rezeptoren zu fungieren, da UV-Licht-induzierte Cyclomerisierung und thermische Dissoziation oftmals reversibel durchgeführt werden können. Die tetrafunktionellen Systeme **C2** und **C3_{PC}** sollen ihrerseits in ersten Studien auf ihre generelle Fähigkeit, Lewis-Basen zu komplexieren, hin getestet werden.

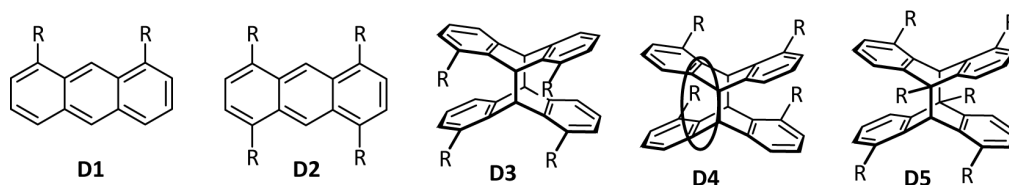
Generell sind über die bloße Bildung von Wirt-Gast-Komplexen hinaus, Austauschreaktionen der jeweiligen Gast-Moleküle nur wenig erforscht, wenngleich dies von hohem Interesse ist. So soll anhand eines zweizähligen Rezeptors **C1** die Selektivität bei der Substrat-Erkennung experimentell überprüft und gegebenenfalls mittels quantenchemischer Rechnungen nachvollzogen werden (Schema 3.2).



Schema 3.2: Schematische Darstellung des chemischen Gleichgewichtes zweier supramolekularer 1:1-Komplexe eines bidentaten Rezeptors **C1** mit unterschiedlichen Lewis-Basen.

4 Synthese und Wirt-Gast-Chemie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Grundgerüste auf Basis funktionalisierter Anthracene und ihrer Photodimere oder -cyclomere synthetisiert und verwendet. Eine Übersicht dieser Struktur motive ist in Schema 4.1 gezeigt. Neben den bereits bekannten Vertretern der 1,8-substituierten Anthracene **D1** wurde ein effizienter Zugang zu den entsprechenden 1,4,5,8-funktionalisierten Anthracen-Derivaten **D2** gefunden. Des Weiteren wurden neue Synthesevorschriften für Anthracen-Dimere des Typs **D3** und Anthracen-Cyclomere des Typs **D4** entwickelt. Für die Synthese letzterer mussten zunächst zwei 1,8-substituierte Anthracene mit einer Linker-Einheit in den Positionen 10 und 10' verbunden werden. Zudem wurde die gezielte *head-to-tail*-Photodimerisierung 1,8,10-substituierter Anthracene zur Darstellung hexa-funktionaler Grundgerüste des Typs **D5** genutzt. Die Synthesen der Grundgerüste sind in den Kapiteln 4.1–4.4 aufgeführt. Kapitel 4.5 befasst sich im Anschluss mit der Funktionalisierung durch (Halb-)Metallhaltige Akzeptor-Substituenten und Kapitel 4.6 mit der Wirt-Gast-Chemie einiger der erhaltenen Bor-Poly-Lewis-Säuren.

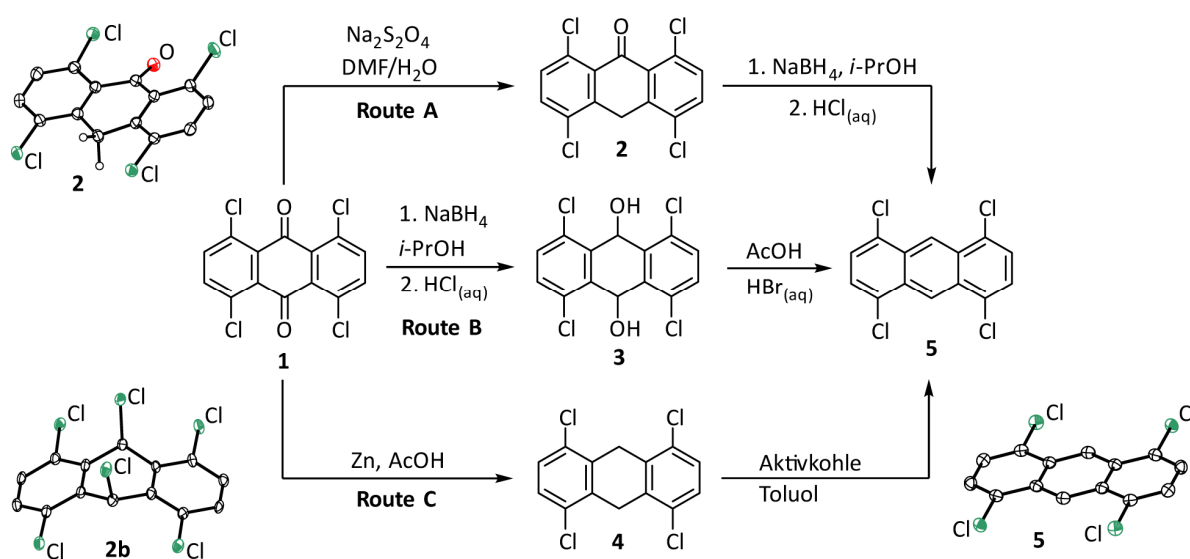


Schema 4.1: Im Rahmen dieser Arbeit synthetisierte und verwendete Anthracen-Derivate **D1** – **D5**.

Da ein Großteil der Ergebnisse dieser Arbeit bereits veröffentlicht ist oder die geschriebenen Manuskripte zur Veröffentlichung angenommen wurden, dienen die folgenden Kapitel lediglich zur Übersicht. Detaillierte Informationen hierzu finden sich in den Publikationen, welche im Anhang aufgeführt sind.

4.1 Grundgerüste auf Basis 1,4,5,8-funktionalisierter Anthracene

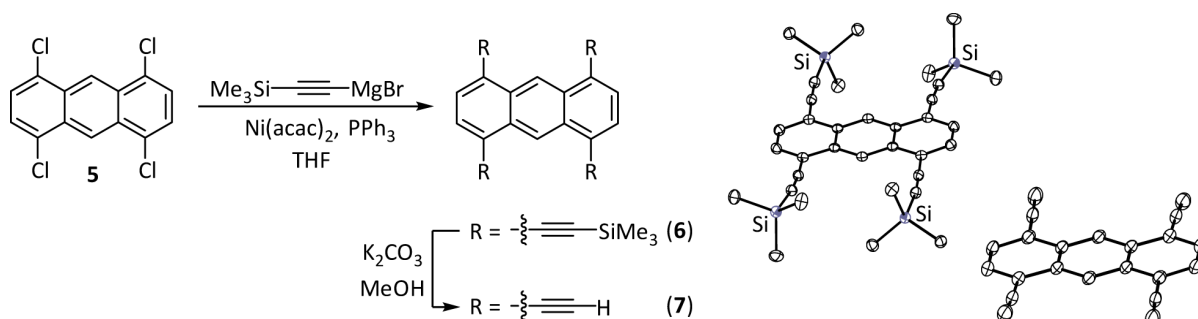
Wie einleitend erwähnt, existieren bereits einige Beispiele für zweizählige Akzeptor-Systeme auf Basis von 1,8-Diethinylanthracen. Eine Möglichkeit, die Anzahl funktioneller Gruppen zu verdoppeln, besteht in der symmetrischen Erweiterung der Substitution am Anthracen-Rückgrat um die Positionen 4 und 5. Dafür wurde das kommerziell erhältliche 1,4,5,8-Tetrachloranthraquinon (**1**) als Ausgangsverbindung verwendet. Analog zur Darstellung 1,8-substituierter Anthracene besteht auch hier der erste Schritt in der Reduktion der Carbonyl-Gruppen. Wie in Schema 4.2 gezeigt, wurden dazu drei verschiedene Routen (**A**, **B** und **C**) unter Erhalt unterschiedlicher (**2**, **3** und **4**) gewählt.^[106]



Schema 4.2: Darstellung von 1,4,5,6-Tetrachloranthracen (**5**) auf drei verschiedenen Routen über die Intermediate 1,4,5,8-Tetrachloranthracen-9(10*H*)-on (**2**, **Route A**), 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dihydroanthracen-9,10-diol (**3**, **Route B**) und 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dihydroanthracen (**4**, **Route C**). Ebenfalls dargestellt sind die Molekülstrukturen von **2**, **2b** und **5** im Kristall.

Anthron **2** ist durch Reduktion von **1** mit Natriumdithionit erhältlich und kann in einem zweiten Schritt durch Umsetzung mit Natriumborhydrid in einer Gesamtausbeute von 34 % in das gewünschte Anthracen **5** überführt werden (**Route A**). Ein hierbei entstehendes Nebenprodukt, welches mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert wurde, ist das Hexachlordihydroanthracen **2b**. Es stellte sich heraus, dass die direkte Reduktion von **1** mit Natriumborhydrid deutlich bessere Ergebnisse lieferte (**Route B**). Das als Nebenprodukt auftretende Diol **3** konnte problemlos durch Dehydratisierung in einem siedenden Gemisch aus Essig- und Bromwasserstoffsäure in das Anthracen **5** überführt werden, was zu einer Gesamtausbeute von 66 % führte. Ein dritter Reaktionsweg mit Zink als Reduktionsmittel lieferte ein Gemisch aus Anthracen **5** als Hauptspezies und 1,4,5,8-Tetrachlor-9,10-dihydroanthracen (**4**) als Nebenprodukt (**Route C**). Ohne Aufarbeitung wurde das Rohprodukt zur Oxidation des Dihydroanthracens **4** mit Aktivkohle in Toluol refluxiert. Die Ausbeute des gewünschten Produktes **5** lag hier bei 60 %.

Zur Einführung starrer Alkynyl-*Spacer* wurde Tetrachloranthracen **5** in einer vierfachen Kumada-Kreuzkupplungsreaktion mit [(Trimethylsilyl)ethynyl]magnesiumbromid zu dem vollständig konjugierten Tetraalkynylanthracen **6** umgesetzt (Schema 4.3). Die Abspaltung der Me₃Si-Schutzgruppen erfolgte mit Hilfe von Kaliumcarbonat in Methanol und lieferte 1,4,5,8-Tetraethynylanthracen (**7**) als starres vierzähniges Grundgerüst.



Schema 4.3: Vierfache Funktionalisierung des Tetrachloranthracens **5** mit starren Alkynyl-Substituenten zu 1,4,5,8-Tetraethynylanthracen (**7**) über das Trimethylsilyl-geschützte Derivat **6** sowie die Molekülstrukturen der beiden Produkte im Kristall.

Die drei Anthracen-Derivate **5**, **6** und **7** wurden neben multinuklearer NMR-Spektroskopie, hochaufgelöster Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse mittels UV/VIS-Spektroskopie analysiert. Die UV/VIS-Spektren aller drei Verbindungen zeigen eine Rotverschiebung der jeweiligen p-Absorptions-Bande gegenüber den entsprechenden 1,8-funktionalisierten Derivaten. Dieses Verhalten kommt am deutlichsten für das (Trimethylsilyl)ethynyl-substituierte Anthracen **6** zu tragen, bei dem das Absorptionsmaximum bei 451 nm liegt. Dies entspricht einer bathochromen Verschiebung um 38 nm gegenüber dem bifunktionellen 1,8-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]-anthracen (413 nm; Abbildung 4.1, links).

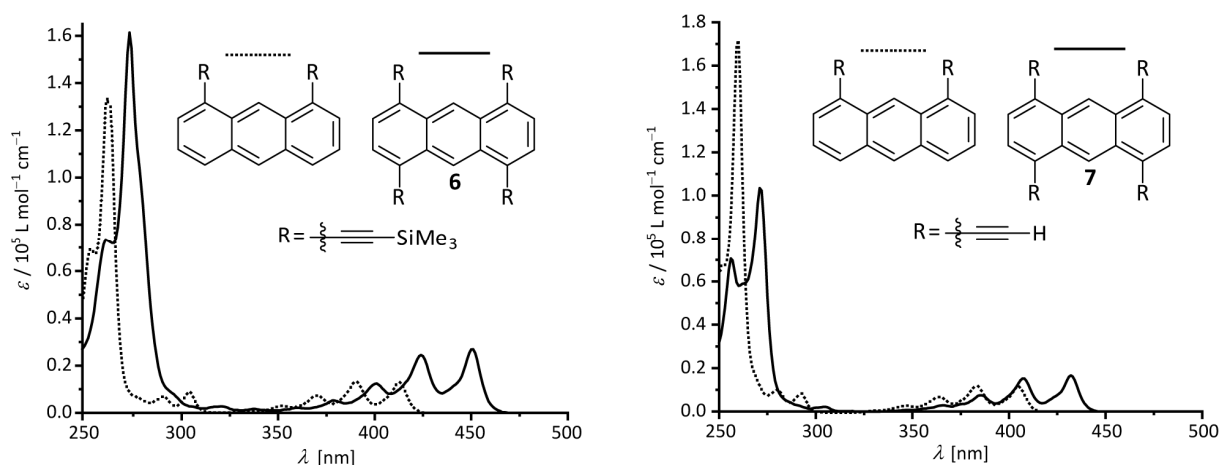
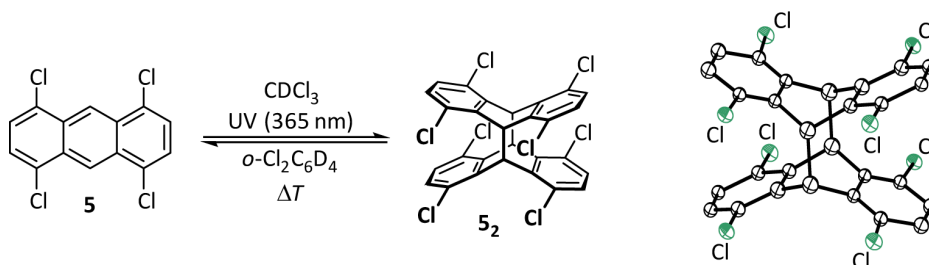


Abbildung 4.1: Vergleich der UV/VIS-Spektren von 1,8-Bis[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracen (gepunktete Linie) und 1,4,5,8-Tetrakis[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracen (**6**, durchgezogene Linie, beides links) sowie von 1,8-Diethynylanthracen (gepunktete Linie) und 1,4,5,8-Tetraethynylanthracen (**7**, durchgezogene Linie, beides rechts) in Dichlormethan.

Der gleiche Trend wird für das freie Tetraalkin **7** beobachtet, dessen Maximum in der p-Bande mit 432 nm eine Rotverschiebung um 27 nm gegenüber dem 1,8-Diethinylanthracen mit 405 nm erfährt (Abbildung 4.1, rechts). Im Fall von Tetrachloranthracen **5** beträgt die Rotverschiebung lediglich 13 nm (403 nm für **5** und 390 nm für 1,8-Dichloranthracen), da dieses über ein kaum erweitertes π -System verfügt.

Versuche, die 9,10:9',10'-Photodimere der Alkynyl-funktionalisierten Anthracene **6** und **7** durch UV-Licht-Bestrahlung (365 oder 420 nm) zu erhalten, scheiterten. Während Verbindung **7** überhaupt keine Umsetzung zeigte, kam es bei Verbindung **6** zu einer langsamen Zersetzung in mehrere nicht-identifizierte Spezies. Das Tetrachloranthracen **5** konnte hingegen annähernd vollständig photodimerisiert werden (Schema 4.4). Die Reversibilität der Photodimerisierung wurde zudem durch mehrtägiges Erhitzen einer Probe des Photodimers **5₂** in deuteriertem *ortho*-Dichlorbenzol $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen.



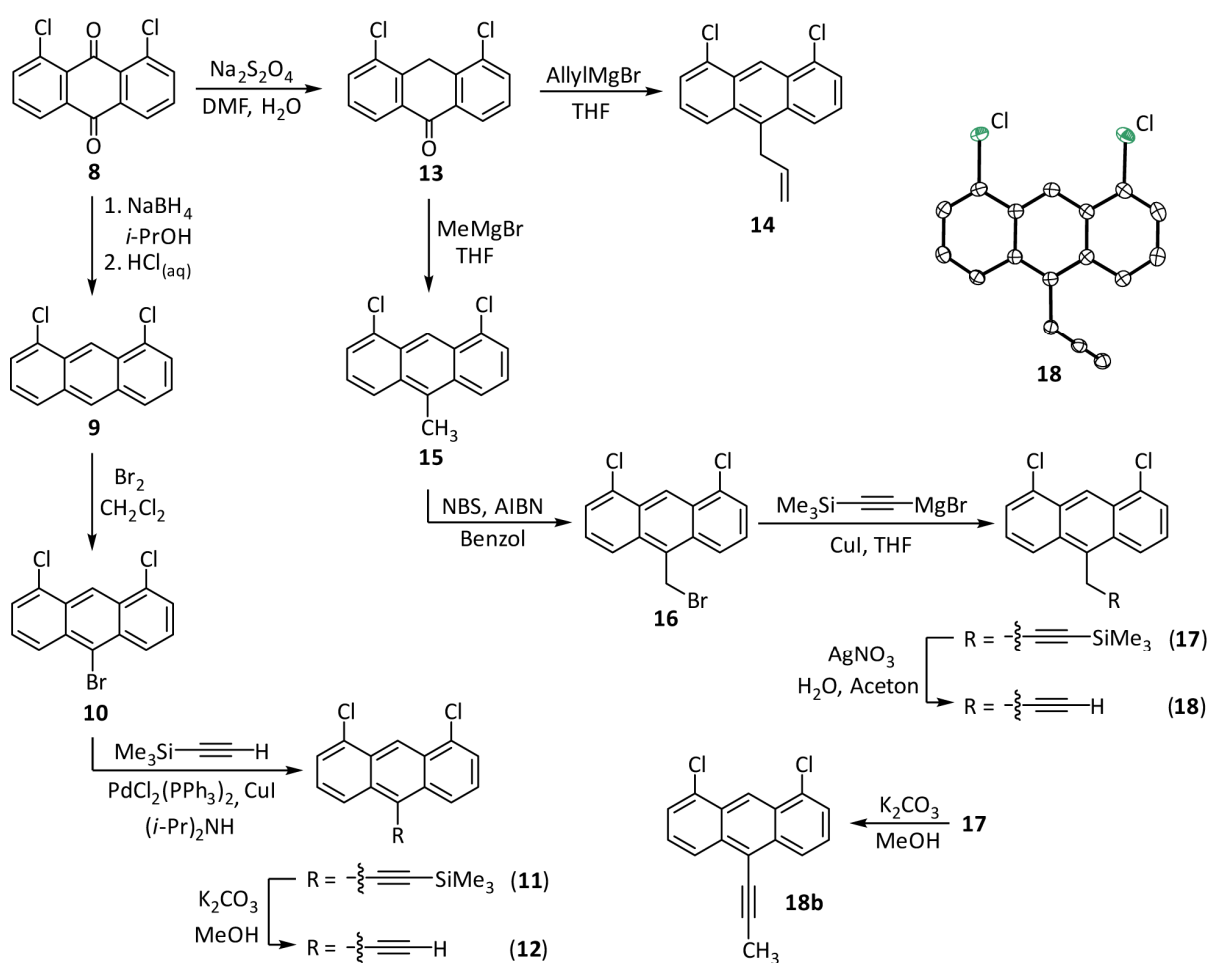
Schema 4.4: Photodimerisierung von Tetrachloranthracen **5** und thermische Spaltung des gebildeten 9,10:9',10'-Photodimers **5₂** sowie dessen Molekülstruktur im Kristall.

4.2 Grundgerüste auf Basis verbrückter Anthraceneinheiten

Durch Einführung einer Linker-Einheit zwischen zwei Anthraceneinheiten soll die Problematik der in Kapitel 2.4.2 thematisierten Isomerenbildung bei der Photodimerisierung unterbunden werden. Es ist bekannt, dass einige solcher verbrückter Bisanthracene unter UV-Bestrahlung eine vollständige und selektive 9,10:9',10'-Photocyclomerisierung eingehen.^[83,84] Bis *dato* handelt es sich jedoch bei den meisten Beispielen um nicht-funktionalisierte Anthracen-Derivate. Die Verhenkelung 1,8-substituierte Anthracene in Position 10 könnte nunmehr Grundgerüste mit vier gerichteten Funktionalitäten zugänglich machen und ist somit eines der zentralen Ziele dieser Arbeit. Zusätzlich bestünde die Möglichkeit, durch reversible Umwandlung zwischen cyclischer und offenkettiger Form, photoschaltbare Rezeptor-Systeme aufzubauen.

4.2.1 Synthese 1,8,9-funktionalisierter Anthracen-Grundbausteine

Zur Darstellung verbrückter Anthracene wurden zunächst, ausgehend von 1,8-Dichloranthrachinon (**8**), diverse Anthracen-Grundbausteine mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen in Position 10 synthetisiert (Schema 4.5).



Schema 4.5: Synthese verschiedener Anthracen-Bausteine zur späteren Verbrückung sowie die Molekülstruktur von 1,8-Dichlor-10-(prop-2-in-1-yl)anthracen (**18**) im Kristall.

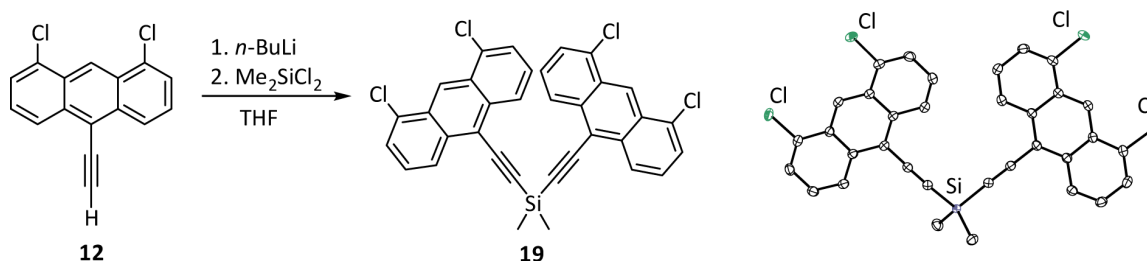
Dichloranthracen **9**^[107] und Dichloranthron **13**^[108] lassen sich durch Reduktion des kommerziell erhältlichen Anthrachinons **8** erhalten. Die Funktionalisierung von **9** in Position 10 erfolgte quantitativ durch Umsetzung mit elementarem Brom zu Bromanthracen **10**.^[109] Dieses wurde durch Substitution des Bromids in einer Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktion mit einer starren Alkinyleinheit in Position 10 versehen. Die Trimethylsilyl-Schutzgruppe des erhaltenen Alkinylanthracens **11** wurde durch Umsetzung mit Kaliumcarbonat in Methanol unter Erhalt der terminalen Alkinfunktion **12** abgespalten.^[110]

Ausgehend von Anthron **13** wurden durch Umsetzung mit entsprechenden Grignard-Verbindungen zwei unterschiedliche Anthracen-Derivate erhalten. Während das Allyl-substituierte Anthracen **14** seinerseits zur späteren Modifizierung in Olefin-Metathese- und Hydrosilylierungsreaktionen dient, wurde das Methyl-substituierte Anthracen **15** im Folgeschritt mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) unter Anwesenheit katalytischer Mengen des Radikalstarters Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in benzylicher Position bromiert. Ausgehend von dem hieraus resultierenden Brommethylantracen **16** wurde durch Umsetzung mit [(Trimethylsilyl)ethynyl]magnesiumbromid das Propargyl-substituierte Anthracen-Derivat **17** erhalten. Die Abspaltung der Schutzgruppe erfolgte in diesem Fall mit Silbernitrat und Wasser in Aceton unter Bildung des gewünschten terminalen Alkins **18**. Als nicht zielführend stellte sich hingegen die Reaktion von **17** mit Kaliumcarbonat in Methanol heraus, welche selektiv das 1-Propinyl-Isomer **18b** liefert (Schema 4.5).^[111]

Die Verbindungen **10**, **12**, **14**, **16** und **18** dienen zur späteren Synthese unterschiedlicher verbrückter 1,8-substituierter Bisanthracene. Deren Darstellung und Verhalten bei UV-Bestrahlung zur beabsichtigten Photocyclomerisierung ist in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.3 beschrieben.

4.2.2 Synthese starr-verbrückter Bisanthracene

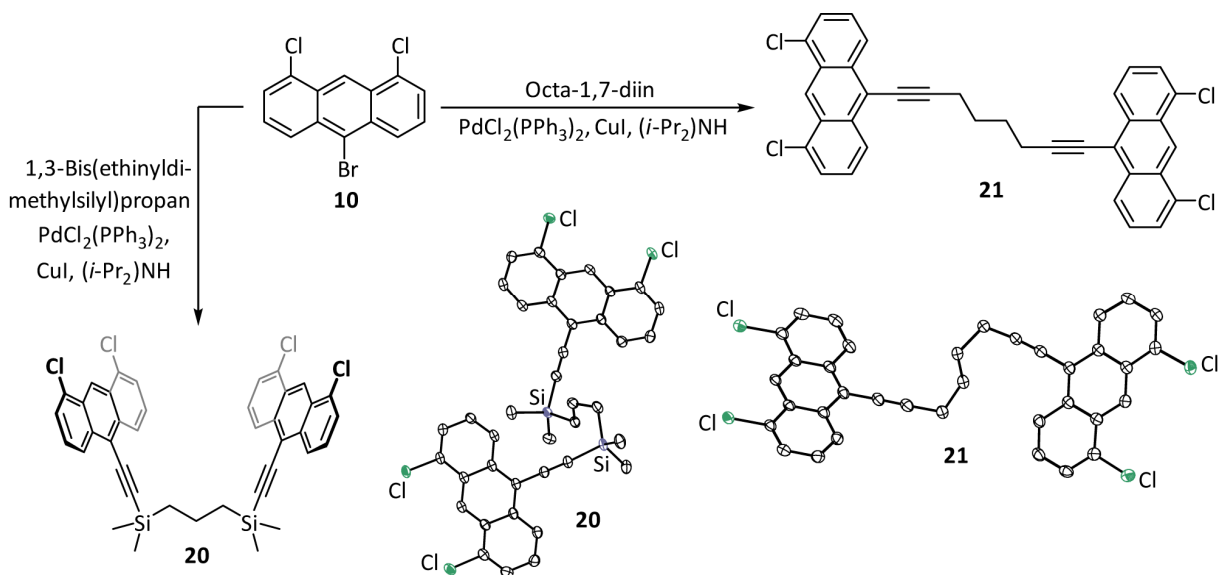
Vorarbeiten aus dem Arbeitskreis Mittel haben gezeigt, dass 1,8-Dichlor-10-ethinylanthracen **12** ein geeigneter Baustein zur Umsetzung in Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktionen mit unterschiedlichen Dihalogen-Aryl-Verbindungen darstellt.^[112] Die so erhaltenen verbrückten Bisanthracene verfügen über ein starres Rückgrat, welches eine gewisse Fixierung der vier Chlor-Substituenten bewirkt, jedoch auch eine schlechte Löslichkeit der entsprechenden Verbindungen nach sich zieht. Um Letzteres zu vermeiden, wurden im Rahmen dieser Arbeit (semi-)rigide Linker zwischen zwei Anthracenen eingeführt, welche die Löslichkeit des jeweiligen Zielmoleküls gewährleisten sollen.



Schema 4.6: Synthese und Festkörperstruktur von Bis[1,8-dichloranthracen-10-yl]ethynyl]dimethylsilan (**19**).

So wurde Ethynylanthracen **12** nach Deprotonierung mit *n*-Butyllithium in einer Salzeliminierungsreaktion mit Dichlordimethylsilan zum Bis[(anthracenyl)ethinyl]silan **19** umgesetzt (Schema 4.6). Dieses verfügt über ein ebenso starres Rückgrat, wie entsprechende Bisanthracene aus vorangegangenen Arbeiten, zeigt jedoch zudem eine gute Löslichkeit in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln.^[113]

Auch Bromanthracen **10** wurde zur Verbrückung in Sonogashira-Kreuzkupplungsreaktionen verwendet, was bereits in eigenen Vorarbeiten die Darstellung der semiflexibel verbrückten Bisanthracene **20** und **21** ermöglichte (Schema 4.7).^[114] Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Ausbeuten teilweise verbessert sowie die Charakterisierung der Produkte durch hochaufgelöste Massenspektrometrie und/oder Röntgenkristallstrukturanalyse vervollständigt werden. Wie bereits für Silan **19** beobachtet, zeigen auch die Verbindungen **20** und **21** eine gute Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln, verfügen aber indessen über ein deutlich flexibleres Rückgrat.



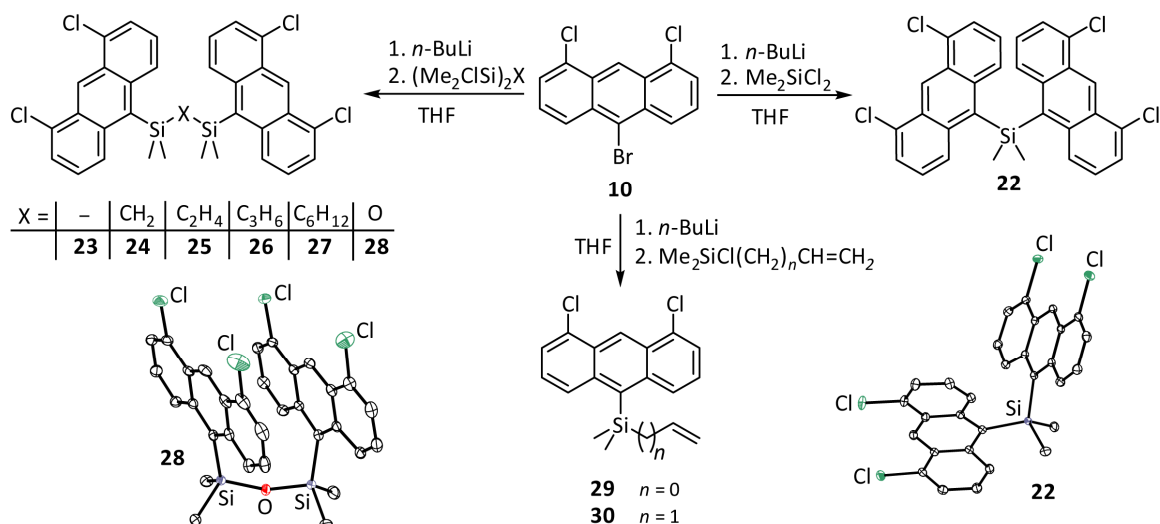
Schema 4.7: Synthese von 1,3-Bis[[(1,8-dichloranthracen-10-yl)ethinyl]dimethylsilyl]propan (**20**) und 1,8-Bis[(1,8-dichloranthracen-10-yl)octa-1,7-diyne (**21**) sowie deren Molekülstrukturen im Kristall.

Versuche der UV-Licht-induzierten Photocyclomerisierung aller drei Bisanthracene führten (vermutlich aufgrund der Alkynyl-Substituenten in Position 10) zu unselektiven Zersetzungen. Da die uneingeschränkte Flexibilität der Linker-Einheit eine Voraussetzung für die Ausbildung entsprechender Photocyclomere zu sein scheint, wird die Synthese solcher flexibel verbrückten Bisanthracene im folgenden Kapitel ausführlicher thematisiert.

4.2.3 Synthese und Photocyclomerisierung flexibel-verbrückter Bisanthracene

Vorarbeiten aus dem Arbeitskreis Mitzel zeigten, dass Bromanthracen **10** durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium in das entsprechende Lithioanthracen überführt werden und dieses in Salzeliminierungsreaktionen mit Chlorsilanen reagieren kann.^[112,114] Durch Verwendung entsprechender Disilane lässt sich so eine flexible Brücke zwischen zwei Anthracenen einführen (Schema 4.8).

