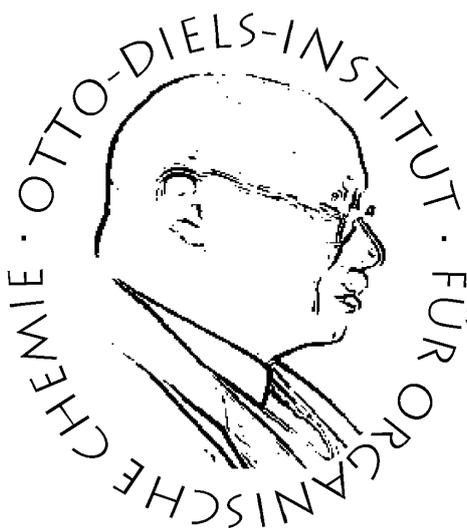


**Synthese mono- und di-substituierter Diazocine und  
ihre Verwendung als Bausteine in responsiven Materialien  
und weiteren Anwendungsgebieten**



**Dissertation**

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

vorgelegt von

**Daniel Langbehn**

Otto Diels-Institut für Organische Chemie

Kiel 2020



Erster Gutachter: Prof. Dr. Rainer Herges

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Lüning

Tag der mündlichen Prüfung: 15.12.2020

Zum Druck genehmigt: 15.12.2020



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von  
Prof. Dr. Rainer Herges  
in der Zeit von  
März 2017 bis Oktober 2020  
am Otto Diels-Institut für Organische Chemie der  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
angefertigt.

Diese Arbeit wurde durch den Sonderforschungsbereich 677 – “Funktion durch Schalten“  
gefördert.

#### **Publikationsliste**

W. Moormann, D. Langbehn, R. Herges, *Synthesis* **2017**, *49*, 3471-3475.

W. Moormann, D. Langbehn, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 727-732.

G. Cabré, A. Garrido-Charles, À. González-Lafont, W. Moormann, D. Langbehn, D. Egea, J. M. Lluh, R. Herges, R. Alibés, F. Busqué, P. Gorostiza, J. Hernando, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3780-3784.

M. H. Burk, S. Schröder, W. Moormann, D. Langbehn, T. Strunskus, S. Rehders, R. Herges, F. Faupel, *Macromolecules* **2020**, *53*, 1164-1170.



Hiermit erkläre ich, Daniel Langbehn, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Diese Dissertation ist nach Inhalt und Form - abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. Rainer Herges - durch mich eigenständig nach den Regeln guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft verfasst worden. Sie wurde weder in Auszügen noch in ganzer Form an einer anderen Stelle zur Veröffentlichung eingereicht oder im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Mir wurde kein akademischer Grad aberkannt. Es handelt sich um meinen ersten Promotionsversuch.

Kiel, den 23. Oktober 2020

---

Daniel Langbehn



## Danksagung

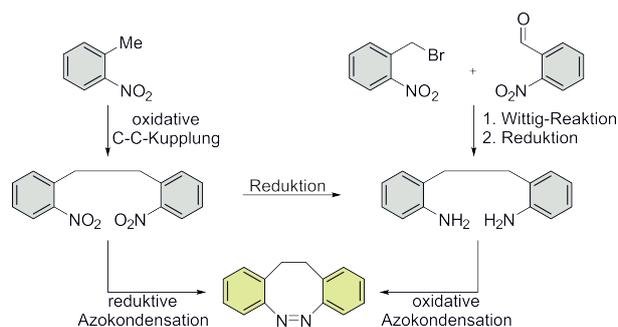
An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Prof. Dr. Rainer Herges für das ambitionierte und vielfältige Thema sowie das erhaltene Vertrauen und den Freiraum zur eigenen Entfaltung und Verwirklichung von Ideen bedanken. Mein Dank gilt ebenfalls Prof. Dr. Ulrich Lüning für die Übernahme des Zweitgutachtens und das in mich gesetzte Vertrauen im Bezug auf das Praktikum. Bei Prof. Dr. Christian Näther und Frau Inke Jeß bedanke ich mich für die Messung von vielen Kristallstrukturen sowie dem regen Austausch über kompliziertere Strukturen sowie deren Aufklärung. Weiterhin gilt mein Dank der gesamten spektroskopischen Abteilung der AC und OC für die vielen Messungen und Hilfestellungen. Mein Dank gilt ebenfalls dem Arbeitskreis Herges für die tolle Zeit, die vielen Anregungen und Diskussionen. Des Weiteren möchte ich allen Mitgliedern aus Labor 217 danken, die einen stets motiviert haben und mit denen man auch abseits von Arbeit eine schöne Zeit verbringen konnte. PS: Die Freitage werden mir in Erinnerung bleiben! Bedanken möchte ich mich ebenfalls bei den zahlreichen Helfern Jan-Simon von Glasenapp, Madita Wehling, David Grantz, Mike Brockmann, Eike Schaub und Mirko Gerdsen, die in Bachelorarbeiten, Praktika und als synthetische Hilfe mit viel Ehrgeiz und der nötigen Ruhe zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen haben. Den Kooperationspartnern Dr. Haeri Lee, Qianqian Yan und Prof. Dr. Guido Clever sowie dem Arbeitskreis um Prof. Dr. Rint Sijbesma möchte ich ebenfalls für die zahlreichen Diskussionen und ihren Einsatz danken. Ein besonderer Dank gilt an dieser Stelle Maximilian Burk und Prof. Dr. Franz Faupel, die unermüdlich das Thema vorangebracht haben und stets mit einem offenen Ohr für mich da waren. Den Korrekturlesern dieser Arbeit Dr. Torsten Winkler, Dr. Lisa Leben, Dr. Florian Gutzeit, Vanessa Nowatschin, Maximilian Burk, Julia Ewert und Daniel Hugenbusch möchte ich ebenfalls danken. Weiterhin danke ich meiner Familie, meinen Paten und meinen Freunden, die mich auch in stressigen Zeiten unterstützt haben sowie für das nie abbreißende Interesse an meiner Arbeit.

Abschließend danke ich meiner Freundin Vanessa, die mich während dieser Zeit unterstützt und motiviert hat und mir stets zeigte, dass mit der nötigen Weitsicht und Ruhe jede Herausforderung überwunden werden kann. Danke, dass es dich gibt!



## Kurzdarstellung

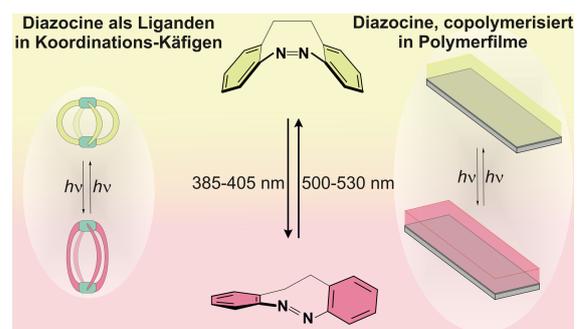
Die Kombination eines Materials mit einer Klasse chemischer Verbindungen, die durch äußere Stimuli wie zum Beispiel Licht, Wärme oder mechanische Kraft ihre Struktur und damit verbunden ihre Eigenschaften ändert, wird zur Entwicklung neuer intelligenter Materialien genutzt. Spiropyrane und Azobenzole stellen bereits weitreichend untersuchte photo- bzw. mechanoresponsive Einheiten dar. Dennoch bringt die Verwendung dieser Verbindungstypen auch einige Nachteile mit sich. Spiropyrane müssen mit UV-Licht bestrahlt werden, um eine strukturelle Änderung zu induzieren. Durch Verwendung von UV-Licht kann das Material geschädigt und somit unbrauchbar werden. Azobenzole können aufgrund ihrer gestreckten Struktur nicht als mechanoresponsive Einheit verwendet werden. In dieser Arbeit sollen Diazocine als alternative responsive Verbindungsklasse in verschiedenen Anwendungen untersucht werden. Diazocine sind *ortho*-ethylenverbrückte Azobenzole, die eine inverse Stabilität aufweisen, d.h. das *cis*-Isomer ist stabiler als die *trans*-Form. Diese inverse Stabilität ermöglicht neue Anwendungsmöglichkeiten wie zum Beispiel die Verwendung als mechanoresponsive Einheit in Polymeren. Die Diazocine wurden auf zwei verschiedenen Hauptschlüsselwegen hergestellt:



Auf diesen Wegen wurden sowohl mono- sowie di-substituierte Diazocine hergestellt, photochemisch untersucht und in verschiedenen Anwendungen wie zum Beispiel copolymerisiert in Polymerfilmen und als Liganden in photoschaltbaren Käfigstrukturen verwendet.

(I) oxidative C-C-Kupplung von 2-Nitrotoluol-Derivaten und reduktive Azocyclisierung.

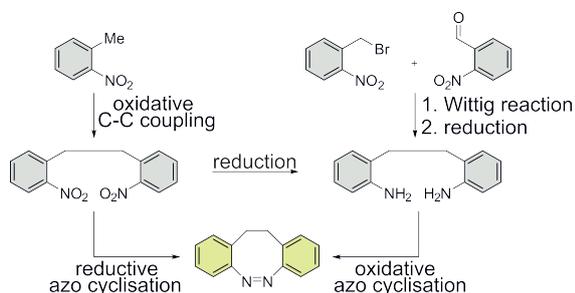
(II) Aufbau mittels Wittig-Reaktion und anschließender oxidativer Azocyclisierung.





## Abstract

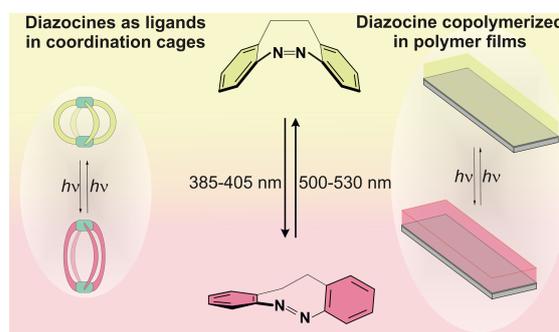
The combination of a material with stimuli responsive compounds that change their structure and associated properties by exposure to light, heat, or mechanical force is used to develop new intelligent materials. Spiropyranes and azobenzenes are already widely used as photo- and mechanoresponsive units. However, there are some disadvantages to the application of these photochromic compounds. Spiropyranes need to be irradiated with UV light to undergo a structural change. High energy UV light, however, increases the risk of material damage and loss of function. Azobenzenes cannot be used as a mechanoresponsive unit due to their stretched structure. In this work, diazocines will be investigated as an alternative responsive chemical class in various applications. Diazocines are *ortho*-ethylene-bridged azobenzene that have inverse stability, i.e. the *Z* isomer is more stable than the *E* form. This inverse stability enables new applications such as the use as a mechanoresponsive unit in polymers. The diazocines were synthesized via two different general pathways:



(I) oxidative C-C coupling of 2-nitrotoluene derivatives and reductive azo cyclization.

(II) synthesis by Wittig reaction and subsequent oxidative azo cyclization.

On these pathways, both mono- and di-substituted diazocines were synthesized, photochemically investigated and used in various applications such as covalently implemented in polymer films and as ligands in photoswitchable cage structures.





# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Intelligente Materialien.....	1
1.2	Spiropyrane und Azobenzole als etablierte Verbindungsklassen in intelligenten Systemen .....	1
1.3	Diazocine als photo- und mechanoresponsive Einheit.....	7
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>12</b>
<b>3</b>	<b>Hauptteil</b> .....	<b>14</b>
3.1	Artikel: Synthesis of Functionalized Diazocines for Application as Building Blocks in Photo- and Mechanoresponsive Materials .....	15
3.2	Artikel: Fabrication of Diazocin-Based Photocromic Organic thin Films via Initiated Chemical Vapor Deposition .....	26
3.3	Synthese von funktionalisierten Diazocinen zur Verwendung als Monomer in Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen.....	37
3.4	Synthesemethoden mono-substituierter Diazocine .....	46
3.5	Synthese des mono- <i>meta</i> -Vinylidiazocins <b>24</b> mittels Wittig-Reaktion.....	48
3.6	Synthese des mono- <i>meta</i> -Vinylidiazocins <b>24</b> mittels statistischem Ansatz .....	54
3.7	Synthese des mono- <i>para</i> -Vinylidiazocins <b>28</b> in Anlehnung an JOSHI, ELJABU und JUN ..	58
3.8	Synthese mono-substituierter Carbonsäure- und Aminomethyl-Diazocine .....	61
3.9	Mögliche neue Anwendungsgebiete von substituierten Diazocinen .....	70
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>90</b>
4.1	Fazit .....	100
<b>5</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>105</b>

6.1	Allgemeine Arbeitsmethoden .....	105
6.2	Analytik.....	107
6.3	Verwendete Chemikalien .....	110
6.4	Synthesen .....	113
<b>7</b>	<b>ANHANG .....</b>	<b>159</b>
7.1	Abkürzungsverzeichnis .....	159
7.2	Synthesen aus betreuten und eigenen Arbeiten.....	161
7.3	Supporting Information zum Artikel: Synthesis of Functionalized Diazocines for Application as Building Blocks in Photo- and Mechanoresponsive Materials .....	223
7.4	Kristallographische Daten.....	264
7.5	$^1\text{H}$ -, $^{13}\text{C}$ -, $^{19}\text{F}$ und $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren.....	285
7.6	$^1\text{H}$ -NMR-Spektren zur Bestimmung von photostationären Gleichgewichte (PSS) ...	326
7.7	UV-Vis-Übersichtsspektren .....	332
7.8	UV/Vis-Spektren zur Bestimmung von Halbwertszeiten .....	336

# 1 Einleitung

Die Aufgabe von Naturwissenschaftlern besteht in der Beobachtung und Analyse von naturgegebenen Phänomenen und darin, diese durch chemische, physikalische und technische Umsetzung nutzbar zu machen. Abgesehen von der Imitation der Natur steht ebenfalls die Entwicklung neuer Materialien im Fokus, die neben Verbesserungen wie beispielsweise einer höheren Beständigkeit gegenüber äußeren Einflüssen ebenfalls dynamisch auf ihre Umgebung reagieren können. Solche Materialien, die auf einen externen Stimulus eine Reaktion zeigen, werden als intelligente bzw. responsive Materialien (*smart materials*) bezeichnet.<sup>[1]</sup>

## 1.1 Intelligente Materialien

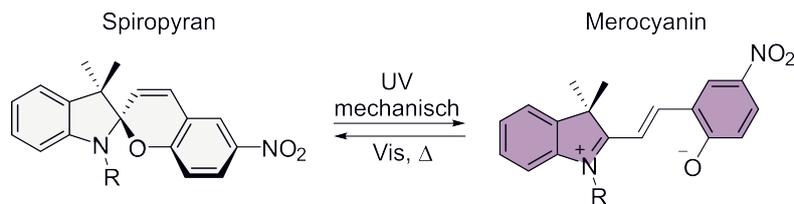
Intelligente Materialien führen durch einen externen physikalischen oder chemischen Stimulus kontrolliert eine vordefinierte Aufgabe aus.<sup>[1]</sup> Diese allgemeingültige Definition scheint jedoch auf fast jedes Material zutreffend zu sein, weshalb hierbei differenziert werden muss: Intelligente Materialien bestehen vielmehr auf molekularer Ebene aus zwei Hauptteilen, einem responsiven Molekül und einer definierten Umgebung. Der molekulare Schalter stellt in diesem Fall eine Einheit dar, die auf einen äußeren Stimulus wie zum Beispiel Licht, mechanischen Stress, thermische, elektrische oder chemische Anregung mit einer strukturellen Änderung reagiert. Diese strukturelle Änderung führt zu einer Änderung der Eigenschaften des makroskopischen Systems, wodurch wiederum eine Aktion vom Material ausgeführt wird.<sup>[1]</sup> Als molekulare Schalteinheiten bieten sich zum Beispiel photochrome Verbindungen wie Spiropyrane und Azobenzole an und wurden in den letzten Jahrzehnten bereits intensiv untersucht.<sup>[2]</sup>

## 1.2 Spiropyrane und Azobenzole als etablierte Verbindungsklassen in intelligenten Systemen

### 1.2.1 Spiropyrane

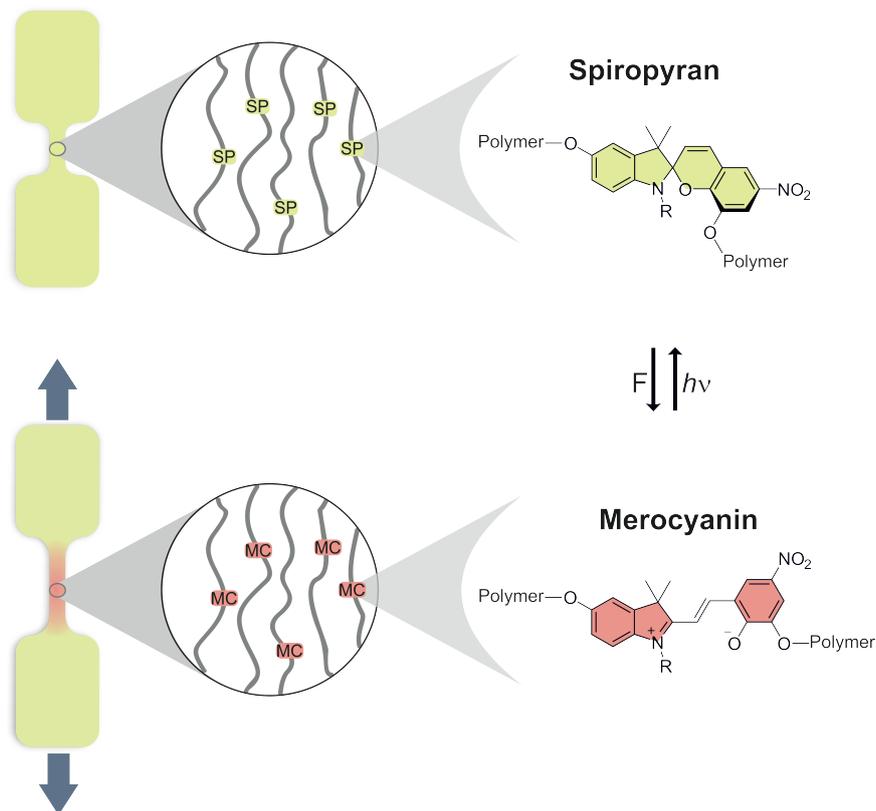
Spiropyrane stellen sehr variable schaltbare Einheiten dar. Sie können in zwei isomeren Formen vorliegen: Das thermodynamisch stabile Isomer ist die geschlossene Ringform

(Spiropyran), welche durch Belichtung mit UV-Licht oder durch mechanischen Stress in die metastabile, offene Merocyanin-Form überführt werden kann (Abb. 1.1).<sup>[3]</sup> Die Isomerisierung von Spiropyran zum Merocyanin geht mit einem Farbwechsel von farblos zu violett einher. Die Spiropyran-Form kann wiederum durch Belichtung mit sichtbarem Licht bzw. thermisch reversibel zurückerhalten werden.<sup>[3]</sup>



**Abb. 1.1:** Das geschlossene Spiropyran stellt das thermodynamisch stabile Isomer dar. Die offene Merocyanin-Form kann mechanisch oder durch Belichtung mit UV-Licht erhalten werden. Die Überführung der Isomere ineinander ist reversibel. Durch Belichtung des Merocyanins mit sichtbarem Licht bzw. durch thermische Rückisomerisierung wird das Spiropyran zurückerhalten.

Vor allem die Farbänderung, durch die zum Beispiel eine Beschädigung des Materials angezeigt werden kann und die Änderung der Eigenschaften, die mit der Isomerisierung einhergehen, werden in verschiedenen Anwendungen genutzt. Die Verwendung als Comonomer in verschiedenen Polymeren wie beispielsweise Polytetrafluorethylen,<sup>[4]</sup> Polyanilin,<sup>[5]</sup> Polyacrylat<sup>[6-8]</sup> oder Polysulfon<sup>[9,10]</sup> wurde weitreichend untersucht. DAVIS *et al.* nutzten vor allem die mechanoresponsiven Eigenschaften.<sup>[11]</sup> Durch Copolymerisation des Spiropyrans mit Methacrylsäuremethylester gelang es ihnen ein mechanoresponsives Polymethylmethacrylat (PMMA) herzustellen. Das Polymer zeigte nach Ausüben einer mechanischen Kraft einen Farbwechsel von gelb zu rot, der wiederum auf den Übergang des Spiropyrans in die gestreckte Merocyanin-Form zurückzuführen war (Abb. 1.2).



**Abb. 1.2:** Schematische Darstellung des von Davis hergestellten Polymeres.<sup>[11]</sup> Ein Spiropyran wurde als mechanophore Einheit verwendet und mit Methacrylsäuremethylester copolymerisiert. Nach Ausübung eines mechanischen Zuges wurde eine Farbänderung von gelb zu rot beobachtet. Das geschlossene Spiropyran (gelb) ist durch das Einwirken einer mechanischen Kraft in die offene Merocyanin-Form (rot) übergegangen.

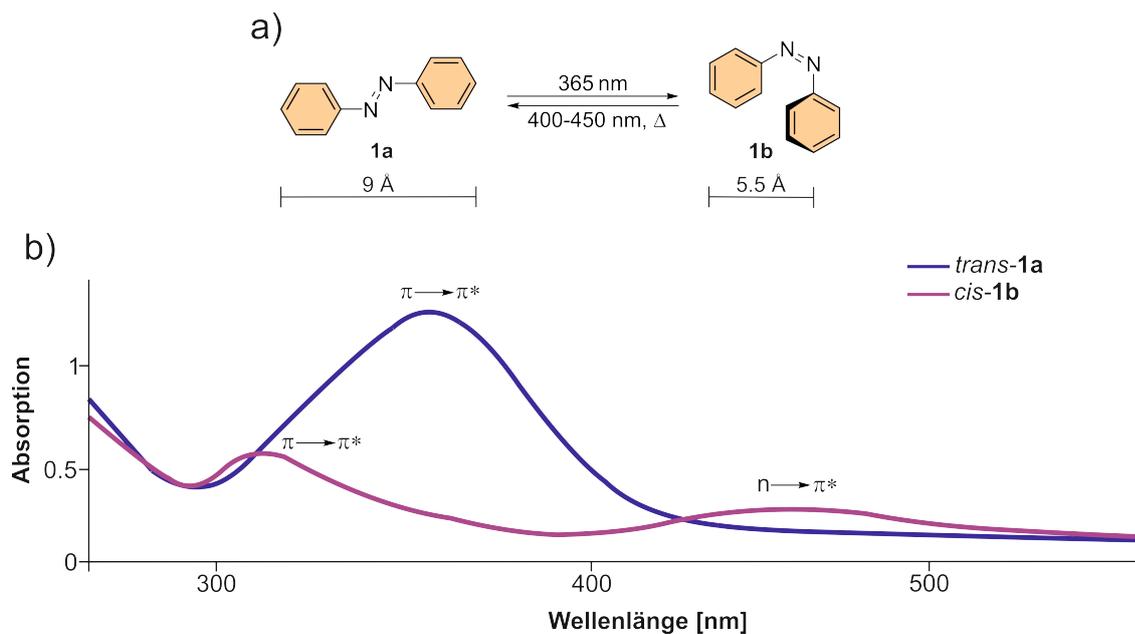
Spiropyrane sind demnach als mechanoresponsive Einheit etabliert. Vor allem die Tatsache, dass ein möglicher Schaden des Materials durch eine Farbänderung sichtbar gemacht werden kann, wird zur Entwicklung neuer Polymere genutzt.<sup>[11]</sup> Dennoch bringt diese schaltbare Einheit auch einige Nachteile mit sich: Die offene Merocyanin-Form ist nicht stabil gegenüber Luftsauerstoff, weshalb die Reversibilität des Schaltvorganges, die wiederum wichtig für photoresponsive Anwendungen ist, mit der Zeit abnimmt. Weiterhin wird zur Isomerisierung der geschlossenen Spiropyran-Form ultraviolettes Licht benötigt, welches bei lichtresponsiven Anwendungen das Material dauerhaft schädigen und somit unbrauchbar machen kann.<sup>[3,12]</sup>

### 1.2.2 Azobenzole

Neben den Spiropyranen stellen Azobenzole eine weitere etablierte Verbindungsklasse von Photoschaltern dar. Die strukturelle Veränderung basiert hierbei nicht wie bei Spiropyranen auf einer geschlossenen und offenen Form sondern auf einer *trans/cis*-Isomerisierung der N=N-Doppelbindung (Abb. 1.3).<sup>[13]</sup> Das planare thermodynamisch stabile *trans*-Isomer **1a**

## 1 Einleitung

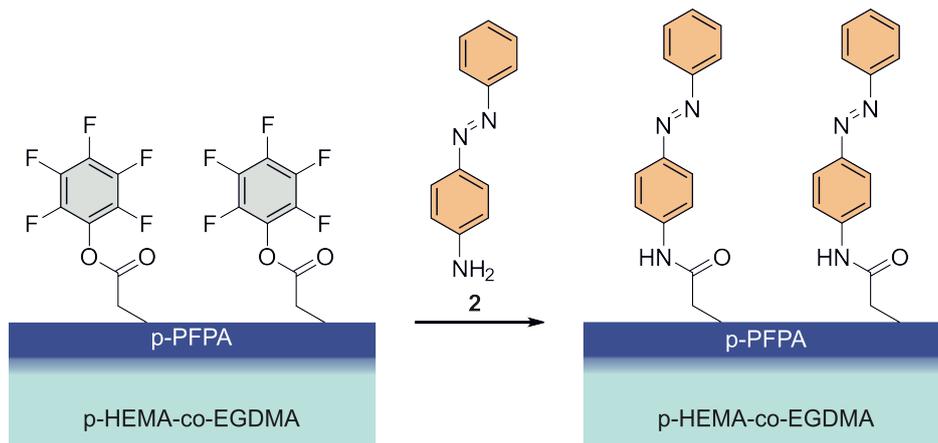
kann durch Anregung mit Licht der Wellenlänge 365 nm in das *cis*-Isomer **1b** überführt werden. Die Isomerisierung geht mit einer strukturellen Änderung einher. Das *cis*-Isomer **1b** ist gewinkelt, wobei sich der Abstand der *para*-Kohlenstoffe um 3.5 Å verringert.<sup>[14-17]</sup> Das *trans*-Azobenzol **1a** kann wiederum durch Belichtung mit 400-450 nm oder thermisch zurückerhalten werden.<sup>[14]</sup>



**Abb. 1.3:** a) Photoisomerisierungsprozess von Azobenzol (**1**). Das gewinkelte *cis*-Isomer **1b** kann durch Belichtung mit 365 nm angereichert werden. Die Isomerisierung geht mit einer strukturellen Änderung einher. Der Abstand der *para*-Kohlenstoffatome verringert sich von 9 Å (*trans*-Isomer **1a**) auf 5.5 Å (*cis*-Isomer **1b**). Der Prozess ist reversibel. Das *trans*-Isomer **1a** kann durch Belichtung bzw. thermisch zurückerhalten werden. b) UV-Spektrum von Azobenzol (**1**).<sup>[14]</sup> Die Isomerisierung zum *cis*-Isomer **1b** wird durch Belichtung mit 365 nm in die  $\pi\pi^*$ -Bande induziert. Hierdurch verschiebt sich die  $\pi\pi^*$ -Bande unter Abnahme der Intensität zu kleineren Wellenlängen (hypsochrom). Gleichzeitig bildet sich unter Zunahme der Intensität eine bathochrom verschobene  $n\pi^*$ -Bande.

Die Anwendungen von Azobenzolen sind ebenfalls vielfältig, da gerade die Kontrolle über die Geometrie die reversible Regulation der Aktivität von biologischen Systemen erlaubt. Demnach fanden Azobenzole bereits Verwendung im Zusammenhang mit enzymatischen Aktivitäten,<sup>[18-21]</sup> Peptiden, Proteinen und Nucleinsäuren,<sup>[22-30]</sup> Rezeptoren<sup>[31-34]</sup> oder Ionenkanälen.<sup>[35-37]</sup> Trotz der zahlreichen Verwendungsmöglichkeiten weist dieser Verbindungstyp ebenfalls einige Nachteile auf: Die Absorptionsbanden vom *cis*-**1b** und *trans*-Isomer **1a** überlappen, wodurch eine hohe Anreicherung der *cis*-Konfiguration **1b** schwierig ist und photoresponsive Anwendungen nur mit geringer Konversion zu verwirklichen sind.<sup>[14]</sup> Weiterhin ist das *trans*-Azobenzol **1a** bereits gestreckt, wodurch eine Verwendung als

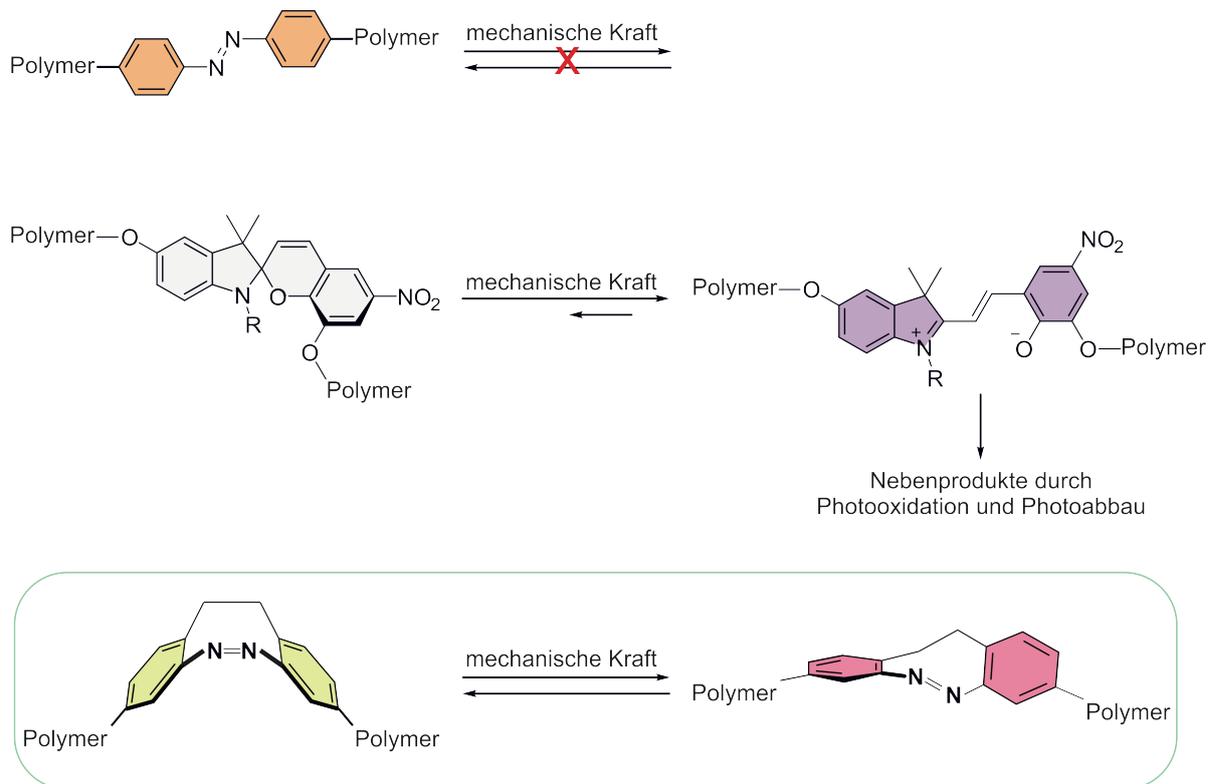
mechanoresponsive Einheit ausgeschlossen ist. Die Verwendung als photoresponsive Einheit ist möglich und wurde bereits in verschiedenen Anwendungen wie beispielsweise in Polymerfilmen oder flüssigkristallinen Polymeren untersucht.<sup>[38-40]</sup> IKEDA *et al.* konnten beispielsweise ein Polymerfilm synthetisieren, welches aus einem flüssigkristallinen Monomer und einer Diacrylat-Quervernetzung bestand.<sup>[41]</sup> Beide Bestandteile beinhalteten Azobenzole als Schalteinheit. Der Polymerfilm wurde mit linear polarisiertem Licht ( $\lambda = 366 \text{ nm}$ ) bestrahlt und hierbei konnte gezeigt werden, dass sich die dünne Schicht ausschließlich in Richtung der Bestrahlung krümmte. Die Krümmung des Films ist auf die *trans/cis*-Isomerisierung der eingesetzten Azobenzole zurückzuführen. Der Prozess kann viele Male und beliebiger Belichtungsrichtung wiederholt werden und ist vollständig reversibel. Durch Belichtung mit Licht einer Wellenlänge von 540 nm wird der Ausgangszustand zurückerhalten. Ein mögliches Anwendungsgebiet ist die Entwicklung von Photoaktuatoren für Anwendungen im Mikro- bzw. Nanobereich wie zum Beispiel optische Mikropinzetten.<sup>[41]</sup> COCLITE und Co-Autoren konnten außerdem Azobenzol-funktionalisierte Hydrogele herstellen (Abb. 1.4).<sup>[42]</sup> Hierzu wurde ein Copolymer bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und Ethylenglycol-dimethylacrylat (p-Hema-co-EGDMA) synthetisiert. Das Copolymer wurde anschließend mit einer Polymerschicht aus Pentafluorphenylacrylat (p-PFPA) versetzt. Die Pentafluorphenyl-Einheiten wurden abschließend mit 4-Aminoazobenzolen (**2**) substituiert, wodurch photoschaltbare Hydrogele erhalten wurden, deren Wasseraufnahme reversibel durch Licht gesteuert werden konnte. Das *cis*-Isomer **2b**, welches durch Belichtung mit UV-Licht erhalten wurde, besitzt ein höheres Dipolmoment, wodurch die Aufnahme von Wasser und somit ein Aufquellen des Hydrogels beobachtet werden konnte.



**Abb. 1.4:** COCLITE und Co-Autoren konnten eine vorgebildete Polymerschicht bestehend aus copolymerisiertem 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Ethylenglycoldimethylacrylat (EGDMA) nach anschließender Beschichtung von Pentafluorphenylacrylat mit 4-Aminoazobenzol (**2**) funktionalisieren.<sup>[42]</sup> Durch das funktionalisierte Hydrogel ist eine lichtinduzierte Steuerung der Wasseraufnahme möglich.

Um eine mechanoresponsive Isomerisierung hervorrufen zu können, wird demnach eine Verbindung benötigt, die die Vorteile des Spiropyrans und Azobenzols vereint, indem sie wie das Spiropyran in der thermodynamisch stabilen Form gewinkelt vorliegt und durch externe Stimuli in eine gestreckte metastabile Form überführt werden kann. Die metastabile Form sollte hierbei wie das Azobenzol (**1**) eine hohe Stabilität gegenüber äußeren Einflüssen wie zum Beispiel Luftsauerstoff aufweisen. Die Isomerisierung sollte des Weiteren reversibel und mit sichtbarem Licht durchführbar sein, damit das Material regeneriert werden kann (Abb. 1.5). Diazocine, die bereits 1910 von DUVAL synthetisiert, jedoch erst 2009 von HERGES und TEMPS auf ihre exzellenten photochemischen Eigenschaften hin untersucht wurden, stellen eine Verbindungsklasse dar, die diesen Vorgang ermöglichen.<sup>[43,44]</sup>

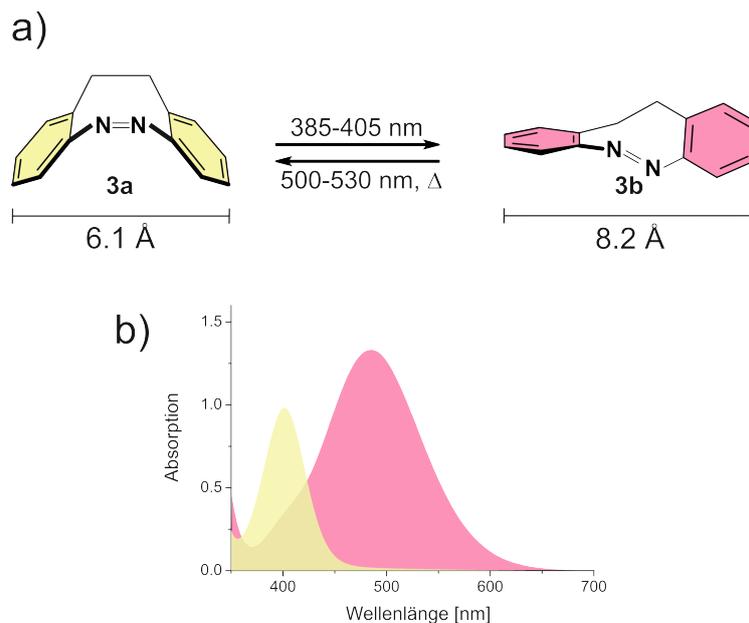
## Mögliche photoschaltbare Einheiten



**Abb. 1.5:** Übersicht von möglichen photoschaltbaren Einheiten. Die Isomerisierung durch eine mechanische Kraft ist mit Azobenzolen nicht möglich. Das geschlossene Spiropyran (farblos) geht in die offene Merocyanin-Form (violett) über. Die Rückisomerisierung zum geschlossenen Spiropyran ist nicht vollständig, da eine Oxidation zu Nebenprodukten stattfindet. Das gewinkelte *cis*-Diazocin (gelb) isomerisiert zu dem gestreckten *trans*-Diazocin (rot).

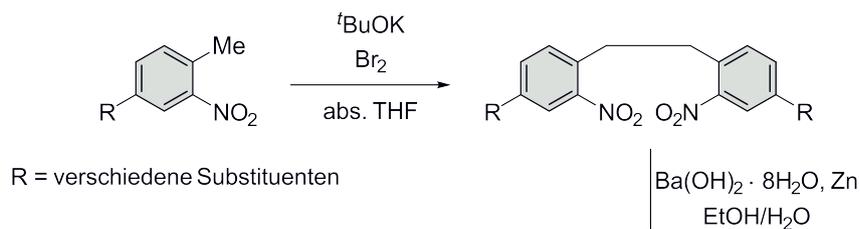
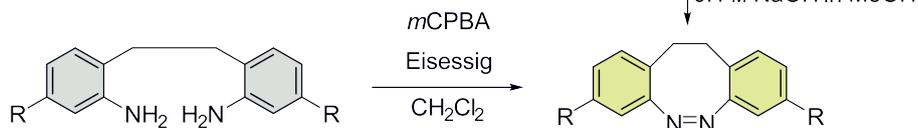
### 1.3 Diazocine als photo- und mechanoresponsive Einheit

Bei Diazocinen handelt es sich um überbrückte Azobenzole, die aufgrund der *ortho*-Ethylenverbrückung thermodynamisch in der *cis*-Konfiguration stabil sind (inverse Stabilität, Abb. 1.6). Das gewinkelte *cis*-Isomer **3a** kann durch Belichtung mit violetterem Licht (385-405 nm *cis* → *trans*) vollständig reversibel in das gestreckte metastabile *trans*-Isomer **3b** überführt werden, wobei sich der Abstand der *meta*-Kohlenstoffatome zueinander um 2.1 Å vergrößert. Durch Belichtung mit grünem Licht (500-530 nm *trans* → *cis*) oder thermische Relaxation kann die *cis*-Form **3a** quantitativ zurückerhalten werden. Die gut voneinander separierten Absorptionsbanden sowie hohe Quantenausbeuten ( $\phi_{ZE} = 72 \pm 4\%$ ,  $\phi_{EZ} = 50 \pm 10\%$ ) sind weitere Vorteile, die Diazocine zu ausgezeichneten Photoschaltern machen.<sup>[12,44-47]</sup>



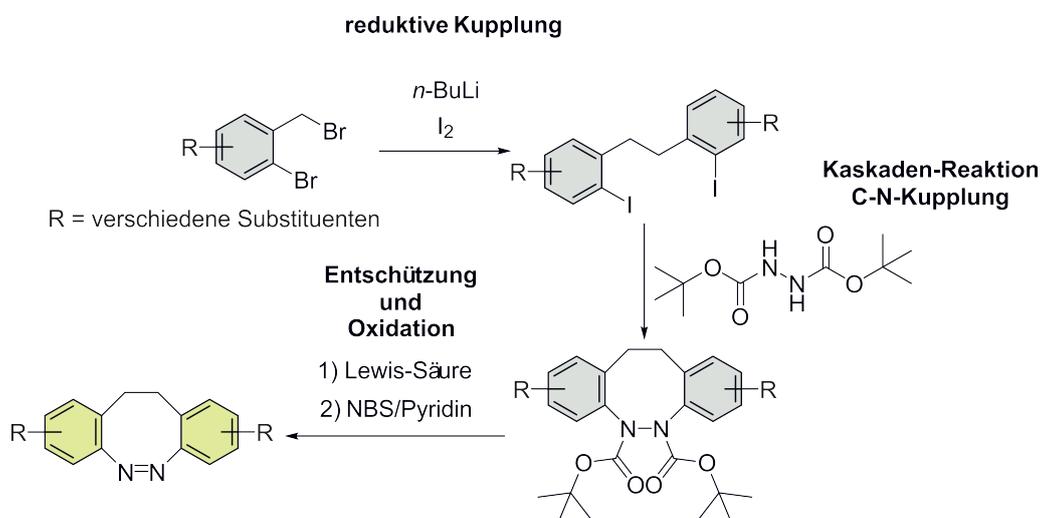
**Abb. 1.6:** Das Diazocin **3** besitzt im Vergleich zum Azobenzol (**1**) eine inverse Stabilität. a) Das *trans*-Isomer **3b** lässt sich durch Belichtung mit violetterem Licht (385-405 nm) anreichern. Die Rückisomerisierung ist vollständig reversibel und kann thermisch bzw. durch Licht der Wellenlängen 500-530 nm angeregt werden. Der *meta*-Kohlenstoffatomabstand ändert sich ähnlich zum Azobenzol (**1**) mit der Isomerisierung von 6.1 Å (*cis*-**3a**) zu 8.2 Å (*trans*-**3b**). b) Die Absorptionsbanden des *cis*-**3a** (gelb) und *trans*-Isomers **3b** (rot) sind im Vergleich zu den Azobenzol-Konfigurationen gut voneinander separiert und führen zu einer annähernd vollständigen Konversion.

Die Anwendungsmöglichkeiten von Diazocinen waren bis vor einigen Jahren noch begrenzt, da die Synthesen wenig reproduzierbar und die Ausbeuten gering waren. Durch systematische Untersuchungen der Schlüsselreaktionen wurden jedoch Reaktionswege erschlossen, die eine reproduzierbare Herstellung verschiedener Diazocine ermöglicht (Abb. 1.7). MOORMANN entwickelte eine Methode, mit der 2-Nitrotoluolderivate in Ausbeuten über 70% in einer oxidativen C-C-Kupplung mit Kalium-*tert*-butanolat als Base und Brom als Oxidationsmittel zu Dinitrodibenzyl-Derivaten dimerisiert werden.<sup>[45]</sup> Die Dinitro-Verbindungen werden anschließend mit Bariumhydroxid Oktahydrat und Zink zu Hydrazin-Derivaten reduziert und anschließend ohne weitere Aufarbeitung mit Kupfer(II)chlorid und Luftsauerstoff zu den entsprechenden Diazocinen oxidiert. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit wurde von MAIER evaluiert.<sup>[48]</sup> Hierbei wird von Diamin-Derivaten ausgegangen, die angelehnt an eine Bayer-Mills-Reaktion oxidativ mit *meta*-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittels in einem Eisessig/Dichlormethan-Lösungsmittelgemisch zu den jeweiligen Diazocinen umgesetzt werden.

**Reduktiver Ansatz nach MOORMANN**

**Oxidativer Ansatz nach MAIER**


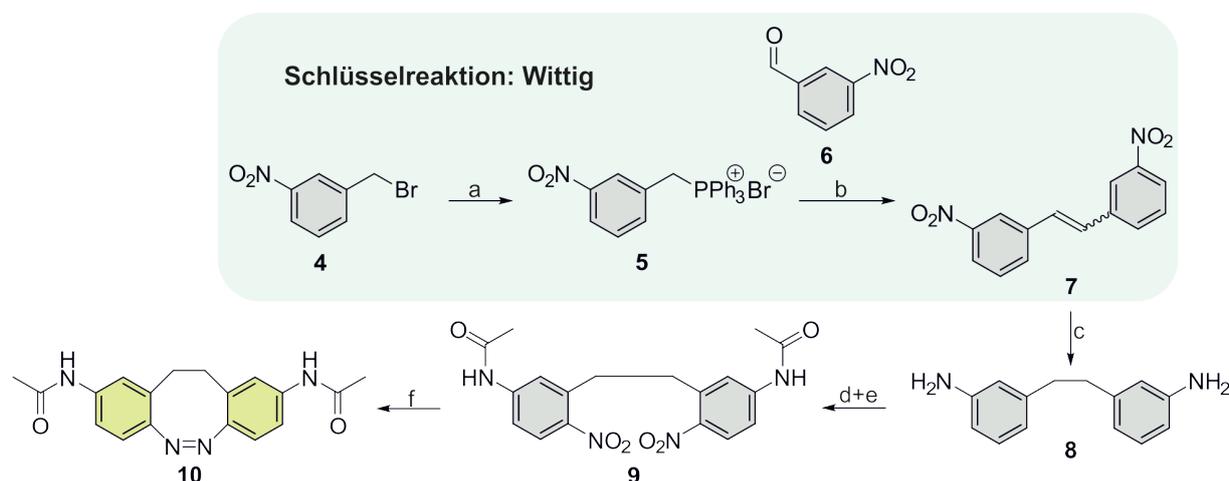
**Abb. 1.7:** Optimierte Diazocin-Synthesewege nach MOORMANN (oxidative C-C-Kupplung und reduktive Azocyclisierung) und MAIER (oxidative Azocyclisierung aus Dianilin-Vorstufen).<sup>[45,48]</sup>

Eine dritte Möglichkeit Diazocine herzustellen wurde von Li entwickelt (Abb. 1.8).<sup>[49]</sup> Hierbei wird von 1-Brom-2(brommethyl)benzol-Derivaten ausgegangen, die mit *n*-Butyllithium und Iod zu den entsprechenden Dibenzyljod-Verbindungen reduktiv gekuppelt werden. Die Diiod-Derivate werden anschließend in einer kupferkatalysierten Kaskaden-Amidierung mit Di-*tert*-butyl-hydrazin-1,2-dicarboxylat zu den jeweiligen geschützten Hydrazinen umgesetzt, die abschließend durch Zugabe einer Lewis-Säure entschützt und mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Pyridin zu Diazocinen oxidiert werden.



**Abb. 1.8:** Syntheseweg nach Li.<sup>[49]</sup> Ausgehend von Benzylbromid-Derivaten wird erst eine reduktive Kupplung mit anschließender Kaskaden-Amidierung durchgeführt. Das Diazocin wird durch Entschützung des Hydrazins und abschließende Oxidation erhalten.

Eine weitere Methode wurde von WOOLLEY und Co-Autoren 2012 veröffentlicht.<sup>[50]</sup> Das Ziel hierbei war die Synthese eines symmetrischen *para*-Dichloracetamiddiazocins, welches in Peptide eingebaut wurde, um die Peptidkonformation lichtinduziert steuern zu können. Zum Aufbau des Diazocins wurde die Wittig-Reaktion verwendet (Abb. 1.9).



**Abb. 1.9:** WOOLLEY und Co-Autoren verwendeten die Wittig-Reaktion zum Aufbau von Diazocinen.<sup>[50]</sup> Das durch die Wittig-Reaktion erhaltene Stilben **7** wurde zum Dianilin **8** reduziert, nitriert und reaktiv zum Diazocin umgesetzt. a) Bildung des Wittig-Salzes **5**, b) Wittig-Reaktion mit 3-Nitrobenzaldehyd (**6**), c) palladiumkatalysierte Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre, d) Schützung der Amine als Acetamide, e) Einführung der Nitrogruppen in *para*-Position zu den Acetamiden, f) reduktive Azocyclisierung.

Ausgehend von 3-Nitrobenzylbromid (**4**) wurde unter Verwendung von Triphenylphosphin das Wittig-Salz **5** gebildet, welches in der nachfolgenden Wittig-Reaktion mit 3-Nitrobenzaldehyd (**6**) zum entsprechenden Dinitro-Stilben **7** umgesetzt wurde. Das Stilben-Gemisch **7** wurde palladiumkatalysiert unter Wasserstoffatmosphäre zum Dianilin **8** reduziert, welches nach anschließender Schützung der Amine als Acetamide und Einführung der benötigten Nitrogruppen zum *para*-Diacetamiddiazocin **10** reaktiv kondensiert wurde. Die Wittig-Reaktion kann demnach ebenfalls dazu genutzt werden, um Diazocin-Derivate herzustellen.

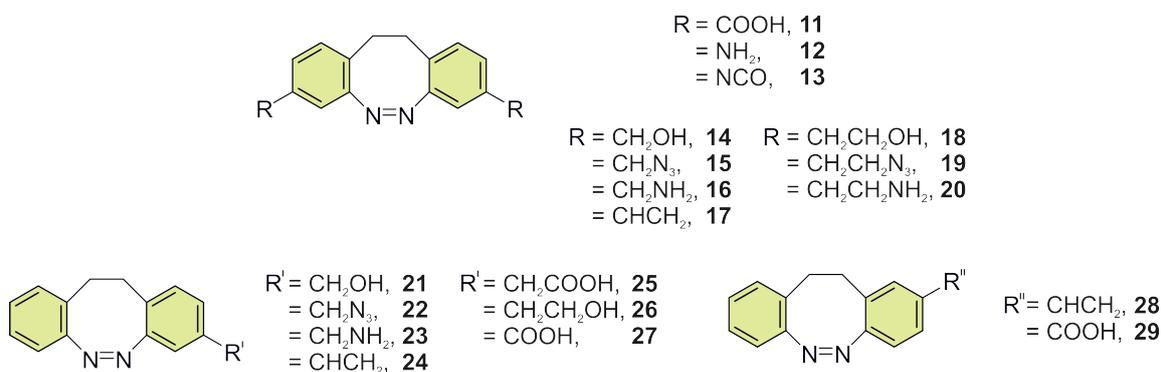
Diese Vielzahl an neuen Synthesewegen für substituierte Diazocine, die in den letzten Jahren zugänglich wurden, haben dazu beigetragen, dass verschiedenste Diazocin-Derivate reproduzierbar, in guten Ausbeuten und vor allem in größeren Mengen hergestellt werden konnten, um sie ausreichend in Anwendung bringen und untersuchen zu können. SAMANTA und Co-Autoren ist es gelungen, ein 2,9-Bis(2-chloracetamid)diazocin herzustellen, welches in Peptide eingebaut wurde, um die Konformation lichtinduziert steuern zu können.<sup>[50]</sup> Ähnliches

gelang PREUSSKE und MOORMANN *et al.*, die funktionalisierte Diazocine in das definiert gefaltete Protein (*Trp-cage*) einbauen konnten und die Tertiärstruktur durch Belichtung reversibel falten und entfalten konnten.<sup>[51]</sup> Weiterhin gelang es Löw *et al.*, Triazatriangulen-Plattformen mit unsymmetrisch substituierten Diazocinen zu funktionalisieren und zu untersuchen.<sup>[52]</sup> Hierbei konnte gezeigt werden, dass die funktionalisierten Plattformen hochgeordnete Monolagen auf Gold(111) bilden und durch Belichtung mit 405 nm die *trans*-Konfigurationen angereichert werden können.<sup>[52]</sup> CABRÉ konnte zwei unsymmetrisch substituierte Diazocine synthetisieren, die als Neurotransmitter dienen.<sup>[53]</sup> Die photoschaltbaren Neurotransmitter wurden hinsichtlich ihrer Aktivität gegenüber ionotropen Kainat-Rezeptoren untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die *cis*-Isomere aufgrund der geringeren Affinität keine Aktivität im Dunklen zeigten. Nach Belichtung der *cis*-Konfigurationen zu den jeweiligen *trans*-Isomeren konnte eine Aktivität beobachtet werden. Diese Anwendungen zeigen bereits das Potenzial von Diazocinen. Aufgrund ihrer inversen Stabilität zu Azobenzolen können somit Anwendungen untersucht und durchgeführt bzw. optimiert werden, die vorher unter Verwendung von Azobenzolen oder Spiropyranen als wenig vielversprechend angesehen wurden.

## 2 Aufgabenstellung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue funktionalisierte Diazocine synthetisiert und in Kooperation mit weiteren Fachgebieten ihre Nutzbarkeit als photo- bzw. mechanoresponsive Einheiten untersucht werden.

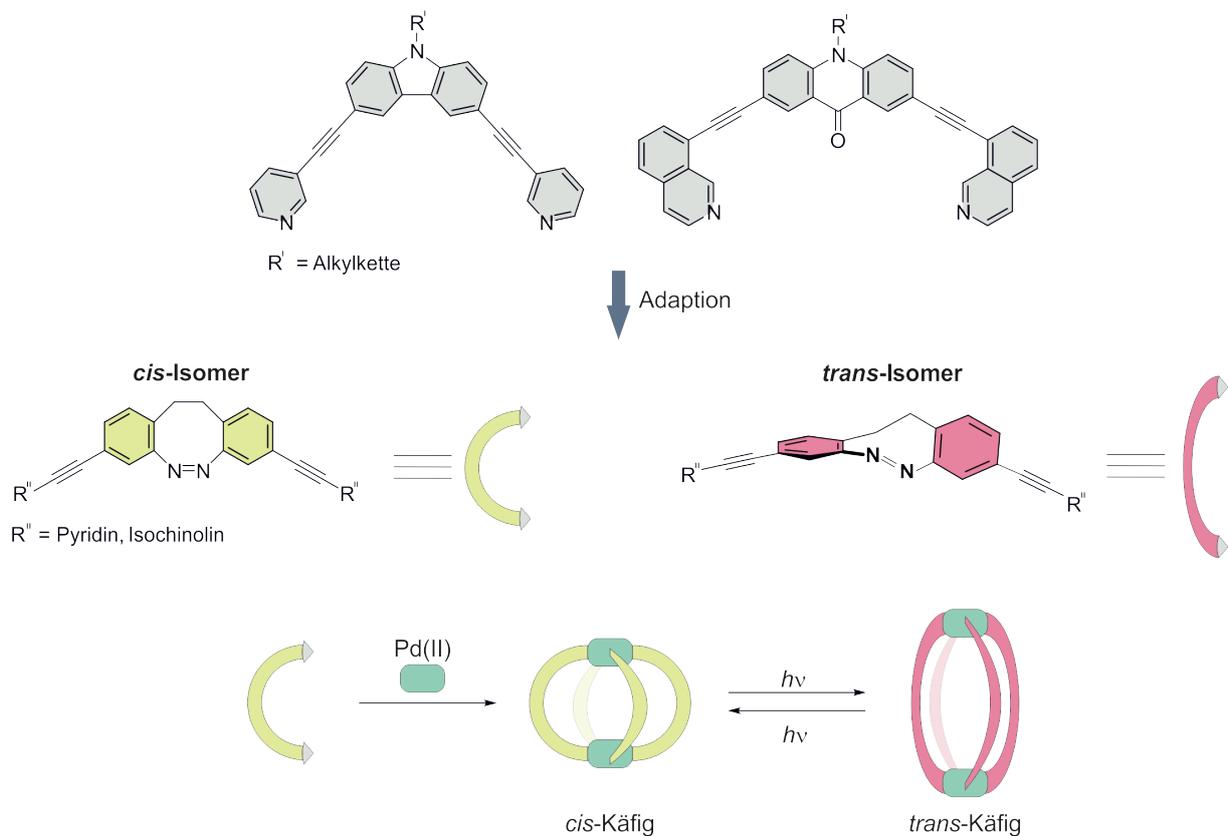
Um Diazocine in Polymere einbauen zu können, müssen diese verschiedene funktionelle Gruppen wie beispielsweise Amine, Alkohole, Säuren (Polykondensationsreaktion), Isonitrile (Polyadditionsreaktion) oder Vinylgruppen (radikalische Polymerisation) aufweisen (Abb. 2.1).



**Abb. 2.1:** Di- und mono-substituierte Diazocine mit verschiedenen funktionellen Gruppen sollen im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert werden.

Symmetrische di-substituierte Diazocine sollen als Monomere in die Hauptkette des Polymers eingebaut oder als Quervernetzungseinheit zwischen den einzelnen Polymerketten genutzt werden. Mono-substituierte Diazocine können als photoresponsive Bausteine für die Polymerseitenketten dienen. Zum Aufbau der einzelnen Derivate dienen die neuen bzw. optimierten Synthesewege nach MOORMANN, MAIER, LI und WOOLLEY.<sup>[45,48-50]</sup> Die erhaltenen Diazocine sollen analog zu den Spiropyranen von DAVIS *et al.* in Polymere implementiert und auf ihre mechanophoren Eigenschaften untersucht werden.<sup>[11]</sup> Angelehnt an die Arbeiten von COCLITE und Co-Autoren sollen photoschaltbare Polymerfilme realisiert werden.<sup>[42]</sup> Weiterhin können die Eigenschaften von verschiedenen Homopolymerfilmen aus mono- bzw. di-funktionalisierten Diazocinen miteinander verglichen werden.

Neben der Verwendung von Diazocinen als Polymerbausteine können diese ebenfalls als photoresponsive Liganden in Koordinationskäfigen genutzt werden. Die strukturellen Unterschiede zwischen den Käfigen mit Liganden in *cis*- und *trans*-Konfiguration ermöglichen die reversible Einlagerung von Substanzen in den Hohlraum. Als Vorbild dienen bekannte Käfigstrukturen nach CLEVER und Co-Autoren (Abb. 2.2).<sup>[54-56]</sup> Hierbei soll die zentrale Einheit durch ein Diazocin ersetzt und photochemisch untersucht werden. Anschließend sollen die Diazocin-Liganden genutzt werden, um photoschaltbare Käfige zu bilden.



**Abb. 2.2:** Diazocine sollen in Zusammenarbeit mit CLEVER als Liganden für "atmende" Käfige verwendet werden.<sup>[54-56]</sup> Hierbei ist es möglich, die Struktur durch Belichtung dahingehend zu verändern, dass eine Substanz ein- bzw. ausgelagert werden kann.

Ebenfalls eröffnen die optimierten Synthesebedingungen die Herstellung heterocyclisch annellierter Diazocin-Derivate. Der Einbau eines Heterozyklus in eine schaltbare Einheit kann seine Koordinationseigenschaften beeinflussen, wodurch eine Verwendung als photoschaltbarer Ligand möglich ist. Im Rahmen dieser Arbeit sollten demnach erste heterocyclisch annellierte Diazocine hergestellt und photochemisch untersucht werden.

### 3 Hauptteil

Die Entwicklung neuer innovativer Materialien, die Alltägliches vereinfachen oder neue Anwendungen ermöglichen, ist seit Jahrhunderten von großem Interesse. Insbesondere das Gebiet der photoresponsiven Materialien, bei dem Verbindungen verwendet werden, die durch Bestrahlung mit Licht einer bestimmten Wellenlänge eine strukturelle Änderung erfahren, ist unter anderem in der optischen Datenspeicherung und in Aktuatoren von großer Bedeutung.<sup>[3,11,57,58]</sup> Photoschaltbare Verbindungen wie Azobenzole oder Spiropyrane wurden bereits weitreichend auf ihre Eigenschaften und ihre Anwendungsmöglichkeiten als Bausteine in photo- bzw. mechanoresponsiven Materialien untersucht.<sup>[41,59-66]</sup> Eine weitere Verbindungsklasse, die ebenfalls durch Belichtung eine Konfigurationsänderung erfahren, stellen die *ortho*-ethylenverbrückten Azobenzole dar. Die so genannten Diazocine sind im Gegensatz zu Azobenzolen thermodynamisch in der *cis*-Konfiguration stabil und besitzen exzellente photochemische Eigenschaften.<sup>[44]</sup> Da die Auswahl an verschiedenen funktionellen Diazocinen noch gering ist, konnten erst seit einigen Jahren Diazocin-basierte Anwendungen näher untersucht werden.<sup>[67-71]</sup> Vor allem die Optimierung bestehender sowie die Entwicklung neuer Synthesemethoden führte zu einer schnell anwachsenden Anzahl verfügbarer Substitutionsmuster.<sup>[45-50,53,69]</sup> Auf diese Weise konnten Diazocine bereits in der Photopharmakologie, auf molekularen Plattformen und in Proteinen eingesetzt und untersucht werden.<sup>[50-52,70,72]</sup>

### 3.1 Artikel: Synthesis of Functionalized Diazocines for Application as Building Blocks in Photo- and Mechanoresponsive Materials

Widukind Moormann, Daniel Langbehn, Rainer Herges

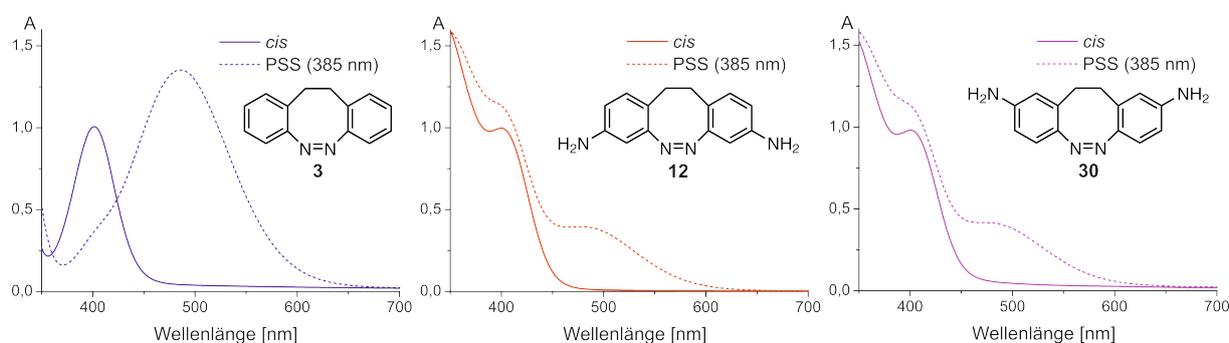
*Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 727-732.

DOI: 10.3762/bjoc.15.68

*Wissenschaftliche Beiträge:* Synthese und Charakterisierung (UV-Vis-, NMR-, IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie) der Moleküle (anteilig), Messung der Halbwertszeiten (anteilig), Abbildungen im Manuskript (anteilig), Verfassen der Supporting Information (anteilig).

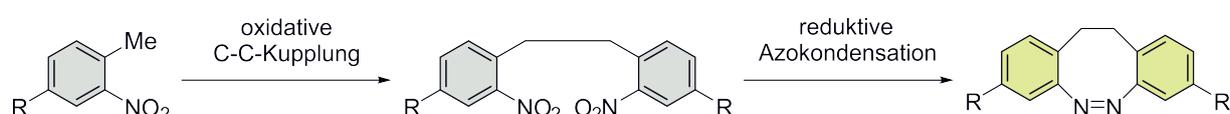
#### Zusammenfassung

Bisher wurden zwei diamin-basierte Diazocine **12** und **30** in Polymeren oder Proteinen untersucht, jedoch zeigte sich hierbei, dass die Absorptionsbanden im Vergleich zum Stammsystem **3** kaum separiert waren (Abb. 3.1).<sup>[50,73]</sup> Die Konversion bei Licht einer Wellenlänge von 385 nm von *cis*- zum *trans*-Isomer war mit 30% (3,3'-Diamino-Diazocin **12**) und 25% (4,4'-Diamino-Diazocin **30**) sehr gering. Ein Grund für die schlechte Bandenseparation lag in elektronischen Interaktionen der funktionellen Gruppen mit dem  $\pi$ -System. Durch die ebenfalls eingeschränkten Herstellungsmöglichkeiten und geringen Ausbeuten waren Anwendungen schwierig zu erschließen.



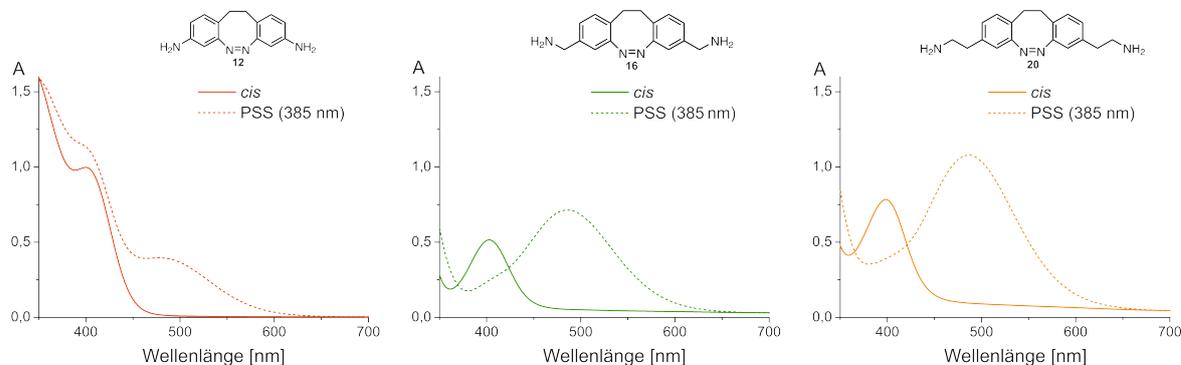
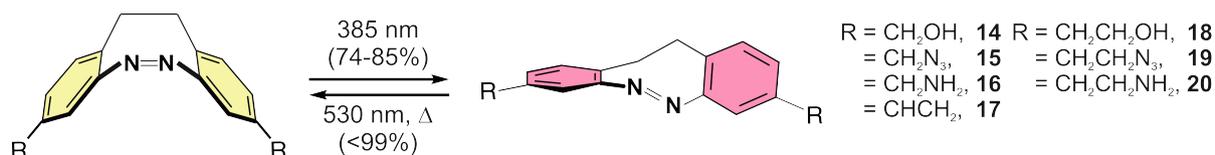
**Abb. 3.1:** Vergleich der UV-Vis-Spektren vom Stammsystem **3** (links), 3,3'-Diamino-Diazocin **12** (Mitte) und 4,4'-Diamino-Diazocin **30** (rechts). Die durchgehende Linie zeigt jeweils das Spektrum des reinen *cis*-Isomers, die gestrichelte Linie das photostationäre Gleichgewicht bei einer Wellenlänge von 385 nm. Die Spektren wurden in Acetonitril bei einer Temperatur von 25 °C gemessen.

Um die Bandenseparation und die einhergehenden photochemischen Eigenschaften zu verbessern, war das Ziel, durch die Einführung von Methylen- bzw. Ethylen-Gruppen die Konjugation zwischen funktionellen Gruppen und dem aromatischen Ringsystem zu unterbrechen. Hierzu wurden neue symmetrisch funktionalisierte Diazocine (Alkohol **14** und **18**, Azid **15** und **19**, Amin **16** und **20** und vinyl **17**) sowie die Diamino-Derivate **12** und **30** und das Stammsystem **3** hergestellt (Abb. 3.2). Der Syntheseweg beinhaltete zwei Schlüsselschritte (oxidative C-C-Kupplung und reduktive Azocyclisierung), die in vorherigen Arbeiten von MOORMANN ausführlich untersucht wurden.<sup>[45]</sup>



**Abb. 3.2:** Schlüsselreaktionen der Diazocin-Synthese. Ausgehend von 2-Nitrotoluol-Derivaten wurden in einer oxidativen C-C-Kupplung mit Kalium-*tert*-butanolat und Brom die Dimere erhalten, die in einer anschließenden reduktiven Azocyclisierung zu Diazocinen umgesetzt wurden.

Die photochemischen Eigenschaften wurden mittels UV-Vis- und NMR-Spektroskopie untersucht. Hierbei zeigte sich, dass die elektronische Entkopplung der Substituenten vom aromatischen Ringsystem einen großen Einfluss auf das photostationäre Gleichgewicht (PSS, engl. *photostationary state*) sowie die Bandenseparation hat (Abb. 3.3). Die Schalteffizienz konnte auf diesem Weg auf 74-85% gesteigert werden (PSS 385 nm).



**Abb. 3.3:** Die Entkopplung der Substituenten vom aromatischen Ringsystem führte nach Belichtung mit 385 nm zu einer höheren Konversion (74-87%). Die Relaxation kann thermisch oder durch Belichtung mit 530 nm hervorgerufen werden, wodurch die *cis*-Diazocine quantitativ erhalten werden (oben). Ein Vergleich der UV-Vis-Spektren vom 3,3'-Diamino-Diazocin **12** (unten links), 3,3'-Bis(aminomethyl)diazocin **16** (unten Mitte) und 4,4'-Bis(aminoethyl)diazocin **20** (unten rechts) zeigt, dass die Absorptionsbanden ähnlich zum Stammsystem **3** gut voneinander separiert vorliegen. Die durchgehende Linie zeigt jeweils das Spektrum des reinen *cis*-Isomers, die gestrichelte Linie das photostationäre Gleichgewicht bei 385 nm. Die Spektren wurden in Acetonitril bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.

Die verbesserten Eigenschaften der neuen Verbindungen **14-20** machen diese wiederum interessant für einen Einsatz als Monomere in verschiedenen Polykondensations- und -additionsreaktionen.

## Synthesis of functionalized diazocines for application as building blocks in photo- and mechanoresponsive materials

Widukind Moormann, Daniel Langbehn and Rainer Herges\*

### Full Research Paper

Open Access

Address:  
Otto Diels Institute for Organic Chemistry,  
Christian-Albrechts-University, Otto-Hahn-Platz 4, 24118 Kiel,  
Germany

Email:  
Rainer Herges\* - rherges@oc.uni-kiel.de

\* Corresponding author

Keywords:  
bridged azobenzene; diazocine; mechanophore; oxidative C–C  
coupling; photochrome; reductive azo cyclization

*Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 727–732.  
doi:10.3762/bjoc.15.68

Received: 12 December 2018  
Accepted: 09 March 2019  
Published: 20 March 2019

Associate Editor: J. A. Murphy

© 2019 Moormann et al.; licensee Beilstein-Institut.  
License and terms: see end of document.

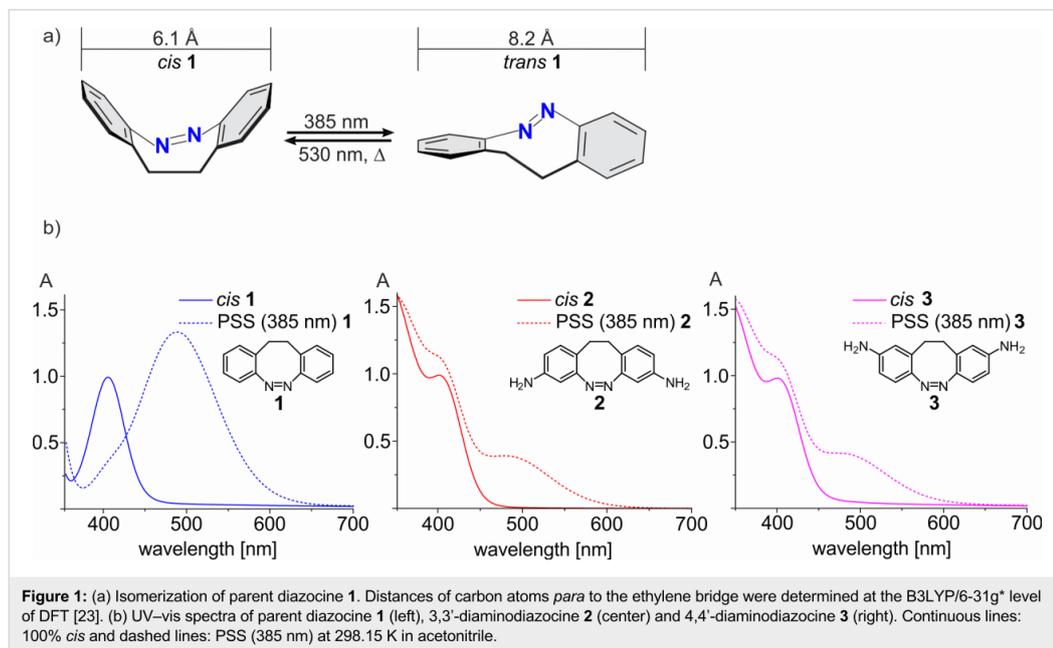
### Abstract

Seven symmetrically 3,3'-substituted diazocines were synthesized. Functional groups include alcohol, azide, amine and vinyl groups, which are suitable for polymer synthesis. Upon irradiation at 385 and 530 nm the diazocines perform a reversible, pincer-type movement switching the 3,3'-distance between 6.1 Å (*cis*, stable isomer) and 8.2 Å (*trans*, metastable isomer). Key reactions in the synthesis are an oxidative C–C coupling of 2-nitrotoluenes (75–82% yield) and a reductive ring closure to form the diazocines (56–60% yield). The cyclization of the dinitro compound to the azo compound was improved in yield and reproducibility, by over-reduction to the hydrazine and reoxidation to the azo unit. In contrast to 3,3'- and 4,4'-diaminodiazocine, which have been implemented in macromolecules for conformation switching, our compounds exhibit improved photophysical properties (photostationary states, separation of absorption bands in the *cis* and *trans* configuration). Hence they are promising candidates as molecular switches in photo and mechanoresponsive macromolecules and other smart materials.

### Introduction

The field of photoresponsive materials is of growing interest [1–3]. Several mechanophores such as azobenzene [4–8], diarylethene [9–13] and spiropyrans [14–18] have been investigated as photoswitchable building blocks. Bridged azobenzenes also known as diazocines exhibit excellent photochemical properties but applications are limited and suitably functionalized compounds are rare [19–23]. In contrary to azobenzenes, diazocines **1** are stable in their *cis* configuration. The bent *cis* isomer is less prone to  $\pi$ – $\pi$  stacking which is known to reduce

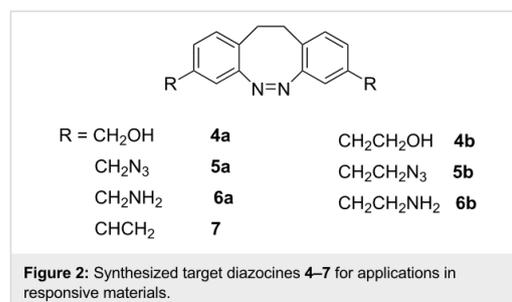
the switching efficiency (Figure 1a) [19,24]. The reverse stability of the *cis* and *trans* isomers in azobenzenes and diazocines should allow reciprocal applications in mechanoresponsive materials and in photopharmacology [25]. Another advantage of diazocines over azobenzenes is their switchability in the visible range (400 nm *cis*  $\rightarrow$  *trans*, 530 nm *trans*  $\rightarrow$  *cis*) preventing deterioration of the material or tissue damage by UV light [19]. Well separated absorption bands, high switching efficiency and high quantum yields are further advantages



regarding their application as switches in photoresponsive materials [19,24,26]. In contrast to spiropyrans which have been frequently used as photoswitches in materials, diazocines are stable over several thousand switching cycles under air [19,24,26,27]. Notwithstanding their excellent properties, to date only 3,3'- and 4,4'- functionalized diazocine **2** and **3** have been implemented in polymers [19] and proteins [28]. Unfortunately, similar to azobenzenes, aminosubstitution at the phenyl rings reduces switching efficiency [29]. In contrast to the parent system, separation of absorption bands of the *cis* and *trans* isomer in **2** and **3** is poor. Upon irradiation of the corresponding *cis*-configured compounds at 385 nm only 30% of the *trans* isomer of 3,3'-diazocine **2** and 25% of the 4,4'-diazocine **3** are formed (Figure 1b). Applications of diazocines **2** and **3** are further hampered by the low yields of their synthesis [19,20].

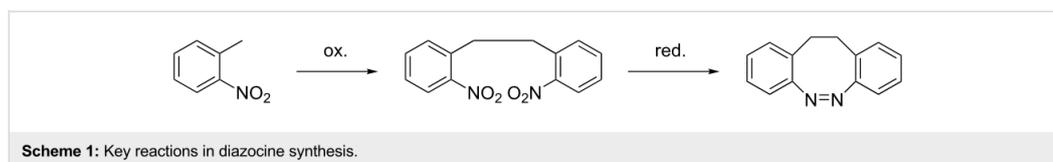
To decouple the electronic influence of the functional groups from the azo switching process and to improve yields of the azo cyclization step, we separated the functional groups from the aromatic system by one or two methylene groups and restricted

substitution to the position *meta* with respect to the azo group (Figure 2) [19,20].



## Results and Discussion

The synthesis of the targeted diazocines **4–7** is based on two key reactions, an oxidative C–C coupling of nitrotoluenes and the reductive ring closure of the dinitro compounds (Scheme 1). We recently improved the yield of the C–C coupling through

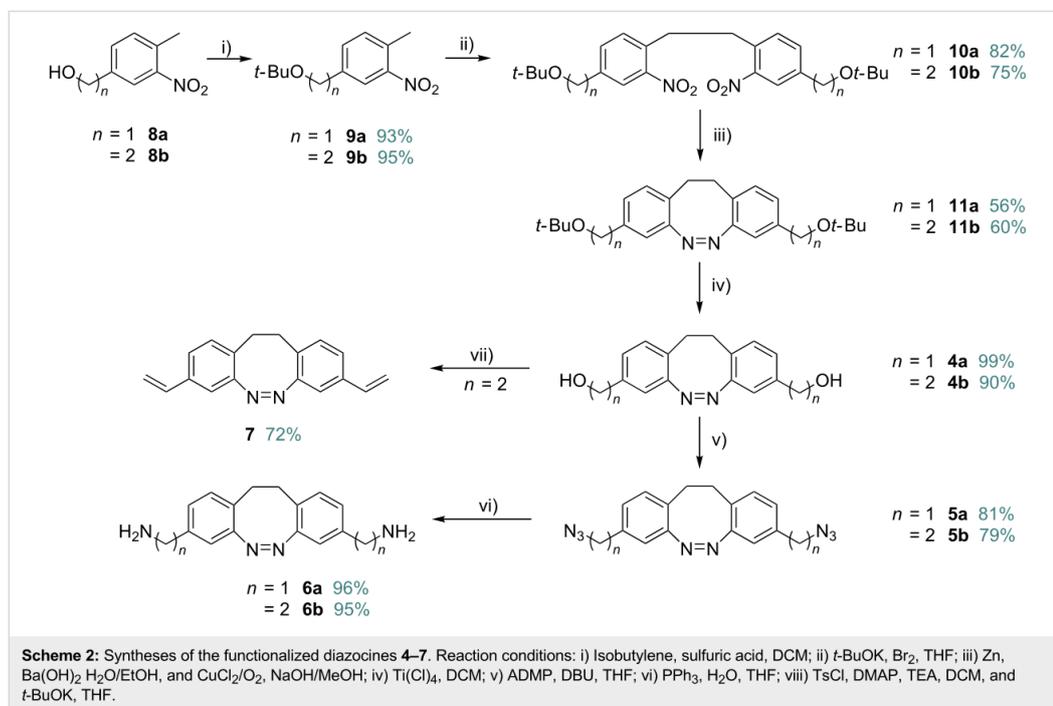


addition of bromine as an oxidizing agent [27]. The reaction times thus are reduced to several minutes as compared to several hours in previous procedures using oxygen and the yields are increased from 65% to 95% in the parent system [30].

In a recent work we observed that the reduction of 2,2'-dinitrodibenzyl is difficult to stop at the azo stage because further reduction to the hydrazine is faster than the preceding cyclization reaction [27]. The hydrazine is quite stable towards reduction to the diamine, and can easily be reoxidized to the azo compound using  $\text{CuCl}_2/\text{O}_2$ . The yields are higher and more reproducible using the above reduction/reoxidation scheme. Previously applied reducing agents include  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Zn}$  [27], glucose/ $\text{NaOH}$  [20],  $\text{Pb}/\text{NEt}_3/\text{HCOOH}$  [22,23], or the Baeyer–Mills reaction via  $\text{Zn}/\text{NH}_4\text{Cl}$  [25]. We chose the  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Zn}$  method because it provided superior yields even at larger scales. The syntheses of the functionalized diazocines **4**–**7** started with (4-methyl-3-nitrophenyl)methanol (**8a**) and (4-methyl-3-nitrophenyl)ethanol (**8b**). In a first step the hydroxy groups in **8a** and **8b** were protected as *tert*-butyl ethers (Scheme 2) to prevent oxidation in the following oxidative C–C coupling [31]. The *tert*-butyl ether was chosen as the protecting group because it is stable towards the oxidizing conditions of the C–C coupling reactions and the reducing conditions of the azo cyclization. Moreover, the *tert*-butyl group can be conveniently removed under acidic conditions. As described in [27]

potassium butoxide is used as a non-nucleophilic base to remove the  $\alpha$ -toluene protons of **9a** and **9b**. By addition of bromine as an oxidizing agent dimers **10a** and **10b** are formed, most probably through radical intermediates. Then the dinitro compounds **10a** and **10b** were reduced with  $\text{Ba}(\text{OH})_2/\text{Zn}$  to the hydrazine intermediates and subsequently oxidized with  $\text{CuCl}_2$  and air in a two-step reductive azo cyclization in a similar manner as described in [27]. After deprotection with  $\text{TiCl}_4$  the hydroxy-functionalized diazocines **4a** and **4b** were obtained [32]. The hydroxy groups in **4a** and **4b** were successfully converted into azides using 2-azido-1,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate (ADMP) and DBU [33]. The synthesis was completed with a Staudinger reaction to obtain the amino-functionalized diazocines **6a** and **6b** [34]. Additionally, the diazocine **4b** was converted into the divinyl diazocine **7**. Towards this end, the hydroxy groups were tosylated, followed by elimination with potassium butoxide [35,36].

The photochemical and photophysical properties of compounds **4**–**7** were investigated by NMR and UV–vis spectroscopy and the results are listed in Table 1. Photostationary states (PSS) as well as half-lives ( $t_{1/2}$ ) were determined in acetonitrile at 300 K and 298.15 K, respectively. The (*cis* → *trans*) and (*trans* → *cis*) isomerization were achieved by irradiation into the appropriate



**Table 1:** Photostationary states (300 K), absorption maxima and half-lives (298.15 K), determined by  $^1\text{H}$  NMR and UV–vis spectroscopy in acetonitrile.

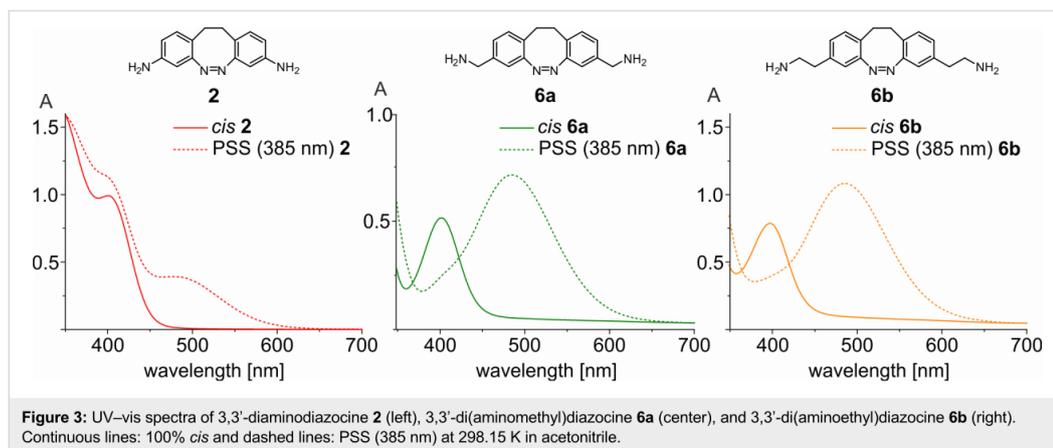
molecule	PSS (385 nm) [%] <i>trans</i>	PSS (530 nm) [%] <i>cis</i>	$\lambda_{\text{max}}$ ( <i>cis</i> ) [nm]	$\lambda_{\text{max}}$ ( <i>trans</i> ) [nm]	$t_{1/2}$ (UV) [h] at 298.15 K
<b>1</b>	87	>99	402	486	15.3
<b>2</b>	30	>99	401	487	24.8
<b>3</b>	25	>99	400	475	20
<b>4a</b>	83	>99	404	485	11.4
<b>4b</b>	81	>99	405	487	16.7
<b>5a</b>	85	>99	402	484	11.2
<b>5b</b>	82	>99	405	489	14.0
<b>6a</b>	81	>99	405	488	14.7
<b>6b</b>	78	>99	400	485	10.1
<b>7</b>	74	>99	403	484	13.1
<b>11a</b>	82	>99	403	487	10.2
<b>11b</b>	81	>99	405	488	15.9

$n-\pi^*$  bands at 385 and 530 nm. As a result of electronic decoupling the absorption bands are well separated and the photostationary states of diazocines **4–7** are considerably improved compared to 3,3'- (**2**) and 4,4'-diaminodiazocine **3** (Figure 3). The (*cis*  $\rightarrow$  *trans*) isomerization of diazocines **4–7** was achieved after 2 min of irradiation at 385 nm in yields of 74–85%. All *trans*-diazocines were converted quantitatively to the *cis*-configuration either by thermal relaxation or by irradiation at 530 nm. In general, the (*trans*  $\rightarrow$  *cis*) isomerization can be accomplished with wavelengths between 520 and 620 nm. The half-lives ( $t_{1/2}$ ) for the thermal relaxation (*trans*  $\rightarrow$  *cis*) at 298.15 K of diazocines **4–7** in acetonitrile are between 10.2–16.7 h and thus are in the same order of magnitude as the parent system **1** (15.3 h). In comparison, the 3,3'-diaminodiazocine **2** has a much longer half-life ( $t_{1/2}$ ) of 24.5 h. The electronic decoupling of substituents in diazocines **4–7** has proven

to retain the excellent photochemical properties in regard to PSS and half-life ( $t_{1/2}$ ) of the parent system **1**.

## Conclusion

Seven symmetrically substituted diazocines **4–7** were synthesized and characterized. Oxidative C–C coupling and reductive azo condensation proved to be reliable key steps in the synthesis of these substituted diazocines. The photophysical properties of compounds **4–7** were investigated by NMR and UV–vis experiments. The previously investigated 3,3'-diaminodiazocine **2** and 4,4'-diaminodiazocine **3** exhibited poor photostationary states (PSS (385 nm): 25–30% *trans*). The electronic decoupling of the azobenzene unit and the oxygen and nitrogen containing functional groups (OH, OR,  $\text{N}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ) was achieved by insertion of one or two  $\text{CH}_2$  groups. Thereby, the switching efficiencies were increased by about a factor of two (PSS

**Figure 3:** UV–vis spectra of 3,3'-diaminodiazocine **2** (left), 3,3'-di(aminomethyl)diazocine **6a** (center), and 3,3'-di(aminoethyl)diazocine **6b** (right). Continuous lines: 100% *cis* and dashed lines: PSS (385 nm) at 298.15 K in acetonitrile.

(385 nm): 74–85% *trans*), and thus are close to the parent system **1** (87%). Moreover, the yields of the two synthetic key steps, the oxidative C–C coupling and the azo cyclization have been improved. Diazocines **4–7** are easily accessible and valuable building blocks for the synthesis of photo- and mechanoresponsive polymers such as polyurethanes, polyesters, polyamides, polyureas and polyolefines.

### Supporting Information

#### Supporting Information File 1

Analytical equipment, experimental procedures, NMR and UV–vis spectra.

[<https://www.beilstein-journals.org/bjoc/content/supplementary/1860-5397-15-68-S1.pdf>]

### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgesellschaft (DFG) within the Sonderforschungsbereich 677, “Function by Switching”.

### ORCID® iDs

Rainer Herges - <https://orcid.org/0000-0002-6396-6991>

### References

- Ikeda, T.; Mamiya, J.-i.; Yu, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 506–528. doi:10.1002/anie.200602372
- Davis, D. A.; Hamilton, A.; Yang, J.; Cremer, L. D.; Van Gough, D.; Potisek, S. L.; Ong, M. T.; Braun, P. V.; Martínez, T. J.; White, S. R.; Moore, J. S.; Sottos, N. R. *Nature* **2009**, *459*, 68–72. doi:10.1038/nature07970
- Potisek, S. L.; Davis, D. A.; Sottos, N. R.; White, S. R.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13808–13809. doi:10.1021/ja076189x
- Kim, S.-J.; Reneker, D. H. *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 367–374. doi:10.1007/bf00692965
- Hosono, N.; Kajitani, T.; Fukushima, T.; Ito, K.; Sasaki, S.; Takata, M.; Aida, T. *Science* **2010**, *330*, 808–811. doi:10.1126/science.1195302
- Kim, C. B.; Wistrom, J. C.; Ha, H.; Zhou, S. X.; Katsumata, R.; Jones, A. R.; Janes, D. W.; Miller, K. M.; Ellison, C. J. *Macromolecules* **2016**, *49*, 7069–7076. doi:10.1021/acs.macromol.6b01848
- Yu, Y.; Nakano, M.; Ikeda, T. *Nature* **2003**, *425*, 145. doi:10.1038/425145a
- Bandara, H. M. D.; Burdette, S. C. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825. doi:10.1039/c1cs15179g
- Luo, Q.; Cheng, H.; Tian, H. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2435–2443. doi:10.1039/c1py00167a
- Ryo, S.; Ishibashi, Y.; Murakami, M.; Miyasaka, H.; Kobatake, S.; Irie, M. *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 953–959. doi:10.1002/poc.1190
- Corredor, C. C.; Huang, Z.-L.; Belfield, K. D.; Morales, A. R.; Bondar, M. V. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5165–5173. doi:10.1021/cm071336b
- Stellacci, F.; Bertarelli, C.; Toscano, F.; Gallazzi, M. C.; Zotti, G.; Zerbi, G. *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)* **1999**, *11*, 292–295. doi:10.1002/(sici)1521-4095(199903)11:4<292::aid-adma292>3.0.co;2-v
- Pu, S.-Z.; Sun, Q.; Fan, C.-B.; Wang, R.-J.; Liu, G. *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3075–3093. doi:10.1039/c6tc00110f
- Gossweiler, G. R.; Hewage, G. B.; Soriano, G.; Wang, Q.; Welshofer, G. W.; Zhao, X.; Craig, S. L. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3*, 216–219. doi:10.1021/mz500031q
- Celestine, A.-D. N.; Beiermann, B. A.; May, P. A.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; White, S. R. *Polymer* **2014**, *55*, 4164–4171. doi:10.1016/j.polymer.2014.06.019
- Lee, C. K.; Beiermann, B. A.; Silberstein, M. N.; Wang, J.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; Braun, P. V. *Macromolecules* **2013**, *46*, 3746–3752. doi:10.1021/ma4005428
- Beiermann, B. A.; Davis, D. A.; Kramer, S. L. B.; Moore, J. S.; Sottos, N. R.; White, S. R. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8443. doi:10.1039/c0jm03967e
- Klajn, R. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184. doi:10.1039/c3cs60181a
- Li, S.; Han, G.; Zhang, W. *Macromolecules* **2018**, *51*, 4290–4297. doi:10.1021/acs.macromol.8b00687
- Sell, H.; Näther, C.; Herges, R. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1–7. doi:10.3762/bjoc.9.1
- Tellkamp, T.; Shen, J.; Okamoto, Y.; Herges, R. *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5456–5461. doi:10.1002/ejoc.201402541
- Joshi, D. K.; Mitchell, M. J.; Bruce, D.; Lough, A. J.; Yan, H. *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8670–8676. doi:10.1016/j.tet.2012.06.007
- Hammerich, M.; Schütt, C.; Stähler, C.; Lenters, P.; Röhrich, F.; Höppner, R.; Herges, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13111–13114. doi:10.1021/jacs.6b05846
- Siewertsen, R.; Neumann, H.; Buchheim-Stehn, B.; Herges, R.; Näther, C.; Renth, F.; Temps, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594–15595. doi:10.1021/ja906547d
- Schehr, M.; Hugenbusch, D.; Moje, T.; Näther, C.; Herges, R. *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2799–2804. doi:10.3762/bjoc.14.257
- Siewertsen, R.; Schönborn, J. B.; Hartke, B.; Renth, F.; Temps, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1054–1063. doi:10.1039/c0cp01148g
- Moormann, W.; Langbehn, D.; Herges, R. *Synthesis* **2017**, *49*, 3471–3475. doi:10.1055/s-0036-1590685
- Samanta, S.; Qin, C.; Lough, A. J.; Woolley, G. A. *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6558–6561. doi:10.1002/ange.201202383
- Rau, H. *Azo Compounds. Photochromism: Molecules and Systems*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2003; pp 165–192. doi:10.1016/b978-044451322-9/50008-7
- Chaudhuri, N. K.; Ball, T. J. *J. Labelled Compd. Radiopharm.* **1981**, *18*, 1189–1196. doi:10.1002/jlcr.2580180814
- Beyerman, H. C.; Bontekoe, J. S. *Proc. Chem. Soc., London* **1961**, 249.
- Schlessinger, R. H.; Nugent, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1116–1118. doi:10.1021/ja00368a044
- Kitamura, M.; Koga, T.; Yano, M.; Okauchi, T. *Synlett* **2012**, *23*, 1335–1338. doi:10.1055/s-0031-1290958
- Meguro, T.; Yoshida, S.; Hosoya, T. *Chem. Lett.* **2017**, *46*, 473–476. doi:10.1246/cl.161159
- Stokes, B. J.; Opra, S. M.; Sigman, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11408–11411. doi:10.1021/ja305403s

36. Thiraporn, A.; Rukachaisirikul, V.; lawsipo, P.; Somwang, T.; Tadpetch, K. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 7133–7147.  
doi:10.1002/ejoc.201701272

### License and Terms

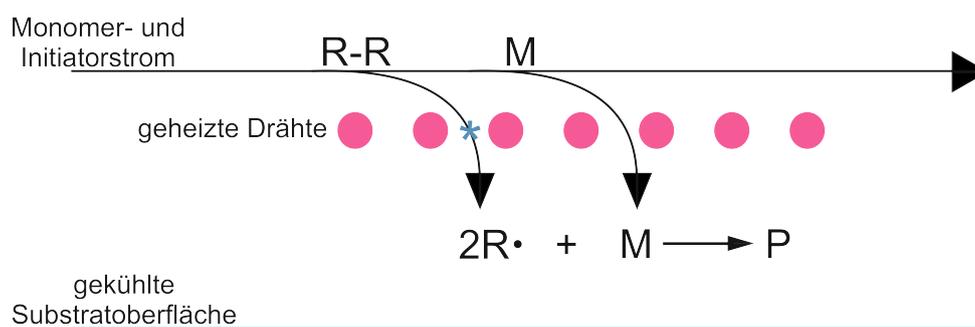
This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). Please note that the reuse, redistribution and reproduction in particular requires that the authors and source are credited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Organic Chemistry* terms and conditions: (<https://www.beilstein-journals.org/bjoc>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:  
[doi:10.3762/bjoc.15.68](https://doi.org/10.3762/bjoc.15.68)

Mittels der beschriebenen Synthesen konnten einige vielversprechende Diazocin-Derivate **14-20** hergestellt werden. Die photochemischen Eigenschaften wurden untersucht und miteinander verglichen. Hierbei zeigte sich, dass die neu hergestellten Derivate **14-20** ähnlich zum Stammsystem **3** hervorragende Photoschalteigenschaften aufweisen und potentiell als monomere Einheiten in Polymerisationsreaktionen zur Herstellung von beispielsweise Polymerfilmen eingesetzt werden können.

Die Entwicklung neuer Möglichkeiten und Methoden dünne Polymerschichten mit gewünschten Eigenschaften zu bilden ist von größtem Interesse in der Oberflächentechnik.<sup>[74,75]</sup> Wichtig hierbei ist vor allem die Kontrolle über die Schichtdicken, ohne die Topologie und Struktur des Polymers zu verändern sowie eine milde und ökonomische Herstellungsmöglichkeit. Die genannten Anforderungen an eine neue Methode können mittels initiiertes Gasphasenabscheidung (iCVD, engl. *initiated chemical vapor deposition*) verwirklicht werden. Bei iCVD handelt es sich um eine lösungsmittelfreie Methode, die mit geringem Energieaufwand die Erstellung von hochkomplexen Polymerstrukturen ohne weitere Aufreinigungsschritte ermöglicht.<sup>[74,76]</sup> Die verwendeten Monomere und ein Initiator, der als Radikalstarter dient, werden direkt über die Gasphase transportiert und auf eine Oberfläche aufgedampft (Abb. 3.4).



**Abb. 3.4:** Monomere und Initiator werden durch einen vorgeheizten Stickstoffstrom in die Hauptreaktorkammer transportiert. Der Initiator (R-R) wird an heißen Drähten (200-400 °C) thermisch gespalten, wodurch primäre Radikale gebildet werden. Die primären Radikale und Monomere werden auf einer gekühlten Substratoberfläche adsorbiert und polymerisieren.<sup>[77]</sup>

Die Durchführung gliedert sich in mehrere Schritte:<sup>[74,77]</sup> (I + II) Initiator und Monomere werden verdampft und über die Gasphase in den Hauptreaktor geleitet. Der Gasstrom und somit die Konzentration der einzelnen Komponenten wird über Nadelventile reguliert. (III) Spaltung des Initiators an über dem Substrat befindlichen geheizten Drähten. (IV) Adsorption

primärer Radikale und Monomere an der gekühlten Substratoberfläche. (V) Beginn der Polymerisationsreaktion. Auf diese Weise ist es möglich, Polymerfilme auf Oberflächen zu erhalten, die je nach eingesetzten Komponenten vielfältige Eigenschaften aufweisen. Eine Vielzahl von unterschiedlichen Polymerschichten wurde bereits erhalten.<sup>[78-82]</sup> Die Kombination der Vorteile von iCVD mit den Eigenschaften von photoschaltbaren Molekülen bietet neue Möglichkeiten zur Herstellung von funktionalisierten Polymeren, die in Bereichen wie beispielsweise elektronischen Displays oder funktionalisierten Membranen implementiert werden könnten.<sup>[83-85]</sup>

Azobenzol-basierte multiresponsive Polymerfilme wurden bereits von COCLITE *et al.* hergestellt.<sup>[42]</sup> Jedoch handelte es sich hierbei um eine nachträgliche Funktionalisierung der Polymerschichten. Eine direkte Copolymerisation mittels iCVD wurde jedoch noch nicht durchgeführt. Um ein photoschaltbares Chromophor copolymerisieren zu können, muss dieses einige Anforderungen erfüllen: Neben der Fähigkeit, eine radikalische Reaktion eingehen zu können, sollte ebenfalls die Möglichkeit zum einfachen Verdampfen und Transport über die Gasphase vorhanden sein. Die Verdampfung der Monomere und der Transport über das Trägergas (Stickstoff) werden im Vakuum durchgeführt. Je höher der Schmelzpunkt der eingesetzten Monomere, desto höher muss der Trägergasfluss sein, was wiederum zu erhöhten Prozessdrücken führt. Um hohe Prozessdrücke zu vermeiden, sollten die eingesetzten Monomere demnach einen geringen Schmelzpunkt besitzen.<sup>[74]</sup> Das Divinyl-Diazocin **17** erfüllte die genannten Kriterien und wurde von BURK aus dem Arbeitskreis FAUPEL der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel erfolgreich zur Herstellung von Polymerfilmen mittels iCVD genutzt.

### 3.2 Artikel: Fabrication of Diazocin-Based Photocromic Organic thin Films via Initiated Chemical Vapor Deposition

Maximilian H. Burk, Stefan Schröder, Widukind Moormann, Daniel Langbehn, Thomas Strunskus, Stefan Rehders, Rainer Herges, Franz Faupel

*Macromolecules* **2020**, *53*, 1164-1170.

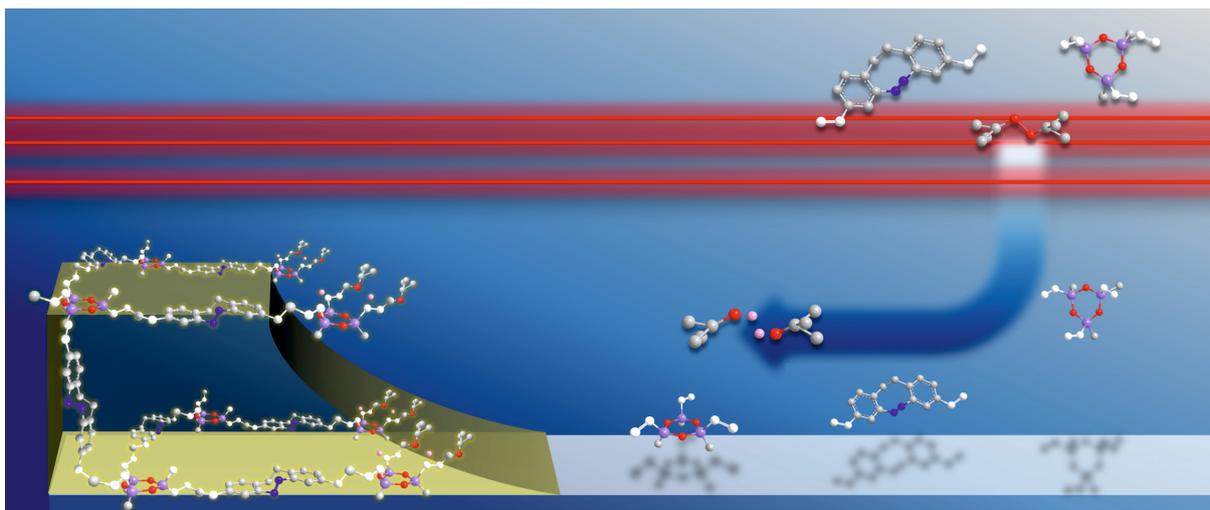
DOI: 10.1038/s42254-020-0192-6

*Wissenschaftlicher Beitrag:* Synthese der benötigten Mengen an (Z)-3,8-Divinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (anteilig).

*"Reprinted in this thesis with permission from M. H. Burk, S. Schröder, W. Moormann, D. Langbehn, T. Strunskus, S. Rehders, R. Herges, F. Faupel, Macromolecules* **2020**, *53*, 1164-1170. Copyright© 2020 American Chemical Society."

#### Zusammenfassung

Das Divinyl-Diazocin **17** wurde mit 1,3,5-Trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxan ( $V_3D_3$ ) als zusätzliches Monomer radikalisch copolymerisiert (Abb. 3.5).  $V_3D_3$  bildet starre Polymernetzwerke, die jedoch aufgrund der hohen Quervernetzung zu keinen intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ketten und somit zu keiner Überlagerung der einzelnen Polymerstränge führt. Hierdurch wird gewährleistet, dass sich der Photoschalter **17** an der Oberfläche der Schichten befinden und die Isomerisierung in der Festphase durchgeführt werden kann. Als Radikalstarter wurde Di-*tert*-butylperoxid (DTBP) verwendet.



**Abb. 3.5:** Grafische Darstellung der Polymerfilmbildung. Die eingesetzten Monomere (Divinyl-Diazocin **17** und  $V_3D_3$ ) werden auf einer gekühlten Substratoberfläche adsorbiert und reagieren dort mit den vorher an heißen Drähten gebildeten primären Radikale.

Die hergestellten dünnen Polymerfilme wiesen eine mittlere Rauigkeit von 2.57 nm ( $\pm$  0.06 nm) auf, wodurch die Homogenität der Schichtdickenverteilung mittels Ellipsometrie nachgewiesen wurde. Die Zusammensetzung wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*) und Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie (FTIR) bestimmt und ergab ein Verhältnis von Divinyl-Diazocin **17** zu  $V_3D_3$  von 1:2.4. Die photochemischen Eigenschaften der Polymerfilme konnten durch UV-Vis-Messungen untersucht werden: Hierbei ergab sich, dass die Diazocine im Polymerfilm reversibel geschaltet werden können. Die Halbwertszeit bei 365 nm betrug 40 min. Die Isomerisierung konnte ebenfalls mit bloßem Auge durch den charakteristischen Farbwechsel von gelb (*cis*-Isomer **17**) zu rot (*trans*-Isomer **17**) beobachtet werden. Die erfolgreiche Herstellung und Untersuchung der Polymerfilme zeigte, dass Diazocine als photoschaltbare Chromophore geeignet sind und zur Entwicklung neuer multiresponsiver Schichten mittels iCVD beitragen können.

## Fabrication of Diazocine-Based Photochromic Organic Thin Films via Initiated Chemical Vapor Deposition

Maximilian H. Burk, Stefan Schröder, Widukind Moormann, Daniel Langbehn, Thomas Strunskus, Stefan Rehders, Rainer Herges,\* and Franz Faupel\*

Cite This: *Macromolecules* 2020, 53, 1164–1170

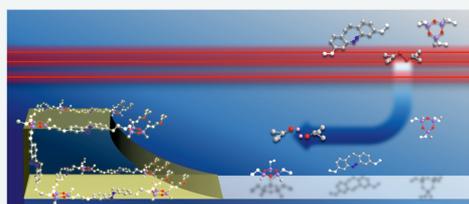
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

**ABSTRACT:** In this work, we demonstrate the first synthesis of photochromic polymer thin films via initiated chemical vapor deposition (iCVD) using bifunctional, crystalline styrenediazocine as a photochromic unit. Since it represents a solid compound, an innovative custom-made sublimation unit is introduced, which allows the sublimation of the chromophore as well as its transport inside the reactor chamber, maintaining the functionality of the photoswitch. Styrenediazocine was co-polymerized with 1,3,5-trivinyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane ( $V_3D_3$ ), a heterocycle with triple vinyl functionality, in a radical polymerization reaction from the gas phase. The structural as well as functional properties of the resulting films were characterized by various methods, including X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy, and UV–vis spectroscopy. It could be confirmed that, via iCVD, photoswitchable polymer thinfilms have been obtained. The polymer is based on a copolymer structure where all photoswitchable molecules are covalently bonded in the main polymer chain. Our approach could pave the way for a completely new class of high-quality, photochromic thinfilms that are basically applicable on almost every kind of substrate for novel, interdisciplinary application fields, where particularly classical wet chemistry methods cannot be applied.



