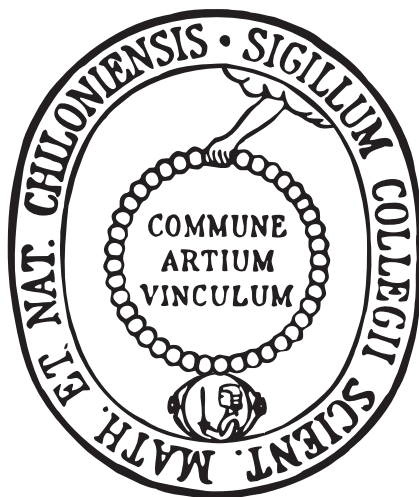


Synthese und Untersuchung neuer schaltbarer  
Liganden für Metallkationen auf Basis des  
Norbornadien-Quadricyclan-Systems



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen-Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von

Benjamin Sahlmann

Kiel

2013



Referent: Prof. Dr. Rainer Herges  
Koreferentin: Prof. Dr. Anne Staubitz

Tag der mündlichen Prüfung: 10.04.2013  
Zum Druck genehmigt: 10.04.2013

gez. Prof. Dr. W. J. Duschl, Dekan



Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von  
Prof. Dr. Rainer Herges  
in der Zeit von  
Februar 2009 bis März 2013  
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität Kiel  
angefertigt.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des  
Sonderforschungsbereiches 677  
„Funktion durch Schalten“  
der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert:  
T. Winkler, M. Bayrhuber, B. Sahlmann and R. Herges, *Dalton Trans.* **2012**, *41*,  
7037-7040.



# Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, Benjamin Sahlmann, an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbstständig ausgeführt, angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Diese Arbeit ist nach Inhalt und Form - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Herrn Prof. Dr. R. Herges - durch mich eigenständig verfasst worden. Sie ist nach den Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft verfasst worden. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Es wurde von mir noch kein vorheriger Promotionsversuch unternommen.

Kiel, 4.3.2013

---

Benjamin Sahlmann

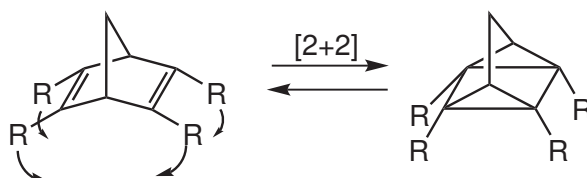




## Kurzdarstellung

Das Norbornadien-Quadricyclan-System ist ein schaltbares Grundgerüst für molekulare Maschinen. Durch eine [2+2]-Cycloaddition bzw. -reversion kommt es zu einer konzertierten Bewegung der Substituenten in 2,3,5- und 6-Position des Norbornadiens. Befinden sich innerhalb dieser Substituenten geeignete Donoratome, so kommt es zu einer Veränderung der Komplexierungseigenschaften in Abhängigkeit vom Schaltzustand des Grundgerüsts.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die bereits bekannte Klasse der amidsubstituierten Systeme um weitere, bisher unbekannte Verbindungen erweitert. Zu diesem Zweck wurde ein Syntheseprotokoll zur vierfachen Amidkupplung ausgehend von der Carbonsäure entwickelt.



Das Schaltverhalten der dargestellten Verbindungen wurde sowohl hinsichtlich der photochemischen [2+2]-Cycloaddition zu den korrespondierenden Quadricyclanen als auch bezüglich deren katalytischer [2+2]-Cycloreversion untersucht.

Hierauf aufbauend wurde eine Syntheseroute zu ketofunktionalisierten Verbindungen entwickelt. Eine Reihe heteroaromatischer Ketone wurde dargestellt und ihre photochemische [2+2]-Cycloaddition zu den Quadricyclanen untersucht.

Die möglichen Anwendungsgebiete der dargestellten Systeme erstrecken sich sowohl auf den carriervermittelten Kationentransport als auch auf Spincrossoverkomplexe. Um eine zielgerichtete Synthese vielversprechender Liganden zu ermöglichen und die zu erwartenden Eigenschaften abschätzen zu können, wurden zusätzlich quantenmechanische Rechnungen durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeiten wurde auch die Selektivität bestimmter, amidsubstituierter Carrier gegenüber Bariumionen untersucht und eine mögliche Begründung in der Bildung von 2:1-Komplexen gefunden.

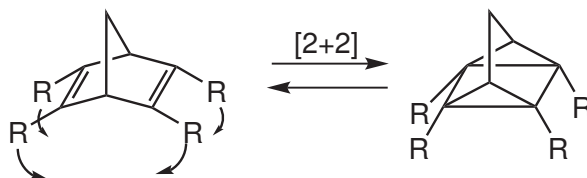
Neben synthetischen und quantenchemischen Fragestellungen wurden auch apparative Probleme bearbeitet und gelöst. Hieraus resultierten u.a. die Entwicklung und der Bau eines Hochleistungsbelichtungsreaktors für Diazocinderivate.



## Abstract

The norbornadiene-quadricyclane-system is a switchable framework for molecular machine applications. The [2+2] cycloaddition or cycloreversion results in a concerted movement of the substituents in the 2,3,5- and 6-position of the norbornadiene. If these substituents contain suitable donor atoms, the state of the backbone affects the complexation properties of the system. Switching between the isomers causes a modulation of the complexation properties.

In this work, the well established class of amide substituted systems was extended by previously unknown compounds. For this purpose, a synthesis protocol for fourfold amide coupling was developed starting



from the carboxylic acid. The switching behaviour of the prepared compounds was studied both in terms of photochemical [2+2] cycloaddition to the corresponding quadricyclanes and with respect to their catalytic [2+2] cycloreversion.

Based on the obtained results, a synthetic route to keto functionalized compounds was developed. A series of heteroaromatic ketones was prepared and their photochemical [2+2] cycloaddition to the corresponding quadricyclanes was investigated.

The potential applications of the synthesized systems comprise the carrier-mediated transport of cations as well as spin-crossover complexes. In order to enable targeted synthesis of promising ligands and estimation of the complexation properties, quantum chemical calculations were performed. As part of this work, the selectivity of various amide substituted carriers against barium ions was investigated. The formation of 2:1 complexes seems to be a proper explanation of this behaviour.

In addition to synthetic and computational issues, apparatus problems were solved. This resulted in the development of a high-power photochemical reactor for the isomerization of diazocine derivatives.



# Danksagung

Zuerst danke ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges für die Bereitstellung des anspruchsvollen und interessanten Themas sowie sein stetiges Interesse am Fortgang meiner Arbeit. Ich danke ihm besonders für den gewährten Gestaltungsspielraum und das in mich gesetzte Vertrauen.

Dem Arbeitskreis danke ich für das stets freundliche Arbeitsklima und die ausgesprochen kollegiale Zusammenarbeit. Ich bedanke mich bei Christian Schütt, Marcel Dommaschk und besonders Torsten Winkler für die Erörterung zahlreicher Probleme, seien sie theoretischer oder experimenteller Natur. Regina Meinlschmidt, Wiebke Wagner und Vanessa Kahl danke ich für die Übernahme der Verwaltung und ihre immerwährende Hilfsbereitschaft.

Dem technischen Personal des Otto Diels-Institutes danke ich für die Messung zahlreicher Massen- und NMR-Spektren. Marc-Andreas Wilms danke ich für die Bereitstellung der benötigten Chemikalien. Herrn Rüdiger Kargoll danke ich für die Unterstützung bei konstruktiven Fragestellungen und die Übernahme zahlreicher Metallarbeiten.

Für die Kristallstrukturanalyse danke ich Prof. Christian Näther aus dem Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel. Meinen Forschungspraktikanten Björn Albeck und Gernot Heitmann danke ich für die fleißige Mitarbeit.

Steffen Thies und Torsten Winkler danke ich für die hilfreichen Anmerkungen und Korrekturen zu dieser Arbeit. Besonders danke ich Sönke Tegen für die Konstruktion und Maßanfertigung der Vakuumventile. Jürgen Brockmann und der Firma Archimica danke ich für die großzügige Bereitstellung eines Testmusters T3P.

Der wöchentlichen Squashrunde danke ich für den notwendigen Ausgleich zum Arbeitsalltag und die anspruchsvollen Matches. Torsten Winkler und Steffen Thies danke ich für die jahrelange gute Freundschaft, möge sie noch viele weitere Jahre währen.

Meiner Familie und insbesondere meiner Yvonne danke ich für die aufmunternden Worte und die Unterstützung in allen Lebenslagen. Erst euer Rückhalt und eure Hilfe machten diese Arbeit möglich.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Molekulare Maschinen . . . . .	1
1.2	Das Norbornadien-Quadricyclan-System . . . . .	4
1.3	Das Norbornadien-Quadricyclan-System als molekularer Schalter . . . . .	5
1.4	Ligand-Driven Light-Induced Spincrossover (LD-LISC) . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Synthesen</b>	<b>15</b>
3.1	Syntheseplanung . . . . .	15
3.2	Synthese des Basissystems . . . . .	18
3.3	Synthese der amidfunktionalisierten Liganden . . . . .	21
3.3.1	Synthesen ausgehend von den Tetrasäurechloriden . . . . .	21
3.3.2	Erprobung der Peptidkupplung an der Norbornadiendisäure . . . . .	25
3.3.3	Synthesen ausgehend von der Tetrasäuren . . . . .	27
3.4	Versuche zur Epoxidierung der Amide . . . . .	31
3.5	Synthese der ketonfunktionalisierten Liganden . . . . .	34
3.5.1	FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung der Säurechloride an Thiophen . . . . .	35
3.5.2	GILMAN-VAN ESS und verwandte Ketonsynthesen . . . . .	38
3.5.3	WEINREB-Ketonsynthese . . . . .	40
<b>4</b>	<b>Schallexperimente</b>	<b>49</b>
4.1	Belichtung der amidfunktionalisierten Derivate . . . . .	49
4.2	Katalytische Reisolomerisierung der amidfunktionalisierten Derivate . . . . .	52
4.3	Belichtung der ketonfunktionalisierten Derivate . . . . .	54
<b>5</b>	<b>Molecular Modeling</b>	<b>59</b>
5.1	Allgemeines . . . . .	59
5.2	Berechnung der Synthese des Basissystems . . . . .	59
5.3	Analyse der Bindedomäne der Tetrakis(diisopropylamide) . . . . .	61
5.4	Rechnungen zum LD-LISC an Norbornadienen und Quadricyclanen . . . . .	63
5.4.1	Pyrazolderivate . . . . .	64
5.4.2	N-Methylimidazolderivate . . . . .	66

---

5.5	Berechnungen zum elektronischen Einfluss der Epoxidierung . . . . .	68
<b>6</b>	<b>Apparaturen</b>	<b>73</b>
6.1	Pyrolyse . . . . .	73
6.2	UV-Belichtungsreaktor . . . . .	74
6.3	Universalnetzteil für High-Power-LEDs . . . . .	75
6.4	Hochleistungs-LED-Photoreaktor . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>79</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	79
7.1.1	Synthetisierte Liganden . . . . .	79
7.1.2	Untersuchung der Schalteigenschaften . . . . .	82
7.1.3	Ergebnisse des Molecular Modeling . . . . .	84
7.1.4	Verwendung von High-Power-LEDs in der Photochemie . . . . .	85
7.2	Ausblick . . . . .	85
<b>8</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>87</b>
8.1	Hinweise zum experimentellen Teil . . . . .	87
8.1.1	Verwendete Chemikalien . . . . .	87
8.1.2	Verwendete Lösungsmittel . . . . .	88
8.1.3	Chromatographieadsorbien . . . . .	88
8.2	Verwendete Geräte zur Analytik . . . . .	88
8.2.1	Schmelzpunkte . . . . .	88
8.2.2	NMR-Spektren . . . . .	89
8.2.3	Massenspektren . . . . .	89
8.2.4	IR-Spektren . . . . .	89
8.2.5	UV/Vis-Spektren . . . . .	89
8.2.6	Elementaranalysen . . . . .	90
8.3	Synthese des Basissystems . . . . .	90
8.3.1	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon- säuredimethylester . . . . .	90
8.3.2	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon- säure . . . . .	91
8.3.3	Synthese von 7-Isopropylidennorborn-2-en-2,3-dicarbon- säuredimethylester . . . . .	91
8.3.4	Synthese von 6,6-Dimethylfulven-2,3-dicarbon- säuredimethylester . . . . .	92
8.3.5	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetra- carbonyl-tetramethylester . . . . .	92



8.3.6	Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester . . . . .	93
8.3.7	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure . . . . .	94
8.3.8	Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure . . . . .	94
8.4	Synthese der Norbornadien- und Quadricyclansäurechloride . . . . .	95
8.4.1	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrachlorid . . . . .	95
8.4.2	Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetrachlorid . . . . .	96
8.4.3	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredichlorid . . . . .	96
8.5	Synthese der Norbornadien- und Quadricyclan-Amide . . . . .	97
8.5.1	Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraakis-pyrazolid . . . . .	97
8.5.2	Versuch 1 der Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis- <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid . . . . .	97
8.5.3	Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetraakis- <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid . . . . .	98
8.5.4	Versuch 2 der Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis- <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid . . . . .	100
8.5.5	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-dimethylamid . . . . .	100
8.5.6	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-diethylamid . . . . .	101
8.5.7	Synthese von 7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetraakis(1-pyrrolidinylcarbonyl)norborna-2,5-dien . . . . .	102
8.5.8	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis- <i>N</i> -methylanilid . . . . .	103
8.5.9	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis- <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid . . . . .	104
8.5.10	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-dimethylamid . . . . .	105
8.5.11	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-diethylamid . . . . .	106
8.5.12	Synthese von 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-pyrrolidinylcarbonyl)norborna-2,5-dien . . . . .	108

---

8.5.13	Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon- säurebis- <i>N</i> -methylanilid . . . . .	109
8.6	Versuche zur Epoxidierung der Norbornadiene . . . . .	110
8.6.1	Synthese von Dimethyldioxiranlösung in Aceton . . . . .	110
8.6.2	Epoxidierung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäuretetramethylester . . . . .	110
8.6.3	Versuch der Epoxidierung von 7-Isopropylidennorborna-2,5- dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis- <i>N</i> -methylanilid . . . . .	111
8.6.4	Versuch der Epoxidierung von 7-Isopropylidennorborna-2,5- dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis- <i>N,O</i> -dimethylhydroxyl- amid . . . . .	111
8.7	Synthese der ketonfunktionalisierten Liganden . . . . .	112
8.7.1	Synthese von 2,3-Bis(2-Carbonylthienyl)-7-isopropylidennor- borna-2,5-dien durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung . . . . .	112
8.7.2	Synthese von 7-Isopropyliden-3-(1-methyl-2-imidazolyl- carbonyl)norborna-2,5-dien-2-carbonsäure- <i>N,O</i> -dimethyl- hydroxylamid . . . . .	113
8.7.3	Synthese von 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-methyl-2-imidazolyl- carbonyl)-norborna-2,5-dien . . . . .	114
8.7.4	Synthese von 2,3-Bis(2-Carbonylthienyl)-7-isopropylidennor- borna-2,5-dien . . . . .	115
8.7.5	Synthese von 7-Isopropyliden-2,3-dibenzoylnorborna-2,5-dien .	116
8.7.6	Synthese von 7-Isopropyliden-3,6-bis(2-carbonyl- thienyl)norborna-2,5-dien-2,5-dicarbon- säurebis( <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid) . . . . .	117
8.7.7	Synthese von 7-Isopropyliden-3,5,6-tris(2-carbonylthienyl)- norborna-2,5-dien-2-carbonsäure- <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid .	118
8.7.8	Synthese von 7-Isopropyliden-3,6-bis(2-carbonylbenzo- thiazolyl)norborna-2,5-dien-2,5-dicarbon- säurebis- <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid . . . . .	119
8.8	Experimente zur [2+2]-Cycloaddition bzw. -reversion . . . . .	121
8.8.1	Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäuretetrakis- <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid . . . . .	121
8.8.2	Belichtung von 7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetrakis(1-pyrrolidinyl- carbonyl)norborna-2,5-dien . . . . .	121
8.8.3	Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6- tetracarbonsäuretetrakis- <i>N</i> -methylanilid . . . . .	122

---

8.8.4	Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-dimethylamid . . . . .	122
8.8.5	Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-diethylamid . . . . .	123
8.8.6	Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis- <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid . . . . .	124
8.8.7	Belichtung von 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-pyrrolidinylcarbonyl)norborna-2,5-dien . . . . .	124
8.8.8	Katalytische Reiserisierung von 3-Isopropyliden-1,5-bis(1-pyrrolidinyl)tetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan . . . . .	125
8.8.9	Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis- <i>N</i> -methylanilid . . . . .	125
8.8.10	Katalytische Reiserisierung von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0 <sup>2,7</sup> .0 <sup>4,6</sup> )heptan-1,5-dicarbonsäurebis- <i>N</i> -methylanilid . . . . .	126
8.8.11	Belichtung von 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-methyl-2-imidazolylcarbonyl)norborna-2,5-dien . . . . .	126
8.8.12	Belichtung von 7-Isopropyliden-2,3-dibenzoylnorborna-2,5-dien	127
8.8.13	Belichtung von 7-Isopropyliden-2,3-bis(2-carbonylthienyl)norborna-2,5-dien . . . . .	128
8.8.14	Belichtung von 7-Isopropyliden-3,5,6-tris(2-carbonylthienyl)norborna-2,5-dien-2-carbonsäure- <i>N,O</i> -dimethylhydroxylamid . . . . .	128
<b>9</b>	<b>Anhang</b>	<b>131</b>
9.1	Kristallstrukturdaten des Tetraweinrebamids . . . . .	131
9.2	Spektren der verwendeten Lichtquellen . . . . .	134
9.3	Schaltplan der Pyrolysesteuerung . . . . .	137
9.4	Software für die Pyrolysesteuerung . . . . .	138
9.5	Schaltplan des Universalnetzteils . . . . .	139
9.6	Schaltplan des Photoreaktors . . . . .	140
9.7	Abkürzungsverzeichnis . . . . .	141
9.8	Molekülindex . . . . .	143
9.9	Inhalt der beiliegenden CD . . . . .	150
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>



# 1 Einleitung

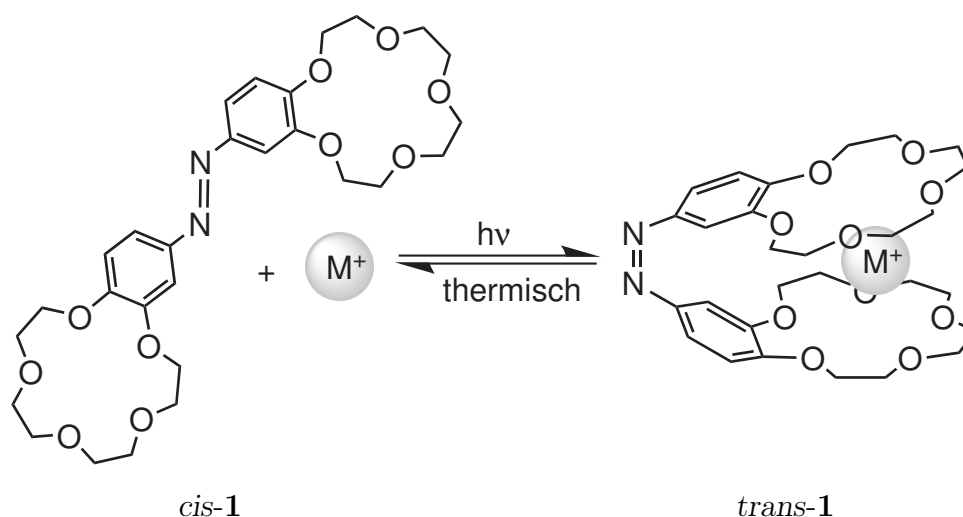
Der Mensch begegnet in seiner alltäglichen Umwelt ständig Maschinen, die bestimmte Aufgaben wahrnehmen. Sie dienen unter anderem dazu, Energieformen ineinander umzuwandeln, Informationen zu speichern und zu verarbeiten sowie mechanische Arbeit zu verrichten. Man ist bestrebt, diese makroskopischen Maschinen immer weiter zu verkleinern. Allerdings sind der Miniaturisierung der Komponenten physikalische Grenzen gesetzt. Der in der Mikroelektronik überwiegend genutzte top-down Ansatz hat vermutlich in naher Zukunft seine Grenzen bezüglich der möglichen Verkleinerung von Bauteilen erreicht. Weitere Fortschritte erhofft man sich vom bottom-up Ansatz und der Konstruktion von molekularen Maschinen.

## 1.1 Molekulare Maschinen

Eine molekulare Maschine ist eine Anordnung von Molekülen, die aus einem externen Stimulus als Eingabe eine definierte Ausgabe generiert.<sup>[1,2]</sup> Wichtige Voraussetzungen für effiziente molekulare Maschinen sind die Stabilität und Reversibilität der zugrundeliegenden Prozesse. Die einfachste molekulare Maschine und gleichzeitig ein wichtiges Bauelement für komplexere Maschinen ist ein Schalter. Dieses Element kann zwei unterscheidbare Zustände einnehmen, zwischen denen durch einen externen Stimulus reversibel und selektiv hin- und zurückgeschaltet werden kann. Als Stimulus wird in vielen Systemen Licht eingesetzt.<sup>[3]</sup> Die dabei in das System eingebrachte Photonenenergie variiert von 0.1 meV im Infrarotbereich bis zu über 3 eV im UV-Bereich. Licht hat als Stimulus den Vorteil, dass es leicht an den Wirkort geleitet und ohne aufwendige Trennmaßnahmen wieder ausgeschaltet werden kann. Dadurch vereinfacht sich die Durchführung der Schaltvorgänge sowie die dazugehörige Analytik entscheidend. In der molekularen Maschine ist für die Verwendung von Licht die Anwesenheit eines Chromophors, welches mit dem eingestrahnten Photonen wechselwirkt, notwendig. Der wohl am häufigsten verwendete photochemische molekulare Schalter ist Azobenzol.<sup>[4]</sup> Durch eine lichtinduzierte *cis-trans*-Isomerisierung kommt es zu einer geometrischen Änderung, durch die sich die Form des Moleküls entscheidend ändert. Dieser Umstand konnte bereits in einer Vielzahl molekularer Maschinen genutzt werden. Beispielsweise wurden bei der schaltbaren Funktionalisierung von Oberflächen,<sup>[5-7]</sup> der Schaltung von elektrischen Eigenschaften von Poly-

meren<sup>[8,9]</sup> sowie bei der Spinschaltung von Übergangsmetallzentren<sup>[10,11]</sup> Azobenzole als zentrale Einheiten genutzt.

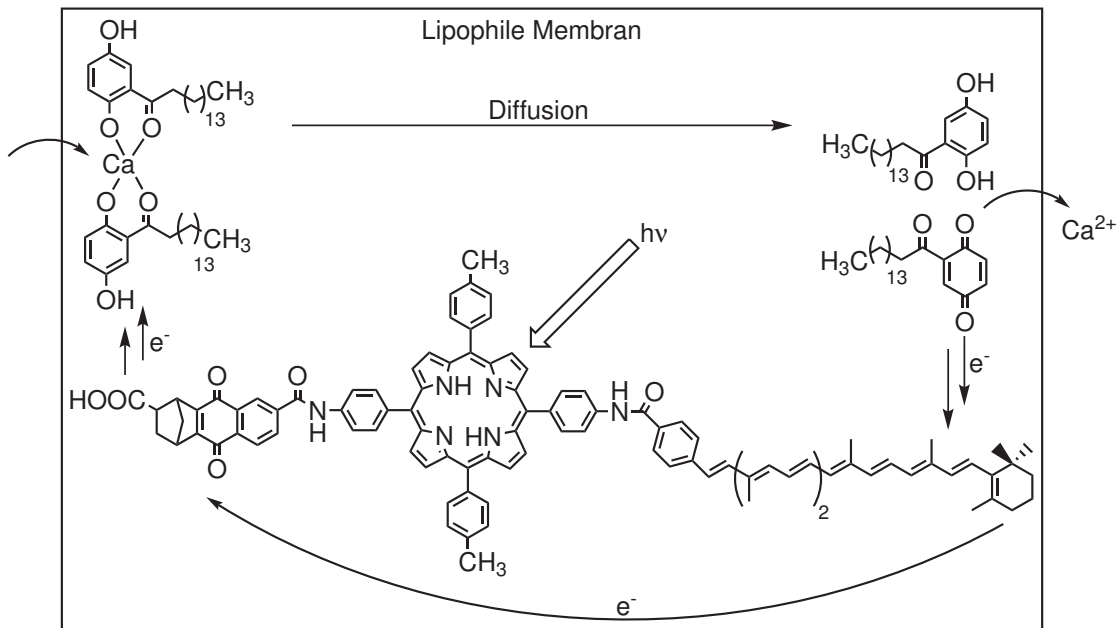
Weitere wichtige Vertreter der molekularen Maschinen sind Ionentransporter. Diese Moleküle sind in der Lage, durch Aufwendung von Energie Ionen gegen einen Konzentrationsgradienten zu transportieren.<sup>[4]</sup> Bereits 1982 präsentierten SHINKAI *et al.* ein mit Kronenethereinheiten funktionalisiertes Azobenzol, dessen Fähigkeit zum Transport von Alkalimetallkationen photochemisch moduliert werden konnte (siehe Abb. 1.1).<sup>[12,13]</sup> Durch die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung von **1** bilden die Kronenethersubstituenten einen Sandwichkomplex mit Alkalimetallionen. Hierdurch kommt es zu einer erhöhten Extraktionskonstante und damit auch zu höheren Transportraten in Richtung des Konzentrationsgradienten. Die Rückisomerisierung des *cis*-Isomeres erfolgt thermisch. Das vorgestellte System wurde in seiner Effizienz schon mehrfach übertroffen,<sup>[14–16]</sup> überzeugt jedoch durch seine Einfachheit. Ein lichtgetriebener, aktiver Transport von Kationen gegen einen Konzentrationsgradienten konnte mit diesem Carrier hingegen nicht erreicht werden.



**Abb. 1.1:** Durch die Substitution mit Kronenethereinheiten modulierten SHINKAI *et al.* photochemisch die Transportrate von Alkalimetallionen.<sup>[12]</sup>

2002 präsentierten BENNET *et al.* eine künstliche molekulare Maschine, die in der Lage ist, Calciumionen gegen einen Konzentrationsgradienten zu transportieren.<sup>[17]</sup> Sie kombinierten einen redoxaktiven, chinonbasierten Carrier mit in der Lipiddoppelschicht eingelagerten, langgestreckten Molekülen, die zur Ladungstrennung befähigt sind. Durch die Einstrahlung von Licht wird innerhalb der Membran ein Redoxgradient erzeugt, der wiederum den Ionentransport antreibt (siehe Abb. 1.2).

Das Carriersystem wird dabei an der Donorphase zum Hydrochinon reduziert und dadurch in die Lage versetzt, Calciumionen zu binden. Nach der Diffusion des Kom-



**Abb. 1.2:** Die von BENETT *et al.* präsentierte molekulare Maschine nutzt einen lichtinduzierten Redoxgradienten für den aktiven Transport von Calciumionen.<sup>[17]</sup>

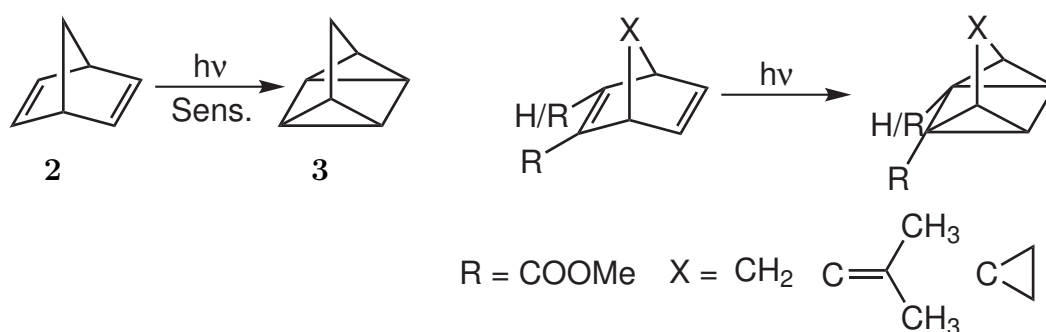
plexes zur Akzeptorphasengrenze kommt es zu einer Oxidation in den Chinonzustand. Hierdurch kann der Carrier keine Calciumionen mehr binden und diffundiert leer zur Donorphasengrenze zurück. Das Carriersystem ist zum aktiven Transport auf einen Redoxgradienten angewiesen. Die hierfür notwendige Ladungstrennung wird durch die Aufnahme eines Photons durch das Porphyrin induziert. Als Reduktionsmittel dient das Radikalanion der Naphtochinoneinheit, während das Radikalkation der Carotinoidfunktion als Oxidationsmittel wirkt. Bei diesem System stellt insbesondere das richtungsgebundene Einbringen des redoxaktiven Moleküls in die lipophile Membran eine große Herausforderung dar.

Es gibt noch viele weitere photoschaltbare Einheiten, die für molekulare Maschinen genutzt werden.<sup>[3,18]</sup> Besondere Bedeutung haben Diarylethene, hier insbesondere die Dithienylethene und Spiropyrane. Um die Eignung eines Chromophors für photoschaltbare Systeme zu beurteilen, ist das UV/Vis-Spektrum der beteiligten Zustände von elementarer Bedeutung. Nur wenn sich die Lage der Absorptionsbanden der molekularen Zustände stark unterscheidet, kann durch Einstrahlung einer bestimmten Wellenlänge eine möglichst quantitative Umwandlung in den jeweils anderen Zustand erfolgen. Gleichen sich die Spektren, so kommt es lediglich zur Ausbildung photostationärer Gleichgewichte. Damit einher geht eine Abschwächung der im Idealfall binären Antwort des Systems, bis schließlich eine Unterscheidung der Schaltzustände nicht mehr möglich ist. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist die Lebensdauer der beteiligten Zustände. Insbesondere für Zwecke der Informationsspei-

cherung ist eine möglichst lange Lebensdauer der Schaltzustände, entsprechend einer hohen Potentialbarriere zwischen ihnen, erwünscht.

## 1.2 Das Norbornadien-Quadricyclan-System

Ein weiteres, für molekulare Maschinen geeignetes schaltbares Molekül ist das Norbornadien (**2**). Durch eine photochemische [2+2]-Cycloaddition geht es eine Isomerisierung zum Quadricyclan (**3**) ein (siehe Abb. 1.3). Während im Falle des unsubstituierten Norbornadiens (**2**) für hohe Umsätze die Zugabe eines Sensibilisators notwendig ist,<sup>[19,20]</sup> konnten PRINZBACH *et al.* zeigen, dass durch eine geeignete Substitution auch ohne Sensibilisator gute Ausbeuten des Quadricyclans erreicht werden.<sup>[21-24]</sup>



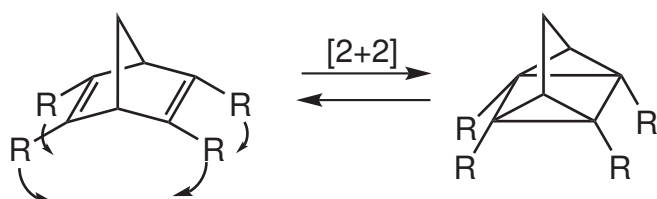
**Abb. 1.3:** Das unsubstituierte Stammsystem (links) geht die Isomerisierung nur bei Zugabe eines Sensibilisators ein, während substituierte Derivate (rechts) auch bei direkter Belichtung reagieren.

Das System wurde in den darauffolgenden Jahren intensiv bezüglich einer möglichen Anwendung als Sonnenenergiespeicher untersucht.<sup>[25-29]</sup> Die durch die Isomerisierung eingebrachte Spannungsenergie von etwa  $25 \text{ kcal mol}^{-1}$  wird zu einem späteren Zeitpunkt durch Metallkatalysatoren wieder freigesetzt. Die im UV-Bereich liegenden Absorptionsbanden des Norbornadien Grundgerüsts verhindern jedoch eine effektive Nutzung des Sonnenlichtes. Aus diesem Grund wurden Metallkomplexe auf Kupfer(I)-Basis entwickelt, die eine Isomerisierung durch sichtbares Licht ermöglichen.<sup>[30,31]</sup> Weitergehende Untersuchungen beschäftigten sich mit dem Einfluss kovalent gebundener Sensibilisatoren.<sup>[32]</sup> Durch Kombination des Norbornadien Grundgerüsts in Calixarenen konnten KUDO *et al.* ein Material mit photoschaltbarem Brechungsindex erhalten.<sup>[33]</sup>



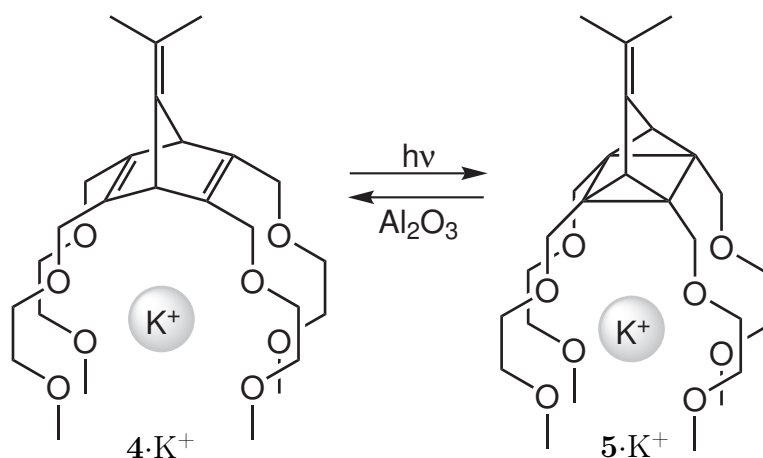
### 1.3 Das Norbornadien-Quadricyclan-System als molekularer Schalter

Das Norbornadien-Quadricyclan-Grundgerüst wurden neben der Entwicklung von Solarenergiespeichern auch auf seine Eignung als schaltbares Grundgerüst für molekulare Maschinen untersucht. Hierbei ist weniger die bei der Isomerisierung eingebrachte Energie als vielmehr die geometrische und elektronische Veränderung des Systems von Bedeutung. Bei der [2+2]-Cycloaddition führen die Substituenten in der 2-, 3-, 5- und 6-Position des Norbornadiens bzw. der 1-, 5-, 6- und 7-Position des Quadricyclans eine baggerartige Bewegung aus (siehe Abb. 1.4).



**Abb. 1.4:** Bei der [2+2]-Cycloaddition führen die Reste an der 2-, 3-, 5-, und 6-Position des Norbornadiens eine baggerartige Bewegung aus.

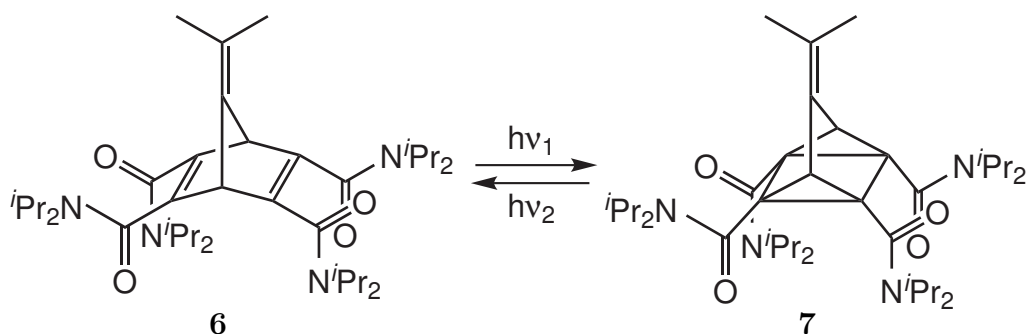
Befinden sich an diesen Positionen Carbonsäuregruppen, so stellte REIF eine Modulation der Säurestärke in Abhängigkeit vom Zustand des Grundgerüsts fest.<sup>[34]</sup> Werden stattdessen Ethylenglycoleinheiten angebracht, so lässt sich ein interessantes Komplexierungsverhalten der Liganden gegenüber Alkalimetallionen beobachten.<sup>[35-37]</sup> Der Kaliumkomplex des Quadricyclans **5** hat eine 16mal größere Assoziationskonstante als der des Norbornadiens **4** (siehe Abb. 1.5).



**Abb. 1.5:** Die Assoziationskonstante des Kaliumkomplexes von **5** ist 16mal größer als die des Komplexes mit **4**.

Die [2+2]-Cycloaddition des Norbornadiens **4** erfolgt photochemisch, während die Öffnung des Quadricyclans durch Adsorption an Aluminiumoxid erreicht wird. Überlegungen, dieses System für einen aktiven Transport von Kaliumionen gegen einen Konzentrationsgradienten einzusetzen, wurden aufgrund der geringen Konversionsrate bei der Isomerisierung verworfen. Stattdessen wurde durch eine weitere Veränderung der Substituenten versucht, das Schaltverhalten zu verbessern und gleichzeitig die Donoreigenschaft für Komplexierungszwecke zu erhalten.

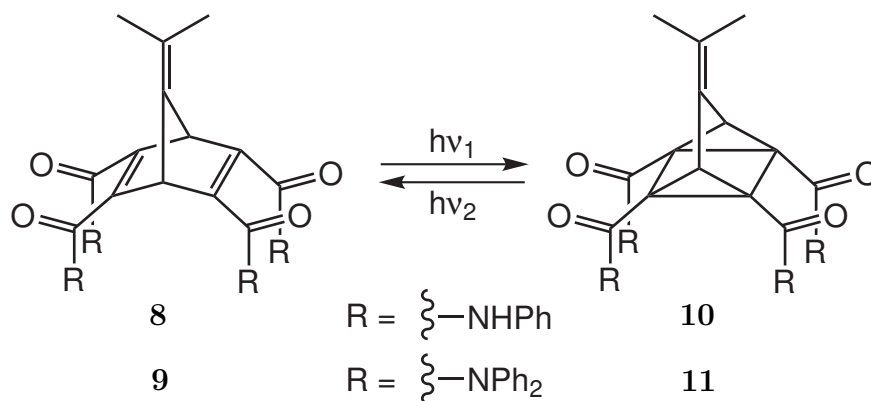
WINKLER, JOHANNSEN und BAYRHUBER synthetisierten zu diesem Zweck eine Vielzahl amidsubstituierter Derivate.<sup>[38-43]</sup> Unter den aliphatischen Amiden zeigten insbesondere die Tetrakisdiisopropylamide **6** und **7** vielversprechende Eigenschaften. In Extraktionsexperimenten wurde für beide Liganden eine bemerkenswerte Selektivität für Bariumionen gefunden. Diese werden 20mal besser gebunden als die anderen Erdalkaliionen und sogar 200mal besser als die Alkaliionen. Der Grund für diese Selektivität war unbekannt. Die [2+2]-Cycloaddition von **6** zu **7** erfolgt durch Bestrahlung mit  $\lambda > 260$  nm quantitativ, durch Bestrahlung mit  $\lambda = 254$  nm erfolgt die [2+2]-Cycloreversion in 50 % Ausbeute. Einer Anwendung als Ligand für den aktiven Transport steht in diesem Fall eine photochemische Nebenreaktion entgegen. Durch die Belichtung mit kurzwelligem Licht bei der Reisoomerisierung zum Norbornadien **6** kommt es auch zu einer NORRISH-Typ-2-Reaktion, in deren Folge Propen abgespalten wird. Aus diesem Grund ist die Cyclenzahl für diesen Carrier begrenzt.



**Abb. 1.6:** Die Tetrakis(diisopropyl)amide **6** und **7** sind photochemisch ineinander überführbar und selektive Liganden für Bariumionen.

Aufgrund des mäßigen Schaltverhaltens wurde auch eine Substitution mit aromatischen Amiden durchgeführt. Durch den Einbau von Phenylringen sollte es zu einer Verschiebung der Absorptionsmaxima hin zu größeren Wellenlängen mit einhergehendem verbessertem Schaltverhalten kommen. Die synthetisierten Norbornadiene **8** und **9** konnten die Erwartungen jedoch nicht erfüllen.

Das Phenylamid **8** zeigt zwar ein leicht rotverschobenes Absorptionsspektrum, durch Belichtung wird aber lediglich ein photostationäres Gleichgewicht mit 15 % Quadricyclan **10** erreicht. Die Bildung des Quadricyclantetrakis(diphenyl)amids **11** wurde überhaupt nicht beobachtet. Durch die Substitution mit Phenylresten konnte nicht die erwartete Verbesserung der Schalteigenschaften erreicht werden.



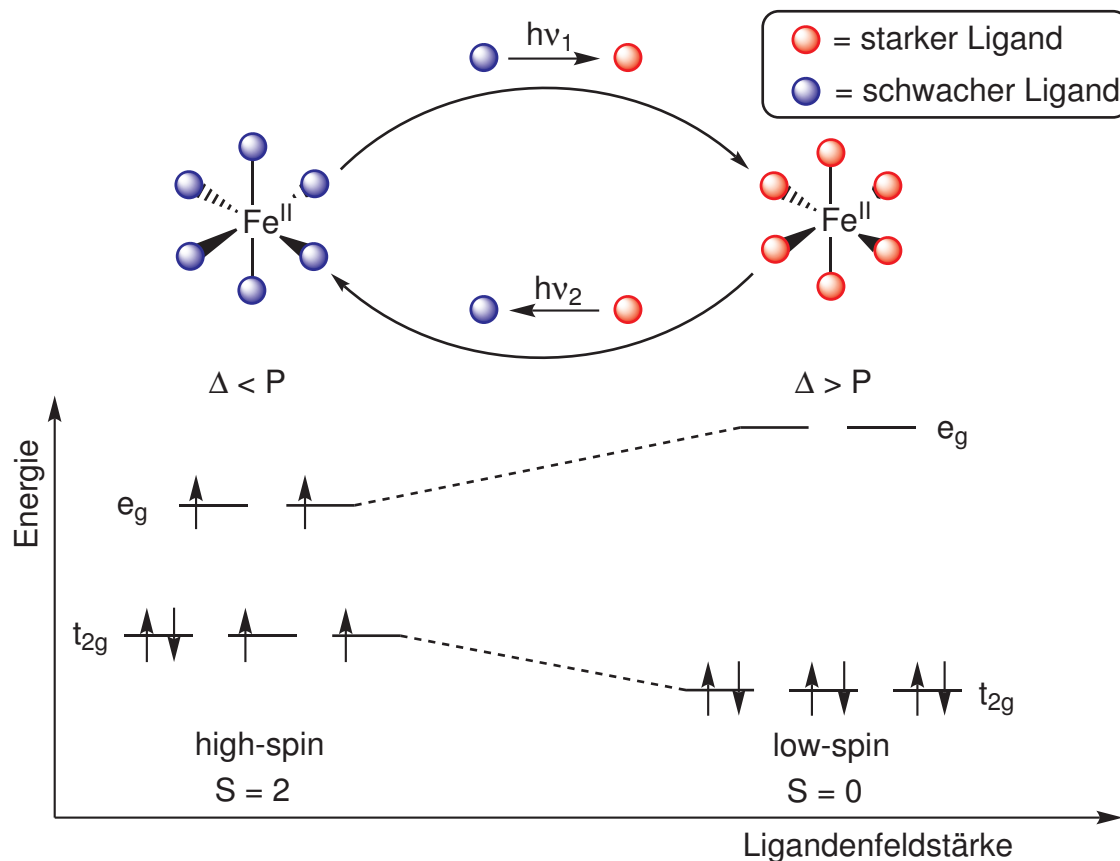
**Abb. 1.7:** Die Tetrakis(phenyl)amide **8** und **10** sowie die Tetrakis(diphenyl)amide **9** und **11** zeigen schlechteres Schaltverhalten als die Diisopropylamide.

Das Norbornadien-Quadricyclan-System bietet ein gut untersuchtes, photoschaltbares Grundgerüst. Die Synthese symmetrisch substituierter Derivate ist bekannt. Durch den starken Einfluss der Substituenten auf das Schaltverhalten ist für eine Anwendung als photoschaltbarer Ligand jedoch noch weitere Entwicklungsarbeit nötig.

## 1.4 Ligand-Driven Light-Induced Spincrossover (LD-LISC)

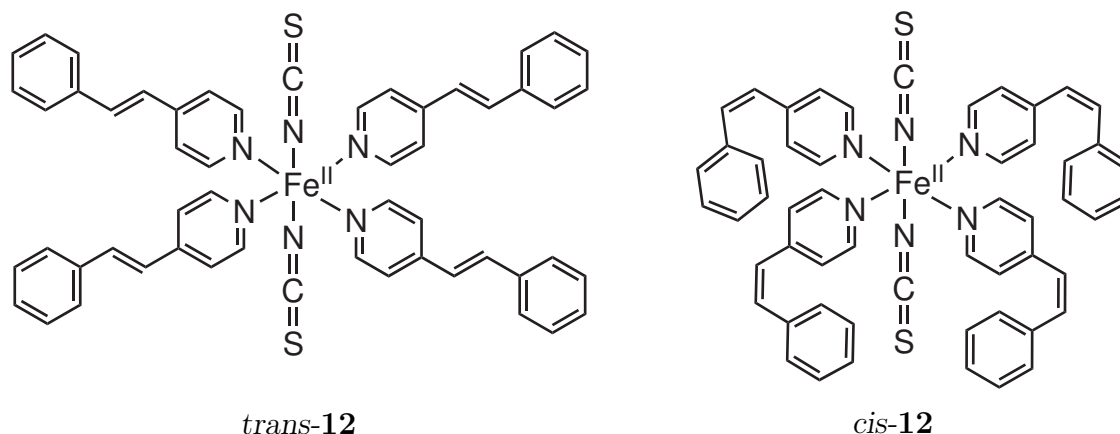
Übergangsmetallkationen mit einer Elektronenkonfiguration von  $3d^3$  bis  $3d^8$  können in zwei verschiedenen elektronischen Zuständen vorliegen. Dieses Phänomen lässt sich am einfachsten anhand eines oktaedrischen Eisen(II)-Komplexes erklären. Ist die Ligandenfeldaufspaltungsenergie  $\Delta$  groß gegenüber der Spinpaarungsenergie  $P$ , so liegt der low-spin-Zustand vor, das heißt möglichst viele Elektronen werden gepaart. Ist  $\Delta$  klein gegenüber  $P$ , so liegt der high-spin-Zustand vor. In diesem werden alle  $d$ -Orbitale nach der HUND'schen Regel zunächst einfach besetzt, erst dann werden Elektronen gepaart (siehe Abb. 1.8). Beim Ligand-Driven Light-Induced Spincrossover (LD-LISC) wird durch eine photochemische Veränderung im Liganden die Ligandenfeldaufspaltung moduliert.<sup>[44]</sup> Befinden sich die Liganden in ihrem schwach bindenden Zustand, so induzieren sie eine kleine Ligandenfeldaufspaltung und der Komplex liegt im high-spin-Zustand vor. Werden die Liganden durch Bestrahlung in

ihre stark bindende Form überführt, so kommt es zu einer Vergrößerung der Ligandenfeldaufspaltung und der Komplex geht in den low-spin-Zustand über. Hierdurch kann es in einem gut abgestimmten System zu einem lichtinduzierten Wechsel des Spinzustandes kommen.



**Abb. 1.8:** Schematische Darstellung des LD-LISC an einem oktaedrischen Eisen(II)-Komplex. Durch die photochemische Umwandlung der Liganden erfolgt eine Modulation der Ligandenfeldstärke. Diese wiederum initiiert den Spincrossover am Zentralatom.

Dabei ist die starke Temperaturabhängigkeit des Phänomens zu beachten. Der low-spin-Zustand wird meistens erst bei niedrigen Temperaturen thermodynamisch günstiger als der high-spin-Zustand. Bei Raumtemperatur liegen dementsprechend viele bisher entwickelte Komplexe unabhängig vom Zustand der Liganden im high-spin-Zustand vor. Das von ZAREMBOWITZ *et al.* entwickelte System **12** mit Styrylpyridinen als photoschaltbaren Liganden zeigt bei 108 K einen thermischen Spincrossover in den low-spin-Zustand.<sup>[45]</sup> Durch Isomerisierung der Liganden von der *trans*- in die *cis*-Konfiguration wird unterhalb dieser Temperatur ein Spincrossover zurück in den high-spin-Zustand beobachtet (siehe Abb. 1.9).



**Abb. 1.9:** Der von ZAREMBOWITCH *et al.* vorgestellte Eisen(II)komplex **12** geht in der all-*trans*-Form (links) einen thermischen Spincrossover bei 108 K ein. Das all-*cis*-Isomer (rechts) liegt hingegen bis 4 K im high-spin-Zustand vor.

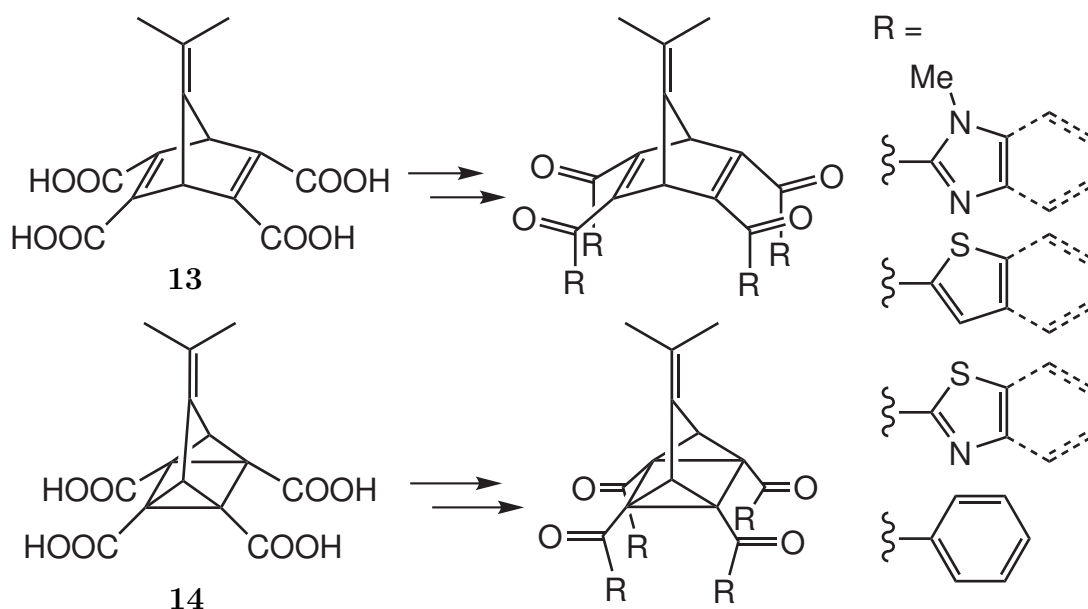
Durch Variation der Liganden konnte eine Erhöhung der Übergangstemperatur auf 140 K<sup>[46]</sup> und schließlich bis auf Raumtemperatur erreicht werden.<sup>[47,48]</sup> Hierfür war die Implementierung deutlich stärker bindender Liganden, in diesem Fall substituierter Bipyridine, notwendig. Trotz der großen Fortschritte auf diesem Gebiet sind die Systeme noch verbesserungsfähig. Insbesondere die Photostabilität muss erhöht werden, da sie für das Erreichen hoher Cyclenzahlen essentiell ist.

Die Nutzung von anderen photochromen Liganden, beispielsweise von Azopyridinen, wurde bereits erforscht.<sup>[49]</sup> Die Lichtenergie wird aber auch in diesem Fall für die *cis-trans*-Isomerisierung einer Doppelbindung und die hierdurch induzierte Veränderung des Ligandenfeldes genutzt. Systeme, die durch eine photochemisch induzierte Cycloaddition einen Spincrossover an einem Übergangsmetallkation hervorrufen, sind bisher nicht bekannt.



## 2 Aufgabenstellung

Ziel dieser Doktorarbeit war die Darstellung und Untersuchung neuer photoschaltbarer Liganden für Metallkationen auf Basis des Norbornadien-Quadricyclan-Systems. Ausgehend vom Basissystem 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure (**13**) bzw. 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure (**14**) sollte ein Syntheseweg zu den vierfach heteroaromatisch substituierten Derivaten entwickelt werden.

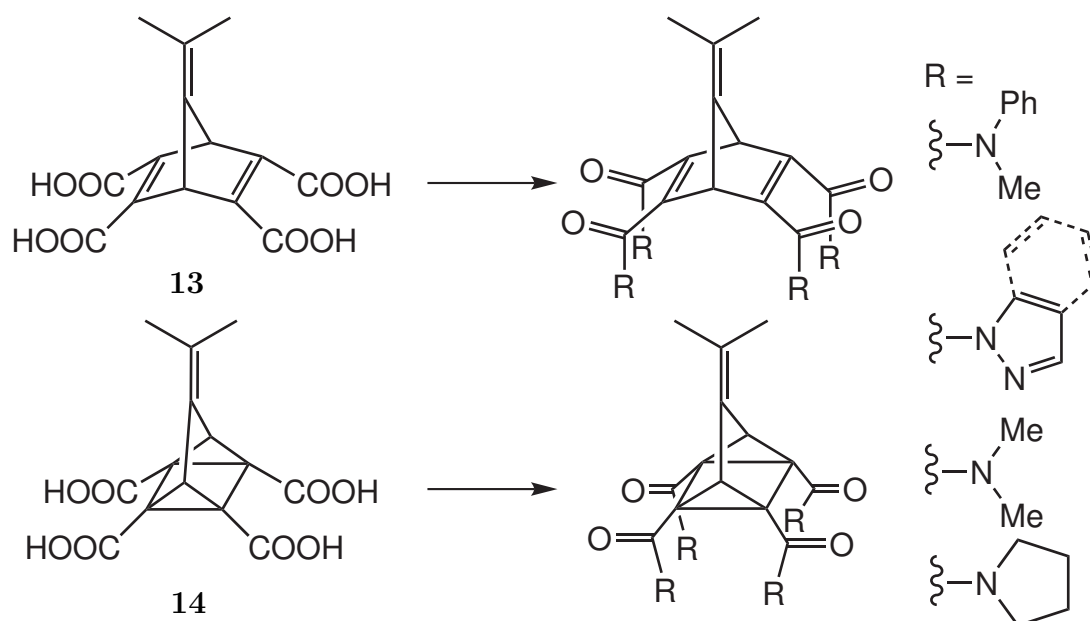


**Abb. 2.1:** Dargestellt ist die geplante Funktionalisierung der Ausgangsverbindungen **13** und **14** zu heteroaromatisch substituierten Liganden mit R = Heteroaromat.

Hierbei sollte besonderer Wert auf ein vielseitiges Syntheseprotokoll gelegt werden, um noch weitere denkbare Liganden auf diesem Weg darstellen zu können. Heteroaromatische Ketone wurden als Substituenten gewählt, da sie eine Erweiterung des Spektrums der komplexierten Metallkationen auf die Übergangsmetalle versprechen. Die amidfunktionalisierten Liganden binden Metallkationen über das Carbonyl-Sauerstoffatom.<sup>[38,39]</sup> Durch die Einführung heteroaromatischer Substituenten wird das Spektrum der möglichen Donoratome um Stickstoff und Schwefel ergänzt. Gleichzeitig wird durch das ausgedehntere  $\pi$ -Elektronensystem eine längerwellige Absorption und damit ein positiver Einfluss auf die Schalteigenschaften des

Systems erwartet. Zusätzlich haben sie eine nur geringe konformationelle Freiheit, wodurch die Unterschiede zwischen Norbornadien- und Quadricyclanderivat betont werden sollten.

Die Verbindungsklasse der amidfunktionalisierten Norbornadiene und Quadricyclane wurde bereits auf ihre Eignung für den Transport von Kationen untersucht.<sup>[38,39,42,43]</sup> Auch hier lassen sich aber unter Umständen die Schalteigenschaften des Systems durch Einführung aromatischer Substituenten verbessern. Während der sterische Anspruch von zwei Phenylresten eine effektive Isomerisierung verhindert,<sup>[43]</sup> könnte die Substitution mit *N*-Methylanilin, Pyrazol oder Indazol den gewünschten Effekt zeigen.



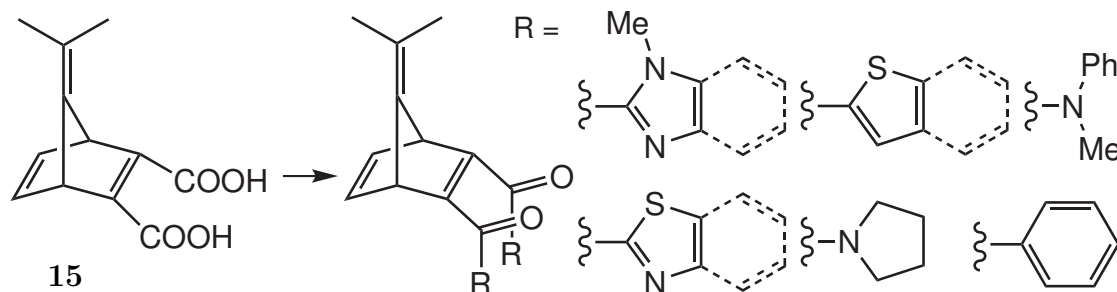
**Abb. 2.2:** Dargestellt ist die geplante Funktionalisierung der Ausgangsverbindungen **13** und **14** zu amidsubstituierten Liganden.

Bei Vorhandensein von  $\gamma$ -Wasserstoffatomen in den Amidsubstituenten tritt als Nebenreaktion bei der photochemischen Isomerisierung eine NORRISH-Typ-2-Reaktion auf.<sup>[38]</sup> Wird durch passende Wahl der Substituenten am Stickstoffatom diese Nebenreaktion verhindert, so sollte hieraus eine höhere erreichbare Cyclenzahl resultieren. Als Substituenten für diese Untersuchung wurden *N,N*-Dimethyl sowie 1-Pyrrolidinylderivat ausgewählt. Das 1-Pyrrolidinylderivat stellt dabei einen Sonderfall dar, da es zwar  $\gamma$ -Wasserstoffatome enthält, die NORRISH-Typ-2-Reaktion jedoch durch konformationelle Hinderung nur in sehr geringem Ausmaße stattfinden sollte.

Aufgrund der zu erwartenden Komplexität der Umsetzungen bietet sich die Entwicklung geeigneter Funktionalisierungsprotokolle an einem vergleichbaren vereinfachten System an. Auch zur Untersuchung der Schalteigenschaften bietet sich ein



solches System an. Als Ausgangssystem für diese Vorarbeiten wurde 7-Isopropyliden-norborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure **15** gewählt. Diese ist leicht zugänglich und bietet der Tetrasäure **13** ähnliche, synthetische Voraussetzungen bei Umsetzungen der Carbonsäuregruppen bei leicht verringertem sterischen Anspruch sowie einer stark vereinfachten Aufarbeitung.



**Abb. 2.3:** Dargestellt sind die geplanten Umsetzungen des vereinfachten Systems auf Basis der Norbornadiendisäure **15**.