Neben Dichlordimethylsilan wurden zahlreiche α,ω -Bis(chlordimethylsilyl)alkane zur Verankerung der Chromophore verwendet und so ein Zugang zu den flexibel verbrückten Bisanthracenen **22** – **27** erhalten, von denen die Derivate **22** – **24** erstmalig im Rahmen dieser Arbeit beschrieben sind.^[115]



Schema 4.8: Umsetzung von 10-Brom-1,8-dichloranthracen (**10**) in Salzeliminierungs-Reaktionen mit unterschiedlichen Dimethylchloresilanen sowie die Molekülstrukturen von **22** und **28** im Kristall.^[115]

Ebenfalls zugänglich sind die Alkenyl-substituierten Dimethylsilylanthracene **29** und **30**.^[112] Frühere Versuche, diese in Olefin-Metathese-Reaktionen bei Anwesenheit des Grubbs-I-Katalysators unter Erhalt semi-flexibler Linker-Einheiten umzusetzen, zeigten keinen Erfolg. Im Fall des Allyl-funktionalisierten Derivats **30** wurde nun stattdessen die Bildung geringer Mengen des Disiloxans **28** beobachtet, welches ohne Verwendung des Grubbs-I-Katalysators nicht gebildet wird. Einen effizienteren Weg zur Darstellung von **28** stellt die Umsetzung des lithiierten Anthracens mit 1,3-Dichlortetramethylidisiloxan dar (Schema 4.8).^[115]

Ein Großteil der verbrückten Bisanthracene konnte durch röntgenkristallographische Messungen strukturell charakterisiert werden. Es zeigte sich, dass Verbindungen mit kurzen Linker-Einheiten, wie **23** und **24**, in einer gefalteten Konfiguration mit vier gerichteten Chlor-Substituenten kristallisieren, während für die Derivate mit längeren Linker-Einheiten (z. B. **27**) eine gestreckte Konfiguration im Festkörper bevorzugt zu sein scheint (Abbildung 4.2).

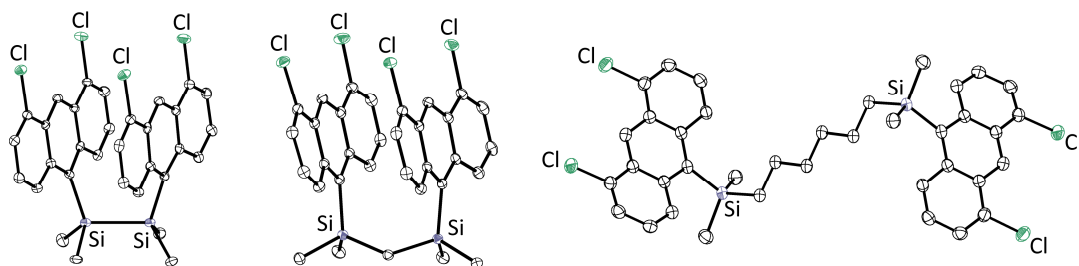
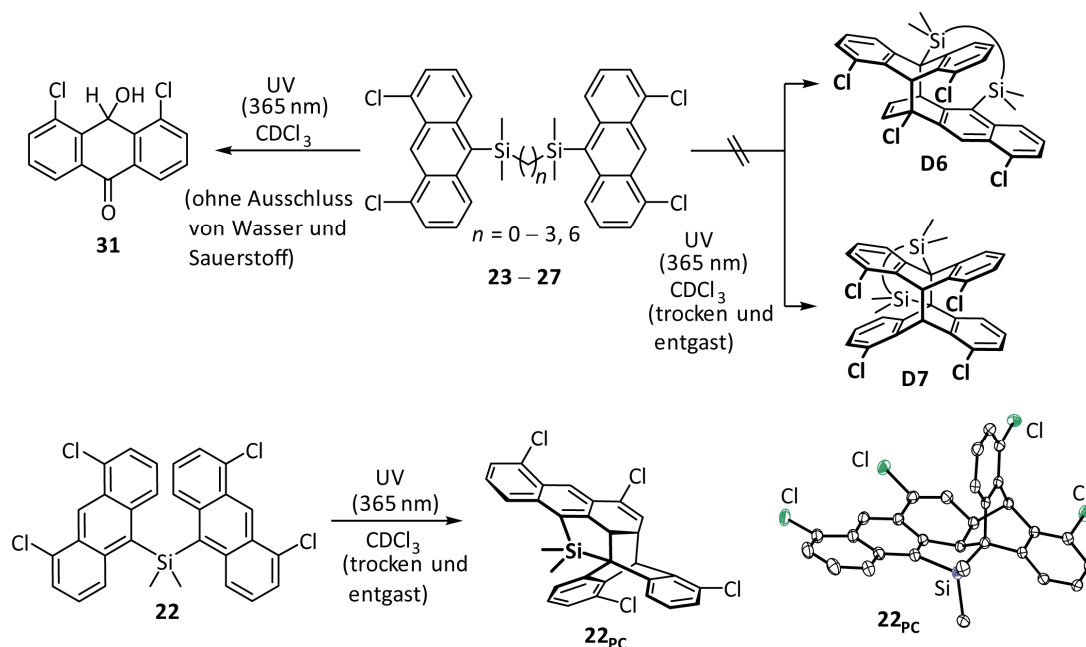


Abbildung 4.2: Molekülstrukturen der Verbindungen **23** (links) und **24** (mittig) mit gefalteter sowie der Verbindung **27** (rechts) mit gestreckter Konfiguration im Kristall.

Bouas-Laurent *et al.* zeigten, dass nicht-substituierte Anthracene mit kurzen α,ω -Bis(dimethylsilyl)alkan-Linkern bei UV-Bestrahlung (365 nm) unter 9,10:1',4'-Photocyclomerisierung reagieren.^[99,116,117] Analoge Experimente wurden im Rahmen dieser Arbeit für die Chlor-substituierten Derivate **23** – **27** durchgeführt, wobei jedoch unter Verwendung von trockenem und entgastem Chloroform als Lösungsmittel keinerlei Umsetzung festgestellt wurde (Schema 4.9).



Schema 4.9: Experimente zur Photocyclomerisierung der Bisanthracene **22** – **27** in An- und Abwesenheit von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit sowie die Molekülstruktur von **22_{PC}** im Kristall.^[115]

Vermutlich ist die erwartete 9,10:1',4'-Photocyclomerisierung und Bildung der Typ **D6**-Verbindungen durch die Chlor-Substituenten in Position 1 des Anthracen-Gerüsts inhibiert. Die Verwendung nicht-getrockneter und Sauerstoff-haltiger Lösungsmittel führte indessen zur Oxygenierung der Anthracen-Gerüste unter Ausbildung von 1,8-Dichlor-9-hydroxyanthracen-10(9H)-on (**31**) in allen fünf Fällen.^[112,114,115] Experimente von Klaper *et al.* legen nahe, dass hierbei zunächst die Reaktion mit Sauerstoff zur Endoperoxid-Bildung führt.^[118] In einem zweiten Schritt kommt es vermutlich zur Hydrolyse der C_{Ant}-Si-Bindung, gefolgt von einer heterolytischen Spaltung der O-O-Bindung. Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt sich für das Bisanthracenyl-dimethylsilan **22**. Bei Bestrahlung mit UV-Licht in Abwesenheit von Sauerstoff kommt es in einer $[4\pi+2\pi]$ -Cycloadditions-Reaktion zur quantitativen Bildung des 9,10:3',4'-Photocyclomers **22_{PC}**. Daney *et al.* fanden in diesem Fall das gleiche Ergebnis für das entsprechende nicht-chlorierte Derivat.^[98]

Verbindung **22_{PC}** wurde mittels Röntgenkristallstrukturanalyse und auch NMR-spektroskopisch untersucht. Ausschnitte aus dem ¹H-NMR-Spektrum sind in Abbildung 4.3 gezeigt, wobei jedes Proton am aromatischen System aufgrund der geringen Symmetrie der Verbindung mit einem eigenen Signal in Resonanz tritt.

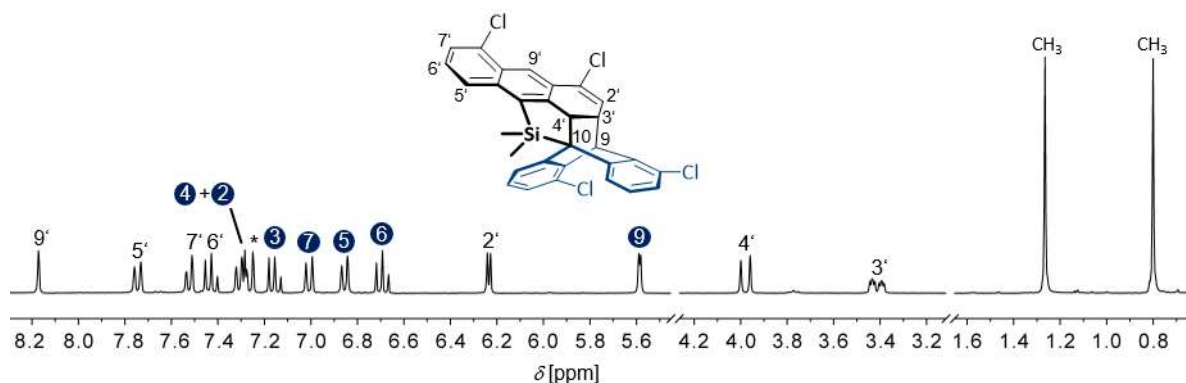
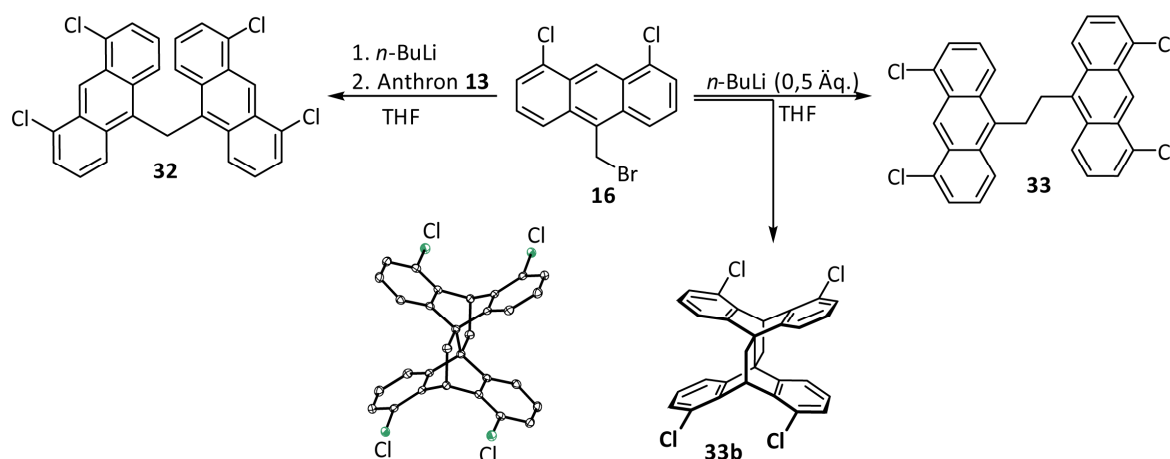


Abbildung 4.3: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum des 9,10:3',4'-Photocyclomers **22_{PC}** in CDCl_3 (*).

Da die gewünschte 9,10:9',10'-Photocyclomerisierung flexibel-verbrückter Anthracene mit Si-Aryl-Bindungen in Position 10 nicht erfolgreich war, wurden im Folgenden reine Kohlenwasserstoff-Linker zwischen den Anthraceneinheiten verwendet. Bei diesen handelt es sich um ein- bis viergliedrige Alkylen-Einheiten, welche ausgehend von unterschiedlichen, in Kapitel 4.2.1 beschriebenen, Anthracen-Monomeren aufgebaut wurden.

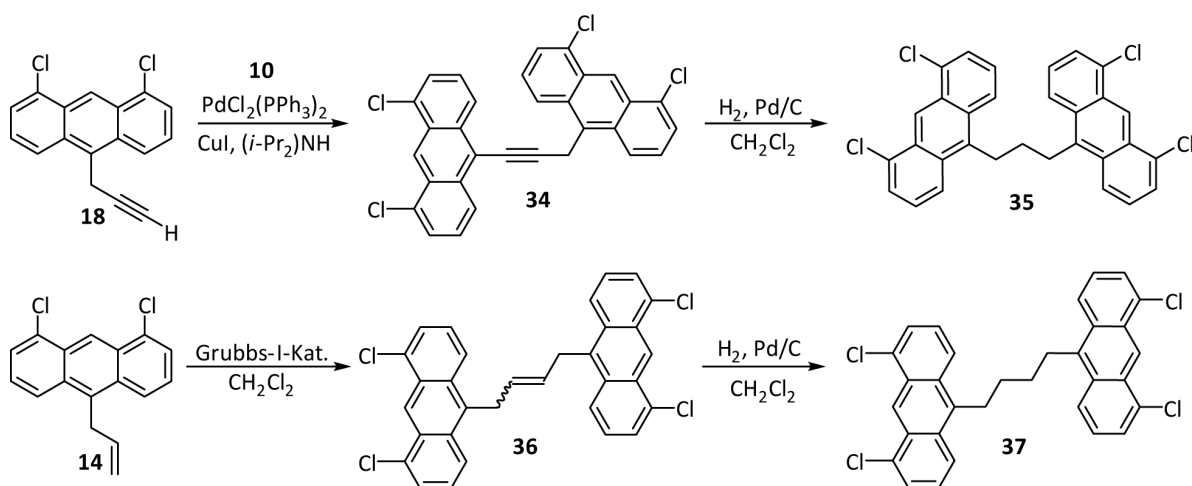


Schema 4.10: Synthese der Methylene- und Ethylene-verbrückten Bisanthracene **32** und **33**. Das Lepidopteran **33b**, dessen Molekülstruktur im Kristall gezeigt ist, wird als Nebenprodukt gebildet.

Zur Darstellung der Methylene- und Ethylene-verbrückten Derivate **32** und **33** wurde Brommethylantracen **16** als Grundbaustein verwendet (Schema 4.10). Dieses lässt sich durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ in das entsprechende Lithiomethylantracen überführen, welches nukleophil an 1,8-Dichloranthracen-10(9*H*)-on (**13**) addiert werden kann, wodurch nach Wasserabspaltung das Bisanthracenylmethan **32** entsteht. Wird bei der Lithiierung von **16** nur ein halbes Äquivalent *n*-Butyllithium verwendet, so reagiert das gebildete Lithiomethylantracen mit dem verbliebenen Brommethylantracen **16** unter Salzeliminierung zum Bisanthracenylethan **33**.^[111] Ein Nebenprodukt, welches häufig bei der Darstellung solcher Bis(anthracen-10-yl)ethane entsteht, ist das entsprechende Tetrabenzotetracyclotetradecatetraen, welches auch als *Lepidopteran* bezeichnet wird.^[119] In diesem Fall handelt es sich um das Peritetrachlorlepidopteran **33b** (Schema 4.10), welches erstmalig im Jahr 1980 durch Becker *et al.* Erwähnung fand.^[120] Die

Bildung dieses unerwünschten Nebenproduktes konnte durch rasche Erwärmung auf Raumtemperatur nach Zugabe des *n*-Butyllithiums verhindert und das gewünschte Produkt **33** durch Fällung aus der Reaktionslösung mit einer Ausbeute von 84 % erhalten werden. Wird das Reaktionsgemisch hingegen für mehrere Stunden bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt, entsteht das Lepidopteran **33b** als Hauptprodukt.^[111]

Die Einführung eines dreigliedrigen Kohlenwasserstofflinkers gelang ausgehend vom Propargylsubstituierten Anthracen **18**, das in einer Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktion mit 10-Brom-1,8-dichloranthracen (**10**) zu Verbindung **34** umgesetzt wurde (Schema 4.11). Als Ausgangsverbindung für die Verbrückung mit einer viergliedrigen Linker-Einheit diente indessen Allylanthracen **14**. Dieses konnte, wie bereits zuvor gezeigt,^[112] in einer Grubbs-I-katalysierten Olefin-Metathese zur Reaktion gebracht und so zu Verbindung **36** umgesetzt werden.



Schema 4.11: Einführung von drei- bzw. viergliedrigen Kohlenwasserstoff-Linkern in 10-Position zweier 1,8-Dichloranthracene zur Darstellung der Zielverbindungen **35** und **37**.

Die ungesättigten Linker-Einheiten der Bisanthracene **34** und **36** wurden jeweils in einem zweiten Schritt bei Raumtemperatur mit Wasserstoff und Anwesenheit katalytischer Mengen Palladium/Kohle unter Erhalt der Bisanthracenylalkane **35** und **37** reduziert. Wird die Reduktion von **34** nach einer Stunde angehalten, so zeigt sich bereits eine vollständige Umsetzung des Alkins **34** zum Olefin **35b** und Spuren von Alkan **35**. Für eine quantitative Bildung von Verbindung **35** musste der Wasserstoffüberdruck von 0.4 bar auf 1.2 bar erhöht und das Gemisch für mehrere Stunden gerührt werden.

Nachdem bereits in vorangegangenen Arbeiten die Festkörperstruktur der Butylen-verbrückten Spezies **37** aufgeklärt werden konnte,^[112] gelang in dieser Arbeit die Kristallisation und röntgenkristallographische Charakterisierung der Verbindungen **35**, **35b** und **36**. Wie für die Bisanthracene mit Silicium-haltigen Linker-Einheiten kommt es auch hier teilweise zur Streckung (für **35** und **36**) oder zur Faltung (für **35b**) der Moleküle im Kristall (Abbildung 4.4).^[111]

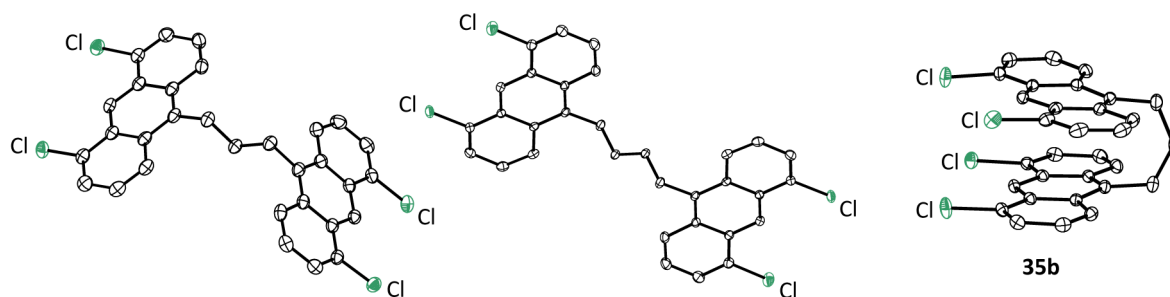
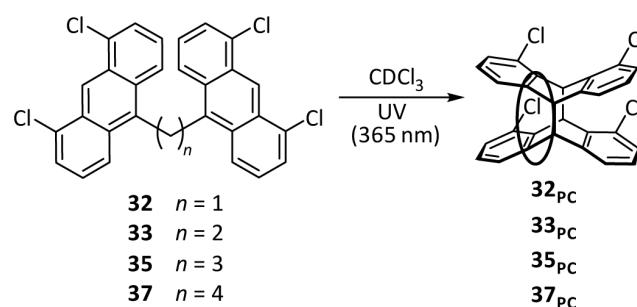


Abbildung 4.4: Molekülstrukturen der Verbindungen **35** (links) und **36** (mittig) mit gestreckter sowie der Verbindung **35b** (rechts) mit gefalteter Konfiguration im Kristall.

Es ist bekannt, dass unsubstituierte Bisanthracene mit kurzen Alkylen-Linkern in den Positionen 10 und 10' bei UV-Bestrahlung in der Regel 9,10:9',10'-Photocyclomere ausbilden.^[83,84] Um das Verhalten der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Chloranthracen-Derivate **32**, **33**, **35** und **37** bezüglich ihrer Photocyclomerisierbarkeit zu untersuchen, wurden entsprechende UV-Bestrahlungs-Experimente im NMR-Maßstab durchgeführt. Hierzu wurden die zu untersuchenden Substanzen in trockenem und entgastem CDCl_3 gelöst oder suspendiert und anschließend mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt. Die Umsetzung der Bisanthracene konnte in allen Fällen durch einen rapiden Farbwechsel der Lösungen von Gelb nach Farblos veranschaulicht werden. ^1H -NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen eine Bildung der vier 9,10:9',10'-Photocyclomere **32_{PC}**, **33_{PC}**, **35_{PC}** und **37_{PC}** (Schema 4.12), wobei diese nur in den ersten drei Fällen quantitativ erfolgt. Wenngleich das Cyclopropan-Derivat **32_{PC}** zunächst eine bessere Löslichkeit aufweist als die Ausgangskomponente **32**, kommt es nach wenigen Minuten zur Fällung eines farblosen Feststoffes und einer deutlichen Verringerung der Signalintensität im NMR-Spektrum. Im Fall des Butylen-verbrückten Bisanthracens **37**, wird bei der UV-Bestrahlung neben dem Photocyclomer **37_{PC}** die Bildung eines farblosen Feststoffes beobachtet, bei dem es sich vermutlich um schwerlösliche, in intermolekularen Cycloadditions-Reaktionen gebildete, Photooligomere handelt.^[111]



Schema 4.12: UV-Licht-induzierte 9,10:9',10'-Photocyclomerisierung der Bisanthracene **32**, **33**, **35** und **37**.

Durch langsames Eindampfen gesättigter Lösungen konnten von allen vier Photocyclomeren Einkristalle erhalten werden, welche sich zur Bestimmung der Festkörperstrukturen mittels Röntgenkristallstrukturanalyse eigneten. Bei den in Abbildung 4.5 gezeigten Molekülstrukturen handelt es sich um die ersten bekannten Beispiele für substituierte 9,10:9',10'-Photocyclomere mit vier nahezu parallel ausgerichteten (Chlor-)Funktionen.

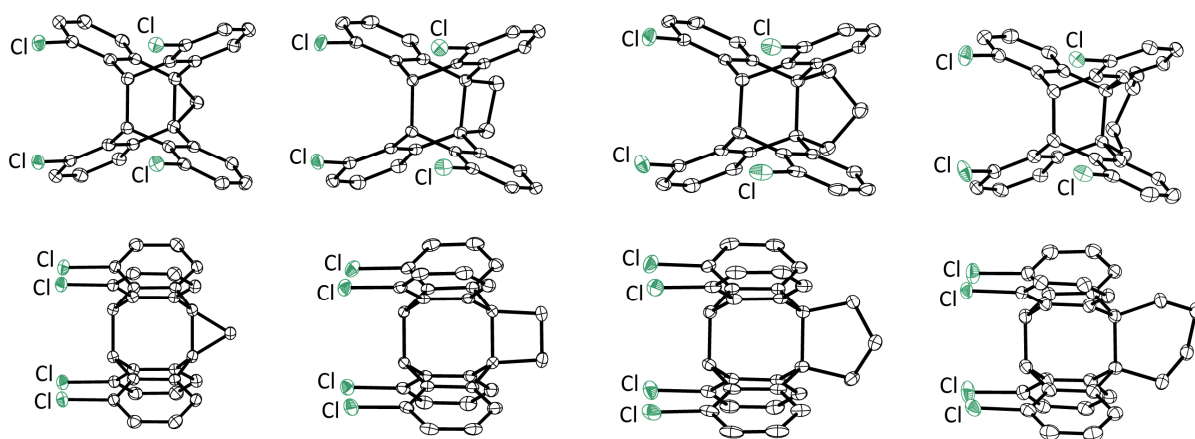
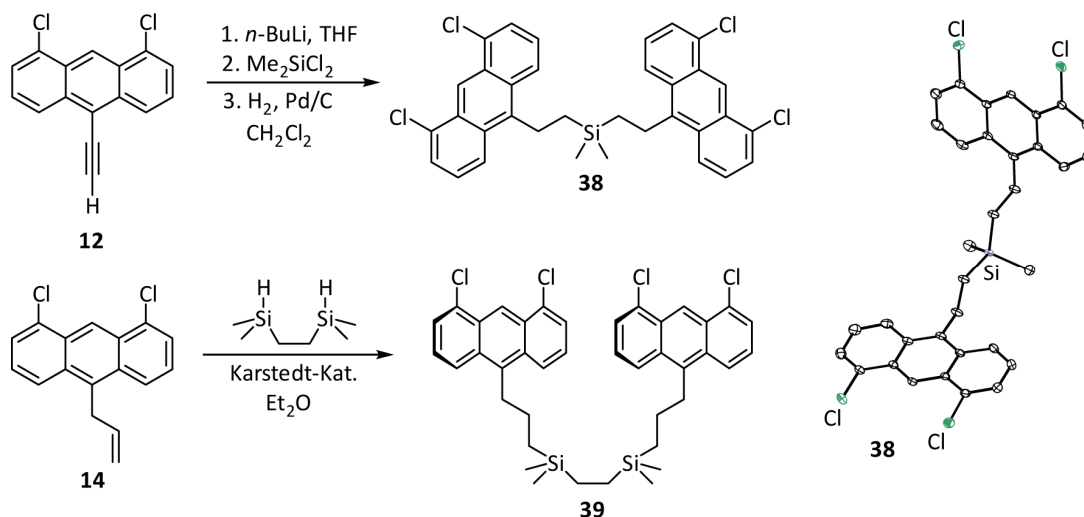


Abbildung 4.5: Molekülstrukturen der 9,10:9',10'-Photocyclomere **32_{PC}**, **33_{PC}**, **35_{PC}** und **37_{PC}** (von links nach rechts) im Kristall in Schrägansicht (oben) und in Seitenansicht (unten).

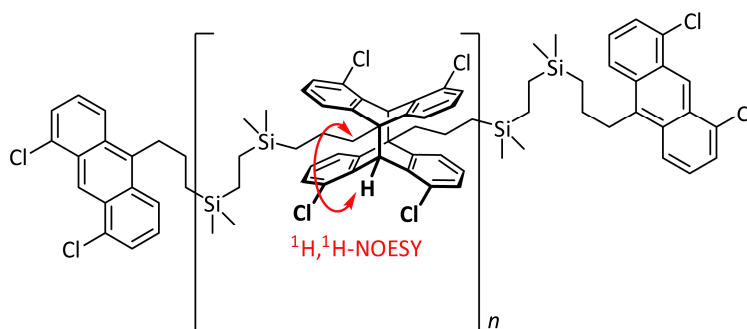
Die bisherigen in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse bestätigen, dass eine erfolgreiche Photocyclomerisierung verbrückter Anthracene stark von der jeweiligen Linker-Einheit zwischen den aromatischen Systemen abhängig ist. Während Dimethylsilyl-Substituenten in den Positionen 10 und 10' des Anthracen-Rückgrates jegliche 9,10:9',10'-Cyclomer-Bildung inhibieren, zeigten sich kurze (Poly-)Methylen-Ketten ($n = 1 - 4$) als geeignet. Ferner wäre es interessant, auch die UV-Bestrahlung entsprechender Bisanthracenylalkane mit höhergliedrigen Kohlenwasserstoffbrücken zu untersuchen, welche jedoch mit zunehmender Kettenlänge synthetisch nur schwer zugänglich sind. Einige ähnliche Derivate mit innerkettigen Dimethylsilyl-Einheiten lassen sich hingegen einfacher und ausgehend von einigen der in Kapitel 4.2.1 beschriebenen Anthracen-Grundbausteine synthetisieren. Beispiele hierfür sind die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Bisanthracene **38** und **39** mit fünf- bzw. zehngliedriger Linker-Einheit (Schema 4.13).



Schema 4.13: Synthese der langkettig-verbrückten Bisanthracene **38** und **39** sowie die Molekülstruktur von **38** im Kristall.

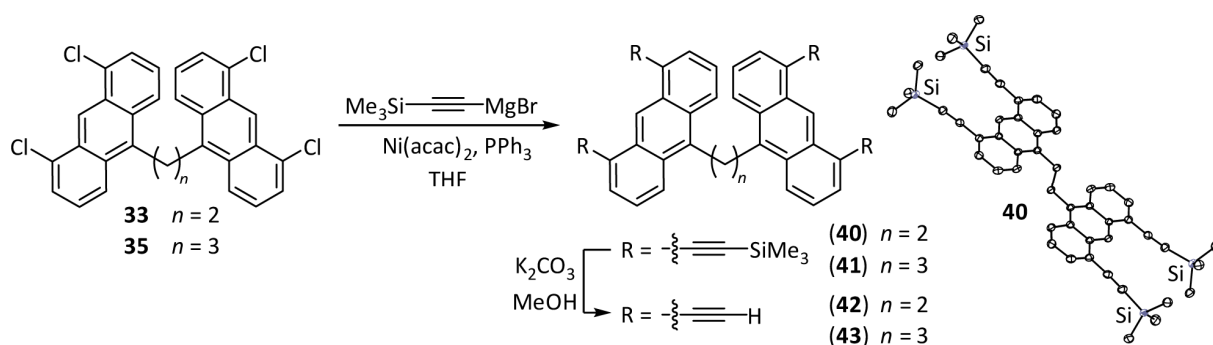
Verbindung **38** lässt sich durch Umsetzung von Ethinylanthracen **12** mit *n*-Butyllithium und Dichlordimethylsilan in einer Salzeliminierungsreaktion, gefolgt von einer katalytischen Hydrierung mit elementarem Wasserstoff an Palladium/Kohle erhalten. Verbindung **39** entsteht hingegen, wie bereits in eigenen Vorarbeiten gezeigt,^[114] bei der Hydrosilylierung zweier Moleküle des Allylanthracens **14** mit 1,2-Bis(dimethylsilyl)ethan in Anwesenheit des Karstedt-Katalysators.^[111]

Analog zu den zuvor beschriebenen Experimenten wurden auch die Verbindungen **38** und **39** der UV-Bestrahlung in CDCl₃ unterzogen. In beiden Fällen konnten keine Hinweise auf die Bildung intramolekularer Cycloadditionsprodukte erhalten werden, jedoch wurde die Bildung farbloser Feststoffe beobachtet. ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen legen nahe, dass es sich hierbei um intermolekular gebildete Oligomere handelt (Schema 4.14). Eine Bestätigung für diese Vermutung liefern ¹H¹H-NOESY-NMR-Spektren, in denen Kreuzsignale zwischen den Protonen in Position 9 des Anthracen-Gerüsts und den Gerüst-nahen Protonen der Propylen-Einheiten auftreten.^[111]



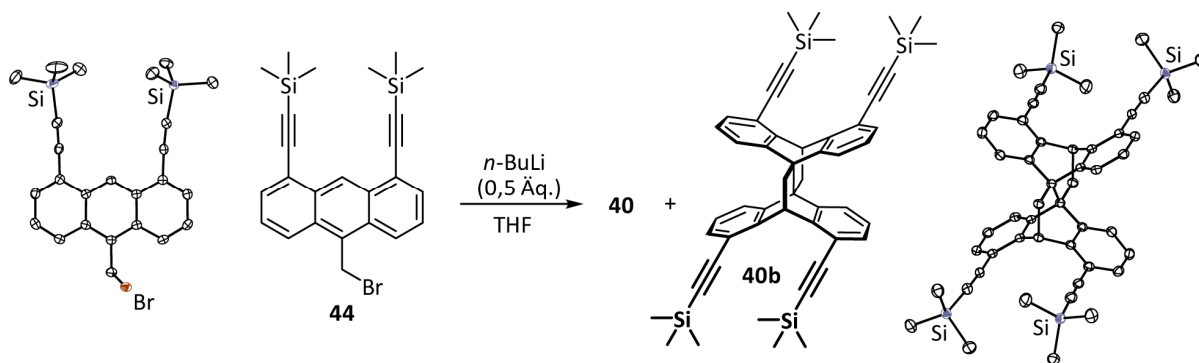
Schema 4.14: Schematische Darstellung eines postulierten Photo-Oligomers, gebildet durch intermolekulare 9,10:10',9'-Cycloadditionsreaktionen von Bisanthracen **39**. Die räumliche Nähe der gekennzeichneten Protonen wird durch ein Kreuzsignal im ¹H¹H-NOESY-NMR-Spektrum belegt.^[111,114]

Generell zeigen die Experimente zur UV-Bestrahlung, dass sich nur wenige der verwendeten Linker-Einheiten zur selektiven Ausbildung intramolekularer 9,10:9',10'-Photocyclomere eignen. Lediglich die Bisanthracene **33** und **35** mit Ethylen- bzw. Propylen-Brücke konnten auf die gewünschte Weise quantitativ und unter Erhalt gut löslicher Spezies photocyclisiert werden. Folglich wurden alle weiteren Experimente zur Funktionalisierung und Darstellung geeigneter Grundgerüste für spätere Metallierungsreaktionen ausschließlich mit diesen Ethylen- und Propylen-verbrückten Bisanthracenen durchgeführt. Der erste Schritt hierzu bestand in der Erweiterung der beiden Derivate um starre Alkynyl-*Spacer*, die per Substitution der Chloratome durch (Trimethylsilyl)ethinyl-Funktionalitäten in vierfachen Kumada-Kreuzkupplungs-Reaktionen eingeführt wurden (Schema 4.15). Die Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppen erfolgte anschließend mit Kaliumcarbonat in Methanol.^[111]



Scheme 4.15: Darstellung Tetraalkynyl-substituierter Bisanthracene durch Kumada-Kreuzkupplungs-Reaktionen (**40** und **41**) und anschließender Abspaltung der Trimethylsilyl-Schutzgruppen (**42** und **43**). Außerdem gezeigt ist die Festkörperstruktur von **40** im Kristall.