### 1. INTRODUCTION

Photoswitchable polymer thin films are of high interest because, upon irradiation with monochromatic light, their shape can be reversibly changed between two stable states.<sup>1–5</sup> The process of photoisomerization leads to a substantial change in the physical properties of a chromophoric compound such as absorption, fluorescence, dipole moment, or electric conductivity, which is desirable to be exploited on the macromolecular scale.<sup>6,7</sup> In the context of materials science, one critical prerequisite for a potential photoswitch must be the bistability of properties, meaning that both isomers can be sharply distinguished after interconverting into each other. Based on the fact that light as an external stimulus represents an eco-friendly, sustainable and fast way to power these motions, functional photochromic polymers find implementation in areas such as labeling, electronic displays, or functional membranes, and they are promising candidates for the development of novel devices on the nanoscale.<sup>5–9</sup> Notwithstanding the high potential of photoswitchable polymer thinfilms, one must consider that photoisomerization of chromophores in solids is far more challenging compared to their switching behavior in solution. The half-life in the metastable state fundamentally depends on their bonding inside the polymer, either as part of the main chain or as a side-group attached to it, as well as on the density of the polymer

matrix.<sup>10</sup> Besides chemical synthesis, reproducible deposition of photoswitchable polymers is essential to transfer the unique properties of the thin film to desired substrate materials. Common thinfilm fabrication methods like drop-casting, spin-coating, or dip-coating offer fast and uncomplicated handling but lack high precision and reproducibility over the resulting film thickness, especially on the nanometer scale. Moreover, they require the additional use of solvents, making the coating of chemically sensitive materials practically impossible.<sup>2,11,12</sup> In recent years, the polyelectrolyte multilayer method (PEM) introduced by Decher et al. has gained increasing interest for the deposition of chromophore-containing polymer thinfilms. PEM allows the creation of thin films in the nm range but restricts the choice of potential chromophores as well as polymers to only water-soluble components. The poor reproducibility and low quality of the resulting films exclude the PE method when it comes to the coating of surface-sensitive materials whose topography must be kept intact.<sup>13</sup> In contrast to the previously mentioned fabrication methods,

Received: November 22, 2019

Revised: January 17, 2020

Published: February 7, 2020

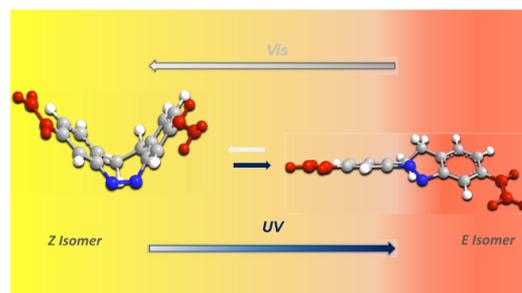
initiated chemical vapor deposition (iCVD) seems to be a promising, versatile technology for future developments.

iCVD gained a steadily increasing interest in the area of surface engineering due to the fact that it is possible to create well-defined polymer thin films directly from the gas phase with almost complete preservation of the monomer's functionality and without the need for additional solvents.<sup>14</sup> In general, a heated precursor stream consisting of monomer and initiator species is led through a hot metal filament at low pressure, resulting in thermal decomposition of the corresponding initiator. Both monomer and activated initiator impinge on the cooled substrate mounted below the filament plane, resulting in a radical polymerization reaction directly on the material to be coated.<sup>15–17</sup> In contrast to conventional wet chemistry methods, no solvents are needed and the topography of the substrate is fully preserved, enabling the addition of functional polymer layers to three-dimensional (3D) structures without any purification steps after deposition.<sup>17,18</sup> The modification of surfaces with functional polymers, such as pH-responsive hydrogels with swelling properties, ultra-hydrophobic fluorocarbon polymers in the context of dielectric layers, or coatings for controlled drug release, in the nano range via iCVD has been intensively investigated so far.<sup>14,19–24</sup>

Even though the fabrication of a manifold of different polymers via iCVD has been intensely investigated in the past, deposition of photoswitchable layers has not been reported yet. Coclite et al. demonstrated the deposition of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (pHEMA)-hydrogels via iCVD followed by post-reactional functionalization with common azobenzenes.<sup>25</sup> Their main aim was the synthesis of a multiresponsive polymer thin film reacting on external stimuli, like the change of pH level and irradiation with light, with expansion and contraction of the polymer matrix. Although their work shows in an impressive way the topicality of the approach, one would assume that co-polymerization of the chromophore directly within the iCVD process holds great potential for the development of novel hybrid systems on the nanoscale. The resulting thin films would react to stimuli predefined by the characteristic functional groups of the used components. In our work, the photoswitchable compound of choice is represented by a functional diazocine. Diazocine represents an azobenzene-related compound with an eight-membered heterocyclic ring as the central unit, which results in higher stiffness and more efficient power transmission to the environment, which is an advantage in materials science.<sup>26–28</sup>

In contrast to azobenzene, diazocines are thermodynamically more stable in their *Z* configuration, which is a further advantage in actuator and mechanophore applications. Upon irradiation with violet light (385–400 nm), the bent *Z* configuration converts to the extended *E* isomer (Figure 1). Back-isomerization is very efficiently affected by blue light (500 nm). At room temperature also a slow thermal back-reaction to a more stable *Z* isomer occurs.<sup>27,29</sup>

Moreover, both isomers of diazocine in bulk crystalline form or dissolved in solution can be distinguished by their specific color: The *Z* isomer has a yellow color, whereas the *E* isomer exhibits a red color, and the color change can be observed with the bare eye. The absorption bands of the two isomers are well separated from each other, making them excellent candidates for optical and mechanical sensing.<sup>26–28</sup>



**Figure 1.** Structure and photoisomerization of the used styrenediazocine upon irradiation with UV light. The functional vinyl groups are marked in red. The absorption spectra of diazocines drastically change upon switching. The *Z* isomer is yellow and the *E* isomer exhibits a reddish color. In contrast to azobenzenes the *Z* isomer is more stable than the *E* isomer. Photoinduced motion results in expansion/contraction of the chromophore, making it an interesting candidate for future mechanistic studies.<sup>26–29</sup>

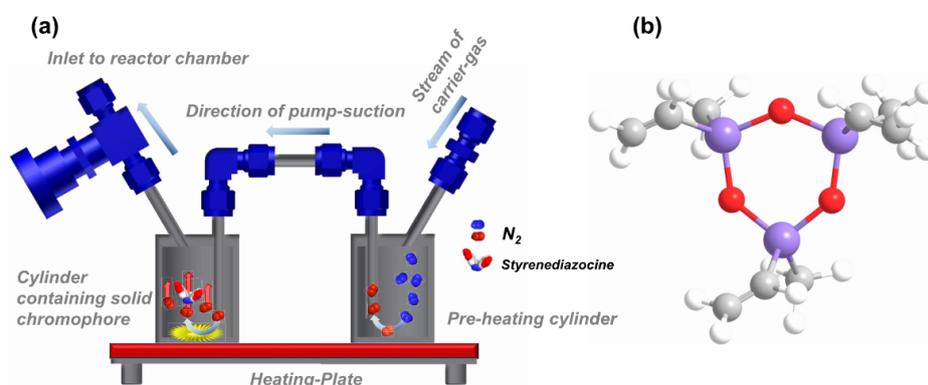
## 2. EXPERIMENTAL SECTION

A heterocyclic compound with triple vinyl functionality, 1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane ( $V_3D_3$ ) (abc GmbH), was co-polymerized with a custom-made styrenediazocine, a novel functional chromophore synthesized and published recently by Moormann et al.<sup>30</sup> The radical polymerization reaction was carried out with di-*tert*-butyl peroxide (TBPO) (Tokyo Chemical Industry) as an initiator in a custom-build iCVD reactor similar to a setup as described by Gleason et al.<sup>14</sup> The fluid precursors were preheated in separate jars and delivered inside the reactor chamber under low-pressure conditions, and their flows were maintained using needle valves. Then, 20 mg of the solid chromophore was dissolved in 5 mL of acetone (Sigma-Aldrich) and fed into the sublimation unit using a syringe. All chemicals were used without further purification. For transportation of the photoswitch inside the reactor chamber via an inert carrier gas, a custom-built sublimation unit was implemented (Figure 2).

The flow rates of the used species were set as follows, where the flow used for the chromophore is represented by the  $N_2$  carrier-gas flow:  $F_{V_3D_3} = 0.80$  sccm,  $F_{TBPO} = 0.40$  sccm,  $F_{N_2} = 15.0$  sccm. The substrates to be coated were cooled to 15 °C by backside contact with a cooling table. A process pressure of 50 pa was maintained using a butterfly valve.

The used NiCr filaments (Goodfellow,  $\varnothing$  0.5 mm, 20 wt % Cr) were mounted parallel to the sample stage and powered by an external power supply, which was set to a voltage of 15.5 V and a current of 1.9 A.  $^1H$  NMR spectra were recorded at 300 K with a Bruker AVANCE III HD 400 MHz Pulse Fourier-transform (FT) spectrometer and referenced to the residual solvent signal from acetone. Raman measurements were done on a WiTec RA300 device with a green and red laser, exhibiting excitation wavelengths of 532 and 633 nm, respectively. Ellipsometry measurements for determination of thin film quality, photoswitchability, and thermal relaxation were carried out using a J. A. Woollam M-2000 Spectroscopic Ellipsometer.

To induce photoswitching, a custom-made device with an ultraviolet light-emitting diode (UV-LED) (365 nm, 14 mW/cm<sup>2</sup>) was used with an irradiation time of 18 min. Backswitching was done using a Labino Wh Midlight H135 lamp with an irradiation time of 10 min. The distance of the light source to the samples was 10 mm. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was conducted on an Omicron Nanotechnology GmbH device with a VG Microtech XR3E2 aluminum anode. UV-vis spectroscopy was carried out on a PerkinElmer UV/vis/NIR Lambda 900 device. FT-IR spectra were recorded with a Bruker Vertex 80 V.

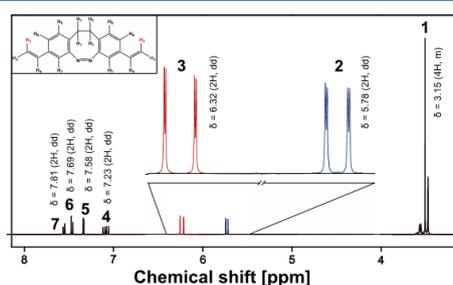


**Figure 2.** (a) Setup of the sublimation unit for transportation of styrenediazocine inside the reactor chamber. An inert stream of  $N_2$  is used as a carrier gas and preheated in an upstream steel cylinder to prevent unwanted condensation. After heating up,  $N_2$  is led into the downstream cylinder, where it impinges on the solid compound. Due to the low-pressure conditions and direction of the pump suction, styrenediazocine is driven into the reactor chamber. (b) Chemical structure of  $V_3D_3$ , exhibiting three functional vinyl groups.

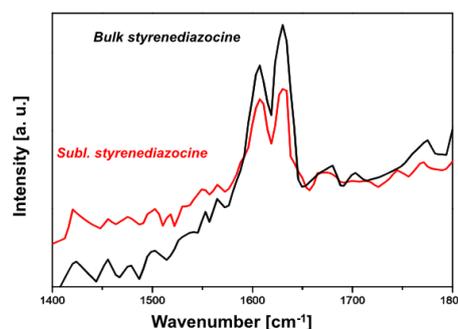
### 3. RESULTS AND DISCUSSION

**3.1. Pre-Deposition: Verification of the Chromophore's Functionality in the Context of iCVD Processing.** Before co-polymerization and thin film deposition, it is mandatory to prove that the used chromophore is compatible with the prevailed iCVD process parameters such as temperature, low-pressure environment, and the hot filament. To check this, styrenediazocine was sublimed, making use of the aforementioned sublimation system under iCVD-deposition conditions without an additional monomer or initiator. The compound obtained after condensation deposition on the Si wafers was investigated via  $^1H$  NMR spectroscopy (Figure 3) as well as Raman spectroscopy (Figure 4) to verify relevant functional chemical groups that need to be preserved to enable co-polymerization.

The results of  $^1H$  NMR spectroscopy show the multiplets of the H-atoms of the C–C double bond, clearly indicating that the vinyl functionality of the chromophore was preserved. In addition to that, Raman spectra of both bulk and condensed styrenediazocine showed a characteristic double peak at



**Figure 3.**  $^1H$  NMR spectrum of condensed styrenediazocine after processing in the sublimation unit. All peaks are similar to the unprocessed compound. The signals at  $\delta = 5.78$  and  $6.32$  ppm, respectively, can be assigned to the chemical shift of the H-atom bonding to the two symmetric vinyl groups of the photoswitchable compound. This leads to the assumption that all relevant chemical groups present in the solid compound before sublimation are preserved after processing.



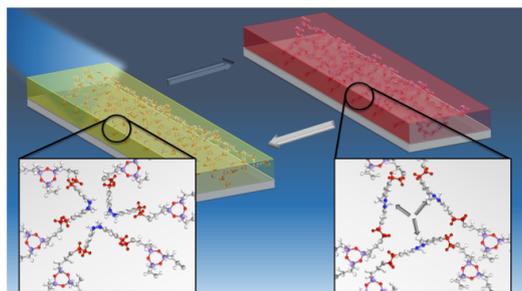
**Figure 4.** Raman spectra of bulk (crystalline) as well as sublimed styrenediazocine. Both exhibit a double peak at  $1620\text{ cm}^{-1}$ , which can be assigned to the N–N double bond, characteristic of the photoactive azo group of the chromophore.

around  $1620\text{ cm}^{-1}$ , assigned to the N–N double bond of the azo group. The overall results reveal that the used chromophore is stable under iCVD conditions since the relevant vinyl groups, elementary for the radical polymerization reaction, as well as the azo group were maintained after sublimation and recondensation.

**3.2. iCVD of  $V_3D_3$  and Styrenediazocine.** Due to the number of functional vinyl groups in both monomers, the overall structure of the expected three-dimensional copolymer was assumed to be highly cross-linked with a free volume above the average and low density of the polymer matrix, facilitating photoswitching in solid thin films (Figure 5).

The resulting layers were investigated in terms of structural as well as chemical composition and tested on their ability to undergo photoisomerization. As determined by ellipsometry, an average deposition rate of  $400\text{ nm/h}$  was achieved with an average roughness of  $2.57\text{ nm}$  ( $\pm 0.06\text{ nm}$ ), demonstrating the overall homogeneity of the resulting thin film.

Thin films to be investigated exhibited a thickness of  $400\text{ nm}$ . By simply putting a mask on a substrate, patterned photochromic coatings, as well as homogeneous thin films on larger substrates, are possible.



**Figure 5.** Schematic representation of the resulting polymer thin film on the molecular scale with the incorporated photoswitch. Diazocine experiences reversible expansion/contraction upon irradiation, which can be seen by the bare eye due to the change of the specific color. For better visibility, only a small part of the macromolecule is shown.

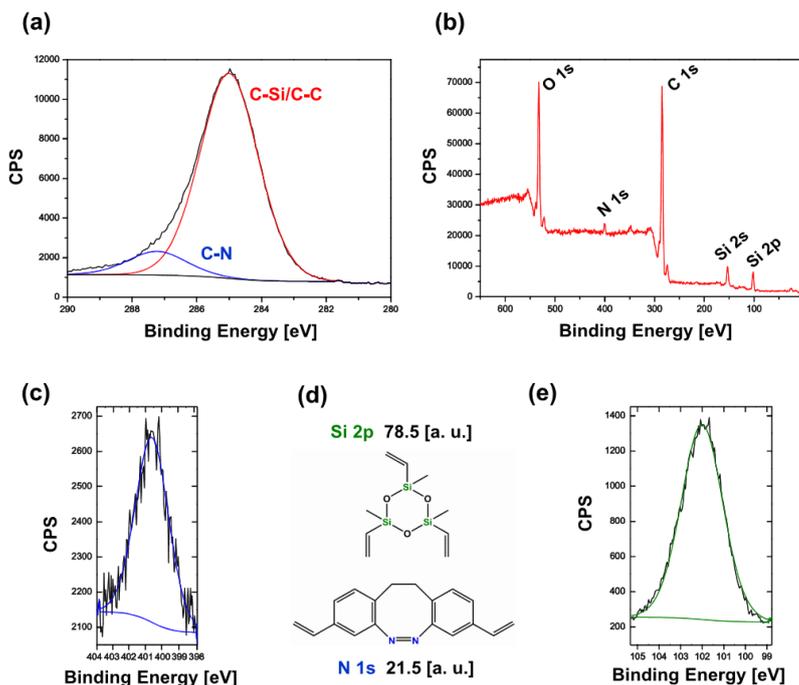
Via XPS measurements, specific elements and bonds of the used compounds, as well as their quantitative content in the copolymer layer, were verified (Figure 6).

The results strongly indicate that both the co-monomer and chromophore are present in the deposited layer (Figure 6a,b). A detailed quantitative investigation of the nitrogen peak as well as the silicon peak allowed conclusions about the ratio of the photoswitch compared to  $V_3D_3$  inside the thin film (Figure 6c–e). Given that a homogeneous distribution of the copolymer film in the XPS probing region is expected,

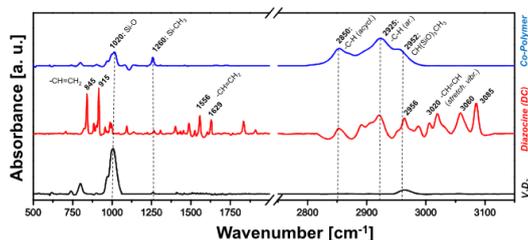
quantitative analysis showed that nitrogen, present in styrenediazocine only, made up a proportion of 21.5 au compared with silicon, present in  $V_3D_3$  only, with 78.5 au. The chemical structures of both monomers displayed in Figure 6d show the stoichiometry of silicon and nitrogen in each of the compounds, which can be used to calculate the ratio of the chromophore to the co-monomer inside the polymer matrix. Derived from that assumption, a ratio of styrenediazocine to  $V_3D_3$  of 1:2.4 results.

Since iCVD basically constitutes a radical polymerization from the gas phase, specific vibrations of the vinyl groups must be in the focus of investigation to further determine if a monomer-consuming polymerization with resulting covalent bonding took place. Therefore, high-resolution FT-IR spectroscopy was conducted to characterize the functional chemical groups of the used precursors as well as the copolymer, to compare specific vibrations before and after iCVD-deposition (Figure 7).

The FT-IR spectra of the investigated compounds provide two major insights about the chemical bonds of the precursors and the expected copolymer: first, vibrations of  $V_3D_3$  at 1020 and 2952  $\text{cm}^{-1}$ , as well as vibrations of styrenediazocine located at 2850 and 2925  $\text{cm}^{-1}$ , are present in the expected copolymer, which are consistent with the findings of the XPS analysis. Second, and most important, stretching vibrations of the vinyl group above 3000  $\text{cm}^{-1}$  and bending vibrations in the fingerprint region below 1000  $\text{cm}^{-1}$  that can be seen in the spectrum of the unprocessed photoswitch completely dis-



**Figure 6.** Detailed XPS analysis of the resulting thin film. The wide spectrum (a) and the C 1s spectrum (b) show the presence of nitrogen and silicon, which are both specific for the used monomers, respectively (d). A detailed investigation of the areas below the regions of the N 1s peak (c) and Si 2p peak (e) reveals the quantitative content of both monomers inside the final polymer, allowing conclusions about the composition of the thin film.



**Figure 7.** FT-IR spectra of the  $V_3D_3$ -homopolymer deposited via iCVD, drop-casted styrenediazocine and the expected copolymer. The copolymer spectrum is composed of specific chemical groups of both  $V_3D_3$  and styrenediazocine. Moreover,  $-C=C-H$  vibrations of the vinyl groups completely disappear. This indicates that the copolymerization was successful.<sup>31</sup>

appear in the expected copolymer spectrum. This allows the conclusion that the used styrenediazocine is completely covalently bound inside the polymer matrix.

In addition to the analysis of the chemical composition, photoswitchability of the incorporated chromophore was investigated via UV-vis spectroscopy as well as ellipsometry (Figure 8). For a detailed insight into the photoisomerization of the incorporated chromophore, the characteristic  $n-\pi^*$  bands of the photoisomers at 405 nm (*Z*) and 480 nm (*E*), respectively, have been investigated.<sup>30</sup>

As shown by UV-vis as well as ellipsometry, the produced thin films are able to undergo reversible switching. The

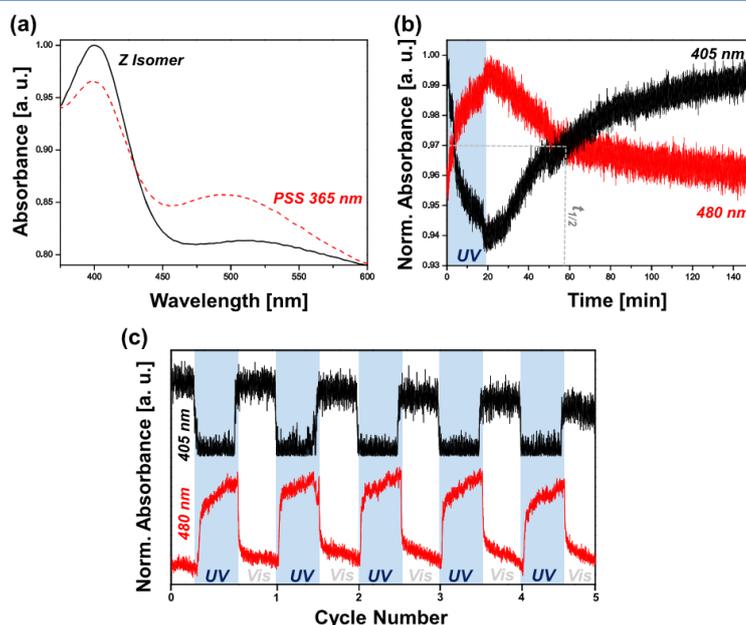
diazocine shows a relatively fast relaxation, which can be attributed to the fact that the polymer exerts a force onto the covalently bound diazocine to return to the *Z* configuration in which it was incorporated during polymerization.

Despite all potential parameters that are able to inhibit photoswitching (covalent bonding, nature of the photoswitch, and the high amount in the copolymer), the results show that the thin film exhibits photoswitching abilities that are visible with the bare eye (Figure 9).

#### 4. CONCLUSIONS

In conclusion, we were able to demonstrate the successful synthesis of the first-ever photoswitchable copolymer thin film via initiated chemical vapor deposition, using a novel functional chromophore as well as an innovative system for implementation of solid compounds in the iCVD process, with decent deposition rates and high homogeneity of the resulting film. Before thin film deposition, the applicability of the photoswitch in terms of iCVD was investigated.  $^1H$  NMR spectroscopy showed the retention of the vinyl functionality, whereas Raman spectroscopy verified the presence of the azo group before and after sublimation.

XPS measurements showed that both compounds were present in the expected copolymer and revealed an above-average amount of photoswitch covalently bonded inside the solid polymer layer. Compared to the well-known methods of wet chemistry, no unwanted side effects occur and the chromophore does not undergo any side reactions with potential solvents that could interfere with the polymerization.



**Figure 8.** (a) UV-vis spectra of the copolymer in absorbance mode. Although styrenediazocine is covalently bonded inside the polymer matrix, the results show that the chromophore still undergoes reversible photoisomerization. A decrease in absorbance at 405 nm with a simultaneous increase at 480 nm indicates successful photoswitching. (b) Thermal relaxation and backswitching of the diazocine at 293 K after UV irradiation. The normalized absorbance of the 405 nm band (*Z*) increases, whereas the absorbance of the 480 nm band (*E*) decreases over time. The half-life time of the incorporated chromophore was determined to be 40 min. (c) Reversible switching of the copolymer upon irradiation with UV and white light.



**Figure 9.** Images of the iCVD-produced thin films on glass substrates. Upon irradiation with UV light for 18 min, the chromophoric copolymer changes its color from yellow (a) to red (b), which demonstrates the photoswitchability of the incorporated diazocine in the solid film.

Via FT-IR spectroscopy, it was possible to prove that the vinyl groups of the functional styrenediazocine were consumed during the radical polymerization, confirming the covalent nature of the resulting polymer. Despite the fact that the diazocines usually do not undergo photoisomerization in the solid, crystalline phase, photoswitchability of diazocine implemented in the polymer was demonstrated via UV–vis spectroscopy as well as by optical change of color from yellow to red. All in all, the above-mentioned findings show that iCVD is a promising technology for the synthesis and deposition of photochromic organic films on various kinds of relevant and sensitive substrates. As described in detail by Gleason et al.,<sup>14</sup> a huge library of potential monomers utilizable in iCVD polymerization already exists. It is most desirable to combine the chromophore's photoswitchability, accompanied by its mechanical movement, with different monomers and their chemical traits. This allows us to fully exploit synergistic potentials in the quest of creating multiresponsive sensing layers, paving the way for a new class of interdisciplinary applications on the nanoscale.

#### AUTHOR INFORMATION

##### Corresponding Authors

**Rainer Herges** – Otto-Diels-Institute for Organic Chemistry, Christian-Albrechts-University, 24118 Kiel, Germany; [orcid.org/0000-0002-6396-6991](https://orcid.org/0000-0002-6396-6991); Email: [rherges@oc.uni-kiel.de](mailto:rherges@oc.uni-kiel.de)

**Franz Faupel** – Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-University, 24143 Kiel, Germany; [orcid.org/0000-0003-3367-1655](https://orcid.org/0000-0003-3367-1655); Email: [ff@tf.uni-kiel.de](mailto:ff@tf.uni-kiel.de)

##### Authors

**Maximilian H. Burk** – Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-University, 24143 Kiel, Germany

**Stefan Schröder** – Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-University, 24143 Kiel, Germany

**Widukind Moormann** – Otto-Diels-Institute for Organic Chemistry, Christian-Albrechts-University, 24118 Kiel, Germany

**Daniel Langbehn** – Otto-Diels-Institute for Organic Chemistry, Christian-Albrechts-University, 24118 Kiel, Germany

**Thomas Strunskus** – Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-University, 24143 Kiel, Germany; [orcid.org/0000-0003-3931-5635](https://orcid.org/0000-0003-3931-5635)

**Stefan Rehders** – Institute for Materials Science, Christian-Albrechts-University, 24143 Kiel, Germany

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.macromol.9b02443>

##### Notes

The authors declare no competing financial interest.

#### ACKNOWLEDGMENTS

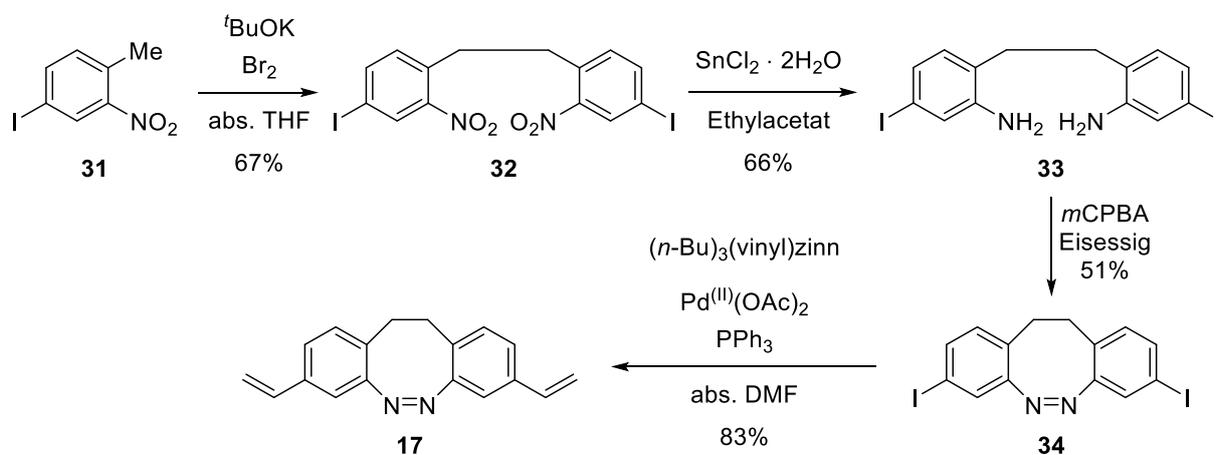
This work was funded by the German Research Foundation (DFG) under SFB1261, Project A2 and SFB677, Project C01 and by the Research Training Group GRK 2154, Project P4.

#### REFERENCES

- (1) Kim, D.; Kim, J.; Lee, T. S. Photoswitchable chromic behavior of conjugated polymer films for reversible patterning and construction of a logic gate. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 5539–5545.
- (2) Weis, P.; Wang, D.; Wu, S. Visible-Light-Responsive Azopolymers with Inhibited  $\pi$ - $\pi$  Stacking Enable Fully Reversible Photopatterning. *Macromolecules* **2016**, *49*, 6368–6373.
- (3) Kinoshita, T. Photoresponsive membrane systems. *J. Photochem. Photobiol., B* **1998**, *42*, 12–19.
- (4) Russew, M.-M.; Hecht, S. Photoswitches: From Molecules to Materials. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3348–3360.
- (5) Zhang, J.; Zou, Q.; Tian, H. Photochromic Materials: More Than Meets The Eye. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 378–399.
- (6) Bertrand, O.; Gohy, J.-F. Photo-responsive polymers: synthesis and applications. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 52–73.
- (7) Viswanathan, N.; Kim, D.; Bian, S.; Williams, J.; Liu, W.; Li, L.; Samuelson, L.; Kumar, J.; Tripathy, S. Surface relief structures on azo polymer films. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1941–1955.
- (8) Schneider, V.; Polonskyi, O.; Strunskus, T.; Elbahri, M.; Faupel, F. Light-induced Conductance Switching in Photomechanically Active Carbon Nanotube-Polymer Composites. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, No. 9648.
- (9) Hedayati, M. K.; Javaheri, M.; Zillohu, A. U.; El-Khozondar, H. J.; Bawa'aneh, M. S.; Lavrinenko, A.; Faupel, F.; Elbahri, M. Photo-driven Super Absorber as an Active Metamaterial with a Tunable Molecular-Plasmonic Coupling. *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 705–710.
- (10) Bahrenburg, J.; Renth, F.; Plamper, F.; Richtering, W.; Temps, F. Femtosecond spectroscopy reveals huge differences in the photoisomerisation dynamics between azobenzenes linked to polymers and azobenzenes in solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 11549–11554.
- (11) Zhao, Y.; Ikeda, T. *Smart Light-Responsive Materials*; Wiley: New Jersey, 2009.
- (12) Seki, T. Smart Photoresponsive Polymer Systems organized in two Dimensions. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 2084–2109.
- (13) Decher, G.; Hong, J. D.; Schmitt, J. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces. *Thin Solid Films* **1992**, *210/211*, 831–835.
- (14) Gleason, K. K. *CVD Polymers*; Wiley: Weinheim, 2015.
- (15) Chen, G.; Lau, K. K. S.; Gleason, K. K. iCVD growth of poly(N-vinylimidazole) and poly(N-vinylimidazole-co-N-vinylpyrrolidone). *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3539–3542.
- (16) Lau, K. K. S.; Gleason, K. K. Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of copolymer thin films. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 678–680.
- (17) Bakker, R.; Verlaan, V.; Verkerk, A. D.; van der Werf, C. H. M.; van Dijk, L.; Rudolph, H.; Rath, J. K.; Schropp, R. E. I. Heat transfer model of an iCVD reactor. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3555–3558.
- (18) Alf, M. E.; Asatekin, A.; Barr, M. C.; Baxamusa, S. H.; Chelawat, H.; Ozaydin-Ince, G.; Petruczok, C. D.; Sreenivasan, R.; Tenhaeff, W. E.; Trujillo, N. J.; Vaddiraju, S.; Xu, J.; Gleason, K. K. Chemical Vapor Deposition of Conformal, Functional, and Responsive Polymer Films. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1993–2027.
- (19) Martin, T. P.; Lau, K. K. S.; Chan, K.; Mao, Y.; Gupta, M.; O'Shaughnessy, W. S.; Gleason, K. K. Initiated chemical vapor deposition (iCVD) of polymeric nanocoatings. *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9400–9405.
- (20) Tenhaeff, W. E.; Gleason, K. K. Crosslinking of copolymer thin films by initiated chemical vapor deposition for hydrogel applications. *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3543–3546.

- (21) Park, S. W.; Lee, D.; Lee, H. R.; Moon, H.-J.; Lee, B. R.; Ko, W.-K.; Song, S.-J.; Lee, S. J.; Shin, K.; Jang, W.; Yi, J.-K.; Im, S. G.; Kwon, I. K. Generation of functionalized polymer nanolayer on implant surface via initiated chemical vapor deposition. *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *439*, 34–41.
- (22) Schröder, S.; Strunskus, T.; Rehders, S.; Gleason, K. K.; Faupel, F. Tunable polytetrafluoroethylene electret films with extraordinary charge stability synthesized by initiated chemical vapor deposition for organic electronics applications. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, No. 2237.
- (23) Aktas, O. C.; Schröder, S.; Veziroglu, S.; Ghorri, M. Z.; Haidar, A.; Polonskyi, O.; Strunskus, T.; Gleason, K. K.; Faupel, F. Superhydrophobic 3D Porous PTFE/TiO<sub>2</sub> Hybrid Structures. *Adv. Mater. Interfaces* **2019**, No. 1801967.
- (24) Mintken, M.; Schweichel, M.; Schröder, S.; Kaps, S.; Carstensen, J.; Mishra, Y. K.; Strunskus, T.; Faupel, F.; Adelung, R. Nanogenerator and piezotronic inspired concepts for energy efficient magnetic field sensors. *Nano Energy* **2019**, *56*, 420–425.
- (25) Unger, K.; Salzmann, P.; Masciullo, C.; Cecchini, M.; Koller, G.; Coclite, A. M. Novel Light-Responsive Biocompatible Hydrogels produced by Initiated Chemical Vapor Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 17408–17416.
- (26) Siewertsen, R.; Schönborn, J.; Hartke, B.; Renth, F.; Temps, F. Superior Z→E and E→Z photoswitching dynamics of dihydrodibenzodiazocine, a bridged azobenzene, by S<sub>1</sub>(nπ\*) excitation at λ = 387 and 490 nm. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1054–1063.
- (27) Sell, H.; Näther, C.; Herges, R. Amino-substituted diazocines as pincer-type photochromic switches. *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1–7.
- (28) Krämer, R.; Nöthling, N.; Lehmann, C. W.; Mohr, F.; Tausch, M. E-Diazocine in Chemical Education: Synthesis, Structure, Photochromism and Thermal Stability. *ChemPhotoChem* **2018**, *2*, 6–11.
- (29) Siewertsen, R.; Neumann, H.; Buchheim-Stehn, B.; Herges, R.; Näther, C.; Renth, F.; Temps, F. Highly Efficient Reversible Z-E Photoisomerization of a bridged Azobenzene with Visible Light through Resolved S<sub>1</sub>(nπ\*) Absorption Bands. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594–15595.
- (30) Moormann, W.; Langbehn, D.; Herges, R. Synthesis of functionalized diazocines for application as building blocks in photo- and mechanoresponsive materials. *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 727–732.
- (31) Matsumura, H.; Umemoto, H.; Gleason, K. K.; Schropp, R. *Catalytic Chemical Vapor Deposition: Technology and Applications of Cat-CVD*; Wiley: Weinheim, 2019.

Da der veröffentlichte Weg zum Divinyl-Diazocin **17** sieben Reaktionsschritte und eine Gesamtausbeute von weniger als 10% aufwies, wurde eine neue Methode zur Synthese des Divinyl-Derivats **17** etabliert (Abb. 3.6): Ausgehend von 4-Iod-2-nitrotoluol (**31**) kann das Divinyl-Diazocin **17** in einer vierstufigen Synthese hergestellt werden. Der erste Schritt, eine oxidative Dimerisierung mit Kalium-*tert*-butanolat als Base und Brom als Oxidationsmittel in wasserfreiem Tetrahydrofuran angelehnt an MOORMANN zu 1,2-Bis(4-iod-2-nitrophenyl)ethan (**32**), wurde mit einer Ausbeute von 67% durchgeführt.<sup>[45]</sup> Auf einen aufwendigen Aufreinigungsschritt konnte verzichtet werden, da das Dimer **32** in Reinform aus der Reaktionslösung auskristallisierte. Die Dinitro-Zwischenstufe **32** wurde reduktiv mit Zinn(II)chlorid Dihydrat als Reduktionsmittel in Ethylacetat angelehnt an JOSEPH und MASSON zu 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis-(3-iodanilin) (**33**) umgesetzt werden.<sup>[86]</sup> Die Ausbeute belief sich hierbei auf 66%. Die anschließende oxidative Azocyclisierung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel in Eisessig wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von MAIER durchgeführt und lieferte (*Z*)-3,8-Diiod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**34**) in einer Ausbeute von 51%.<sup>[48]</sup> Nach abschließender Stille-Kupplung mit Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn als Vinylquelle sowie Palladium(II)acetat und Triphenylphosphin in trockenem *N,N*-Dimethylformamid angelehnt an RASHEED wurde das Divinyl-Diazocin **17** in einer Ausbeute von 83% erhalten.<sup>[87]</sup> Die Gesamtausbeute betrug 19%. Weiterhin war jede Reaktion im Grammmaßstab durchführbar und das Diiod-Diazocin **34** bildet ebenfalls eine sehr gute Ausgangsverbindung für weitere Moleküle, die mittels Kreuzkupplung erhalten werden können.



**Abb. 3.6:** Neu entwickelter Syntheseweg zur Herstellung vom Divinyl-Diazocin **17** aus dem Diiod-Diazocin **34** mittels Stille-Kupplung. Die Gesamtausbeute über vier Stufen betrug 19%.

Das Divinyl-Diazocin **17** wurde erfolgreich in Polymerfilmen eingebaut und soll auch weiterhin in Kooperation mit BURK der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel für neue Anwendungen genutzt werden. Der Schwerpunkt soll auf zwei Bereichen liegen:

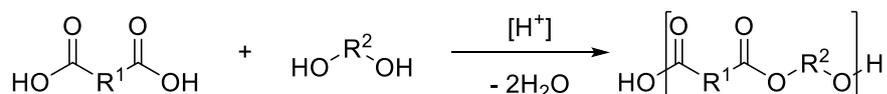
- (I) Angelehnt an die Arbeiten von COCLITE und Co-Autoren, die Hydrogele bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und Ethylenglycoldimethylacrylat (p-Hema-co-EGDMA) gebildet und nachträglich mit Azobenzolen funktionalisiert haben (vgl. Abb. 1.4), wurde das Divinyl-Diazocin **17** in die Quervernetzung zwischen Poly(2-hydroxyethylmethacrylat)-Strängen (pHEMA) eingebaut.<sup>[42]</sup> Hier konnte bereits gezeigt werden, dass die Schalteffizienz des Diazocins **17** mit steigender Konzentration an pHEMA zunächst ansteigt. Wird die Konzentration an pHEMA weiter erhöht, sinkt die Konversion von *cis*-**17** zu *trans*-**17** drastisch. Der Verlust der Schalteffizienz kann damit erklärt werden, dass bei einer Erhöhung der pHEMA-Konzentration die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den polaren Polymersträngen zunehmen und somit die Isomerisierung zwischen den Konfigurationen gehemmt wird. Die Isomerisierung wird weiterhin durch die Flexibilität der Polymerstränge eingeschränkt, da diese mit zunehmender Länge an Linearität verlieren und verdrillt vorliegen. Die Verdrillung der Polymerstränge kommt weiterführend durch die Abnahme an Quervernetzungen zustande. Weiterhin konnten die synthetisierten Polymerfilme auf Polycarbonat-Substrate präpariert werden. Unter anschließender Verwendung eines Lasers, der blaues Licht ( $\lambda = 405 \text{ nm}$ ) emittiert, konnte in Echtzeit auf dem Substrat geschrieben werden. Die Schrift wurde auf dem gelben Polymerfilm rot dargestellt (*cis/trans*-Isomerisierung des Diazocins **17**). Durch Belichtung mit grünem Licht konnten die Polymerschichten wieder regeneriert und das vorher Geschriebene entfernt werden, wodurch sich dieser Fortschritt im Echtzeit-Schreiben mit blauem Licht in der Datenspeicherung verwendet werden kann.<sup>[88]</sup>
- (II) Wie bereits gezeigt werden konnte, war die Copolymerisation des Divinyl-Diazocins **17** mit  $V_3D_3$  bzw. pHEMA mittels iCVD erfolgreich und führte zu homogenen Polymerfilmen.<sup>[88]</sup> Ein nächster Schritt ist die Bildung von Polymerfilmen, die ausschließlich aus dem Diazocin **17** bestehen und deren

Charakterisierung. Die Polymerschichten konnten bereits erfolgreich hergestellt werden. Die Untersuchung der photochemischen Eigenschaften ist noch ausstehend und wird ebenfalls zum aktuellen Zeitpunkt durchgeführt.

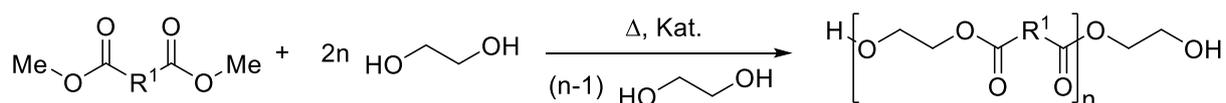
### 3.3 Synthese von funktionalisierten Diazocinen zur Verwendung als Monomer in Polykondensations- und Polyadditionsreaktionen

Die initiierte Gasphasenabscheidung (iCVD) ist nicht die einzige Methode, die zum Einbau von funktionalisierten Diazocinen in Polymerketten verwendet werden kann. Weiterhin bietet sich die Einführung mittels Polykondensationsreaktion an. Auf diesem Weg werden beispielsweise Polyester gebildet, indem Disäuren mit Diolen säurekatalytisch umgesetzt werden (Abb. 3.7). Eine weitere Möglichkeit Polyester herzustellen ist die Umsetzung von Methylestern mit Diolen bei hohen Temperaturen unter Verwendung von Katalysatoren (z.B. Metalloxide, Amine, Alkoxide).<sup>[89,90]</sup>

#### a) säurekatalysierte Veresterung

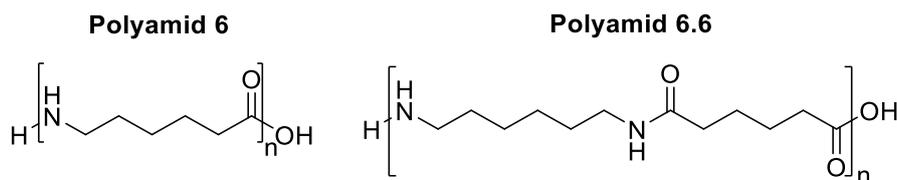


#### b) alkoholische Umesterung



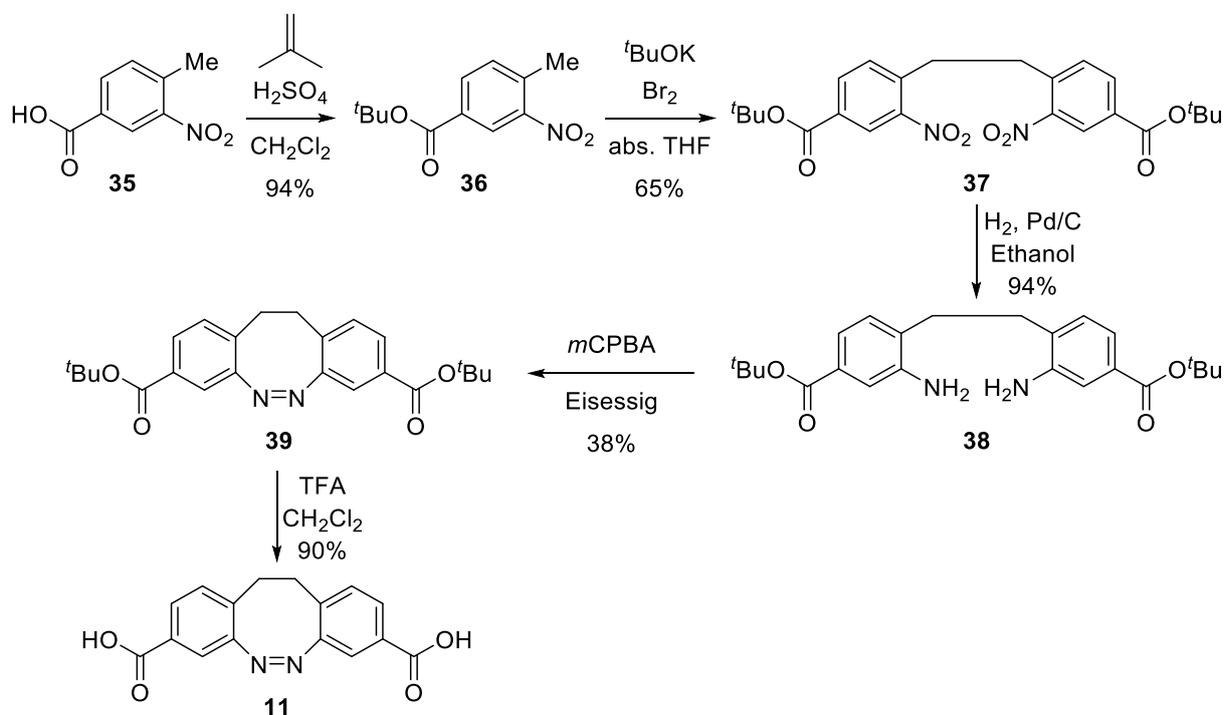
**Abb. 3.7:** Mögliche Polykondensationsreaktionen. a) Reaktion der säurekatalytischen Veresterung einer Disäure mit einem Diol. b) katalytische alkoholische Umesterung unter hohen Temperaturen (<200 °C).

Weiterhin vorstellbar ist die Umsetzung einer Disäure bzw. eines Aktivesters mit einem Diamin, wodurch ein Polyamid gebildet wird. In Abhängigkeit der eingesetzten Monomere können so Polyamid 6 (aufgebaut aus einem Monomer) bzw. Polyamid 6.6 (aufgebaut aus zwei Monomeren) erhalten werden, wobei die Zahl die Anzahl der Kohlenstoffatome des Monomeres angibt (Abb. 3.8).<sup>[91]</sup>



**Abb. 3.8:** Strukturen von Polyamid 6 (links) und Polyamid 6.6 (rechts). Die Ziffern geben die Anzahl an Kohlenstoffatomen der einzelnen Monomere an.

Ein mögliches Diazocin, welches für Polykondensationsreaktionen als Monomer vorstellbar ist das (*Z*)-3,8-Dicarbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**11**), welches sich in einer fünfstufigen Synthese herstellen ließ (Abb. 3.9).

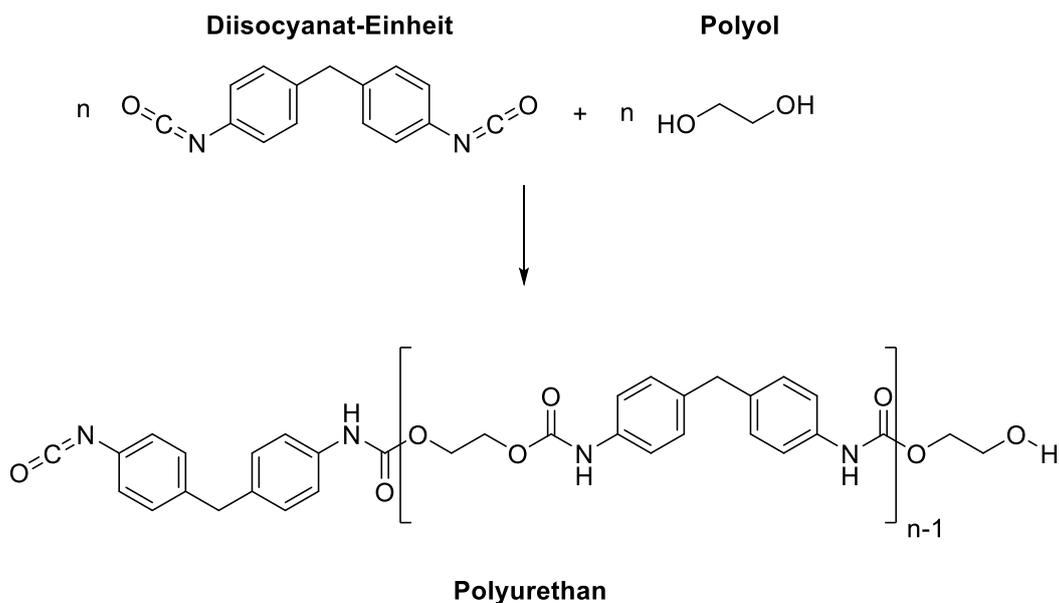


**Abb. 3.9:** Das Dicarbonsäure-Diazocins **11** wurde in einer fünfstufigen Synthese mit einer Gesamtausbeute von 20% hergestellt.

Ausgehend von 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure (**35**) wurde die Carbonsäure mit Isobuten und konzentrierter Schwefelsäure in Dichlormethan angelehnt an MOORMANN als *tert*-Butylester **36** geschützt.<sup>[12]</sup> Durch Zugabe von Triethylamin bei der Aufarbeitung werden Reste der katalytisch eingesetzten Säure neutralisiert. Dadurch wird eine Esterspaltung bei der chromatographischen Reinigung vermieden. Auf diesem Weg konnte der *tert*-Butylester **36** mit einer Ausbeute von 94% isoliert werden. Durch oxidative C-C-Kupplung mit Kalium-*tert*-butanolat als Base und Brom als Oxidationsmittel wurde das Nitrotoluol-Derivat **36** in

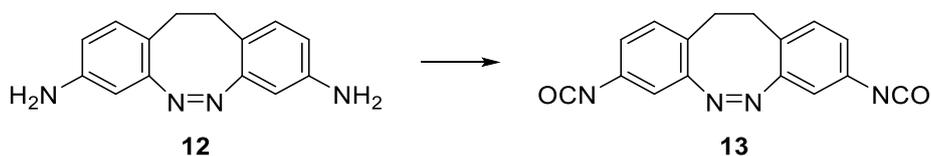
wasserfreiem Tetrahydrofuran dimerisiert. Die erhaltene Dinitro-Zwischenstufe 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester) (**37**) wurde in einer Ausbeute von 65% hergestellt.<sup>[12,45]</sup> Bei der oxidativen C-C-Kupplung des Dimers **36** entsteht aufgrund der hohen Acidität der Ethylenprotonen und dem –M-Effekt der Estergruppen, wodurch das bei der Reaktion als Intermediat gebildete Anion mesomeriestabilisiert wird, ein Stilben als Nebenprodukt. Der nächste Reaktionsschritt war die palladiumkatalysierte Reduktion der Nitrogruppen zu Aminen unter Wasserstoffatmosphäre angelehnt an YOON.<sup>[92]</sup> Der Ausgangsstoff **37** wurde hierbei in Ethanol gelöst, mit Palladium auf Aktivkohle versetzt und unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. In diesem Reaktionsschritt konnte das aus der vorangegangenen Reaktion erhaltene Stilben-Nebenprodukt ebenfalls eingesetzt werden, da unter den gewählten Bedingungen neben Nitrogruppen auch Alkene und Alkine zu den entsprechenden Alkanen reduziert werden.<sup>[92-98]</sup> Das Dianilin **38** wurde in einer Ausbeute von 94% erhalten und nachfolgend in Anlehnung an MAIER oxidativ mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Eisessig zum Diazocin **39** kondensiert.<sup>[48]</sup> Die Ausbeute betrug 38%. Die abschließende Entschützung der Carbonsäuren erfolgte im sauren Milieu angelehnt an JOYARD mit Trifluoressigsäure (TFA) als starke Säure.<sup>[99]</sup> Das Produkt **11** wurde in einer Ausbeute von 90% erhalten. Die Gesamtausbeute lag bei 20% über fünf Reaktionsschritte. Das Dicarbonsäure-Diazocin **11** wurde somit erfolgreich hergestellt und soll künftig als Monomer in Polykondensationsreaktionen verwendet werden.

Eine weitere Methode zur Herstellung verschiedenster Polymere stellt die Polyadditionsreaktion dar. Die durch BAYER erforschten Polyadditionsverfahren, bei dem Diisocyanate mit z.B. Glykolen zu Polyurethanen umgesetzt werden, konnte ein neuer industrieller Meilenstein gesetzt werden.<sup>[100-102]</sup> Polyurethane können vielseitig hergestellt werden, je nach Eigenschaft, die der Kunststoff mit sich bringen soll.<sup>[103]</sup> Die gängigste Methode ist jedoch die Reaktion von Diisocyanaten mit Polyolen (Abb. 3.10).<sup>[100,104-106]</sup>



**Abb. 3.10:** Bei der Herstellung von Polyurethan werden in einer Polyadditionsreaktion Diisocyanate mit Polyolen umgesetzt.

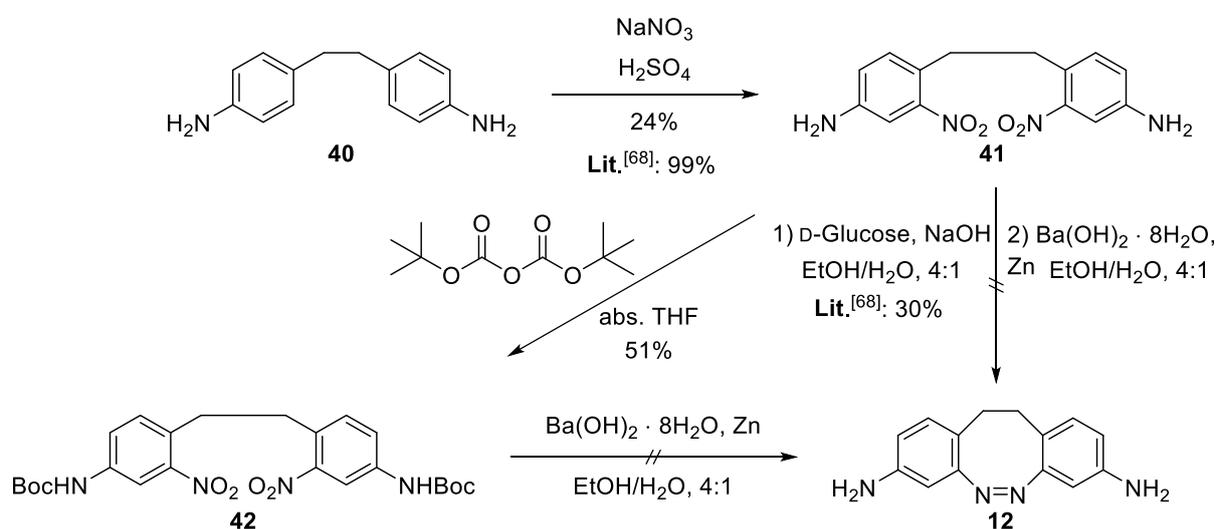
Da die Herstellung von Polyurethan umfangreich erforscht und eine Vielzahl an Diisocyanaten verwendet wurde, sollte dieser Aspekt ebenfalls auf eine mögliche Anwendung von Diazocinen evaluiert werden. Das Diazocin soll hierbei in die Quervernetzung zwischen den Hauptketten eingebaut und durch mechanischen Stress eine *cis/trans*-Isomerisierung hervorgerufen werden.<sup>[107]</sup> Ein mögliches Diazocin-Derivat stellt das Diisocyanat-Diazocin **13** dar, welches in der betreuten Bachelorarbeit von VON GLASENAPP hergestellt werden sollte (Abb. 3.11).<sup>[108]</sup> Hierzu sollte das bereits bekannte Diamino-Diazocin **12** nach SELL hergestellt und verschiedene Synthesen zur Herstellung des Diisocyanat-Diazocins **13** untersucht werden.<sup>[68]</sup>



**Abb. 3.11:** Aus dem Diamino-Diazocin **12** soll das Diisocyanat-Diazocin **13**, welches als Monomer in Polyadditionsreaktionen eingesetzt werden kann, hergestellt werden.

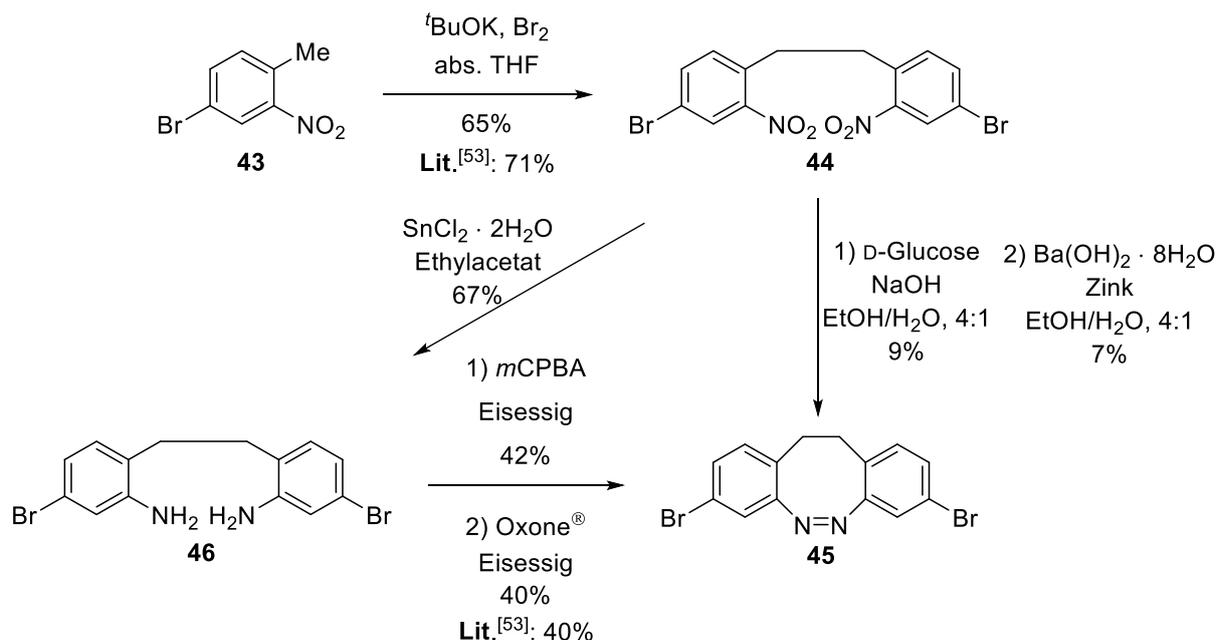
Ausgehend von 4,4'-Ethylendianilin (**40**) wurde mittels elektrophiler Aromatensubstitution mit Natriumnitrat in konzentrierter Schwefelsäure in 3- und 3'-Position nitriert (Abb. 3.12). Die Ausbeute betrug 24%. Die anschließende reduktive Azocyclisierung wurde mit D-Glucose als Reduktionsmittel und Natriumhydroxid als zusätzliche Base in einem Wasser/Ethanol-Gemisch

durchgeführt. Das Diamino-Diazocin **12** konnte jedoch auf diesem Weg nicht erhalten werden. Die reduktive Azocyclisierung wurde weiterführend angelehnt an TELLKAMP mit Bariumhydroxid Oktahydrat und Zink als Reduktionsmittel in einem Wasser/Ethanol-Gemisch durchgeführt. Das Diamino-Diazocin **12** wurde jedoch abermals nicht erhalten.<sup>[109]</sup> Eine große Herausforderung bei diesem Weg besteht in den freien Aminogruppen, welche ebenfalls kondensieren und somit eine Vielzahl an Nebenprodukten wie beispielsweise Oligomere entstehen können. Weiterführend wurden die Aminogruppen von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)-bis(3-nitroanilin) (**41**) in Anlehnung an eine Vorschrift von RANJITKAR mit Di-*tert*-butyldicarbonat ( $\text{Boc}_2\text{O}$ ) in wasserfreiem Tetrahydrofuran als *tert*-Butylcarbamate **42** geschützt und die reduktive Azocyclisierung erneut unter gleichen Bedingungen angelehnt an TELLKAMP durchgeführt.<sup>[109,110]</sup> Die Ausbeute der Schützung betrug 51%.



**Abb. 3.12:** Das Diamino-Diazocin **12** sollte auf zwei Wegen hergestellt werden. Das Diamin **40** sollte nach SELL nitriert und die Azogruppe durch reduktive Kondensation erhalten werden.<sup>[68]</sup> Da die Kondensation nicht erfolgreich war, wurden die Aminogruppen **41** angelehnt an RANJITKAR als *tert*-Butylcarbamate **42** geschützt und die Kondensation erneut durchgeführt.<sup>[110]</sup> Das Diamino-Diazocin **12** wurde nicht erhalten.

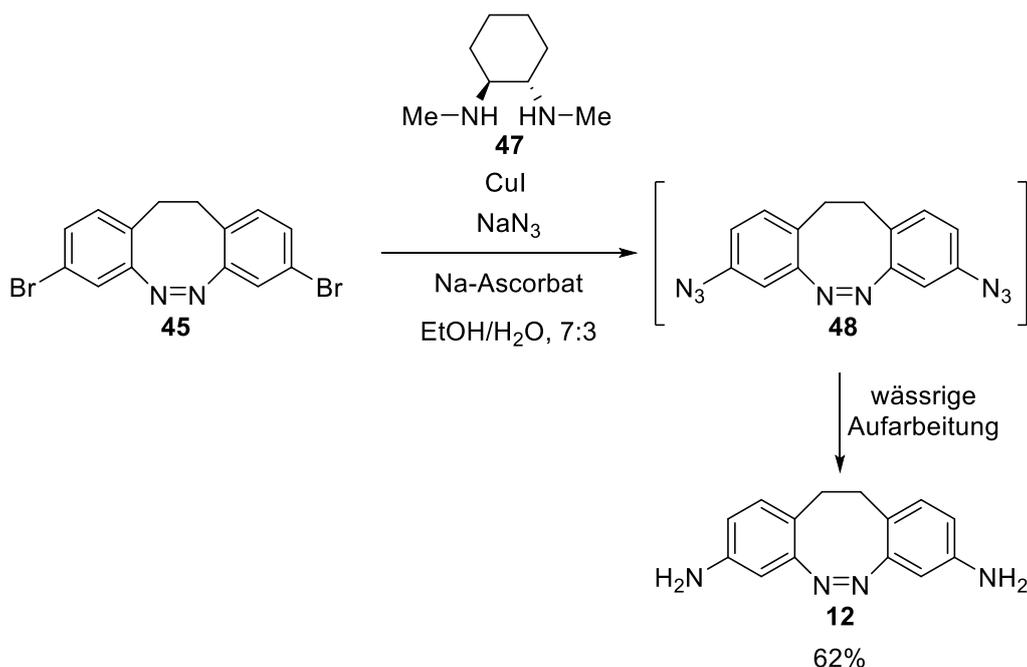
Da das Diamino-Diazocin **12** abermals nicht erhalten wurde, wurde eine alternative Synteseroute entwickelt.<sup>[68]</sup> Arylhalogenide können in einer Ullmann-Aminierungsreaktion zu Anilinen umgesetzt werden.<sup>[111-116]</sup> Folglich sollte ein Dibrom-Diazocin **45**, welches ebenfalls für weiterführende Kreuzkupplungen verwendet werden kann, als neuer Syntheseweg untersucht werden (Abb. 3.13).



**Abb. 3.13:** Das Dibrom-Diazocin **45** wurde reduktiv aus der Dinitro-Zwischenstufe **44** bzw. oxidativ aus dem Dianilin **46** hergestellt. Die Umsetzung über das Dianilin **46** führte trotz eines weiteren Schrittes im Vergleich zum reduktiven Ansatz zu der dreifachen Gesamtausbeute von 18% (reduktiver Ansatz: 6% über zwei Schritte).

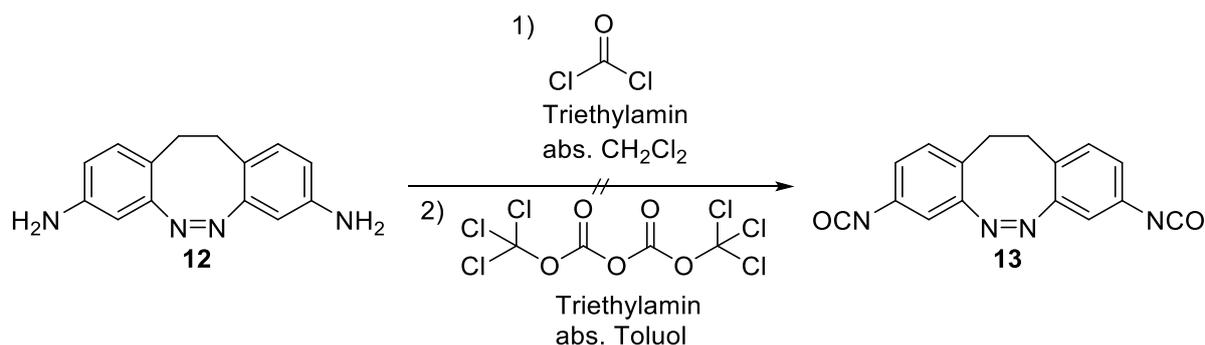
Das (*Z*)-3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**45**) wurde auf zwei Wegen hergestellt: Beide Syntheserouten gehen von 4-Brom-2-nitrotoluol (**43**) aus, das zunächst nach CABRÉ mit Kalium-*tert*-butanolat als Base und Brom als Oxidationsmittel in trockenem Tetrahydrofuran mit einer Ausbeute von 65% dimerisiert wurde.<sup>[53]</sup> Der Ringschluss wurde anschließend sowohl reduktiv als auch oxidativ durchgeführt. Die reduktiven Azocyclisierungen wurden angelehnt an TELLKAMP bzw. SELL unter Verwendung der gleichen Bedingungen durchgeführt.<sup>[68,109]</sup> Das Dibrom-Diazocin **45** wurde mit Ausbeuten von sieben bzw. neun Prozent erhalten. Die oxidativen Kondensationsreaktionen wurden in Anlehnung an MAIER und nach CABRÉ durchgeführt.<sup>[48,53]</sup> Hierzu wurde die Dinitro-Zwischenstufe **44** angelehnt an JOSEPH und MASSON mit Zinn(II)chlorid in Ethylacetat zum Dianilin-Derivat **46** reduziert.<sup>[86]</sup> Die Ausbeute belief sich hierbei auf 67%. Die oxidative Cyclisierung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel in Eisessig wurde mit einer Ausbeute von 42% durchgeführt.<sup>[48]</sup> Weiterhin wurde das Dianilin **46** unter Verwendung von Oxone<sup>®</sup> in Eisessig zum Dibrom-Diazocin **45** oxidiert. Die Ausbeute ist mit 40% vergleichbar zu der Methode von MAIER, weshalb sich Oxone<sup>®</sup> als oxidatives Reagenz ebenfalls anbietet.<sup>[48,53]</sup> Vergleicht man die Gesamtausbeuten über beide Weg lässt sich feststellen, dass die oxidativen Ansätze trotz eines zusätzlichen Reaktionsschrittes die dreifache Gesamtausbeute lieferten (reduktiv: 6%, oxidativ: 18%). Der zeitliche Aufwand für den zusätzlichen Schritt ist gering und die Reaktionen

sind reproduzierbar und in guten Ausbeuten im Grammmaßstab durchführbar, weshalb diese Reaktionsführung zur Herstellung des Dibrom-Diazocins **45** die bevorzugte war. Der nächste Schritt zum gewünschten Diisocyanat-Diazocin **13** bestand in einer kupferkatalysierten Ullmann-Aminierung. Der Mechanismus ist nicht vollends aufgeklärt, jedoch gibt es einige Theorien.<sup>[117-122]</sup> Unter anderem wird davon ausgegangen, dass es während der Reaktion zu Einzel-Elektronen- (SET) oder Halogen-Atom-Transfers (HAT) kommt bzw. zur Metathese, die einen viergliedrigen Übergangszustand durch Koordination von Kupfer an das Arylhalogen involviert.<sup>[123]</sup> Die direkte Aminierung des Dibrom-Diazocins **45** wurde angelehnt an literaturbekannte Synthesen von beispielsweise XU, WANG bzw. YANG durchgeführt.<sup>[124,125]</sup> Das Diamino-Diazocin **12** wurde jedoch nicht erhalten, weshalb alternativ das Diazid-Diazocin **48** hergestellt und in einer anschließenden Staudinger-Reaktion zum Diamin **12** reduziert werden sollte. Hierbei wurde anhand einer Vorschrift von ANDERSEN gearbeitet, bei der Arylhalogenide kupferkatalysiert mit Kupfer(I)iodid, *trans*-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin (**47**) als komplexbildender Ligand, Natriumascorbat als Reduktionsmittel und Natriumazid als Azid-Quelle in einem Wasser/Ethanol-Gemisch umgesetzt werden (Abb. 3.14).<sup>[126]</sup> Entgegen der Erwartungen konnte nach Beenden der Reaktion und wässriger Aufarbeitung direkt das Diamino-Diazocin **12** in einer guten Ausbeute von 62% isoliert werden. Die Reaktionslösung war zu Beginn hellgrün gefärbt. Nach Zugabe des Liganden **47** verfärbte sich die Lösung zu dunkelgrün bis schwarz, was auf eine Komplexbildung der Kupfer(I)ionen hindeutet. Während der wässrigen Aufarbeitung zeigte die blaugefärbte Lösung das Vorhandensein von Kupfer(II)ionen an. In Kombination mit der während der Aufarbeitung entstehenden Ascorbinsäure kann darauf geschlossen werden, dass diese als Reduktionsmittel fungiert und somit zur Reduktion der Azide zu Aminen geeignet ist.



**Abb. 3.14:** Da die direkte Aminierung des Dibrom-Diazocins **45** nicht erfolgreich war, sollte erst das Diazid-Derivat **48** hergestellt und das Diamino-Diazocin **12** durch anschließende Staudinger-Reduktion erhalten werden. Das Diamin **12** wurde nach wässriger Aufarbeitung in einer Ausbeute von 62% erhalten. Das Diazid **48** wurde demnach *in situ* reduziert und konnte auf diesem Wege nicht isoliert werden.

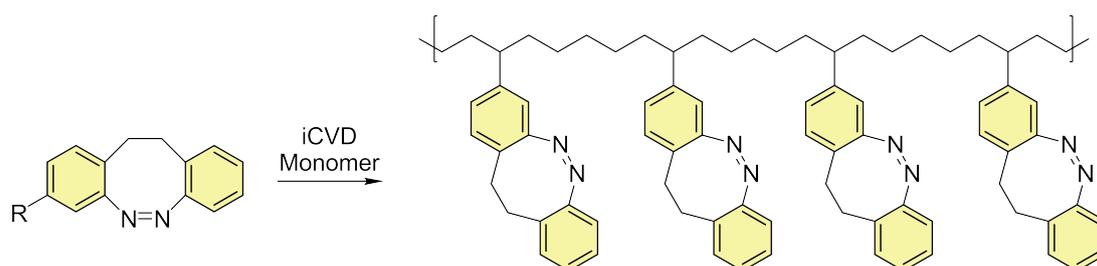
Das Diamino-Diazocin **12** konnte kupferkatalysiert aus dem Dibrom-Diazocin **45** hergestellt werden. Die Reaktion ist reproduzierbar und im Multigramm-Maßstab durchführbar. Somit konnte ein neuer Syntheseweg zur Herstellung des Diamins **12** evaluiert werden. Der abschließende Schritt bestand in der Umsetzung des Diamino-Diazocins **12** zum Diisocyanat-Diazocin **13**. Isocyanate können in sehr guten Ausbeuten unter Verwendung von Phosgen bzw. Triphosgen hergestellt werden. Triphosgen wird eingesetzt, da es als Feststoff einfacher zu handhaben und damit apparativ weniger aufwendig ist.<sup>[127]</sup> Da Phosgen und seine Derivate sehr giftig sind, wurden nur geringe Mengen in Testansätze verwendet. Die Reaktionen wurde dabei angelehnt an LIU mit Triethylamin als Base und zum Abfangen der entstehenden Salzsäure in wasserfreiem Dichlormethan bzw. wasserfreiem Toluol durchgeführt (Abb. 3.15).<sup>[128]</sup>



**Abb. 3.15:** Mögliche Umsetzungen des Diamino-Diazocins **12** zum Diisocyanat-Diazocin **13** unter Verwendung von Phosgen bzw. Triphosgen. Das Produkt **13** konnte jedoch nicht erhalten werden. NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen zeigten die Bildung eines Harnstoff-Derivates, welches jedoch nicht weiter charakterisiert wurde.

Das gewünschte Diisocyanat-Diazocin **13** konnte nicht erhalten werden. Vielmehr zeigten NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen, dass ein Harnstoffderivat entstanden ist. Die Bildung von Harnstoffen läuft unter wässrigen Bedingungen ab, indem die bei der Aufarbeitung gebildete Carbamidsäure zum Amin reagiert und dieses wiederum mit vorhandenem Isocyanat zum Harnstoff umgesetzt wird. Die Reaktion wird durch das eingesetzte Triethylamin, welches zur Neutralisation von Phosgen verwendet wurde, weiterführend katalysiert. Der neu entwickelte Syntheseweg zum Diamino-Diazocin **12** mittels Ullmann-Reaktion stellt jedoch eine vielversprechende Möglichkeit zum Aufbau neuer Bausteine für Polyadditionsreaktionen dar.

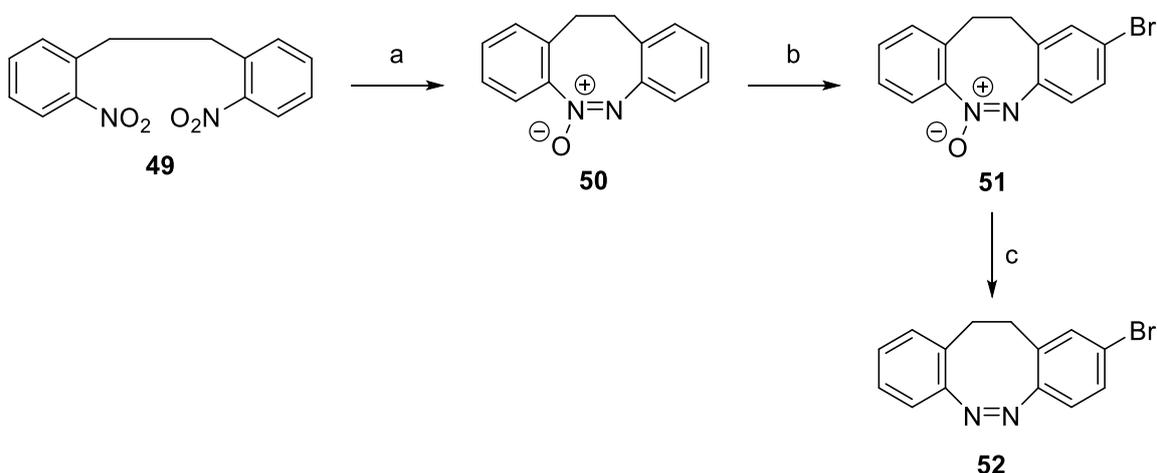
Neben den symmetrisch substituierten Diazocinen sollten in Kooperation mit BURK aus dem Arbeitskreis FAUPEL der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel ebenfalls mono-substituierte Diazocine mittels iCVD in Polymerfilmen verwendet werden (Abb. 3.16). Die mono-substituierten Diazocine können hierbei je nach vorhandener Funktionalität für verschiedene Zwecke verwendet werden (Einbau in die Polymerseitenkette, Herstellung von Homopolymeren, Verwendung als Dielektrika).



**Abb. 3.16:** Schematische Darstellung von in die Seitenkette eingebaute mono-substituierte Diazocine mittels iCVD.

### 3.4 Synthesemethoden mono-substituierter Diazocine

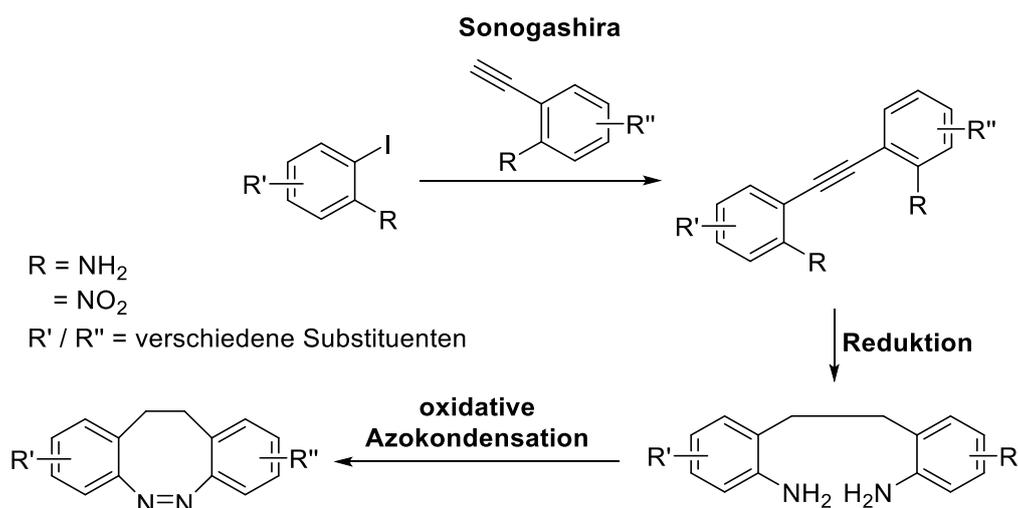
Die Synthese von mono-funktionalisierten Diazocinen ist erst seit wenigen Jahren etabliert. Dies liegt unter anderem daran, dass Diazocine in früherer Vergangenheit synthetisch nur in meist geringen und nicht gut reproduzierbaren Ausbeuten zugänglich waren. In den vergangenen 10 Jahren wurden jedoch Synthesemethoden entwickelt, die neben guter Reproduzierbarkeit auch mit einer deutlichen Erhöhung der Ausbeuten einhergingen.<sup>[45,70,109,129]</sup> Mit diesem Erfolg in der Diazocinsynthese konnten auch neue Wege zur Herstellung mono-funktionalisierter Diazocine erschlossen werden. Ausgehend von 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**49**) war es JOSHI, ELJABU und JUN möglich, ein mono-bromiertes Diazocin **52** herzustellen (Abb. 3.17).<sup>[71,130,131]</sup> Zu Beginn der Synthese wurde 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**49**) unter basischen Bedingungen (pH = 9.5) mit Blei als Reduktionsmittel in Methanol zu (*E*)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**50**) umgesetzt. Das Azoxy-Derivat **50** wurde im Anschluss durch Zugabe von elementarem Brom in Eisessig in *para*-Position zur Azofunktion bromiert und abschließend mittels Deoxygenierung mit Phosphor(III)chlorid als Reduktionsmittel in wasserfreiem Benzol zu (*Z*)-2-bromo-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**52**) umgesetzt. Die Gesamtausbeute über drei Stufen beträgt 21%.



**Abb. 3.17:** Synthese von (*Z*)-2-Brom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**52**) nach JOSHI, ELJABU und JUN. a) Pb, pH = 9.5, MeOH, 61%; b) Brom, Eisessig, 70%; c) Phosphor(III)chlorid, abs. Benzol, 50%.

Eine weitere Methode mono-funktionalisierte Diazocine herzustellen wurde von MAIER aufgezeigt (Abb. 3.18).<sup>[48]</sup> Hierbei werden in einem ersten Schritt mittels Sonogashira-Kupplung von 2-Iodanilin- bzw. 2-Iodnitrobenzol-Derivaten mit Acetylderivaten die resultierenden Alkine dargestellt. Durch anschließende Hydrierung mit Palladium auf

Aktivkohle unter Wasserstoffatmosphäre wurden verschieden substituierte 2,2'-Ethyldianiline erhalten, die abschließend mittels oxidativer Azokondensation mit meta-Chlorperbenzoesäure in einem Eisessig/Dichlormethan-Gemisch zu den jeweiligen Diazocinen umgesetzt werden konnten. Auf diesem Weg konnten neben mono-substituierten Diazocinen ebenfalls symmetrische und unsymmetrische Diazocine in hohen Ausbeuten synthetisiert werden.



**Abb. 3.18:** Schematische Darstellung der von MAIER entwickelten Syntheseroute von mono-, di- und unsymmetrisch substituierten Diazocinen.<sup>[48]</sup>

In dieser Arbeit sollte eine weitere Methode zur Herstellung mono-substituierter Diazocine mittels Wittig-Reaktion entwickelt werden (Abb. 3.19). Bei dieser reagiert unter basischen Bedingungen ein Aldehyd bzw. Keton mit einem Ylid. Die gebildeten Stilbene können anschließend zu den gewünschten 2,2'-Ethyldianilinen hydriert und abschließend oxidativ zu den gewünschten Diazocinen cyclisiert werden.<sup>[48,132]</sup> Da 2-Nitrobenzaldehyd (**53**) als Carbonylkomponente kommerziell erhältlich ist, wurden verschiedene Nitrotoluol-Derivate für die Phosphoniumsalze verwendet. Diese wurden, falls nicht kommerziell erhältlich bzw. sehr teuer, erst radikalisch mit Azobis(isobutyronitril) (AIBN) bzw. Dibenzoylperoxid (DBPO) und *N*-Bromsuccinimid (NBS) an der Methylgruppe bromiert und anschließend mit Triphenylphosphin zum Wittig-Salz umgesetzt.

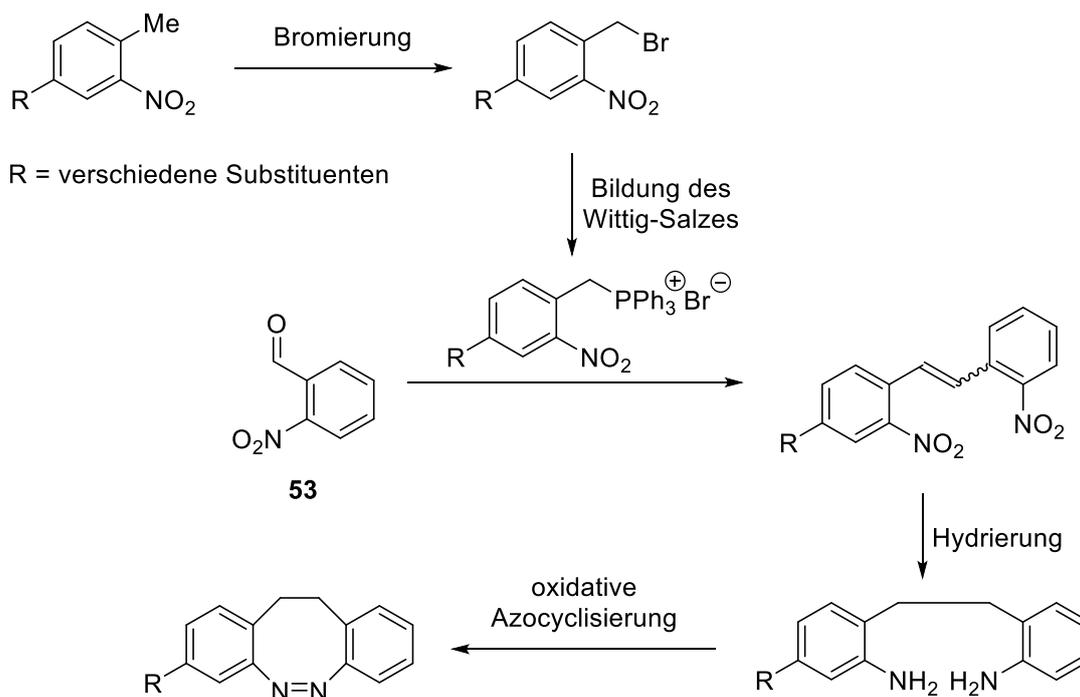


Abb. 3.19: Allgemeiner Syntheseweg zur Darstellung von mono-substituierten Diazocinen mittels Wittig-Reaktion.

In Vorarbeiten konnte TELLKAMP bereits zeigen, dass die Wittig-Reaktion mit hohen Ausbeuten (>90%) durchgeführt werden kann.<sup>[109]</sup> In Kombination mit den in der Zwischenzeit entwickelten Möglichkeiten der Azocyclisierung sollte dieser Syntheseweg weiter untersucht werden.

### 3.5 Synthese des mono-*meta*-Vinyl diazocins **24** mittels Wittig-Reaktion

Da das Divinyl-Diazocin **17** bereits erfolgreich mittels iCVD in Polymere integriert und charakterisiert werden konnte, sollten ebenfalls die mono-Vinyl diazocinderivate **24** und **28** untersucht werden (Abb. 3.20).<sup>[133]</sup> Aufgrund ihrer Ähnlichkeit zum Divinyl-Diazocin **17** ist davon auszugehen, dass die mono-Vinyl diazocine **24** und **28** ebenfalls verdampfbar sind.

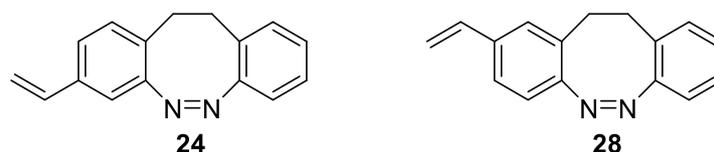
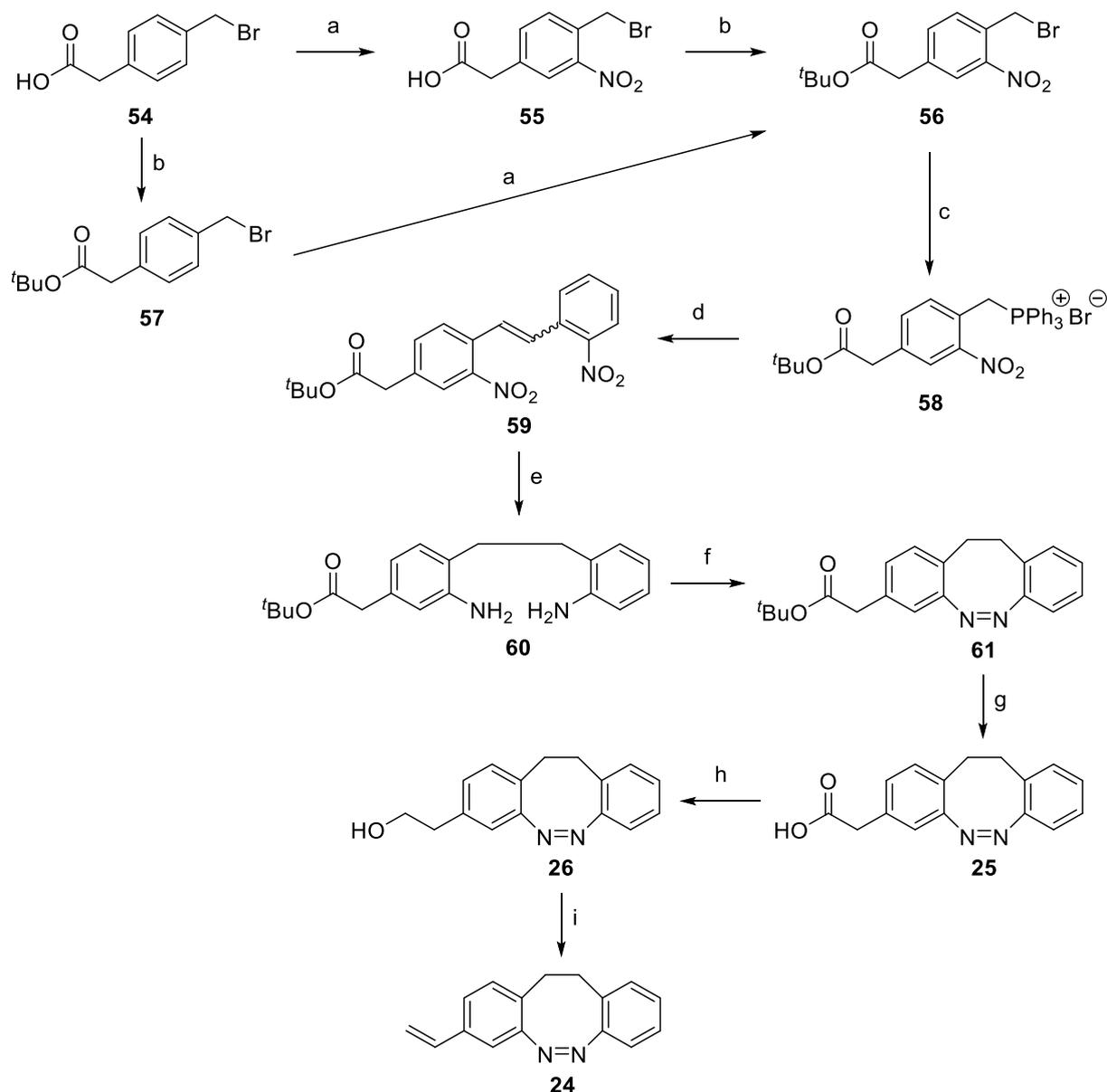


Abb. 3.20: In Kooperation mit BURK zu untersuchende mono-funktionalisierte Diazocine **24** und **28**.

In der betreuten Bachelorarbeit von GRANTZ wurde das erste mono-funktionalisierte Diazocin (*Z*)-3-Vinyl-11,12-dihydrobenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**24**) mittels Wittig-Reaktion als Schlüsselschritt in einer neunstufigen Synthese hergestellt (Abb. 3.21).<sup>[134]</sup> Ausgehend von 4-

Brommethylphenylessigsäure (**54**) wurde nach BARANY durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure eine Nitrogruppe in 3-Position eingeführt.<sup>[135]</sup> Die Synthese verlief nicht selektiv. Neben dem gewünschten Produkt **55** wurde ebenfalls in 2-Position nitriert. Das Verhältnis zwischen Produkt **55** und Nebenprodukt lag bei 1:1. Eine Variation der Temperatur sowie des Nitrierungsreagenzes führten zu keiner Verbesserung des Verhältnisses. Eine weitere Herausforderung ergab sich bei der Trennung der beiden Konstitutionsisomere. Da diese nicht durch Chromatographie bzw. Kristallisation trennbar waren, wurde von weiteren Aufreinigungsversuchen abgesehen und das Rohprodukt weiter umgesetzt. Im nächsten Schritt wurde die Säure **55** als *tert*-Butylester **56** in einer säurekatalysierten nucleophilen Substitutionsreaktion angelehnt an SCHMIDT geschützt.<sup>[136]</sup> Die Reaktion wurde mit Isobutylen als Schutzreagenz und konzentrierter Schwefelsäure in Dichlormethan durchgeführt. Weiterhin war es möglich das Produkt *tert*-Butyl(3-nitro(4-brommethyl)phenyl)essigsäure-ester (**56**) säulenchromatographisch zu isolieren. Die Ausbeute des *tert*-Butylesters **56** über zwei Stufen lag bei 27%.

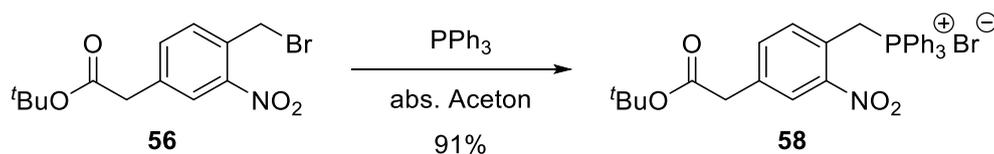
### 3 Hauptteil



**Abb. 3.21:** Von GRANTZ durchgeführter Syntheseweg zur Herstellung von (Z)-3-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**24**). a) Nitrierung, b) Schützung, c) Wittig-Salz-Bildung, d) Wittig-Reaktion, e) Reduktion, f) oxidative Azocyclisierung, g) Entschützung, h) Reduktion, i) *in situ* Tosylierung und Eliminierung.

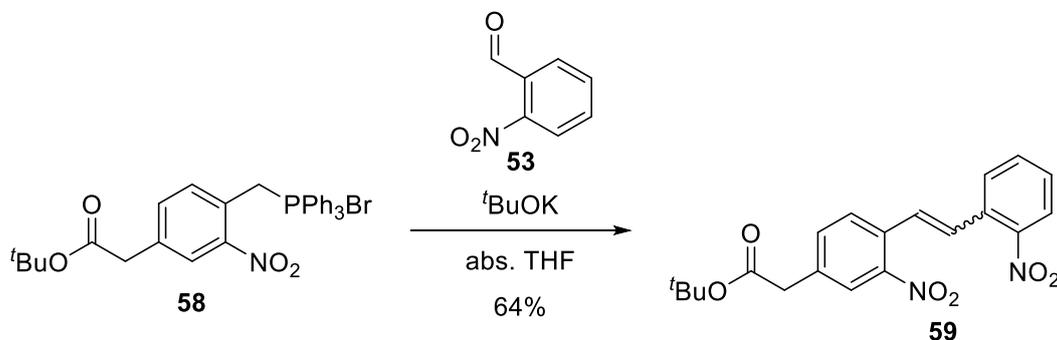
Da die Ausbeute von **56** über zwei Stufen bei 27% lag, sollten die Schützung und Nitrierung in ihrer Reihenfolge vertauscht werden. Hierzu wurde 4-Bromomethylphenylessigsäure (**54**) mit Isobutylen und konzentrierter Schwefelsäure in Dichlormethan zum *tert*-Butylester **57** umgesetzt und anschließend die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure durchgeführt. Die Schützung ergab eine Ausbeute von 77%.<sup>[136]</sup> Die anschließende Nitrierung zum gewünschten Produkt **56** gelang in einer Ausbeute von 26%.<sup>[135]</sup> Die Gesamtausbeute bei dem alternativen Weg lag bei 20%. Die geringere Gesamtausbeute kann auf Verlust bei den Aufarbeitungen zurückgeführt werden, da sowohl die freie Säure als auch der Ester aufgrund des –I- und –M-

Effektes *meta*-dirigierend sind und dieses somit keinen größeren Einfluss auf den Ablauf der Reaktion haben sollte. In einem anschließenden Schritt sollte das Bromid **56** mit Triphenylphosphin in trockenem Aceton angelehnt an TELLKAMP zum 4-(*tert*-Butylester)-2-nitrobenzyltriphenylphosphoniumbromid (**58**) umgesetzt werden (Abb. 3.22).<sup>[109]</sup> Die Ausbeute des Wittig-Salzes **58** betrug 91%.



**Abb. 3.22:** Das Wittig-Salz **58** konnte in einer Ausbeute von 91% angelehnt an TELLKAMP erhalten werden.<sup>[109]</sup>

Die anschließende Wittig-Reaktion aus dem Wittig-Salz **58** und 2-Nitrobenzaldehyd (**53**) mit Kalium-*tert*-butanolat als Base in wasserfreiem Tetrahydrofuran konnte ebenfalls erfolgreich in Anlehnung an eine Vorschrift von TELLKAMP durchgeführt werden (Abb. 3.23).<sup>[109]</sup> Das Stilben **59** wurde als *cis/trans*-Gemisch (71:29) in einer Ausbeute von 64 % erhalten.



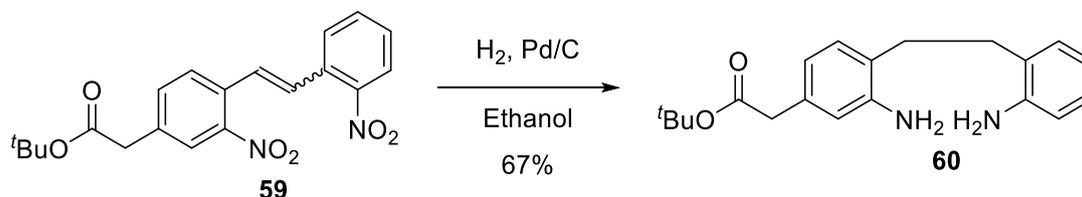
**Abb. 3.23:** Die Wittig-Reaktion zum *cis/trans*-Stilben **59** konnte in einer Ausbeute von 64% durchgeführt werden.

Die Reaktion wurde mehrfach unter Variation der Temperatur durchgeführt (Tab. 3.1). Die Ausbeute an Stilben **59** konnte jedoch nicht weiter optimiert werden. Die geringste Ausbeute von 34% wurde bei einer Temperatur von 0 °C erhalten. Dass bei einer Temperatur von 50 °C eine geringere Ausbeute als bei Raumtemperatur erhalten wurde, könnte an Ausbeuteverlusten bei der Aufreinigung liegen. Ansonsten ist eine Steigerung der Ausbeute mit zunehmender Temperatur zu beobachten.

**Tab. 3.1:** Die Wittig-Reaktion wurde unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Hierbei ergab sich, dass die höchste Ausbeute von 64% bei Rühren unter Rückfluss erhalten wurde. Generell zeigt sich, je höher die Temperatur, desto höher die Ausbeute.

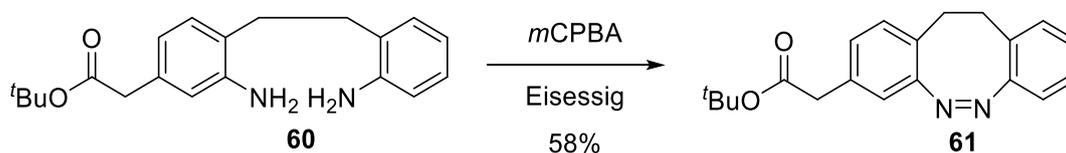
Ansatz	Temperatur	Reaktionszeit / h	Ausbeute / %
1	0 °C	5	34
2	Raumtemp.	5	50
3	50 °C	5	38
4	Rückfluss	5	64

Das Dinitro-Stilben **59** wurde angelehnt an eine Vorschrift von VANIER mit Palladium auf Aktivkohle in Ethanol unter Wasserstoffatmosphäre zu 2-(3-Amino-4-(2-aminophenylethyl)-phenyl)essigsäure-*tert*-butylester (**60**) reduziert (Abb. 3.24).<sup>[137]</sup> Das Diamin **60** wurde in einer Ausbeute von 67% erhalten.



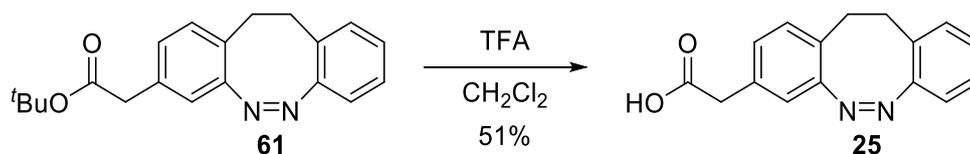
**Abb. 3.24:** Das Dianilin **60** wurde unter reduktiven Bedingungen aus dem Dinitro-Stilben **59** in einer Ausbeute von 67% erhalten.

Die anschließende oxidative Azocyclisierung wurde in Anlehnung an MAIER mit *meta*-Chlorperbenzoesäure als Oxidationsmittel in Eisessig durchgeführt (Abb. 3.25).<sup>[48]</sup> Das gewünschte mono-funktionalisierte Diazocin (*Z*)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3-yl-essigsäure-*tert*-butylester (**61**) wurde in einer guten Ausbeute von 58% erhalten.



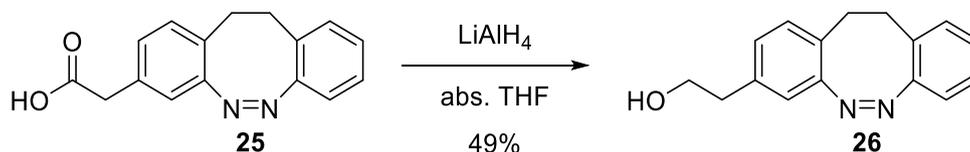
**Abb. 3.25:** Die oxidative Azocyclisierung wurde nach MAIER durchgeführt.<sup>[48]</sup> Das gewünschte mono-substituierte Diazocin **61** wurde in einer Ausbeute von 58% isoliert.

Die anschließende Entschützung der Carbonsäure wurde angelehnt an STRAZZOLINI mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan durchgeführt (Abb. 3.26).<sup>[138]</sup> Die Ausbeute betrug 51%.



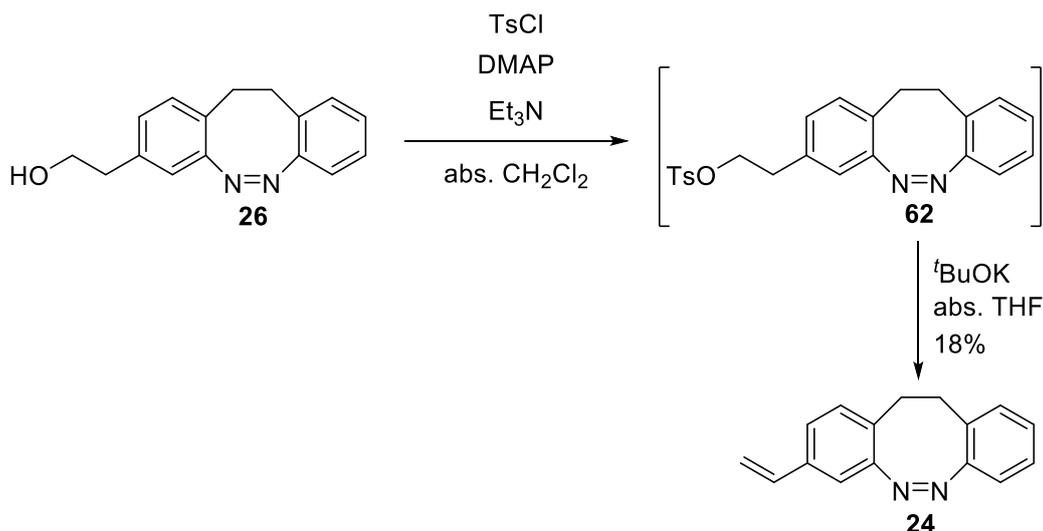
**Abb. 3.26:** Die Entschützung der Säure wurde mit Trifluoressigsäure in Anlehnung an eine Vorschrift von STRAZZOLINI durchgeführt. Die gewünschte Phenyllessigsäure **25** wurde in einer Ausbeute von 51% erhalten.<sup>[138]</sup>

Da die freie Carbonsäure **25** erhalten werden konnte, sollte diese zum Alkohol **26** reduziert werden. Standardmäßig können Carbonsäuren mit Boranverbindungen wie beispielsweise Dimethylsulfid-Boran Komplex reduziert werden.<sup>[139]</sup> Da die Vermutung nahe lag, dass neben der Säure ebenfalls die Azogruppe zum Hydrazin reduziert wird, wurden Vortests mit dem Diazocin-Stammsystem **3** durchgeführt. Diese bestätigten die Vermutung. Das Hydrazin **67** kann zwar nach bekannten Methoden zum Stammsystem **3** zurückoxidiert werden, jedoch stellte sich demzufolge diese Reaktion zur Reduktion der Säurefunktion als ungeeignet heraus.<sup>[45]</sup> Eine bessere Methode wurde von FATAS entwickelt, bei der Azobenzole mittels Lithiumaluminiumhydrid als Reduktionsmittel in wasserfreiem Tetrahydrofuran ohne Verlust der Azofunktion reduziert wurden.<sup>[140]</sup> Das Produkt (*Z*)-2-(11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin-3-yl)ethan-1-ol (**26**) wurde hierbei in einer Ausbeute von 49% erhalten (Abb. 3.27).



**Abb. 3.27:** Die Reduktion der Phenyllessigsäure **25** zum Ethanol-Derivat **26** wurde in Anlehnung an FATAS mit Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt. Die Ausbeute betrug 49%.<sup>[140]</sup>

Im letzten Syntheseschritt dieser Route sollte das mono-Alkoholdiazocin **26** in das mono-Vinyldiazocin (*Z*)-3-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**24**) angelehnt an MOORMANN überführt werden.<sup>[12]</sup> Hierzu wurde der Alkohol unter Verwendung von *para*-Toluolsulfonsäure, 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) und Triethylamin in wasserfreiem Dichlormethan tosyliert und anschließend unter basischen Bedingungen mit Kalium-*tert*-butanolat in wasserfreiem Tetrahydrofuran zum vinyl **24** eliminiert (Abb. 3.28). Das mono-Vinyldiazocin **24** wurde in einer Ausbeute von 18% erhalten. Die Gesamtausbeute über alle Reaktionsschritte betrug <1%.

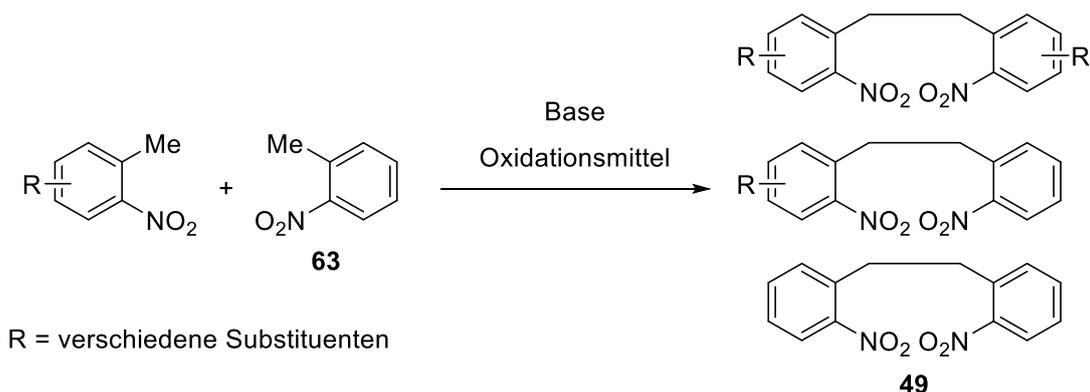


**Abb. 3.28:** Die abschließende Reaktion angelehnt an MOORMANN beinhaltet eine *in situ* Tosylierung mit anschließender Eliminierung.<sup>[12]</sup> Das Vinyl diazocin **24** konnte in einer Ausbeute von 18% erhalten werden.

Da die Gesamtausbeute über diesen Syntheseweg gering und eine Aufskalierung zum Erhalt größerer Mengen des mono-Vinyldiazocins **24** nicht möglich war, sollte eine weitere Methode zur Herstellung von (*Z*)-3-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**24**) erarbeitet werden.

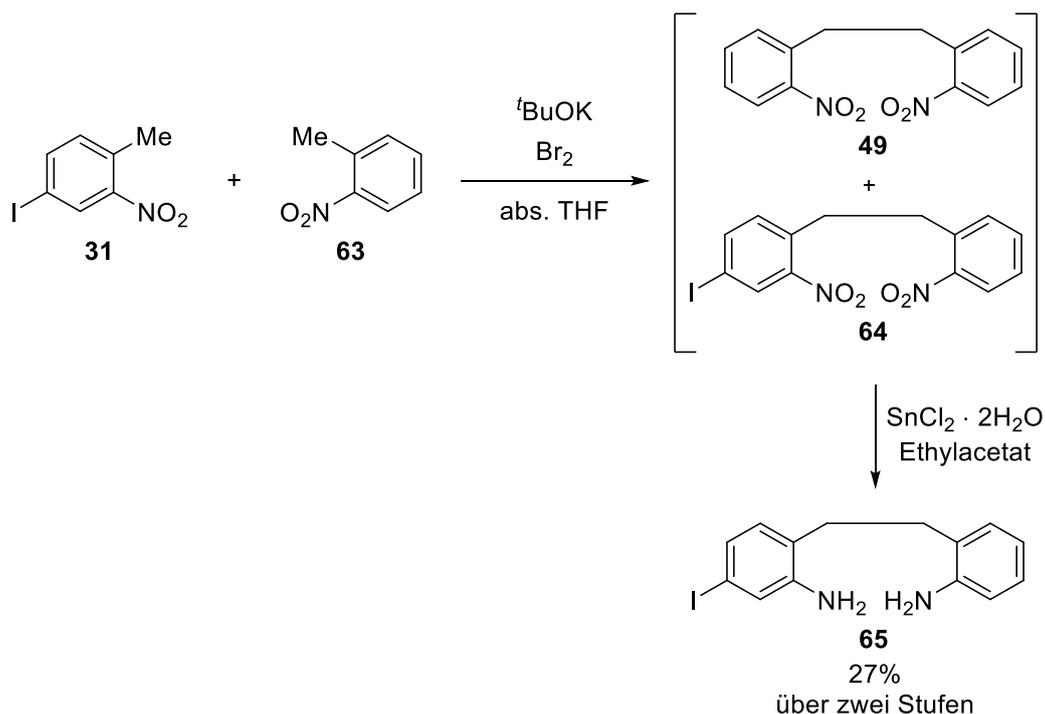
### 3.6 Synthese des mono-*meta*-Vinyldiazocins **24** mittels statistischem Ansatz

Ein statistischer Ansatz wurde ebenfalls zum Aufbau von symmetrischen Diazocinvorstufen genutzt und geht auf CHAUDHURI zurück.<sup>[141]</sup> Hierbei wurde 2-Nitrotoluol (**63**) durch Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat als Base und Sauerstoff als Oxidationsmittel oxidativ zu 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**49**) dimerisiert. Die Ausbeute betrug 21%.<sup>[109]</sup> Durch Zugabe von Brom statt Sauerstoff konnte MOORMANN die Ausbeute sogar auf 95% erhöhen. Die Reaktionszeit wurde ebenfalls auf wenige Minuten reduziert.<sup>[45]</sup> Dieser statistische Ansatz ist demnach eine sehr gute Möglichkeit zum Aufbau symmetrischer Diazocine. Bei unsymmetrischen bzw. mono-substituierten Diazocinen können einige Herausforderungen auftreten (Abb. 3.29). Neben dem gewünschten mono-substituierten Produkt können ebenfalls das di-substituierte Produkt und 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**49**) entstehen. Je nach gewählten Substituenten und Äquivalenten kann die Bildung der di-substituierten Verbindung unterbunden werden, da durch die hohe Reaktivität des 2-Nitrotoluols (**63**) dieses zu Beginn der Reaktion mit sich selbst und dem substituierten Derivat abreagiert.