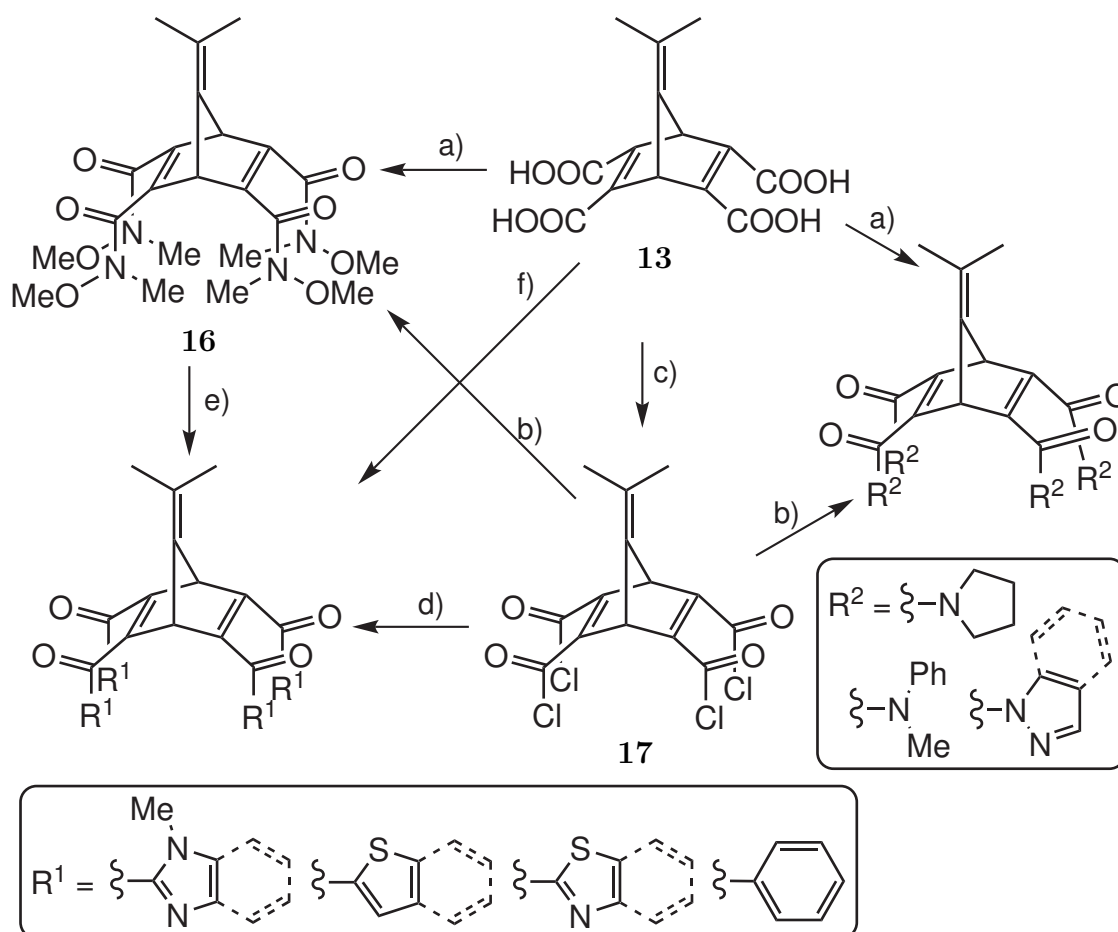
Die Koordinationseigenschaften der Zielverbindungen sollen durch Molecular Modeling untersucht und insbesondere in Hinblick auf eine mögliche Anwendung als LD-LISC-Liganden getestet werden. Die von WINKLER und BAYRHUBER untersuchten Tetrakis(diisopropylamide) **6** und **7** zeigen eine hohe Selektivität gegenüber Bariumionen. Diese Selektivität sollte durch quantenchemische Rechnungen untersucht und mögliche Gründe herausgestellt werden. Die Synthese des Basissystems ist im Labor bereits gut untersucht, eine energetische Betrachtung inklusive der beteiligten Übergangszustände erfolgte bisher jedoch nicht. Auch diese Rechnungen waren eine Teilaufgabe der vorliegenden Arbeit.



## 3 Synthesen

### 3.1 Syntheseplanung

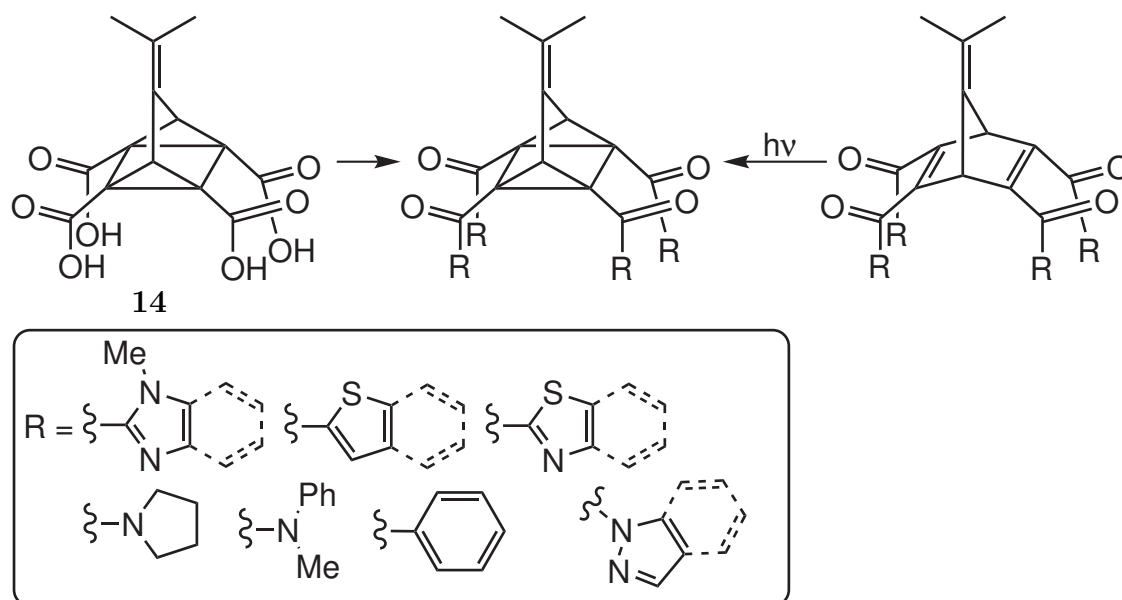
Ausgangspunkt für die Synthese der neuen Liganden war die Norbornadientetrasäure **13**. Diese wird auf dem bereits bekannten Weg dargestellt. Die Umwandlung des Carbonsäurerestes in eine Keton- bzw. Amidfunktion kann auf verschiedenen Wegen erreicht werden (siehe Abb. 3.1).



**Abb. 3.1:** Syntheschema zur Darstellung der funktionalisierten Liganden. a) Peptidkupplung b) Aminolyse von Säurechloriden c) Chlorierung von Carbonsäuren d) FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung e) WEINREB-Ketonsynthese f) GILMAN-VAN ESS-Ketonsynthese

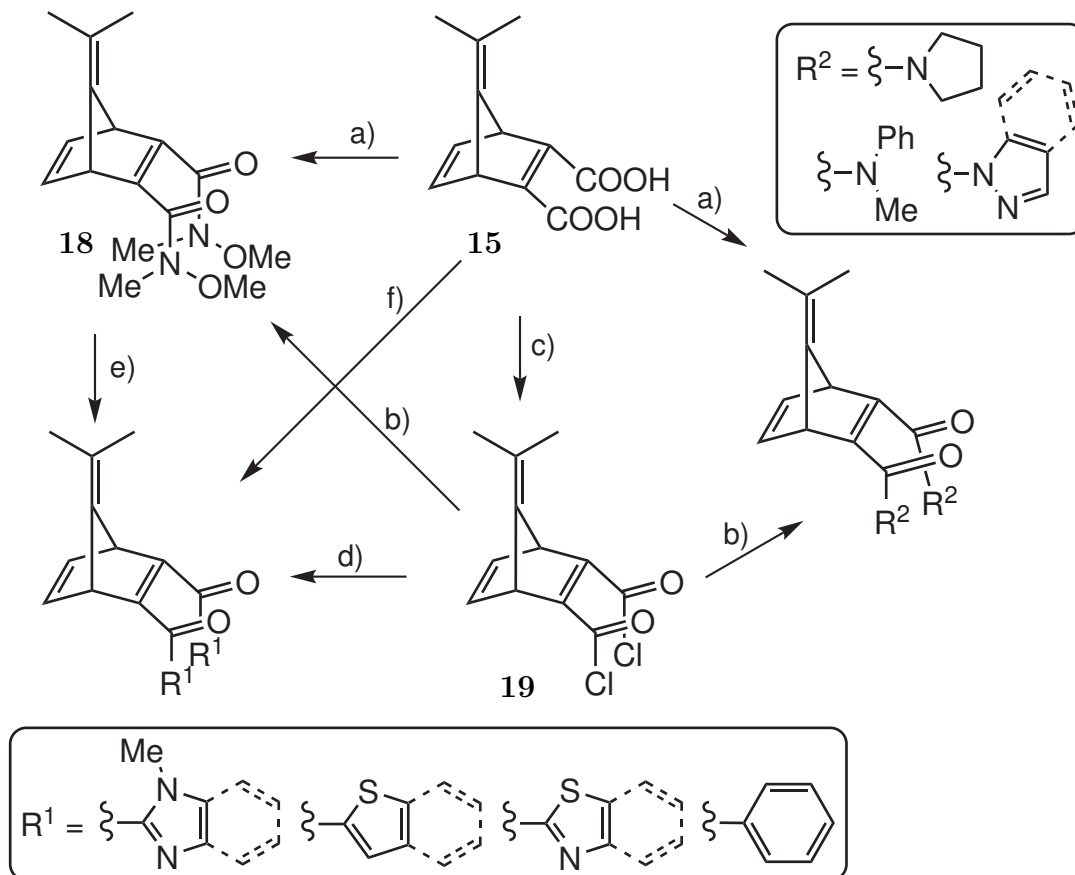
Die Darstellung der Carbonsäureamide kann sowohl durch ein geeignetes Peptidkuppplungsreagenz direkt aus der Säure **13** nach Weg a) als auch über das Carbonsäurechlorid **17** nach Weg c) und b) erfolgen. Die Liganden mit Ketofunktion lassen sich über drei Wege darstellen: nach WEINREB über das *N,O*-Dimethylhydroxylamid **16** (Weg e),<sup>[50,51]</sup> nach GILMAN und VAN ESS direkt durch Umsetzung der jeweiligen Carbonsäure mit 2 Äquivalenten metalliertem Aromat<sup>[52]</sup> oder durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung (Weg d).

Die korrespondierenden Quadricyclanderivate lassen sich entweder ebenfalls ausgehend von der Quadricyclantetrasäure **14** auf den oben beschriebenen Wegen darstellen oder durch photochemische [2+2]-Cycloaddition aus den entsprechenden Norbornadienen. Aufgrund der einfacheren Verfügbarkeit wurden die Synthese zunächst jedoch immer ausgehend von den Norbornadienen erprobt.



**Abb. 3.2:** Die Darstellung der Quadricyclanderivate erfolgt entweder analog zu den Norbornadienen aus der Quadricyclantetrasäure **14** oder durch [2+2]-Cycloaddition aus den Norbornadienen.

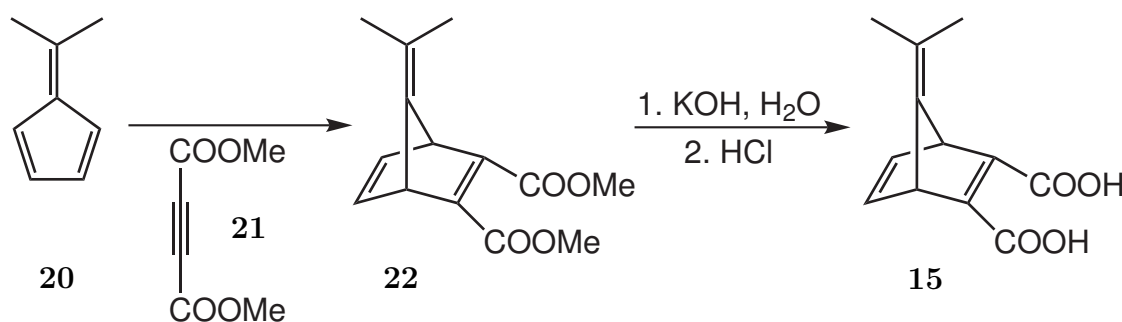
Da die Darstellung der Norbornadien- bzw. Quadricyclantetrasäure **13** und **14** vergleichsweise aufwendig ist, wurde ein vereinfachtes Modellsystem für die geplanten Umsetzungen gesucht. Hierfür bietet sich die Norbornadiendisäure **15** an. Dabei gelingt die Darstellung durch eine zweistufige Synthese sehr leicht, und alle geplanten Synthesewege lassen sich auf ihre Eignung überprüfen (siehe Abb. 3.3).



**Abb. 3.3:** Syntheschema zur Untersuchung der Eignung verschiedener Funktionalisierungsreaktionen: a) Peptidkupplung b) Aminolyse von Säurechloriden c) Chlorierung von Carbonsäuren d) FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung e) WEINREB-Ketonsynthese f) GILMAN-VAN ESS-Ketonsynthese

### 3.2 Synthese des Basissystems

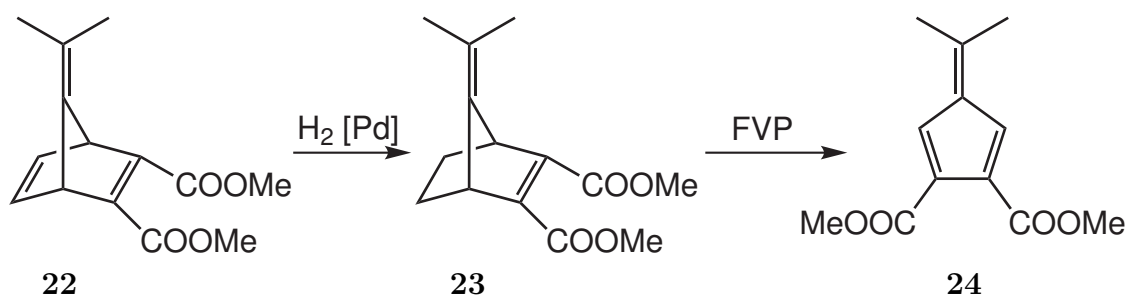
Die Synthese des Basissystems erfolgt analog zu der bereits von WINKLER<sup>[38]</sup> und STARCK<sup>[36]</sup> verwendeten Methode. Durch eine Folge von DIELS-ALDER-Reaktionen wird das Basissystem als Tetraester **25** erhalten. Zunächst erfolgt die Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven (**20**)<sup>[53]</sup> mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**21**). Diese Reaktion wird ohne Zugabe eines Lösungsmittels durchgeführt. Durch kurzes Erwärmen setzt eine starke endotherme Reaktion ein, die unter Kühlung das Produkt **22** in 79 %iger Ausbeute liefert. Der erhaltene Diester **22** kann durch basische Hydrolyse mit 89 % Ausbeute in die Norbornadiendisäure **15** überführt werden, die als Modellverbindung für weitere Umsetzungen dient.



**Abb. 3.4:** Darstellung der Norbornadiendisäure **15** durch Umsetzung von 6,6-Dimethylfulven (**20**) mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**21**) zum Diester **22** und anschließende basische Hydrolyse.

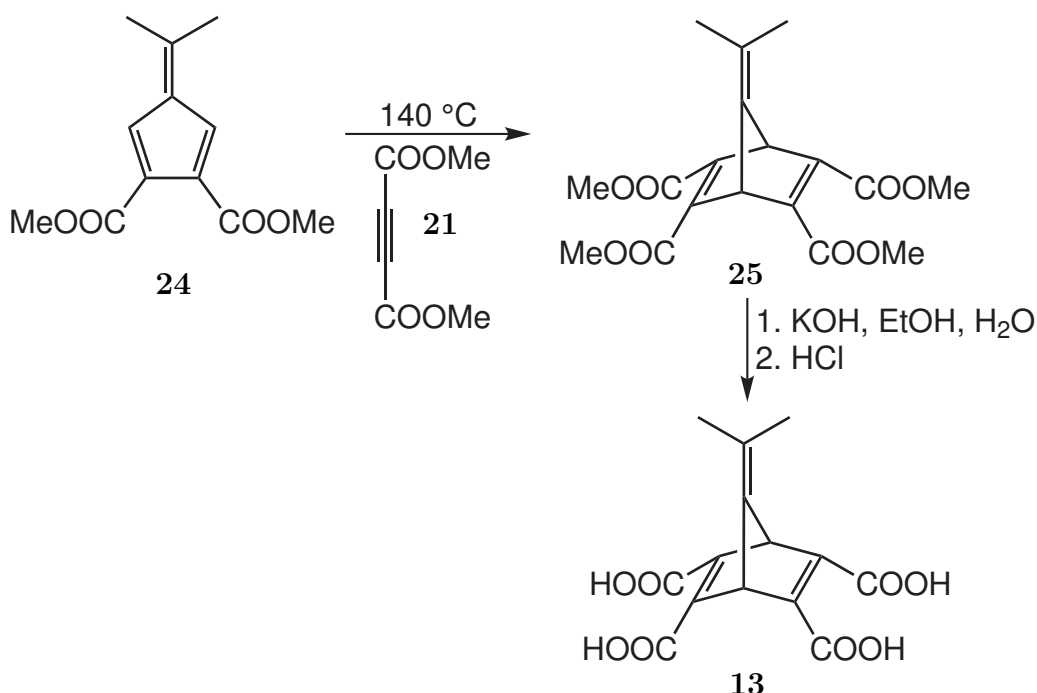
Zur Synthese des Tetraesters **25** ist es notwendig, zwei weitere Methylestergruppen in der 5- und 6-Position einzuführen. Zu diesem Zweck wird zunächst quantitativ die unsubstituierte Doppelbindung an einem Palladiumkatalysator mit Wasserstoff reduziert und der resultierende Diester **23** schließlich bei 550 °C und  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar pyrolysiert. Unter Abspaltung von Ethen wird der Fulvendiester **24** in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Der Aufbau der Pyrolyseapparatur ist in Kapitel 6.1 beschrieben. Die vorherige Reduktion der Doppelbindung erleichtert die Pyrolyse zum Fulvendiester **24** erheblich. Der ungesättigte Diester **22** kann in einer Retro-DIELS-ALDER-Reaktion sowohl Acetylen als auch Acetylendicarbonsäuredimethylester (**21**) abspalten, während dem hydrierten Edukt **23** nur noch die Reaktion zum Fulven **24** möglich ist.<sup>[54]</sup> Eine genaue Betrachtung des Energieprofils dieser Reaktionen erfolgt im Kapitel 5.2.

Der Norbornadienetetraester **25** lässt sich durch erneute Umsetzung des Fulvendiesters **24** mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**21**) bei 140 °C in 64 % Ausbeute darstellen. Die geringe Ausbeute lässt sich auf die ungünstigen elektronischen Verhältnisse in den Edukten zurückführen. Durch die elektronenziehenden Effekte



**Abb. 3.5:** Die Darstellung des Norbornadientetraesters **25** erfordert zunächst die Reduktion und anschließende Pyrolyse des Diesters **22** zum Fulvendiester **24**. FVP = Flash-Vakuum-Pyrolyse.

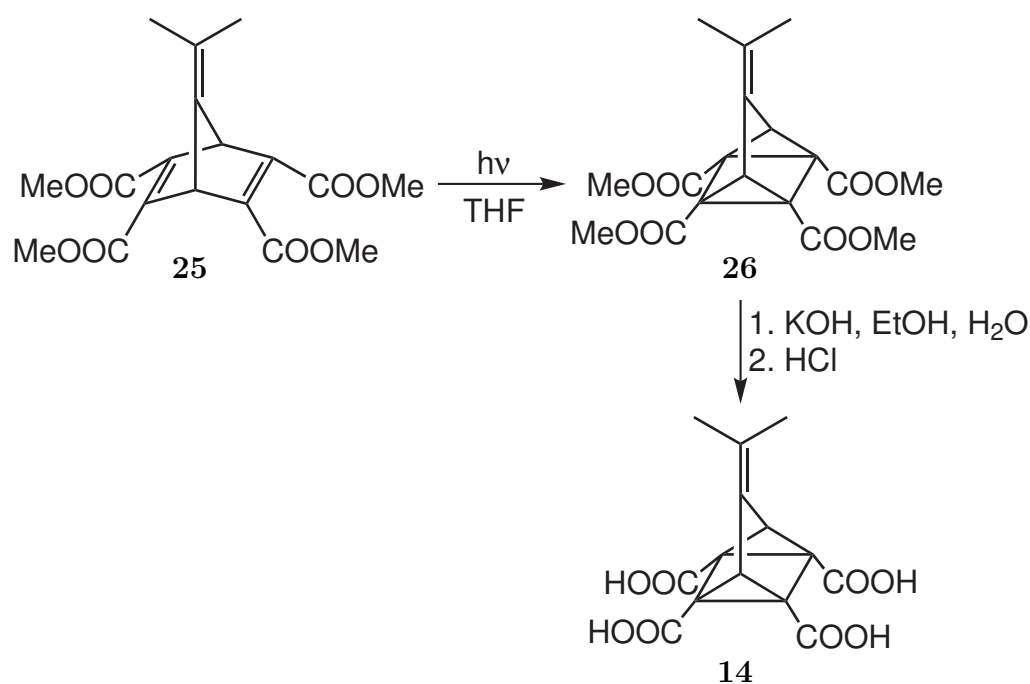
der Estergruppen sind sowohl der Fulvendiester **24** als auch **21** als elektronenarm zu bezeichnen. Dies hat eine energetische Absenkung von HOMO und LUMO in beiden Verbindungen zur Folge, was die DIELS-ALDER-Reaktion, die auf eine energetische Annäherung des HOMOs und LUMOs der Reaktionspartner angewiesen ist, hemmt. REIF konnte zeigen, dass eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 17 h sowie die Durchführung in einem geschlossenen Rohr bei 140 °C die Ausbeute von **25** bis auf 99 % erhöht.<sup>[54]</sup>



**Abb. 3.6:** Die Synthese des Norbornadientetraesters **25** erfolgt mit Acetylendicarbonsäuredimethylester (**21**) aus dem Fulvendiester **24** bei erhöhter Temperatur. Anschließende basische Hydrolyse liefert die Tetrasäure **13**.

Der Norbornadientetraester **25** lässt sich durch basische Hydrolyse in 79 % Ausbeute in die Tetrasäure **13** überführen. Diese dient dann als Ausgangsverbindung für die weiteren Umsetzungen. Die Quadricyclantetrasäure **14** wird aus dem Norbornadientetraester **25** durch Belichten und anschließende basische Hydrolyse der Estergruppen erhalten.

Die Belichtung erfolgt mittels einer 700 W Quecksilberdampfampe mit Pyrexfilter in 68 % Ausbeute. Als Lösungsmittel dient Tetrahydrofuran. Dieses hat den Vorteil einer geringen Löslichkeit des Quadricyclans **26**, wodurch es dem photostationären Gleichgewicht entzogen wird. Die verwendete Belichtungsapparatur ist in Kapitel 6.2 beschrieben. Die Hydrolyse der Esterfunktionen wird analog zum Norbornadienderivat **25** durchgeführt und liefert 77 % der Quadricyclantetrasäure **14**.



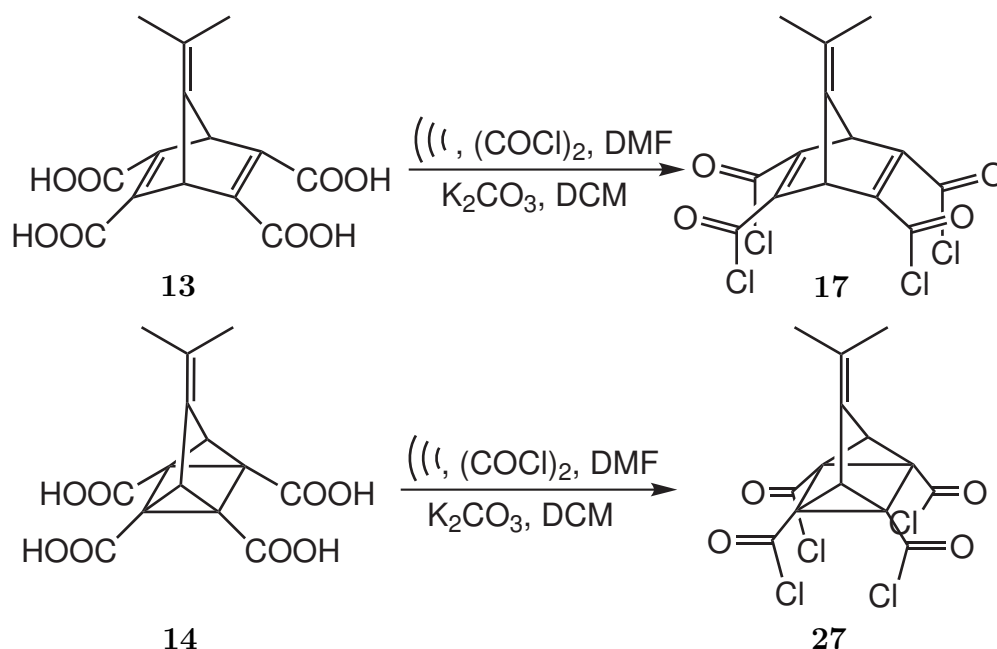
**Abb. 3.7:** Die Synthese der Quadricyclantetrasäure **14** erfolgt aus dem Norbornadientetraester **25** durch Belichtung und anschließende Hydrolyse des Quadricyclans **26**.



### 3.3 Synthese der amidfunktionalisierten Liganden

#### 3.3.1 Synthesen ausgehend von den Tetrasäurechloriden **17** und **27**

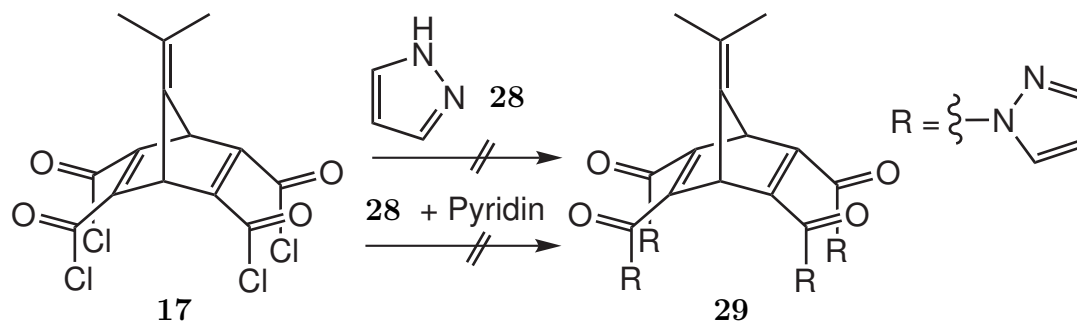
Ein bekannter Weg zu amidfunktionalisierten Norbornadien- und Quadricyclanderivaten führt über die Säurechloride **17** und **27**.<sup>[38,39,42,43]</sup> Dabei wird die jeweilige Tetrasäure **13** oder **14** in Dichlormethan im Ultraschallbad suspendiert und mit Oxalylchlorid unter Katalyse mit *N,N*-Dimethylformamid zum Säurechlorid umgesetzt. Aufgrund der Freisetzung von Chlorwasserstoffgas muss der Reaktionsmischung Kaliumcarbonat zum Abfangen beigemischt werden, ansonsten kommt es zu der unerwünschten Addition an einen der Cyclopropaneinheiten im Falle des Quadricyclanderivates **27**.<sup>[38]</sup> Das Norbornadienderivat **17** ist bis zu einer bestimmten Konzentration inert gegenüber HCl, bei erhöhten Konzentrationen kommt es aber zur Addition an die Doppelbindung der Isopropylidengruppe.



**Abb. 3.8:** Darstellung der Tetrasäurechloride **17** und **27** aus den jeweiligen Tetrasäuren mit Oxalylchlorid und *N,N*-Dimethylformamid im Ultraschallbad. Zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffgases wird Kaliumcarbonat zugesetzt.

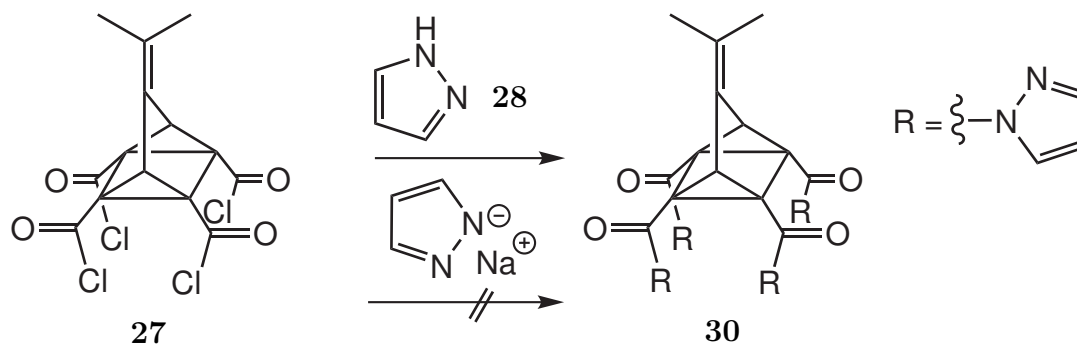
Die Lösungen der Säurechloride werden anschließend mit Aminen zu den jeweiligen Amiden umgesetzt. Analog zu der Darstellung aliphatischer Amide durch WINKLER<sup>[38]</sup> wurde versucht, die Pyrazolide **29** und **30** zu synthetisieren (siehe Abb. 3.9 und 3.10). Die Pyrazolderivate zeigten in vorhergehenden quantenchemischen Rechnungen Potential für eine mögliche Anwendung als LD-LISC-System. Die quadratisch-planare Anordnung der Stickstoffatome in den Liganden **29** und

**30** bildet ein für Nickel(II)ionen gut geeignetes Ligandenfeld. Die dazugehörigen quantenmechanischen Rechnungen befinden sich in Kapitel 5.4.1. Die Darstellung dieser aromatischen Amide gelang jedoch nicht zufriedenstellend. Das Norbornadien **29** konnte nicht dargestellt werden. Auch eine Aktivierung des Pyrazol-N durch Basen führte nicht zu Produktbildung (siehe Abb. 3.9).



**Abb. 3.9:** Versuchte Darstellung des Norbornadienpyrazolids **29** aus dem Tetrasäurechlorid **17**. Auch eine Erhöhung der Nukleophilie des Pyrazols durch Zugabe von Pyridin führt nicht zu einer Umsetzung.

Im Falle des Quadricyclans **30** wurden zwar Anhaltspunkte für eine Produktbildung sowohl im  $^1\text{H-NMR}$ - als auch im Massenspektrum detektiert. Eine Aufreinigung des Rohproduktes scheiterte jedoch. Auch hier schlug der Versuch, die Ausbeute durch Deprotonierung des Pyrazol-N zu erhöhen, fehl.

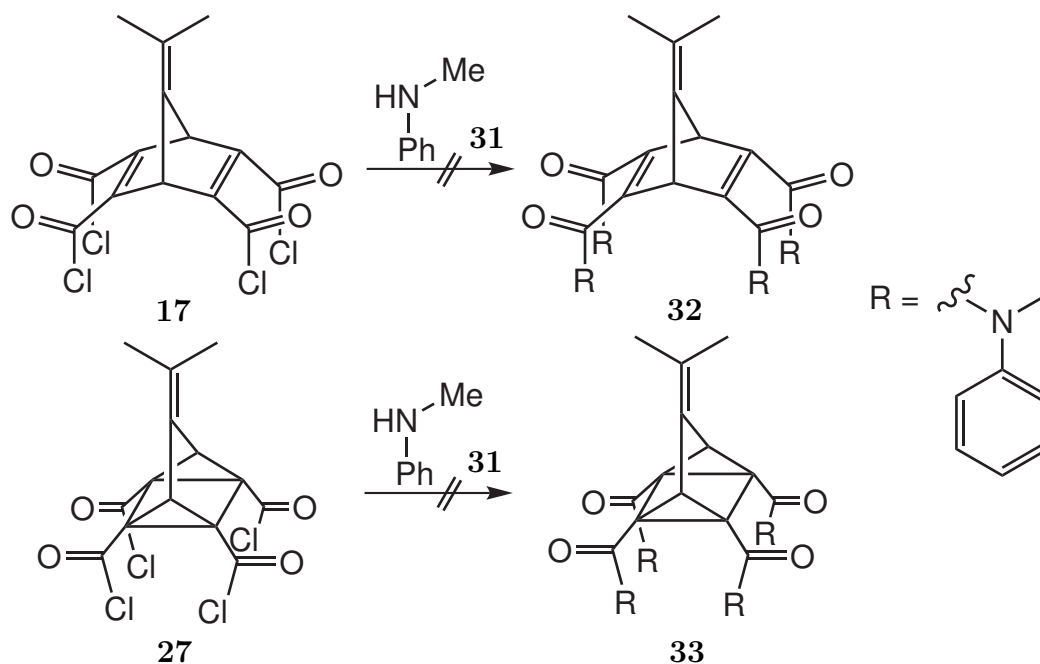


**Abb. 3.10:** Darstellung des Quadricyclanpyrazolids **30** aus dem Tetrasäurechlorid **27**. Der Versuch, durch Deprotonierung des Pyrazols eine Ausbeutenerhöhung zu erreichen, war nicht erfolgreich.

Die nicht gelungene Darstellung der Pyrazolide **29** und **30** ist auf zwei Ursachen zurückzuführen: Zum einen ist die Nukleophilie des Pyrazol-N deutlich schwächer als im Falle der aliphatischen Amide. Dies führt bereits zu einer deutlichen Ausbeuteminderung. Zum anderen ist das Produkt sehr empfindlich gegenüber Hydrolyse,

insbesondere bei pH-Werten ober und unterhalb von 7. Eine Untersuchung von KASHIMA und HÜTTEL zeigt, dass sich die *N*-Acylpyrazole zwar um den Faktor 20 langsamer zersetzen als die korrespondierenden Imidazole.<sup>[55]</sup> Sie eignen sich aber nichtsdestotrotz als Acylierungsmittel.<sup>[56]</sup> Auf Syntheseversuche mit dem benzanelierten Derivat Indazol als Reaktionspartner wurde aufgrund des negativen Ergebnisses mit Pyrazol (**28**) verzichtet.

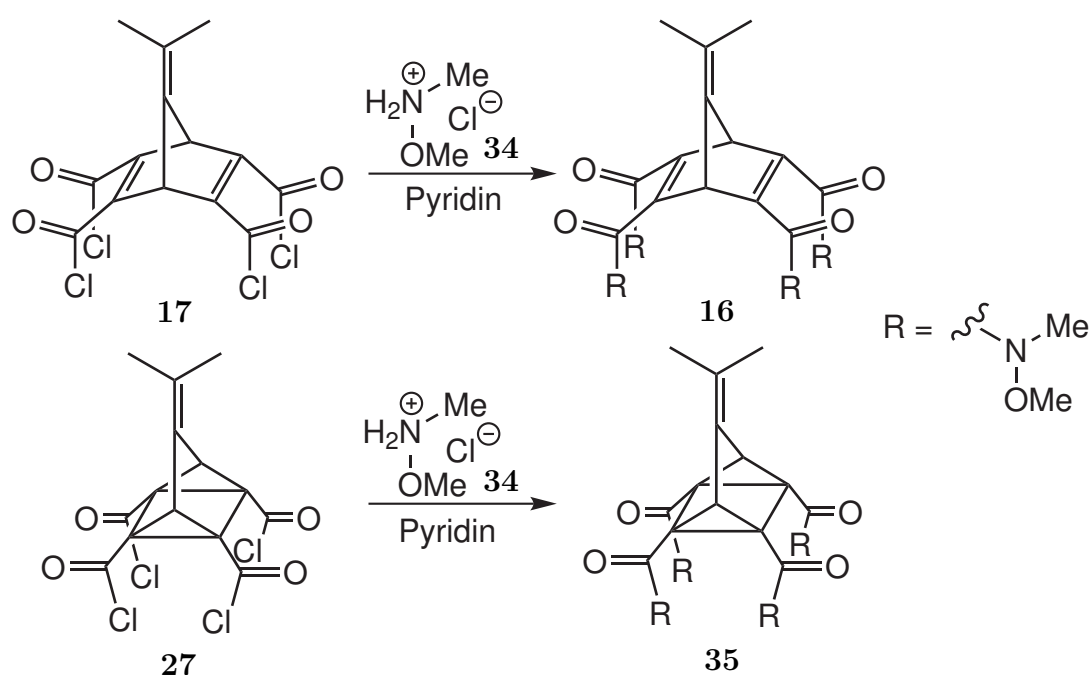
Das Amid-Stickstoffatom in den Liganden **29** und **30** ist Teil eines aromatischen Systems. Eine weitere Möglichkeit, den Substituenten aromatische Einheiten zu verschaffen, ist die Substitution des Amid-Stickstoffatoms mit Phenylringen. Das Diphenylderivat **9**, welches durch JOHANNSEN synthetisiert wurde, geht jedoch keine [2+2]-Cycloaddition zum korrespondierenden Quadricyclan ein. Wird die Synthese ausgehend vom Quadricyclantetrasäurechlorid **27** durchgeführt, so findet sich im Produkt wiederum lediglich das Norbornadien **9**.<sup>[43]</sup> Da der Grund für dieses Verhalten in den zu großen Substituenten vermutet wird, wurde versucht, die sterisch weniger anspruchsvollen *N*-Methylanilide **32** und **33** aus *N*-Methylanilin (**31**) und den Säurechloriden **17** und **27** zu synthetisieren.



**Abb. 3.11:** Die Umsetzung der Säurechloride **17** und **27** zu den Aniliden **32** und **33** gelang nicht.

Dieser Syntheseversuch war ebenfalls nicht erfolgreich. Auch in diesem Fall scheint die Nukleophilie des Amin-*N*-Atoms durch den Phenylsubstituenten verringert und damit für eine viermalige Reaktion mit den Säurechloriden **17** und **27** unter milden Bedingungen nicht ausreichend, obwohl die Darstellung aliphatischer *N*-Methyl-

anilide aus Säurechloriden normalerweise ohne Probleme gelingt.<sup>[57]</sup> Zusammenfassend kann die versuchte Darstellung der aromatischen Amide auf dem klassischen Weg nur als Fehlschlag bezeichnet werden. Sämtliche Reaktionen lieferten keine messbare Ausbeute des gewünschten Produktes, was mit der verringerten Nukleophilie des *N*-Atoms bei Konjugation mit aromatischen Systemen begründet wird. Eine teilweise Bildung der gewünschten Amide an ein bis drei Carbonsäuregruppen kann bei allen oben genannten Reaktionen nicht ausgeschlossen werden. Aufgrund der notwendigen Aufarbeitung durch Normalphasen-Säulenchromatographie wären aber lediglich die gewünschten Vierfach-Addukte als Produkte isolierbar gewesen.

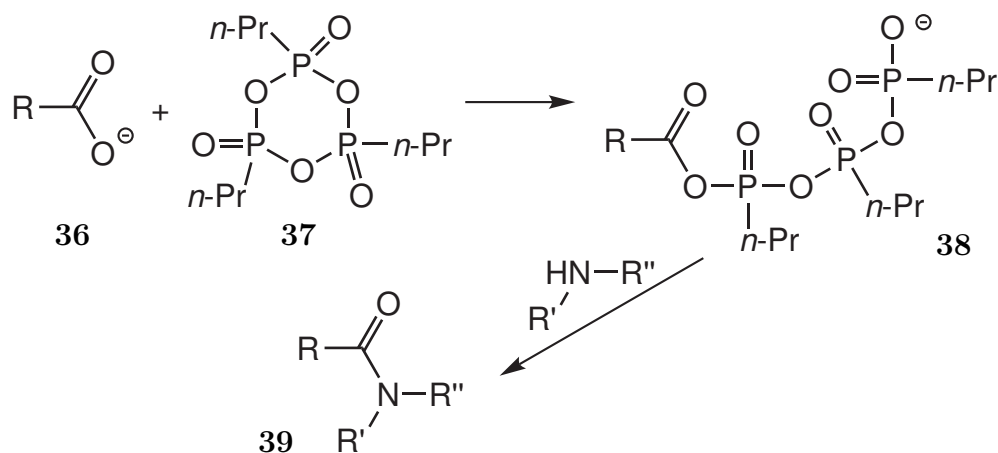


**Abb. 3.12:** Die Umsetzung der Säurechloride **17** und **27** zu den WEINREB-Amiden **16** und **35** gelang nur in schlechten Ausbeuten.

Für die Synthese der heteroaromatischen Ketone war die Darstellung der WEINREB-Amide **16** und **35** von großer Bedeutung, da sie durch die Bildung von Chelatkomplexen eine selektive Umsetzung mit Metallorganyle zu den Ketonen erlauben. Auch hier wurde zunächst der klassische Syntheseweg ausgehend von den Säurechloriden **17** und **27** gewählt. Freies *N,O*-Dimethylhydroxylamin ist jedoch nicht stabil, weshalb das Hydrochlorid **34** eingesetzt und *in situ* mit Pyridin aktiviert wurde. Die Reaktion liefert zwar die gewünschten Produkte **16** und **35**, allerdings in einer sehr schlechten Ausbeute von nur etwa 1 %.

### 3.3.2 Erprobung der Peptidkupplung an der Norbornandiensäure 15

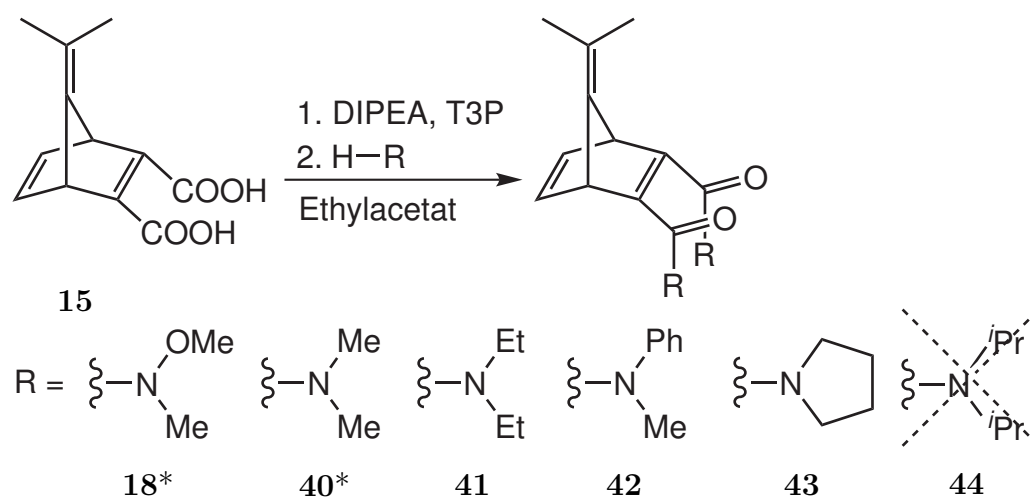
Die Synthesen zu den amidfunktionalisierten Derivaten lieferten wenn überhaupt nur sehr schlechte Ausbeuten. Aus diesem Grund wurde ein Weg gesucht, wie auch weniger nukleophile Amine in guten Ausbeuten viermal an die Norbornadien- oder Quadricyclantetrasäure gekuppelt werden können. Als naheliegendste Lösung erscheint hierbei die direkte Kupplung von Carbonsäure und Amin zum entsprechenden Amid. Als Kupplungsreagenz wurde T3P®<sup>[58]</sup> **37** eingesetzt. Es ist für die Kupplung von Aminen mit Carbonsäuren geeignet,<sup>[59–61]</sup> zeichnet sich hierbei aber insbesondere durch eine gute Kupplung zu WEINREB-Amiden aus.<sup>[62]</sup> Weiterhin kann es auch für die Darstellung von Nitrilen<sup>[63]</sup> und Isonitrilen<sup>[64]</sup>, Pyrimidinderivaten<sup>[65]</sup> sowie für die LOSSEN-Umlagerung genutzt werden.<sup>[66]</sup> T3P **37** ist ein cyclisches Trimer der *n*-Propanphosphonsäure und reagiert mit Carboxylaten (**36**) zu den gemischten Anhydriden **38**. Diese können nun mit Aminen zu den entsprechenden Amiden **39** umgesetzt werden (siehe Abb. 3.13). Die Chemoselektivität dieser Reaktion wird maßgeblich durch die Oxophilie des Phosphors gesteuert. Daher kommt es vorwiegend zu einem nukleophilen Angriff des Carboxylat-O auf den Phosphor im T3P **37**. Um diesen Schritt zu erleichtern, wird die Carbonsäure zunächst durch eine Hilfsbase deprotoniert. Als Hilfsbase werden tertiäre Amine eingesetzt, diese erhöhen zusätzlich die Löslichkeit der Carboxylationen in organischen Lösungsmitteln.



**Abb. 3.13:** T3P (**37**) bildet mit Carboxylaten (**36**) das gemischte Anhydrid **38** welches dann mit Aminen zu den entsprechenden Amiden **39** reagiert.

T3P **37** wird vom Hersteller als 50 %ige Lösung in Ethylacetat oder Dimethylformamid angeboten. Für die hier beschriebenen Umsetzungen wurde als Lösungsmittel Ethylacetat gewählt. Es wurden 1.1 Äquivalente T3P **37** und 1 Äquivalent Amin pro Carbonsäuregruppe eingesetzt.

Die Norbornadiendicarbonsäure **15** wird in Ethylacetat vorgelegt und mit (*N,N*)-Diisopropylethylamin (DIPEA, HÜNIG-Base<sup>[67]</sup>) versetzt. DIPEA ist durch sterische Abschirmung nur noch wenig nukleophil, aber dennoch eine starke Base. Nach der Zugabe der Hilfsbase wird je nach Löslichkeit der Carbonsäure die Bildung der Ammoniumcarboxylate abgewartet. Schließlich wird T3P **37** sowie das Amin bzw. Aminhydrochlorid zugegeben (siehe Abb. 3.14).

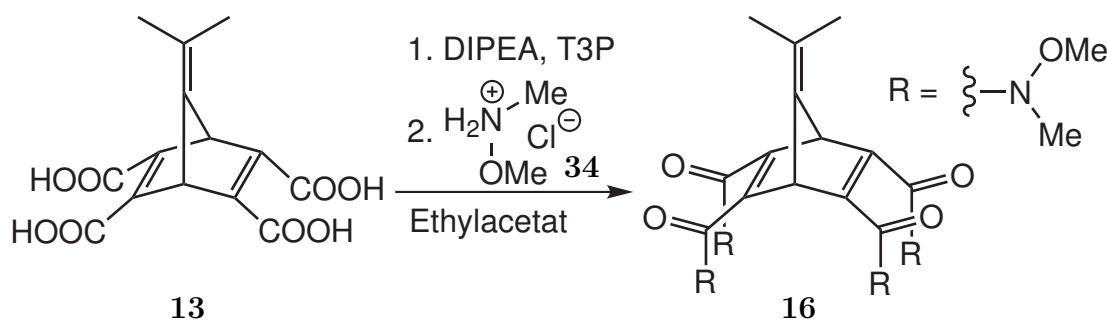


**Abb. 3.14:** Mit T3P **37** als Kupplungsreagenz konnten die Amide in guten Ausbeuten aus der Disäure **15** dargestellt werden. \*Das korrespondierende Hydrochlorid wurde eingesetzt.

Die Reaktion liefert die gewünschten Norbornadiendiamide in guten bis sehr guten Ausbeuten. Die beste Ausbeute (93 %) wird vom WEINREB-Amid **18** erhalten. Dann folgt mit 68 % das Dimethylamid **40**, das Dipyrrolidid **43** in 53 % und das Diethylamid **41** in 43 %. Am schlechtesten verläuft die Reaktion zum *N*-Methylanilid **42** mit 33 % Ausbeute. Eine Tendenz ist hierbei hinsichtlich des sterischen Anspruchs festzustellen. Insbesondere der Vergleich zwischen Diethylamid **41** und Pyrrolidid **43** zeigt die sterische Beeinflussung: Durch die Einschränkung der konformationellen Flexibilität im Falle des Pyrrolidins wird eine Ausbeutenerhöhung von 10 % hervorgerufen. Ein Syntheseversuch mit Diisopropylamin als Kupplungspartner lieferte nicht das gewünschte Bis(diisopropyl)amid **44**. Der sterische Anspruch beider Diisopropylgruppen ist zu groß, als dass ein nukleophiler Angriff auf die aktivierte Carboxylgruppe erfolgen könnte. Auch in der Literatur wurde bisher noch nicht von einer erfolgreichen Kupplung von Carbonsäuren mit Diisopropylamin berichtet. Alle Darstellungen von Diisopropylamiden erfolgen durch vorige Umwandlung der Carbonsäurekomponente in das Chlorid.

### 3.3.3 Synthesen ausgehend von den Tetrasäuren **13** und **14**

Bei der Amidkupplung zu den vierfach amidfunktionalisierten Norbornadienen wurde zunächst die Synthese des Tetraweinrebamids **16** untersucht. Hierbei ließ sich die bei der Reaktion zum Norbornadien **18** erreichte Ausbeute von 92 % nicht reproduzieren (siehe Abb.3.15 und Tab. 3.1). Unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen konnten nur analytische Mengen des gewünschten WEINREB-Amides **16** isoliert werden (Ansatz A).



**Abb. 3.15:** Die Darstellung des Norbornadienetetraamids **16** erfolgte durch Amidkupplung mit T3P **37**. Die Reaktionsbedingungen wurden laut Tab. 3.1 optimiert.

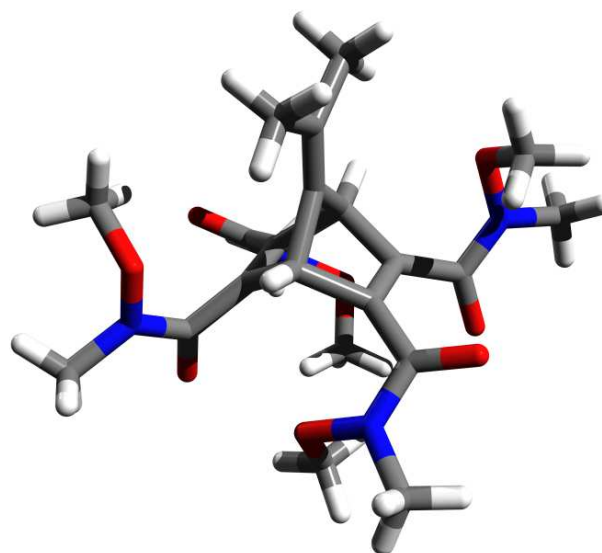
**Tab. 3.1:** Syntheseoptimierung der Amidkupplung der Norbornadienetetraensäure **13** zum Weinrebamid **16**. (NMM = *N*-Methylmorpholin, DIPEA = *N,N*-Diisopropylethylamin, Rt. = Raumtemperatur)

Ansatz	A	B	C	D	E
Hilfsbase	NMM	DIPEA	DIPEA	DIPEA	DIPEA
Ultraschall	-	15 min	-	30 min	10 & 30 min
Reaktionszeit	1. 30 min 2. 48 h	16 h	1. 3 h 2. 16 h	1. 5 h 2. 16 h	1. 16 h 2. 5 h
Temperatur	1. 0 °C 2. Rt.	Rt.	1. 90 °C 2. Rt.	1. 90 °C 2. Rt.	1. Rt. 2. reflux
Ausbeute	analyt.	10 %	17 %	37 %	51 %
$\sqrt[4]{x} =$	-	56 %	64 %	78 %	84 %

Bei der Amidkupplung der Tetrasäure **13** zu den Amiden sind sowohl die Löslichkeit der Säure als auch die Reaktionsdauer und Temperatur als Faktoren entscheidend. Wird zum Start der Reaktion **13** im Ultraschallbad dispergiert und DIPEA als Hilfsbase verwendet, so werden bereits 10 % Ausbeute erreicht (Ansatz B). Wird stattdessen die Temperatur für 3 h erhöht, so ergibt sich eine Ausbeute von 17 %

(Ansatz C). Durch Kombination beider Maßnahmen wird bereits eine zufriedenstellende Ausbeute von 37 % erreicht (Ansatz D).

Überlegungen zum Mechanismus der Reaktion führen schließlich zu der Durchführung nach Ansatz E. Nach der Zugabe der Hilfsbase wird zunächst 10 min im Ultraschallbad dispergiert, um die Bildung von gelösten Säureanionen abzuwarten. Dann wird das Kupplungsreagenz T3P **37** und schließlich das *N,O*-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (**34**) zugegeben und weitere 30 min mit Ultraschall behandelt. Während der folgenden 16 h kommt es zur Amidkupplung von einem Großteil der Säuregruppen, und die teilweise umgesetzte Säure geht in Lösung. Durch fünfständiges Erhitzen wird die Reaktion beschleunigt und abgeschlossen. Durch dieses Protokoll konnte die Ausbeute auf 51 % gesteigert werden, dies entspricht einer Ausbeute von 84 % der Einzelreaktion.



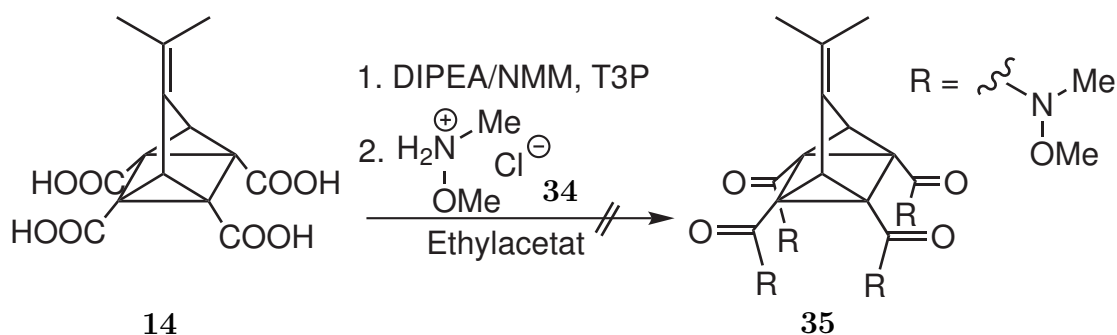
**Abb. 3.16:** Kristallstruktur des Norbornadientetra Weinrebamids **16**. Nicht dargestellt ist die Fehlordnung einiger Methyl-H-Atome.

Im Rahmen der Synthese des Tetra Weinrebamids **16** konnten für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Kristalle bildeten sich beim langsamen Abkühlen einer heißgesättigten Lösung von **16** in Ethylacetat, wobei kein Lösungsmittel im Kristallgitter eingelagert wird. Vergleicht man die Struktur mit der von WINKLER für das Diisopropylamid **6**<sup>[39]</sup> und für das Diethylamid **46**<sup>[40]</sup> publizierten, ergeben sich Gemeinsamkeiten. Auch im Kristall von **16** ordnen sich die diagonal zueinander befindlichen Carbonylfunktionen gleichartig nach oben bzw. unten wie dies auch bei **6** und **46** beobachtet wurde. Im Falle von **16** stehen allerdings sehr flexible Methoxygruppen zu Verfügung, welche die Kavität des Moleküls ausfüllen. Dies wurde für das Diisopropyl- und Diethylamid nicht beobachtet, es



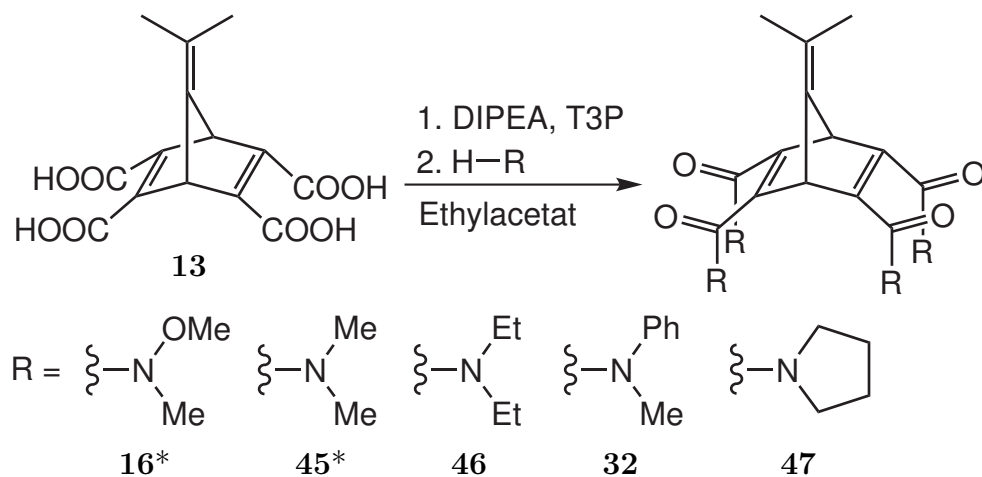
kommt hierbei nicht zu einer Drehung von Methylgruppen in den Hohlraum hinein.

Wird die Reaktion mit dem Quadricyclan **14** als Säurekomponente durchgeführt, so wird weder mit *N*-Methylmorpholin noch mit *N,N*-Diisopropylethylamin als Hilfsbase das Produkt **35** beobachtet. Stattdessen kommt es zur Braunfärbung der Lösung, was auf eine Zersetzung des Quadricyclans hindeutet. Tatsächlich kann nach der Aufarbeitung im Rohprodukt das Norbornadien **16** nachgewiesen werden, allerdings nur in Spuren. Daraus folgt, dass es während der Reaktion zu einer Öffnung des Grundgerüsts kommt, womit die Darstellung der amidsubstituierten Quadricyclane auf diesem Weg ausscheidet.



**Abb. 3.17:** Die Umsetzung der Quadricyclantetrasäure **14** zum WEINREB-Amid **35** gelang nicht. Bereits bei der Zugabe der Hilfsbase unter Ultraschall kommt es zur Zersetzung.

Aufgrund der guten Ausbeuten bei der Synthese von **16** wurde versucht, auch die weiteren gewünschten amidsubstituierten Liganden auf diesem Weg darzustellen. Das Diethylamid **46** wurde bereits durch WINKLER über das Säurechlorid **17** in 12 % Ausbeute dargestellt. Durch Verwendung der neu entwickelten Kupplungsmethode konnte die Ausbeute deutlich auf 59 % gesteigert werden. Die Synthese des bisher unbekanntes Pyrrolidinderivats **47** gelang in 62 % Ausbeute, die des *N*-Methylanilids **32** in 38 %. Bei der Synthese des Dimethylamids **45** gestaltet sich die Aufarbeitung schwierig. Das Produkt ist durch die vergleichsweise kleinen lipophilen Reste an den Amid-Stickstoffatomen sehr hydrophil und zeigt daher sowohl ein sehr schlechtes Extraktionsverhalten gegenüber organischen Lösungsmitteln als auch kein geeignetes Laufverhalten für eine Normalphasen-Säulenchromatographie. Hier zeigt sich ein Nachteil der Amidkupplungsmethode, da zur Abtrennung der Nebenprodukte sowie zur Hydrolyse von Resten des Kupplungsreagenzes der wässrige Aufarbeitungsschritt zwingend notwendig ist. Das Dimethylamid **45** konnte in einem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes zwar nachgewiesen werden, eine Aufreinigung des Produktes gelang trotz diverser Versuche aber nicht.