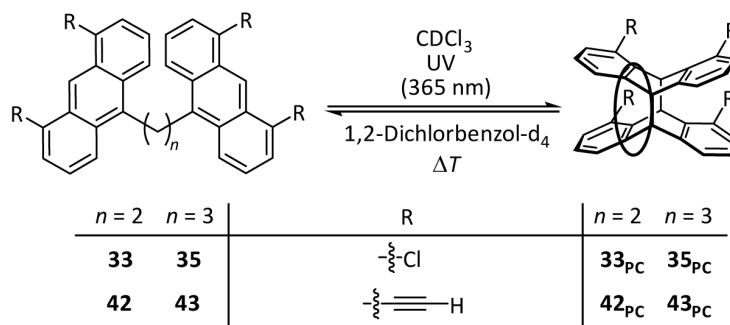
Eine alternative Route zur Darstellung des Ethylen-verbrückten Bisanthracens **40** erfolgte ausgehend von 1,8-Dichlor-10-methylanthracen (**13**). Hierbei wurde lediglich die Reihenfolge der Reaktionsschritte variiert, so dass zunächst die Einführung der Alkynyl-Gruppen, dann die Bromierung in benzylicher Position zu Brommethylanthracen **44** und abschließend deren Verbrückung unter Salzeliminierung durchgeführt wurde (Schema 4.16). Gegenüber der ursprünglichen Syntheseroute ist die Alternativroute trotz erfolgreicher Darstellung des Bisanthracenylethans **40** von Nachteil, da das gewünschte Produkt **40** im letzten Schritt nur zu 10 % erhalten wurde. Wie bereits zuvor beschrieben, entsteht auch hier das entsprechende Lepidopteran **40b** als Hauptprodukt, dessen Bildung durch keinerlei Veränderung in der Reaktionsführung verhindert bzw. eingeschränkt werden konnte.^[111]



Scheme 4.16: Alternative Strategie zur Darstellung des Bisanthracens **40** über die Vorstufe **44**. Das Lepidopteran **40b** wird als Hauptprodukt beobachtet. Gezeigt sind außerdem die Molekülstrukturen von **44** und **40b** im Kristall.

Zur Überprüfung ihrer Fähigkeit, als photoschaltbare, tetrafunktionelle Grundgerüste zu dienen, wurden Lösungen der beiden terminalen Alkine **42** und **43** in CDCl_3 der UV-Bestrahlung ausgesetzt. Wie die Chlor-substituierten Analoga **33** und **35**, reagieren auch **42** und **43** unter intramolekularer 9,10:9',10'-Photocyclomerisierung zu **42_{PC}** und **43_{PC}** (Schema 4.17). Die Reversibilität der Cyclisierung konnte zudem durch Erhitzen entsprechender Proben in deuteriertem 1,2-Dichlorbenzol (160 – 200 °C) $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt und nachgewiesen werden. So lassen sich alle vier Photocyclomere **33_{PC}**, **35_{PC}**, **42_{PC}** und **43_{PC}** thermisch

in ihre offenkettigen Ausgangsverbindungen spalten, wobei die Dissoziation der Spezies mit dreigliedrigen Linker-Einheiten längere Reaktionszeiten bzw. höhere Temperaturen erfordert.^[111]



Schema 4.17: Photocyclomerisierung der Ethylen- und Propylen-verbrückten Anthracen-Derivate **33**, **35**, **42** und **43** sowie die thermische Spaltung ihrer 9,10:9',10'-Photocyclomere.

Mit den Bisanthracenen **42** und **43** stehen nun zwei reversibel photoschaltbare Grundgerüste zur Darstellung vierzähliger Lewis-Säuren zur Verfügung (Abbildung 4.6). Aufgrund der Vielzahl an Stufen, die zu deren Synthese benötigt wurden, konnten jedoch lediglich geringe Mengen im Maßstab bis 100 Milligramm erhalten werden. Eine Hochskalierung der Reaktionen wäre zwar denkbar, aufgrund von Nebenproduktbildung (z. B. die Lepidopterane **33b** und **40b**) bzw. durch Limitierung der Reaktionsgefäßgröße (z. B. der Autoklav zur katalytischen Hydrierung) allerdings nicht unproblematisch. Infolgedessen wird in Kapitel 4.3 die Darstellung 1,8-funktionalisierter Anthracen-Photodimere ohne Linker-Einheit thematisiert, deren Synthesen in größerem Maßstab durchgeführt werden konnten.

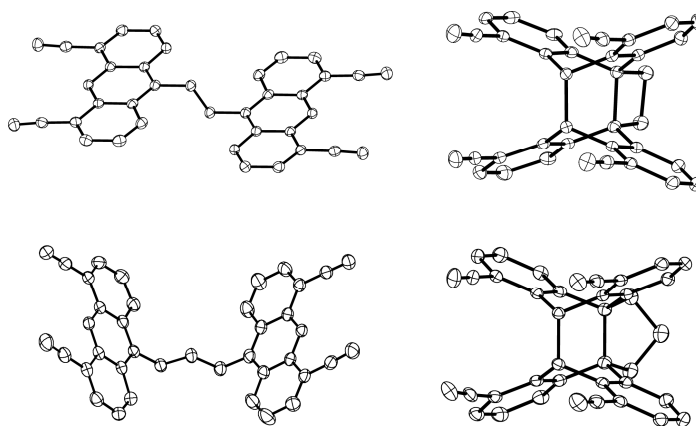


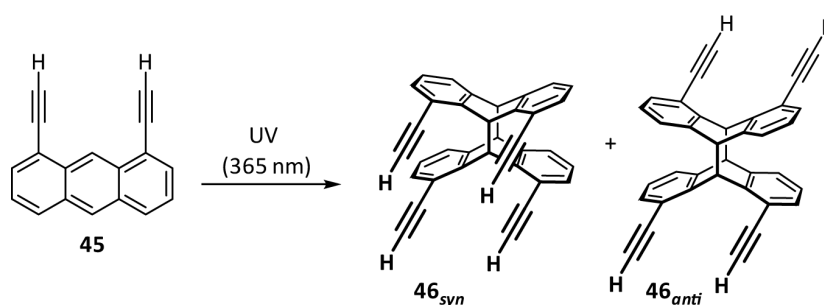
Abbildung 4.6: Molekülstrukturen der Tetraethinyl-substituierten Bisanthracenylalkane **42** und **43** (links) sowie deren 9,10:9',10'-Photocyclomere **42_{PC}** und **43_{PC}** (rechts) im Kristall.

4.3 Grundgerüste auf Basis 1,8-funktionalisierter Anthracen-Dimere

Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erläutert, liefert die Photodimerisierung 1,8-funktionalisierter Anthracene meist ein Gemisch aus zwei Isomeren, die als *syn*- (oder *head-to-head*-) und *anti*- (oder *head-to-tail*-) Isomere bezeichnet werden. Erstere eignen sich aufgrund ihrer in dieselbe Richtung weisenden Substituenten als Vorstufen zur Darstellung gerichteter Multiakzeptorsysteme, werden jedoch aus elektronischen und sterischen Gründen in der Regel nur zu relativ kleinem Anteil bei der UV-Bestrahlung gebildet. Das genaue Verhältnis zwischen *syn*- und *anti*-Isomer hängt von den jeweiligen Substituenten, aber auch von Faktoren wie Lösungsmittel und Konzentration ab. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, wie sich dieses Verhältnis zugunsten der gewünschten *syn*-Photodimere verschieben lässt und geeignete Grundgerüste in größerem Maßstab erhalten werden können.

4.3.1 Photodimerisierung von 1,8-Diethinylanthracen

1,8-Diethinylanthracen (**44**) ist ein rigides und inertes Kohlenwasserstoff-Grundgerüst, welches problemlos nach literaturbekannter Vorschrift in zwei Stufen ausgehend von 1,8-Dichloranthracen (**9**) synthetisiert,^[54,121] und wie einleitend erwähnt, in vielfältiger Weise Lewis-acide funktionalisiert werden kann. In dieser Arbeit soll es zum einen zur Synthese neuartiger bifunktionaler Akzeptorsysteme dienen und zum anderen durch Photodimerisierung in das entsprechende tetrafunktionelle Grundgerüst **46_{syn}** überführt werden (Schema 4.18).



Schema 4.18: Photodimerisierung von 1,8-Diethinylanthracen (**45**).

Zur Untersuchung der Lösungsmittelabhängigkeit der Photodimerisierung, wurden zunächst Bestrahlungsexperimente im NMR-Maßstab durchgeführt. Hierzu wurden Lösungen von **45** in diversen deuterierten Lösungsmitteln so lange mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt, bis im ¹H-NMR-Spektrum keine Signale des Monomers mehr zu beobachten waren. Anschließend wurde durch Integration geeigneter Signale das Verhältnis zwischen *syn*- und *anti*-Photodimer **46_{syn}** bzw. **46_{anti}** bestimmt (Tabelle 4.1). Es zeigte sich, dass der Anteil an **46_{syn}** mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels steigt. Während in un- bis mäßig polaren Lösungsmitteln wie Benzol-d₆ oder CDCl₃ nur etwas mehr als 20 % des gewünschten *syn*-Isomers vorliegen, liegt dessen Anteil in sehr polaren Lösungsmitteln wie DMF-d₇ und DMSO-d₆ bei knapp über 30 %.^[122]

Ein weiterer zu beachtender Parameter bei der Anthracen-Photodimerisierung ist die Konzentration. Deren Einfluss auf das Isomerenverhältnis wurde ausschließlich in DMF getestet, da hier ein relativ hoher Anteil von **46_{syn}** zu beobachten war. Wie Tabelle 4.1 zu entnehmen ist, spielt

die Konzentration von **45** bei dessen Photodimerisierung durchaus eine Rolle. So liegt der prozentuale Anteil von **46_{syn}** nur bei hoher Verdünnung oberhalb von 30 % und sinkt bei zunehmender Konzentration deutlich ab.

Tabelle 4.1: Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachverfolgte Photodimerisierung von 1,8-Diethinylanthracen (**45**) in diversen deuterierten Lösungsmitteln. Angegeben sind die jeweiligen Konzentrationen ($\pm 0.02 \text{ mg mL}^{-1}$), die Bestrahlungszeiten sowie die prozentualen Anteile ($\pm 1 \%$) der Isomere **46_{syn}** und **46_{anti}**.

Lösungsmittel	$c \text{ [mg mL}^{-1}\text{]}$	$t \text{ [h]}$	46_{syn} [%]	46_{anti} [%]
C ₆ D ₆	3.33	3	21	79
Toluol-d ₈	3.33	3	21	79
CDCl ₃	3.33	3	21	79
CD ₂ Cl ₂	3.33	3	22	78
MeOD	3.33	3	22	78
THF-d ₈	3.33	7	21	79
Pyridin-d ₅	3.33	7	25	75
Aceton-d ₆	3.33	3	26	74
CD ₃ CN	3.33	3	28	72
DMSO-d ₆	3.33	15	33	67
DMF-d ₇	0.66	3	31	69
DMF-d ₇	1.00	7	31	69
DMF-d ₇	2.00	7	31	69
DMF-d ₇	3.33	15	31	69
DMF-d ₇	4.00	12	30	30
DMF-d ₇	10.0	14	28	72
DMF-d ₇	20.0	14	26	74
DMF-d ₇	40.0	19	23	77

Die Darstellung von **46_{syn}** in quantitativem Maßstab erfolgte im UV-Reaktor (350 nm) und wurde mehrfach sowie in unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt. Hierzu wurden entgaste Lösungen oder Suspensionen von **45** in Dichlormethan oder *N,N*-Dimethylformamid für mehrere Tage bestrahlt. Die anschließende Trennung der beiden Isomere stellte sich aufgrund des gleichen Molekulargewichtes und sehr ähnlicher Polaritäten als verhältnismäßig problematisch dar. Säulenchromatographische Aufreinigung an Kieselgel oder mittels quantitativer HPLC bewirkten lediglich eine geringfügige Trennung, so dass der Großteil des erhaltenen Feststoffes nach wie vor als Isomerengemisch vorlag. Als geschicktere Aufreinigungsmethode erwies sich eine Kombination aus Kristallisation und Fällung. So konnten durch fraktionierte Kristallisation aus 1,2-Dichlorethan zunächst erhebliche Mengen des unerwünschten Isomers **46_{anti}** in Form beiger Kristalle bis zu einem *syn/anti*-Verhältnis von etwa 1:1 abgetrennt werden. Die weitere Aufreinigung erfolgte durch Fällung von **46_{syn}** aus einer Dichlormethan-Lösung nach Zugabe von *n*-Pentan. Auch hier konnten aufgrund der ähnlichen physikalischen Eigenschaften der Isomere stets nur geringe Mengen von **46_{syn}** in kleinen Fraktionen isoliert werden, so dass die gesamte Prozedur bis zu fünf Mal wiederholt werden musste. Unabhängig vom Lösungsmittel und Art der Aufarbeitung lagen die erzielten Ausbeuten isolierten Photodimers **46_{syn}** im Bereich von 17 – 18 %. Aus einem Ansatz von etwas mehr als 5 g des Monomers **45** konnte somit knapp 1 g

des Photodimers **46_{syn}** gewonnen werden. Nachteilhaft sind neben einem erheblichen Zeitaufwand, die großen Mengen an Lösungsmitteln, die für jede der Trennungsmethoden benötigt werden.

Wie erwähnt, lassen sich die Photodimere **46_{syn}** und **46_{anti}** im ¹H-NMR-Spektrum gut voneinander unterscheiden. Beide Verbindungen zeigen jeweils sechs Resonanzen, wobei drei den Protonen im aromatischen Bereich, zwei den Protonen in doppelt benzylicher Stellung und eins den Protonen der terminalen Alkine zugeordnet werden kann (Abbildung 4.7). Charakteristisch sind hier die Signale der Brückenkopf-Wasserstoffatome (Signale 4 und 5). Während die entsprechenden Protonen beim *anti*-Isomer **46_{anti}** zu einander koppeln und die zugehörigen Signale zu zwei Dubletts aufspalten, werden für das *syn*-Isomer **46_{syn}** zwei Singulets beobachtet.^[122]

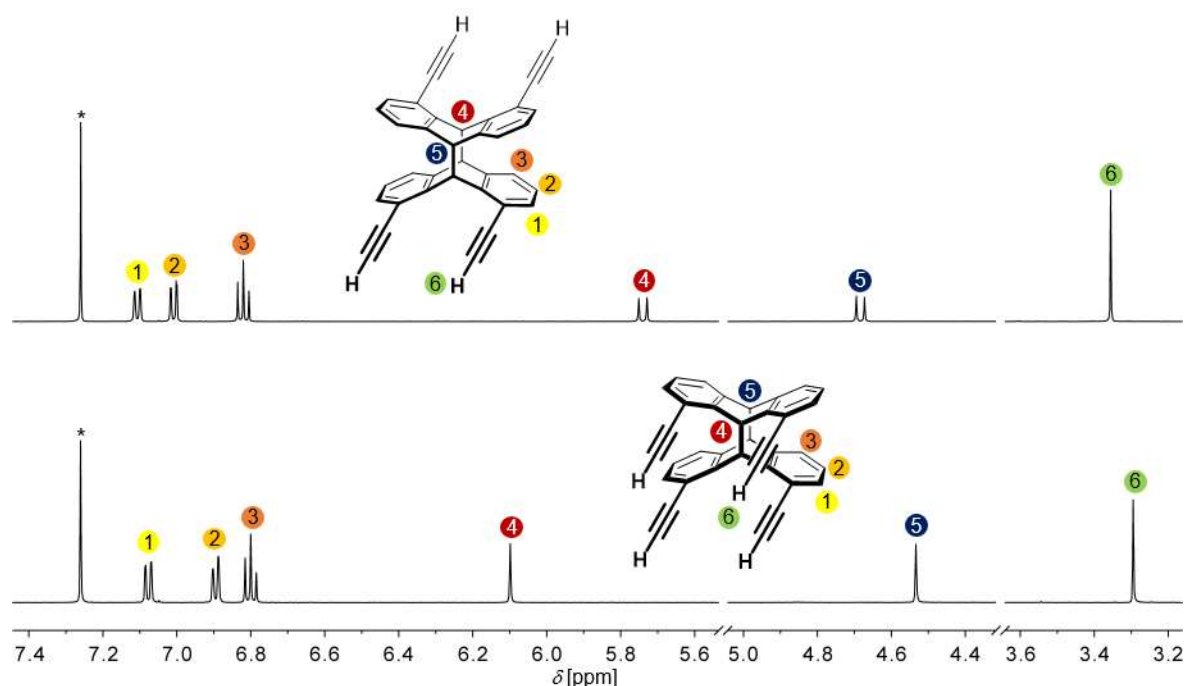


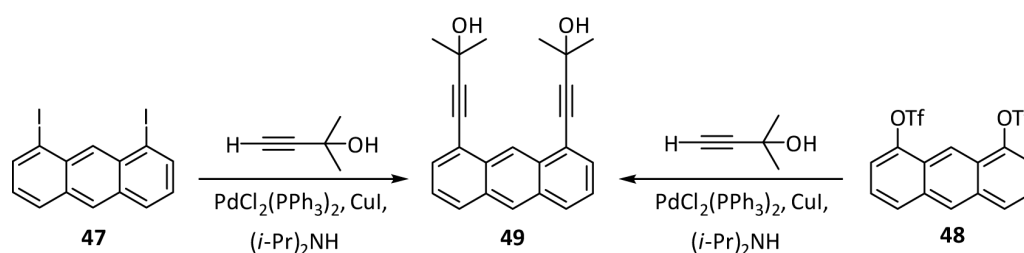
Abbildung 4.7: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der beiden Photodimere **46_{syn}** (unten) und **46_{anti}** (oben) in CDCl₃ (*).

4.3.2 Einführung polarer Alkin-Schutzgruppen

Zwar können durch Photodimerisierung von 1,8-Diethinylantracen **45** nicht unerhebliche Mengen des tetrafunktionellen Grundgerüsts **46_{syn}** gewonnen werden, jedoch wird der Großteil des Monomers in das unbrauchbare *head-to-tail* Isomer **46_{anti}** überführt, welches sich zudem schwer abtrennen lässt. In Kapitel 4.2.3 wurde gezeigt, dass die kovalente Verbrückung zweier Anthraceneinheiten mit kurzen Kohlenwasserstoff-Linkern eine selektive *head-to-head*-Anordnung der Substituenten bei der UV-Bestrahlung bewirken kann. Obgleich damit eine geschickte Umgehung des Isomeren-Problems gefunden wurde, führte ein stark limitierter Zugang zu den benötigten Bisanthracen-Vorstufen nur zu einer sehr geringen Produktbildung (< 100 mg).

Neben der Verhenkelung zweier Anthraceneinheiten durch kovalente Bindungen, könnten auch nicht-kovalente Wechselwirkungen positive Auswirkungen auf das Isomerenverhältnis bei der Photodimerisierung haben. Zu den stärksten nicht-kovalenten Wechselwirkungen zählen die

Wasserstoffbrückenbindungen. Um deren möglichen Einfluss bei der UV-Bestrahlung zu untersuchen, war es ein Ziel dieser Arbeit, die terminalen Alkine in Position 1 und 8 am Anthracen mit polaren 2-Hydroxypropyl-Schutzgruppen zu versehen, die später im Basischen unter Austritt von Aceton abgespalten werden können. Hierzu wurden 1,8-funktionalisierte Anthracene benötigt, welche in Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktionen mit den entsprechenden Alkynyl-Substituenten modifiziert werden können. Da geeignete Kupplungspartner für terminale Alkine Aryl-Iodide und -Triflate darstellen, mussten zunächst die Zwischenstufen **47** und **48** synthetisiert werden (Schema 4.19). Diese lassen sich ausgehend von kommerziell erhältlichen Anthrachinonen nach literaturbekannten Vorschriften in zwei- bzw. dreistufigen Synthesen erhalten.^[123,124]



Schema 4.19: Synthese von 1,8-Di(3-methyl-3-hydroxy-1-butynyl)anthracen (**49**), ausgehend von 1,8-Diiodanthracen (**47**) und 1,8-Ditriflatanthracen (**48**).

Die Darstellung der Zielverbindung 1,8-Di(3-methyl-3-hydroxy-1-butynyl)anthracen (**49**) gelang ausgehend von den beiden Zwischenstufen **47** und **48** in Sonogashira-Hagihara-Kreuzkupplungsreaktionen durch Umsetzung mit 2-Methylbut-3-in-2-ol (Schema 4.19). In beiden Fällen konnte **49** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit guten bis sehr guten Ausbeuten (95 % ausgehend von **47** und 81 % ausgehend von **48**) erhalten werden. Auch wenn bei der Reaktion von Diiodanthracen **47** eine noch höhere Ausbeute erzielt wurde, spricht dessen verhältnismäßig schlechte Zugänglichkeit für die Route über das Ditriflatanthracen **48**.^[122]

Aus einer gesättigten Benzol-Lösung wurden durch langsames Einengen des Lösungsmittels Einkristalle von **49** erhalten, aus denen mittels Röntgenstrukturanalyse die Struktur im Festkörper aufgeklärt werden konnte. Abbildung 4.8 zeigt auf der rechten Seite einen Ausschnitt von zwei Molekülen aus der Kristallstruktur. Es kommt zu einer annähernd parallelen Anordnung der beiden Anthracen-Monomere und zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen durch die Hydroxylgruppen. Des Weiteren legen die relativ kurzen Abstände zwischen den parallel angeordneten Anthracenen das Auftreten von π - π -Wechselwirkungen nahe.^[122]

Die Kombination aus „H-Brücken“ und „ π -Stacking“ ermöglicht demnach die Anordnung der Anthracen-Monomere mit Ausrichtung aller Alkynyl-Substituenten in die gleiche Richtung. Sollte in Lösung eine ähnliche Vororientierung der Anthracen-Moleküle vorliegen, so könnte dies die Bildung des entsprechenden *syn*-Photodimers **50_{syn}** bei der UV-Bestrahlung begünstigen (Schema 4.20). Analog zu den in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Versuchen mit 1,8-Diethynylanthracen (**45**), wurden für die UV-Bestrahlung von **49** zunächst NMR-Experimente durchgeführt.

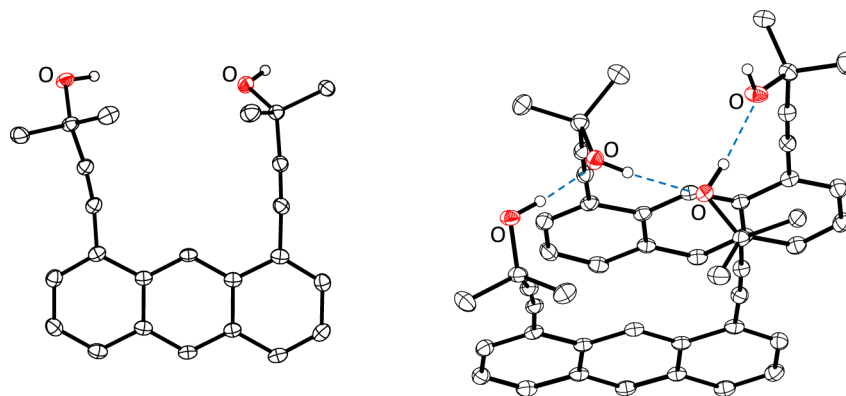
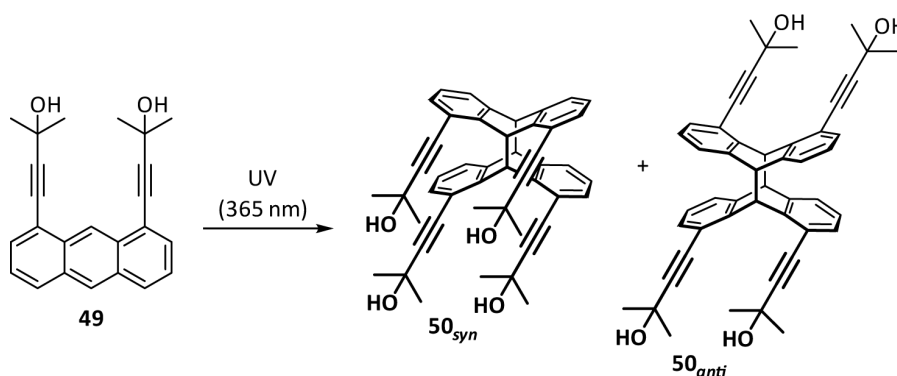


Abbildung 4.8: Molekülstruktur von 1,8-Di(3-methyl-3-hydroxy-1-butinyl)anthracen (**49**, links) sowie ein Ausschnitt von zwei Molekülen aus dessen Kristallstruktur (rechts). Die gestrichelten blauen Linien dienen zur Kennzeichnung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen.

Wie schon zuvor beobachtet, zeigt die Photodimerisierung auch hier eine deutliche Lösungsmittelabhängigkeit. Verglichen mit den Ergebnissen der UV-Bestrahlung von Diethinylanthracen **45** ist der Einfluss des Lösungsmittels jedoch deutlich größer. Zudem wirkt sich die Polarität des Lösungsmittels genau gegenteilig auf das *syn/anti*-Verhältnis aus (Tabelle 4.2). Während die Verwendung sehr polarer Lösungsmittel wie DMSO eine Bildung von **50_{syn}** mit weniger als 10 % bewirkt, haben besonders unpolare Lösungsmittel einen beinahe gegensätzlichen Effekt. So liegt der Anteil von **50_{syn}** nach Bestrahlung in Cyclohexan bei 85 %. Des Weiteren wird bei einer Konzentrationserhöhung um den Faktor fünf kein nennenswerter Unterschied beim *syn/anti*-Verhältnis beobachtet.^[122]



Schema 4.20: Photodimerisierung von 1,8-Di(3-methyl-3-hydroxy-1-butinyl)anthracen (**49**).

Eine Erklärung für die starke Lösungsmittelabhängigkeit liefert die Festkörperstruktur von **50_{syn}**, welche durch Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle aus einer Benzol-Lösung bestimmt werden konnte (Abbildung 4.9). Wie bereits beim Monomer **49** kommt es zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen, welche in diesem Fall intramolekularer Natur sind. Jede der vier Hydroxylgruppen des Moleküls wechselwirkt mit jeweils einer der benachbarten, was zu einer Absättigung der polaren Gruppen führt und das Molekül nach außen hin unpolarer macht. Eine solche „Hydrophobisierung“ ist besonders in unpolaren Lösungsmitteln von Vorteil, da keine geeigneten Solvens-Moleküle zur Aggregation vorliegen. Vermutlich kommt es bereits vor der UV-Bestrahlung zu einer Präorganisation der Moleküle in Lösung, was zu dem hohen Anteil an

50_{syn} führt. In polaren Lösungsmitteln hingegen findet eine solche Ausrichtung nicht statt, da genügend Solvens-Moleküle zur Verfügung stehen, welche mit den Hydroxylgruppen von **49** wechselwirken können. Aus sterischen und elektronischen Gründen wird hier bevorzugt das *head-to-tail*-Isomer **50_{anti}** gebildet. Auch von dieser Verbindung wurden Einkristalle erhalten, welche röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Im Kristall liegen die Moleküle in Kettenstrukturen vor, zu denen sowohl intra- als auch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen beitragen (Abbildung 4.9).

Tabelle 4.2: Mittels ¹H-NMR-Spektroskopie nachverfolgte Photodimerisierung von 1,8-Di(3-methyl-3-hydroxy-1-butinyl)anthracen (**49**) in diversen deuterierten Lösungsmitteln. Angegeben sind die jeweiligen Konzentrationen ($\pm 0.02 \text{ mg mL}^{-1}$), die Bestrahlungszeiten sowie die prozentualen Anteile ($\pm 1 \%$) der Isomere **50_{syn}** und **50_{anti}**.

Lösungsmittel	$c \text{ [mg mL}^{-1}\text{]}$	$t \text{ [h]}$	50_{syn} [%]	50_{anti} [%]
DMSO-d ₆	4.00	15	8	92
DMF-d ₇	4.00	9	8	92
CD ₃ CN	4.00	9	19	81
Aceton-d ₆	4.00	3	16	84
THF-d ₈	4.00	9	13	87
MeOD	4.00	9	11	89
CD ₂ Cl ₂	4.00	9	47	53
CDCl ₃	4.00	9	47	53
C ₆ D ₆	4.00	3	51	49
Cyclohexan-d ₁₂	4.00	9	85	15
Cyclohexan-d ₁₂	20.0	25	85	15
Methylcyclohexan-d ₁₄	4.00	9	84	16
Methylcyclohexan-d ₁₄	20.0	25	84	16

Zur Umsetzung vom Monomer **49** im präparativen Maßstab ($\geq 5 \text{ g}$) wurden alle folgenden Experimente im UV-Reaktor (350 nm) durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde Cyclohexan verwendet, welches im NMR-Experiment zum höchsten Anteil des *syn*-Isomers führte. Während die NMR-Experimente nach einigen Stunden zum vollständigen Umsatz des Monomers **49** führten, musste das Reaktionsgemisch im präparativen Ansatz aufgrund der schlechten Löslichkeit von **49** in Cyclohexan für etliche Tage mit UV-Licht bestrahlt werden. Nach 10 – 12 Tagen zeigten Reaktionskontrollen immer noch das Vorhandensein geringer Mengen an Edukt **49**. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten wurde Dichlormethan zum Reaktionsgemisch gegeben und dieses für weitere 2 – 3 Tage bestrahlt, bis ein vollständiger Umsatz nachgewiesen werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels lieferte die säulenchromatographische Aufarbeitung das gewünschte Produkt **50_{syn}** in einer Ausbeute von 82 %. Kleine Mengen des *head-to-tail*-Isomers **50_{anti}**, welches annähernd unlöslich in Dichlormethan ist, konnten im Anschluss durch Spülen der Säule mit Ethylacetat oder *N,N*-Dimethylformamid ebenfalls erhalten werden. Trotz der langen Reaktionszeiten bietet die Verwendung von

2-Hydroxypropyl-Schutzgruppen somit eine elegante Strategie zur Darstellung eines tetrafunktionellen Grundgerüsts, welches in guten Ausbeuten und im Multigrammaßstab erhalten und problemlos vom entsprechenden *head-to-tail*-Isomer abgetrennt werden kann.^[122]

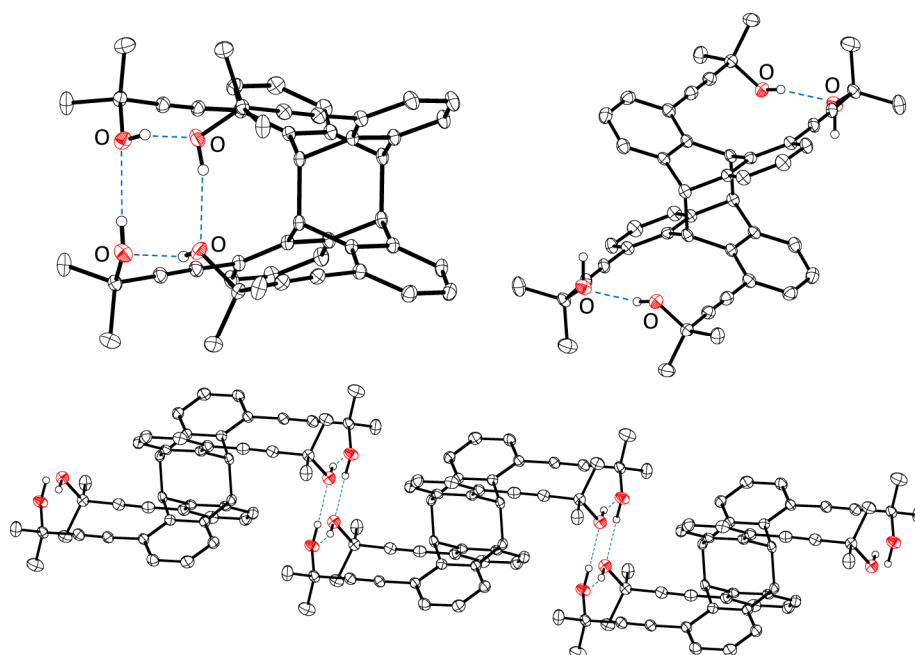
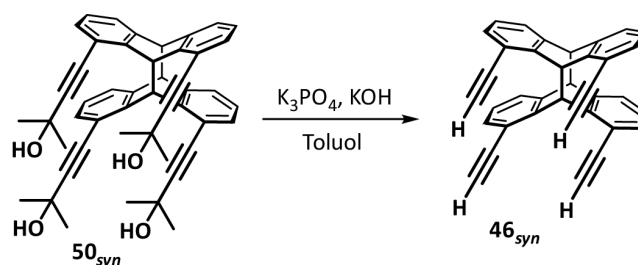


Abbildung 4.9: Molekülstrukturen von 50_{syn} (oben links) und 50_{anti} (oben rechts) sowie ein Ausschnitt von drei Molekülen aus der Kristallstruktur von 50_{anti} (unten). Die gestrichelten blauen Linien dienen zur Kennzeichnung intra- bzw. intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen.