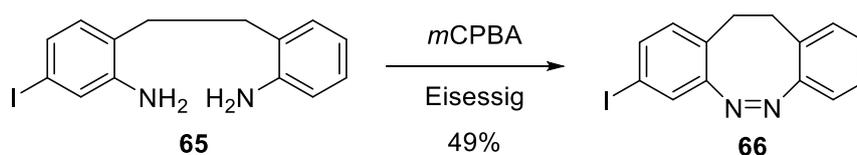
**Abb. 3.29:** Bei dem statistischen Ansatz entstehen neben dem gewünschten mono-substituierten Produkt ebenfalls die entsprechenden symmetrischen Dimere. Durch Variation der Äquivalente kann die Produktbildung jedoch zum symmetrischen **49** und mono-substituierten Produkt geführt werden.

Da die Ausbeute über die Wittig-Reaktion gering ausfiel, wurde das mono-Vinyldiazocin **24** ebenfalls über den angepassten statistischen Ansatz aufgebaut. In einem ersten Reaktionsschritt wurde 2-Nitrotoluol (**63**) angelehnt an MOORMANN und Variation durch SCHMIDT mit 4-Iod-2-nitrotoluol (**31**) mit Kalium-*tert*-butanolat und Brom in wasserfreiem Tetrahydrofuran zu 4-Iod-2-nitro-1-(2-nitrophenylethyl)benzol (**64**) umgesetzt (Abb. 3.30).<sup>[45,142]</sup> Anstatt eines 1:1-Gemisches aus **31** und **63** zu wählen, wurde ein dreifacher Überschuss an 2-Nitrotoluol (**63**) verwendet. Hierdurch konnte gewährleistet werden, dass die di-substituierte Verbindung **32** nicht bzw. nur in geringer Ausbeute entsteht.<sup>[142]</sup> Das so erhaltene Gemisch aus **49** und **64** konnte nicht vollständig chromatographisch getrennt werden. Durch Verwendung von *n*-Pentan und Dichlormethan als Elutionsmittel kam es jedoch vor, dass die mono-substituierte Substanz **64** zu geringen Anteilen (<10%) aus der Lösung auskristallisierte. Um einen zu großen Ausbeuteverlust zu vermeiden, wurde jedoch das Rohprodukt ohne säulenchromatographische Aufreinigung angelehnt an JOSEPH und MASSON mit Zinn(II)chlorid Dihydrat als Reduktionsmittel in Ethylacetat weiter umgesetzt.<sup>[86]</sup> Zur einfacheren Handhabung der Reaktion wurde nach Neutralisation mit Natriumhydroxidlösung die wässrige Phase eingefroren. Die organische Phase konnte somit nach vollständigem Gefrieren von der wässrigen Phase abgetrennt werden. Das mono-ioddianilin **65** wurde in einer Ausbeute von 27% über zwei Stufen isoliert.



**Abb. 3.30:** Die oxidative C-C-Kupplung wurde angelehnt an MOORMANN durchgeführt.<sup>[45]</sup> Das Rohprodukt aus **49** und **64** wurde ohne weitere Aufreinigung als Rohprodukt weiter umgesetzt. Das mono-Ioddianilin **65** wurde über zwei Stufen mit einer Ausbeute von 27% erhalten.

Die anschließende oxidative Azocyclisierung zu (*Z*)-3-Iod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**66**) wurde angelehnt an MAIER mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Eisessig durchgeführt (Abb. 3.31).<sup>[48]</sup>



**Abb. 3.31:** Das mono-Ioddiazocin **66** konnte in Anlehnung an eine Vorschrift von MAIER in einer Ausbeute von 49% erhalten werden.<sup>[48]</sup>

Das Diazocin **66** konnte in einer Ausbeute von 49% isoliert werden. Die Stille-Kupplung zum mono-*meta*-Vinylidiazocin **24** wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen in Anlehnung an RASHEED mit Tri(*n*-butyl)(vinyl)zinn, Palladium(II)acetat und Triphenylphosphin in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid bzw. Li unter Verwendung von Tri(*n*-butyl)(vinyl)zinn, Palladium(II)acetat, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) und Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) in 1,4-Dioxan durchgeführt (Abb. 3.32).<sup>[87,143]</sup>

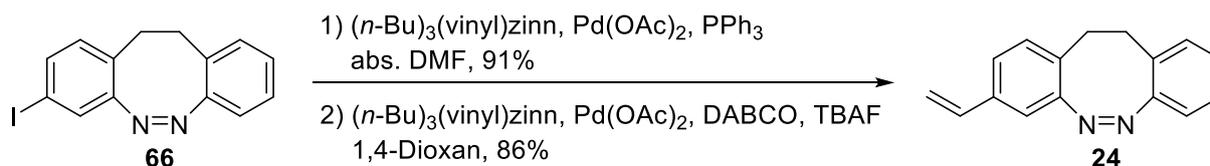


Abb. 3.32: Die Stille-Kupplung zum mono-Vinyldiazocin **24** wurde auf zwei Wegen durchgeführt und konnte mit Ausbeuten von 86% und 91% erhalten werden.<sup>[87,143]</sup>

Die Ausbeuten von 91% und 86% sind vergleichbar. Die erstgenannte Reaktion benötigt zwar eine längere Reaktionszeit, erwies sich jedoch als gut durchführbar und reproduzierbar, weshalb diese bei weiteren Synthesen zum Diazocin **24** genutzt wurde. Die Gesamtausbeute zur Herstellung des mono-Vinyldiazocins **24** über vier Schritte betrug 12%. Die Route über den statistischen Ansatz ist demnach nicht nur kürzer als über die Wittig-Reaktion, die Ausbeute des mono-Vinyldiazocins **24** konnte ebenfalls um ein Vielfaches gesteigert werden. Somit konnten über 400 mg an mono-Vinyldiazocin **24** hergestellt und von BURK in Polymerisationsexperimenten eingesetzt werden. Mit dem Diazocin **24** konnten erfolgreich Homopolymerfilme mittels iCVD gebildet werden, die jedoch noch auf ihre photo- und mechanoresponsiven Eigenschaften untersucht werden müssen. Weiterhin sollen die Schichten mit dem ebenfalls gebildeten Polymerfilmen bestehend aus di-substituiertem Vinyldiazocin **17** verglichen werden. Das Monomer **24** wurde bereits photochemisch charakterisiert und sowohl mit dem Stammsystem **3** sowie dem Divinyl-Diazocin **17** verglichen (Tab. 3.2).

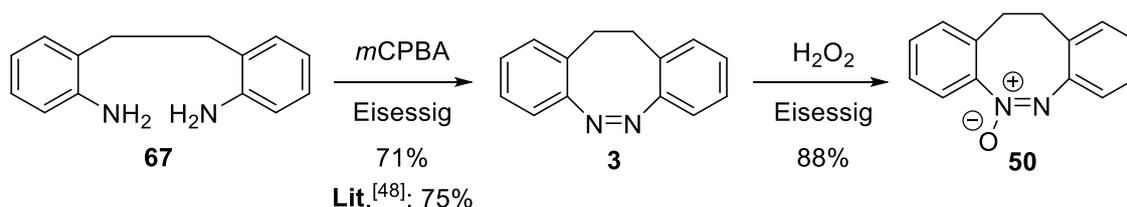
Tab. 3.2: Photostationäre Gleichgewichte (PSS), Absorptionsmaxima und Halbwertszeiten (25 °C), bestimmt mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie in Acetonitril.

Molekül	PSS (385 nm) [%] <i>trans</i>	PSS (530 nm) [%] <i>cis</i>	$\lambda_{\max}$ ( <i>cis</i> ) [nm]	$\lambda_{\max}$ ( <i>trans</i> ) [nm]	$t_{1/2}$ (UV) [h] bei 25 °C
<b>3</b>	87	>99	402	486	15.3
<b>17</b>	74	>99	403	484	13.1
<b>24</b>	75	>99	401	487	10.4

Ein Vergleich der drei Diazocine **3**, **17** und **24** zeigt, dass die Vinylgruppen keinen großen Einfluss auf die Schalteffizienz haben. Die photostationären Gleichgewichte der Vinyllderivate **17** und **24** sind um 13% (**17**) bzw. 12% (**24**) geringer als beim Stammsystem **3**. Die Halbwertszeiten liegen bei allen Diazocinen **3**, **17** und **24** im gleichen Bereich. Die vinyl-substituierten Diazocine **17** und **24** stellen somit ebenfalls exzellente Photoschalter dar.

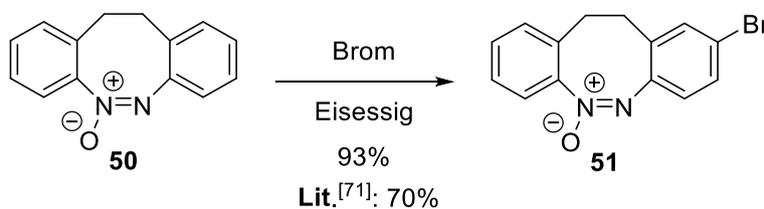
### 3.7 Synthese des mono-*para*-Vinylidiazocins **28** in Anlehnung an JOSHI, ELJABU und JUN

Neben dem mono-*meta*-Vinylidiazocin **24** wurde ebenfalls das mono-*para*-Vinylidiazocin **28** hergestellt. Hierbei bot sich der bereits erwähnte Weg von JOSHI *et al.* an, denen es gelungen ist ein mono-*para*-Bromdiazocin **52** zu synthetisieren, welches ebenfalls mittels Stille-Kupplung unter den aufgezeigten Reaktionsbedingungen zum mono-*meta*-Vinylidiazocin **24** zum Zielmolekül **28** umgesetzt werden kann.<sup>[71,130,131]</sup> Als Ausgangsverbindung diente hierbei (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**50**). Ausgehend von 2,2'-Ethyldianilin (**67**) wurde in einer oxidativen Azocyclisierung nach MAIER mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Eisessig und anschließender Oxidation der Azogruppe mit Wasserstoffperoxid in Eisessig angelehnt an SHINE die Azoxy-Verbindung **50** erhalten (Abb. 3.33).<sup>[48,144]</sup> Die Ausbeute über zwei Stufen betrug 62%.



**Abb. 3.33:** Die Azoxy-Verbindung **50** wurde ausgehend von 2,2'-Ethyldianilin (**67**) über zwei Stufen erhalten. Die Gesamtausbeute über beide Reaktionsschritte betrug 62%.

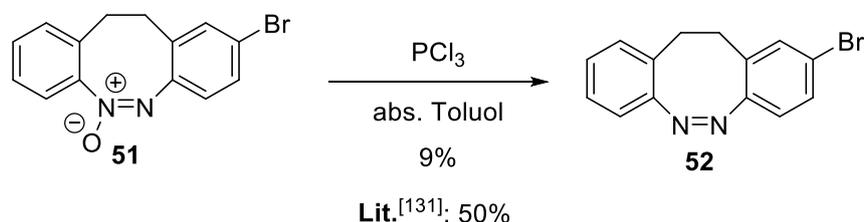
Die anschließende Bromierung mit Brom in Eisessig zu (*E*)-9-Brom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**51**) konnte nach JOSHI in einer Ausbeute von 93% durchgeführt werden (Abb. 3.34).<sup>[71]</sup>



**Abb. 3.34:** Die Bromierung der Azoxy-Verbindung **50** nach JOSHI konnte erfolgreich mit einer Ausbeute von 93% durchgeführt werden.<sup>[71]</sup>

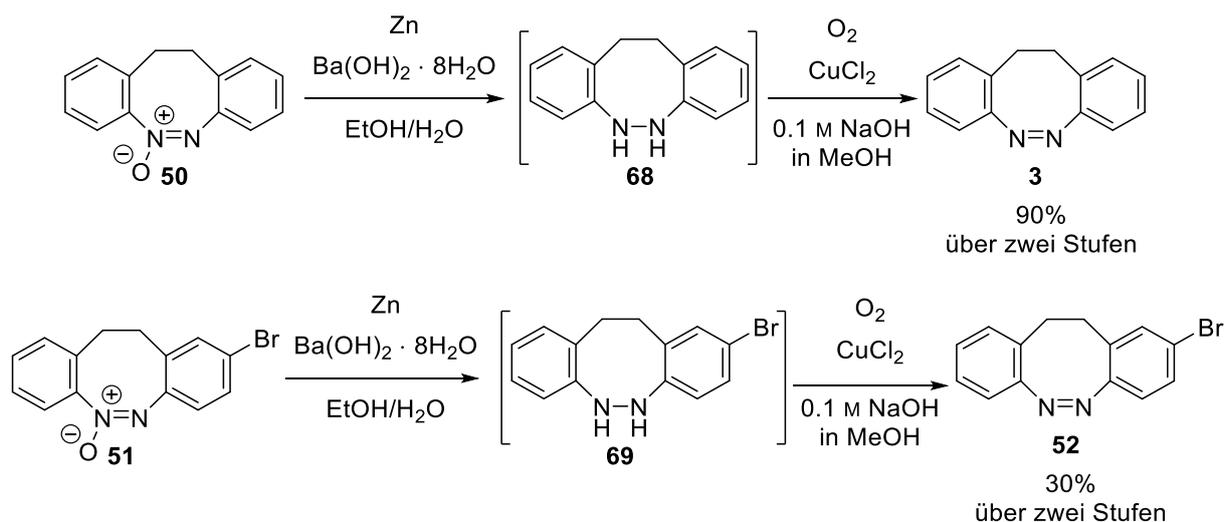
In der anschließenden Reaktion sollte die mono-Bromazoxyverbindung **51** zum Diazocin **52** reduziert werden. ELJABU *et al.* setzten **51** mit Phosphor(III)chlorid als Reduktionsmittel einer

Ausbeute von 50% in wasserfreiem Benzol um.<sup>[131]</sup> Entgegen der Literatur wurde aufgrund der hohen Toxizität auf den Einsatz von Benzol als Lösungsmittel verzichtet und wasserfreies Toluol verwendet (Abb. 3.35).



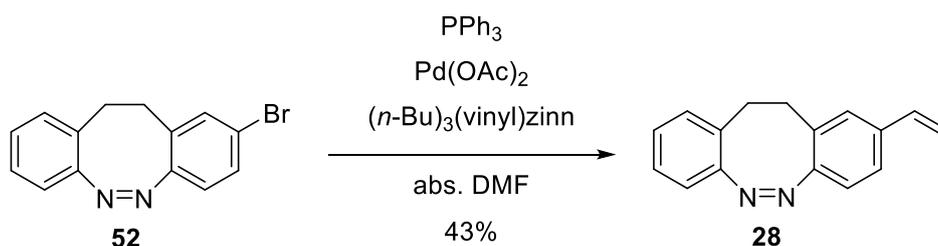
**Abb. 3.35:** Abweichend von der Durchführung von ELJABU wurde die Reduktion des Azoxy **51** zum mono-Bromdiazocin **52** in Toluol statt Benzol durchgeführt.<sup>[131]</sup> Die Literaturausbeute von 50% wurde auf diesem Weg nicht erreicht.

Das mono-Bromdiazocin **52** konnte auf diesem Weg nur in einer Ausbeute von 9% hergestellt werden. Da nach 19 Stunden Rühren bei Raumtemperatur noch Ausgangsstoff **51** vorhanden war, wurde ein weiteres Äquivalent an Phosphor(III)chlorid der Reaktion zugefügt und für weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Eine anschließende dünnschichtchromatographische Kontrolle zeigte jedoch, dass kein Produkt **52** mehr vorlag, weshalb anzunehmen ist, dass eine zu hohe Konzentration an Phosphor(III)chlorid das Diazocin **52** zersetzt bzw. zum Hydrazin oder Diamin reduziert. Von einer weiteren Durchführung auf diesem Weg wurde abgesehen. Stattdessen wurde eine andere synthetische Methode verfolgt. In einer Veröffentlichung von 2017 konnte MOORMANN mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, engl. *high performance liquid chromatography*) zeigen, welche Intermediate während der reduktiven Azocyclisierung aus 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**49**) unter Verwendung von Bariumhydroxid Oktahydrat und Zink als Reduktionsmittel entstehen. Hierbei konnte festgestellt werden, dass während der Reaktion die Azoxy-Stufe **50** und Diazocin-Stammsystem **3** als Intermediate entstehen. Die Reaktion stoppt bei der Bildung des Hydrazins **68**, welches anschließend mit Kupfer(II)chlorid und Sauerstoff zum Diazocin **3** oxidiert werden kann.<sup>[45]</sup> Demnach sollte es ebenfalls möglich sein, die mono-Bromazoxy-Verbindung **51** über die Hydrazin-Verbindung **69** zum Diazocin **52** umzusetzen (Abb. 3.36). Vorversuche mit dem Azoxy-Stammsystem **50** zeigten, dass dieser Weg mit 90% in sehr guten Ausbeuten durchführbar ist. Das mono-Bromdiazocin **52** wurde wiederum in einer Ausbeute von 30% erhalten. Die Ausbeute ist im Vergleich zur Literaturreaktion von ELJABU mit Phosphor(III)chlorid um die Hälfte geringer, die Reaktion besitzt jedoch eine einfache Handhabung und eine gute Reproduzierbarkeit.<sup>[131]</sup>



**Abb. 3.36:** Da angelehnt an ELJABU nur eine Ausbeute von 9% an **52** erhalten wurde, wurde weiterhin die Methode von MOORMANN zur Herstellung des mono-Bromdiazocins **52** getestet.<sup>[45,131]</sup> Hierzu wurde erst das Diazocin **3** aus dem Azoxy-Stammsystem **50** in einer Ausbeute von 90% über zwei Stufen hergestellt. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend auf das Brom-Azoxy **51** angewandt. Das mono-Bromdiazocin **52** wurde über zwei Stufen in einer Ausbeute von 30% isoliert.

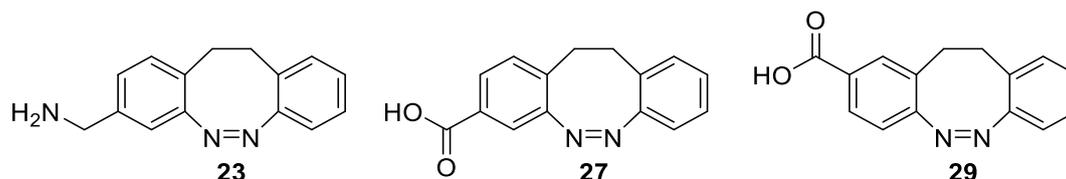
Das mono-*para*-Vinylidiazocin **28** wurde abschließend über die bereits erwähnte Stille-Kupplung in Anlehnung an RASHEED unter Verwendung von Tri(*n*-butyl)(vinyl)zinn, Palladium(II)acetat und Triphenylphosphin in wasserfreiem *N,N*-Dimethylformamid in einer Ausbeute von 43% synthetisiert (Abb. 3.37).<sup>[87]</sup> Die Gesamtausbeute über sechs Reaktionsschritte betrug 7%.



**Abb. 3.37:** Stille-Kupplung angelehnt an RASHEED.<sup>[87]</sup> Das mono-*para*-Vinylidiazocin **28** wurde erfolgreich in einer Ausbeute von 43% hergestellt.

Das mono-*para*-Vinylidiazocin **28** wurde reproduzierbar hergestellt und soll künftig in Polymerisationsreaktionen eingesetzt und mit den anderen Vinylderivaten **17** und **24** bezüglich der photochemischen und mechanoresponsiven Eigenschaften verglichen werden.

Die Vinyl Diazocine **17**, **24** und **28** bilden eine gute Grundlage zur Untersuchung von Diazocinen in responsiven Materialien. Neben den Vinylfunktionen können weitere funktionelle Gruppen für den Einbau von Diazocinen in Polymerseitenketten geeignet sein. Hierzu sollten neben den bereits erwähnten Bis(aminomethyl)-**16** und Dicarbonsäure-Diazocin **11** die mono-substituierten Derivate **23**, **27** und **29** hergestellt werden (Abb. 3.38).

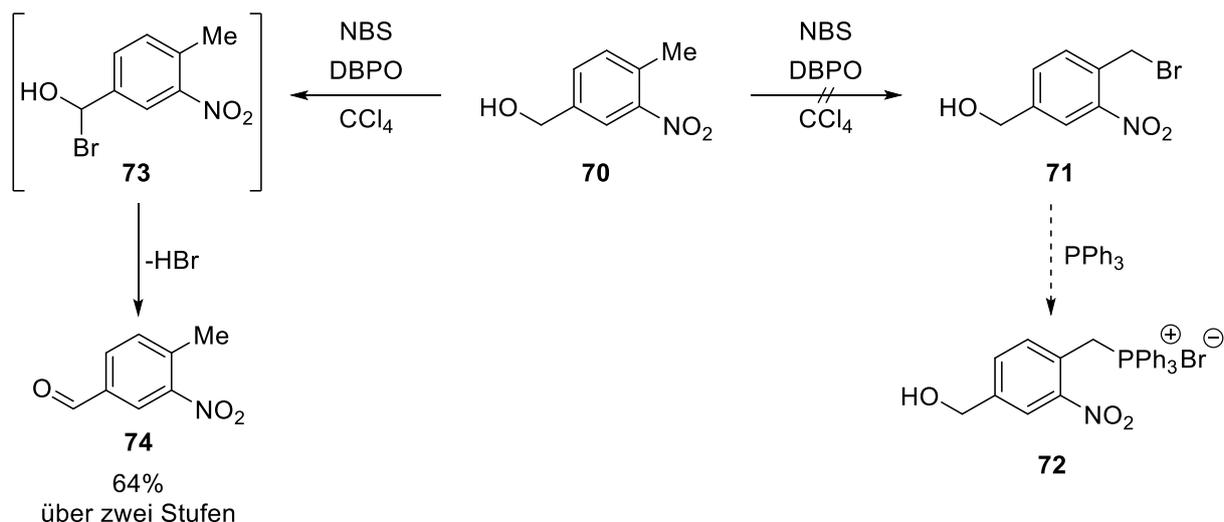


**Abb. 3.38:** Da mittels Wittig-Reaktion erfolgreich mono-substituierte Diazocine hergestellt werden können, sollten weitere mono-funktionelle Diazocine **23**, **27** und **29** synthetisiert werden.

### 3.8 Synthese mono-substituierter Carbonsäure- und Aminomethyl-Diazocine

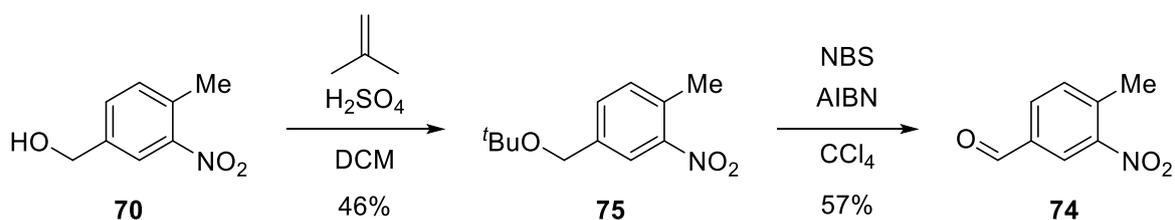
Im Rahmen der betreuten Bachelorarbeit von WEHLING bestand die erste Aufgabe in der Synthese des mono-amin-substituierten Diazocins **23**, welches mittels Wittig-Reaktion und angelehnt an bereits bekannte Reaktionen von MOORMANN hergestellt werden sollte.<sup>[45,145]</sup> Zu Beginn der Arbeiten sollte vom Benzylalkohol-Derivat 4-Hydroxymethyl-2-nitrotoluol (**70**) ausgegangen werden (Abb. 3.39), da die Alkoholfunktion leicht über ein Azid zum Amin umgesetzt werden kann.<sup>[12]</sup> Mittels radikalischer Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Dibenzoylperoxid (DBPO) in frisch destilliertem Tetrachlorkohlenstoff sollte in Anlehnung an ROSE 4-Brommethyl-3-nitrobenzylalkohol (**71**) erhalten und anschließend mit Triphenylphosphin in wasserfreiem Aceton zum Wittig-Salz (4-(Hydroxymethyl)-2-nitrobenzyl)-triphenylphosphoniumbromid (**72**) umgesetzt werden.<sup>[146]</sup> Hierbei wurde jedoch festgestellt, dass statt einer Bromierung der Methylgruppe **71** bzw. Benzylstellung **73** ein Aldehyd **74** erhalten wurde. Demnach ist davon auszugehen, dass die Benzylstellung des Ausgangsstoffes **70** bromiert und *in situ* unter den gegebenen Bedingungen (entstandenes Brom und vorhandenes Peroxid) eine Eliminierung von Bromwasserstoff stattfindet, wodurch der Aldehyd **74** gebildet wurde. Weiterhin denkbar ist die direkte Oxidation des Benzylalkohols **70** zum Aldehyd **74**, da das entstehende Brom als Oxidationsmittel wirkt.

### 3 Hauptteil



**Abb. 3.39:** Im ersten Reaktionsschritt sollte 4-Hydroxymethyl-2-nitrotoluol (**70**) mit NBS und DBPO bromiert werden. Statt der Bromierung der Methylgruppe bzw. Methylengruppe wurde der Benzylalkohol **70** zum Aldehyden **74** umgesetzt. Das gewünschte Benzylbromid **71** wurde auf diesem Weg nicht erhalten.

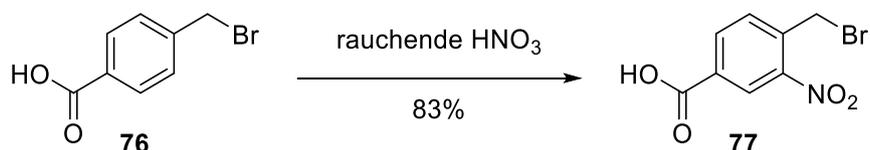
Um die Oxidation der Alkoholfunktion zu unterbinden, sollte weiterführend der Alkohol **70** säurekatalytisch mit Isobutylen und konzentrierter Schwefelsäure in Dichlormethan als *tert*-Butylether **75** geschützt und erneut die Bromierung angelehnt an ROSE durchgeführt werden (Abb. 3.40).<sup>[12,146]</sup> Die geschützte Verbindung 4-(*tert*-Butoxymethyl)-2-nitrotoluol (**75**) wurde in einer Ausbeute von 46% erhalten. Entgegen der Annahme wurde bei der anschließenden Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid und Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in Tetrachlorkohlenstoff wieder eine Umsetzung zum Aldehyd **74** festgestellt. Der Ether **75** ist demnach nicht ausreichend stabil, wird gespalten und die bereits beobachtete Eliminierung findet statt.



**Abb. 3.40:** Ausgehend von 4-Hydroxymethyl-2-nitrotoluol (**70**) sollte nach Schützung des Alkohols die Methylgruppe bromiert werden. Bei der Bromierung wurde jedoch abermals nur das Oxidationsprodukt **74** erhalten.

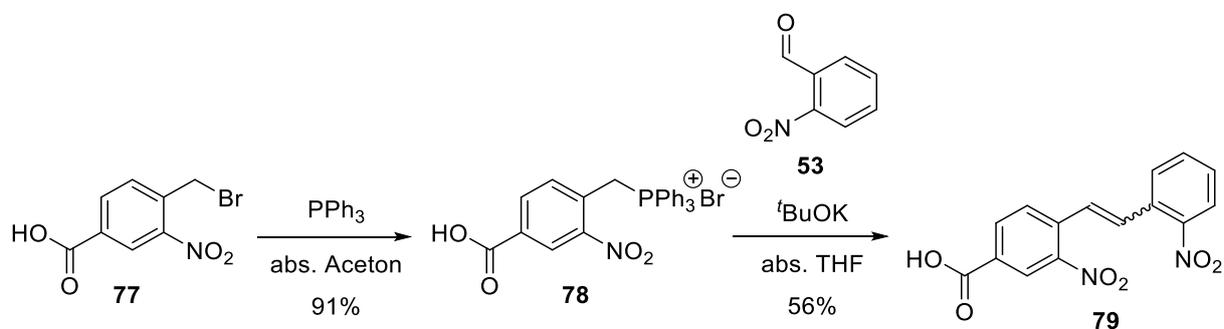
Von weiteren Bromierungsversuchen wurde abgesehen und stattdessen ein anderer Ansatz verfolgt. Das Aminomethyl-Diazocin **23** sollte weiterhin über das Carbonsäure-Monomer 4-Brommethyl-benzoesäure (**76**) (Abb. 3.41) herstellbar sein, welches in Anlehnung an BARANAY und ALBERICIO in 3-Position nitriert und anschließend das Zielmolekül **23** mittels Wittig-

Reaktion aufgebaut werden sollte.<sup>[135]</sup> Somit wurde von einer bromierten Ausgangssubstanz **76** ausgegangen und die Bromierung als erste Reaktion durch eine elektrophile Aromatensubstitution ausgetauscht. Die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure wurde erfolgreich mit einer Ausbeute von 83% durchgeführt.



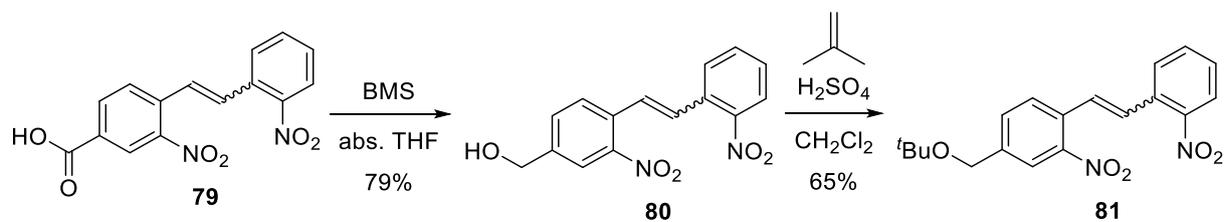
**Abb. 3.41:** Der alternative Syntheseweg geht von 4-Brommethyl-benzoessäure (**76**) aus. In einer ersten Reaktion sollte in 3-Position nitriert werden. Das Produkt **77** konnte mit einer Ausbeute von 83% erhalten werden.

Die anschließende Umsetzung des Bromids **77** zum Wittig-Salz **78** mit Triphenylphosphin in wasserfreiem Aceton sowie die Wittig-Reaktion mit 2-Nitrobenzaldehyd (**53**) und Kalium-*tert*-butanolat in wasserfreiem Tetrahydrofuran zu (*E/Z*)-4-Carbonsäure-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)-benzol (**79**) wurden erfolgreich in Anlehnung an TELLKAMP durchgeführt (Abb. 3.42).<sup>[109]</sup> Dabei betragen die Ausbeuten 91% für das Wittig-Salz **78** und 56% für das Stilben **79**.



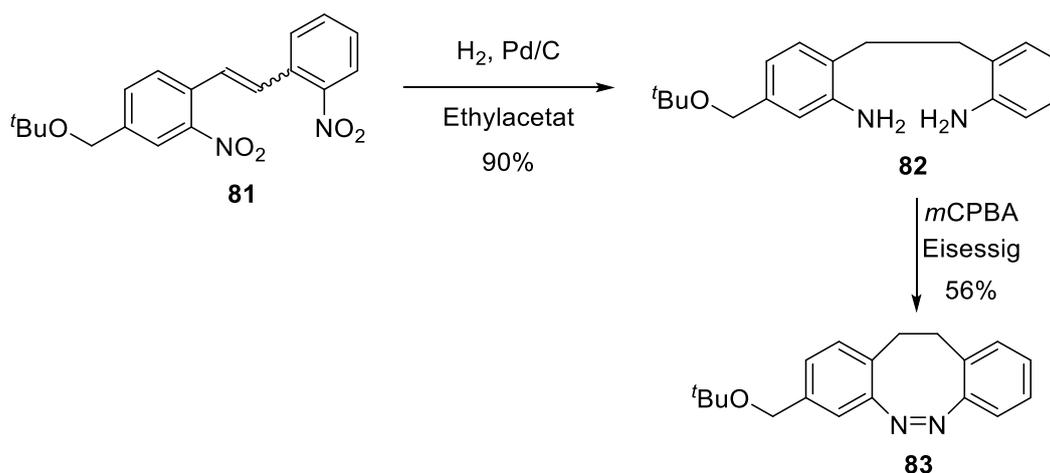
**Abb. 3.42:** Das Wittig-Salz **78** und die anschließende Wittig-Reaktion wurden angelehnt an TELLKAMP durchgeführt.<sup>[109]</sup> Das gewünschte Stilben **79** wurde über beide Stufen in einer Ausbeute von 51% erhalten.

Im Anschluss sollte die Säurefunktion **79** angelehnt an KONG und MOORMANN zum Benzylalkohol **80** reduziert und als *tert*-Butylether **81** geschützt werden (Abb. 3.43).<sup>[12,147]</sup> Die Reduktion wurde erfolgreich mit Dimethylsulfid-Boran Komplex (BMS) in wasserfreiem Tetrahydrofuran in einer Ausbeute von 79% durchgeführt. Der Benzylether **81** wurde wiederum durch Umsetzung des Alkohols **80** säurekatalytisch mit Isobutylen und konzentrierter Schwefelsäure in Dichlormethan in einer Ausbeute von 65% erhalten.



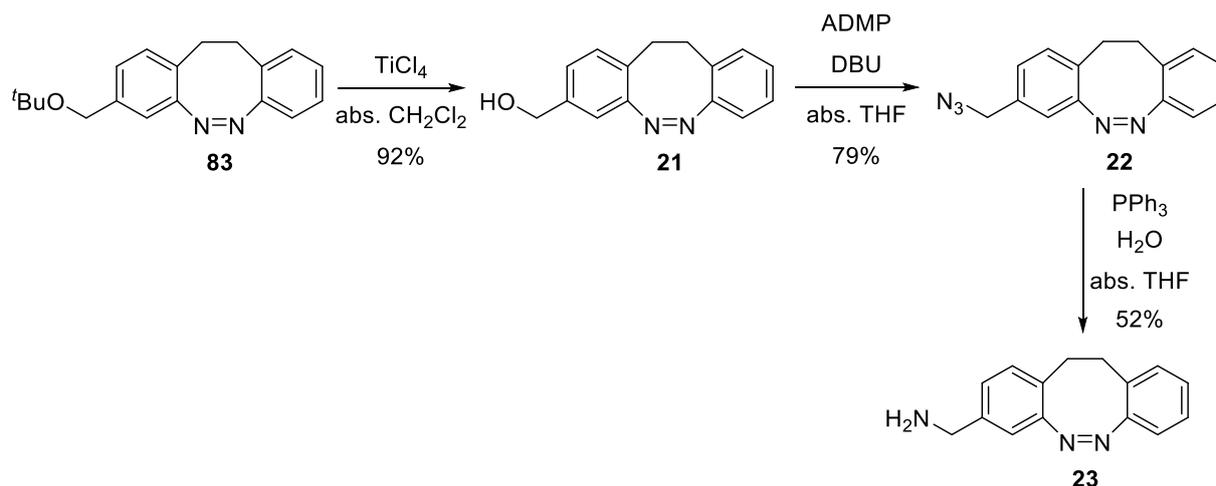
**Abb. 3.43:** Die Reduktion der Carbonsäure **79** wurde mit BMS durchgeführt. Der Benzylalkohol **80** wurde in einer Ausbeute von 79% erhalten und anschließend erfolgreich mit Isobutylene als *tert*-Butylether **81** geschützt.

Bevor das Diazocin **83** angelehnt an MAIER gebildet werden konnte, musste sowohl die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Stilbens **81** sowie dessen Nitrogruppen reduziert werden (Abb. 3.44). Die Reduktion wurde in Anlehnung an FUKUHARA unter Wasserstoffatmosphäre mit Palladium auf Aktivkohle in Ethylacetat durchgeführt.<sup>[148]</sup> Das so erhaltene Diamin **82** wurde erfolgreich mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Eisessig mit einer Ausbeute von 56% zu (*Z*)-3-(*tert*-Butoxymethyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**83**) umgesetzt.

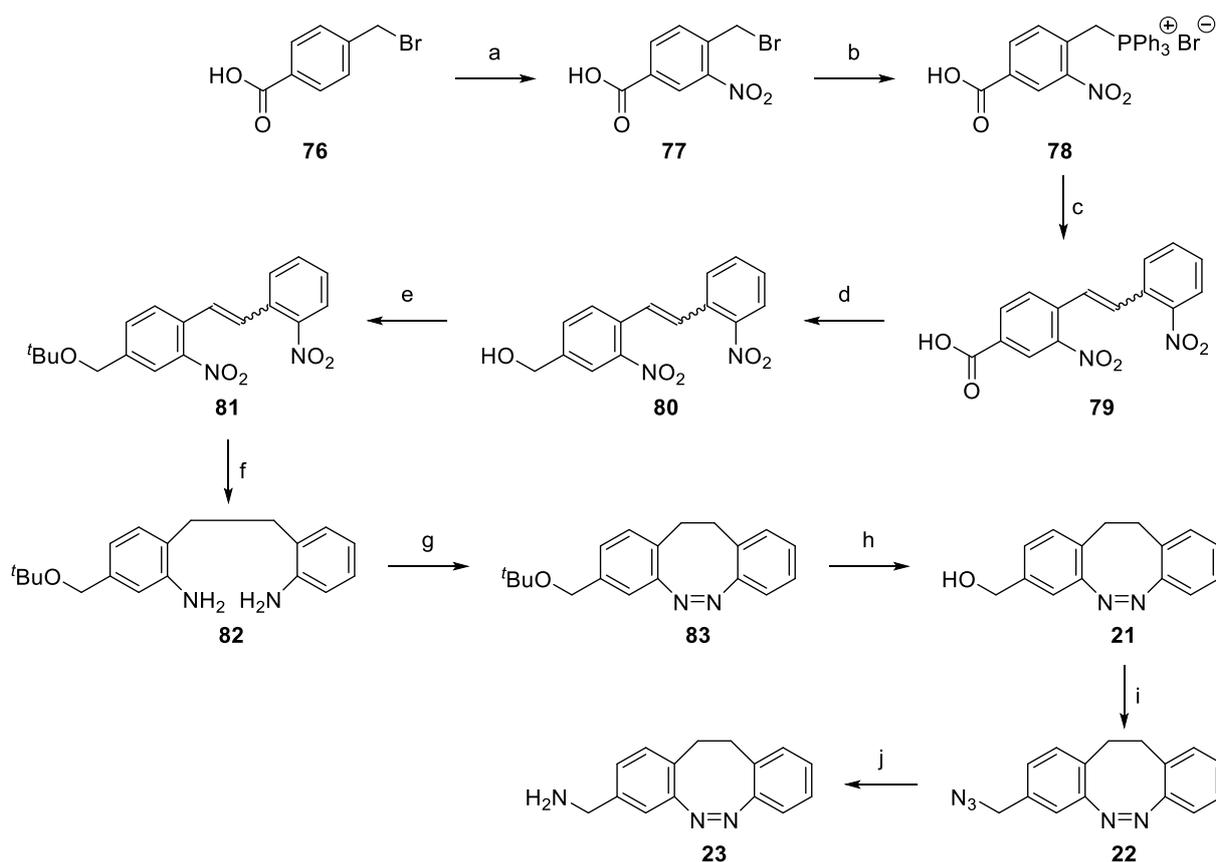


**Abb. 3.44:** Das Stilben **81** wurde palladiumkatalysiert unter Wasserstoffatmosphäre zum Dianilin **82** reduziert. Das gewünschte Diazocin **83** wurde anschließend in einer oxidativen Azocyclisierung mit einer Ausbeute von 56% erhalten.

Das mono-Amin **23** wurde nachfolgend in Reaktionen, angelehnt an die Durchführungen zum di-substituierten Diazocin **16** von MOORMANN, erfolgreich synthetisiert (Abb. 3.45).<sup>[12]</sup> Hierzu wurde der Alkohol **21** erst mit Titan(IV)chlorid in wasserfreiem Dichlormethan entschützt, durch Zugabe von 2-Azido-1,3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphat (ADMP) und 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) in wasserfreiem Tetrahydrofuran in das Azid **22** überführt und abschließend unter Verwendung von Triphenylphosphin und Wasser in wasserfreiem Tetrahydrofuran in einer Staudinger-Reaktion zum Amin **23** reduziert.



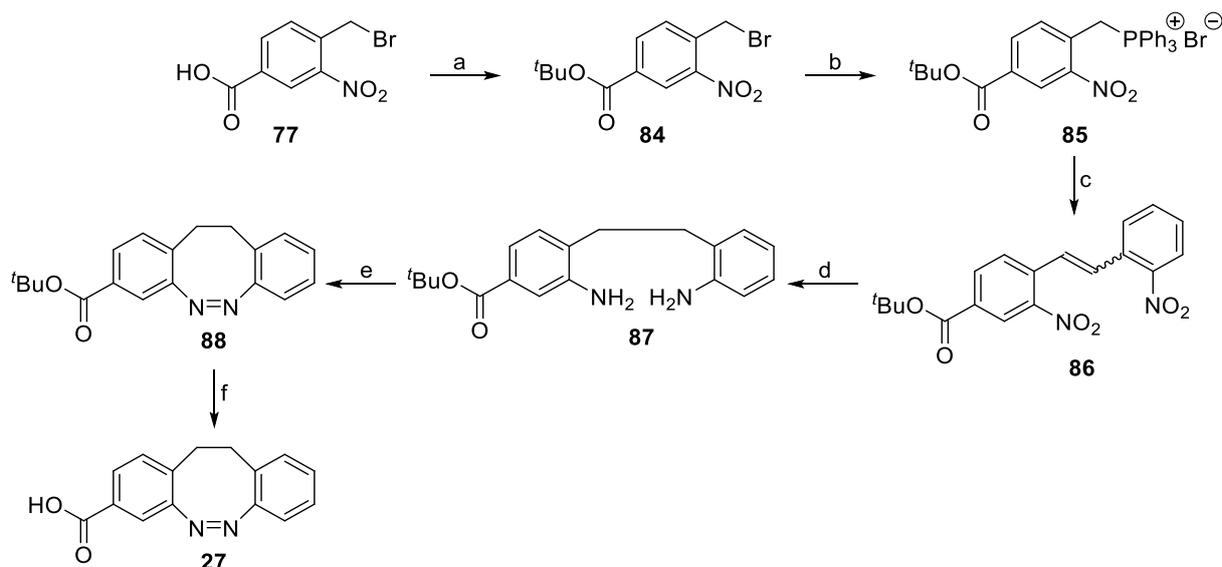
**Abb. 3.45:** Das mono-Aminomethyldiazocin **23** wurde nach weiteren drei Reaktionsschritten erfolgreich isoliert. Der Ether **83** wurde mit Titan(IV)chlorid erfolgreich gespalten, konnte mit ADMP und DBU zum Benzylazid **22** umgesetzt werden, welches abschließend in einer Staudinger-Reaktion zum Benzylamin **23** reduziert wurde. Die Ausbeute über drei Stufen betrug 38%.



**Abb. 3.46:** Zusammenfassung des Synthesewegs zum Benzylamin **23**. a) rauchende  $\text{HNO}_3$ , 83%, b)  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{abs. Aceton}$ , 91%, c) 2-Nitrobenzaldehyd (**53**), Kalium-*tert*-butanolat,  $\text{abs. THF}$ , 56%, d) BMS,  $\text{abs. THF}$ , 79%, e) Isobutylene, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 65%, f)  $\text{H}_2$ , Pd/C, Ethylacetat, 90%, g) *m*CPBA, Eisessig, 56%, h)  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{abs. CH}_2\text{Cl}_2$ , 92%, i) ADMP, DBU,  $\text{abs. THF}$ , 79%, j)  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{abs. THF}$ , 52%. Die Gesamtausbeute über zehn Stufen beträgt 4%.

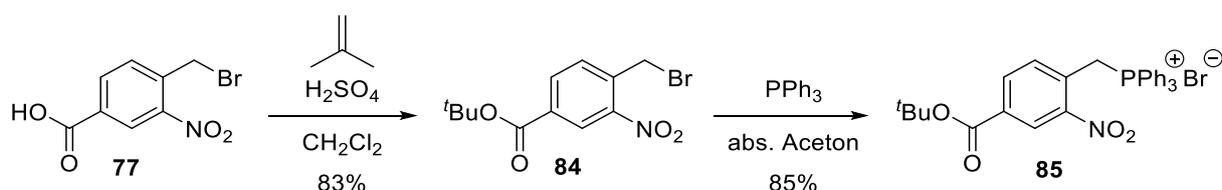
### 3 Hauptteil

Das mono-*meta*-Aminomethyldiazocin **23** wurde erfolgreich hergestellt (Abb. 3.46). Die Gesamtausbeute über zehn Reaktionsschritte betrug 4%. Die Reaktionsabfolge ist zwar lang und linear, jedoch gut reproduzierbar und im größeren Maßstab durchführbar. Ein weiterer Vorteil dieser Reaktionsroute ist die Zugänglichkeit von mono-substituierten Carbonsäure-Diazocinen **27** und **29**. Das mono-*meta*-Carbonsäure-Diazocin **27** wurde ebenfalls von WEHLING auf dem bereits erarbeiteten Weg hergestellt (Abb. 3.47).



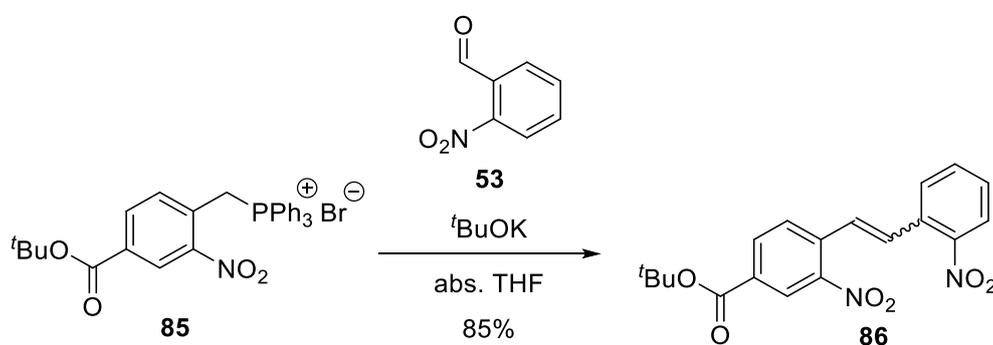
**Abb. 3.47:** Syntheseweg zum mono-*meta*-Carbonsäurediazocin **27**. a) Schützung der Carbonsäure **77**, b) Wittig-Salz-Bildung, c) Wittig-Reaktion, d) Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre, e) oxidative Azocyclisierung, f) Entschützung der Carbonsäure **88**.

Das Wittig-Salz **85** konnte in einer säurekatalytischen Schützungsreaktion von 4-Brommethyl-3-nitrobenzoesäure (**77**) mit Isobutylen und konzentrierter Schwefelsäure in Dichlormethan in Anlehnung an MOORMANN und anschließender Umsetzung mit Triphenylphosphin in wasserfreiem Aceton angelehnt an TELLKAMP in einer Gesamtausbeute über beide Schritte von 71% erfolgreich hergestellt werden (Abb. 3.48).<sup>[12,109]</sup>



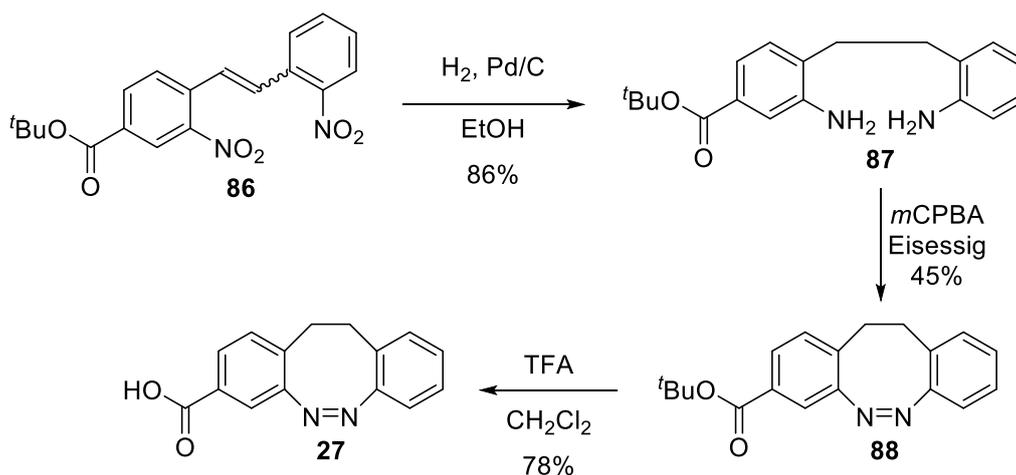
**Abb. 3.48:** Die Carbonsäure **77** wurde mit Isobutylen als *tert*-Butylester **84** geschützt und anschließend mit Triphenylphosphin das Wittig-Salz **85** erhalten. Die Ausbeute über beide Stufen betrug 71%.

Die anschließende Wittig-Reaktion mit 2-Nitrobenzaldehyd (**53**) und Kalium-*tert*-butanolat als Base in wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde ebenfalls angelehnt an bekannte Methoden durchgeführt (Abb. 3.49).<sup>[109]</sup> Durch Schützung der Carbonsäure **85** konnte die Ausbeute im Vergleich zur Reaktion mit der ungeschützten Säure **78** von 56% auf 85% erhöht werden. Ein Grund hierfür ist, dass ein Teil der verwendeten Base die freie Säure deprotoniert und somit der eigentlichen Reaktion zum Phosphorylid nicht mehr zur Verfügung steht. Weiterhin wurde versucht, mehr Äquivalente an Base einzusetzen, jedoch konnte hierbei keine Bildung des Säure-Stilbens **79** beobachtet werden.



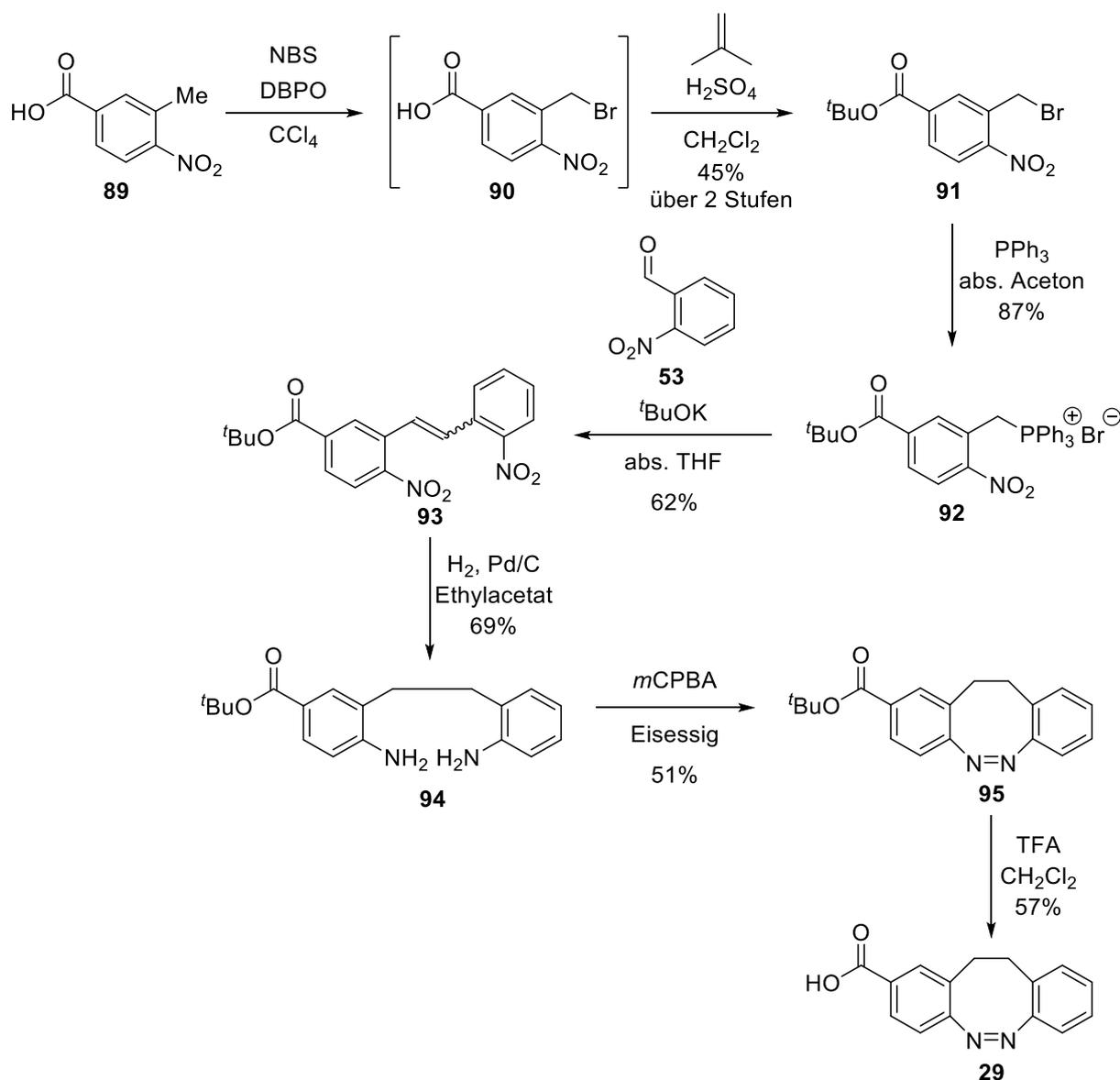
**Abb. 3.49:** Die Wittig-Reaktion wurde erfolgreich mit 2-Nitrobenzaldehyd (**53**) und Kalium-*tert*-butanolat mit einer Ausbeute von 85% durchgeführt.

Die nachfolgenden Reaktionen wurden analog zum mono-*meta*-Aminobenzyl-Diazocin **23** durchgeführt (Abb. 3.50). Hierzu wurde das Stilben **86** in Anlehnung an FUKUHARA mit Palladium auf Aktivkohle in Ethanol unter Wasserstoffatmosphäre zum Dianilin **87** reduziert, angelehnt an MAIER oxidativ mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Eisessig zum *tert*-butylgeschützten Diazocin **88** umgesetzt und der Ester **88** abschließend in Anlehnung an JOYARD säurekatalytisch mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan entschützt.<sup>[48,99,148]</sup> Das mono-*meta*-Carbonsäure-Diazocin **27** konnte erfolgreich in einer sechsstufigen Synthese in einer Gesamtausbeute von 18% isoliert werden.



**Abb. 3.50:** Das Stilben **86** wurde palladiumkatalysiert unter Wasserstoffatmosphäre zum Dianilin **87** reduziert. Nach anschließender oxidativer Azondensation und Entschützung der Carbonsäure konnte das gewünschte Diazocin **27** erhalten werden. Die Gesamtausbeute über sechs Reaktionsschritte betrug 18%.

Das mono-*para*-Carbonsäure-Diazocin **29** wurde analog zum mono-*meta*-Derivat **27** hergestellt (Abb. 3.51). Hierzu wurde 3-Methyl-4-nitrobenzoesäure (**89**) angelehnt an ROSE unter Verwendung von *N*-Bromsuccinimid und Dibenzoylperoxid in Tetrachlorkohlenstoff radikalisch bromiert.<sup>[146]</sup> Das Produkt **90**/Edukt **89**-Verhältnis lag hierbei bei 3:1. Auch nach mehrfacher chromatographischer Reinigung konnte die Ausgangssubstanz **89** nicht vollständig abgetrennt werden, weshalb das Gemisch aus **89** und **90** in der anschließenden Schützung angelehnt an MOORMANN eingesetzt wurde.<sup>[12]</sup> Der *tert*-Butylester **91** wurde erfolgreich mit Isobutylen und konzentrierter Schwefelsäure in Dichlormethan gebildet. Die Ausbeute über zwei Stufen betrug 45%. Die nachfolgenden Reaktionen, die Bildung des Wittig-Salzes **92**, die Wittig-Reaktion, die Reduktion des Stilbens **93**, die oxidative Azocyclisierung sowie die Entschützung der Carbonsäure **95** wurden mit analogen Reaktionsbedingungen zu dem beschriebenen Weg für das mono-*meta*-Carbonsäurederivat **27** von WEHLING durchgeführt.<sup>[12,48,99,109,148]</sup> Das mono-*para*-Carbonsäurediazocin **29** wurde in einer Gesamtausbeute von 5% über sieben Schritte hergestellt.



**Abb. 3.51:** Reaktionsweg zum mono-*para*-Carbonsäurediazocin **29**. Die Gesamtausbeute über sieben Schritte betrug 5%.

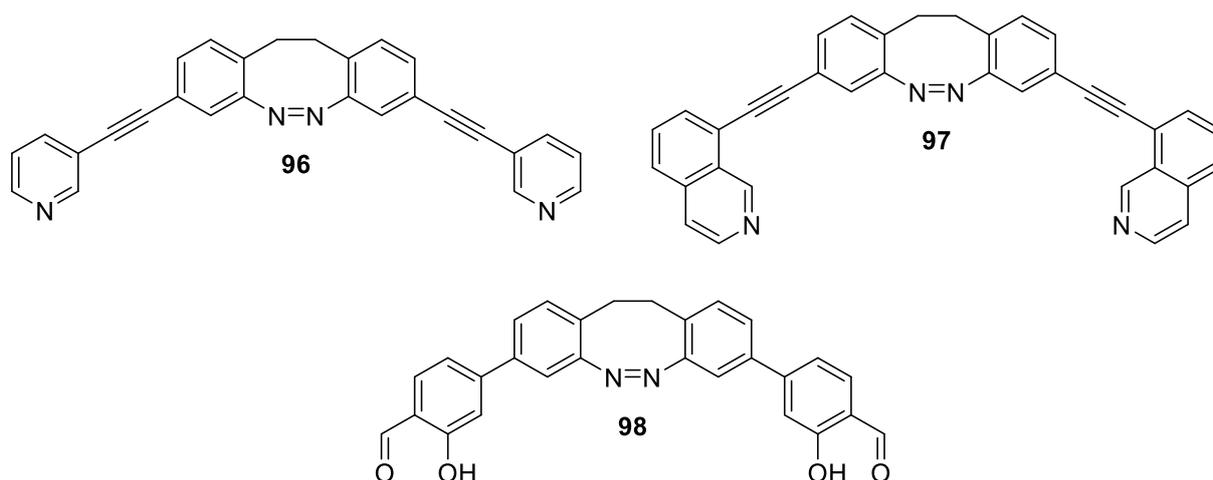
Die Amin- und Säure-basierten Diazocine **23**, **27** und **29** können ebenfalls in die Seitenkette von Polymeren eingebaut werden. Hierzu eignet sich beispielsweise eine Kondensationsreaktion, wodurch diese beispielsweise als Amide kovalent gebunden werden können.<sup>[149,150]</sup> Die polaren mono-substituierten Diazocine sollen künftig mit dem Arbeitskreis FAUPEL der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel in dielektrischen Polymeren Verwendung finden. Da keine Vinylgruppe vorhanden ist und die Verbindungen somit nicht radikalisch copolymerisiert werden können, soll zuerst das Polymer gebildet und nachträglich mit den Photoschaltern substituiert werden. Das Projekt ist zum Zeitpunkt der Verfassung dieser Arbeit neu entwickelt worden, weshalb die Planung und die Herstellung von Dielektrika noch ausstehen.

Das Gebiet der responsiven Materialien ist nicht das einzige Themenfeld, in denen Diazocine Anwendung finden sollen. Im Nachfolgenden sollen weitere im Rahmen dieser Arbeit behandelte Anwendungen erläutert und diskutiert werden.

### 3.9 Mögliche neue Anwendungsgebiete von substituierten Diazocinen

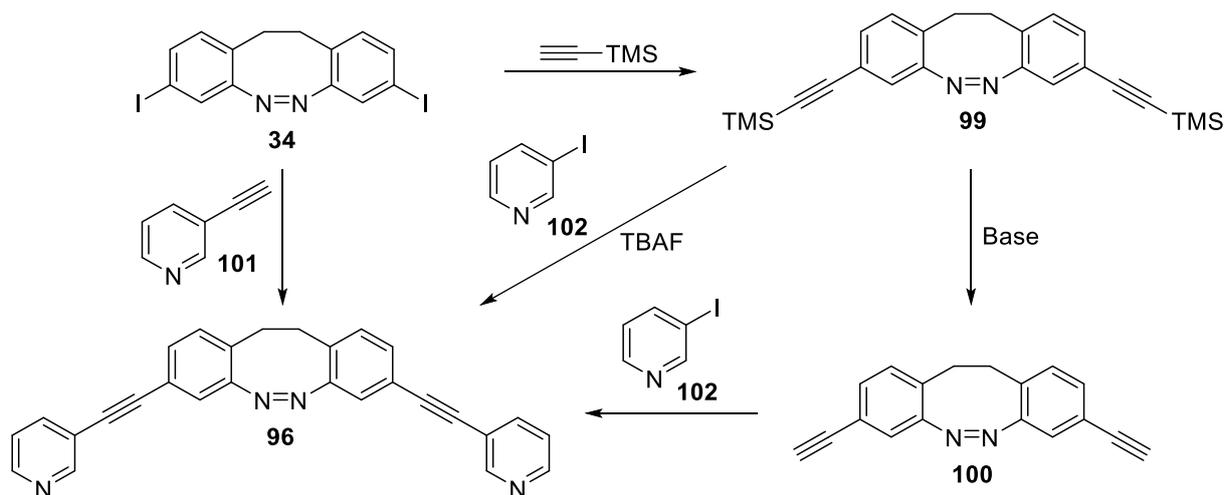
#### 3.9.1 Diazocine als Bausteine in „atmenden“ Käfigen

Das Interesse, neue Diazocin-Derivate zu synthetisieren und in verschiedenste Anwendungen zu bringen, ist im letzten Jahrzehnt um ein Vielfaches gestiegen. Neben so genannten Heterodiazocinen, bei denen ein Kohlenstoffatom in der Ethylenbrücke durch Stickstoff<sup>[47]</sup>, Schwefel<sup>[46,69]</sup> oder Sauerstoff<sup>[69]</sup> getauscht wird, wurden Diazocine ebenfalls auf Triazatriangulen-Plattformen,<sup>[52]</sup> in Peptiden<sup>[51]</sup> oder weiterführenden photopharmakologischen Anwendungen<sup>[72]</sup> verwendet. Weiterhin denkbar ist der Einsatz von Diazocinen in supramolekularen Käfigstrukturen.<sup>[54]</sup> Hierdurch könnten bekannte Systeme, die der Diazocinstruktur ähneln, um die Funktion der Schaltbarkeit und damit der strukturellen Änderung erweitert werden. Solche Systeme sollten in Kooperation mit CLEVER der Technischen Universität zu Dortmund untersucht werden. Die hierfür benötigten Diazocine **96**, **97** und **98** wurden nach bereits bekannten Käfigsystemen designt und ausgehend vom Diiod-Diazocin **34** hergestellt (Abb. 3.52).<sup>[54,55]</sup>



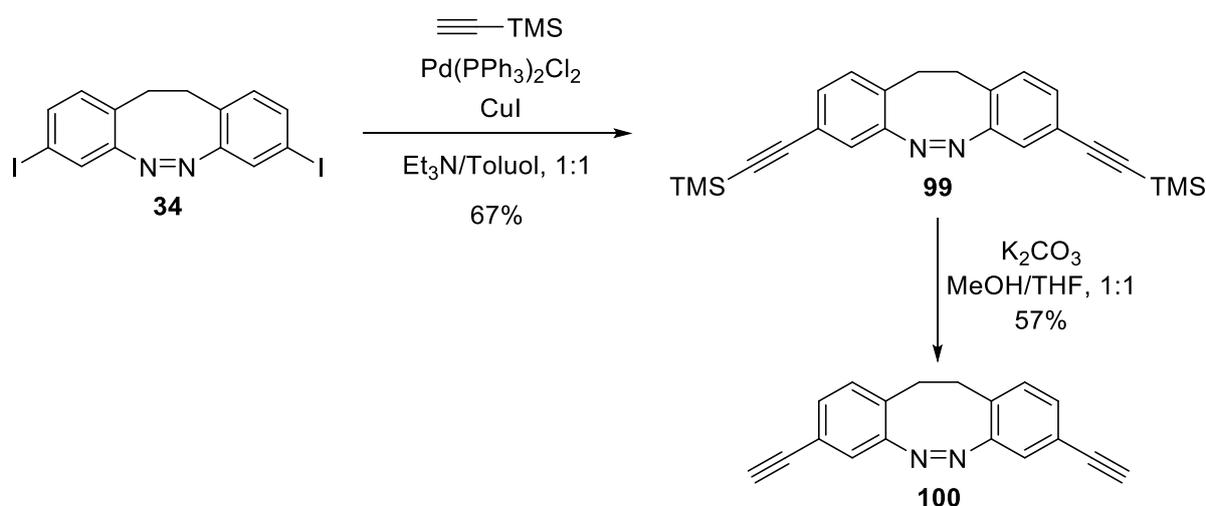
**Abb. 3.52:** Die für photoschaltbare Käfigsysteme synthetisierten Verbindungen. Die Diazocine sind mit Ethinylpyridinen **96**, Ethinylisochinolin **97** und Salicylaldehyden **98** substituiert.

Beginnend mit dem Ethinylpyridin-Derivat **96** sollte dieses über drei Wege mittels Sonogashira-Kupplung hergestellt werden (Abb. 3.53).



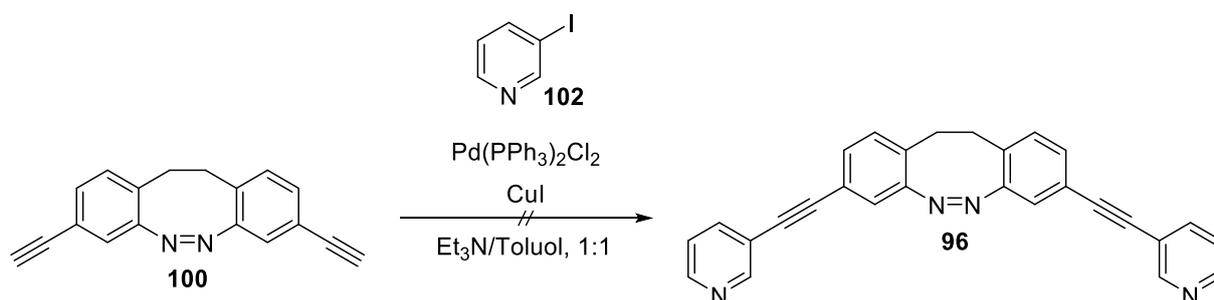
**Abb. 3.53:** Das Pyridin-Derivat **96** sollte ausgehend vom Diiod-Diazocin **34** auf drei Wegen hergestellt werden: Durch Umsetzung von **34** mit 3-Ethynylpyridin (**101**), *in situ* Entschützung der Acetylene **99** und Sonogashira-Kupplung mit 3-Iodpyridin (**102**) oder durch Isolierung des entschützten Diethynyl-Derivates **100** und anschließender Sonogashira-Kupplung mit 3-Iodpyridin (**102**).

Ausgehend vom Diiod-Diazocin **34** wurde unter Verwendung von Ethynyltrimethylsilan, Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und Kupfer(I)iodid in einem Triethylamin/Toluol-Gemisch in Anlehnung an TELLKAMP (*Z*)-3,8-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-11,12-dihydrodibenzo-[*c,g*][1,2]diazocin (**99**) in einer Ausbeute von 67% hergestellt.<sup>[109]</sup> Die anschließende Entschützung mit Kaliumcarbonat als Base in einem Methanol/Tetrahydrofuran-Lösungsmittelgemisch wurde mit einer Ausbeute von 57% erfolgreich durchgeführt (Abb. 3.54).<sup>[109]</sup>



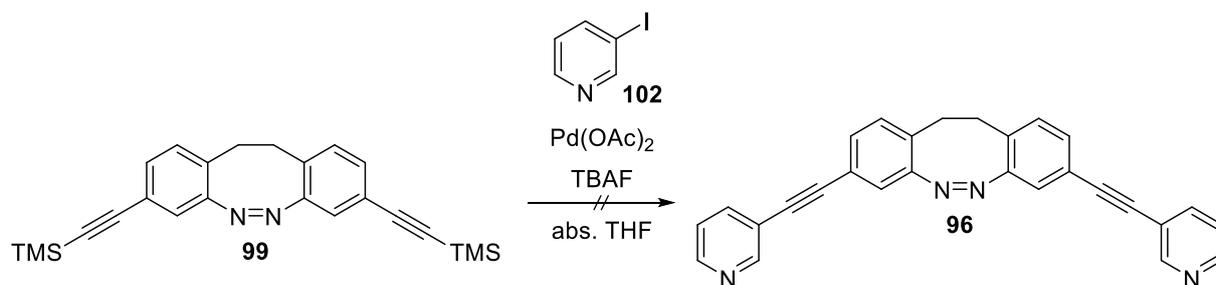
**Abb. 3.54:** Das Diethynyl-Diazocin **100** wurde erfolgreich über zwei Reaktionsschritte aus dem Diiod-Diazocin **34** hergestellt. Die Ausbeute über beide Stufen betrug 38%.

Das so erhaltene (*Z*)-3,8-Diethinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**100**) sollte anschließend mit 3-Iodpyridin (**102**), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid und Kupfer(I)iodid in einem Triethylamin/Toluol-Gemisch in Anlehnung an TELLKAMP und BLOCH zum Di(ethinylpyridin)diazocin **96** umgesetzt werden (Abb.3.55).<sup>[54,109]</sup> Die Reaktion wurde jedoch nicht erfolgreich durchgeführt. Auch nach mehrmaligen Versuchen konnte lediglich 3-Iodpyridin (**102**) zurückgewonnen und keine schaltbare Verbindung mittels dünnschichtchromatographischer Untersuchungen festgestellt werden.



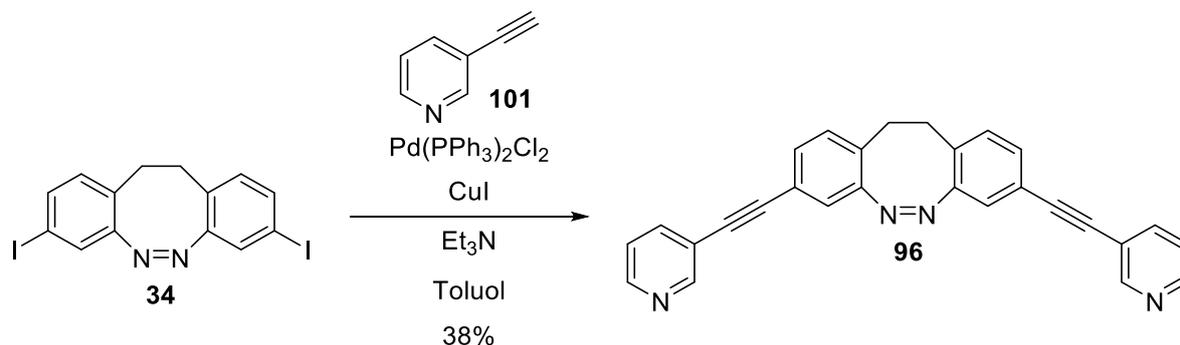
**Abb. 3.55:** Das gewünschte Diazocin **96** konnte in der Sonogashira-Kupplung ausgehend vom Diethinyl-Diazocin **100** nicht erhalten werden. Mittels dünnschichtchromatographischer Reaktionskontrolle konnten weder Ausgangsstoff **100** noch andere photoschaltbare Verbindungen festgestellt werden.

Weiterhin wurde versucht, das Di(ethinylpyridin)diazocin **96** aus dem trimethylsilyl (TMS)-geschützten Diazocin **99** herzustellen. In Anlehnung an eine Vorschrift von SØRENSEN wurde erst *in situ* mit Tetrabutylammoniumfluorid in wasserfreiem Tetrahydrofuran entschützt und anschließend palladiumkatalysiert mit Palladium(II)acetat und 3-Iodpyridin (**102**) zum Di(ethinylpyridin)-Derivat **96** umgesetzt (Abb. 3.56).<sup>[151]</sup> Vorteil hierbei ist der Verzicht auf Kupfer(I)salze und damit das Unterbinden der Glaser-Kupplung. Die Umsetzung zum Kupplungsprodukt **96** konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden, weshalb von diesem Weg ebenfalls abgesehen wurde.



**Abb. 3.56:** Weiterhin wurde versucht, das Zielmolekül **96** aus dem trimethylsilyl-geschützten Diazocin **99** herzustellen. Hierzu sollten die TMS-Schutzgruppen *in situ* entfernt und anschließend die Kupplung durchgeführt werden. Das Di(ethynylpyridin)diazocin **96** wurde nicht erhalten.

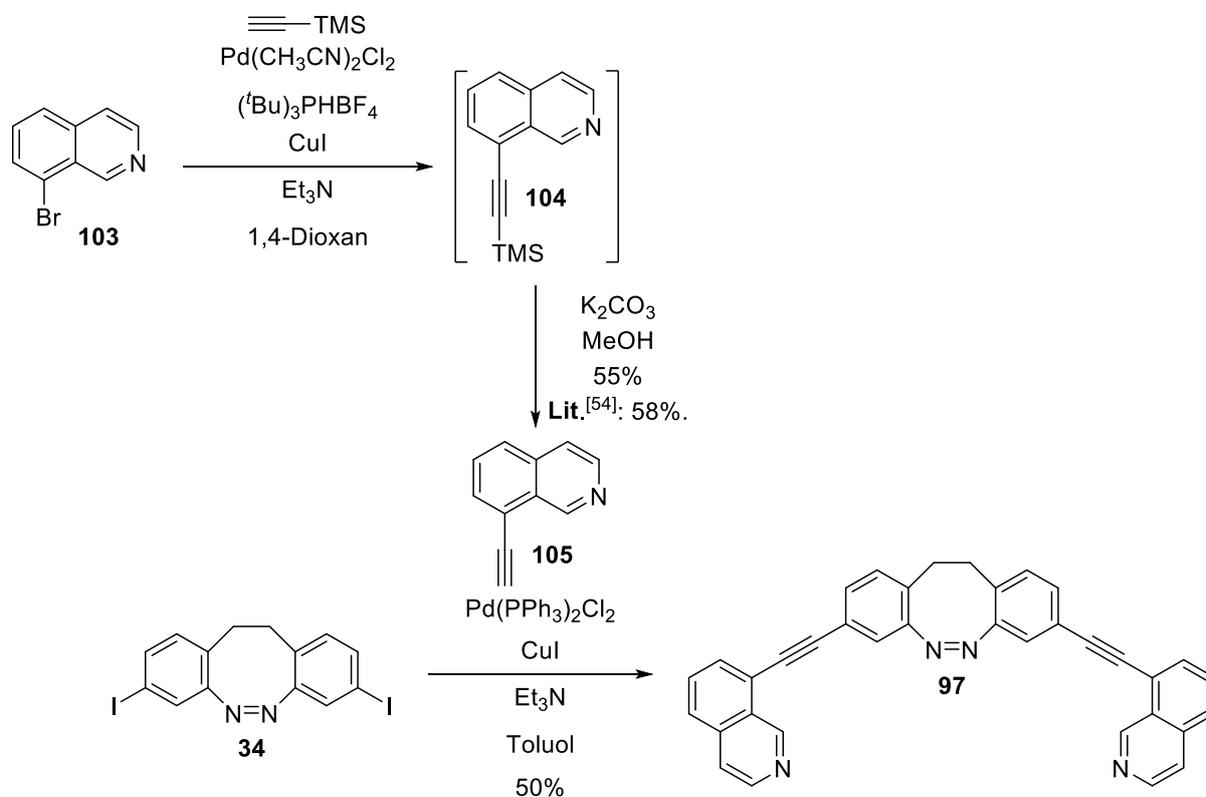
Eine dritte Möglichkeit, die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurde, ist die Sonogashira-Kupplung mit umgekehrten Funktionalitäten ausgehend vom Diiod-Diazocin **34** (Abb. 3.57). Das Pyridin-Derivat **96** wurde angelehnt an TELLKAMP unter Verwendung von 3-Ethynylpyridin (**101**), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, Kupfer(I)iodid und Triethylamin in frisch destilliertem Toluol erfolgreich mit einer Ausbeute von 38% hergestellt.<sup>[109]</sup>



**Abb. 3.57:** Das Di(ethynylpyridin)diazocin **96** wurde erfolgreich durch mehrmalige Variation der Reagenzien und Bedingungen in einer Ausbeute von 38% erhalten.

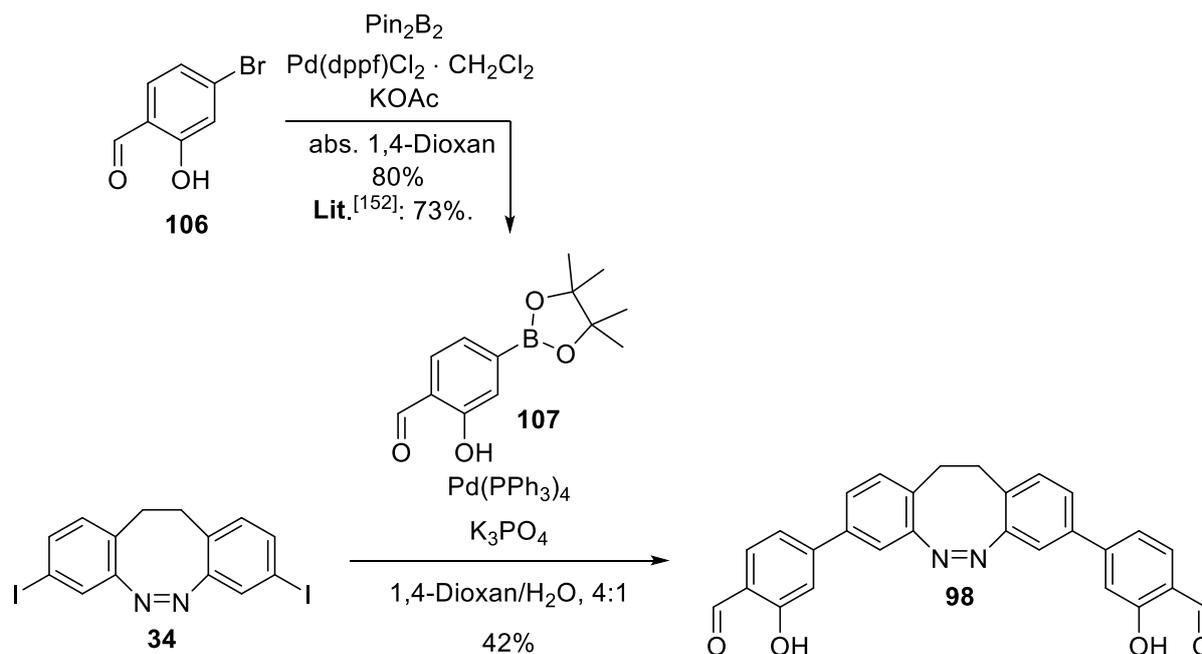
Nach erfolgreicher Synthese des Di(ethynylpyridin)diazocins **96** sollte anschließend mit den Arbeiten an dem Ethynylisochinolin-Derivat **97** begonnen werden, welches ebenfalls mittels Sonogashira-Kupplung hergestellt wurde (Abb. 3.58). Hierzu wurde 8-Bromisochinolin (**103**) erst in einer Sonogashira-Kupplung mit Ethynyltrimethylsilan, Bis(acetonitril)palladium(II)-dichlorid und Kupfer(I)iodid als Katalysatoren, Tri-(*tert*-butyl)phosphonium Tetrafluorborat als Kupplungsadditiv und Triethylamin in 1,4-Dioxan und anschließender Entschützung mit Kaliumcarbonat in Methanol zu 8-Ethynylisochinolin (**105**) nach BLOCH umgesetzt.<sup>[54]</sup> Die Ausbeute über zwei Stufen betrug 55%. Das entschützte Isochinolin **105** wurde abschließend in einer Sonogashira-Kupplung mit dem Diiod-Diazocin **34** in einer Ausbeute von 50% zum

Di(ethynylisochinolin)diazocin **97** umgesetzt. Die Reaktion wurde unter analogen Bedingungen zum Di(ethynylpyridin)diazocin **96** durchgeführt.



**Abb. 3.58:** Das Ethynylisochinolin **105** wurde über zwei Stufen nach Bloch hergestellt und anschließend mit dem Diiod-Diazocin **34** in einer Sonogashira-Kupplung zum Di(ethynylisochinolin)diazocin **97** umgesetzt.<sup>[54]</sup>

Das dritte Derivat Di(salicylaldehyd)diazocin **98** sollte ebenfalls angelehnt an bekannte Methoden hergestellt werden (Abb.3.59). Hierzu wurde 4-Brom-2-hydroxybenzaldehyd (**106**) nach MAMIYA mit Bis(pinacolato)diboron, [1,1'-Bis(diphenylphosphino)ferrocen]palladium(II)-dichlorid und Kaliumacetat in wasserfreiem 1,4-Dioxan in einer Ausbeute von 80% zum Pinacolester **107** umgesetzt.<sup>[152]</sup> Das Di(salicylaldehyd)-Derivat **98** wurde in einer anschließenden Suzuki-Kupplung angelehnt an DOMMASCHK unter Verwendung des Diiod-Diazocins **34**, des Pinacolesters **107**, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Kaliumphosphat in einem 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisch in einer Ausbeute von 42% hergestellt.<sup>[153]</sup>



**Abb. 3.59:** Das Di(salicylaldehyd)diazocin **98** wurde erfolgreich in einer Suzuki-Kupplung aus dem Diiod-Diazocin **34** und dem Salicylaldehydpinakolester **107** hergestellt.

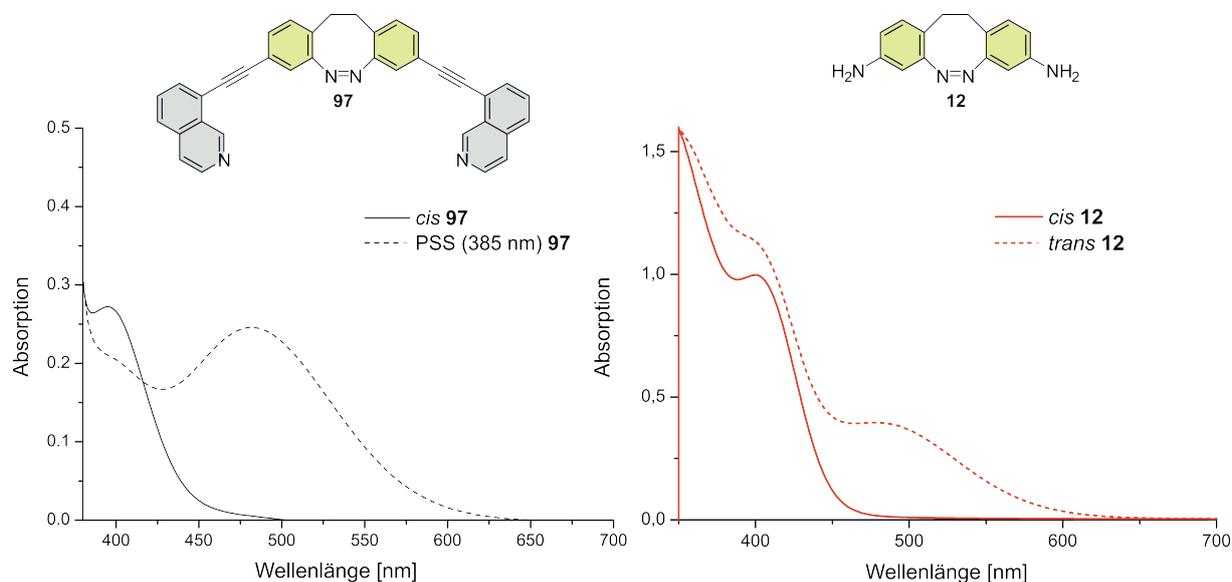
Die Ethinyl-Derivate **96** und **97** wurden bereits photochemisch in verschiedenen Lösungsmitteln, unter anderem Acetonitril und Chloroform, untersucht (Tab. 3.3).

**Tab. 3.3:** Photostationäre Gleichgewichte (PSS), Absorptionsmaxima und Halbwertszeiten, bestimmt mittels NMR- und UV-Spektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Temperatur von 25 °C.

Molekül	Lösungsmittel	PSS (385 nm)	PSS (530 nm)	$\lambda_{\text{max}}$ ( <i>cis</i> )	$\lambda_{\text{max}}$ ( <i>trans</i> )	$t_{1/2}$ (UV) [h] bei 25 °C
		[%] <i>trans</i>	[%] <i>cis</i>	[nm]	[nm]	
<b>3</b>	MeCN	87	>99	402	486	15.3
<b>12</b>	MeCN	30	>99	401	487	24.8
<b>96</b>	MeCN	60	>99	407	484	7.3
	$\text{CHCl}_3$	59	>99	403	485	5.5
	DMSO	58	>99	400	487	7.4
<b>97</b>	MeCN	14	>99	394	482	7.4
	$\text{CHCl}_3$	39	>99	393	487	5.4
	DMSO	36	>99	386	484	7.4

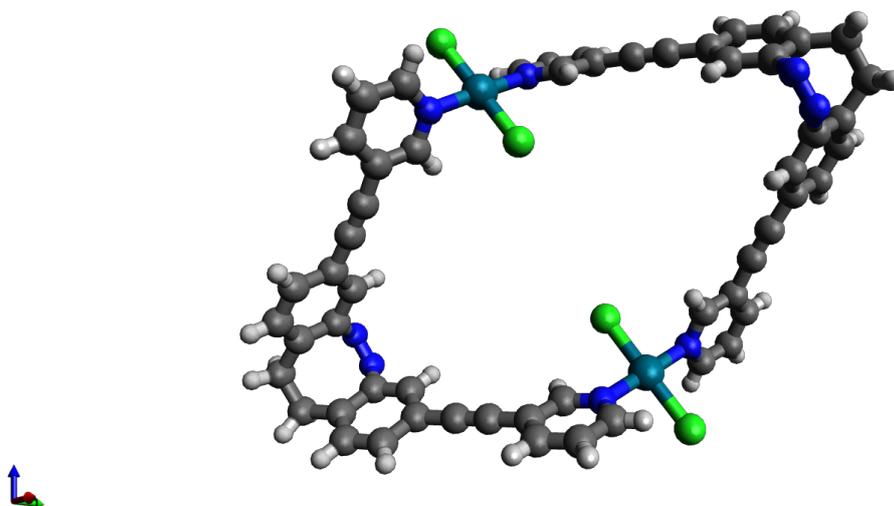
Ein Vergleich der neuen Derivate **96** und **97** mit dem Stammsystem **3** zeigt, dass sowohl das photostationäre Gleichgewicht sowie die Halbwertszeiten geringer ausfallen. Dies kann an den sterisch anspruchsvollen Substituenten (Ethinylpyridin **96** bzw. Isochinolin **97**) liegen, wodurch eine *cis/trans*-Isomerisierung gehindert sein kann. Weiterhin fällt auf, dass das Isochinolin-Derivat **97** dem Diamino-Diazocin **12** bezüglich des Schaltverhaltens und des UV-

Vis-Spektrums sehr ähnlich ist (Abb. 3.60). Die Absorptionsbanden sind nicht klar voneinander separiert, wodurch eine hohe Anreicherung des *trans*-Isomeres **97** nicht möglich ist.



**Abb. 3.60:** Gegenüberstellung der UV-Vis-Spektren des Ethynylisochinolins-**97** und des Diamino-Derivats **12**. Die Absorptionsbanden sind nicht klar voneinander separiert, wodurch eine hohe Konversion zum jeweiligen *trans*-Isomer nicht möglich ist.

Die Derivate **96-98** werden zurzeit im Arbeitskreis CLEVER der Technischen Universität zu Dortmund auf ihre Komplexbildung untersucht. In ersten Vorversuchen wurde gezeigt, dass das *cis*-Ethynylpyridin-Derivat **96** mit Palladium(II)chlorid  $[\{Pd(Cl)_2\}_2*cis*\text{-Diazocin}_2]$ -Komplexe bildet (Abb. 3.61). Die Komplexe wurden wiederum mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 385$  nm belichtet, wodurch sich ein *trans*-Käfig ( $Pd_2*trans*\text{-Diazocin}_2$ ) bildete. In dessen Hohlraum wurden weiterführend erfolgreich verschiedene Gast-Verbindungen eingelagert. Durch thermische Relaxation konnte beobachtet werden, wie sich der *cis*-Käfig zurückbildet und der Gast somit aus dem sich ändernden Hohlraum verdrängt wurde. Diese photoschaltbaren Käfige könnten demnach zum Beispiel in der Wirt-Gast-Chemie Anwendungen finden.<sup>[154]</sup>



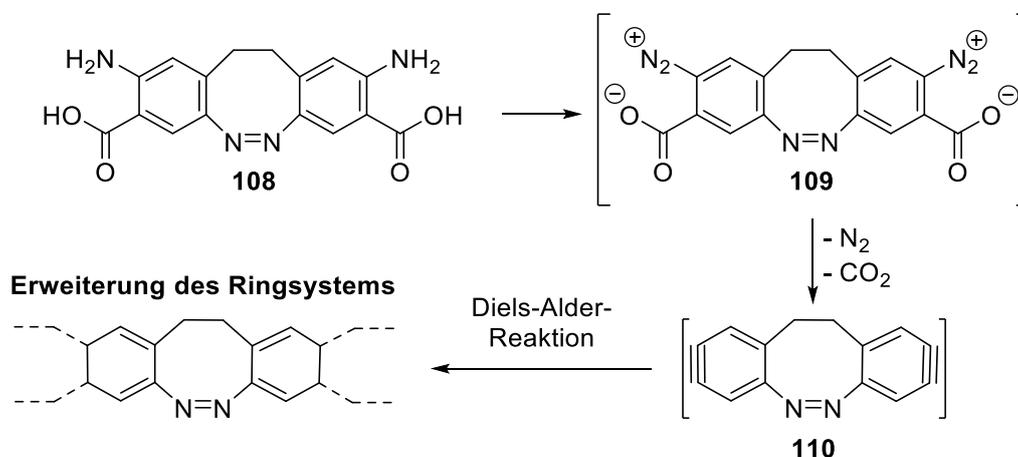
**Abb. 3. 61:** Das *cis*-Ethynylpyridin-Derivat **96** wurde mit Palladium(II)chlorid kristallisiert. Der  $\{[Pd(Cl)_2]_2 cis\text{-Diazocin}_2\}$ -Komplex kann in Lösung durch Belichtung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 385$  nm in einen *trans*-Käfig mit der Struktur  $(Pd_2 trans\text{-Diazocin}_2)$  überführt werden. Dieser Prozess ist reversibel.

Weitere Untersuchungen der Eigenschaften sowie Komplexbildungsversuche mit den Isochinolin-**97** und dem Salicylaldehyd-Derivaten **98** stehen zum Zeitpunkt der Anfertigung dieser Arbeit noch aus.

### 3.9.2 Diazocin-Synthese über Arin-Intermediate

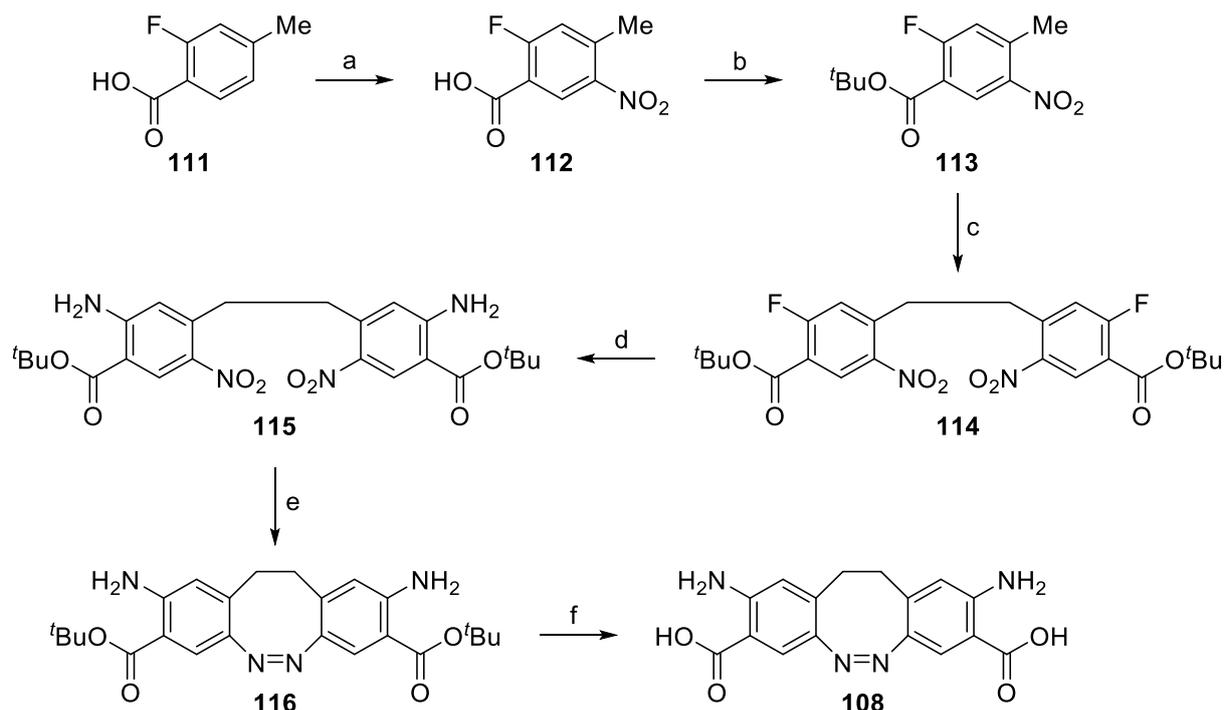
Neue Methoden zur Herstellung von Diazocinen und deren Substitution sind ein fortwährendes Ziel. Vor allem die Idee, neue Diazocin-Derivate aus Arinen zu bilden, wird im Arbeitskreis HERGES untersucht. Bei Arinen handelt es sich aufgrund der hohen Ringspannung um sehr reaktive Verbindungen, die meist nur als Intermediate bei nucleophilen aromatischen Substitutionsreaktionen auftreten.<sup>[155]</sup> Sie wurden erstmals von BACHMANN und CLARKE 1927 als reaktives Intermediat beobachtet und in den 1950er Jahren von ROBERTS und Co-Autoren weiterführend untersucht.<sup>[156-158]</sup> Im Rahmen dieser Arbeit wurden erste Reaktionen zu Arinvorstufen durchgeführt (Abb. 3.62). Um generell die Substitutionsmöglichkeiten über Diazocin-basierte Arine untersuchen zu können, müssen entsprechende Diazocinvorstufen hergestellt werden. Hierbei wurde (*Z*)-2,9-Diamino-3,8-dicarbonsäure-11,12-dihydrodibenzoc[*c,g*][1,2]diazocin (**108**) als geeignete Vorstufe ausgewählt, welches in Folgereaktionen *in situ* über ein Diazoniumcarboxylat-Derivat **109** zum Arin **110** umgesetzt werden sollte.<sup>[159]</sup> Da das Arin **110** aufgrund des starren Ringsystems sehr reaktiv ist, soll der Nachweis über eine

erfolgreiche Bildung des Arins **110** mittels einer Folgereaktionen wie beispielsweise einer Diels-Alder-Reaktion erfolgen.



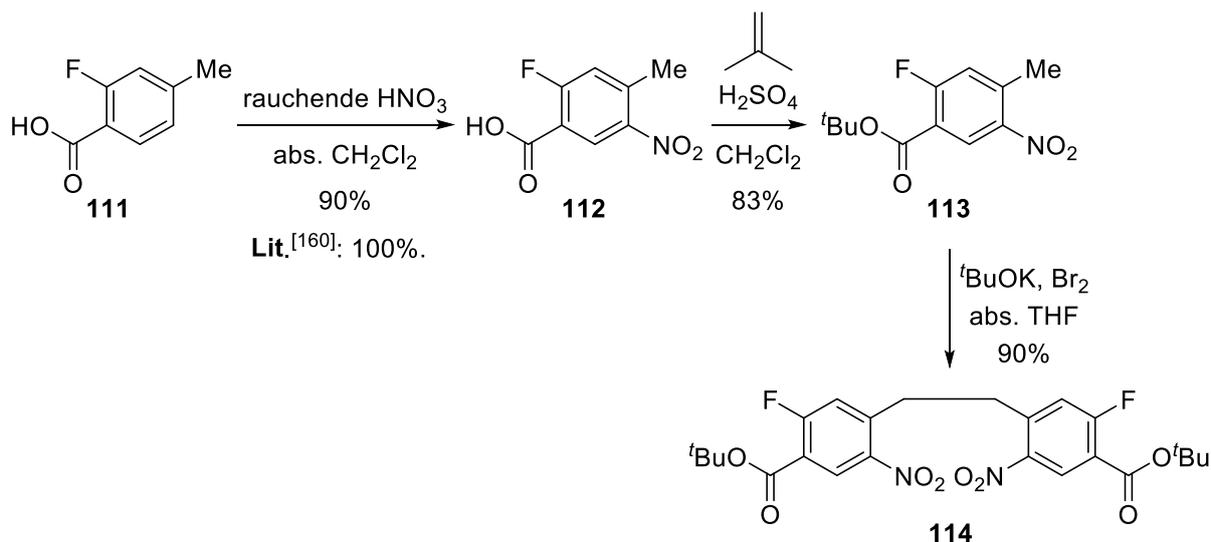
**Abb. 3.62:** Mögliche Reaktion zum Arin **110** aus einem tetrasubstituierten Diazocin **108**. Durch Umsetzung der Amine zu Diazoniumsalzen **109** und anschließender Eliminierung kann das Arin **110** gebildet werden.

Das Diamino-dicarbonsäure-substituierte Diazocin **108** sollte auf verschiedenen Wegen hergestellt werden (Abb. 3.63). Ausgehend von 2-Fluor-4-methylbenzoesäure (**111**) sollte erst eine Nitrierung in 5-Position durchgeführt werden.<sup>[160]</sup> Anschließend sollte die Säure **112** als *tert*-Butylester **113** geschützt werden, um nachfolgend unter basischen Bedingungen die oxidative Dimerisierung durchführen zu können.<sup>[12,45]</sup> Die Amine **115** sollen mittels nucleophiler Aromatensubstitution eingeführt werden.<sup>[161]</sup> Nach reduktiver Azocyclisierung zu **116** soll abschließend durch saure Entschützung das Zielmolekül **108** erhalten werden.<sup>[99]</sup>



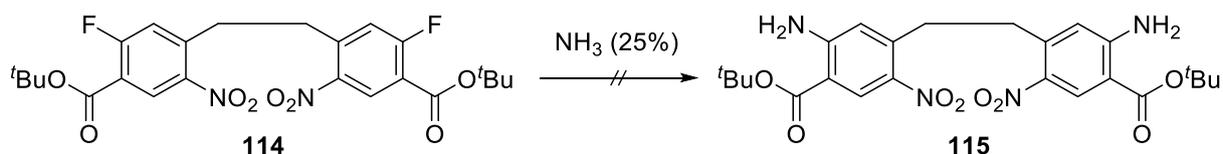
**Abb. 3.63:** Geplanter Reaktionsweg zum 3,3'-Dicarbonsäure-4,4'-diamino-Diazocins **108** ausgehend von 2-Fluor-4-methylnitrobenzoesäure (**111**). a) Nitrierung in 5-Position, b) Schützung der Carbonsäure **112** als *tert*-Butylester **113**, c) oxidative C-C-Kupplung, d) Nucleophile Aromatensubstitution, e), oxidative Azocyclisierung, f) Entschützung des *tert*-Butylesters **116**.

Die Nitrierung von 2-Fluor-4-methylbenzoesäure (**111**) nach einer Vorschrift von LUO wurde mit einer Ausbeute von 95% durchgeführt (Abb. 3.64). Anstatt wie in der Literatur beschrieben wurde von der Verwendung eines Schwefelsäure/Salpetersäure-Gemisches abgesehen und ausschließlich rauchende Salpetersäure verwendet.<sup>[160]</sup> Als Lösungsmittel wurde zusätzlich wasserfreies Dichlormethan eingesetzt. Die anschließende Schützung mit Isobutylen und konzentrierter Schwefelsäure und die oxidative C-C-Kupplung wurden in Anlehnung an MOORMANN mit Kalium-*tert*-butanolat als Base und Brom als Oxidationsmittel in wasserfreiem Tetrahydrofuran durchgeführt.<sup>[12]</sup> Das so erhaltene Dimer 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-fluor-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester) (**114**) konnte über drei Stufen in einer Gesamtausbeute von 67% hergestellt werden. Weiterhin sind die Synthesen reproduzierbar und auch im Grammaßstab durchführbar, was eine gute Grundlage für die weiterführenden Reaktionen zum Diamino-dicarbonsäure-substituierten Diazocin **108** bildet.



**Abb. 3.64:** Zu Beginn wurde 2-Fluor-4-methylbenzoesäure (**111**) in 5-Position nitriert, die Carbonsäure **112** anschließend mit Isobutylene als *tert*-Butylester **113** geschützt und abschließend die Dinitro-Zwischenstufe **114** in einer oxidativen C-C-Kupplung angelehnt an MOORMANN erhalten. Die Ausbeute über drei Stufen beträgt 67%.

Die nachfolgende nucleophile Substitution kann auf verschiedene Weisen durchgeführt werden. Ein Blick in die Literatur zeigt jedoch, dass viele Umsetzungen zum Amin bei erhöhten Drücken durchgeführt werden.<sup>[161-165]</sup> Demnach wurde die Dinitro-Zwischenstufe **114** mit wässriger Ammoniaklösung in einem Autoklaven vorgelegt und für mehrere Stunden bei erhöhtem Druck umgesetzt (Abb. 3.65).



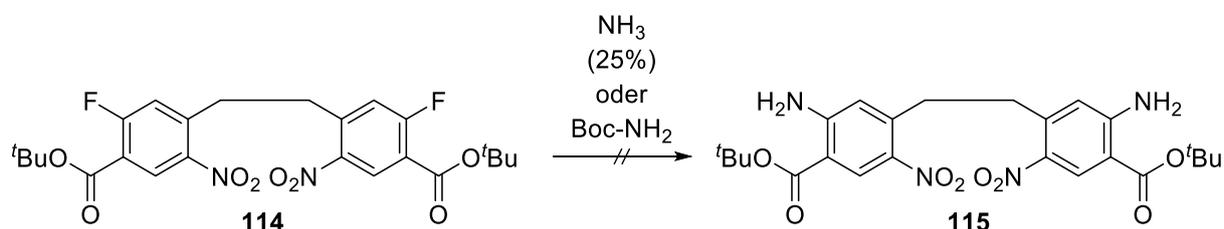
**Abb. 3.65:** Die anschließende nucleophile Substitution zum Diamin **115** wurde nicht erfolgreich durchgeführt. Auch nach Variation der Reaktionsbedingungen wurde kein Produkt **115** erhalten.

Das gewünschte Produkt **115** wurde jedoch nicht isoliert (Tab. 3.4). Die Reaktionslösung war entweder vollständig zersetzt (Ansatz 1, Tab. 3.4) oder konnte nicht aufgearbeitet werden (Ansatz 2-3, Tab. 3.4). NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten weiterhin kein definiertes Produkt. Es wird davon ausgegangen, dass während der Umsetzung mit wässriger Ammoniaklösung der *tert*-Butylester gespalten wurde. Durch die basischen Bedingungen liegen die Carbonsäuren deprotoniert als Carboxylate vor, wodurch eine Aufreinigung mittels Extraktion und anschließender Chromatographie schwierig ist. Durch Ansäuern der Lösungen würden die Amine wiederum protoniert werden und ebenfalls in wässriger Lösung verbleiben.

**Tab. 3.4:** Die nucleophile Aromatensubstitution wurde mehrmals durchgeführt, wobei die Temperatur, der Druck bzw. die Reaktionszeit variiert wurden.

Ansatz	Temperatur / °C	Druck / bar	Zeit / h
1	180	50	21
2	130	30	21
3	130	30	12

Weiterhin wurde versucht, das Molekül **115** ohne erhöhten Druck herzustellen (Abb. 3.66). Als Aminierungsreagenzien wurden wässrige Ammoniaklösung bzw. *tert*-Butylcarbamat verwendet.