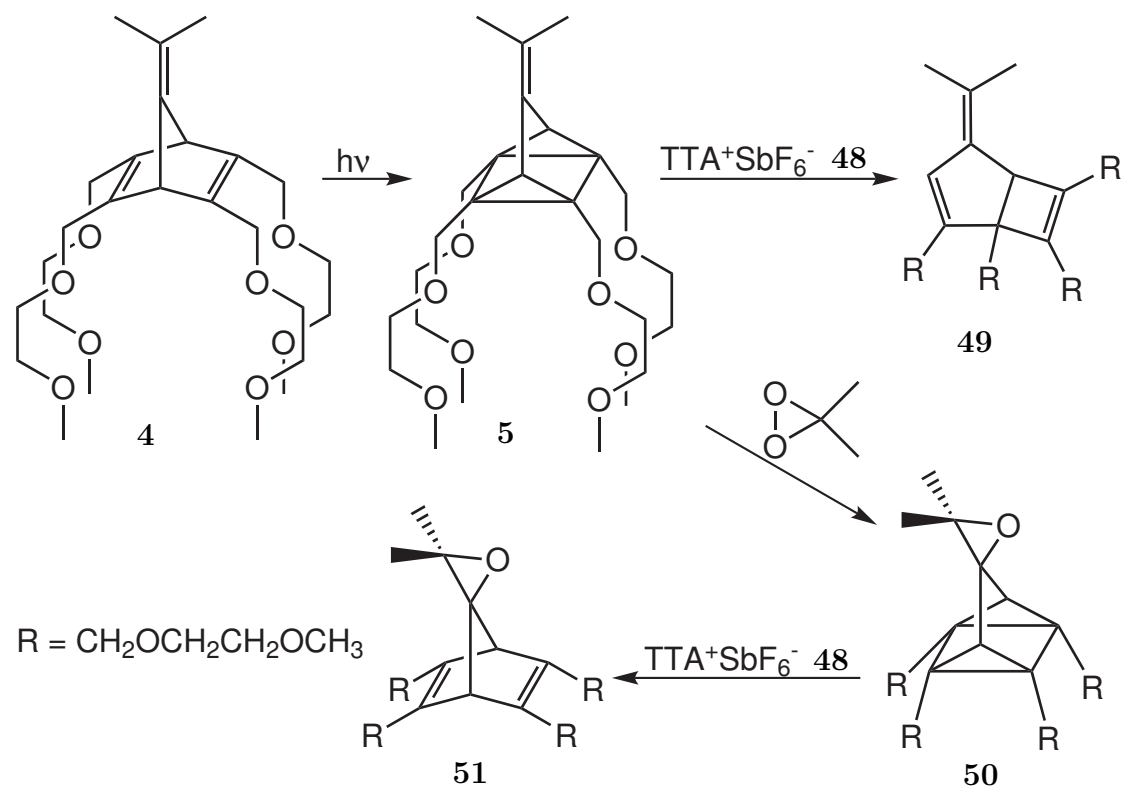


**Abb. 3.18:** Mit T3P (**37**) als Kupplungsreagenz konnten die Amide in guten Ausbeuten aus der Tetrasäure **13** dargestellt werden. \*: Das Aminhydrochlorid wurde eingesetzt.

Die Ergebnisse der Synthesen zu den amidfunktionalisierten Liganden zeigen deutlich, dass durch T3P **37** als Kupplungsreagenz der Zugang zu neuen, auf dem herkömmlichen Syntheseweg nur schwer oder gar nicht darstellbaren Liganden ermöglicht wird. Insbesondere die Kupplung von nur schwach nukleophilen Aminen gelingt in guten Ausbeuten. Grenzen hat das neue Syntheseprotokoll lediglich bei der Umsetzung sterisch anspruchsvoller Amine. Hier kann aber leicht auf die bereits von WINKLER entwickelte Aminolyse der Tetrasäurechloride **17** oder **27** zurückgegriffen werden. Die direkte Darstellung der Quadricyclantetraamide über die beschriebene Kupplungsmethode gelang nicht. Da es sich aber um photoschaltbare Moleküle handelt, sollten diese durch Belichtung der entsprechenden Norbornadiene zugänglich sein. Die Beschreibung der entsprechenden Experimente findet sich in Kap. 4.1.

### 3.4 Versuche zur Epoxidierung der Amide

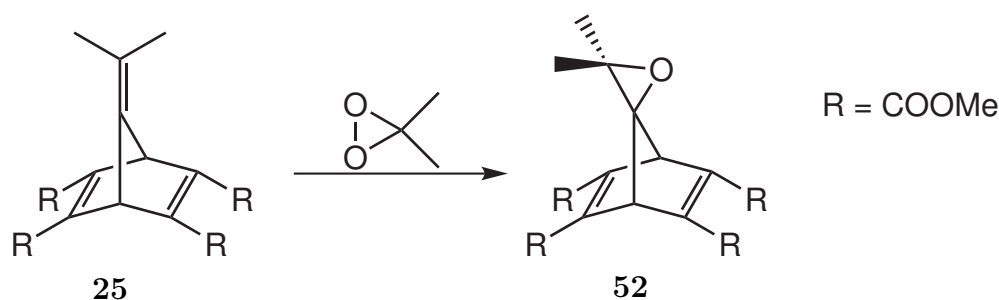
Die Isopropylidengruppe an der 7-Position der Norbornadiene ist für die Synthese vierfach-symmetrisch substituierter Derivate notwendig. Bei der Synthese des an der 7-Position unsubstituierten Derivates kommt es während der Pyrolyse zu einer Wanderung der Substituenten und damit zur Bildung mehrerer Regioisomere.<sup>[68]</sup> Die Isopropylidengruppe behindert allerdings auch die gewünschte [2+2]-Cycloaddition bzw. -reversion und damit den Schaltvorgang zwischen Norbornadien und Quadricyclan. Im Falle des Norbornadiens kommt es zu einer Verringerung der Quantenausbeute bei der Belichtung um etwa eine Größenordnung.<sup>[22]</sup> Im Falle des Quadricyclans kommt es zu einer Konjugation der  $\pi$ -Orbitale der Isopropylidengruppe mit WALSH-Orbitalen des Quadricyclans.<sup>[69-71]</sup> Im Rahmen der Untersuchung der ether-substituierten Derivate **4** und **5** gelangen STARCK und WINKLER die quantitative Epoxidierung der Isopropyliden-Doppelbindung in **5** durch Umsetzung mit Dimethyldioxiran (siehe Abb. 3.19).<sup>[36,38]</sup> Dadurch gelang die Erschließung eines weiteren Reaktionspfades zur Reiseromerisierung von Quadricyclanen durch Elektronentransferkatalyse mit Hilfe von Tris-*p*-tolylammoniumhexafluoroantimonat (**48**).<sup>[72]</sup>



**Abb. 3.19:** Reiseromerisierung durch den Elektronentransferkatalysator **48**: Das Quadricyclan **5** isomerisiert zum Bicyclo[3.2.0]heptanderivat **49**, während sich das Epoxid **50** zum gewünschten Norbornadien **51** öffnet.

Wird das isopropylidensubstituierte Quadricyclan **5** mit **48** isomerisiert, so erhält man das unerwünschte Bicyclo[3.2.0]heptanderivat **49**. Erklären lässt sich dies durch die Überlappung des  $\pi$ -Orbitals der Doppelbindung mit dem  $b_1$ -Orbital des Quadricyclangrundgerüsts, welche im Falle des Epoxids **50** nicht auftreten kann.<sup>[73]</sup> Dieses verhält sich in Bezug auf die Molekülorbitale analog zum unsubstituierten Stammsystem und isomerisiert dementsprechend zum Norbornadienderivat **51**.<sup>[38,72]</sup>

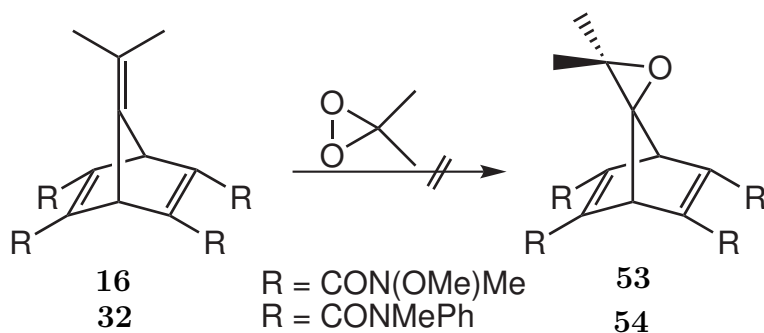
Dieser Effekt sollte auch auf die amidsubstituierten Quadricyclane übertragbar sein und damit eine schonende Reisoomerisierung zu den entsprechenden Norbornadienen ermöglichen. Zu diesem Zweck ist aber zunächst die selektive Epoxidierung der Isopropylidengruppe notwendig. Auf Grund der guten Erfahrung mit Dimethyldioxiran sollte auch hier auf dieses Epoxidierungsmittel zurückgegriffen werden. Dimethyldioxiran (DMDO) ermöglicht nicht nur die sehr schonende Epoxidierung von Doppelbindungen, sondern auch eine sehr einfache Aufarbeitung, da das einzige Nebenprodukt Aceton durch Destillation entfernt werden kann. Dimethyldioxiran wurde nach ADAM als Lösung in Aceton dargestellt.<sup>[74]</sup> Die Gehaltsbestimmung wurde durch NMR-Titration mit Thioanisol durchgeführt. Um zu testen, ob die Reaktion sich auch für die selektive Epoxidierung der Isopropylidengruppe in Norbornadienderivaten eignet, erfolgte zunächst eine Reaktion von DMDO mit dem Norbornadien-Tetraester **25** (siehe Abb. 3.20).



**Abb. 3.20:** Darstellung des Tetraester-Epoxids **52** aus **25** mit DMDO.

Die Epoxidierung des Quadricyclan-Ethers **5** ist in 1 h vollständig abgeschlossen.<sup>[38]</sup> Wird von der Reaktionsmischung der Epoxidierung von **25** nach einer Stunde ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, so zeigt dieses lediglich das Edukt. Nach 3 d Reaktionszeit wird ein Umsatz von 60 % erreicht, der sich auch durch noch längere Reaktionszeiten nicht weiter erhöht. Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, dass es praktisch ausschließlich zu einer Oxidation der Isopropylidengruppe kommt. Die elektronenziehenden Esterfunktionen verhindern zuverlässig die Oxidation der 2- und 5-Doppelbindung des Norbornadiens. Nach den positiven Resultaten der Epoxidierung des Tetraesters **25** wurde versucht, auch das Norbornadien-tetraesteramid **16** sowie das Tetra-*N*-methylanilid **32** zu epoxidieren. Bei beiden Amiden

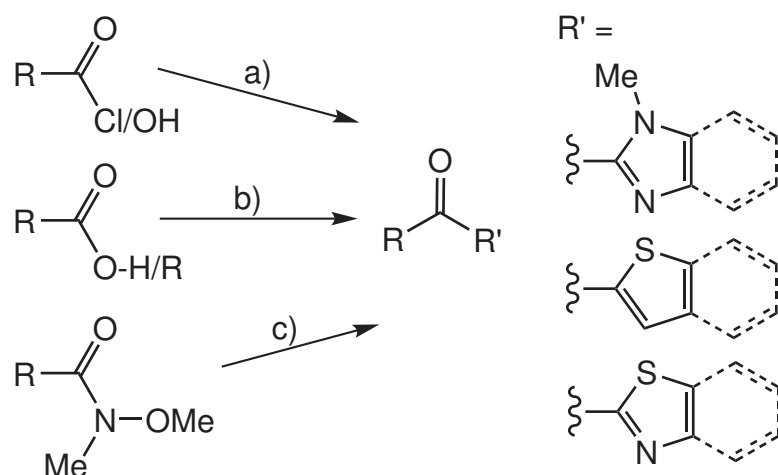
konnte jedoch keine Umsetzung zu den Epoxiden **53** und **54** detektiert werden, das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt für die Isopropyliden-Protonen lediglich das Singulett der Edukte. Da die photochemische [2+2]-Cycloaddition des Norbornadientetra-*N*-methylanilids **32** zum Quadricyclan **33** scheiterte (siehe Kap. 4.1), steht dieses nicht als Edukt zur Verfügung. Damit muss die zweifelsfrei interessante Frage nach einer Darstellungsmöglichkeit für die epoxidierten Amide an dieser Stelle leider unbeantwortet bleiben. Eine Möglichkeit stellt die Verwendung von Persäuren dar, die eine höhere Reaktivität gegenüber Doppelbindungen zeigen. Damit steigt aber gleichzeitig das Risiko einer unerwünschten Epoxidierung der 2- und 5-Doppelbindung des Norbornadiensystems.



**Abb. 3.21:** Versuchte Darstellung der epoxidierten Amide mit DMDO. Es konnte keine Epoxidierung der Isopropylidengruppe detektiert werden.

### 3.5 Synthese der ketonfunktionalisierten Liganden

Die Umwandlung der aus der Synthese des Basisystems stammenden Methylestergruppen in (hetero-)aromatische Ketone kann auf verschiedenen Wegen durchgeführt werden. Ist der Reaktionspartner an der gewünschten Position nukleophil, so eignet sich unter Umständen eine FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung mit den Säurechloriden oder Carbonsäuren als Acylierungsmittel (Weg a in Abb. 3.22). Durch die direkte Umsetzung von lithiierten Aromaten mit Carbonsäuren und Carbonsäureestern nach GILMAN und VAN ESS können ebenfalls Ketone erhalten werden (Weg b), wobei Carbonsäureester auch Zweifachaddukte bilden. Eine sehr schonende Möglichkeit ist die von WEINREB entwickelte Umsetzung von *N,O*-Dimethylhydroxylamiden mit lithiierten Aromaten (Weg c).

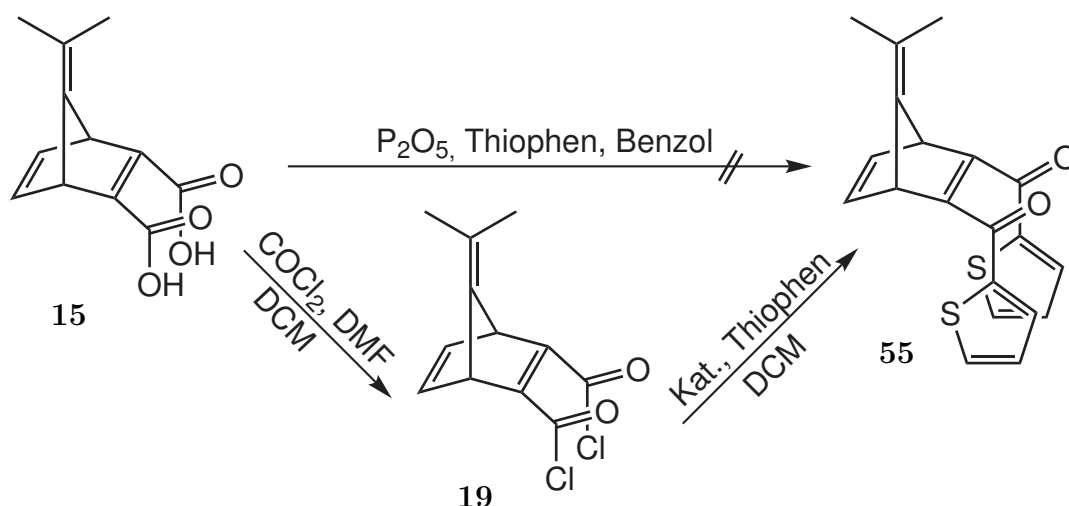


**Abb. 3.22:** Umwandlungsmöglichkeiten von Carbonsäurederivaten in Ketone. a) FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung, b) GILMAN-VAN ESS-Ketonsynthese, c) WEINREB-Ketonsynthese.

Abhängig vom gewünschten Substituenten reduzieren sich die möglichen Synthesestrategien. Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung ist lediglich beim Thiophen regiochemisch eindeutig, die erste Substitution erfolgt immer in der 2-Position. Alle anderen Heteroaromaten zeigen hier keine eindeutige oder eine unerwünschte Regiochemie. Für die WEINREB- sowie die GILMAN und VAN ESS-Ketonsynthese ist die Metallierung des Aromaten notwendig. Dabei können für alle gewünschten Substituenten durch den metalldirigierenden Einfluss der Heteroatome regiochemisch eindeutige Produkte erwartet werden.

### 3.5.1 FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung der Säurechloride **19** und **17** an Thiophen

Thiophen ist ein Heteroaromat, dessen Reaktivität gegenüber Elektrophilen mit der des Benzols vergleichbar ist. Elektrophile Substitution erfolgt zunächst an der  $\alpha$ -Position des Thiophens. Sollte diese Position besetzt sein, findet auch eine  $\beta$ -Substitution statt.<sup>[75]</sup> Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung an Thiophen ist bereits gut beschrieben.<sup>[76–80]</sup> Dabei ist zu beachten, dass die Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator mit Schwierigkeiten verbunden ist, da es abhängig von den Reaktionsbedingungen zur Bildung polymerer Addukte kommen kann. Aus diesem Grund wird für die Acylierung von Thiophen meist auf andere Katalysatoren zurückgegriffen. Insbesondere Zinntetrachlorid,<sup>[78]</sup> Eisen(III)chlorid,<sup>[81]</sup> Bortrifluorid-Diethyletherat,<sup>[82–84]</sup> Zinkoxid,<sup>[80]</sup> Triflatanhydrid<sup>[85]</sup> sowie Phosphorsäure<sup>[77]</sup> bzw. Phosphorpentoxid<sup>[77,86]</sup> eignen sich für diesen Zweck.



**Abb. 3.23:** Versuche zur FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung der Norbornadiendisäure **15** und des Säurechlorids **19** zum Dithienylderivat **55**.

Als Acylierungsmittel wurden sowohl das Norbornadiendisäurechlorid **19** als auch die Norbornadiendisäure **15** eingesetzt (siehe Abb. 3.23). Es wurden verschiedene Katalysatoren auf ihre Eignung getestet. Ausgehend von der Disäure **15** bietet sich die Umsetzung nach HARTOUGH an.<sup>[77]</sup> Hierbei kommt Phosphorpentoxid als Katalysator zum Einsatz, wobei die Nukleophilie des Thiophens in vielen Fällen für einen Angriff auf das aktivierte Carboxyl-C ausreicht. Im Falle der Norbornadiensäure **15** konnte jedoch kein Produkt isoliert werden (siehe Tab. 3.2, Ansatz A). Hierbei ist zu beachten, dass ein eventuell gebildetes Einfachaddukt durch die notwendige basische Aufarbeitung in der wässrigen Phase verbleiben würde. Um die Elektrophilie der Carboxylgruppen zu erhöhen, wurde für die nächsten Versuche vom Norbornadien-

disäurechlorid **19** ausgegangen. Dieses wurde aus der Disäure **15** durch Umsetzung mit Oxalylchlorid und Dimethylformamid in Dichlormethan hergestellt und ohne weitere Aufarbeitung verwendet.

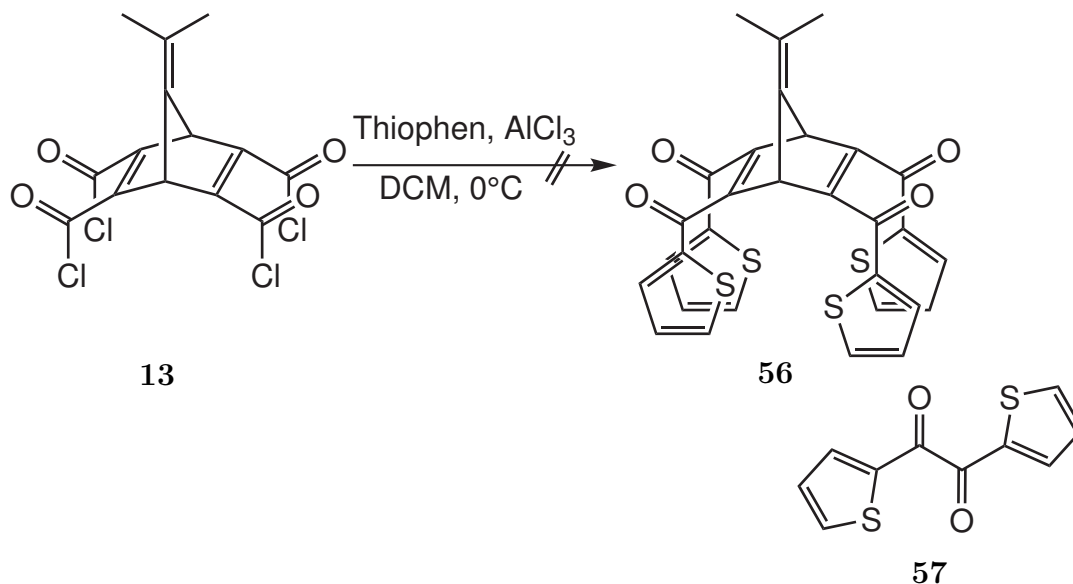
Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Schwierigkeiten bei der Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator wurde zunächst versucht, die Umsetzung unter milderen Bedingungen durchzuführen. Die Versuche mit Bortrifluorid-Diethyletherat waren dabei sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur (reflux) nicht erfolgreich (Ansätze B und C). Nach der Aufarbeitung konnten trotz eines Waschvorgangs mit Natriumcarbonatlösung Reste des Säurechlorids **19** nachgewiesen werden. Dabei wurde die Lösung des Rohproduktes mit Methanol versetzt und der Diester **22** durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie detektiert. Dies spricht für eine bemerkenswert geringe Reaktivität dieses Säurechlorids gegenüber Nukleophilen. Auch bei Verwendung von Eisen(III)chlorid oder Zinntetrachlorid als LEWIS-Säure konnte kein Produkt isoliert werden (Ansätze D und E). Eisen(III)chlorid vermag jedoch eines der beiden Carbonsäurechloride umzusetzen. Mehrere Versuche, durch eine Erhöhung der Temperatur eine zweite Umsetzung zu erreichen, schlugen jedoch fehl. Stattdessen kommt es zur Zersetzung der Edukte. Hierbei ist auch eine Oxidation des Schwefels durch Eisen(III)ionen denkbar. Erst durch die Verwendung von Aluminiumchlorid als Katalysator kam es zu einer Bildung des Produktes **55** (Ansatz F). Nach mehreren Fehlschlägen wurde eine Suspension von Aluminiumchlorid in Dichlormethan über einen Zeitraum von 30 min zu der Reaktionsmischung zuge tropft. Es konnten 8 % des Diketons **55** isoliert werden.

**Tab. 3.2:** Übersicht der verwendeten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen zur FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Thiophen mit der Disäure **15** bzw. dem Disäurechlorid **19**. Rt. = Raumtemperatur a) Durch Versetzen mit Methanol wird der Diester **22** erhalten. b) Einseitige Umsetzung. c) Zugabe von  $\text{AlCl}_3$  suspendiert über 30 min.

Ansatz	A	B	C	D	E	F
Edukt	<b>15</b>	<b>19</b>	<b>19</b>	<b>19</b>	<b>19</b>	<b>19</b>
Katalysator	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3$	$\text{SnCl}_4$	$\text{AlCl}_3$
Lösungsmittel	Benzol	DCM	DCM	DCM	DCM	DCM
Dauer	4 h	1. 3 h 2. 2 h	1. 1 h 2. 3 h	1. 2 h	1. 0.5 h 2. 1 h	1 h
Temperatur	reflux	1. 0 °C 2. Rt.	1. Rt. 2. reflux	1. Rt.	1. 0 °C 2. Rt.	0 °C
Bemerkungen	-	a)	a)	b)	-	c)
Ausbeute	-	-	-	-	-	7.6 %



Eine Übertragung der Reaktionsbedingungen auf das Tetrasäurechlorid **17** lieferte nicht das gewünschte Produkt **56**. Stattdessen findet man 1,2-Di(2-thienyl)-ethan-1,2-dion **57**, das Acylierungsprodukt von Thiophen mit Oxalylchlorid (siehe Abb. 3.24). Das Oxalylchlorid stammt dabei aus der vorangegangenen Chlorierung der Carbonsäure **13**.



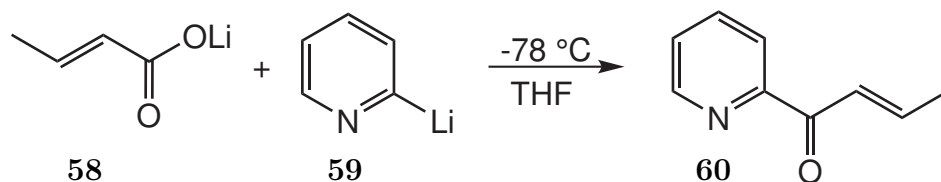
**Abb. 3.24:** Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung des Tetrasäurechlorids **17** gelang nicht. Stattdessen findet sich als Nebenprodukt lediglich **57** aus Oxalylchlorid und Thiophen.

Die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung schien eine einfache, gut anpassbare Darstellungsmöglichkeit für das Thienylderivat **56** zu sein. Schon bei den Vorversuchen mit der Disäure **15** bzw. deren Säurechlorid **19** als Modellverbindung zeigten sich jedoch Schwierigkeiten. Sowohl die Suche nach einem geeigneten Katalysator als auch die Wahl der richtigen Reaktionsbedingungen waren von Misserfolgen geprägt. Durch die mit den Säuregruppen konjugierte Doppelbindung verringert sich die Elektrophilie der Acylgruppe bei gleichzeitig vergrößerter Tendenz zur Bildung von Zersetzungsprodukten. Der sterische Anspruch des Grundgerüsts erschwert zusätzlich zu der notwendigen Bildung von LEWIS-Säure-Base-Addukten den Angriff des Thiophens. Teilweise kommt es nur durch den Katalysator schon zur Bildung von Oligomeren des Thiophens. Die donierende Eigenschaft des Thiophen-Schwefelatoms verringert die Wirksamkeit des Katalysators. Alle diese Faktoren verhindern eine effektive Nutzung der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung zur Funktionalisierung des Grundgerüsts mit Thienylcarbonyl-Substituenten. Aus diesem Grund wurden weitere Keton-synthesen auf ihre Verwendbarkeit am Norbornadien Grundgerüst getestet.

### 3.5.2 GILMAN-VAN ESS und verwandte Ketonsynthesen

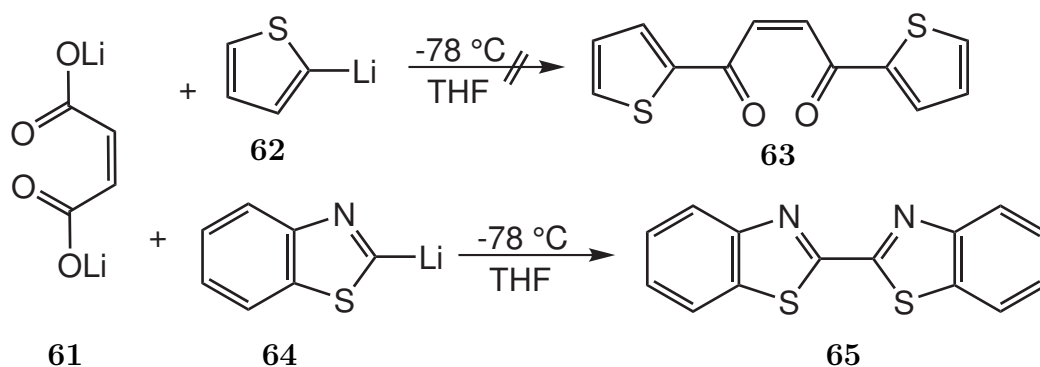
Aus den Versuchen zur FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung wurde geschlossen, dass das primäre Problem die Konjugation der umzuwandelnden Carbonsäuregruppen mit einer Doppelbindung ist. Aus diesem Grund wurde für die Versuche zur direkten Umsetzung von Carbonsäurederivaten mit lithiierten Heteroaromaten eine weitere Vereinfachung des Substrates vorgenommen. Maleinsäure bzw. Maleinsäureester haben mit dem Norbornadienderivaten vergleichbare elektronische sowie geometrische Eigenschaften. Die höhere Substitution im Norbornadien führt zwar zu einem leicht erhöhten sterischen Anspruch, dieser wirkt sich allerdings eher auf die den Säuregruppen abgewandte Seite der Doppelbindung aus. Damit sollten die gefundenen Reaktionsbedingungen im Falle der Maleinsäurederivate mit kleinen Anpassungen auf das Norbornadiengrundgerüst übertragbar sein.

Die Ketonsynthese nach GILMAN und VAN ESS nutzt den chelatisierenden Effekt der Carboxyl-Sauerstoffe, um eine doppelte Addition des Nucleophils zu vermeiden.<sup>[52]</sup> Sind im metallierten Reaktionspartner Donoratome in der 2-Position vorhanden, so können auch diese im intermediären Addukt zur Stabilisierung beitragen. Die Synthese eines ungesättigten heteroaromatischen Ketons auf diesem Weg ist lediglich für eine Verbindung belegt. EVANS *et al.* setzten 2-Lithiumpyridin (**59**) mit Lithium *trans*-But-2-encarboxylat (**58**) in 33 % Ausbeute zum Keton **60** um.<sup>[87]</sup>



**Abb. 3.25:** EVANS gelang die Darstellung des ungesättigten Ketons **60** aus dem Lithiumcarboxylat **58** mit 2-Lithiumpyridin (**59**) in 33 % Ausbeute.<sup>[87]</sup>

Analog zu dieser Umsetzung wurde versucht, das ungesättigte Diketon **63** aus Lithiummaleinat (**61**) und 2-Lithiumthiophen (**62**) darzustellen. Bei dieser Reaktion konnte jedoch kein Produkt isoliert werden. Auch ein Syntheseversuch mit 2-Lithiumbenzothiazol war nicht erfolgreich. Hier konnte nach der Aufarbeitung lediglich 2,2'-Bis(benzothiazol) **65** nachgewiesen werden. Dieses Dimer bildet sich bei Temperaturen oberhalb von -35 °C aus 2-Lithiumbenzothiazol (**64**).

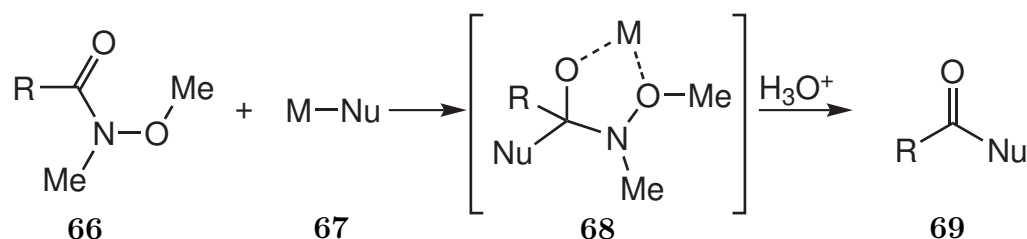


**Abb. 3.26:** Die analoge Umsetzung des Lithiumcarboxylats **61** mit 2-Lithiumthiophen zum Keton **63** gelang nicht. Auch die Verwendung von 2-Lithiumbenzothiazol (**64**) führte nicht zur Bildung des gewünschten Ketons. Stattdessen wird die Bildung von 2,2'-Bis(benzothiazol) (**65**) beobachtet.

Die Versuche zur direkten Umsetzung von Maleinsäure zu den Diketonen waren nicht erfolgreich. Es kommt unter den gewählten Bedingungen zur Zersetzung des Lithiumreagenzes bzw. des Eduktes. Dabei konnte mit Maleinsäure in THF bei -78 °C gearbeitet werden, dies wäre mit den Norbornadiensäuren aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht möglich. Daher wurde auf weitere Syntheseveruche ausgehend von der Norbornadiendisäure **15** bzw. der Norbornadienetetrasäure **13** verzichtet.

### 3.5.3 WEINREB-Ketonsynthese

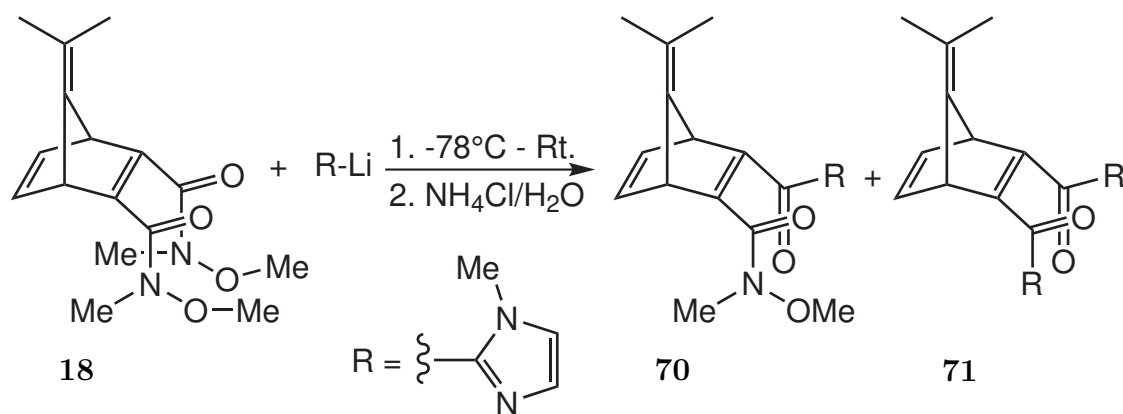
*N,O*-Dimethylhydroxylamide, auch WEINREB-Amide genannt, sind vielseitige Verbindungen mit großem synthetischen Nutzen. Ihre hervorstechende Eigenschaft ist die Bildung von Chelat-Komplexen nach der einfachen Addition von Nucleophilen (siehe Abb. 3.27). Dies verhindert zuverlässig die Zweitaddition, welche z.B. im Falle eines Esters zu den tertiären Alkoholen führt. WEINREB-Amide lassen sich dadurch mit Lithium- oder GRIGNARD-Reagenzien selektiv zu Ketonen<sup>[50,87,88]</sup> bzw. mit komplexen Hydriden zu Aldehyden<sup>[89]</sup> umsetzen. Auch die Darstellung heteroaromatischer Ketone ist bereits gut untersucht.<sup>[90–92]</sup>



**Abb. 3.27:** WEINREB-Amide **66** sind vielseitige Reaktionspartner für Nucleophile. Dabei greift das Nucleophil **67** lediglich einmal an und es bildet sich der Chelat-Komplex **68**. Wässrige Aufarbeitung liefert das Carbonylderivat **69**.

Durch die Nutzung von T3P **37** als Peptidkupplungsreagenz konnten die WEINREB-Amide **16** und **18** in ausreichenden Mengen für die Erprobung weiterer Umsetzungen hergestellt werden. Dazu wurden die Amide in trockenem Tetrahydrofuran gelöst und mit Lösungen von lithiierten Aromaten umgesetzt. Im Falle des Diamids **18** wurden Phenyllithium, 2-Lithiumbenzothiazol, 2-Lithium-*N*-methylimidazol und 2-Lithiumthiophen als Reaktionspartner verwendet.

Anhand der Umsetzung von **18** mit 2-Lithium-*N*-methylimidazol wurden die Produktverteilung bei Variation der Reaktionsbedingungen untersucht. Wird die Reaktion bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt und nach 5 h direkt durch Zugabe von Ammoniumchloridlösung abgebrochen, so finden sich im Massenspektrum des Rohproduktes die Signale der beiden Produkte **70** und **71** sowie des Eduktes **18**, wobei das Eduktsignal dominiert (Ansatz A in Tab. 3.3). Behält man das Verhältnis von 1:1 (2 mol Nucleophil : 1 mol Diamid) bei und erhöht nach 5 h die Temperatur, so können 33 % des einfachsubstituierten Produktes **70** isoliert werden (Ansatz B). Zersetzung findet hier offenbar nicht statt, denn eine verkürzte Reaktionszeit liefert wiederum lediglich **70** (Ansatz C). Erst durch Erhöhung auf 2 Äquivalente Nucleophil und Erhöhung der Temperatur auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  lässt sich das disubstituierte Produkt **71** in 37 % darstellen (Ansatz D). Bei der Aufarbeitung zeigte sich eine Besonderheit der Imidazolderivate **71** und **70**. Beide Verbindungen werden durch Ammoniumchloridlösung



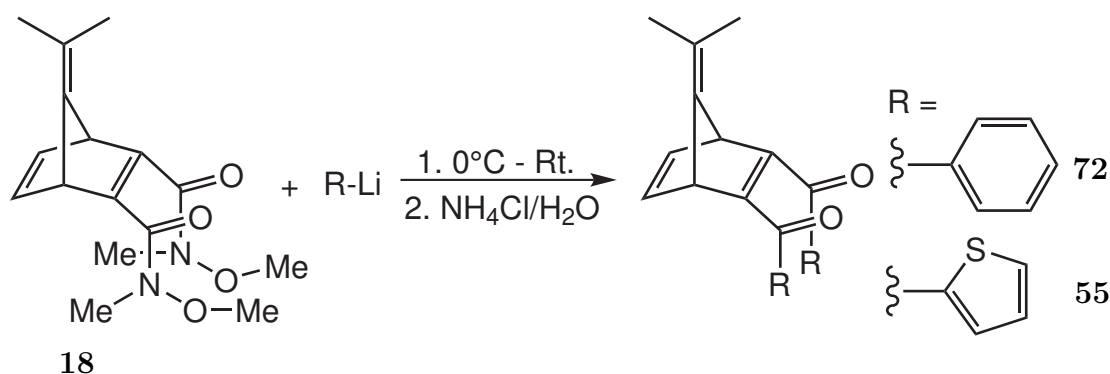
**Abb. 3.28:** Anhand der Reaktion von 2-Lithium-*N*-methylimidazol mit **18** wurden der Einfluss von Reaktionsdauer und -temperatur sowie das Verhalten bei höheren Äquivalenten Lithiumaromat untersucht.

protoniert. Dies hat Auswirkungen auf die Vorgehensweise bei der Aufarbeitung, denn erst durch Einstellung des Gemisches auf pH 8-9 mit Natriumcarbonatlösung wird eine zufriedenstellende Extraktion in die organische Phase erreicht. Unterbleibt dieser Schritt, so verbleibt das Produkt größtenteils protoniert in der wässrigen Phase.

**Tab. 3.3:** Syntheserversuche zur Darstellung des di-*N*-methylimidazolylsubstituierten Norbornadiens **71** aus dem Bis-Weinrebamid **18** mit 2-Lithium-*N*-methylimidazol. a) Massenspektrometrisch wurde ein Gemisch aus Edukt, 1fach- und 2fachsubstituiertem Produkt gefunden. Rt. = Raumtemperatur.

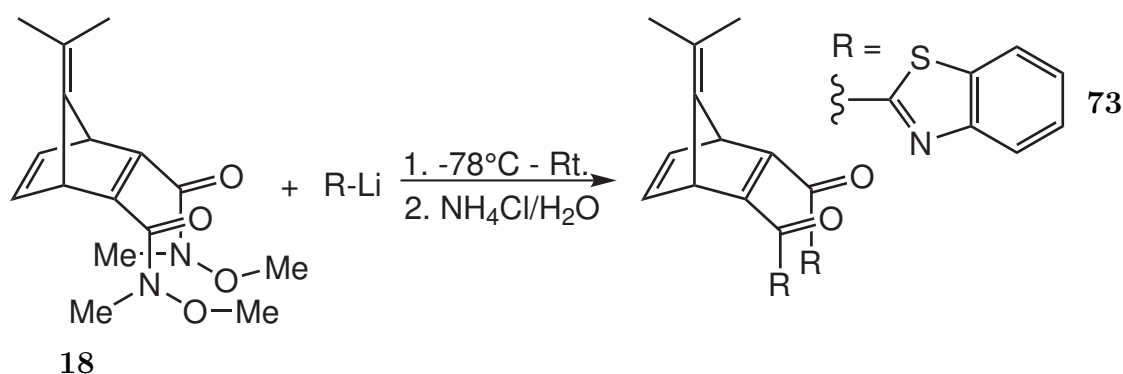
Ansatz	A	B	C	D
Nukleophil	1 äq.	1 äq.	1.1 äq	2 äq.
Dauer	5 h	1. 5 h 2. 10 h	1. 1.5 h 2. 2 h	1. 1.5 h 2. 1 h
Temperatur	$-78^{\circ}C$	1. $-78^{\circ}C$ 2. Rt.	1. $-78^{\circ}C$ 2. Rt.	1. $0^{\circ}C$ 2. Rt.
Produkt	a)	1fach	1fach	2fach
Ausbeute	n.b.	33 %	n.b.	37 %

Aus den verschiedenen Syntheserversuchen zur Darstellung des Diketons **71** wurde geschlossen, dass die Zugabe von 2 Äquivalenten Lithiumreagenz sowie die Durchführung bei  $0^{\circ}C$  und anschließendes Erwärmen auf Raumtemperatur empfehlenswert ist. Dies ist auf die Reaktionsträgheit der WEINREB-Amidfunktionen zurückzuführen, die im Gegenzug die Bildung von Zweifach-Addukten zuverlässig verhindert. Daher wurden auch die weiteren Umsetzungen mit Phenyllithium sowie 2-Lithiumthiophen unter diesen Bedingungen vorgenommen.



**Abb. 3.29:** Die Reaktionen des Diamids **18** mit 2-Lithiumthiophen und Phenyllithium liefern die Diketone **72** und **55** in moderaten Ausbeuten.

Das Dibenzoylderivat **72** wurde bereits durch KOBAYASHI aus 1,2-Dibenzoylethin und 6,6-Dimethylfulven **20** durch eine DIELS-ALDER-Reaktion in 80 % Ausbeute dargestellt.<sup>[93]</sup> Ohne weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen wird **72** durch die in dieser Arbeit verwendete WEINREB-Ketonsynthese in 28 % Ausbeute erhalten. Setzt man 2-Lithiumthiophen als Nukleophil ein, erhält man 56 % des Dithienylderivats **55**. Auf diesem Reaktionsweg lässt sich **55** also bedeutend besser darstellen als durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung des Dichlorids **19**.



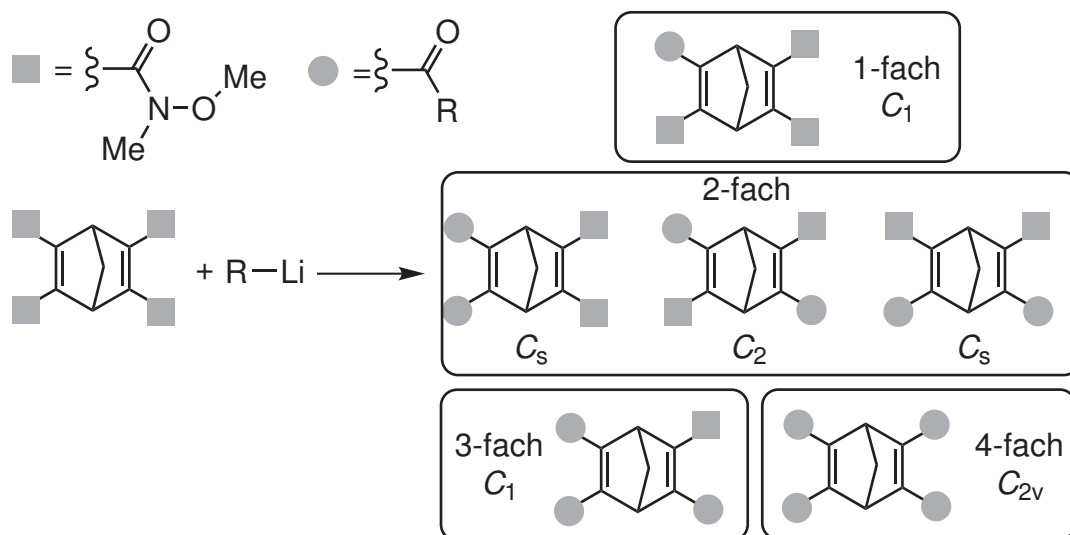
**Abb. 3.30:** Die Umsetzung des Diamids **18** mit 2-Lithiumbenzothiazol führt lediglich zu analytischen Mengen des Diketons **73**.

Bei der Umsetzung von 2-Lithiumbenzothiazol mit **18** zeigte sich ein ähnliches Problem wie schon bei den Versuchen mit Lithiummaleinat. **18** ist durch die konjugierte Doppelbindung deutlich weniger elektrophil als aliphatische WEINREB-Amide. Damit steigt die für eine doppelte Substitution benötigte Reaktionstemperatur, womit gleichzeitig die Tendenz des lithiierten Benzothiazols zur Dimerisierung zunimmt. Die Reaktion wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  durchgeführt, um die Bildung des Dimers zu vermeiden. Vermutlich aufgrund der niedrigen Temperatur konnte das Produkt **73** nur in Spuren isoliert werden. Aufgrund der Instabilität von 2-Lithiumbenzothiazol

wurde an dieser Stelle auf weitere Syntheseversuche zu **73** verzichtet, da lediglich eine Zunahme der Dimerisierung erwartet wird.

Die Versuche zur Umsetzung des Diamids **18** demonstrieren die Möglichkeit, aus den Estergruppen, die aus der Synthese des Basissystems herrühren, in drei Stufen aromatische Ketone zu erhalten. Dabei ist der Vielfalt der Produkte lediglich durch die Verfügbarkeit und thermische Stabilität in der gewünschten Position metallierter Reaktionspartner eine Grenze gesetzt. Die erarbeiteten Erkenntnisse sollen nun auf das vierfachsubstituierte Edukt **16** übertragen werden.

Bei der Umsetzung des Zweifach-Amids **18** wurden neben dem Edukt lediglich das mono- und das disubstituierte Produkt erhalten. Die Umsetzung des Vierfach-WEINREB-Amids **16** zu den Ketonen liefert potentiell eine Vielfalt an Produkten. Bevor die einzelnen Synthesen zu den vierfachsubstituierten Ketonen vorgestellt werden, erfolgt hier eine kurze Betrachtung der möglichen Produkte und ihrer Symmetrie.



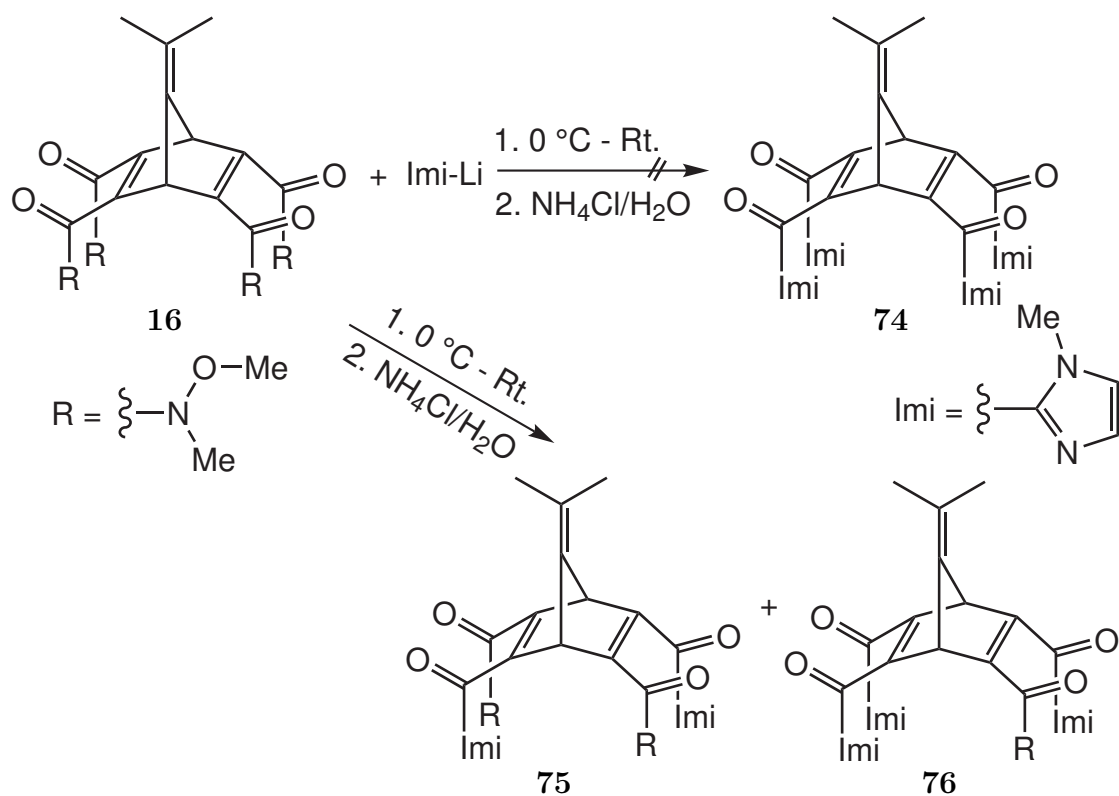
**Abb. 3.31:** Symmetriebetrachtung der möglichen Produkte bei der Umsetzung des Tetra-weinrebamids **16** mit Lithiumnucleophilen.

Das monosubstituierte Produkt besitzt keine Symmetrieelemente und ist daher der Punktgruppe  $C_1$  zuzuordnen. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum wird in diesem Fall eine Aufspaltung sowohl der Brückenkopf-H- als auch der Isopropyliden-H-Atome in je zwei Signale erwartet. Für die Zweifachsubstitution gibt es drei mögliche Produkte. Das „diagonal“-substituierte Produkt ist  $C_2$ -symmetrisch und liefert daher für Brückenkopf- und Isopropyliden-H jeweils ein Signal. Die „gleichseitigen“ Produkte sind jeweils  $C_s$ -symmetrisch. Wird eine Brückenkopf-Seite komplett substituiert, so spaltet sowohl das Signal der Brückenkopf-H-Atome als auch das der Isopropylidengruppe auf. Wird hingegen eine Doppelbindung komplett substituiert, so sind

die chemischen Umgebungen sowohl der beiden Brückenkopf-H-Atome als auch der Isopropyliden-CH<sub>3</sub>-Gruppen wieder gleich, sie liefern je nur ein Signal. Eine Unterscheidung des diagonal- und doppelbindungs-substituierten Produktes kann durch die Signallage der Doppelbindungs-C-Atome erfolgen. Zwar liefern beide Substitutionsmuster je 2 Signale für die C-Atome 2, 3, 5 und 6, die absolute Signallage sollte sich jedoch unterscheiden. Das dreifachsubstituierte Produkt ist C<sub>1</sub>-symmetrisch und liefert analog zum einfachsubstituierten Produkt einen komplett aufgespaltenen Signalsatz. Das vierfachsubstituierte Produkt liefert analog zum Edukt nur ein Signal für die Brückenköpfe und Isopropylidengruppe. Durch diese Aufspaltungsmuster in Kombination mit den durch die Substitution hervorgerufenen Polaritätsunterschieden sollte es möglich sein, die erwarteten Produktgemische aufzutrennen und zu charakterisieren.

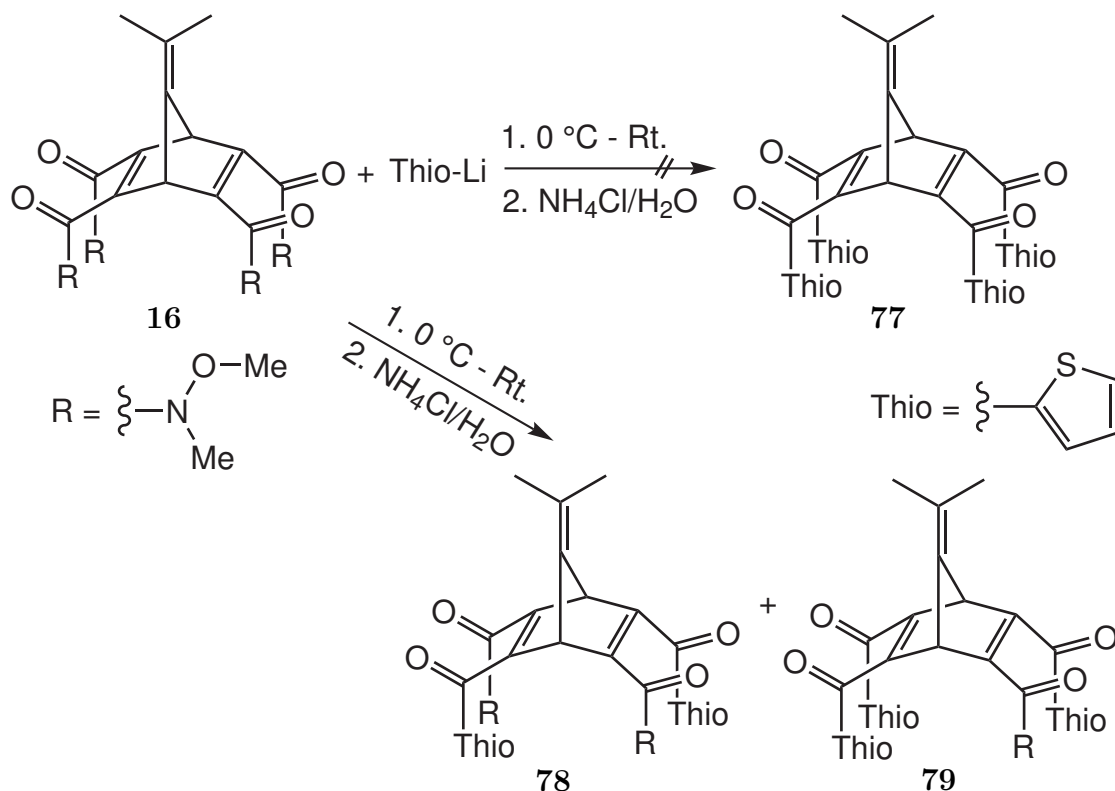
Bei der Synthese der zweifachsubstituierten Ketone wurden die Reaktionsbedingungen anhand der Reaktion mit 2-Lithium-*N*-methylimidazol angepasst. Dieses Vorgehen sollte auch bei der Umsetzung des Vierfach-WEINREB-Amids **16** angewandt werden (siehe Abb. 3.32). Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung zeigten sich allerdings mehrere Probleme. Die Freisetzung des Ketons und die damit einhergehende Abspaltung des Hydroxylamins erfolgt durch Versetzen der Reaktionsmischung mit Ammoniumchloridlösung. Auch nachdem der pH-Wert der wässrigen Phase auf pH 9 eingestellt wurde, konnte keine befriedigende Extraktion des Produktgemisches erreicht werden. Die geringe Menge extrahierten Produktes bestand aus dem Zweifach- und dem Dreifachaddukt **75** und **76**, welche durch Säulenchromatographie getrennt werden konnten. Zusätzlich zeigte sich eine große Menge an Zersetzungsprodukten, welche ein ähnliches Laufverhalten wie die Produkte zeigten. Die Regiochemie des Produktes **75** konnte nicht zweifelsfrei festgestellt werden. Aufgrund des sterischen Anspruches der vierfachsubstituierten Zwischenstufe **68** wird aber das diagonalsubstituierte Produkt postuliert. Die Isolation von **75** und **76** in Reinform war nicht möglich. Die Bildung des Vierfachadduktes wurde auch bei einem Überschuss an Lithiumreagenz nicht beobachtet. Die Umsetzungsversuche zu den *N*-Imidazolylketonen wurden daher zunächst eingestellt. Die Wasserlöslichkeit der Produkte wird auf das *N*-Methylimidazol zurückgeführt, welches selbst auch sehr gut wasserlöslich ist. Die WEINREB-Amidgruppen tragen zusätzlich zum polaren Charakter der Verbindung bei.





**Abb. 3.32:** Die Umsetzung von 2-Lithium-*N*-methylimidazol mit dem Tetraamid **16** lieferte nicht das gewünschte Vierfachketon **74**, sondern lediglich Spuren des Zweifach- und Dreifachadduktes **75** und **76**.

Aufgrund der guten Ausbeuten bei der Synthese des Dithienylketons **55** wurde als nächstes die Umsetzung von **16** zum Thienylderivat **77** getestet. Dabei wurden verschiedene Temperatur-Zeit-Programme sowie der Einfluss des molaren Verhältnisses von 2-Lithiumthiophen zu WEINREB-Amid untersucht.



**Abb. 3.33:** Die Umsetzung von 2-Lithiumthiophen mit **16** wurde ausführlich untersucht.

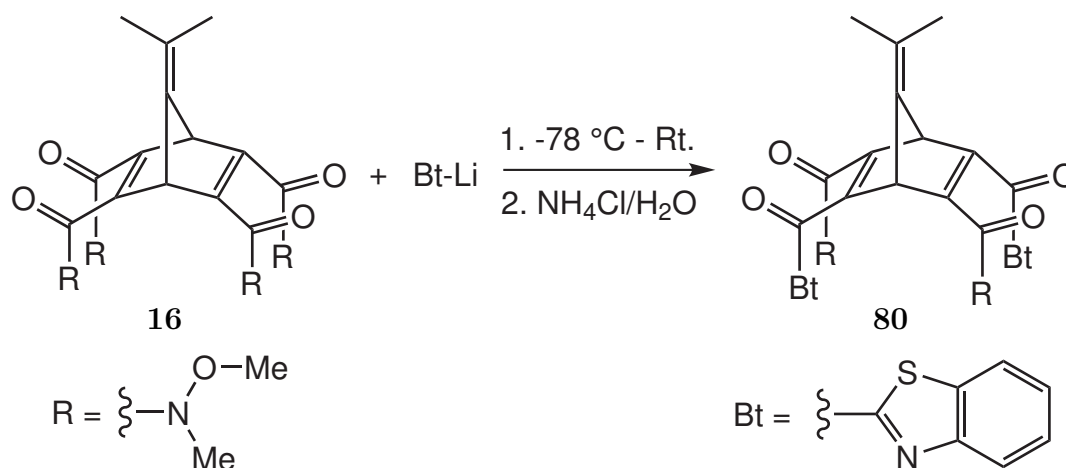
Zunächst wurde von einem hohen Überschuss 2-Lithiumthiophen ausgegangen, um die Bildung des Vierfachadduktes **77** zu forcieren (Ansatz A in Tab. 3.4). Es konnte jedoch nicht die Bildung des gewünschten Produktes **77** beobachtet werden. Stattdessen wurden wechselnde Mengen Zweifach- und Dreifachaddukt **78** und **79** gefunden. Wird die Reaktionsdauer bei Raumtemperatur stark verlängert, so bilden sich überwiegend Zersetzungsprodukte, wahrscheinlich zurückzuführen auf Reaktionen des Lithiumthiophens mit dem Grundgerüst (Ansatz B). Bei dem Versuch, durch *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (TMEDA) eine Aktivierung des Lithiumthiophens mit gleichzeitigem teilweisem Aufbrechen der Chelatkomplexe zu erreichen (Ansatz C), konnten ebenfalls nur noch Zersetzungsprodukte detektiert werden. Eine Reduktion auf 3 Äquivalente Lithiumthiophen pro Amidgruppe erbrachte eine Ausbeute von 34 % des Dreifachadduktes **79** (Ansatz D). Eine Temperaturerhöhung auf 40 °C hatte nicht den gewünschten Effekt, es konnten lediglich analytische Mengen von **79** isoliert werden. Der Versuch, durch äquimolare Mengen Lithium-

**Tab. 3.4:** Reaktionsbedingungen der versuchten Umsetzungen des WEINREB-Amids **16** mit Lithiumthiophen. a) 2fach- und 3fach-Addukt. Rt. = Raumtemperatur.