Die eingeführten 2-Hydroxypropyl-Schutzgruppen führen zu einer deutlich verbesserten *head-to-head*-Photodimerisierung des 1,8-Alkinylfunktionalisierten Anthracens 49 gegenüber dem terminalen Dialkin 45 . Bevor Lewis-acide Funktionalisierungen durchgeführt werden können, müssen die Schutzgruppen jedoch erst wieder abgespalten werden. Schmidt *et al.* führten hierzu Experimente durch und zeigten, dass ein Gemisch aus Kaliumphosphat und Kaliumhydroxid in Toluol die besten Ergebnisse hierbei lieferte.^[125] Analog zu der genannten Vorschrift wurde 50_{syn} für einige Stunden mit Kaliumphosphat und Kaliumhydroxid in Toluol refluxiert (Schema 4.21) und 46_{syn} nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 85 % isoliert.^[122]



Schema 4.21: Synthese von 46_{syn} durch Abspaltung der 2-Hydroxypropyl-Schutzgruppen von 50_{syn} .

Die strukturelle Charakterisierung von 46_{syn} gelang mittels Röntgenkristallstrukturanalyse an geeigneten Einkristallen. Abbildung 4.10 zeigt unterschiedliche Ansichten der Molekülstruktur im Kristall. Es ist deutlich zu erkennen, dass alle vier Alkinyl-Substituenten in die gleiche

Richtung weisen. Die Abstände zwischen den Alkin-Protonen betragen etwa 5.1 Å (horizontale Abstände) bzw. 3.7 Å (vertikale Abstände). Diese Werte entsprechen in etwa denen der Ethinyl-substituierten Photocyclomere **42_{PC}** und **43_{PC}** (Abbildung 4.6).

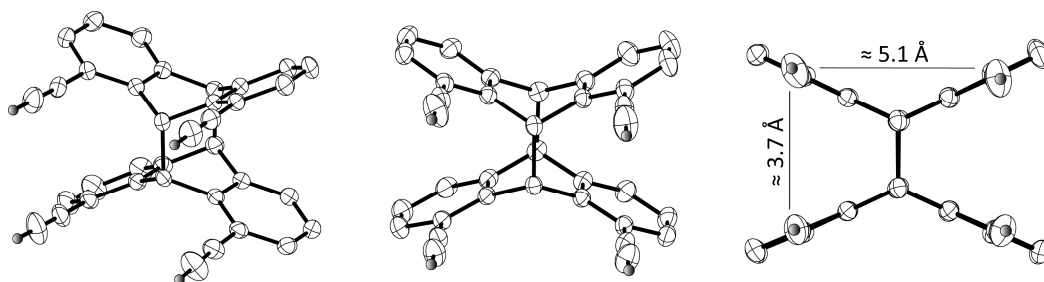
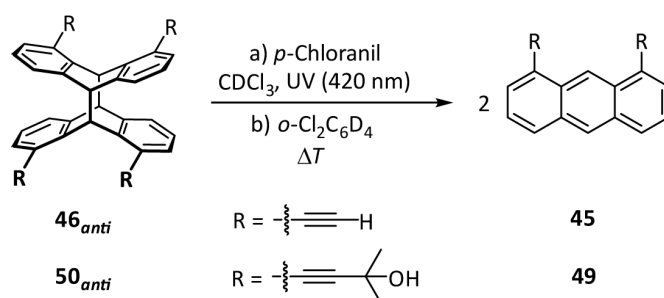


Abbildung 4.10: Unterschiedliche Ansichten der Molekülstruktur von **46_{syn}**. Die angegebenen Distanzen entsprechen den horizontalen bzw. vertikalen Abständen der Alkin-Wasserstoffatome.

4.3.3 Cycloreversion der *anti*-Photodimere

Bei der Photodimerisierung der Anthracen-Monomere **45** und **49** fallen zum Teil erhebliche Mengen der entsprechenden *head-to-tail*-Isomere an, welche keine weitere Verwendung finden. Zur Regenerierung der monomeren Spezies wurden sowohl für das terminale (**46_{anti}**) als auch für das 2-Hydroxypropyl-geschützte Tetraalkinylanthracen-Dimer **50_{anti}** Experimente zur Cycloreversion durchgeführt (Schema 4.22). Diese kann, wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben, thermisch oder photochemisch erfolgen, wobei Letzteres in der Regel den Zusatz eines molekularen Elektronen-Akzeptors, wie beispielsweise *para*-Chloranil, für den photoinduzierten Elektronentransfer erfordert. Dieses kann im angeregten Zustand ein Elektron des Anthracen-Dimers aufnehmen, was zu einer Spaltung des nun kationischen Dimer-Radikals führt.

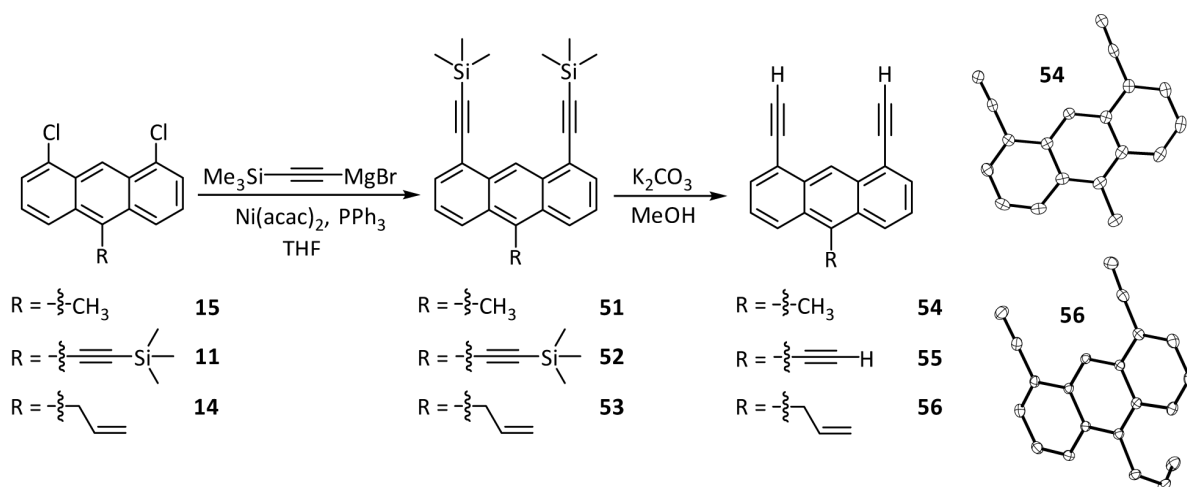


Schema 4.22: Experimente zur photochemischen (a) bzw. thermischen Dissoziation (b) der *head-to-tail*-Photodimere **46_{anti}** und **50_{anti}** unter Rückgewinnung der entsprechenden Anthracen-Monomere **45** und **49**.

NMR-Experimente zur Spaltung der Photodimere **46_{anti}** und **50_{anti}** in Anwesenheit von *para*-Chloranil zeigten bereits nach kurzzeitiger Bestrahlung mit UV-Licht (420 nm) Erfolg. Nach einigen Stunden waren nur noch Spuren der dimeren Spezies vorhanden, jedoch traten auch einige unbekannte Zersetzungsprodukte in Erscheinung. Die thermische Dissoziation der beiden Photodimere wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch verfolgt, wobei das Dimer **50_{anti}** nach sechs Stunden bei 220 °C vollständig in sein Monomer **49** überführt wurde. Im Fall des terminalen Tetraalkins **46_{anti}** kann Monomer **45** lediglich zu etwa 50 % zurückerhalten werden.

4.4 Grundgerüste auf Basis 1,8,10-funktionalisierter Anthracen-Dimere

Die vorigen Kapitel zeigen, dass durch Photodimersierung 1,8-funktionalisierter Anthracene oft bevorzugt die entsprechenden *anti*-Isomere erzeugt werden, welche als Grundgerüste für gerichtete Poly-Lewis-Säuren ungeeignet sind. Eine selektive *head-to-tail*-Photodimersierung 1,8,10-funktionalisierter Anthracene könnte jedoch genutzt werden um gezielt hexafunktionelle, janusartige Verbindungen zu erhalten, bei denen jeweils drei Substituenten in die gleiche Richtung zeigen. Zur Darstellung derartiger Grundgerüste wurden zunächst die drei Chloranthracen-Derivate **11**, **14** und **15** in Kumada-Kreuzkupplungsreaktionen mit starren Alkynyl-Funktionalitäten versehen und anschließend sämtliche Trimethylsilyl-Schutzgruppen mit Kaliumcarbonat in Methanol abgespalten (Schema 4.23).^[126]

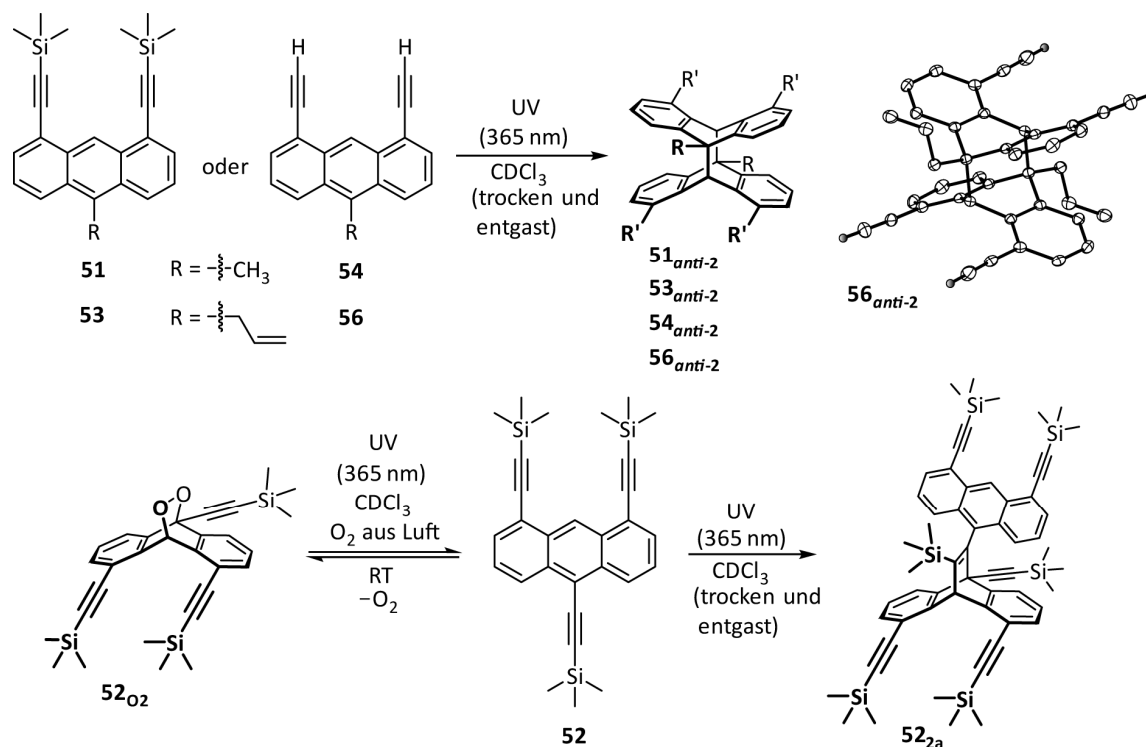


Schema 4.23: Zweistufige Synthesen der Ethynyl-funktionalisierten Anthracene **54** – **56** sowie die Molekülstrukturen von **54** und **56** im Kristall.

Alle sechs Alkynyl-funktionalisierten Anthracene **51** – **56** wurden UV-Bestrahlungsexperimenten unterzogen. Bei Verwendung von getrocknetem und entgastem CDCl_3 als Lösungsmittel wurde für die Methyl- und Allyl-substituierten Derivate **51**, **53**, **54** und **56** ausschließlich die Bildung der entsprechenden *anti*-Isomere (Schema 4.24) in den NMR-Spektren beobachtet.

Versuche zur *head-to-tail*-Photodimersierung der Trialkynylanthracene **52** und **55** blieben ohne Erfolg. Während bei der Bestrahlung von **55** eine langsame Zersetzung stattfindet, wird im Fall des Trimethylsilyl-geschützten Derivates **52** die Bildung einer neuen Spezies beobachtet, bei der es sich jedoch nicht um ein *klassisches* Photodimer handelt. Die insgesamt zwölf im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auftretenden Signale sprechen dennoch für eine dimere Spezies. Es werden zwei Sätze zu je vier Signalen im aromatischen Bereich beobachtet, wobei sowohl das charakteristische Muster für 1,8,9-funktionalisierte Anthracene, als auch das entsprechender Dimere beobachtet wird. Des Weiteren sind insgesamt vier Singulets mit einem Integralverhältnis von 18:18:9:9 im aliphatischen Bereich für die Methylgruppen zu beobachten. Diese Daten sowie ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektren deuten auf eine *nicht-klassische* $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition hin, bei der Bindungen zwischen den Positionen 9 und 10 der einen Anthraceneinheit und den beiden Alkynyl-Kohlenstoffatomen eines weiteren Moleküls geknüpft werden (Schema 4.24). Einen strukturellen

Beweis für dieses postulierte Dimer **52_{2a}** lieferte schließlich die mittels Röntgenstrukturanalyse erhaltene Festkörperstruktur (Abbildung 4.11). Hierbei handelt es sich um ein bekanntes Strukturmotiv, welches bereits häufiger bei der Photodimerisierung von Anthracenen mit Alkynyl-Substituenten in Position 9 oder 10 beobachtet wurde.^[89,90,113]



Schema 4.24: Die Photodimerisierung der trisubstituierten Anthracene **51**, **53**, **54** und **56** (oben) verläuft unter klassischer $[4\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition und selektiver Bildung der entsprechenden *anti*-Photodimere. Die UV-Bestrahlung von Alkynylanthracen **52** führt unter Inertbedingungen zum nicht-klassischen $[4\pi + 2\pi]$ -Photodimer **52_{2a}** und unter Anwesenheit von Luftsauerstoff zum Endoperoxid **52_{O2}** (unten). Abgebildet ist außerdem die Molekülstruktur von **56_{anti-2}** im Kristall.

Die Notwendigkeit des Sauerstoffausschlusses bei der UV-Bestrahlung zeigte ein Versuch zur Photodimerisierung des Trialkynylanthracens **52** in einem zur Raumatmosphäre geöffneten Rundkolben. Auch hierbei wurde eine quantitative Umsetzung des Eduktes festgestellt, jedoch nicht zum Photodimer **52_{anti-2}** sondern zum 9,10-Epidioxyanthracen **52_{O2}**.^[126] Gleiches wurde bei diesen Reaktionsbedingungen für das Allylanthracen **53** beobachtet. Während das Endoperoxid **53_{O2}** (Abbildung 4.11) bei Raumtemperatur über mehrere Wochen stabil ist, findet im Fall von **52_{O2}** eine langsame Zersetzung zurück zum Anthracen **52** unter Sauerstoff-Eliminierung statt. So wurden in einer Lösung aus **52_{O2}** nach zehn Tagen der Lagerung unter Lichtausschluss bereits 75 % von **52** zurückgewonnen. Der Nachweis beider Endoperoxide **52_{O2}** und **53_{O2}** gelang unter anderem mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie und durch Röntgenstrukturanalyse (Abbildung 4.11). Neben den gezeigten Festkörperstrukturen wurden auch die klassischen *anti*-Photodimere **53_{anti-2}** und **54_{anti-2}** röntgenkristallographisch untersucht, auf deren zusätzliche Abbildung aufgrund der hohen strukturellen Ähnlichkeit zu **56_{anti-2}** jedoch verzichtet wird.

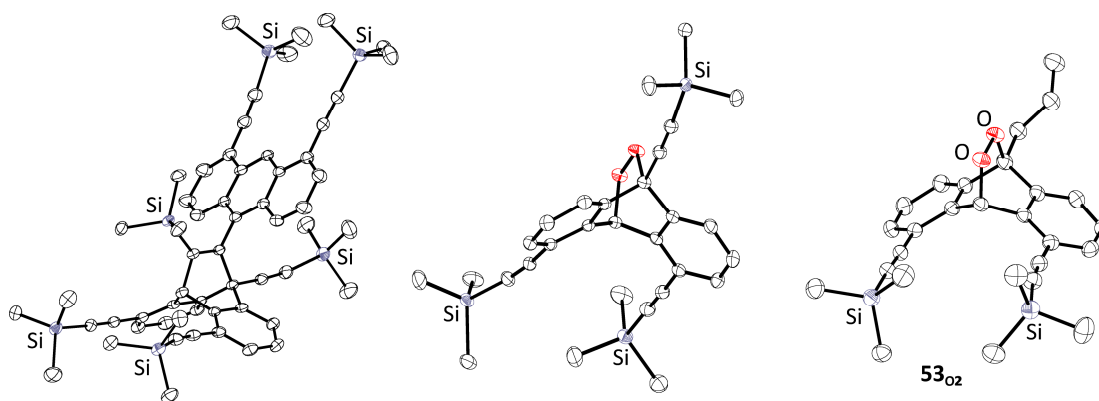
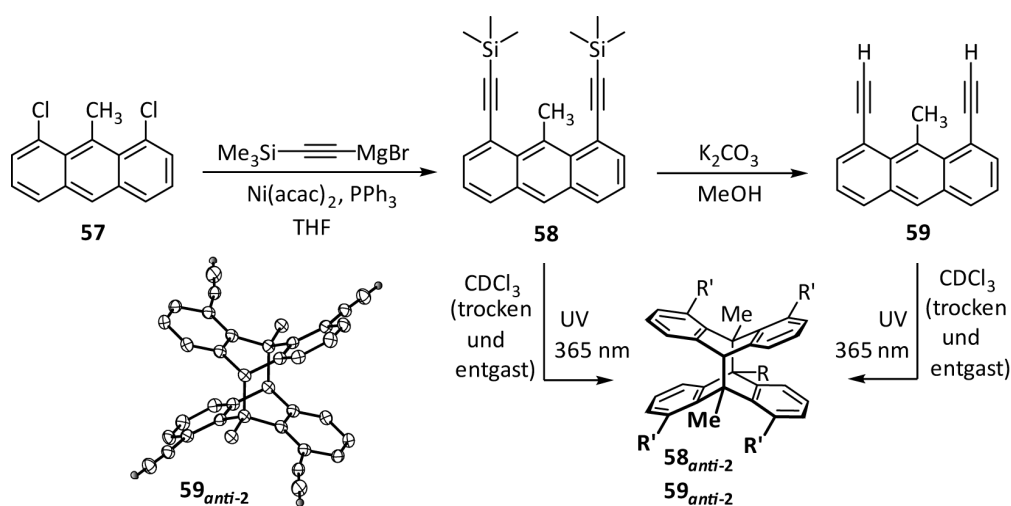


Abbildung 4.11: Unterschiedliche Strukturmodelle der UV-Licht induzierten Photoreaktionen, 1,8,10-funktionalisierter Anthracene: Nicht klassisches $[4\pi + 2\pi]$ -Photodimer **52_{2a}** (links) sowie die Endoperoxide **52_{O2}** (mittig) und **53_{O2}** (rechts).

Allgemein zeigte sich, dass bei der UV-Bestrahlung 1,8-Alkynyl-funktionalisierter Anthracene mit weiteren Substituenten in Position 10 keinerlei *head-to-head*-Photodimerisierung stattfindet. Zur Untersuchung, ob ein Substituent in Position 9 den gleichen Effekt bewirkt, wurden analog zu den Methyl-substituierten Anthracenen **51** und **54** die entsprechenden Derivate **58** und **59** ausgehend von dem Dichloranthracen **57** synthetisiert (Schema 4.25). Experimente zur Photodimerisierung zeigten auch hier primär die Bildung der klassischen *anti*-Cycloadditionsprodukte und gaben keinen Hinweis auf die entsprechenden *syn*-Isomere. Im Gegensatz zu den vorigen Versuchen bleiben hier jedoch auch nach mehrtägiger UV-Bestrahlung kleine Mengen der Monomere **58** bzw. **59** in Lösung zurück. Des Weiteren treten in Spuren nicht identifizierte Nebenprodukte auf.^[126]



Schema 4.25: Synthese und *head-to-head*-Photodimerisierung der 1,8-Dialkynyl-9-methylanthracene **58** und **59** sowie die Molekülstruktur des Photodimers **59_{anti-2}** im Kristall.

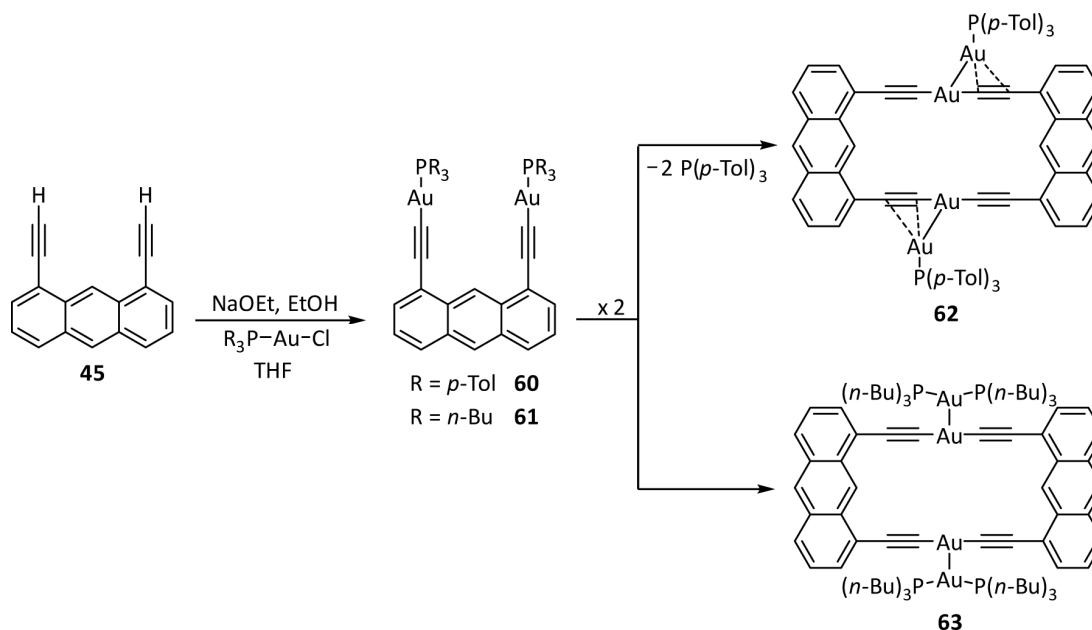
4.5 Metallierung Ethinyl-funktionalisierter Anthracen-Gerüste

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Vielzahl Ethinyl-funktionalisierter Anthracene sowie deren Photodimere und -cyclomere synthetisiert. In den folgenden Kapiteln werden nun die Ergebnisse zur Funktionalisierung dieser starren Kohlenwasserstoff-Gerüste mit unterschiedlichen Metall- und Halbmetall-haltigen Substituenten zur Ausbildung gerichteter Multi-Akzeptor-Verbindungen vorgestellt.

4.5.1 Funktionalisierung mit Gold und Quecksilber

Attraktive Wechselwirkungen in Form kurzer Metall-Metall-Abstände in Verbindungen mit abgeschlossener Elektronenkonfiguration (*closed shell configuration*) werden als *Metallophilie* bezeichnet.^[127-129] Solche metallophilen Wechselwirkungen sind insbesondere für die Elemente der Münzmetalle (Kupfer, Silber und Gold) bekannt und sind das Resultat relativistischer Effekte. Durch Funktionalisierung Anthracen-basierter Gerüste mit den genannten Metallen könnten Verbindungen erhalten werden, die möglicherweise als Wirt-Komponenten zur Komplexierung kleiner Gast-Moleküle desselben Elementes geeignet sind. Besonders gut untersucht sind entsprechende Gold-Verbindungen und in dem Zusammenhang das Phänomen der Aurophilie.^[130-137]

Mishra *et al.* zeigten, dass die Funktionalisierung des Diethinylanthracens **45** mit Gold(I)-Phosphan-Salzen prinzipiell realisierbar ist, indem sie das Grundgerüst zunächst mit Natriumethanolat zweifach deprotonierten und anschließend mit Triphenylphosphangold(I)-chlorid unter Salzeliminierung umsetzten.^[138] Zur Darstellung analoger Anthracen-Derivate wurden in dieser Arbeit Tri-*para*-tolylphosphangold(I)-chlorid und Tri-*n*-butylphosphangold(I)-chlorid als Au(I)-Salze verwendet, welche in zweistufigen Synthesen ausgehend von elementarem Gold erhalten wurden.^[139] Im abschließenden Schritt wurde das Grundgerüst **45** mit einer frisch präparierten Natriumethanolat-Lösung deprotoniert und das so erhaltene Natrium-Salz mit dem jeweiligen Gold(I)-Phosphan-Addukt umgesetzt. Im Fall des Toly-substituierten Phosphan-Salzes lieferten ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen nach der Aufarbeitung deutliche Indizien für die Bildung des gewünschten Produktes **60** (Schema 4.26). Es zeigte sich jedoch auch, dass dieses trotz Ausschluss von Wasser und Sauerstoff in Lösung nur bedingt stabil ist, da nach kurzer Zeit bereits merkliche Veränderungen in den NMR-Spektren auszumachen waren. Wurde die gleiche Probe nach einem Tag erneut gemessen, war das Produkt **60** nur noch in Spuren vorhanden und beinahe vollständig zugunsten einer neuen Spezies gewichen. Aus Toluol-Lösungen konnten durch Abkühlen auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ zwei Arten von Einkristallen erhalten werden. Röntgenbeugungsexperimente lieferten den strukturellen Nachweis für die erhaltenen Motive. Neben dem erwarteten Produkt **60**, wurde die cyclische Spezies **62** nachgewiesen. In dieser sind nach Eliminierung zweier Phophane zwei Diethinylanthracen-Einheiten durch zwei Goldatome verbrückt (Schema 4.26). Beide Goldatome werden jeweils durch eine Gold-Phosphan-Einheit koordiniert. Des Weiteren wird ein *side on*-Kontakt zwischen den exocyclischen Goldatomen und jeweils zwei der Alkynyl-Kohlenstoffatome beobachtet.^[139]



Schema 4.26: Funktionalisierung von 1,8-Diethynylantracen (**45**) mit Gold(I)-Phosphan-Addukten sowie die Umlagerung der erhaltenen Produkte **60** und **61** zu den makrocyclischen Spezies **62** und **63**.

Bei der Umsetzung von **45** mit dem *n*-Butyl-substituierten Phosphan-Salz konnte das erwartete Produkt **61** indessen nicht isoliert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass ein Gemisch zweier Verbindungen erhalten wurde, bei dem die Signalintensität einer der Spezies mit zunehmender Zeit ebenfalls zugunsten der anderen Spezies abnahm. Experimente zur Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen ergaben, dass ähnlich zu dem oben beschriebenen Fall, jedoch ohne Phosphan-Eliminierung, die Gold-verbrückte Spezies **63** gebildet wurde (Schema 4.26). Auch hier wird jeweils ein zusätzlicher Gold-Gold-Kontakt beobachtet, wobei die nicht-verbrückenden Metallatome durch zwei Phosphaneinheiten koordiniert werden. Eine *side on*-Komplexierung durch die Alkynyl-Funktionen wird hierbei nicht beobachtet.^[139]

Abbildung 4.12 zeigt die Festkörperstrukturen von **60**, **62** und **63** im Kristall. Wie bereits erwähnt, weisen vor allem die Gold-verbrückten Verbindungen **62** und **63** interessante und neuartige Struktur motive auf. Neben den oben beschriebenen strukturellen Merkmalen, sind auch die Au–Au-Abstände erwähnenswert, welche mit 3.046(1) Å für **62** und 2.862(1) Å für **63** deutlich unterhalb der Summe zweier van der Waals-Radien (3.80 Å) liegen und im Fall von Verbindung **63** sogar unterhalb des Au–Au-Abstandes im metallischen Gold (2.89 Å in kubisch-dichtester Packung).^[128] Die lineare Koordination der Goldatome durch die Ethynyl-Funktionalitäten wird durch die C–Au–C-Bindungswinkel mit 178.3(1)° für **62** und 176.6(5)° für **63** verdeutlicht. Der Winkel zwischen den Au–Au-Bindungen und der Flächennormalen des Gold-verbrückten Makrocyclus beträgt 57.5(1)° für **62** und 96.2(1)° für **63**. Die Gold-Phosphor-Abstände liegen für **62** bei 2.254(1) Å und für **63** bei 2.307(3) bzw. 2.306(3) Å.