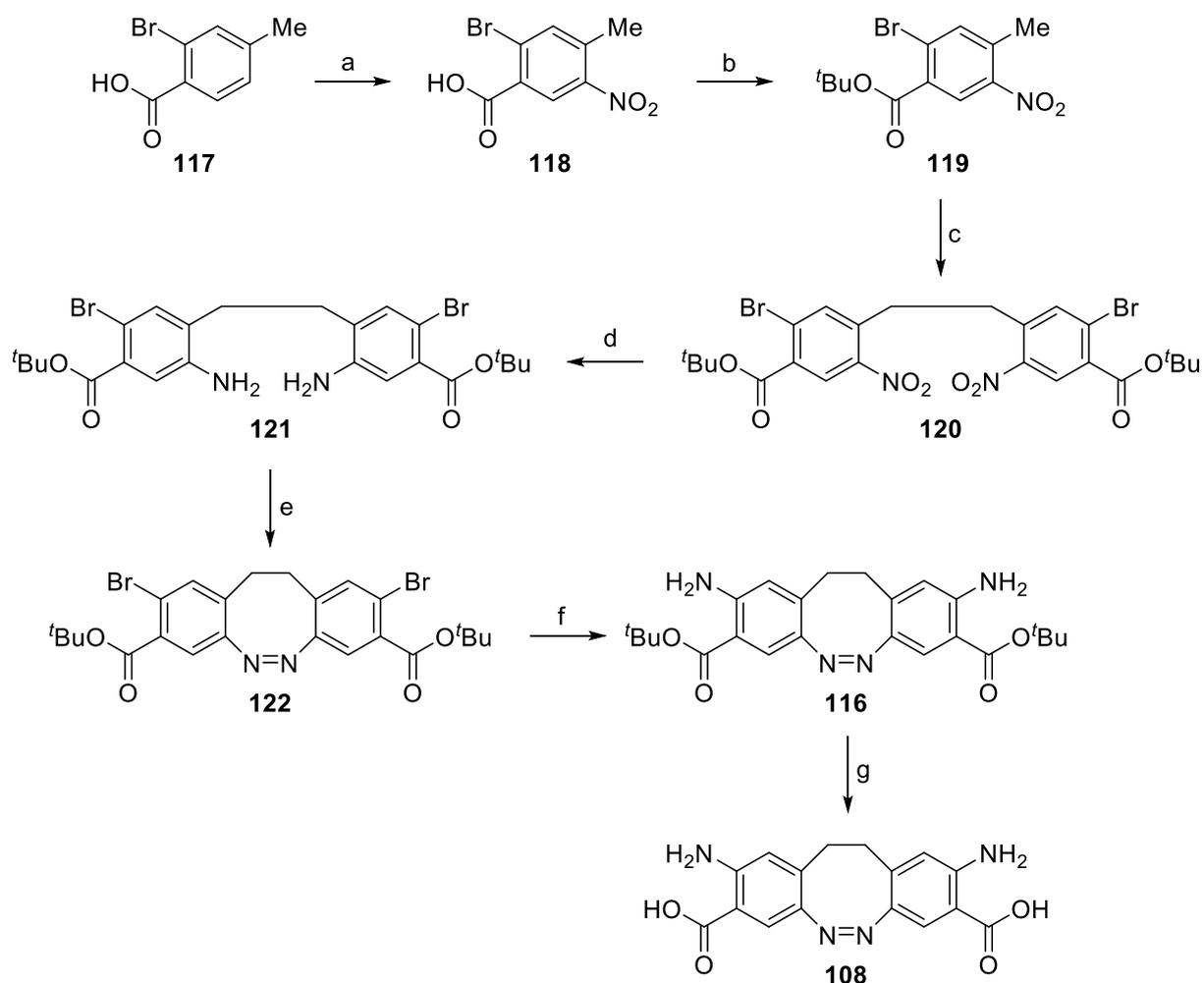


**Abb. 3.66:** Eine reguläre Reaktionsführung unter Verwendung von wässriger Ammoniaklösung oder *tert*-Butylcarbamat führte nicht zum Diamin **115**.

**Tab. 3.5:** Reaktionsansätze, die nicht im Autoklaven durchgeführt wurden. Die Ansätze wurden jeweils unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Variiert wurde hierbei das Reagenz, die Zeit, die Temperatur, das Lösungsmittel bzw. weitere Additive zugesetzt.

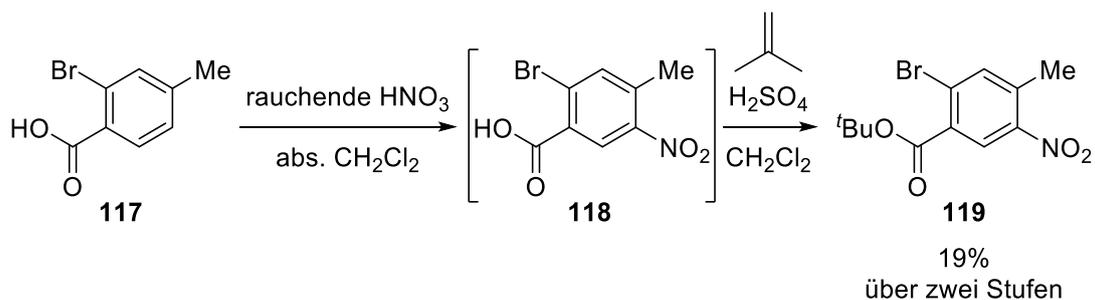
Ansatz	Reagenz	Zeit	Temperatur	Lösungsmittel	Weitere Reagenzien
1	25%ige NH <sub>3</sub>	17 h	Rückfluss	EtOH	-
2	25%ige NH <sub>3</sub>	21 h	50 °C	EtOH	-
3	25%ige NH <sub>3</sub>	17 h	Rückfluss	THF	-
4	Boc-NH <sub>2</sub>	71 h	90 °C	1,4-Dioxan	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
5	Boc-NH <sub>2</sub>	24 h	Rückfluss	THF (abs.)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
6	Boc-NH <sub>2</sub>	24 h	140 °C	DMF (abs.)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>

Das gewünschte Diamin **115** wurde abermals nicht erfolgreich isoliert (Tab. 3.5). Da an dieser Stelle kein Fortschritt erlangt werden konnte, wurde diese Syntheseroute nicht weiter verfolgt und stattdessen alternative Synthesewege untersucht. Hierbei sollte von 2-Brom-4-methylbenzoesäure (**117**) ausgegangen werden (Abb. 3.67). Im Unterschied zur ersten Reaktionsroute sollten die Amine nicht mittels nucleophiler Aromatensubstitution auf Stufe der Dinitro-Zwischenstufe **120** sondern erst nach Bildung des Diazocins **122** über eine Ullmann-Aminierungsreaktion eingeführt werden.<sup>[126]</sup>



**Abb. 3.67:** Möglicher Reaktionsweg ausgehend von 2-Brom-4-methylbenzoesäure (**117**). a) Nitrierung in 5-Position, b) Bildung des *tert*-Butylesters **119**, c) oxidative C-C-Kupplung, d) Reduktion, e) oxidative Azocyclisierung, f) Ullmann-Aminierung, g) Entschützung der Carbonsäuren **116**.

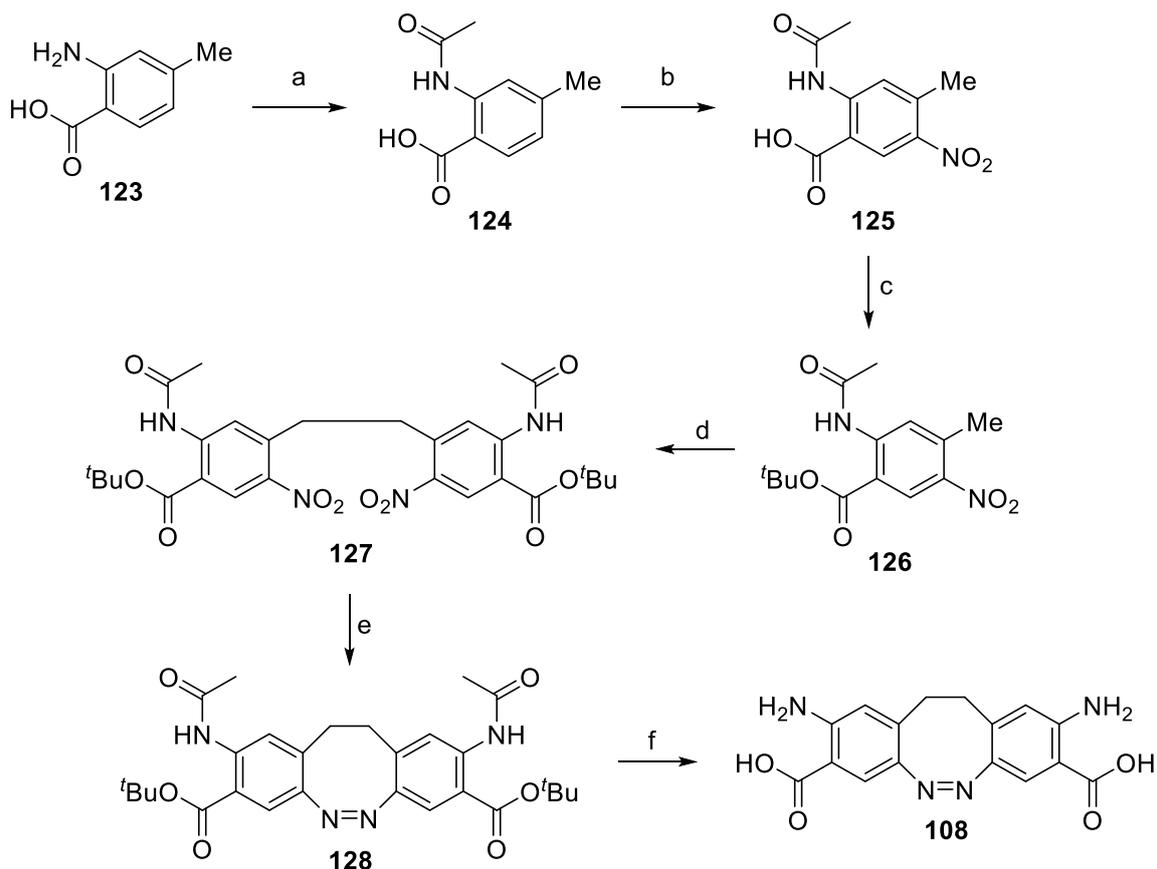
Angelehnt an HERBABNY wurde 2-Brom-4-methylbenzoesäure (**117**) unter Verwendung von rauchender Salpetersäure in wasserfreiem Dichlormethan in 5-Position nitriert und anschließend säurekatalytisch mit Isobutylen und konzentrierter Schwefelsäure in Anlehnung an MOORMANN als *tert*-Butylester **119** geschützt (Abb. 3.68).<sup>[12,166]</sup> Neben der Nitrierung in 5-Position wurde ebenfalls in 3-Position nitriert (Verhältnis 3:1). Die Konstitutionsisomere konnten nicht voneinander getrennt werden, weshalb das Gemisch weiter umgesetzt wurde. Nach der säurekatalysierten Schutzungsreaktion konnte der gewünschte Ester 2-Brom-4-methyl-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (**119**) erfolgreich in einer Ausbeute von 19% über zwei Stufen isoliert werden.



**Abb. 3.68:** 2-Brom-4-methylbenzoesäure (**117**) wurde analog zum Fluor-Derivat **111** in 5-Position nitriert. Da das in 3-Position nitrierte Nebenprodukt nicht abgetrennt werden konnte, wurde das Gemisch weiter umgesetzt. Der *tert*-Butylester **119** wurde über zwei Stufen in einer Ausbeute von 19% erhalten.

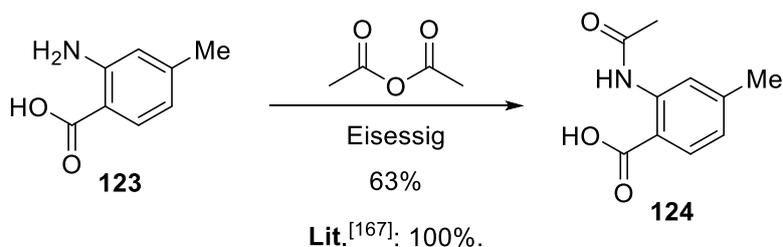
Die anschließende oxidative Dimerisierung mit Kalium-*tert*-butanolat und Brom in wasserfreiem Tetrahydrofuran in Anlehnung an MOORMANN wurde ebenfalls durchgeführt, das Produkt **120** konnte jedoch nicht in Reinform erhalten werden.<sup>[45]</sup> Weiterführende Optimierungen und Aufreinigungsversuche sollen zukünftig untersucht werden.

Zur Darstellung des Diamino-dicarbonsäure-substituierten Diazocins **108** sollte als weitere Alternative von 2-Amino-4-methylbenzoesäure (**123**) ausgegangen werden (Abb. 3.69).



**Abb. 3.69:** Dritter möglicher Syntheseweg zur Herstellung des tetrasubstituierten Diazocins **108**. a) Schützung des Amins **123** als Acetamid **124**, b) Nitrierung in 5-Position, c) Schützung der Carbonsäure **125**, d) oxidative C-C-Kupplung, e) reduktive Azocyclisierung, f) Entschützung der funktionellen Gruppen **128**.

Hierzu sollte das freie Amin **123** erst als Acetamid **124** geschützt werden, damit eine Nitrierung in 5-Position möglich ist. Die folgenden Reaktionen können analog zu den bereits aufgezeigten Wegen durchgeführt werden. Die Umsetzung zum Acetamid **124** konnte erfolgreich mit einer Ausbeute von 63% nach LICHTENTHALER mit Essigsäureanhydrid in Eisessig durchgeführt werden (Abb. 3.70).<sup>[167]</sup>

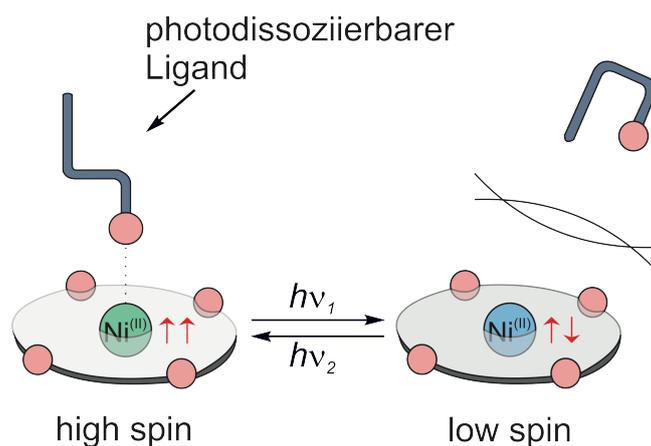


**Abb. 3.70:** Die Umsetzung des Amins **123** zum Acetamid **124** wurde nach LICHTENTHALER durchgeführt. Das Produkt **124** konnte erfolgreich mit einer Ausbeute von 63% erhalten werden.<sup>[167]</sup>

Die elektrophile Aromatensubstitution zu 2-Acetamid-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (**125**) ist zum jetzigen Zeitpunkt ausstehend. Sollte die Umsetzung jedoch gelingen, wäre ebenfalls ein vielversprechender Baustein zur Synthese der Arinvorstufe (*Z*)-2,9-Diamino-3,8-dicarbon-säure-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**108**) vorhanden. Dementsprechend wurden erste Fortschritte auf dem Weg zur Herstellung eines Arin-Diazocins erzielt.

### 3.9.3 Synthese heterocyclisch annelierter Diazocine

Ein letztes Themengebiet, welches im Rahmen dieser Arbeit begonnen wurde, ist die Synthese heterocyclisch annelierter Diazocine. Diese sollen anknüpfend an Arbeiten von THIES *et al.* als photodissoziierbare Liganden (PDLs) eingesetzt werden (Abb. 3.71).<sup>[168-170]</sup> Als photodissoziierbare Liganden wurden unter anderem Azopyridine untersucht, die nur in ihrer thermodynamisch stabilen *trans*-Konfiguration an das verwendete Nickel(II)-Metallzentrum binden konnten. Aus sterischen Gründen wurde nach Belichtung zur metastabilen *cis*-Konfiguration eine Dekoordination beobachtet. Durch Koordination und Dekoordination des externen Liganden konnte ein Spinzustandswechsel von  $S = 1$  (koordiniert, *high spin*) zu  $S = 0$  (dekoordiniert, *low spin*) beim Nickel(II)-Metallzentrum beobachtet werden. Das zugrundeliegende Konzept, welches im Arbeitskreis HERGES entwickelte wurde, wird als *Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switch* (LD-CISSS, lichtgetriebener koordinationsinduzierter Spinzustandswechsel) bezeichnet.<sup>[169]</sup>



**Abb. 3.71:** Unter Verwendung von Azopyridinen als photodissoziierbare Liganden (PDLs) konnte durch lichtgetriebene Koordination und Dekoordination ein Spinzustandswechsel beim eingesetzten Nickel(II)-Metallzentrum beobachtet werden. Das zugrundeliegende Konzept wird als *Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switch* (LD-CISSS) bezeichnet.<sup>[169]</sup>

Diese Arbeit sollte den Gedanken der photodissoziierbaren Liganden erneut aufgreifen und die neu entwickelten Synthesemethoden auf die Herstellung von heterocyclisch annelierten

Diazocinen anwenden.<sup>[45,48,49]</sup> Diese sollten in Zusammenarbeit mit BROCKMANN synthetisiert werden (Abb. 3.72).<sup>[171]</sup>



Abb. 3.72: In Zusammenarbeit mit BROCKMANN hergestellte heterocyclisch annelierte Diazocine.

Um herauszufinden, ob die Synthese heterocyclisch annellierter Derivate möglich ist, wurde mit der Synthese eines symmetrischen Pyridin-Diazocins **129** begonnen (Abb. 3.73). Dieses wurde in einer vierstufigen Reaktionsabfolge realisiert. Beginnend mit einer oxidativen Dimerisierung von 4-Methyl-3-nitropyridin (**131**) in Anlehnung an MOORMANN unter Verwendung von Kalium-*tert*-butanolat und Brom in wasserfreiem Tetrahydrofuran wurde 1,2-Bis-(3-nitropyridin-4-yl)ethan (**132**) in einer Ausbeute von 37% erhalten.<sup>[45]</sup> Das Dimer **132** wurde palladium-katalysiert in Ethanol unter Wasserstoffatmosphäre angelehnt an YOON zu 1,2-Bis-(3-aminopyridin-4-yl)ethan (**133**) mit einer Ausbeute von 62% reduziert.<sup>[92]</sup> Abschließend wurde das Diamin **133** oxidativ angelehnt an MAIER mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Eisessig zum gewünschten Diazocin **129** kondensiert.<sup>[48]</sup> Die Ausbeute betrug hierbei 15%.

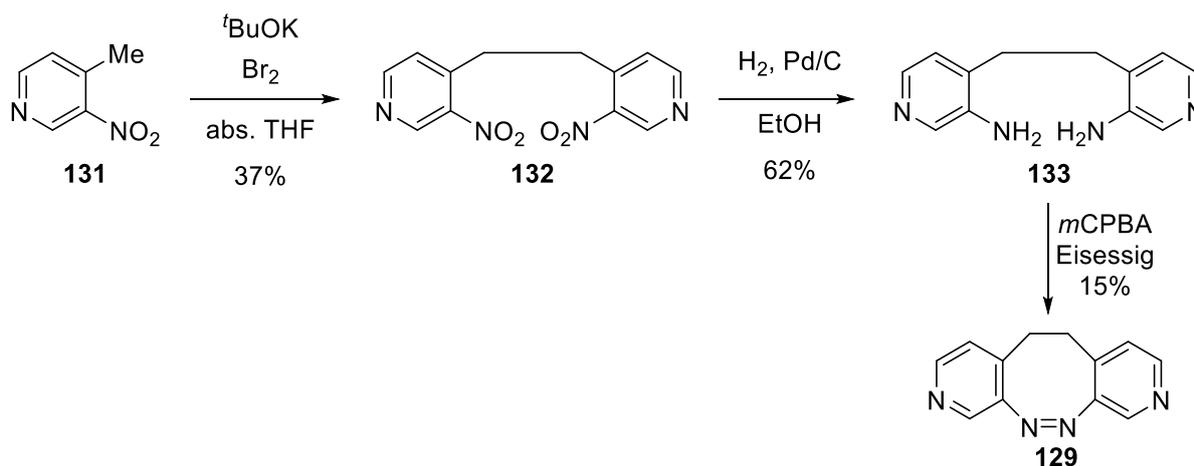


Abb. 3.73: Das symmetrische Pyridin-Derivat **129** wurde über drei Reaktionsschritte hergestellt. Die Gesamtausbeute betrug 3%.

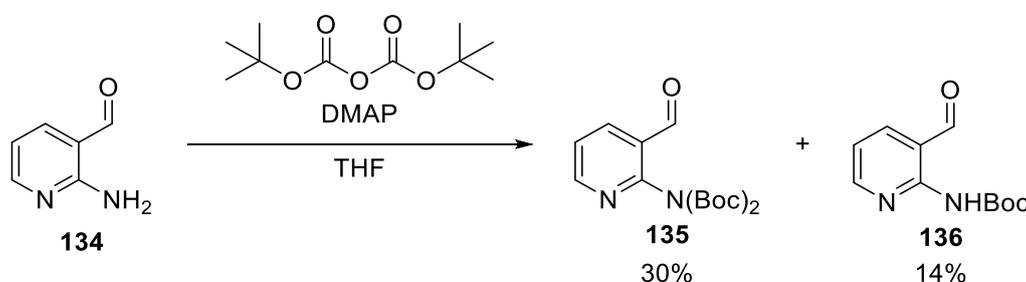
Das Dipyridin-Diazocin **129** wurde bereits photochemisch untersucht (Tab. 3.6). Im Vergleich zum Stammsystem **3** zeigte sich ein geringer Unterschied im photostationären Gleichgewicht.

Die maximale Anreicherung des *trans*-Isomers von **129** ist mit 76% um 10% geringer als beim Stammsystem **3b**.<sup>[109]</sup> Der größte Unterschied besteht in der gemessenen Halbwertszeit. Diese ist beim symmetrischen Pyridin-Diazocin **129** mit 104 Minuten deutlich kürzer als die des Stammsystems **3** (918 Minuten).<sup>[12]</sup>

**Tab. 3.6:** Photostationäre Gleichgewichte (PSS) bestimmt mittels NMR-spektroskopischen Messungen in Aceton- $d_6$  sowie Absorptionsmaxima und Halbwertszeiten bestimmt mittels UV-Spektroskopie in Acetonitril. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

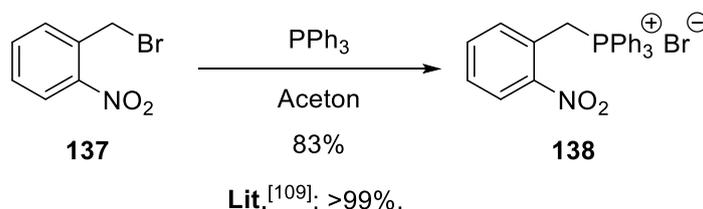
Verbindung	Aceton- $d_6$ <sup>[109]</sup>		Acetonitril <sup>[12]</sup>		
	PSS (385 nm) [%] <i>trans</i>	PSS (530 nm) [%] <i>cis</i>	$\lambda_{\max}$ ( <i>cis</i> ) [nm]	$\lambda_{\max}$ ( <i>trans</i> ) [nm]	$t_{1/2}$ (UV) [min] bei 25 °C
<b>129</b>	76	>99	400	489	104
<b>3</b>	86	>99	402	486	918

Ein symmetrisches heterocyclisch anneliertes Diazocin **129** konnte somit erfolgreich synthetisiert und charakterisiert werden. Die Herstellung eines mono-substituierten Derivats **130** sollte ausgehend von 2-Aminonicotinaldehyd (**134**) als Carbonyleinheit durchgeführt werden (Abb. 3.74). Die Aminogruppe sollte aufgrund des basischen Milieus der Wittig-Reaktion als Carbamat **136** geschützt werden. Die Schützung wurde angelehnt an AOKI mit Di-*tert*-butyldicarbonat und 4-(Dimethylamino)pyridin als Base in Tetrahydrofuran durchgeführt.<sup>[172]</sup> Entgegen den Erwartungen, wurde als Hauptprodukt die doppelt geschützte Verbindung **135** mit einer Ausbeute von 30% isoliert. Diese Tatsache bot sich an, da somit kein Proton vorhanden war, welches in der nachfolgenden Wittig-Reaktion von der eingesetzten Base abstrahiert werden könnte. Die einfach-geschützte Verbindung **136** konnte lediglich in einer Ausbeute von 14% isoliert werden.



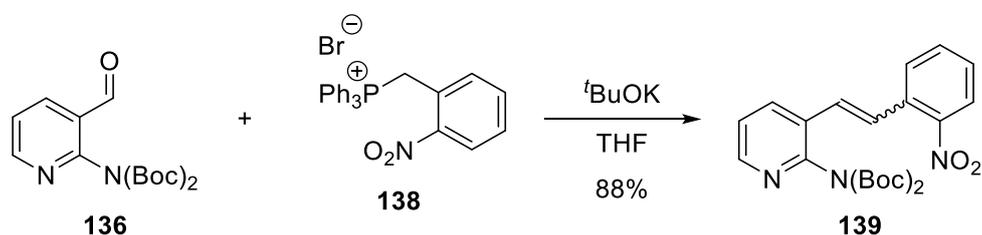
**Abb. 3.74:** Die Schützung von 2-Aminonicotinaldehyd (**134**) wurde erfolgreich durchgeführt. Als Hauptprodukt wurde das di-*tert*-butylcarbamats-geschützte Derivat **135** in einer Ausbeute von 30% erhalten. Weiterhin wurde die einfach-geschützte Verbindung **136** mit einer Ausbeute von 14% erhalten.

Die Carbonyl-Komponente **135** wurde somit erfolgreich hergestellt. Als Wittig-Salz sollte 1-(Brommethyl)-2-nitrobenzol (**137**) dienen, das durch Reaktion mit Triphenylphosphin in Aceton nach TELLKAMP in einer Ausbeute von 83% zum Wittig-Salz **138** umgesetzt wurde (Abb. 3.75).<sup>[109]</sup>



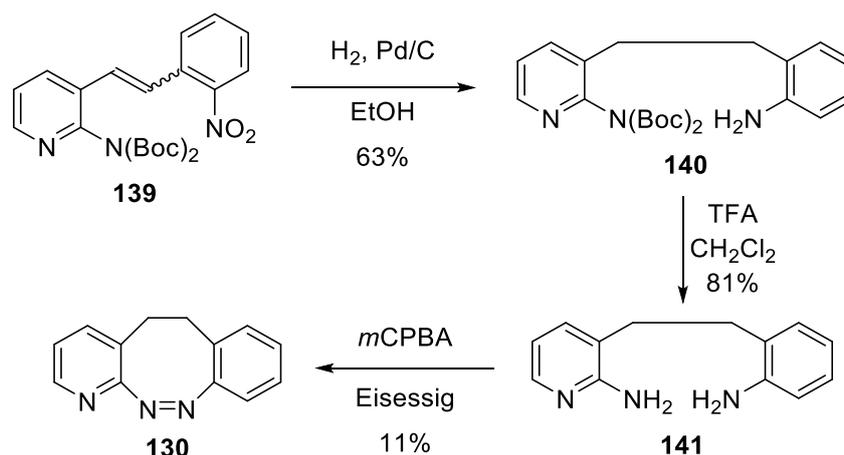
**Abb. 3.75:** Die Bildung des Wittig-Salzes **138** nach TELLKAMP wurde erfolgreich mit einer Ausbeute von 83% durchgeführt.<sup>[109]</sup>

Die anschließende Bildung des unsymmetrischen Stilbens 3-(2-Nitrostyryl)-2-bis-(*tert*-butylcarbonyl)pyridin (**139**) wurde angelehnt an ZAK und TELLKAMP unter Verwendung des Aldehyds **136**, des Wittig-Salzes **138** und Kalium-*tert*-butanolat als Base in Tetrahydrofuran durchgeführt (Abb. 3.76).<sup>[109,173]</sup> Das Stilben **139** wurde in einer Ausbeute von 88% erhalten.



**Abb. 3.76:** Durchführung der Wittig-Reaktion angelehnt an TELLKAMP.<sup>[109]</sup> Das mono-pyridyl-substituierte Stilben **139** wurde in einer Ausbeute von 88% erhalten.

Die nachfolgenden Reaktionen wurden ebenfalls erfolgreich durchgeführt (Abb. 3.77). Das Stilben **139** wurde erst in Anlehnung an YOON mit Palladium auf Aktivkohle in Ethanol unter Wasserstoffatmosphäre reduziert, das Carbamat **140** angelehnt an KARRAS mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan entschützt und das heterocyclisch annelierte Diazocin **130** abschließend angelehnt an die Bedingungen von MAIER in einer oxidativen Azocyclisierung mit *meta*-Chlorperbenzoesäure in Eisessig erhalten.<sup>[48,92,174]</sup>

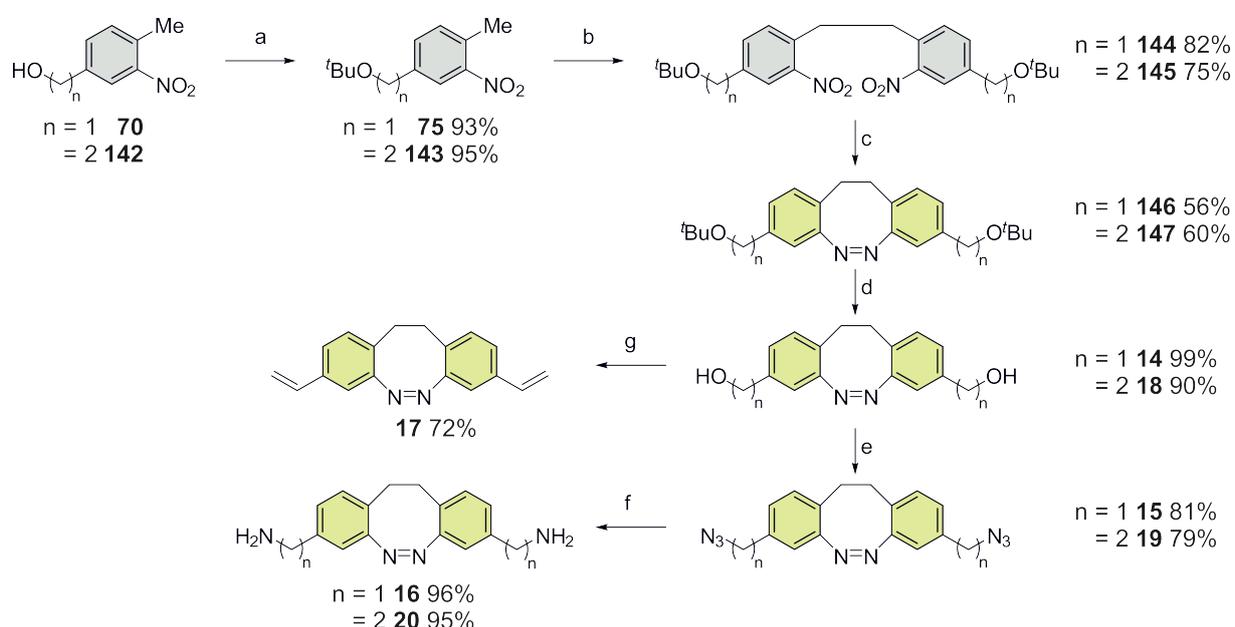


**Abb. 3.77:** Das mono-pyridyl-Diazocin **130** konnte erfolgreich mit einer Gesamtausbeute von 1% hergestellt werden. Die Wittig-Reaktion bietet sich demnach als Reaktionsführung zur Bildung neuer heterocyclisch annelierter Diazocine an.

Die Gesamtausbeute über fünf Stufen betrug 1%. Vor allem die oxidative Azocyclisierung muss optimiert werden, da diese mit 11% Ausbeute gering ausfiel. Durch diese Syntheseroute wurde das erste mono-heterocyclisch annelierte Diazocin **130** mittels Wittig-Reaktion hergestellt und soll in Zukunft auf seine photochemischen Eigenschaften untersucht werden. Falls die photochemischen Eigenschaften sich als geeignet herausstellen, sollte in zukünftigen Arbeiten ein mono-substituiertes heterocyclisch anneliertes Diazocin basierend auf der gezeigten Reaktionsroute hergestellt und mit dem Plattenspieler verknüpft werden.

## 4 Zusammenfassung

Die optimierten Synthesen der oxidativen C-C-Kupplung sowie der Azocyclisierung wurden dazu genutzt, sieben neue Diazocin-Derivate **14-20** herzustellen, die als Bausteine für die Herstellung von photo- und mechanoresponsiven Polymeren wie beispielsweise Polyurethane, Polyester, Polyamide, Polyharnstoffe und Polyolefine dienen können (Abb. 4.1).<sup>[12]</sup>



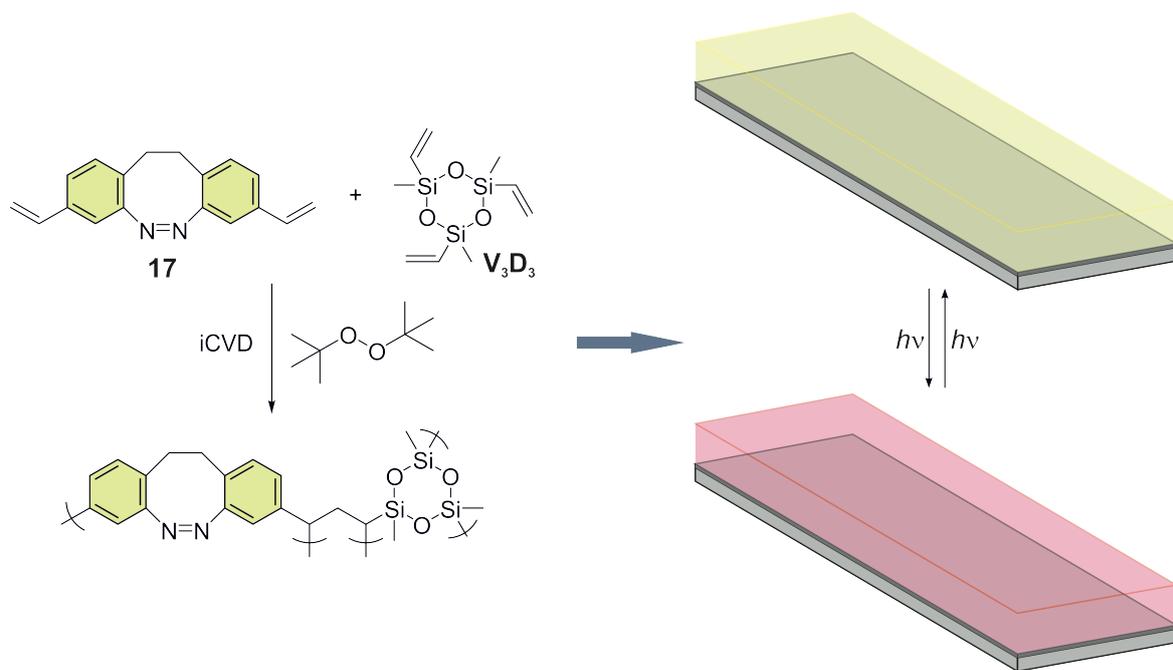
**Abb. 4.1:** Synthese verschiedener Diazocin-Derivate, die als Bausteine in photo- und mechanoresponsiven Materialien eingesetzt werden können. a) Isobutylen,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , b)  $^t\text{BuOK}$ ,  $\text{Br}_2$ , abs. THF, c)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Zn,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (1:2) and  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{O}_2$ , 0.1 M NaOH in MeOH, d)  $\text{TiCl}_4$ , abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , e) ADMP, DBU, abs. THF, f)  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , abs. THF, g) TsCl, DMAP,  $\text{Et}_3\text{N}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $^t\text{BuOK}$ , abs. THF.

Die elektronische Entkopplung der Substituenten vom aromatischen Ringsystem durch Einführen einer Methyl- bzw. Ethylengruppe führte zu verbesserten photochemischen Eigenschaften (Tab. 4.1). Das photostationäre Gleichgewicht konnte somit von 25% (**30**, PSS 385 nm) bzw. 30% (**12**, PSS 385 nm) auf 74-85% erhöht werden. Die Halbwertszeiten liegen mit 10-17 Stunden ebenfalls im Bereich des Stammsystems **3**.

**Tab. 4.1:** Photostationäre Gleichgewichte (PSS), Absorptionsmaxima und Halbwertszeiten, bestimmt mittels NMR- und UV-Vis-Spektroskopie in Acetonitril bei einer Temperatur von 25 °C.

Verbindung	PSS (385 nm) [%] <i>trans</i>	PSS (530 nm) [%] <i>cis</i>	$\lambda_{\max}$ ( <i>cis</i> ) [nm]	$\lambda_{\max}$ ( <i>trans</i> ) [nm]	$t_{1/2}$ (UV) [h] bei 25 °C
<b>3</b>	87	>99	402	486	15.3
<b>12</b>	30	>99	401	487	24.8
<b>30</b>	25	>99	400	475	20.0
<b>14</b>	83	>99	404	485	11.4
<b>18</b>	81	>99	405	487	16.7
<b>15</b>	85	>99	402	484	11.2
<b>19</b>	82	>99	405	489	14.0
<b>16</b>	81	>99	405	488	14.7
<b>20</b>	78	>99	400	485	10.1
<b>17</b>	74	>99	403	484	13.1
<b>146</b>	82	>99	403	487	10.2
<b>147</b>	81	>99	405	488	15.9

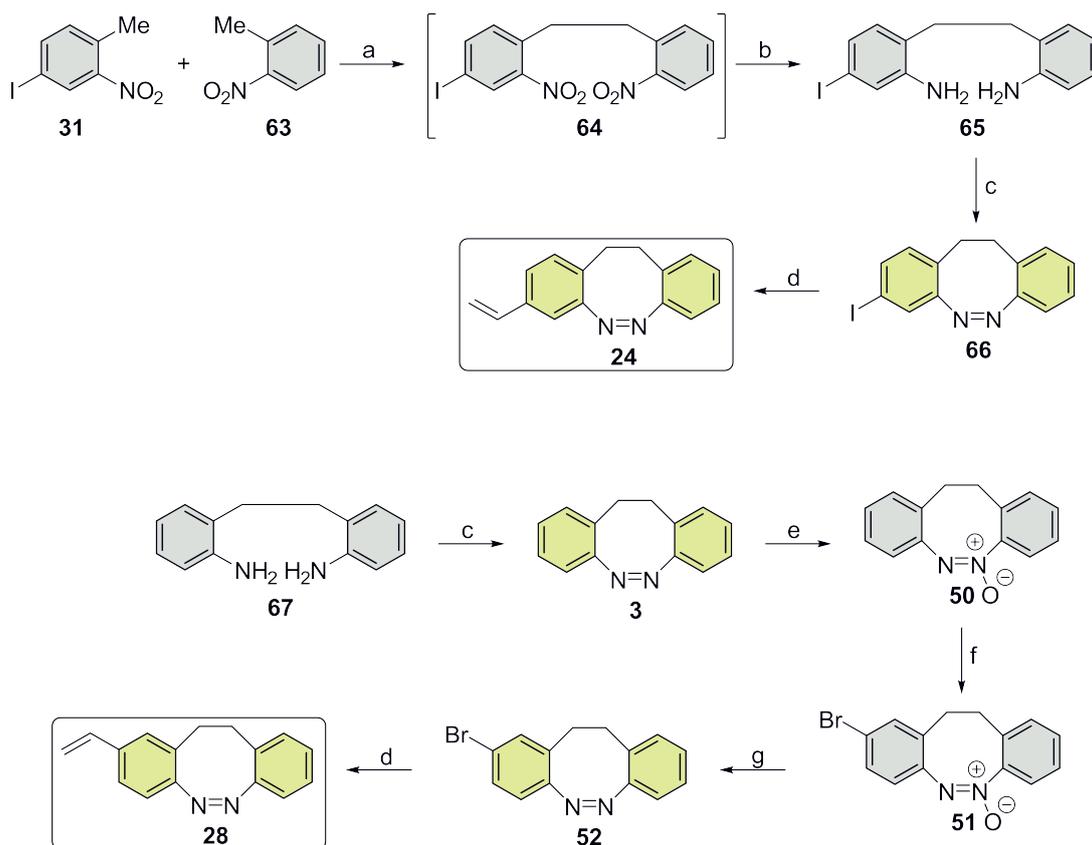
Dass Diazocine ein großes Potential als Bausteine in photo- und mechanoresponsiven Materialien besitzen, wurde in einer ersten Anwendungen gezeigt. Das Divinyl-Diazocin **17** konnte in Kooperation mit BURK aus dem Arbeitskreis von FAUPEL der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel beispielsweise erfolgreich in Polymerfilme eingebaut werden. Hierzu wurde **17** mit 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan ( $V_3D_3$ ) und Di-*tert*-butylperoxid als Initiator mittels iCVD radikalisch copolymerisiert (Abb. 4.2). Die auf diesem Wege erhaltene Polymerschicht wurden unter anderem UV-Vis-spektroskopisch untersucht: Die Halbwertszeit bei einer Wellenlänge von 365 nm betrug 40 min. Die Isomerisierung konnte mit bloßem Auge durch den charakteristischen Farbwechsel von gelb (*cis*-Isomer **17**) zu rot (*trans*-Isomer **17**) beobachtet werden.<sup>[133]</sup> Die Isomerisierung vom *cis*-**17** zum *trans*-Isomer **17** führte weiterhin zu einer höheren Schichtdicke des Polymerfilmes, die nach der Rückbelichtung wieder abnahm.<sup>[88]</sup>



**Abb. 4.2:** Das Divinyl-Diazocin **17** wurde erfolgreich mit 1,3,5-Trimethyl-1,3,5-trivinylcyclotrisiloxan ( $V_3D_3$ ) radikalisch copolymerisiert. Die erhaltenen Polymerfilme konnten des Weiteren durch Belichtung mit einer Wellenlänge von 365 nm photochemisch geschaltet werden.

Das Divinyl-Diazocin **17** wurde weiterführend in die Quervernetzung zwischen Poly(2-hydroxyethyl methacrylat)-Strängen (pHEMA) eingebaut und anfänglich untersucht. Hier wurde bereits gezeigt, dass die Schalteffizienz des Diazocins **17** bis zu einer bestimmten Konzentration an pHEMA ansteigt. Wird die Konzentration an pHEMA weiter erhöht, sinkt die Konversion von *cis*-**17a** zu *trans*-**17b** drastisch. Der Verlust der Schalteffizienz kann damit erklärt werden, dass bei einer Erhöhung der pHEMA-Konzentration die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den polaren Polymersträngen zunehmen und somit die Isomerisierung zwischen den Konfigurationen gehemmt wird. Die Isomerisierung wird weiterhin durch die Flexibilität der Polymerstränge gehemmt, da diese mit zunehmender Länge an Linearität verlieren und verknäueln vorliegen. Die Schichten wurden ebenfalls auf flexiblen Substrate präpariert, um die mechanoresponsiven Eigenschaften durch Zug bzw. Verformung zu untersuchen. Erste Tests ergaben jedoch, dass eine Deformierung des Substrates und somit der Schicht zu keiner Farbänderung führt und demnach keine mechanische *cis/trans*-Isomerisierung stattfindet. Durch die Flexibilität der Hydrogele gleiten die Polymerstränge während der Ausübung einer mechanischen Kraft aneinander vorbei, bis diese abschließend reißen. Auf das quervernetzte Chromophor **17** wird keine ausreichend hohe Kraft ausgeübt, damit eine Isomerisierung auftreten kann.

Mittels iCVD besteht weiterhin die Möglichkeit Homopolymere herzustellen, welche ausschließlich aus dem Divinyl-Diazocin **17** bzw. mono-substituierten Vinylderivaten **24** und **28** bestehen. Das mono-*meta*-substituierte Diazocin **24** wurde angelehnt an SCHMIDT erfolgreich synthetisiert und BURK für Polymerisationsversuche bereitgestellt (Abb. 4.3).<sup>[142]</sup> Neben dem mono-*meta*-Vinylidiazocin **24** wurde ebenfalls ein mono-*para*-Vinylidiazocin **28** angelehnt an bekannte Synthesen von YAN und Co-Autoren hergestellt.<sup>[71,130,131]</sup>



**Abb. 4.3:** Syntheseabfolge zu den mono-Vinylderivaten **24** und **28**. a)  $t\text{BuOK}$ ,  $\text{Br}_2$ , abs. THF, das Dimer **64** wurde nicht isoliert, b)  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Ethylacetat, 27% über zwei Stufen, c) *m*CPBA, Eisessig, 49% (**66**) und 71% (**3**), d)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ , abs. DMF, 91% (**24**) und 43% (**28**), e)  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Eisessig, 88%, f)  $\text{Br}_2$ , Eisessig, 93%, g)  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Zn,  $\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$  (11:1) und  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{O}_2$ , 30%.

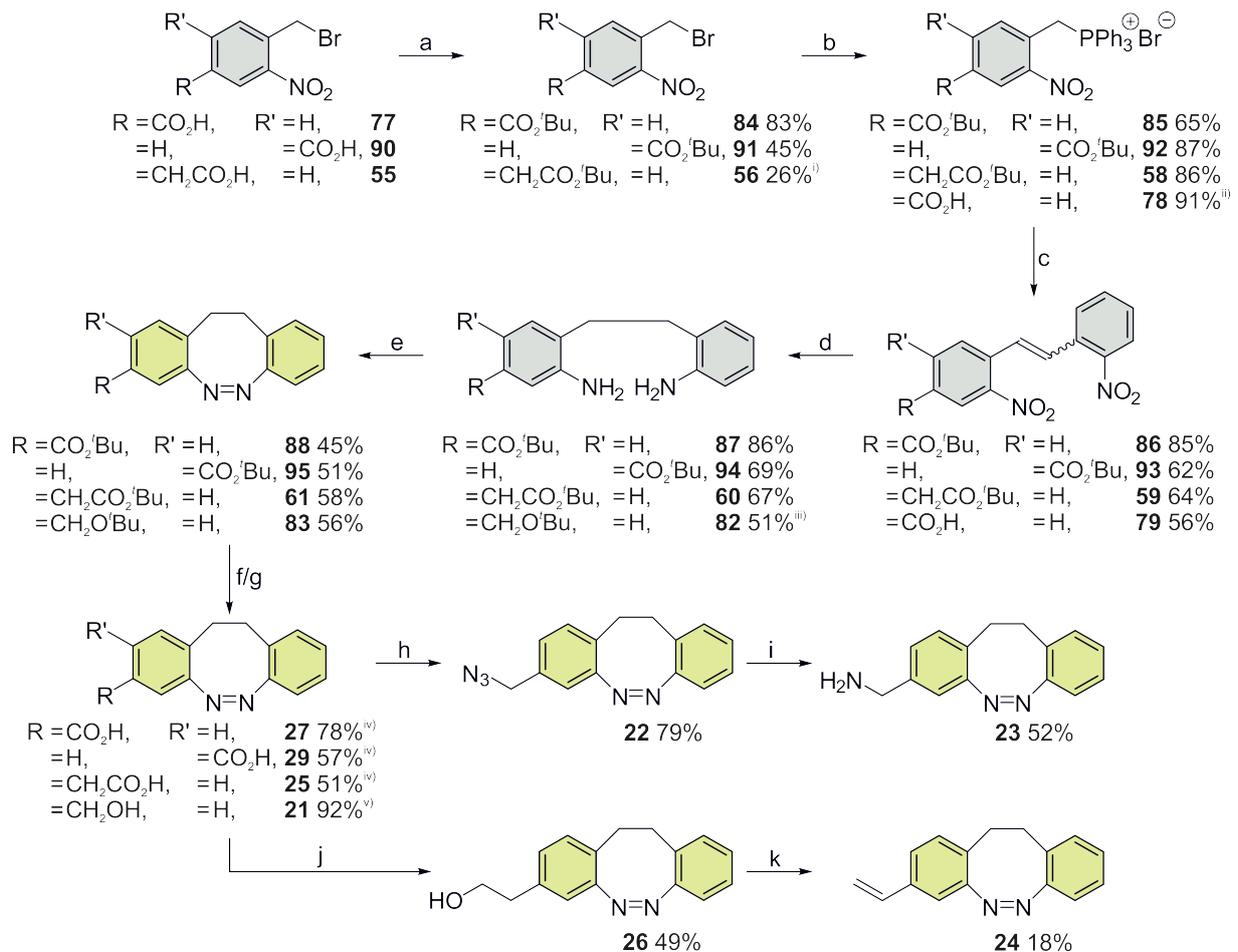
Das mono-*meta*-Vinylidiazocin **24** wurde bereits photochemisch untersucht und mit dem Stammsystem **3** sowie dem symmetrischen Vinylidiazocin **17** verglichen (Tab. 4.2). Die photostationären Gleichgewichte (PSS 385 nm) der Vinylderivate **17** und **24** sind um 13% (Divinyl **17**) bzw. 12% (mono-vinyl **24**) geringer als beim unsubstituiertem Diazocin **3**. Die Halbwertszeiten sind ebenfalls um 14% (13.1 h, divinyl **17**) und 32% (10.4 h, mono-vinyl **24**) geringer als beim Stammsystem **3** (15.3 h).

**Tab. 4.2:** Photostationäre Gleichgewichte (PSS), Absorptionsmaxima und Halbwertszeiten (25 °C), bestimmt mittels NMR- und UV/Vis-Spektroskopie in Acetonitril.

Molekül	PSS (385 nm) [%] <i>trans</i>	PSS (530 nm) [%] <i>cis</i>	$\lambda_{\max}$ ( <i>cis</i> ) [nm]	$\lambda_{\max}$ ( <i>trans</i> ) [nm]	$t_{1/2}$ (UV) [h] bei 25 °C
<b>3</b>	87	>99	402	486	15.3
<b>17</b>	74	>99	403	484	13.1
<b>24</b>	75	>99	401	487	10.4

Das mono-*meta*-Vinylidiazocin **24** konnte von BURK der Technischen Fakultät zu Kiel dazu genutzt werden, Homopolymerfilme mittels iCVD zu bilden. Ein Vergleich mit Homopolymer-schichten bestehend aus di-substituiertem Vinylderivat **17** sowie deren Charakterisierung stehen zum jetzigen Zeitpunkt noch aus.

Weiterhin wurde die Wittig-Reaktion als Schlüsselreaktion zum Aufbau neuer mono-funktionalisierter Diazocine **21-27** und **29** genutzt. Mittels Wittig-Reaktion wurden mono-substituierte Stilbene hergestellt, die im Anschluss zu den entsprechenden Dianilinen reduziert und oxidativ cyclisiert werden konnten (Abb. 4.4). Auf diesem Weg wurden erfolgreich verschiedene mono-funktionalisierte Diazocine erhalten.

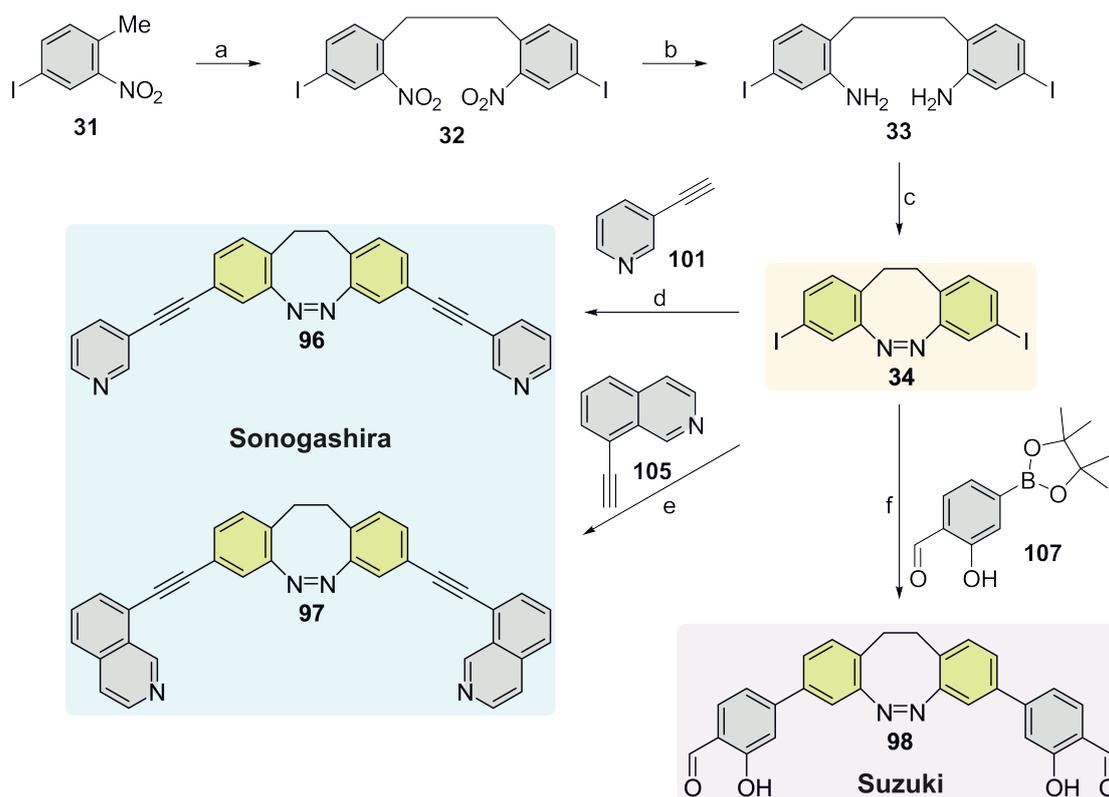


**Abb. 4.4:** Syntheseübersicht über die hergestellten mono-Diazocinderivate **21-27** und **29** mittels Wittig-Reaktion. a) Isobutylen, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , b)  $\text{PPh}_3$ , abs. Aceton, c) 2-Nitrobenzaldehyd (**53**),  $^t\text{BuOK}$ , abs. THF, d)  $\text{H}_2$ , Pd/C, Ethanol/Ethylacetat, e) *m*CPBA, Eisessig, f) TFA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , g)  $\text{TiCl}_4$ , abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , h) ADMP, DBU, abs. THF, i)  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , abs. THF, j)  $\text{LiAlH}_4$ , abs. THF, k) 1. TsCl, DMAP,  $\text{Et}_3\text{N}$ , abs.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 2.  $^t\text{BuOK}$ , abs. THF. Anmerkungen: i) Ausbeute über zwei Reaktionsschritte. Die Verbindung **56** wurde aus 4-Brommethylphenyllessigsäure (**54**) hergestellt, ii) Das Wittig-Salz **78** wurde aus 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure (**77**) synthetisiert, iii) Ausbeute über drei Reaktionsschritte, iv) Entschützung nach f), v) Entschützung nach g).

Somit konnten verschieden substituierte Diazocin-Derivate erfolgreich hergestellt werden, die in photo- und mechanoresponsiven Polymeren in der Haupt- (di-substituiert) bzw. Seitenkette (mono-substituiert) eingesetzt werden sollen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die neuen synthetischen Methoden dazu genutzt werden, um Diazocin-Derivate für weitere Anwendungsgebiete herzustellen. Das Diiod-Diazocin **34**, welches sich hervorragend für Kupplungsreaktionen eignet, wurde beispielsweise dazu genutzt, um Ethinylpyridin-**96**, Ethinylisochinolin-**97** und Salicylaldehyd-Derivate **98** herzustellen (Abb. 4.5).

## 4 Zusammenfassung



**Abb. 4.5:** Syntheseübersicht über die benötigten Diazocin-Liganden **96-98**, die ausgehend vom Diiod-Diazocin **34** mittels Sonogashira- bzw. Suzuki-Kupplung aufgebaut wurden. a) <sup>t</sup>BuOK, Br<sub>2</sub>, abs. THF, 67%, b) SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O, Ethylacetat, 66%, c) *m*CPBA, Eisessig, 51%, d) CuI, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Et<sub>3</sub>N, Toluol, 38%, e) Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, (<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub>PBF<sub>4</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N/1,4-Dioxan, 25% oder Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CuI, Et<sub>3</sub>N/Toluol (1:3), 50%, f) Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 1,4-Dioxan/H<sub>2</sub>O (4:1), 42%.

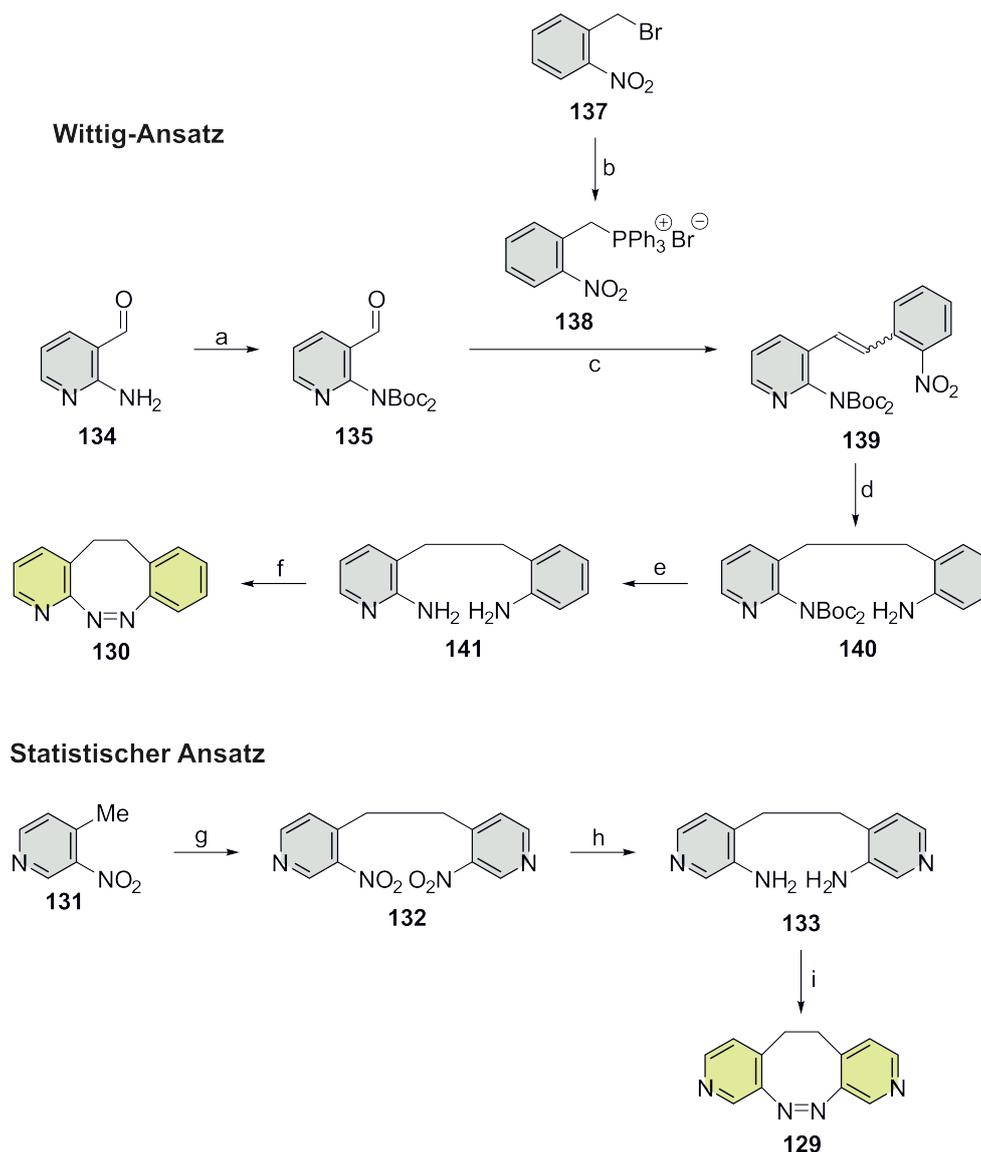
Die Ethinyl-Derivate **96** und **97** wurden photochemisch untersucht (Tab. 4.3). Hierbei zeigte sich, dass sowohl die photostationären Gleichgewichte als auch die Halbwertszeiten im Vergleich zum Stammsystem **3** geringer sind. Die *cis/trans*-Isomerisierung und die hiermit verbundene schnelle des Diazocins im angeregten Zustand kann durch die langen und massereichen Substituenten (Ethinylpyridin **96** und Ethinylisochinolin **97**) behindert werden.

**Tab. 4.3:** Photostationäre Gleichgewichte (PSS), Absorptionsmaxima und Halbwertszeiten, bestimmt mittels NMR- und UV-Spektroskopie in verschiedenen Lösungsmitteln bei einer Temperatur von 25 °C.

Molekül	Lösungsmittel	PSS (385 nm)	PSS (530 nm)	$\lambda_{\max}$ ( <i>cis</i> )	$\lambda_{\max}$ ( <i>trans</i> )	$t_{1/2}$ (UV) [h] bei 25 °C
		[%] <i>trans</i>	[%] <i>cis</i>	[nm]	[nm]	
<b>3</b>	MeCN	87	>99	402	486	15.3
<b>12</b>	MeCN	30	>99	401	487	24.8
<b>96</b>	MeCN	60	>99	407	484	7.3
	DMSO	58	>99	400	487	7.4
<b>97</b>	MeCN	14	>99	394	482	7.4
	CHCl <sub>3</sub>	39	>99	393	487	5.4
	DMSO	37	>99	386	484	7.4

Die hergestellten Diazocine **96-98** werden zurzeit im Arbeitskreis CLEVER der Technischen Universität zu Dortmund auf ihre Komplexbildung mit unterschiedlichen Übergangsmetallsalzen untersucht. Das Ethinylpyridin-Diazocin **96** konnte bereits mit Palladium(II)chlorid kristallisiert werden. Der erhaltene  $[\{Pd(Cl)_2\}_2 cis\text{-Diazocin}_2]$  wurde in Lösung durch Belichtung mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 385$  nm in einen *trans*-Komplex mit der Struktur  $Pd_2 trans\text{-Diazocin}_4$  überführt. Weiterführende Kristallisationsversuche sind ausstehend.

Außerdem wurden heterocyclisch annelierte Diazocine mittels der neu etablierten Synthesemethoden hergestellt. Diese sollen zukünftig als photodissoziierbare Liganden (PDLs) eingesetzt werden. In Zusammenarbeit mit BROCKMANN wurden erfolgreich zwei heterocyclische Derivate **129** und **130** hergestellt. Das Dipyridin-Diazocin **129** wurde angelehnt an MOORMANN und MAIER und das mono-Pyridindiazocin **130** mittels Wittig-Reaktion erfolgreich hergestellt (Abb. 4.6).<sup>[45,48,109]</sup>



**Abb. 4.6:** Syntheseübersichten zu den hergestellten heterocyclisch annelierten Diazocinen **129** und **130**. a)  $\text{Boc}_2\text{O}$ , DMAP, THF, 30%, b)  $\text{PPh}_3$ , abs. Aceton, 83%, c)  $^t\text{BuOK}$ , abs. THF, 88%, d)  $\text{H}_2$ , Pd/C, Ethanol, 63%, e) TFA,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 81%, f) mCPBA, Eisessig, 11%, g)  $^t\text{BuOK}$ ,  $\text{Br}_2$ , abs. THF, 37%, h)  $\text{H}_2$ , Pd/C, Ethanol, 62%, i) mCPBA, Eisessig, 15%.

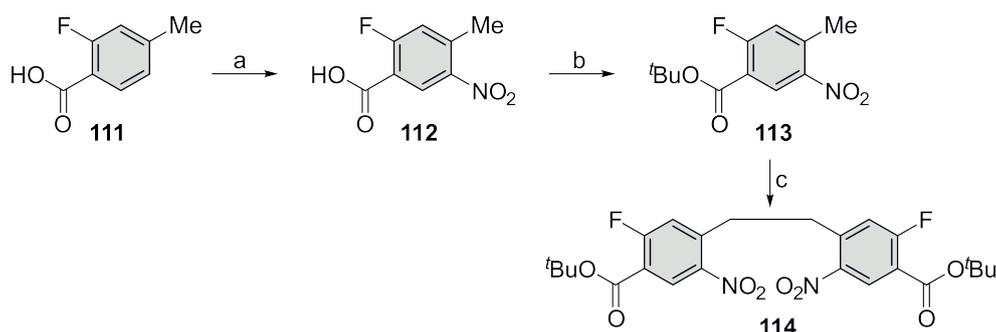
Das symmetrische Derivat **129** wurde photochemisch untersucht (Tab. 4.4). Im Vergleich zum Stammsystem **3** wurde festgestellt, dass das Schaltverhalten einem ähnlichen Trend folgt. Die Konversion zum *trans*-Isomer **129a** ist mit 76% etwas geringer (Stammsystem **3a**: 86%). Die Verschiebungen der Absorptionsbanden im UV-Vis-Spektrum sind ebenfalls vergleichbar. Einzig die Halbwertszeit bei einer Temperatur von 25 °C ist mit 104 min signifikant geringer als beim Stammsystem **3** (918 min). Dies liegt ebenfalls an den elektronischen Eigenschaften. Pyridine sind ähnlich zu den amin-substituierten Derivaten **12** und **30** elektronenärmer als das Stammsystem **3**, wodurch die Rückisomerisierung beschleunigt wird. Die photochemische Charakterisierung von **130** ist zum jetzigen Zeitpunkt noch ausstehend.

**Tab. 4.4:** Photostationäre Gleichgewichte (PSS), bestimmt mittels NMR-spektroskopischen Messungen in Aceton- $d_6$  sowie Absorptionsmaxima und Halbwertszeiten, bestimmt mittels UV-Spektroskopie in Acetonitril. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

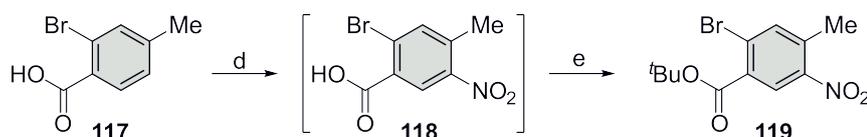
Verbindung	Aceton- $d_6$ <sup>[109]</sup>		Acetonitril <sup>[12]</sup>		
	PSS (385 nm) [%] <i>trans</i>	PSS (530 nm) [%] <i>cis</i>	$\lambda_{\max}$ ( <i>cis</i> ) [nm]	$\lambda_{\max}$ ( <i>trans</i> ) [nm]	$t_{1/2}$ (UV) [min] bei 25 °C
<b>129</b>	76	>99	400	489	104
<b>3</b>	86	>99	402	486	918

Weiterhin wurden erste Synthesen auf dem Weg zu Diazocinen über Arin-Intermediate durchgeführt. Hierzu wurden drei verschiedene Ansätze verfolgt, bei denen die Substituenten in *para*-Position zur Nitrogruppe variiert wurden, um eine große Bandbreite an Reaktionsmöglichkeiten abzudecken (Abb. 4.7). Erste Synthesen konnten reproduzierbar in guten Ausbeuten durchgeführt werden.

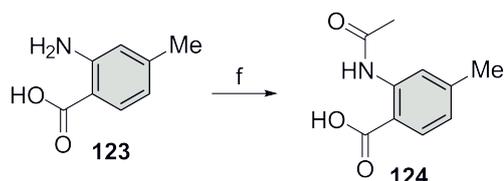
#### Variante A: Fluor-Intermediat für nucleophile Substitution



#### Variante B: Brom-Intermediat für Ullmann-Aminierung



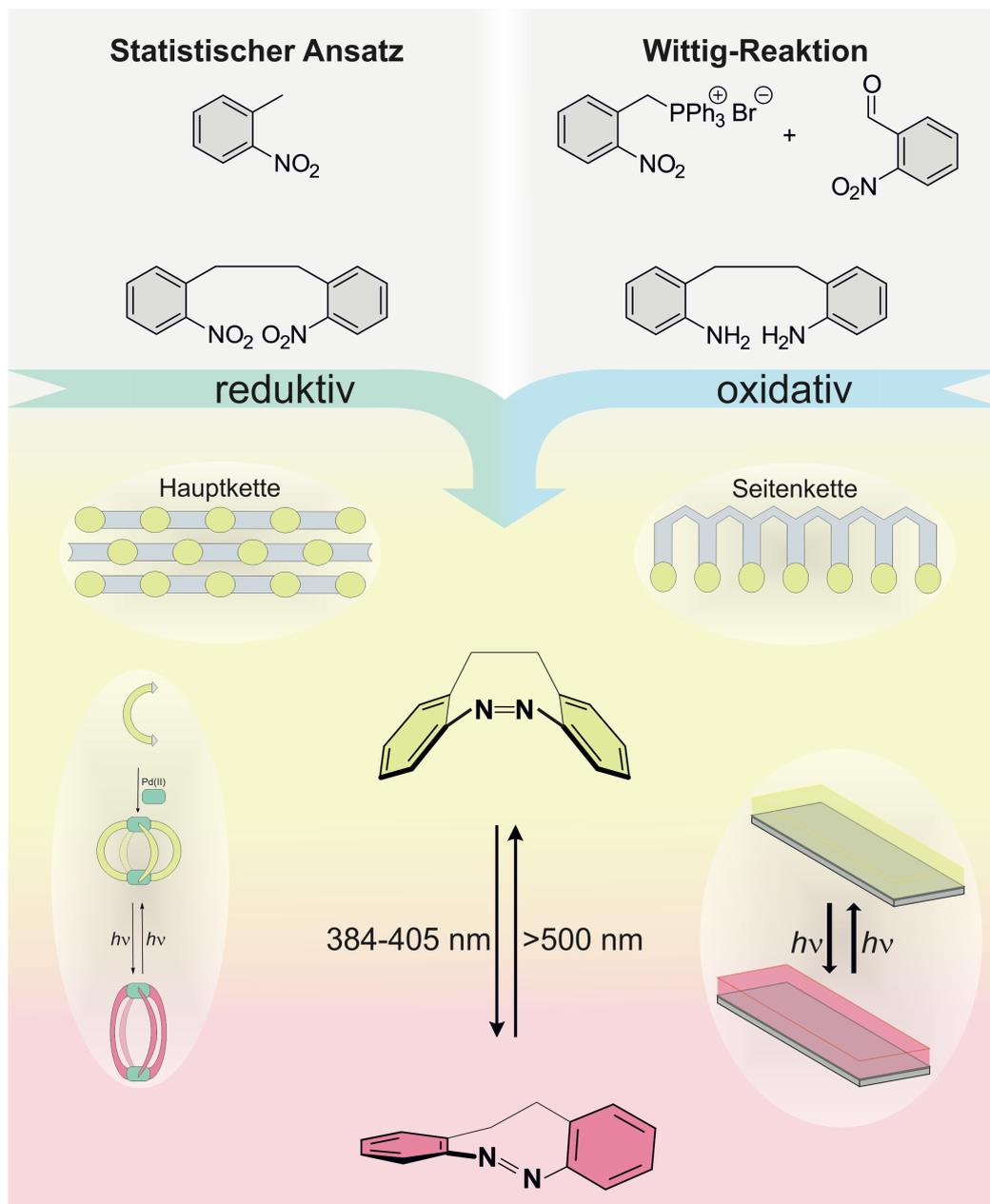
#### Variante C: Amin-Intermediat für direkten Erhalt



**Abb. 4.7:** Syntheseübersicht über bereits hergestellte Arin-Vorstufen. a) rauchende HNO<sub>3</sub>, abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 95%, b) Isobutylen, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 83%, c) tBuOK, Br<sub>2</sub>, abs. THF, 90%, d) rauchende HNO<sub>3</sub>, abs. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, das Nitrobenzol-Derivat **118** wurde nicht isoliert, e) Isobutylen, konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 19% über zwei Reaktionsschritte, f) Ac<sub>2</sub>O, Eisessig, 63%.

### 4.1 Fazit

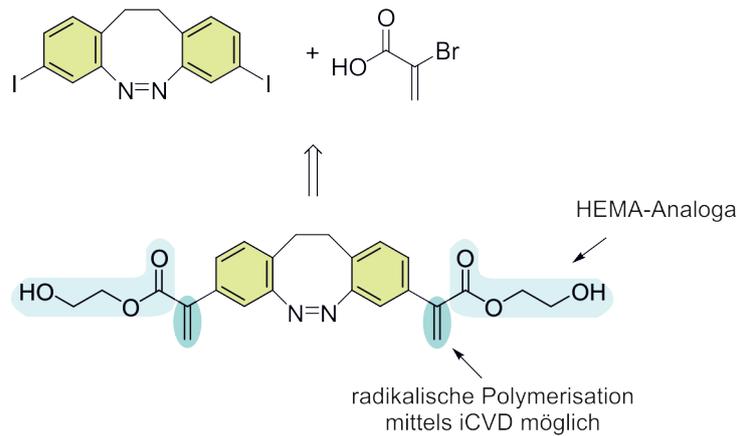
Diazocine können mittlerweile auf verschiedenen Wegen in guten bis sehr guten Ausbeuten hergestellt werden.<sup>[45,48,49]</sup> Neben der Variation an Funktionalitäten und verschiedenen Substitutionsmustern (symmetrisch, unsymmetrisch und mono) weisen Diazocine ausgezeichnete photochemische Eigenschaften und eine hohe Stabilität gegenüber Säuren, Basen und Luftsauerstoff auf. Sie stellen somit ausgezeichnete photoschaltbare Einheiten für verschiedene Materialien und Anwendungen dar (Abb. 4.8).<sup>[133]</sup>



**Abb. 4.8:** Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Synthesemethoden zur Herstellung von neuen Diazocin genutzt. Die Derivate wurden bereits erfolgreich in Polymerfilmen copolymerisiert und als Käfigliganden eingesetzt.

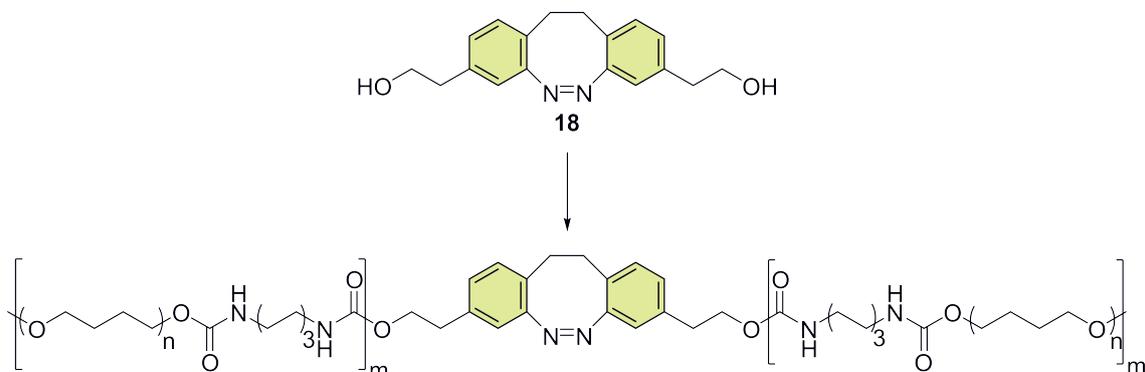
## 5 Ausblick

Die kontrollierte und reversible Veränderung von Eigenschaften durch einen äußeren Stimulus, wie beispielsweise Licht ist von großem Interesse in den Materialwissenschaften und der Medizin. Vor allem die Verwendung von multiresponsiven Hydrogelen steht im Fokus der Forschung. Hydrogele stellen Polymere dar, die Wasser absorbieren und speichern können.<sup>[42,175]</sup> Ihre mechanischen Eigenschaften sowie Quellfähigkeit sind in verschiedensten Anwendungen gewünscht.<sup>[176-178]</sup> Um jedoch eine ausreichend hohe Stabilität in Wasser zu garantieren, müssen die einzelnen Polymerketten miteinander quervernetzt werden. Weiterhin ist die Herstellung von Hydrogelen in Lösung meist problematisch, da das Vorhandensein von Lösungsmittelresten sich nachteilig auf die Anwendung ausüben kann. Mittels iCVD können Hydrogele lösungsmittelfrei hergestellt werden.<sup>[42]</sup> Für die Quervernetzung könnte ebenfalls das Divinyl-Diazocin **17** verwendet werden, welches sich bereits aufgrund seines geringen Schmelzpunktes (98 °C) und der Eignung zur radikalischen Polymerisation als geeigneter Baustein herausgestellt hat.<sup>[133]</sup> Durch Verwendung von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) könnte das Diazocin **17** als Quervernetzung in ein Hydrogel eingebaut werden. Da ebenfalls gezeigt werden konnte, dass Diazocine mittels iCVD Homopolymere bilden können, soll in Kooperation mit BURK der Technischen Fakultät zu Kiel ein Diazocin entwickelt werden, welches sowohl die Methacrylsäure als auch die benötigte Vinylgruppe zur radikalischen Polymerisation enthält. Somit würden Homopolymere hergestellt werden, die ebenfalls als Hydrogele fungieren (Abb. 5.1).



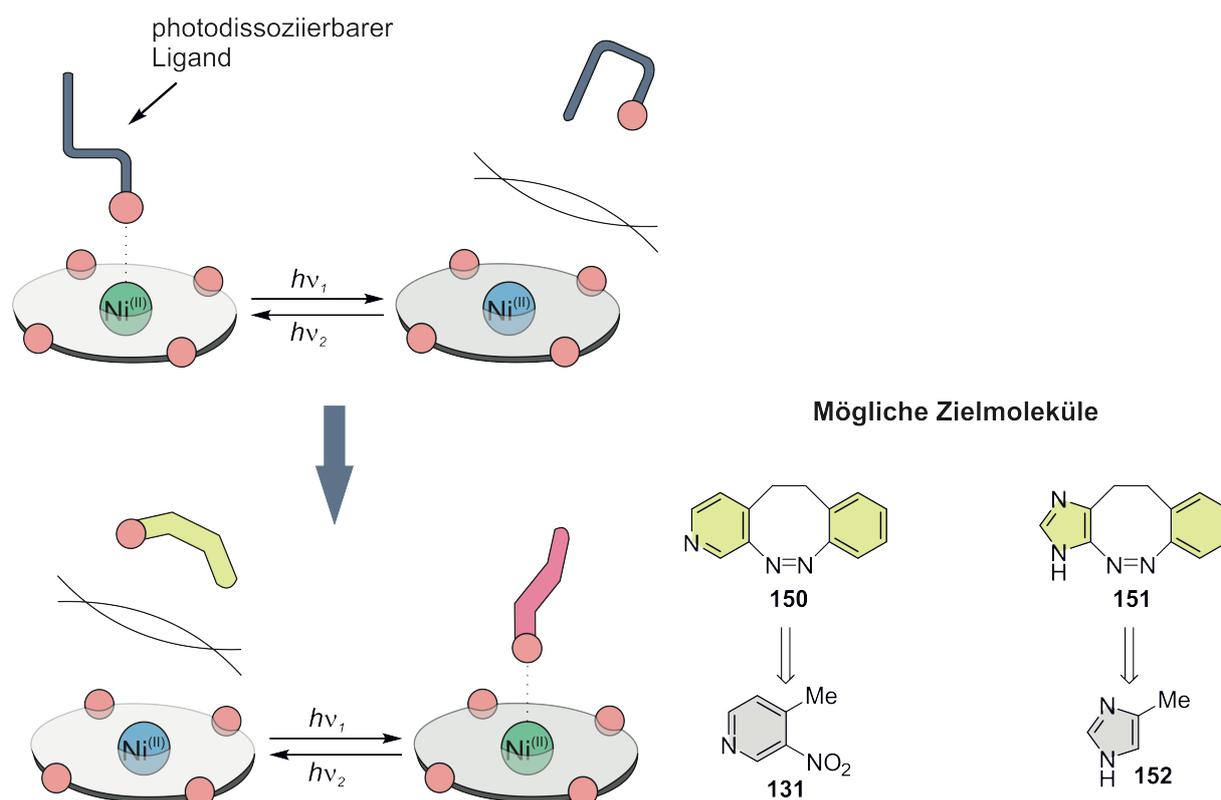
**Abb. 5.1:** Ein mögliches Diazocin-basiertes Derivat **149**, in dem sich die photochemischen Eigenschaften eines Diazocins sowie die Eigenschaften eines Hydrogels vereinen, könnte aus dem Diiod-Diazocin **34** und 2-Bromacrylsäure (**148**) hergestellt werden.

In Zusammenarbeit mit LUIJK aus dem Arbeitskreis von SIJESMA der Technischen Universität zu Eindhoven sollen Diazocine in Polymere eingebaut und auf ihre mechanoresponsiven Eigenschaften hin untersucht werden. Das Diethanol-Diazocin **18**, welches im Rahmen der Veröffentlichung „*Synthesis of Functionalized Diazocines for Application as Building Blocks in Photo- and Mechanoresponsive Materials*“ charakterisiert und photochemisch untersucht wurde (vgl. Kapitel 3.1), konnte bereits erfolgreich in ein Polyurethan eingebaut und isomerisiert werden (Abb. 5.2). Der Isomerisierung folgte jedoch eine irreversible Zersetzung des Materials. Zur jetzigen Zeit wird an der Optimierung der Synthesebedingungen und an neuen Diazocin-basierten Systemen gearbeitet. Nach erfolgreicher Synthese neuer Polymere sollen diese ebenfalls auf ihre photo- und vor allem mechanoresponsiven Eigenschaften untersucht werden.



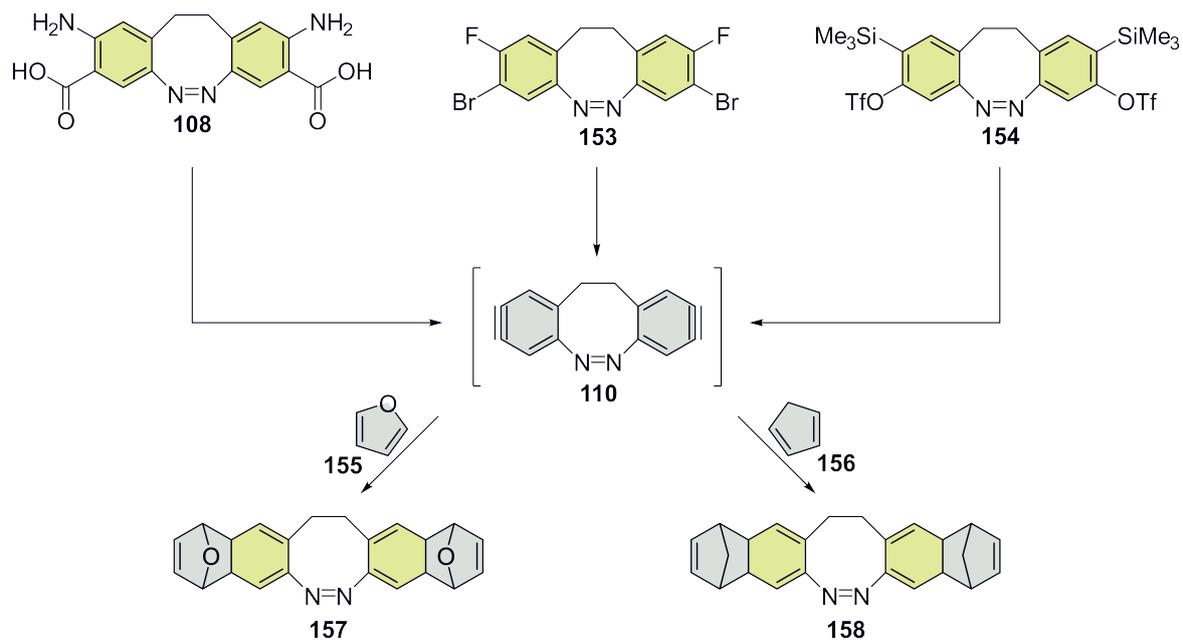
**Abb. 5.2:** Das Diethanol-Diazocin **18** konnte bereits erfolgreich in ein Polyurethan eingebaut und isomerisiert werden.

Heterocyclisch annelierte Diazocine sollen anstelle von beispielsweise Azopyridinen als photodissoziierbare Liganden eingesetzt werden.<sup>[168]</sup> Hierzu wird eine Vielzahl an verschiedenen heterocyclischen Diazocinen benötigt. Vor allem die Verwendung von Imidazolen sollte vielversprechende Ergebnisse hinsichtlich der Koordination mit Nickel(II)-Porphyrinen aufweisen (Abb. 5.3).



**Abb. 5.3:** Bevor heterocyclisch annelierte Diazocine im Plattenspieler-Konzept Anwendung finden, müssen diese zuerst auf ihre Verwendbarkeit als photodissoziierbare Liganden getestet werden. Ähnlich zu den Arbeiten mit verschiedenen Azobenzol-Derivaten müssen verschiedenste Heterodiazocine hergestellt werden. Mögliche vielversprechende Kandidaten stellen (Z)-5,6-Dihydrobenzo[c]pyrido[4,3-g][1,2]diazocin (**150**) und (Z)-10,11-Dihydro-3H-benzo[c]imidazo[4,5-g][1,2]diazocin (**151**) dar, welche wiederum aus den entsprechenden Monomeren 4-Methyl-3-nitropyridin (**131**) bzw. 4-Methyl-1H-imidazol (**152**) hergestellt werden könnten.

Weiterhin sollte an der Synthese von Diazocinen über Arin-Intermediate **110** gearbeitet werden. Neben dem bereits vorgestellten Diamino-dicarbonsäure-Diazocin **108** sind weitere Derivate denkbar (Abb. 5.4). Das Arin **110** soll *in situ* generiert und mit verschiedenen Reagenzien wie beispielsweise Furan **155** in einer Diels-Alder-Reaktion abgefangen werden.<sup>[155]</sup> Hierdurch würde das Ringsystem erweitert und ein Pinzetten-förmiges Diazocin **157** erhalten werden, welches als neue photoresponsive Koordinationseinheit dient. Verschiedene Gastmoleküle könnten somit gebunden und gezielt freigesetzt werden.



**Abb. 5.4:** Arine **110** könnten vielfältig hergestellt werden. Mögliche Ausgangsstoffe stellen das Diamin-dicarbonsäure-**108**, das Dibrom-difluor-**153** und das Bis(trimethylsilyl)-bis(trifluormethansulfonat)diazocin **154** dar. Nach erfolgreicher Realisierung des Arins **110** könnten mittels Cycloadditionsreaktionen verschiedenste Diazocine wie beispielsweise (*Z*)-1,4,4*a*,8*a*,9,12,12*a*,14,15,16*a*-decahydro-1,4:9,12-diepoxydinaphtho[2,3-*c*:2',3'-*g*][1,2]diazocin (**157**) aus Furan (**155**) und (*Z*)-1,4,4*a*,8*a*,9,12,12*a*,14,15,16*a*-decahydro-1,4:9,12-dimethanodinaphtho[2,3-*c*:2',3'-*g*][1,2]diazocin (**158**) aus Cyclopenta-1,3-dien (**156**) hergestellt werden.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Allgemeine Arbeitsmethoden

#### 6.1.1 Arbeiten unter Schutzgas

Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Hierzu wurde die verwendete Apparatur mehrmals im Vakuum ausgeheizt und mit Stickstoff geflutet. Wasserfreie Lösungsmittel wurden kommerziell erworben und ohne weitere Vorbehandlung eingesetzt. Die für die jeweiligen Reaktionen verwendeten festen Reagenzien wurden nach dem Ausheizen im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Lösungsmittel und flüssige Reagenzien wurden mittels einer Spritze über ein Septum oder im Stickstoffgegenstrom zugegeben.

#### 6.1.2 Belichtung

Zur Untersuchung der *cis/trans*-Isomerisierung und für NMR-/UV-Vis-Belichtungsversuche wurden Leuchtdioden (LEDs) mit verschiedenen Wellenlängen verwendet (Tab. 6.1). Diese wurden kommerziell erworben.

Tab. 6.1: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten LEDs unter Angabe des Herstellers und der Wellenlänge.

Wellenlänge / nm	Hersteller
385	Nichia Typ NC4U134
405	Marubeni Typ LED-405-66-60
420	Marubeni Typ LED-420-66-60
505	Marubeni Typ LED-505-66-60
530	Nichia Typ NS6G083

Weiterhin wurden radikalische Halogenierungen unter Belichtung mit einer 150 W Glühbirne der Firma Osram durchgeführt.

### 6.1.3 Chromatographie

#### 6.1.3.1 Dünnschichtchromatographie

Dünnschichtchromatographien zur Reaktionskontrolle und Bestimmung von  $R_f$ -Werten wurden in mit einem Filterpapier ausgekleideten DC-Kammern auf ALUGRAM® Xtra SIL G/UV<sub>254</sub> Aluminiumfolien der Firma Macherey-Nagel durchgeführt. Die Identifikation der aromatischen Verbindungen erfolgte unter Verwendung einer UV-Lampe der Firma CAMAG bei 254 nm und 366 nm.

#### 6.1.3.2 Säulenchromatographie

Die säulenchromatographische Aufreinigung von Rohprodukten erfolgte über Kieselgel (Korngröße: 0.040-0.063 mm) der Firma Merck als stationäre Phase. Mittels einer Membranpumpe der Firma SCHEGO wurde ein leichter Überdruck angelegt.

#### 6.1.3.3 Automatische Flash-Chromatographie

Die flash-chromatographische Aufreinigung von Rohprodukten erfolgte mit destillativ gereinigten Lösungsmitteln. Die Rohprodukte wurden zunächst auf Kieselgel (Korngröße: 0.040-0.063 mm) der Firma Merck adsorbiert und in ein SNAP Empty Samplet der Firma Biotage® (1 g, 2.5 g, 10 g) gepresst. Die präparierten Vorsäulen wurde anschließend in die SNAP Ultra Säulen der Firma Biotage® (Partikelgröße: 25 µm, Säulengrößen: 10 g, 25 g, 50 g, 100 g) gedrückt und diese an eine Isolera One der Firma Biotage® angeschlossen. Die Detektion der aromatischen Substanzen erfolgte anhand der Absorption (254 nm und 280 nm) mittels des integrierten UV-Detektors. Das Laufmittelgemisch wurde anhand vorher durchgeführter Dünnschichtchromatographien bestimmt.

### 6.1.4 Trocknen von Lösungsmitteln

Tetrahydrofuran, Dichlormethan und Diethylether wurden an einer PureSolv MD 5 Trocknungsanlage der Firma Inert Corporation getrocknet. Tetrahydrofuran wurde weiterhin an einer Umlaufapparatur über Natrium (Indikator: Benzophenon) getrocknet. Aceton wurde über auf 70 °C erwärmtes Magnesiumsulfat filtriert und direkt eingesetzt.

## 6.2 Analytik

### 6.2.1 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Spektren wurden in deuterierten Lösungsmitteln der Firmen Deutero, Merck beziehungsweise VWR gemessen. Hierzu wurden die Spektren auf das Referenzsignal des deuterierten Lösungsmittels nach FULMER oder auf Tetramethylsilan (TMS) als internen Standard referenziert (Tab 6.2).<sup>[179]</sup> Zur genauen Zuordnung der Signale wurden zweidimensionale NMR-Techniken verwendet ( $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HSQC,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -HMBC). Bei Bedarf wurden ebenfalls NMR-Spektren von Heteroatomen ( $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) aufgenommen.

**Tab. 6.2:** Verwendete deuterierte Lösungsmittel und Referenzverbindungen mit den chemischen Verschiebungen ( $\delta$ [ppm]), die zur Referenzierung verwendet wurden.

<b>Lösungsmittel</b>	<b>Deuterierungsgrad / %</b>	<b><math>^1\text{H}</math>-Signal / ppm</b>	<b><math>^{13}\text{C}</math>-Signal / ppm</b>
Aceton- $\text{d}_6$	99.8	2.05 (Quintett)	29.84 (Septett)
Chloroform- $\text{d}_1$	99.8	7.26 (Singulett)	77.16 (Triplett)
DMSO- $\text{d}_6$	99.8	2.50 (Quintett)	39.52 (Septett)
Methanol- $\text{d}_4$	99.8	3.31 (Quintett)	49.00 (Septett)
Acetonitril- $\text{d}_3$	99.8	1.94 (Singulett)	1.32 (Singulett) 118.26 (Singulett)
TMS	0	0.00	0.00

Den einzelnen Signalen sind neben der chemischen Verschiebung ( $\delta$ [ppm]) die Multiplizität (Tab. 6.3), wo möglich die Kopplungskonstante(n) ( $^nJ$  [Hz]) und die Anzahl der Protonen anhand der Integrale sowie die Position im Molekül zugeordnet.

**Tab. 6.3:** Für die Multiplizität der einzelnen Signale verwendete Abkürzungen.

<b>Abkürzung</b>	<b>Bedeutung</b>
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
quint.	Quintett
sext.	Sextett
m	Multiplett
ps.	pseudo
br.	breit

Die NMR-Spektren wurden auf Spektrometern der Firma Bruker gemessen (Tab 6.4).

**Tab. 6.4:** Verwendete Spektrometer der Firma Bruker für die Messung der 1D- und 2D-NMR-Spektren der Kerne  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$  und  $^{19}\text{F}$ . Ebenfalls angegeben sind die für die Messungen verwendeten Frequenzen ( $\nu$ ).

Spektrometer	Frequenz $\nu$ / MHz			
	$^1\text{H}$	$^{13}\text{C}$	$^{11}\text{B}$	$^{19}\text{F}$
Bruker Avance 200	200.1	-	-	-
Bruker AvanceNeo 500	500.1	125.8	160.5	470.5
Bruker Avance 600	600.1	150.9	-	470.5

### 6.2.2 Massenspektrometrie

Die Elektronenionisations (EI) Massenspektren (MS/HRMS) wurden bei einer Ionisationsenergie von 70 eV mit einem AccuTOF GCv 4G Massenspektrometer der Firma Jeol gemessen. Für die Elektronenspray (ESI) Massenspektren (MS/HRMS) und die Massenspektren mittels chemischer Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI-MS/HRMS) wurde ein Q Exactive™ Plus MS mit Hybrid Quadrupol Orbitrap™ der Firma Thermo Fisher bzw. ein LCQ™ Classic ESI-TOF Massenspektrometer der Firma Thermo Fisher Scientific verwendet.

### 6.2.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Spectrum 100 FT-IR Spektrometer der Firma PerkinElmer mit einer MKII Golden-Gate™ A531-G Single-Reflection Diamond ATR-Einheit der Firma Specac Limited gemessen. Die beobachteten Banden werden mit den Abkürzungen w, m, s und vs für schwache (*weak*), mittlere (*medium*), starke (*strong*) und sehr starke (*very strong*) Intensität beschrieben.

### 6.2.4 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden in einseitig geöffneten Schmelzpunktröhrchen am Messgerät Melting Point M-560 der Firma Büchi gemessen, in Grad Celsius ( $^{\circ}\text{C}$ ) angegeben und unkorrigiert übernommen.

### 6.2.5 Elementaranalyse

Die Anteile der Elemente Wasserstoff, Kohlenstoff und Stickstoff wurden mit dem Gerät Vario Micro Cube der Firma Elementar bestimmt.

### 6.2.6 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturen wurden im Arbeitskreis NÄTHER der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel mit einem Image Plate Diffraction System IPDS-2 der Firma STOE & CIE mit  $\text{Mo-K}_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 71.03 pm gemessen. Die Kristallstrukturen wurden unter

Verwendung der Software SHELXT gelöst und mittels SHELXL-2014 gegen  $F^2$  verfeinert.<sup>[180,181]</sup> Alle C-H-Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen modelliert. Alle Kristallstrukturen wurden in der Arbeitsgruppe NÄTHER der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel erhalten und gelöst.

### 6.2.7 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektren wurden an einem Hochleistungs-UV-Vis-Spektrometer Lambda 650 der Firma PerkinElmer unter Verwendung von Quarzglasküvetten mit einer Wandstärke von 10 mm der Firma Hellma gemessen. Die Verbindungen wurden im angegebenen Lösungsmittel unter Lichtausschluss gelöst und ein UV-Vis-Spektrum aufgezeichnet. Anschließend wurde die Probenlösung 5 min mit 385 nm unter Luftstromkühlung in das photostationäre Gleichgewicht (PSS 385 nm) belichtet und erneut ein UV-Vis-Spektrum aufgenommen. Die verwendeten Lösungsmittel sowie Substanzkonzentrationen sind für die jeweiligen Spektren angegeben. Sofern nicht anders beschrieben, wurden die UV-Vis-Messungen bei einer Temperatur von 25 °C durchgeführt.

### 6.2.8 Bestimmung von photostationären Gleichgewichten (PSS)

Die photostationären Gleichgewichte (PSS) wurden mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurde die verwendete Substanz (<1 mg) in einem NMR-Röhrchen unter Lichtausschluss im deuterierten Lösungsmittel gelöst und unbelichtet gemessen. Im Anschluss wurde die Probe für 5 min mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 385$  nm unter Luftstromkühlung oder Wasserkühlung bestrahlt. Nachdem erneut ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Probe aufgezeichnet wurde, wurde erneut für weitere 2 min mit  $\lambda = 385$  nm unter gleichen Bedingungen belichtet, um eine fortführende Isomerisierung auszuschließen. Ein weiteres Spektrum wurde gemessen. Die Integrale zeigen das PSS bei  $\lambda = 385$  nm auf. Durch abschließende Rückbelichtung der Probe mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 530$  nm (PSS 530 nm) konnte das Ursprungsspektrum zurückerhalten werden.

### 6.2.9 Bestimmung von Halbwertszeiten

Die Verbindungen wurden im angegebenen Lösungsmittel unter Lichtausschluss gelöst und 5 min mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 385$  nm unter Luftstromkühlung in das photostationäre Gleichgewicht (PSS 385 nm) belichtet. UV-Vis-Spektren wurden in bestimmten Zeitintervallen gemessen bis eine vollständige Relaxation vorlag. Die Absorptionsmaxima wurden in

Abhängigkeit der Zeit aufgetragen und die Halbwertszeiten mittels exponentieller Regression bestimmt.

### 6.3 Verwendete Chemikalien

Die Chemikalien wurden kommerziell erworben und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Verdünnte Lösungen wurden entweder aus der jeweiligen konzentrierten Säure/Base durch Zugabe von Wasser beziehungsweise durch Einwaage und Lösen der kommerziell erhältlichen Chemikalie im verwendeten Lösungsmittel hergestellt.

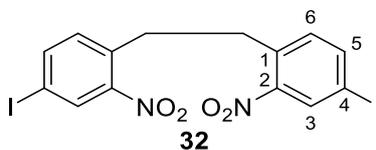
<b>Chemikalie (Reinheit)</b>	<b>Hersteller</b>
[1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]dichlorpalladium(II) (98%)	Matrix Scientific
1-(Brommethyl)-2-nitrobenzol (98%)	TCI
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (>98%)	TCI
1,4-Dioxan	Laborbestand
1,4-Dioxan (abs.)	Acros Organics
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (>98%)	TCI
2-Amino-4-methylbenzoesäure	Apollo Scientific
2-Aminonicotinaldehyd (98%)	TCI
2-Azido-1,3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphat (>98%)	TCI
2-Brom-4-methylbenzoesäure (99.1%)	Apollo Scientific
2,2'-Ethylendianilin (95%)	Sigma Aldrich
2-Fluor-4-methylbenzoesäure (98.8%)	Apollo Scientific
2-Nitrobenzaldehyd (≥99%)	Acros Organics
2-Nitrotoluol (>99%)	TCI
3-Ethynylpyridin (98%)	Sigma Aldrich
3-Iodpyridin (98%)	Apollo Scientific
4-Brom-2-hydroxybenzaldehyd	Apollo Scientific
4-(Brommethyl)benzoesäure (>97%)	TCI
4-(Brommethyl)phenylelessigsäure (>98%)	TCI
4-Brom-2-nitrotoluol (98%)	abcr
4-Iod-2-nitrotoluol (99.7%)	Apollo Scientific
4-(Dimethylamino)pyridin (99%)	Alfa Aesar
4-Methyl-3-nitrobenzoesäure (>98%)	TCI
4-Methyl-3-nitropyridin (98%)	abcr
8-Bromisochinolin	Fluorochem
Aceton	Laborbestand
Acetonitril (abs.)	Acros Organics
Ammoniaklösung (35%)	Laborbestand
Ammoniumchlorid	Laborbestand
Bariumhydroxid Oktahydrat (97%)	abcr
Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II) (99%)	TCI
Bis(pinacolato)diboron (98%)	abcr
Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid (98%)	Matrix Scientific
Brom (99%)	Sigma Aldrich

<i>tert</i> -Butylcarbammat (>98%)	TCI
Carbamidperoxid (33-37%)	Merck Millipore
Celite® 545	Laborbestand
Chloroform	Laborbestand
<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure (≥77%)	Sigma Aldrich
Chlortriisopropylsilan (97%)	abcr
Cyclohexan	Laborbestand
Dibenzoylperoxid (>98%)	Merck Millipore
Dichlormethan	Laborbestand
Dichlormethan (abs.)	Laborbestand
<i>trans</i> -Dimethylcyclohexan-1,2-diamin (98%)	TCI
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Laborbestand
Dimethylsulfid-Boran Komplex (2 M in THF)	Sigma Aldrich
Dimethylsulfoxid (abs.)	Acros Organics
Di- <i>tert</i> -butyldicarbonat (99%)	Alfa Aesar
Eisessig	Laborbestand
Essigsäureanhydrid (99%)	Grüssing
Ethan-1,2-diol	Laborbestand
Ethanol	Laborbestand
Ethynyltrimethylsilan (98%)	abcr
Ethylacetat	Laborbestand
D-Glucose	Laborbestand
Indium(III)bromid (99%)	Sigma Aldrich
Iod (99%)	Grüssing
Isobuten (8% in DCM)	TCI
Kaliumacetat	Laborbestand
Kaliumcarbonat	Laborbestand
Kaliumphosphat	Sigma Aldrich
Kalium- <i>tert</i> -butanolat (97%)	Merck Millipore
Kieselgel	Merck Millipore
Kupfer(II)chlorid (99%)	Acros Organics
Kupfer(I)iodid (≥98%)	Merck Millipore
Kupfer(I)oxid (99%)	abcr
Lithiumaluminiumhydrid	Laborbestand
Magnesiumsulfat	Laborbestand
Methanol	Laborbestand
Natriumascorbat (97%)	TCI
Natriumazid (99%)	Merck Millipore
Natriumchlorid	Laborbestand
Natriumhydrogencarbonat	Laborbestand
Natriumhydroxid (Pellets)	Laborbestand
Natriumnitrat (98%)	Alfa Aesar
Natriumthiosulfat	Laborbestand
<i>N</i> -Bromsuccinimid (≥99%)	Merck Millipore
<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidon	Laborbestand
Oxone®	Alfa Aesar
Palladium auf Aktivkohle (5%)	Acros Organics
Palladium(II)acetat (47% Pd)	Fluka Chemika

<i>n</i> -Pentan	Laborbestand
Phosgen (20% in Toluol)	abcr
Phosphor(III)chlorid (99%)	Acros Organics
Pyridin	Laborbestand
Salpetersäure (100%)	Merck Millipore
Salzsäure (37%)	Grüssing
Schwefelsäure (95-97%)	Laborbestand
Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF)	abcr
Tetrachlorkohlenstoff	Laborbestand
Tetrahydrofuran	Laborbestand
Tetrahydrofuran (abs.)	Laborbestand
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (97%)	Matrix Scientific
Titan(IV)chlorid	Sigma Aldrich
Tri- <i>n</i> -butyl(vinyl)zinn (97%)	Apollo Scientific
Triethylamin (99%)	Laborbestand
Triethylsilan (99%)	abcr
Trifluoressigsäure (99%)	Alfa Aesar
Trifluoressigsäureanhydrid (98%)	Fluka Chemika
Triphenylphosphin (>95%)	TCI
Triphosgen (98%)	Alfa Aesar
Tri-( <i>tert</i> -butyl)phosphonium Tetrafluorborat (>98%)	TCI
Toluol	Laborbestand
Toluol (abs.)	Acros Organics
<i>para</i> -Toluolsulfonsäurechlorid (≥98%)	Sigma Aldrich
Wasserstoffperoxid (30%)	Laborbestand
Zinkpulver (≤ 45µm) (97%)	Merck Millipore
Zinn(II)chlorid Dihydrat (98%)	Alfa Aesar

## 6.4 Synthesen

### 6.4.1 Synthese von 1,2-Bis(4-iod-2-nitrophenyl)ethan (**32**)<sup>1</sup>



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 10.5 g (40.0 mmol) 4-Iod-2-nitrotoluol (**31**) in 150 mL abs. Tetrahydrofuran vorgelegt und mit einem Natriumchlorid/Eis-Gemisch auf -10 °C abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden 5.82 g (51.9 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben und 45 s gerührt. Anschließend wurden 2.66 mL (51.9 mmol) Brom tropfenweise zugegeben, das Gemisch für weitere 10 min in der Kälte gerührt und auf Eis gegeben. Der gebildete Feststoff wurde i. Vak. filtriert, mit kaltem Aceton gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 6.97 g (13.3 mmol, 67%)

**Lit.**<sup>[70]</sup>: 31%.

**Smp.:** 221 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.85 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 8.26 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-3), 8.02 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-5), 7.25 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 2H, *H*-6), 3.08 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

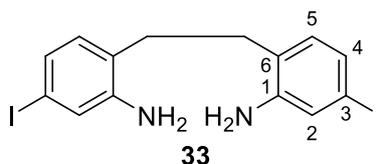
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 149.54 (C-2), 141.68 (C-5), 134.02 (C-1), 133.72 (C-6), 132.18 (C-3), 92.06 (C-4), 32.04 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 261 (100), 246 (40), 204 (26).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 523.87, gefunden: 523.87,  $\Delta$ : 1.09 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 1520(s), 1479 (m), 1336 (s), 1068 (w), 839 (s), 763 (s), 750 (s), 533 (s) cm<sup>-1</sup>.

<sup>1</sup> Wurde ebenfalls in der Bachelorarbeit von David Grantz hergestellt.

6.4.2 Synthese von 6,6'-(ethan-1,2-diyl)bis-(3-iodanilin) (**33**)

In 350 mL Ethylacetat wurden 6.35 g (12.1 mmol) 1,2-Bis(4-iod-2-nitrophenyl)ethan (**32**) suspendiert und unter ständigem Rühren 27.35 g (121 mmol) Zinn(II)chlorid Dihydrat langsam zugegeben. Das Gemisch wurde 18 h unter Rückfluss gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und durch Zugabe von 25%iger Natriumhydroxid-Lösung neutralisiert. Die wässr. Phase und der ausgefallene Feststoff wurden mittels eines Trockeneis/Aceton-Gemisches eingefroren und die org. Phase i. Vak. abgetrennt. Die gefrorene wässr. Phase wurde mehrmals mit kaltem Ethylacetat gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde nach flash-chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5% → 80%) als beiger Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 3.73 g (8.04 mmol, 66%).

**Smp.:** 183 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.73 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS): δ = 6.98 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H, H-2), 6.78 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 2H, H-4), 6.72 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2H, H-5), 5.11 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 2.57 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

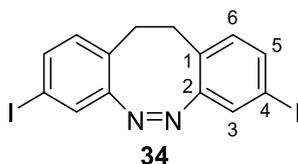
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS): δ = 148.09 (C-1), 130.89 (C-5), 124.56 (C-6), 124.20 (C-4), 122.15 (C-2), 91.76 (C-3), 28.67 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 463 (19), 231 (100), 105 (17).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 463.92, gefunden: 463.92, Δ: 1.36 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3410 (m), 3340 (m), 1614 (m), 1586 (m), 1563 (m), 1487 (s), 1402 (m), 1438 (s), 1182 (m), 1086 (w), 856 (s), 813 (s), 638 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.3 Synthese von (Z)-3,8-Diod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**34**)



Bei Raumtemp. wurden 2.98 g (17.3 mmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure in 100 mL Eisessig zu einer Suspension aus 4.01 g (8.64 mmol) 6,6'-(ethan-1,2-diyl)bis-(3-iodanilin) (**33**) in 1 L Eisessig langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 h bei Raumtemp. gerührt und durch Zugabe von 25%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Die wässr. Lösung wurde dreimal mit je 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde mit 150 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5% → 80%) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 2.02 g (4.39 mmol, 51%).