Ansatz	A	B	C	D	E	F
Nukleophil	6 äq.	6 äq.	6 äq	3 äq	1.25 äq	0.75 äq
Dauer	20 min	1 h	30 min	20 min	20 min	1 h
	30 min	15 h	30 min	45 min	1 h	
Temperatur	-78 °C	-78 °C	-78 °C	-78 °C	0 °C	0 °C
	Rt.	Rt.	Rt.	Rt.	40 °C	Rt.
Bemerkungen	-	-	TMEDA	-	-	-
Ergebnis	a)	Zers.	Zers.	3fach	3fach	2fach
Ausbeute	n.b.	-		34 %	n.b.	67 %

reagenz die Ausbeute des Dreifachadduktes weiter zu steigern misslang, stattdessen wurden hierbei 67 % des Zweifachadduktes **78** isoliert. Dies entspricht einer Ausbeute der Einzelreaktion von 82 %. Die Abwesenheit von **77** wird auf sterische Gründe zurückgeführt, da zu dessen Bildung ein viermaliger Angriff des Lithiumthiophens auf die Amidgruppe erforderlich ist. Es entstünde ein vierfacher Chelatkomplex mit großem sterischem Anspruch. Offensichtlich ist aber das Norbornadiengrundgerüst für diese Zwischenstufe zu klein, sodass es maximal zur Bildung des Dreifachadduktes kommt. Dieses Verhalten sollte unabhängig von dem verwendeten Aromaten sein, da der sterische Anspruch vergleichbar ist.

Die Reaktion von 2-Lithiumbenzothiazol mit **16** lieferte wie erwartet lediglich das Zweifachaddukt **80**. Die Reaktionstemperatur wurde bei -78 °C belassen, da es sonst zur Zersetzung des lithiierten Benzothiazols kommt.

**Abb. 3.34:** Die Umsetzung von 2-Lithiumbenzothiazol mit **16** liefert wie erwartet das Zweifachaddukt **80**.

Durch die niedrige Temperatur kommt es lediglich zu einer Addition pro Doppelbindung, diese erfolgt dem sterischen Anspruch genügend diagonal. Die Reaktion lieferte mit 54 % eine höhere Ausbeute als erwartet, dabei konnten sogar Spuren des Dreifachadduktes detektiert werden. Nichtsdestotrotz wurden bereits beträchtliche Mengen 2,2'-Bisbenzothiazol nachgewiesen, deren Abtrennung durch Säulenchromatographie sich aufgrund des ähnlichen Laufverhaltens schwierig gestaltete.

Die WEINREB-Ketonsynthese ausgehend von dem Norbornadienderivat **16** zeigte unerwartete Probleme. Der sterische Anspruch des Chelat-Komplexes verhindert eine viermalige Umsetzung und erschwert die zuverlässige Darstellung der Dreifachketone. Auch durch Variation der Reaktionsbedingungen konnten bisher nicht über 34 % des Dreifachthienylderivates **79** dargestellt werden. 2-Lithiumthiophen ist dabei durch seine hohe Stabilität noch am ehesten geeignet, hohe Ausbeuten bei dieser Synthese zu liefern. Zusätzliche Schwierigkeiten macht die Wasserlöslichkeit der *N*-Methylimidazolylketone und die Zersetzungstendenz von 2-Lithiumbenzothiazol. Mit den Diketonen **55**, **71** und **73** sowie dem Triketon **79** konnten aber trotz allem vielversprechende Verbindungen erstmalig dargestellt werden.

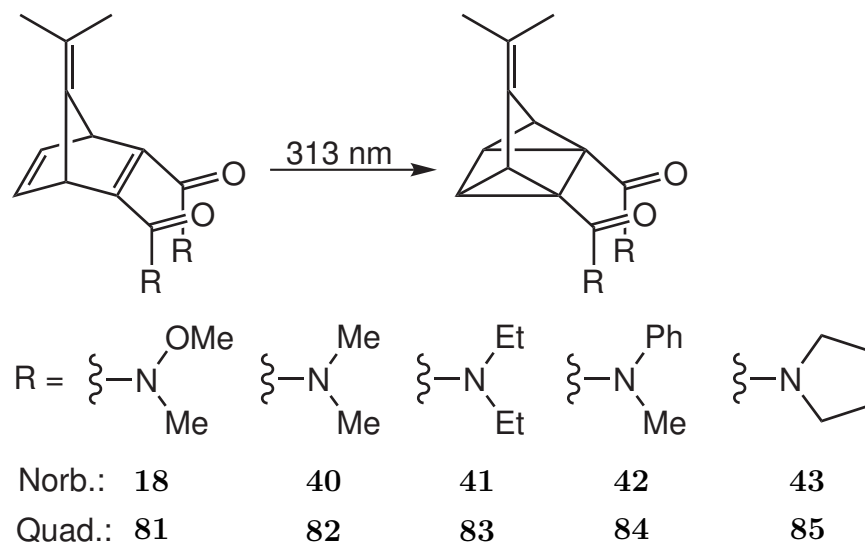
## 4 Schaltexperimente

Die in dieser Arbeit synthetisierten Moleküle sollen als schaltbare Liganden für Metallkationen dienen. Zu diesem Zweck ist eine effektive und reversible Umwandlung zwischen Norbornadien- und Quadricyclanderivat von entscheidender Bedeutung. Die Bildung von Nebenprodukten muss ausgeschlossen werden, um ein auch über mehrere Schaltzyklen stabiles System gewährleisten zu können. Die Umwandlung der Norbornadien- in die Quadricyclanderivate erfolgt üblicherweise durch photochemische [2+2]-Cycloaddition.<sup>[34,38,39]</sup> Ist eine Carbonylgruppe im Norbornadien vorhanden, so ist die Zugabe eines Photosensibilisators nicht notwendig. Im Gegensatz dazu ist bei der Cycloaddition der polyethersubstituierten Norbornadiene die Zugabe von Acetophenon als Sensibilisator notwendig.<sup>[37]</sup> Die Reisoomerisierung der Quadricyclane kann sowohl photochemisch als auch katalytisch erfolgen.<sup>[34,36,37,39]</sup> Als Katalysator kommt neben Cobalt- und Rutheniumkomplexen auch Aluminiumoxid zum Einsatz. Da für einen neuen Schaltzyklus zunächst die Abtrennung des Katalysators notwendig ist, sollte die photochemische Isomerisierung, sofern möglich, der katalytischen Cycloreversion vorgezogen werden.

### 4.1 Belichtung der amidfunktionalisierten Derivate

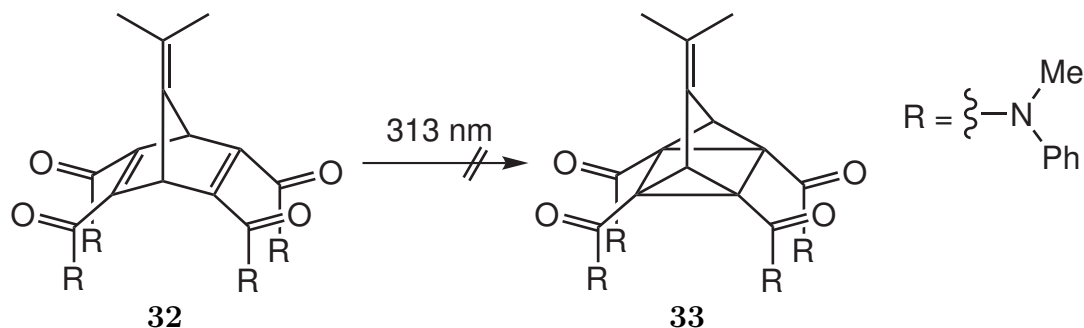
Die UV/Vis-Spektren der Norbornadien-Diamide zeigen einheitlich Absorptionsbanden bei etwa 255 nm, die bis etwa 320 nm reichen. Das Di-*N*-methylanilid **42** stellt einen Sonderfall dar, es weist zusätzlich eine Absorptionsschulter bei etwa 280 nm, hervorgerufen durch die Phenylreste, auf. Um eine möglichst schonende Isomerisierung zu erreichen, wurde die [2+2]-Cycloaddition mit einer Wellenlänge von 313 nm durchgeführt. Als Lichtquelle kam dazu eine 125 W Quecksilberdampflampe zum Einsatz, die nicht benötigten Wellenlängen wurden durch einen Bandpassfilter herausgefiltert. Für eine vollständige Isomerisierung wurden im Falle von **42** und **43** 2.5 h Belichtungszeit benötigt, das Bis(dimethylamid) **40** wurde 3 h, das Bis(WEINREB)amid **18** und das Bis(diethylamid) **41** je 5 h belichtet. Bei allen Diamiden konnte eine nahezu quantitative Umsetzung beobachtet werden. Nebenprodukte durch eine NORRISH-Typ-II Reaktion konnten lediglich beim Bis(WEINREB)amid **18** und Bis(diethylamid) **41** im untergeordneten Maße beobachtet werden. Vermutlich kann durch die Verwendung von Licht einer Wellenlänge

> 300 nm die Bildung von Zersetzungsprodukten gehemmt werden. Bemerkenswert ist dabei die vollständige Abwesenheit von Zersetzungsprodukten im Falle des Pyrrolidids **43**. Offensichtlich verhindert die Verbrückung der Ethylenreste zum Fünfring zuverlässig die NORRISH-Typ-II Reaktion.



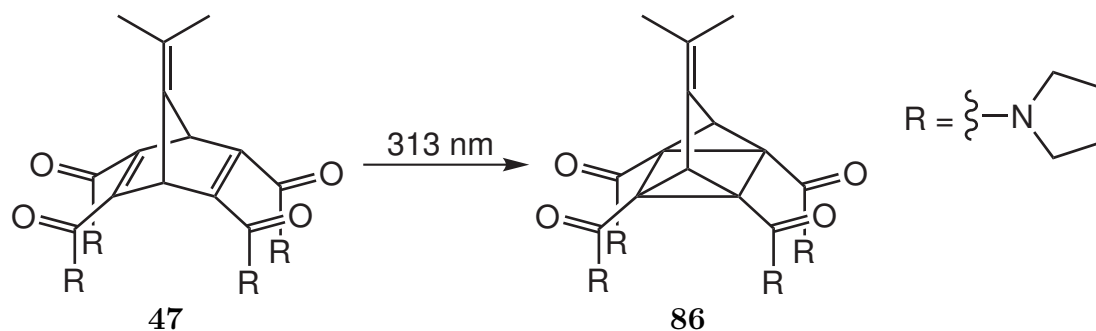
**Abb. 4.1:** Photochemische [2+2]-Cycloaddition der Norbornadiendiamide zu den entsprechenden Quadricyclanen.

Die Tetraamide zeigen substanzabhängig ein schlechteres Isomerisierungsverhalten als die entsprechenden Diamide. So war es im Falle des Tetrakis-*N*-methylanilids **32** nicht möglich, das Cycloadditionsprodukt zu beobachten. Auch nach 4 h Belichtung wurden keine zusätzlichen Signale im NMR-Spektrum detektiert. Die Bildung des Quadricyclans **33** kann dabei nicht ausgeschlossen werden. Das photostationäre Gleichgewicht bei Belichtung mit 313 nm liegt jedoch zu >98 % auf der Seite des Norbornadiens **32**.



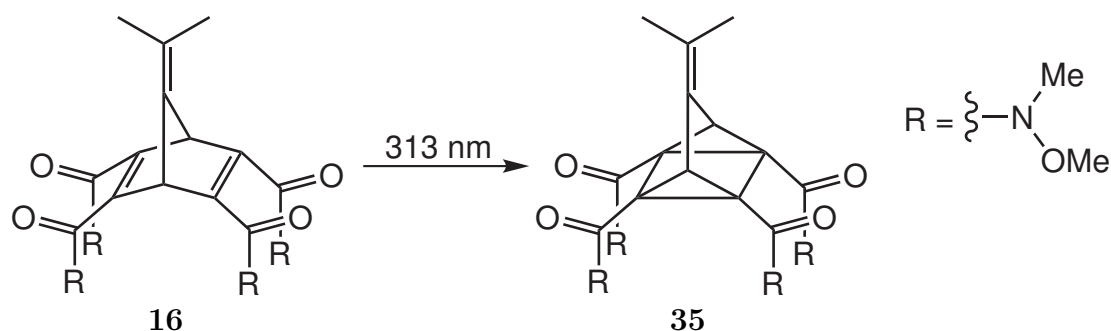
**Abb. 4.2:** Die Belichtung des Tetrakis(*N*-methylanilids) **32** lieferte auch nach 4 h keine Hinweise auf die Bildung des Quadricyclans **33**

Dieses Verhalten ähnelt den bereits von JOHANNSEN synthetisierten Diphenylaminen.<sup>[43]</sup> Auch hier konnte keine Bildung des Quadricyclanderivats beobachtet werden. Das von WINKLER synthetisierte sekundäre Phenylamid geht zwar eine [2+2]-Cycloaddition ein, bei der Belichtung stellt sich aber ein photostationäres Gleichgewicht mit nur etwa 15 % Quadricyclan ein. Durch theoretische Berechnungen (siehe Kap. 5.5) konnte gezeigt werden, dass sich durch eine Epoxidierung der Isopropylidengruppe das Schaltverhalten verbessern sollte. Die Epoxidierungsversuche mit Dimethyldioxiran blieben jedoch leider erfolglos (siehe Kap. 3.4).



**Abb. 4.3:** Die Belichtung des Tetrakis(1-pyrrolidinyl)derivats **47** lieferte bereits nach 2 h **86** ohne weitere Nebenprodukte.

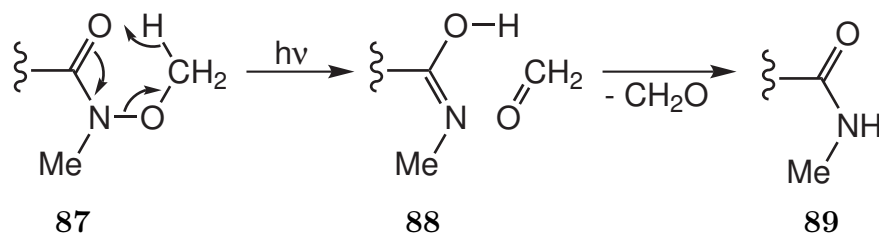
Das Tetrakis(1-pyrrolidinyl)derivat **47** isomerisiert ohne erkennbare Nebenprodukte in das korrespondierende Quadricyclan **86**. Bereits nach 2 h ist laut NMR-Spektroskopie eine nahezu quantitative Umsetzung erreicht. Analog zum Bis(1-pyrrolidinyl)norbornadien **43** verhindert auch hier die Verbrückung der beiden Ethylenreste zum Fünfring effektiv die Bildung von Nebenprodukten.



**Abb. 4.4:** Die Belichtung des Tetrakis-*N,O*-dimethylhydroxylamids **16** lieferte zwar das gewünschte Quadricyclan **35**, es kommt jedoch auch zur Bildung von Zersetzungsprodukten.

Die Belichtung des WEINREB-Amids **16** liefert das Quadricyclan **35** nach 6 h in ungefähr 78 % Ausbeute. Dabei ist eine deutliche Zunahme an Zersetzungspro-

dukten gegenüber dem Diamid **18** zu beobachten. Es werden zusätzliche Signale im Bereich von *N*-Methylgruppen im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum detektiert. Diese werden auf die Bildung der Methylamide zurückgeführt. Die Reduktion von WEINREB- zu Methylamiden ist bisher nur durch starke Basen oder Übergangsmetallkatalysatoren bekannt.<sup>[94,95]</sup> Die hier beobachtete photochemische Reduktion folgt dem Mechanismus einer NORRISH-Typ-II-Reaktion. Durch die Übertragung eines  $\gamma$ -Wasserstoffatoms kommt es zur Abspaltung von Formaldehyd. Das resultierende Aminol **88** tautomerisiert anschließend zum Methylamid **89**.



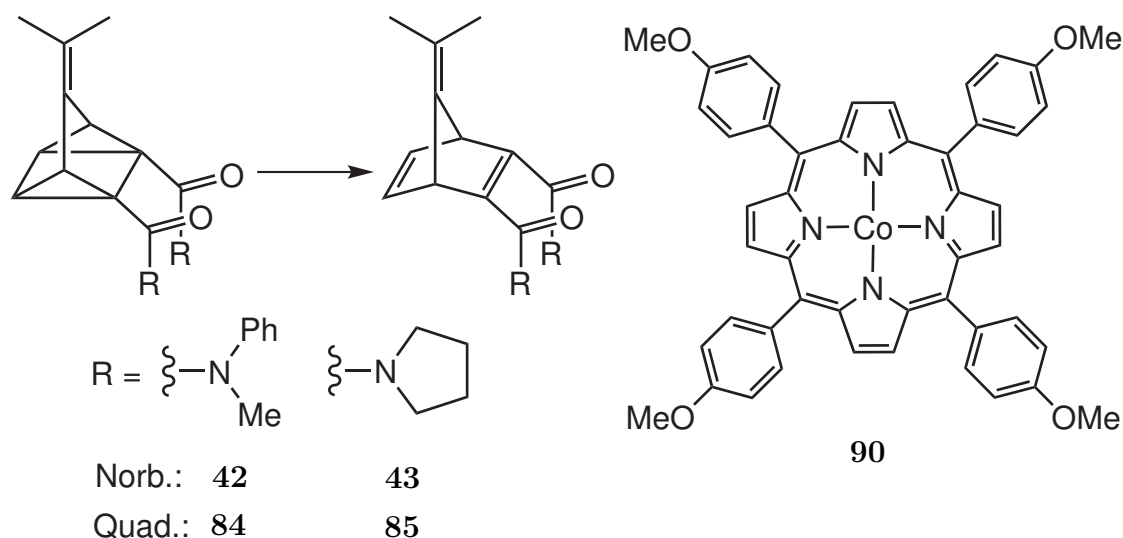
**Abb. 4.5:** Die photochemische Zersetzung eines WEINREB-Amids **87** analog zu einer NORRISH-Typ-II-Reaktion führt unter Abspaltung von Formaldehyd zum Methylamid **89**.

## 4.2 Katalytische Reiseromerisierung der amidfunktionalisierten Derivate

Die photochemische Isomerisierung der Quadricyclanamide mit kurzwelligem Licht (254 nm) wurde bereits von WINKLER untersucht.<sup>[38]</sup> Dabei konnte lediglich ein photostationäres Gleichgewicht, das heißt die Öffnung zu den Norbornadienen nur in etwa 50-60 % erreicht werden. Zusätzlich nimmt die Anzahl der Nebenprodukte durch Photodissoziationsreaktionen zu. Der Grund für das schlechte Reiseromerisierungsverhalten liegt in der hohen Eigenabsorption des Norbornadiens. Dadurch wird einer signifikanten Menge Produkt sofort wieder einer Cycloaddition zum Quadricyclan unterzogen. Aus den oben genannten Gründen wurde auf Versuche zur photochemischen [2+2]-Cycloreversion verzichtet. Stattdessen wurde wie bereits von STARCK beschrieben eine katalytische Reiseromerisierung vorgezogen.<sup>[35]</sup> Im Falle der zweifach substituierten Amide wurde Cobalt(II)tetramethoxyphenylporphyrin **90** als Katalysator verwendet (siehe Abb. 4.6). Die Reaktion wurde anhand des Bis-*N*-methylanilids **84** und des Bis-(1-pyrrolidinylcarbonyl)derivats **85** getestet. Das Quadricyclananilid **84** isomerisiert innerhalb von 30 min vollständig in das Norbornadien **42**. Das pyrrolidinsubstituierte Quadricyclan **85** reagiert deutlich langsamer. Nach 2 d konnten lediglich 22 % Norbornadien **43** beobachtet werden. Die deutli-

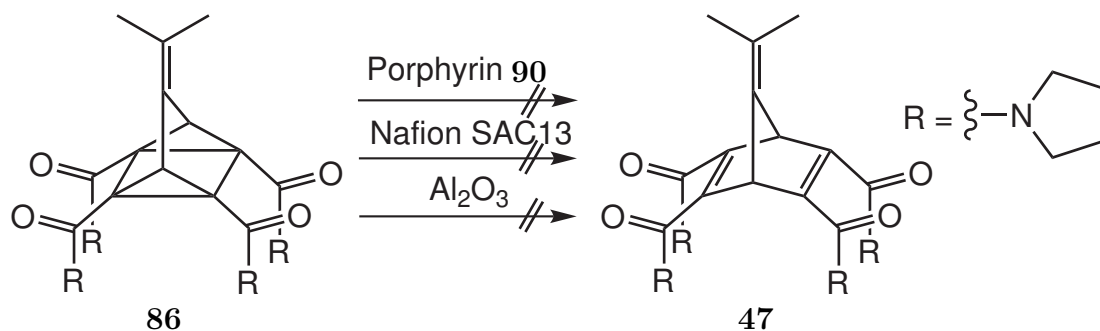


chen Unterschiede werden auf die Phenylsubstituenten in **42** zurückgeführt. Durch die Ausbildung eines kreuzkonjugierten  $\pi$ -Elektronensystems kommt es zu einer Stabilisierung des Norbornadienderivats, wodurch die Isomerisierung beschleunigt wird. Durch die aliphatischen Reste in **85** fehlt diese Stabilisierung, es isomerisiert deutlich langsamer zu **43**.



**Abb. 4.6:** Die katalytische Reiseromerisierung der Diamide **42** und **43** erfolgt mit Cobalt(II)tetramethoxyphenylporphyrin **90** als Katalysator.

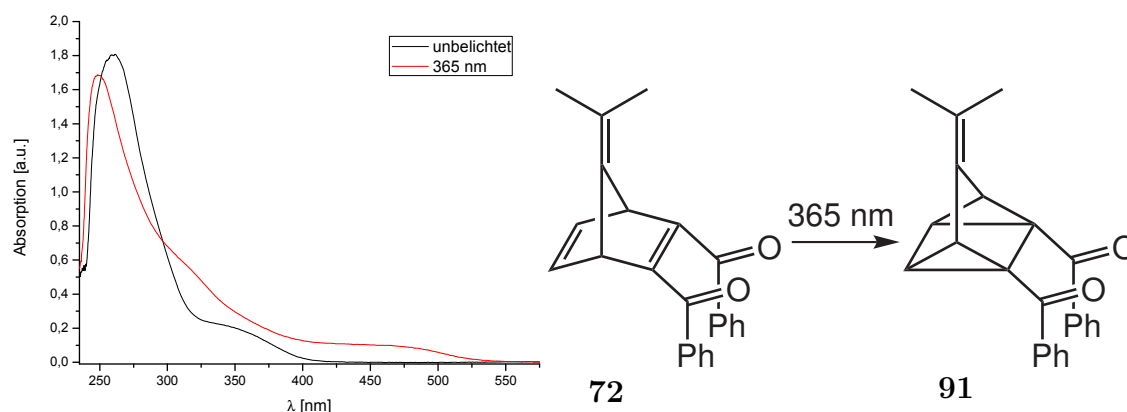
Das vierfach substituierte Tetrakis(1-pyrrolidinylcarbonyl)derivat **86** zeigte keine Reaktion mit dem Porphyrin **90**. Auch nach 3 Tagen konnte keine Bildung des Norbornadiens **47** beobachtet werden. Dies entspricht den Ergebnissen der Versuche von REIF und STARCK, die ebenfalls keine Isomerisierung des Quadricyclantetraesters **26**<sup>[34]</sup> bzw. eines Etherderivates<sup>[35]</sup> feststellten. Verantwortlich dafür ist der sterische Anspruch der zwei zusätzlichen Substituenten. Dieser verhindert die Annäherung des Quadricyclan Grundgerüsts an das Metallzentrum, wodurch die Isomerisierung scheitert. WINKLER beobachtete teilweise die Öffnung von Quadricyclanderivaten durch Säurekatalyse. Ein entsprechender Versuch mit saurem Ionenaustauscher (Nafion SAC13), der eine einfache Abtrennung ermöglicht hätte, scheiterte jedoch ebenfalls. Auch die bei den Etherderivaten erfolgreiche Isomerisierung mittels Adsorption an Aluminiumoxid<sup>[35,96]</sup> lieferte nicht das gewünschte Norbornadien **47**. Stattdessen konnten hier lediglich Zersetzungsprodukte eluiert werden. Damit bleibt die Frage nach einem geeigneten Katalysator für eine Isomerisierung der vierfachsubstituierten Quadricyclanamide zunächst unbeantwortet.



**Abb. 4.7:** Die katalytische Reiseromerisierung des Quadricyclans **86** zu **47** mit dem Cobaltporphyrin **90**, saurem Ionentauscher oder Aluminiumoxid gelang nicht.

### 4.3 Belichtung der ketonfunktionalisierten Derivate

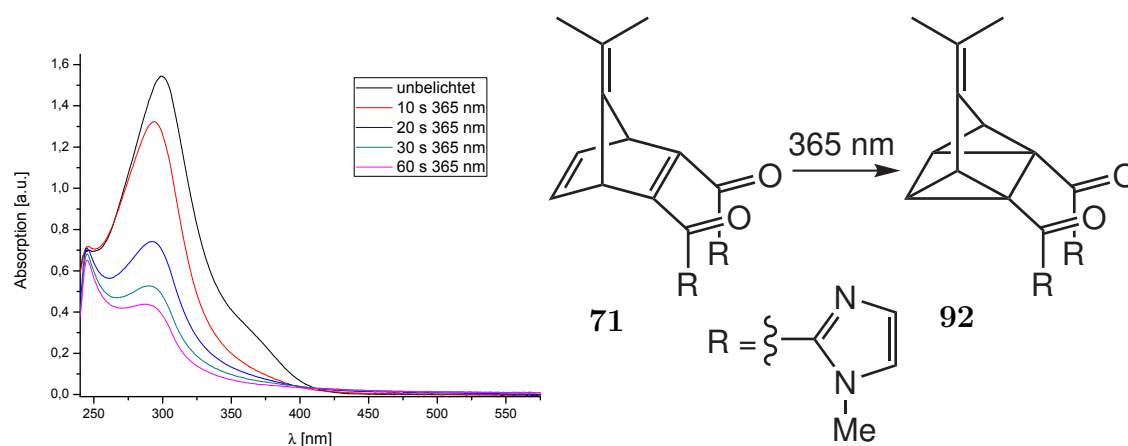
Bei der Untersuchung des Schaltverhaltens der ketonfunktionalisierten Derivate zeigten sich deutliche Unterschiede gegenüber den Amiden. Das Dibenzoylderivat **72** zeigt neben der Carbonylabsorption bei 250 nm eine zusätzliche Absorptionsbande bei etwa 350 nm. Wird es mit Licht der Wellenlänge 365 nm bestrahlt, so erscheint eine zusätzliche Absorptionsbande bei 450 nm, welche nicht auf das Quadricyclan **91** zurückgeführt werden kann. Stattdessen wird der Grund für diese langwellige Absorption in der untergeordneten Bildung von Zersetzungsprodukten vermutet. Diese Annahme bestätigt sich bei der Analyse der Photoprodukte mittels NMR-Spektroskopie. Nach 5 min Belichtungszeit werden 60 % des Quadricyclans **91** erhalten. Nach weiteren 15 min Bestrahlung steigt der Anteil des Quadricyclans **91** auf 86 %, bei gleichzeitiger leichter Zunahme der Zersetzungsprodukte.



**Abb. 4.8:** UV-Spektren (links) vor und nach der Belichtung von **72** mit 365 nm. Es bilden sich neben dem Quadricyclan **91** auch Zersetzungsprodukte.

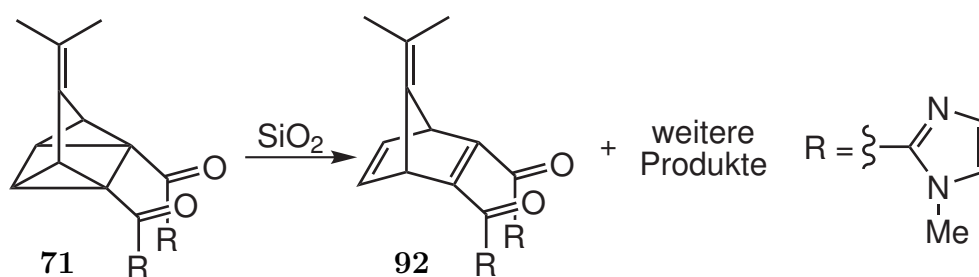
Das Bis(*N*-methylimidazolylcarbonyl)norborenan **71** zeigt ein vergleichbares Isomerisierungsverhalten. Die Hauptabsorptionsbande dieses Derivates liegt bei 300 nm

mit einer Absorptionsschulter bei 360 nm. Bei der Belichtung einer UV-Lösung kann die schrittweise Abnahme der Absorption dieser beiden Banden beobachtet werden, bis es zur Bildung des photostationären Gleichgewichtes kommt. Dieses enthält laut NMR-Spektroskopie 71 % des Quadricyclans **92**. Die zusätzliche Bande bei etwa 245 nm wird den Carbonylfunktionen zugeordnet. Da diese im Quadricyclanderivat **92** noch vorhanden sind, wurde eine Abnahme dieser Absorption wie erwartet nicht beobachtet. Wird das Experiment in einem NMR-Rohr durchgeführt, so sind aufgrund der höheren Substanzmenge längere Belichtungszeiten (20 min) notwendig. Hierdurch kommt es wie im Falle des Dibenzoylderivates zur Bildung von Zersetzungsprodukten.



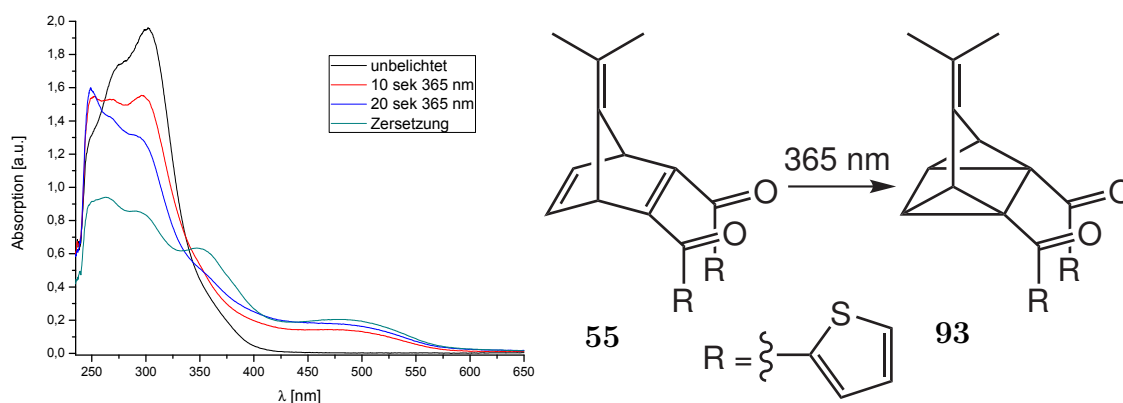
**Abb. 4.9:** UV-Spektren (links) vor und nach der Belichtung von **71** mit 365 nm. Es bildet sich ein photostationäres Gleichgewicht mit 71 % des Quadricyclans **92**.

Bei dem Versuch, das belichtete Isomerengemisch säulenchromatographisch zu trennen, wurde eine teilweise Reisoomerisierung des Quadricyclans **92** zum Norbornadien **71** beobachtet. Zusätzlich kam es verstärkt zur Bildung von Zersetzungsprodukten, deren Charakterisierung nicht möglich war.



**Abb. 4.10:** Der Versuch der säulenchromatographischen Aufreinigung des Quadricyclans **92** führte zur Reisoomerisierung. Zusätzlich wurden Zersetzungsprodukte beobachtet.

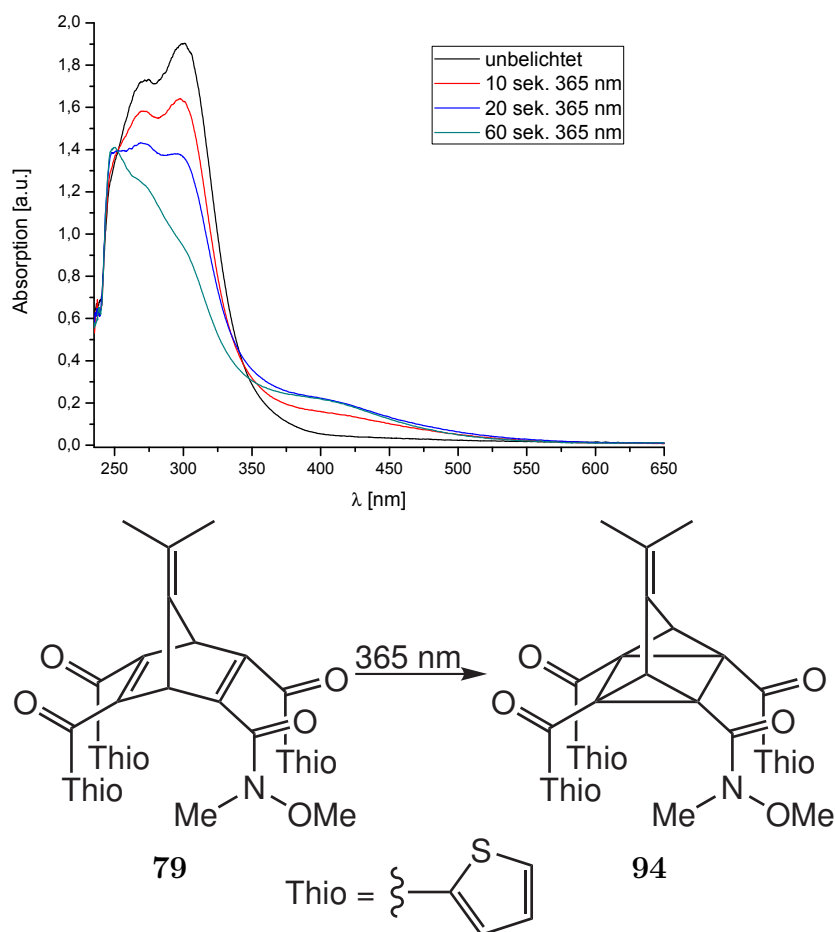
Bei der Untersuchung des Dithienylderivats **55** konnte ein ähnliches Verhalten festgestellt werden. Das UV-Spektrum des Norbornadiens **55** zeigt neben der Carbonylabsorption eine zusätzliche Bande bei etwa 300 nm. Wird eine Probe 5 min lang mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt, so finden sich 60 % des Quadricyclans **93**. Bei Verlängerung der Bestrahlungsdauer erhöht sich der Anteil an Quadricyclan auf lediglich 63 % bei deutlicher Zunahme der Zersetzungsprodukte. Diese sind im Falle von **55** tiefrot gefärbt. Dies kann auch im UV-Spektrum verfolgt werden. Wird eine verdünnte Lösung von **55** schrittweise belichtet, so beobachtet man zunächst die Abnahme der 300 nm-Bande mit einhergehender Zunahme der Quadricyclan-Carbonylabsorption bei 250 nm. Wird die Belichtung weiter fortgesetzt, verschwindet diese Bande und es bildet sich ein Substanzgemisch mit breitem Absorptionsbanden. Die Photostabilität des Thienylderivats **55** ist deutlich geringer als die des Benzoylderivats **72**.



**Abb. 4.11:** UV-Spektren (links) vor und nach der Belichtung von **55** mit 365 nm. Es bilden sich neben dem Quadricyclan **93** auch verstärkt Zersetzungsprodukte.

Aufgrund der Schwierigkeiten bei der Umsetzung des Tetra-WEINREB-amids **16** zu den Ketonen wurde lediglich das dreifachsubstituierte Thienylderivat **79** in ausreichender Ausbeute für Belichtungsexperimente dargestellt. Auch diese Verbindung zeigt im Vergleich zu den Amiden eine zusätzliche Absorptionsbande bei etwa 325 nm. Wird die Lösung mit UV-Licht (365 nm) bestrahlt, so sinkt die Intensität dieser zusätzlichen Bande deutlich, während bei etwa 410 nm eine zusätzliche Absorptionsbande erscheint.  $^1\text{H-NMR}$  Messungen zeigten bereits nach einer Belichtungszeit von 5 min die Bildung von 90 % des Quadricyclanderivats **94**. Der Anteil des Quadricyclans **94** erhöht sich auch beim Fortsetzen der Belichtung nicht. Auch bei der Belichtung von **79** wird die Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet, allerdings in deutlich geringerem Ausmaß als im Falle des Dithienylderivats **55**. Die bessere Photostabilität wird auf die erhöhte sterische Abschirmung der Norbornadien-Doppelbindung zurückgeführt. Im Falle der Diketone **72** und **55** kann

es hier zu Nebenreaktionen kommen, die durch die zusätzlichen Substituenten in **79** verhindert werden.



**Abb. 4.12:** UV-Spektren (oben) vor und nach der Belichtung von **79** mit 365 nm. Es bilden sich neben dem Quadricyclan **94** und in geringem Umfang Zersetzungsprodukte.

Die Einführung von (hetero-)aromatischen Substituenten hat großen Einfluss auf das Schaltverhalten des Norbornadien-Grundgerüsts. Die schon bei den Phenylamiden auftretende, zusätzliche Absorptionsbande wird rotverschoben und intensiver. Dadurch erfolgt die [2+2]-Cycloreversion bereits bei einer Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 365 nm. Verbesserungsfähig ist jedoch die Bildung von Zersetzungsprodukten im Falle der zweifachsubstituierten Derivate. Diese sind jedoch für spätere Anwendungen als schaltbare Liganden nur von untergeordnetem Interesse. Das dreifachsubstituierte Norbornadien **79** überraschte mit gutem Isomerisierungsverhalten und der nur untergeordneten Bildung von Zersetzungsprodukten. Dieser Verbindungsklasse wird großes Potential in zukünftigen Komplexierungs- und Schaltexperimenten zugerechnet.



## 5 Molecular Modeling

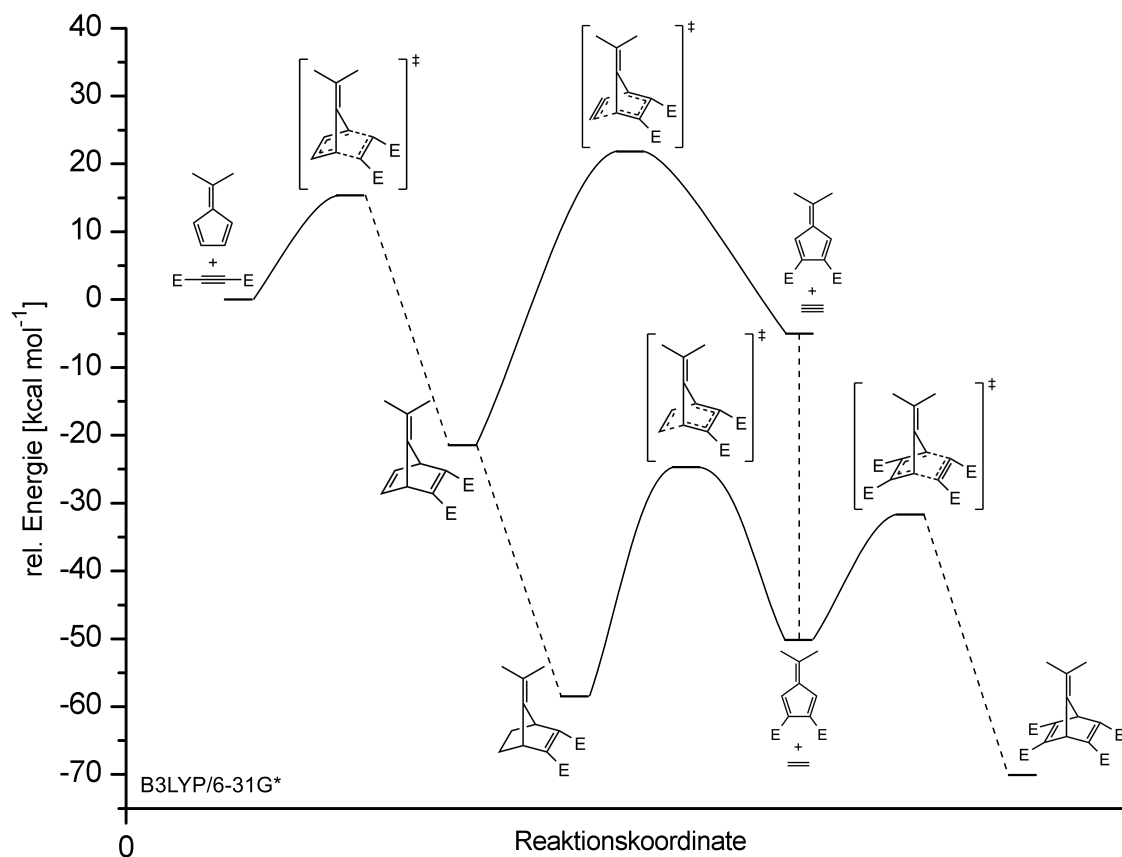
### 5.1 Allgemeines

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian in der Version 03<sup>[97]</sup> und 09<sup>[98]</sup> durchgeführt. Für alle Strukturen wurden Frequenzrechnungen durchgeführt, um sicherzustellen, dass es sich um Minima (Produkte und Edukte) bzw. Sattelpunkte erster Ordnung (Übergangszustände) handelt. Bei den angegebenen Energien handelt es sich um Nullpunktsenergien ( $E_0$ ). Der verwendete Umrechnungsfaktor beträgt 1 Hartree = 627.5095 kcal mol<sup>-1</sup>.

### 5.2 Berechnung der Synthese des Basissystems

Die Darstellung des Norbornadientetraesters **25** aus 6,6-Dimethylfulven (**20**) und Acetylendicarbonsäuredimethylester (**21**) (ADM) wurde bereits 1970 von PRINZ-BACH publiziert.<sup>[23]</sup> Eine theoretische Betrachtung der einzelnen Syntheseschritte erfolgte bisher aber nicht, wenn auch Rückschlüsse aus dem Vergleich der notwendigen Temperaturen sowie den Ausbeuten gezogen werden konnten. Im Rahmen dieser Arbeit konnten wichtige Punkte der Energiehyperfläche der Synthese des Tetraesters **25** erfolgreich berechnet werden (siehe Abb. 5.1). Die Berechnung erfolgte dabei in Gaussian 09<sup>[98]</sup> mit dem Dichtefunktional B3LYP,<sup>[99–102]</sup> als Basissatz wurde 6-31G\*<sup>[103–106]</sup> verwendet. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und der einfacheren Interpretation wurde die Summe der Energien sämtlicher Edukte auf 0 gesetzt und alle weiteren Energien relativ dazu angegeben. Weiterhin wurde die Atombilanz sämtlicher Zustände durch Addition entsprechender Äquivalente ADM **21**, Ethen bzw. Wasserstoff ausgeglichen.

Die Betrachtung der Energiehyperfläche zeigt deutlich zwei wichtige Aspekte der Synthese des Basissystems. Die DIELS-ALDER-Reaktionen verlaufen beide exotherm, wobei die erste energetisch deutlich günstiger ist als die zweite. Die Aktivierungsenergie beträgt bei der ersten Cycloaddition 15.38 kcal mol<sup>-1</sup> und in der zweiten 18.46 kcal mol<sup>-1</sup> und die Exothermie verringert sich von 21.46 kcal mol<sup>-1</sup> auf 19.91 kcal mol<sup>-1</sup>. Betrachtet man die im Experiment notwendigen Reaktionstemperaturen (Raumtemperatur bzw. 140 °C), so fallen die berechneten Unterschiede deutlich kleiner aus als erwartet. Bei der Berechnung der Übergangszustände ergab sich, dass beide Reaktionen bei Vorooptimierungen auf niedrigerem PM3-Niveau einen symmetrischen,



**Abb. 5.1:** Energiehyperfläche der Darstellung des Norbornadienetetraesters **25**. Die Angabe der Energien erfolgt relativ zu der Summe der Energien der Edukte. Die Atombilanz wurde durch entsprechende Äquivalente an Acetylendicarbonsäure-dimethylester (**21**), Wasserstoff bzw. Ethen ausgeglichen.

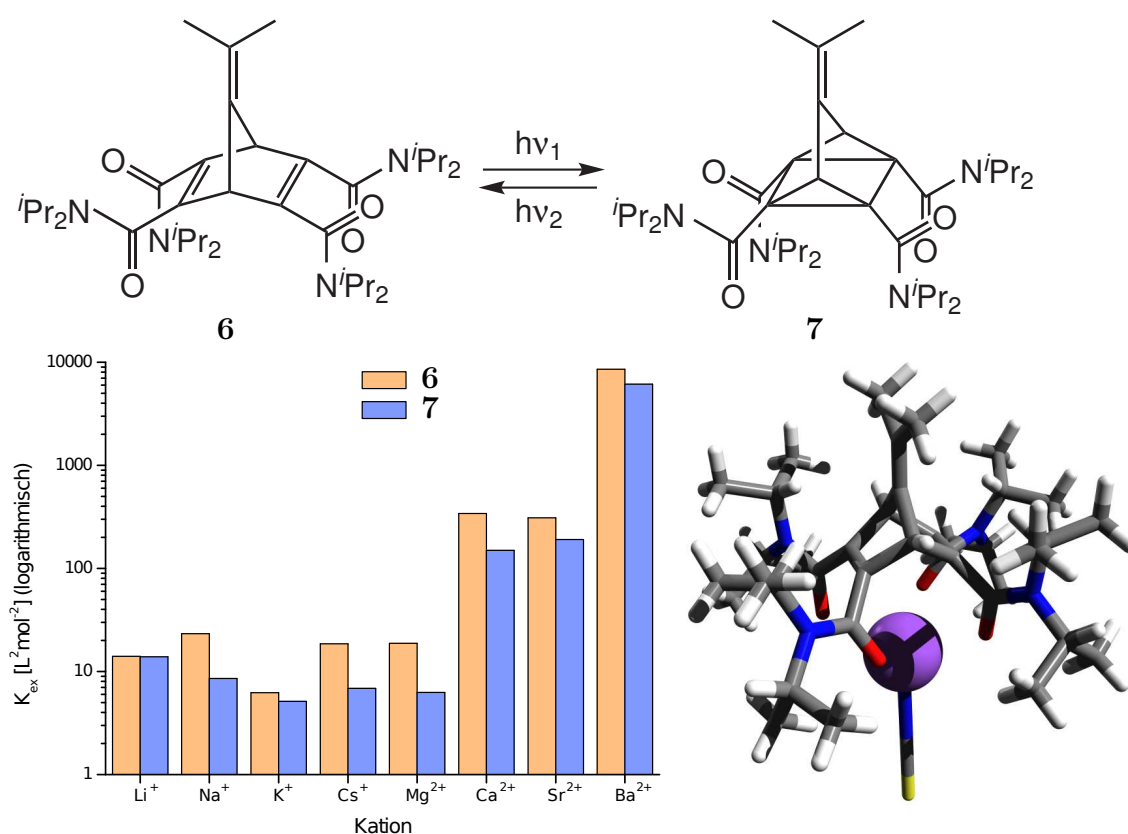
pericyclischen Übergangszustand zeigen, welcher auf höherem (DFT) Niveau asymmetrisch wird. Mehrere Versuche, durch kleine Optimierungsschritte einen symmetrischen Übergangszustand zu erreichen, schlugen fehl.

Bei der Pyrolyse wurde sowohl für die Abspaltung von Acetylen aus dem Norbornadiendiester **22** als auch von Ethen aus dem hydrierten Norbornendiester **23** ein symmetrischer pericyclischer Übergangszustand gefunden. Der Energieunterschied beider Übergangszustände ist mit  $46.55 \text{ kcal mol}^{-1}$  beträchtlich. Die Abspaltung von Acetylen ist energetisch so ungünstig, dass mit einer starken Konkurrenz zu der Rückreaktion zu Dimethylfulven **20** und ADM **21** gerechnet werden muss. Damit wird die selektive Bildung des Fulvendiester durch die vorherige Reduktion der unsubstituierten Doppelbindung überhaupt möglich. Der Vergleich der Energie der Pyrolyseprodukte zeigt zusätzlich eine um  $7.98 \text{ kcal mol}^{-1}$  geringere Endothermie der Pyrolyse von **23**. Damit ist die Hydrierung der abzusplattendenden Doppelbindung für eine erfolgreiche Synthese unbedingt notwendig.



### 5.3 Analyse der Bindedomäne der Tetrakis(diisopropylamide) **6** und **7**<sup>[107]</sup>

Durch Kristallstrukturanalyse konnte aufgeklärt werden, dass das Norbornadien-tetrakis(diisopropylamid) **6** Alkalimetallkationen in einer verzerrt quadratisch-planaren Umgebung bindet.<sup>[39]</sup> Dabei dienen die Carbonyl-Sauerstoffatome sowie das Gegenion als Donoren. Während der Untersuchung der Assoziationskonstanten und Transportraten der Diisopropylamide **6** und **7** gegenüber Erdalkalikationen wurde eine Selektivität der Amide gegenüber Bariumionen festgestellt (siehe Abb. 5.2).<sup>[42]</sup>



**Abb. 5.2:** Die Diisopropylamide **6** und **7** sind photoschaltbare Liganden (oben). Sie zeigten bei Extraktionsexperimenten eine hohe Selektivität gegenüber Bariumionen (unten links) und binden Metallkationen in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Geometrie (unten rechts).

Die Assoziationskonstanten sind für Bariumionen mehr als 20 mal größer als für die anderen Erdalkalikationen und sogar mehr als 300 mal größer als für die Alkalikationen. Zur Untersuchung dieser Selektivität und um die Bindungseigenschaften der Liganden **6** und **7** weiter aufzuklären, wurden quantenmechanische Berechnungen der Komplexe durchgeführt. Die Berechnung erfolgte in Gaussian 09<sup>[98]</sup> mit dem Dichtefunktion B3LYP,<sup>[99–102]</sup> als Basissatz wurde SDD gewählt, da in diesem

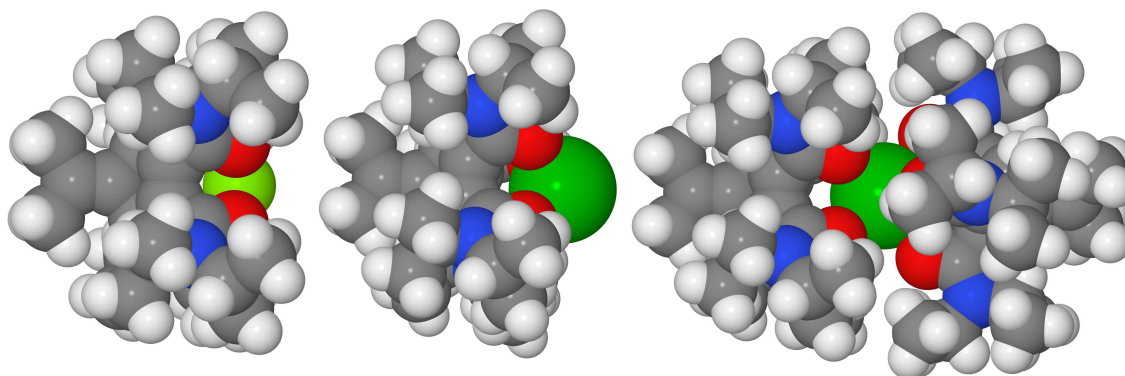
auch Schweratome wie Barium enthalten sind.<sup>[108,109]</sup> Die Berechnung der Komplexe erfolgte durch Geometrieoptimierungen im Vakuum. Die Stöchiometrie (Ligand:Kation) der Komplexe kann sowohl 1:1 als auch 2:1 betragen. Wichtige Parameter für die 1:1-Komplexe sind sowohl die mittlere Bindungslänge ( $d_{\text{Bindung}}$ ) zwischen Metallkation und Carbonyl-Sauerstoff als auch die Entfernung zwischen der durch die Carbonyl-Sauerstoffatome definierten Ebene und dem Metallkation ( $d_{\text{Ebene}}$ ) (siehe Tab. 5.1).

**Tab. 5.1:** Entfernung zwischen der durch die Carbonyl-Sauerstoffatome definierten Ebene und dem Metallkation ( $d_{\text{Ebene}}$ ) und mittlere Bindungslänge zwischen Sauerstoffatom und Metallkation ( $d_{\text{Bindung}}$ ) in den berechneten 1:1-Komplexen. <sup>a</sup>: Alle Längen in Å <sup>b</sup>: 6-fache Koordination

Kation (Radius <sup>a,b</sup> ) <sup>[110]</sup>	Norbornadien <b>6</b>		Quadricyclan <b>7</b>	
	$d_{\text{Bindung}}^a$	$d_{\text{Ebene}}^a$	$d_{\text{Bindung}}^a$	$d_{\text{Ebene}}^a$
Na <sup>+</sup> (1.02)	0.72	2.34	0.87	2.31
Mg <sup>2+</sup> (0.72)	0.42	2.03	0.53	2.03
Ca <sup>2+</sup> (1.00)	0.81	2.27	0.95	2.26
Sr <sup>2+</sup> (1.18)	1.05	2.43	1.19	2.41
Ba <sup>2+</sup> (1.35)	1.29	2.58	1.41	2.56

Wie erwartet steigt der Abstand des Metallkations zu der Sauerstoffatom-Ebene mit der Größe des Kations. Weiterhin ist dieser Abstand im Quadricyclan **7** immer signifikant größer als im Norbornadien **6**, während die Bindungslänge pro Kation annähernd konstant bleibt. Die Zunahme der Bindungslänge korrespondiert mit dem Wachstum der Ionenradien. Aufgrund dieser Beobachtungen kann auf ein starres Grundgerüst geschlossen werden, welches sich nur begrenzt an die Größe des komplexierten Kations anpassen kann. Aus dem größeren Abstand der Metallkationen zur Sauerstoff-Ebene der Carbonylgruppen im Quadricyclan **7** kann auf einen kleineren Hohlraum im Vergleich zu **6** geschlossen werden. Dies ist eine Erklärung für die in allen Fällen höheren Extraktionskonstanten von **6** gegenüber **7**, wobei die Unterschiede gerade für Kationen mit mittleren Ionenradien am größten ausfallen. Bei sehr kleinen (Li<sup>+</sup>) und sehr großen (Ba<sup>2+</sup>) Kationen spielen die Unterschiede zwischen **6** und **7** hingegen keine große Rolle mehr. Eine Angabe der berechneten Komplexierungsenergien ist im Falle der 1:1-Komplexe wenig aussagekräftig, da die Solvatation sowohl des Liganden als auch des Kations nicht vernachlässigt werden darf.

Vergleicht man die Beispielstrukturen des 1:1-Komplexes von **6** mit Mg<sup>2+</sup> und Ba<sup>2+</sup>, so scheint die Bildung eines 2:1-Komplexes nur mit Ba<sup>2+</sup> möglich (siehe Abb. 5.3). Tatsächlich wurden im Falle der 2:1-Komplexe lediglich für Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> und



**Abb. 5.3:** Darstellung der 1:1-Komplexe von **6** mit  $\text{Mg}^{2+}$  (links),  $\text{Ba}^{2+}$  (Mitte) und des 2:1-Komplexes mit  $\text{Ba}^{2+}$  (rechts).

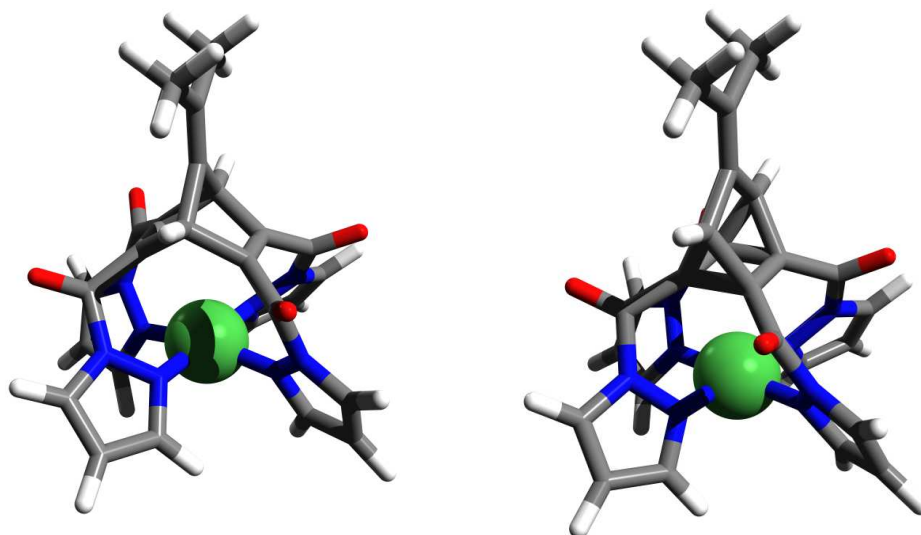
$\text{Ba}^{2+}$  stabile Minima gefunden. Die Bildung eines 2:1-Komplexes ist im Falle von  $\text{Sr}^{2+}$   $1.94 \text{ kcal mol}^{-1}$  weniger exotherm als für  $\text{Ba}^{2+}$ . Für  $\text{Ca}^{2+}$  ist der Unterschied mit  $16.59 \text{ kcal mol}^{-1}$  noch deutlich größer. Bezieht man zusätzlich die Abnahme der Hydratationsenergie mit steigendem Ionenradius mit ein, so würde man für eine Reaktion in wässriger Lösung noch deutlich ausgeprägtere Unterschiede erwarten. Eine mögliche Erklärung für die hohe Selektivität der Liganden **6** und **7** gegenüber  $\text{Ba}^{2+}$  könnte also die Bildung eines 2:1-Komplexes sein.

## 5.4 Rechnungen zum LD-LISC an Norbornadienen und Quadricyclanen

Durch die Umwandlung von vier  $\text{sp}^2$ - zu vier  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen im Laufe der [2+2]-Cycloaddition vom Norbornadien zum Quadricyclan kommt es zu einer deutlichen Änderung der Bindedomänengeometrie des komplexierten Metallkations. Dieser Umstand kann neben den oben beschriebenen Auswirkungen auf das Extraktions- und Transportverhalten von Kationen auch einen Effekt auf die elektronische Struktur des Zentralatoms haben. Durch die Variation der Länge der Komplexbindung kommt es zu einer Modulation der Ligandenfeldaufspaltung. Wählt man ein geeignetes Zentralatom, so kommt es unter Umständen zu einem ligandgetriebenen, lichtinduziertem Spincrossover (LD-LISC). Nickel in der Oxidationsstufe +II hat sich als Zentralatom für derartige Systeme bewährt. Bevor jedoch Komplexierungsversuche mit den Liganden vorgenommen werden, können durch eine theoretische Berechnung der Komplexe bereits im Voraus vielversprechende Kandidaten für Spincrossoververbindungen ausgewählt werden.

### 5.4.1 Pyrazolderivate

In vorausgehenden Untersuchungen wurde die Eignung der Pyrazolide **29** und **30** für eine mögliche Anwendung in Spincrossoverkomplexen untersucht. Dazu wurden Komplexe der Liganden mit  $\text{Co}^{2+}$  und  $\text{Ni}^{2+}$  als Zentralatom sowohl im high-spin- als auch im low-spin-Zustand berechnet. Dies erfolgte in Gaussian 03<sup>[97]</sup> mit dem Dichtefunktional B3LYP,<sup>[99–102]</sup> als Basissatz wurde 6-31G\*<sup>[103–106]</sup> verwendet. Es wurden Geometrieoptimierungen mit anschließenden Frequenzrechnungen für alle Strukturen und elektronischen Zustände durchgeführt. Es handelt sich bei allen Zuständen um Minima. In Abb. 5.4 sieht man deutlich das von den Pyrazolresten ausgebildete, quadratisch-planare Ligandenfeld. Durch die Änderung des Torsionswinkels der Pyrazolreste ist das System in der Lage, den Bindungsabstand zwischen Stickstoff-Donor und Zentralatom in Grenzen zu variieren und sich somit der Größe des gebundenen Kations anzupassen.