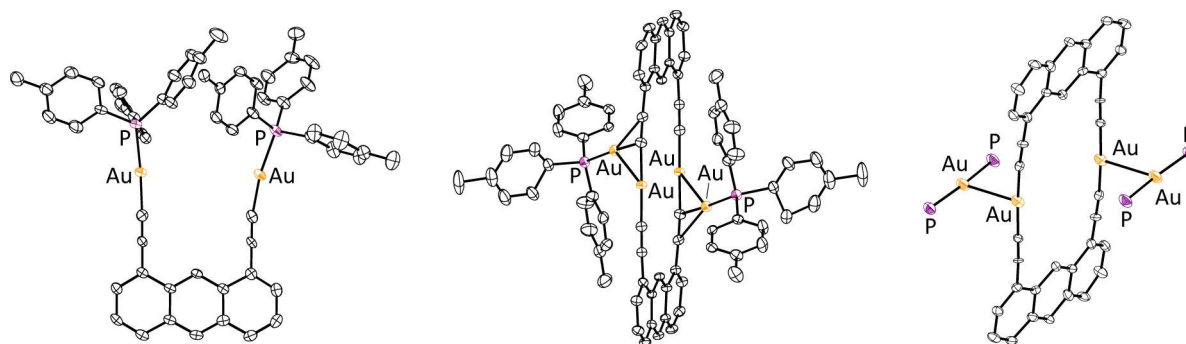
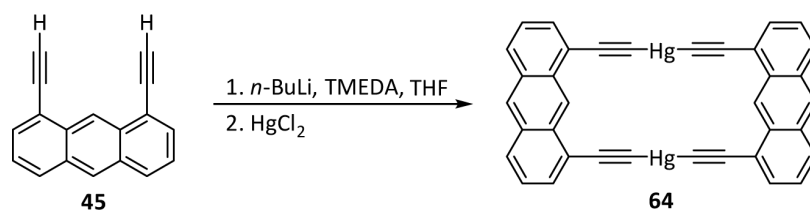


Abbildung 4.12: Festkörperstrukturen der Gold(I)-funktionalisierten Anthracene **60** (links), **62** (mittig) und **63** (rechts) im Kristall. Die *n*-Butyl-Gruppen von **63** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Neben der Funktionalisierung mit Gold, wurden auch Experimente zur Darstellung Quecksilber-verbrückter 1,8-Diethinylanthracene durchgeführt (Schema 4.27). Hierzu wurde das Grundgerüst **45** in Anwesenheit von *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) mit *n*-Butyllithium in THF deprotoniert, wobei der Zusatz der zweizähnigen Stickstoffbase die Aggregation des doppelt lithiierten Diethinylanthracens unter Erhalt seiner Löslichkeit verhindern sollte. Das *in situ*-hergestellte Dilithioanthracen wurde im Anschluss mit Quecksilber(II)-chlorid umgesetzt, wobei ein gelber Feststoff ausfiel, welcher abtrennt und mit Chloroform gewaschen wurde. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen der schwerlöslichen Substanz konnten lediglich in DMSO-*d*₆ und THF-*d*₈ durchgeführt werden, deuten jedoch auf die Bildung des gewünschten Quecksilber-Makrocyclus **64** hin.



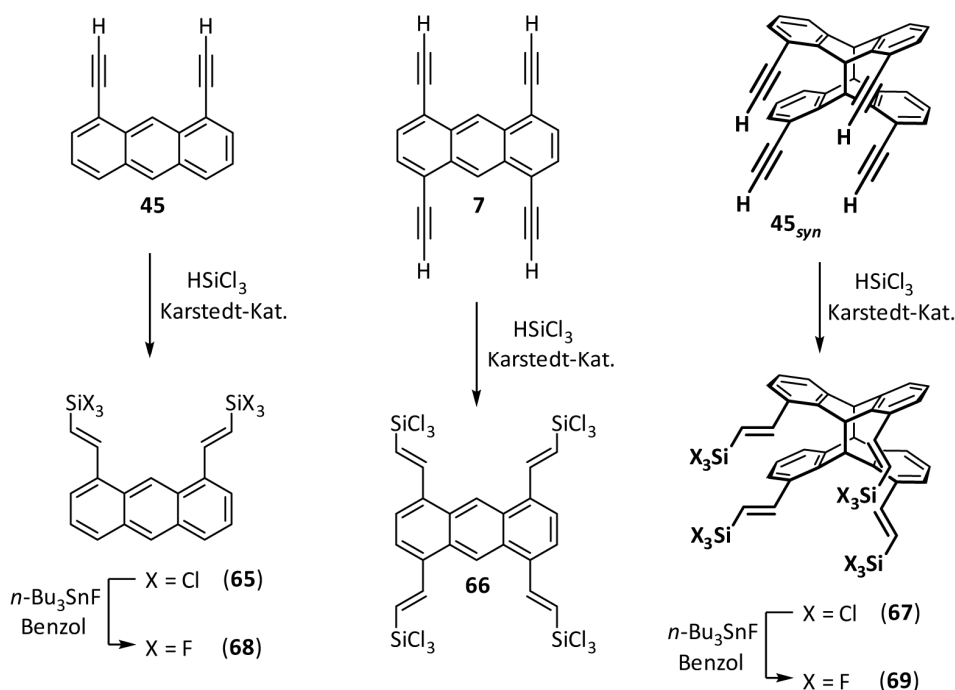
Schema 4.27: Funktionalisierung von 1,8-Diethinylanthracen (**45**) mit Quecksilber zur Darstellung der makrocyclischen Spezies **64**.

Ogleich die Löslichkeit des erhaltenen Produktes für ¹⁹⁹Hg-NMR-spektroskopische Untersuchungen nicht ausreichend ist, liefern elementaranalytische Messungen unter anderem für Quecksilber (berechnet: 47.21 %; gefunden: 46.79 %) deutliche Hinweise auf die Bildung des Makrocyclus **64**. Einen eindeutigen Beweis für das vermutete Strukturmotiv könnte die strukturelle Charakterisierung mittels Röntgenbeugung an geeigneten Einkristallen liefern, was bislang jedoch ohne Erfolg blieb.

4.5.2 Hydrometallierungsreaktionen

Die formale Addition eines Metallhydrids an eine C–C-Doppel- oder Dreifachbindung wird als *Hydrometallierung* bezeichnet. Hierbei entstehen Metall-substituierte Alkane oder Olefine, so dass bei Verwendung geeigneter Grundgerüste ein Zugang zu poly-Lewis-sauren Systemen besteht.

Es ist bekannt, dass die Addition von Hydrosilanen (*Hydrosilylierung*) an terminale Alkine bei der Wahl geeigneter Katalysatoren sowohl *regio-*, als auch *stereoselektiv* verläuft. Hierbei findet eine selektive *syn*-Addition zum *anti*-Markownikow-Produkt statt. Gängige Katalysatorsysteme sind zum einen Hexachloroplatin(IV)-säure in Isopropanol (*Speier-Katalysator*), zum anderen deren 1,1,3,3-Tetramethyl-1,3-divinyldisiloxan-Komplex (*Karstedt-Katalysator*).^[63] Mitzel *et al.* zeigten kürzlich, dass unter anderem Diethynylanthracen **45** durch Hydrosilylierung mit unterschiedlichen Chlorsilanen in entsprechende zweizählige Lewis-Säuren überführt werden kann.^[60] Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich Trichlorsilan als Hydrosilylierungs-Reagenz verwendet. Neben der erfolgreichen Reproduktion der zweizähligen Lewis-Säure **65**, konnten auf analoge Weise die vierzähligen gerichteten Derivate **66** und **67** erhalten und charakterisiert werden (Schema 4.28).



Schema 4.28: Darstellung der zwei- bzw. vierfach hydrosilylierten Verbindungen **65** – **67** sowie erste Versuche zum Austausch der Chloratome von **65** und **67** durch Fluor-Substituenten mit Tri-*n*-butylzinnfluorid.

Zur Steigerung der Lewis-Acidität wurden in zwei Fällen erste Versuche zum Austausch der Chloratome durch Fluor-Substituenten durchgeführt. Bei Verwendung von Antimon(III)-fluorid, welches als gängiges Fluorierungsmittel bekannt ist, zeigten NMR-spektroskopische Untersuchungen die Zersetzung der Grundgerüste. Wurde stattdessen Tri-*n*-butylzinnfluorid zur Fluorierung verwendet, liefern die NMR-spektroskopischen Messungen Hinweise auf einen erfolgreichen Austausch der Halogenide. Als problematisch erwies sich jedoch die Abtrennung

des Tri-*n*-butylzinnchlorids, welches in großen Mengen gebildet wird. Da die Hydrometallierungsreaktionen nur einen kleinen Teil dieser Arbeit umfassen, wurde die Isolierung der Fluorsilane **68** und **69** nicht weiterverfolgt.

Die beiden neuen Verbindungen **66** und **67** konnten zur Kristallisation gebracht und ihre Festkörperstrukturen im Kristall in Röntgenbeugungsexperimenten ermittelt werden (Abbildung 4.13). In beiden Fällen ist deutlich die vierfache Funktionalisierung und selektive *syn*-Addition zu den entsprechenden *anti*-Markownikow-Produkten zu erkennen. Bei Verbindung **67** weisen alle vier Funktionalitäten in dieselbe Richtung. Die horizontalen Si-Si-Abstände betragen etwa 6.2 Å, die vertikalen variieren aufgrund von Fehlordnungen der SiCl₃-Gruppen zwischen 5.3 und 5.9 Å.

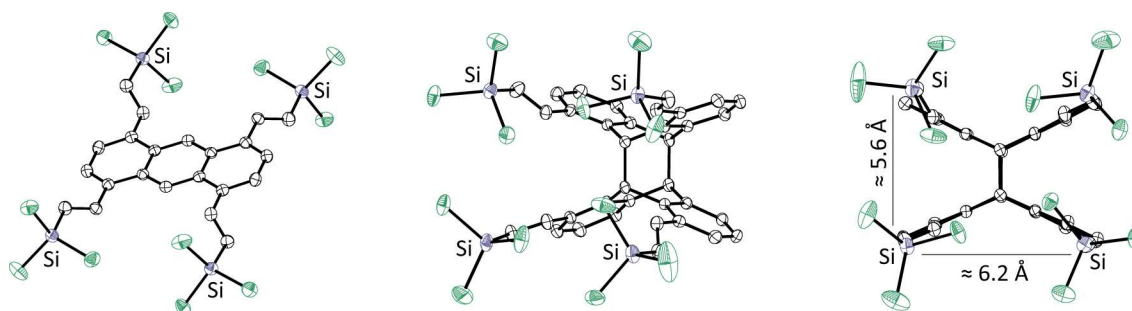
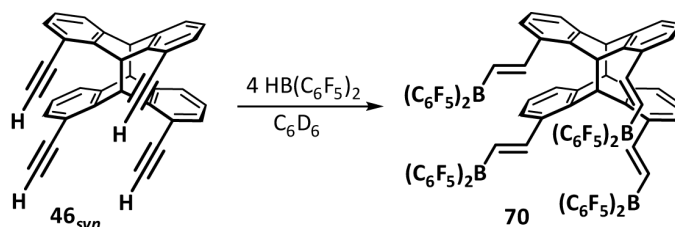


Abbildung 4.13: Festkörperstrukturen der hydrosilylierten Verbindungen **66** (links) und **67** in Seitenansicht (mittig) sowie in Frontalansicht (rechts) im Kristall. Die angegebenen Distanzen entsprechen den horizontalen bzw. vertikalen Abständen der Siliciumatome im Photodimer **67**.

Eine Reaktion, welcher seit ihrer Entdeckung durch Brown in den 1960er Jahren besonders viel Beachtung geschenkt wurde, ist die *Hydroborierung*.^[59] Anders als die Hydrosilylierung läuft diese in der Regel ohne Zusatz eines Katalysators ab. Mizel *et al.* nutzten Bis(pentafluorphenyl)boran (*Piers' Boran*) zur zwei- bzw. vierfachen Hydroborierung von 1,8-Diethinylanthracen **45**, wobei ausschließlich die *anti*-Markownikow-Produkte erhalten wurden.^[60] Zur Darstellung der vierzähligen Bor-Lewis-Säure **70** wurde im Rahmen dieser Arbeit das Konzept der Hydroborierung auf das Photodimer **46_{syn}** übertragen (Schema 4.29). Die Reaktion wurde mit vier Äquivalenten Bis(pentafluorphenyl)boran in deuteriertem Benzol durchgeführt.



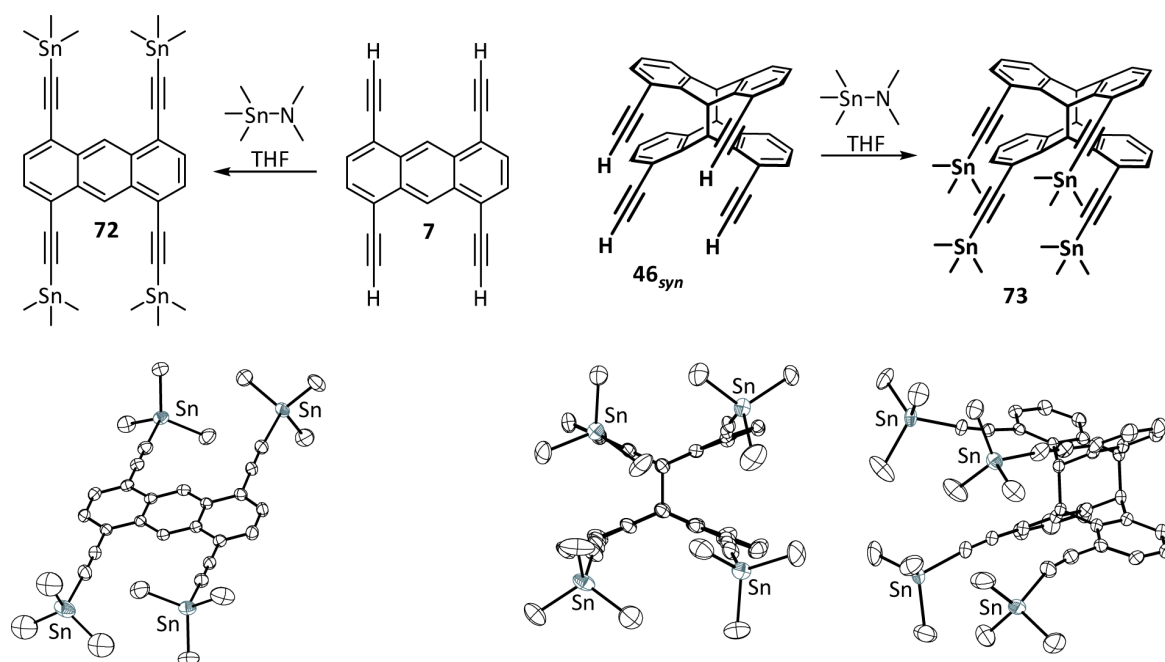
Schema 4.29: Synthese der vierfach hydroborierten Verbindung **70**.

NMR-spektroskopische Messungen lieferten eindeutige Beweise für die quantitative Bildung des Tetraborans **70**. Im ¹H-NMR-Spektrum treten die *trans*-ständigen olefinischen Protonen bei Verwendung von deuteriertem Benzol als Solvens jeweils als Dubletts bei 8.08 und 6.76 ppm mit charakteristischer ³J_{H,H}-Kopplungskonstante (17.3 Hz) in Resonanz. Für die Protonen in Position

9 und 10 des organischen Gerüsts werden zwei Singulets bei 5.49 und 4.15 ppm beobachtet. Die Reinheit der erhaltenen Verbindung wird durch das ^{19}F -NMR-Spektrum bestätigt, welches lediglich drei charakteristische Signale der Pentafluorphenylgruppe zeigt. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind neben den zehn Singulets für das Vinylanthracen-Grundgerüst vier Signale höherer Multiplizität für die Pentafluorphenyl-Substituenten auszumachen.

4.5.3 Stannylierungsreaktionen

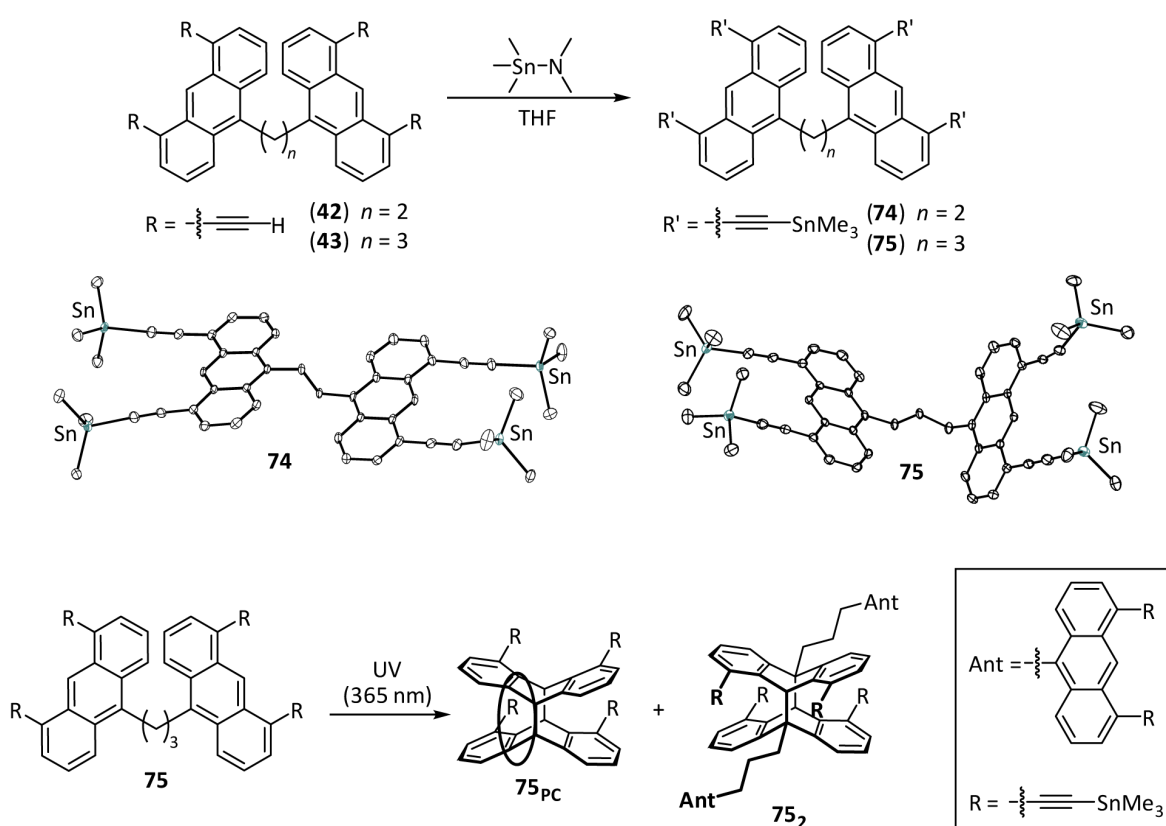
Wie in Kapitel 4.5.2 gezeigt, können Lewis-acide Substituenten durch Hydrometallierung an Ethinylanthracen-basierten Grundgerüsten eingeführt werden. Die Addition an die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindungen erfolgt jedoch unter Erhöhung der Flexibilität des Grundgerüsts und bewirkt somit den Verlust der fest definierten Abstände zwischen den Lewis-sauren Funktionen. Eine Möglichkeit, Alkine unter Erhalt der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung mit metallischen Akzeptor-Substituenten zu versehen, besteht nach Wrackmeyer *et al.* in der Umsetzung mit (Dimethyl-amino)trimethylstannan, wobei es unter Eliminierung gasförmigen Dimethylamins zur terminalen Funktionalisierung mit Trimethylstannyl-Substituenten kommt.^[140] Mitzel *et al.* gelang die Übertragung dieser Reaktion auf das 1,8-Diethinylanthracen **45** unter Ausbildung von 1,8-Bis-[(trimethylstannyl)ethinyl]anthracen (**71**) (siehe Kapitel 4.5.4).^[110] Im Rahmen dieser Arbeit konnten erstmalig auch die Tetrastannane **72** und **73**, ausgehend von den jeweiligen Kohlenwasserstoff-Grundgerüsten **7** und **46_{syn}** erhalten werden (Schema 4.30).^[106,122]



Schema 4.30: Darstellung der vierfach stannylierten Verbindungen **72** und **73** sowie deren Festkörperstrukturen im Kristall.

Neben der Charakterisierung mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse gelang in beiden Fällen die Aufklärung der Molekülstruktur im Kristall. Sowohl für **72** als auch für **73** ist in den Strukturen eine starke Verzerrung der Alkynyleinheiten zu erkennen, was auf die Repulsion zwischen den sperrigen Trimethylstannyl-Substituenten zurückzuführen ist.

Analoge Stannylierungs-Reaktionen wurden zudem für die flexibel verbrückten Bisanthracene **42** und **43** durchgeführt. Die Tetrastannane **74** und **75** konnten quantitativ erhalten und ihre Festkörperstrukturen durch Röntgenkristallstrukturanalyse ebenfalls bestimmt werden (Schema 4.31). Beide wurden als Modell-Verbindungen für photoschaltbare Akzeptor-Systeme getestet. Im Fall des Ethylen-verbrückten Derivats **74** tritt keinerlei Photocyclomerisierung auf. Nach einigen Stunden der UV-Bestrahlung können neben dem Edukt lediglich geringe Mengen an Zersetzungsprodukten im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet werden.



Schema 4.31: Darstellung der Tetrastannane **74** und **75** sowie deren Festkörperstrukturen im Kristall. Die UV-Licht-induzierte Photocyclomerisierung von **75** zu **75_{PC}** verläuft bei hoher Verdünnung quantitativ. Bei höheren Konzentrationen steht das intermolekulare Photodimer **75₂** in Konkurrenz zu **75_{PC}**.

Im Gegensatz dazu wird das Propylen-verbrückte Derivat **75** vollständig in sein 9,10:9',10'-Photocyclomer **75_{PC}** überführt, sofern stark verdünnte Lösungen bestrahlt werden.^[111] In höherkonzentrierten Lösung tritt indessen das intermolekulare Photodimer **75₂** als Konkurrenzprodukt auf (Schema 3.31). Das Verhältnis der beiden Spezies in Abhängigkeit der Konzentration ist in Tabelle 4.3 angegeben.

Tabelle 4.3: Prozentuales Verhältnis ($\pm 1\%$) zwischen dem Photocyclomer **75_{PC}** und dem Photodimer **75₂**, in Abhängigkeit der Konzentration ($\pm 0.3 \cdot 10^{-4} \text{ mol mL}^{-1}$) des UV-bestrahlten Bisanthracens **75** in unterschiedlichen Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	$c [10^{-4} \text{ mol mL}^{-1}]$	75_{PC} [%]	75₂ [%]
CDCl ₃	9.7	100	0
<i>o</i> -Cl ₂ C ₆ D ₄	26.2	100	0
C ₆ D ₆	61.2	73	27
CDCl ₃	157.1	63	37
CDCl ₃	201.6	53	47

Die beiden Photoprodukte **75_{PC}** und **75₂** können mittels multinuklearer NMR-Spektroskopie unterschieden werden. Des Weiteren wurden Diffusions-NMR-Experimente (DOSY) zur Ermittlung des Diffusions-Koeffizienten D durchgeführt, welcher gemäß der Stokes-Einstein-Gleichung invers mit dem Molekulargewicht M korreliert. Als Referenzwert wurde der Diffusions-Koeffizient des unbestrahlten Reaktanden **75** verwendet. Die Ergebnisse belegen eindeutig die unterschiedlichen Molekulargewichte von **75_{PC}** und **75₂** (Tabelle 4.4). Während für das intramolekulare Cyclomer ein ähnlicher Wert wie für das Edukt **75** bestimmt wurde, belegt der deutlich niedrigere D -Wert von **75₂** dessen erhöhtes Molekulargewicht und weist somit auf ein sperrigeres Molekül hin. Eine polymere oder oligomere Zusammensetzung mit mehr als zwei monomeren Einheiten kann dennoch ausgeschlossen werden, wozu die Ergebnisse der „gewöhnlichen“ NMR-Spektroskopie in gutem Einklang stehen.^[111]

Tabelle 4.4: Diffusions-Koeffizienten $D [10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}]$ der Verbindungen **75**, **75_{PC}** und **75₂** in CDCl₃, ermittelt in DOSY-NMR-Experimenten.

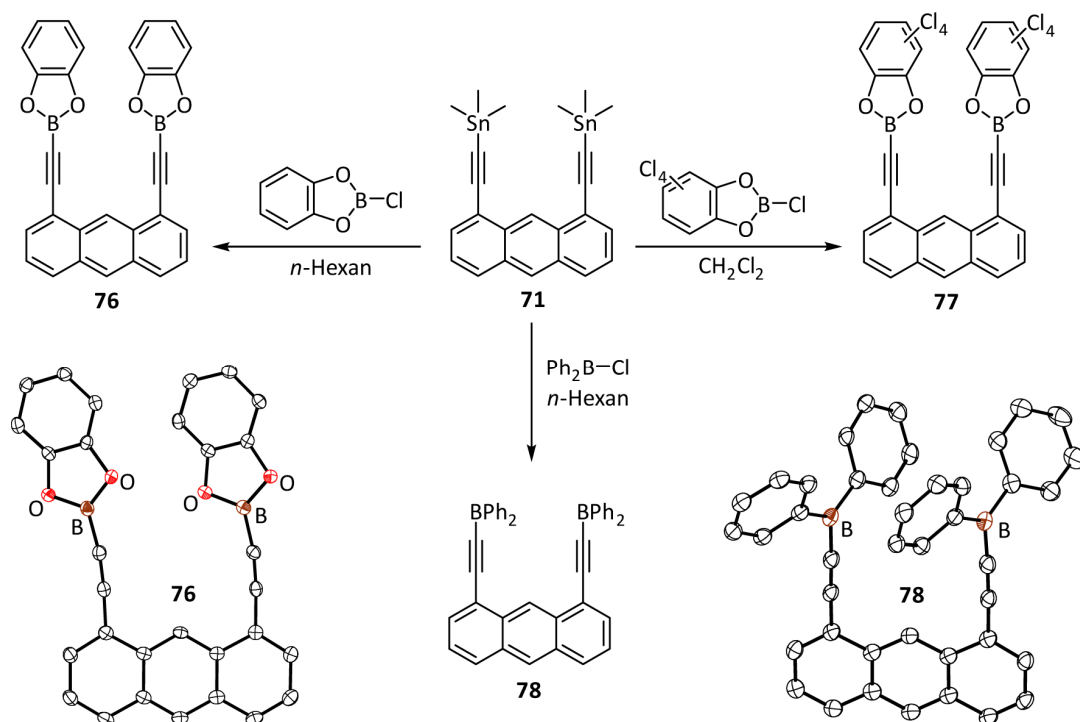
	75	75_{PC}	75₂
D	6.03	6.62	4.42

Ebenso wie die rein organischen Photocyclomere, wurde auch das Tetrastannan **75_{PC}** hinsichtlich dessen thermischen Dissoziierbarkeit untersucht, obgleich keinerlei Hinweise auf eine erfolgreiche Cycloelimination erhalten werden konnten. Oberhalb von 80 °C beginnen Zersetzungsprozesse, welche bei noch höheren Temperaturen deutlich beschleunigt werden. Die erfolgreiche Rückgewinnung von **75** aus einem Gemisch der Verbindungen **75_{PC}** und **75₂** bei Temperaturen von 160 °C zeigt, dass das intermolekulare Dimer **75₂** hingegen durchaus gespalten werden kann.^[111]

4.5.4 Zinn-Bor-Austausch

Wie mehrfach erwähnt, fördern definierte Abstände der Metallatome in Poly-Lewis-Säuren deren Selektivität bei der Komplexierung von Lewis-basischen Gast-Verbindungen. Obgleich die Zinnorganischen Verbindungen aus Kapitel 4.5.3 über starr angebrachte Metallfunktionen verfügen, weisen die Trimethylstannyl-Gruppen nur äußerst geringe Akzeptor-Fähigkeiten auf. Eine Möglichkeit, die Lewis-Acidität deutlich zu steigern, besteht im Austausch dieser Me₃Sn-Einheiten durch Bor-organische Substituenten. Das Konzept des Zinn-Bor-Austausches zur

Darstellung von Alkynylboranen ist bereits seit den 1990er Jahren bekannt.^[141–143] Hierbei werden Trialkylstannylalkine mit Bor-Halogeniden unter Eliminierung der entsprechenden Zinn-Halogenide umgesetzt. Zur Darstellung bidentater Bor-Lewis-Säuren wurde in dieser Arbeit das Distannan **71** mit unterschiedlichen Chlorboranen zur Reaktion gebracht. Auf diese Weise konnten die Verbindungen **76** – **78** in Ausbeuten bis zu 96 % erhalten werden (Schema 4.32).^[144] Im Fall des Diboronats **76** lag die Ausbeute bei 93 %, was einer erheblichen Steigerung gegenüber dessen zuvor beschriebener Darstellung (in 10%iger Ausbeute), ausgehend von 1,8-Diethynylanthracen (**44**) durch Umsetzung mit *n*-Butyllithium und anschließender Reaktion der *in situ*-generierten Dilithio-Spezies mit Catecholchlorboran entspricht.^[54]

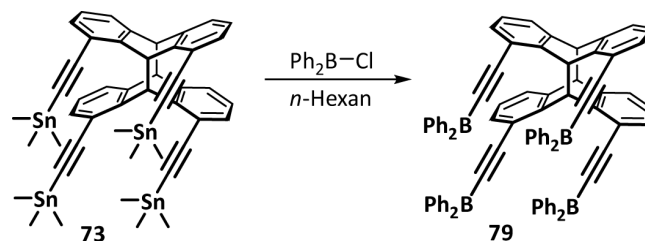


Schema 4.32: Darstellung der zweizähligen Bor-Lewis-Säuren **76** – **78** sowie die Molekülstrukturen von **76** und **78** im Kristall.

Neben NMR-spektroskopischer und elementaranalytischer Charakterisierung gelang für die Derivate **76** und **78** die Aufklärung der Festkörperstrukturen im Kristall. Die unterschiedlichen intramolekularen B–B-Abstände [5.21(1) Å für **76**; 4.88(1) Å für **78**] weisen auf die Biegsamkeit der Alkin-Einheiten hin und belegen den Einfluss der Substituenten am Boratom auf die Größe der jeweiligen Kavität. Unterschiede wurden zudem auch für die Löslichkeits-Eigenschaften der drei potentiellen Rezeptoren beobachtet. Während sich das Perchlorocatechol-Derivat **77** ausschließlich in starken Donor-Lösungsmitteln wie THF und DMSO lösen lässt, zeigt das nicht-chlorierte Catechol-Analogon **76** zudem eine geringfügige Löslichkeit in Dichlormethan. Die Diphenylboryl-Spezies **78** kann sogar problemlos in unpolarem Benzol gelöst werden, was sich für spätere Komplexierungs-Experimente als großer Vorteil herausstellen wird.^[144]

Die erfolgreiche Darstellung der drei gezeigten Diborane legt eine Übertragung der Zinn-Bor-Austausch-Reaktion auf das Tetrastannan **73** zur Synthese vierzähliger Bor-Rezeptoren nahe.

Im Falle des Diphenyl-substituierten Derivats konnte durch analoge Reaktionsführung das entsprechende Tetraboran **79** erhalten werden (Schema 4.33).^[122] Dieses weist, wie **78**, eine sehr gute Löslichkeit in Benzol auf. Versuche zur Umsetzung von **73** mit Catecholchlorboran führten hingegen nicht zur Bildung des erwarteten Produktes. NMR-Spektroskopische Untersuchungen des schwerlöslichen Feststoffes deuten eine unvollständige Substitution der Me_3Sn -Einheiten an. Auch die Verwendung stark polarer Lösungsmittel bei der Umsetzung führte nicht zum gewünschten Ziel. Auf Experimente mit dem noch schwerer löslichen Perchlorcatecholchlorboran wurden aus gegebenem Grund verzichtet.



Schema 4.33: Darstellung der vierzähligen Bor-Lewis-Säure **79**.

4.6 Wirt-Gast-Chemie Bor-funktionalisierter Poly-Lewis-Säuren

Die in Kapitel 4.5.4 vorgestellten bi- und tetradentaten Borane sollten hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Komplexierung Lewis-basischer Gast-Moleküle untersucht werden. Über deren generelles Potential zur Bildung einfacher Donor-Akzeptor-Systeme hinaus, war zudem die Darstellung supramolekularer Addukte eines der zentralen Ziele. Des Weiteren sollten Selektivitäten bei der Gast-Erkennung ermittelt und mögliche Austauschprozesse erforscht werden.