**Smp.:** 194 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.82 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.43 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 1.8 Hz, 2H, *H*-5), 7.25 (d,  $^4J$  = 1.8 Hz, 2H, *H*-3), 6.92 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2H, *H*-6), 2.86 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

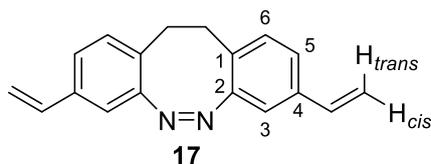
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 157.44 (C-2), 137.08 (C-5), 132.87 (C-6), 129.04 (C-1), 127.91 (C-3), 91.48 (C-4), 31.46 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 459,88 (11), 303,97 (8), 178,07 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 459.89, gefunden: 458.89,  $\Delta$ : 1.98 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3038 (w), 1578 (m), 1553 (m), 1461 (m), 1377 (m), 1091 (m), 881 (m), 821 (s), 799 (s), 604 (m), 510 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.4 Synthese von (Z)-3,8-Divinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**17**)<sup>2</sup>



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.18 g (2.57 mmol) (Z)-3,8-Diiod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**34**), 115 mg (514  $\mu$ mol) Palladium(II)acetat und 135 mg (514  $\mu$ mol) Triphenylphosphin in 50 mL abs. *N,N*-Dimethylformamid vorgelegt und für 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 2.25 mL (7.71 mmol) Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn wurde das Gemisch 2.5 d bei 100 °C gerührt, anschließend auf Raumtemp. abgekühlt und über Celite® 545 filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5%  $\rightarrow$  80%) wurde das Produkt gereinigt und als gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 557 mg (2.14 mmol, 83%).

**Smp.:** 98 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.65 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.14 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-5), 7.05 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 2H, *H*-6), 6.91 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 2H, *H*-3), 6.64 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.9 Hz, 2H, CHCH<sub>2</sub>), 5.73 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.8 Hz, 2H, CHCH<sub>2</sub> *trans*), 5.19 (dd, <sup>3</sup>*J* = 10.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.8, 2H, CHCH<sub>2</sub> *cis*), 2.91-2.83 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 156.79 (C-2), 137.29 (C-4), 136.73 (CHCH<sub>2</sub>), 131.01 (C-6), 128.79 (C-1), 125.56 (C-5), 117.02 (C-3), 114.80 (CHCH<sub>2</sub>), 31.87 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

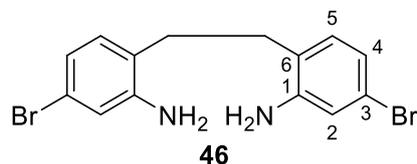
**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 260 (78), 215 (53), 202 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>: 260.13, gefunden: 260.13,  $\Delta$ : 1.43 ppm.

<sup>2</sup> Das Divinyl-Diazocin **17** wurde weiterführend aus dem Diethanol-Diazocin **18** hergestellt. Die Synthesevorschrift wurde bereits veröffentlicht.<sup>[12]</sup>

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2021 (w), 1836 (w), 1556 (w), 1487 (w), 1434 (w), 1267 (w), 1093 (w), 997 (m), 986 (m), 956 (m), 914 (vs), 900 (s), 884 (m), 819 (s), 749 (m), 707 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.5 Synthese von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis-(3-bromanilin) (**46**)



Zu einer Suspension aus 1.14 g (2.65 mmol) 1,2-Bis(4-brom-2-nitrophenyl)ethan (**44**) in 80 mL Ethylacetat wurden 5.98 g (26.5 mmol) Zinn(II)chlorid Dihydrat zugegeben. Das Gemisch wurde für 4 h unter Rückfluss gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und durch Zugabe von 25%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Die wässr. Phase wurde 12 h bei  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  eingefroren. Die org. Phase wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5%  $\rightarrow$  80%) gereinigt.

**Ausb.:** 655 mg (1.77 mmol, 67%)

**Lit.**<sup>[53]</sup>: 90%.

**Smp.:**  $161\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**R<sub>f</sub>:** 0.63 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 6.92-6.89 (m, 4H, *H*-2, *H*-5), 6.69 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 2.0 Hz, 2H, *H*-4), 4.79 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ), 2.74 (s, 4H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 148.63 (*C*-1), 131.73 (*C*-5), 125.37 (*C*-6), 120.63 (*C*-3), 120.32 (*C*-4), 118.00 (*C*-2), 30.21 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 369 (16), 184 (100), 104 (15).

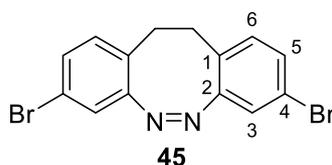
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}^{79}\text{Br}_2\text{N}_2$ : 367.95, gefunden: 367.95,  $\Delta$ : 0.24 ppm.

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{14}H_{14}^{79}Br^{81}BrN_2$ : 369.95, gefunden: 369.95,  $\Delta$ : 0.38 ppm.

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{14}H_{14}^{81}Br_2N_2$ : 371.95, gefunden: 371.95,  $\Delta$ : 2.14 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3351 (w), 1617 (m), 1590 (m), 1569 (m), 1491 (s), 1440 (m), 1408 (m), 1270 (m), 1179 (m), 884 (m), 815 (s), 634 (m)  $cm^{-1}$ .

#### 6.4.6 Synthese von (Z)-3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (45)



##### Variante A: reduktive Azocyclisierung mittels Bariumhydroxid Oktahydrat<sup>3</sup>

##### Variante B: oxidative Azocyclisierung mittels *m*CPBA

Zu einer Lösung aus 1.51 g (4.08 mmol) 6,6'-(ethan-1,2-diyl)bis-(3-bromanilin) (**46**) in 200 mL Eisessig wurden unter ständigem Rühren 1.41 g (8.16 mmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure über 15 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt, durch Zugabe von 25%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert und dreimal mit je 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 250 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 623 mg (1.70 mmol, 42%).

##### Variante C: oxidative Azocyclisierung mittels Oxone®

Zu einer Lösung aus 204 mg (551  $\mu$ mol) 6,6'-(ethan-1,2-diyl)bis-(3-bromanilin) (**46**) in 150 mL Eisessig wurden 126 mg (828  $\mu$ mol) Oxone® portionsweise über 10 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und das Lösungsmittel im Anschluss i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 25 mL Dichlormethan aufgenommen und je einmal mit

<sup>3</sup> Durchführung wurde in der Bachelorarbeit von Jan-Simon von Glasenapp verwendet.

30 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 80.0 mg (218  $\mu$ mol, 40%)

**Lit.**<sup>[53]</sup>: 40%.

**Smp.:** 179 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.54 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.16 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H-5), 7.01 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 2H, H-3), 6.86 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 2H, H-6), 2.96-2.67 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 155.92 (C-2), 131.24 (C-6), 130.40 (C-5), 126.82 (C-1), 121.79 (C-3), 120.27 (C-4), 31.03 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 365.92 (6), 257.99 (14), 205.08 (3), 178.03 (100).

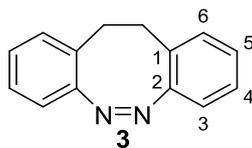
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 363.92, gefunden: 363.92,  $\Delta$ : 2.71 ppm.

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub><sup>79</sup>Br<sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>: 365.92, gefunden: 365.92,  $\Delta$ : 1.99 ppm.

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>10</sub><sup>81</sup>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>: 367.92, gefunden: 367.92,  $\Delta$ : 1.13 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3042 (w), 2162 (w), 2046 (w), 1743 (w), 1585 (s), 1559 (m), 1465 (s), 1382 (m), 1159 (w), 1095 (s), 979 (w), 880 (s), 820 (s), 801 (s), 750 (w), 723 (w), 686 (w), 658 (w), 606 (s), 554 (w), 514 (m), 459 (w), 421 (s), 403 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.7 Synthese von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (3)



#### Variante A: reduktive Azocyclisierung mittels Bariumhydroxid Oktahydrat<sup>4</sup>

#### Variante B: oxidative Azocyclisierung mittels *m*CPBA<sup>5</sup>

Zu einer Lösung aus 7.52 g (35.4 mmol) 2,2'-Ethylendianilin (**67**) in 750 mL Eisessig wurden bei Raumtemp. 12.2 g (70.9 mmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure in zwei Portionen (35.4 mmol zu Beginn und weitere 35.4 mmol nach 30 min) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend unter Eiskühlung mit 40%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 300 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde je einmal mit 300 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) gereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 5.26 g (25.3 mmol, 71%)

**Lit.**<sup>[48]</sup>: 85%.

#### Variante C: reduktiv aus (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**50**)

Bei Raumtemp. wurden 350 mg (1.56 mmol) (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**50**), 1.48 g (4.68 mmol) Bariumhydroxid Oktahydrat und 1.63 g (25.0 mmol) Zinkpulver in 55 mL Ethanol und 8 mL Wasser vorgelegt. Das Gemisch wurde 2 h refluxiert und nach Abkühlen auf Raumtemp. über Celite® 545 filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 150 mL einer 0.1 M methanolischer Natriumhydroxidlösung aufgenommen, unter Rühren 10.0 mg (74.4 μmol) Kupfer(II)chlorid zugegeben und für 15 h Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Das Reaktionsgemisch wurde durch Zugabe von 2 M Salzsäure neutralisiert und der ausgefallene Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wurde dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 150 mL ges.

<sup>4</sup> Durchführung wurde ebenfalls in der eigenen Masterarbeit verwendet.

<sup>5</sup> Wurde ebenfalls in der Bachelorarbeit von David Grantz durchgeführt.

Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Produkt nach flash-chromatographischer Reinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) als gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 291 mg (1.40 mmol, 90%).

**Smp.:** 104 °C

Lit.<sup>[45]</sup>: 103-105 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.74 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>, 298 K; TMS):  $\delta$  = 6.92 (dd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2H, H-3), 6.88 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 2H, H-5), 6.70 (td, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2H, H-4), 6.65 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 2H, H-6), 3.08 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

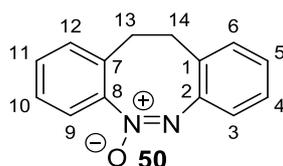
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Methanol-d<sub>4</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 148.81 (C-2), 134.45 (C-1), 131.58 (C-3), 127.37 (C-5), 122.83 (C-4), 118.84 (C-6), 32.56 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 208 (22), 179 (100), 165 (59).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>: 208.10, gefunden: 208.10,  $\Delta$ : 1.00 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2894 (w), 1578 (w), 1479 (m), 1377 (w), 949 (w), 871 (w), 763 (s), 749 (s), 536 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.8 Synthese von (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**50**)<sup>6</sup>



Zu einer Lösung aus 2.06 g (9.89 mmol) (*Z*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**3**) in 100 mL Eisessig wurden bei Raumtemp. 4.50 mL (147 mmol) 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung

<sup>6</sup> Wurde ebenfalls in der Bachelorarbeit von David Grantz hergestellt.

langsam zugetropft. Nach 24 h wurden weitere 1.00 mL (32.6 mmol) 30%ige Wasserstoffperoxid-Lösung zugegeben, für 2 h bei Raumtemp. und weitere 4 h bei 40 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Reaktionsgemisch durch langsame Zugabe von 40%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit je 150 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) gereinigt. Das Produkt wurde als farblos-beiger Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 1.96 g (8.74 mmol, 88%).

**Smp.:** 164 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.57 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.26-7.18 (m, 3H), 7.18-7.13 (m, 2H), 7.10 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1H, H-12), 7.03 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-11), 6.92 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1H, H-9), 3.29-2.93 (m, 4H, H-13, H-14) ppm.

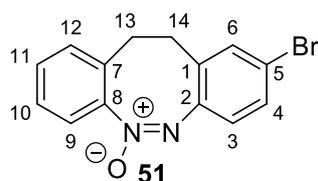
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 150.24 (C-2), 147.41 (C-8), 133.05 (C-7), 132.51 (C-1), 131.42 (C-12), 130.98 (C-6), 130.51 (C-4), 128.62 (C-5), 128.05 (C-10), 127.90 (C-11), 122.56 (C-3), 122.38 (C-9), 31.53 (C-14), 30.70 (C-13) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 224 (26), 206 (86), 179 (31), 117 (99).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O: 224.09, gefunden: 224.09,  $\Delta$ : 0.79 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2898 (w), 1465 (s), 1445 (s), 1347 (m), 930 (m), 766 (s), 750 (m), 613 (m) ppm.

### 6.4.9 Synthese von (*E*)-9-Brom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**51**)



Zu einer Suspension aus 213 mg (950  $\mu\text{mol}$ ) (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**50**) und 2.5 mL Eisessig wurden bei Raumtemp. 213  $\mu\text{L}$  (4.16 mmol) Brom zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei 50 °C und weitere 22 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Zugabe von 2 mL Wasser und 2 mL ges. Natriumthiosulfatlösung wurde die Reaktion beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10%  $\rightarrow$  80%) gereinigt.

**Ausb.:** 268 mg (884  $\mu\text{mol}$ , 93%)

**Lit.**<sup>[71]</sup>: 70%.

**Smp.:** 150 °C

**Lit.**<sup>[71]</sup>: 143-146 °C.

**R<sub>f</sub>**: 0.74 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.34 (dd, <sup>3</sup>*J* = 2.2 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.5 Hz, 1H, *H*-4), 7.32 (d, <sup>4</sup>*J* = 0.5 Hz, 1H, *H*-6), 7.31-7.22 (m, 3H, *H*-10, *H*-11, *H*-12), 7.19 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1H, *H*-9), 6.90 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.7 Hz, 1H, *H*-3), 3.28-2.98 (m, 4H, *H*-13, *H*-14) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 150.13 (*C*-8), 146.57 (*C*-2), 135.89 (*C*-1), 134.01 (*C*-6), 132.17 (*C*-7), 131.24 (*C*-12), 131.01 (*C*-4), 130.60 (*C*-9), 128.85 (*C*-11), 124.51 (*C*-3), 122.55 (*C*-10), 120.57 (*C*-5), 31.23 (*C*-14), 30.41 (*C*-13) ppm.

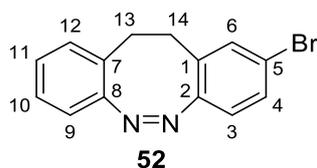
**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 302 (17), 206 (100), 193 (28), 117 (96).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrN<sub>2</sub>O: 302.01, gefunden: 302.01,  $\Delta$ : 1.27 ppm.

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{14}H_{11}^{81}BrN_2O$ : 304.00, gefunden: 304.00,  $\Delta$ : 0.93 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3049 (w), 1466 (s), 1444 (s), 1343 (m), 928 (m), 772 (s), 613 (m), 558 (m)  $cm^{-1}$ .

#### 6.4.10 Synthese von (*Z*)-2-Brom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**52**)



##### Variante A: mit Phosphor(III)chlorid

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 99.0 mg (327  $\mu$ mol) (*E*)-9-Brom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**51**) in 15 mL abs. Toluol vorgelegt und unter Rühren 37.0  $\mu$ L (425  $\mu$ mol) Phosphor(III)chlorid tropfenweise zugegeben. Nach 19 h Rühren bei Raumtemp. wurden abermals 37.0  $\mu$ L (425  $\mu$ mol) Phosphor(III)chlorid zugegeben und weitere 2 h bei Raumtemp. gerührt. Durch Zugabe von 10 mL Wasser wurde die Reaktion beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10%  $\rightarrow$  100%) gereinigt.

**Ausb.:** 9.00 mg (31.3  $\mu$ mol, 10%)

**Lit.**<sup>[131]</sup>: 50%.

##### Variante B: mit Bariumhydroxid Oktahydrat und Zinkpulver

Bei Raumtemp. wurden 210 mg (693  $\mu$ mol) (*E*)-9-Brom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**51**), 656 mg (2.08 mmol) Bariumhydroxid Oktahydrat und 725 mg (11.1 mmol) Zinkpulver in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (11:1) vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Rückfluss gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und über Celite® 545 filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 150 mL 0.1 M methanolischer Natriumhydroxidlösung aufgenommen, eine 10.0 mg (74.4  $\mu$ mol) Kupfer(II)chlorid zugegeben und für 16 h Sauerstoff durch die Lösung geleitet. Das Gemisch wurde durch Zugabe von 2 M Salzsäure neutralisiert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Filtrat dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal

mit 200 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) gereinigt.

**Ausb.:** 59.0 mg (205 mmol, 30%).

**Smp.:** 96 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.65 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.34 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, H-4), 7.28 (d, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, H-6), 7.19 (td, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, H-10), 7.10-7.05 (m, 2H, H-11, H-12), 6.83 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, H-9), 6.79 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1H, H-3), 2.92-2.86 (m, 4H, H-13, H-14) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 156.55 (C-8), 155.65 (C-2), 133.19 (C-6), 132.02 (C-1), 130.74 (C-12), 130.50 (C-4), 128.69 (C-7), 128.07 (C-11), 127.77 (C-10), 121.44 (C-3), 120.41 (C-5), 119.23 (C-9), 31.80 (C-13), 31.78 (C-14) ppm.

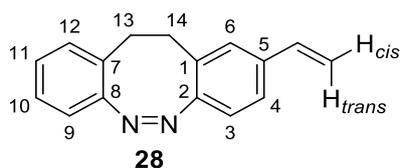
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 286 (8), 178 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>79</sup>BrN<sub>2</sub>: 286.01, gefunden: 286.01,  $\Delta$ : 2.90 ppm.

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub><sup>81</sup>BrN<sub>2</sub>: 288.01, gefunden: 288.01,  $\Delta$ : 0.29 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2954 (w), 1472 (m), 1454 (m), 1034 (m), 890 (m), 749 (s), 730 (m), 678 (m), 507 (m) cm<sup>-1</sup>.

## 6.4.11 Synthese von (Z)-2-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (28)



Unter Rühren wurden zu einer Suspension aus 290 mg (1.01 mmol) (Z)-2-Brom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**52**), 45.0 mg (200  $\mu$ mol) Palladium(II)acetat und 52.0 mg (198  $\mu$ mol) Triphenylphosphin in 25 mL abs. *N,N*-Dimethylformamid 354  $\mu$ L (1.21 mmol) Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2.5 d bei 100 °C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und über Celite® 545 filtriert. Zum Filtrat wurden 200 mL Wasser zugegeben und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde flash-chromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Dichlormethan, Dichlormethan 10%  $\rightarrow$  100%) gereinigt.

**Ausb.:** 102 mg (435  $\mu$ mol, 43%).

**Smp.:** 82 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.75 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.14 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 1H, *H*-10), 7.05 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-4), 7.03-6.97 (m, 2H, *H*-11, *H*-12), 6.93 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 1H, *H*-3), 6.87-6.83 (m, 2H, *H*-6, *H*-9), 6.58 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.9 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5.65 (d, <sup>3</sup>*J* = 17.6 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub> *trans*), 5.20 (d, <sup>3</sup>*J* = 10.9 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub> *cis*), 2.95 (s, 2H, *H*-13), 2.79 (s, 2H, *H*-14) ppm.

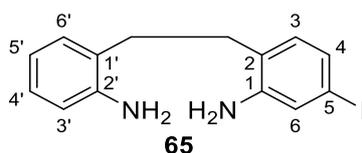
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 155.51 (C-8), 155.39 (C-2), 136.23 (C-5), 135.76 (CHCH<sub>2</sub>), 129.92 (C-3), 129.54 (C-12), 127.97 (C-1), 127.70 (C-7), 127.09 (C-11), 126.75 (C-10), 124.81 (C-4), 118.82 (C-9), 116.56 (C-6), 114.34 (CHCH<sub>2</sub>), 31.64 (C-13), 31.52 (C-14) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 234 (14), 178 (100), 165 (34).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{16}H_{14}N_2$ : 234.12, gefunden: 234.02,  $\Delta$ : 1.59 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3065 (w), 2954 (m), 2854 (w), 1478 (m), 1158 (m), 744 (s), 548 (m) ppm.

#### 6.4.12 Synthese von 2-(2'-Aminophenylethyl)-5-iodanilin (**65**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 7.10 g (27.0 mmol) 4-Iod-2-nitrotoluol (**31**) und 9.55 mL (81.0 mmol) 2-Nitrotoluol (**63**) in 300 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden 13.6 g (121 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben und 45 s gerührt. Anschließend wurden 6.22 mL (121 mmol) Brom tropfenweise zugegeben, das Gemisch für weitere 10 min in der Kälte gerührt und auf Eis gegeben. Nach vollständigem Schmelzen des Eises wurde der entstandene Feststoff i. Vak. filtriert und mit kaltem *n*-Pentan gewaschen. Das Filtrat wurde dreimal mit je 200 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 300 mL ges. Natriumthiosulfatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Dichlormethan, Dichlormethan 10%  $\rightarrow$  100%) gereinigt.

Das erhaltene Gemisch aus 4-Iod-2-nitro-1-(2-nitrophenethyl)benzen (**64**) und 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**49**) (8.78 g) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 400 mL Ethylacetat gelöst, bei Raumtemp. mit 61.3 g (272 mmol) Zinn(II)chlorid Dihydrat versetzt und für 6 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde durch Zugabe von 25%iger Natriumhydroxidlösung ein pH-Wert von 9-10 eingestellt. Die basische Lösung und der ausgefallene Feststoff wurden mittels eines Trockeneis/Aceton-Gemisches eingefroren und die org. Phase abgetrennt. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde nach flash-chromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10%  $\rightarrow$  100%) als braunes Öl erhalten.

**Ausb.:** 2.49 g (7.36 mmol, 27%).

**Rf:** 0.75 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 8.28 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, H-6), 8.01 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, H-4), 7.97 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1H, H-6'), 7.67 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1H, H-4'), 7.54-7.48 (m, 2H, H-3', H-5'), 7.30 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, H-3), 3.24 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

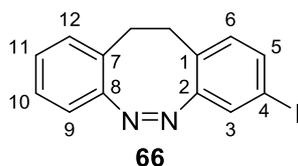
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 150.46 (C-1), 150.46 (C-2'), 142.89 (C-4), 136.08 (C-1'), 136.05 (C-2), 134.89 (C-3), 134.20 (C-4'), 133.79 (C-6), 133.14 (C-5'), 128.78 (C-3'), 125.47 (C-6'), 91.25 (C-5), 34.12 (CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>), 34.00 (CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>I) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 338 (28), 232 (45), 106 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>IN<sub>2</sub>: 338.03, gefunden: 338.03,  $\Delta$ : 1.09 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3355 (w), 2932 (w), 1617 (s), 1584 (m), 1486 (s), 1406 (m), 1263 (m), 867 (m), 748 (s) ppm.

#### 6.4.13 Synthese von (Z)-3-Iod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (66)



Zu einer Lösung aus 239 mg (707  $\mu$ mol) 2-(2-Aminophenethyl)-5-iodanilin (**65**) in 300 mL Eisessig wurden über 30 min 244 mg (1.41 mmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde das Gemisch durch Zugabe von 25%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 200 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10%  $\rightarrow$  100%) gereinigt.

**Ausb.:** 115 mg (344  $\mu$ mol, 49%).

**Smp.:** 122 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.56 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.39 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, H-5), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, H-10), 7.18 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, H-3), 7.09-7.04 (m, 2H, H-11, H-12), 6.89 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, H-6), 6.85 (d, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 1H, H-9), 2.91-2.83 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

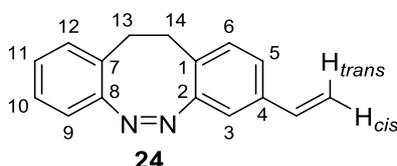
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 157.75 (C-2), 156.52 (C-8), 136.73 (C-5), 132.79 (C-6), 130.76 (C-11), 129.41 (C-1), 128.80 (C-7), 128.12 (C-12), 127.81 (C-10), 127.80 (C-3), 119.33 (C-9), 91.26 (C-4), 31.81 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.78 (C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>l-CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 334 (14), 178 (100), 152 (13).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>: 334.00, gefunden: 334.00,  $\Delta$ : 0.84 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3048 (w), 1458 (s), 1343 (m), 1033 (m), 926 (m), 753 (s) ppm.

#### 6.4.14 Synthese von (Z)-3-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (24)



##### Variante A:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 281 mg (841  $\mu$ mol) (Z)-3-Iod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**66**), 38.0 mg (168  $\mu$ mol) Palladium(II)acetat und 44.0 mg (168  $\mu$ mol) Triphenylphosphin in 25 mL abs. *N,N*-Dimethylformamid vorgelegt. Das Gemisch wurde mit 295  $\mu$ L (1.01 mmol) Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn versetzt und 3 d bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Filtration über Celite® 545 wurden 200 mL Wasser zugegeben und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde über Magnesiumsulfat

getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (*n*-Pentan/Dichlormethan, Dichlormethan 10% → 100%) gereinigt.

**Ausb.:** 180 mg (768  $\mu\text{mol}$ , 91%).

**Variante B:**

Bei Raumtemp. wurden 250 mg (748  $\mu\text{mol}$ ) (*Z*)-3-Iod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**66**), 241  $\mu\text{L}$  (823  $\mu\text{mol}$ ) Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn, 5.00 mg (22.4  $\mu\text{mol}$ ) Palladium(II)acetat, 5.00 g (44.9  $\mu\text{mol}$ ) DABCO und 224  $\mu\text{L}$  (2.24 mmol) TBAF in 10 mL 1,4-Dioxan vorgelegt. Das Gemisch wurde für 25 h bei 100 °C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und über Celite® 545 filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/Dichlormethan, Dichlormethan 10% → 100%) gereinigt.

**Ausb.:** 150 mg (640  $\mu\text{mol}$ , 86%).

**Smp.:** 85 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.48 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.16 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1H, *H*-10, *H*-11), 7.13 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, *H*-5), 7.07 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 1H, *H*-12), 7.04-7.01 (m, 2H, *H*-6), 6.90 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1H, *H*-3), 6.81 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, 1H, *H*-9), 6.64 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.6 Hz, <sup>3</sup>*J* = 10.9 Hz, 1H, *CHCH*<sub>2</sub>), 5.74 (d, <sup>3</sup>*J* = 17.6 Hz, 1H, *CHCH*<sub>2</sub> *trans*), 5.19 (d, <sup>3</sup>*J* = 10.9 Hz, 1H, *CHCH*<sub>2</sub> *cis*), 2.92-2.83 (m, 4H, *H*-13, *H*-14) ppm.

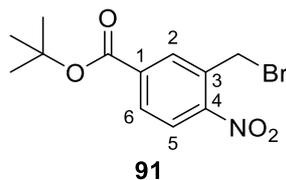
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 156.86 (*C*-2), 156.67 (*C*-8), 137.24 (*C*-4), 136.75 (*CHCH*<sub>2</sub>), 131.03 (*C*-11), 130.63 (*C*-12), 129.04 (*C*-7), 128.87 (*C*-1), 127.82 (*C*-6), 127.61 (*C*-10), 125.51 (*C*-5), 119.28 (*C*-9), 116.96 (*C*-3), 114.74 (*CHCH*<sub>2</sub>), 32.02 (*C*-13), 31.96 (*C*-14) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 234 (61), 205 (74), 191 (83), 178 (100), 165 (58).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{16}H_{14}N_2$ : 234.12, gefunden: 234.12,  $\Delta$ : 0.44 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3050 (w), 1445 (m), 1342 (m), 992 (m), 914 (m), 893 (m), 821 (m), 753 (s), 613 (m), 542 (m) ppm.

#### 6.4.15 Synthese von 3-Brommethyl-4-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (**91**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5.10 g (28.2 mmol) 3-Methyl-4-nitrobenzoesäure (**89**) in 150 mL abs. Acetonitril suspendiert und bei Raumtemp. nacheinander mit 5.52 g (31.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 363 mg (15.0 mmol) Dibenzoylperoxid versetzt. Die Reaktion wurde 19 h unter Rückfluss gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und durch Zugabe von ges. Natriumthiosulfatlösung beendet. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 200 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Gemisch aus Edukt **89** und Produkt **90** (1:3) ohne weitere Aufreinigung umgesetzt (*3-Brommethyl-4-nitrobenzoesäure (90) konnte weder mittels Kristallisation noch durch Chromatographie isoliert werden*).

Das Rohprodukt wurde unter Stickstoffatmosphäre in 10 mL abs. Dichlormethan suspendiert und nacheinander mit 150 mL (125 mmol) 8%iger Isobutylenlösung in Dichlormethan und 600  $\mu$ L (11.2 mmol) konz. Schwefelsäure versetzt. Die Reaktion wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt und durch Zugabe von 150 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die org. Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 50 mL 25%iger Natriumhydroxidlösung und einmal mit 150 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 3%  $\rightarrow$  50%) gereinigt.

**Ausb.:** 3.98 g (12.6 mmol, 45%).

**Smp.:** 58 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.67 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.31 (s, 1H, H-2), 8.15 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, H-6), 8.03 (d, <sup>3</sup>J = 8.5 Hz, 1H, H-5), 5.01 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 1.62 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 163.92 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 151.58 (C-4), 137.26 (C-1), 134.10 (C-2), 131.43 (C-6), 128.76 (C-3), 126.45 (C-5), 83.14 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.10 (CH<sub>2</sub>Br), 28.14 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

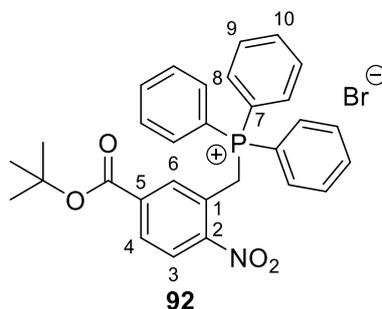
**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 314 (8), 242 (100), 236 (24), 180 (78), 164 (65).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub><sup>79</sup>BrNO<sub>4</sub>: 314.00, gefunden: 314.00,  $\Delta$ : 0.09 ppm.

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub><sup>81</sup>BrNO<sub>4</sub>: 316.00, gefunden: 316.00,  $\Delta$ : 3.10 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2983 (m), 1709 (s), 1525 (s), 1296 (s), 1119 (m), 840 (s), 736 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.16 Synthese von (5-(*tert*-Butoxycarbonyl)-2-nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**92**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde ein Gemisch aus 2.05 g (6.48 mmol) 3-Brommethyl-4-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (**91**) und 3.44 g (13.1 mmol) Triphenylphosphin in 400 mL abs. Aceton 7.5 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der ausgefallene Feststoff i. Vak. filtriert, mit Aceton gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

**Ausb.:** 3.26 g (5.64 mmol, 87%).

**Smp.:** 291 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 8.14-8.05 (m, 2H), 7.95-7.89 (m, 3H), 7.79-7.72 (m, 7H), 7.67-7.61 (m, 6H), 5.51 (d, <sup>2</sup>J = 15.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

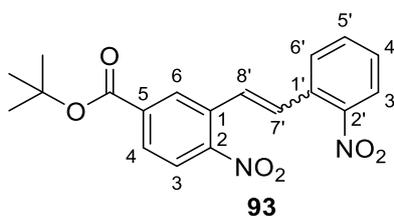
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 164.79, 162.32, 150.75, 150.70, 135.31, 133.91, 133.83, 130.72, 130.69, 130.31, 130.21, 126.42, 123.88, 123.81, 117.26, 117.18, 116.57, 116.49, 82.33, 27.50, 26.58, 26.18 ppm.

**MS** (ESI, pos. mode): *m/z* (%) = 513 (100), 498 (35), 484 (35).

**HRMS** (ESI, pos. mode) berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub><sup>79</sup>BrNO<sub>4</sub>P: 498.18, gefunden: 498.18,  $\Delta$ : 1.49 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2848 (w), 2782 (w), 1712 (m), 1528 (m), 1111 (m), 826 (m), 742 (s), 684 (s) ppm.

#### 6.4.17 Synthese von (*E/Z*)-5-Carbonsäure-*tert*-butylester-2-nitro-1-(2'-nitrostyryl)-benzol (**93**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.64 g (4.56 mmol) (5-(*tert*-Butoxycarbonyl)-2-nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**92**) in 300 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und portionsweise 563 mg (5.02 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben. Das Gemisch wurde 10 min unter Rückfluss gerührt, auf 50 °C abgekühlt und mit 759 mg (5.02 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**53**) versetzt. Nach 17 h Rühren bei 50 °C wurde auf Raumtemp. abgekühlt und die Reaktion durch Zugabe von 150 mL Wasser beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert. Anschließend wurde die ver. org. Phase einmal mit 200

mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Produkt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) gereinigt.

**Ausb.:** 1.05 g (2.84 mmol, 62%).

**Smp.:** 150 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.62 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.45 (d, <sup>4</sup>J = 0.8 Hz, 1H, H-6), 8.15-8.11 (m, 2H, H-4, H-3), 8.09 (d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, H-3'), 7.96 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, H-6'), 7.83 (t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, H-5'), 7.71 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1H, H-7'), 7.65 (t, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, 1H, H-4'), 7.57 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1H, H-8'), 1.64 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

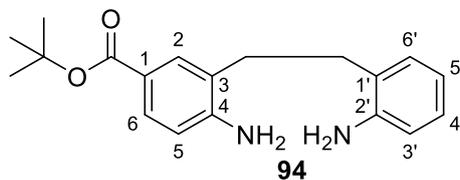
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 164.19 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 151.38 (C-2), 149.35 (C-2'), 137.08 (C-5), 134.62 (C-5'), 132.96 (C-1), 132.75 (C-1'), 130.49 (C-7'), 130.43 (C-6), 130.41 (C-3), 130.35 (C-4'), 129.78 (C-6'), 128.28 (C-8'), 125.83 (C-4), 125.62 (C-3'), 83.05 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.17 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (ESI, pos. mode):  $m/z$  (%) = 315 (100), 330 (55), 358 (55).

**HRMS** (ESI, pos. mode) berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 315.06, gefunden: 315.06,  $\Delta$ : 1.83 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2980 (w), 1717 (m), 1578 (w), 1519 (s), 1338 (s), 1295 (s), 1158 (m), 839 (s), 746 (s), 699 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.18 Synthese von 4-Amino-3-(2'-Aminophenylethyl)benzoesäure-*tert*-butylester (94)



In einem Schikanekolben wurden 1.01 g (2.73 mmol) (*E/Z*)-5-Carbonsäure-*tert*-butylester-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**93**) in 400 mL Ethanol vorgelegt und dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Im Stickstoffgegenstrom wurde eine 10.0 mg (94.0  $\mu$ mol) Palladium auf Aktivkohle zugegeben, erneut evakuiert und eine Wasserstoffatmosphäre generiert. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt, über Celite® 545 filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10%  $\rightarrow$  100%) gereinigt.

**Ausb.:** 591 mg (1.89 mmol, 69%).

**Smp.:** 110 °C.

**Rf:** 0.49 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 7.69 (d, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, *H*-2), 7.59 (dd, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J = 2.0 Hz, 1H, *H*-6), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, *H*-6'), 6.95 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, *H*-4'), 6.73-6.71 (m, 1H, *H*-3'), 6.70 (d, <sup>3</sup>J = 8.4 Hz, 1H, *H*-5), 6.59 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H, *H*-5'), 5.18 (s, 2H, C-4-NH<sub>2</sub>), 4.50 (s, 2H, C-2'-NH<sub>2</sub>), 2.80 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.54 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

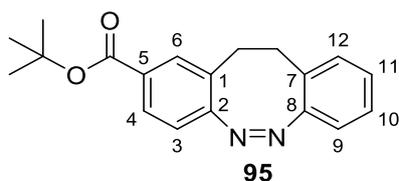
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 166.53 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 151.23 (C-4), 146.74 (C-2'), 131.68 (C-2), 130.06 (C-6'), 129.67 (C-6), 127.66 (C-4'), 126.50 (C-1'), 125.30 (C-3), 121.00 (C-1), 118.23 (C-5'), 116.10 (C-3'), 114.50 (C-5), 79.65 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.94 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 30.77 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOO-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 28.51 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 312 (17), 150 (30), 106 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 312.18, gefunden: 312.18,  $\Delta$ : 0.17 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3369 (w), 2976 (w), 1697 (s), 1623 (m), 1427 (m), 1367 (m), 1302 (s), 1248 (s), 1164 (s), 1109 (s), 747 (s) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.19 Synthese von (Z)-5-Carbonsäure-*tert*-butylester-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*]-[1,2]diazocin (**95**)



Zu einer Lösung aus 573 mg (1.83 mmol) 2-(2-Aminophenylethyl)-5-(carbonsäure-*tert*-butylester)anilin (**94**) in 250 mL Eisessig wurden 633 mg (3.67 mmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure zugegeben. Die Lösung wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und unter Eiskühlung mit 25%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit je 250 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) gereinigt.

**Ausb.:** 288 mg (934  $\mu$ mol, 51%).

**Smp.:** 124 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.61 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.74 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, *H*-4), 7.66 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, *H*-6), 7.18 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, *H*-10), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, 1H, *H*-12), 7.04 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, *H*-11), 6.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, *H*-3), 6.84 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, *H*-9), 2.98-2.88 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.53 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

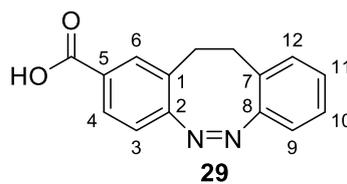
<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 165.21 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 159.98 (C-2), 156.68 (C-8), 131.76 (C-6), 131.40 (C-1), 130.84 (C-12), 129.72 (C-5), 128.74 (C-4), 128.74 (C-7), 128.12 (C-11), 127.77 (C-10), 119.29 (C-3), 119.20 (C-9), 81.54 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.93 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.90 ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COO-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 28.21 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 308 (10), 224 (36), 179 (100).

HRMS (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 308.15, gefunden: 308.15,  $\Delta$ : 0.20 ppm.

FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2974 (m), 1706 (s), 1366 (m), 1304 (s), 1157 (s), 852 (m), 749 (s) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.20 Synthese von (Z)-5-Carbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**29**)



Zu einer Lösung aus 251 mg (814  $\mu$ mol) (Z)-4-Carbonsäure-*tert*-butylester-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**95**) in 15 mL Dichlormethan wurden 10.0 mL (130 mmol) Trifluoressigsäure in 20 mL Dichlormethan tropfenweise zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt und durch Zugabe von 50 mL Wasser 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert, mit 25%iger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 8-9 eingestellt, erneut dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert und durch Zugabe von 2 M Salzsäure angesäuert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 250 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

**Ausb.:** 116 mg (460  $\mu$ mol, 57%).

**Smp.:** 215 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.29 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 11.21 (s, 1H, COOH), 7.81 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-4), 7.73 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-6), 7.17 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-10), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-12), 7.03 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-11), 6.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, 1H, H-3), 6.85 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-9), 2.95 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

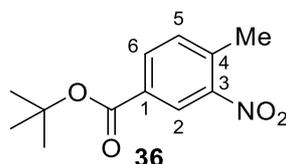
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 166.80 (COOH), 160.28 (C-2), 156.69 (C-8), 132.20 (C-6), 130.88 (C-12), 129.92 (C-5), 129.78 (C-1), 129.14 (C-4), 128.74 (C-7), 128.12 (C-11), 127.77 (C-10), 119.40 (C-3), 119.22 (C-9), 31.97 (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.85 (HOOC-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 252 (13), 179 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 252.09, gefunden: 252.09,  $\Delta$ : 0.83 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2917 (m), 1682 (s), 1604 (m), 1428 (m), 1284 (s), 1255 (m), 906 (m), 753 (s), 545 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.21 Synthese von 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (**36**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.03 g (11.2 mmol) 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure (**35**) vorgelegt und 200 mL (167 mmol) 8%iger Isobutylenlösung in Dichlormethan zugegeben. Unter Rühren wurden 833  $\mu$ L (15.5 mmol) konz. Schwefelsäure zugetropft und die Lösung 4 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die org. Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 50 mL 25%iger Natriumhydroxidlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

**Ausb.:** 2.48 g (10.5 mmol, 94%).

**Smp.:** 64 °C.

**R<sub>f</sub>**: 0.64 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.45 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, H-2), 8.14 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, H-6), 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, H-5), 2.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

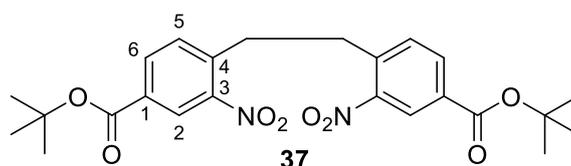
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 164.20 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 150.32 (C-3), 138.57 (C-4), 134.09 (C-5), 133.96 (C-6), 132.15 (C-1), 125.79 (C-2), 82.65 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.21 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.17 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 237 (3), 164 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>: 237.10, gefunden: 237.10,  $\Delta$ : 0.78 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2978 (w), 2937 (w), 1702 (s), 1525 (m), 1350 (m), 1294 (s), 1256 (s), 1156 (s), 1133 (s), 848 (m), 742 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.22 Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester) (37)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.39 g (14.3 mmol) 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (**36**) in 30 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und auf -5 °C abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden erst 2.08 g (18.6 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben und nach 45 s 952  $\mu$ L (18.6 mmol) Brom zugetropft. Die Lösung wurde für weitere 5 min in der Kälte gerührt und auf Eis gegeben. Nach vollständigem Schmelzen des Eises wurde der ausgefallene Feststoff i. Vak. filtriert, zweimal mit je 50 mL kaltem Wasser und *n*-Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

**Ausb.**: 2.21 g (4.68 mmol, 65%).

**Smp.:** 163 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.67 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS): δ = 8.46 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, H-2), 8.17 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, H-6), 7.62 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-5), 3.38 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.62 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

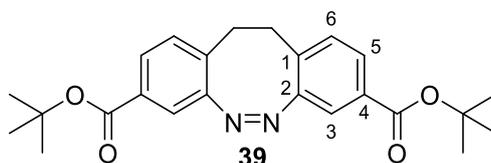
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS): δ = 164.07 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 150.35 (C-3), 140.48 (C-4), 134.13 (C-6), 133.65 (C-5), 132.74 (C-1), 126.11 (C-2), 82.80 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 34.14 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 28.19 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (APCI): *m/z* (%) = 473.19 [M+H] (100).

**HRMS** (APCI) berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>: 473.19, gefunden 473.19, Δ: 0.41 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2985 (w), 1711 (s), 1525 (s), 1343 (m), 1298 (s), 1143 (s), 920 (w), 840 (m), 760 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.23 Synthese von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-dicarbonsäure-*tert*-butylester (39)



In einem Schikanekolben wurden 770 mg (1.63 mmol) 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester) (**37**) in 200 mL Ethanol vorgelegt und mehrmals evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Im Stickstoffgegenstrom wurde eine 10.0 mg (94.0 μmol) Palladium auf Aktivkohle zugegeben, erneut evakuiert und eine Wasserstoffatmosphäre angelegt. Das Gemisch wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt, über Celite® 545 filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) wurde ein Gemisch aus Diamin 38 und einfach reduziertem

Amin erhalten (686 mg), welches ohne weitere Trennversuche in 300 mL Eisessig gelöst und mit 500 mg (2.90 mmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure versetzt wurde. Die Reaktion wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und durch Zugabe von 25%iger Natriumhydroxidlösung neutralisiert. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die ver. org. Phase wurde mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 10% → 100%) gereinigt.

**Ausb.:** 238 mg (582  $\mu$ mol, 36%).

**Smp.:** 208 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.69 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.64 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, H-5), 7.44 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2H, H-3), 7.23 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-6), 3.00 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 1.53 (s, 18H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

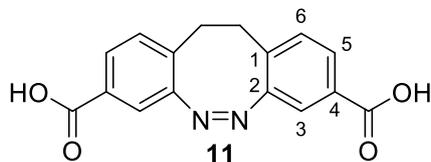
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 165.03 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 156.16 (C-2), 133.87 (C-1), 131.91 (C-4), 131.08 (C-6), 128.79 (C-5), 120.45 (C-3), 81.85 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.97 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 28.19 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 408 (8), 335 (18), 268 (100), 179 (79).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 408.20, gefunden: 408.20,  $\Delta$ : 0.30 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2979 (w), 2931 (w), 1704 (s), 1367 (m), 1296 (s), 1256 (m), 1155 (s), 851 (m), 762 (s) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.24 Synthese von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-dicarbonsäure (11)



Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung aus 109 mg (267  $\mu\text{mol}$ ) (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-dicarbonsäure-*tert*-butylester (**39**) in 20 mL Dichlormethan wurden 5.00 mL (65.0 mmol) Trifluoressigsäure tropfenweise gegeben. Die Reaktion wurde 3 h gerührt, wobei die Temperatur langsam auf Raumtemp. erwärmt wurde, und durch Zugabe von je 25 mL Wasser und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die org. Phase wurde abgetrennt und die wässr. Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde zweimal mit je 50 mL einer 25%igen Natriumhydroxidlösung extrahiert. Die ver. wässr. Phase wurde mit 25%iger Natriumhydroxidlösung auf einen pH-Wert von 8-9 eingestellt und dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 150 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

**Ausb.:** 71.0 mg (240  $\mu\text{mol}$ , 90%).

**Smp.:** Zersetzung zwischen 140-150 °C

**Lit.**<sup>[49]</sup>: Zersetzung bei 300 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.01 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 7.63 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 2H, *H*-5), 7.40 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 2H, *H*-3), 7.25 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 2H, *H*-6), 4.92 (br. s, 2H, COOH), 2.96-2.90 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

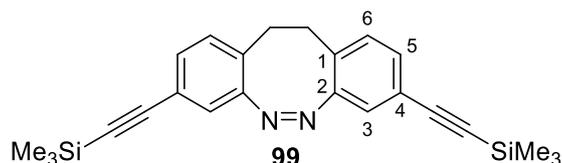
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 166.19 (COOH), 154.63 (C-2), 132.91 (C-1), 130.31 (C-6), 129.58 (C-4), 127.98 (C-5), 119.13 (C-3), 30.56 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 296 (8), 268 (10), 179 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{16}H_{12}N_2O_4$ : 296.08, gefunden: 296.08,  $\Delta$ : 0.75 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3398 (br. m), 1692 (s), 1173 (s), 1051 (s), 583 (m)  $cm^{-1}$ .

#### 6.4.25 Synthese von (Z)-3,8-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g]-[1,2]diazocin (**99**)



Ein Gemisch aus 491 mg (1.07 mmol) (Z)-3,8-Diiod-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**34**), 20.0 mg (107  $\mu$ mol) Kupfer(I)iodid und 53.0 mg (74.9  $\mu$ mol) Bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid wurde in 60 mL eines Triethylamin und 60 mL Toluol gelöst und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 377 mL (2.67 mmol) Ethynyltrimethylsilan zugegeben und weitere 4 h bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. und Filtration über Celite® 545 wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5%  $\rightarrow$  80%) gereinigt.

**Ausb.:** 287 mg (716  $\mu$ mol, 67%).

**Smp.:** 168 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.89 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.16 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2H, H-5), 7.10 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2H, H-6), 6.96 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2H, H-3), 2.84 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 0.21 (s, 18H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

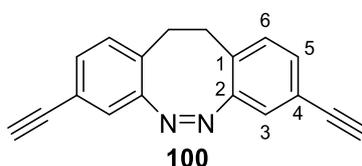
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 154.84 (C-2), 130.29 (C-6), 130.23 (C-5), 129.15 (C-1), 120.80 (C-3), 120.55 (C-4), 103.86 (C $\equiv$ C-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 94.97 (C $\equiv$ C-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.42 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 0.32 (Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 400 (11), 357 (100), 171 (12).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{24}H_{28}N_2Si_2$ : 400.18, gefunden: 400.18,  $\Delta$ : 1.28 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2956 (w), 2161 (w), 1456 (m), 1343 (m), 1250 (m), 927 (m), 835 (s), 762 (s), 540 (m)  $cm^{-1}$ .

#### 6.4.26 Synthese von (Z)-3,8-Diethinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (100)



Zu einer Lösung aus 380 mg (948  $\mu$ mol) (Z)-3,8-Bis((trimethylsilyl)ethinyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**99**) in 80 mL eines Methanol/Tetrahydrofuran-Gemisches (1:1) wurden 655 mg (4.74 mmol) Kaliumcarbonat zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde die Suspension auf 100 mL Wasser gegeben und die wässr. Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 3%  $\rightarrow$  80%) gereinigt.

**Ausb.:** 136 mg (531  $\mu$ mol, 57%).

**Smp.:** 155 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.79 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.17 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2H, H-5), 7.10 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2H, H-6), 6.96 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2H, H-3), 3.64 (s, 2H, C $\equiv$ CH), 2.91 (s, 4H, C $_2$ H $_4$ ) ppm.

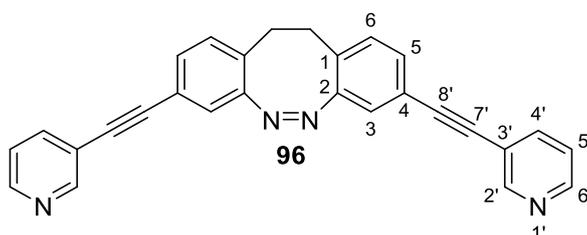
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 156.42 (C-2), 131.40 (C-5), 131.18 (C-6), 130.22 (C-1), 122.43 (C-3), 121.84 (C-4), 83.09 (C $\equiv$ CH), 79.91 (C $\equiv$ CH), 31.80 (C $_2$ H $_4$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 256 (17), 226 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{18}H_{12}N_2$ : 256.10, gefunden: 256.10,  $\Delta$ : 1.41 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3332 (w), 3282 (m), 1612 (m), 1487 (s), 1182 (w), 814 (s), 610 (s)  $cm^{-1}$ .

#### 6.4.27 Synthese von (Z)-3,8-Bis(pyridin-3'-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]-diazocin (**96**)



Zu einer Lösung aus 265 mg (576  $\mu$ mol) (Z)-3,8-Diiodo-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**34**) in 50 mL Toluol wurden 178 mg (28.8  $\mu$ mol) Kupfer(I)iodid, 40.0 mg (57.6  $\mu$ mol) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 25 mL Triethylamin zugegeben. Nach 20 min Rühren bei Raumtemp. wurden 178 mg (1.73 mmol) 3-Ethynylpyridin (**101**) zugegeben und für weitere 3 h bei 50 °C gerührt. Die Suspension wurde auf Raumtemp. abgekühlt und über Celite® 545 filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5% → 80%) gereinigt.

**Ausb.:** 90.0 mg (219  $\mu$ mol, 38%).

**Smp.:** 167 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.24 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  = 8.70 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 2H, H-2'), 8.55 (dd,  $^3J$  = 4.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 2H, H-6'), 7.88 (dt,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.8 Hz, 2H, H-4'), 7.40 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^3J$  = 4.9 Hz, 2H, H-5'), 7.28 (dd,  $^3J$  = 7.9 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2H, H-5), 7.18 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2H, H-6), 7.08 (d,  $^4J$  = 1.4 Hz, 2H, H-3), 2.99-2.94 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

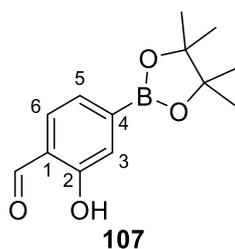
$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  = 156.6 (C-2), 152.81 (C-2'), 149.96 (C-5'), 139.14 (C-4'), 131.47 (C-6), 131.11 (C-5), 130.47 (C-1), 124.20 (C-6'), 122.09 (C-4), 122.06 (C-3), 120.65 (C-3'), 91.90 (C-8'), 87.41 (C-7'), 31.91 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 410 (42), 382 (100), 303 (23), 266 (18).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>: 410.15, gefunden: 410.15,  $\Delta$ : 3.96 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3027 (w), 2946 (w), 2341 (w), 1491 (m), 1406 (m), 837 (m), 810 (s), 703 (s), 625 (m), 410 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.28 Synthese von 2-Hydroxy-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**107**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.01 g (5.02 mmol) 4-Brom-2-hydroxybenzaldehyd (**106**) in 60 mL abs. 1,4-Dioxan gelöst, auf 0 °C abgekühlt und mit 1.40 g (5.51 mmol) Pin<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, 205 mg (251  $\mu$ mol) [1,1'-Bis(diphenylphosphin)ferrocen]dichlorpalladium(II) und 1.47 g (15.0 mmol) Kaliumacetat versetzt. Die Suspension wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet, langsam auf Raumtemp. erwärmt und für 5 h bei 80 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen, je einmal mit Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5% → 80%) gereinigt.

**Ausb.:** 1.00 g (4.03 mmol, 80%)

**Lit.**<sup>[152]</sup>: 73%.

**Smp.:** 102 °C

**Lit.**<sup>[152]</sup>: 109 °C.

**R<sub>f</sub>**: 0.71 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 10.82 (s, 1H, CHO), 9.92 (s, 1H, OH), 7.54 (d, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, 1H, H-6), 7.43-7.40 (m, 2H, H-3, H-5), 1.35 (s, 12H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 196.80 (CHO), 160.59 (C-2), 138.68 (C-4), 132.61 (C-6), 125.37 (C-5), 123.84 (C-3), 122.00 (C-1), 84.42 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 24.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.

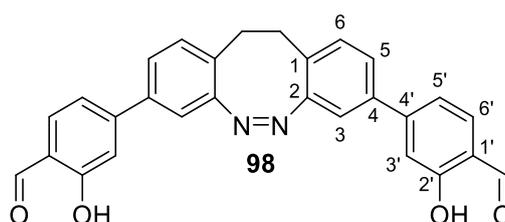
**<sup>11</sup>B-NMR** (161 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 30.37 (s, 1B) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 248 (100), 162 (84), 149 (87).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>BO<sub>4</sub>: 248.12, gefunden: 248.12,  $\Delta$ : 0.41 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2994 (w), 2974 (w), 2931 (w), 1652 (m), 1508 (m), 1360 (s), 1306 (m), 1192 (s), 1145 (m), 1076 (m), 967 (m), 937 (m), 857 (m), 808 (s), 685 (s), 519 (m) cm<sup>-1</sup>.

#### 6.4.29 Synthese von (Z)-4,4'-(11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diyl)bis(2'-hydroxybenzaldehyd) (**98**)



Eine Suspension aus 174 mg (378  $\mu$ mol) (Z)-3,8-Diiod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**34**), 281 mg (1.13 mmol) 2-Hydroxy-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**107**), 44.0 mg (37.8  $\mu$ mol) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und 289 mg (1.31 mmol) Kaliumphosphat in 20 mL eines 1,4-Dioxan/Wasser-Gemisches (4:1) wurde mittels einer Aceton/Trockeneis-Kältemischung eingefroren und langsam auf Raumtemp. erwärmt. Beim Aufwärmen wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Die Reaktionslösung wurde 2 d bei 95 °C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und über Celite® 545 filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und

dreimal mit je 50 mL 2 M Salzsäure gewaschen. Die ver. wässr. Phase wurde einmal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phase wurde einmal mit 150 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. Druck entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5% → 60%) gereinigt.

**Ausb.:** 71.0 mg (158 mmol, 42%).

**Smp.:** Zersetzung zwischen 273-289 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.52 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 10.85 (s, 2H, OH), 10.23 (s, 2H, CHO), 7.70 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-6'), 7.43 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 2H, H-5'), 7.27 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 2H, H-6), 7.25-7.17 (m, 6H), 2.93 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

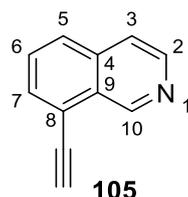
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 191.22 (CHO), 160.99 (C-2'), 155.37 (C-2), 146.19 (C-4'), 137.21 (C-4), 130.69 (C-6), 129.93 (C-6'), 128.52 (C-1), 125.60 (C-5'), 121.32 (C-1'), 117.84 (C-5), 116.72 (C-3), 114.79 (C-3'), 30.47 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 448 (62), 420 (100), 392 (58), 285 (56).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 448.14, gefunden: 448.14,  $\Delta$ : 1.98 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3164 (br. w), 2926 (w), 1652 (s), 1622 (s), 1550 (m), 1304 (m), 1231 (s), 1193 (s), 787 (m), 740 (s), 720 (s) cm<sup>-1</sup>.

### 6.4.30 Synthese von 8-Ethynylisochinolin (**105**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.49 g (7.16 mmol) 8-Bromisochinolin (**103**) in 9 mL Triethylamin und 21 mL abs. 1,4-Dioxan gelöst, in einem Aceton/Trockeneis-Gemisch eingefroren und beim langsamen Erwärmen auf Raumtemp. dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Bei Raumtemp. wurden 1.52 mL (10.8 mmol) Ethynyltrimethylsilan, 93.0 mg (359  $\mu\text{mol}$ ) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 166 mg (572  $\mu\text{mol}$ ) Tri-(*tert*-butyl)-phosphonium Tetrafluoroborat und 68.0 mg (357  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iod nacheinander zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 d bei 70 °C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und über Celite® 545 filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5%  $\rightarrow$  60%) gereinigt.

**Ausb.:** 1.18 g (5.24 mmol, 73%).

Zu einer Lösung aus 483 mg (2.14 mmol) 8-((Trimethylsilyl)ethynyl)isochinolin (**104**) in 40 mL Methanol wurden 44.0 mg (322  $\mu\text{mol}$ ) Kaliumcarbonat zugegeben. Das Gemisch wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt, der Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5%  $\rightarrow$  60%) gereinigt.

**Ausb.:** 245 mg (1.60 mmol, 75%<sup>7</sup>)

**Lit.**<sup>[54]</sup>: 58%.

**Smp.:** 107 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.57 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

<sup>7</sup> Die Ausbeute bezieht sich auf den zweiten Reaktionsschritt. Die Ausbeute über beiden Reaktionen betrug 55%.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 9.74 (s, 1H, *H*-10), 8.60 (s, 1H, *H*-2), 7.83-7.79 (m, 2H, *H*-3, *H*-7), 7.68-7.62 (m, 2H, *H*-5-, *H*-6), 3.56 (s, 1H,  $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ppm.

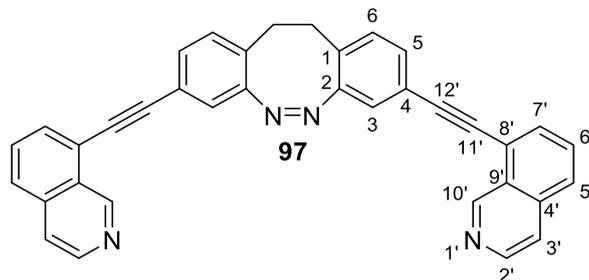
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 150.77 (C-10), 143.32 (C-2), 135.72 (C-4), 132.46 (C-7), 129.80 (C-6), 128.27 (C-9), 127.59 (C-3), 120.67 (C-5), 120.56 (C-8), 83.75 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ), 79.73 ( $\text{C}\equiv\text{CH}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 153 (100), 126 (29).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{N}$ : 153.06, gefunden: 153.06,  $\Delta$ : 1.00 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3206 (m), 3034 (w), 1615 (m), 1218 (m), 834 (s), 647 (m), 572 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.31 Synthese von (*Z*)-3,8-Bis(isochinolin-8'-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*]-[1,2]diazocin (**97**)



##### Variante A:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 201 mg (437  $\mu\text{mol}$ ) (*Z*)-3,8-Diiod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**34**) und 167 mg (1.09 mmol) 8-Ethynylisochinolin (**105**) in 12 mL eines Triethylamin/1,4-Dioxan-Gemisches (1:3) vorgelegt, mittels einer Trockeneis/Aceton-Kältemischung eingefroren, beim Erwärmen auf Raumtemp. dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Bei Raumtemp. wurden nacheinander 11.0 mg (43.7  $\mu\text{mol}$ ) Bis(acetonitril)dichlorpalladium(II), 19.0 mg (65.5  $\mu\text{mol}$ ) Tri-(*tert*-butyl)phosphonium Tetrafluoroborat und 8.00 mg (43.7  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iod zugegeben. Die Suspension wurde 18 h bei 80 °C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und durch Zugabe von 15 mL Chloroform verdünnt. Der Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand

wurde flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5% → 60%) gereinigt.

**Ausb.:** 55.0 mg (108  $\mu\text{mol}$ , 25%).

**Variante B:**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 201 mg (437  $\mu\text{mol}$ ) (*Z*)-3,8-Diod-11,12-dihydrodibenzo-*[c,g]*[1,2]diazocin (**34**) und 167 mg (1.09 mmol) 8-Ethynylisochinolin (**105**) in 15 mL eines Triethylamin/Toluol-Gemisches (1:2) vorgelegt, mittels einer Trockeneis/Aceton-Kältemischung eingefroren, beim Erwärmen auf Raumtemp. dreimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Bei Raumtemp. wurden nacheinander 31.0 mg (43.7  $\mu\text{mol}$ ) Bis(triphenylphosphin)palladium(II)chlorid und 4.00 mg (21.8  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iodid zugegeben. Die Suspension wurde 17 h bei 80 °C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und über Celite® 545 filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5% → 60%) gereinigt.

**Ausb.:** 112 mg (219  $\mu\text{mol}$ , 50%).

**Smp.:** 216 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.08 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 9.70 (s, 2H, *H*-10'), 8.57 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.6 Hz, 2H, *H*-2'), 7.98 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 2H, *H*-5'), 7.87 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 2H, *H*-7'), 7.81 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.6 Hz, 2H, *H*-3'), 7.76 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 2H, *H*-6'), 7.46 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 2H, *H*-5), 7.31 (s, 2H, *H*-3), 7.25 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 2H, *H*-6), 3.08-2.98 (m, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

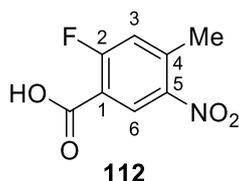
**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 156.69 (*C*-2), 151.37 (*C*-10), 144.87 (*C*-2'), 136.64 (*C*-4'), 132.69 (*C*-7'), 131.43 (*C*-6), 131.32 (*C*-5), 130.79 (*C*-6'), 130.56 (*C*-1), 128.48 (*C*-5'), 128.47 (*C*-9'), 122.35 (*C*-3), 122.23 (*C*-4), 121.53 (*C*-8'), 121.33 (*C*-3'), 95.23 (*C*-12'), 86.90 (*C*-11'), 32.00 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 510 (42), 481 (100), 352 (9), 240 (19).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{36}H_{22}N_4$ : 510.18, gefunden: 510.18,  $\Delta$ : 1.12 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2978 (m), 1704 (m), 1368 (m), 1296 (m), 1156 (m), 835 (s), 749 (m)  $cm^{-1}$ .

#### 6.4.32 Synthese von 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (**112**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 20.5 g (133 mmol) 2-Fluor-4-methylbenzoesäure (**111**) in 150 mL abs. Dichlormethan vorgelegt, auf 0 °C abgekühlt und 200 mL rauchende Salpetersäure portionsweise zugegeben (je 24 mL über 1.5 h). Die Reaktionslösung wurde nach vollständiger Zugabe 1 h bei 0 °C gerührt und vorsichtig auf Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde i. Vak. filtriert, einmal mit 50 mL kaltem Wasser und dreimal mit je 50 mL *n*-Pentan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

**Ausb.:** 25.2 g (127 mmol, 95%)

**Lit.**<sup>[160]</sup>: 100%.

**Smp.:** 167 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 8.58 (d, <sup>4</sup>*J* = 6.8 Hz, 1H, *H*-6), 7.44 (d, <sup>3</sup>*J* = 11.1 Hz, 1H, *H*-3), 2.67 (s, 3H, *CH*<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = 164.93 (COOH), 163.39 (*C*-2), 146.00 (*C*-5), 142.64 (*C*-4), 130.19 (*C*-6), 122.12 (*C*-3), 118.50 (*C*-1), 20.55 (*CH*<sub>3</sub>) ppm.

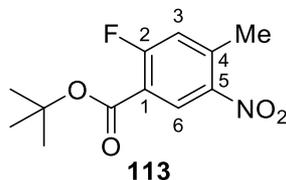
**<sup>19</sup>F-NMR** (471 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 298 K):  $\delta$  = -102.31 (s, 1F) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 199 (7), 182 (100), 107 (25).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_8H_6FNO_4$ : 199.03, gefunden: 199.03,  $\Delta$ : 0.88 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2963 (br. w), 1694 (s), 1339 (s), 1242 (s), 881 (m), 596 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.33 Synthese von 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (**113**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden zu einer Suspension aus 5.72 g (28.7 mmol) 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (**112**) in 24 mL abs. Dichlormethan nacheinander 250 mL (209 mmol) 8%ige Isobutylenlösung in Dichlormethan und 1.00 mL (18.6 mmol) konz. Schwefelsäure tropfenweise gegeben. Die Reaktion wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt und durch Zugabe von 200 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die org. Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 150 mL 25%iger Natriumhydroxidlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt.

**Ausb.:** 6.06 g (23.7 mmol, 83%).

**Smp.:** 170 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.82 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.49 (d,  $^4J$  = 6.8 Hz, 1H, H-6), 7.42 (d,  $^3J$  = 11.1 Hz, 1H, H-3), 2.66 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.60 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 164.72 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 162.61 (C-2), 146.09 (C-5), 142.06 (C-4), 129.68 (C-6), 122.04 (C-3), 120.02 (C-1), 83.46 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.21 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.45 (CH<sub>3</sub>) ppm.

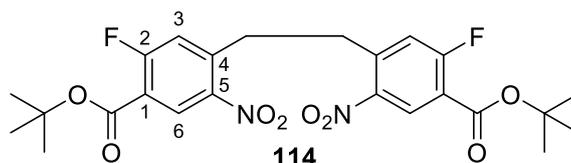
**<sup>19</sup>F-NMR** (471 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = -103.06 (s, 1F) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 255 (2), 182 (100), 107 (33).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{12}H_{14}FNO_4$ : 255.09, gefunden: 255.09,  $\Delta$ : 1.49 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2979 (w), 1708 (s), 1529 (m), 1294 (s), 1253 (s), 1159 (s), 1033 (m), 835 (m), 754 (s)  $cm^{-1}$ .

#### 6.4.34 Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-fluor-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester) (**114**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 587 mg (2.30 mmol) 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (**113**) in 24 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und auf  $-15\text{ }^{\circ}C$  abgekühlt. Unter ständigem Rühren wurden 335 mg (2.99 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und nach 45 s 153  $\mu L$  (2.99 mmol) Brom zugegeben. Die Suspension wurde für weitere 5 min in der Kälte gerührt und auf Eis gegeben. Nach vollständigem Schmelzen des Eises wurde der ausgefallene Feststoff i. Vak. filtriert, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

**Ausb.:** 526 mg (1.03 mmol, 90%).

**Smp.:**  $155\text{ }^{\circ}C$ .

**R<sub>f</sub>:** 0.86 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**$^1H$ -NMR** (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.50 (d,  $^4J$  = 6.7 Hz, 2H, *H*-6), 7.46 (d,  $^3J$  = 11.0 Hz, 2H, *H*-3), 3.44 (s, 4H,  $C_2H_4$ ), 1.61 (s, 18H,  $C(CH_3)_3$ ) ppm.

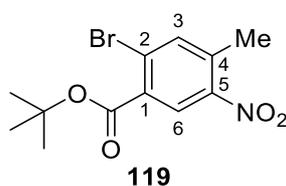
**$^{13}C$ -NMR** (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 164.84 ( $COOC(CH_3)_3$ ), 162.72 (*C*-2), 146.02 (*C*-5), 143.64 (*C*-4), 130.07 (*C*-6), 121.66 (*C*-3), 120.68 (*C*-1), 83.64 ( $C(CH_3)_3$ ), 33.79 ( $C_2H_4$ ), 28.20 ( $C(CH_3)_3$ ) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (471 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta = -102.40$  (s, 2F) ppm.

**MS** (APCI):  $m/z$  (%) = 530.43 [M+Na-H] (12), 475.41 [M+Na-C $_4$ H $_8$ ] (3).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2985$  (w), 1713 (s), 1523 (s), 1410 (m), 1346 (s), 1254 (s), 1146 (s), 1033 (m), 839 (s) 690 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 6.4.35 Synthese von 2-Brom-4-methyl-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (**119**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde zu einer Suspension aus 1.01 g (4.70 mmol) 2-Brom-4-methylbenzoesäure (**117**) und 10 mL abs. Dichlormethan bei  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  15 mL rauchende Salpetersäure tropfenweise gegeben. Die Lösung wurde für 1 h unter Eiskühlung gerührt und auf Eis gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde i. Vak. filtriert, dreimal mit kaltem Wasser gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Der Feststoff bestand zu 75% aus 2-Brom-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (**118**) und zu 25% aus 2-Brom-4-methyl-3-nitrobenzoesäure und wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 901 mg (3.46 mmol) des Nitrierungsgemisches in 10 mL abs. Dichlormethan vorgelegt und nacheinander 40 mL (33.4 mmol) 8%ige IsobutyleneLösung in Dichlormethan und 200  $\mu\text{L}$  (3.72 mmol) konz. Schwefelsäure zugegeben. Die Reaktion wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt und durch Zugabe von 20 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die org. Phase wurde zweimal mit je 50 mL 25%iger Natriumhydroxidlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt flash-chromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5%  $\rightarrow$  80%) gereinigt.

**Ausb.:** 106 mg (335  $\mu\text{mol}$ , 19%).

**Smp.:**  $88\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 6 Experimenteller Teil

**R<sub>f</sub>**: 0.81 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 8.31 (s, 1H, H-6), 7.88 (s, 1H, H-3), 2.62 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

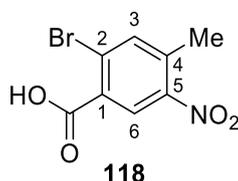
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 164.16 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 146.29 (C-5), 141.83 (C-4), 139.02 (C-3), 132.10 (C-1), 127.44 (C-6), 116.32 (C-2), 84.01 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.16 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 19.80 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 315 (5), 259 (50), 241 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub><sup>79</sup>BrNO<sub>4</sub>: 315.01, gefunden: 315.01,  $\Delta$ : 0.92 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2970 (m), 1715 (s), 1610 (m), 1521 (s), 1367 (s), 1285 (s), 1139 (s), 899 (m), 840 (s), 768 (m) cm<sup>-1</sup>.

### Charakterisierung von 2-Brom-4-methylbenzoesäure (**118**)<sup>8</sup>



**Smp.**: 205 °C.

**R<sub>f</sub>**: 0.23 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 12.04 (br. s, 1H, COOH), 8.49 (s, 1H, H-6), 7.93 (s, 1H, H-3), 2.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 298 K, TMS):  $\delta$  = 165.22 (COOH), 148.90 (C-5), 139.51 (C-3), 139.13 (C-4), 131.94 (C-1), 128.28 (C-6), 126.97 (C-2), 19.93 (CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>8</sup> Geringe Mengen des Ausgangsstoffes **118** konnten sauber zurückgewonnen werden.

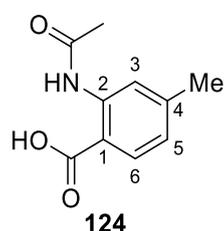
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 259 (20), 241 (100), 163 (32).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_8H_6^{79}BrNO_4$ : 258.95, gefunden: 258.95,  $\Delta$ : 1.50 ppm.

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_8H_6^{81}BrNO_4$ : 260.95, gefunden: 260.95,  $\Delta$ : 1.29 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2855 (br.w), 2539 (br. w), 1678 (s), 1514 (s), 1435 (m), 1280 (s), 1262 (s), 926 (s), 750 (s), 530 (m)  $cm^{-1}$ .

#### 6.4.36 Synthese von 2-Acetamid-4-methylbenzoesäure (**124**)



Bei Raumtemp. wurden zu einer Lösung aus 2.56 g (16.9 mmol) 2-Amino-4-methylbenzoesäure (**123**) in 75 mL Eisessig 6.00 mL (63.5 mmol) Essigsäureanhydrid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 3.5 h bei 80 °C gerührt, auf Raumtemp. abgekühlt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Produkt wurde mittels Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 5% → 80%) gereinigt.

**Ausb.:** 2.07 g (10.7 mmol, 63%)

**Lit.**<sup>[167]</sup>: 100%.

**Smp.:** 100 °C

**Lit.**<sup>[167]</sup>: 97 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.60 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K, TMS):  $\delta$  = 7.98 (d,  $^3J$  = 8.0 Hz, 1H, H-6), 7.40 (dd,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1H, H-5), 7.35 (s, 1H, H-3), 2.49 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.39 (s, 3H,  $CH_3CO$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ , 298 K, TMS):  $\delta = 161.30$  ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 159.95 ( $\text{COOH}$ ), 148.79 ( $\text{C-2}$ ), 147.69 ( $\text{C-4}$ ), 130.11 ( $\text{C-5}$ ), 128.65 ( $\text{C-6}$ ), 127.20 ( $\text{C-3}$ ), 115.12 ( $\text{C-1}$ ), 21.89 ( $\text{CH}_3$ ), 21.32 ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 193 (33), 151 (51), 133 (100).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ : 193.07, gefunden: 193.07,  $\Delta$ : 0.92 ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2925$  (br.w), 1743 (m), 1613 (s), 1378 (m), 1202 (s), 1058 (m), 971 (m), 785 (s), 694 (m), 579 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

## 7 Anhang

### 7.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
Abb.	Abbildung
abs.	absolut(es)/(em)
ADMP	2-Azido-1,3-dimethylimidazolium Hexafluorophosphat
AIBN	2,2'-[( <i>E</i> )-1,2-Diazendiyl]bis(2-methylpropanitril)
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck ( <i>engl. atmospheric pressure chemical ionization</i> )
ATR	abgeschwächte Totalreflektion ( <i>engl. attenuated total reflection</i> )
Ausb.	Ausbeute
BMS	Dimethylsulfid-Boran Komplex
Boc	<i>tert</i> -Butoxycarbonyl
Brine	ges. Natriumchloridlösung
Celite®	Filterhilfsmittel auf Kieselgurbasis
COSY	<i>engl. correlated spectroscopy</i>
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DBPO	Dibenzoylperoxid
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dest.	destilliertes
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DTBP	Di- <i>tert</i> -butylperoxid
EA	Elementaranalyse
EI	Elektronen-Ionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
EtOH	Ethanol
FT	Fourier-Transformation
ges.	gesättigt(e)
HAT	Halogen-Atom-Transfer ( <i>engl. Halogen Atom Transfer</i> )
HMBC	<i>engl. heteronuclear multiple bond correlation</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie ( <i>engl. High Performance Liquid Chromatography</i> )
HR	Hochauflösung ( <i>engl. high resolution</i> )
HSQC	<i>engl. Heteronuclear Single Quantum Coherence</i>
iCVD	initiierte Gasphasenabscheidung ( <i>engl. initiated Chemical Vapor Deposition</i> )
IR	Infrarot
i. Vak.	im Vakuum
k. A.	keine Angabe

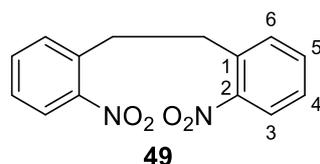
konz.	konzentriert(e)
LD-CISSS	lichtgetriebener koordinationsinduzierter Spinzustandswechsel ( <i>engl. Light-Driven Coordination-Induced Spin-State Switch</i> )
LED	Leuchtdiode ( <i>engl. Light-Emitted Diode</i> )
Lit.	Literaturwert/-stelle
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
MeOH	Methanol
MS	Massenspektrometrie
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	Kernspinresonanz ( <i>engl. nuclear magnetic resonance</i> )
org.	organisch(e)
Oxone®	Kaliumperoxymonosulfat
PDL	photodissoziierbare Liganden
Pin <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	Bis(pinacolato)diboron
PSS	photostationäres Gleichgewicht ( <i>engl. Photostationary State</i> )
Raumtemp.	Raumtemperatur
<i>R<sub>f</sub></i>	Retentionsfaktor
SET	Einzelelektronentransfer ( <i>engl. Single Electron Transfer</i> )
Smp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
TFA	Trifluoressigsäure
TFAA	Trifluoressigsäureanhydrid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan/Trimethylsilyl
TOF	Flugzeitmassenspektrometer ( <i>engl. time of flight</i> )
Tosylchlorid	<i>para</i> -Toluolsulfonsäurechlorid
UV	Ultraviolett
V <sub>3</sub> D <sub>3</sub>	1,3,5-Trivinyl-1,3,5-trimethylcyclosiloxan
ver.	vereinigt(e)
vgl.	vergleiche
Vis	sichtbar ( <i>engl. visible</i> )
wässr.	wässrig(e)

## 7.2 Synthesen aus betreuten und eigenen Arbeiten

Die Synthesevorschriften sowie die zugehörige Analytik wurden der Originalliteratur entnommen. Lediglich Molekülbezeichnungen und –nummern wurden an die aktuelle Arbeit angepasst.

### 7.2.1 Eigene Masterarbeit

#### 7.2.1.1 Synthese von 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (49)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.00 g (15.0 mmol) 2-Nitrotoluol (**63**) in 90 mL abs. Tetrahydrofuran vorgelegt, auf 0 °C abgekühlt und mit 2.19 g (19.5 mmol) Kalium-*tert*-butanolat versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 min gerührt und 3.12 g (19.5 mmol) Brom tropfenweise zugegeben. Das Gemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt, weitere 5 min gerührt und auf 100 mL Eiswasser gegeben. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert, das Filtrat dreimal mit Dichlormethan extrahiert, die ver. org. Phasen jeweils einmal mit ges. Natriumthiosulfat-Lösung und ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurde der Rückstand zusammen mit dem ausgefallenen Feststoff aus 15 mL eines Wasser/Ethanol-Gemisches (1:2) umkristallisiert. Als Produkt wurden farblose Nadeln erhalten.

**Ausb.:** 1.94 g (7.13 mmol, 95%)

**Lit.**<sup>[45]</sup>: 95%.

**Smp.:** 121 °C

**Lit.**<sup>[45]</sup>: 121 °C.

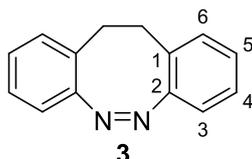
**R<sub>f</sub>:** 0.42 (Cyclohexan/Dichlormethan, 2:3).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 7.96 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2H, H-3), 7.54 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 2H, H-5), 7.42 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 2H, H-6), 7.39 (ps. t, 2H, H-4), 3.25 (s, 4H, CH<sub>2</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta = 149.36$  (C-2), 136.14 (C-1), 133.44 (C-5), 132.62 (C-6), 127.69 (C-4), 124.98 (C-3), 34.57 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 273 (1)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 255 (5), 237 (7), 178 (23), 136 (84), 120 (65), 92 (100).

### 7.2.1.2 Synthese von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (3)



Zu einer Lösung aus 201 mg (738  $\mu\text{mol}$ ) 1,2-Bis(2-nitrophenyl)ethan (**49**) in 40 mL Ethanol wurden unter Rückfluss nacheinander 695 mg (2.20 mmol) Bariumhydroxid Oktahydrat in 20 mL heißem Wasser und 778 mg (11.9 mmol) Zinkpulver portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 19.5 h refluxiert. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurde das Gemisch über Celite<sup>®</sup> 545 filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Dichlormethan, 2:3) gereinigt und abschließend aus einem Wasser/Ethanol-Gemisch (1:2) umkristallisiert. Als Produkt wurden gelbe Nadeln erhalten.

**Ausb.:** 100 mg (480  $\mu\text{mol}$ , 65%)

**Lit.**<sup>[45]</sup>: 58%.

**Smp.:** 104 °C

**Lit.**<sup>[45]</sup>: 103-105 °C.

**R<sub>f</sub>**: 0.25 (Cyclohexan/Dichlormethan, 2:3).

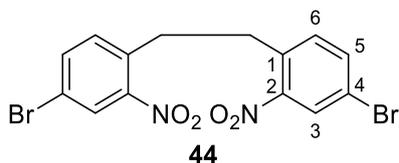
$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, Methanol- $d_4$ , 298 K):  $\delta = 7.03$  (dd,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 2H, H-6), 6.98 (td,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2H, H-4), 6.80 (td,  $^3J = 7.4$  Hz,  $^4J = 1.3$  Hz, 2H, H-5), 6.75 (dd,  $^3J = 7.7$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 2H, H-3), 3.18 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Methanol- $d_4$ , 298 K):  $\delta = 148.81$  (C-2), 134.46 (C-1), 131.58 (C-6), 127.37 (C-4), 122.83 (C-5), 118.84 (C-3), 32.56 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 209 (100)  $[M+H]^+$ .

## 7.2.2 Bachelorarbeit: Jan-Simon von Glasenapp

### 7.2.2.1 Synthese von 1,2-Bis(4-brom-2-nitrophenylethan) (**44**)



Für die Synthese der Dibrom-Brücke **44** wurden unter Stickstoffatmosphäre 10.0 g (46.3 mmol) 4-Brom-2-nitrotoluol (**43**) in 250 mL abs. Tetrahydrofuran gelöst und auf 0 °C gekühlt. Im Anschluss wurden unter Rühren 7.68 g (68.4 mmol) Kalium-*tert*-butanolat und nach 45 s 3.50 mL (68.5 mmol) Brom zugegeben. Nach 60 s wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt und auf Eis gegeben. Der nach vollständigem Schmelzen des Eises entstandene Feststoff wurde i. Vak. filtriert und mit Aceton gewaschen. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 6.52 g (15.2 mmol, 65%)

**Lit.**<sup>[53]</sup>: 71%.

**Smp.:** 219 °C

**Lit.**<sup>[53]</sup>: 219 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.71 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 8.16 (d,  $^4J$  = 2.1 Hz, 2H, H-3, H-3'), 7.87 (dd,  $^3J$  = 8.30 Hz,  $^4J$  = 2.1 Hz, 2H, H-5, H-5'), 7.41 (d,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2H, H-6, H-6'), 3.10 (s, 4H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 298 K):  $\delta$  = 149.33 (C-2), 135.95 (C-5), 133.86 (C-6), 133.72 (C-2), 126.78 (C-3), 119.58 (C-4), 31.94 (CH<sub>2</sub>) ppm.

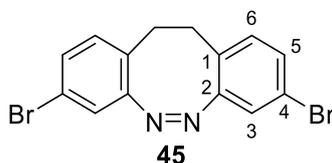
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 213.97 (100)  $[M^{2+}]$ , 155.97 (66)  $[M-C_8H_7BrN_2O_4]$ .

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3088 (w), 1557 (w), 1519 (s), 1473 (m), 1390 (w), 1335 (s), 1301 (s), 1265(s), 1171 (m), 1196 (w), 1171 (m), 1134 (m), 1070 (m), 875 (s), 840 (s), 797 (s), 762 (m), 704 (m), 629 (m), 533 (s), 427 (w), 408 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	39.10	2.35	6.51
gefunden	39.17	2.33	6.29

### 7.2.2.2 Synthese von (Z)-3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (45)



#### Variante A: reduktive Azocyclisierung mittels Bariumhydroxid Oktahydrat

Für die Synthesevariante nach LANGBEHN wurden 3.02 g (7.00 mmol) 1,2-Bis(4-brom-2-nitrophenyl)ethan (**44**) in 1.56 L Ethanol vorgelegt und für 30 min refluxiert. Im Anschluss wurden 13.3 g (42.0 mmol) Bariumhydroxid Oktahydrat in 440 mL Wasser gelöst und zur Lösung hinzugefügt. Nach Zugabe von 6.66 g (102 mmol) Zinkpulver wurde die Reaktionslösung refluxiert. Nach 5 h wurden 13.3 g (42.0 mmol) Bariumhydroxid Oktahydrat und 6.68 g (102 mmol) Zink zur Reaktionslösung gegeben. Die Lösung wurde für weitere 15 h refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde über Celite filtriert. Das Filtrat wurde mit zwei Spatelspitzen Kupfer(II)chlorid versetzt und für 60 h Luft eingeleitet. Die Lösung wurde mit 1 M Salzsäure angesäuert und mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit je 150 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (SNAP Ultra 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat, 9:1 → 0:1,  $R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1) = 0.55). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 180 mg (492  $\mu\text{mol}$ , 7%).

**Variante B: nach SELL<sup>[129]</sup>**

Für die Synthesevariante nach SELL wurden 1.53 g (3.51 mmol) 1,2-Bis(4-brom-2-nitrophenyl)ethan (**44**) in 140 mL Ethanol suspendiert. Der Lösung wurden 8.95 g (223 mmol) Natriumhydroxid in 35 mL Wasser hinzugefügt. Es wurde auf 70 °C erhitzt. Im Anschluss wurden 6.69 g (36.9 mmol) D-Glucose in 20 mL Wasser gelöst und zu der Reaktionslösung gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 48 h refluxiert. Gleiche Äquivalente D-Glucose wurden nach 23 h und 25 h Reaktionszeit zur Reaktionslösung gegeben. Nach 48 h wurde die Lösung mit 500 mL Wasser verdünnt und dreimal mit jeweils 100 mL Ethylacetat extrahiert. Die ver. org. Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (SNAP Ultra 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat, 9:1 → 0:1,  $R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1) = 0.54) wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 120 mg (320  $\mu$ mol, 9%).

**Smp.:** 179 °C.

**$R_f$ :** 0.54 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 7.16 (dd,  $^3J$  = 8.2 Hz,  $^4J$  = 1.9 Hz, 2H, H-5, H-5') 7.00 (d,  $^4J$  = 2.0 Hz, 2H, H-3, H-3') 6.86 (d,  $^3J$  = 8.2 Hz, 2H, H-6, H-6') 2.94-2.69 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 155.91 (C-2), 131.24 (C-6), 130.40 (C-5), 126.82 (C-1), 121.27 (C-3), 120.27 (C-4), 31.03 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 365.92 (6) [ $\text{M}^+$ ], 257.99 (14) [ $\text{M-BrN}_2$ ], 205.08 (3) [ $\text{M-Br}_2$ ], 178.03 (100) [ $\text{M-Br}_2\text{N}_2$ ].

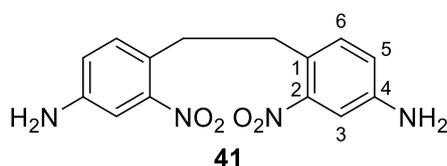
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{79}\text{Br}^{81}\text{BrN}_2$ : 365.91 u, gefunden: 365.91 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3042 (w), 2162 (w), 2046 (w), 1743 (w), 1585 (s), 1559 (m), 1465 (s), 1382 (m), 1159 (w), 1095 (s), 979 (w), 880 (s), 820 (s), 801 (s), 750 (w), 723 (w), 686 (w), 658 (w), 606 (s), 554 (w), 514 (m), 459 (w), 421 (s), 403 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	45.94	2.75	7.65
gefunden	45.83	2.80	7.50

### 7.2.2.3 Synthese von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)-bis(3-nitroanilin) (**41**)



Für die Synthese der Diamino-Brücke **41** wurden 2.00 g (9.40 mmol) 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)dianilin (**40**) in 16 mL konz. Schwefelsäure gelöst und auf 60 °C erhitzt. Der Lösung wurden 1.76 g (20.7 mmol) Natriumnitrat in 20 mL konz. Schwefelsäure zugesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 6 h refluxiert und auf Eis gegeben. Nach Erreichen der Raumtemp. wurde die Lösung mit 25%iger Ammoniaklösung neutralisiert. Der entstandene Feststoff wurde i. Vak. filtriert, mit Methanol gewaschen und in Aceton gelöst. Der unlösliche Feststoff wurde i. Vak. filtriert. Das Filtrat wurde mehrfach säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (SNAP Ultra 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat, 9:1 → 0:1,  $R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:2) = 0.39). Der Feststoff wurde in Dimethylformamid teilweise gelöst, die entstandene Suspension erneut filtriert. Das Filtrat wurde dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert, das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Es wurde ein roter Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 682 mg (2.26 mmol, 24 %)

**Lit.**<sup>[68]</sup>: 99%.

**Smp.:** 253 °C

**Lit.**<sup>[68]</sup>: 247-249 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.39 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:2).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  = 7.06 (d,  $^4J$  = 2.5 Hz, 2H, H-3, H-3'), 6.99 (d,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2H, H-6, H-6'), 6.99 (dd,  $^3J$  = 8.3 Hz,  $^4J$  = 2.5 Hz, 2H, H-5, H-5'), 5.59 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 2.86 (s, 4H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, DMSO- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  = 149.33 (C-2), 148.00 (C-4), 132.30 (C-6), 121.28 (C-1), 118.65 (C-5), 107.91 (C-3), 32.66 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 302.10 (8) [M<sup>+</sup>], 151.5 (100) [M<sup>2+</sup>], 93.06 (45) [M-C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>].

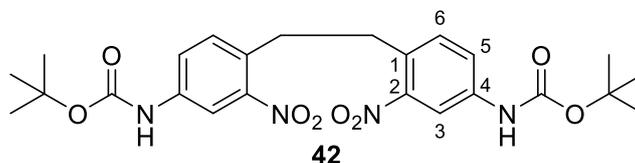
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: 302.10 u, gefunden: 302.10 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3445 (w), 3364 (w), 3233 (w), 1634 (w), 1621 (w), 1514 (s), 1494 (s), 1324 (s), 1272 (w), 1166 (w), 862 (m), 830 (s), 817 (m), 755 (w), 703 (w), 683 (w), 587 (m), 537 (m), 439 (m), 413 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet	55.63	4.67	18.53
gefunden	55.63	4.77	17.78

#### 7.2.2.4 Synthese von Di-tert-butyl-(ethan-1,2-diyl-bis(3-nitro-4,1-phenylen))dicarbamat (42)



Für die Synthese der Diboc-Brücke **42** wurden 200 mg (663  $\mu\text{mol}$ ) 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitroanilin) (**41**) in 10 mL Tetrahydrofuran gelöst und mit 352 mg (1.58 mmol) Di-tert-butylidicarbamat versetzt. Die Lösung wurde refluxiert. Nach 20 h wurden erneut 146 mg (660  $\mu\text{mol}$ ) Di-tert-butylidicarbamat hinzugefügt und für weitere 2 h refluxiert. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemp. wurde mit 100 ml Ethylacetat verdünnt. Die ver. org. Phasen wurden mit ges. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Das resultierende Gemisch wurde dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak.

entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (SNAP Ultra 100 g, Cyclohexan/Ethylacetat, 9:1 → 0:1,  $R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1) = 0.54) wurden ein gelber Feststoffs erhalten.

**Ausb.:** 169 mg (337  $\mu$ mol, 51%).

**Smp.:** 226 °C.

**$R_f$ :** 0.54 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  = 8.82 (s, 2 H, NH), 8.31 (d,  $^4J$  = 2.2 Hz, 2H, H-3, H-3'), 7.69 (dd,  $^3J$  = 8.30 Hz  $^4J$  = 2.4 Hz, 2H, H-5, H-5'), 7.34 (d,  $^3J$  = 8.5 Hz, 2H, H-6, H-6'), 2.86 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 298 K):  $\delta$  = 153.61 (NCOOC(CH $_3$ ) $_3$ ), 149.33 (C-2), 148.00 (C-4), 132.30 (C-6), 121.28 (C-1), 118.65 (C-5), 107.91 (C-3), 80.91 (C(CH $_3$ ) $_3$ ), 34.02 (CH $_2$ ), 28.44 (C(CH $_3$ ) $_3$ ) ppm.

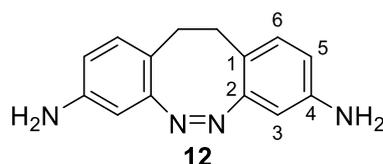
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 302.1 (3) [M-C $_{16}$ H $_{10}$ O $_4$ ], 151.05 (100) [M-C $_{16}$ H $_{23}$ N $_2$ O $_6$ ].

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3339 (w), 2979 (w), 2257 (w), 2174 (w), 1697 (s), 1584 (m), 1528 (s), 1504 (s), 1390 (m), 1336 (s), 1308 (w), 1243 (s), 1157 (s), 1069 (s), 896 (m), 852 (s), 824 (s), 761 (m), 749 (s), 700 (m), 592 (s), 539 (m), 448 (m), 431 (m), 421 (m), 408 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	57.36	6.02	11.15
gefunden	57.25	6.57	10.90

### 7.2.2.5 Synthese von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3,8-diamin (12)



Für die Synthese des Diamino-Diazocins 12 wurden unter Stickstoffatmosphäre 100 mg (273  $\mu\text{mol}$ ) (Z)-3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**45**) mit 35.0 mg (546  $\mu\text{mol}$ ) Natriumazid, 3.20 mg (14.0  $\mu\text{mol}$ ) Natriumascorbat sowie 5.90 mg (27.0  $\mu\text{mol}$ ) Kupfer(I)iodid in 4 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches vorgelegt (Ethanol/Wasser, 7:3). Im Anschluss wurden 10.0  $\mu\text{L}$  *trans*-Dimethylcyclohexan-1,2-diamin zugegeben und die Reaktionsmischung wurde für 17 h 30 min refluxiert. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemp. wurde mit Wasser verdünnt und dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (SNAP Ultra 10 g, Cyclohexan/Ethylacetat, 9:1  $\rightarrow$  0:1,  $R_f$  (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1) = 0.13) Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 40.0 mg (167  $\mu\text{mol}$ , 62%).

**Smp.:** 153  $^{\circ}\text{C}$

**Lit.**<sup>[68]</sup>: 193-196  $^{\circ}\text{C}$ .

**$R_f$ :** 0.13 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 6.74 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 2H, *H*-6, *H*-6') 6.34 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 2.4 Hz, 2H, *H*-5, *H*-5') 6.14 (s,  $^4J$  = 2.4 Hz, 2H, *H*-3, *H*-3') 3.57 (s, 4H,  $\text{NH}_2$ ) 3.57 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 298 K):  $\delta$  = 155.70 (*C*-2), 144.71 (*C*-4), 130.48 (*C*-6), 118.45 (*C*-1), 115.17 (*C*-5), 105.17 (*C*-3), 31.028 ( $\text{CH}_2$ ) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 238.29 (60) [ $\text{M}^+$ ], 209.10 (100) [ $\text{M}-\text{H}_1\text{N}_2$ ], 193.09 (30) [ $\text{M}-\text{H}_3\text{N}_3$ ].

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$ : 238.12 u, gefunden: 238.12 u.

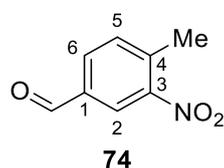
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3329 (w), 2922 (w), 1609 (s), 1498 (s), 1296 (m), 1270 (m), 1169 (w), 885 (w), 859 (m), 811 (s), 750 (s), 659 (s), 618 (s), 486 (s), 450 (s), 422 (s), 404 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	70.57	5.92	23.51
gefunden	70.85	6.45	20.85

## 7.2.3 Bachelorarbeit: Madita Wehling

### 7.2.3.1 Synthese von 4-Methyl-3-nitrobenzylaldehyd (**74**)



#### Variante A:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 258 mg (1.54 mmol) 4-Methyl-3-nitrobenzylalkohol (**70**), 270 mg (1.52 mmol) NBS und 15.7 mg (64.8  $\mu\text{mol}$ ) DBPO in 10 mL Tetrachlormethan gelöst. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 20 h unter Rückfluss gerührt. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 12 %  $\rightarrow$  100 %) aufgereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 163 mg (988  $\mu\text{mol}$ , 64%).

#### Variante B:

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 241 mg (1.08 mmol) **75**, 195 mg (1.09 mmol) NBS und 12.3 mg (50.8  $\mu\text{mol}$ ) DBPO in 10 mL Tetrachlormethan vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 h unter Rückfluss gerührt und der ausgefallene Feststoff wurde i. Vak. filtriert. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 10 %  $\rightarrow$  100 %) aufgereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 102 mg (618  $\mu\text{mol}$ , 57%).

Smp.: 45 °C

Lit.<sup>[182]</sup>: 43-44 °C.

R<sub>f</sub>: 0.60 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 10.12 (br. s, 1H, CHO), 8.47 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, H-2), 8.14 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, H-6), 7.74 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, H-5), 2.67 (s, 3H, CH<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (150 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 191.18 (CHO), 150.81 (C-3), 140.25 (C-4), 136.67 (C-1), 134.76 (C-5), 133.49 (C-6), 126.12 (C-2), 20.35 (CH<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 165 (13) [M]<sup>+</sup>, 148 (100), 118 (10), 92 (41), 91 (56).

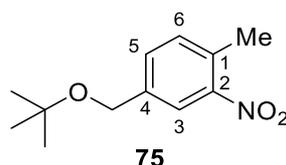
HRMS (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>: 165.04 u, gefunden: 165.04 u.

FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3073 (w), 2996 (w), 2852 (w), 1703 (s), 1617 (s), 1522 (m), 1484 (m), 1341 (m), 1304 (m), 1198 (m), 1070 (m), 919 (m), 900 (m), 838 (m), 822 (m), 755 (s), 707 (m), 633 (m), 507 (m) cm<sup>-1</sup>.

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet	58.18	4.27	8.48
gefunden	58.04	4.32	8.38

### 7.2.3.2 Synthese von 4-(tert-Butoxymethyl)-2-nitrotoluol (75)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.02 g (6.09 mmol) 4-Methyl-3-nitrobenzylalkohol (**70**) vorgelegt und unter Rühren mit 15.1 mL einer 8%-igen Isobutenlösung in DCM versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal

mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der erhaltene Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 12 % → 100 %) gereinigt. Als Produkt nr wurde eine hellgelbe Flüssigkeit erhalten.

**Ausb.:** 619 mg (2.77 mmol, 46%)

**Lit.**<sup>[183]</sup>: 93%.

**R<sub>f</sub>:** 0.60 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

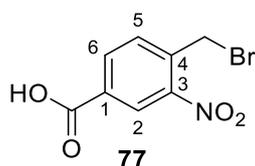
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.93 (s, 1H, H-3), 7.57 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, H-5), 7.43 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, H-6), 4.56 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.54 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.28 (s, 9H, OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 150.31 (C-2), 141.27 (C-4), 133.37 (C-6), 132.38 (C-5), 132.15 (C-1), 123.39 (C-3), 74.16 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.18 (CH<sub>2</sub>), 27.85 (OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 19.74 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 223 (1) [M]<sup>+</sup>, 208 (30), 150 (100), 103 (24).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2974 (s), 2934 (m), 2309 (w), 1527 (s), 1453 (m), 1346 (m), 1192 (m), 1089 (m), 883 (m), 815 (m), 755 (m), 680 (m), 460 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 7.2.3.3 Synthese von 4-(Brommethyl)-3-nitrobenzoesäure (77)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 90 mL rauchende Salpetersäure vorgelegt. Unter Rühren wurde über einen Zeitraum von 1 h 45 min bei einer Temperatur von -10 °C 12.0 g (69.8 mmol) 4-(Brommethyl)-benzoesäure (**76**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 45

min bei -10 °C gerührt und auf Eis gegeben. Der erhaltene Feststoff wurde filtriert, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Produkt wurde als hellgelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 15.0 g (57.8 mmol, 83%)

**Lit.**<sup>[135]</sup>: 89%.

**Smp.:** 135 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 10.45 (br. s, 1H, COOH), 8.61 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-2), 8.33 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-6), 7.93 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, H-5), 5.02 (s, 2H, CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 165.35 (COOH), 149.23 (C-3), 138.08 (C-1), 135.11 (C-6), 134.12 (C-5), 133.16 (C-4), 127.04 (C-2), 29.01 (CH<sub>2</sub>) ppm.

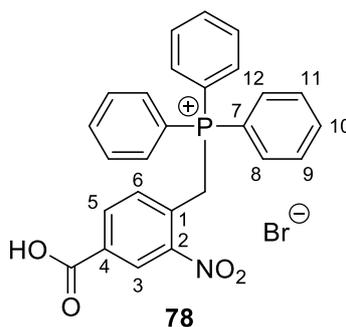
**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 259 (1) [M]<sup>+</sup>, 180 (74), 152 (75), 122 (29), 108 (66), 105 (100).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2834 (w), 2559 (w), 1695 (s), 1620 (m), 1532 (m), 1497 (m), 1429 (s), 1349 (m), 1298 (m), 1222 (m), 1145 (m), 913 (m), 851 (m), 818 (m), 754 (m), 683 (m), 615 (m), 534 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	36.95	2.23	5.39
gefunden	37.05	2.39	5.56

### 7.2.3.4 Synthese von (4-Carboxy-2-nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (78)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4.99 g (19.2 mmol) **77** und 5.10 g (19.4 mmol) Triphenylphosphin in 250 mL wasserfreiem Aceton vorgelegt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Der dabei ausgefallene, hellgelbe Feststoff wurde unter vermindertem Druck filtriert, mit Aceton gewaschen und i. Vak. getrocknet.

**Ausb.:** 9.18 g (17.6 mmol, 91%)

**Lit.**<sup>[184]</sup>: 97%.

**Smp.:** 144 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 13.79 (br. s, 1H, COOH), 8.40 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, H-3), 8.19 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, H-5), 7.92 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9, 3H, H-10), 7.75 (td, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 3.7 Hz, 6H, H-9, H-11), 7.67-7.62 (m, 6H, H-8, H-12), 7.55 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 2.6 Hz, 1H, H-6), 5.56 (d, <sup>2</sup>J = 15.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>) ppm.

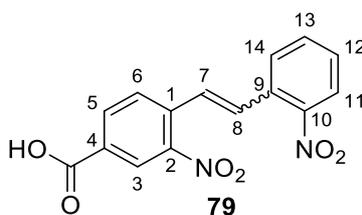
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 164.83 (COOH), 148.13 (C-2), 135.33 (C-10), 134.51 (C-5), 134.16 (C-6), 133.89 (C-8, C-12), 132.65 (C-1), 130.27 (C-9, C-11), 128.29 (C-4), 126.16 (C-3), 117.29 (C-7), 116.60 (C-7), 27.14 (CH<sub>2</sub>), 26.74 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (ESI-TOF, H<sub>2</sub>O/MeOH): *m/z* (%) = 443 (28) [M+H]<sup>+</sup>, 442 (100), 426 (1).

**HRMS** (ESI-TOF, H<sub>2</sub>O/MeOH) berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub>P: 442.12 u, gefunden: 442.12 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3320 (w), 3017 (w), 2884 (4), 1699 (s), 1620 (s), 1587 (m), 1532 (s), 1439 (s), 1354 (m), 1316 (m), 1296 (m), 1258 (m), 1165 (m), 1112 (s), 995 (m), 874 (m), 840 (m), 753 (s), 688 (m), 533 (m), 505 (m) cm<sup>-1</sup>.

### 7.2.3.5 Synthese von (E/Z)-4-Carbonsäure-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (79)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 10.0 g (19.2 mmol) **78** in 800 mL wasserfreiem THF vorgelegt. Unter Rühren wurden 2.37 g (21.1 mmol) Kalium-*tert*-butanolat hinzugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 10 min unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C abgekühlt und 3.76 g (24.9 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**53**) wurden zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 17.5 h bei 50 °C erhitzt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von dest. Wasser bei Raumtemp. beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 12% → 100%) aufgereinigt.

**Ausb.:** 3.34 g (10.7 mmol, 56%)

**Lit.**<sup>[184]</sup>: 56%.

**Smp.:** 203 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.15 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

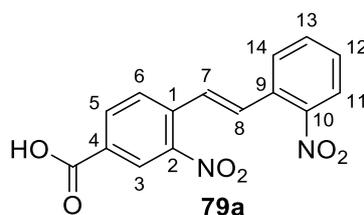
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 314 (1) [M]<sup>+</sup>, 239 (15), 195 (18), 176 (45), 165 (49), 151 (40), 135 (100), 119 (61), 92 (71), 91 (97).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2854 (w), 1691 (s), 1617 (s), 1517 (m), 1418 (m), 1346 (m), 1297 (m), 1264 (m), 1130 (w), 914 (m), 900 (m), 792 (m), 756 (m), 715 (m), 532 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet	57.33	3.21	8.91
gefunden	57.88	3.31	8.58

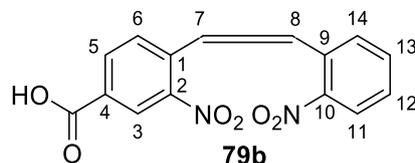
### Charakterisierung von (*E*)-4-Carbonsäure-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**79a**)



**<sup>1</sup>H-NMR des *E*-Isomers **79a**** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.64 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, *H*-3), 8.13 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, *H*-11), 8.02 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, *H*-5), 7.52 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, *H*-13), 7.47 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, *H*-12), 7.30 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1H, *H*-6), 7.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 12.0 Hz, 1H, *H*-7), 7.20 (d, <sup>3</sup>*J* = 12.0 Hz, 1H, *H*-8), 7.17 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, *H*-14) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR des *E*-Isomers **79a**** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 165.51 (COOH), 149.40 (C-2), 149.35 (C-10), 137.55 (C-1), 134.39 (C-5), 134.38 (C-12), 133.86 (C-6), 133.27 (C-14), 132.86 (C-9), 131.86 (C-4), 131.06 (C-7), 129.94 (C-13), 128.88 (C-8), 126.48 (C-3), 125.58 (C-11) ppm.

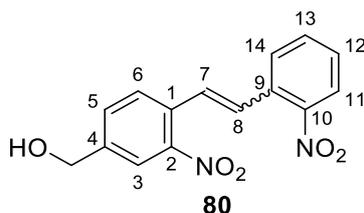
### Charakterisierung von (*Z*)-4-Carbonsäure-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**79b**)



**<sup>1</sup>H-NMR des *Z*-Isomers **79b**** (500 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.60 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, *H*-3), 8.37 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, *H*-5), 8.12 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, 1H, *H*-6), 8.09 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 1H, *H*-11), 7.98 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 1H, *H*-14), 7.83 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 1H, *H*-12), 7.75 (d, <sup>3</sup>*J* = 16.0 Hz, 1H, *H*-7), 7.66 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, *H*-13), 7.65 (d, <sup>3</sup>*J* = 16.0 Hz, 1H, *H*-8) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR des *Z*-Isomers **79b**** (125 MHz, Aceton-*d*<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 165.51 (COOH), 149.18 (C-2), 149.41 (C-10), 136.84 (C-1), 134.77 (C-5), 134.64 (C-12), 132.61 (C-9), 132.14 (C-4), 131.26 (C-7), 130.52 (C-13), 130.14 (C-6), 129.79 (C-14), 128.42 (C-8), 126.64 (C-3), 125.62 (C-11) ppm.

### 7.2.3.6 Synthese von (E/Z)-4-Hydroxymethyl-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**80**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.86 g (12.3 mmol) **79** in 160 mL wasserfreiem THF vorgelegt. Anschließend wurden 9.20 mL (18.4 mmol) BMS über einen Zeitraum von 2 min hinzugegeben. Nachdem keine Blasenbildung mehr beobachtet werden konnte, wurde das Reaktionsgemisch bei 50 °C für 3.5 h gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von dest. Wasser beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Ethylacetat gewaschen. Anschließend wurden die vereinigten org. Phasen mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 12% → 100%) aufgereinigt. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 2.91 g (9.69 mmol, 79%).

**Smp.:** 91 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.48 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 300 (1) [M]<sup>+</sup>, 277 (2), 255 (4), 225 (8), 196 (12), 189 (18), 180 (25), 176 (48), 165 (92), 134 (56), 120 (66), 119 (71), 92 (100).

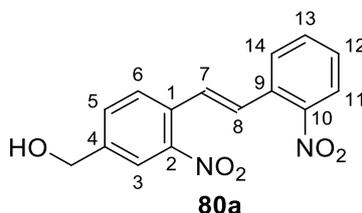
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: 300.07 u, gefunden: 300.07 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3407 (w), 3063 (w), 2867 (w), 1570 (m), 1516 (s), 1457 (m), 1341 (s), 1260 (m), 1197 (m), 1046 (m), 956 (m), 931 (w), 691 (m), 857 (m), 832 (m), 810 (m), 789 (m), 754 (m), 737 (m), 701 (m), 675 (m), 522 (w) cm<sup>-1</sup>.