**Abb. 5.4:** Berechnete Strukturen der low-spin Nickelkomplexe des Norbornadiens **29** (links) und des Quadricyclans **30** (rechts).

In Tabelle 5.2 finden sich die relativen Energien der betrachteten Komplexe, bezogen auf den Norbornadienkomplex im low-spin-Zustand. Zusätzlich ist auch der mittlere Bindungsabstand ( $d_{\text{Bindung}}$ ) angegeben. Anhand der Energien ist ersichtlich, das im Falle von  $\text{Ni}^{2+}$  im Norbornadien **29** der high-spin-Zustand um  $2.81 \text{ kcal mol}^{-1}$  günstiger ist. Im Gegensatz dazu ist im Quadricyclan **30** der low-spin-Zustand um  $8.07 \text{ kcal mol}^{-1}$  günstiger. Die Energiedifferenz zwischen den leeren Liganden beträgt  $27.74 \text{ kcal mol}^{-1}$ , zurückzuführen auf die höhere Spannung im Quadricyclanderivat **30**. Da die Spannungsenergie weitgehend unabhängig vom komplexierten Kation ist, muss der Grund für die Bevorzugung unterschiedlicher Spinzustände in

einer Destabilisierung des Norbornadien-low-spin-Komplexes oder des Quadricyclan-high-spin-Komplexes gesucht werden. Entweder ist der Hohlraum von **29** zu groß und damit das Ligandenfeld zu schwach, um  $\text{Ni}^{2+}$  zuverlässig im low-spin-Zustand zu halten, oder der Hohlraum von **30** ist zu klein und damit das Ligandenfeld zu stark, als dass  $\text{Ni}^{2+}$  im high-spin-Zustand vorliegen würde. Beide Aspekte lassen sich auf eine Beeinflussung des Spinzustandes des  $\text{Ni}^{2+}$  durch die Größenänderung des zur Verfügung stehenden Hohlrums zurückführen. Die mittlere Bindungslänge hängt wie erwartet vom Spinzustand des komplexierten Metalls ab. Der Ionenradius verändert sich zwischen high-spin  $\text{Ni}^{2+}$  und low-spin  $\text{Ni}^{2+}$  um etwa  $0.2 \text{ \AA}$ ,<sup>[111]</sup> dieser Wert korrespondiert gut mit der berechneten Änderung der Bindungslänge von  $0.14\text{-}0.18 \text{ \AA}$ .

**Tab. 5.2:** Relative Energien und Bindungslängen der low-spin- und high-spin-Komplexe der Pyrazolderivate **29** und **30** mit  $\text{Ni}^{2+}$  und  $\text{Co}^{2+}$  als Zentralatom. Alle Energien in  $\text{kcal mol}^{-1}$ .  $d_{\text{Bindung}}$ : Mittlere Bindungslänge zwischen Zentralatom und Stickstoffdonor in  $\text{\AA}$ .

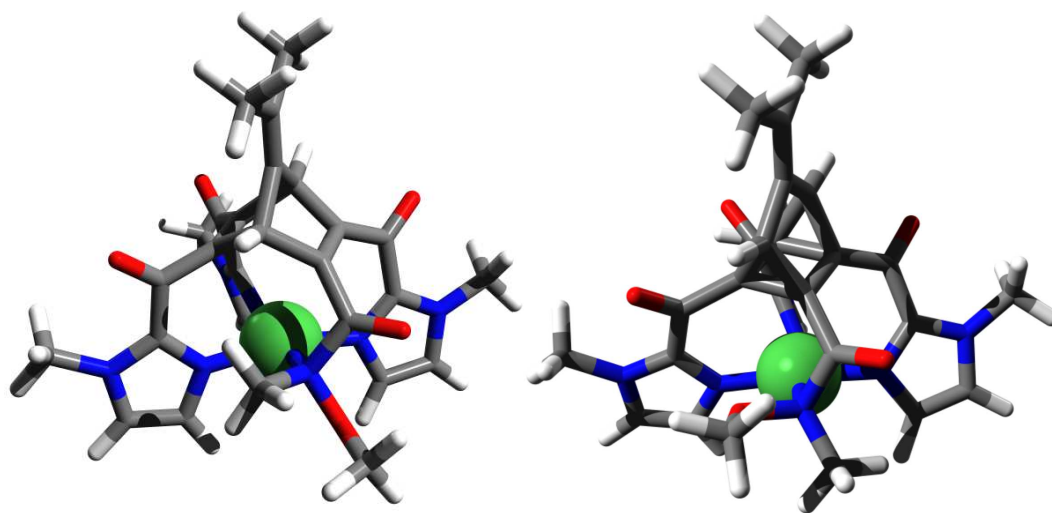
	$E_0$	$\Delta H$	$\Delta G$	$d_{\text{Bindung}}$
<b>29</b> · $\text{Ni}^{2+}$ (ls)	0	0	0	1.90
<b>29</b> · $\text{Ni}^{2+}$ (hs)	-2.81	-2.18	-4.63	2.04
<b>30</b> · $\text{Ni}^{2+}$ (ls)	17.40	17.14	17.40	1.92
<b>30</b> · $\text{Ni}^{2+}$ (hs)	25.47	25.84	22.89	2.10
<b>29</b> · $\text{Co}^{2+}$ (ls)	0	0	0	1.96
<b>29</b> · $\text{Co}^{2+}$ (hs)	-3.26	-2.68	-4.71	2.10
<b>30</b> · $\text{Co}^{2+}$ (ls)	25.07	25.39	23.77	1.94
<b>30</b> · $\text{Co}^{2+}$ (hs)	20.59	20.29	20.96	2.08

Im Falle der Cobaltkomplexe stellt sich der high-spin-Komplex sowohl im Falle des Norbornadiens **29** als auch des Quadricyclans **30** als stabiler heraus. Trotz des größeren Ionenradius ist das Ligandenfeld der Pyrazolderivate laut Rechnung also zu schwach, um bei  $\text{Co}^{2+}$  einen Spinwechsel in den low-spin-Zustand hervorzurufen.

Aufgrund der Tatsache, dass die Rechnungen ohne Einbeziehung von Gegenionen oder Lösemittelleffekte durchgeführt wurden, ist die Aussagekraft begrenzt. Trotzdem liefern sie einen möglichen Hinweis auf eine Eignung der Pyrazolderivate **29** und **30** als Liganden für Spincrossoverkomplexe. Dabei scheint das Ligandenfeld von **30** für  $\text{Ni}^{2+}$  als Zentralatom stark genug zu sein, um den low-spin-Zustand zu favorisieren.

### 5.4.2 *N*-Methylimidazolderivate

Während der Synthese der ketonfunktionalisierten Derivate stellte sich heraus, dass die vierfache Umwandlung der WEINREB-Amide in Ketone nicht erfolgt. Stattdessen werden dreifachsubstituierte Derivate gefunden. Fraglich ist, ob auch diese Verbindungen sich als Liganden für Übergangsmetallkomplexe eignen. Unter Umständen ist die verbliebene WEINREB-Amidfunktion in der Lage, über das Stickstoffatom ebenfalls als Donor zu fungieren. Um dies zu überprüfen, wurden Rechnungen der dreifachsubstituierten *N*-Methylimidazolderivate **76** und des entsprechenden Quadricyclans mit Nickel als Zentralatom durchgeführt. Die Rechnungen erfolgten in Gaussian 09<sup>[98]</sup> mit dem Dichtefunktional B3LYP,<sup>[99–102]</sup> als Basissatz wurde 6-31G\*<sup>[103–106]</sup> verwendet. Als Zentralatom wurde Ni<sup>2+</sup> eingesetzt, welches durch die drei Imidazolreste und die Amidfunktion in einem quadratisch-planaren Ligandenfeld gebunden werden sollte. Zu diesem Zweck wurden Geometrieoptimierungen sowie Frequenzrechnungen sowohl des Norbornadien- als auch des Quadricyclan-komplexes jeweils im high-spin- und im low-spin-Zustand durchgeführt. Es handelt sich bei allen Strukturen um Minima. Die Ergebnisse zeigen, dass auch ein nur dreifachsubstituiertes Derivat in der Lage ist, Metallkationen in einem quadratisch-planaren Ligandenfeld zu binden (siehe Abb. 5.5). Dabei fungiert das Stickstoffatom der Amidgruppe als vierter Ligand. Hierdurch kommt es zu einer Verzerrung des Ligandenfeldes, welche sich durch unterschiedliche Bindungslängen äussert. Die Bindungsparameter sowie Energiedifferenzen der berechneten Komplexe, bezogen auf den Norbornadienkomplex im low-spin-Zustand, finden sich in Tab. 5.3.



**Abb. 5.5:** Berechnete Strukturen der low-spin-Komplexe von Ni<sup>2+</sup> mit den Tris(*N*-methylimidazol)norbornadien **76** (links) und dem entsprechenden Quadricyclan (rechts).

**Tab. 5.3:** Relative Energien und Bindungslängen der low-spin- und high-spin-Komplexe des Imidazolderivates **76** und des entsprechenden Quadricyclans (Qua) mit Ni<sup>2+</sup> als Zentralatom. Alle Energien in kcal mol<sup>-1</sup>.  $d_{\text{Imidazol}}$ : Mittlere Bindungslänge zwischen Zentralatom und Imidazol-Stickstoff in Å.  $d_{\text{Amid}}$ : Bindungslänge zwischen Zentralatom und Amid-Stickstoff in Å.

	$E_0$	$\Delta H$	$\Delta G$	$d_{\text{Imidazol}}$	$d_{\text{Amid}}$
<b>76</b> ·Ni <sup>2+</sup> (ls)	0	0	0	1.92	2.00
<b>76</b> ·Ni <sup>2+</sup> (hs)	-1.58	-0.62	-4.09	2.05	2.28
Qua·Ni <sup>2+</sup> (ls)	12.25	12.09	12.88	1.90	2.02
Qua·Ni <sup>2+</sup> (hs)	12.08	12.76	10.08	2.02	2.39

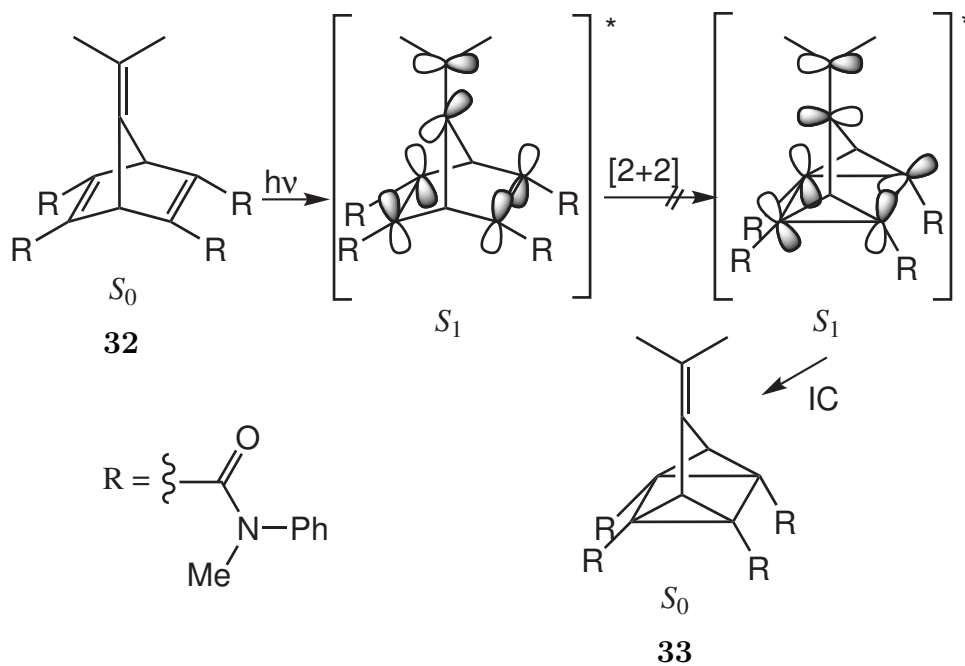
Die Energieunterschiede zwischen low-spin- und high-spin-Komplex fallen sowohl für das Norbornadien **76** als auch für das Quadricyclan als Ligand gering aus. Während sich die Bindungslänge der Imidazol-Nickel-Bindung ( $d_{\text{Imidazol}}$ ) nur wenig ändert (ca. 0.1 Å), steigt der Abstand zwischen Amid-Stickstoff und Nickel ( $d_{\text{Amid}}$ ) beim Übergang vom low-spin- in den high-spin-Zustand deutlich (0.3-0.4 Å) an. Durch die größere konformationelle Freiheit der WEINREB-Amidgruppe ist das System in der Lage, sich an den elektronischen Zustand des Zentralatoms anzupassen. Mit einem Spinwechsel allein durch die Isomerisierung zwischen Norbornadien- und Qudaricyclan kann daher nicht gerechnet werden. Der Einfluss zusätzlicher Liganden bzw. Gegnionen wird durch diese Rechnungen jedoch nicht erfasst. Unter Umständen könnten sich also auch diese Systeme als Ligaden für Spincrossoverkomplexe eignen.

## 5.5 Berechnungen zum elektronischen Einfluss der Epoxidierung

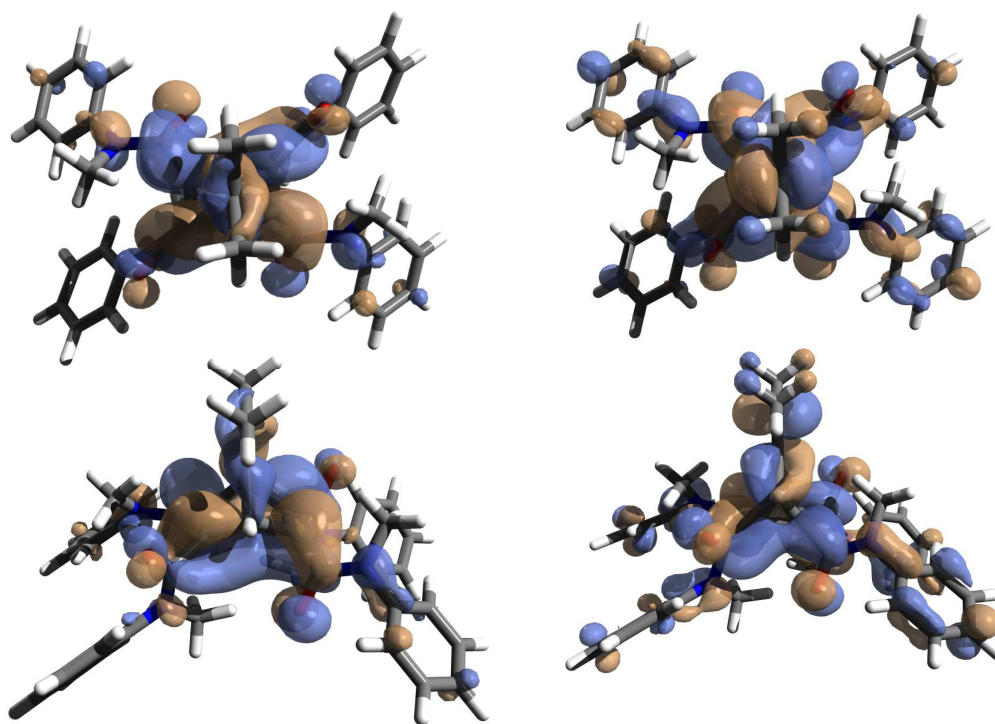
Die Untersuchung des Tetrakis(*N*-methylanilids) **32** zeigte, dass durch Bestrahlung mit UV-Licht (313 nm) das korrespondierende Quadricyclan **33** nicht gebildet wird. Ein ähnliches Verhalten zeigen sowohl das Tetrakis(diphenylamid) **9** als auch das sekundäre Phenylamid, wobei letzteres im photostationären Gleichgewicht immerhin einen Anteil von 15 % Quadricyclan aufweist. Ein Grund für das schlechte Isomerisierungsverhalten ist die Stabilisierung der Norbornadienderivate durch Ausbildung eines konjugierten  $\pi$ -Elektronensystems. Diese erklärt aber die vollkommene Abwesenheit des Quadricyclanderivats **33** nur unzureichend. Ein weiterer Grund für die ausbleibende Bildung von **33** scheint dem Einfluss der Isopropylidengruppe geschuldet. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurden Berechnungen der Tetrakis(*N*-methylanilide) **32** und **33** sowie ihrer Epoxide **54** und **95** durchgeführt. Diese erfolgten in Gaussian 09<sup>[98]</sup> mit dem Dichtefunktional B3LYP,<sup>[99–102]</sup> als Basissatz wurde 6-31G\*<sup>[103–106]</sup> verwendet. Es wurden Geometrieoptimierungen mit anschließender Frequenzrechnung durchgeführt. Es handelt sich bei allen Strukturen um Minima. Von Interesse sind insbesondere die Form und Symmetrie der an der Isomerisierung beteiligten Orbitale. Da es sich um eine photochemische [2+2]-Cycloaddition handelt, ist eine Betrachtung des LUMOs (lowest unoccupied molecular orbital) des Grundzustandes ( $S_0$ ), dies entspricht dem HOMO (highest occupied molecular orbital) des ersten angeregten Zustandes ( $S_1$ ), notwendig.

Eine schematische Darstellung der Isomerisierung findet sich in Abb. 5.6, die vollständigen Orbitalplots der LUMOs der isopropylidensubstituierten Isomere sind in Abb. 5.7 dargestellt. Durch die Absorption eines Photons gelangt das Norbornadien in den ersten angeregten Zustand ( $S_1$ ). Dessen HOMO entspricht dem LUMO des Grundzustandes ( $S_0$ ). Im Falle des Norbornadiens ist hier zwar eine bindende Wechselwirkung im Bereich der zukünftigen neuen Bindungen des Quadricyclans sichtbar, das Orbital erstreckt sich jedoch auch in den Bereich der Isopropylidengruppe. Betrachtet man jedoch das Produkt-LUMO des Quadricyclans, so zeigt sich ein eher eingeschnürt antibindender Charakter im Bereich der C(1-7) und C(5-6)-Bindungen. Zusätzlich besitzt dieses Orbital den Charakter eines  $\pi^*$ -Orbitals der Isopropylidengruppe.





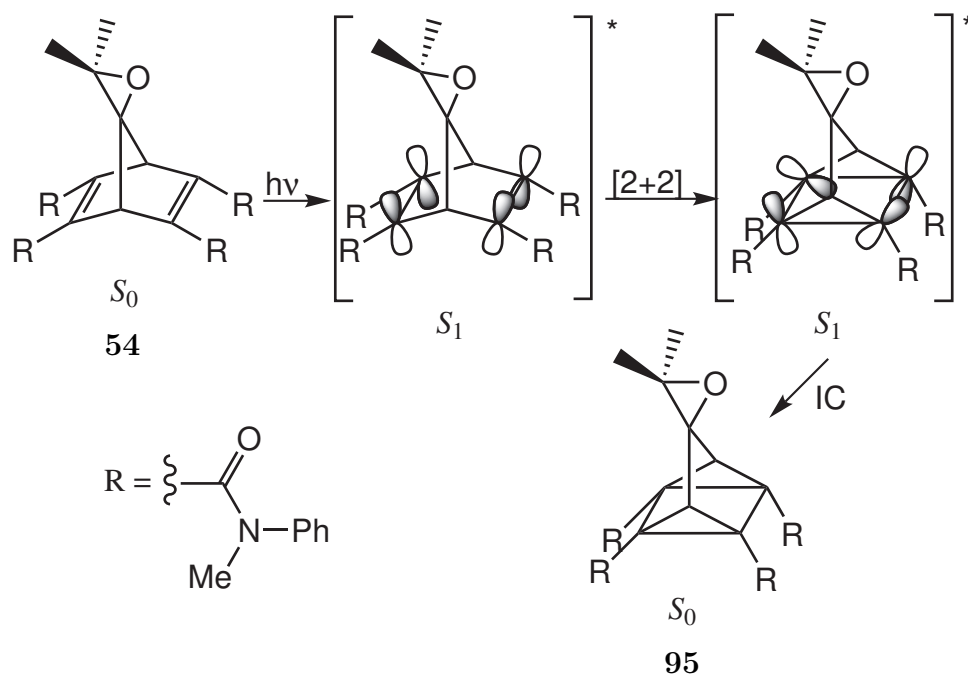
**Abb. 5.6:** Schematische Darstellung der Isomerisierung des isopropylidensubstituierten Norbornadiens **32**. IC = Internal Conversion.



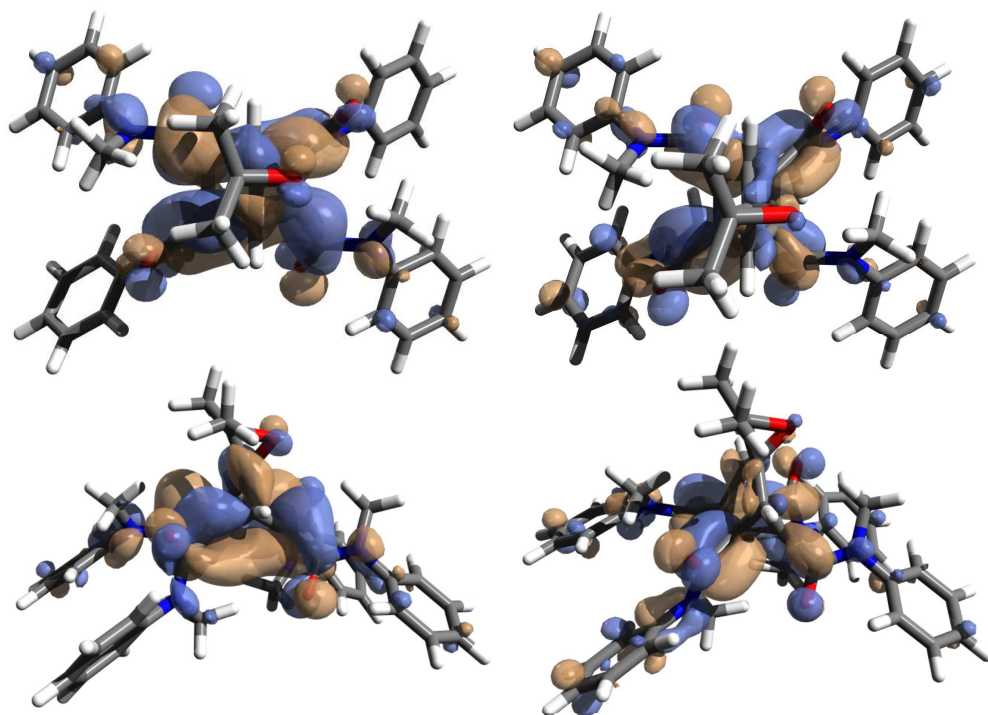
**Abb. 5.7:** Dargestellt sind die Molekülorbitalplots des LUMOs der Tetrakis(*N*-methylanilide), oben jeweils in *z*-Richtung, unten in schräger Draufsicht. links: Norbornadien **32** rechts: Quadricyclan **33**.

Im Falle der ethersubstituierten Derivate konnte durch eine Epoxidierung der Isopropylidengruppe eine deutliche Verbesserung des Schaltverhaltens erreicht werden.<sup>[36,72]</sup> Aufgrund dieser Tatsache wurde der Einfluss einer Epoxidierung auch für die Tetrakis(*N*-methylanilide) **32** und **33** theoretisch untersucht. Auch hier findet sich in Abb. 5.8 zunächst eine schematische Darstellung der Isomerisierung, die vollständigen Orbitalplots der LUMOs der epoxidierten Derivate sind in Abb. 5.9 dargestellt.

Die Betrachtung der Orbitalplots zeigt, dass es zu einer deutlichen Verbesserung des Schaltverhaltens durch die Epoxidierung kommen sollte. Das LUMO des Norbornadiens besitzt kaum Anteile im Bereich der ehemaligen Isopropylidengruppe. Zusätzlich ist die bindende Wechselwirkung im Bereich der zukünftigen neuen Bindungen des Quadricyclans deutlich stärker ausgeprägt. Auch anhand des LUMOs des Quadricyclans sind diese Änderungen sichtbar: Es zeigt eine stärkere bindende Wechselwirkung im Bereich der neugebildeten Bindungen. Das LUMO erstreckt sich bis in die Carbonylgruppen, daher wird die leichte Verdrillung der Orbitale auf eine Verdrehung dieser Substituenten zurückgeführt.



**Abb. 5.8:** Schematische Darstellung der Isomerisierung des epoxidierten Norbornadiens **32**. IC = Internal Conversion



**Abb. 5.9:** Dargestellt sind die Molekülorbitalplots des LUMOs der epoxidierten Tetraakis(*N*-methylanilide), oben jeweils in *z*-Richtung, unten in schräger Draufsicht. links: Norbornadien **54** rechts: Quadricyclan **95**.

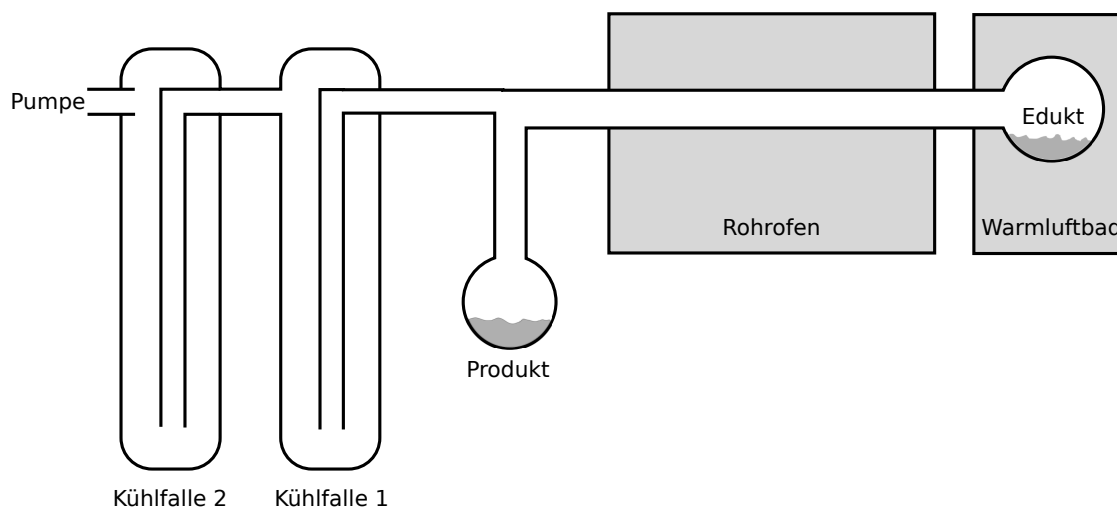
Die Berechnung und Analyse der Molekülorbitale deutet auf eine deutliche Verbesserung des Schaltverhaltens durch die Epoxidierung der Isopropyliden-Doppelbindung hin. Da das Quadricyclan **33** aber weder durch photochemische Isomerisierung aus **32** noch durch die direkte Funktionalisierung der Carbonsäure **14** zugänglich ist, müssen die Epoxidierungsversuche ausgehend von **32** erfolgen. Die entsprechenden Versuche werden in Kapitel 3.4 beschrieben.



## 6 Apparaturen

### 6.1 Pyrolyse

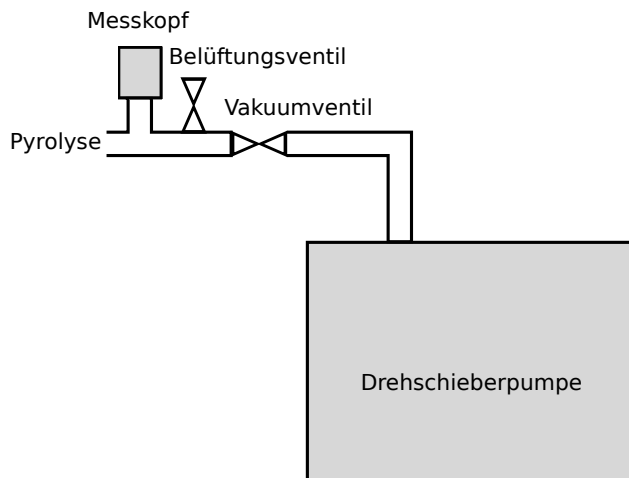
Die Pyrolyseapparatur wurde ausgehend von einem Quarzrohr (Aldrich) mit 3 Kugelschliffen KS 19/9 mit O-Ring-Nut aufgebaut. Das Rohr befindet sich in einem Rohrofen (Thermolyne Typ 21100) mit elektronischer Temperaturregelung (Lippok HTR 93-6). Dabei erfolgt auf einer Seite die Anbringung des Eduktkolbens, auf der anderen Seite wird der Produktkolben sowie zwei Kühlfallen angebracht (siehe Abb. 6.1). Um das Verdampfen von schwerflüchtigen Verbindungen zu erleichtern, kann der Eduktkolben durch ein Warmluftbad zusätzlich beheizt werden. Alle Kugelschliffe müssen mit arretierbaren Klammern fixiert werden, um eine ausreichende Dichtigkeit zu gewährleisten. An der Olive der Kühlfalle wird über Vakuumschlauch das Pumpensystem angeschlossen.



**Abb. 6.1:** Schematische Darstellung der verwendeten Pyrolyseapparatur.

Das Pumpensystem wurde auf Kleinflansch DN 16-Verbindungen basierend aufgebaut. Direkt an der Schlaucholive erfolgt die Vakuummessung durch einen Pirani-Messkopf VSP62MV (Thyracont), danach folgt eine Belüftungs- und ein Vakuumventil. Die Ventilgehäuse wurden aus Aluminium, die Ventilsitze aus Messing und die Ventilmadeln aus Teflon gefertigt. Das Vakuumventil lässt hat eine einstellbare Öffnungsweite von 0-4 mm, das Belüftungsventil von 0-1.6 mm. Beide Ventile sind durch Federdruck selbstschließend und werden durch handelsübliche Servos (Mo-

delcraft RS2 MG/BB) fernbetätigt. Als Pumpe wird eine Ölschieberpumpe (vacuumbrand RZ 8) verwendet.

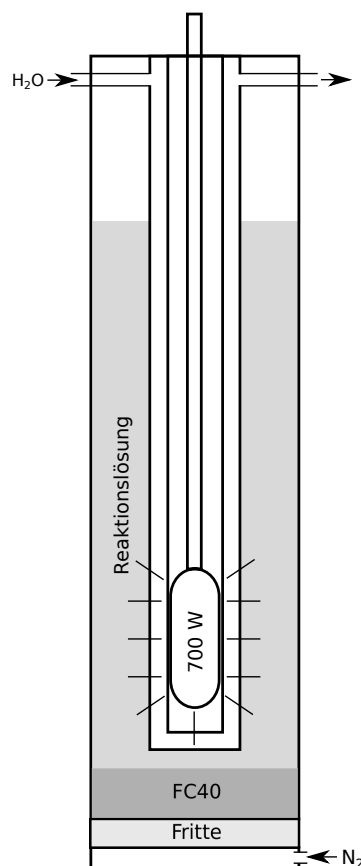


**Abb. 6.2:** Schematische Darstellung des für die Pyrolyse verwendeten Vakuumsystems.

Die Steuerung der Ventile und das Auslesen des Druckmesskopfes erfolgen computergestützt. Durch ein USB-Interfaceboard (Velleman K8061) wird das analoge Signal des Messkopfes (0-10V) digitalisiert beziehungsweise die digitalen Sollwerte für die Ventile in eine analoge Ausgangsspannung (0-10 V) umgesetzt. Diese wird durch eine Zusatzschaltung in das Signal für die Servos umgewandelt. Der Schaltplan dieser Ventil- und Messkopfsteuerung befindet sich im Anhang. Durch eine Software erfolgt die Berechnung und Ausgabe des Druckmesswertes, die auch grafisch erfolgen kann, sowie die Ansteuerung der Ventile. Dabei wurde Wert auf eine einfache Erweiterbarkeit des Systems gelegt, so dass zukünftig beispielsweise die Temperaturregelung des Ofens oder eine automatische Druckregelung ebenfalls auf Basis dieser Steuerung erfolgen kann. Eine Darstellung der grafischen Benutzeroberfläche der Software befindet sich im Anhang, der Quellcode auf der beiliegenden CD.

## 6.2 UV-Belichtungsreaktor

Die Belichtungsapparatur ist aus Normalglas (Pyrex) aufgebaut (siehe Abb. 6.3). Als Lampe wird ein 700 W Quecksilberhochdruckstrahler TQ 718 der Fa. Heraeus verwendet. Der Lampenkörper befindet sich in einem Rohr (Pyrexglas) mit Wasserkühlung, welches in die Reaktionsmischung eintaucht. Am Boden des Reaktors befindet sich eine Fritte, über die während der Belichtung Stickstoff durch die Reaktionsmischung geleitet wird, um die Durchmischung zu gewährleisten. Damit das ausfallende Produkt sich nicht in der Fritte festsetzt, wird die Reaktionsmischung mit der Perfluorverbindung FC-40 unterschichtet.



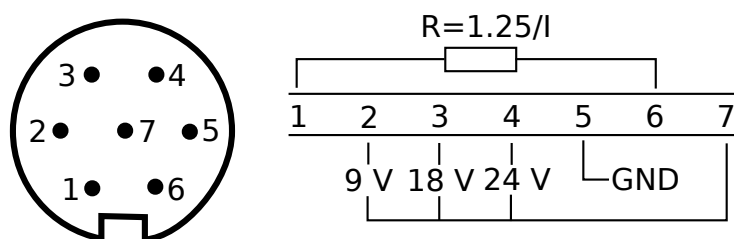
**Abb. 6.3:** Schematische Darstellung des verwendeten Belichtungsreaktors.

### 6.3 Universalnetzteil für High-Power-LEDs

Zu der Routineanalytik schaltbarer Verbindungen gehört die Bestimmung der photostationären Zustände bei Belichtung mit verschiedenen Wellenlängen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein modulares Belichtungssystem entwickelt, durch das verschiedene LEDs unterschiedlicher Hersteller an einem Netzteil betrieben werden können. Durch eine Steckerkodierung erfolgt dabei die Adaption der Netzteilparameter an die Spezifikation der LEDs, so dass keine fehleranfälligen Einstellungen durch den Benutzer notwendig sind. Dieses System hat den Vorteil, die Bereitstellungskosten für neue Wellenlängen auf die Kosten für die LEDs sowie die unmittelbare Peripherie (Kühlkörper, Kabel, Stecker) zu begrenzen. Dies ermöglicht die Bereitstellung einer Vielzahl von LEDs in kleinen Wellenlängenabstufungen, womit die idealen Belichtungsbedingungen substanzspezifisch und schnell ermittelt werden können.

Das Netzteil arbeitet mit einer Eingangsspannung von 24 V Gleichspannung aus einem handelsüblichen Steckernetzteil (Fa. Sunny Typ SYS13087-2424-W2E). Die Eingangsspannung wird durch zwei Spannungswandler L78S18 und L78S09 auf 18 V

bzw. 9 V gewandelt. Als Spannungswandler wurden in diesem Prototypen der Einfachheit halber Linearregler verwendet, es spricht jedoch nichts gegen die zukünftige Verwendung von Schaltreglern. Als Konstantstromquelle dient ein einstellbarer Spannungsregler LM317 (1.5 A Typ) mit entsprechendem externen Referenzwiderstand. Die LED-Einheiten werden über einen siebenpoligen Stecker (Fa. binder Serie 678) an das Netzteil angeschlossen. Durch die Kontakte 2,3 und 4 erfolgt die Spannungsauswahl durch eine Brücke auf Kontakt 7, welcher mit dem Eingang der Konstantstromquelle verbunden ist. Durch den Referenzwiderstand zwischen Kontakt 1 und 6 wird die Stromstärke durch die LED festgelegt und Kontakt 5 dient als Masse.



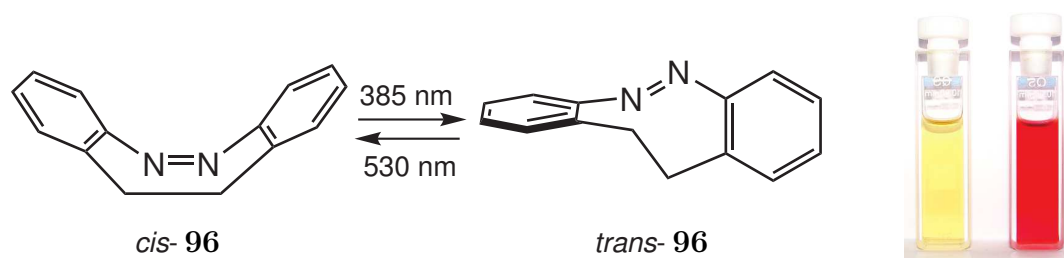
**Abb. 6.4:** Polbild des verwendeten Steckers (binder Serie 678)(links) und Nutzung der Kontakte (rechts).

Durch dieses Netzteil können LEDs bis zu einer Stromstärke von etwa 1 A und einer Vorwärtsspannung von etwa 20 V zuverlässig mit einem konstanten Strom versorgt werden. Die Anpassung an die Parameter der LED erfolgt dabei durch eine Drahtbrücke im Stecker sowie den Referenzwiderstand, welcher mit auf dem Kühlkörper angebracht wird. Der Schaltplan für das Universalnetzteil befindet sich im Anhang.

## 6.4 Hochleistungs-LED-Photoreaktor

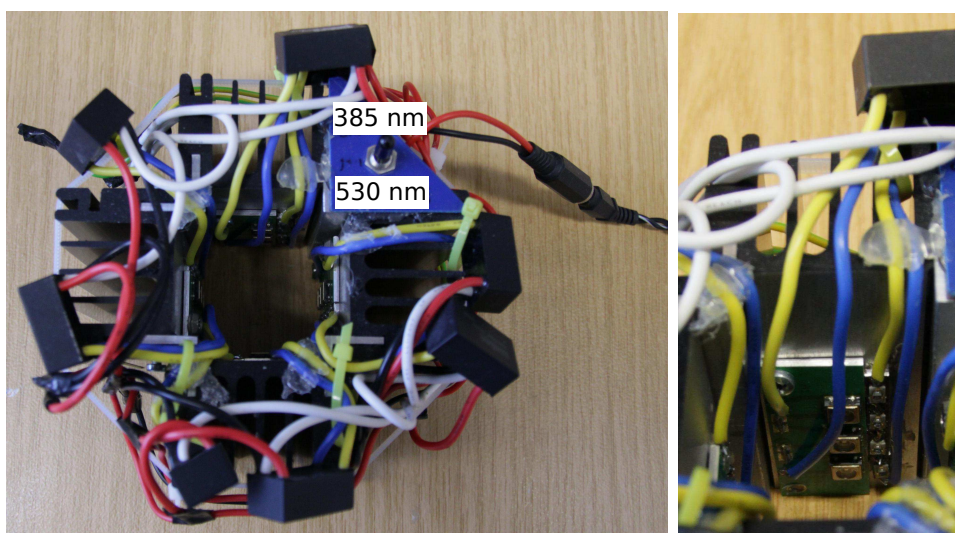
Um die Photochemie öffentlichkeitswirksam präsentieren zu können, müssen geeignete Experimente für Demonstrationszwecke entwickelt werden. Eine Möglichkeit ist das Hervorrufen von Farbänderungen durch photochemische Reaktionen. Bei Verwendung gängiger Lichtquellen erfordert eine ausreichende Umsetzung bei sichtbaren Konzentrationen jedoch systemabhängig eine Belichtungszeit von etwa 10 min, was die Verwendung in Vorträgen erschwert. Durch die Verwendung von High-Power-LEDs lässt sich dieser Nachteil beheben. In diesem Fall wird die photochemische Isomerisierung von *cis*- zu *trans*-Diazocin (**96**) für Demonstrationszwecke genutzt (siehe Abb. 6.4). Die Isomerisierung geht einher mit einer gut wahrnehmbaren Farbänderung der gelösten Verbindung von gelb (*cis*-**96**) nach rot (*trans*-**96**).<sup>[112]</sup>





**Abb. 6.5:** Die Belichtung von *cis*- zu *trans*-Diazocin (**96**) resultiert in einem deutlichen Farbwechsel von gelb (*cis-96*) (links) nach rot (*trans-96*) (rechts).

Um die Farbänderung in möglichst kurzer Zeit hervorzurufen, bedarf es einer intensiven Einstrahlung durch Licht der Wellenlänge 385 nm (*cis*- zu *trans-96*) beziehungsweise 530 nm (*trans*- zu *cis-96*). Hierfür eignen sich LEDs des Typs Nichia NCSU034B (385 nm) und Luxeon LXML PM01-0080 (530 nm). Es wurde ein Reaktor entworfen, in dem von 4 Seiten auf die Probe eingestrahlt wird (siehe Abb. 6.4). Pro Seite wurden 3 (385 nm) bzw. 4 (530 nm) LEDs verbaut. Die Ansteuerung der LEDs erfolgt seitenweise über Konstantstromquellen des Typs aimtec AMLDLW-3050Z bzw. -3070Z. Als Spannungsquelle dient ein Tischnetzteil (voltcraft FTFS 24-48W). Der Schaltplan befindet sich im Anhang. Durch die Verwendung dieses Reaktors sind für Lösungen der Konzentration  $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  Belichtungszeiten von etwa 10 s ausreichend. Die emittierte Leistung beträgt 6.48 W bei 385 nm und 3.45 W (2200 lm) bei 530 nm. Der Reaktor ist dabei handlich genug, um zu Präsentationen mitgenommen zu werden. Außerdem können in kurzer Zeit hohe Stoffumsätze für chemische Experimente erreicht werden.



**Abb. 6.6:** Belichtungsreaktor zur schnellen Belichtung von Diazocinlösungen.



## 7 Zusammenfassung und Ausblick

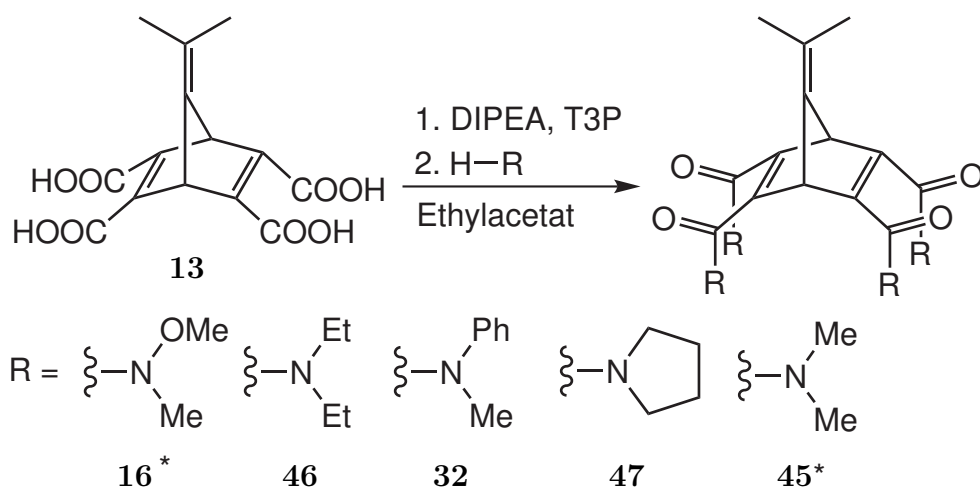
### 7.1 Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Synthese und Untersuchung von Liganden auf Basis des Norbornadien-Quadricyclan-Systems. Dazu wurden die bereits bekannten, amidsubstituierten Liganden weiterentwickelt und die neue Klasse der ketonsubstituierten Liganden erschlossen. Anschließend wurden diese neuen Verbindungen bezüglich ihrer Schalteigenschaften untersucht und charakterisiert. Insbesondere in Hinblick auf eine spätere Anwendung als Ionentransporter oder als Ligand für Spincrossoverkomplexe ist eine möglichst quantitative und saubere Schaltbarkeit ohne Nebenprodukte erforderlich. Die Isomerisierung sollte vorzugsweise photochemisch erfolgen. Durch Molecular Modeling konnte bereits im Vorfeld eine erste Abschätzung der Komplexierungseigenschaften der untersuchten Systeme erfolgen. Zusätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit die Verwendung von High-Power-LEDs als Energiequelle für photochemische Reaktionen etabliert.

#### 7.1.1 Synthetisierte Liganden

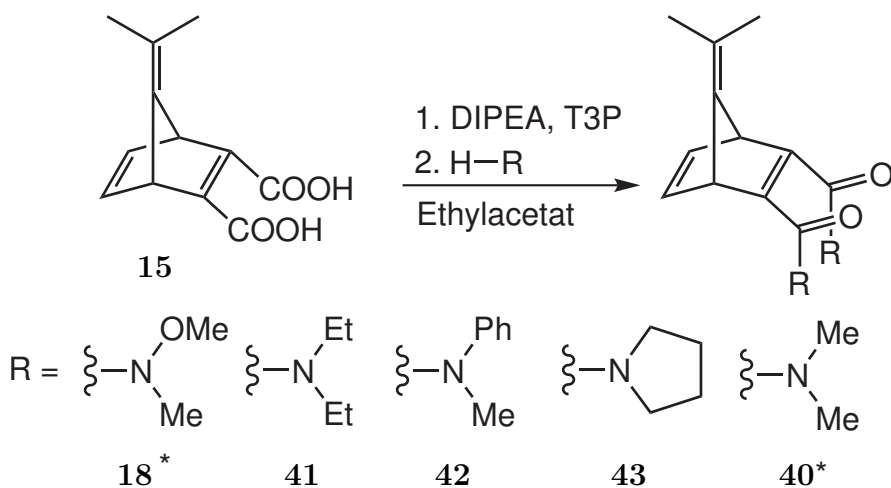
Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Liganden gehören zwei verschiedenen Verbindungsklassen an. Die Gruppe der amidsubstituierten Norbornadiene, deren Darstellung bereits in vorherigen Arbeiten untersucht wurde,<sup>[38,39,42,43]</sup> konnte um das Tetrakis(*N*-methylanilid) **32**, das Tetrakis(1-pyrrolidinylcarbonyl)derivat **47** sowie das Tetrakis(*N,O*-dimethylhydroxylamid) **16** erweitert werden. Für die Darstellung dieser Verbindungen wurde ein neues Syntheseprotokoll entwickelt (siehe Abb. 7.1). Durch die Benutzung von T3P **37** als Kupplungsreagenz konnte auf die vorige Umwandlung der Carbonsäure **13** in das Säurechlorid **17** verzichtet und direkt das entsprechende Carbonsäureamid erhalten werden. Dies hat neben einer einfacheren Durchführung zusätzlich den Vorteil einer Ausbeutensteigerung von 12 % auf 59 % im Falle des Tetrakis(diethylamids) **46**. Das WEINREB-Amid **16** konnte auf diesem Weg in ausreichenden Mengen für weitere Umsetzungsversuche dargestellt werden. Das Tetrakis(dimethylamid) **45** wurde zwar dargestellt, konnte jedoch nicht aufgereinigt werden.

Im Rahmen der Erprobung des Kupplungsreagenzes **37** wurde auch die Synthese der zweifach substituierten Amide untersucht. Diese Verbindungen wurden



**Abb. 7.1:** Die Darstellung der amidfunktionalisierten Liganden erfolgte durch Umsetzung der Carbonsäure **13** mit den Aminen bzw. Aminhydrochloriden. Als Kupplungsreagenz wurde T3P **37** eingesetzt. \*: Das Aminhydrochlorid wurde eingesetzt.

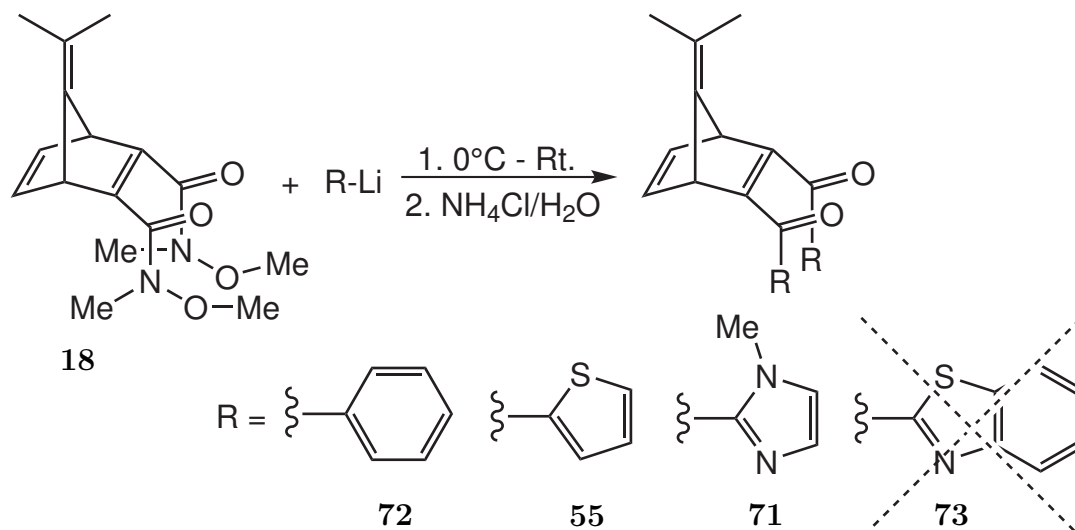
im Rahmen dieser Arbeit erstmalig dargestellt und charakterisiert. Es konnte das Bis(dimethylamid) **40**, Bis(diethylamid) **41**, Bis(1-pyrrolidinylcarbonyl)derivat **43**, Bis(*N,O*-dimethylhydroxylamid) **18** sowie das Bis(*N*-methylanilid) **42** synthetisiert werden.



**Abb. 7.2:** Während der Untersuchung des Kupplungsreagenzes T3P **37** erfolgte ebenfalls die Darstellung der Norbornadienamide. \*: Das Aminhydrochlorid wurde eingesetzt.

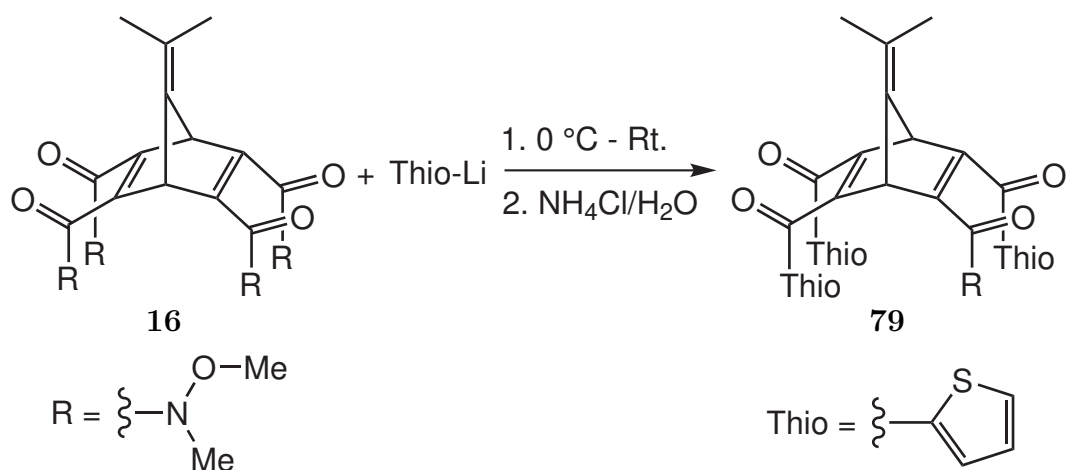
Die Gruppe der ketonsubstituierten Norbornadiene war bisher weitgehend unbekannt. Lediglich das Dibenzolyderivat **72** wurde bereits synthetisiert, wobei die Verbindung auf einem abweichenden Syntheseweg dargestellt wurde.<sup>[93]</sup> Durch die

Verfügbarkeit von ausreichenden Mengen der WEINREB-Amide **16** und **18** konnte die Umsetzung mit lithiierten Aromaten ausführlich untersucht werden. Dabei konnte aus **18** als Edukt das Bis(thienylcarbonyl)derivat **55**, Bis(*N*-methylimidazolcarbonyl)norbornadien **71** sowie das Dibenzoylderivat **72** synthetisiert werden. Die Darstellung des entsprechenden Benzothiazolylderivates **73** gelang aufgrund der geringen thermischen Stabilität des 2-Lithiumbenzothiazols nicht.



**Abb. 7.3:** Die Umsetzung des Bis(*N,O*-dimethylhydroxylamids) **18** mit verschiedenen lithiierten Aromaten lieferte die Bis(arylcarbonyl)derivate.

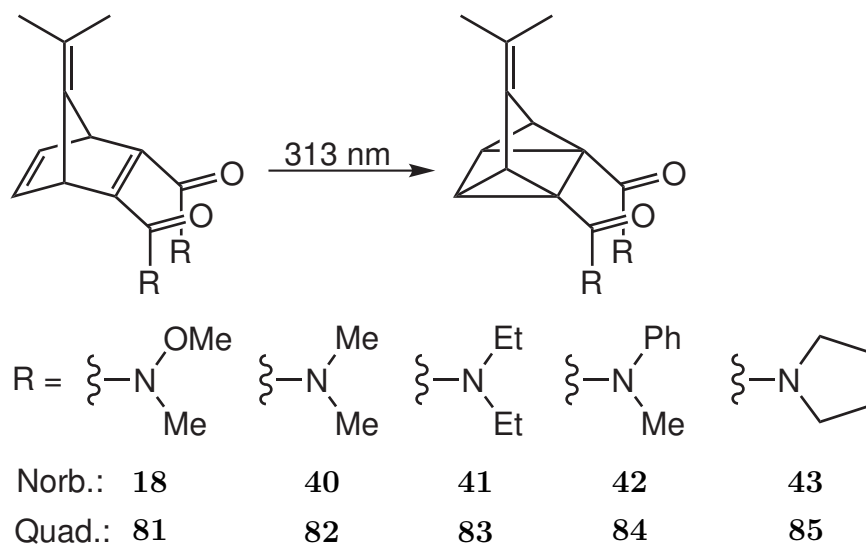
Die auf diesen Ergebnissen aufbauende Synthese der vierfach substituierten Ketone gelang aufgrund des zu hohen sterischen Anspruches der intermediären Chelatkomplexe nicht. Stattdessen konnte für die Umsetzung des WEINREB-amids **16** mit Thiophen das dreifach substituierte Produkt **79** isoliert werden. Das Additionsprodukt aus 2-Lithium-*N*-methylimidazol mit **16** konnte aufgrund der Wasserlöslichkeit des Produktes nicht isoliert werden. Die Umsetzung mit 2-Lithiumbenzothiazol lieferte lediglich das Zweifachaddukt in isolierbaren Ausbeuten, die Bildung des Dreifachadduktes scheitert wiederum an der Instabilität des Lithiumreagenzes. Anhand des Thiophenderivates **79** konnten aber erste Untersuchungen zu den Schalteigenschaften derartiger Liganden durchgeführt werden.



**Abb. 7.4:** Die Umsetzung des Tetrakis(*N,O*-dimethylhydroxylamid) **16** mit 2-Lithiumthiophen lieferte das Dreifachaddukt **79**.

### 7.1.2 Untersuchung der Schalteigenschaften

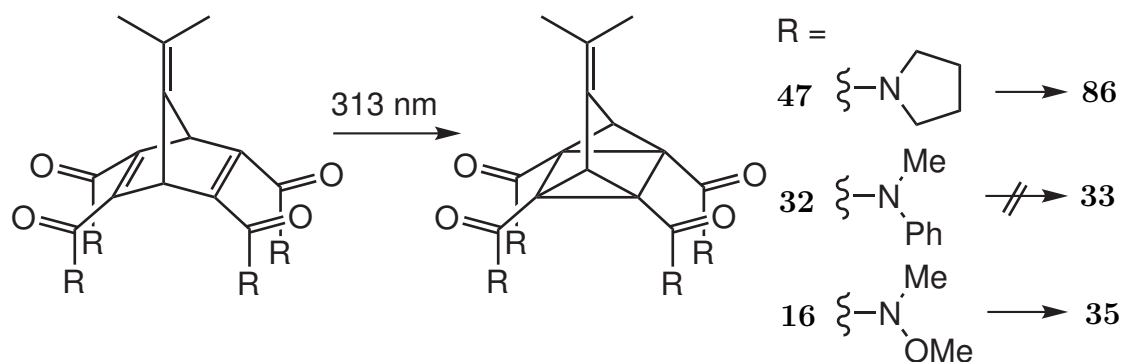
Die Untersuchung der Schalteigenschaften der amidfunktionalisierten Liganden zeigte das erwartete Ergebnis. Die Belichtung der zweifachsubstituierten Norbornadiene mit UV-Licht (313 nm) lieferte innerhalb von zwei bis fünf Stunden nahezu quantitative Ausbeuten der jeweiligen Quadricyclane. Hervorzuheben ist hierbei die gute Schaltbarkeit des *N*-Methylanilids **42**, welches bereits nach 2.5 h vollständig in das Quadricyclan überführt wurde.



**Abb. 7.5:** Photochemische [2+2]-Cycloaddition der Norbornendiendiamide zu den entsprechenden Quadricyclanen.

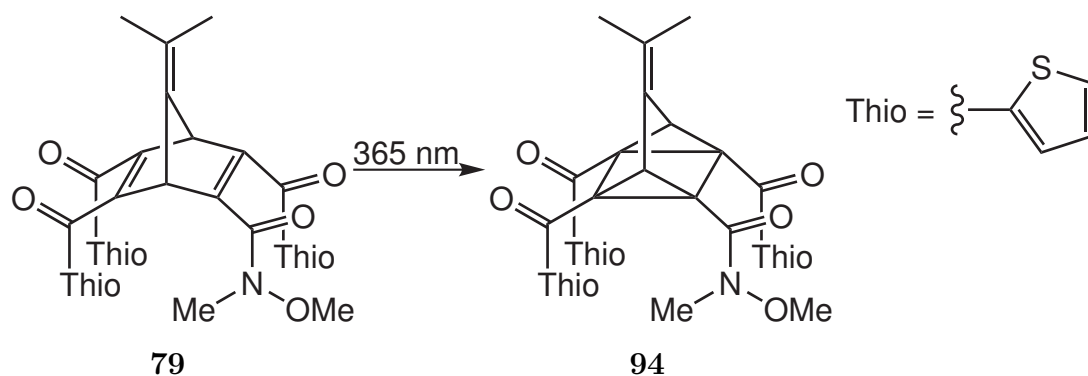
Bei der Belichtung der vierfach substituierten Amide konnten die hohen Erwartungen nicht erfüllt werden. Das *N*-Methylanilid **32** enttäuschte durch ausbleibende

Isomerisierung und das WEINREB-Amid **16** durch das Auftreten von Zersetzungsprodukten. Das Tetrakis(1-pyrrolidinylcarbonyl)norbornadien **47** konnte durch Belichtung quantitativ in das Quadricyclan **86** überführt werden, wobei durch die Verbrückung der Ethylenreste zum Fünfring, Nebenreaktionen ausblieben. Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit denen, die WINKLER für ähnliche Verbindungen gefunden hatte.<sup>[39]</sup>



**Abb. 7.6:** Photochemische [2+2]-Cycloaddition der Norbornadientetraamide zu den entsprechenden Quadricyclanen.

Die Untersuchung der Schalteigenschaften der ketonfunktionalisierten Liganden wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals durchgeführt. Durch das größere  $\pi$ -Elektronensystem zeigen alle Verbindungen dieses Typs eine im Vergleich zu den Amiden längerwellige Absorption. Bei Belichtung in diesem Wellenlängenbereich gehen alle dargestellten Verbindungen dieses Typs eine Isomerisierung zum Quadricyclan ein, wobei die zweifach substituierten Derivate zu Nebenreaktionen neigen. Das dreifach substituierte Thiophenderivat **79** isomerisierte hingegen bei Bestrahlung mit 365 nm bereits nach 5 min zu 90 % in das Quadricyclan **94**, wobei kaum Nebenprodukte auftraten.