Bereits im Jahr 1989 untersuchte Katz die Komplexierung verschiedener Pyrimidin-Derivate durch das Diboronat **76**. So fand er in einer Lösung aus **76** und 5-Methylpyrimidin unterschiedliche Wirt-Gast-Spezies, welche selbst bei -100 °C noch in einem schnellen Gleichgewicht miteinander stehen.^[54] Um genauere Einblicke in die Komplexierung kleiner Stickstoff-Basen zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst Experimente mit dem Wirt **76** und einfachem Pyridin (Py, 2 Äq.) durchgeführt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden alle Signale von **76**, verglichen mit dem freien Diboronat, zu höherem Feld verschoben (Abbildung 4.14). Für die Pyridineinheit werden drei Signale beobachtet. Das Auftreten von nur einem Signalsatz deutet auf eine selektive Bildung eines Adduktes aus **76** und zwei Pyridin-Molekülen hin. Die Umsetzung von **76** mit dem difunktionellen Pyrimidin (Pym, 1 Äq.) führt zu einem ähnlichen Verhalten. Für die Protonen in den Positionen 9, 2/7 und die der Catechol-Substituenten wird jedoch ein zweiter Resonanz-Satz beobachtet. Da lediglich die Signale der Protonen in Nähe zu den Boratomen eine Aufspaltung erfahren, ist von der Bildung zweier verschiedenartiger Wirt-Gast-Spezies auszugehen.^[144]

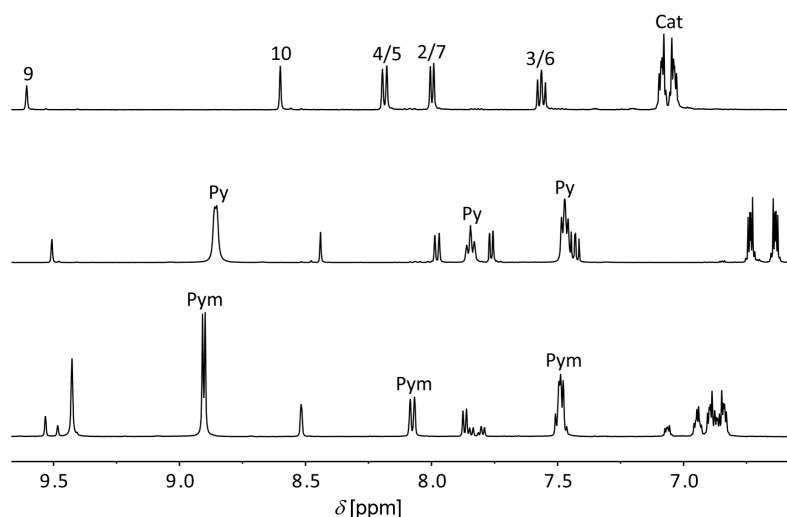
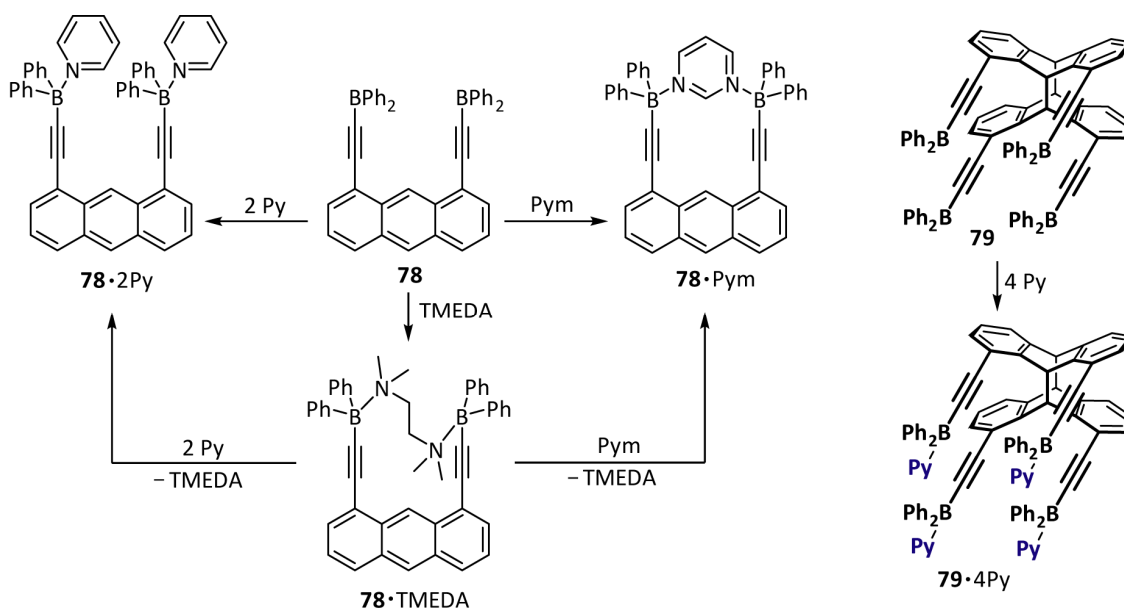


Abbildung 4.14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Diboronats **76** (oben), dessen Pyridin-Adduktes **76** · 2Py (Mitte) sowie dessen Pyrimidin-Addukte (unten) in CD_2Cl_2 bei 298 K.^[144] Für die NMR-spektroskopische Zuordnung, siehe Schema 2.9.

Aufgrund der deutlich besseren Löslichkeit gegenüber den Catechol-Derivaten, wurden alle weitere Experimente zur Untersuchung von Wirt-Gast-Komplexen mit dem Diboran **78** bzw. dem Tetraboran **79** durchgeführt. Eine Übersicht der verschiedenen Säure-Base-Addukte ist in Schema 4.34 gezeigt.



Schema 4.34: Übersicht der Wirt-Gast-Komplexe des Diborans **78** sowie des Tetraborans **79**.

Wird Pyridin zum Diboran **78** gegeben, so weisen NMR-spektroskopische Untersuchungen auf ein analoges 1:2-Addukt **78·2Py** hin, wie bereits für den Rezeptor **76** beobachtet. Aus einer Lösung in C_6D_6 wurde bei Raumtemperatur nach wenigen Minuten ein kristalliner Feststoff erhalten. Röntgenkristallographische Experimente belegten dabei die Annahme des postulierten 1:2-Strukturmotivs. Analoge Experimente mit der tetradentaten Bor-Lewis-Säure **79** lieferten ähnliche Befunde in Form eines 1:4-Komplexes **79·4Py**. Auch dieses Addukt konnte kristallisiert werden. Die Festkörperstrukturen beider Wirt-Gast-Komplexe sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

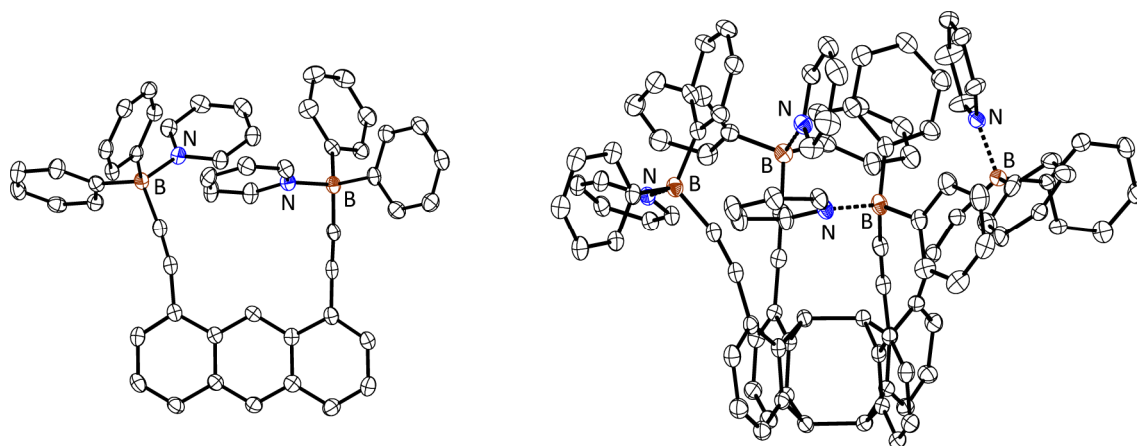


Abbildung 4.15: Festkörperstrukturen der Pyridin-Addukte **78·2Py** (links) und **79·4Py** (rechts) im Kristall.

Beide Strukturen zeigen eine verzerrt trigonal pyramidale Geometrie an den Boratomen. Insbesondere im Fall des Tetraboran-Adduktes **79·4Py** führt die Koordination der vier Gast-Moleküle zu einer hohen sterischen Überfrachtung, welche sich in den stark verbogenen Alkynyl-Substituenten äußert. Die B-N-Bindungen liegen zwischen 1.63(1) Å und 1.65(1) Å, was die Summe der Kovalenzradien (1.55 Å^[145]) übersteigt. Zudem kommt es zu Fehlordnungen dreier Phenyl-Substituenten, welche aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt sind.

Die Bildung der beiden Pyridin-Addukte zeigt, dass die Borane **78** und **79** leistungsfähige Rezeptoren für Stickstoffbasen darstellen. Zur Bildung eines supramolekularen 1:1-Komplexes mit einer zweizähligen Base wurde das Diboran **78** zunächst mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA, 1 Äq.) umgesetzt, da die flexible Verbrückung derer Donoratome eine Anpassung an den definierten Abstand der intramolekularen Boratome ermöglicht. NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten die Bildung des erwarteten 1:1-Komplexes **78**·TMEDA. Bei Raumtemperatur (298 K) werden die beiden Signale des chelatisierten TMEDA-Moleküls im ¹H-NMR-Spektrum im Vergleich zu denen der freien Base signifikant zu tieferem Feld verschoben (Abbildung 4.16). Ein sehr breites Singulett für die Methylgruppen des TMEDA deutet auf einen dynamischen Austauschprozess hin. Um diese Kinetik genauer zu untersuchen, wurden Tieftemperatur-NMR-Experimente durchgeführt. Während bei 283 K das Signal der Methylgruppen nur geringfügig von der Basislinie getrennt ist, werden bei 243 K schließlich zwei isolierte Signale beobachtet (Abbildung 4.16, b). Die weitere Abkühlung führt schließlich auch zu einer Verbreiterung der Resonanz für die Ethylenprotonen. Des Weiteren sind nun auch jeweils zwei Signale für die *ortho*-, *meta*- und *para*-ständigen Protonen der Phenyl-Substituenten zu beobachten, wengleich es hierbei teilweise zu Überlagerungen (*meta/para*) kommt.^[144]

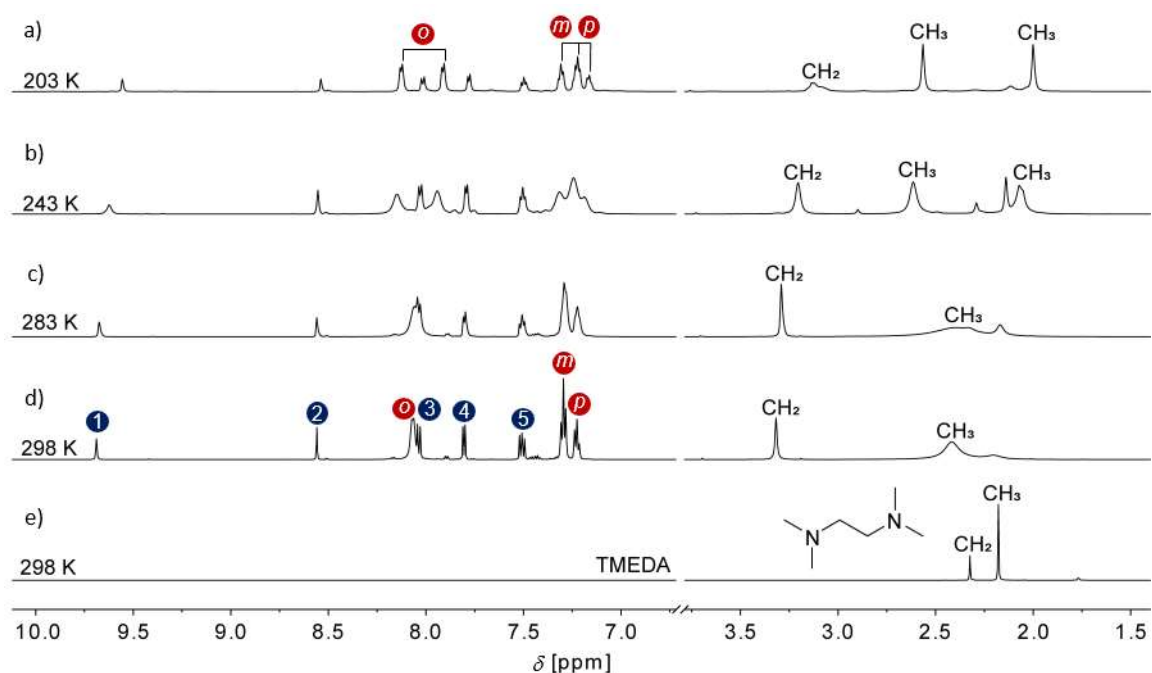


Abbildung 4.16: Ausschnitte aus den ¹H-NMR-Spektren des Adduktes **78**·TMEDA bei verschiedenen Temperaturen (a – d) und dem freien TMEDA als Referenz (e) in CD₂Cl₂. Die fünf blau gekennzeichneten Resonanzen sind dem Anthracen-Rückgrat, die drei rotgekennzeichneten Resonanzen den Phenyl-Substituenten (*ortho*, *meta*, *para*) zugeordnet. Die Signale der CH₃- sowie die der Phenyl-Gruppen spalten sich bei niedrigen Temperaturen aufgrund der verlangsamten Austauschdynamik in jeweils zwei getrennte Resonanzen auf.

Ein struktureller Nachweis für das supramolekulare 1:1-Addukt **78**·TMEDA im Festkörper wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle erbracht (Abbildung 4.17).^[144] Das TMEDA-Molekül ist diagonal zwischen den beiden Boratomen angeordnet. Die chelatisierende Komplexierung der zweizähligen Base steht mit der chemischen Inäquivalenz der Methylgruppen in Lösung in Einklang. Hier sollte die freie Drehbarkeit mehrerer Bindungen bei niedrigen Temperaturen „eingefroren“ sein, was die Aufspaltung diverser Signale in zwei unterschiedliche Resonanzen erklärt.

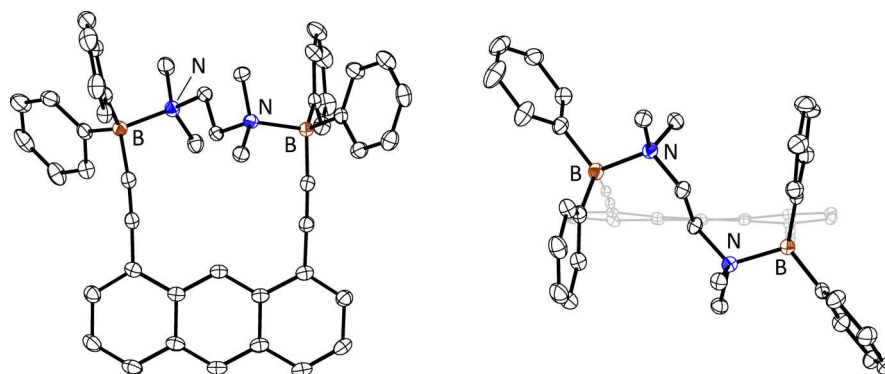


Abbildung 4.17: Verschiedene Ansichten der Festkörperstruktur des TMEDA-Adduktes **78**·TMEDA im Kristall.

Neben der Komplexierung des flexiblen TMEDA-Moleküls wurden gleichermaßen Experimente mit starren zweizähligen Basen durchgeführt. Die Zugabe von 3,3'-Bipyridin zu einer Lösung von **78** in deuteriertem Benzol führte zu der augenblicklichen Fällung eines gelben amorphen Feststoffes. Aufgrund des verhältnismäßig langen N–N-Abstandes und der nicht vorhandenen Flexibilität des organischen Rückgrats ist hier von der Bildung eines polymeren *n:n*-Adduktes auszugehen, welches die schlechte Löslichkeit des Produkts erklären würde. Die Verwendung von Pyrimidin als zweizähliges Gastmolekül führt zu einer wesentlich langsameren, aber ebenso vollständigen Fällung. Bei Durchführung dieses Experimentes in deuteriertem Dichlormethan, konnten lange orangefarbene Nadeln erhalten werden, welche den Ansprüchen für die röntgenkristallographische Analyse genügten. Wie erwartet, wird das Pyrimidin-, wie zuvor auch das TMEDA-Molekül, von beiden Boratomen in einem supramolekularen 1:1-Komplex (**78**·Pym) chelatisiert (Abbildung 4.18).

Über die direkte Darstellung der Komplexe **78**·2Py und **78**·Pym hinaus, können diese auch in Basenaustauschreaktionen, ausgehend von dem gut löslichen Addukt **78**·TMEDA erhalten werden (Schema 4.34). Die Zugabe von Pyrimidin führt auch hier zu einer raschen Bildung orangener Nadeln. Im ¹H-NMR-Spektrum werden nun lediglich noch die Signale des freigesetzten TMEDA beobachtet, was auf einen vollständigen Austausch der Gast-Verbindungen hinweist. Die quantitative Verdrängung des TMEDA-Moleküls aus dessen Komplex mit **78** durch zwei Pyrimidin-Moleküle lässt sich ebenfalls NMR-spektroskopisch nachweisen.^[144]

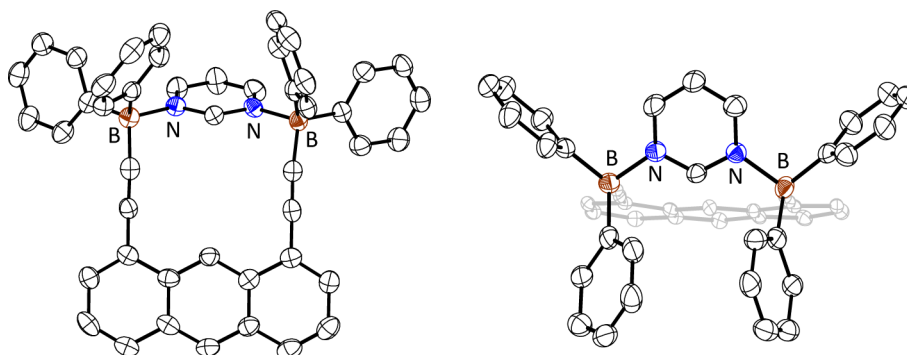


Abbildung 4.18: Verschiedene Ansichten der Festkörperstruktur des Pyrimidin-Adduktes **78** · Pym im Kristall.

Die Energetik der durchgeführten Basen-Komplexierungs- und Austauschreaktionen wurde quantenchemisch auf der Theorieebene PBE0-D3/def2-TZVP/COSMO(Benzol)//PBEh-3c untersucht. Hier ist die Komplexierung von zwei Äquivalenten Pyridin (**78** · 2Py) der am stärksten exergone Prozess mit einer freien Reaktionsenthalpie von -76 kJ mol^{-1} , gefolgt von der Bildung der Addukte **78** · TMEDA und **78** · Pym mit -54 bzw. -51 kJ mol^{-1} . Diese Berechnungen erklären die Bildung des Komplexes **78** · 2Py, sowohl ausgehend von dem freien Diboran **78**, als auch von dem Addukt **78** · TMEDA. Da die beiden supramolekularen Komplexe **78** · TMEDA und **78** · Pym über sehr ähnliche Komplexierungsenergien verfügen, ist der selektive Austausch von TMEDA durch Pyrimidin vermutlich auf die Fällung von **78** · Pym zurückzuführen, was folglich eine Verschiebung des Gleichgewichts zu dessen Gunsten zur Folge hat.

Im Allgemeinen bewirkt die Komplexierung der Lewis-Basen durch das Rezeptormolekül **78** eine Aufweitung des intramolekularen B–B-Abstandes im kristallinen Zustand (Tabelle 4.5). Am deutlichsten zeigt sich dieser Effekt aufgrund sterischer Überlastung für das Pyridin-Addukt **78** · 2Py mit $6.643(4) \text{ \AA}$. Der kleinste Wert wird hier für das Pyrimidin-Derivat **78** · Pym mit $5.136(7) \text{ \AA}$ beobachtet, was nur einer geringen Vergrößerung gegenüber dem freien Diboran **78** mit $4.875(4) \text{ \AA}$ entspricht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Pyrimidin besonders gut in die „Bindungstasche“ von **78** passt und erklärt die hohe Antriebskraft der Adduktbildung.^[144]

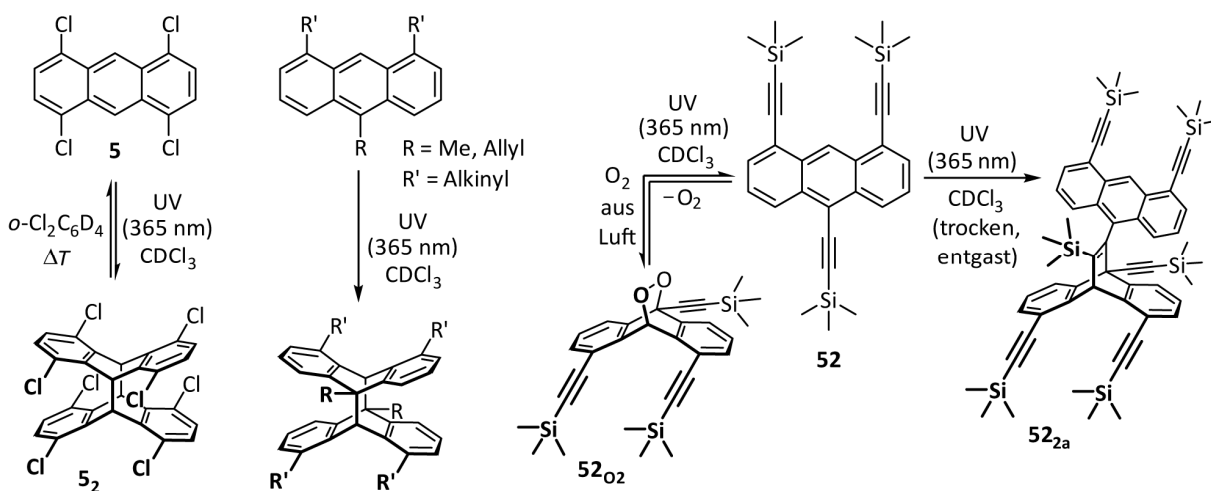
Tabelle 4.5: Intramolekularer B–B-Abstand [\AA] des Diborans **78** sowie dessen Säure-Base-Addukte **78** · 2Py, **78** · TMEDA und **78** · Pym.

	78	78 · 2Py	78 · TMEDA	78 · Pym
B–B	4.875(4)	6.643(4)	5.784(3)	5.136(7)

5 Zusammenfassung

Poly-Lewis-Säuren mit starren organischen Grundkörpern bieten aufgrund definierter räumlicher Anordnungen der Akzeptoratome die Möglichkeit zur selektiven Erkennung und Komplexierung Lewis-basischer Substrate. Die bisherigen Kenntnisse auf diesem Gebiet beruhen fast ausschließlich auf Benzol- oder Naphthalin-basierten bidentaten Rezeptoren mit relativ kleinen Kavitäten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden gezielt organische Grundgerüste auf Basis photoschaltbarer, substituierter Anthracene dargestellt, deren funktionelle Gruppen erweiterte Abstände zueinander aufweisen.

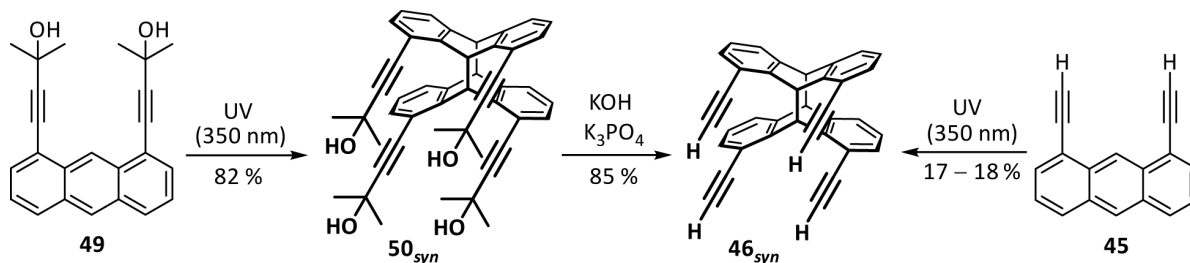
So wurden neben bereits bekannten 1,8-funktionalisierten Anthracenen ausgehend von kommerziell erhältlichen Anthrachinonen diverse Derivate mit Substituenten in den Positionen 1, 8 und 10 sowie 1, 4, 5 und 8 synthetisiert. Die meisten der dreifach-funktionalisierten Anthracene konnten durch UV-Bestrahlung in ihre *head-to-tail*-Photodimere überführt werden (Schema 5.1). Dies gilt nicht für 1,8,10-Tris[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracen (**52**), welches in Anwesenheit von Luftsauerstoff reversibel zum Endoperoxid **52**_{O₂} umgesetzt wird, unter Sauerstoffausschluss hingegen das nicht-klassische [4π + 2π]-Photodimer **52**_{2a} bildet. Im Fall der tetrafunktionellen Anthracene gelang die klassische [4π + 4π]-Photodimersierung ausschließlich für 1,4,5,8-Tetrachloranthracen (**5**).



Schema 5.1: Klassische [4π + 4π]-Photodimersierung von Tetrachloranthracen **5** und diverser 1,8,10-funktionalisierter Anthracene. Trialkinylanthracen **52** reagiert zum nicht-klassischen [4π + 2π]-Photodimer **52**_{2a} oder, in Anwesenheit von Luftsauerstoff, zum 9,10-Epidioxyanthracen **52**_{O₂}.

Zur Darstellung gerichteter, vierzähliger Grundgerüste wurden unterschiedliche 1,8-Alkinylsubstituierte Anthracene synthetisiert und hinsichtlich ihrer Photodimerisierung untersucht (Schema 5.2). Für 1,8-Diethinylanthracen (**45**) wurde unabhängig von den gewählten Reaktionsbedingungen das entsprechende *head-to-tail*-Photodimer bevorzugt gebildet. Aus diesem Grund, und da eine Trennung der Isomere einen sehr hohen Zeit- sowie Materialaufwand erfordert, galt es, alternative Strategien zur Darstellung von **46**_{syn} in möglichst quantitativem Maßstab zu entwickeln. Dies gelang durch Einführung polarer 2-Hydroxypropyl-Schutzgruppen an den

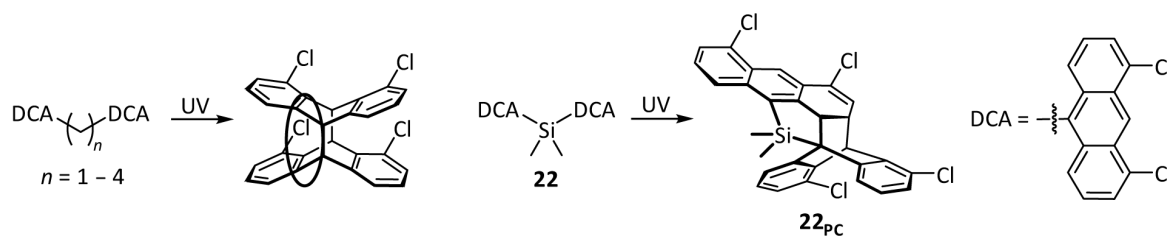
terminalen Alkinen, welche bei Bestrahlung des entsprechenden Anthracen-Monomers **49** in unpolaren Lösungsmitteln das *head-to-head*-Photodimer **50_{syn}** mit Ausbeuten von bis zu 82 % zugänglich machten. Die Isolierung von **50_{syn}** sowie die Abspaltung der Schutzgruppen erfolgten mühelos und lieferten einen effizienten Zugang zu **46_{syn}** im Multigramm-Maßstab.



Schema 5.2: Unterschiedliche Syntheserouten zur Darstellung des vierfach gerichteten Alkins **46_{syn}**.

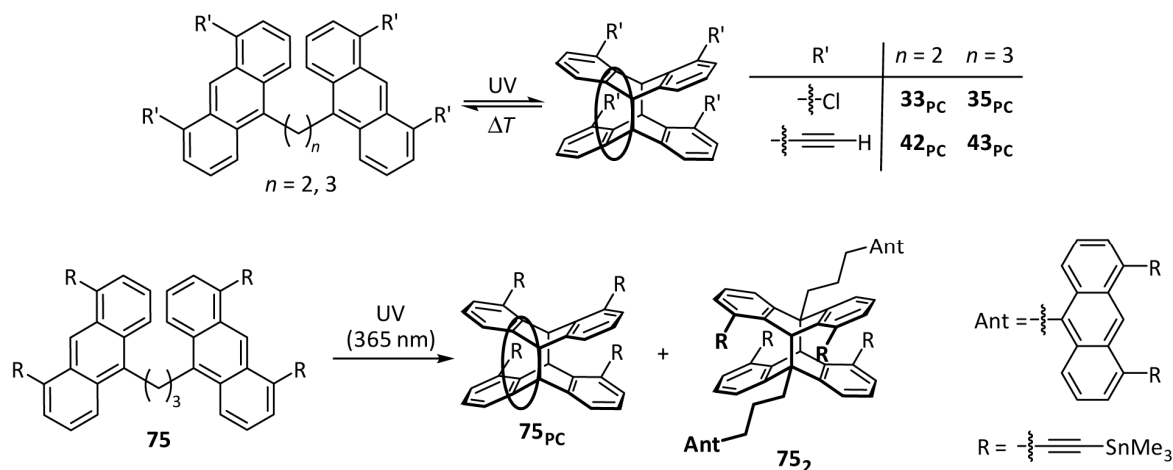
Der Grund für die bevorzugte Bildung von **50_{syn}** gegenüber dem entsprechenden *anti*-Isomer ist eine Kombination aus intermolekularen Wasserstoff-Brückenbindungen der polaren Hydroxylgruppen und dem π -Stacking zwischen den einzelnen Anthraceneinheiten, was die Festkörperstruktur von **49** verdeutlicht. Auf diese Weise kommt es zur Absättigung der polaren Gruppen und einer „Hydrophobisierung“, welche in unpolaren Lösungsmitteln von Vorteil ist, da keine geeigneten Solvens-Moleküle zur Wechselwirkung mit den Hydroxylgruppen vorliegen.

Über die geschickte Ausnutzung solcher nicht-kovalenter Wechselwirkungen hinaus, kann auch die Einführung eines flexiblen Linkers zwischen zwei Anthraceneinheiten die Problematik der Isomerenbildung bei der Photodimerisierung unterbinden. So sind zahlreiche Beispiele bekannt, in denen kovalent-verbrückte Bisanthracene selektiv in *head-to-head*-Ausrichtung photocyclomeren. Da es sich bislang beinahe ausschließlich um unsubstituierte Anthracen-Derivate handelt, bestand ein weiteres Projekt dieser Arbeit in der Verhenkelung zweier 1,8-substituierter Anthracene den in Positionen 10 und 10'. Unter der Voraussetzung, rein Donoratom-freie Linker-Einheiten zu verwenden, wurden zahlreiche Chlor- bzw. Alkynyl-funktionalisierte Bisanthracene synthetisiert. Hierzu mussten zunächst Strategien zur Darstellung diverser Anthracen-Monomere mit funktionellen Gruppen in Position 10 entwickelt werden, sofern diese nicht bereits in der Literatur beschrieben waren. Die Verhenkelung der einzelnen Derivate erfolgte anschließend unter Anwendung einer breiten Palette an Reaktionen zur Ausbildung von C–C- bzw. C–Si-Bindungen, im Speziellen Salzeliminierungs-, Kreuzkupplungs-, Olefin-Metathese-, nukleophile Additions- und Hydrosilylierungsreaktionen. Einige der ungesättigten Linker-Einheiten wurden im Anschluss durch katalytische Hydrierung an Palladium/Aktivkohle reduziert. Die erhaltenen Bichromophore zeigten ein sehr unterschiedliches Verhalten gegenüber der Bestrahlung mit UV-Licht. Neben unselektiven oder oxidativen Zersetzungsprozessen sowie intermolekularer Photopolymerisation wurden einige klassische 9,10:9',10'- und in einem Fall ein nicht-klassisches 9,10:3',4'-Photocyclomer erhalten. Eine Auswahl dieser photoschaltbaren Systeme ist in Schema 5.3 gezeigt.