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet	60.00	4.03	9.33
gefunden	60.02	4.49	9.04

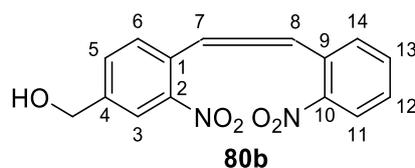
### Charakterisierung von (*E*)-4-Hydroxymethyl-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**80a**)



<sup>1</sup>H-NMR des *E*-Isomers **80a** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.10 (m, 2H, *H*-3, *H*-11), 7.50 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-13), 7.46 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, *H*-12), 7.41 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1H, *H*-5), 7.15 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-14), 7.12 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.08 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 1H, *H*-6), 4.70 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.55 (t, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 1H, OH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR des *E*-Isomers **80a** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 149.45 (C-10), 149.41 (C-2), 145.07 (C-4), 134.17 (C-12), 133.29 (C-9), 133.20 (C-14), 133.00 (C-6), 131.77 (C-5), 131.42 (C-1), 129.60 (C-13), 129.56 (C-7/8), 129.34 (C-7/8), 125.42 (C-11), 122.89 (C-3), 63.16 (CH<sub>2</sub>) ppm.

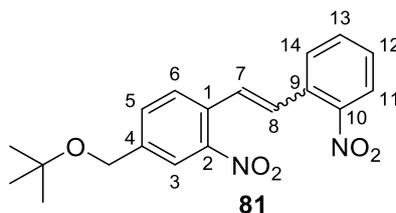
### Charakterisierung von (*Z*)-4-Hydroxymethyl-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**80b**)



<sup>1</sup>H-NMR des *Z*-Isomers **80b** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.06 (m, 2H, *H*-3, *H*-11), 7.96 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 1H, *H*-14), 7.92 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1H, *H*-6), 7.81 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.3 Hz, 1H, *H*-12), 7.77 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 1H, *H*-5), 7.63 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, *H*-13), 7.60 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 4.80 (d, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.62 (t, <sup>3</sup>*J* = 5.7 Hz, 1H, OH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR des *Z*-Isomers **80b** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 149.44 (C-10), 149.29 (C-2), 145.72 (C-4), 134.50 (C-12), 132.93 (C-9), 132.14 (C-5), 131.18 (C-1), 130.04 (C-13), 129.57 (C-14), 129.43 (C-6), 129.20 (C-7/8), 128.72 (C-7/8), 125.52 (C-11), 122.99 (C-3), 63.28 (CH<sub>2</sub>) ppm.

### 7.2.3.7 Synthese von (E/Z)-4-(tert-Butoxymethyl)-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**81**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 105 mg (333  $\mu\text{mol}$ ) **80** vorgelegt und unter Rühren mit 1.5 mL einer 8%-igen Isobutenlösung in DCM versetzt. Anschließend wurden 50.0  $\mu\text{L}$  konz. Schwefelsäure hinzugegeben. Nach 1 h wurden erneut 2.0 mL der 8%-igen Isobutenlösung in DCM hinzugegeben. Nach weiteren 45 min wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Im Anschluss wurden die vereinigten org. Phasen mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 12%  $\rightarrow$  100%) aufgereinigt. Es wurde ein gelbes Gel erhalten.

**Ausb.:** 76.8 mg (216  $\mu\text{mol}$ , 65%).

**R<sub>f</sub>:** 0.69 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

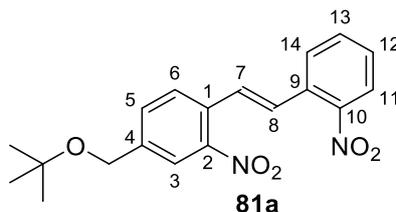
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 356 (1)  $[\text{M}]^+$ , 283 (19), 236 (5), 189 (17), 164 (25), 148 (100), 134 (27), 119 (48).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2974 (s), 2933 (w), 1520 (s), 1341 (s), 1297 (m), 1234, (w), 1191 (m), 1145 (m), 1087 (m), 886 (m), 857 (m), 830 (m), 813 (m), 788 (m), 754 (m), 706 (m), 680 (m), 538 (w), 460 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet	64.04	5.66	7.86
gefunden	63.88	5.90	7.87

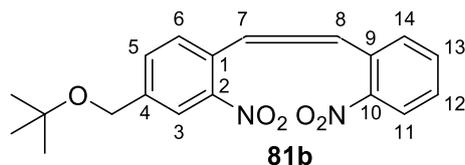
### Charakterisierung von (*E*)-4-(*tert*-Butoxymethyl)-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**81a**)



**<sup>1</sup>H-NMR des *E*-Isomers **81a**** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.10 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-11), 8.06 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-3), 7.50 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, *H*-13), 7.47 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-12), 7.41 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-5), 7.16 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.5 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, *H*-14), 7.12 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>), 7.08 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 1H, *H*-6), 4.54 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.26 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR des *E*-Isomers **81a**** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 149.47 (C-10), 149.33 (C-2), 143.06 (C-4), 134.20 (C-12), 133.23 (C-14), 132.91 (C-6), 132.33 (C-5), 131.52 (C-1), 129.61 (C-13), 129.53 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 129.37 (C-9), 125.42 (C-11), 123.43 (C-3), 74.23 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.07 (CH<sub>2</sub>), 27.80 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

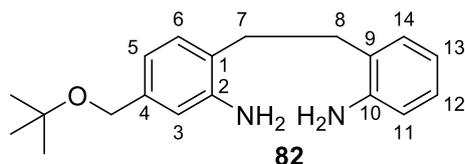
### Charakterisierung von (*Z*)-4-(*tert*-Butoxymethyl)-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (**81b**)



**<sup>1</sup>H-NMR des *Z*-Isomers **81b**** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.06 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.1 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz, 1H, *H*-11), 8.02 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-3), 7.96 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, *H*-14), 7.91 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, 1H, *H*-6), 7.81 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.2 Hz, 1H, *H*-12), 7.76 (dd, <sup>3</sup>*J* = 8.0 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, *H*-5), 7.63 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.8 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.4 Hz, 1H, *H*-13), 7.59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.64 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.31 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR des *Z*-Isomers **81b**** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 149.34 (C-10), 149.25 (C-2), 143.74 (C-4), 134.50 (C-12), 133.28 (C-9), 132.69 (C-5), 131.26 (C-1), 130.05 (C-13), 129.58 (C-14), 129.34 (C-6), 129.19 (CH), 128.76 (CH), 125.52 (C-11), 123.52 (C-3), 74.36 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.18 (CH<sub>2</sub>), 27.86 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

### 7.2.3.8 Synthese von 2-(2-Aminophenylethyl)-5-(tert-butoxymethyl)anilin (**82**)



1.68 g (4.72 mmol) **81** wurden in 75 mL Ethylacetat vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre mit 31.2 mg Palladium auf Aktivkohle versetzt. Unter Wasserstoffatmosphäre wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden weitere 5.0 mg Palladium auf Aktivkohle hinzugegeben und Wasserstoff eingeleitet. Nach 17 h wurden erneut 36.0 mg des Katalysators hinzugegeben und nach weiteren 4 h nochmal 38.7 mg. Nach Zugabe des Katalysators wurde jeweils bei Raumtemp. unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Nach einer Gesamtreaktionszeit von 20 h wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 10% → 100%) aufgereinigt.

**Ausb.:** 1.26 g (4.23 mmol, 90%).

**Smp.:** 77 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.39.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.02 (dd,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, H-14), 6.96 (d,  $^3J$  = 7.5 Hz, 1H, H-6), 6.93 (td,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, H-12), 6.71 (d,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, H-3), 6.70 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1H, H-11), 6.58 (td,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz, 1H, H-13), 6.56 (dd,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, H-5), 4.43 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.40 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.32 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.76 (s, 4H, H-7,8), 1.24 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 146.71 (C-10), 146.41 (C-2), 139.82 (C-4), 130.01 (C-14), 129.75 (C-6), 127.54 (C-12), 126.77 (C-9), 125.44 (C-1), 118.18 (C-13), 117.38 (C-5), 116.00 (C-11), 115.22 (C-3), 73.32 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 64.66 (CH<sub>2</sub>), 31.45 (C-8), 31.09 (C-7), 21.97 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

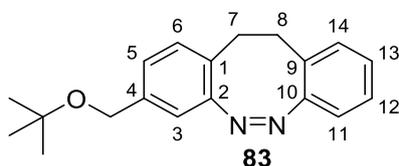
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 299 (10), 298 (39) [M]<sup>+</sup>, 225 (5), 193 (8), 192 (65), 136 (100), 106 (83).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3459 (s), 3380 (s), 2976 (s), 2928 (w), 2866 (m), 2359 (w), 1735 (s), 1617 (m), 1580 (m), 1496 (m), 1431 (m), 1389 (m), 1362 (m), 1282 (m), 1249 (m), 1190 (m), 1157 (m), 1054 (m), 1020 (m), 895 (m), 866 (m), 801 (m), 777 (m), 744 (m), 476 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	76.47	8.78	9.39
gefunden	76.40	8.63	9.39

### 7.2.3.9 Synthese von (Z)-3-(tert-Butoxymethyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]-diazocin (**83**)



1.15 g (3.87 mmol) **82** wurden in 120 mL konz. Essigsäure vorgelegt und unter Rühren mit 865 mg (5.01 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure versetzt. Nachdem 45 min bei Raumtemp. gerührt wurde, wurden weitere 864 mg (5.01 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure hinzugegeben. Nach 20 h wurde das Reaktionsgemisch mit 25%-iger Natronlauge neutralisiert. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Phasen je einmal mit ges. Natriumchloridlösung und ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 10 % → 100 %) aufgereinigt. Dabei wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 643 mg (2.18 mmol, 56%).

**Smp.:** 69 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.65 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.16 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, H-13), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, H-14), 7.03 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-12), 7.00 (m, 2H, H-3, H-5), 6.82 (m, 2H, H-6, H-11), 4.36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.85 (m, 4H, H-7, H-8), 1.21 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 156.70 (C-10), 156.45 (C-2), 140.36 (C-4), 130.63 (C-14), 130.45 (C-5), 129.13 (C-9), 127.78 (C-12), 127.56 (C-13), 127.40 (C-1), 126.45 (C-3), 119.44 (C-11), 117.95 (C-6), 73.76 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 63.73 (CH<sub>2</sub>), 32.16 (C-8), 32.00 (C-7), 27.85 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 295 (6), 294 (25) [M], 293 (2), 209 (9), 194 (16), 193 (100), 178 (99), 165 (39), 152 (14).

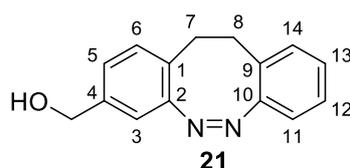
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O: 294.17 u, gefunden: 294.17 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2966 (w), 2365 (w), 2167 (w), 1472 (m), 1389 (m), 1379 (m), 1362 (m), 1193 (s), 1071 (m), 1024 (m), 946 (m), 921 (w), 883 (s), 816 (s), 750 (s), 629 (m), 578 (w), 534 (w), 458 (m), 403 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet	77.52	7.53	9.52
gefunden	77.47	7.72	9.67

### 7.2.3.10 Synthese von (Z)-3-(Hydroxymethyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]-diazocin (21)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 245 mg (832  $\mu$ mol) **83** in 20 mL wasserfreiem Dichlormethan vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 140  $\mu$ L (1.25 mmol) Titan(IV)chlorid versetzt und die Reaktion wurde nach 1 min mit 20 mL ges.

Kaliumcarbonatlösung beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 12% → 100%) aufgereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 182 mg (764  $\mu\text{mol}$ , 92%).

**Smp.:** 87 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.38 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.16 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, H-13), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, H-14), 7.03 (td, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-12), 7.01 (m, 2H, H-3, H-5), 6.82 (m, 2H, H-6, H-11), 4.53 (d, <sup>3</sup>J = 5.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.86 (m, 4H, H-7, H-8) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 156.70 (C-10), 156.53 (C-2), 142.37 (C-4), 130.63 (C-14), 130.54 (C-5), 129.14 (C-9), 127.78 (C-12), 127.56 (C-13), 127.33 (C-1), 125.85 (C-3), 119.45 (C-11), 117.35 (C-6), 63.89 (CH<sub>2</sub>), 32.16 (C-8), 31.98 (C-7), ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 239 (3), 238 (20) [M], 192 (8), 181 (18), 179 (100), 178 (94), 165 (33), 152 (17), 115 (70).

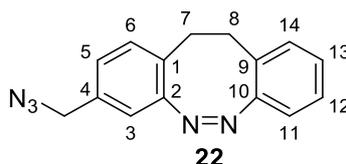
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O: 238.11 u, gefunden: 238.11 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3221 (w), 2949 (w), 2873 (w), 1736 (w), 1478 (m), 1442 (m), 1204 (m), 1088 (s), 1010 (s), 948 (m), 898 (m), 856 (m), 823 (m), 749 (s), 723 (m), 709 (m), 640 (m), 607 (m), 538 (m), 454 (m), 404 (m) cm<sup>-1</sup>.

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet	75.61	5.92	11.76
gefunden	75.26	6.30	11.72

### 7.2.3.11 Synthese von (Z)-3-(Azidomethyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]-diazocin (**22**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 140 mg (588  $\mu$ mol) **21** in 5 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt und mit 416 mg (1.46 mmol) ADMP versetzt. Anschließend wurden 260  $\mu$ L (1.74 mmol) DBU hinzugegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch 40 min bei Raumtemp. gerührt wurde, wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. Kaliumcarbonatlösung beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulechromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 12%  $\rightarrow$  100%) aufgereinigt. Dabei wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 122 mg (464  $\mu$ mol, 79%).

**Smp.:** 44 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.63 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.16 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, H-13), 7.10 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, H-6), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-14), 7.05 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-5), 7.03 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-12), 6.84 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, H-3), 6.81 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1H, H-11), 4.35 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.86 (m, 4H, H-7, H-8) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 156.82 (C-2), 156.66 (C-10), 135.64 (C-4), 131.24 (C-6), 130.64 (C-14), 129.16 (C-1), 128.96 (C-9), 127.90 (C-12), 127.70 (C-5), 127.66 (C-13), 119.30 (C-11), 119.20 (C-3), 54.25 (CH<sub>2</sub>), 32.01 (C-8), 31.96 (C-7) ppm.

MS (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 264 (1), 263 (7) [M]<sup>+</sup>, 207 (9), 206 (31), 179 (67), 178 (87), 165 (23), 152 (16), 151 (8).

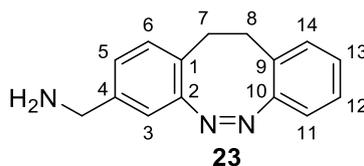
HRMS (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>: 263.12 u, gefunden: 263.12 u.

FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3068 (w), 2903 (w), 2236 (w), 2108 (s), 1611 (m), 1568 (m), 1520 (m), 1496 (m), 1476 (m), 1756 (m), 1435 (s), 1345 (s), 1293 (m), 1086 (m), 945 (m), 809 (s), 749 (s), 716 (m), 686 (m), 642 (m), 606 (m), 541 (m), 499 (m), 463 (m) cm<sup>-1</sup>.

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet	68.42	4.98	26.60
gefunden	68.56	5.10	26.75

### 7.2.3.12 Synthese von (Z)-3-(aminomethyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]-diazocin (**23**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 89.4 mg (340  $\mu$ mol) **22** und 223 mg (850  $\mu$ mol) Triphenylphosphin in 2.5 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 0.12 mL (7.50 mmol) dest. Wasser versetzt und 1.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die wässr. Phase wurde zweimal mit 1 M Salzsäure extrahiert. Anschließend wurde die wässr. Phase mit 25%-iger Natronlauge alkalisiert und viermal mit Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Danach wurde das Reaktionsgemisch dreimal mit 1 M Salzsäure extrahiert. Die vereinigten wässr. Phasen wurden mit 25%-iger Natronlauge alkalisiert und viermal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über

Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Dabei wurde ein oranger Feststoff erhalten.

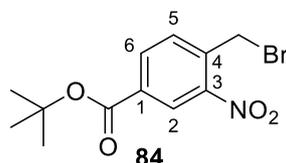
**Ausb.:** 42.5 mg (178  $\mu$ mol, 52%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.17 (td,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, *H*-13), 7.09 (dd,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, *H*-14), 7.05 (td,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz, 1H, *H*-12), 7.01 (m, 2H, *H*-3, *H*-5), 6.84 (m, 2H, *H*-6, *H*-11), 3.64 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.56 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 2.79 (d,  $^3J$  = 2.6 Hz, 4H, *H*-7, *H*-8) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 154.95 (C-10), 154.76 (C-2), 141.85 (C-4), 129.61 (C-14), 129.51 (C-5), 127.85 (C-9), 127.00 (C-12), 126.65 (C-13), 125.83 (C-3), 125.61 (C-1), 118.40 (C-11), 116.96 (C-6), 44.30 ( $\text{CH}_2$ ), 30.78 (C-8), 30.63 (C-7) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 240 (2), 238 (6)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 237 (34), 208 (100), 178 (75), 165 (57).

### 7.2.3.13 Synthese von 4-(Brommethyl)-3-nitrobenzoesäure-tert-butylester (**84**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.00 g (3.85 mmol) **77** vorgelegt und mit 15 mL einer 8%-igen Isobutenlösung in DCM unter Rühren versetzt. Anschließend wurden 60.0  $\mu$ L konz. Schwefelsäure zugegeben und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde die Reaktion durch Zugabe von ges. Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cylcohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 12%  $\rightarrow$  100%) aufgereinigt, wobei ein gelber Feststoff erhalten wurde.

**Ausb.:** 1.01 g (3.19 mmol, 83%).

**Smp.:** 65 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.63 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.53 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-2), 8.26 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-6), 7.90 (d, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, 1H, H-5), 5.00 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.62 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 163.73 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 149.22 (C-3), 137.76 (C-4), 134.73 (C-6), 134.47 (C-1), 133.96 (C-5), 126.63 (C-2), 83.14 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.98 (CH<sub>2</sub>), 28.16 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 315 (5) [M]<sup>+</sup>, 244 (100), 242 (100), 180 (60), 152 (21), 135 (43), 105 (35).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub><sup>79</sup>BrNO<sub>4</sub>: 315.01 u, gefunden: 315.01 u.

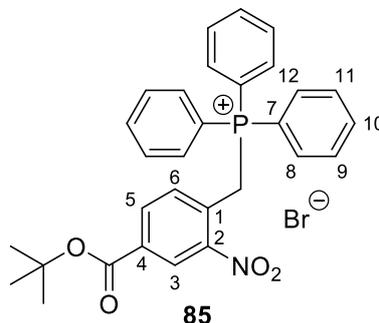
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub><sup>81</sup>BrNO<sub>4</sub>: 317.01 u, gefunden: 317.01 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2977 (s), 1716 (s), 1620 (m), 1640 (m), 1536 (s), 1494 (m), 1474 (m), 1439 (m), 1353 (m), 1300 (m), 1275 (m), 1257 (m), 1160 (m), 1140 (m), 840 (m), 764 (m), 700 (m), 680 (m), 617 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	45.59	4.46	4.43
gefunden	45.61	4.45	4.59

### 7.2.3.14 Synthese von (4-(tert-Butoxycarbonyl)-2-nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (85)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 595 mg (1.88 mmol) **84** und 505 mg (1.93 mmol) Triphenylphosphin in 50 mL trockenem Aceton vorgelegt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 2.5 h unter Rückfluss gerührt. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingengt. Der ausgefallene Feststoff wurde i. Vak. filtriert und mit Aceton gewaschen. Anschließend wurde der gelbe Feststoff i. Vak. getrocknet.

**Ausb.:** 921 mg (1.60 mmol, 65%).

**Smp.:** 192 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.37 (d, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, H-3), 8.16 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-5), 7.93 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 3H, H-10), 7.75 (td, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 3.7 Hz, 6H, H-9, H-11), 7.66-7.63 (m, 6H, H-8, H-12), 7.54 (dd, <sup>3</sup>J = 8.1 Hz, <sup>4</sup>J = 2.7 Hz, 1H, H-6), 5.56 (d, <sup>2</sup>J = 15.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (150 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 162.50 (COO(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)), 148.29 (C-2), 135.44 (C-10), 134.37 (C-5), 134.28 (C-6), 133.96 (C-8, C-12), 132.97 (C-1), 130.40 (C-9, C-11), 128.37 (C-4), 126.01 (C-3), 117.30 (C-7), 116.73 (C-7), 82.57 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.62 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 27.17 (CH<sub>2</sub>), 26.84 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (ESI-TOF, H<sub>2</sub>O/MeOH): *m/z* (%) = 500 (5), 499 (34) [M+H]<sup>+</sup>, 498 (100).

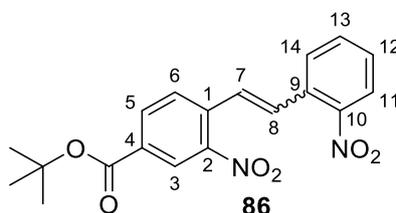
**HRMS** (ESI-TOF, H<sub>2</sub>O/MeOH) berechnet für C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>P: 498.18 u, gefunden: 498.18 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2979 (w), 1708 (s), 1617 (w), 1532 (s), 1437 (m), 1318 (m), 1284 (m), 1164 (m), 1141 (m), 1110 (m), 997 (w), 918 (w), 838 (m), 753 (m), 725 (m), 690 (m), 531 (m), 512 (m), 489 (m), 462 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	62.29	5.05	2.42
gefunden	61.68	5.17	2.59

### 7.2.3.15 Synthese von (*E/Z*)-4-Carbonsäure-*tert*-butylester-2-nitro-1-(2-nitro-styryl)benzol (**86**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 3.71 g (7.09 mmol) **85** in 350 mL wasserfreiem THF vorgelegt. Es wurden 797 mg (7.11 mmol) Kalium-*tert*-butanolat hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 10 min unter Rückfluss gerührt. Bei 50 °C wurden 1.26 g (8.34 mmol) 2-Nitrobenzaldehyd (**53**) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach 16 h auf Raumtemp. abgekühlt. Anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von dest. Wasser abgebrochen. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 10% → 100%) aufgereinigt. Es wurde ein oranger Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 2.23 g (6.01 mmol, 85%).

**Smp.:** 98 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.68 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

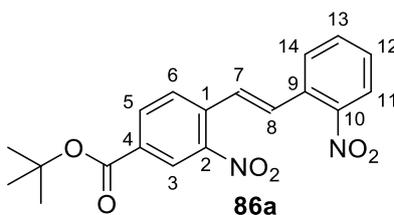
**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 370 (1)  $[M]^+$ , 368 (2), 369 (4), 278 (39), 277 (100), 262 (92), 183.02 (99).

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2929 (w), 1703 (s), 1615 (m), 1519 (m), 1343 (m), 1299 (m), 1256 (m), 1148 (m), 1129 (m), 954 (w), 902 (w), 840 (m), 790 (m), 755 (m), 715 (m), 701 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet	61.62	4.90	7.56
gefunden	61.61	5.15	7.36

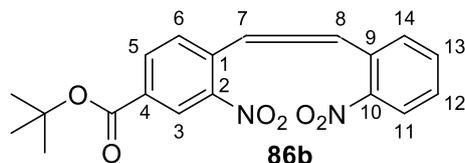
**Charakterisierung von (*E*)-4-Carbonsäure-*tert*-butylester-2-nitro-1-(2-nitro-styryl)benzol (86a)**



**$^1\text{H-NMR}$  des *E*-Isomers 86a** (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.56 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, *H*-3), 8.13 (dd,  $^3J$  = 8.2 Hz,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1H, *H*-11), 7.96 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, *H*-5), 7.53 (td,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, *H*-13), 7.48 (td,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.4 Hz, 1H, *H*-12), 7.26 (d,  $^3J$  = 8.1 Hz, 1H, *H*-6), 7.25 (d,  $^3J$  = 12.0 Hz, 1H, *H*-7), 7.18 (d,  $^3J$  = 11.7 Hz, 1H, *H*-8), 7.16 (dd,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz, 1H, *H*-14), 1.59 (s, 9H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  des *E*-Isomers 86a** (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 163.90 ( $\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ ), 149.38 (*C*-2), 149.34 (*C*-10), 137.21 (*C*-1), 134.42 (*C*-12), 134.03 (*C*-5), 133.73 (*C*-6), 133.27 (*C*-14), 133.18 (*C*-4), 132.91 (*C*-9), 131.05 (*C*-7), 129.95 (*C*-13), 128.83 (*C*-8), 126.06 (*C*-3), 125.58 (*C*-11), 82.95 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 28.14 ( $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm.

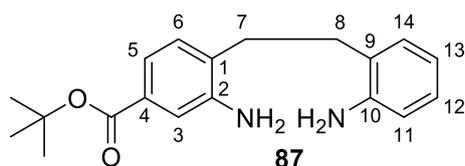
### Charakterisierung von (Z)-4-Carbonsäure-*tert*-butylester-2-nitro-1-(2-nitro-styryl)benzol (86b)



**<sup>1</sup>H-NMR des Z-Isomers 86b** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.52 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-3), 8.30 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-5), 8.09 (d, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, 1H, H-6), 8.09 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H, H-11), 7.98 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H, H-14), 7.83 (td, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H, H-12), 7.74 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1H, H-7), 7.66 (td, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-13), 7.63 (d, <sup>3</sup>J = 16.0 Hz, 1H, H-8), 1.63 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR des Z-Isomers 86b** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 163.96 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 149.19 (C-2), 149.18 (C-10), 136.49 (C-1), 134.64 (C-12), 134.40 (C-5), 133.49 (C-4), 132.60 (C-9), 131.15 (C-7), 130.52 (C-13), 129.97 (C-6), 129.77 (C-14), 128.37 (C-8), 126.21 (C-3), 125.63 (C-11), 82.97 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 28.20 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

#### 7.2.3.16 Synthese von 2-(2-Aminophenylethyl)-4-(carbonsäure-*tert*-butylester)-anilin (87)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 113 mg (305  $\mu$ mol) **86** in 75 mL Ethanol vorgelegt. Im Gegenstrom wurden 12.1 mg Palladium auf Aktivkohle hinzugegeben. Anschließend wurde unter Wasserstoffatmosphäre für 23 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 10%  $\rightarrow$  100%) aufgereinigt. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 113 mg (262  $\mu$ mol, 86%).

**Smp.:** 112 °C.

**R<sub>f</sub>**: 0.57 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.34 (d, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-3), 7.20 (dd, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, H-5), 7.09 (d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 1H, H-6), 6.99 (dd, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H, H-14), 6.94 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, H-13), 6.71 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H, H-11), 6.57 (td, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, <sup>4</sup>J = 1.2 Hz, 1H, H-12), 4.70 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 4.47 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 2.86-2.80 (m, 4H, H-7, H-8), 1.55 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 166.55 (COOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 146.82 (C-2), 146.71 (C-10), 131.45 (C-1), 130.13 (C-14), 129.96 (C-6), 127.68 (C-12), 126.31 (C-9), 124.18 (C-4), 119.09 (C-5), 118.20 (C-13), 116.50 (C-3), 116.06 (C-11), 80.47 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 31.14 (C-8), 30.90 (C-7), 28.37 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 313 (4), 312 (18) [M]<sup>+</sup>, 256 (4), 239 (6), 206 (5), 151 (3), 150 (34), 122 (2), 107 (9), 106 (100).

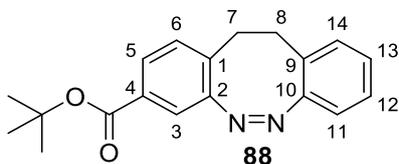
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 312.18 u, gefunden: 312.19 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3371 (w), 2976 (w), 2931 (w), 1696 (s), 1622 (m), 1578 (m), 1497 (m), 1456 (m), 1427 (m), 1367 (m), 1301 (m), 1247 (m), 1164 (m), 1110 (m), 956 (m), 887 (m), 850 (m), 826 (m), 748 (m), 632 (w), 475 (m) cm<sup>-1</sup>.

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	73.05	7.74	8.97
gefunden	72.28	7.85	8.84

### 7.2.3.17 *Synthese von (Z)-3-Carbonsäure-tert-butylester-11,12-dihydrodibenzo-[c,g][1,2]diazocin (88)*



1.80 g (5.76 mmol) **87** und 1.29 g (5.77 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure wurden in 200 mL konz. Essigsäure vorgelegt. Nachdem 20 min bei Raumtemp. gerührt wurde, wurde das Reaktionsgemisch mit weiteren 1.29 g (5.76 mmol) 3-Chlorperbenzoesäure versetzt. Es wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend wurde die Reaktionslösung mit 25%-iger Natronlauge neutralisiert. Die wässr. Phase wurde fünfmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigte org. Phase wurde je einmal mit ges. Natriumchloridlösung und mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Anschließend wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 10% → 100%) aufgereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 798 mg (2.59 mmol, 45%).

**Smp.:** 128 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.68 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.62 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, H-5), 7.37 (d, <sup>4</sup>J = 1.8 Hz, 1H, H-3), 7.19 (d, <sup>4</sup>J = 8.0 Hz, 1H, H-6), 7.18 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 1H, H-13), 7.09 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz 1H, H-14), 7.05 (td, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.3 Hz, 1H, H-12), 6.87 (dd, <sup>3</sup>J = 8.0 Hz, <sup>4</sup>J = 1.1 Hz, 1H, H-11), 2.95 (m, 4H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 1.54 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 165.10 (COO(C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 156.53 (C-10), 156.42 (C-2), 134.35 (C-1), 131.68 (C-9), 130.99 (C-6), 130.72 (C-14), 128.72 (C-4), 128.52 (C-5), 128.08 (C-12), 127.84 (C-13), 120.22 (C-3), 119.40 (C-11), 81.73 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.23 (C-8), 31.85 (C-7), 28.21 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 308 (9), 235 (31), 224 (35), 180 (16), 179 (100), 178 (48), 152 (9).

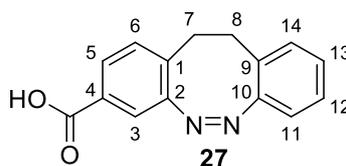
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{19}H_{20}N_2O_2$ : 308.15 u, gefunden: 308.15 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2851 (w), 1685 (s), 1608 (m), 1564 (m), 1425 (m), 1303 (m), 1266 (m), 1172 (m), 1126 (m), 1082 (m), 940 (m), 907 (m), 846 (m), 750 (m), 721 (m), 646 (m), 547 (m), 483 (m), 459 (m)  $cm^{-1}$ .

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	74.00	6.54	9.08
gefunden	72.94	6.54	8.75

### 7.2.3.18 Synthese von (Z)-3-Carbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]-diazocin (**27**)



75.8 mg (246  $\mu$ mol) **88** wurden mit 2.54 mL einer 30%-igen Lösung von Trifluoressigsäure in Dichlormethan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von Wasser und Natriumhydrogencarbonatlösung beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand wurde mittels Flash-Säulenchromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat: 10%  $\rightarrow$  100%) aufgereinigt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 48.6 mg (193  $\mu$ mol, 78%).

**Smp.:** 226 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.19 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.69 (dd,  $^3J$  = 7.9,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, H-5), 7.43 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1H, H-3), 7.22 (d,  $^4J$  = 7.9 Hz, 1H, H-6), 7.18 (td,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, H-13), 7.09 (dd,  $^3J$  = 7.6 Hz,  $^4J$  = 1.4 Hz 1H, H-14), 7.04 (td,  $^3J$  = 7.4 Hz,  $^4J$  = 1.3 Hz, 1H, H-12), 6.87 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.2 Hz, 1H, H-11), 2.93 (m, 4H,  $(\text{CH}_2)_2$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 166.69 (COOH), 156.58 (C-10), 156.54 (C-2), 134.78 (C-1), 131.14 (C-6), 130.73 (C-14), 130.22 (C-4), 128.87 (C-5), 128.71 (C-9), 128.07 (C-12), 127.84 (C-13), 120.54 (C-3), 119.33 (C-11), 32.26 (C-7), 31.80 (C-8) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 252 (13) [M], 224 (10), 180 (16), 179 (100), 178 (90), 177 (15), 152 (14).

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ : 252.09 u, gefunden: 252.09 u.

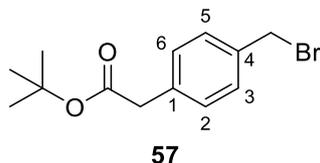
**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2851 (w), 1685 (s), 1608 (m), 1525 (m), 1425 (s), 1303 (m), 1266 (m), 1126 (m), 1082 (m), 940 (m), 907 (m), 846 (m), 750 (m), 721 (m), 646 (m), 547 (m), 583 (m), 459 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet	71.42	4.79	11.10
gefunden	70.87	5.03	10.66

## 7.2.4 Bachelorarbeit: David Grantz

### 7.2.4.1 Synthese von 4-(Brommethyl)phenyl)essigsäure-tert-butylester (57)



4-Bromomethylphenyl)essigsäure (1.00 g, 4.37 mmol, **54**) wurde mit 75.0 mL 8%-iger Isobutenlösung (142 mmol) in Dichlormethan vorgelegt. Es wurde konz. Schwefelsäure (310  $\mu\text{L}$ , 5.72 mmol) zugegeben und für 17 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit je 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit 50 mL ges. Kochsalzlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das

Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgearbeitet (Cyclohexan/ Ethylacetat, Ethylacetat 12% → 100%). Das Produkt wurde als beiger Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 962 mg (3.37 mmol, 77%).

**Smp.:** 34 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.89 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.42 (d, <sup>3</sup>J = 7.95 Hz, 2H, H-3), 7.29 (d, <sup>3</sup>J = 8.39 Hz, 2H, H-2), 4.64 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 3.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 1.42 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 171.0 (COO<sup>t</sup>Bu), 137.7 (C-4), 136.4 (C-1), 130.5 (C-2), 130.1 (C-3), 80.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42.6 (CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 34.2 (CH<sub>2</sub>Br), 28.2 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 284.04 (3) [M<sup>+</sup>], 205.13 (14) [M-Br], 182.98 (23) [M-COO<sup>t</sup>Bu].

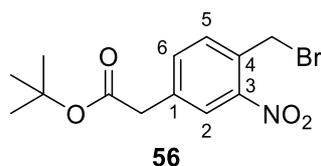
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub><sup>79</sup>BrO<sub>2</sub>: 284.04 u, gefunden: 284.04 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2976 (w), 1721 (vs), 1343 (m), 1231 (s), 1138 (vs), 874 (m), 839 (m), 601 (vs).

**EA:**

	<b>C / %</b>	<b>H / %</b>	<b>N / %</b>
berechnet	54.75	6.01	-
gefunden	55.38	6.17	-

### 7.2.4.2 Synthese von (3-Nitro(4-brommethyl)phenyl)essigsäure-*tert*-butylester (56)



#### Variante A: Nitrierung von 4-(Brommethyl)phenyl)essigsäure-*tert*-butylester (57)

Rauchende Salpetersäure (14.0 mL, 336 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  mittels einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis vorgelegt. 4-brommethylphenyl)essigsäure-*tert*-butylester (962 mg, 3.37 mmol, **57**) wurden langsam zugegeben. Unter Kühlung wurde 3 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegeben. Es wurde dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit 50 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 20%  $\rightarrow$  50%). Das Produkt wurde als bräunlicher Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 962 mg (0.88 mmol, 26%).

#### Variante B: ausgehend von 4-(Brommethyl)phenyl)essigsäure (54)

Rauchende Salpetersäure (20.0 mL, 479 mmol) wurde unter Stickstoffatmosphäre und Kühlung auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  mittels einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis vorgelegt. 4-(Brommethyl)-phenyl)essigsäure (1.51 g, 6.58 mmol, **54**) wurden langsam zugegeben. Unter Kühlung wurde 3 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegeben. Es wurde dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit 100 ml ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde als bräunliches Öl erhalten. Neben der gewünschten 3-Nitro-4-brommethyl-phenyl)essigsäure (**55**) entstand auch das Isomer 2-Nitro-4-brommethyl-phenyl)essigsäure. Das Verhältnis von gewünschten Isomer **55** zum ungewünschten Isomer lag bei 1:1. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung umgesetzt.

Das Rohprodukt wurde unter Stickstoffatmosphäre mit 75.0 mL 8%-iger Isobutenlösung (142 mmol) in Dichlormethan vorgelegt und mit 300  $\mu\text{L}$  konz. Schwefelsäure (5.63 mmol) versetzt.

Das Reaktionsgemisch wurde 6 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal mit je 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit 50 mL ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 20% → 50%). (3-Nitro(4-brommethyl)phenyl)-essigsäure-*tert*-butylester (**56**) wurde als rotbrauner Feststoff erhalten. Weiterhin konnte (2-Nitro(4-brommethyl)phenyl)essigsäure-*tert*-butylester als schwarz-braunes Öl isoliert werden.

**Ausb.:** 589 mg (1.78 mmol, 27%).

**Smp.:** 62 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.75 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.16 (ps. s,  $^4J$  = 1.67 Hz, 1H, *H*-2), 7.78 (dd,  $^3J$  = 8.12 Hz,  $^4J$  = 1.69 Hz, 1H, *H*-6), 7.72 (d,  $^3J$  = 7.96 Hz, 1H, *H*-5), 5.98 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Br), 3.80 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 1.44 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 170.2 (COO<sup>t</sup>Bu), 148.7 (C-3), 139.1 (C-1), 136.1 (C-6), 131.6 (C-5), 127.2 (C-2), 72.0 (CH<sub>2</sub>Br), 41.6 (CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 28.0 (C-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 330.01 (1) [M<sup>+</sup>], 316.94 (5) [M-O], 250.11 (38) [M-Br].

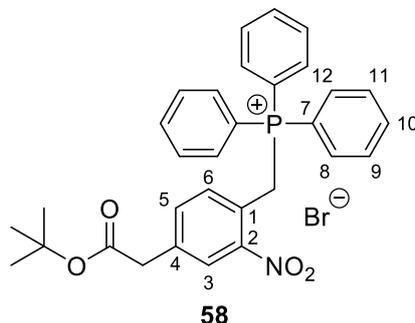
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>16</sub><sup>79</sup>BrNO<sub>4</sub>: 329.03 u, gefunden: 329.02 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2926 (w), 1708 (s), 1640 (vs), 1532 (vs), 1413 (m), 1342 (s), 1277 (vs), 1240 (s), 976 (m), 845 (vs).

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet	47.29	4.88	4.24
gefunden	49.71	5.52	7.95

### 7.2.4.3 Synthese von 4-(Essigsäure-tert-butylester)-2-nitrobenzyltriphenylphosphoniumbromid (58)



*tert*-Butyl-2-(3-nitro(4-bromomethyl)phenyl)essigsäureester (809 mg, 2.45 mmol, **56**) wurde mit Triphenylphosphin (1.29 g, 4.90 mmol) unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und in 18 mL über heißes Magnesiumsulfat filtriertes Aceton gelöst und für 4.5 h unter Rückfluss gerührt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel (Dichlormethan/Methanol, Methanol 0% → 20%) aufgereinigt. Das Produkt wurde als beiger Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 1.25 g (2.11 mmol, 86%).

**Smp.:** Zersetzung über 120 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.24 (Dichlormethan/Methanol, 10:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.02 (ps. s,  $^4J$  = 1.07 Hz, 1H, H-2), 7.79-7.74 (m, 19H, H-6, P(Ar-H)<sub>3</sub>), 7.57 (m, 1H, H-4), 5.51 (d,  $^3J$  = 15.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub><sup>+</sup>), 3.77 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 1.44 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 169.5 (COO<sup>t</sup>Bu), 139.44 (C-1), 137.1 (C-5), 136.7 (C-6), 131.2 (PPh<sub>3</sub>), 130.1 (C-3), 127.9 (C-2), 123.5 (C-4), 118.8 (CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>), 81.8 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.5 (CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 262.12 (100) [PPh<sub>3</sub>], 183.06 (96) [M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>Br].

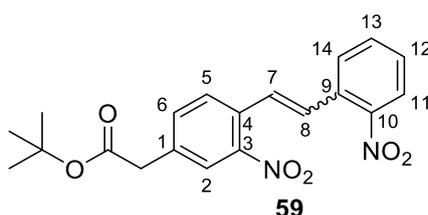
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>31</sub>H<sub>31</sub><sup>79</sup>BrNO<sub>4</sub>P: 591.12 u, gefunden: 591.12 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2979 (w), 1722 (m), 1530 (m), 1365 (vs), 1146 (s), 1109 (s), 749 (vs), 689 (vs).

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet	62.85	5.27	2.36
gefunden	63.42	5.76	4.34

#### 7.2.4.4 Synthese von (E/Z)-2-(3-Nitro-4-(2-nitrostyryl)phenyl)essigsäure-tert-butylester (59)



4-(*tert*-Butylessigsäureester)-2-nitrobenzyltriphenylphosphoniumbromid (248 mg, 0.42 mmol, **58**) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 20 mL abs. THF gelöst vorgelegt. Kalium-*tert*-butanolat (49.0 mg, 440  $\mu$ mol) wurde zugegeben und das Reaktionsgemisch auf 50 °C erhitzt. 2-Nitrobenzaldehyd (80.0 mg, 530  $\mu$ mol, **53**) wurde in 5 mL abs. THF gelöst und zur Reaktionsmischung dazugegeben und für 5 h unter Rückfluss gerührt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser abgebrochen. Die Phasen wurden aufgeteilt und die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal mit 25 mL ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 20%  $\rightarrow$  50%) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten und entstand in einem *cis/trans*-Verhältnis von 1 zu 0.39.

**Ausb.:** 104 mg (270  $\mu$ mol, 64%).

**R<sub>f</sub>:** 0.91 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 384.15 (2) [ $M^+$ ], 283.08 (87) [ $M$ -COO<sup>t</sup>Bu].

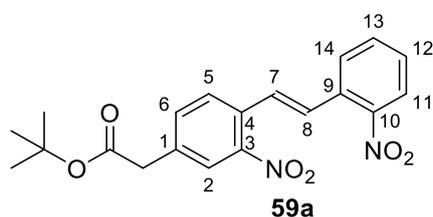
HRMS (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>: 384.13 u, gefunden: 384.13 u.

FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2979 (w), 1726 (m), 1520 (vs), 1341 (vs), 1142 (vs), 858 (m), 754 (m).

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet	62.49	5.24	7.29
gefunden	57.92	5.37	5.77

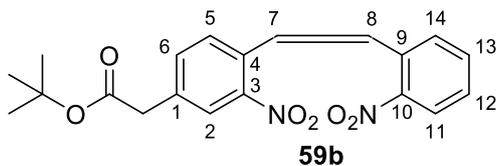
Charakterisierung von **(E)-2-(3-Nitro-4-(2-nitrostyryl)phenyl)essigsäure-tert-butylester (59a)**



<sup>1</sup>H-NMR des *E*-Isomers **59a** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.10 (dd, <sup>3</sup>J = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J = 1.5 Hz, 1H, *H*-3'), 8.05 (ps. s, <sup>4</sup>J = 1.98 Hz, 1H, *H*-2), 7.50 (ps. t, <sup>3</sup>J = 15.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.58 Hz, 1H, *H*-5'), 7.46 (ps. t, <sup>3</sup>J = 15.1 Hz, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 1H, *H*-4'), 7.37 (dd, <sup>3</sup>J = 7.93 Hz, <sup>4</sup>J = 1.9 Hz, 1H, *H*-6), 7.15 (dd, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 1H, *H*-6'), 7.13 (s, 2H, HC=CH), 7.08 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 1H, *H*-5), 3.67 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 1.41 (s, 9H, C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR des *E*-Isomers **59a** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 170.2 (COO<sup>t</sup>Bu), 137.4 (C-1), 135.3 (C-6), 134.2 (C-4'), 133.2 (C-6'), 133.0 (C-5), 131.6 (C-4), 129.6 (C-5'), 129.5 (CH<sub>2</sub>-2-nitro-4-*tert*-butylphenylessigsäureester), 129.5 (CH-C-(2-nitrostyryl)), 126.3 (C-2), 125.5 (C-3'), 81.5 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>), 41.7 (CCOO<sup>t</sup>Bu), 28.2 (C(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

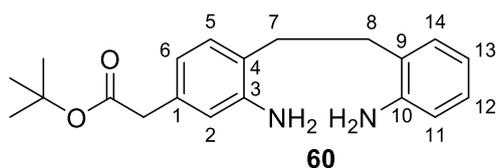
### Charakterisierung von (Z)-2-(3-Nitro-4-(2-nitrostyryl)phenyl)essigsäure-tert-butylester (59b)



**<sup>1</sup>H-NMR des Z-Isomers 59b** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.06 (dd, <sup>3</sup>J = 8.16 Hz, <sup>4</sup>J = 1.36, 1H, H-3'), 8.01 (ps. s, <sup>4</sup>J = 1.70 Hz, 1H, H-2), 7.96 (dd, <sup>3</sup>J = 7.92 Hz, <sup>4</sup>J = 1.25 Hz, 1H, H-6), 7.91 (d, <sup>3</sup>J = 8.13 Hz, 1H, H-5), 7.81 (ps. t, <sup>3</sup>J = 15.30 Hz, <sup>4</sup>J = 1.28 Hz, 1H, H-5'), 7.73 (dd, <sup>3</sup>J = 8.17 Hz, <sup>4</sup>J = 1.76 Hz, 1H, H-6'), 7.62 (ps. t, <sup>3</sup>J = 15.66 Hz, <sup>4</sup>J = 1.44 Hz, 1H, H-4'), 7.60 (s, 2H, CHCH), 3.78 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 1.45 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR des Z-Isomers 59b** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 170.3 (COO<sup>t</sup>Bu), 138.0 (C-1), 135.6 (C-6), 134.5 (C-4'), 133.3 (C-6'), 132.9 (C-5), 131.3 (C-4), 130.1 (C-4'), 129.6 (C-5'), 129.5 (CH-C-(2-nitrostyryl)), 126.4 (C-2), 125.6 (C-3'), 81.6 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 41.8 (CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 28.2 (CH<sub>3</sub>) ppm.

#### 7.2.4.5 Synthese von 2-(3-Amino-4-(2-aminophenylethyl)phenyl)essigsäure-tert-butylester (60)



(E/Z)-2-(3-Nitro-4-(2-nitrostyryl)phenyl)essigsäure-tert-butylester (1.46 g, 3.79 mmol, **59**) wurde unter Stickstoffatmosphäre in 300 mL Ethanol gelöst vorgelegt, eine katalytische Menge Palladium auf Aktivkohle zugegeben für 18 h unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite® filtriert und säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt (Cyclohexan/ Ethylacetat 12% → 100%). Das Produkt wurde als weiß-brauner Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 825 mg (2.53 mmol, 67%).

**Smp.:** 90 °C.

R<sub>f</sub>: 0.51 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.24 (dd, <sup>3</sup>J = 7.67, <sup>4</sup>J = 1.53, 1H, H-6), 7.18 (d, <sup>3</sup>J = 7.71 Hz, 1H, H-5), 7.13 (m, 1H, H-13), 6.98 (td, <sup>3</sup>J = 7.49 Hz, <sup>4</sup>J = 1.39 Hz, 1H, 6.92 (m, 1H, H-5), 6.61 (ps. s, <sup>4</sup>J = 1.76 Hz, 1H, H-2), 6.48 (dd, <sup>3</sup>J = 7.34 Hz, <sup>4</sup>J = 1.89 Hz, 1H, H-14), 4.57 (s, 4H, NH<sub>2</sub>), 3.46 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 2.63 (s, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 171.3 (COO<sup>t</sup>Bu), 150.9 (C-3), 150.7 (C-10), 146.7 (C-9,4), 134.2 (C-1), 130.4 (C-5), 130.3 (C-6), 130.2 (C-3), 127.4 (C-13), 124.2 (C-12), 120.6 (C-14), 118.7 (C-11), 116.5 (C-2), 80.1 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 32.9 (C-7), 32.4 (C-8), 28.3 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 326.21 (40) [M<sup>+</sup>], 220.14 (55) [M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>N], 106.07 (82) [M<sup>+</sup>-C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>].

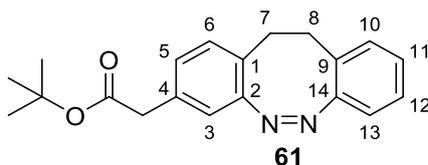
HRMS (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 326.20 u, gefunden: 326.20 u.

FT-IR (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3471 (w), 3382 (w), 3334 (w), 3011-2929 (w), 1708 (s), 1627 (m), 1349 (m), 1223 (m), 1152 (s), 869 (m), 746 (vs), 705 (s).

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet	67.40	6.79	7.86
gefunden	71.98	8.45	8.19

#### 7.2.4.6 Synthese von (Z)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3-yl-essigsäure-tert-butylester (61)



2-(3-Amino-4-(2-aminophenylethyl)phenyl)essigsäure-tert-butylester (371 mg, 1.14 mmol, **60**) und 3-Chlorperbenzoesäure (396 mg, 2.29 mmol) wurde in 60.0 mL Eisessig vorgelegt. Es wurde 3 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 25%-iger NaOH-Lösung

neutralisiert und dreimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden einmal 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit 100 mL ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 12% → 40%) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 203 mg (0.66 mmol, 58%).

**Smp.:** 82 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.63 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.16 (ps. t, <sup>3</sup>J = 15.00 Hz, <sup>4</sup>J = 1.62 Hz, 1H, H-12), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J = 7.84, <sup>4</sup>J = 1.48, 1H, H-14), 7.03 (td, <sup>3</sup>J = 7.38 Hz, <sup>4</sup>J = 1.31 Hz, 1H, H-13), 7.00 (d, <sup>3</sup>J = 8.13 Hz, 1H, H-5), 6.94 (dd, <sup>3</sup>J = 7.79 Hz, <sup>4</sup>J = 1.75 Hz, 1H, H-4), 6.81 (dd, <sup>3</sup>J = 7.90 Hz, <sup>4</sup>J = 1.10 Hz, 1H, H-11), 6.75 (ps. s, <sup>4</sup>J = 1.87 Hz, 1H, H-2), 3.42 (ps. s, <sup>4</sup>J = 4.98 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 2.92-2.84 (m, 4H, H-7,8), 1.35 (s, 1H, H-<sup>t</sup>Bu) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 170.7 (COO<sup>t</sup>Bu), 156.7 (C-10), 156.6 (C-11), 134.8 (C-9), 130.7 (C-5), 130.6 (C-11), 129.1 (C-10), 128.7 (C-4), 127.8 (C-12), 127.6 (C-13), 127.5 (C-6), 120.0 (C-2), 119.3 (C-14), 80.9 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 42.4 (CH<sub>2</sub>COO<sup>t</sup>Bu), 32.0 (C-7), 31.1 (C-8), 28.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 322.17 (38) [M<sup>+</sup>], 193.10 (93) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>], 178.08 (100) [M<sup>+</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>].

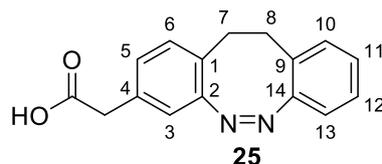
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 322.17 u, gefunden: 322.17 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2977 (w), 1728 (m), 1277 (m), 1137 (m), 758 (s).

EA:

	C / %	H / %	N / %
berechnet	74.51	6.88	8.69
gefunden	74.44	6.58	8.63

#### 7.2.4.7 Synthese von (Z)-2-(11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3-yl)essigsäure (25)



(Z)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3-yl-essigsäure-*tert*-butylester (100 mg, 0.3 mmol, **61**) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst vorgelegt. Trifluoressigsäure (5 mL, 64.9 mmol) wurde in 10 mL Dichlormethan gelöst zugegeben und für 15 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 25 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung versetzt. Die Phasen wurden aufgeteilt, die wässrige Phase dreimal mit je 25 mL Dichlormethan extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 20% → 80%) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

**Ausb.:** 35.0 mg (0.13 mmol, 51%).

**R<sub>f</sub>:** 0.24 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 10.60 (s, 1H, COOH) 7.16 (ps. t, <sup>3</sup>J = 15.00 Hz, <sup>4</sup>J = 1.54 Hz, 1H, H-12), 7.08 (dd, <sup>3</sup>J = 7.69, <sup>4</sup>J = 1.40, 1H, H-14), 7.03 (td, <sup>3</sup>J = 7.52 Hz, <sup>4</sup>J = 1.35 Hz, 1H, H-13), 7.00 (d, <sup>3</sup>J = 7.92 Hz, 1H, H-5), 6.98 (dd, <sup>3</sup>J = 7.82 Hz, <sup>4</sup>J = 1.74 Hz, 1H, H-4), 6.81 (dd, <sup>3</sup>J = 7.72 Hz, <sup>4</sup>J = 1.12 Hz, 1H, H-11), 6.80 (ps. s, <sup>4</sup>J = 1.35 Hz, 1H, H-2), 3.53 (s, 2H, CH<sub>2</sub>COOH), 2.92-2.81 (m, 4H, H-7,8) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 172.4 (COOH), 156.7 (C-10), 156.5 (C-1), 134.6 (C-3), 130.8 (C-5), 130.60 (C-14), 129.1 (C-9), 128.9 (C-4), 127.8 (C-13), 127.6 (C-12), 127.5 (C-6), 120.4 (C-2), 119.4 (C-11), 40.5 (CH<sub>2</sub>COOH), 32.1 (C-7), 32.0 (C-8) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 266.11 (19) [ $M^+$ ], 191.09 (48) [ $M-C_2O_2H_3$ ], 178.08 (100) [ $M-C_2O_2H_3N_2$ ].

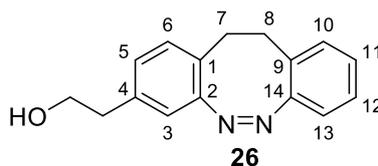
**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $C_{16}H_{14}N_2O_2$ : 266.11 u, gefunden: 266.11 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2941 (w), 1705 (m), 1406 (w), 1240 (w), 770 (m), 754 (s).

**EA:**

	C / %	H / %	N / %
berechnet	72.17	5.30	10.52
gefunden	68.34	5.25	10.08

#### 7.2.4.8 Synthese von (Z)-2-(11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3-yl)ethan-1-ol (26)



Lithiumaluminiumhydrid (94.0 mg, 0.35 mmol) wurde in 5 mL abs. THF unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. Unter Eiskühlung wurde langsam (Z)-2-(11,12-Dihydrodibenzo[c,g]-[1,2]diazocin-3-yl)essigsäure (94.0 mg, 350  $\mu$ mol, **25**) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemp. aufgewärmt und für 24 h gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser und 10%-iger NaOH-Lösung abgebrochen. Das Reaktionsgemisch wurde über Celite® filtriert und säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat 12%  $\rightarrow$  100%) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

**Ausb.:** 44.0 mg (174  $\mu$ mol, 49%).

**Rf:** 0.67 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.15 (td, <sup>3</sup>J = 15.3 Hz, <sup>4</sup>J = 1.53 Hz, 1H, H-11), 7.07 (dd, <sup>3</sup>J = 7.75 Hz, <sup>4</sup>J = 1.45 Hz, 1H, H-10), 7.02 (td, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, <sup>4</sup>J = 1.24 Hz, 1H, H-12), 6.95 (d, <sup>3</sup>J = 7.80 Hz, 1H, H-6), 6.91 (dd, <sup>3</sup>J = 7.80 Hz, <sup>4</sup>J = 1.82 Hz, 1H, H-5), 6.80 (dd, <sup>3</sup>J = 7.96 Hz, <sup>4</sup>J = 1.16 Hz, 1H, H-13), 6.70 (ps. s. <sup>4</sup>J = 1.66 Hz, 1H, H-3), 3.69-3.62 (m, 3H, CH<sub>2</sub>OH), 2.90-2.82 (m, 4H, H-7,8), 2.69 (t, <sup>3</sup>J = 6.86 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH) ppm.

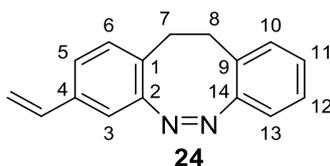
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 156.7 (C-2), 156.5 (C-14), 139.4 (C-4), 130.6 (C-6), 130.6 (C-10), 129.2 (C-9), 128.5 (C-5), 127.7 (C-12), 127.5 (C-11), 126.5 (C-1), 119.9 (C-3), 119.4 (C-13), 63.6 (CH<sub>2</sub>OH), 39.5 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 32.1 (C-8), 32.0 (C-7) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 252.13 (17) [M<sup>+</sup>], 221.11 (9) [M-CH<sub>2</sub>OH], 193.11 (78) [M-CH<sub>2</sub>OH-N<sub>2</sub>], 178.08 (100) [M-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH-N<sub>2</sub>], 165.08 (24) [M-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>], 152.07 (13) [M-C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>].

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O: 252.13 u, gefunden: 252.13 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3376 (w), 2942 (w), 1478 (w), 1043 (m), 818 (m), 751 (vs).

#### 7.2.4.9 Synthese von (Z)-3-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (24)



Tosylchlorid (28.0 mg, 139  $\mu$ mol) und katalytische Mengen 4,4-Dimethylaminopyridin wurden in 2 mL abs. Dichlormethan und 200  $\mu$ L Triethylamin gelöst unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. (Z)-2-(11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin-3-yl)ethan-1-ol (31.0 mg, 120  $\mu$ mol, **26**) wurde in 4 mL abs. Dichlormethan gelöst über 10 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemp. gerührt und der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Dünnschichtchromatographie überprüft. Nach 5 h wurde ein weiteres Mal Tosylchlorid (13.0 mg, 68.2  $\mu$ mol) und katalytische Mengen 4,4-Dimethylaminopyridin zugegeben und weiter bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktion wurde nach einer weiteren Stunde mit ges. Natriumcarbonatlösung abgebrochen. Die Phasen wurden aufgeteilt, die wässrige Phase dreimal mit je 10 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen einmal mit 10 mL

ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 12% → 100%) an Kieselgel aufgereinigt und direkt weiter umgesetzt.

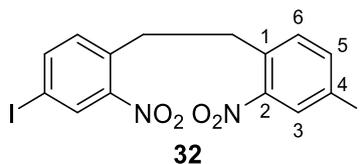
Das Zwischenprodukt wurde in abs. Tetrahydrofuran aufgenommen unter Stickstoffatmosphäre bei 0 °C vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Kalium-*tert*-butanolat (14.0 mg, 120 μmol) versetzt und für 30 min bei 0 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Ethylacetat, Wasser und ges. Kochsalzlösung verdünnt und die Phasen aufgeteilt. Die wässrige Phase wurde zweimal mit je 5 mL Ethylacetat extrahiert, die ver. org. Phasen mit 5 mL Brine gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Cyclohexan/Ethylacetat, Ethylacetat 12% → 100%) an Kieselgel aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelbes Öl erhalten.

**Ausb.:** 5.00 mg (21.3 μmol, 18%).

**R<sub>f</sub>:** 0.65 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 7.17-7.12 (m, 2H, *H*-10,11), 7.07 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.79 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.40 Hz), 7.07 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.75 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.41 Hz, 1H, *H*-13) 7.05-7.01 (m, 2H, *H*-12,6), 6.90 (ps. s., <sup>4</sup>*J* = 1.82, 1 H, *H*-3), 6.81 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.91 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.19 Hz, 1H, *H*-5), 6.64 (dd, <sup>3</sup>*J* = 14.22 Hz, <sup>4</sup>*J* = 10.78 Hz, 1H, CHCH<sub>2</sub>), 5.74 (dd, <sup>3</sup>*J* = 17.58 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.86 Hz, 1H, CHCH<sub>2trans</sub>), 5.19 (dd, <sup>3</sup>*J* = 10.96 Hz, <sup>4</sup>*J* = 0.80 Hz, 1H, CHCH<sub>2cis</sub>), 2.93-2.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS): δ = 156.9 (*C*-2), 156.7 (*C*-14), 137.3 (*C*-4), 136.8 (CHCH<sub>2</sub>), 131.0 (*C*-6), 130.6 (*C*-13), 129.1 (*C*-1), 128.9 (*C*-9), 127.8 (*C*-12), 127.6 (*C*-11), 125.5 (*C*-10), 119.3 (*C*-5), 117.0 (*C*-3), 114.8 (CHCH<sub>2</sub>), 32.0 (*C*-7,8) ppm.

**7.2.4.10     Synthese von 1,2-Bis(4-iod-2-nitrophenyl)ethan (32)**

4-Iod-2-Nitrotoluol (1.485 g, 5.65 mmol, **31**) wurde in 50 mL abs. THF unter Kühlung mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und mit Kalium-*tert*-butanolat (757 mg, 6.75 mmol) versetzt. Nach 1 min wurde Brom (35  $\mu$ L, 6.77 mmol) zugegeben. Nach 5 min wurde die Reaktion auf Eis gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde i. Vak. filtriert und getrocknet.

**Ausb.:** 1.31 g (2.49 mmol, 88%)

Lit.<sup>[109]</sup>: 31%.

**Smp.:** 205 °C

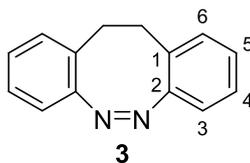
Lit.<sup>[109]</sup>: 205 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.78 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.26 (ps. s., <sup>4</sup>J = 1.80 Hz, 2 H, H-3), 8.01 (dd, <sup>3</sup>J = 8.22 Hz, <sup>4</sup>J = 1.82 Hz, 2H, H-5), 7.24 (d, <sup>3</sup>J = 8.31 Hz, 2H, H-6), 3.08 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 149.5 (C-2), 141.7 (C-5), 134.0 (C-1), 133.7 (C-6), 132.2 (C-3), 92.1 (C-4), 32.0 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3080 (w), 1516 (s), 1335 (s), 870 (m), 840 (s), 762 (m), 532 (m).

**7.2.4.11     Synthese von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (3)**

2,2'-Ethylendianilin (2.02 g, 9.50 mmol, **67**) wurde in 300 mL Essigsäure gelöst mit 3-Chlorperbenzoesäure (3.29 g, 19.1 mmol) versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 25%-iger NaOH-Lösung neutralisiert und dreimal mit je 200 mL

Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit 200 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und 200 mL ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1) aufgereinigt. Das Produkt wurde als gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 831 mg (4.00 mmol, 42%)

**Lit.**<sup>[48]</sup>: 85%.

**Smp.:** 110 °C

**Lit.**<sup>[45]</sup>: 103-105 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.75 (Cyclohexan/Ethylacetat, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.15 (td, <sup>4</sup>J = 1.19 Hz, <sup>3</sup>J = 7.39 Hz, 2H, H-4), 7.07-7.00 (m, 4H, H-6,5), 6.80 (dd, <sup>4</sup>J = 1.05 Hz, <sup>3</sup>J = 7.73 Hz, 2H, H-3), 2.92- 2.83 (m, 4H, CH<sub>2</sub>) ppm.

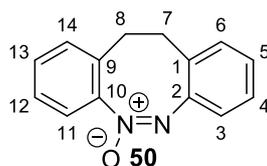
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 156.7 (C-2), 130.7 (C-1), 129.1 (C-6), 127.8 (C-5), 127.6 (C-4), 119.3 (C-3), 32.14 (CH<sub>2</sub>) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 208.11 [M<sup>+</sup>], 180.10 [M-N<sub>2</sub>], 179.10 [M-HN<sub>2</sub>], 178.09 [M-H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>].

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>: 208.10 u, gefunden: 208.10 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3059 (w), 2896 (w), 1522 (w), 1479 (m), 1438 (m), 949 (m), 763 (s), 747 (s), 536 (m).

#### 7.2.4.12 Synthese von (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**50**)



(*Z*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (0.496 g, 2.38 mmol, **3**) wurde in 25 mL konz. Essigsäure vorgelegt, mit 1 mL 30%-ige Wasserstoffperoxid (10 mmol) versetzt und für 1 d bei

Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 25%-iger NaOH-Lösung neutralisiert und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen mit 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/ Ethylacetat 12% → 100%) aufgereinigt. Das Produkt wurde als weißer Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 428 mg (1.91 mmol, 80%).

**Smp.:** 165 °C

**Lit.**<sup>[185]</sup>: 154 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.30 (Cyclohexan/Ethylacetat, 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.27-7.19 (m, 3H, *H*-13,5,3), 7.17-7.13 (m, 2H, *H*-14,12), 7.10 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.38 Hz, 1H, *H*-6), 7.03 (td, <sup>3</sup>*J* = 7.63 Hz, <sup>4</sup>*J* = 1.17 Hz, 1H, *H*-5), 6.92 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.71 Hz, 1H, *H*-3), 3.28-2.94 (m, 4H, *H*-7,8) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 150.2 (*C*-10), 147.4 (*C*-2), 132.5 (*C*-9), 131.4 (*C*-6), 131.0 (*C*-13), 130.5 (*C*-14), 133.0 (*C*-1), 128.6 (*C*-5), 128.0 (*C*-11), 127.9 (*C*-12), 122.5 (*C*-3), 122.4 (*C*-4), 31.5 (*C*-8), 30.7 (*C*-7) ppm.

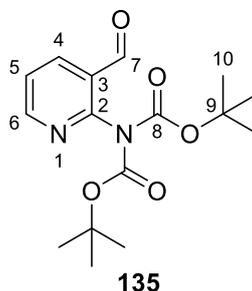
**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 225.10 (100) [*M*<sup>+</sup>+*H*], 208.10 (9) [*M*-*O*].

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>O<sup>+</sup>: 225.10 u, gefunden: 225.10 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2916 (m), 2848 (m), 1466 (s), 1445 (m), 1347 (m), 930 (m), 778 (m), 767 (s), 613 (m).

## 7.2.5 Praktikumsarbeit: Mike Brockmann

### 7.2.5.1 Synthese von 2-Bis-tert-butyl-(3-formylpyridin-2-yl)dicarbamat (135)



Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.50 g (12.3 mmol) 2-Aminonicotinaldehyd (**134**) in 30 mL Tetrahydrofuran vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Daraufhin wurden 4.56 g (20.9 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat und anschließend 3.00 g (24.6 mmol) 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemp. erwärmt. Nach 2 h wurden weitere 4.56 g (20.9 mmol) Di-*tert*-butyldicarbonat zugegeben und für 17 h gerührt. Anschließend wurde über Celite filtriert und mit Aceton gespült. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Biotage, Snap Ultra 50, Cyclohexan/Ethylacetat,  $R_f = 0.44$  (Cyclohexan:Ethylacetat 1:1)). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 1.22 g (3.80 mmol, 30%).

**Smp.:** 84 °C.

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta = 10.15$  (d,  $^4J = 1.1\text{Hz}$ , 1H, *H*-7), 8.75 (dd,  $^3J = 4.8\text{Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{Hz}$ , 1H, *H*-6), 8.36 (dd,  $^3J = 7.7\text{Hz}$ ,  $^4J = 1.9\text{Hz}$ , 1H, *H*-4), 7.66 (dd,  $^3J = 7.7\text{Hz}$ ,  $^3J = 4.8\text{Hz}$ , 1H, *H*-5), 1.4 (s, 18H, *H*-10) ppm.

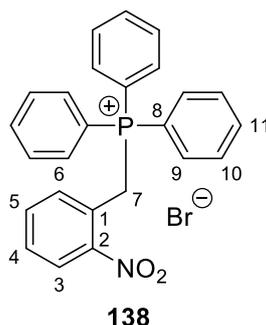
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta = 190.1$  (C-7), 165.0 (C-8), 154.1 (C-2, 6), 153.3 (C-3), 140.0 (C-4), 125.0 (C-5), 27.9 (C-10, 11, 12), 27.5 (C-9) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 323 (1) [ $\text{M}$ ] $^+$ .

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_5$ : 323.16 u, gefunden: 323.16 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2975 (w), 2937 (w), 2742 (w), 1987 (w), 1752 (s), 1715 (s), 1704 (s), 1582 (m), 1571 (m), 1458 (w), 1441 (w), 1396 (w), 1367 (m), 1314 (s), 1291 (s), 1276 (s), 1247 (s), 1195 (m), 1155 (s), 1107 (s), 1067 (m), 1020 (m), 879 (m), 855 (s), 807 (m), 773 (m), 712 (m), 676 (m), 641 (w), 543 (w), 496 (w), 475 (w), 434 (w), 407 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.2.5.2 Synthese von (2-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**138**)



Es wurden 1.00 g (4.60 mmol) 1-(Brommethyl)-2-nitrobenzol (**137**) und 3.03 g (11.6 mmol) Triphenylphosphin in trockenem Aceton (über heißes Magnesiumsulfat filtriert) gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde 4 h unter Rückfluss gerührt und anschließend auf Raumtemp. abgekühlt. Nach 17 h wurde der entstandene Feststoff i. Vak. filtriert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 1.85 g (3.90 mmol, 83%)

Lit.<sup>[186]</sup>: 88%.

**Smp.:** 170 °C.

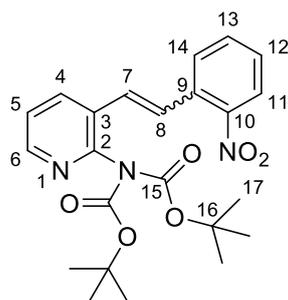
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.04 (dd,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 0.9 Hz, 1H, *H*-3), 7.94-7.89 (m, 3H, *H*-10), 7.77-7.70 (m, 1H, *H*-5), 7.77-7.59 (m, 12H, *H*-8, 9), 7.67 (dt,  $^3J$  = 8.1 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 1H, *H*-6), 7.42 (dq,  $^3J$  = 7.7 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, *H*-4), 5.48 (d,  $^4J$  = 15.0 Hz, 2H, *H*-7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 135.2 (*C*-10), 134.6 (*C*-5), 133.7 (*C*-9, 10), 133.4 (*C*-1), 133.1 (*C*-4), 130.5 (*C*-2), 130.5 (*C*-6), 130.0 (*C*-9, 10), 126.0 (*C*-3), 123.9 (*C*-8), 26.5 (*C*-7) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 398 (100) [*M*-Br]<sup>+</sup>.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3458 (w), 3390 (w), 2989 (w), 2884 (w), 2162 (w), 1985 (w), 1607 (w), 1586 (w), 1574 (w), 1523 (m), 1483 (w), 1435 (w), 1406 (w), 1336 (w), 1193 (w), 1107 (m), 1033 (w), 997 (w), 868 (w), 831 (w), 796 (w), 746 (s), 719 (m), 688 (m), 591 (w), 540 (w), 507 (s), 485 (s), 421 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.2.5.3 Synthese von 3-(2-Nitrostyryl)-2-bis-(tert-butylcarbamyl)pyridin (139)



**139**

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 440 mg (1.40 mmol) 2-Bis-*tert*-butyl-(3-formylpyridin-2-yl)dicarbamat (**135**) in 120 mL abs. THF vorgelegt und 170 mg (1.50 mmol) Kalium-*tert*-butanolat portionsweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 50 °C erhitzt, anschließend 720 mg (1.50 mmol) (2-Nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**138**) zugegeben und für 6.5 h gerührt. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. abgekühlt. Nach 15 h wurde die Reaktion durch Zugabe von 25 mL Wasser beendet. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 25 mL Ethylacetat extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit 20 mL Brine gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Biotage, Snap Ultra 25, Cyclohexan/Ethylacetat,  $R_f$  = 0.37 (Cyclohexan:Ethylacetat 1:1)). Es wurde ein gelbliches Öl erhalten.

**Ausb.:** 530 mg (1.20 mmol, 88%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.35 (dd,  $^3J$  = 4.7Hz,  $^4J$  = 1.7Hz, 1H, *H*-5), 8.15 (dd,  $^3J$  = 8.2Hz,  $^4J$  = 1.3Hz, 1H, *H*-13), 7.55 (dt,  $^3J$  = 7.6Hz,  $^4J$  = 1.0Hz, 1H, *H*-12), 7.49 (dt,  $^3J$  = 7.6Hz,  $^4J$  = 1.2Hz, 1H, *H*-11), 7.36 (dd,  $^3J$  = 7.7Hz,  $^4J$  = 1.0Hz, 1H, *H*-10), 7.34 (dd,  $^3J$  = 7.8Hz,  $^4J$  = 0.7Hz, 1H, *H*-3), 7.16 (d,  $^3J$  = 11.8Hz, 1H, *H*-7), 7.11 (dd,  $^3J$  = 4.7Hz,  $^4J$  = 0.5Hz, 1H, *H*-4), 6.70 (d,  $^3J$  = 11.9Hz, 1H, *H*-6), 1.48 (s, 18H, *H*-16) ppm.

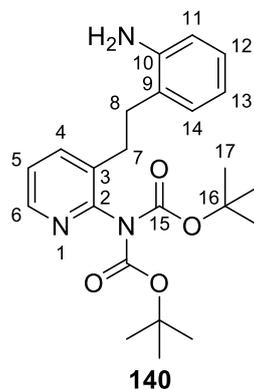
Die zusätzlichen Signale im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen die *cis*-Konfiguration des Stilbens **139**. Sie liegen in einem Verhältnis von 77:23 (*trans* **139a**:*cis* **139b**) vor.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ , 300 K, TMS):  $\delta = 152.2$  (C-14), 151.9 (C-1), 151.0 (C-2), 149.3 (C-9), 149.0 (C-8), 148.9 (C-5), 139.9 (C-3), 134.1 (C-11), 133.0 (C-10), 131.5 (C-7), 129.9 (C-12), 126.8 (C-6), 125.6 (C-13), 123.9 (C-4), 83.5 (C-15), 28.1 (C-16) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 341 (1)  $[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2]^+$ , 138 (12)  $[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2]^+$ .

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2980$  (w), 2933 (w), 1792 (w), 1753 (m), 1711 (m), 1566 (w), 1523 (m), 1427 (w), 1393 (w), 1343 (m), 1272 (s), 1246 (s), 1153 (s), 1116 (s), 1095 (s), 1065 (w), 1021 (w), 963 (w), 854 (w), 751 (s), 715 (w), 663 (w), 553 (w), 460 (w), 435 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 7.2.5.4 Synthese von 9-(10-Aminoethyl)-2-bis-(*tert*-butylcarbamy)pyridin (**140**)



Es wurden 620 mg (1.40 mmol) 3-(2-Nitrostyryl)-2-bis-(*tert*-butylcarbamy)pyridin (**139**) in einen Schikanekolben überführt und in 100 mL Ethanol gelöst. Der Kolben wurde mehrfach evakuiert und mit Stickstoff geflutet. Im Stickstoffgegenstrom wurde eine Spatelspitze Pd/C zugegeben. Es wurde erneut evakuiert, mit Wasserstoff geflutet und bei Raumtemp. gerührt. Nach 20 h wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Biotage, Snap Ultra 25, Cyclohexan/Ethylacetat,  $R_f = 0.26$  (Cyclohexan:Ethylacetat 1:1)). Es wurde ein gelblicher Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 360 mg (880  $\mu\text{mol}$ , 63%).

**Smp.:** 110 °C.

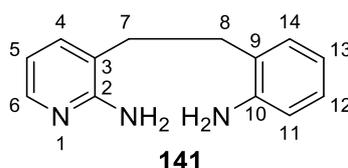
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.33 (dt, <sup>3</sup>J = 5.0Hz, <sup>4</sup>J = 1.8Hz, 1H, H-5), 7.70 (dt, <sup>3</sup>J = 6.4Hz, <sup>4</sup>J = 1.8Hz, 1H, H-3), 7.32-7.27 (m, 1H, H-4), 7.19-7.12 (m, 1H, H-10), 6.99-6.94 (m, 1H, H-11), 6.71 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9Hz, <sup>4</sup>J = 1.0Hz, 1H, H-13), 6.59-6.55 (m, 1H, H-12), 4.46 (s, 1H, NH), 2.83 (s, 4H, H-6, 7), 1.43 (s, 9H, H-16), 1.40 (s, 9H, H-16) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 152.0 (C-14), 151.9 (C-1), 151.1 (C-8), 146.7 (C-9), 147.4 (C-5), 139.5 (C-3), 135.5 (C-2), 127.7 (C-10), 124.3 (C-4), 123.9 (C-11), 120.0 (C-12), 116.1 (C-13), 83.5 (C-15), 31.2 (C-6, 7), 14.5 (C-16) ppm.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 413 (9) [M]<sup>+</sup>, 313 (4) [M-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, 213 (81) [M-C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, 106 (100) [M-C<sub>17</sub>H<sub>26</sub>NO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3443 (w), 3341 (w), 2981 (w), 2933 (w), 2164 (w), 2050 (w), 1792 (w), 1727 (s), 1689 (s), 1636 (w), 1602 (w), 1574 (w), 1506 (w), 1459 (w), 1437 (w), 1377 (m), 1363 (s), 1277 (s), 1244 (s), 1163 (m), 1130 (s), 1068 (w), 1021 (m), 877 (w), 851 (w), 791 (m), 749 (s), 640 (w), 574 (w), 540 (w), 504 (w), 447 (w), 414 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### 7.2.5.5 Synthese von 9-(10-Aminoethyl)-2-aminopyridin (**141**)



Es wurden 340 mg (820  $\mu$ mol) 9-(10-Aminoethyl)-2-bis-(*tert*-butylcarbonyl)pyridin (**140**) in einer Mischung aus 1.00 mL Trifluoressigsäure, 12.5 mL Wasser und 10 mL Dichlormethan gelöst und für 22 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden dem Reaktionsgemisch 20 mL Wasser zugeführt und mit einer 20%-igen Natronlauge ein pH-Wert von 8-9 eingestellt. Es wurde dreimal mit je 30 mL Ethylacetat extrahiert und die ver. org. Phasen mit 30 mL Brine gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Biotage, Snap Ultra 25, Ethylacetat, *R<sub>f</sub>* = 0.16 (Ethylacetat 100 %)).

**Ausb.:** 140 mg (670  $\mu\text{mol}$ , 81%).

**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.81 (dd,  $^3J$  = 6.3Hz,  $^4J$  = 1.6Hz, 1H, H-5), 7.72 (dd,  $^3J$  = 7.3Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, H-3), 7.24 (dd,  $^3J$  = 7.8Hz,  $^4J$  = 1.2Hz, 1H, H-9), 7.17 (dt,  $^3J$  = 7.6Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1H, H-10), 7.01 (dt,  $^3J$  = 7.5Hz,  $^4J$  = 1.2Hz, 1H, H-11), 6.86 (t,  $^3J$  = 6.3 Hz, 1H, H-4), 6.63 (dd,  $^3J$  = 7.8Hz,  $^4J$  = 1.1Hz, 1H, H-12), 2.87 (dd,  $^3J$  = 9.8Hz,  $^4J$  = 6.6Hz, 2H, H-6), 2.77 (dd,  $^3J$  = 8.4Hz,  $^4J$  = 5.3Hz, 2H, H-7) ppm.

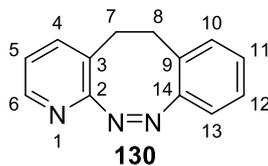
**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ , 300 K, TMS):  $\delta$  = 155.3 (C-1), 149.6 (C-8), 142.9 (C-3), 134.5 (C-5), 131.6 (C-13), 130.5 (C-9), 127.8 (C-10), 126.3 (C-2), 124.6 (C-11), 120.6 (C-12), 113.2 (C-4), 31.0 (C-6), 30.4 (C-7) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 213 (27)  $[\text{M}]^+$ .

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}_3$ : 213.13 u, gefunden: 213.13 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3339 (w), 3096 (w), 1667 (w), 1631 (w), 1497 (w), 1434 (w), 1372 (w), 1308 (w), 1179 (w), 1132 (w), 935 (w), 832 (w), 796 (w), 783 (w), 746 (w), 722 (w), 603 (w), 514 (w), 471 (w), 417 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 7.2.5.6 Synthese von (Z)-5,6-Dihydrodibenzo[c]pyrido[3,2-g][1,2]diazocin (130)



Es wurden 120 mg (560  $\mu\text{mol}$ ) 9-(10-Aminoethyl)-2-aminopyridin (**141**) in 120 mL Eisessig vorgelegt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 190 mg (1.10  $\mu\text{mol}$ ) *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) über einen Zeitraum von 90 min zugegeben. Nach 19 h wurde das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit 25%-iger Natronlauge neutralisiert und die wässr. Phase dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit 40 mL Brine gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Biotage,

Snap Ultra 25, Ethylacetat,  $R_f = 0.31$  (Ethylacetat 100 %)). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 13.0 mg (62.1  $\mu\text{mol}$ , 11%).

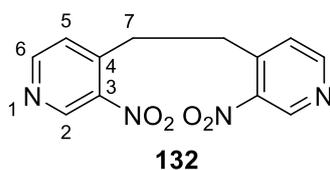
**$^1\text{H-NMR}$**  (500 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta = 7.85$  (dd,  $^3J = 5.0\text{Hz}$ ,  $^4J = 1.8\text{Hz}$ , 1H, *H*-5), 7.78 (dd,  $^3J = 4.7\text{Hz}$ ,  $^4J = 0.9\text{Hz}$ , 2H, *H*-9, 12), 7.32-7.28 (m, 1H, *H*-10), 7.25 (dd,  $^3J = 7.2\text{Hz}$ ,  $^4J = 1.7\text{Hz}$ , 1H, *H*-3), 6.51 (dd,  $^3J = 7.3\text{Hz}$ ,  $^4J = 5.0\text{Hz}$ , 1H, *H*-4), 6.20 (d,  $^3J = 8.1\text{Hz}$ , 1H, *H*-11), 5.26 (s, 1H, *NH*) 4.16-4.12 (m, 2H, *H*-7), 3.12-3.08 (m, 2H, *H*-6) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (125 MHz, Aceton- $d_6$ , 300 K, TMS):  $\delta = 165.7$  (C-2), 159.0 (C-1), 146.9 (C-5), 137.9 (C-9), 137.4 (C-3), 133.4 (C-12), 127.3 (C-10), 119.9 (C-8), 119.8 (C-13), 114.1 (C-4), 106.4 (C-11), 35.6 (C-6), 30.4 (C-7) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 210 (38)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 107 (92)  $[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_2]^+$ .

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 3350$  (w), 3190 (w), 2926 (w), 1614 (w), 1593 (w), 1577 (w), 1521 (w), 1446 (s), 1345 (w), 1260 (w), 1157 (w), 1142 (w), 1085 (w), 1022 (w), 948 (w), 861 (w), 763 (s), 659 (w), 625 (w), 512 (m), 471 (m), 435 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.2.5.7 Synthese von 1,2-Bis-(3-nitropyridin-4-yl)ethan (**132**)



Unter Stickstoffatmosphäre wurde 1.00 g (7.20 mmol) 4-Methyl-3-nitropyridin (**131**) in 30 mL trockenen THF vorgelegt und die Lösung auf  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. In der Kälte wurden 1.22 g (10.9 mmol) Kalium-*tert*-butanolat zugegeben und 45 s gerührt. Daraufhin wurden 1.74 g (10.8 mmol) Brom zugegeben und für 3 min gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben. Der entstandene Feststoff wurde i. Vak. filtriert und mit kaltem Wasser, Ethanol und wenig Aceton gewaschen. Der Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein beiger Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 400 mg (1.40 mmol, 20%).

**Smp.:** 178 °C.

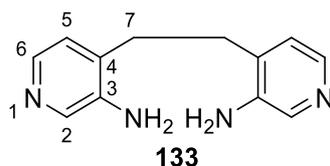
**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 9.15 (s, 2H, H-1), 8.77 (d, <sup>3</sup>J = 5.1Hz, 2H, H-5), 7.58 (d, <sup>3</sup>J = 5.1Hz, 2H, H-4), 3.43 (s, 2H, H-6, 7), 3.41 (s, 2H, H-6, 7) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 154.3 (C-5), 146.7 (C-1), 145.0 (C-2), 144.7 (C-3), 127.2 (C-4), 32.6 (C-6, 7) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 275 (3) [M]<sup>+</sup>.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2975 (w), 2162 (w), 2049 (w), 1936 (w), 1752 (m), 1715 (m), 1599 (w), 1582 (m), 1515 (m), 1459 (w), 1441 (w), 1408 (w), 1351 (m), 1315 (m), 1277 (m), 1248 (m), 1214 (w), 1156 (m), 1109 (m), 1066 (w), 1046 (w), 1020 (w), 980 (w), 853 (m), 843 (m), 823 (m), 807 (m), 772 (m), 695 (w), 677 (w), 641 (w), 582 (w), 547 (w), 470 (w), 434 (w), 422 (w), 407 (w) cm<sup>-1</sup>.

#### 7.2.5.8 Synthese von 1,2-Bis-(3-aminopyridin-4-yl)ethan (**133**)



Es wurden 112 mg (530  $\mu$ mol) 1,2-Bis(3-nitropyridin-4-yl)ethan (**132**) in einen Schikanekolben überführt und in 100 mL Ethanol gelöst. Nach mehrfachem Evakuieren und Fluten mit Stickstoff wurde eine Spatelspitze Pd/C zugegeben. Es wurde erneut evakuiert, mit Wasserstoff geflutet und bei Raumtemp. gerührt. Nach 20 h wurde das Reaktionsgemisch über Celite filtriert und anschließend das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Biotage, Snap Ultra 10, Ethylacetat,  $R_f$  = 0.03 (Cyclohexan:Ethylacetat 1:1)). Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 70.0 mg (330  $\mu$ mol, 62%).

**Smp.:** Zersetzung bei >200 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 7.92 (s, 2H, H-5), 7.69 (d, <sup>3</sup>J = 4.8Hz, 2H, H-4), 6.96 (d, <sup>3</sup>J = 4.8Hz, 2H, H-3), 5.14 (s, 4H, NH) 2.69 (s, 4H, H-6) ppm.

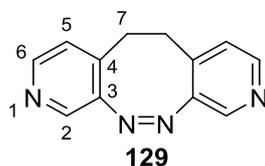
**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 142.7 (C-2), 137.5 (C-4), 136.5 (C-5), 131.7 (C-1), 123.1 (C-3), 27.3 (C-6) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 214 (36) [M]<sup>+</sup>, 108 (100) [M-C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

**HRMS** (EI, 70 eV) berechnet für C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>: 214.12 u, gefunden: 214.12 u.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3390 (w, b), 3320 (w, b), 3202 (w, b), 1636 (w), 1594 (w), 1594 (w), 1556 (w), 1504 (w), 1422 (m), 1291 (w), 1068 (w), 902 (w), 823 (m), 537 (m), 440 (m), 407 (w) cm<sup>-1</sup>.

### 7.2.5.9 Synthese von (Z)-5,6-Dihydrodipyridino[3,4-c,4',3'-g][1,2]diazocin (129)



Es wurden 60.0 mg (280 mmol) 1,2-Bis-(3-aminopyridin-4-yl)-ethan (**133**) in 70 mL Eisessig vorgelegt und 10 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden 110 mg (650 mmol) *meta*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) über einen Zeitraum von 60 min zugegeben. Nach 20 h wurde das Reaktionsgemisch unter Eiskühlung mit 25%iger Natronlauge neutralisiert und die wässr. Phase dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit 40 mL Brine gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Biotage, Snap Ultra 10, Ethylacetat,  $R_f$  = 0.16 (Ethylacetat 100 %)). Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

**Ausb.:** 9.00 mg (40.0  $\mu$ mol, 15%).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 8.27 (d, <sup>3</sup>J = 5.1 Hz, 2 H, H-5), 8.19 (s, 2 H, H-1), 7.15 (d, <sup>3</sup>J = 5.0 Hz, 2 H, H-4), 2.97 (s, 4 H, H-6) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, 300 K, TMS):  $\delta$  = 152.3 (C-2), 149.5 (C-5), 141.2 (C-1), 137.6 (C-3), 125.2 (C-4), 31.1 (C-6) ppm.

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 210 (7) [M]<sup>+</sup>.

**FT-IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3352 (w, br), 3193 (w), 2923 (w), 2853 (w), 1662 (m), 1586 (w), 1467 (w), 1399 (w), 1201 (w), 1134 (w), 1046 (w), 879 (w), 811 (w), 632 (w), 607 (w), 543 (w), 496 (m), 462 (w), 446 (w), 410 (m) cm<sup>-1</sup>.

## 7.3 Supporting Information zum Artikel: Synthesis of Functionalized Diazocines for Application as Building Blocks in Photo- and Mechanoresponsive Materials



### Supporting Information

for

### Synthesis of functionalized diazocines for application as building blocks in photo- and mechanoresponsive materials

Widukind Moormann, Daniel Langbehn and Rainer Herges

*Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 727–732. doi:10.3762/bjoc.15.68

### Analytical equipment, experimental procedures, NMR and UV–vis spectra

**Table of contents**

I.	Analytical equipment	S2
II.	Syntheses	S4
III.	NMR spectra	S17
IV.	UV-vis spectra	S30
V.	Photochemical experiments	S34

## I. Analytical equipment

### NMR spectroscopy

NMR spectra were measured in deuterated solvents (Deutero). To reference the NMR spectra the following solvent signals were used:

solvent	degree of deuteration	<sup>1</sup> H signal	<sup>13</sup> C signal
acetone-d <sub>6</sub>	99.8 %	2.05 (quintet)	29.84 (septet)
chloroform-d <sub>1</sub>	99.8 %	7.26 (s)	77.16 (triplet)
acetonitril-d <sub>3</sub>	99.8 %	1.94 (quintet)	118.26 (septet)
D <sub>2</sub> O	99.8 %	4.76 (s)	

NMR measurements were performed with a Bruker DRX 500 (<sup>1</sup>H-NMR: 500 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 125 MHz) and a Bruker AV 600 (<sup>1</sup>H-NMR: 600 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 150 MHz).

### Melting point

Melting points were measured with a Melting Point B-560 (Büchi) in melting point tubes.

### Mass spectrometry

The high resolution (HR-EI) mass spectra were measured with an AccuTOF GCv 4G (Joel) with ionization energy of 70 eV. High resolution (APCI) mass spectra were measured with a Thermo Fischer Q Exactive Plus MS, Hybrid Quadrupol-Orbitrap and ASSY-APCI Probe-USI 4-4.7 kV by Dynamic Integrated Solutions.

### IR spectroscopy

Infrared spectra were measured on a Perkin-Elmer 1600 Series FTIR spectrometer with an A531-G Golden-Gate-Diamond-ATR-unit. Signals were abbreviated with w, m, s, vs for weak, medium, strong and very strong signal intensity.

### UV-vis spectroscopy

UV-vis spectra were recorded with a Lambda 14 UV/Vis spectrometer, Perkin-Elmer. Quartz cuvettes of 10 mm optical path length were used.

### Chromatography stationary phases

Flash column chromatography purifications were performed on a Biotage® type Isolera one with Biotage® Ultra cartridges (Biotage®, HP-Sphere™, particle diameter: 25 µm, cartridges sizes: 10 g, 25 g, 50 g and 100 g) were used.  $R_f$  values were determined by thin layer chromatography on Polygram® SilG/UV<sub>254</sub> (Macherey Nagel, 0.2 mm particle size) and ALUGRAM® Xtra SIL G/UV<sub>254</sub> (Macherey Nagel, 0.2 mm particle size).

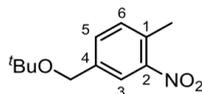
### Light sources

The irradiation of the samples was performed with LEDs with a wavelength of 385 and 530 nm from SAHLMANN PHOTOCHEMICAL SOLUTIONS with followed specifications:

- 385 nm: 12 x Nichia NCSU034A, FWHM = 9 nm, P(opt) = 12 x 340 mW,
- 530 nm: 16 x Luxeon LXML-PM01-0080, FWHM = 33 nm, P(opt) = 16 x 200 mW],

## II. Syntheses

### II.1. Synthesis of 4-(*tert*-butoxymethyl)-2-nitrotoluene (**9a**)



Under a  $N_2$  atmosphere 4-hydroxymethyl-2-nitrotoluene (**8a**, 20.0 g, 120 mmol) was dissolved in 300 mL dry DCM, followed by the addition of isobutylene in DCM (300 mL, 251 mmol) and concentrated sulfuric acid (1.25 mL, 23.3 mmol). The reaction mixture was stirred for 16 h at room temperature and diluted with saturated sodium hydrogen carbonate (250 mL). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with DCM (200 mL). The combined organic layers were washed with saturated sodium chloride solution, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified on silica flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, ethyl acetate 10%  $\rightarrow$  100%) to obtain a yellow oil (24.9 g, 111 mmol, 93%).

**R<sub>f</sub>**: 0.60 (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.96 (d,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H, *H*-3), 7.47 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.5 Hz, 1 H, *H*-5), 7.29 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H, *H*-6), 4.47 (s, 2 H, *t*BuO-*CH*<sub>2</sub>), 2.57 (s, 3 H, *CH*<sub>3</sub>), 1.30 (s, 9 H, *H*'*Bu*) ppm.

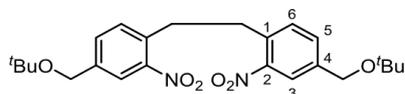
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 149.1 (*C*-2), 139.5 (*C*-4), 132.6 (*C*-6), 132.1 (*C*-1), 131.7 (*C*-5), 123.3 (*C*-3), 73.9 (*C*-(*CH*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.8 (*CH*<sub>2</sub>), 27.6 (*C*-(*CH*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.2 (*CH*<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2974 (m), 2933 (w), 2870 (w), 1526 (s), 1453 (w), 1389 (w), 1346 (s), 1235 (w), 1192 (s), 1089 (m), 1025 (w), 883 (m), 814 (s), 755 (w), 680 (w)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 150 (100), 208 (16), 104 (6).

**MS** (EI, HR, 70 eV):  $C_{12}H_{17}NO_3$ , *m/z* = calc.: 223.1208, found: 223.1211.

## II.2. Synthesis of 1,2-bis(4-(*tert*-butoxymethyl)-2-nitrophenyl)ethane (**10a**)



Under a  $N_2$  atmosphere 4-(*tert*-butoxymethyl)-2-nitrophenyl)ethane (**9a**, 1.00 g, 4.48 mmol) was dissolved in 90 mL dry THF, cooled to  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , followed by potassium butoxide addition (653 mg, 5.82 mmol). The reaction mixture was stirred for 30 s before the addition of bromine (274  $\mu\text{L}$ , 5.38 mmol). After further stirring for 10 min the reaction mixture was added to 1 L ice. The precipitate was filtered and recrystallized from ethanol to obtain colourless crystals (816 mg, 1.84 mmol, 82%).

**melting point:** 131  $^\circ\text{C}$ .

**R<sub>f</sub>:** 0.80 (cyclohexane/ethylacetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 7.95$  (d,  $^4J = 1.5$  Hz, 2 H, *H*-3), 7.51 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.5$  Hz, 2 H, *H*-5), 7.38 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, *H*-6), 4.49 (s, 4 H,  $^t\text{BuO-CH}_2$ ), 3.19 (s, 4 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.31 (s, 18 H, *H*- $^t\text{Bu}$ ) ppm.

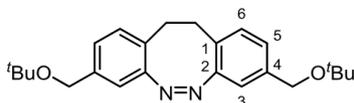
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta = 149.1$  (C-2), 140.2 (C-4), 134.7 (C-1), 132.4 (C-6), 131.9 (C-5), 123.3 (C-3), 74.8 (C- $\text{CH}_3$ ), 62.7 ( $^t\text{BuO-CH}_2$ ), 34.2 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 27.6 (C-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu} = 2977$  (m), 1569 (w), 1520 (vs), 1390 (m), 1362 (s), 1344 (s), 1195 (vs), 1120 (m), 1063 (s), 1025(m), 888 (s), 833 (s), 814 (s), 750 (m), 677 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (APCI):  $m/z$  (%) = 483 (100) [M+K], 467 (12) [M+Na].

**MS** (APCI):  $m/z$  (%) =  $[\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_2^{39}\text{K}]$ ,  $m/z = \text{calc.}: 483.1892$ , found: 483.1890.  
 =  $[\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{N}_2^{23}\text{Na}]$ ,  $m/z = \text{calc.}: 476.2153$ , found: 476.2152.

### II.3. Synthesis of (Z)-3,8-bis(*tert*-butoxymethyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (11a)



A mixture of 1,2-bis(4-(*tert*-butoxymethyl)-2-nitrophenyl)ethane (**10a**, 193 mg, 434  $\mu\text{mol}$ ),  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (411 mg, 1.30 mmol) and zinc powder (454 mg, 6.94 mmol) were dissolved in an ethanol/water mixture (60 mL, 2:1) and stirred for 5 h under reflux. After filtration through Celite and evaporation of the solvent under reduced pressure, the crude product was dissolved in 0.1 M methanolic NaOH solution (150 mL),  $\text{CuCl}_2$  (5.00 mg, 37.2  $\mu\text{mol}$ ) was added, and air was led through the solution for 4 h. The reaction mixture was neutralized with 2 M HCl and the aqueous layer was extracted with DCM ( $3 \times 75$  mL). The combined organic layers were washed with a saturated sodium chloride solution and dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated in vacuo and the crude product was purified by flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, ethyl acetate 10%  $\rightarrow$  100%) to afford the product as a yellow solid (93.1 mg, 245  $\mu\text{mol}$ , 56%).

**melting point:** 128  $^\circ\text{C}$ .

**R<sub>f</sub>:** 0.59 (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 6.99 (dd,  $^3J = 7.8$  Hz,  $^4J = 1.7$  Hz, 2 H, *H*-5), 6.92 (d,  $^3J = 7.8$  Hz, 2 H, *H*-6), 6.84 (d,  $^4J = 1.7$  Hz, 2 H, *H*-3), 4.35 (d,  $^4J = 3.6$  Hz, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 3.01-2.65 (m, 4 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 1.24 (s, 9 H, *H*-Bu) ppm.

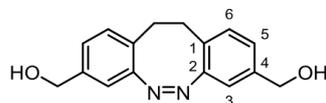
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 155.2 (C-2), 138.7 (C-4), 129.5 (C-6), 126.6 (C-1), 125.8 (C-5), 117.9 (C-3), 73.5 (C-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), 63.4 ( $\text{CH}_2$ ), 31.5 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 27.6 (C-( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2974 (s), 2872 (w), 1458 (w), 1388 (m), 1361 (s), 1192 (s), 1061 (s), 1022 (m), 902 (m), 830 (s), 814 (m), 771 (m) 746 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 380 (37), 323 (1), 307 (7), 279 (100), 193 (72).

**MS** (EI, HR, 70 eV):  $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $m/z$  = calc.: 380.2463, found: 380.2463.

#### II.4. Synthesis of (Z)-(11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine-3,8-diyl)dimethanol (4a)



Under a  $N_2$  atmosphere (Z)-3,8-bis(*tert*-butoxymethyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (**11a**, 100 mg, 260  $\mu$ mol) was dissolved in 1 mL dry DCM, cooled to 0 °C and  $TiCl_4$  (90.0  $\mu$ L, 789  $\mu$ mol) was added. After 1 min 20 mL saturated potassium carbonate solution were added. The solution was acidified with 1 M hydrochloric acid solution and extracted with DCM. The combined organic layers were washed with saturated sodium chloride solution 50 mL, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified on silica flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate) to obtain a yellow solid. (70.0 mg, 260  $\mu$ mol, 99%).

**melting point:** 133 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.11 (cyclohexane/ethylacetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.00 (dd,  $^3J$  = 8.0 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2 H, *H*-5), 6.96 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, *H*-6), 6.83 (d,  $^4J$  = 1.1 Hz, 2 H, *H*-3), 4.56 (s, 4 H,  $CH_2$ -OH), 2.95 (s, 2 H,  $C_2H_4$ ), 2.77 (s, 2 H,  $C_2H_4$ ) ppm.

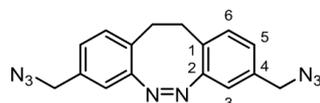
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 155.4 (*C*-2), 139.6 (*C*-1), 129.9 (*C*-6), 127.3 (*C*-4), 125.6 (*C*-5), 117.4 (*C*-3), 64.5 ( $CH_2$ -OH), 31.4 ( $C_2H_4$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3258 (m), 2939(w), 2884 (w), 1525 (w), 1459 (w), 1405 (m), 1353 (w), 1276 (w), 1225 (w), 1092 (w), 1019 (vs), 996 (vs), 889 (m), 833 (s), 818 (s), 751 (s), 724 (m), 701 (m), 620 (m)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 268 (100), 236 (83), 207 (56).

**MS** (EI, HR, 70 eV):  $C_{16}H_{16}N_2O_2$ ,  $m/z$  = calc.: 268.1212, found: 268.1199.

### II.5. Synthesis of (Z)-3,8-bis(azidomethyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (5a)



Under a  $N_2$  atmosphere (Z)-(11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine-3,8-diyl)dimethanol (**4a**, 1.00 g, 3.73 mmol) was dissolved in dry THF (20 mL). 2-Azido-1,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate (2.65 g, 9.29 mmol) and DBU (1.71 g, 11.2 mmol) were added slowly. After stirring for 30 min at room temperature the reaction mixture was diluted with saturated potassium carbonate solution. The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with DCM ( $3 \times 50$  mL), washed with saturated sodium chloride solution and dried over magnesium sulfate. The solvent was evaporated in vacuo and the crude product was then purified by flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, ethyl acetate 10%  $\rightarrow$  100%) to obtain a yellow solid (956 mg, 3.00 mmol, 81%).

**melting point:** 62 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.50 (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.01-6.95 (m, 4 H, *H*-5, *H*-6), 6.76 (d,  $^4J$  = 1.2 Hz, 2 H, *H*-3), 4.22 (m, 4 H,  $CH_2$ ), 3.04-2.72 (m, 4 H,  $C_2H_4$ ) ppm.

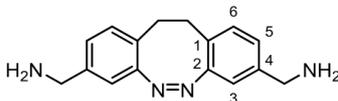
**<sup>13</sup>C-NMR** (150.9,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 155.6 (*C*-4), 134.2 (*C*-2), 130.3 (*C*-6), 128.2 (*C*-1), 126.7 (*C*-5), 118.3 (*C*-3), 53.9 ( $CH_2$ ), 31.3 ( $C_2H_4$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2931 (w), 2093 (s), 1451 (w), 1338 (m), 1247 (s), 1092 (w), 874 (m), 826 (s), 807 (m), 750 (m), 630 (w), 611 (w)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 318 (15), 262 (4), 248 (13), 233 (15), 178 (100).

**MS** (EI, HR, 70 eV):  $C_{16}H_{14}N_8$ , *m/z* = calc.: 318.1341, found: 318.1339.

### II.6. Synthesis of (Z)-(11,12-dihydrodibenzo[1,2]diazocin-3,8-diyl)dimethanamine (6a)



(Z)-(11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diyl)dimethanol (**5a**, 78 mg, 245  $\mu\text{mol}$ ) and triphenylphosphine (141 mg, 540  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in dry THF. After the addition of water (88  $\mu\text{L}$ , 490  $\mu\text{mol}$ ) the reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature and afterwards diluted with water. The solution was acidified with 1 M hydrochloric acid solution and washed with DCM (3  $\times$  50 mL). The aqueous solution was neutralized with 1 M sodium hydroxide solution and extracted at pH > 7 with DCM. The combined organic layers were washed with saturated sodium chloride solution, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed in vacuo to obtain a yellow solid. (62.9 mg, 236  $\mu\text{mol}$ , 96%).

**melting point:** 118  $^{\circ}\text{C}$ .

**R<sub>f</sub>:** 0.01 (cyclohexane/ethylacetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 6.97 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, <sup>4</sup>*J* = 2.1 Hz, 2 H, *H*-5), 6.95 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.7 Hz, 2 H, *H*-6), 6.81 (d, <sup>4</sup>*J* = 1.1 Hz, 2 H, *H*-3), 3.78 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 3.02-2.70 (m, 4 H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

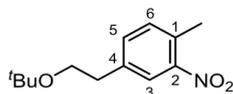
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K):  $\delta$  = 155.4 (*C*-2), 141.9 (*C*-4), 129.8 (*C*-6), 126.4 (*C*-1), 125.8 (*C*-5), 117.5 (*C*-3), 45.8 (CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>), 31.4 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2871 (m), 1556 (s), 1455 (vs), 1372 (s), 1297 (vs), 911 (m), 811 (vs), 695 (m) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 266 (59), 237 (100) 220 (82).

**MS** (EI, HR, 70 eV): C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>, *m/z* = calc.: 266.1532, found: 266.1543.

## II.7. Synthesis of 4-(2-(*tert*-butoxy)ethyl)-2-nitrotoluene (**9b**)



Under a  $N_2$  atmosphere 4-(2-(hydroxy)ethyl)-2-nitrotoluene (**8b**, 2.63 g, 14.5 mmol) was dissolved in 150 mL dry DCM, followed by the addition of isobutylene in DCM (150 mL, 126 mmol) and concentrated sulfuric acid (700  $\mu$ L, 13.1 mmol). The reaction mixture was stirred for 15 h at room temperature and afterwards diluted with saturated sodium hydrogen carbonate (50 mL). The organic layer was separated and the aqueous layer was extracted with DCM (3  $\times$  50 mL). The combined organic layers were washed with saturated sodium chloride solution, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified on silica flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, ethyl acetate 10%  $\rightarrow$  100%) to obtain a yellow oil (3.28 g, 13.6 mmol, 95%).

**R<sub>f</sub>**: 0.63 (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.87 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1 H, *H*-3), 7.37 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 1 H, *H*-5), 7.23 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 1 H, *H*-6), 3.56 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 2 H, <sup>t</sup>BuO-CH<sub>2</sub>), 2.85 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 2 H, <sup>t</sup>BuO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.22 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.15 (s, 9 H, *H*-<sup>t</sup>Bu) ppm.

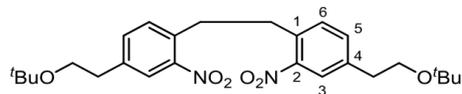
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 149.0 (*C*-2), 139.1 (*C*-4), 133.9 (*C*-5), 132.5 (*C*-6), 131.1 (*C*-1), 125.0 (*C*-3), 73.0 (*C*-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.0 (<sup>t</sup>BuO-CH<sub>2</sub>), 36.3 (<sup>t</sup>BuO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 27.5 (*C*-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 20.1 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2973 (m), 2933 (m), 2870 (w), 1526 (s), 1498 (w), 1453 (w), 1362 (m), 1345 (m), 1193 (m), 1079 (m), 1022 (w), 940 (w), 889 (w), 807 (m), 738 (m), 679 (w)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 238 (8), 207 (52), 182 (42), 151 (100), 134 (88).

**MS** (EI, HR, 70 eV):  $C_{13}H_{20}NO_2$ , *m/z* = calc.: 238.1443, found: 238.1445.

### II.8. Synthesis of 1,2-bis(4-(2-(*tert*-butoxy)ethyl)-2-nitrophenyl)ethane (**10b**)



Under a  $N_2$  atmosphere 4-(*tert*-butoxyethyl)-2-nitrophenyl)ethane (**9b**, 4.00 g, 16.9 mmol) was dissolved in 80 mL dry THF, cooled to  $-5\text{ }^\circ\text{C}$ , followed by potassium butoxide addition (2.65 g, 23.6 mmol). The reaction mixture was stirred for 30 s before the addition of bromine (1.12 mL, 21.9 mmol). After further stirring for 20 min the reaction mixture was added to 1 L ice. The precipitate was filtered and recrystallized from ethanol to obtain colourless crystals (2.97 g, 6.29 mmol, 75%).