**Abb. 7.7:** Die Belichtung des Norbornadiens **79** lieferte bereits nach 5 min 90 % des Quadricyclans **94**.

**Tab. 7.1:** Übersicht der Ergebnisse der Schaltexperimente. +: nahezu quantitativ, ohne nachweisbare Nebenprodukte; o: Isomerisierung nachweisbar, jedoch unvollständig und/oder mit Nebenprodukten; -: keine nachweisbare Isomerisierung; n.u.: nicht untersucht; n.v.: Substanz nicht verfügbar; <sup>a</sup>: Drei Thienylcarbonylsubstituenten und ein WEINREB-Amidsubstituent;

		2fach subst.		4fach subst.	
		Cycloadd.	Cyclorev.	Cycloadd.	Cyclorev.
Amide	Dimethylamin	+	n.u.	n.v.	n.v.
	Diethylamin	o	n.u.	n.u. <sup>[38]</sup>	n.u. <sup>[38]</sup>
	WEINREB	o	n.u.	o	n.u.
	Pyrrolidin	+	o	+	-
	N-Methylanilin	+	+	-	n.v.
Ketone	Thiophen	o	n.u.	+ <sup>a</sup>	n.u.
	N-Methylimidazol	o	n.u.	n.v.	n.v.
	Benzol	o	n.u.	n.v.	n.v.

Die Ergebnisse der Schaltexperimente für die unterschiedlich substituierten Derivate sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Auffällig ist insbesondere das gute Isomerisierungsverhalten der 1-Pyrrolidinylderivate. Die Reisoomerisierung des vierfach pyrrolidiny substituierten Quadricyclans **86** sollte zukünftig hingegen photochemisch erfolgen. Die Cycloaddition des dreifach substituierten Thiophenderivates **79** verlief in guten Ausbeuten und zeigt damit das Potential dieser Verbindungsklasse. Die photochemischen Reisoomerisierungsexperimente stehen hier jedoch noch aus.

### 7.1.3 Ergebnisse des Molecular Modeling

Die Synthese des Norbornadientetraesters **25** wurde im Rahmen von quantenchemischen Rechnungen untersucht. Hierbei konnten die entscheidenden, stationären Punkte auf der Energiehyperfläche gefunden und analysiert werden. Die Berechnung einiger Zielmoleküle mit Übergangsmetallkationen als Zentralatom lieferte wichtige Hinweise auf die Struktur und die elektronischen Eigenschaften der Komplexe. Dies erfolgte auch in Hinblick auf eine zukünftige Anwendung als Liganden für Ligand-Driven Light-Induced-Spincrossover-Systeme. Die Berechnungen konnten zeigen, dass die oben gezeigten Moleküle mit geeigneten Zentralatomen zu Spincrossoverkomplexen führen können. Für die bereits von WINKLER synthetisierten<sup>[38]</sup> und von BAYRHUBER untersuchten<sup>[42]</sup> Tetrakis(diisopropylamide) **6** und **7** konnte die Geometrie der 1:1- und 1:2-Erdalkalikomplexe berechnet und hinsichtlich der Selektivität der Liganden für Bariumionen bewertet werden. Diese Ergebnisse wurden bereits veröffentlicht.<sup>[107]</sup>



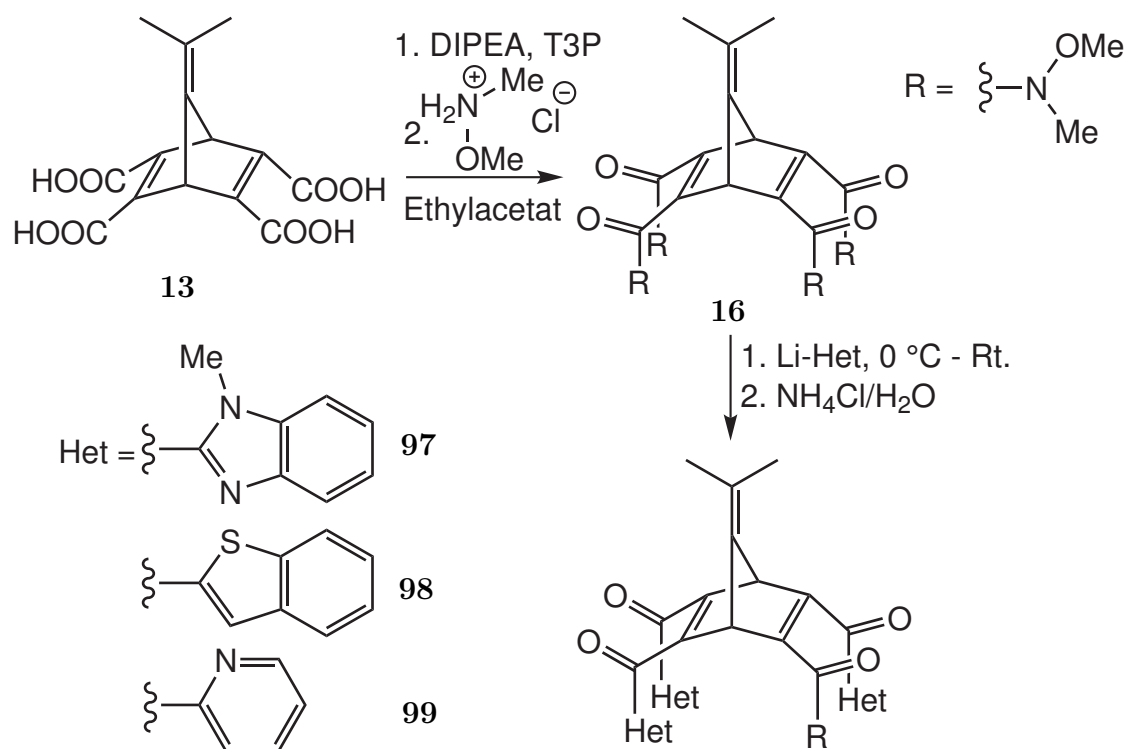
### 7.1.4 Verwendung von High-Power-LEDs in der Photochemie

Als Lichtquellen für photochemische Reaktionen werden hauptsächlich Metalldampflampen sowie Laser eingesetzt. Durch die rasante Entwicklung hochleistungsfähiger LEDs steht jedoch eine alternative Lichtquelle mit großem Potential zur Verfügung. Die Vorteile der LEDs betreffen zum einen die Energieeffizienz, was sich sowohl in vermindertem Strom- und Kühlungsbedarf als auch in den deutlich geringeren Abmessungen der Lichtquellen widerspiegelt. Zum anderen ermöglicht die Verwendung von LEDs die Erschließung komplett neuer Untersuchungsmethoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Universalnetzteil für High-Power-LEDs entwickelt, welches die Nutzung unterschiedlichster, für die Photochemie geeigneter LEDs erlaubt. Außerdem wurde ein Reaktor entwickelt, mit dem für Forschungs- und Präsentationszwecke Diazocinderivate in kurzer Zeit hin- und zurückgeschaltet werden können.

## 7.2 Ausblick

Die im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Syntheseroute von der Norbornadien-trisäure **13** über das WEINREB-Amid **16** zu den dreifach substituierten heteroaromatischen Ketonen bietet einen universellen Zugang zu einem neuartigen Ligandensystem. Durch Variation der lithiierten Komponente können auf Basis der hier vorgestellten Synthese weitere Derivate erhalten werden. Von Interesse sind in dieser Hinsicht insbesondere das 2-*N*-Methylbenzimidazolyl-, 2-Benzothieryl- und das 2-Pyridinylderivat **97**, **98** und **99**. *N*-Methylbenzimidazol als Substituent sollte vergleichbare Eigenschaften hinsichtlich der Komplexierung von Kationen zeigen wie das bereits theoretisch untersuchte *N*-Methylimidazol. Durch die Anellierung eines Benzolringes sollte die Polarität aber deutlich abnehmen und so die Aufarbeitung erleichtern. Gleichzeitig sollte das erweiterte  $\pi$ -Elektronensystem in **97** und **98** eine weitere Rotverschiebung der Absorptionsbande und damit verbesserte Schalteigenschaften zur Folge haben. Das Pyridinylderivat **99** schließlich hat geringen sterischen Anspruch und bietet ein etwas schwächeres Ligandenfeld, kann aber ebenfalls Kationen in einer quadratisch-planaren Geometrie komplexieren.

Die Substitution mit heteroaromatischen, konjugierten Substituenten hatte deutliche Auswirkungen auf die [2+2]-Cycloaddition. Die Untersuchung der Rückisomerisierung vom Quadricyclan zum Norbornadien wurde für dieses Ligandensystem bisher jedoch noch nicht durchgeführt. Da die katalytische Rückisomerisierung mit inhärenten Problemen behaftet ist, sollte der Fokus hier auf einer photochemischen [2+2]-Cycloreversion liegen. Nicht zuletzt müssen mit dieser neuen Klasse von Liganden Komplexierungsexperimente mit Metallkationen durchgeführt werden. Das von den Donoratomen bereitgestellte, quadratisch-planare Ligandenfeld sollte sich



**Abb. 7.8:** Der entwickelte Syntheseweg der Ketone aus der Säure **13** über das WEINREB-Amid **16** sollte sich auch zur Darstellung der Derivate **97**, **98** und **99** eignen.

speziell für Nickel, Cobalt oder Eisen als Zentralatom eignen. Die Bandbreite der möglichen Anwendungen würde sich dann über den Transport von Kationen hinaus auf Spincrossoverkomplexe erweitern. Ein System dieser Art wäre der erste Spincrossoverkomplex, bei dem der Zustandswechsel durch eine [2+2]-Cycloaddition bzw. -reversion eingeleitet wird.

## 8 Experimenteller Teil

### 8.1 Hinweise zum experimentellen Teil

#### 8.1.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Chemikalie	Reinheit	Firma
Acetylendicarbonsäuredimethylester	98 %	Acros
Aluminiumchlorid	98 %	Merck
Ammoniumchlorid	99 %	Grüssing
Benzothiazol	97 %	AlfaAesar
Bortrifluorid-Diethyletherat	-	ABCR
<i>n</i> -Butyllithium 2.5 M in Hexan	-	Acros
Celite	-	Sigma-Aldrich
Diethylamin	98 %	Merck
Di- <i>iso</i> -propylethylamin	98 %	Fluka
Dimethylamin-Hydrochlorid	-	Sigma-Aldrich
<i>N,O</i> -Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid	98 %	Acros
Dimethylformamid	p.a.	Fluka
6,6-Dimethylfulven	-	Laborbestand
Eisen(III)chlorid	97 %	Fluka
Kaliumcarbonat	-	Laborbestand
Kaliumhydroxyd	85 %	Grüssing
Magnesiumsulfat	-	Grüssing
<i>N</i> -Methylanilin	-	Merck
<i>N</i> -Methylimidazol	-	AlfaAesar
Natriumcarbonatlösung	-	Laborbestand
Natriumchlorid	99.5 %	Grüssing
Natriumhydrogencarbonat	99 %	Grüssing
Natriumsulfat	99 %	Grüssing
Oxalylchlorid	98 %	AlfaAesar
Oxone	-	ABCR
Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd)	-	Sigma-Aldrich
Perluorverbindung FC-40	-	Acros
Phenyllithium 2 M in Di- <i>n</i> -butylether	-	Acros
Pyrazol	98 %	Acros
Pyridin	99 %	AlfaAesar

Chemikalie	Reinheit	Firma
Pyrrolidin	-	AlfaAesar
Salzsäure	37 %	Laborbestand
T3P (50 % in Ethylacetat)	-	Archimica
Thioanisol	-	ABCR
Thiophen	99.5 %	Acros
Zinntetrachlorid 1.0 M in Dichlormethan	-	Acros

### 8.1.2 Verwendete Lösungsmittel

Die Lösungsmittel wurden vor Verwendung durch Destillation im Vakuum gereinigt. Bei angegebenem Trocknungsmittel wurde zunächst mehrere Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend destilliert.

Lösungsmittel	Trocknungsmittel	Firma
Aceton	-	Laborbestand
Chloroform	-	Laborbestand
Cyclohexan	-	Sigma-Aldrich
Dichlormethan	CaH	Laborbestand
1,4-Dioxan	-	Laborbestand
Ethanol	-	Laborbestand
Ethylacetat	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Laborbestand
Methanol	-	Fisher Scientific
Tetrahydrofuran	Natrium	Laborbestand
Triethylamin	-	Grüssing

### 8.1.3 Chromatographieadsorbien

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Fa. Merck (Korngröße 0.04-0.063 nm) verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Platten der Fa. Merck (Kieselgel 60 F<sub>254</sub>) und der Fa. Macherey-Nagel (Alugram Xtra SIL G/UV<sub>254</sub>) verwendet. Für die präparative Säulenchromatographie wurde ein Flash-Aufreinigungssystem Typ Isolera One der Fa. Biotage verwendet. Als Detektionswellenlänge wurde 254 nm sowie produktabhängig eine weitere Wellenlänge (280-330 nm) verwendet.

## 8.2 Verwendete Geräte zur Analytik

### 8.2.1 Schmelzpunkte

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem Gerät Melting Point B-540 der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert übernommen.

### 8.2.2 NMR-Spektren

Die Proben für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektren wurden unter Verwendung von Lösungsmitteln der Fa. Deutero in Probenrohren der Fa. Sigma Aldrich (Wilmad economy) gelöst. Bei Gebrauch von deuteriertem Chloroform als Lösungsmittel wurde Tetramethylsilan (TMS) als Referenz zugesetzt. Es wurden die folgenden Spektrometer verwendet:

Bruker AC 200	$^1\text{H}$ -NMR: 200 MHz, $^{13}\text{C}$ -NMR: 50 MHz
Bruker ARX 300	$^1\text{H}$ -NMR: 300 MHz, $^{13}\text{C}$ -NMR: 75 MHz
Bruker DRX 500	$^1\text{H}$ -NMR: 500 MHz, $^{13}\text{C}$ -NMR: 125 MHz
Bruker AV 600	$^1\text{H}$ -NMR: 600 MHz, $^{13}\text{C}$ -NMR: 150 MHz

Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt:

s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, m: Multiplett, br: breites Signal

### 8.2.3 Massenspektren

Die Elektronenionisations-Massenspektren (EI-MS) wurden mit einer Ionisationsenergie von 70 eV an einem MAT 8230-Massenspektrometer der Fa. Finnigan aufgenommen. Die Massenspektren mit chemischer Ionisation (CI-MS) wurden mit Isobutan als Ionisator an einem MAT8200 Massenspektrometer der Fa. Finnigan aufgenommen. Die Angabe der Signalintensität erfolgt als prozentuales Verhältnis zum Basispeak. Auf die Angabe der Isotopenverhältnisse wurde verzichtet. Zur Aufnahme von MALDI-TOF Massenspektren wurde ein Biflex III-MALDI-TOF Massenspektrometer der Fa. Bruker Daltonics (Beschleunigungsspannung 19 kV, Wellenlänge des Ionisationslaser: 337 nm) verwendet. Als Matrix wurde 4-Chlor- $\alpha$ -cyanozimsäure verwendet.

### 8.2.4 IR-Spektren

Die Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer 1600 Series FT-IR Spektrometer unter Verwendung einer A531-G Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit aufgenommen. Es wurden folgende Abkürzungen für die Signalintensitäten verwendet:

w: schwach, m: mittel, s: stark, br: breites Signal

### 8.2.5 UV/Vis-Spektren

Die UV/Vis-Spektren wurden an einem Lambda 14 UV/Vis-Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer mit Temperiereinheit ( $25.0 \pm 0.1$  °C) aufgenommen. Weiterhin wurde ein USB 4000 CCD-Spektrometer mit ISS-UV-Vis-Lampeneinheit der Fa. Ocean

Optics verwendet. Als Probengefäße dienten Quarzküvetten, Typ QS, Schichtdicke 1 cm.

### 8.2.6 Elementaranalysen

Die quantitative Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel erfolgte mit dem CHNS-O-Elementaranalysator Euro EA 3000 Series der Fa. Euro Vector am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel.

## 8.3 Synthese des Basissystems

### 8.3.1 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**22**)<sup>[38]</sup>

In einem 250 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 31.8 mL (264 mmol) 6,6-Dimethylfulven (**20**) vorgelegt und 30.5 mL (251 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (**21**) langsam zugegeben. Nach kurzem Erwärmen setzte eine exotherme Reaktion ein, woraufhin die Reaktionsmischung mit Eiswasser von außen gekühlt wurde. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 2 h gerührt. Nach Zugabe eines Impfkristalls verfestigt sich die Mischung, woraufhin aus Ethanol umkristallisiert wurde. Die ausgefallenen Kristalle wurden mit wenig Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge ließ sich weiteres Produkt isolieren.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den von WINKLER<sup>[38]</sup> bzw. STARCK<sup>[36]</sup> publizierten Werten.

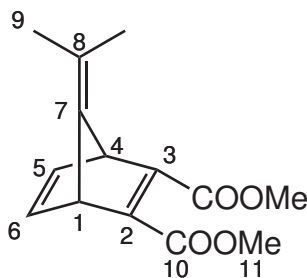
Ausb.: 49.1 g (198 mmol, 79 %)

Lit.: 85 %<sup>[38]</sup>

Smp.: 100 °C

Lit.: 101 °C<sup>[113]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 7.00 (s, 2H, H-5,6), 4.42 (s, 2H, H-1,4), 3.79 (s, 6H, H-11), 1.48 (s, 6H, H-9) ppm.



### 8.3.2 Synthese von

#### 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure (**15**)<sup>[23]</sup>

In einem 250 mL Rundkolben mit Rückflußkühler wurden 13.5 g (241 mmol) Kaliumhydroxyd in 100 mL Wasser gelöst und 10.0 g (40.3 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**22**) zugegeben. Nach dem Rühren der Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemp. wurde 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde unter Kühlung mit Eiswasser mit konz. Salzsäure versetzt, bis pH 1 erreicht war. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und aus Dioxan/Wasser (1:2) umkristallisiert.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den von PRINZBACH publizierten Werten.<sup>[23]</sup>

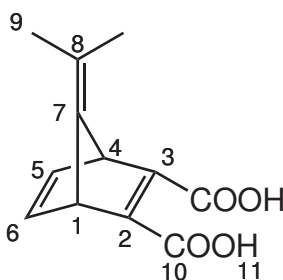
Ausb.: 7.88 g (35.8 mmol, 89 %)

Lit.: 90 %<sup>[23]</sup>

Smp.: 180 °C

Lit.: 182 °C<sup>[23]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 6.96 (t,  $J$  = 2.11 Hz, 2H, H-5,6), 4.62 (t,  $J$  = 2.11 Hz, 2H, H-1,4), 3.85 (br s, 2H, H-11), 1.45 (s, 6H, H-9)



### 8.3.3 Synthese von

#### 7-Isopropylidennorborn-2-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**23**)

In einem 500 mL Erlenmeyerkolben mit eingedrückten Schikanen wurden 20.0 g (80.6 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**22**) bei 50 °C in 200 mL Methanol gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 mg Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd) zugegeben und mit 1.8 L (80.4 mmol) Wasserstoff unter heftigem Rühren bei Atmosphärendruck hydriert. Nach Aufnahme der gesamten Menge des Wasserstoffs wurde noch weitere 10 min gerührt. Anschließend wurde der Katalysator über Celite abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Beim Trocknen des Rohprodukts im Hochvakuum kristallisiert das Produkt aus.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den von WINKLER<sup>[38]</sup> bzw. STARCK<sup>[36]</sup> publizierten Werten.

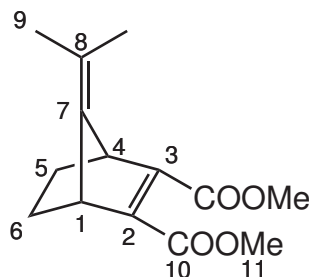
Ausb.: 20.1 g (80.4 mmol, quant.)

Lit.: quant.<sup>[38]</sup>

Smp.: 64 °C

Lit.: 64 °C<sup>[113]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 3.78$  (s, 6H, H-11), 3.68-3.70 (m, 2H, H-1,4), 1.81-1.85 (m, 2H, H-5,6), 1.56 (s, 6H, H-9), 1.34-1.37 (m, 2H, H-5,6) ppm.



### 8.3.4 Synthese von

#### 6,6-Dimethylfulven-2,3-dicarbonsäuredimethylester (24)

In der in Kapitel 6.1 beschriebenen Pyrolyseapparatur wurden 20 g (80.0 mmol) 7-Isopropylidennorborn-2-en-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**23**) in zwei Portionen zu je 10 g vorgelegt. Der Pyrolyseofen wurde auf 550-580 °C geheizt und die Apparatur auf einen Druck von  $5 \cdot 10^{-3}$  mbar evakuiert. Das Edukt wurde bei 90 °C Luftbadtemperatur verdampft. Im Produktkolben sammelt sich der Fulvendiester **24**, teilweise kommt es zur Auskristallisation des Produktes.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den von REIF publizierten Werten.<sup>[54]</sup>

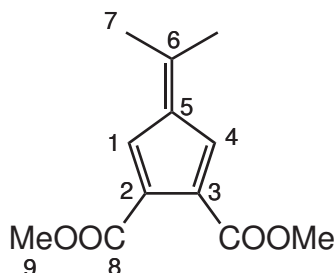
Ausb.: 16.7 g (77.9 mmol, 94 %)

Lit.: 99 %<sup>[54]</sup>

Smp.: 108 °C (Zers.)

Lit.: 109 °C (Zers.)<sup>[54]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 7.11$  (s, 2H, H-1,4), 3.80 (s, 6H, H-9), 2.29 (s, 6H, H-7) ppm.



### 8.3.5 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester (25)

In einem dickwandigen Schlenkrohr wurden 16.5 g (74.3 mmol) 6,6-Dimethylfulven-2,3-dicarbonsäuredimethylester (**24**) und 31.7 g (223 mmol) Acetylendicarbonsäure-



dimethylester (**21**) für 4 h auf 140 °C erhitzt. Nachdem die Lösung auf Raumtemp. abgekühlt war, wurde mit einem Impfkristall versetzt und über Nacht bei -18 °C stehengelassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit eiskaltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Die spektroskopische Daten entsprechen den von PRINZBACH publizierten Werten.<sup>[23]</sup>

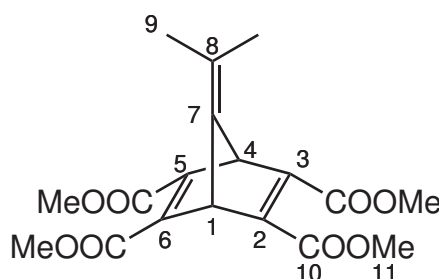
Ausb.: 17.4 g (47.7 mmol, 64 %)

Lit.: 99 %<sup>[54]</sup>

Smp.: 100 °C

Lit.: 100 °C<sup>[23]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 4.76$  (s, 2H, H-1,4), 3.81 (s, 12H, H-11), 1.52 (s, 6H, H-9) ppm.



### 8.3.6 Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester **26**

9.00 g (24.8 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester **25** wurden in 500 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst, mit der Perfluorverbindung FC-40 unterschichtet und 20 h mit einer 700 W Quecksilberdampfampe bei Raumtemp. belichtet. Die Belichtungsapparatur wurde aus Pyrexglas aufgebaut und wird in Kapitel 6.2 beschrieben. Während der Belichtung wurde ein kontinuierlicher Stickstoffstrom von unten durch die Lösung geleitet. Anschließend wurde die Reaktionslösung i. Vak. eingengt, bis ein gelblicher Feststoff ausfiel. Der Feststoff wurde isoliert, mit eiskaltem Ethanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Durch Einengen der Mutterlauge und Umkristallisieren des erhaltenen Feststoffes aus Ethanol konnte weiteres Produkt erhalten werden.

Die spektroskopische Daten entsprechen den von PRINZBACH publizierten Werten.<sup>[23]</sup>

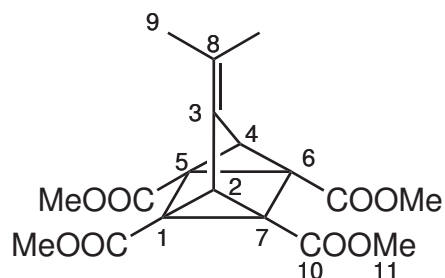
Ausb.: 6.15 g (16.9 mmol, 68 %)

Lit.: 84 %<sup>[38]</sup>

Smp.: 152 °C

Lit.: 154 °C<sup>[23]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 3.75$  (s, 12 H, H-11), 3.24 (s, 2 H, H-2,4), 1.92 (s, 6 H, H-9) ppm.



### 8.3.7 Synthese von

#### 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure (13)

In einem 1 L Rundkolben mit Rückflusskühler wurden 7.40 g (20.3 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester (**25**) in einer Mischung aus 170 mL Ethanol und 50 mL Wasser bei 50 °C gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 13.7 g (244 mmol) Kaliumhydroxid portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verdünnen mit 170 mL Wasser wurde unter Kühlung mit konz. Salzsäure auf pH 1 gebracht. Die Mischung wurde auf 100 °C erhitzt und soviel Wasser zugegeben, dass sich der Niederschlag gerade auflöste. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. und stehen über Nacht werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und im Luftbad bei 90 °C im Hochvakuum getrocknet.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den von REIF publizierten Werten.<sup>[34]</sup>

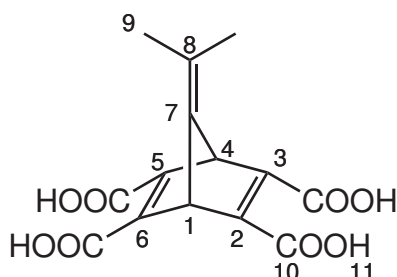
Ausb.: 4.91 g (15.9 mmol, 79 %)

Lit.: 88 %<sup>[34]</sup>

Smp.: nicht verfügbar (n.v.)

Lit.: n.v.<sup>[34]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 300 K, DMSO-d<sub>6</sub>):  $\delta$  = 4.83 (s, 2H, H-1,4), 3.40 (br s, 4H, H-11), 1.44 (s, 6H, H-9) ppm.



### 8.3.8 Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure 14

In einem 500 mL Rundkolben mit Rückflusskühler wurden in einer Mischung aus 100 mL Ethanol und 40 mL Wasser 5.00 g (13.7 mmol) 3-Isopropylidentetracyclo-

(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetramethylester (**26**) bei 50 °C gelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und 9.27 g (165 mmol) Kaliumhydroxid portionsweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Verdünnen mit 100 mL Wasser wurde unter Kühlung mit konz. Salzsäure auf pH 1 gebracht. Die Mischung wurde auf 100 °C erhitzt und soviel Wasser zugegeben, dass sich der Niederschlag gerade auflöste. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. und stehen über Nacht werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt und im Luftbad bei 90 °C im Hochvakuum getrocknet.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den von REIF publizierten Werten.<sup>[34]</sup>

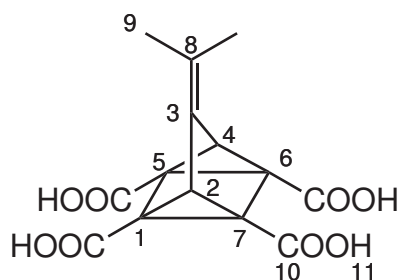
Ausb.: 3.26 g (10.6 mmol, 77 %)

Lit.: 88 %<sup>[34]</sup>

Smp.: n.v.

Lit.: n.v.<sup>[34]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 300 K, DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 3.16 (s, 2 H, H-2,4), 1.89 (s, 6 H, H-9) ppm.



## 8.4 Synthese der Norbornadien- und Quadricyclansäurechloride 17, 19 und 27

### 8.4.1 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrachlorid (**17**)

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 500 mg (1.62 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure (**13**) und 1.91 g (13.9 mmol) Kaliumcarbonat unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 25 mL tr. Dichlormethan im eisgekühlten Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurden unter Ultraschall 600 µL (6.93 mmol) Oxalylchlorid sowie 2-3 Tropfen Dimethylformamid zugegeben. Die daraufhin einsetzende Gasentwicklung war nach etwa 45 min beendet. Die Lösung des Säurechlorids **17** wurde ohne weitere Aufarbeitung für die nachfolgenden Umsetzungen verwendet.

#### 8.4.2 Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetrachlorid (27)

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 500 mg (1.62 mmol) 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäure (**14**) und 1.91 g (13.9 mmol) Kaliumcarbonat unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre in 25 mL tr. Dichlormethan im eisgekühlten Ultraschallbad suspendiert. Anschließend wurden 600 µL (6.93 mmol) Oxalylchlorid sowie 2-3 Tropfen Dimethylformamid zugegeben und weiter mit Ultraschall behandelt. Die daraufhin einsetzende Gasentwicklung war nach etwa 45 min beendet. Die Lösung des Säurechlorids **27** wurde ohne weitere Aufarbeitung für die nachfolgenden Umsetzungen verwendet.

#### 8.4.3 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredichlorid (19)

In einem 100 mL Dreihalskolben wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 500 mg (2.27 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure (**15**) in 50 mL tr. Dichlormethan suspendiert und mit 500 µL (5.45 mmol) Oxalylchlorid sowie 2-3 Tropfen Dimethylformamid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei Raumtemp. gerührt und anschließend 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung des Säurechlorids **19** wurde ohne weitere Aufarbeitung für die nachfolgenden Umsetzungen verwendet.

## 8.5 Synthese der Norbornadien- und Quadricyclan-Amide

### 8.5.1 Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetrakis-pyrazolid (30)

Die auf 0 °C gekühlte Lösung des Quadricyclansäurechlorids **27** wurde mit 2.20 g (32.4 mmol) Pyrazol **28** versetzt und 20 min gerührt. Nach dem Aufwärmen auf Raumtemp. wurde weitere 2 h gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft. Es wurde ein Massenspektrum sowie ein <sup>1</sup>H-NMR des Rohprodukts aufgenommen. Versuche zur Aufreinigung des Rohproduktes sowohl durch Umkristallisation als auch durch Säulenchromatographie scheiterten.

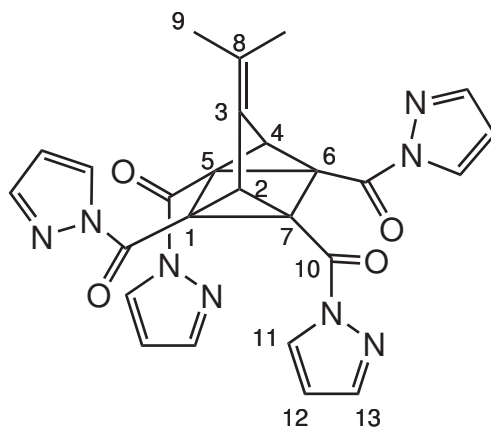
Ausb.: 32 mg (63.0 μmol, 4 %) verunreinigtes Produkt

Smp.: n.b.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ = 8.09 (d, *J* = 2.8 Hz, 4H, H-11), 7.71 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H, H-13), 6.44 (dd, *J* = 2.8 Hz, *J* = 1.5 Hz, 4H, H-12), 4.02 (s, 2H, H-2,4), 2.06 (s, 6H, H-9) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 509 (26) [M+H]<sup>+</sup>, 440 (50), 413 (100), 372 (68), 345 (71), 304 (46), 277 (46), 215 (87).

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 509 (19) [M+H]<sup>+</sup>, 477 (99), 441 (100), 227 (76), 135 (22), 109 (42).



### 8.5.2 Versuch 1 der Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis-N,O-dimethylhydroxylamid (16)

In einem 100 mL Dreihalskolben wurden 1.89 g (19.4 mmol) *N,O*-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (**34**) in 25 mL trockenem Chloroform suspendiert und bei 0 °C mit 3.10 mL (40.0 mmol) Pyridin versetzt. Anschließend wird unter Rühren und Eiskühlung die Lösung des Norbornadientetrasäurechlorids **17** in Dichlormethan

zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand in ca. 50 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 20 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Dichlormethan:Ethylacetat=1:1, 5 % Methanol) gereinigt

Ausb.: 50 mg (104  $\mu\text{mol}$ , 6 %)

Smp.: 168 °C

**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 2977 (w), 2942 (w), 1633 (s), 1446 (m), 1419 (m), 1384 (s), 1186 (m), 993 (m), 938 (m), 861 (w), 786 (w), 762 (m), 516 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 4.65 (s, 2H, H-1,4), 3.62 (s, 12H, H-12), 3.25 (s, 12H, H-11), 1.53 (s, 6H, H-9) ppm.

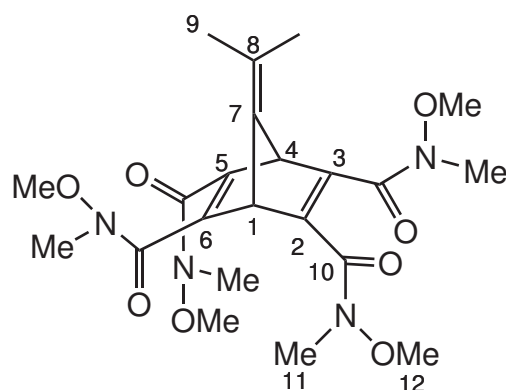
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 165.8 (C-10), 160.5 (C-7), 151.1 (C-2,3,5,6), 100.4 (C-8), 61.6 (C-12), 56.5 (C-1,4), 32.1 (C-11), 18.3 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 480 (2)  $[\text{M}]^+$ , 421 (24), 420 (100), 329 (14), 328 (13), 269 (13), 268 (46), 240 (21), 220 (26).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 481 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 451 (38), 421 (38), 420 (10), 391 (20), 361 (10).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 262 (3.855), 314 (2.881) nm.

**EA**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4$  (480.51  $\text{g mol}^{-1}$ ) ber. C 55.0 H 6.71 N 11.7 gef. C 55.3 H 6.84 N 11.2 %.



### 8.5.3 Synthese von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetrakis-N,O-dimethylhydroxylamid (**35**)

In einem 100 mL Dreihalskolben wurden 1.89 g (19.4 mmol) *N,O*-Dimethylhydroxylaminhydrochlorid (**34**) in 25 mL trockenem Chloroform suspendiert und bei 0 °C mit 3.10 mL (40.0 mmol) Pyridin versetzt. Anschließend wird unter Rühren und

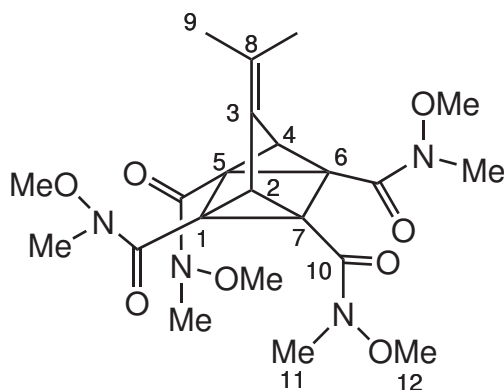
Eiskühlung die Lösung des Säurechlorids **27** in Dichlormethan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemp. erwärmt und 1 h gerührt. Der verbliebende Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Dichlormethan:Ethylacetat = 1:1, 5 % Methanol) gereinigt

Ausb.: 40 mg (83.3  $\mu\text{mol}$ , 5 %)

Smp.: n.b.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.63 (s, 12H, H-12), 3.30 (s, 2H, H-2,4), 3.20 (s, 12H, H-11), 1.97 (s, 6H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 167.9 (C-10), 133.5 (C-3), 126.2 (C-8), 61.6 (C-12), 41.2 (C-1,5,6,7), 38.5 (C-2,4), 33.5 (C-11), 22.0 (C-9) ppm.



### 8.5.4 Versuch 2 der Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**16**)

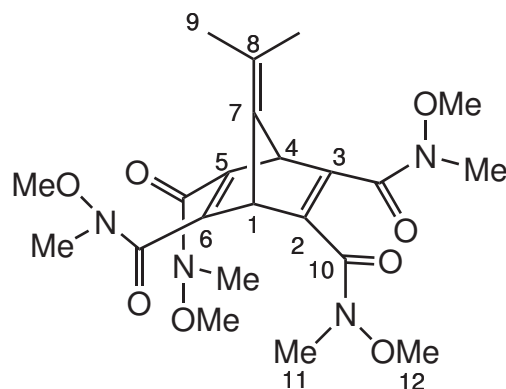
In einem 100 mL Rundkolben wurden 250 mg (0.81 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure (**13**) in 40 mL tr. Ethylacetat im eisgekühlten Ultraschallbad suspendiert. Nach 5 min wurden 2.20 mL (13.0 mmol) Diisopropylethylamin zugegeben und 5 min mit Ultraschall behandelt. Nach der Zugabe von 318 mg (3.24 mmol) *N,O*-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid (**34**) und 2.43 mL (4.05 mmol) T3P (**37**) (50% ige Lösung in Ethylacetat) wurde weitere 30 min mit Ultraschall behandelt und anschließend für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 5 h unter Rückfluß erhitzt und dann 25 mL dest. Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 25 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten org. Extrakte mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurde ein Feststoff erhalten, der aus Ethylacetat umkristallisiert wurde. Durch Einengen der Mutterlauge ließ sich weiteres Produkt isolieren.

Die spektroskopischen Daten stimmen mit den o.g. überein.

Ausb.: 200 mg (417  $\mu$ mol, 51 %)

Smp.: 168 °C

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 4.65$  (s, 2H, H-1,4), 3.62 (s, 12H, H-12), 3.25 (s, 12H, H-11), 1.53 (s, 6H, H-9) ppm.



### 8.5.5 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis-dimethylamid (**45**)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 250 mg (0.81 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure (**13**) in 40 mL tr. Ethylacetat im eisgekühlten Ultraschallbad suspendiert. Nach 5 min wurden 2.20 mL (13.0 mmol) Diisopropylethylamin zugegeben und 5 min mit Ultraschall behandelt. Nach der Zugabe von 271 mg



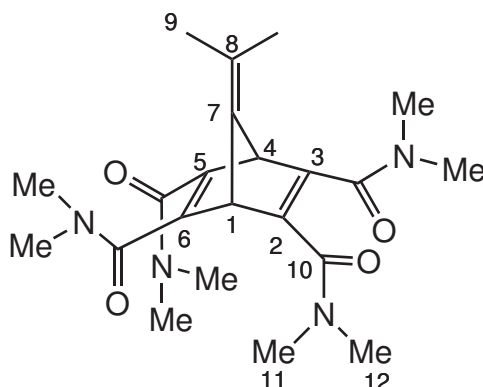
(3.32 mmol) Dimethylamin-Hydrochlorid und 2.43 mL (4.05 mmol) T3P (**37**) (50% ige Lösung in Ethylacetat) wurde weitere 30 min mit Ultraschall behandelt und anschließend für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 5 h unter Rückfluß erhitzt und dann 25 mL dest. Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 25 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten org. Extrakte mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurden etwa 15 mg eines Feststoffes erhalten.

Ein NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte, dass sich zwar das gewünschte Produkt **45** gebildet hat, die isolierte Menge rechtfertigte jedoch keine weiteren Aufreinigungsversuche.

Ausb.: k.A.

Smp.: n.v.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 4.42$  (s, 2H, H-1,4), 2.96 (s, 12H, H-12), 2.90 (s, 12H, H-11), 1.57 (s, 6H, H-9) ppm.



### 8.5.6 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure-tetrakis-diethylamid (**46**)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 250 mg (0.81 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure (**13**) in 50 mL tr. Ethylacetat im eisgekühlten Ultraschallbad suspendiert. Nach 5 min wurden 1.10 mL (6.48 mmol) Diisopropylethylamin zugegeben und 10 min mit Ultraschall behandelt. Nach der Zugabe von 430  $\mu\text{l}$  (4.05 mmol) Diethylamin und 2.43 mL (4.05 mmol) T3P (**37**) (50% ige Lösung in Ethylacetat) wurde weitere 60 min mit Ultraschall behandelt und anschließend für 17 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt und noch weitere 20 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 25 mL dest. Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 30 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten org. Extrakte mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen

und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat) gereinigt.

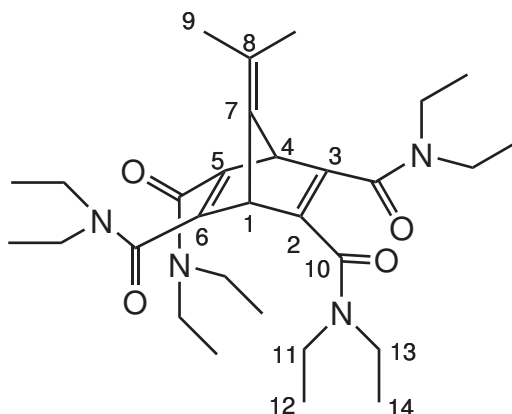
Die spektroskopischen Daten entsprechen den von WINKLER publizierten Werten.<sup>[38]</sup>

Ausb.: 251 mg (475  $\mu$ mol, 59 %)

Smp.: 97 °C

Lit.: 98 °C<sup>[38]</sup>

<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 4.38 (s, 2H, H-1,4), 3.00-3.50 (m, 16H, H-11,13), 1.56 (s, 6H, H-9), 0.95-1.22 (m, 24H, H-12,14) ppm.



### 8.5.7 Synthese von 7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetrakis(1-pyrrolidinyl)norborna-2,5-dien (47)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 250 mg (0.81 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure (**13**) in 50 mL tr. Ethylacetat im eisgekühlten Ultraschallbad suspendiert. Nach 5 min wurden 1.10 mL (6.48 mmol) Diisopropylethylamin zugegeben und 10 min mit Ultraschall behandelt. Nach der Zugabe von 350  $\mu$ L (4.05 mmol) Pyrrolidin und 2.43 mL (4.05 mmol) T3P (**37**) (50% ige Lösung in Ethylacetat) wurde weitere 60 min mit Ultraschall behandelt und anschließend für 18 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 6 h unter Rückfluß erhitzt und dann 25 mL dest. Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 30 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten org. Extrakte mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Chloroform mit 5 % Triethylamin,  $R_f$  = 0.75) gereinigt.

Ausb.: 260 mg (500  $\mu$ mol, 62 %)

Smp.: 191 °C

**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 2968 (m), 2919 (m), 2875 (m), 2233 (w), 1712 (w), 1614 (s), 1597 (s), 1428 (s), 1372 (m), 1348 (m), 1314 (m), 1228 (m), 1192 (m), 1169 (m), 1110 (w), 1080 (w), 1031 (w), 965 (w), 914 (m), 871 (m), 834 (w), 757 (m), 708 (m), 686 (m), 642 (w), 612 (m), 577 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

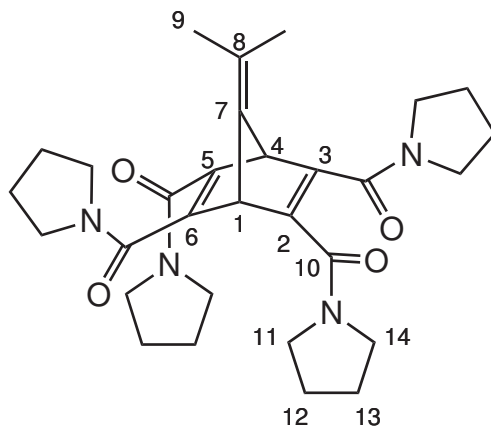
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 4.49 (s, 2H, H-1,4), 3.43-3.50 (m, 8H, H-14), 3.30-3.43 (m, 8H, H-11), 1.77-1.90 (m, 16H, H-12,13), 1.55 (s, 6H, H-9) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 165.5 (C-10), 159.6 (C-7), 147.2 (C-2,3,5,6), 100.6 (C-8), 56.8 (C-1,4), 47.4 (C-11), 45.6 (C-14), 25.9 (C-12), 24.3 (C-13), 18.5 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 520 (2)  $[\text{M}]^+$ , 451 (29), 380 (13), 353 (100), 309 (23), 230 (41), 161 (47).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 521 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 496 (20).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 250 (3.925) nm.



### 8.5.8 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetra-*N*-methylanilid (**32**)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 250 mg (0.81 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäure (**13**) in 40 mL tr. Ethylacetat im eisgekühlten Ultraschallbad suspendiert. Nach 5 min wurden 1.10 mL (6.48 mmol) Diisopropylethylamin zugegeben und 5 min mit Ultraschall behandelt. Nach der Zugabe von 360  $\mu\text{L}$  (3.32 mmol) *N*-Methylanilin (**31**) und 2.43 mL (4.05 mmol) T3P (**37**) (50% ige Lösung in Ethylacetat) wurde weitere 30 min mit Ultraschall behandelt und anschließend für 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde noch weitere 5 h unter Rückfluß erhitzt und dann 25 mL dest. Wasser zugegeben. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 25 mL Ethylacetat extrahiert, die vereinigten org. Extrakte mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak wurde ein

Feststoff erhalten. Das Rohprodukt wurde durch Umkristallisation aus Ethylacetat gereinigt.

Ausb.: 203 mg (306  $\mu\text{mol}$ , 38 %)

Smp.: 230 °C (Zers.)

**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3476 (w), 2903 (w), 1731 (w), 1625 (s), 1588 (s), 1494 (s), 1424 (m), 1370 (s), 1303 (m), 1283 (m), 1236 (m), 1180 (m), 1145 (m), 1115 (m), 965 (w), 908 (w), 842 (w), 802 (m), 778 (m), 756 (m), 693 (s), 662 (m), 620 (w), 586 (m), 558 (m), 534 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.18 (m, 12H, H-14,15), 6.75 (m, 8H, H-13), 3.61 (s, 2H, H-1,4), 3.20 (s, 12H, H-11), 1.04 (s, 6H, H-9) ppm.

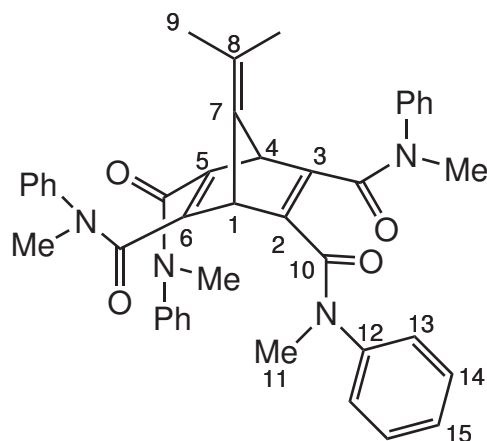
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 164.8 (C-10), 154.2 (C-7), 147.5 (C-2,3,5,6), 143.4 (C-12), 128.9 (C-15), 126.4 (C-14), 125.9 (C-13), 102.4 (C-8), 57.1 (C-1,4), 37.3 (C-11), 18.4 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 665 (4), 664 (4)  $[\text{M}]^+$ , 558 (11), 557 (13), 452 (14), 451 (21), 450 (44), 423 (15), 422 (16), 344 (15), 343 (29), 316 (20), 267 (17), 266 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 665 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 249 (4.227), 279 (4.139) nm.

**EA**:  $\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (682.81  $\text{g mol}^{-1}$ ) ber. C 73.9 H 6.20 N 8.21 gef. C 73.9 H 6.22 N 8.11 %.



### 8.5.9 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**18**)

In einem 250 mL Dreihalskolben wurden 1.00 g (4.55 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure (**15**) in 100 mL tr. Ethylacetat vorgelegt. Bei Raumtemp. wurden unter Rühren 6.18 mL (36.4 mmol) Diisopropylethylamin, 883 mg (9.10 mmol) *N,O*-Dimethylhydroxylamin-Hydrochlorid (**34**) und anschließend 8 mL

(13.7 mmol) T3P (**37**) (50 % ige Lösung in Ethylacetat) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt, 1 h unter Rückfluß erhitzt und über Nach bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 20 mL dest. Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 1.29 g (4.22 mmol, 93 %)

Smp.: n.v.

**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3464 (br), 2933 (w), 2974 (w), 1634 (s), 1557 (w), 1418 (s), 1372 (s), 1286 (m), 1178 (m), 1089 (w), 977 (m), 943 (m), 855 (w), 767 (m), 737 (m), 659 (w), 596 (w), 518 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

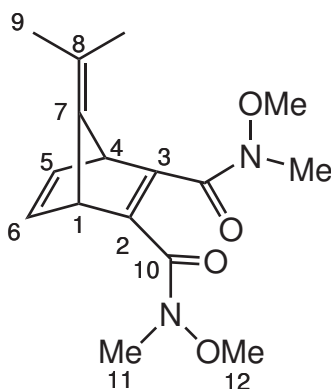
**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 6.96 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 2H, H-5,6), 4.36 (t,  $J$  = 2.0 Hz, 2H, H-1,4), 3.54 (s, 6H, H-12), 3.21 (s, 6H, H-11), 1.48 (s, 6H, H-9) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 166.8 (C-10), 161.8 (C-7), 150.8 (C-2,3), 141.9 (C-5,6), 98.1 (C-8), 61.5 (C-12), 53.6 (C-1,4), 32.5 (C-11), 18.4 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 306 (4)  $[\text{M}]^+$ , 246 (100), 158 (99).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 307 (99)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 246 (100).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 245 (3.777) nm.



### 8.5.10 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-dimethylamid (**40**)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 250 mg (1.14 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure (**15**) in 50 mL tr. Ethylacetat vorgelegt. Bei Raumtemp. wurden unter Rühren zunächst 1.70 mL (10.0 mmol) Diisopropylethylamin, 224 mg

(2.73 mmol) Dimethylamin-Hydrochlorid und nach 5 min 1.74 mL (3.00 mmol) T3P (**37**) (50 % ige Lösung in Ethylacetat) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 20 mL dest. Wasser wurde mit 30 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert, die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand im Hochvakuum getrocknet. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausb.: 211 mg (770  $\mu$ mol, 68 %)

Smp.: n.v.

**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3493 (br), 2925 (w), 1721 (w), 1607 (s), 1557 (w), 1295 (m), 1227 (m), 1393 (s), 1280 (m), 1190 (w), 1156 (m), 1064 (m), 1021 (w), 772 (m), 741 (m), 666 (m), 596 (w), 569 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

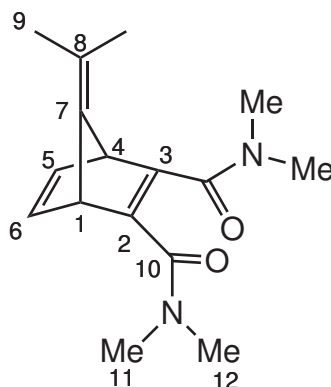
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.01 (t,  $J$  = 2.10 Hz, 2H, H-5,6), 4.23 (t,  $J$  = 2.10 Hz, 2H, H-1,4), 2.94 (s, 6H, H-11), 2.83 (s, 6H, H-12), 1.49 (s, 6H, H-9) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 167.9 (C-10), 161.4 (C-7), 147.1 (C-2,3), 141.8 (C-5,6), 98.1 (C-8), 53.4 (C-1,4), 57.7 (C-12), 34.5 (C-11), 18.4 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 274 (16)  $[\text{M}]^+$ , 231 (43), 230 (24), 229 (79), 228 (18), 216 (12), 214 (34).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 275 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 246 (3.728) nm.



### 8.5.11 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-diethylamid (**41**)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 250 mg (1.14 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure (**15**) in 50 mL tr. Ethylacetat vorgelegt. Bei Raumtemp.

wurden unter Rühren 770  $\mu\text{L}$  (4.56 mmol) Diisopropylethylamin, 260  $\mu\text{L}$  (2.51 mmol) Diethylamin und nach 5 min 1.5 mL (2.51 mmol) T3P (**37**) (50 % ige Lösung in Ethylacetat) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 20 mL dest. Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 30 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:Ethylacetat = 1:2,  $R_f = 0.18$ ) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 163 mg (494  $\mu\text{mol}$ , 43 %)

Smp.: n.v.

**IR** :  $\tilde{\nu} = 2972$  (m), 2932 (m), 2874 (w), 1721 (w), 1616 (s), 1556 (w), 1428 (s), 1379 (m), 1282 (m), 1220 (m), 1154 (w), 1084 (m), 1039 (w), 936 (w), 845 (m), 751 (m), 730 (m), 648 (m), 596 (w), 564 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

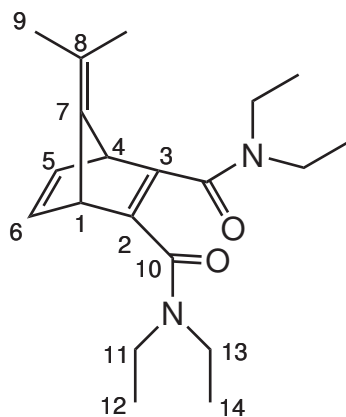
**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.01$  (t,  $J = 2.05$  Hz, 2H, H-5,6), 4.20 (t,  $J = 2.05$  Hz, 2H, H-1,4), 3.05-3.42 (m, 8H, H-11,13), 1.50 (s, 6H, H-9), 0.99-1.14 (m, 12H, H-12,14) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 167.7$  (C-10), 161.5 (C-7), 145.4 (C-2,3), 141.7 (C-5,6), 97.9 (C-8), 53.9 (C-1,4), 42.3, 38.8 (C-11), 18.52 (C-9), 14.6, 12.9 (C-12) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 330 (34)  $[\text{M}]^+$ , 260 (21), 259 (100), 257 (61), 244 (61), 242 (33), 231 (15), 230 (34), 229 (23), 228 (38), 225 (18), 216 (20) 186 (24).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 331 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 245 (3.677) nm.



### 8.5.12 Synthese von 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-pyrrolidinylcarbonyl)-norborna-2,5-dien (43)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 250 mg (1.14 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure (**15**) in 50 mL tr. Ethylacetat vorgelegt. Bei Raumtemp. wurden unter Rühren 770  $\mu\text{L}$  (4.56 mmol) Diisopropylethylamin, 210  $\mu\text{L}$  (2.51 mmol) Pyrrolidin und nach 5 min 1.5 mL (2.51 mmol) T3P (**37**) (50 % ige Lösung in Ethylacetat) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 15 mL dest. Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 30 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat, 3% Triethylamin,  $R_f = 0.24$ ) gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausb.: 198 mg (607  $\mu\text{mol}$ , 53 %)

Smp.: 109 °C

**IR** :  $\tilde{\nu} = 2969$  (m), 2920 (s), 2869 (m), 1725 (w), 1608 (s), 1596 (s), 1552 (m), 1423 (s), 1378 (m), 1325 (m), 1285 (m), 1228 (m), 1184 (m), 1090 (m), 973 (w), 912 (w), 869 (w), 759 (s), 710 (s), 626 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.01$  (t,  $J = 2.05$  Hz, 2H, H-5,6), 4.29 (t,  $J = 2.06$  Hz, 2H, H-1,4), 3.46 (t,  $J = 6.65$  Hz, 4H, H-14), 3.22-3.33 (m, 4H, H-11), 1.77-1.89 (m, 8H, H-12,13), 1.48 (s, 6H, H-9) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 166.2$  (C-10), 161.7 (C-7), 148.9 (C-2,3), 142.2 (C-5,6), 97.8 (C-8), 53.6 (C-1,4), 47.4 (C-11), 45.6 (C-14), 26.0 (C-12), 24.3 (C-13), 18.5 (C-9) ppm.

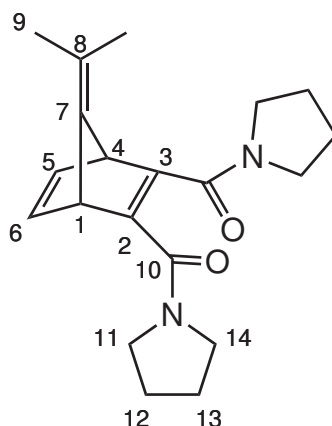
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 326 (12)  $[\text{M}]^+$ , 257 (100), 242 (37), 160 (17), 106 (25), 98 (31).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 327 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 246 (3.745), 290 (3.205) nm.

**EA**:  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$  (326.43  $\text{g mol}^{-1}$ ) ber. C 73.6 H 8.03 N 8.58 gef. C 73.6 H 8.14 N 8.54 %.





### 8.5.13 Synthese von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-N-methylanilid (**42**)

In einem 100 mL Rundkolben wurden 250 mg (1.14 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure (**15**) in 50 mL tr. Ethylacetat vorgelegt. Bei Raumtemp. wurden unter Rühren 770  $\mu\text{L}$  (4.56 mmol) Diisopropylethylamin, 271  $\mu\text{L}$  (2.51 mmol) *N*-Methylanilin (**31**) und nach 5 min 1.5 mL (2.51 mmol) T3P (**37**) (50 % ige Lösung in Ethylacetat) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 20 mL dest. Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Cyclohexan:Ethylacetat = 1:1,  $R_f = 0.25$ ) gereinigt. Es wurde ein leicht orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausb.: 149 mg (374  $\mu\text{mol}$ , 33 %)

Smp.: 178 °C

**IR** :  $\tilde{\nu} = 2978$  (w), 2903 (w), 1725 (w), 1615 (s), 1584 (s), 1493 (s), 1418 (m), 1366 (s), 1282 (m), 1242 (m), 1178 (w), 1140 (m), 1099 (m), 987 (w), 913 (w), 801 (m), 769 (m), 738 (s), 698 (s), 653 (s), 596 (w), 574 (m), 555 (m), 537 (m), 519 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

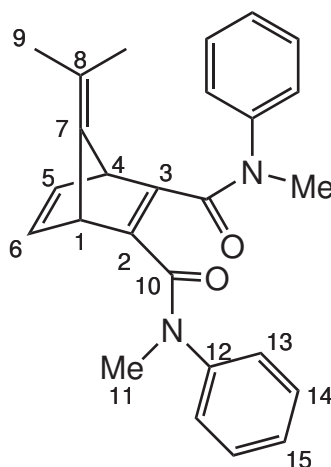
**$^1\text{H-NMR}$**  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.21\text{-}7.31$  (m, 6H, H-14,15), 7.18 (d,  $J = 7.56$  Hz, 4H, H-13), 5.94 (br s, 2H, H-5,6), 3.52 (br s, 2H, H-1,4), 3.35 (s, 6H, H-11), 0.96 (s, 6H, H-9) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 167.0$  (C-10), 159.9 (C-7), 151.9 (C-2,3), 143.1 (C-12), 140.5 (C-5,6), 129.4 (C-15), 126.9 (C-14), 126.7 (C-13), 97.8 (C-8), 53.0 (C-1,4), 37.5 (C-11), 18.3 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 398 (6)  $[\text{M}]^+$ , 293 (11), 292 (53), 291 (100), 276 (20), 264 (30), 263 (44), 262 (18), 252 (11), 249 (14), 248 (23).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 399 (100)  $[M+H]^+$ , 292 (27).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 250 (3.959), 280 (3.822) nm.