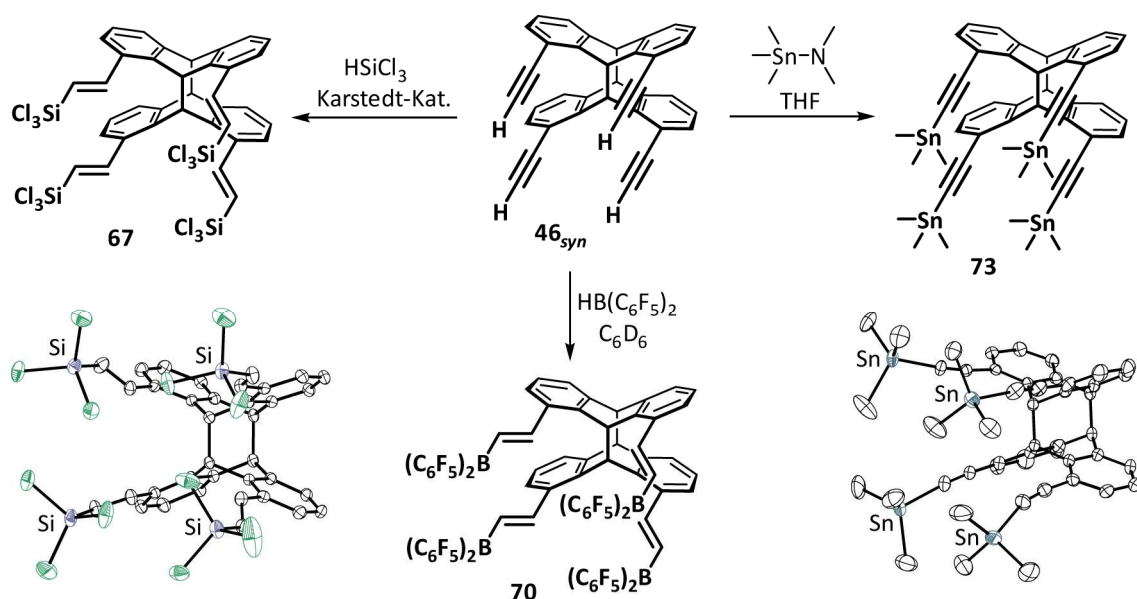
Schema 5.3: Unterschiedliche Struktur motive bei der Photocyclomerisierung verbrückter Bisanthracene.

Da einzig die Ethylen- und Propylen-verbrückten Bisanthracene **33** und **35** eine quantitative 9,10:9',10'-Photocyclomerisierung unter Erhalt gut löslicher Produkte zeigten, wurden diese mit starren Ethinyl-*Spacern* versehen. Die erhaltenen Tetraalkine wurden ebenfalls erfolgreich cyclomerisiert (Schema 5.4). Sowohl für die Chlor-, als auch für die Ethinyl-substituierten Cyclomere gelang zudem die thermische Spaltung. Photocyclomerisierung und Cycloreversion konnten mehrfach wiederholt werden, was die generelle Eignung dieser Systeme als reversible Photoschalter nahelegt. Durch Umsetzung der terminalen Alkine **42** und **43** mit (Dimethylamino)trimethylstannan wurden entsprechend vierfach stannylierte Bisanthracene als Modellverbindungen für photoschaltbare Akzeptor-Moleküle generiert. Für das Propylen-verbrückte Derivat **75** konnte die vollständige 9,10:9',10'-Photocyclomerisierung zu **75_{PC}** bei niedrigen Konzentrationen NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. In höher konzentrierten Lösungen tritt zudem das intermolekulare Photodimer **75₂** als Nebenprodukt in Erscheinung (Schema 5.4). Die Unterscheidung beider Spezies gelang ferner mittels DOSY-NMR-Spektroskopie.



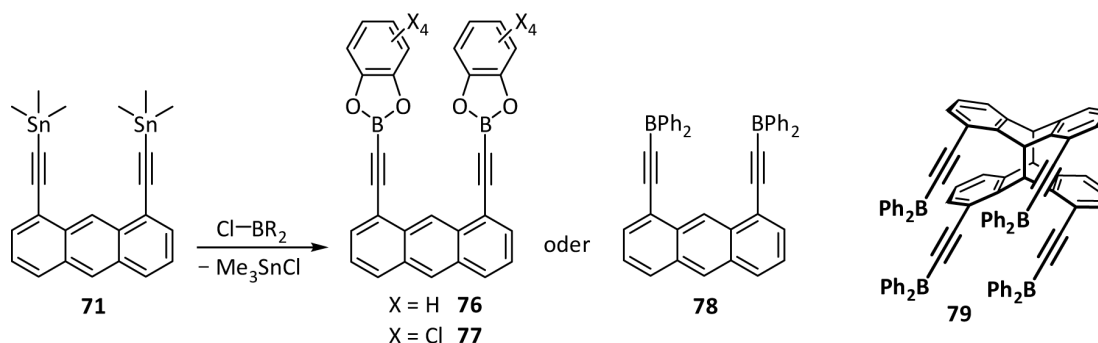
Schema 5.4: Beispiele für teilweise reversible Photocyclomerisierung. Im Fall des Tetrastannans **75** tritt bei hohen Konzentration das intermolekulare Photodimer **75₂** als Nebenprodukt in Erscheinung.

Verbindung **75** ist ein gutes Beispiel für die erfolgreiche Übertragung bereits bekannter Funktionalisierungs-Reaktionen von einem simplen zweizähligen auf ein komplexeres vierzähliges Grundgerüst. Überdies konnten im Rahmen dieser Arbeit erstmalig tetradentate Akzeptor-Systeme auf Basis des *head-to-head*-1,8-Diethinylanthracen-Photodimers **46_{syn}** synthetisiert werden. Schema 5.5 zeigt eine Übersicht der Produkte dieser (Hydro-)Metallierungsreaktionen.



Schema 5.5: Vierfache Akzeptor-Verbindungen ausgehend von Grundgerüst **46_{syn}** durch Hydrosilylierung (**67**), Hydroborierung (**70**) und Stannylierung (**73**).

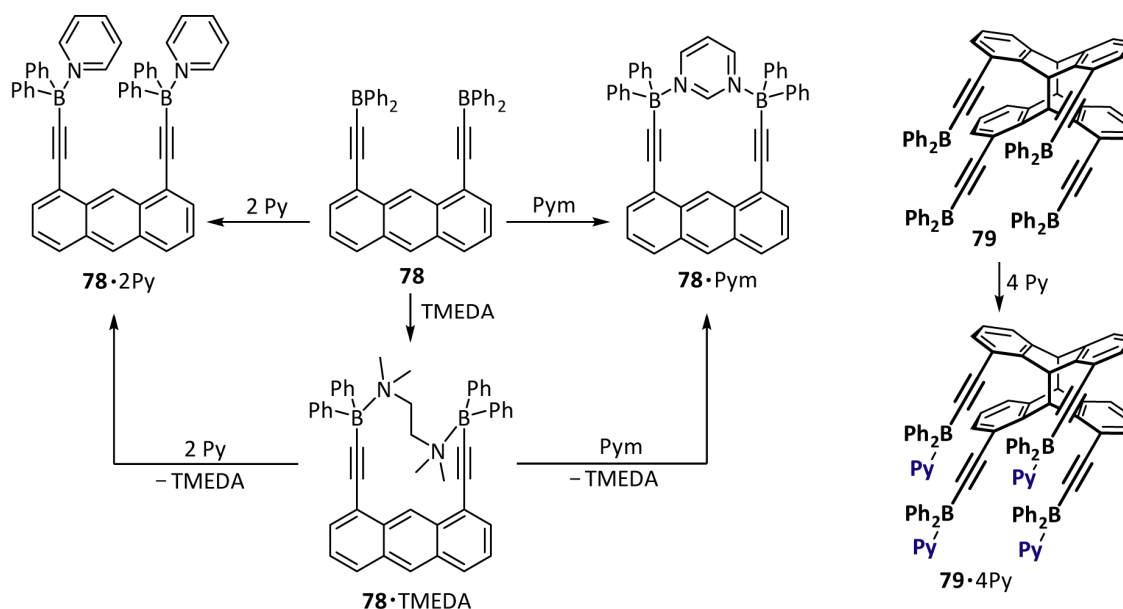
Es wurde bereits erwähnt, dass definierte Abstände der Lewis-sauren Zentren die Selektivität der Komplexierung Lewis-basischer Gäste deutlich erhöhen. Da Trimethylstannyl-Funktionen, wie sie in Verbindung **73** zu finden sind, nur über eine äußerst geringe Acidität verfügen, war weiterhin Gegenstand dieser Arbeit, neue Reaktionen zur Einführung starker Lewis-Säuren zu etablieren. Hierzu wurde zunächst am Distannan **71** das Konzept des Zinn-Bor-Austausches angewendet, welches einen hocheffizienten Zugang zu verschiedenartigen Diboranen hervorbrachte (Schema 5.6). Die erfolgreiche Darstellung der Derivate **76** – **78** legte eine Übertragung dieser Synthesestrategie auf das tetrafunktionelle Derivat **73** nahe, welches ebenfalls durch Umsetzung mit Chlordiphenylboran in die vierfach gerichtete Bor-Spezies **79** überführt werden konnte.



Schema 5.6: Synthese mehrzähliger Bor-Lewis-Säuren durch Zinn-Bor-Austauschreaktionen. Das Tetraboran **79** wird auf analoge Weise aus **73** erhalten.

Im abschließenden Teil dieser Arbeit gelang es, bedeutende Erkenntnisse zur Wirt-Gast-Chemie einiger der zwei- und vierzähligen Bor-Lewis-Säuren mit Stickstoffbasen zu erlangen. Die Diphenylboryl-Derivate bilden mit Pyridin die entsprechenden 1:2- bzw. 1:4-Addukte **78**·2Py und **79**·4Py (Schema 5.7). Weitere Experimente zeigten zudem, dass Diboran **78** in der Lage

ist, die zweizähligen Basen TMEDA und Pyrimidin chelatisierend in 1:1-Addukten zu komplexieren. Bei $\mathbf{78} \cdot \text{TMEDA}$ und $\mathbf{78} \cdot \text{Pym}$ handelt es sich um zwei der ganz wenigen supramolekularen Wirt-Gast-Komplexe bidentater Lewis-Säuren an größeren starren Grundkörpern. Überdies gelangen erstmalige Untersuchungen zur Selektivität der Komplexbildung starrer zweizähliger Lewis-Säuren. So konnten die Addukte $\mathbf{78} \cdot 2\text{Py}$ und $\mathbf{78} \cdot \text{Pym}$ quantitativ in Basen-Austauschreaktionen ausgehend von $\mathbf{78} \cdot \text{TMEDA}$ erhalten werden (Schema 5.7).



Schema 5.7: Übersicht der Wirt-Gast-Komplexe des Diborans **78** und des Tetraborans **79** sowie deren Basen-Austauschreaktionen.

Quantenchemische Rechnungen ergaben, dass die Komplexbildung zweier Pyridine durch **78** zu $\mathbf{78} \cdot 2\text{Py}$ einen stark exergonen Prozess darstellt. Der Energiegewinn bei der Komplexbildung von TMEDA oder Pyrimidin ist um etwa jeweils 25 kJ mol^{-1} geringer. Diese Ergebnisse erklären den beobachteten Austausch des TMEDA-Moleküls aus der Bindungstasche von **78** durch die beiden Pyridin-Moleküle. Die ebenfalls quantitative Verdrängung des TMEDA-Moleküls durch Pyrimidin ist bei sehr ähnlichen Komplexbildungsenergien vermutlich auf die vollständige Fällung von $\mathbf{78} \cdot \text{Pym}$ und damit auf eine Gleichgewichtsverschiebung zu dessen Gunsten zurückzuführen.

Neben NMR-spektroskopischen Untersuchungen, gelang die strukturelle Charakterisierung aller in Schema 5.7 gezeigter Addukte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse. Generell hat die Komplexbildung der Lewis-basischen Gäste durch den Wirt **78** eine Aufweitung des intramolekularen B–B-Abstandes zur Folge. Im Fall des Adduktes $\mathbf{79} \cdot 4\text{Py}$ zeigt die Molekülstruktur in besonders hohem Maße die sterische Überfrachtung an den Bindungsstellen, was sich in den stark gebogenen Alkynyl-Substituenten äußert (Abbildung 5.1).

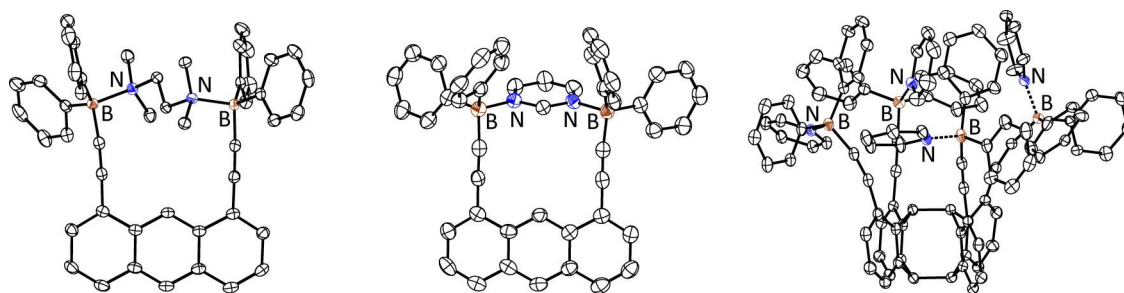


Abbildung 5.1: Molekülstrukturen der Wirt-Gast-Komplexe **78**·TMEDA (links), **78**·Pym (zentral) und **79**·4Py (rechts) im Kristall.

Es bleibt zu erwähnen, dass neben den geschilderten Ergebnissen zur Synthese diverser Grundgerüste, deren Lewis-aciden Funktionalisierung sowie den Experimenten zur Wirt-Gast-Chemie in einem Randprojekt dieser Arbeit auch Au(I)- und Hg(II)-haltige Systeme auf Anthracen-Basis dargestellt wurden. Die terminale Funktionalisierung von 1,8-Diethinylanthracen (**45**) mit besagten Metallen führte zu unterschiedlichen Strukturmotiven. Besonders interessante Resultate wurden für die dargestellten Gold-Spezies erhalten. Da die Fixierung der sterisch anspruchsvollen Phosphan-Gold(I)-Einheiten am starren Anthracen-Rückgrat keinerlei inter- oder intramolekulare Au(I)–Au(I)-Kontakte zulässt, kommt es in Lösung zu Umlagerungsprozessen unter Ausbildung neuartiger dinuklearer Makrocyclen (Abbildung 5.2). Diese erlauben nun zusätzliche stabilisierende Wechselwirkungen zwischen den endo- und exocyclischen Au(I)-Atomen. Die sukzessive Bildung dieser makrocyclischen Spezies zeigt eindrucksvoll, dass Aurophilie zur Selbstassemblierung einer molekularen Komponente führen kann.

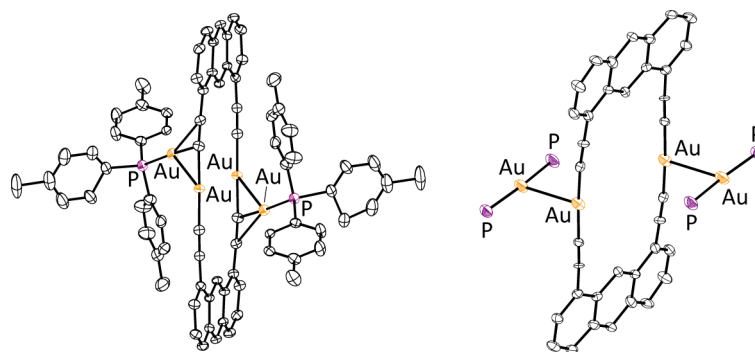
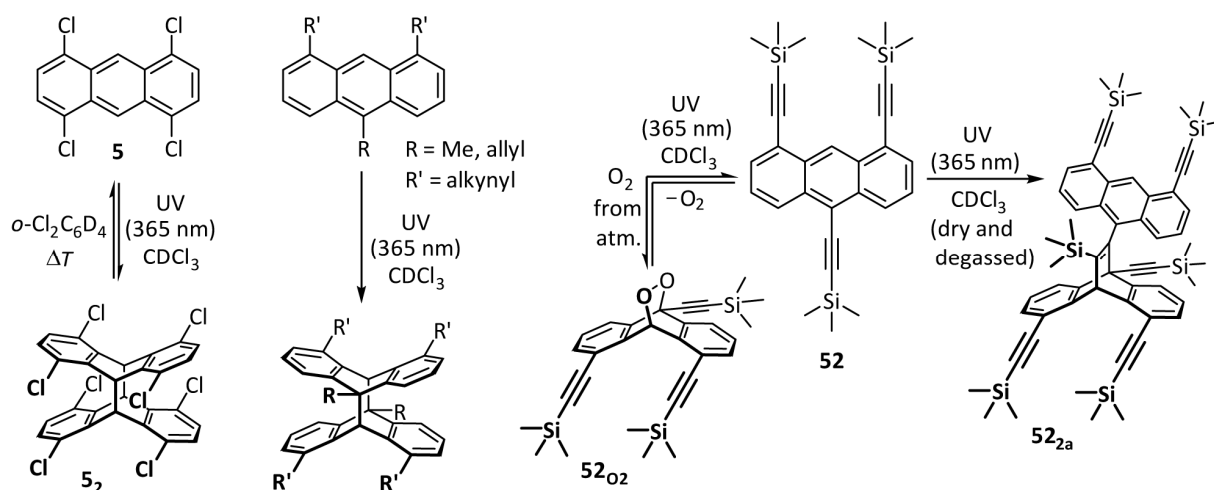


Abbildung 5.2: Molekülstrukturen der Makrocyclen **62** (links) und **63** (rechts) im Kristall. Die *n*-Butyl-Gruppen von **63** sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

6 Summary

Poly-Lewis acids with rigid organic frameworks can be used for the selective recognition and complexation of Lewis-basic substrates due to their defined orientation of the acceptor atoms. However, knowledge in this field was almost exclusively limited to benzene- or naphthalene-based bidentate receptors with relatively small cavities. In the context of this work, organic backbones based on photo-switchable anthracenes with functional groups with extended distances to each other, are presented.

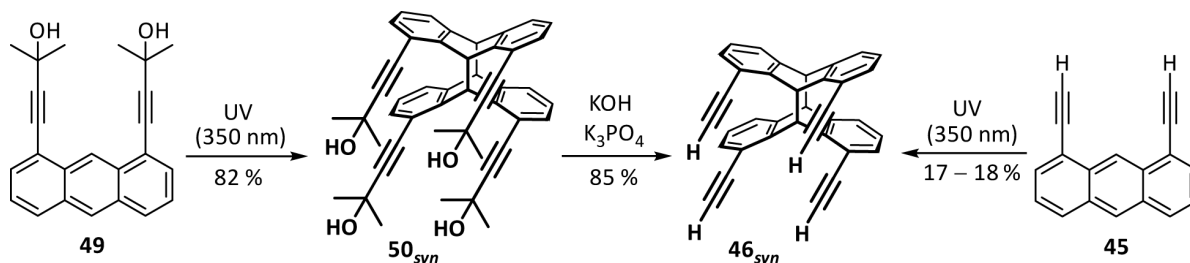
Beside earlier reported 1,8-functionalised derivatives, various anthracenes with substituents in positions 1, 8 and 10, as well as 1, 4, 5 and 8 were synthesised starting from commercially available anthraquinones. Most of the tri-functionalised derivatives could be converted into their *head-to-tail* photodimers by UV irradiation (Scheme 6.1). This does not apply to 1,8,10-tris-[(trimethylsilyl)ethynyl]anthracene (**52**), which is reversibly converted into the endoperoxide **52_{O2}** in the presence of atmospheric oxygen, but forms the non-classical $[4\pi + 2\pi]$ -photodimer **52_{2a}** in the absence of oxygen. In the case of tetrafunctional anthracenes, the classical $[4\pi + 4\pi]$ -photodimerisation exclusively succeeded for 1,4,5,8-tetrachloranthracene (**5**).



Scheme 6.1: Classical $[4\pi + 4\pi]$ -photodimerisation of tetrachloroanthracene **5** and various 1,8,10-functionalised anthracenes. Trialkynylanthracene **52** forms the non-classical $[4\pi + 2\pi]$ -photodimer **52_{2a}** or, in the presence of atmospheric oxygen, the 9,10-epidioxyanthracene **52_{O2}**.

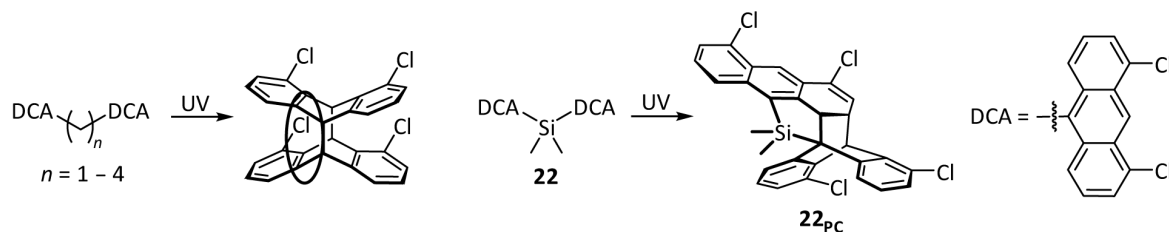
In order to generate directed tetradentate frameworks, different 1,8-alkynyl-substituted anthracenes were synthesised and investigated regarding to their photodimerisation (Scheme 6.2). In the case of 1,8-diethynylanthracene (**45**) the corresponding *head-to-tail* photodimer was formed in preference, regardless of the selected reaction conditions. For this reason, and since purification of the isomers required very high amounts of time and material, alternative strategies for the synthesis of **46_{syn}** on an almost quantitative scale had to be developed. This was realised by introducing polar 2-hydroxypropyl protective groups at the terminal alkynes, providing the *head-to-head* photodimer **50_{syn}** with yields up to 82 % by irradiating the corresponding anthracene monomer **49** in non-polar solvents. Isolation of **50_{syn}** and cleavage of the protective

groups proceeded straightforward and enabled convenient access to **46_{syn}** on a multigram scale. The reason for the favoured formation of **50_{syn}** is a combination of intermolecular hydrogen bonds of the polar hydroxyl groups and π stacking of the anthracene units, indicated by the molecular structure of **49** in the crystalline state. Saturation of the polar groups results in a hydrophobisation; this is beneficial in non-polar solvents because of the absence of suitable solvent molecules to interact with the hydroxyl groups.



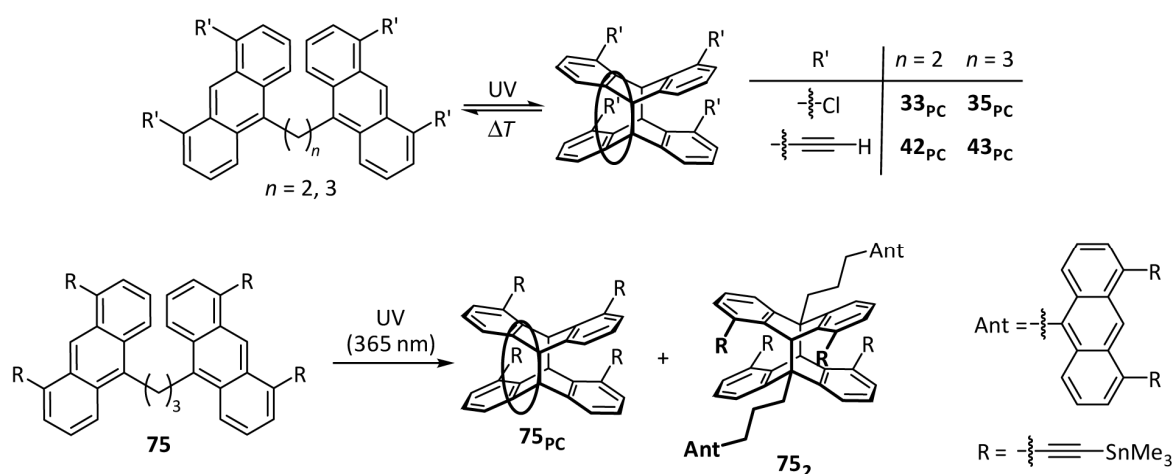
Scheme 6.2: Different routes for the synthesis of the fourfold directed alkyne **46_{syn}**.

In addition to utilisation of such non-covalent interactions, the introduction of linker units between two functionalised anthracenes can also prevent isomer formation during photocyclomerisation. Numerous examples are known for the selective *head-to-head* photocyclomerisation of such bridged bisanthracenes. However, this class of compounds is almost exclusively restricted to unsubstituted anthracene derivatives so far. Thus, another project within this work was linking two 1,8-substituted anthracenes in their 10-positions. Using donor atom-free linker units, numerous chloro- or alkynyl-functionalised bisanthracenes were synthesised. For this purpose, strategies had to be developed for the formation of various anthracene monomers with functional groups in position 10, unless these had already been described in the literature. Introducing the linker units was then carried out using a broad range of reactions to form C–C or C–Si bonds, particularly by using salt elimination, cross-coupling, olefin metathesis, nucleophilic addition and hydrosilylation reactions. Some of the unsaturated linker units were subsequently reduced by catalytic hydrogenation on palladium/charcoal. The bichromophors showed a very different behaviour towards UV-irradiation. Besides oxidative or unselective decomposition and intermolecular photopolymerisation, classical 9,10:9',10'- but in one case also non-classical 9,10:3',4'-photocyclomers were obtained. A selection of these photoswitchable systems is shown in Scheme 6.3.



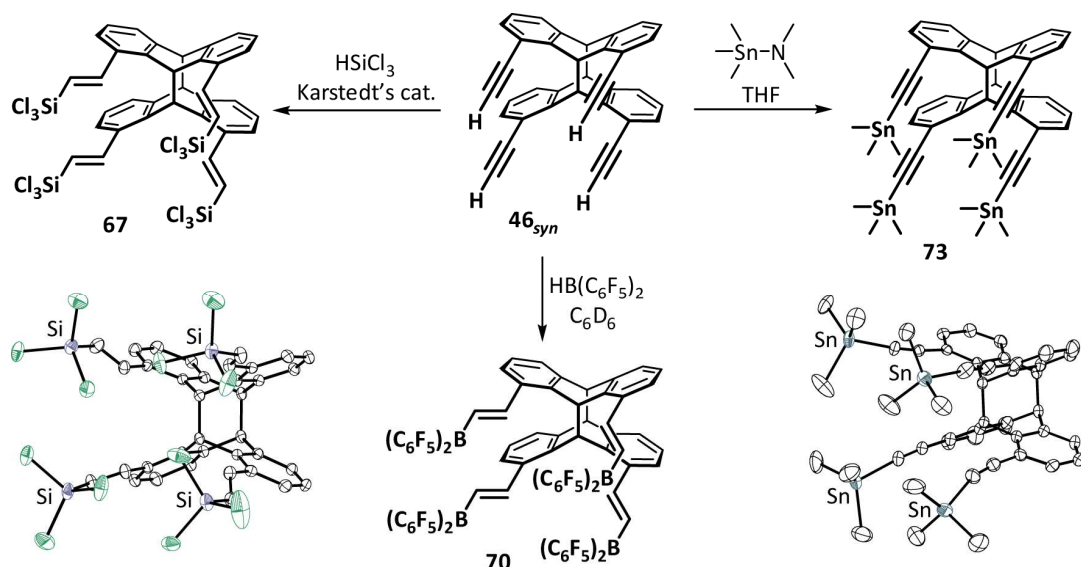
Scheme 6.3: Classical and non-classical photocyclomerisation of different linked bisanthracenes.

As the ethylene- and propylene-bridged bisanthracenes **33** and **35** were the only ones to form well soluble 9,10:9',10'-photocyclomers in quantitative yield, these compounds were functionalised with rigid ethynyl spacers. The obtained tetraalkynes were also successfully cyclomerised (Scheme 6.4). Thermal cleavage was performed for both of the chloro- and ethynyl-substituted cyclomers. Photocyclomerisation and cycloreversion could be repeated several times, demonstrating the general suitability of these systems as reversible photo switches. By reacting the terminal alkynes **42** and **43** with (dimethylamino)trimethylstannane, fourfold stannylated bisanthracenes were generated as model compounds for photoswitchable acceptor molecules. In the case of the propylene-linked derivative **75** at low concentrations the entire 9,10:9',10'-photocyclomerisation to **75_{PC}** could be detected NMR-spectroscopically. However, using more concentrated solutions, the intermolecular photodimer **75₂** appears as a by-product. The distinction of these two species was further achieved by DOSY-NMR spectroscopy.



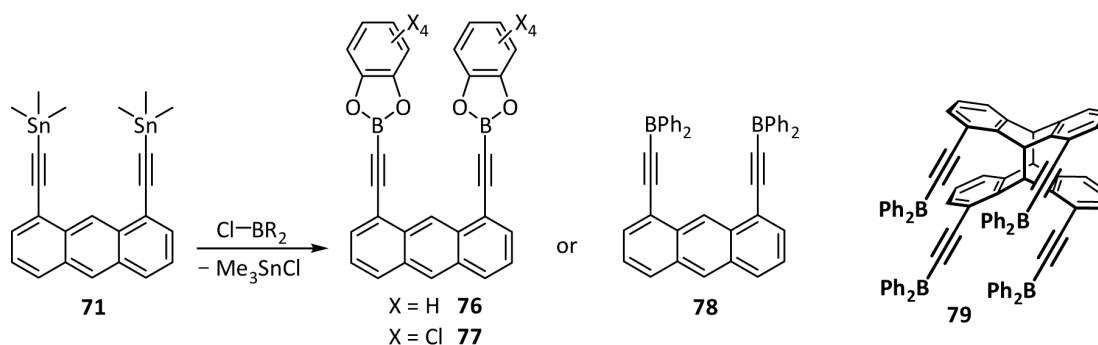
Scheme 6.4: Examples for partially reversible photocyclomerisation. Using high concentration of tetrastannane **75**, the intermolecular photodimer **75₂** is obtained as a side product.

Compound **75** is an example for the successful transfer of already known functionalisation reactions from a simple bidentate to a more complex tetradentate molecule. Moreover, tetradentate acceptor systems based on the *head-to-head* 1,8-diethynylantracene photodimer **46_{syn}** could be synthesised in this work. An overview of the products of these (hydro)metalation reactions is given in Scheme 6.5.



Scheme 6.5: Fourfold acceptor molecules by converting **46_{syn}** in hydrosilylation (**67**), hydroboration (**70**) and stannylation (**73**) reactions.

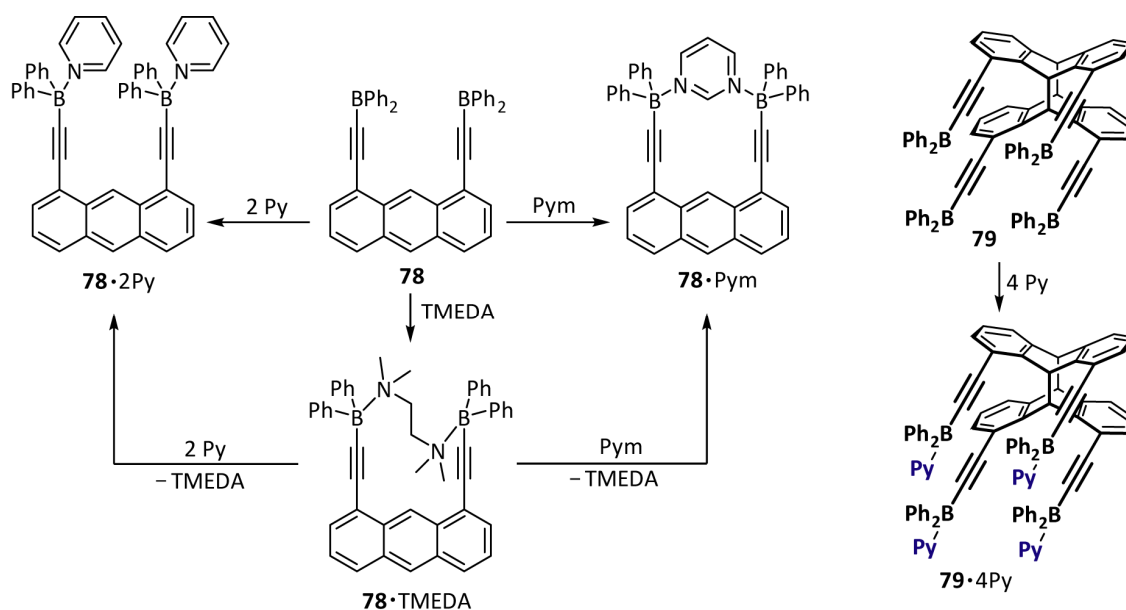
It has already been mentioned that defined distances of Lewis-acidic atoms improve the selectivity of Lewis-basic guest complexation. Since trimethylstannyl functions, as found in compound **73**, have very low acidity, another objective of this thesis was to establish new reactions for the introduction of strong Lewis acid functions. Therefore, the concept of tin boron exchange was applied to the distannane **71**, giving highly efficient access to various types of diboranes (Scheme 6.6). The successful formation of the derivatives **76** – **78** suggested a transfer of this synthetic strategy to the tetrafunctional derivative **73**, which could likewise be converted into the fourfold boron species **79** by reaction with chlorodiphenyl borane.