**melting point:** 72  $^\circ\text{C}$ .

**R<sub>f</sub>:** 0.51 (cyclohexane/ethylacetate, 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.85 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2 H, *H*-3), 7.40 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2 H, *H*-5), 7.30 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2 H, *H*-6), 3.57 (t,  $^3J$  = 6.8 Hz, 2 H, (*t*BuO-*CH*<sub>2</sub>)), 3.19 (s, 4 H, *C*<sub>2</sub>*H*<sub>4</sub>), 2.87 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 2 H, (*t*BuO-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>)), 1.16 (s, 18 H, *H*-*t*Bu) ppm.

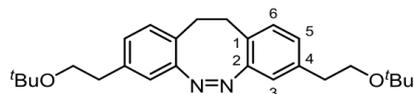
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 149.2 (*C*-2), 140.0 (*C*-1), 134.7 (*C*-4), 134.1 (*C*-5), 132.1 (*C*-6), 125.09 (*C*-3), 73.1 (*C*-*CH*<sub>3</sub>), 62.0 (*t*BuO-*CH*<sub>2</sub>), 36.6 (*t*BuO-*CH*<sub>2</sub>-*CH*<sub>2</sub>), 34.2 (*C*<sub>2</sub>*H*<sub>4</sub>), 27.3 (*C*-*(CH*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2974 (m), 2872 (w), 1566 (w), 1526 (vs), (1463 (w), 1392 (w), 1362 (s), 1348 (s), 1266 (m), 1196 (s), 1079 (s), 1029 (w), 939 (w), 894 (w), 843 (m), 830 (w), 806 (m), 766 (w), 736 (w), 677 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (APCI): *m/z* (%) = 511 (100) [*M*+*K*].

**MS** (HR-APCI): *m/z* (%) = [*C*<sub>26</sub>*H*<sub>36</sub>*O*<sub>6</sub>*N*<sub>2</sub><sup>39</sup>*K*], *m/z* = calc.: 511.2205, found: 511.2204.

### II.9. Synthesis of (Z)-3,8-bis(2-(*tert*-butoxy)ethyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (**11b**)



To a solution of 1,2-bis(4-(2-(*tert*-butoxy)ethyl)-2-nitrophenyl)ethane (**10b**, 900 mg, 1.90 mmol) in 105 mL of ethanol, Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O (1.80 g, 5.71 mmol) in 50 mL of H<sub>2</sub>O and zinc powder (1.99 g, 30.5 mmol) were added, and the mixture was stirred for 5 h under reflux. The reaction mixture was filtered through Celite, and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in DCM, filtered through Celite, and the solvent was removed under reduced pressure. The crude product was dissolved in 120 mL 0.1 M methanolic sodium hydroxide solution, CuCl<sub>2</sub> (20 mg, 149 μmol) was added and air was led through the solution until completion of the reaction. The reaction mixture was neutralized with 6 M HCl solution. After the addition of saturated sodium bicarbonate solution the aqueous layers were extracted with DCM. The combined organic layers were dried over MgSO<sub>4</sub> and the solvent was reduced under reduced pressure. The crude product was purified by flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1) to obtain a yellow oil (466 mg, 1.14 mmol, 60%).

**R<sub>f</sub>**: 0.44 (cyclohexane/ethyl acetate, 3:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 6.88 (m, 4 H, *H*-5, *H*-6), 6.67 (s, 2 H, *H*-3), 3.45 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 4 H, <sup>t</sup>BuO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 2.82 (m, 4 H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2.70 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.1 Hz, 4 H, <sup>t</sup>BuO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 1.08 (s, 18 H, *H*-<sup>t</sup>Bu) ppm.

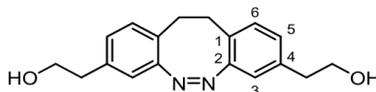
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K): δ = 155.2 (*C*-2), 138.2 (*C*-4), 129.4 (*C*-6), 127.8 (*C*-1), 125.7 (*C*-5), 119.4 (*C*-3), 72.8 (*C*-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 62.5 (<sup>t</sup>BuO-CH<sub>2</sub>), 36.7 (<sup>t</sup>BuO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 31.4 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 27.4 (*C*-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2972 (m), 2866 (w), 1611 (w), 1566 (w), 1491 (w), 1390 (m), 1362 (s), 1233 (w), 1194 (s), 1078 (vs), 1020 (w), 939 (w), 879 (m), 811 (m), 740 (m), 628 (w) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 408 (40), 321 (18), 293 (82), 279 (28), 264 (16), 208 (100).

**MS** (EI, HR, 70 eV): C<sub>26</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *m/z* = calc.: 408.2777, found: 408.2771.

### II.10. Synthesis of (Z)-2,2'-(11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocine-3,8-diyl)bis(ethan-1-ol) (4b)



Under a  $N_2$  atmosphere (Z)-3,8-bis(2-(*tert*-butoxy)ethyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocine (**11b**, 340 mg, 833  $\mu$ mol) was dissolved in 3 mL dry DCM, cooled to 0 °C and  $TiCl_4$  (90.0  $\mu$ L, 789  $\mu$ mol) was added. After 30 s 20 mL saturated potassium carbonate solution were added. The solution was acidified with 1 M hydrochloric acid solution and extracted with DCM. The combined organic layers were washed with saturated sodium chloride solution (50 mL), dried over magnesium sulfate and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified on silica flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1) to obtain a yellow solid. (221 mg, 746  $\mu$ mol, 90%).

**melting point:** 94 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.09 (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 6.90 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2 H, *H*-6), 6.96 (dd,  $^3J$  = 7.5 Hz,  $^4J$  = 1.6 Hz 2 H, *H*-5), 6.67 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2 H, *H*-3), 3.72 (t,  $^3J$  = 6.2 Hz, 4 H, HO- $CH_2$ ), 2.82 (s, 4 H,  $C_2H_4$ ), 2.73 (t,  $^3J$  = 6.4 Hz, 4 H, HO- $CH_2$ - $CH_2$ ) ppm.

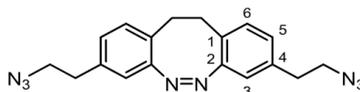
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 155.7 (*C*-2), 137.7 (*C*-4), 130.0 (*C*-6), 126.4 (*C*-1), 127.8 (*C*-5), 118.9 (*C*-3), 63.7 (HO- $CH_2$ ), 38.8 (HO- $CH_2$ - $CH_2$ ), 31.4 ( $C_2H_4$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 3294 (m), 2918 (m), 1402 (m), 1329 (m), 1068 (s), 1030 (vs), 886 (w), 860 (w), 797 (s), 618 (s)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 296 (32), 265 (10), 237 (100), 219 (32), 204 (55).

**MS** (EI, HR, 70 eV):  $C_{18}H_{18}N_2O_2$ ,  $m/z$  = calc.: 296.1525, found: 296.1509.

### II.11. Synthesis of (Z)-3,8-bis(2-azidoethyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (5b)



Under a  $N_2$  atmosphere (Z)-2,2'-(11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine-3,8-diyl)bis(ethan-1-ol) (**4b**, 132 mg, 445  $\mu\text{mol}$ ) was dissolved in 2 mL dry THF. 2-Azido-1,3-dimethylimidazolium hexafluorophosphate (316 mg, 1.11 mmol) and DBU (199  $\mu\text{L}$ , 1.34 mmol) were added, the reaction was stirred for 2 h at room temperature and stopped by the addition of 20 mL saturated potassium solution. After extraction with DCM the combined organic layers were washed with saturated sodium chloride solution, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed in vacuo. The crude product was purified on silica flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1) to obtain a yellow oil. (121 mg, 350  $\mu\text{mol}$ , 79%).

**R<sub>f</sub>**: 0.8 (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 6.93 (d,  $^3J$  = 7.8 Hz, 2 H, *H*-6), 6.87 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz 2 H, *H*-5), 6.70 (d,  $^4J$  = 1.6 Hz, 2 H, *H*-3), 3.41 (t,  $^3J$  = 5.8 Hz, 4 H,  $\text{N}_3\text{-CH}_2$ ), 2.94 (s, 4 H,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ), 2.78 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 4 H,  $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ) ppm.

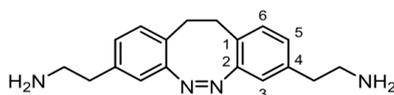
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K):  $\delta$  = 155.5 (*C*-2), 136.8 (*C*-4), 129.6 (*C*-6), 127.5 (*C*-1), 126.6 (*C*-5), 119.0 (*C*-3), 52.1 ( $\text{N}_3\text{-CH}_2$ ), 34.8 ( $\text{N}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2$ ), 31.4 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2928 (w), 2087 (vs), 1685 (w), 1610 (w), 1566 (m), 1492 (m), 1485 (m), 1437 (m), 1346 (m), 1252 (s), 1137 (w), 1091 (w), 1043 (w), 979 (w), 948 (w), 887 (m), 809 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV):  $m/z$  (%) = 346 (34), 262 (18), 234 (22), 218 (30), 202 (67), 191 (100).

**MS** (EI, HR, 70 eV):  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_8$ ,  $m/z$  = calc.: 346.1654, found: 346.1650.

**II.12. Synthesis of (Z)-2,2'-(11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocine-3,8-diyl)bis(ethan-1-amine) (6b)**



(Z)-3,8-Bis(2-azidoethyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocine (**5b**, 68 mg, 196  $\mu\text{mol}$ ) and triphenylphosphine (113 mg, 431  $\mu\text{mol}$ ) were dissolved in dry THF. After the addition of water (71.0  $\mu\text{L}$ , 392  $\mu\text{mol}$ ) the reaction mixture was stirred for 4 h at room temperature and afterwards diluted with water. The solution was acidified with 1 M hydrochloric acid solution and washed with DCM (3  $\times$  50 mL). The aqueous solution was neutralized with 1 M sodium hydroxide solution and extracted at pH > 7 with DCM. The combined organic layers were washed with saturated sodium chloride solution, dried over magnesium sulfate and the solvent was removed in vacuo to obtain a yellow solid. (55.0 mg, 187  $\mu\text{mol}$ , 95%).

**R<sub>f</sub>**: 0.01 (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz, D<sub>2</sub>O, 300 K):  $\delta$  = 7.11 (d, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, 2 H, H-6), 7.03 (dd, <sup>3</sup>J = 7.9 Hz, <sup>4</sup>J = 1.7 Hz, 2 H, H-5), 6.83 (d, <sup>4</sup>J = 1.6 Hz, 2 H, H-3), 3.17 (t, <sup>3</sup>J = 6.2 Hz, 4 H, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>), 2.87 (s, 4 H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 2.86 (m, 4 H, H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>) ppm.

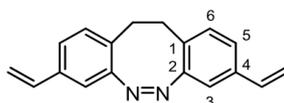
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz, D<sub>2</sub>O, 300 K):  $\delta$  = 154.1 (C-2), 136.7 (C-4), 130.7 (C-6), 128.5 (C-1), 128.1 (C-5), 119.0 (C-3), 40.1 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>), 32.1 (N<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 30.5 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2944 (w), 1777 (w), 1671 (s), 1520 (w), 1469 (w), 1434 (w), 1135 (vs), 962 (m), 839 (m), 812 (s), 797 (s), 750 (w), 723 (s), 704 (s) cm<sup>-1</sup>.

**MS** (EI, 70 eV): m/z (%) = 294 (1), 265 (100), 236 (11), 220 (35), 205 (54).

**MS** (EI, HR, 70 eV): C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>, m/z = calc.: 294.1845, found: 294.1839.

### II.13. Synthesis of (Z)-3,8-divinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine (7)



Under a  $N_2$  atmosphere tosylchloride (325 mg, 1.71 mmol) and DMAP (27 mg, 223  $\mu$ mol) were dissolved in 4 mL dry DCM and TEA (414 mL, 2.97 mmol) was added. (Z)-2,2'-(11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocine-3,8-diyl)bis(ethan-1-ol) (**4b**, 220 mg, 742  $\mu$ mol) was dissolved in 7 mL dry DCM and added dropwise over a period of 10 min. The reaction mixture was stirred for 5 h at room temperature, followed by the addition of saturated sodium carbonate solution. After extraction with DCM the combined organic layers were washed with water and saturated sodium chloride solution and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed in vacuo and the crude product was purified on silica flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1). The isolated product from step one was dissolved under  $N_2$  atmosphere in dry THF and potassium butoxide (151 mg, 1.35 mmol) was dissolved in dry THF and added dropwise at 0 °C. The reaction mixture was stirred at 0 °C for 30 min and diluted in ethyl acetate and water. After separation, the aqueous phase was extracted with ethyl acetate twice, washed with saturated sodium chloride solution twice, and dried over magnesium sulfate. The solvent was removed under reduced pressure and the residue purified by silica flash column chromatography (cyclohexane/ethyl acetate, 1:1) to obtain yellow crystals. (139 mg, 534  $\mu$ mol, 72%).

**melting point:** 98 °C.

**R<sub>f</sub>:** 0.65 (cyclohexane/ethyl acetate, 2:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (500.1 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 7.06 (dd,  $^3J$  = 7.8 Hz,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2 H, *H*-5), 6.94 (d,  $^3J$  = 7.9 Hz, 2 H, *H*-6), 6.87 (d,  $^4J$  = 1.7 Hz, 2 H, *H*-3), 6.59 (dd,  $^2J$  = 17.6 Hz,  $^3J$  = 10.9 Hz, 2 H, *CH-CH*<sub>2</sub>), 5.66 (dd,  $^3J$  = 17.6 Hz,  $^4J$  = 0.7 Hz, 2 H, *CH-CH*<sub>2</sub> *trans*), 5.21 (dd,  $^3J$  = 10.9 Hz,  $^4J$  = 0.6 Hz, 2 H, *CH-CH*<sub>2</sub> *cis*), 2.86 (m, 4 H, *C*<sub>2</sub>*H*<sub>4</sub>) ppm.

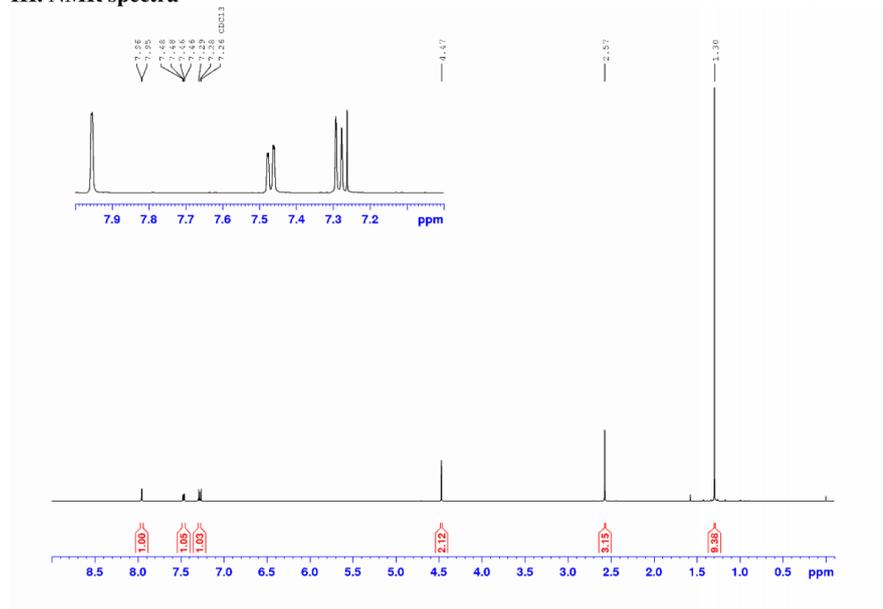
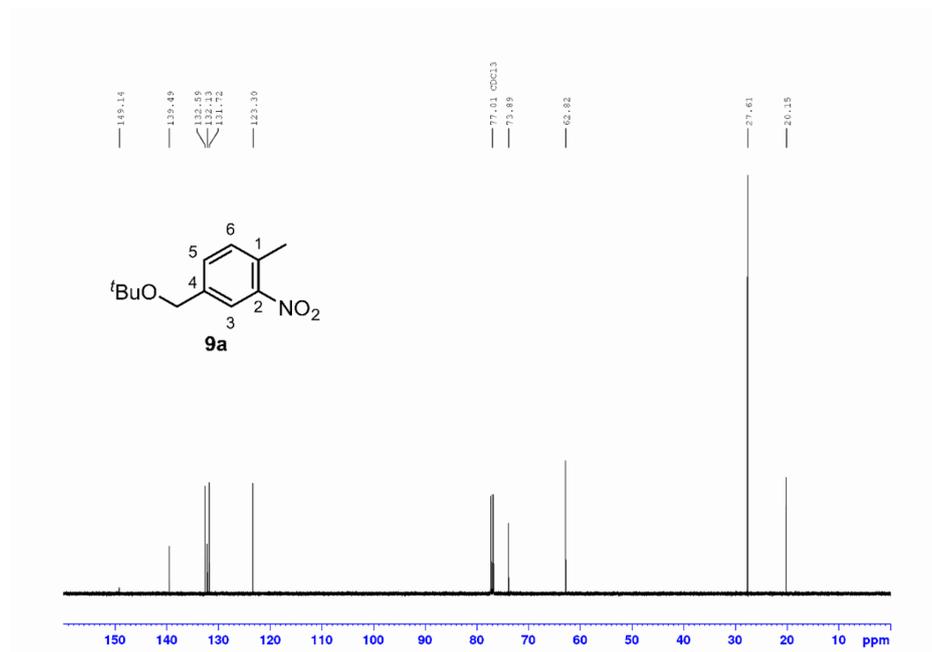
**<sup>13</sup>C-NMR** (125.8 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K):  $\delta$  = 155.4 (*C*-2), 136.2 (*C*-4), 135.8 (*CH-CH*<sub>2</sub>), 129.9 (*C*-6), 127.6 (*C*-1), 124.9 (*C*-5), 116.7 (*C*-3), 114.5 (*CH-CH*<sub>2</sub>), 31.5 (*C*<sub>2</sub>*H*<sub>4</sub>), ppm.

**IR** (ATR):  $\tilde{\nu}$  = 2021 (w), 1836 (w), 1556 (w), 1487 (w), 1434 (w), 1267 (w), 1093 (w), 997 (m), 986 (m), 956 (m), 914 (vs), 900 (s), 884 (m), 819 (s), 749 (m), 707 (w)  $cm^{-1}$ .

**MS** (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 260 (78), 215 (53), 202 (100).

**MS** (EI, HR, 70 eV):  $C_{18}H_{16}N_2$ , *m/z* = calc.: 260.1313, found: 260.1317.

## III. NMR spectra

Figure S1: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **9a** measured in deuterated chloroform.Figure S2: <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound **9a** measured in deuterated chloroform.

S17

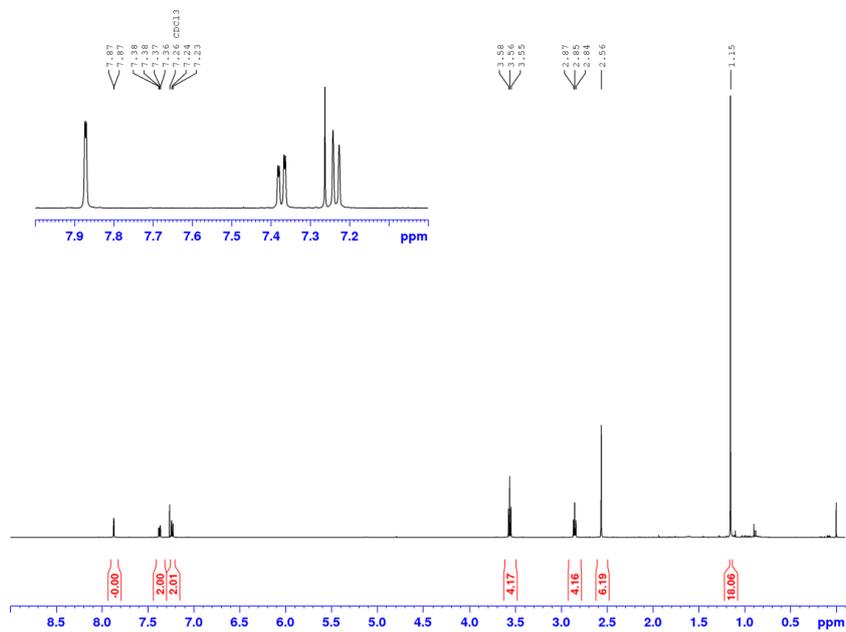


Figure S3: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **9b** measured in deuterated chloroform.

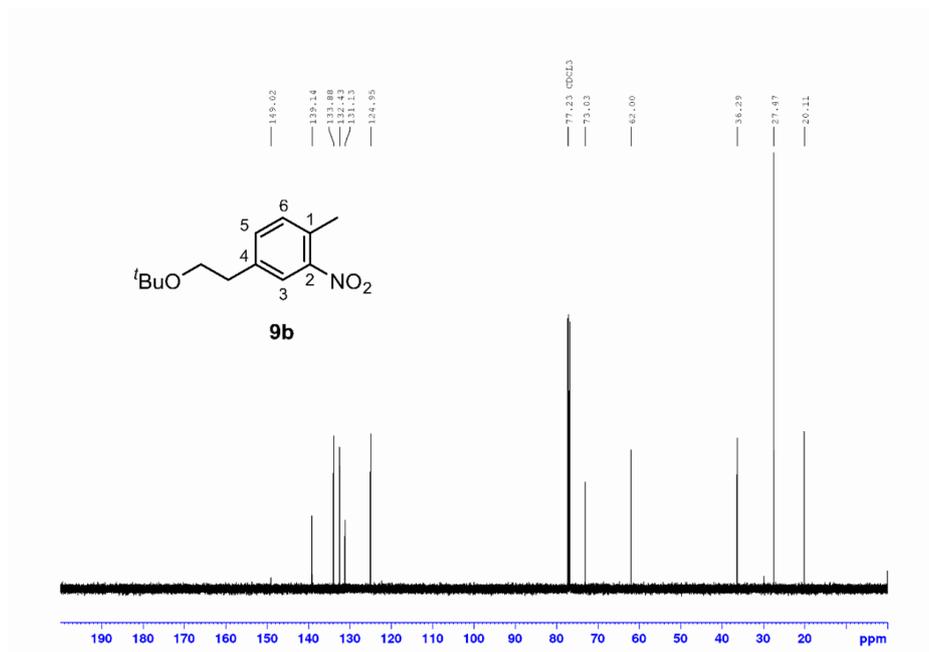


Figure S4: <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound **9b** measured in deuterated chloroform.

S18

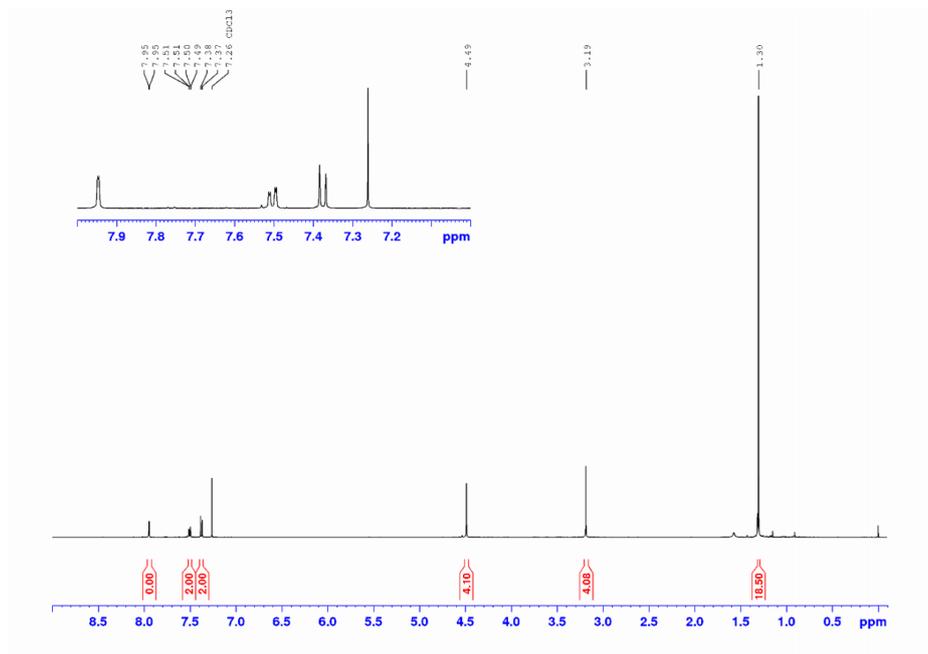


Figure S5: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **10a** measured in deuterated chloroform.

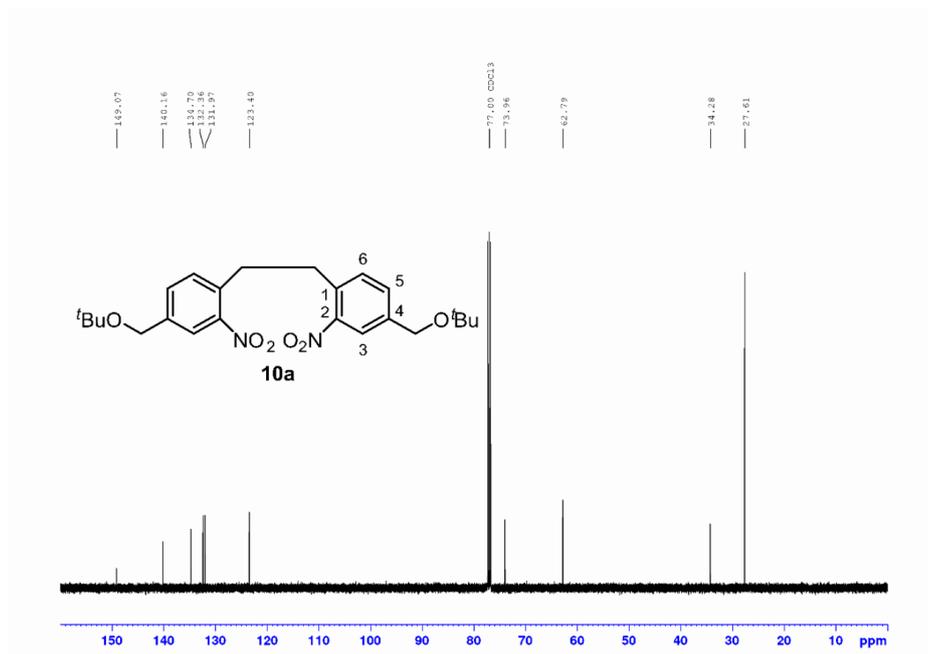


Figure S6: <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound **10a** measured in deuterated chloroform.

S19

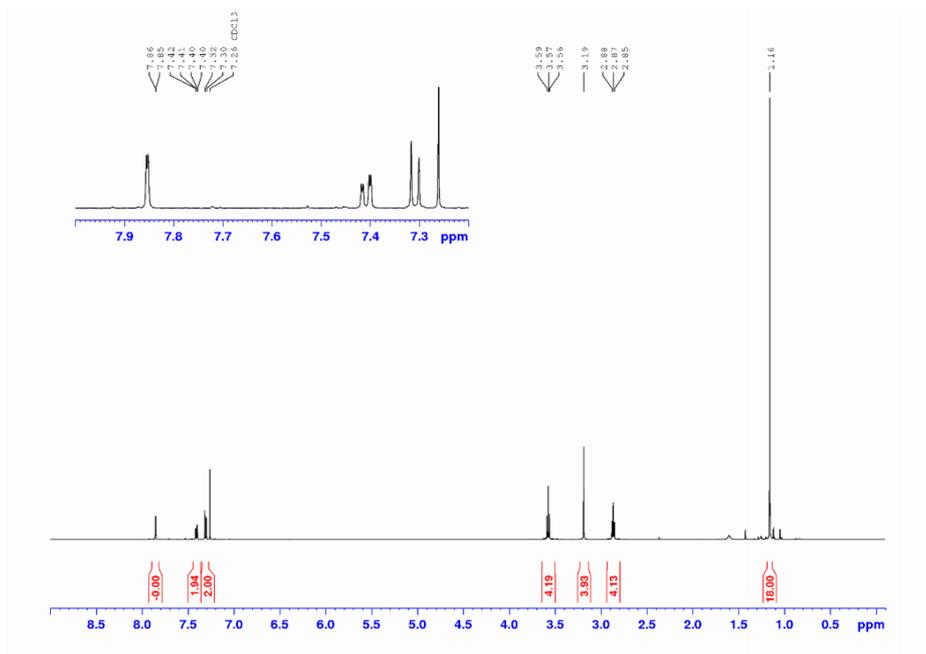


Figure S7:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound **10b** measured in deuterated chloroform.

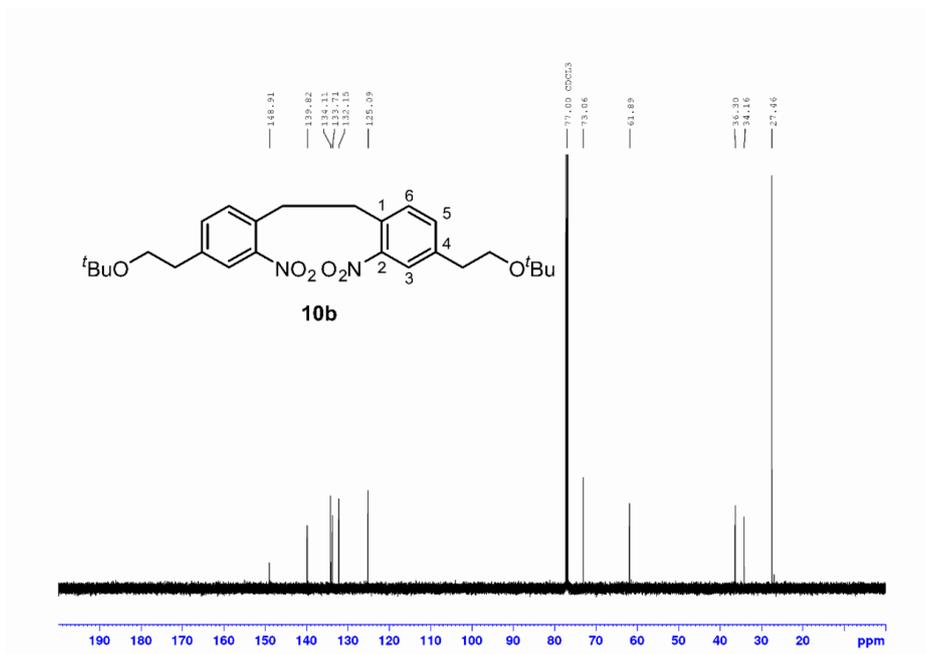


Figure S8:  $^{13}\text{C-NMR}$  spectrum of compound **10b** measured in deuterated chloroform.

S20

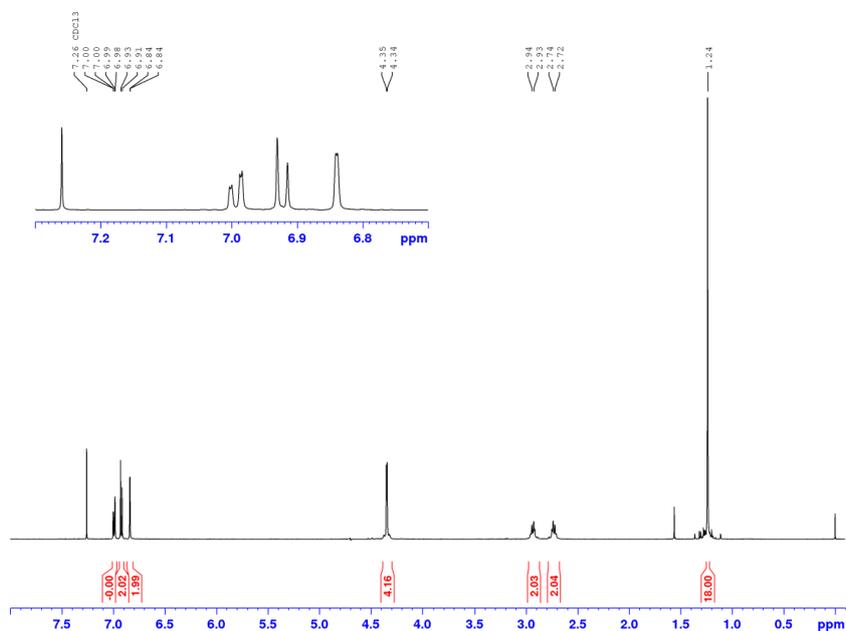


Figure S9:  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound **11a** measured in deuterated chloroform.

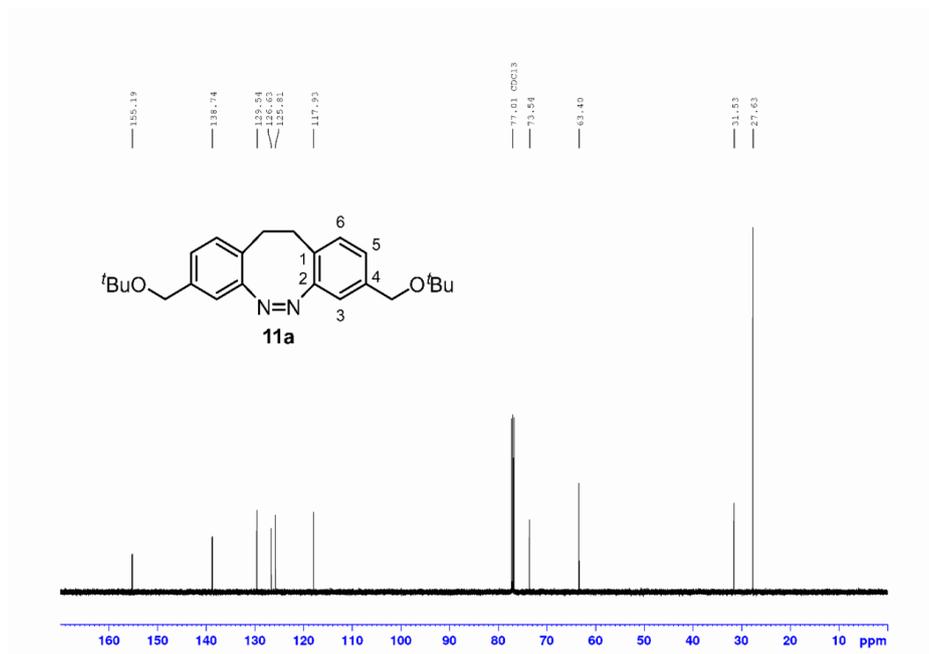


Figure S10:  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound **11a** measured in deuterated chloroform.

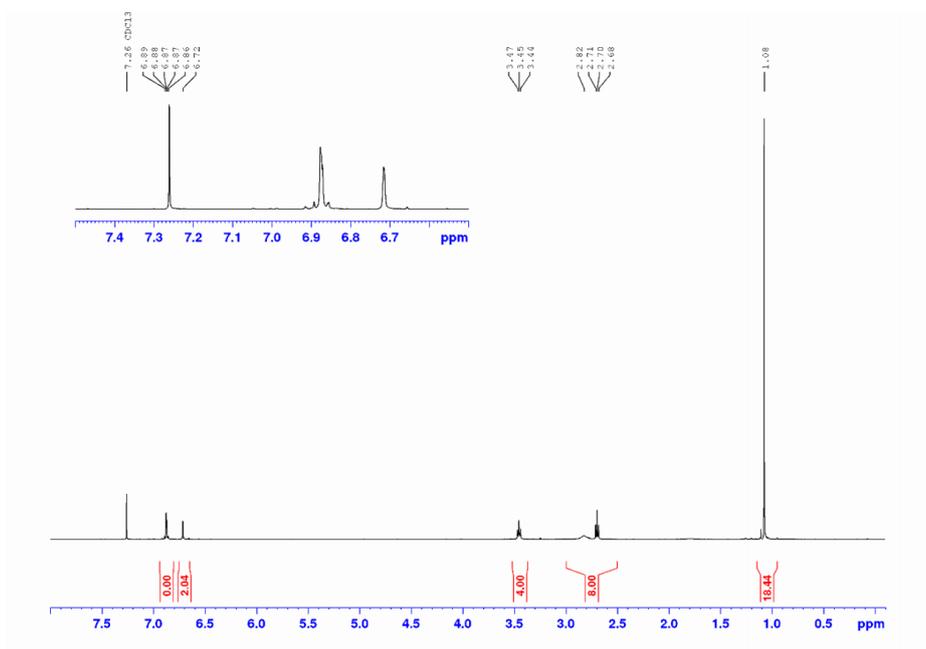


Figure S11: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **11b** measured in deuterated chloroform.

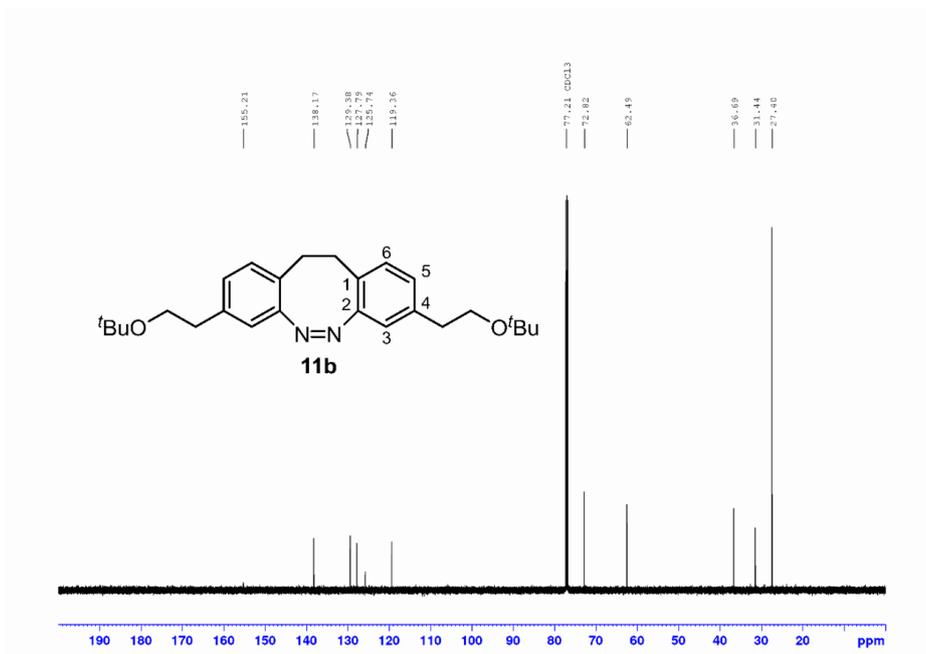


Figure S12: <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound **11b** measured in deuterated chloroform.

S22

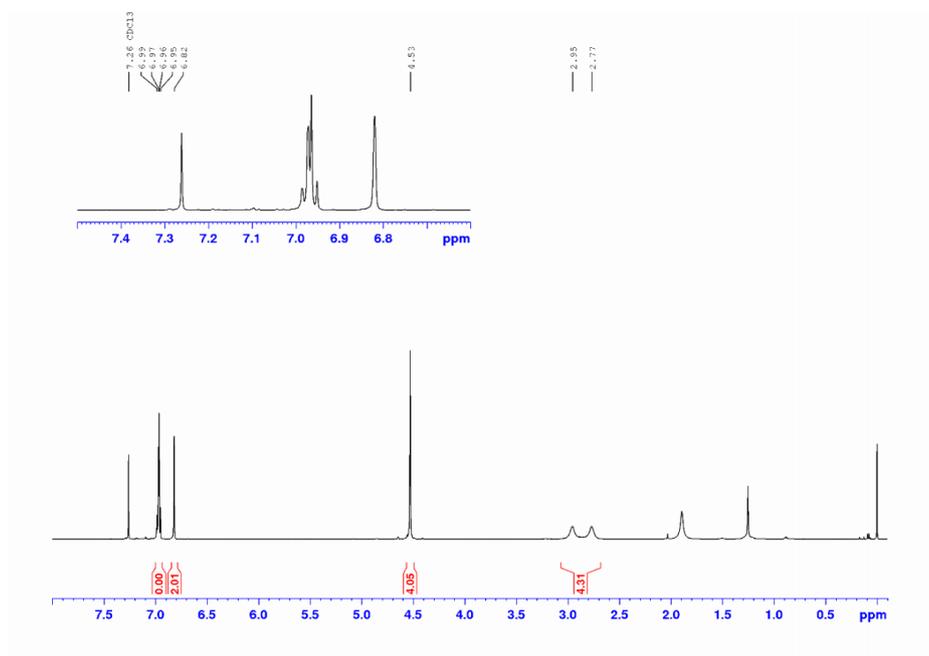


Figure S13: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **4a** measured in deuterated chloroform.

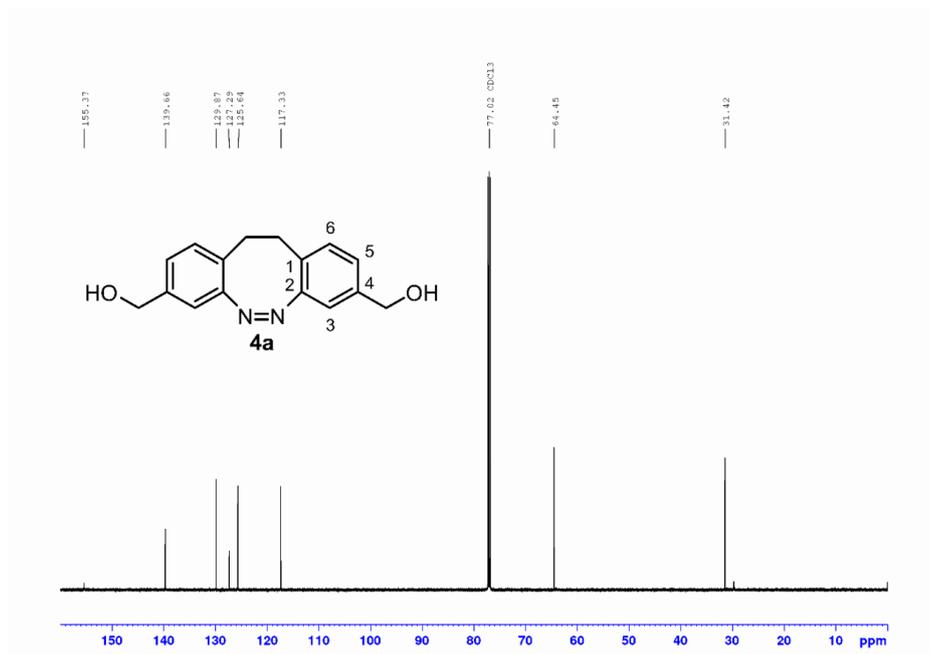


Figure S14: <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound **4a** measured in deuterated chloroform.

S23

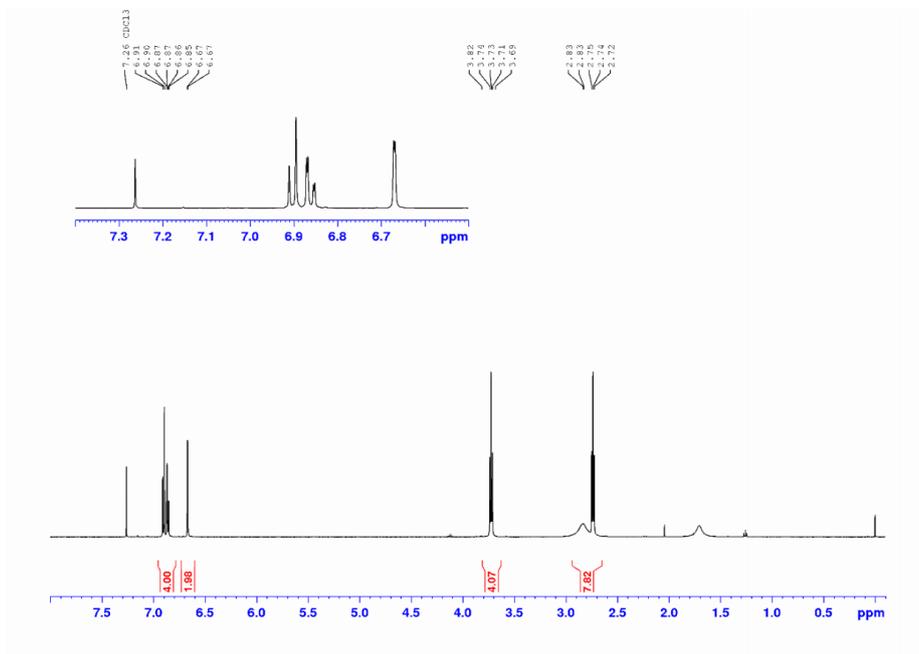


Figure S15: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **4b** measured in deuterated chloroform.

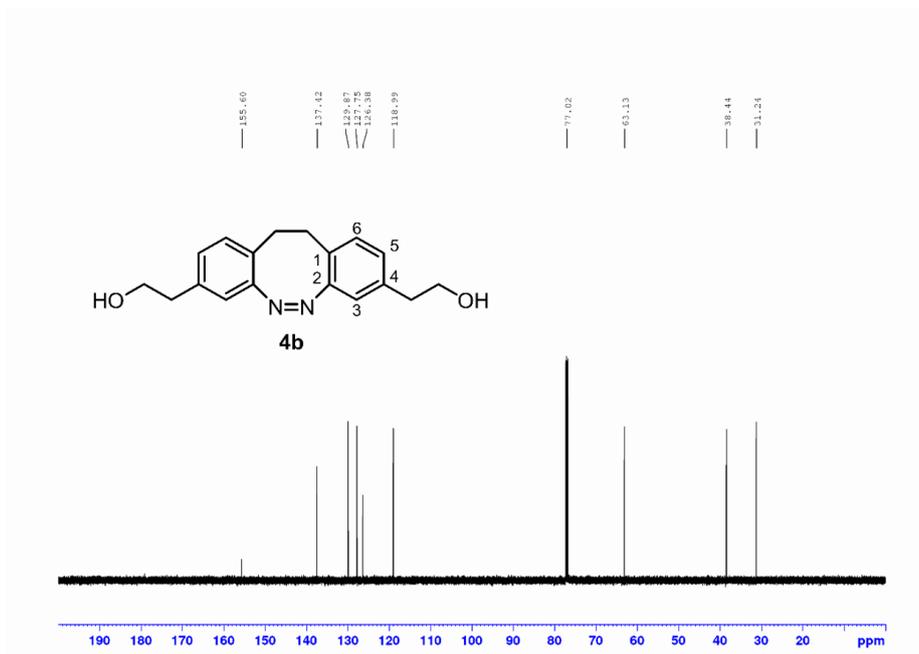


Figure S16: <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound **4b** measured in deuterated chloroform.

S24

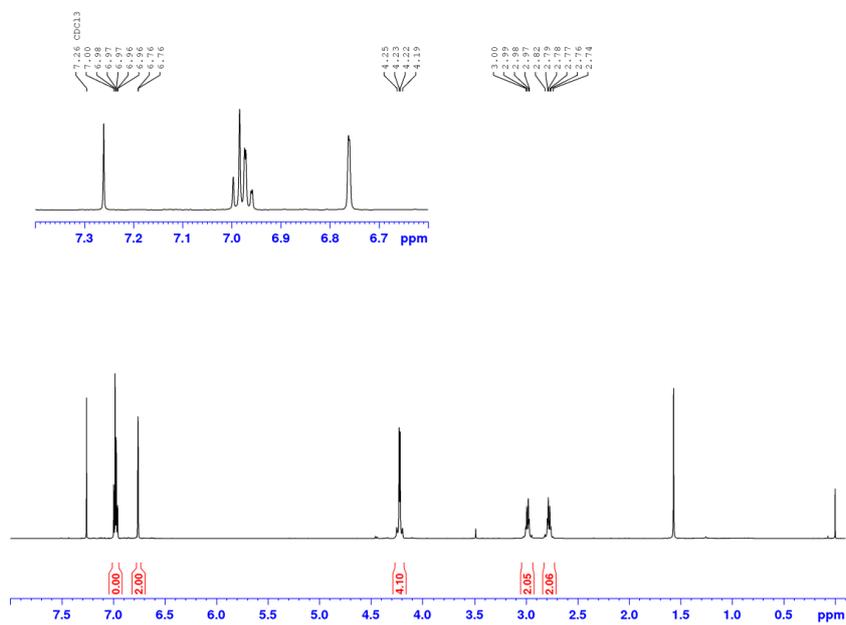


Figure S17: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **5a** measured in deuterated chloroform.

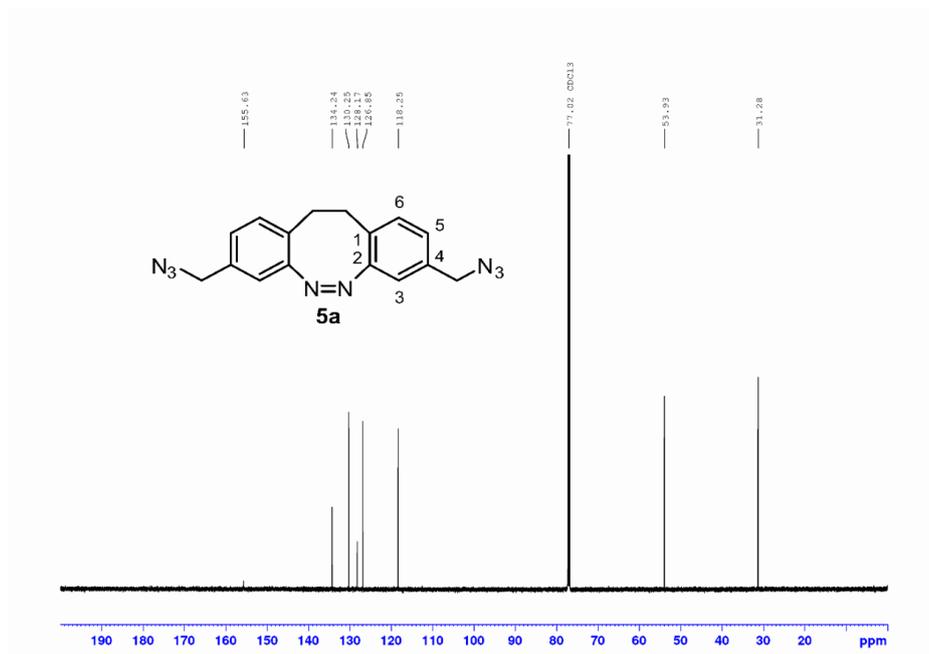


Figure S18: <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound **5a** measured in deuterated chloroform.

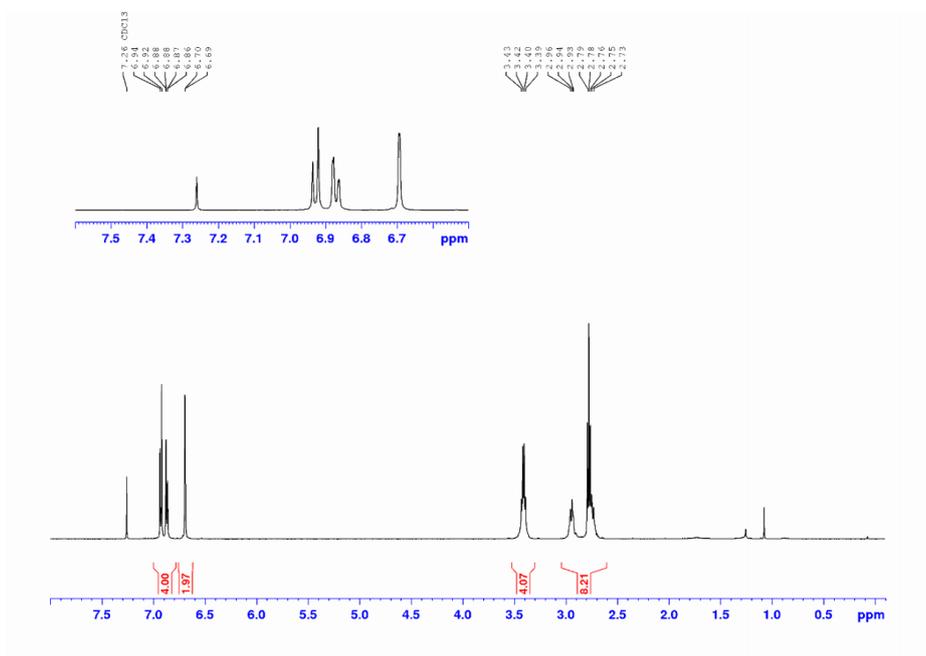


Figure S19: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **5b** measured in deuterated chloroform.

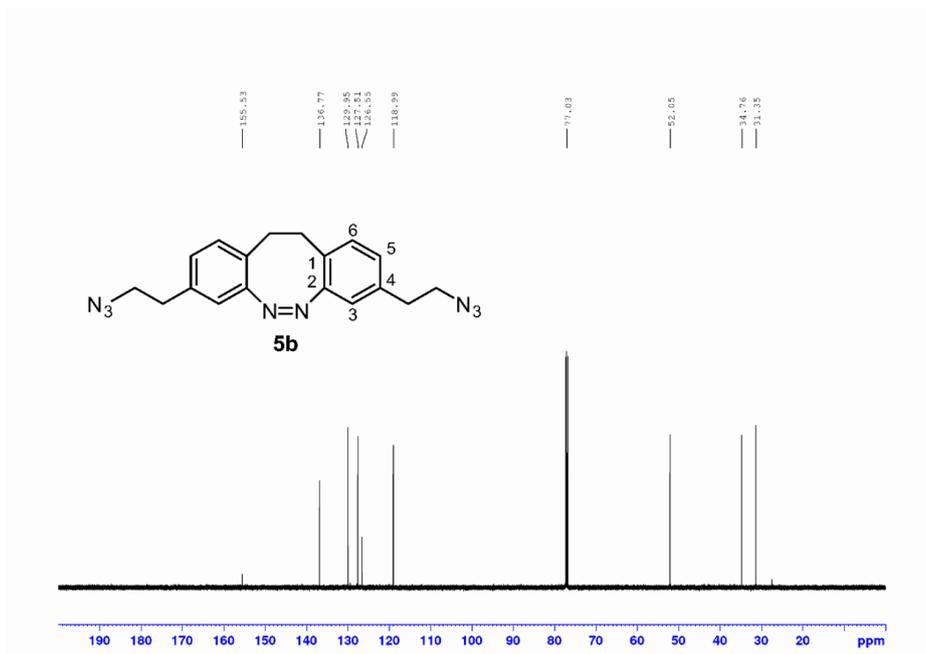


Figure S20: <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound **5b** measured in deuterated chloroform.

S26

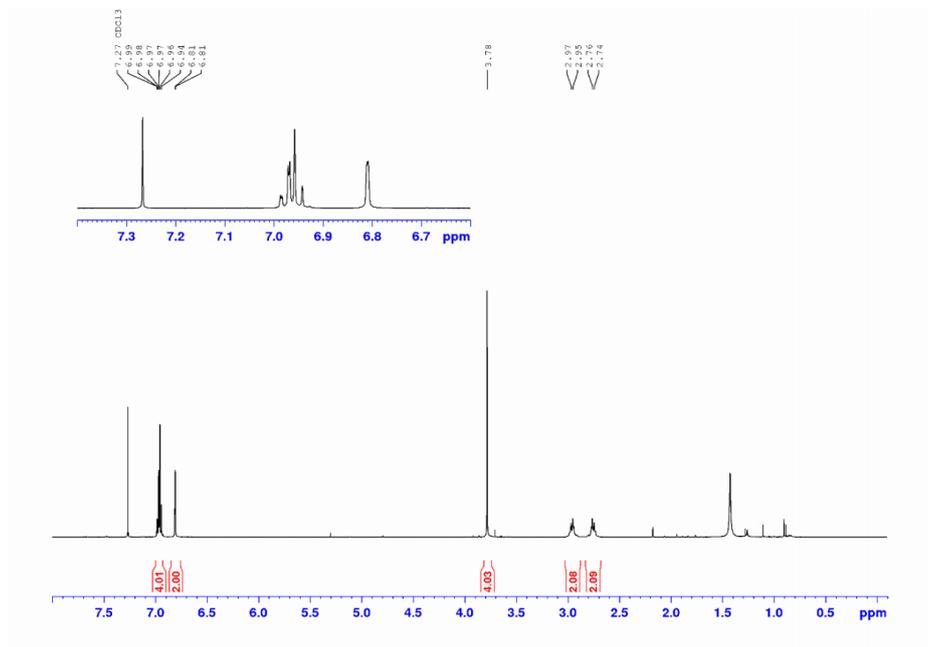


Figure S21:  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound **6a** measured in deuterated chloroform.

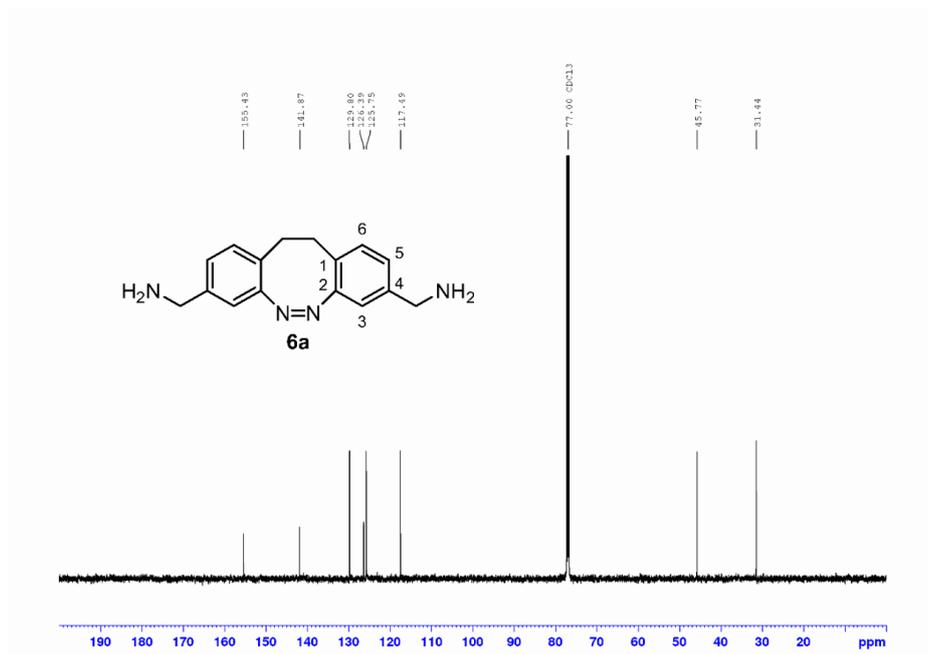


Figure S22:  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound **6a** measured in deuterated chloroform.

S27

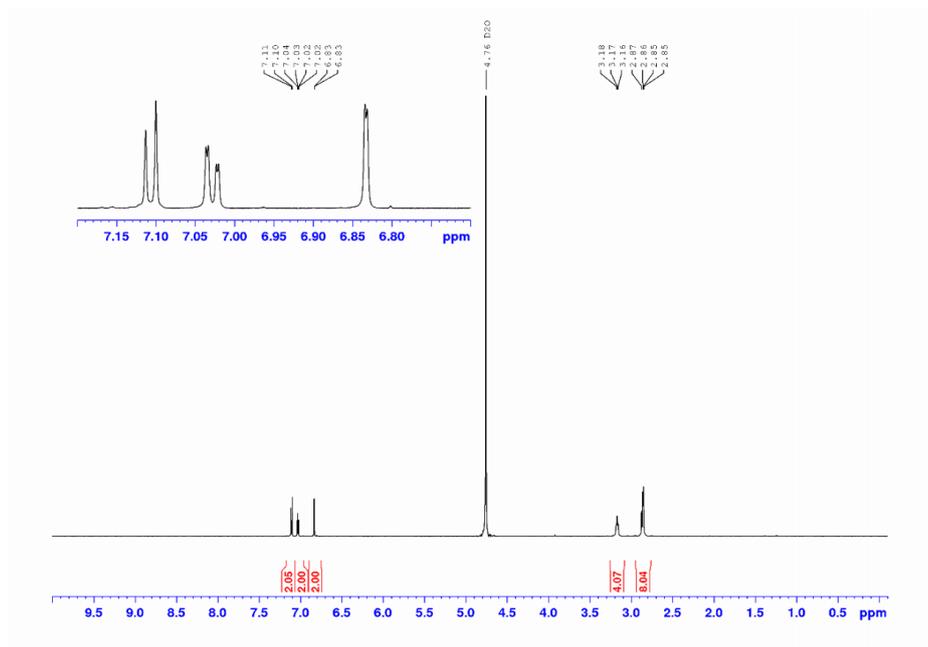


Figure S23:  $^1\text{H}$ -NMR spectrum of compound **6b** measured in deuterated water.

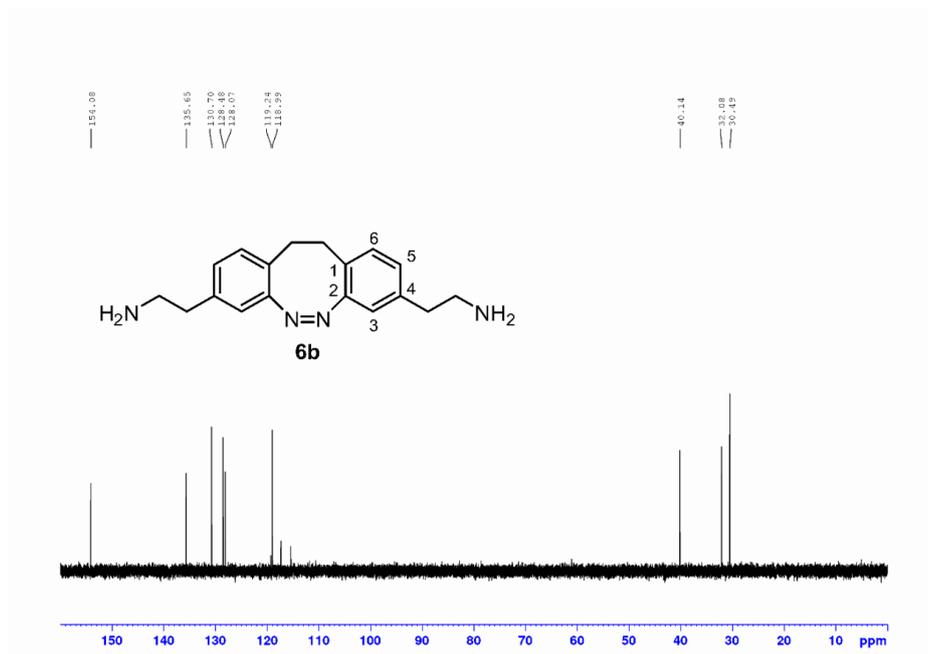


Figure S24:  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum of compound **6b** measured in deuterated water.

S28

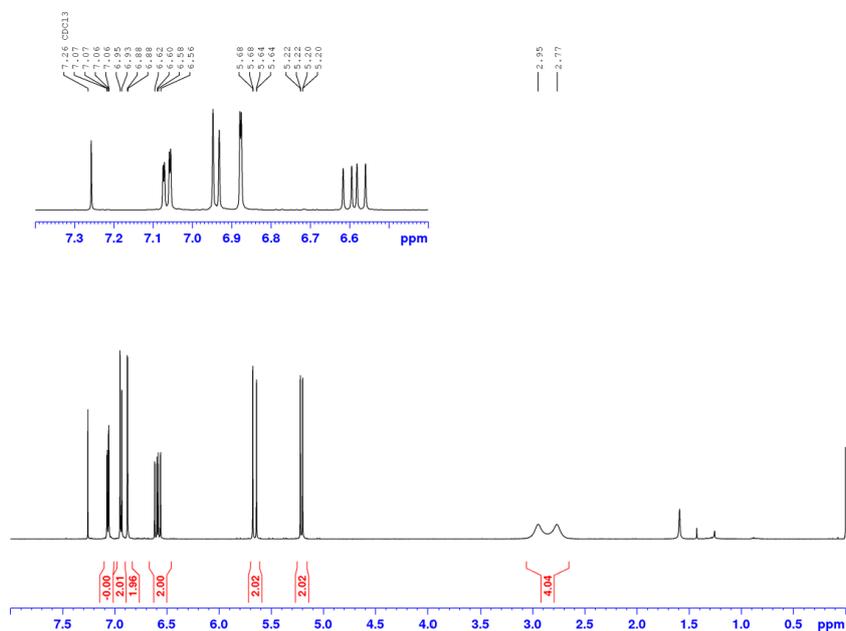


Figure S25: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound 7 measured in deuterated chloroform.

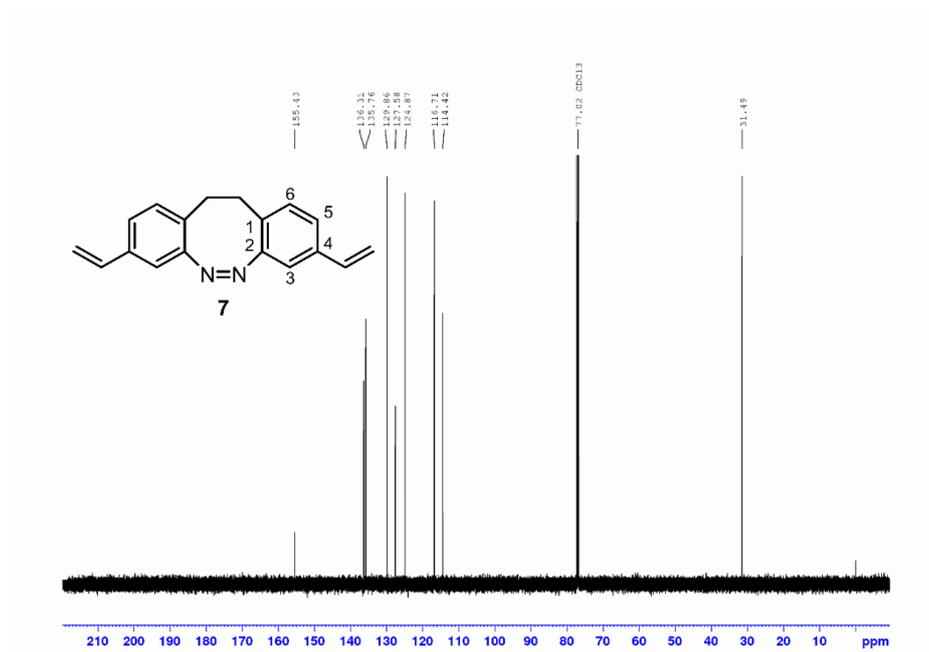
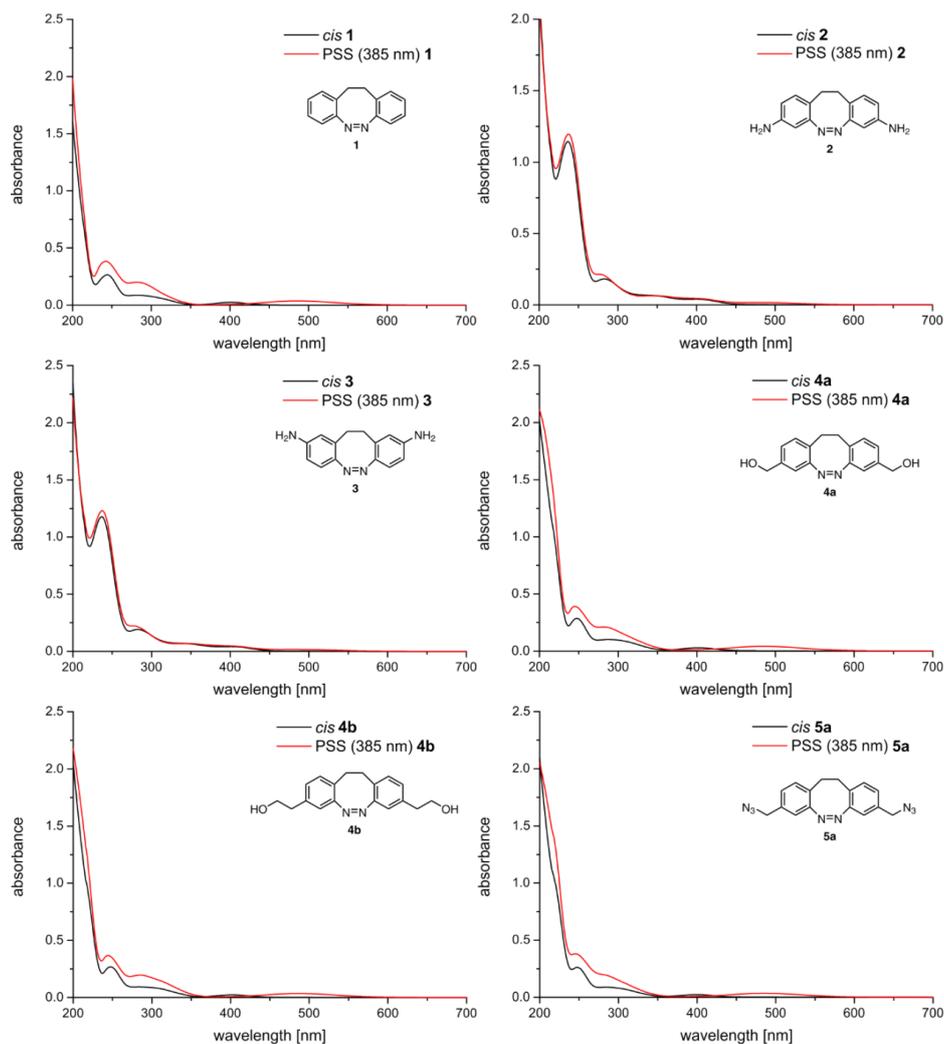


Figure S26: <sup>13</sup>C-NMR spectrum of compound 7 measured in deuterated chloroform.

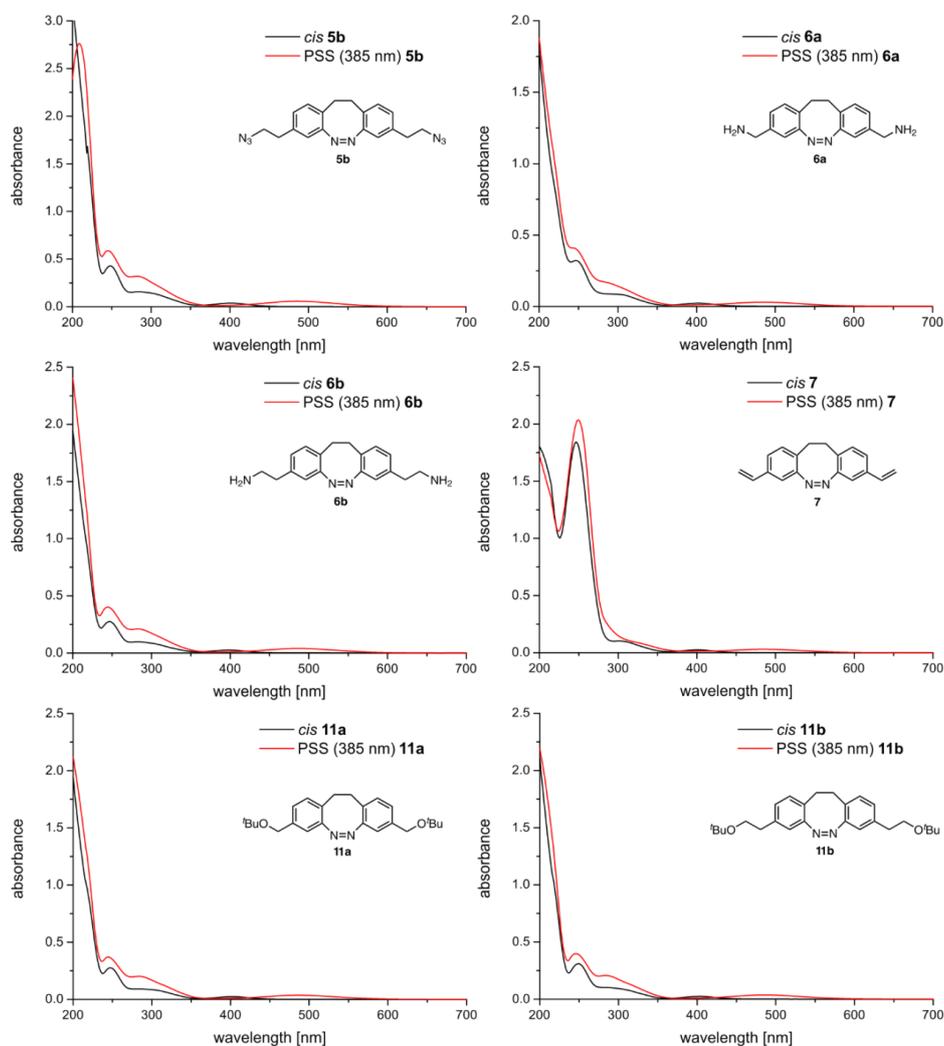
## IV. UV-vis spectra

The functionalized diazocines **1–7,11a** and **11b** were dissolved in acetonitrile (0.05 mM) under exclusion of light and UV-vis *cis* spectra (black) were recorded. Then the solutions were irradiated at 385 nm for 2 min and the UV-vis PSS spectra (red) were measured.

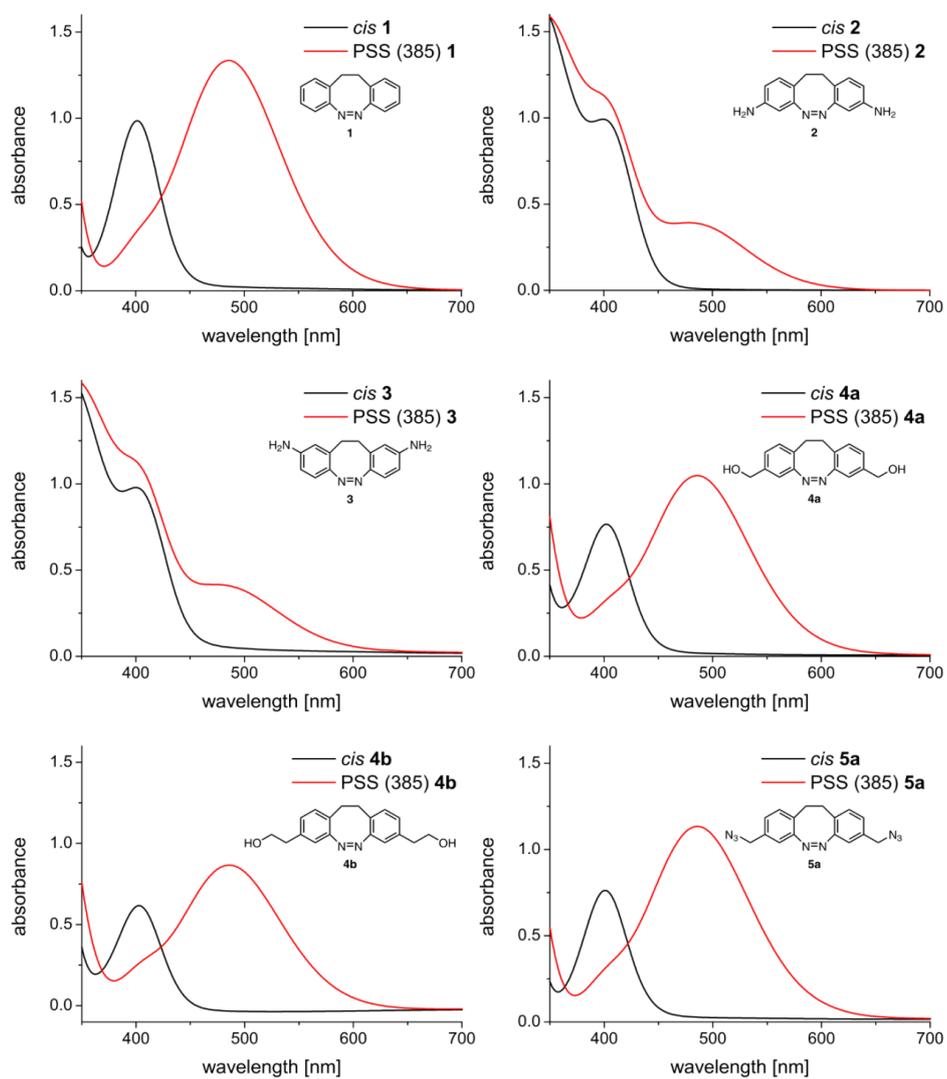


**Figure S27:** UV-vis spectra of functionalized diazocines **1**, **2**, **3**, **4a**, **4b** and **5a** spectra measured at 25 °C in acetonitrile (0.05 mM). The black line is the spectrum of the pure *cis* compound and in red the PSS after irradiation at 385 nm.

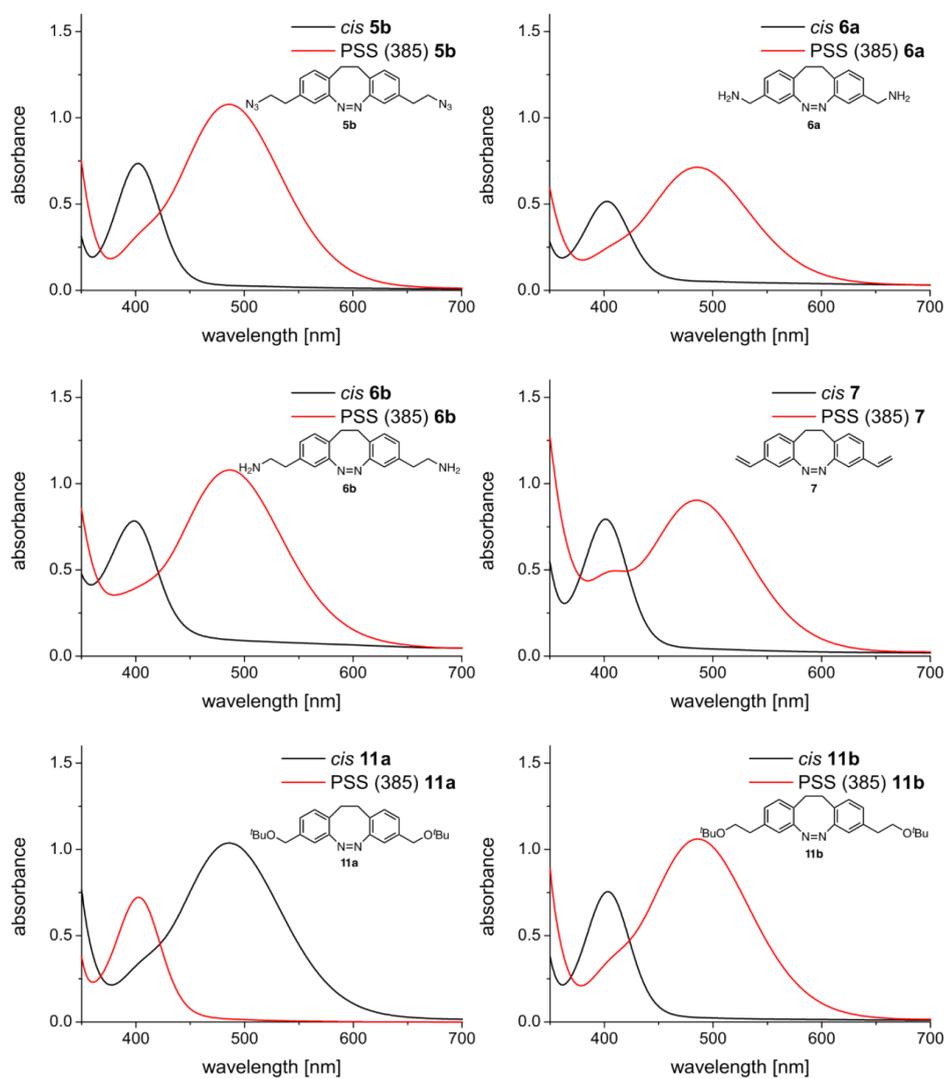
S30



**Figure S28:** UV-vis of functionalized diazocines **5b**, **6a**, **6b**, **7**, **11a** and **11b** spectra measured at 25 °C in acetonitrile 0.05mM. The black line is the spectrum of the pure *cis* compound and in red the PSS after irradiation at 385 nm.



**Figure S29:** UV-vis spectra of functionalized diazocines **1** (2.0 mM), **2** (1.3 mM), **3** (1.3 mM), **4a** (1.5 mM), **4b** (1.5 mM) and **5a** (1.0 mM) spectra measured at 25 °C in acetonitrile. The black line is the spectrum of the pure *cis* compound and the red the PSS after irradiation at 385 nm.



**Figure S30:** UV-vis of functionalized diazocenes **5b** (1.7 mM), **6a** (1.2 mM), **6b** (1.6 mM), **7** (1.6 mM), **11a** (1.5 mM) and **11b** (1.5 mM) spectra measured at 25 °C in acetonitrile. The black line is the spectrum of the pure *cis* compound and in red the PSS after irradiation at 385 nm.

## V. Photochemical experiments

### Photostationary states (PSS 385 nm)

Photostationary states (PSS) were investigated by  $^1\text{H-NMR}$  spectroscopy and measured in acetonitrile- $d_3$  at 300 K. Samples of 10 mM were prepared under exclusion of light and measured without irradiation. Afterwards the samples were irradiated for 5 min at 385 nm outside the NMR spectrometer and under ventilation. After recording the samples were irradiated again under the same conditions to guarantee no further isomerization and recorded a second time. Integration of the relevant signals in the  $^1\text{H-NMR}$  spectra leads to the PSS at 385 nm.

### NMR spectra at PSS (385 nm)

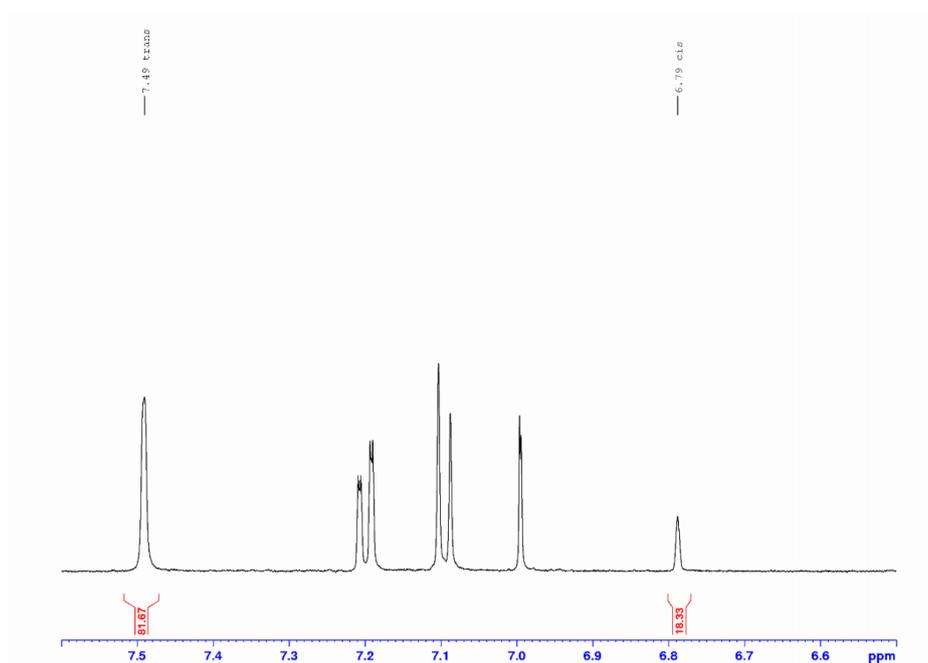


Figure S31:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound **11a** at PSS (385 nm).

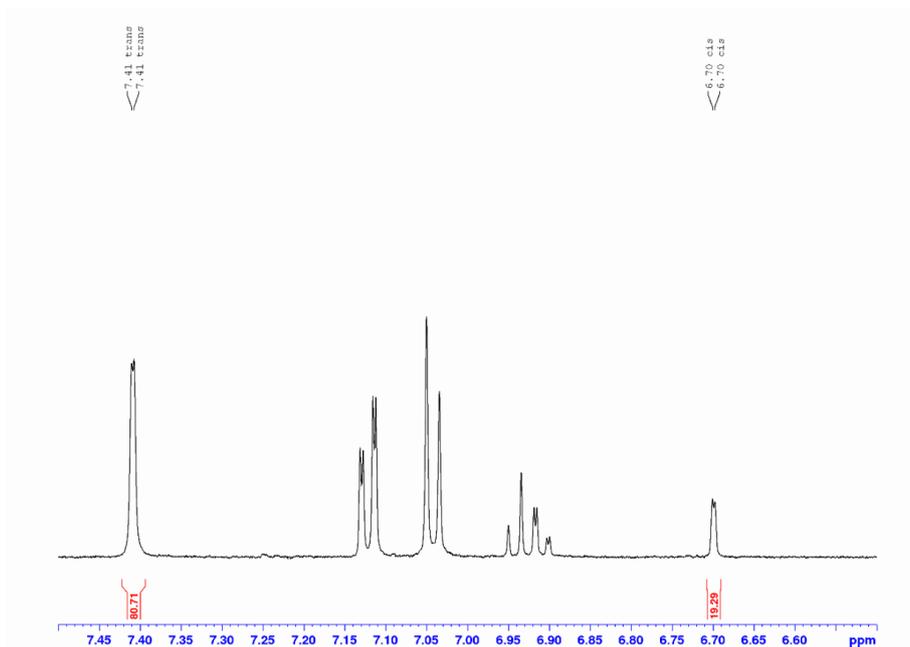


Figure S32: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **11b** at PSS (385 nm).

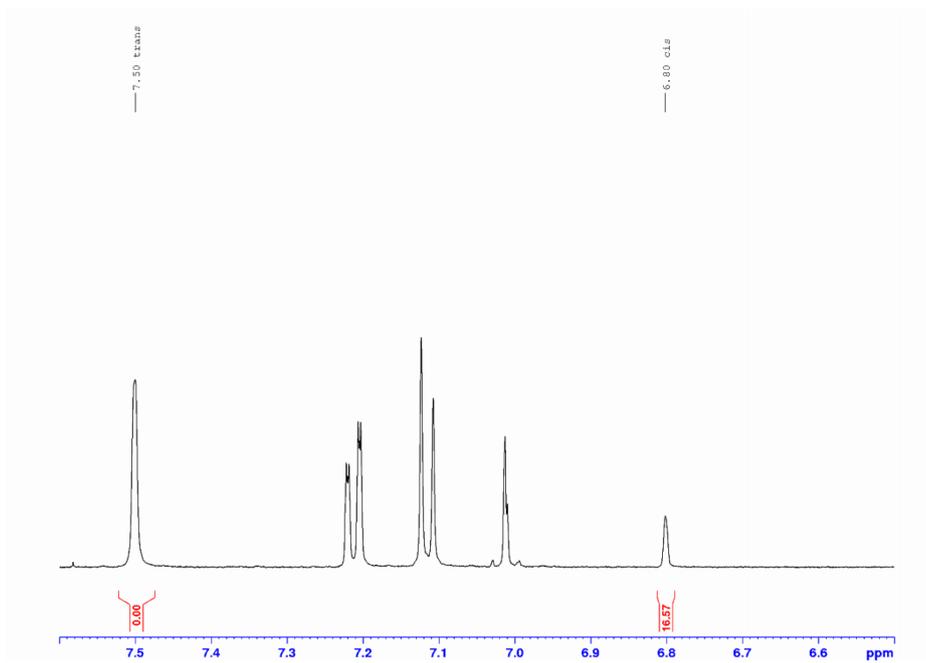


Figure S33: <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **4a** at PSS (385 nm).

S35

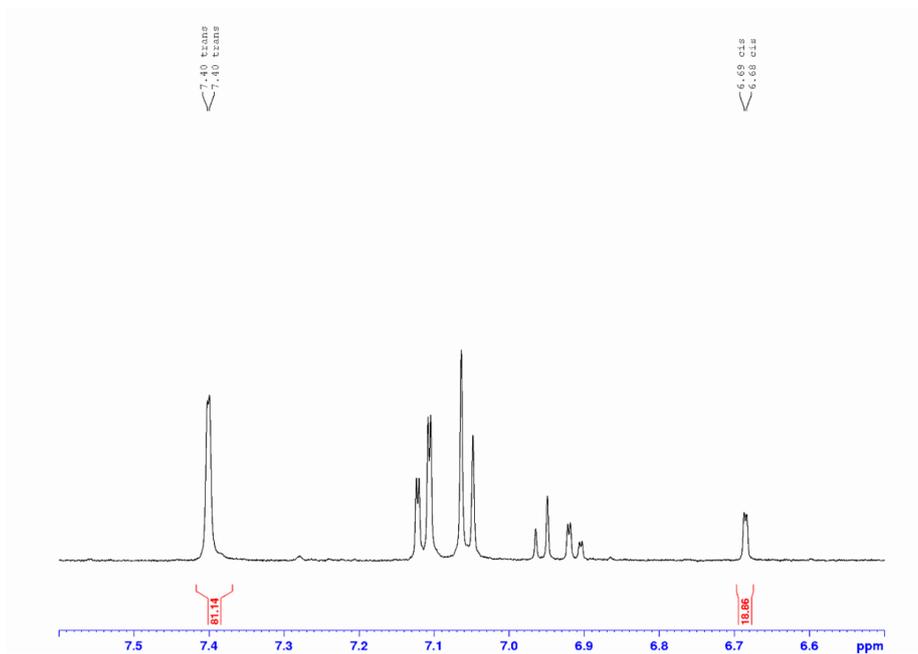


Figure S34:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound **4b** at PSS (385 nm).

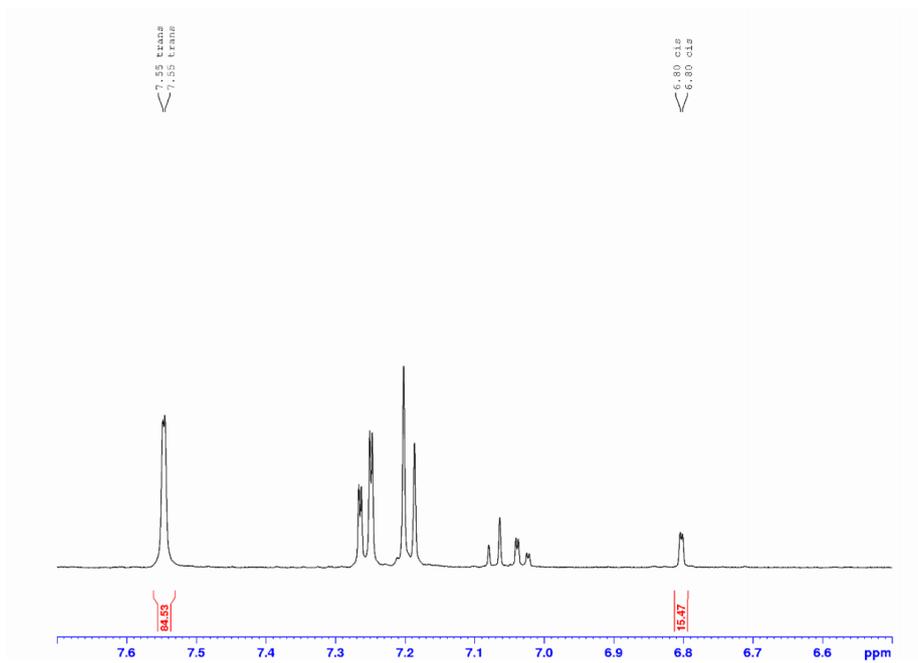
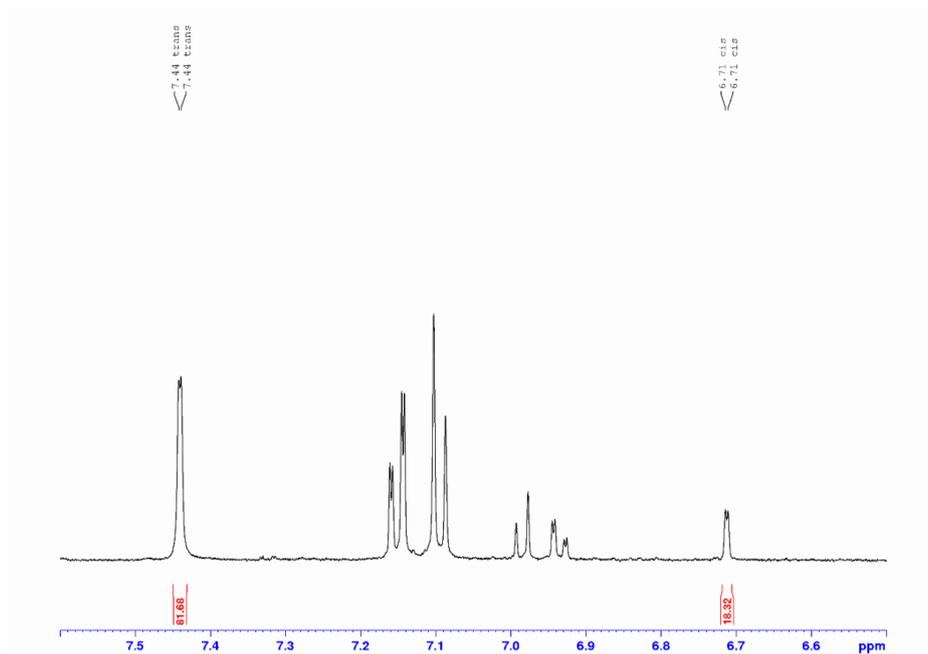
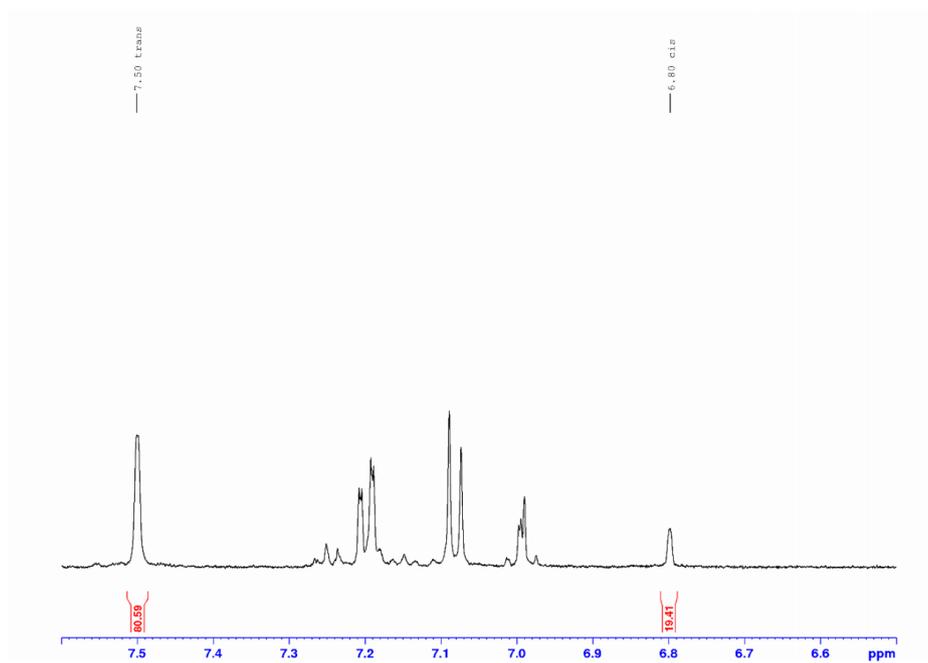


Figure S35:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound **5a** at PSS (385 nm).

S36



**Figure S36:** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **5b** at PSS (385 nm).



**Figure S37:** <sup>1</sup>H-NMR spectrum of compound **6a** at PSS (385 nm).

S37

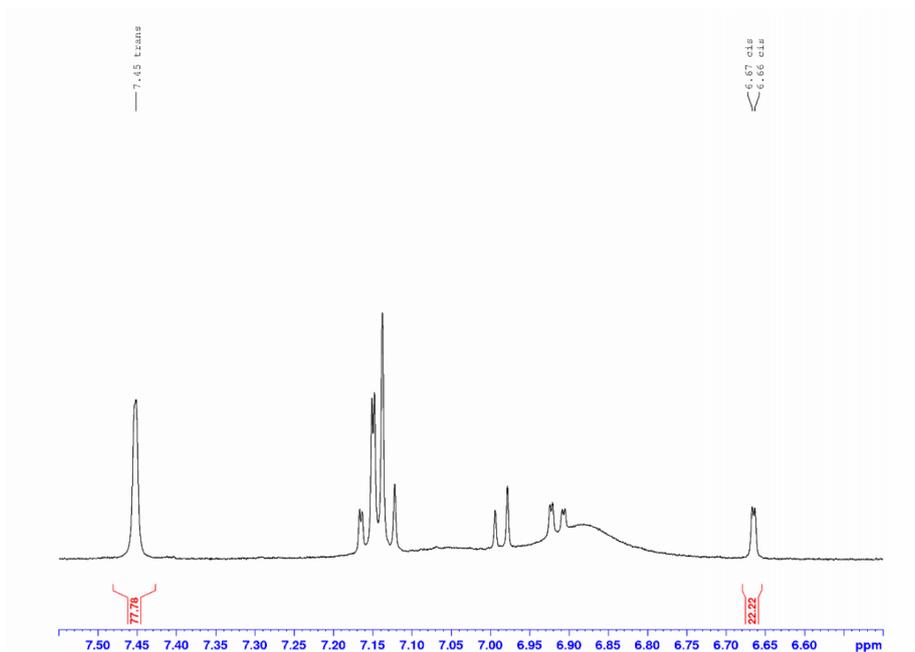


Figure S38:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound **6b** at PSS (385 nm).

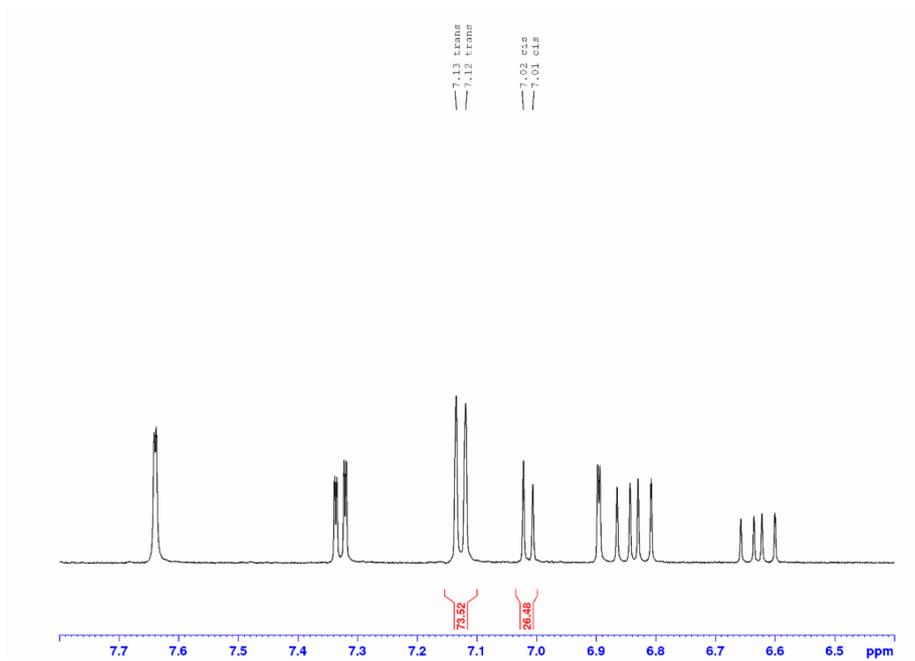


Figure S39:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound **7** at PSS (385 nm).

S38

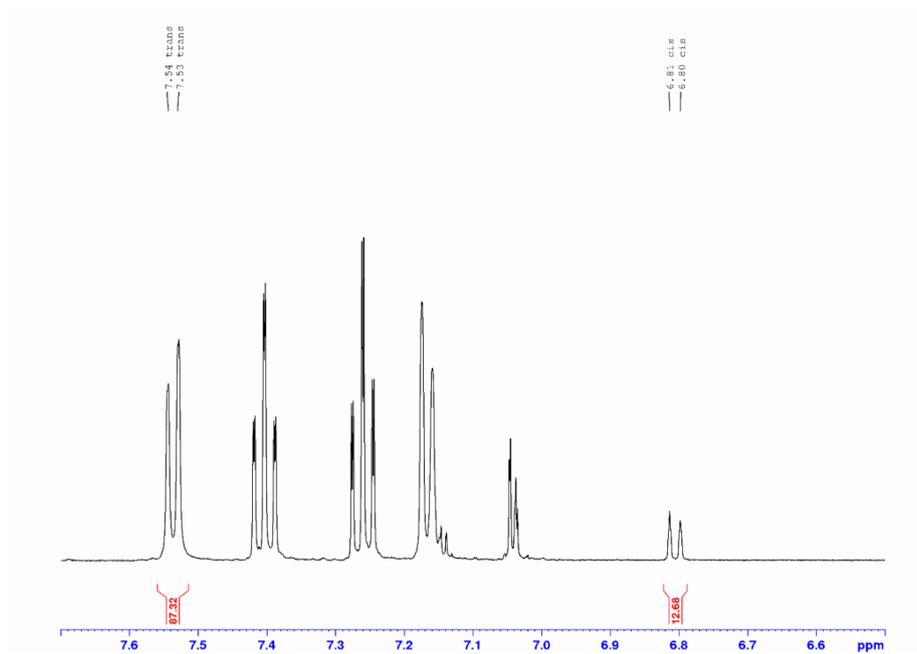


Figure S40:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound **1** at PSS (385 nm).

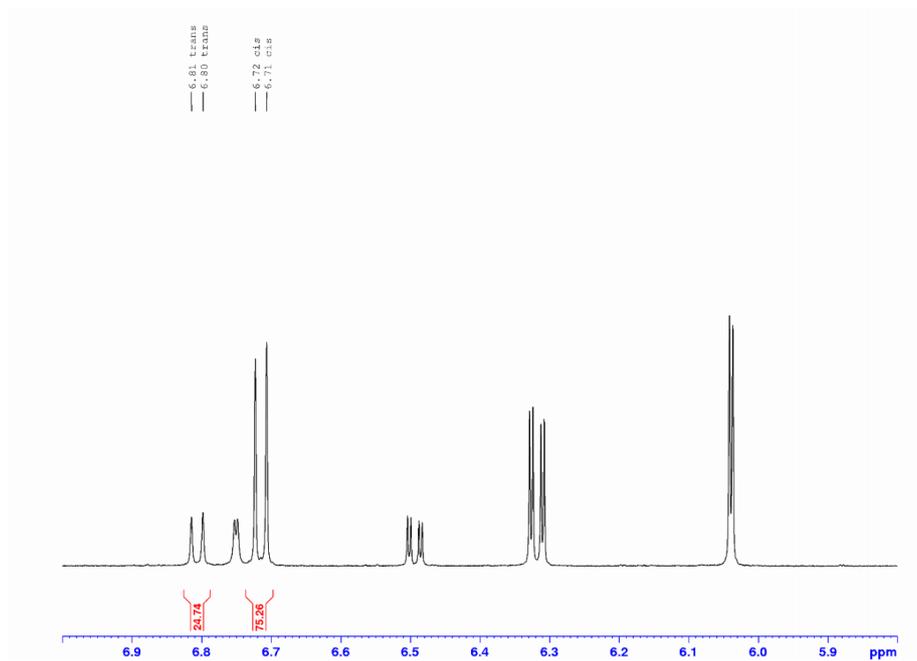


Figure S41:  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of compound **3** at PSS (385 nm).

S39

**Thermal half-lives determined by UV–vis spectroscopy**

The functionalized diazocines **1–7**, **11a** and **11b** were dissolved in acetonitrile under the exclusion of light and UV–vis *cis* spectra were recorded at 298.15 K. Then the solutions were irradiated at 385 nm for 2 min. Spectra were recorded in appropriate intervals until complete relaxation. The absorption maxima were plotted as a function of time and the reaction time constants were determined after exponential fitting.

**Table S1:** Thermal half-lives (298.15 K), determined by UV–vis spectroscopy in acetonitrile.

<b>molecule</b>	<b>concentration [mM]</b>	<b><math>t_{1/2}(\text{UV})</math> [h] at 298.15 K</b>	<b>standard error [h]</b>
<b>1</b>	2.0	15.3	0.32
<b>2</b>	1.3	24.8	0.57
<b>3</b>	1.3	20	0.80
<b>4a</b>	1.5	11.4	0.01
<b>4b</b>	1.5	16.7	0.87
<b>5a</b>	1.0	11.2	0.22
<b>5b</b>	1.7	14.0	1.10
<b>6a</b>	1.2	14.7	0.29
<b>6b</b>	1.6	10.1	0.47
<b>7</b>	1.6	13.1	1.03
<b>11a</b>	1.5	10.2	0.01
<b>11b</b>	1.5	15.9	0.36

## 7.4 Kristallographische Daten

### 7.4.1 (Z)-3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (45)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges118.

Identification code	herges118	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	
Formula weight	366.06	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 9.4880(3) Å	α = 90°.
	b = 14.6253(3) Å	β = 95.297(2)°.
	c = 19.1432(6) Å	γ = 90°.
Volume	2645.06(13) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.838 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.111 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1424	
Crystal size	0.08 x 0.12 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.755 to 27.003°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	26127	
Independent reflections	5728 [R(int) = 0.0434]	
Completeness to theta = 25.242°	98.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	5728 / 0 / 326	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0973	
R indices (all data)	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1019	
Extinction coefficient	0.0060(6)	
Largest diff. peak and hole	0.732 and -0.817 e.Å <sup>-3</sup>	

#### Comments

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.2687/0.5205). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and refined isotropic with U<sub>iso</sub>(H) = 1.2 U<sub>eq</sub>(C) using a riding model. The asymmetric unit contains two crystallographically independent molecules.

Table 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.