## 8.6 Versuche zur Epoxidierung der Norbornadiene

### 8.6.1 Synthese von Dimethyldioxiranlösung in Aceton

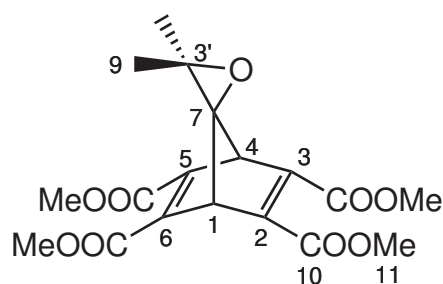
In einem 250 mL Rundkolben mit Destillationsbrücke wurden 18.75 g (223 mmol) Natriumhydrogencarbonat in 33 mL Wasser und 25 mL (341 mmol) Aceton vorgelegt. Unter heftigem Rühren wurden 40.8 g (66.4 mmol) Kaliumperoxomonosulfat-Tripelsalz (Oxon) portionsweise zugegeben. Es wurde bei vermindertem Druck (ca. 100 mbar) in einen mit Aceton/Trockeneis gekühlten Auffangkolben destilliert. Die aufgefangene Lösung (ca. 20 mL) wurde über wenig Kaliumcarbonat getrocknet und über Molsieb 4 Å bei  $-18\text{ °C}$  gelagert. Durch Umsetzung einer bekannten Menge Thioanisol wurde die Konzentration der Lösung direkt vor Verwendung durch  $^1\text{H-NMR}$ -Integration bestimmt. Die hergestellte Lösung war 88.2 mM.

### 8.6.2 Epoxidierung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester (**25**)

In einem 50 mL Rundkolben wurden 50 mg (0.137 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester (**25**) in 25 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 1.71 mL (0.151 mmol) Dimethyldioxiranlösung zugegeben und die Reaktionsmischung 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein NMR-Spektrum des Rohprodukts aufgenommen. Dieses zeigte einen Umsatz von 60 % zum gewünschten 3',3'-Dimethylspiro(norborna-2,5-dien-7,2'-oxiran)-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetramethylester **52**.

Ausb.: 51 mg Rohprodukt

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 4.21$  (s, 2H, H-1,4), 3.84, 3.83 (2s, 12H, H-11), 1.34 (s, 6H, H-9) ppm.



### 8.6.3 Versuch der Epoxidierung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-*N*-methylanilid (**32**)

In einem 50 mL Rundkolben wurden 50 mg (75.3  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-*N*-methylanilid (**32**) in 25 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 0.900 mL (79.1  $\mu\text{mol}$ ) Dimethyldioxiranlösung zugegeben und die Reaktionsmischung 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein NMR-Spektrum und ein Massenspektrum des Rohprodukts aufgenommen. Dieses zeigte lediglich die Signale des Eduktes **32**.

Ausb.: 50 mg Edukt

### 8.6.4 Versuch der Epoxidierung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**16**)

In einem 50 mL Rundkolben wurden 50 mg (0.104 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetraakis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**16**) in 25 mL Dichlormethan gelöst. Anschließend wurden 1.30 mL (0.114 mmol) Dimethyldioxiranlösung zugegeben und die Reaktionsmischung 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein NMR-Spektrum des Rohprodukts aufgenommen. Dieses zeigte lediglich die Signale des Eduktes **16**.

Ausb.: 50 mg Edukt

## 8.7 Synthese der ketonfunktionalisierten Liganden

### 8.7.1 Synthese von

#### 2,3-Bis(2-Carbonylthienyl)-7-isopropylidennorborna-2,5-dien (55) durch FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung

Zu der Lösung des Norbornadiendisäuredichlorids **19** wurden 800  $\mu\text{L}$  (10 mmol) Thiophen gegeben und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Unter Rühren wurde eine Suspension von 906 mg (6.81 mmol) Aluminiumchlorid in 30 mL tr. DCM über einen Zeitraum von 30 min langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde weitere 20 min bei 0 °C gerührt und anschließend auf eine Mischung von 10 mL konz. Salzsäure und 200 mL zerkleinertem Eis gegeben. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert und die vereinigten org. Extrakte jeweils einmal mit 50 mL halbkonz. HCl sowie 80 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (Cyclohexan:Ethylacetat=1:1,  $R_f = 0.6$ ) gereinigt.

Ausb.: 61 mg (173  $\mu\text{ mol}$ , 7.6 %)

Smp.: 114 °C (Zers.)

**IR** :  $\tilde{\nu} = 3106$  (w), 2979 (w), 2919 (w), 2861 (w), 1717 (w), 1627 (s), 1612 (s), 1595 (s), 1549 (m), 1513 (m), 1445 (w), 1409 (s), 1353 (m), 1323 (m), 1280 (s), 1230 (m), 1191 (m), 1114 (m), 1083 (m), 1061 (m), 1042 (s), 856 (m), 812 (m), 773 (m), 759 (m), 734 (s), 712 (s), 691 (s), 673 (s), 639 (m), 608 (m), 562 (m), 522 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.52$  (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2H, H-14), 7.30 (dd,  $J = 3.8$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2H, H-12), 7.17 (t,  $J = 2.1$  Hz, 2H, H-5,6), 6.94 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 3.8$  Hz, 2H, H-13), 4.62 (t,  $J = 2.1$  Hz, 2H, H-1,4), 1.58 (s, 6H, H-9) ppm.

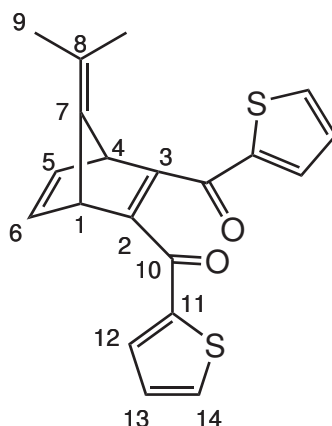
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 185.2$  (C-10), 161.5 (C-7), 157.0 (C-2,3), 144.4 (C-11), 142.7 (C-5,6), 135.0 (C-14), 134.1 (C-12), 128.0 (C-13), 100.8 (C-8), 54.9 (C-1,4), 18.7 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 352 (27)  $[\text{M}]^+$ , 337 (8), 241 (28), 111 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 353 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 276 (4.111), 301 (4.155) nm.

**EA**:  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}_2$  (352.47  $\text{g mol}^{-1}$ ) ber. C 68.2 H 4.58 S 18.2 gef. C 67.5 H 4.57 S 18.3 %.



### 8.7.2 Synthese von 7-Isopropyliden-3-(1-methyl-2-imidazolylcarbonyl)-norborna-2,5-dien-2-carbonsäure-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**70**)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 100  $\mu\text{L}$  (1.31 mmol) *N*-Methylimidazol unter Stickstoffatmosphäre in 12 mL tr. THF gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden 0.524 mL 2.5 M *n*-BuLi in Hexan tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , danach 0.5 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es wurden eine Lösung von 200 mg (0.654 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**18**) in 12 mL tr. THF tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 5 h bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , danach 10 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 mL halbg. Ammoniumchloridlösung gegeben und 5 min. gerührt. Durch Zugabe von ges. Natriumcarbonatlösung wird die Mischung auf pH 9 eingestellt, mit 50 mL Ethylacetat versetzt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Ethylacetat:Cyclohexan=1:1) gereinigt.

Ausb.: 71 mg (0.217 mmol, 33 %)

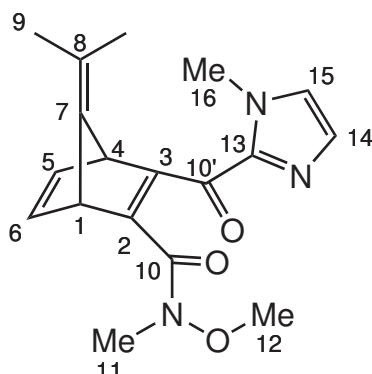
Smp.: n.b.

**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3111 (w), 2927 (w), 1714 (m), 1665 (s), 1626 (s), 1405 (s), 1288 (m), 1159 (m), 1085 (m), 1034 (m), 983 (m), 913 (m), 848 (m), 779 (m), 731 (m), 697 (m), 661 (m), 617 (m), 554 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.13-7.16 (m, 1H, H-5), 7.07 (d,  $J$  = 0.9 Hz, 1H, H-14), 6.99 (br d, 1H, H-15), 6.95-6.98 (m, 1H, H-6), 4.80-4.82 (m, 1H, H-4), 4.39-4.42 (m, 1H, H-1), 3.95 (s, 3H, H-12), 3.63 (s, 3H, H-16), 3.16 (s, 3H, H-11), 1.52 (2s, 6H, H-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 327 (4)  $[M]^+$ , 296 (16), 285 (22), 267 (49), 241 (100), 239 (86), 222 (30), 157 (26), 109 (87).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 328 (100)  $[M+H]^+$ , 267 (33), 204 (14), 177 (15).



### 8.7.3 Synthese von 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-methyl-2-imidazolylcarbonyl)-norborna-2,5-dien (71)

In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 200  $\mu\text{L}$  (2.62 mmol) *N*-Methylimidazol unter Stickstoffatmosphäre in 10 mL tr. THF gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Unter Rühren wurden 1.05 mL 2.5 M *n*-BuLi in Hexan tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , danach 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  abgekühlt. Es wurden 200 mg (0.654 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäuredi-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**18**) gelöst in 10 mL tr. THF tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 90 min bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , danach 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 mL ges. Ammoniumchloridlösung gegeben und 5 min. gerührt. Durch Zugabe von ges. Natriumcarbonatlösung wird die Mischung auf pH 9 eingestellt, mit 50 mL Ethylacetat versetzt und die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Ethylacetat:Aceton=7:3,  $R_f = 0.5$ ) gereinigt.

Ausb.: 85 mg (0.244 mmol, 37 %)

Smp.:  $124\text{ }^\circ\text{C}$  (Zers.)

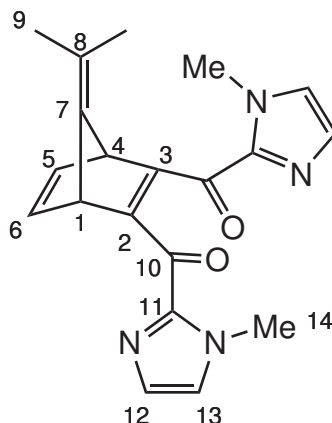
**IR** :  $\tilde{\nu} = 3105$  (w), 2916 (w), 2857 (w), 1680 (m), 1629 (s), 1600 (m), 1553 (m), 1461 (m), 1399 (s), 1278 (s), 1251 (m), 1154 (m), 1128 (m), 1085 (m), 1047 (m), 1017 (m), 948 (m), 920 (m), 885 (m), 842 (m), 768 (s), 731 (s), 663 (m), 619 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .  
 **$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.16$  (t,  $J = 2.10$  Hz, 2H, H-5,6), 6.92 (d,  $J = 0.85$  Hz, 2H, H-12), 6.77 (s, 2H, H-13), 4.73 (t,  $J = 2.08$  Hz, 2H, H-1,4), 3.87 (s, 6H, H-14), 1.55 (s, 6H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 181.9$  (C-10), 161.4 (C-7), 158.05 (C-2,3), 144.1 (C-11), 142.9 (C-5,6), 128.8 (C-13), 126.2 (C-12), 100.5 (C-8), 54.6 (C-1,4), 35.6 (C-14), 18.7 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 348 (7)  $[\text{M}]^+$ , 239 (100)  $[\text{M} - \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2]^+$ .

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 349 (100)  $[\text{M} + \text{H}]^+$ .

**UV-Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 303 (4.133), 360 (3.509) nm.



#### 8.7.4 2,3-Bis(2-Carbonylthienyl)-7-isopropylidennorborna-2,5-dien (55)

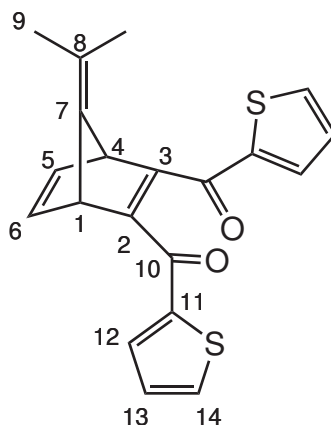
In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 160  $\mu\text{L}$  (1.96 mmol) Thiophen unter Stickstoffatmosphäre in 10 mL tr. Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C abgekühlt. Es wurden 800  $\mu\text{L}$  *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan) zugegeben und 10 min bei 0 °C und danach 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung des 2-Lithiumthiophens (**62**) wurde erneut auf 0 °C abgekühlt und eine Lösung von 150 mg (0.490 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis*N,O*-dimethylhydroxylamid (**18**) in 12 mL tr. THF tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Versetzen mit 20 mL halbges. Ammoniumchloridlösung wurde 5 min stark gerührt und anschließend mit 20 mL Ethylacetat verdünnt. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 20 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Ethylacetat:Cyclohexan=1:4,  $R_f = 0.4$ ) gereinigt. Wird nach Isolation der ersten Fraktion (96 mg) mit Ethylacetat:Cyclohexan=3:2 weitereluiert, so lassen sich 11 mg verunreinigtes Einfachaddukt isolieren.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den oben angegebenen Werten.

Ausb.: 96.0 mg (273  $\mu\text{mol}$ , 56 %)

Smp.: 114 °C (Zers.)

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.52$  (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2H, H-14), 7.30 (dd,  $J = 3.8$  Hz,  $J = 1.2$  Hz, 2H, H-12), 7.17 (t,  $J = 2.1$  Hz, 2H, H-5,6), 6.94 (dd,  $J = 4.9$  Hz,  $J = 3.8$  Hz, 2H, H-13), 4.62 (t,  $J = 2.1$  Hz, 2H, H-1,4), 1.58 (s, 6H, H-9) ppm.



### 8.7.5 Synthese von 7-Isopropyliden-2,3-dibenzoylnorborna-2,5-dien (72)

In einem 25 mL Schlenkkolben wurden 100 mg (0.327 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis*N,O*-dimethylhydroxylamid (**18**) in 12 mL tr. THF gelöst und unter Stickstoffatmosphäre auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden 1.72 mL (3.27 mmol) Phenyllithiumlösung (1.9 M in Di-*tert*-butylether) tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C und 3 d bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Versetzen mit 15 mL halbges. Ammoniumchloridlösung wurde 5 min stark gerührt und anschließend mit 10 mL Ethylacetat verdünnt. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wässrige Phase zweimal mit je 15 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 20 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Ethylacetat:Cyclohexan=1:2,  $R_f = 0.65$ ) gereinigt.

Die spektroskopischen Daten entsprechen den von KOBAYASHI publizierten Werten.<sup>[93]</sup>

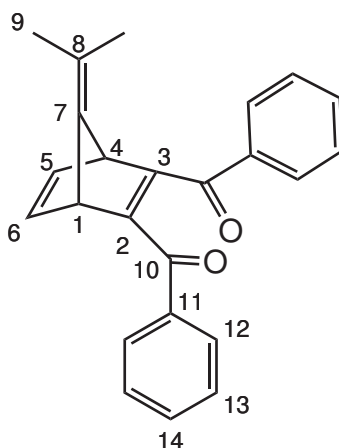
Ausb.: 32.0 mg (94.1  $\mu\text{mol}$ , 29 %)

Smp.: n.b.

Lit.: 114 °C<sup>[93]</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.27$ -7.41 (m, 6H, H-13,14), 7.12-7.23 (m, 6H, H-12,5,6), 4.63 (t,  $J = 2.10$  Hz, 2H, H-1,4), 1.61 (s, 6H, H-9) ppm.





### 8.7.6 Synthese von 7-Isopropyliden-3,6-bis(2-carbonylthienyl)norborna-2,5-dien-2,5-dicarbonsäurebis(*N,O*-dimethylhydroxylamid) (**78**)

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 50.0  $\mu\text{L}$  (625  $\mu\text{mol}$ ) Thiophen unter Stickstoffatmosphäre in 10 mL tr. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 250  $\mu\text{L}$  2.5 M *n*-BuLi in Hexan tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 0 °C, danach 1 h bei RT gerührt und anschließend auf -0 °C abgekühlt. Es wurden 100 mg (0.208 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetra-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**16**) gelöst in 10 mL tr. THF tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C und anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 25 mL halbges. wässr. Ammoniumchloridlösung gegeben und die org. Phase mit 25 mL Ethylacetat verdünnt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 25 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 40 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Cyclohexan:Ethylacetat=2:1) gereinigt. Neben dem Hauptprodukt **78** konnten 14 mg (25.5  $\mu\text{mol}$ , 12 %) Dreifachaddukt **79** isoliert werden.

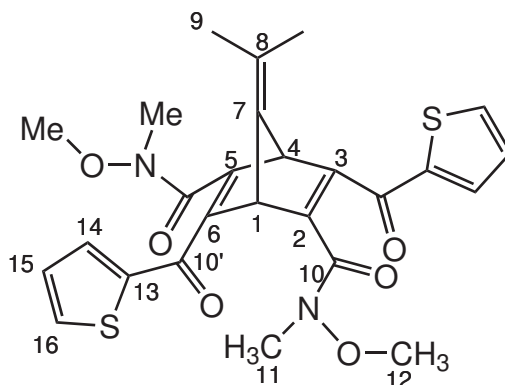
Ausb.: 73 mg (138.0  $\mu\text{mol}$ , 67 %)

Smp.: n.b.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.67 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 1.1 Hz, 2H, H-16), 7.60 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 2H, H-14), 7.10 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 3.8 Hz, 2H, H-15), 4.90 (s, 2H, H-1,4), 3.47 (s, 6H, H-12), 3.01 (s, 6H, H-11), 1.64 (s, 6h, H-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 526 (1)  $[\text{M}]^+$ , 466 (38), 405 (14), 243 (24), 111 (100).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 527 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .



### 8.7.7 Synthese von

#### 7-Isopropyliden-3,5,6-tris(2-carbonylthienyl)norborna-2,5-dien-2-carbonsäure-*N,O*-dimethylhydroxylamid (79)

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 0.200 mL (2.50 mmol) Thiophen unter Stickstoffatmosphäre in 10 mL tr. THF gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wurden 1 mL 2.5 M *n*-BuLi in Hexan tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei 0 °C, danach 1 h bei RT gerührt und anschließend auf -78 °C abgekühlt. Es wurden 100 mg (0.208 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetra-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**16**) gelöst in 10 mL tr. THF tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 20 min bei -78 °C gerührt und anschließend innerhalb von 45 min auf Raumtemp. erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde auf 20 mL ges. wässr. Ammoniumchloridlösung gegeben und die org. Phase mit 20 mL Ethylacetat verdünnt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 10 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 15 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Cyclohexan:Ethylacetat=1:1,  $R_f = 0.22$ ) gereinigt.

Ausb.: 38 mg (71.0  $\mu\text{mol}$ , 34 %)

Smp.: 174 °C (Zers.)

**IR** :  $\tilde{\nu} = 3091$  (w), 2920 (w), 1620 (s), 1517 (m), 1411 (s), 1352 (m), 1280 (m), 1234 (m), 1191 (m), 1085 (m), 1050 (m), 997 (m), 916 (m), 851 (m), 824 (m), 737 (s), 718 (s), 649 (m), 590 (m), 565 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.67$  (d,  $J = 4.9$  Hz, 1H, H-16''), 7.64 (d,  $J = 3.9$  Hz, 1H, H-14''), 7.56 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H, H-16',16'''), 7.45 (d,  $J = 3.9$  Hz, 2H, H-14',14'''), 7.10 (dd,  $J = 3.9$  Hz,  $J = 4.9$  Hz, 1H, H-15''), 6.96 (dd,  $J = 4.8$  Hz,  $J = 3.9$  Hz, 2H, H-15',15'''), 5.05 (d,  $J = 2.9$  Hz, 1H, H-4), 4.98 (d,

$J = 2.9$  Hz, 1H, H-1), 3.49 (s, 3H, H-12), 3.03 (s, 3H, H-11), 1.69 (2s, 6H, H-9,9') ppm.

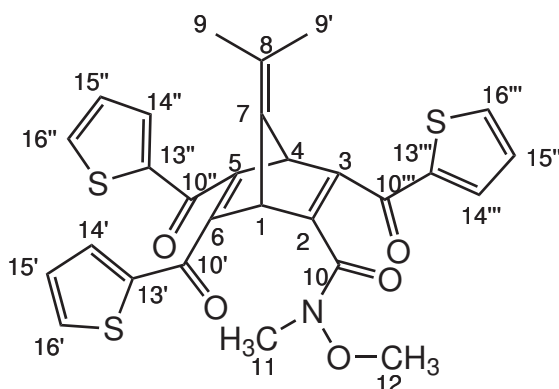
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 183.9$  (C-10',10''), 183.0 (C-10''), 165.5 (C-10), 158.3 (C-7), 155.9 (C-3,6), 155.2 (C-5), 151.8 (C-2), 144.0 (C-13',13''), 143.8 (C-13''), 135.3 (C-16',16''), 134.7 (C-16''), 134.2 (C-14',14''), 133.6 (C-14''), 128.2 (C-15',15''), 128.1 (C-15''), 105.1 (C-8), 61.7 (C-12), 58.7 (C-1), 58.0 (C-4), 32.2 (C-11), 19.0 (C-9), 18.8 (C-9') ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 489 (29), 243 (21), 111 (100).

MS (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 550 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 520 (14), 489 (14).

UV/Vis ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 270 (4.407), 300 (4.456) nm.

EA:  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{NO}_5\text{S}_3$  (549.68 g  $\text{mol}^{-1}$ ) ber. C 61.2 H 4.22 N 2.55 S 17.5 gef. C 61.1 H 4.33 N 2.60 S 17.4 %.



### 8.7.8 Synthese von

#### 7-Isopropyliden-3,6-bis(2-carboxylbenzothiazolyl)norborna-2,5-dien-2,5-dicarbonsäurebis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (80)

In einem 50 mL Schlenkkolben wurden 90.4  $\mu\text{L}$  (0.833 mmol) Benzothiazol unter Stickstoffatmosphäre in 10 mL tr. THF gelöst und auf  $-78$  °C gekühlt. Unter Rühren wurden 0.333 mL 2.5 M *n*-BuLi in Hexan tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 10 min bei  $-78$  °C gerührt. Anschließend wurden 100 mg (0.208 mmol) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetra-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**16**) gelöst in 15 mL tr. THF tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 h bei  $-78$  °C und anschließend 16 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Versetzen mit 35 mL halbges. wässr. Ammoniumchloridlösung wurde die org. Phase mit 30 mL Ethylacetat verdünnt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit je 30 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Extrakte wurden mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet

und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie (Cyclohexan:Ethylacetat=1:1) gereinigt.

Ausb.: 70 mg (111  $\mu$ mol, 54 %)

Smp.: n.b.

**IR** :  $\tilde{\nu}$  = 3070 (w), 2979 (w), 2927 (w), 1643 (s), 1553 (m), 1486 (s), 1456 (m), 1423 (m), 1372 (m), 1303 (m), 1239 (w), 1177 (m), 1114 (m), 1070 (m), 993 (m), 912 (m), 877 (m), 823 (w), 761 (s), 727 (s), 702 (s), 645 (m), 611 (w), 578 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 8.14 (d,  $J$  = 6.9 Hz, 2H, H-18), 7.97 (d,  $J$  = 8.1 Hz, 2H, H-15), 7.49-7.56 (m, 4H, H-16,17), 5.44 (br s, 2H, H-1,4), 3.52 (s, 6H, H-12), 3.15 (s, 6H, H-11), 1.67 (s, 6H, H-9) ppm.

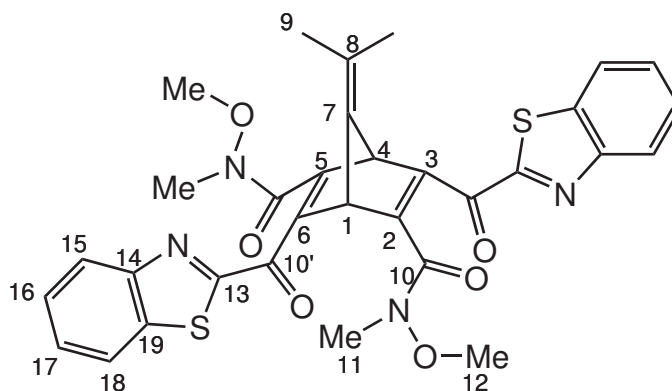
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 181.5 (C-10), 166.5, 166.3 (C-10'), 160.9 (C-13), 157.7 (C-7), 153.5 (C-14), 153.3 (C-3,6), 148.3 (C-2,5), 137.2 (C-19), 127.7, 126.9 (C-16,17), 125.5 (C-18), 122.4 (C-15), 105.9 (C-8), 61.7 (C-12), 57.8 (C-1,4), 32.1 (C-11), 18.9 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 568 (40), 294 (100), 162 (24), 134 (19).

**MS** (CI, Isobutan):  $m/z$  (%) = 629 (13)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 599 (6), 436 (6), 325 (9), 247 (62), 136 (100).

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ) :  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 250 (4.042), 321 (4.259) nm.

**EA**:  $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\cdot\text{NaCl}$  (687.16  $\text{g mol}^{-1}$ ) ber. C 55.9 H 4.11 N 8.15 S 9.33 gef. C 55.1 H 4.12 N 7.80 S 9.07 %.

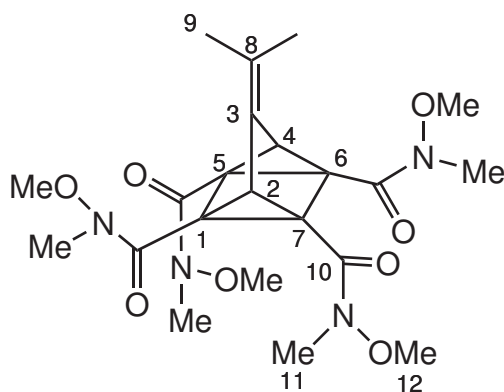


## 8.8 Experimente zur [2+2]-Cycloaddition bzw. -reversion

### 8.8.1 Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**16**)

In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 10 mg (20.8  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis-*N,O*-dimethylhydroxylamid **16**, gelöst in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$ , 6 h mit einer 250 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen 313 nm Bandpassfilter (Melles Griot, FWHM 10 nm) belichtet. Es wurde die Bildung von ca. 78 % 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetrakis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**35**) beobachtet. Es kommt zusätzlich zur Bildung von Zersetzungsprodukten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 3.63$  (s, 12H, H-12), 3.30 (s, 2H, H-2,4), 3.20 (s, 12H, H-11), 1.97 (s, 6H, H-9) ppm.

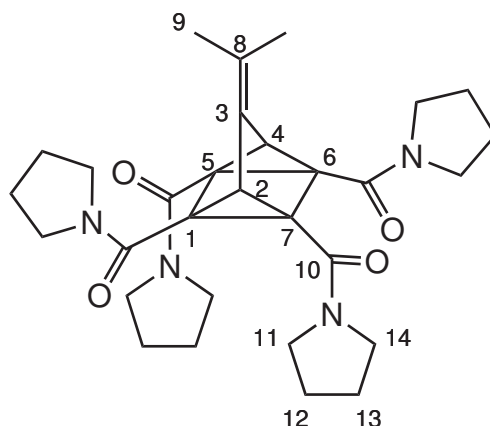


### 8.8.2 Belichtung von 7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetrakis(1-pyrrolidinylcarbonyl)norborna-2,5-dien (**47**)

In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 10 mg (19.2  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropyliden-2,3,5,6-tetrakis(1-pyrrolidinylcarbonyl)norborna-2,5-dien (**47**) in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und 2 h mit einer 250 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen 313 nm Bandpassfilter (Melles Griot, FWHM 10 nm) belichtet. Es wurde die vollständige Umsetzung zu 3-Isopropyliden-1,5,6,7-tetrakis(1-pyrrolidinylcarbonyl)tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**86**) ohne nennenswerte Nebenprodukte beobachtet.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 3.53$ -3.63 (m, 4H, H-14), 3.39-3.53 (m, 8H, H-11), 3.26-3.35 (m, 4H, H-14), 3.02 (s, 2H, H-2,4), 1.95 (s, 6H, H-9), 1.72-1.92 (m, 16H, H-12,13) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 165.0$  (C-10), 132.8 (C-3), 126.3 (C-8), 46.9 (C-11), 46.2 (C-14), 41.2 (C-1,5,6,7), 38.0 (C-2,4), 26.3 (C-12), 24.1 (C-13), 22.2 (C-9) ppm.



### 8.8.3 Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis-*N*-methylanilid (**32**)

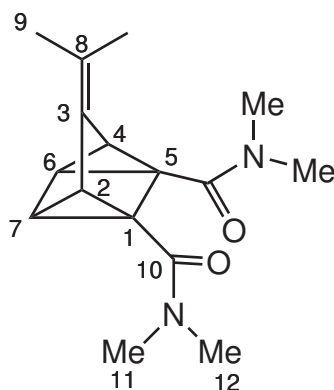
In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 10 mg (15.1  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3,5,6-tetracarbonsäuretetrakis-*N*-methylanilid (**32**) in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und 4 h mit einer 250 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen 313 nm Bandpassfilter (Melles Griot, FWHM 10 nm) belichtet. Die Bildung von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5,6,7-tetracarbonsäuretetrakis-*N*-methylanilid (**33**) konnte nicht beobachtet werden. Im <sup>1</sup>H-NMR finden sich lediglich die Signale des Edukts **32**.

### 8.8.4 Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-dimethylamid (**40**)

In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 10 mg (36.2  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbonsäurebis-dimethylamid (**40**) in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und 3 h mit einer 250 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen 313 nm Bandpassfilter (Melles Griot, FWHM 10 nm) belichtet. Es wurde 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5-dicarbonsäurebis-dimethylamid (**82**) ohne nennenswerte Nebenprodukte erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 2.97 (br s, 6H, H-11,12), 2.58 (dd,  $J$  = 1.1 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 2H, H-6,7), 2.45 (dd,  $J$  = 1.1 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 2H, H-2,4), 1.94 (s, 6H, H-9) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 169.0 (C-10), 135.0 (C-3), 124.4 (C-8), 36.3 (C-11,12), 36.0 (C-1,5), 31.7 (C-2,4), 25.1 (C-6,7), 22.2 (C-9) ppm.

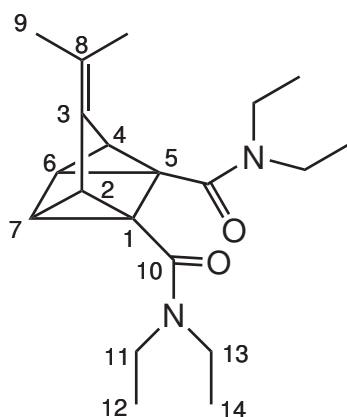


### 8.8.5 Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon-säurebis-diethylamid (**41**)

In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 10 mg (25.6  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon-säurebis-diethylamid (**41**) in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und 5 h mit einer 250 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen 313 nm Bandpassfilter (Melles Griot, FWHM 10 nm) belichtet. Es wurden 95 % 3-Isopropylidentetracyclo-(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5-dicarbon-säurebis-diethylamid (**83**) ohne nennenswerte Nebenprodukte erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.35 (m, 8H, H-11), 2.53 (dd,  $J$  = 1.1 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 2H, H-6,7), 2.38 (dd,  $J$  = 1.1 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 2H, H-2,4), 1.94 (s, 6H, H-9), 1.10 (t,  $J$  = 7.1 Hz, 12H, H-12) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 167.7 (C-10), 135.4 (C-3), 124.3 (C-8), 42.1, 39.1 (C-11), 36.5 (C-1,5), 31.1 (C-2,4), 24.6 (C-6,7), 22.3 (C-9), 13.9, 12.9 (C-12) ppm.

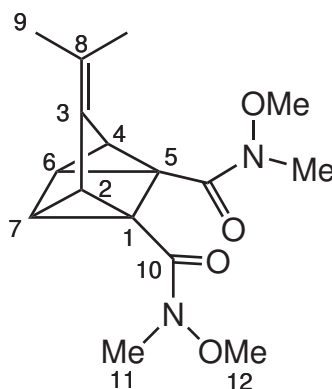


### 8.8.6 Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon-säurebis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (18)

10 mg (32.7  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon-säurebis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**18**) wurden in einem Normalglas NMR-Röhrchen in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und für 5 h mit einer 250 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen 313 nm Bandpassfilter (Melles Griot, FWHM 10 nm) belichtet. Es wurde 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5-dicarbon-säurebis-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**81**) in 90 % Ausbeute erhalten. Außerdem wurde die Bildung von Zersetzungsprodukten beobachtet.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.64 (s, 6H, H-12), 3.14 (s, 6H, H-11), 2.60 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H, H-6,7), 2.51 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H, H-2,4), 1.92 (s, 6H, H-9) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 171.2 (C-10), 135.02 (C-3), 124.0 (C-8), 61.6 (C-12), 35.0 (C-1,5), 33.7 (C-11), 31.8 (C-2,4), 25.8 (C-6,7), 22.1 (C-9) ppm.



### 8.8.7 Belichtung von 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-pyrrolidinylcarbonyl)-norborna-2,5-dien (43)

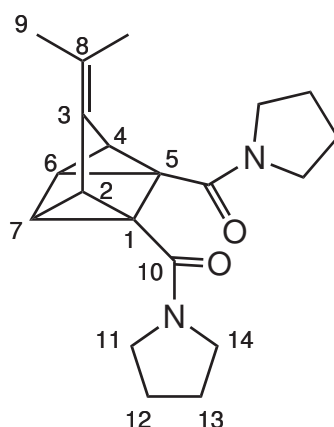
In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 10 mg (30.7  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-pyrrolidinylcarbonyl)norborna-2,5-dien (**43**) in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und 2.5 h mit einer 250 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen 313 nm Bandpassfilter (Melles Griot, FWHM 10 nm) belichtet. Es wurde 3-Isopropyliden-1,5-bis(1-pyrrolidinylcarbonyl)tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**85**) ohne beobachtbare Nebenprodukte erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 3.35-3.55 (m, 8H, H-11,14), 2.57 (d,  $J$  = 4.75 Hz, 2H, H-6,7), 2.43 (d,  $J$  = 4.75 Hz, 2H, H-2,4), 1.92 (s, 6H, H-9), 1.75-1.96 (m, 8H, H-12,13) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 167.7 (C-10), 135.4 (C-3), 123.7



(C-8), 46.7, 46.1 (C-11,14), 36.0 (C-1,5), 31.3 (C-2,4), 26.2 (C-12,13), 24.8 (C-6,7), 24.1 (C-12,13), 22.2 (C-9) ppm.



### 8.8.8 Katalytische Reiserisierung von 3-Isopropyliden-1,5-bis(1-pyrrolidinyl)tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**85**)

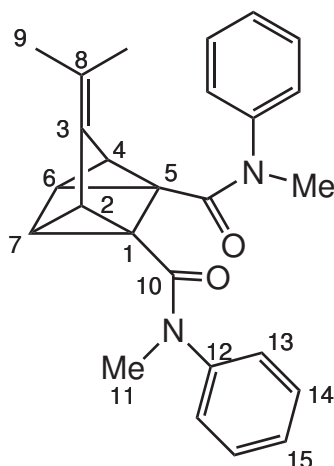
Die Lösung des Quadricyclans **85** wurde mit 2.0 mg (2.52  $\mu\text{mol}$ , 8 mol%) Cobalt(II)-tetramethoxyphenylporphyrin (**90**) versetzt. Nach 1 h wurden im NMR die Bildung von 11 % Norbornadien **43** beobachtet. Nach 2 d ist der Anteil an Norbornadien auf 22 % gestiegen.

### 8.8.9 Belichtung von 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon-säurebis-*N*-methylanilid (**42**)

In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 10 mg (25.0  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon-säurebis-*N*-methylanilid (**42**) in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und 2.5 h mit einer 250 W Quecksilberhochdrucklampe durch einen 313 nm Bandpassfilter (Melles Griot, FWHM 10 nm) belichtet. Es wurde 3-Isopropylidennorborna-2,5-dien-2,3-dicarbon-säurebis-*N*-methylanilid (**84**) ohne beobachtbare Nebenprodukte erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.32-7.36 (m, 4H, H-14), 7.24-7.29 (m, 2H, H-15), 7.16 (d,  $J$  = 7.4 Hz, 4H, H-13), 3.21 (s, 6H, H-11), 2.09 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H, H-6,7), 1.92 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H, H-2,4), 1.68 (s, 6H, H-9) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 168.6 (C-10), 143.4 (C-12), 134.9 (C-3), 128.9 (C-14), 126.6 (C-13,15), 124.0 (C-8), 38.0 (C-11), 35.1 (C-1,5), 33.5 (C-2,4), 27.2 (C-6,7), 21.0 (C-9) ppm.



### 8.8.10 Katalytische Reiseromerisierung von 3-Isopropylidentetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1,5-dicarbonsäurebis-*N*-methylanilid (**84**)

Die Lösung des Quadricyclans **84** wurde mit 2.4 mg (3.02  $\mu\text{mol}$ , 10 mol%) Cobalt(II)tetramethoxyphenylporphyrin (**90**) versetzt. Nach 30 min wurden im NMR keine Signale des Quadricyclans **84** mehr beobachtet. Die Abtrennung des Katalysators erfolgte durch Säulenchromatographie (Cyclohexan:Ethylacetat=1:1,  $R_f$  =0.25). Die spektroskopischen Daten des Produktes stimmen mit denen des Norbornadienderivates **42** überein.

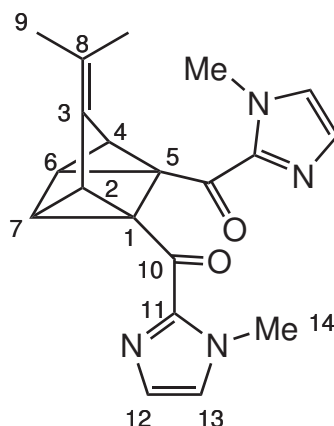
Ausb.: 7 mg (17.6  $\mu\text{mol}$ , 58 %)

### 8.8.11 Belichtung von 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-methyl-2-imidazolylcarbonyl)norborna-2,5-dien (**71**)

In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 9 mg (25.9  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropyliden-2,3-bis(1-methyl-2-imidazolylcarbonyl)norborna-2,5-dien (**71**) in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und mit Licht der Wellenlänge 365 nm (3 x LED Typ Nichia NCSU033B) belichtet. Nach 20 min Belichtungszeit wurde durch  $^1\text{H-NMR}$  bereits die Bildung von 67 % 3-Isopropyliden-1,5-(1-methyl-2-imidazolylcarbonyl)tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**92**) beobachtet. Wird noch weitere 10 min belichtet, erhöht sich der Anteil an **92** auf 71 % bei gleichzeitiger Zunahme der Zersetzungsprodukte.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 6.91-6.93 (m, 2H, H-12), 6.77 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 2H, H-13), 3.87 (s, 6H, H-14), 3.26 (dd,  $J$  = 3.62 Hz,  $J$  = 1.26 Hz, 2H, H-6,7), 3.23 (dd,  $J$  = 3.61 Hz,  $J$  = 1.25 Hz, 2H, H-2,4), 1.93 (s, 6H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 186.9 (C-10), 142.9 (C-11), 134.5 (C-3), 128.0 (C-12), 125.1 (C-8), 125.0 (C-13), 42.4 (C-1,5), 37.7 (C-2,4), 35.6 (C-14), 33.2 (C-6,7), 22.2 (C-9) ppm.



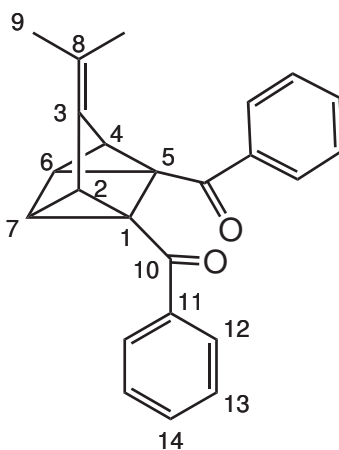
### 8.8.12 Belichtung von

#### 7-Isopropyliden-2,3-dibenzoylnorborna-2,5-dien (**72**)

In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 9 mg (26.5  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropyliden-2,3-dibenzoylnorborna-2,5-dien (**72**) in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und mit Licht der Wellenlänge 365 nm (12 x LED Typ Nichia NCSU033B) belichtet. Nach 5 min Belichtungszeit konnte im  $^1\text{H-NMR}$  die Bildung von 60 % 3-Isopropyliden-1,5-dibenzoyltetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**91**) beobachtet werden. Wird die Lösung weitere 15 min belichtet, so erhöht sich der Anteil an **91** auf 86 % bei gleichzeitiger Zunahme an Zersetzungsprodukten.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 7.80$  (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H, H-12), 7.27-7.38 (m, 6H, H-13,14), 7.13-7.21 (m, 3H, H-12), 3.16 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H, H-6,7), 3.00 (d,  $J = 4.8$  Hz, 2H, H-2,4), 2.02 (s, 6H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta = 184.3$  (C-10), 138.3, 137.8 (C-11), 133.4 (C-3), 131.9, 131.1, 127.9, 126.9 (C-12,13,14), 126.8 (C-8), 42.2 (C-1,5), 36.3 (C-2,4), 31.1 (C-6,7), 22.3 (C-9) ppm.



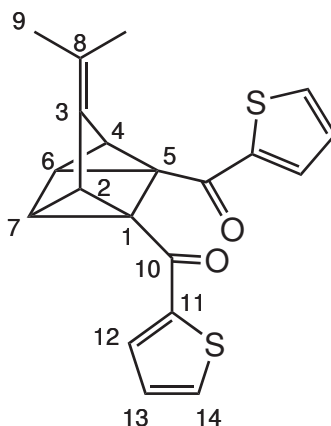
### 8.8.13 Belichtung von

#### 7-Isopropyliden-2,3-bis(2-carbonylthienyl)norborna-2,5-dien (**55**)

In einem Normalglas NMR-Röhrchen wurden 10 mg (28.4  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropyliden-2,3-bis(2-carbonylthienyl)norborna-2,5-dien (**55**) in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und mit Licht der Wellenlänge 365 nm (12 x LED Typ Nichia NCSU033B) belichtet. Nach 5 min Belichtungszeit wurde durch  $^1\text{H-NMR}$  bereits die Bildung von 60 % 3-Isopropyliden-1,5-(2-carbonylthienyl)tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan (**93**) beobachtet. Wird noch weitere 5 min belichtet, erhöht sich der Anteil an **93** auf 63 % bei gleichzeitiger Zunahme der Zersetzungsprodukte.

$^1\text{H-NMR}$  (600 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 7.53 (dd,  $J$  = 1.1 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 2H, H-12), 7.47 (dd,  $J$  = 1.1 Hz,  $J$  = 4.9 Hz, 2H, H-14), 6.99 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 3.6 Hz, 2H, H-13), 3.10 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H, H-6,7), 2.96 (d,  $J$  = 4.6 Hz, 2H, H-2,4), 1.99(s, 6H, H-9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz, 300 K,  $\text{CDCl}_3$ , TMS):  $\delta$  = 188.0 (C-10), 143.1 (C-11), 133.8 (C-3), 132.4 (C-14), 131.2 (C-12), 127.8 (C-13), 126.6 (C-8), 41.9 (C-1,5), 36.0 (C-2,4), 30.4 (C-6,7), 22.3 (C-9) ppm.

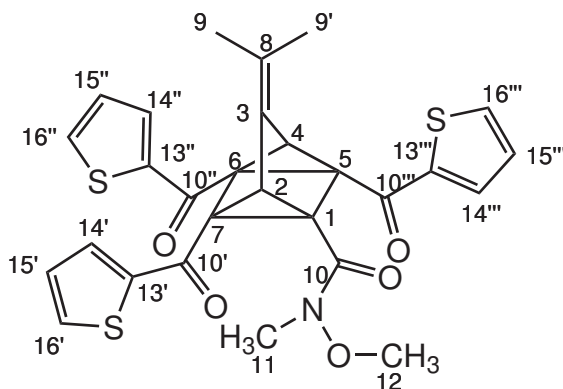


### 8.8.14 Belichtung von 7-Isopropyliden-3,5,6-tris(2-carbonylthienyl)-norborna-2,5-dien-2-carbonsäure-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**79**)

9 mg (16.4  $\mu\text{mol}$ ) 7-Isopropyliden-3,5,6-tris(2-carbonylthienyl)norborna-2,5-dien-2-carbonsäure-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**79**) wurden in einem Normalglas NMR-Röhrchen in 500  $\mu\text{L}$   $\text{CDCl}_3$  gelöst und mit Licht der Wellenlänge 365 nm (12 x LED Typ Nichia NCSU033B) belichtet. Nach 5 min Belichtungszeit wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$  die Bildung von 90 % 3-Isopropyliden-5,6,7-tris(2-carbonylthienyl)tetracyclo(3.2.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>4,6</sup>)heptan-1-carbonsäure-*N,O*-dimethylhydroxylamid (**94**) beobachtet. Der Anteil an **94** erhöht sich durch eine Verlängerung der Belichtungszeit nicht.

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 7.74 (d,  $J$  = 3.8 Hz, 1H, H-14''), 7.71 (dd,  $J$  = 3.8 Hz,  $J$  = 1.0 Hz, 1H, H-14'''), 7.61 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 1.0 Hz, 1H, H-16''), 7.58 (dd,  $J$  = 3.8 Hz,  $J$  = 1.0 Hz, 1H, H-14'), 7.51 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 1.0 Hz, 2H, H-16', 16'''), 7.11 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 3.8 Hz, 1H, H-15''), 7.01 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 3.8 Hz, 1H, H-15'''), 6.99 (dd,  $J$  = 4.9 Hz,  $J$  = 3.8 Hz, 1H, H-15'), 3.74 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-2), 3.61 (s, 3H, H-12), 3.58 (d, (dd,  $J$  = 1.9 Hz, 1H, H-4), 2.95 (s, 3H, H-11), 2.10 (2s, 6H, H-9,9') ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, 300 K, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta$  = 185.0, 184.8, 184.7 (C-10', 10'', 10'''), 143.3 (C-13'''), 143.0 (C-13''), 142.9 (C-13'), 133.6 (C-16', 16'''), 133.2 (C-13''), 132.3 (C-14''), 132.2 (C-14''', 14'), 131.1 (C-3), 130.0 (C-8), 128.2, 128.1, 128.0 (C-15', 15'', 15'''), 61.7 (C-12), 48.1 (C-5,6), 46.3 (C-7), 43.9 (C-1), 42.6 (C-2), 40.0 (C-4), 32.8 (C-11), 22.4, 22.5 (C-9, 9') ppm.





## 9 Anhang

### 9.1 Kristallstrukturdaten des Tetraweinrebamids 16

**Tab. 9.1:** Crystal data and structure refinement for herges75.

Identification code	herges75
Empirical formula	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
Formula weight	480.52
Temperature	200(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 9.5830(9) Å, $\alpha$ = 94.648(12)°. b = 10.2662(8) Å, $\beta$ = 91.548(13)°. c = 13.3792(16) Å, $\gamma$ = 108.013(10)°.
Volume	1245.7(2) Å <sup>3</sup>
Z	2
Density (calculated)	1.281 Mg m <sup>-3</sup>
Absorption coefficient	0.098 mm <sup>-1</sup>
F(000)	512
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.2 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.93 to 26.00°.
Index ranges	-11<=h<=11, -12<=k<=12, -16<=l<=16
Reflections collected	10017
Independent reflections	4788 [R(int) = 0.0402]
Completeness to theta = 26.00°	97.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4788 / 0 / 318
Goodness-of-fit on F2	1.003
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0446, wR2 = 0.1085
R indices (all data)	R1 = 0.0683, wR2 = 0.1194
Extinction coefficient	0.079(8)
Largest diff. peak and hole	0.187 and -0.186 e.Å <sup>-3</sup>

#### Comments:

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. All H atoms were positioned with idealized geometry (methyl H atoms allowed to rotate but not to tip) and refined isotropic using a riding model. The H atoms of two methyl groups are disordered and were refined using a split model.

**Tab. 9.2:** Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).  $U(\text{eq})$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

Atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
C(1)	8145(2)	3974(2)	8194(1)	30(1)
C(2)	6764(2)	3677(2)	7821(1)	30(1)
C(3)	6316(2)	2197(2)	7310(1)	31(1)
C(4)	7295(2)	2195(2)	6414(1)	30(1)
C(5)	8679(2)	2487(2)	6783(1)	30(1)
C(6)	8649(2)	2701(2)	7939(1)	30(1)
C(7)	7165(2)	1592(2)	8036(1)	32(1)
C(8)	6783(2)	473(2)	8517(1)	39(1)
C(9)	5221(3)	-464(2)	8486(2)	50(1)
C(10)	7892(3)	25(2)	9108(2)	51(1)
C(11)	8983(2)	5249(2)	8832(1)	34(1)
O(1)	8556(2)	5587(2)	9640(1)	50(1)
N(1)	10249(2)	6001(2)	8478(1)	40(1)
C(12)	11278(3)	7203(2)	9013(2)	54(1)
O(2)	10647(1)	5534(1)	7554(1)	36(1)
C(13)	10318(3)	6292(2)	6770(2)	48(1)
C(14)	5871(2)	4634(2)	7835(1)	34(1)
O(3)	6333(2)	5798(1)	7558(1)	50(1)
N(2)	4516(2)	4157(2)	8172(1)	40(1)
C(15)	3392(2)	4826(3)	8125(2)	54(1)
O(4)	4098(2)	2867(1)	8517(1)	48(1)
C(16)	4368(4)	3012(3)	9592(2)	72(1)
C(17)	6746(2)	1762(2)	5351(1)	35(1)
O(5)	7086(2)	874(2)	4838(1)	58(1)
N(3)	5772(2)	2338(2)	4995(1)	40(1)
C(18)	5110(3)	2035(3)	3984(2)	54(1)
O(6)	5660(1)	3518(1)	5543(1)	37(1)
C(19)	6728(2)	4717(2)	5226(2)	46(1)
C(20)	10012(2)	2603(2)	6207(1)	34(1)
O(7)	10380(2)	3392(2)	5553(1)	52(1)
N(4)	10809(2)	1806(2)	6460(1)	44(1)
C(21)	12220(2)	1841(3)	6077(2)	57(1)
O(8)	10247(2)	836(2)	7138(1)	48(1)
C(22)	9419(3)	-452(2)	6592(2)	64(1)

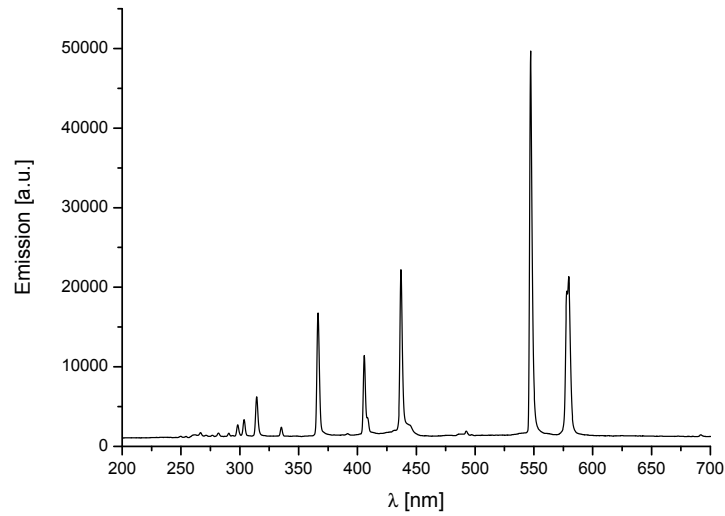


**Tab. 9.3:** Bond lengths [Å] and angles [°].

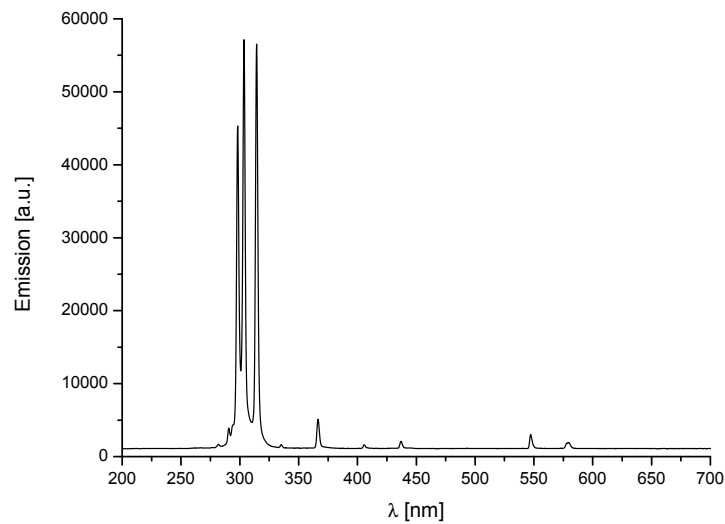
C(1)-C(2)	1.335(3)	C(2)-C(1)-C(11)	125.72(15)	C(8)-C(7)-C(3)	132.86(17)
C(1)-C(11)	1.489(2)	C(2)-C(1)-C(6)	107.71(14)	C(8)-C(7)-C(6)	132.60(17)
C(1)-C(6)	1.545(2)	C(11)-C(1)-C(6)	126.28(15)	C(3)-C(7)-C(6)	94.40(13)
C(2)-C(14)	1.488(2)	C(1)-C(2)-C(14)	126.22(16)	C(7)-C(8)-C(9)	122.14(19)
C(2)-C(3)	1.541(2)	C(1)-C(2)-C(3)	107.02(14)	C(7)-C(8)-C(10)	122.15(19)
C(3)-C(7)	1.535(2)	C(14)-C(2)-C(3)	126.62(15)	C(9)-C(8)-C(10)	115.68(17)
C(3)-C(4)	1.543(2)	C(7)-C(3)-C(2)	98.31(13)	O(1)-C(11)-N(1)	121.74(18)
C(4)-C(5)	1.337(3)	C(7)-C(3)-C(4)	96.76(12)	O(1)-C(11)-C(1)	122.24(16)
C(4)-C(17)	1.486(3)	C(2)-C(3)-C(4)	107.50(13)		
C(5)-C(20)	1.488(2)	C(5)-C(4)-C(17)	126.88(15)		
C(5)-C(6)	1.546(2)	C(5)-C(4)-C(3)	107.59(15)		
C(6)-C(7)	1.539(2)	C(17)-C(4)-C(3)	125.07(15)		
C(7)-C(8)	1.320(2)	C(4)-C(5)-C(20)	127.32(16)		
C(8)-C(9)	1.506(3)	C(4)-C(5)-C(6)	107.01(14)		
C(8)-C(10)	1.510(3)	C(20)-C(5)-C(6)	125.67(15)		
C(11)-O(1)	1.228(2)	C(7)-C(6)-C(1)	97.69(12)		
C(11)-N(1)	1.343(2)	C(7)-C(6)-C(5)	96.70(13)		
N(1)-O(2)	1.394(2)	C(1)-C(6)-C(5)	107.58(12)		
N(1)-C(12)	1.441(3)	N(1)-C(11)-C(1)	116.02(15)	O(6)-N(3)-C(18)	116.83(15)
O(2)-C(13)	1.440(2)	C(11)-N(1)-O(2)	117.70(15)	N(3)-O(6)-C(19)	109.55(14)
C(14)-O(3)	1.230(2)	C(11)-N(1)-C(12)	124.80(17)	O(7)-C(20)-N(4)	121.58(16)
C(14)-N(2)	1.343(2)	O(2)-N(1)-C(12)	117.35(15)	O(7)-C(20)-C(5)	122.68(15)
N(2)-O(4)	1.381(2)	N(1)-O(2)-C(13)	110.50(14)	N(4)-C(20)-C(5)	115.73(15)
N(2)-C(15)	1.447(2)	O(3)-C(14)-N(2)	121.23(16)	C(20)-N(4)-O(8)	118.28(15)
O(4)-C(16)	1.443(3)	O(3)-C(14)-C(2)	122.67(15)	C(20)-N(4)-C(21)	125.56(18)
C(17)-O(5)	1.226(2)	N(2)-C(14)-C(2)	116.10(15)	O(8)-N(4)-C(21)	116.16(17)
C(17)-N(3)	1.345(2)	C(14)-N(2)-O(4)	118.04(14)	N(4)-O(8)-C(22)	109.25(17)
N(3)-O(6)	1.400(2)	C(14)-N(2)-C(15)	125.53(17)		
N(3)-C(18)	1.446(3)	O(4)-N(2)-C(15)	116.18(16)		
O(6)-C(19)	1.440(2)	N(2)-O(4)-C(16)	108.98(17)		
C(20)-O(7)	1.225(2)	O(5)-C(17)-N(3)	121.17(18)		
C(20)-N(4)	1.336(2)	O(5)-C(17)-C(4)	122.52(16)		
N(4)-O(8)	1.394(2)	N(3)-C(17)-C(4)	116.18(15)		
N(4)-C(21)	1.450(2)	C(17)-N(3)-O(6)	117.33(15)		
O(8)-C(22)	1.441(3)	C(17)-N(3)-C(18)	124.05(17)		

## 9.2 Spektren der verwendeten Lichtquellen

### Quecksilberhochdrucklampe und Bandpassfilter

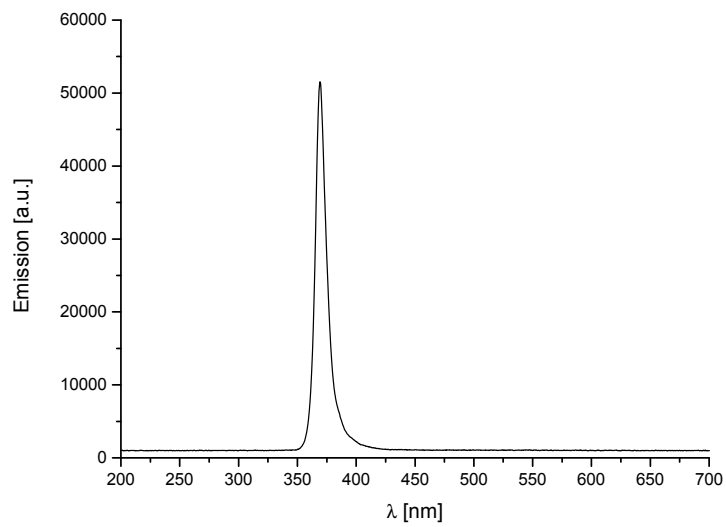


**Abb. 9.1:** Emissionsspektrum der verwendeten Quecksilberhochdrucklampe UV-P 250 C der Fa. Panacol-Elosol.

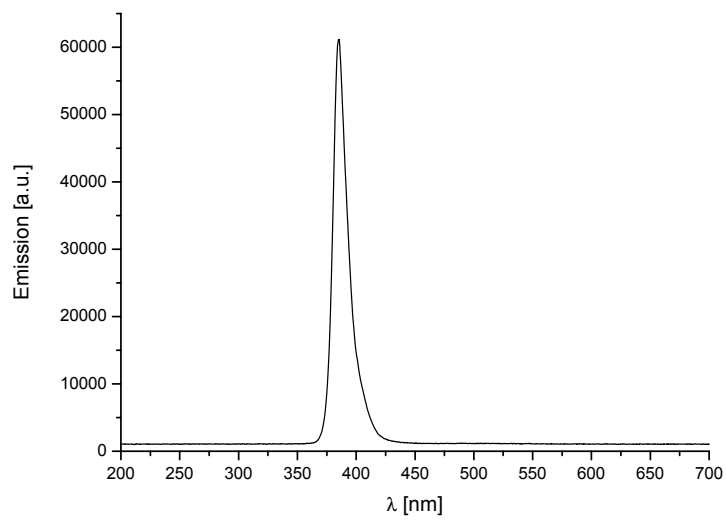


**Abb. 9.2:** Emissionsspektrum der verwendeten Quecksilberhochdrucklampe UV-P 250 C der Fa. Panacol-Elosol durch den verwendeten Bandpassfilter 313 nm der Fa. Melles-Griot.