Scheme 6.6: Synthesis of multiple boron Lewis acids in tin boron exchange reactions. Tetraborane **79** is obtained in analogy to the diboranes **76** – **78**.

In the final part of this work, we succeeded in gaining important insights into the host-guest chemistry of some of the bidentate and tetradentate boron Lewis acids with nitrogen bases. Using pyridine, the diphenylboryl derivatives form the corresponding 1:2 and 1:4 adducts **78**·2Py and **79**·4Py, respectively (Scheme 6.7). Further experiments have also shown that diborane **78** is able to chelate the bidentate bases TMEDA and pyrimidine in 1:1 adducts. **78**·Pym and **78**·TMEDA considerably extend the spectrum of the few known supramolecular host-guest complexes of bidentate Lewis acids on rigid frameworks, larger than benzene or naphthalene. In

addition, the selectivity of the complex formation of the bidentate Lewis acids was investigated for the first time. Thus, the adducts $78 \cdot \text{Py}$ and $78 \cdot \text{Pym}$ could be quantitatively obtained in base exchange reactions starting from $78 \cdot \text{TMEDA}$. Quantum-chemical calculations showed that the complexation of two pyridine units by 78 to $78 \cdot 2\text{Py}$ is the most exergonic process. Thus, the successful formation of $78 \cdot 2\text{Py}$, both starting from 78 and from $78 \cdot \text{TMEDA}$, is confirmed by these calculations. The quantitative replacement of TMEDA by pyrimidine at very similar complexation energies is most likely due to the complete precipitation of $78 \cdot \text{Pym}$ and thus, caused by equilibrium shift towards this complex.



Scheme 6.7: Host-guest complexes of diborane **78** and tetraborane **79** and their base exchange reactions.

In addition to NMR spectroscopic investigations, the structural characterisation of all adducts shown in Scheme 6.7 was performed by X-ray diffraction. In general, the complexation of Lewis-basic guests by the receptor **78** results in an increased intramolecular B–B distance. In case of adduct **79**·Py, the molecular structure shows a particularly high steric overload at the binding sites, which is indicated by the strongly bent alkynyl substituents (Figure 6.1).

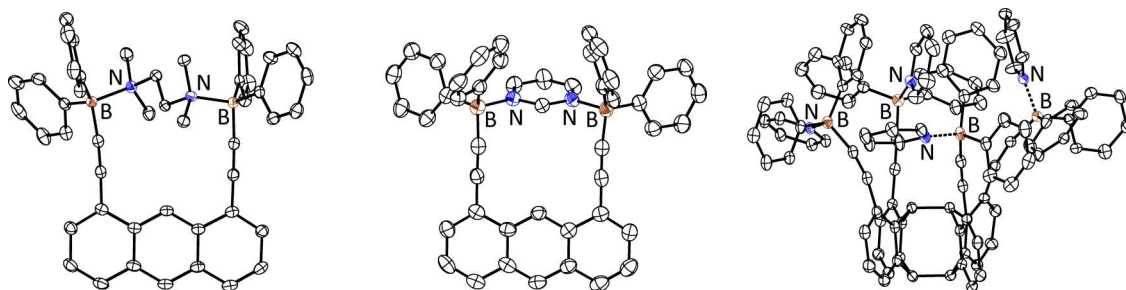


Figure 6.1: Molecular structures of the host-guest complexes **78**·TMEDA (left), **78**·Pym (central) and **79**·4Py (right) in the crystalline state.

It should be mentioned that in addition to the described results on the synthesis of various organic frameworks, their functionalisation with Lewis-acids and experiments on their host-guest chemistry, the synthesis of Au(I)- and Hg(II)-containing anthracene-based systems was a side-

project of this work. The terminal functionalisation of 1,8-diethynylantracene (**45**) with these metal atoms led to different structural motifs. Interesting results were obtained for the gold species. Since the attachment of the bulky phosphane-gold units to the rigid anthracene backbone does not allow any inter- or intramolecular Au(I)–Au(I) contacts, rearrangement processes are observed in solution, forming novel dinuclear macrocycles (Figure 6.2). Additional stabilising interactions between the endocyclic and exocyclic Au(I) atoms are observed. The successive formation of these macrocyclic species impressively demonstrates how aurophilicity can effectuate the self-assembly of molecular components.

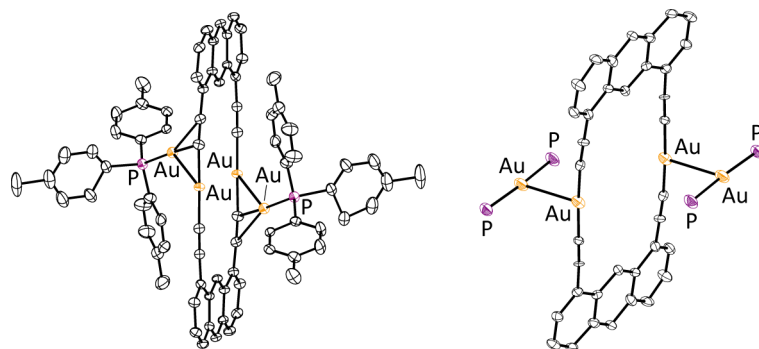
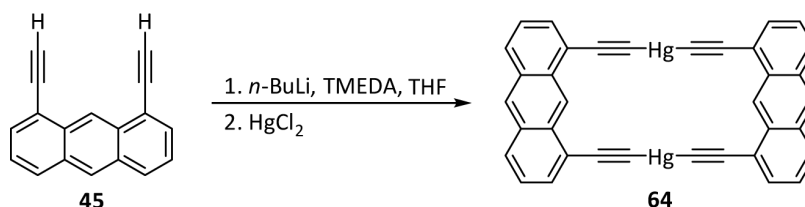


Figure 6.2: Molecular structures of the gold(I)-macrocycles **62** (left) and **63** (right) in the crystalline state. The *n*-butyl-groups of **63** are omitted for clarity.

7 Experimentelle Ergänzung

Verbindung **64** wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig synthetisiert (Schema 7.1), ist jedoch weder in einer der veröffentlichten Publikationen, noch in einem der dafür vorgesehenen Manuskripte aufgeführt.



Schema 7.1: Synthese von **64** ausgehend von 1,8-Diethynylantracen (**45**).

Hg(II)₂-1,8;1',8'-di(anthracenyldiacetylid) (64): *n*-Butyllithium (1.6 M in *n*-Hexan, 0.6 mL, 1.0 mmol) wurde bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung aus 1,8-Diethynylantracen (**45**; 100 mg, 0.44 mmol) und TMEDA (1.7 mL, 11.3 mmol) in THF (15 mL) gegeben. Nach Zugabe einer Suspension aus HgCl_2 (130 mg, 0.48 mmol) in THF (5 mL) wurde das Gemisch über Nacht gerührt und dabei langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei ein gelber Feststoff gebildet wurde. Die Suspension wurde mit Wasser (10 mL) hydrolysiert und das Lösungsmittel durch Filtration entfernt. Nach Waschen des Rückstandes mit Chloroform ($3 \times 6\text{ mL}$) und mehrstündigem Trocknen an Luft, wurde **64** als gelber Feststoff (170 mg, 91 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8): $\delta = 9.93$ (s, 1H, *H9*), 8.52 (s, 1H, *H10*), 8.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.5\text{ Hz}$, 2H, *H4/H5*), 7.71 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6\text{ Hz}$, 2H, *H2/H7*), 7.45 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4, 6.9\text{ Hz}$, 2H, *H3/H6*) ppm. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (125 MHz, THF-d_8): $\delta = 133.3, 132.8, 131.1$ (*C2/C7*), 129.4 (*C4/C5*), 128.2 (*C10*), 126.1 (*C3/C6*), 125.9 (*C9*) 123.4, 102.4 ($\text{C}\equiv\text{CHg}$) ppm. Kein Signal beobachtet für $\text{C}\equiv\text{CHg}$. Aufgrund schlechter Löslichkeit konnte kein $^{199}\text{Hg-NMR}$ -Spektrum aufgenommen werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für $\text{C}_{36}\text{H}_{16}\text{Hg}_2$: C 50.89, H 1.90, Hg 47.21; gefunden: C 50.72, H 1.93, Hg 46.79.

Danksagung

An erster Stelle bedanke ich mich ganz herzlich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Norbert W. Mitzel für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe sowie die Überlassung eines Forschungsthemas, dessen Bearbeitung mich stets vor neue Herausforderungen gestellt und mir von Anfang bis Ende großes Vergnügen bereitet hat. Des Weiteren möchte ich Dir danken, dass Du mir die Möglichkeit einer selbständigen wissenschaftlichen Entwicklung und Entfaltung gabst, was ich keineswegs als selbstverständlich erachte. Die gründliche und sehr schnelle Durchsicht sämtlicher Manuskripte und dieser Arbeit ermöglichten mir in der finalen Phase, meinen eigens gestellten Promotionszeitplan einzuhalten, wofür ich Dir ebenfalls sehr dankbar bin.

Prof. Dr. Berthold Hoge danke ich sehr für die bereitwillige Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit, trotz des großen Anteiles an organischer Chemie, als auch für die unkomplizierte Findung eines Disputationstermins.

Dem gesamten Arbeitskreis Mitzel mit all seinen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern danke ich für tolle Jahre in einer angenehmen Atmosphäre und den großen Zusammenhalt sowie für zahlreiche Feiern im Arbeits- wie im privaten Umfeld. In der Hoffnung, niemanden vergessen zu haben gilt mein Dank: Alex, Andreas, Anna, Beate, Benedikt, Britta, Christian B. Christian R., Denis, Dennis, Eugen, Fabian, Felix, Gaby, Georg, Jan H., Jan S., Jan Hendrick, Jan-Hendrik, Jan-Henrik, Janek, Jens, Johanna, Kim, Leif, Lisa B., Lisa K., Lucas, Marla, Martin, Marvin, Michelle, Niklas, Norbert, Oxana, Peter, Philipp, Raj, Roswitha, Sebastian, Simon, Stefan, Timo G., Timo K., Verena, Yury.

All denjenigen, die im Rahmen ihrer Ausbildung, Bachelorarbeit oder eines Forschungspraktikums für mich tätig waren, danke ich ganz besonders für ihr Engagement im Labor, welches mit insgesamt 244 Laborbucheinträgen zu zahlreichen tollen Ergebnissen dieser Arbeit und so mancher Publikation beigetragen hat. Danke, Jan-Hendrik Peters, Patrick Grimm, Lisa Teichmann, Sonja Fürst, Angelika Enns, Annalena Lausch, Kristina Maibom, Lucas Wickemeyer, Younes Bejaoui und Louis Beckmann!

Meinen ehemaligen und aktuellen Laborkollegen Janek, Johanna, Christian, Lucas, Jan-Hendrik und Jan danke ich ganz herzlich für die vergangenen vier Jahre in einer stets freundschaftlichen Arbeitsatmosphäre mit all den hilfreichen wissenschaftlichen Diskussionen und den zahlreichen zwangslosen und lustigen privaten Unterhaltungen.

Den analytischen Abteilungen der Fakultät für Chemie gilt mein großer Dank für die zahlreichen Messungen und Analysen meiner Proben. Im Speziellen danke ich Beate Neumann und Hans-Georg Stammler (Röntgenstrukturanalyse), Andreas Mix und Klaus-Peter Mester (NMR-Spektroskopie), Sandra Heitkamp, Heinz-Werner Patruck und Jens Sproß (Massenspektrometrie) sowie Brigitte Michel (Elementaranalyse). Auch der massenspektrometrischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Münster sei an dieser Stelle für die durchgeführte Analytik gedankt.

Bei Sebastian Blomeyer bedanke ich mich sehr für die Durchführung zahlreicher quantenmechanischer Rechnungen im Rahmen des Teilprojektes zur Wirt-Gast-Chemie Bor-haltiger Poly-Lewis-Säuren.

Roswitha Becker und Gaby Sander danke ich ganz herzlich für die Unterstützung bei den administrativen Aufgaben und besonders bezüglich der Hilfe bei allen vertraglichen Fragestellungen.

Den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Chemikalienlagers, als auch denen der glastechnischen, mechanischen und elektrischen Werkstatt, danke ich vielmals für die Bereitstellung von Chemikalien und anderer Materialien sowie die Anfertigung und Reparatur der von mir benötigten Gerätschaften.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) gilt mein Dank für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Darüber hinaus möchte ich denjenigen danken, die für die erfolgreiche Beantragung dieser Gelder verantwortlich sind.

Ein ganz besonderer Dank geht an Jan-Hendrik Lamm, Sebastian Blomeyer und Rebecca Feiner für die sehr gründliche und kritische Durchsicht meiner vorläufigen Arbeit sowie für all die hilfreichen Korrekturvorschläge und Anmerkungen.

All den Personen in meinem privaten Umfeld, seien es ehemalige Kommilitonen, oder gerade auch diejenigen, die keinen blassen Schimmer von Chemie haben, sei an dieser Stelle ebenfalls herzlich gedankt. Letzteres gilt im Speziellen meinen Schulfreunden und Mannschaftskollegen.

Schließlich bedanke ich mich von Herzen bei meiner lieben Freundin, Rebecca, für all die Unterstützung und die unzählbaren schönen Momente, die wir in den zurückliegenden Jahren gemeinsam verbracht haben und die so viel Farbe in mein Leben bringen.

Mein abschließender und ganz herzlicher Dank gilt meinen Eltern. Ihr habt mich auf meinem gesamten Weg begleitet und dies nicht nur in den neun zurückliegenden Jahren an der Universität. Die Dankbarkeit, die ich Euch gegenüber empfinde, lässt sich nicht in Worte fassen. Ich hoffe und möchte, dass Ihr Euch dessen stets bewusst seid. Vielen Dank für Alles!

Literaturverzeichnis

- [1] C. J. Pedersen, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021–1027; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053–1059.
- [2] J.-M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89–112; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116.
- [3] D. J. Cram, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009–1020; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041–1052.
- [4] <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1987/summary/> (aufgerufen am 26.10.2018)
- [5] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim **1995**.
- [6] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, 2. Aufl., Teubner, Stuttgart **1992**.
- [7] J.-M. Lehn, *Pure Appl. Chem.* **1978**, *50*, 871–892.
- [8] R. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Enke Verlag, Stuttgart **1927**.
- [9] J.-M. Lehn, *Struct. Bonding* **1973**, *16*, 1–69.
- [10] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985–2993.
- [11] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [12] D. J. Cram, J. M. Crane, *Science*, **1974**, *183*, 803–809.
- [13] E. P. Kyba, R. C. Helgeson, K. Madan, G. W. Gokel, T. L. Tarnowski, S. S. Moore, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2564–2571.
- [14] A. Hamilton, J.-M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 311–313.
- [15] A. Hamilton, J.-M. Lehn, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5158–5167.
- [16] P. D. Beer, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 486–516; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 502–532.
- [17] M. Melaimi, F. P. Gabbaï, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 61–99.
- [18] M. M. Naseer, K. Jurkschat, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8122–8135.
- [19] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495–2496.
- [20] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017–7036.
- [21] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2885–2888.
- [22] B. Dietrich, J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 2889–2892.
- [23] D. J. Cram, T. Kaneda, R. C. Helgeson, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6752–6754.
- [24] K. N. Trueblood, C. B. Knobler, E. Maverick, Helgeson, S. B. Bown, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5594–5596.
- [25] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 16–25; *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 16–26.
- [26] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6700–6707.
- [27] A. K. Holliday, A. G. Massey, *J. Chem. Soc.* **1960**, 43–46.
- [28] D. F. Shriver, M. J. Biallas, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1078–1081.
- [29] J. R. Hyde, T. J. Karol, J. P. Hutchinson, H. G. Kuivila, J. Zubieta, *Organometallics* **1982**, *1*, 404–405.
- [30] M. Austin, K. Gebreyes, H. G. Kuivila, K. Swami, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1987**, *6*, 834–842.
- [31] W. Uhl, F. Hannemann, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *597*, 18–23.

- [32] W. Uhl, F. Hannemann, W. Saak, R. Wartchow, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 921–926.
- [33] A. S. Wendji, M. Lutter, L. M. Stratmann, K. Jurkschat, *ChemistryOpen* **2016**, *5*, 554–565.
- [34] R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1997**, *16*, 5716–5723.
- [35] D. Brondani, F. H. Carré, R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, M. Wong Chi Man, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 324–326; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 349–352.
- [36] K. Jurkschat, H. G. Kuivila, S. Liu, J. A. Zubieta, *Organometallics* **1989**, *8*, 2755–2759.
- [37] A. S. Wendji, C. Dietz, S. Kühn, M. Lutter, D. Schollmeyer, W. Hiller, K. Jurkschat, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 404–416.
- [38] V. B. Shur, I. A. Thikhonova, F. M. Dogulshin, A. I. Yanovsky, Yu. T. Struchkov, A. Yu. Volkonsky, E. V. Solodova, S. Yu. Panov, P. V. Petrovskii, M. E. Vol'pin, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *443*, C19–C21.
- [39] M. Newcomb, M. T. Blanda, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4261–4264.
- [40] M. Newcomb, J. H. Horner, M. T. Blanda, P. J. Squattrito, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6294–6301.
- [41] W. Uhl, L. Cuypers, B. Neumüller, F. Weller, *Organometallics* **2002**, *21*, 2365–2368.
- [42] H. E. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1420–1421.
- [43] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5027–5032.
- [44] K. Tamao, T. Hayashi, Y. Ito, M. Shiro, *Organometallics* **1992**, *11*, 2099–2114.
- [45] R. Altmann, K. Jurkschat, M. Schürmann, D. Dakternieks, A. Duthie, *Organometallics* **1998**, *17*, 5858–5866.
- [46] H. Zhao, F. P. Gabbai, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 984–990.
- [47] Y. Kim, T. W. Hudnall, G. Bouhadir, D. Bourissou, F. P. Gabbai, *Chem. Commun.* **2009**, 3729–3731.
- [48] J. D. Beckwith, M. Tschinkl, A. Picot, M. Tsunoda, R. Bachmann, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2001**, *20*, 3169–3174.
- [49] H. Schmidbaur, H.-J. Öller, D. L. Wilkinson, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 31–36.
- [50] J. D. Beckwith King, M. Tsunoda, F. P. Gabbai, *Organometallics* **2002**, *21*, 4201–4205.
- [51] S. N. Kessler, M. Neuburger, H. A. Wegner, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 3238–3245.
- [52] C.-H. Chen, F. P. Gabbai, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 6210–6218.
- [53] M. Hirai, F. P. Gabbai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1205–1209; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 1221–1225.
- [54] H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2179–2183.
- [55] W. Uhl, J. Bohnemann, D. Heller, A. Hepp, M. Layh, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 68–75.
- [56] W. Uhl, M. Matar, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *664*, 110–115.
- [57] W. Uhl, M. Claesener, S. Haddadpour, B. Jasper, A. Hepp, *Dalton Trans.* **2007**, 417–423.
- [58] W. Uhl, A. Hepp, H. Westenberg, S. Zemke, E.-U. Würthwein, J. Hellmann, *Organometallics* **2010**, *29*, 1406–1412.
- [59] H. C. Brown, *Tetrahedron* **1961**, *12*, 117–138.
- [60] J.-H. Lamm, J. Horstmann, J. H. Nissen, J.-H. Weddeling, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 4294–4301.

- [61] E. Weisheim, A. Schwartz, L. Kuhlmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 1257–1266.
- [62] D. J. Parks, R. E. v. H. Spence, W. E. Piers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 809–811; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 895–897.
- [63] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, R. Alsasser, *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Aufl., de Gruyter, Berlin **2012**.
- [64] A. Schwartz, Dissertation, Universität Bielefeld, **2018**.
- [65] J. Horstmann, M. Niemann, K. Berthold, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1898–1913.
- [66] J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 11906–11914.
- [67] E. Weisheim, C. G. Reuter, P. Heinrichs, Yu. V. Vishnevski, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12436–12448.
- [68] J. Tomaschautzky, B. Neumann, H.-G. Stammler, A. Mix, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 1645–1659.
- [69] J.-H. Lamm, P. Niermeier, A. Mix, J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 7938–7942; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 8072–8076.
- [70] J. Horstmann, M. Hyseni, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6107–6111; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 6203–6207.
- [71] E. Clair, *Aromatische Kohlenwasserstoffe – Polycyclische Systeme*, Springer-Verlag, Berlin **1941**.
- [72] J. Fritzsche, *Bull. Acad. Imper. Sci. St.-Petersbourg*, **1866**, *9*, 406–419.
- [73] J. Fritzsche, *Z. Chem.* **1866**, *9*, 139–144.
- [74] J. Fritzsche, *Bull. Acad. Imper. Sci. St.-Petersbourg*, **1867**, *11*, 385–397.
- [75] J. Fritzsche, *J. Prakt. Chem.* **1867**, *101*, 333–343.
- [76] J. Fritzsche, *Z. Chem.* **1867**, *10*, 289–294.
- [77] K. Elbs, *J. Prakt. Chem.* **1891**, *44*, 467–469.
- [78] R. Luther, F. Weigert, *Z. Phys. Chem.* **1905**, *51*, 297–328.
- [79] R. Luther, F. Weigert, *Z. Phys. Chem.* **1905**, *53*, 385–427.
- [80] J. Hengstenberg, J. Palacios, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* **1932**, 5–11.
- [81] C. A. Coulson, L. E. Orgel, W. Taylor, J. Weiss, *J. Chem. Soc.* **1955**, 2961–2962.
- [82] M. Ehrenberg, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 177–182.
- [83] H.-D. Becker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 145–172.
- [84] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43–55.
- [85] H.-D. Becker, H.-C. Becker, V. Langer, *J. Photochem. Photobiol., A* **1996**, *97*, 25–32.
- [86] T. Brotin, J. Waluk, J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, J. Michl, *Photochem. Photobiol.* **1992**, *55*, 335–347.
- [87] J.-P. Desvergne, F. Chekpo, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1978**, 84–87.
- [88] F. Fages, J.-P. Desvergne, I. Frisch, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1413–1415.
- [89] H.-D. Becker, K. Andersson, *J. Photochem.* **1984**, *26*, 75–77.

- [90] H.-D. Becker, V. A. Patrick, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, *37*, 2215–2224.
- [91] F. C. De Schryver, M. De Brackeleire, S. Toppet, M. Van Schoor, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 1253–1256.
- [92] D. E. Applequist, D. J. Swart, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1800–1804.
- [93] R. Livingston, K. S. Wei, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3098–3100.
- [94] A. Dunand, J. Ferguson, G. B. Robertson, *Chem. Phys.* **1980**, *53*, 215–223.
- [95] D. E. Applequist, M. A. Lintner, R. Searle, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 254–259.
- [96] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 2633–2648.
- [97] J.-P. Desvergne, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1978**, 403–404.
- [98] M. Daney, C. Vanucci, J.-P. Desvergne, A. Castellan, H. Bouas-Laurent, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 1505–1508.
- [99] J.-P. Desvergne, N. Bitit, J. P. Pillot, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Res.* **1989**, 146–147.
- [100] H. Dürr, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3404–3418.
- [101] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J.-P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248–263.
- [102] R. A. Barber, P. de Mayo, K. Okada, S. King Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4995–4997.
- [103] J. Horstmann, J.-H. Lamm, T. Strothmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Z. Naturforsch.* **2017**, *72b*, 383–391.
- [104] E. Weisheim, L. Bücken, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 198–207.
- [105] A. Schwartzen, L. Siebe, J. Schwabedissen, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 2533–2540.
- [106] P. Niermeier, L. Teichmann, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Org. Chem.* **2018**, 6780–6786.
- [107] M. E. Tauchert, T. R. Kaiser, A. P. V. Göthlich, F. Rominger, D. C. M. Warth, P. Hofmann, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 674–682.
- [108] H. Prinz, W. Wiegerebe, W. K. Müller, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2853–2856.
- [109] J.-H. Lamm, Yu. V. Vishnevskiy, E. Ziemann, T. A. Kinder, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 941–947.
- [110] J.-H. Lamm, J. Glatthor, J.-H. Weddeling, A. Mix, J. Chmiel, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 7355–7365.
- [111] P. Niermeier, J.-H. Lamm, A. Mix, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *ChemistryOpen* **2019**, DOI: 10.1002/open.201900029.
- [112] J.-H. Lamm, Dissertation, Universität Bielefeld, **2014**.
- [113] J.-H. Lamm, P. Niermeier, L. A. Körte, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Synthesis* **2018**, *50*, 2009–2018.
- [114] P. Niermeier, Masterarbeit, Universität Bielefeld, **2015**.
- [115] P. Niermeier, J.-H. Lamm, M. Linnemannstöns, B. Neumann, H.-G. Stammler, N. W. Mitzel, *Synthesis* **2018**, *50*, 3041–3047.
- [116] G. Felix, R. Lapouyade, H. Bouas-Laurent, B. Clin, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2277–2278.

- [117] J.-P. Desvergne, N. Bitit, A. Castellan, M. Webb, H. Bouas-Laurent, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 1885–1894.
- [118] M. Klaper, P. Wessig, T. Linker, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1210–1213.
- [119] G. Felix, R. Lapouyade, A. Castellan, H. Bouas-Laurent, J. Gaultier, C. Hauw, *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 409–412.
- [120] H.-D. Becker, K. Anderson, K. Sandros, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4549–4555.
- [121] F. Vögtle, H. Koch, K. Rissanen, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2129–2135.
- [122] P. Niermeier, A. Schwartzen, K. Maibom, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, Manuskript in Bearbeitung.
- [123] M. Goichi, K. Segawa, S. Suzuki, S. Toyota, *Synthesis* **2005**, 2116–2118.
- [124] M. Servalli, N. Trapp, M. Wörle, F.-G. Klärner, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 2572–2580.
- [125] A. Smeyanov, A. Schmidt, *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2809–2816.
- [126] P. Niermeier, J.-H. Lamm, J.-H. Peters, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Synthesis* **2019**, DOI: 10.1055/s-0037-1611344.
- [127] C.-M. Che, S.-W. Lai, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1296–1309.
- [128] M. J. Katz, K. Sakai, D. B. Leznoff, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1884–1895.
- [129] S. Sculfort, P. Braunstein, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2741–2760.
- [130] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 370–412.
- [131] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, *23*, 11–21.
- [132] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 3–10.
- [133] H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931–1951.
- [134] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457.
- [135] P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1458–1465.
- [136] P. Pyykkö, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1967–1997.
- [137] V. W.-W. Yam, E. C.-C. Cheng, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1806–1813.
- [138] V. Mishra, A. Raghuvanshi, A. K. Saini, S. M. Mobin, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *813*, 103–109.
- [139] P. Niermeier, L. Wickemeyer, B. Neumann, H.-G. Stammer, L. Goett-Zink, T. Kottke, N. W. Mitzel, *Dalton Trans.* **2019**, DOI: 10.1039/c8dt04783a.
- [140] B. Wrackmeyer, G. Kehr, J. Süß, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2221–2226.
- [141] H. Schulz, G. Gabbert, H. Pritzkow, W. Siebert, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1593–1595.
- [142] B. Wrackmeyer, H.-J. Schanz, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1997**, *62*, 1254–1262.
- [143] K. Köhler, W. E. Piers, A. P. Jarvis, S. Xin, Y. Feng, A. M. Bravakis, S. Collins, W. Clegg, G. P. A. Yap, T. B. Marder, *Organometallics* **1998**, *17*, 3557–3566.
- [144] P. Niermeier, S. Blomeyer, Y. K. J. Bejaoui, L. Beckmann, B. Neumann, H.-G. Stammer, N. W. Mitzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1965–1969; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1985–1990.
- [145] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832–2838.

Publikationen und Manuskripte

Die folgende Liste beinhaltet die aus dieser Arbeit hervorgegangenen Publikationen sowie ein zur Veröffentlichung vorgesehenes Manuskript, das kurz vor dem Begutachtungsprozess steht.

- 1) **1,4,5,8-Tetraethynylanthracene – Synthesis, UV/VIS Absorption Spectroscopy and its Application as Building Block for Tetradentate Acceptor Molecules**
Philipp Niermeier, Lisa Teichmann, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel
Eur. J. Org. Chem. **2018**, 6780–6786.
- 2) **Syntheses, Solid State Structures and Photochemistry of α,ω -Bis[(1,8-dichloroanthracen-10-yl)dimethylsilyl]alkanes**
Philipp Niermeier, Jan-Hendrik Lamm, Marvin Linnemannstöns, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel
Synthesis **2018**, *50*, 3041–3047.
- 3) **A Rational Approach to Tetra-Functional Photo-Switches**
Philipp Niermeier, Jan-Hendrik Lamm, Andreas Mix, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel
ChemistryOpen **2019**, DOI: 10.1002/open.201900029.
- 4) **Head-to-Head Photodimerisation via Intramolecular Hydrogen Bonds – An Access to Rigid Frameworks for Tetradentate Lewis-Acids**
Philipp Niermeier, Anna Schwartzen, Kristina M. Maibom, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel
Manuskript zur Begutachtung durch *Chem. J. Eur.* vorgesehen.
- 5) **1,8,10-Substituted Anthracenes – Hexafunctional Frameworks via Head-to-Tail Photo-Dimerisation**
Philipp Niermeier, Jan-Hendrik Lamm, Jan-Hendrik Peters, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel
Synthesis **2019**, DOI: 10.1055/s-0037-1611344.
- 6) **Aurophilicity in Action: Stepwise Formation of Dinuclear Au(I) Macrocycles with Rigid 1,8-Dialkynylanthracenes**
Philipp Niermeier, Lucas Wickemeyer, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Lukas Goett-Zink, Tilman Kottke, Norbert W. Mitzel
Dalton Trans. **2019**, DOI: 10.1039/c8dt04783a.

7) Bidentate Boron Lewis Acids: Selectivity in Host-Guest Complex Formation

Philipp Niermeier, Sebastian Blomeyer, Younes K. J. Bejaoui, J. Louis Beckmann, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel

Angew. Chem. Int. Ed. **2019**, *58*, 1965–1969.

Zweizählige Bor-Lewis-Säuren und ihre Selektivität in der Wirt-Gast-Komplexbildung

Philipp Niermeier, Sebastian Blomeyer, Younes K. J. Bejaoui, J. Louis Beckmann, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel

Angew. Chem. **2019**, *131*, 1985–1990.

8) Improved Access to 1,8-Dichloro-10-(ethynyl)anthracene: A Useful Building Block for (Semi-)rigid Organic Frameworks

Jan-Hendrik Lamm, Philipp Niermeier, Leif A. Körte, Beate Neumann, Hans-Georg Stammler, Norbert W. Mitzel

Synthesis **2018**, *50*, 2009–2018.

Zu den Publikationen 2 und 8 haben die beiden Erstautoren zu gleichen Teilen beigetragen. Alle hierzu im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Ergebnisse sind in Kapitel 4 – *Synthese und Wirt-Gast-Chemie* – aufgeführt.