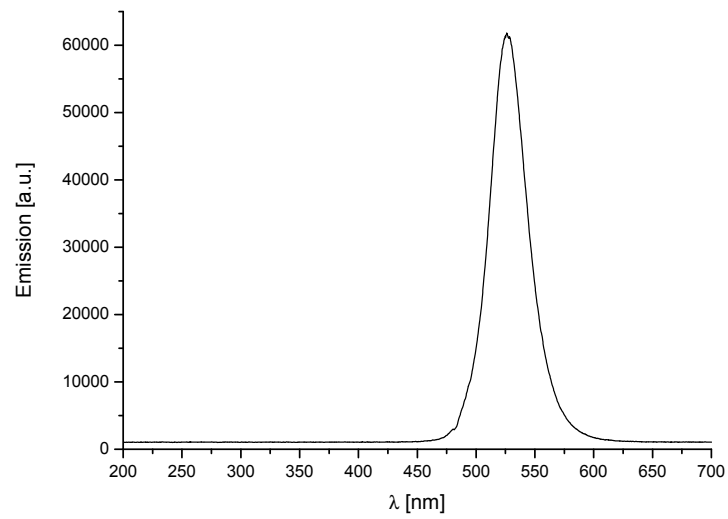
## High-Power-LEDs



**Abb. 9.3:** Emissionsspektrum der verwendeten High-Power-LED Nichia Typ NCSU033B (365 nm).

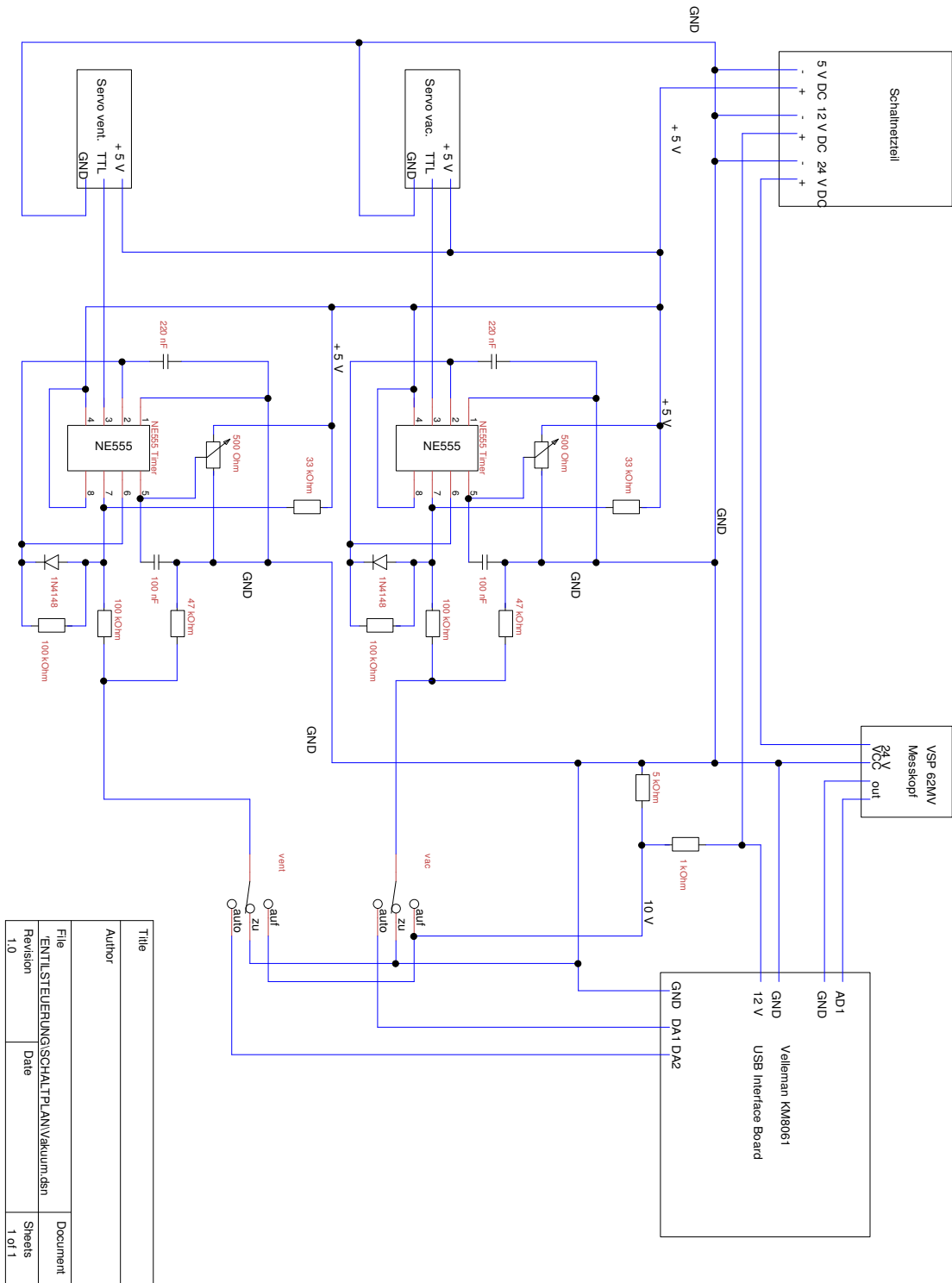


**Abb. 9.4:** Emissionsspektrum der verwendeten High-Power-LED Nichia Typ NCSU034B (385 nm).



**Abb. 9.5:** Emissionsspektrum der verwendeten High-Power-LED Luxeon LXML PM01-0080 (530 nm).

### 9.3 Schaltplan der Pyrolysesteuerung



## 9.4 Software für die Pyrolysesteuerung

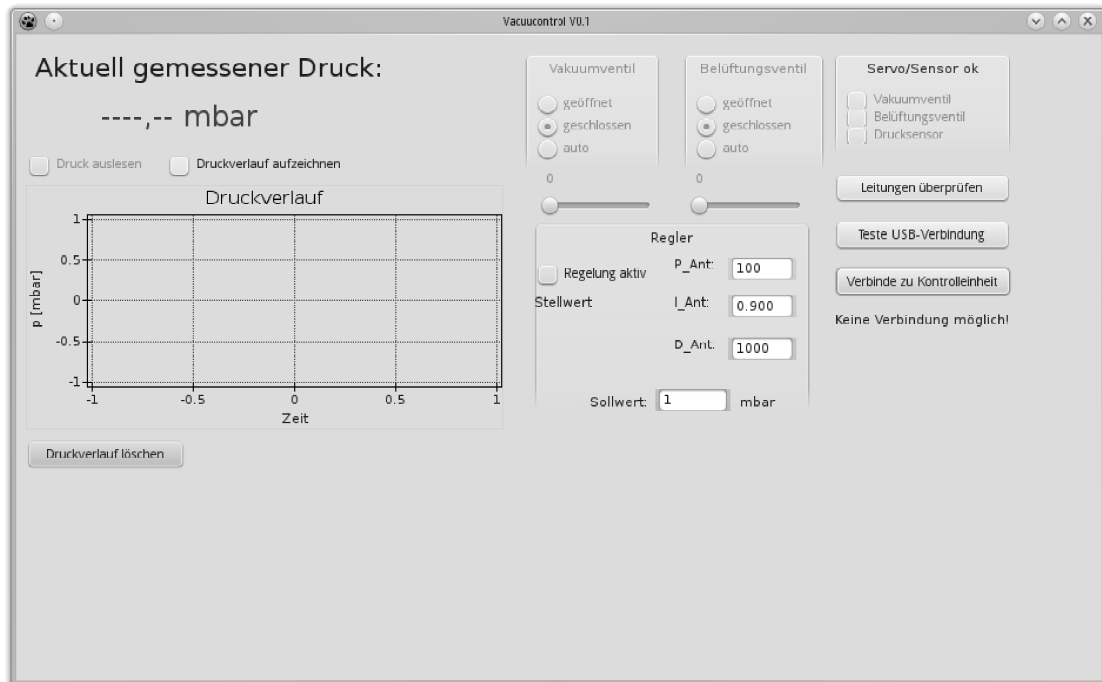
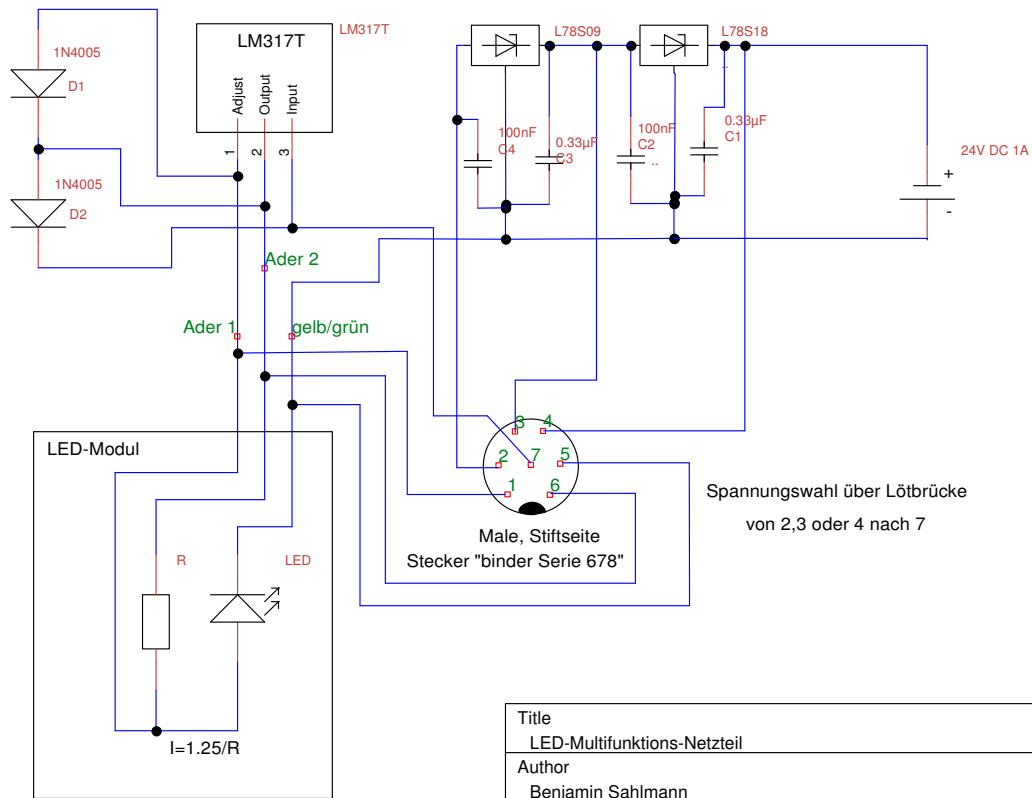


Abb. 9.6: Grafische Benutzeroberfläche der Pyrolysesteuerung

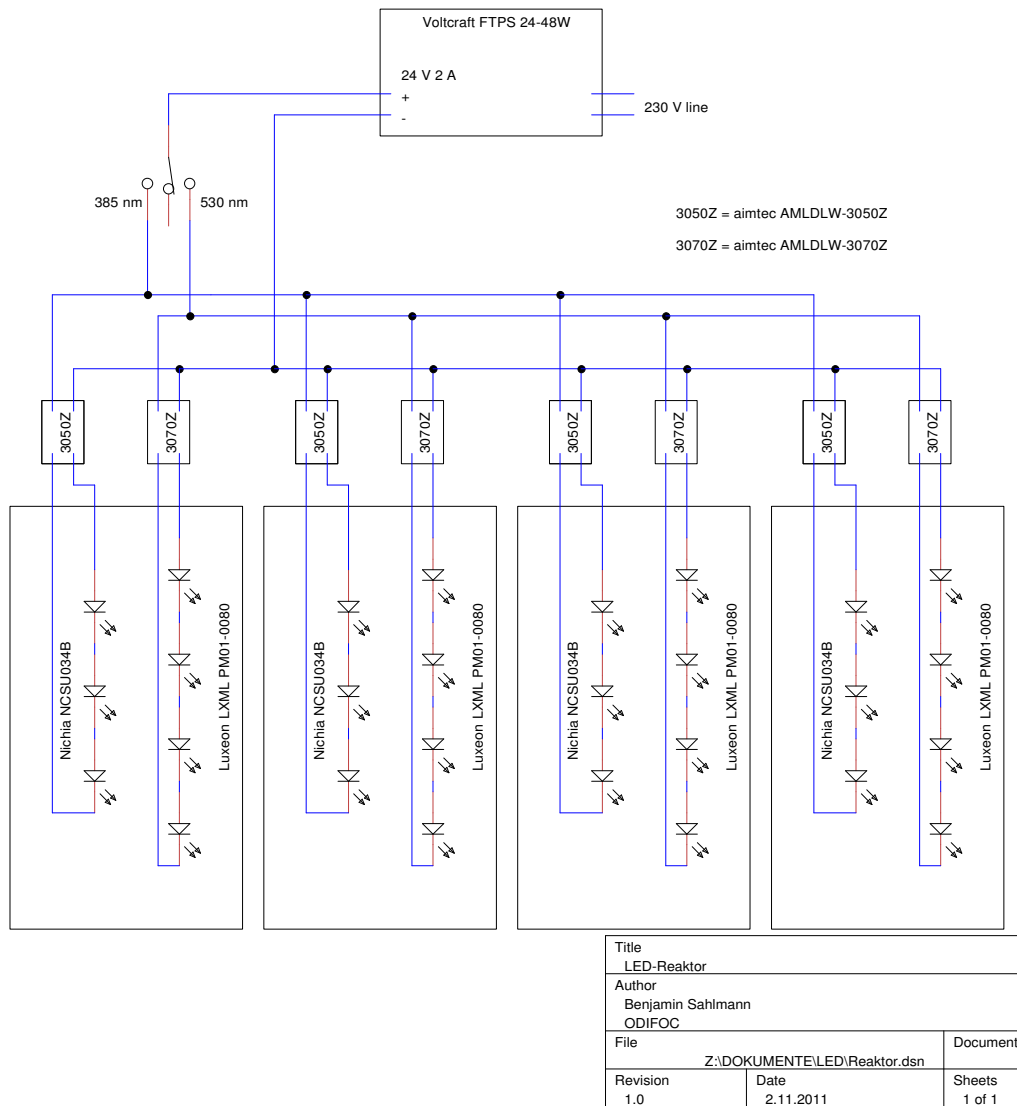
Das Steuerungsprogramm für die Pyrolyse wurde in der Entwicklungsumgebung Lazarus in FreePascal geschrieben. Benötigt werden lediglich die Bibliotheken `libusb`<sup>[114]</sup> und `libK8061`<sup>[115]</sup>, die quelloffen zur Verfügung stehen. `Libusb` erlaubt den lesenden und schreibenden Zugriff auf Geräte an der USB-Schnittstelle. `LibK8061` stellt Befehle bereit, um das Velleman Interfaceboard k8061 zu initialisieren und Ein- und Ausgänge zu lesen bzw. zu schreiben. Das Programm initialisiert für das Auslesen des Messkopfes und die Regelung der Ventilstellung eigene Threads, um eine Userinteraktion zu jedem Zeitpunkt zu erlauben. Die Rückmeldungen der Ein- und Ausgabedaten an das Userinterface erfolgen dann synchronisiert. Der Quellcode der Pyrolysesteuerung befindet sich auf der beiliegenden CD.

## 9.5 Schaltplan des Universalnetzteils



Title LED-Multifunktions-Netzteil		
Author Benjamin Sahlmann ODIFOC		
File ..\DOKUMENTE\LED\Schaltplan_LED_Mark2.dsn		Document
Revision 1.0	Date 1.4.11	Sheets 1 of 1

## 9.6 Schaltplan des Photoreaktors





## 9.7 Abkürzungsverzeichnis

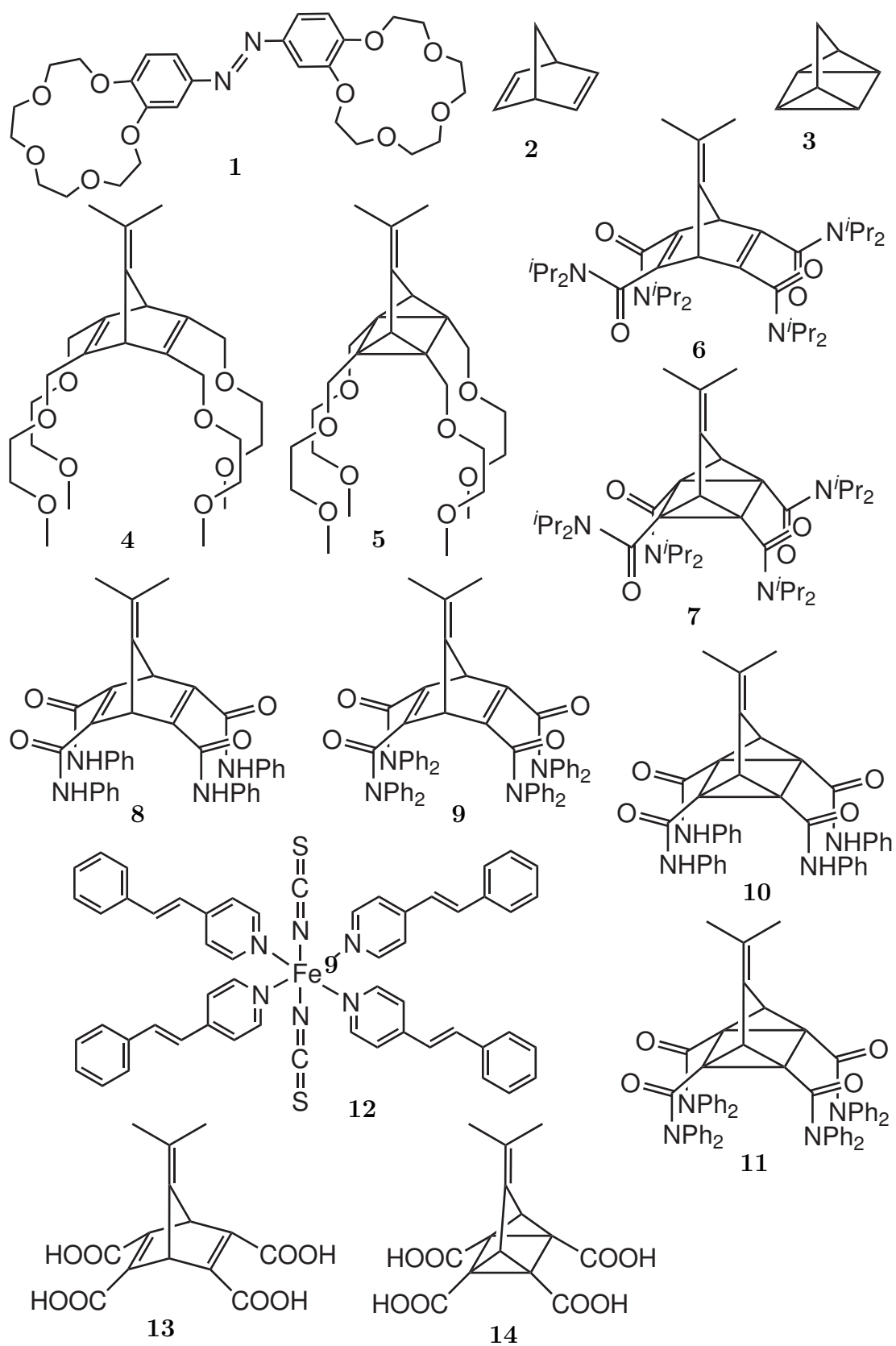
In dieser Arbeit wurden die folgende Abkürzungen verwendet:

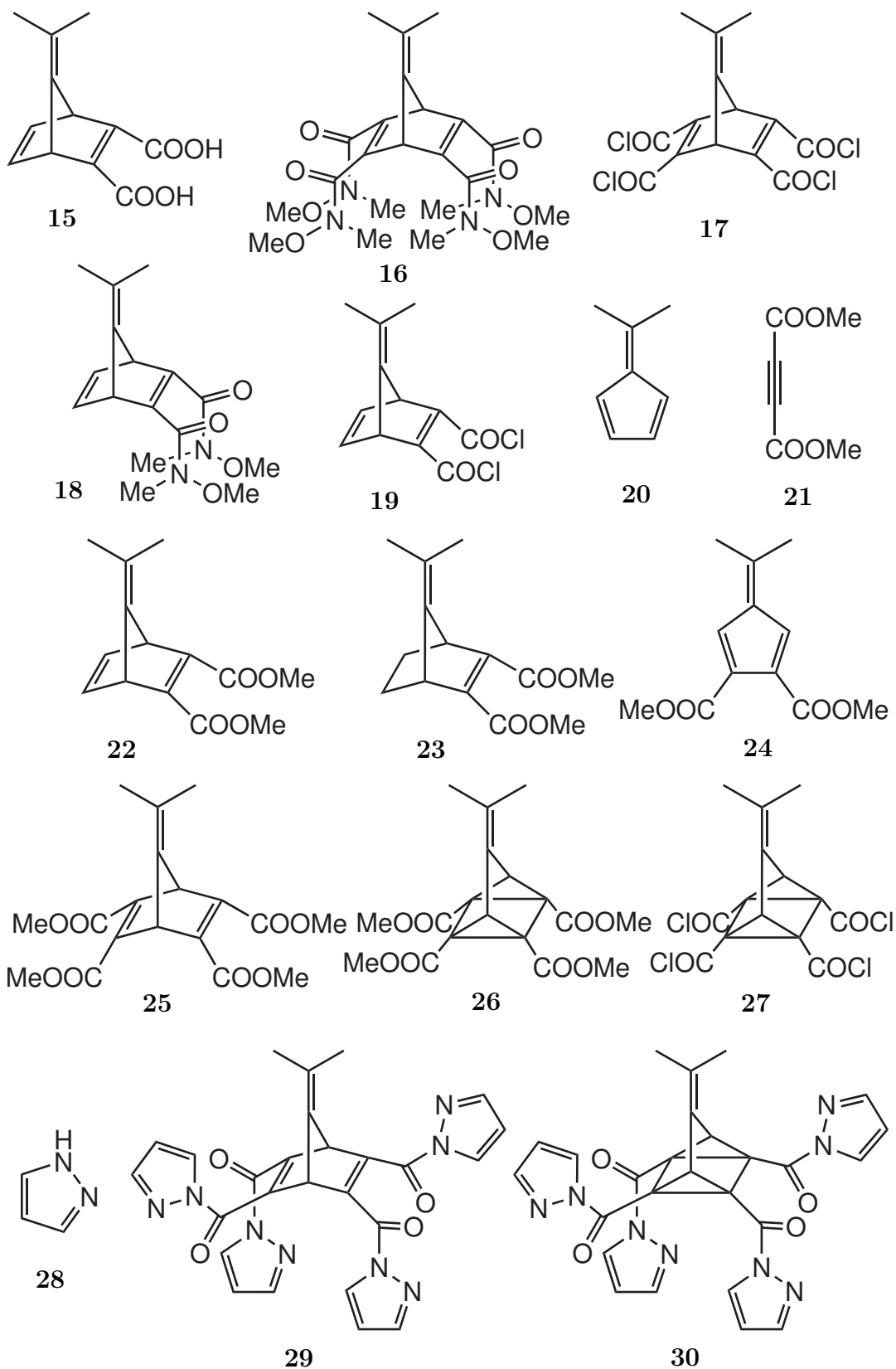
Abb.	Abbildung
ADM	Acetylendicarbonsäuredimethylester
äq	äquivalente
ATR	attenuated total reflection
Ausb.	Ausbeute
d	Tage
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dest.	destilliertes
DIPEA	Di- <i>iso</i> -propylethylamin
DMDO	Dimethyldioxiran
DMF	Dimethylformamid
EA	Elementaranalyse
et al.	et alii
FT	Fourier-Transform
FVP	Flash-Vakuum-Pyrolyse
ges.	gesättigte
h	Stunden
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
halbkonz.	halbkonzentrierte
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot
k.A.	keine Angabe
Kat.	Katalysator
LED	light-emitting diode
LD-LISC	Ligand-Driven Light-Induced Spin crossover
Lit.	Literatur
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MS	Massenspektrometrie
min	Minuten
n.v.	nicht verfügbar
n.b.	nicht bestimmt
NMM	<i>N</i> -Methylmorpholin
NMR	Nuclear magnetic resonance
Norb.	Norbornadien

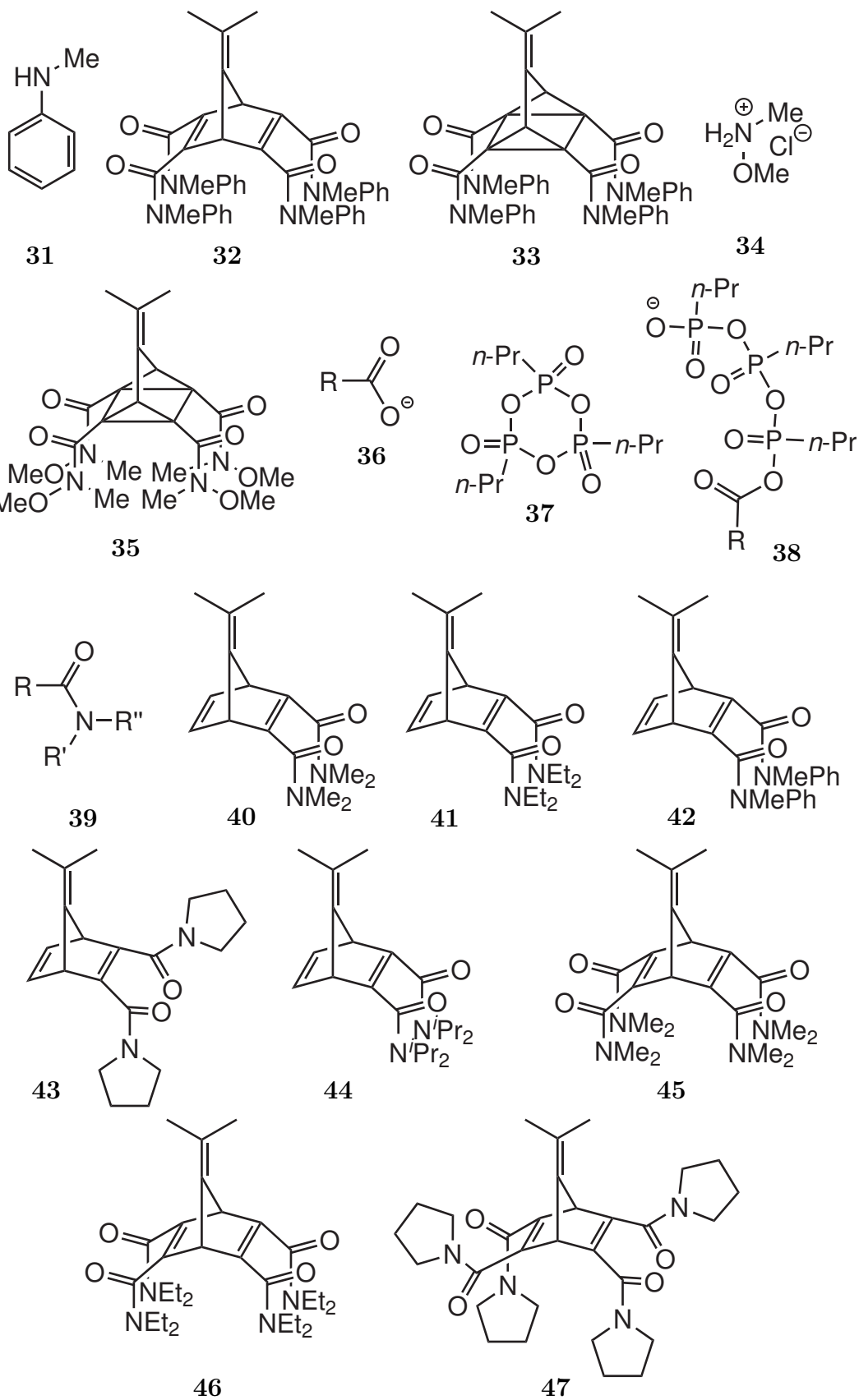
---

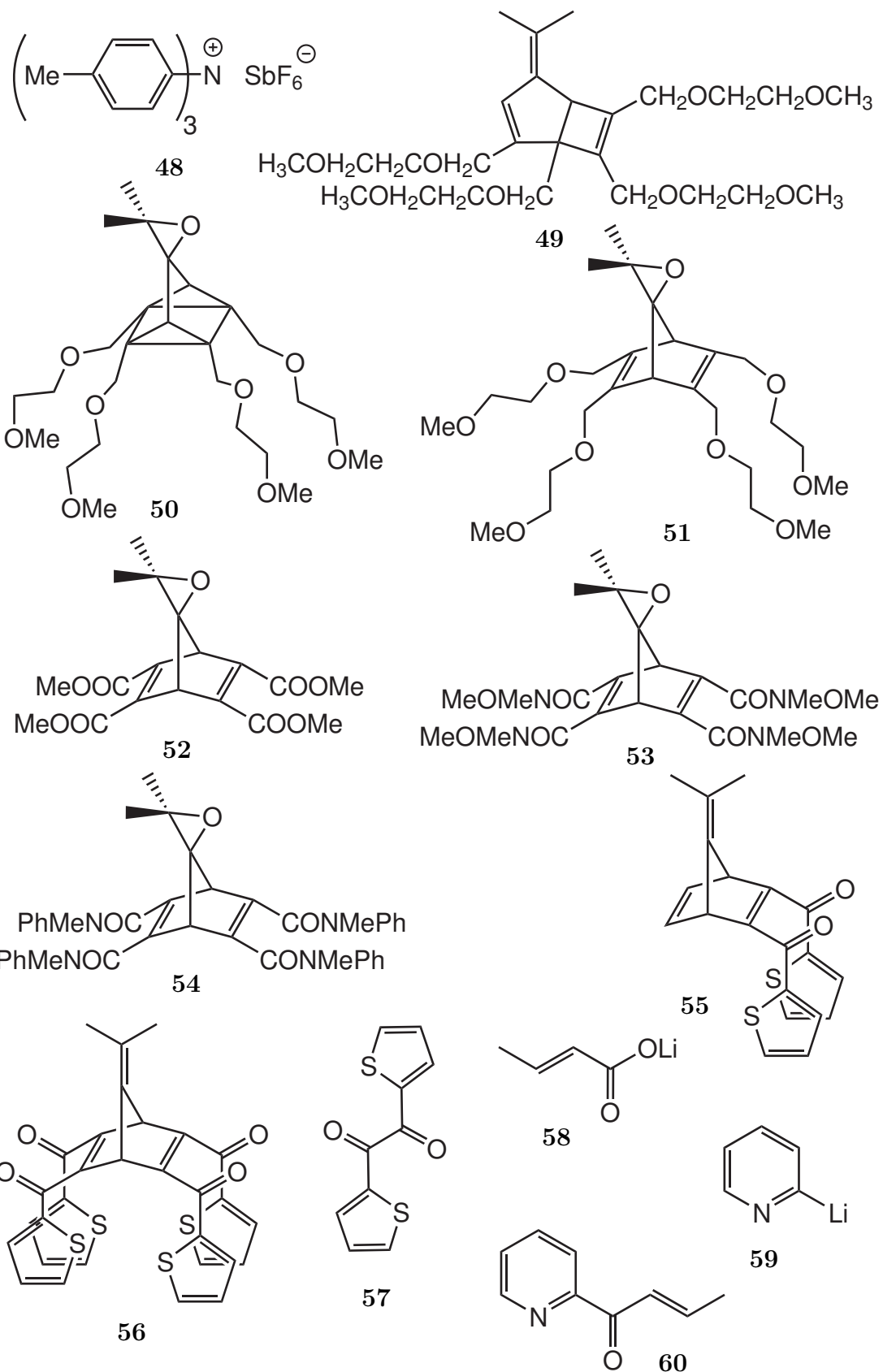
Nu	Nukleophil
org.	organische
ppm	parts per million
Quad.	Quadricyclan
quant.	quantitativ
Raumtemp.	Raumtemperatur
$R_f$	Retentionsfaktor
Rt.	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
Sens.	Sensibilisator
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
THF	Tetrahydrofuran
USB	Universal Serial Bus
UV	Ultraviolett
UV/Vis	Ultraviolett/sichtbar
wässr.	wässrige
Zers.	Zersetzung

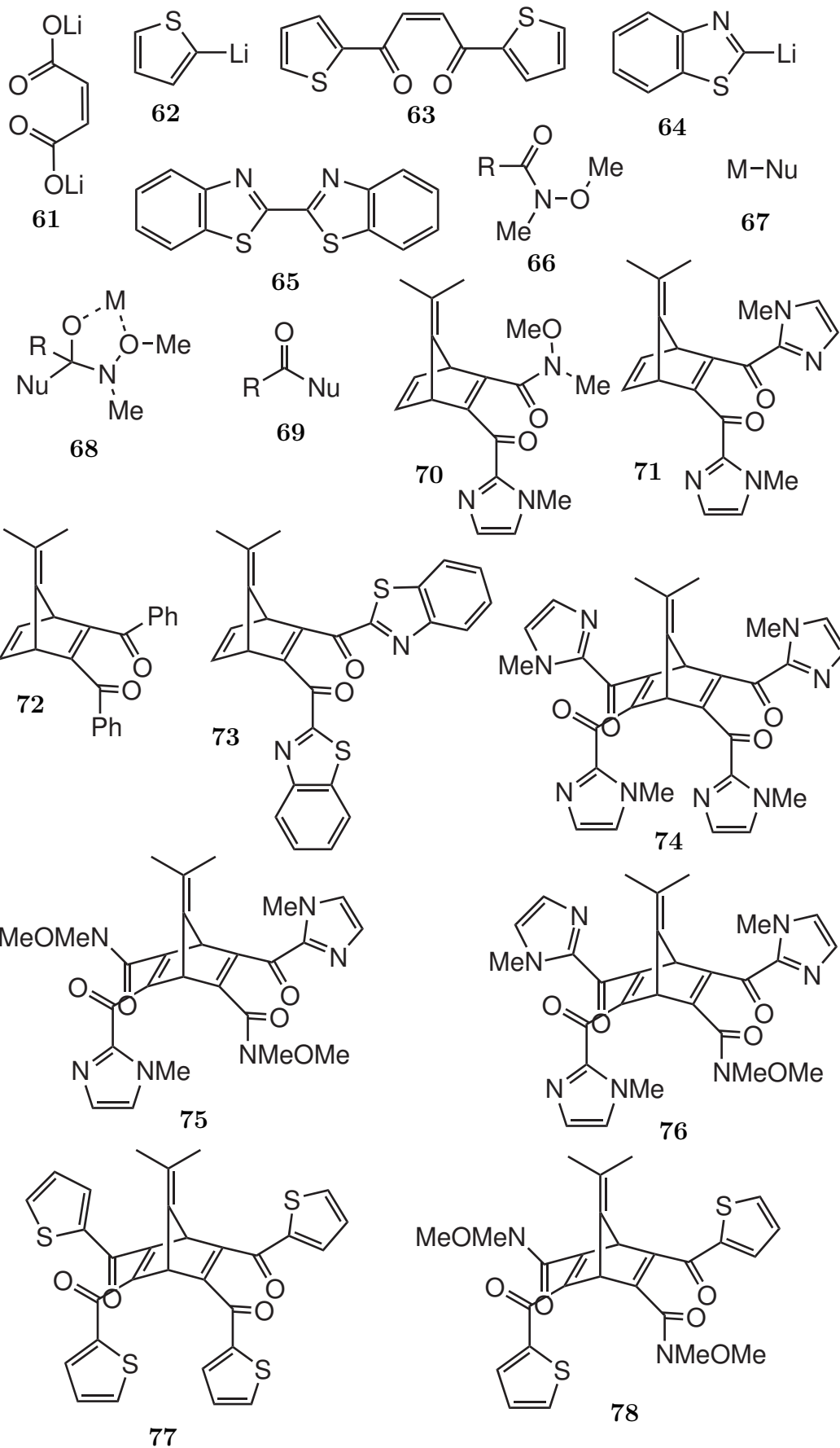
## 9.8 Molekülindex

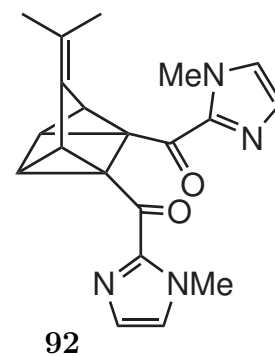
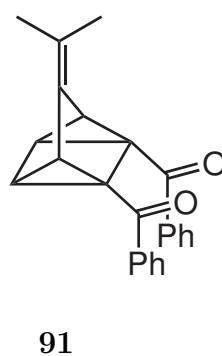
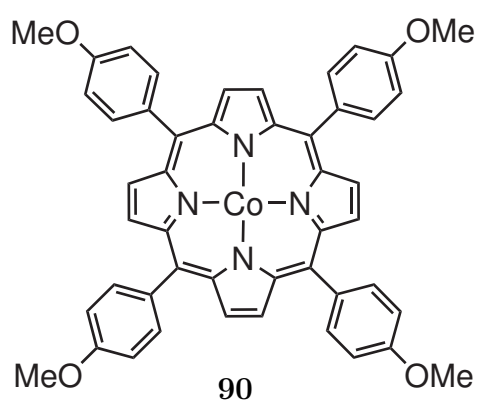
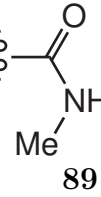
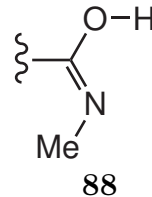
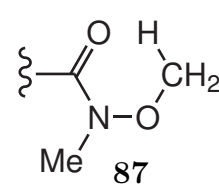
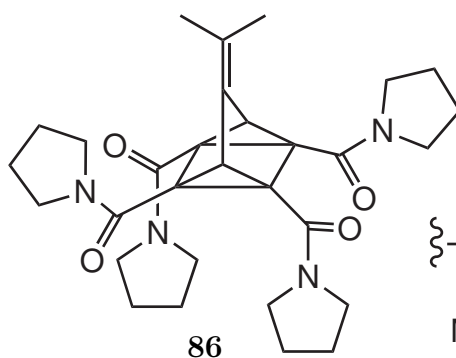
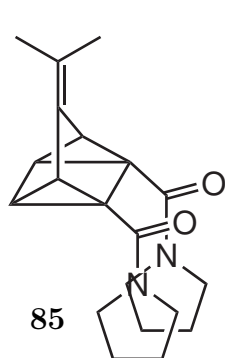
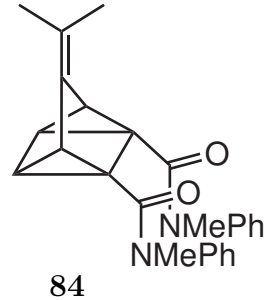
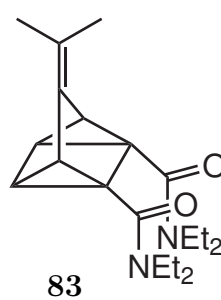
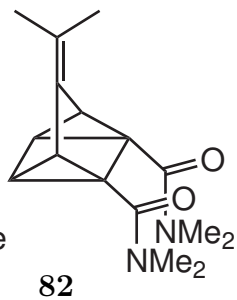
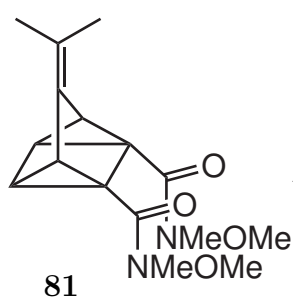
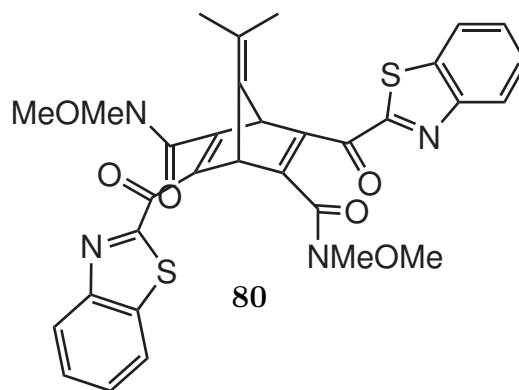
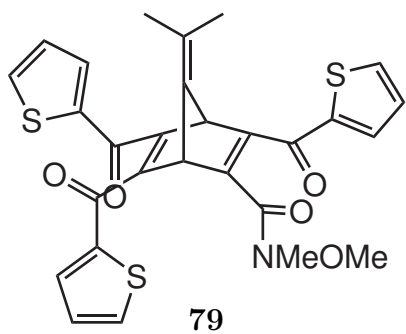




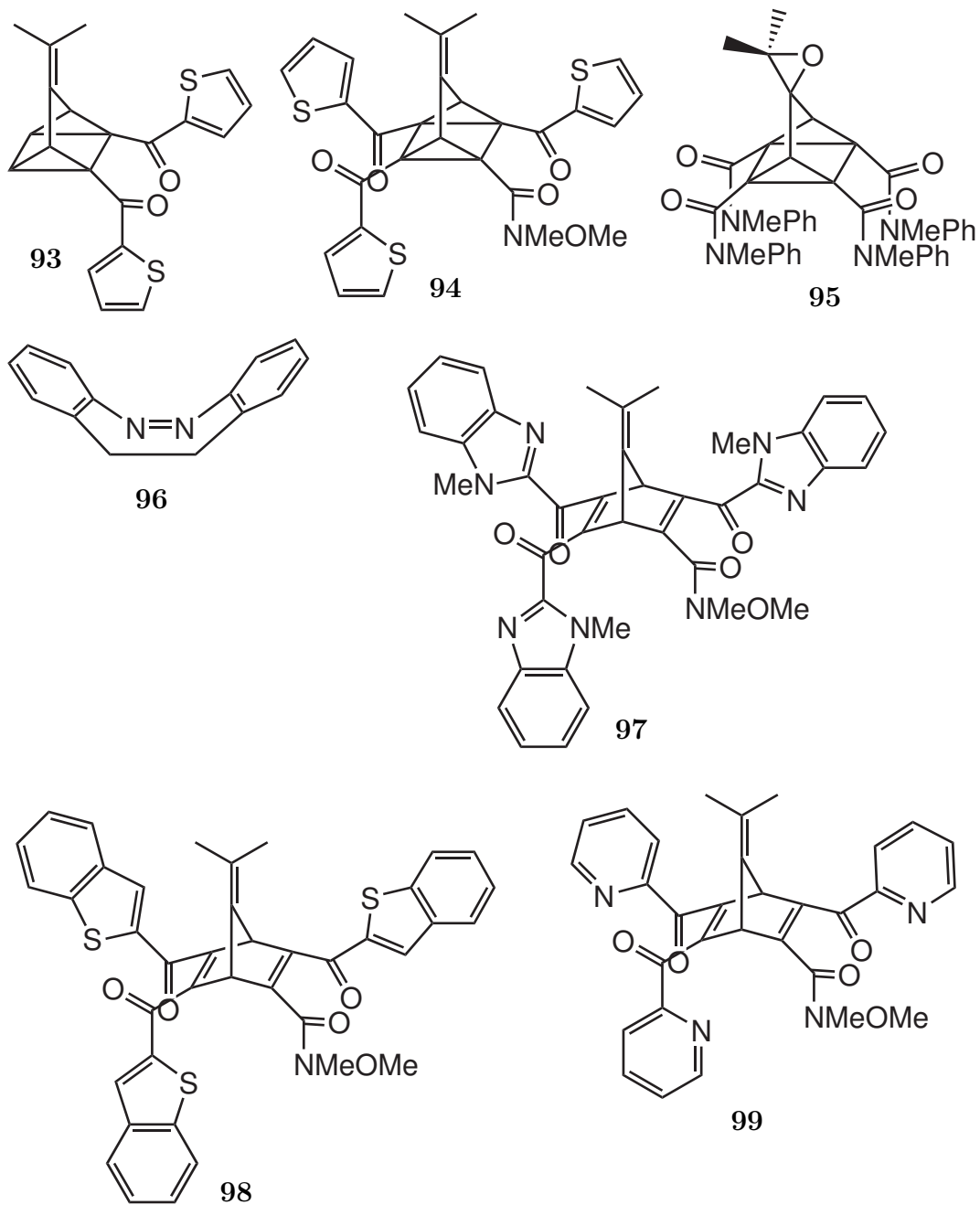












## 9.9 Inhalt der beiliegenden CD

Auf der beiliegenden CD befinden sich der Quellcode des Steuerungsprogramms für die Pyrolyse sowie die Ergebnisse der mit Gaussian durchgeführten quantenmechanischen Rechnungen.

Der Unterordner **Pyrolysesteuerung** enthält das Steuerungsprogramm für die Pyrolyse inkl. der notwendigen Projektdateien.

Der Unterordner **Basissystem** enthält die Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnung zu der Synthese des Basissystems.

Der Unterordner **Diisopropyl** enthält die Rechnungen zu den 1:1- und 2:1-Komplexen der Tetrakis(diisopropyl)amide **6** und **7** mit verschiedenen Metallkationen.

Die Unterordner **Pyrazol** und **Imidazol** enthalten die Ergebnisse der Rechnungen zum LD-LISC.

Der Unterordner **Epoxidierung** enthält die Ergebnisse der Rechnungen zum Einfluß der Epoxidierung auf die Molekülorbitale.

## 10 Literaturverzeichnis

- [1] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484–3530, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3384–3391.
- [2] R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, M. Venturi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 445–455.
- [3] B. L. Feringa, Hg., *Molecular Switches*, Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- [4] S. Shinkai, O. Manabe, *Top. Curr. Chem.* **1984**, *121*, 67.
- [5] K. Tamada, J. Nagasawa, F. Nakanishi, K. Abe, M. Hara, W. Knoll, T. Ishida, H. Fukushima, S. Miyashita, T. Usui, T. Koini, T. R. Lee, *Thin Solid Films* **1998**, 327–329.
- [6] N. Heinemann, J. Grunau, T. Leissner, O. Andreyev, S. Kuhn, U. Jung, D. Zargarani, R. Herges, O. Magnussen, M. Bauer, *Chem. Phys.* **2012**, *402*, 22–28.
- [7] U. Jung, S. Kuhn, U. Cornelissen, F. Tuzcek, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, J. Kubitschke, R. Herges, O. Magnussen, *Langmuir* **2011**, *27*, 5899–5908.
- [8] C. Pakula, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, D. Zargarani, R. Herges, F. Faupel, *Nanotechnology* **2010**, *21*, 465201/1–465201/6.
- [9] V. Zaporojtchenko, C. Pakula, S. W. Basuki, T. Strunskus, D. Zargarani, R. Herges, F. Faupel, *Appl. Phys. A* **2011**, *102*, 421–427.
- [10] S. Thies, H. Sell, C. Schuett, C. Bornholdt, C. Naether, F. Tuzcek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.
- [11] S. Venkataramani, U. Jana, M. Dommaschk, F. Sönnichsen, F. Tuzcek, R. Herges, *Science* **2011**, *331*, 445–448.
- [12] S. Shinkai, T. Nakaji, T. Ogawa, K. Shigematsu, O. Manabe, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 111–115.
- [13] S. Shinkai, T. Minami, Y. Kusano, O. Manabe, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2581–2584.
- [14] R. Tahara, T. Morozumi, H. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 7736–7743.
- [15] S. Shinkai, *Pure & Appl. Chemistry* **1987**, *3*, 425–430.
- [16] J. F. Biernat, E. Luboch, A. Cygan, Y. A. Simonov, A. A. Dvornik, E. Muszalska, R. Bilewicz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 4399–4406.

- [17] I. M. Bennett, H. M. V. Farfano, F. Bogani, A. Primak, P. A. Liddell, L. Otero, L. Sereno, J. J. S. and Ana L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Nature* **2002**, *420*, 398–401.
- [18] N. Katsonis, M. Lubomska, M. M. Pollard, B. L. Feringa, P. Rudolf, *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 407–434.
- [19] W. L. Dilling, *Chem. Rev.* **1966**, *66*, 373–393.
- [20] G. S. Hammond, N. J. Turro, A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4674.
- [21] G. Kaupp, H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *725*, 52–63.
- [22] G. Kaupp, H. Prinzbach, *Helv. Chim. Acta* **1969**, *52*, 956–966.
- [23] H. Prinzbach, J. Rivier, *Helv. Chim. Acta* **1970**, *53*, 2201–2215.
- [24] L. Knothe, J. Werp, H. Babsch, H. Prinzbach, *Liebigs Ann. Chem.* **1977**, 709–726.
- [25] H. Scharf, J. Fleischhauer, H. Leismann, I. Ressler, W. Schlenker, R. Weitz, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 696–707.
- [26] K. Maruyama, H. Tamiaki, S. Kawabata, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4742–4749.
- [27] K. Maruyama, H. Tamaki, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3967–3970.
- [28] Y. Harel, A. Adamson, C. Kutal, P. A. Grutsch, K. Yasufuku, *J. Phys. Chem.* **1987**, *4*, 901–904.
- [29] T. Nagai, I. Takahashi, M. Shimada, *Chem. Lett.* **1999**, *9*, 897–898.
- [30] P. A. Grutsch, C. Kutal, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4228–4233.
- [31] F. Franceschi, M. Guardigli, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4099–4107.
- [32] X.-G. Fu, B. Chen, L.-Z. Wu, L.-P. Zhang, C.-H. Tung, *Res. Chem. Interim.* **2004**, *30*, 355–368.
- [33] H. Kudo, W. Ueda, K. Sejimo, K. Mitani, T. Nishikubo, T. Anada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2004**, *77*, 1415–1422.
- [34] R. Herges, W. Reif, *Liebigs Ann. Chem.* **1996**, 761–768.
- [35] F. Starck, P. G. Jones, R. Herges, T. Winkler, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2533–2539.
- [36] F. Starck, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1998**.
- [37] R. Herges, T. Winkler, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4419–4422.
- [38] T. Winkler, *Dissertation*, Technische Universität Braunschweig **2002**.

- [39] T. Winkler, I. Dix, P. G. Jones, R. Herges, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3665–3668.
- [40] T. Winkler, R. Herges, P. Jones, I. Dix, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *E59*, 994–996.
- [41] T. Winkler, R. Herges, P. Jones, I. Dix, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2003**, *E59*, 1101–1102.
- [42] M. Bayrhuber, *Diplomarbeit*, Universität Kiel **2003**.
- [43] A. Johannsen, *Examensarbeit*, Universität Kiel **2004**.
- [44] M.-L. Boillot, J. Zarembowitch, A. Sour, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *234*, 261–276.
- [45] C. Roux, J. Zarembowitch, B. Gauois, T. Granier, R. Claude, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2273–2279.
- [46] M.-L. Boillot, C. Roux, J.-P. Audiere, A. Dausse, J. Zarembowitch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3975–3980.
- [47] M.-L. Boillot, S. Chantraine, J. Zarembowitch, J.-Y. Lallemand, J. Prunet, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 179–184.
- [48] A. Sour, M.-L. Boillot, E. Riviere, P. Lesot, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 2117–2119.
- [49] A. Bannwarth, S. Schmidt, G. Peters, F. Sönnichsen, W. Thimm, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2776–2783.
- [50] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedro Lett.* **1981**, *22*, 3815–3818.
- [51] M. Mentzel, H. M. R. Hoffmann, *J. Prakt. Chem.* **1997**, *339*, 517–524.
- [52] H. Gilman, P. R. van Ess, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1258–1261.
- [53] W. Freiesleben, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 576.
- [54] R. Herges, W. Reif, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1143–1145.
- [55] R. Hüttel, J. Kratzer, *Chem. Ber.* **1959**, *92*, 2014–2021.
- [56] C. Kashima, H. Harada, I. Kita, I. Fukuchi, A. Hosomi, *Synthesis* **1994**, *1*, 61–65.
- [57] J. M. Villalgorido, A. Enderli, A. Linden, H. Heimgartner, *Helv. Chim. Acta* **1995**, *78*, 1983–1998.
- [58] T3P ist ein registriertes Markenzeichen von Archimica.
- [59] H. Wissmann, H.-J. Kleiner, *Angew. Chem., Int. Ed. in Engl.* **1980**, *19*, 133–134.

- [60] R. Escher, P. Bünning, *Angew. Chem., Int. Ed. in Engl.* **1986**, *25*, 277–278.
- [61] J. Klose, M. Bienert, C. Mollenkopf, D. Wehle, C. wu Zhang, L. A. Carpinoc, P. Henklein, *Chem. Commun.* **1999**, 1847–1848.
- [62] F. Burkhart, M. Hoffmann, H. Kessler, *Angew. Chem., Int. Ed. in Engl.* **1997**, *36*, 1191–1192.
- [63] J. K. Augustine, R. N. Atta, B. K. Ramappa, C. Boodappa, *Synlett* **2009**, *20*, 3378–3382.
- [64] A. L. L. Garcia, *Synlett* **2007**, *8*, 1328–1329.
- [65] F. L. Zumpe, M. Fließ, K. Schmitz, A. Lender, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1421–1423.
- [66] B. Vasantha, H. P. Hemantha, V. V. Sureshababu, *Synthesis* **2010**, *17*, 2990–2996.
- [67] S. Hünig, M. Kiessel, *Chem. Ber.* **1957**, *91*, 380–392.
- [68] M. Gay, *Dissertation*, Universität Erlangen-Nürnberg **1999**.
- [69] A. Walsh, *Nature* **1947**, *159*, 712–713.
- [70] H. Martin, C. Heller, E. Hasselbach, Z. Lanyjova, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 465–472.
- [71] H. D. Roth, X. Du, H. Weng, P. Lakkaraju, C. Abelt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7744–7752.
- [72] R. Herges, F. Starck, T. Winkler, M. Schmittel, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2965–2969.
- [73] W. Adam, T. Heidenfelder, C. Sahin, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9693–9699.
- [74] W. Adam, L. Hadjiarapoglou, A. Smerz, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 227–232.
- [75] J. A. Joule, K. Mills, *Heterocyclic Chemistry*, 5. Aufl., Wiley-Blackwell **2010**.
- [76] J. R. Johnson, G. E. May, *Org. Synth., Coll. Vol. II* **1943**, *8*, 520.
- [77] H. D. Hartough, A. I. Kosak, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 3098–3099.
- [78] C. K. Bradsher, F. C. Brown, R. J. Grantham, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 3542–3543.
- [79] J. Hou, H.-Y. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu, G. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15586–15587.
- [80] M. H. Sarvari, H. Sharghi, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6953–6956.
- [81] M. W. Farrar, R. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 4433–4436.

- [82] J. v. Heid, R. Levine, *J. Org. Chem.* **1948**, *13*, 409–412.
- [83] H. Pines, B. Kvetinskas, J. A. Vesely, E. Baclawski, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 5173–5175.
- [84] R. Liska, *Heterocycles* **2001**, *55*, 1475–1486.
- [85] M. M. Khodaei, A. Alizadeh, E. Nazari, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 4199–4202.
- [86] R. Menicagli, C. Botteghi, M. Marchetti, *J. Heterocycl. Chem.* **1980**, *17*, 57–59.
- [87] D. A. Evans, K. R. Fandrick, H.-J. Song, K. A. Scheidt, R. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10029–10041.
- [88] M. P. Sibi, M. Marvin, R. Sharma, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5016–5023.
- [89] A. Basha, M. Lipton, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 4171–4174.
- [90] P. D. Edwards, D. J. Wolanin, D. W. Andisik, M. W. David, *Journal of Medicinal Chemistry* **1995**, *38*, 76–85.
- [91] D. A. Evans, K. R. Fandrick, H.-J. Song, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8942–8943.
- [92] A. Vasudevan, Z. Ji, R. R. Frey, C. K. Wada, D. Steinman, H. R. Heyman, Y. Guo, M. L. Curtin, J. Guo, J. Li, L. Pease, K. B. Glaser, P. A. Marcotte, J. J. Bouska, S. K. Davidsen, M. R. Michaelides, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2003**, *13*, 3909–3913.
- [93] T. Kobayashi, K. Miki, B. Nikaeen, A. Ohta, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1372–1385.
- [94] S. L. Graham, T. H. Scholz, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6269–6272.
- [95] H. Fukuzawa, Y. Ura, Y. Kataoka, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 3643–3648.
- [96] D. N. Butler, I. Gupta, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 415–418.
- [97] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. J. A. Montgomery, T. V. K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski,

- B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.02, Gaussian Inc., Wallingford CT **2004**.
- [98] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09 Revision A.02, Gaussian Inc., Wallingford CT **2009**.
- [99] A. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [100] C. Lee, W. Yang, R. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [101] S. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [102] P. Stephens, F. Devlin, C. Chabalowski, M. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [103] W. Hehre, R. Ditchfield, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [104] J. Dill, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1975**, *62*, 2921.
- [105] M. Francl, W. Pietro, W. Hehre, J. Binkley, M. Gordon, D. DeFrees, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654.
- [106] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229.
- [107] T. Winkler, M. Bayrhuber, B. Sahlmann, R. Herges, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7037–7040.
- [108] T. H. Dunning, P. J. Hay, In H. F. Schaefer, Hg., *Modern Theoretical Chemistry*, Bd. 3. Plenum, New York **1976**, 1–28.
- [109] P. Fuentealba, L. v. Szentpaly, H. Preuss, H. Stoll, *J. Phys. B* **1985**, *18*, 1287–1296.
- [110] D. R. Lide, Hg., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 80. Aufl., CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. **1999**, 12–14.
- [111] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751–767.



- 
- [112] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594–15595.
- [113] H. Ruehmann, K. Alder, *Liebigs Ann. Chem.* **1950**, *1*, 19.
- [114] D. Drake, libusb V1.0 **2010**.
- [115] B. Maiheu, libK8061 V1.0 **2008**.



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Vorname: Benjamin  
Nachname: Sahlmann  
Geburtsdatum,-ort: 10.02.1984 in Bad Oldesloe  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Adresse: Seekoppel 9, 23795 Bad Segeberg  
E-mail: benjamin.sahlmann@gmail.com

## Schulbildung

August 1990 - Juni 1994 Klaus-Groth-Schule Bad Oldesloe  
August 1994 - Juni 2003 Theodor-Mommsen-Schule Bad Oldesloe

## Wehrdienst

Juli 2003 - März 2004 Stabskompanie Panzerbrigade 18 in Boostedt

## Hochschulbildung

April 2004 - Dezember 2008 Studium der Chemie an der  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
05.04.2006 Diplom-Chemiker-Vorprüfung  
18.12.2008 Diplom-Chemiker-Hauptprüfung  
Diplomarbeit „Auf dem Weg zu benzothiazolyl-  
substituierten Quadricyclanen und  
Norborenen als schaltbare Kationencarrier“  
seit Februar 2009 Promotion am Otto Diels-Institut für  
Organische Chemie an der  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Arbeitskreis Prof. Dr. Rainer Herges