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Br(1)	12701(1)	5007(1)	7518(1)	61(1)
Br(2)	6144(1)	7585(1)	5802(1)	52(1)
N(1)	9360(3)	4035(2)	5347(1)	38(1)
N(2)	8376(3)	4494(2)	5050(1)	38(1)
C(1)	9556(3)	3978(2)	6105(2)	36(1)
C(2)	8733(3)	3426(2)	6503(2)	37(1)
C(3)	9184(4)	3348(3)	7217(2)	45(1)
C(4)	10350(4)	3798(3)	7526(2)	48(1)
C(5)	11102(3)	4354(3)	7112(2)	43(1)
C(6)	10742(3)	4440(2)	6403(2)	38(1)
C(7)	7433(4)	2912(2)	6218(2)	47(1)
C(8)	6412(4)	3360(2)	5667(2)	47(1)
C(9)	6321(3)	4390(2)	5729(2)	39(1)
C(10)	7343(3)	4926(2)	5452(2)	36(1)
C(11)	7305(3)	5870(2)	5462(2)	38(1)
C(12)	6223(4)	6287(2)	5777(2)	41(1)
C(13)	5172(4)	5782(3)	6058(2)	44(1)
C(14)	5237(3)	4838(2)	6024(2)	43(1)
Br(21)	8548(1)	12496(1)	3908(1)	63(1)
Br(22)	3157(1)	12456(1)	6791(1)	58(1)
N(21)	6682(3)	9758(2)	5310(1)	37(1)
N(22)	5894(3)	9732(2)	5795(1)	36(1)
C(21)	7753(3)	10458(2)	5294(2)	35(1)
C(22)	8949(3)	10412(3)	5774(2)	43(1)
C(23)	10023(4)	11031(3)	5680(2)	54(1)
C(24)	9912(4)	11669(3)	5143(2)	55(1)
C(25)	8706(4)	11669(3)	4673(2)	46(1)
C(26)	7623(3)	11058(2)	4739(2)	38(1)
C(27)	9049(4)	9659(3)	6325(2)	57(1)
C(28)	8297(4)	9828(3)	6959(2)	58(1)
C(29)	7003(3)	10435(2)	6906(2)	40(1)
C(30)	5968(3)	10430(2)	6341(2)	35(1)
C(31)	4816(3)	11019(2)	6302(2)	38(1)
C(32)	4690(3)	11617(2)	6848(2)	41(1)
C(33)	5650(4)	11618(3)	7435(2)	47(1)
C(34)	6794(4)	11033(3)	7454(2)	46(1)

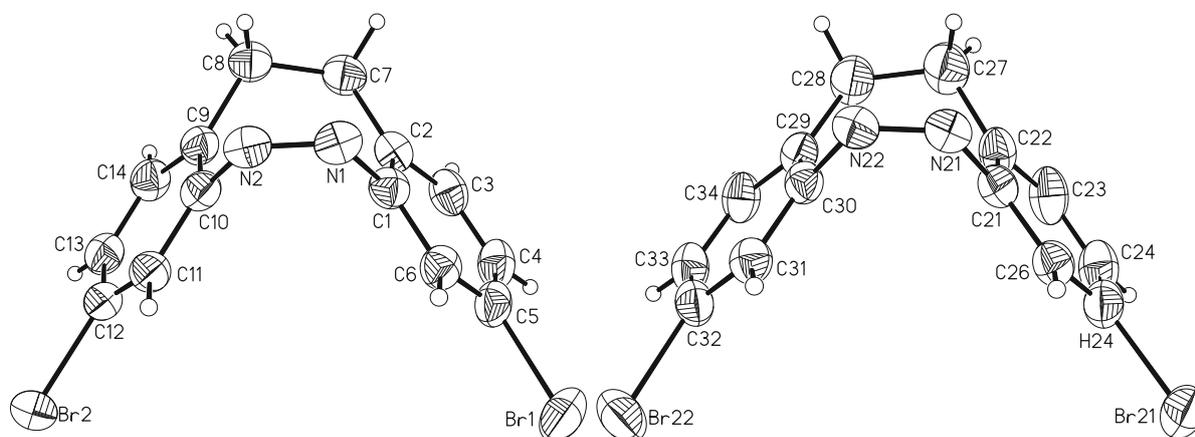


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

Br(1)-C(5)	1.897(4)	Br(21)-C(25)	1.895(4)
Br(2)-C(12)	1.901(3)	Br(22)-C(32)	1.898(3)
N(1)-N(2)	1.244(4)	N(21)-N(22)	1.245(4)
N(1)-C(1)	1.449(4)	N(21)-C(21)	1.445(4)
N(2)-C(10)	1.446(4)	N(22)-C(30)	1.458(4)
C(1)-C(6)	1.390(5)	C(21)-C(26)	1.375(5)
C(1)-C(2)	1.396(4)	C(21)-C(22)	1.394(5)
C(2)-C(3)	1.399(5)	C(22)-C(23)	1.388(5)
C(2)-C(7)	1.503(5)	C(22)-C(27)	1.522(5)
C(3)-C(4)	1.373(5)	C(23)-C(24)	1.385(6)
C(4)-C(5)	1.379(5)	C(24)-C(25)	1.388(6)
C(5)-C(6)	1.373(5)	C(25)-C(26)	1.376(5)
C(7)-C(8)	1.514(5)	C(27)-C(28)	1.484(6)
C(8)-C(9)	1.513(5)	C(28)-C(29)	1.511(5)
C(9)-C(14)	1.384(5)	C(29)-C(30)	1.392(5)
C(9)-C(10)	1.389(4)	C(29)-C(34)	1.393(5)
C(10)-C(11)	1.382(4)	C(30)-C(31)	1.389(5)
C(11)-C(12)	1.379(5)	C(31)-C(32)	1.377(5)
C(12)-C(13)	1.389(5)	C(32)-C(33)	1.379(5)
C(13)-C(14)	1.383(5)	C(33)-C(34)	1.380(5)
N(2)-N(1)-C(1)	120.7(3)	N(22)-N(21)-C(21)	120.6(3)
N(1)-N(2)-C(10)	120.7(3)	N(21)-N(22)-C(30)	121.4(3)
C(6)-C(1)-C(2)	122.0(3)	C(26)-C(21)-C(22)	123.4(3)
C(6)-C(1)-N(1)	114.1(3)	C(26)-C(21)-N(21)	117.1(3)
C(2)-C(1)-N(1)	123.6(3)	C(22)-C(21)-N(21)	118.9(3)
C(1)-C(2)-C(3)	116.3(3)	C(23)-C(22)-C(21)	116.5(3)
C(1)-C(2)-C(7)	125.0(3)	C(23)-C(22)-C(27)	124.3(3)
C(3)-C(2)-C(7)	118.7(3)	C(21)-C(22)-C(27)	119.1(3)
C(4)-C(3)-C(2)	122.9(3)	C(24)-C(23)-C(22)	122.0(4)
C(3)-C(4)-C(5)	118.3(3)	C(23)-C(24)-C(25)	118.8(4)
C(6)-C(5)-C(4)	121.8(3)	C(26)-C(25)-C(24)	121.2(4)
C(6)-C(5)-Br(1)	118.3(3)	C(26)-C(25)-Br(21)	118.6(3)
C(4)-C(5)-Br(1)	119.9(3)	C(24)-C(25)-Br(21)	120.1(3)
C(5)-C(6)-C(1)	118.6(3)	C(21)-C(26)-C(25)	118.1(3)
C(2)-C(7)-C(8)	119.1(3)	C(28)-C(27)-C(22)	116.2(3)
C(9)-C(8)-C(7)	114.4(3)	C(27)-C(28)-C(29)	119.5(3)
C(14)-C(9)-C(10)	117.3(3)	C(30)-C(29)-C(34)	116.7(3)
C(14)-C(9)-C(8)	123.6(3)	C(30)-C(29)-C(28)	123.9(3)
C(10)-C(9)-C(8)	119.0(3)	C(34)-C(29)-C(28)	119.4(3)
C(11)-C(10)-C(9)	122.6(3)	C(31)-C(30)-C(29)	122.3(3)
C(11)-C(10)-N(2)	117.6(3)	C(31)-C(30)-N(22)	114.1(3)
C(9)-C(10)-N(2)	119.2(3)	C(29)-C(30)-N(22)	123.1(3)
C(12)-C(11)-C(10)	118.0(3)	C(32)-C(31)-C(30)	118.4(3)
C(11)-C(12)-C(13)	121.6(3)	C(31)-C(32)-C(33)	121.4(3)
C(11)-C(12)-Br(2)	119.0(3)	C(31)-C(32)-Br(22)	119.2(3)
C(13)-C(12)-Br(2)	119.3(3)	C(33)-C(32)-Br(22)	119.4(3)
C(14)-C(13)-C(12)	118.4(3)	C(32)-C(33)-C(34)	118.6(3)
C(13)-C(14)-C(9)	122.0(3)	C(33)-C(34)-C(29)	122.4(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
Br(1)	37(1)	87(1)	57(1)	-25(1)	-4(1)	4(1)
Br(2)	60(1)	36(1)	59(1)	-6(1)	-4(1)	0(1)
N(1)	38(1)	42(1)	34(1)	-2(1)	7(1)	-6(1)
N(2)	42(1)	39(1)	35(1)	-2(1)	5(1)	-6(1)
C(1)	37(2)	38(2)	35(2)	-3(1)	7(1)	4(1)
C(2)	40(2)	34(2)	39(2)	2(1)	7(1)	4(1)
C(3)	50(2)	46(2)	41(2)	9(2)	9(2)	10(2)
C(4)	46(2)	59(2)	37(2)	3(2)	1(2)	14(2)
C(5)	33(2)	52(2)	43(2)	-6(2)	1(1)	10(1)
C(6)	34(2)	43(2)	39(2)	-3(1)	6(1)	3(1)
C(7)	49(2)	36(2)	56(2)	3(2)	3(2)	-6(2)
C(8)	46(2)	39(2)	55(2)	1(2)	-1(2)	-7(2)
C(9)	36(2)	37(2)	43(2)	3(1)	-2(1)	-4(1)
C(10)	36(2)	40(2)	32(2)	1(1)	0(1)	-3(1)
C(11)	40(2)	36(2)	37(2)	3(1)	1(1)	-4(1)
C(12)	44(2)	37(2)	40(2)	0(1)	-6(1)	-2(1)
C(13)	36(2)	50(2)	44(2)	-2(2)	0(1)	0(1)
C(14)	34(2)	46(2)	50(2)	4(2)	3(1)	-4(1)
Br(21)	87(1)	54(1)	54(1)	8(1)	29(1)	-1(1)
Br(22)	48(1)	51(1)	78(1)	-10(1)	16(1)	9(1)
N(21)	36(1)	36(1)	38(1)	-3(1)	-2(1)	2(1)
N(22)	34(1)	34(1)	40(1)	-4(1)	-1(1)	-1(1)
C(21)	33(2)	39(2)	34(2)	-5(1)	2(1)	2(1)
C(22)	32(2)	62(2)	36(2)	-1(2)	5(1)	5(2)
C(23)	35(2)	82(3)	45(2)	-12(2)	6(2)	-9(2)
C(24)	45(2)	67(3)	56(2)	-12(2)	17(2)	-16(2)
C(25)	52(2)	47(2)	41(2)	-3(2)	14(2)	-2(2)
C(26)	38(2)	42(2)	35(2)	-4(1)	3(1)	2(1)
C(27)	40(2)	75(3)	55(2)	11(2)	3(2)	13(2)
C(28)	48(2)	72(3)	54(2)	17(2)	8(2)	13(2)
C(29)	38(2)	46(2)	35(2)	5(1)	6(1)	-2(1)
C(30)	32(1)	35(2)	39(2)	-2(1)	7(1)	-5(1)
C(31)	33(2)	40(2)	42(2)	-2(1)	3(1)	-6(1)
C(32)	37(2)	41(2)	48(2)	-6(1)	13(1)	-4(1)
C(33)	49(2)	56(2)	40(2)	-9(2)	14(2)	-8(2)
C(34)	42(2)	63(2)	33(2)	-3(2)	4(1)	-6(2)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(3)	8661	2967	7500	54
H(4)	10631	3728	8012	57
H(6)	11292	4809	6123	46
H(7A)	6894	2753	6621	57
H(7B)	7749	2330	6020	57
H(8A)	6705	3207	5198	56
H(8B)	5458	3099	5699	56
H(11)	8003	6222	5259	45
H(13)	4426	6077	6269	52
H(14)	4515	4488	6210	52
H(23)	10859	11018	5994	64
H(24)	10648	12099	5097	66
H(26)	6810	11051	4410	46
H(27A)	8672	9088	6101	68
H(27B)	10062	9553	6477	68
H(28A)	8990	10092	7321	69
H(28B)	8011	9226	7136	69
H(31)	4130	11009	5907	46
H(33)	5527	12014	7818	57
H(34)	7462	11037	7855	55

### 7.4.2 (Z)-3-Carbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (27)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges134.

Identification code	herges134	
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	252.27	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 7.7696(5) Å	α = 91.257(5)°.
	b = 8.9796(5) Å	β = 91.083(5)°.
	c = 9.1469(6) Å	γ = 110.920(4)°.
Volume	595.70(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.406 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.095 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	264	
Crystal size	? x ? x ? mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.228 to 28.003°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -12 ≤ l ≤ 12	
Reflections collected	9570	
Independent reflections	2869 [R(int) = 0.0277]	
Completeness to theta = 25.242°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2869 / 0 / 174	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.082	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0910	
R indices (all data)	R1 = 0.0430, wR2 = 0.0934	
Extinction coefficient	0.044(10)	
Largest diff. peak and hole	0.225 and -0.183 e.Å <sup>-3</sup>	

#### Comments

All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  using a riding model. The O-H H atom was located in difference map, but positioned with idealized geometry allowed to rotate but not to tip and were refined isotropic with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$  using a riding model.

Table 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.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	1598(1)	7181(1)	5400(1)	31(1)
N(2)	647(1)	6519(1)	6446(1)	31(1)
C(1)	1480(1)	6025(1)	7677(1)	28(1)
C(2)	874(1)	4414(1)	7966(1)	28(1)
C(3)	1543(1)	3924(1)	9215(1)	29(1)
C(4)	2762(2)	5048(1)	10178(1)	32(1)
C(5)	3296(2)	6656(1)	9898(1)	33(1)
C(6)	2662(1)	7177(1)	8649(1)	30(1)
C(7)	3186(2)	8914(1)	8318(1)	33(1)
C(8)	4848(2)	9526(1)	7334(1)	36(1)
C(9)	4999(2)	8418(1)	6119(1)	30(1)
C(10)	6767(2)	8516(2)	5732(1)	38(1)
C(11)	7070(2)	7593(2)	4608(1)	42(1)
C(12)	5585(2)	6525(2)	3824(1)	39(1)
C(13)	3822(2)	6415(1)	4157(1)	33(1)
C(14)	3522(1)	7339(1)	5298(1)	28(1)
C(15)	901(2)	2205(1)	9530(1)	31(1)
O(1)	1580(1)	1823(1)	10690(1)	45(1)
O(2)	-255(1)	1210(1)	8695(1)	42(1)

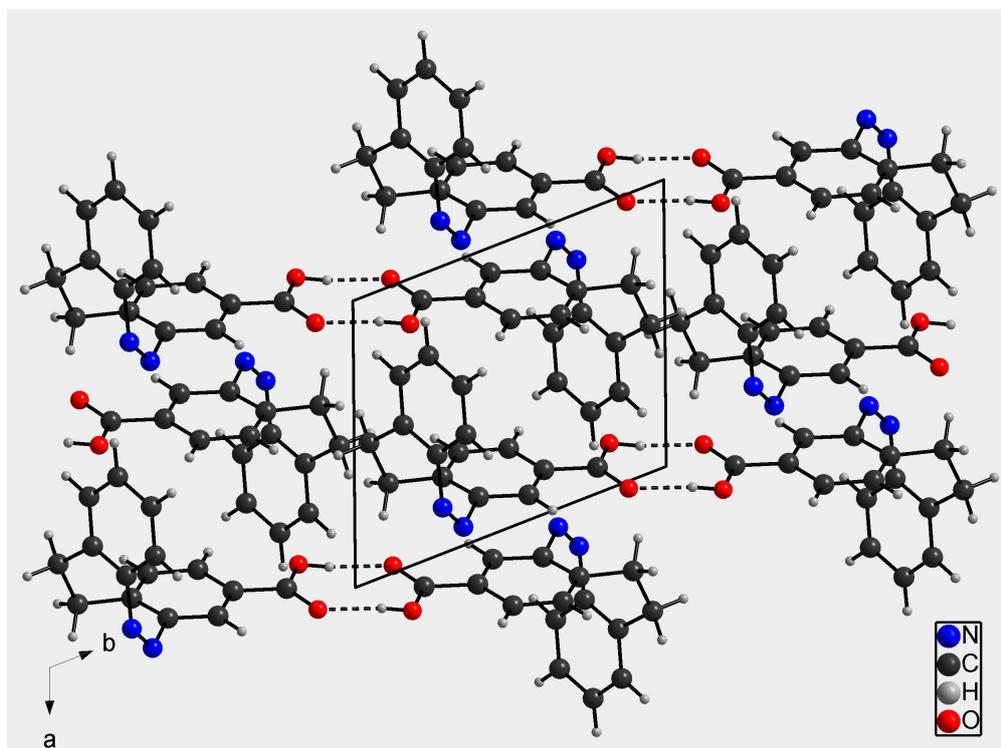


Fig. 1: Crystal structure of Herges134 with view along the crystallographic c-axis and intermolecular O-H...O hydrogen bonding shown as dashed lines.

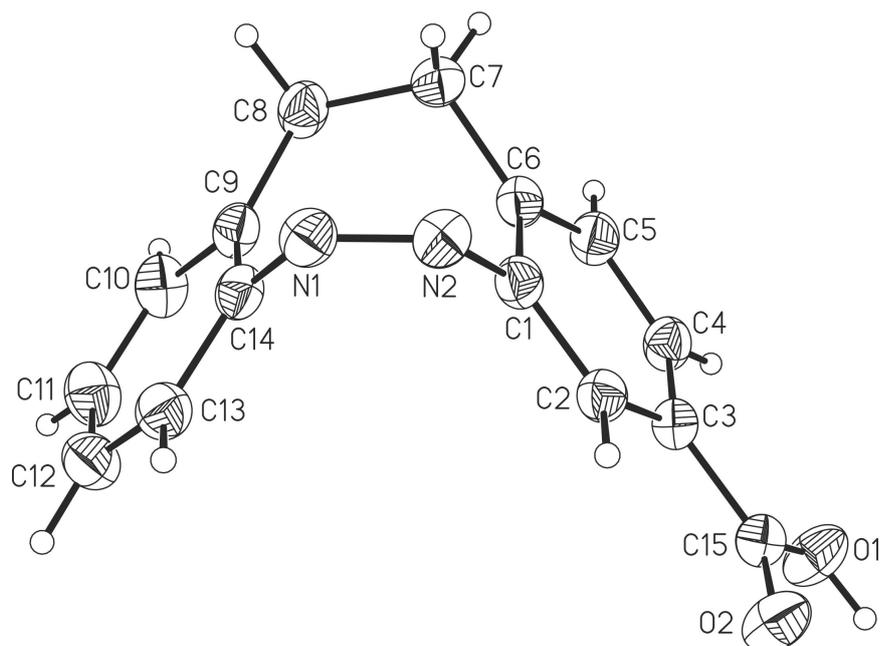


Fig. 2: Crystal structure of Herges134 with atom labeling and displacement ellipsoids drawn at the 50% probability level

Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-N(2)	1.2466(13)	C(7)-C(8)	1.5297(16)
N(1)-C(14)	1.4550(14)	C(8)-C(9)	1.5098(15)
N(2)-C(1)	1.4431(13)	C(9)-C(10)	1.3981(16)
C(1)-C(2)	1.3849(14)	C(9)-C(14)	1.3997(14)
C(1)-C(6)	1.3982(14)	C(10)-C(11)	1.3820(18)
C(2)-C(3)	1.3895(14)	C(11)-C(12)	1.3838(18)
C(3)-C(4)	1.3930(15)	C(12)-C(13)	1.3783(16)
C(3)-C(15)	1.4793(14)	C(13)-C(14)	1.3932(15)
C(4)-C(5)	1.3836(15)	C(15)-O(2)	1.2492(13)
C(5)-C(6)	1.3903(15)	C(15)-O(1)	1.2828(13)
C(6)-C(7)	1.5042(14)		
N(2)-N(1)-C(14)	121.81(9)	C(9)-C(8)-C(7)	117.43(9)
N(1)-N(2)-C(1)	120.43(9)	C(10)-C(9)-C(14)	116.69(10)
C(2)-C(1)-C(6)	121.76(9)	C(10)-C(9)-C(8)	117.51(10)
C(2)-C(1)-N(2)	118.06(9)	C(14)-C(9)-C(8)	125.75(10)
C(6)-C(1)-N(2)	119.56(9)	C(11)-C(10)-C(9)	122.46(11)
C(1)-C(2)-C(3)	119.08(9)	C(10)-C(11)-C(12)	119.64(11)
C(2)-C(3)-C(4)	120.06(9)	C(13)-C(12)-C(11)	119.54(11)
C(2)-C(3)-C(15)	119.34(9)	C(12)-C(13)-C(14)	120.60(10)
C(4)-C(3)-C(15)	120.57(9)	C(13)-C(14)-C(9)	121.05(10)
C(5)-C(4)-C(3)	119.96(10)	C(13)-C(14)-N(1)	112.90(9)
C(4)-C(5)-C(6)	121.10(10)	C(9)-C(14)-N(1)	125.68(9)
C(5)-C(6)-C(1)	117.95(9)	O(2)-C(15)-O(1)	123.23(10)
C(5)-C(6)-C(7)	122.68(9)	O(2)-C(15)-C(3)	120.23(9)
C(1)-C(6)-C(7)	119.37(9)	O(1)-C(15)-C(3)	116.54(9)
C(6)-C(7)-C(8)	113.14(9)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(1)	31(1)	30(1)	30(1)	2(1)	-1(1)	10(1)
N(2)	30(1)	29(1)	33(1)	3(1)	0(1)	9(1)
C(1)	26(1)	30(1)	28(1)	3(1)	5(1)	10(1)
C(2)	27(1)	28(1)	28(1)	1(1)	3(1)	8(1)
C(3)	29(1)	28(1)	28(1)	3(1)	6(1)	9(1)
C(4)	35(1)	34(1)	26(1)	3(1)	2(1)	10(1)
C(5)	35(1)	32(1)	28(1)	-1(1)	1(1)	6(1)
C(6)	30(1)	28(1)	29(1)	2(1)	6(1)	8(1)
C(7)	38(1)	26(1)	34(1)	-1(1)	3(1)	10(1)
C(8)	39(1)	30(1)	31(1)	1(1)	2(1)	4(1)
C(9)	33(1)	30(1)	26(1)	5(1)	1(1)	9(1)
C(10)	31(1)	45(1)	34(1)	3(1)	-1(1)	9(1)
C(11)	33(1)	53(1)	41(1)	4(1)	5(1)	18(1)
C(12)	43(1)	42(1)	36(1)	0(1)	5(1)	20(1)
C(13)	36(1)	32(1)	30(1)	1(1)	0(1)	11(1)
C(14)	30(1)	29(1)	26(1)	6(1)	2(1)	11(1)
C(15)	32(1)	30(1)	30(1)	3(1)	3(1)	11(1)
O(1)	54(1)	32(1)	44(1)	10(1)	-10(1)	9(1)
O(2)	48(1)	29(1)	43(1)	2(1)	-8(1)	7(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	14	3656	7320	34
H(4)	3227	4712	11027	39
H(5)	4109	7417	10570	40
H(7A)	3469	9548	9250	40
H(7B)	2120	9080	7836	40
H(8A)	4834	10517	6888	43
H(8B)	5978	9818	7963	43
H(10)	7800	9244	6262	45
H(11)	8292	7692	4375	50
H(12)	5779	5871	3062	47
H(13)	2801	5704	3603	40
H(1)	1074	838	10809	68

Table 6. Hydrogen bonds [ $\text{\AA}$  and  $^\circ$ ].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle$ (DHA)
O(1)-H(1)...O(2)#1	0.84	1.79	2.6227(12)	170.8

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x,-y,-z+2

### 7.4.3 (Z)-2-Carbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (29)

Table 1. Crystal data and structure refinement for C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at 200 K in P<sub>2</sub><sub>1</sub>/*n* (DL106a).

Identification code	herges141	
Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Formula weight	252.27	
Temperature	170(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P <sub>2</sub> <sub>1</sub> / <i>n</i>	
Unit cell dimensions	a = 13.6092(5) Å	α = 90°.
	b = 5.10820(10) Å	β = 110.148(3)°.
	c = 17.9889(7) Å	γ = 90°.
Volume	1174.03(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.427 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.097 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	528	
Crystal size	0.1 x 0.15 x 0.25 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.634 to 27.005°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -6 ≤ k ≤ 6, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	16196	
Independent reflections	2569 [R(int) = 0.0518]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2569 / 0 / 174	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.004	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0372, wR2 = 0.1208	
R indices (all data)	R1 = 0.0453, wR2 = 0.1266	
Extinction coefficient	0.038(8)	
Largest diff. peak and hole	0.156 and -0.161 e.Å <sup>-3</sup>	

#### Comment

All non-hydrogen were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 U_{\text{eq}}(\text{C})$  using a riding model. The O-H H atom was located in difference map was positioned with idealized geometry allowed to rotate but not to tip and were refined isotropic with and  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.5 U_{\text{eq}}(\text{O})$  using a riding model.

Table 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.

	x	y	z	U(eq)
N(1)	5088(1)	10887(2)	4124(1)	37(1)
N(2)	6026(1)	10899(2)	4554(1)	37(1)
C(1)	6736(1)	8804(2)	4527(1)	33(1)
C(2)	7056(1)	7345(2)	5225(1)	37(1)
C(3)	7788(1)	5391(2)	5346(1)	36(1)
C(4)	8239(1)	4922(2)	4770(1)	34(1)
C(5)	7926(1)	6408(2)	4082(1)	35(1)
C(6)	7173(1)	8376(2)	3938(1)	34(1)
C(7)	6928(1)	9913(3)	3174(1)	40(1)
C(8)	5827(1)	11087(3)	2820(1)	42(1)
C(9)	4995(1)	9175(2)	2835(1)	38(1)
C(10)	4513(1)	7498(3)	2207(1)	45(1)
C(11)	3779(1)	5674(3)	2252(1)	49(1)
C(12)	3510(1)	5505(3)	2924(1)	46(1)
C(13)	3960(1)	7190(3)	3550(1)	40(1)
C(14)	4705(1)	8972(2)	3504(1)	35(1)
C(15)	9030(1)	2838(2)	4874(1)	35(1)
O(1)	9300(1)	1609(2)	5552(1)	45(1)
O(2)	9395(1)	2312(2)	4353(1)	42(1)

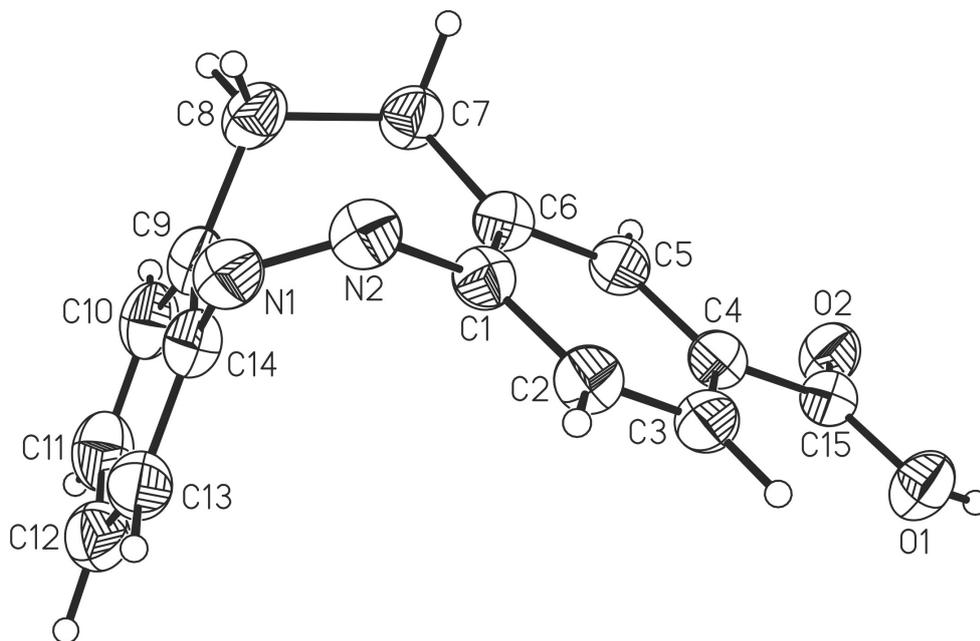


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

N(1)-N(2)	1.2446(14)	C(7)-C(8)	1.5337(17)
N(1)-C(14)	1.4392(15)	C(8)-C(9)	1.5023(18)
N(2)-C(1)	1.4536(15)	C(9)-C(10)	1.3893(18)
C(1)-C(2)	1.3949(16)	C(9)-C(14)	1.3931(16)
C(1)-C(6)	1.4006(16)	C(10)-C(11)	1.388(2)
C(2)-C(3)	1.3742(17)	C(11)-C(12)	1.382(2)
C(3)-C(4)	1.3940(16)	C(12)-C(13)	1.3817(19)
C(4)-C(5)	1.3877(16)	C(13)-C(14)	1.3862(17)
C(4)-C(15)	1.4797(17)	C(15)-O(2)	1.2328(14)
C(5)-C(6)	1.3942(17)	C(15)-O(1)	1.3069(14)
C(6)-C(7)	1.5153(16)		
N(2)-N(1)-C(14)	120.35(10)	C(9)-C(8)-C(7)	111.85(10)
N(1)-N(2)-C(1)	121.80(10)	C(10)-C(9)-C(14)	117.47(12)
C(2)-C(1)-C(6)	121.08(11)	C(10)-C(9)-C(8)	122.26(11)
C(2)-C(1)-N(2)	111.62(10)	C(14)-C(9)-C(8)	120.24(11)
C(6)-C(1)-N(2)	126.91(10)	C(11)-C(10)-C(9)	120.98(12)
C(3)-C(2)-C(1)	120.98(11)	C(12)-C(11)-C(10)	120.33(13)
C(2)-C(3)-C(4)	119.23(11)	C(11)-C(12)-C(13)	119.88(13)
C(5)-C(4)-C(3)	119.33(11)	C(12)-C(13)-C(14)	119.19(12)
C(5)-C(4)-C(15)	119.54(10)	C(13)-C(14)-C(9)	122.11(11)
C(3)-C(4)-C(15)	121.12(11)	C(13)-C(14)-N(1)	118.46(10)
C(4)-C(5)-C(6)	122.78(11)	C(9)-C(14)-N(1)	118.94(11)
C(5)-C(6)-C(1)	116.57(11)	O(2)-C(15)-O(1)	123.28(11)
C(5)-C(6)-C(7)	117.49(10)	O(2)-C(15)-C(4)	121.79(10)
C(1)-C(6)-C(7)	125.91(11)	O(1)-C(15)-C(4)	114.94(10)
C(6)-C(7)-C(8)	117.28(10)		

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for herges141. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\sigma^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$ 

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
N(1)	41(1)	36(1)	37(1)	0(1)	16(1)	3(1)
N(2)	41(1)	36(1)	37(1)	-2(1)	16(1)	2(1)
C(1)	33(1)	33(1)	33(1)	-3(1)	11(1)	-1(1)
C(2)	38(1)	40(1)	34(1)	-2(1)	15(1)	0(1)
C(3)	37(1)	39(1)	33(1)	3(1)	12(1)	-1(1)
C(4)	32(1)	35(1)	36(1)	0(1)	11(1)	-2(1)
C(5)	34(1)	37(1)	36(1)	0(1)	14(1)	0(1)
C(6)	35(1)	34(1)	34(1)	-1(1)	12(1)	-1(1)
C(7)	41(1)	44(1)	38(1)	7(1)	18(1)	4(1)
C(8)	47(1)	43(1)	39(1)	11(1)	20(1)	9(1)
C(9)	38(1)	41(1)	33(1)	6(1)	11(1)	10(1)
C(10)	44(1)	54(1)	32(1)	0(1)	10(1)	12(1)
C(11)	46(1)	51(1)	42(1)	-8(1)	4(1)	7(1)
C(12)	41(1)	43(1)	48(1)	0(1)	8(1)	0(1)
C(13)	38(1)	43(1)	40(1)	3(1)	13(1)	3(1)
C(14)	34(1)	37(1)	34(1)	1(1)	10(1)	7(1)
C(15)	33(1)	36(1)	37(1)	3(1)	11(1)	-1(1)
O(1)	47(1)	47(1)	43(1)	11(1)	19(1)	13(1)
O(2)	41(1)	46(1)	44(1)	7(1)	20(1)	10(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6763	7708	5623	44
H(3)	7986	4371	5816	43
H(5)	8237	6070	3694	42
H(7A)	7042	8747	2773	47
H(7B)	7440	11361	3269	47
H(8A)	5780	12672	3123	50
H(8B)	5703	11622	2266	50
H(10)	4689	7601	1740	54
H(11)	3460	4537	1817	59
H(12)	3017	4233	2956	55
H(13)	3761	7128	4007	49
H(1)	9730	420	5561	67

Table 6. Hydrogen bonds [ $\text{\AA}$  and  $^\circ$ ].

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	$\angle(\text{DHA})$
O(1)-H(1)...O(2)#1	0.84	1.81	2.6435(13)	174.2

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+2,-y,-z+1

#### 7.4.4 (Z)-2-Brom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (52)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges144 (DL98).

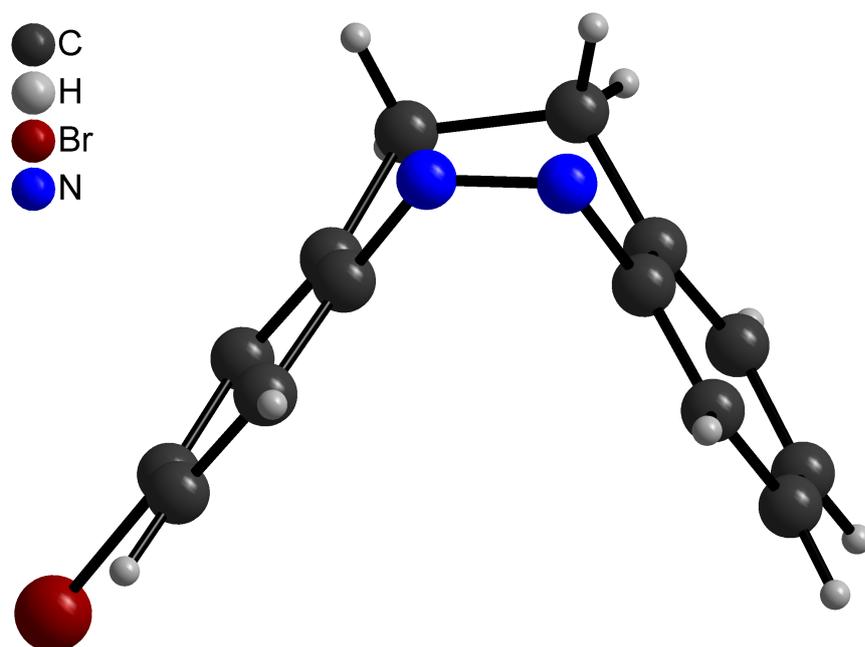
Identification code	herges144	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> BrN <sub>2</sub>	
Formula weight	287.16	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 6.4593(3) Å	α = 76.679(4)°
	b = 8.2402(5) Å	β = 89.833(4)°
	c = 12.1639(6) Å	γ = 74.543(4)°
Volume	606.05(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.574 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.368 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	288	
Crystal size	0.08 x 0.12 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	1.724 to 27.004°	
Index ranges	-8 ≤ h ≤ 8, -10 ≤ k ≤ 10, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	7566	
Independent reflections	2636 [R(int) = 0.0304]	
Completeness to theta = 25.242°	98.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2636 / 0 / 155	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.077	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0984	
R indices (all data)	R1 = 0.0399, wR2 = 0.1011	
Extinction coefficient	0.053(9)	
Largest diff. peak and hole	0.331 and -0.484 e.Å <sup>-3</sup>	

#### Comment

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.4106/0.6754). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with U<sub>iso</sub>(H) = 1.2 U<sub>eq</sub>(C) using a riding model.

Table 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.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8549(4)	3166(3)	4136(2)	43(1)
C(2)	6464(4)	3342(3)	4423(2)	45(1)
C(3)	4837(4)	4182(3)	3596(2)	43(1)
C(4)	5309(4)	4847(3)	2499(2)	38(1)
C(5)	7434(4)	4627(3)	2191(2)	36(1)
C(6)	9058(4)	3770(3)	3036(2)	40(1)
Br(1)	10816(1)	2070(1)	5284(1)	61(1)
N(1)	3473(3)	5631(3)	1685(2)	46(1)
N(2)	2914(3)	7234(3)	1304(2)	48(1)
C(7)	4181(4)	8261(3)	1650(2)	40(1)
C(8)	6142(4)	8281(3)	1180(2)	41(1)
C(9)	7243(4)	9365(3)	1487(2)	51(1)
C(10)	6420(5)	10356(3)	2246(3)	57(1)
C(11)	4478(5)	10317(3)	2694(2)	55(1)
C(12)	3310(4)	9290(3)	2383(2)	47(1)
C(13)	7018(5)	7130(3)	392(2)	52(1)
C(14)	8052(4)	5223(3)	1001(2)	43(1)



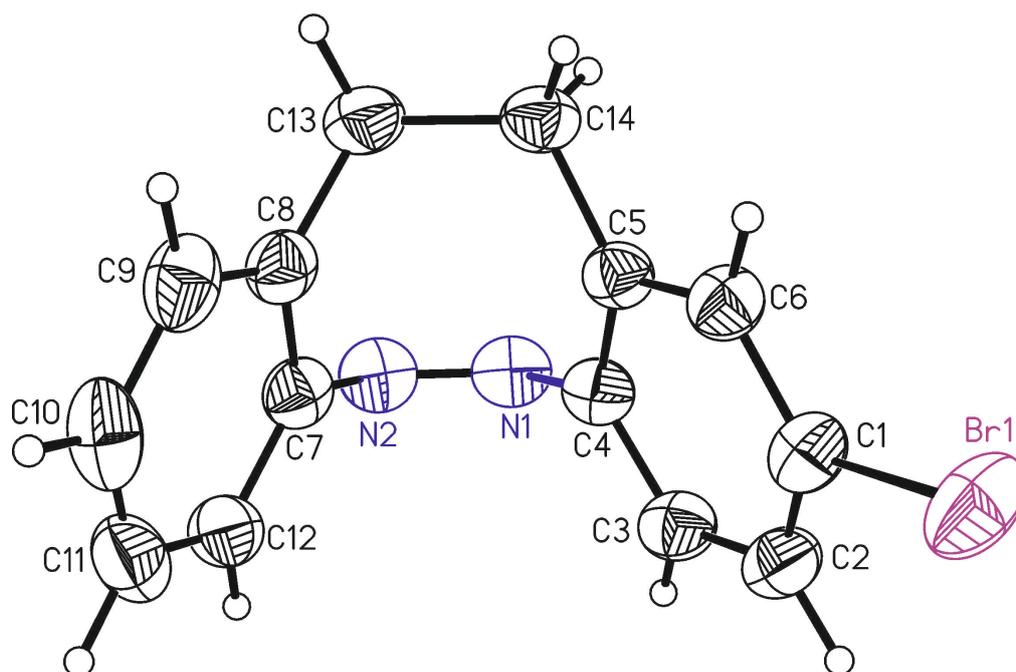


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

C(1)-C(2)	1.369(4)	N(2)-C(7)	1.448(3)
C(1)-C(6)	1.386(3)	C(7)-C(12)	1.387(3)
C(1)-Br(1)	1.907(2)	C(7)-C(8)	1.391(3)
C(2)-C(3)	1.376(4)	C(8)-C(9)	1.392(4)
C(3)-C(4)	1.387(3)	C(8)-C(13)	1.505(3)
C(4)-C(5)	1.397(3)	C(9)-C(10)	1.384(4)
C(4)-N(1)	1.452(3)	C(10)-C(11)	1.371(5)
C(5)-C(6)	1.391(3)	C(11)-C(12)	1.385(4)
C(5)-C(14)	1.507(3)	C(13)-C(14)	1.540(4)
N(1)-N(2)	1.247(3)		
C(2)-C(1)-C(6)	121.9(2)	N(1)-N(2)-C(7)	118.8(2)
C(2)-C(1)-Br(1)	118.95(18)	C(12)-C(7)-C(8)	122.2(2)
C(6)-C(1)-Br(1)	119.13(19)	C(12)-C(7)-N(2)	118.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	118.5(2)	C(8)-C(7)-N(2)	119.5(2)
C(2)-C(3)-C(4)	120.5(2)	C(7)-C(8)-C(9)	117.4(2)
C(3)-C(4)-C(5)	121.3(2)	C(7)-C(8)-C(13)	120.0(2)
C(3)-C(4)-N(1)	115.7(2)	C(9)-C(8)-C(13)	122.6(2)
C(5)-C(4)-N(1)	122.8(2)	C(10)-C(9)-C(8)	120.8(3)
C(6)-C(5)-C(4)	117.4(2)	C(11)-C(10)-C(9)	120.6(3)
C(6)-C(5)-C(14)	118.7(2)	C(10)-C(11)-C(12)	120.2(3)
C(4)-C(5)-C(14)	123.9(2)	C(11)-C(12)-C(7)	118.7(3)
C(1)-C(6)-C(5)	120.3(2)	C(8)-C(13)-C(14)	113.9(2)
N(2)-N(1)-C(4)	119.55(19)	C(5)-C(14)-C(13)	116.9(2)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [ h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12} ]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(1)	46(1)	45(1)	37(1)	-5(1)	-1(1)	-16(1)
C(2)	52(1)	48(1)	37(1)	-8(1)	7(1)	-19(1)
C(3)	41(1)	49(1)	46(1)	-14(1)	10(1)	-20(1)
C(4)	37(1)	42(1)	39(1)	-14(1)	2(1)	-14(1)
C(5)	39(1)	38(1)	34(1)	-11(1)	3(1)	-12(1)
C(6)	37(1)	42(1)	39(1)	-8(1)	2(1)	-12(1)
Br(1)	54(1)	76(1)	44(1)	8(1)	-8(1)	-22(1)
N(1)	37(1)	58(1)	46(1)	-16(1)	0(1)	-18(1)
N(2)	37(1)	57(1)	48(1)	-11(1)	-4(1)	-11(1)
C(7)	37(1)	43(1)	35(1)	-4(1)	-4(1)	-7(1)
C(8)	40(1)	41(1)	38(1)	-3(1)	-1(1)	-6(1)
C(9)	42(1)	43(1)	60(2)	2(1)	-5(1)	-10(1)
C(10)	62(2)	37(1)	67(2)	-7(1)	-19(1)	-9(1)
C(11)	67(2)	42(1)	49(1)	-14(1)	-8(1)	0(1)
C(12)	44(1)	46(1)	42(1)	-6(1)	4(1)	-2(1)
C(13)	57(2)	55(1)	37(1)	-6(1)	10(1)	-6(1)
C(14)	44(1)	51(1)	34(1)	-13(1)	4(1)	-10(1)

Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	6146	2893	5177	54
H(3)	3380	4308	3777	52
H(6)	10523	3599	2860	48
H(9)	8576	9426	1172	61
H(10)	7207	11070	2459	69
H(11)	3933	10996	3218	66
H(12)	1939	9290	2667	56
H(13A)	8107	7586	-58	62
H(13B)	5833	7182	-141	62
H(14A)	7683	4483	539	51
H(14B)	9634	5017	1019	51

### 7.4.5 (Z)-3-Iod-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (66)

Table 1. Crystal data and structure refinement for herges145 (DL138).

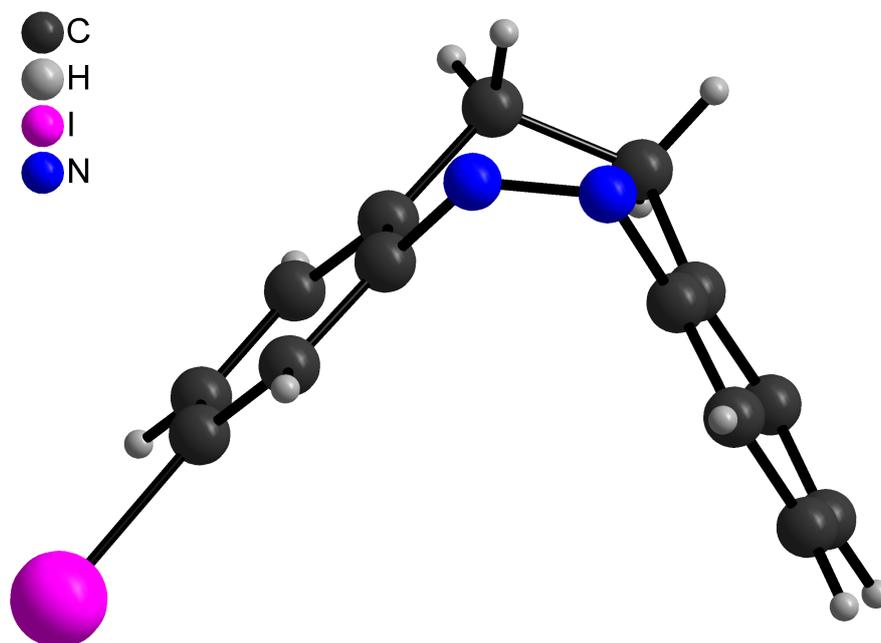
Identification code	herges145	
Empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> IN <sub>2</sub>	
Formula weight	334.15	
Temperature	200(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 8.2955(3) Å	α = 90°.
	b = 8.7379(2) Å	β = 97.404(3)°.
	c = 16.9842(5) Å	γ = 90°.
Volume	1220.84(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.818 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.601 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	648	
Crystal size	0.08 x 0.12 x 0.17 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.419 to 27.002°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -20 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	18792	
Independent reflections	2669 [R(int) = 0.0395]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2669 / 0 / 155	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.076	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0652	
R indices (all data)	R1 = 0.0289, wR2 = 0.0665	
Extinction coefficient	0.0045(5)	
Largest diff. peak and hole	0.483 and -0.532 e.Å <sup>-3</sup>	

#### Comment

A numerical absorption correction was performed (Tmin/max: 0.5133/0.7786). All non-hydrogen atoms were refined anisotropic. The C-H H atoms were positioned with idealized geometry and were refined isotropic with U<sub>iso</sub>(H) = 1.2 U<sub>eq</sub>(C) using a riding model.

Table 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.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8881(3)	7978(3)	5199(2)	33(1)
C(2)	8450(3)	7999(3)	4382(2)	34(1)
C(3)	7426(3)	9151(3)	4056(2)	35(1)
C(4)	6896(3)	10292(3)	4530(2)	40(1)
C(5)	7385(3)	10261(3)	5336(2)	40(1)
C(6)	8385(3)	9115(3)	5690(2)	35(1)
I(1)	6638(1)	9197(1)	2832(1)	42(1)
N(1)	10037(3)	6849(3)	5546(1)	37(1)
N(2)	9601(3)	5856(2)	6003(2)	37(1)
C(7)	7891(3)	5700(3)	6112(2)	32(1)
C(8)	7048(3)	6680(3)	6565(2)	33(1)
C(9)	5429(3)	6289(3)	6624(2)	36(1)
C(10)	4696(3)	5021(3)	6264(2)	40(1)
C(11)	5565(4)	4059(3)	5820(2)	40(1)
C(12)	7170(3)	4399(3)	5754(2)	36(1)
C(13)	7737(3)	8085(3)	7000(2)	40(1)
C(14)	8887(4)	9067(3)	6571(2)	41(1)



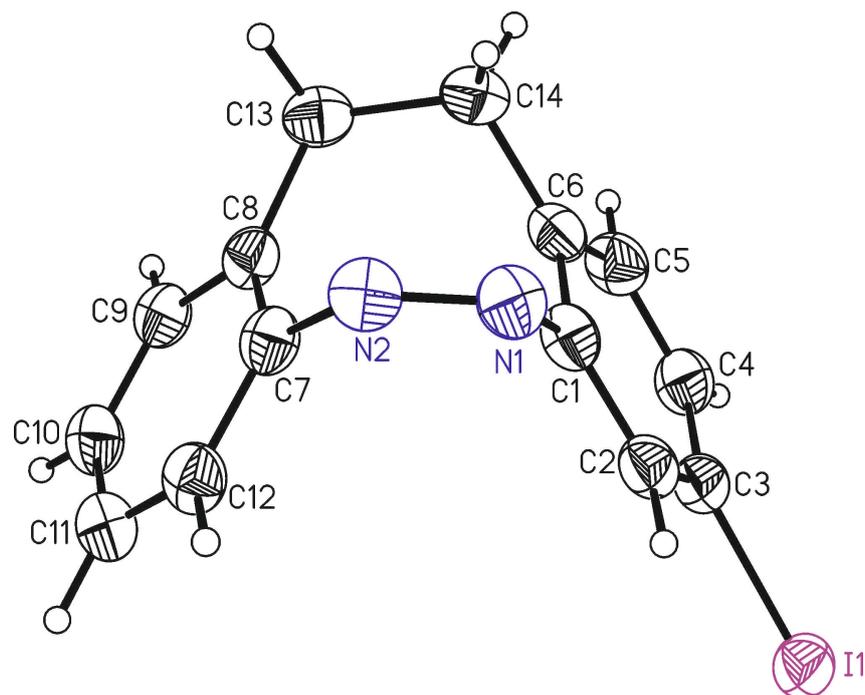


Table 3. Bond lengths [Å] and angles [°].

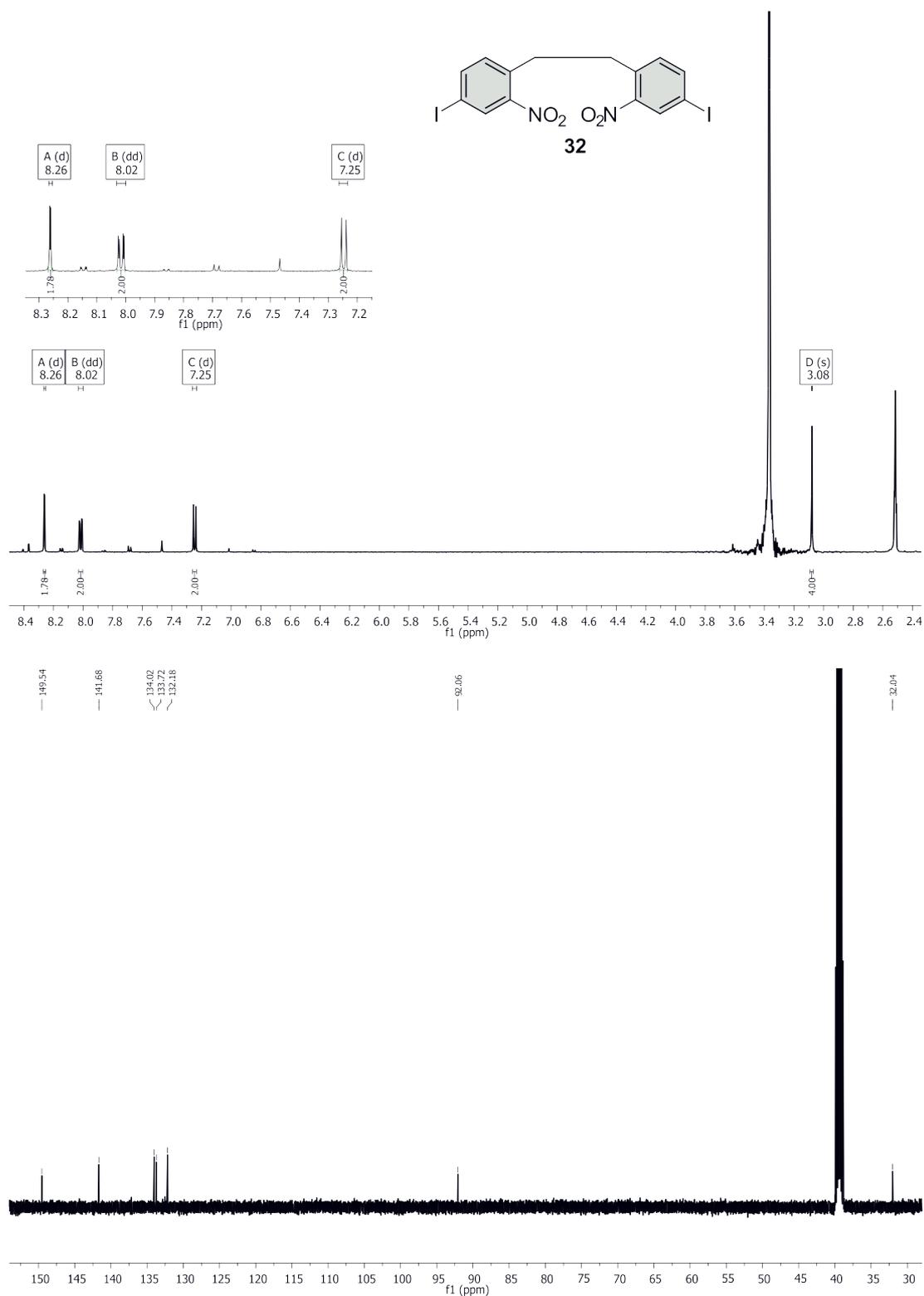
C(1)-C(2)	1.388(4)	N(2)-C(7)	1.460(3)
C(1)-C(6)	1.393(4)	C(7)-C(12)	1.387(4)
C(1)-N(1)	1.447(3)	C(7)-C(8)	1.397(4)
C(2)-C(3)	1.386(4)	C(8)-C(9)	1.401(4)
C(3)-C(4)	1.389(4)	C(8)-C(13)	1.507(4)
C(3)-I(1)	2.098(3)	C(9)-C(10)	1.369(4)
C(4)-C(5)	1.377(4)	C(10)-C(11)	1.391(4)
C(5)-C(6)	1.386(4)	C(11)-C(12)	1.382(4)
C(6)-C(14)	1.502(4)	C(13)-C(14)	1.534(4)
N(1)-N(2)	1.249(3)		
C(2)-C(1)-C(6)	122.1(2)	N(1)-N(2)-C(7)	120.5(2)
C(2)-C(1)-N(1)	119.2(2)	C(12)-C(7)-C(8)	121.6(2)
C(6)-C(1)-N(1)	118.3(2)	C(12)-C(7)-N(2)	113.1(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.3(2)	C(8)-C(7)-N(2)	125.2(2)
C(2)-C(3)-C(4)	120.9(3)	C(7)-C(8)-C(9)	116.2(2)
C(2)-C(3)-I(1)	120.5(2)	C(7)-C(8)-C(13)	125.7(2)
C(4)-C(3)-I(1)	118.6(2)	C(9)-C(8)-C(13)	118.0(2)
C(5)-C(4)-C(3)	119.2(3)	C(10)-C(9)-C(8)	122.7(2)
C(4)-C(5)-C(6)	121.9(3)	C(9)-C(10)-C(11)	120.0(3)
C(5)-C(6)-C(1)	117.5(3)	C(12)-C(11)-C(10)	119.0(3)
C(5)-C(6)-C(14)	121.8(2)	C(11)-C(12)-C(7)	120.4(2)
C(1)-C(6)-C(14)	120.7(2)	C(8)-C(13)-C(14)	116.3(2)
N(2)-N(1)-C(1)	119.8(2)	C(6)-C(14)-C(13)	112.3(2)

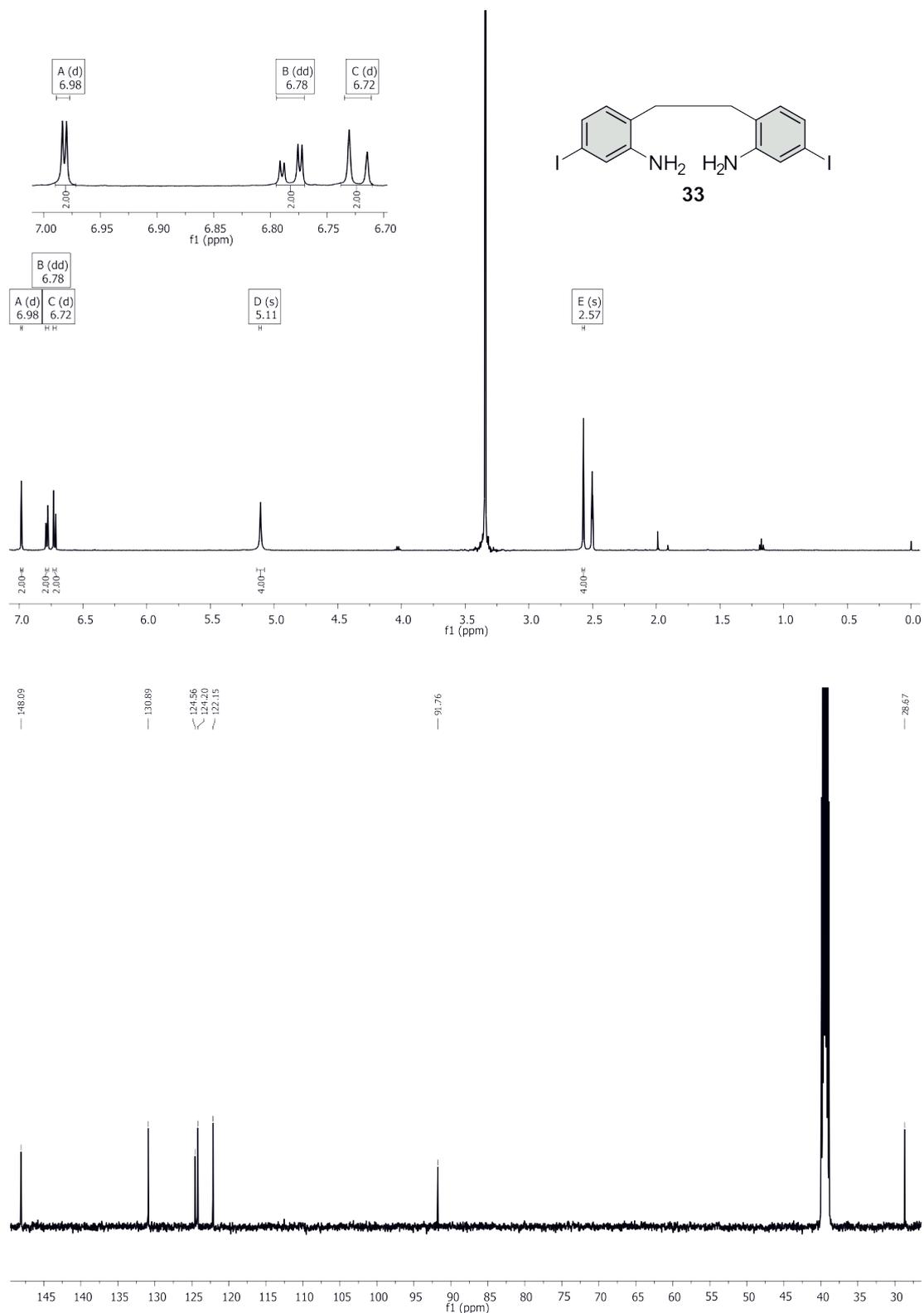
Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ). The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2\pi^2 [h^2 a^{*2} U^{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U^{12}]$

	$U^{11}$	$U^{22}$	$U^{33}$	$U^{23}$	$U^{13}$	$U^{12}$
C(1)	28(1)	31(1)	41(1)	2(1)	5(1)	-2(1)
C(2)	30(1)	34(1)	39(1)	-1(1)	6(1)	-5(1)
C(3)	33(1)	37(1)	34(1)	2(1)	3(1)	-7(1)
C(4)	42(1)	32(1)	44(2)	5(1)	5(1)	1(1)
C(5)	47(2)	28(1)	45(2)	-4(1)	8(1)	0(1)
C(6)	36(1)	30(1)	39(1)	-3(1)	5(1)	-8(1)
I(1)	39(1)	49(1)	37(1)	2(1)	4(1)	-5(1)
N(1)	32(1)	38(1)	42(1)	1(1)	6(1)	1(1)
N(2)	33(1)	38(1)	40(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C(7)	31(1)	34(1)	32(1)	7(1)	4(1)	5(1)
C(8)	37(1)	33(1)	30(1)	4(1)	5(1)	2(1)
C(9)	35(1)	39(1)	34(1)	3(1)	9(1)	2(1)
C(10)	36(1)	41(2)	43(2)	6(1)	10(1)	-3(1)
C(11)	44(2)	35(1)	42(2)	3(1)	7(1)	-4(1)
C(12)	41(1)	30(1)	39(1)	2(1)	9(1)	5(1)
C(13)	41(1)	42(1)	36(1)	-6(1)	4(1)	2(1)
C(14)	45(2)	39(1)	38(2)	-6(1)	1(1)	-6(1)

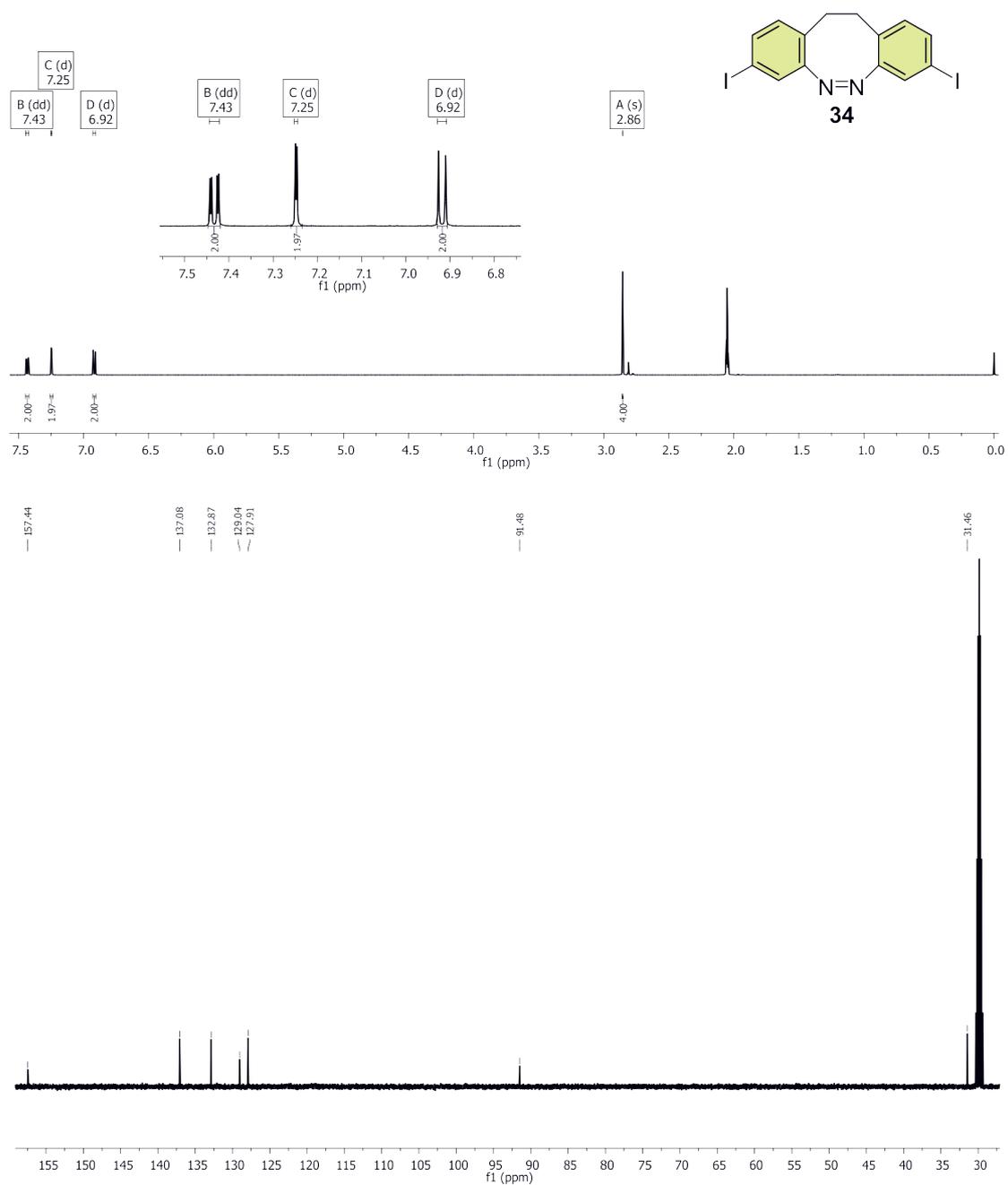
Table 5. Hydrogen coordinates ( $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$ ).

	x	y	z	U(eq)
H(2)	8846	7241	4054	41
H(4)	6204	11085	4301	47
H(5)	7027	11046	5659	48
H(9)	4815	6931	6925	43
H(10)	3594	4798	6318	48
H(11)	5063	3181	5565	48
H(12)	7783	3738	5463	43
H(13A)	8329	7759	7516	48
H(13B)	6819	8737	7114	48
H(14A)	8906	10121	6785	49
H(14B)	10002	8646	6679	49

7.5  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{19}\text{F}$  und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren7.5.1 1,2-Bis(4-iod-2-nitrophenyl)ethan (**32**)Abb. 7.1:  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) von 1,2-Bis(4-iod-2-nitrophenyl)ethan (**32**) aufgenommen in DMSO- $d_6$ .

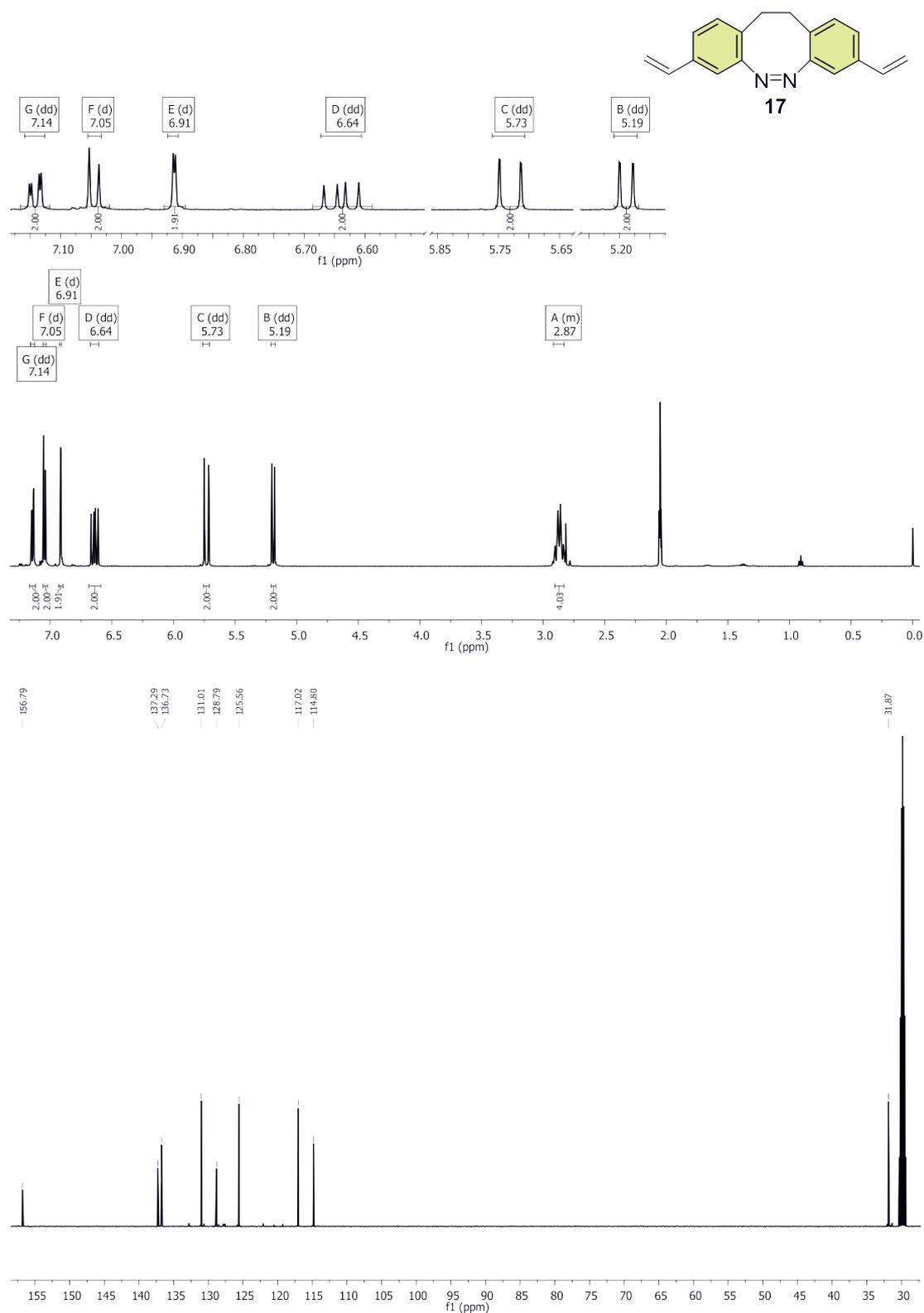
7.5.2 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis-(3-iodanilin) (**33**)

**Abb. 7.2:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis-(3-iodanilin) (**33**) aufgenommen in DMSO-d<sub>6</sub>.

7.5.3 (Z)-3,8-Diiod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**34**)

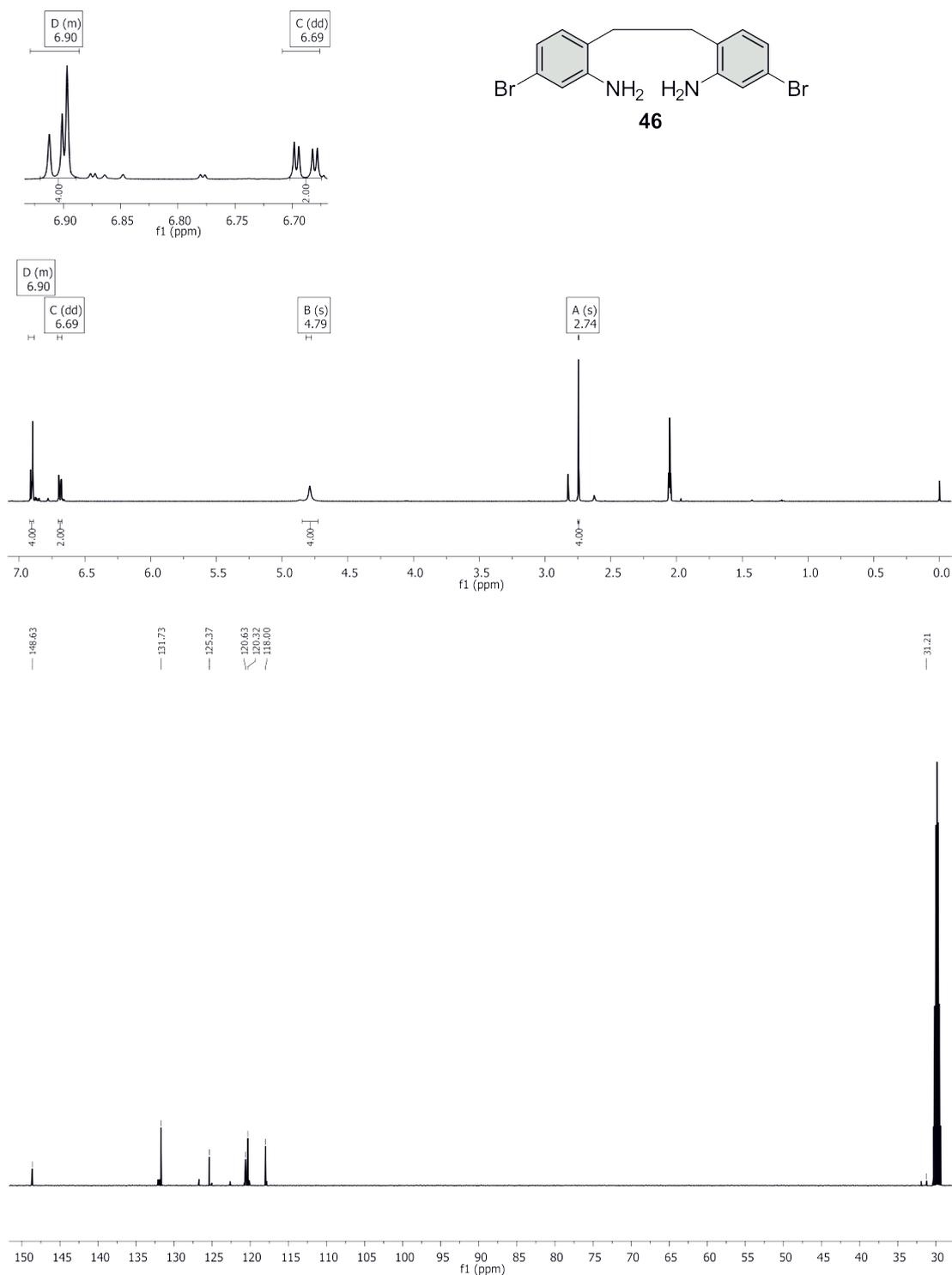
**Abb. 7.3:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-3,8-Diiod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**34**) aufgenommen in Aceton-*d*<sub>6</sub>.

## 7.5.4 (Z)-3,8-Divinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (17)



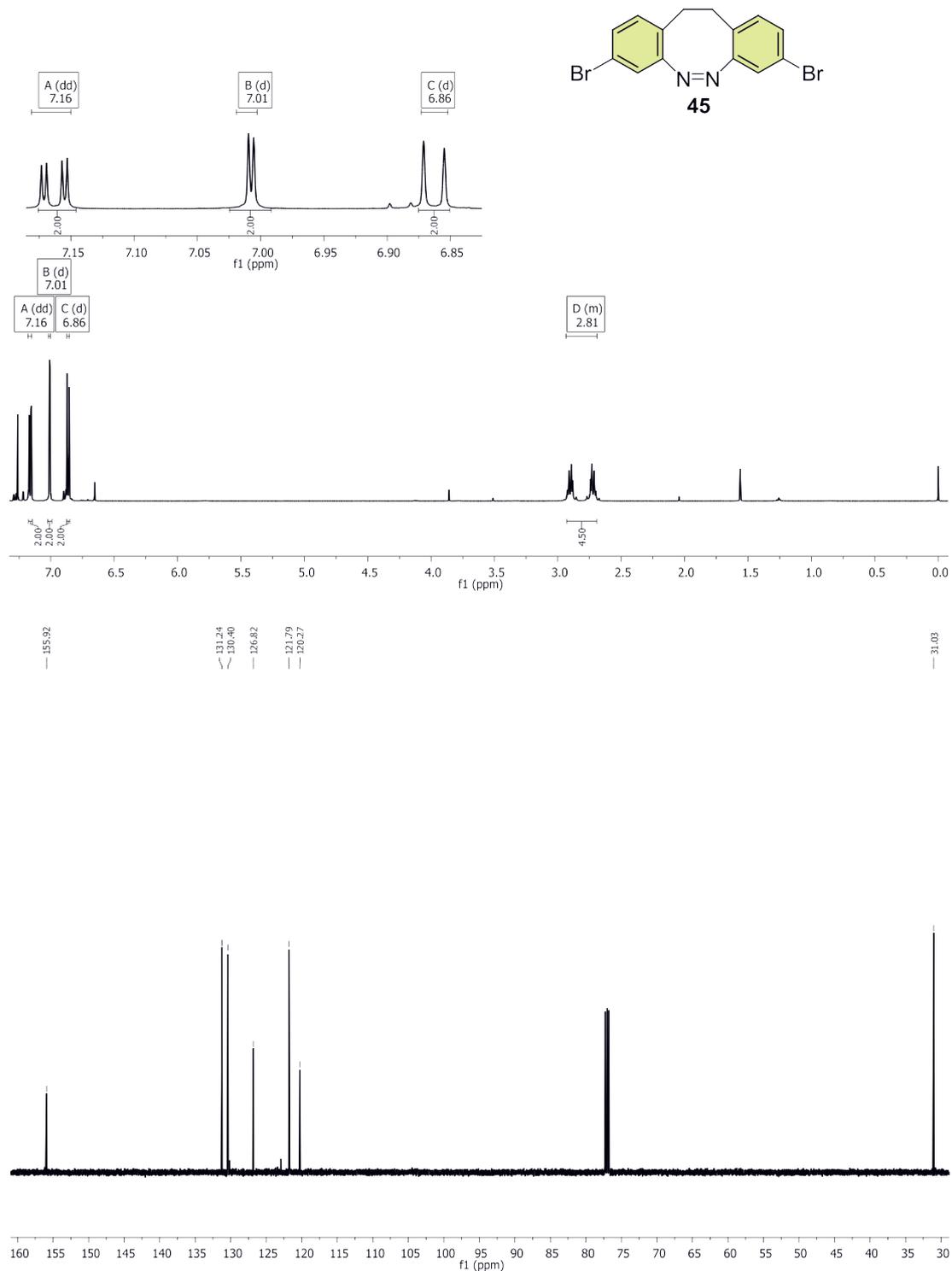
**Abb. 7.4:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-3,8-Divinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (17) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

## 7.5.5 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis-(3-bromanilin) (46)

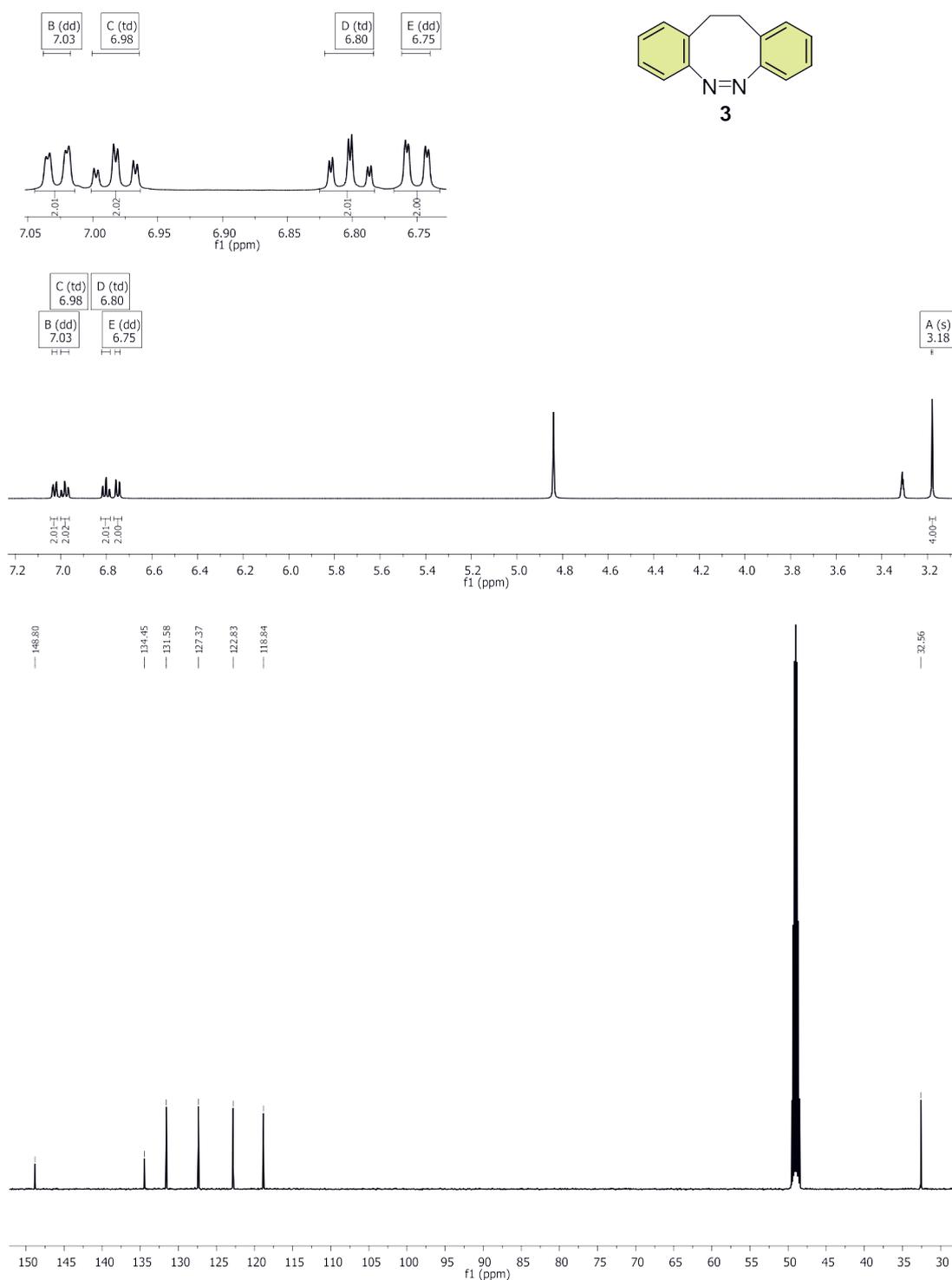


**Abb. 7.5:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 6,6'-(Ethan-1,2-diyl)bis-(3-bromanilin) (46) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

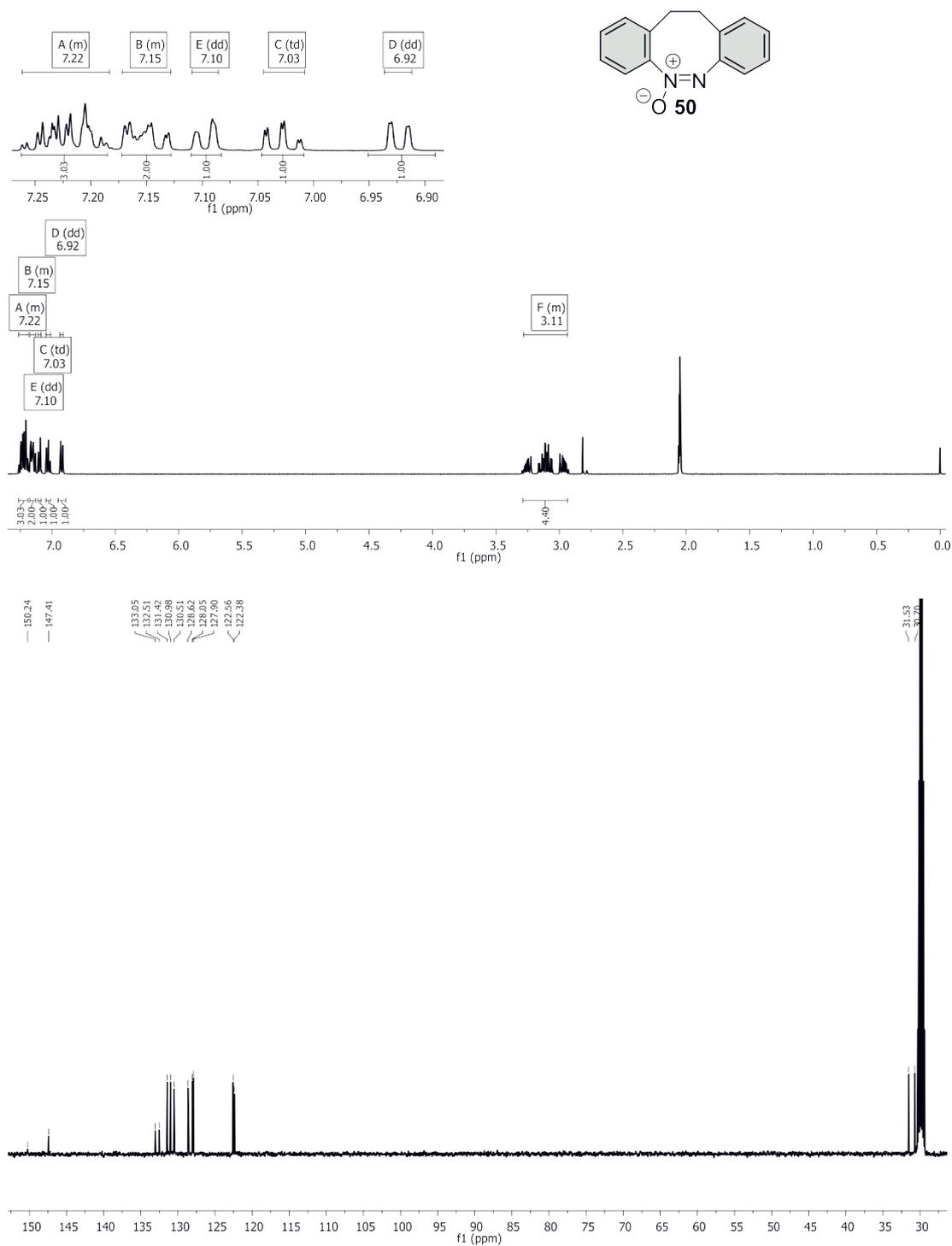
## 7.5.6 (Z)-3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (45)



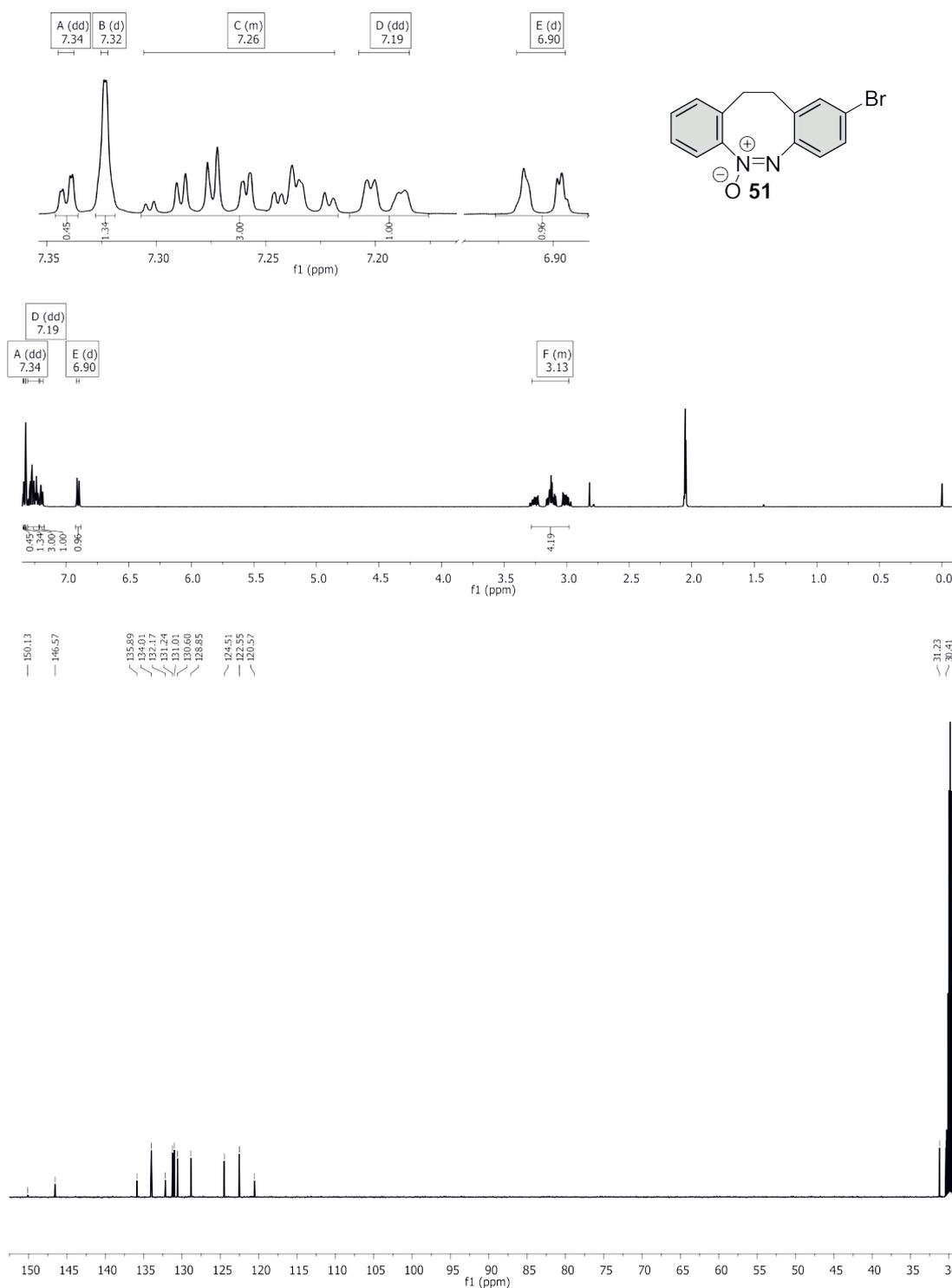
**Abb. 7.6:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-3,8-Dibrom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (45) aufgenommen in Chloroform-d<sub>1</sub>.

7.5.7 (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**3**)

**Abb. 7.7:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**3**) aufgenommen in Methanol-*d*<sub>4</sub>.

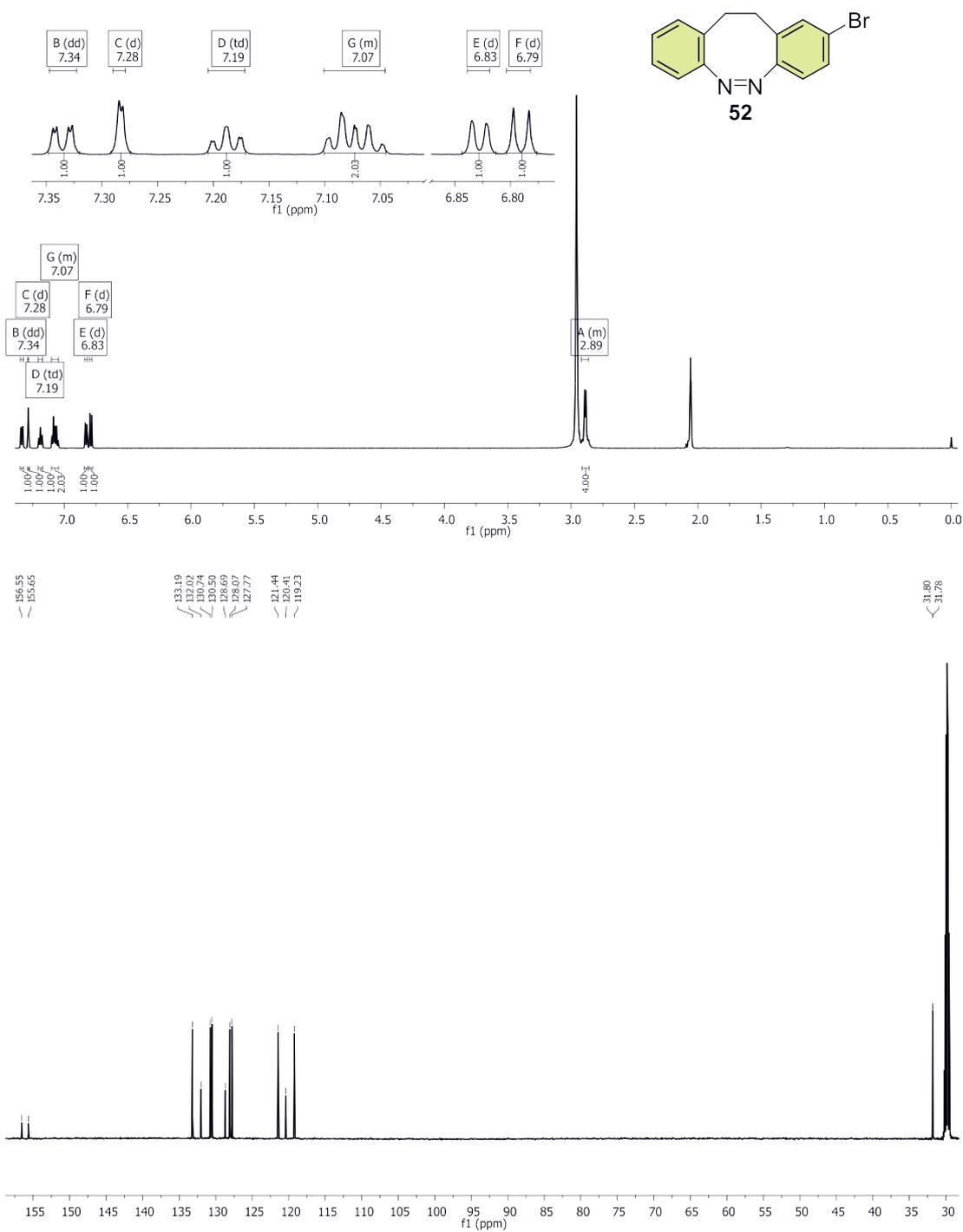
7.5.8 (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**50**)

**Abb. 7.8:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (*E*)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**50**) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

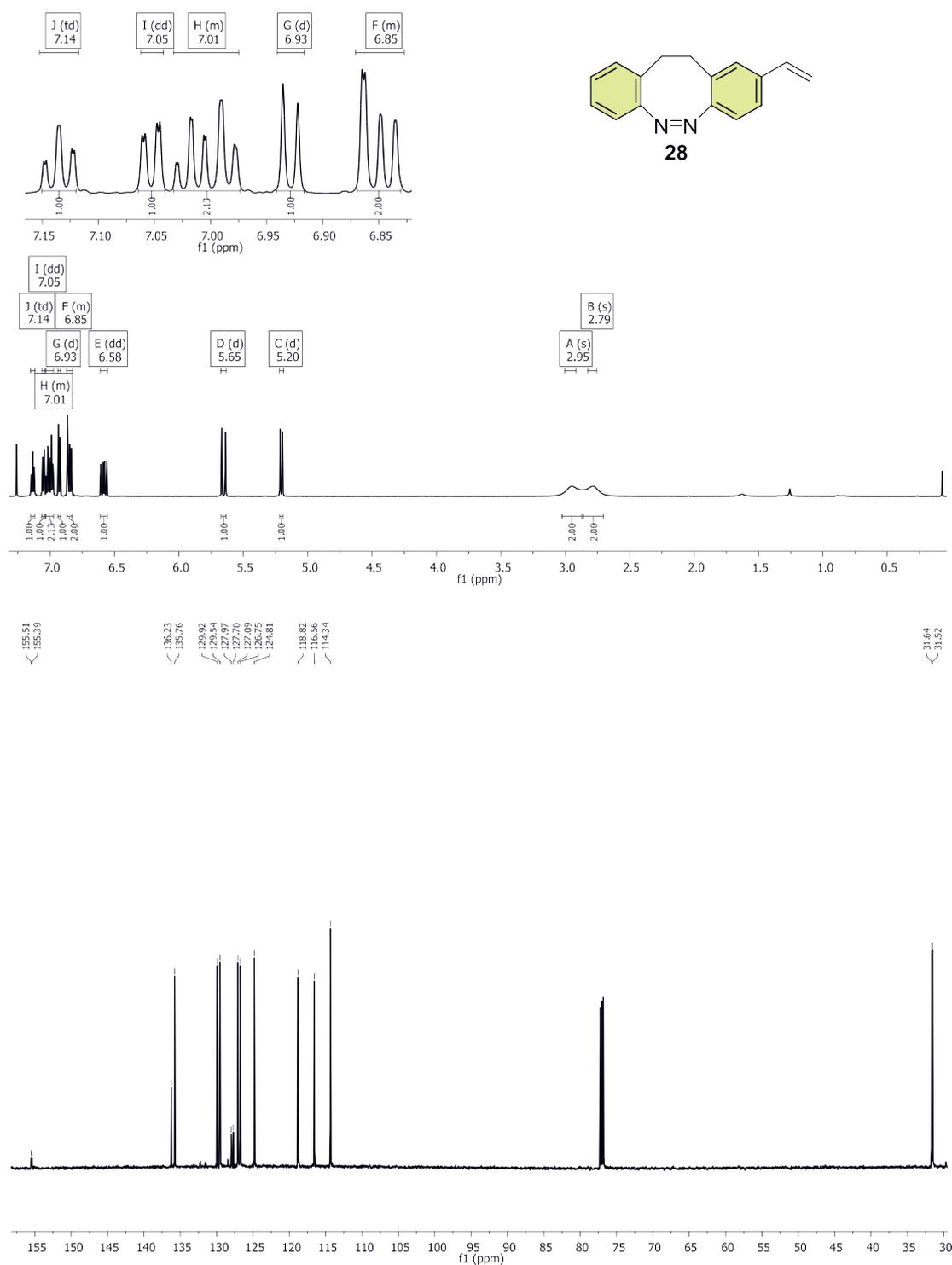
7.5.9 (*E*)-9-Brom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**51**)

**Abb. 7.9:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (*E*)-9-Brom-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-5-oxid (**51**) aufgenommen in Aceton-*d*<sub>6</sub>.

## 7.5.10 (Z)-2-Brom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (52)

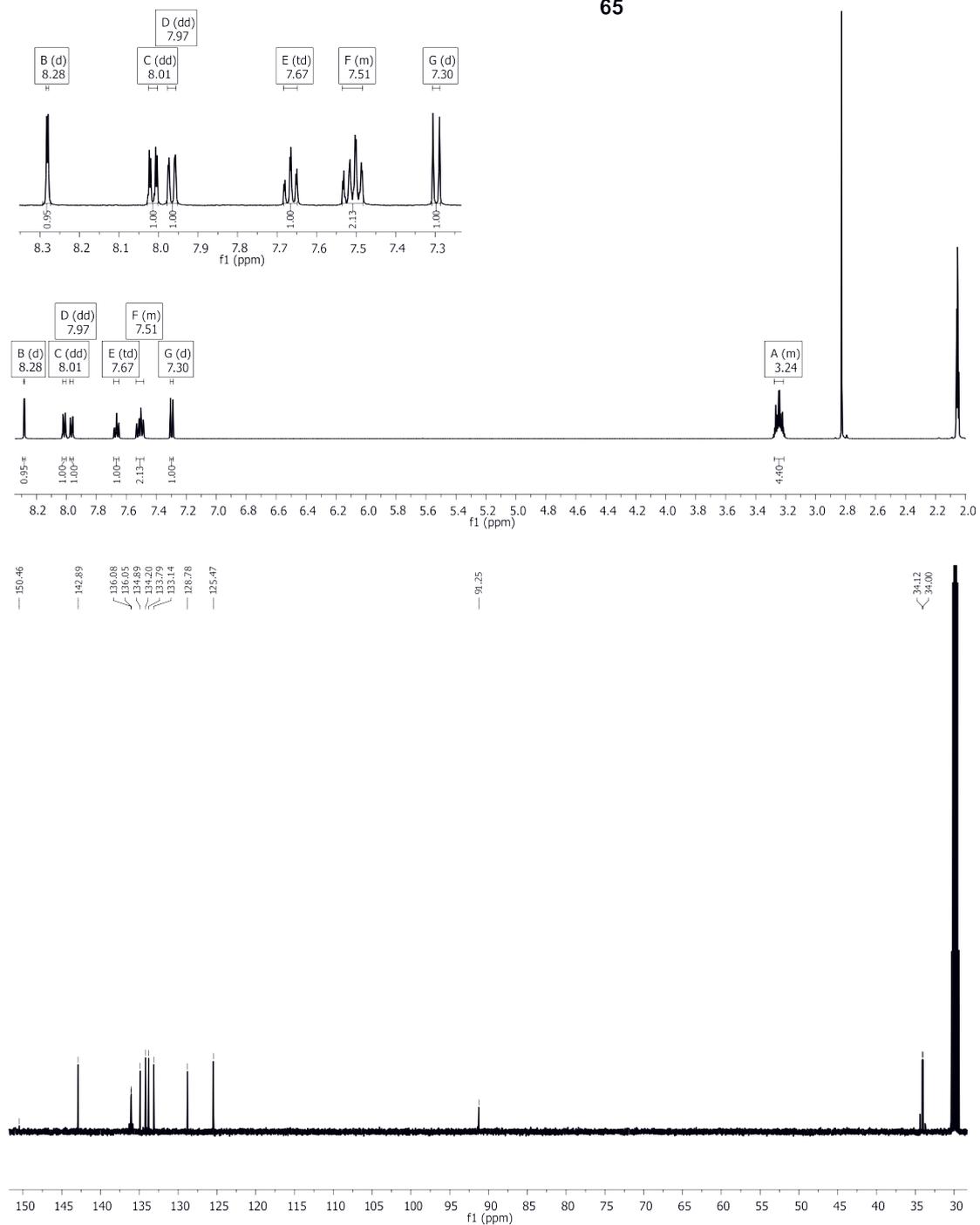
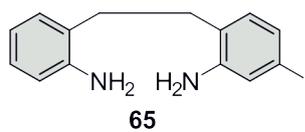


**Abb. 7.10:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) von (Z)-2-Brom-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (52) aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6$ .

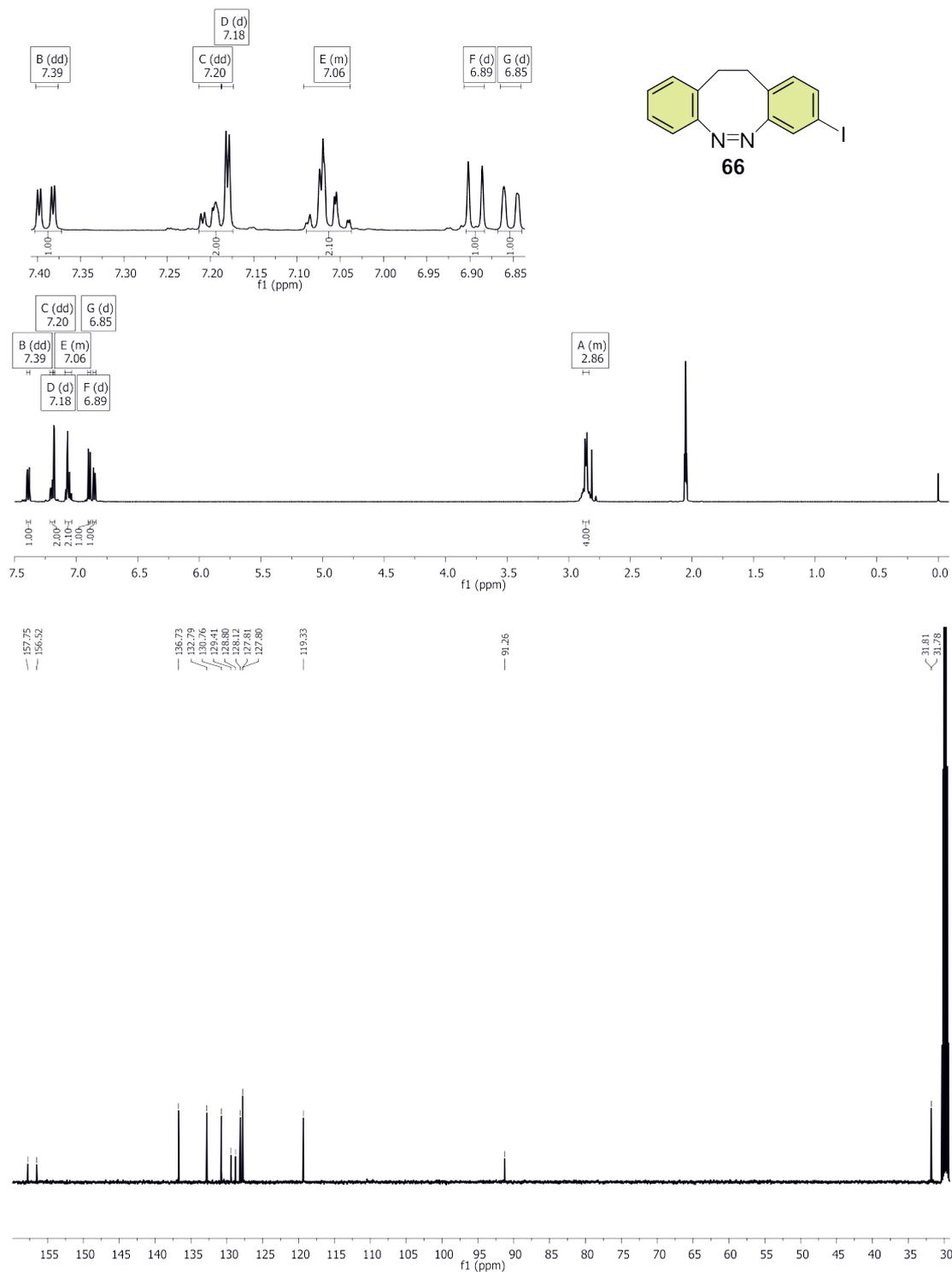
7.5.11 (Z)-2-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (28)

**Abb. 7.11:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-2-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (28) aufgenommen in Chloroform-*d*<sub>1</sub>.

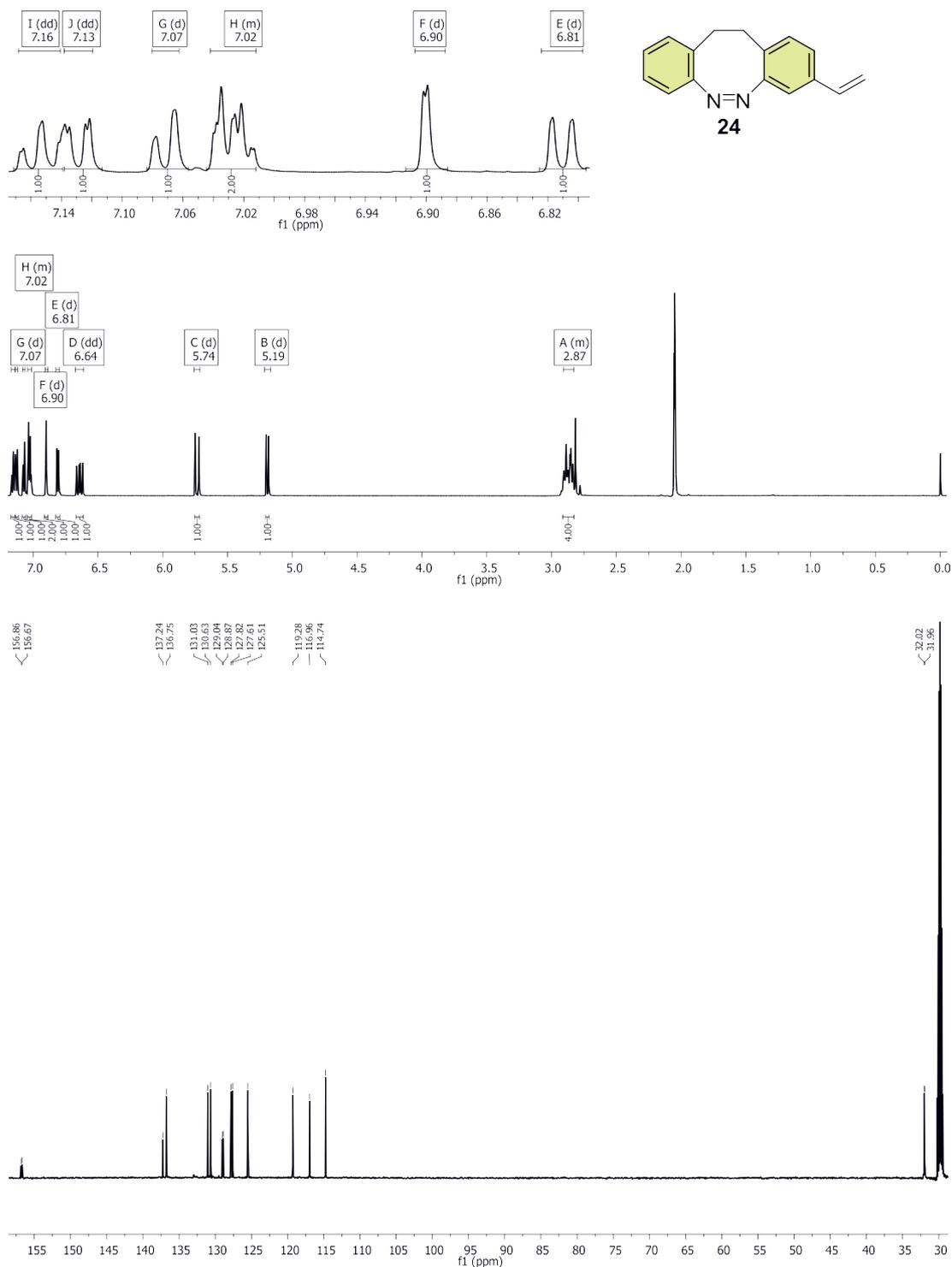
## 7.5.12 2-(2-Aminophenethyl)-5-iodanilin (65)



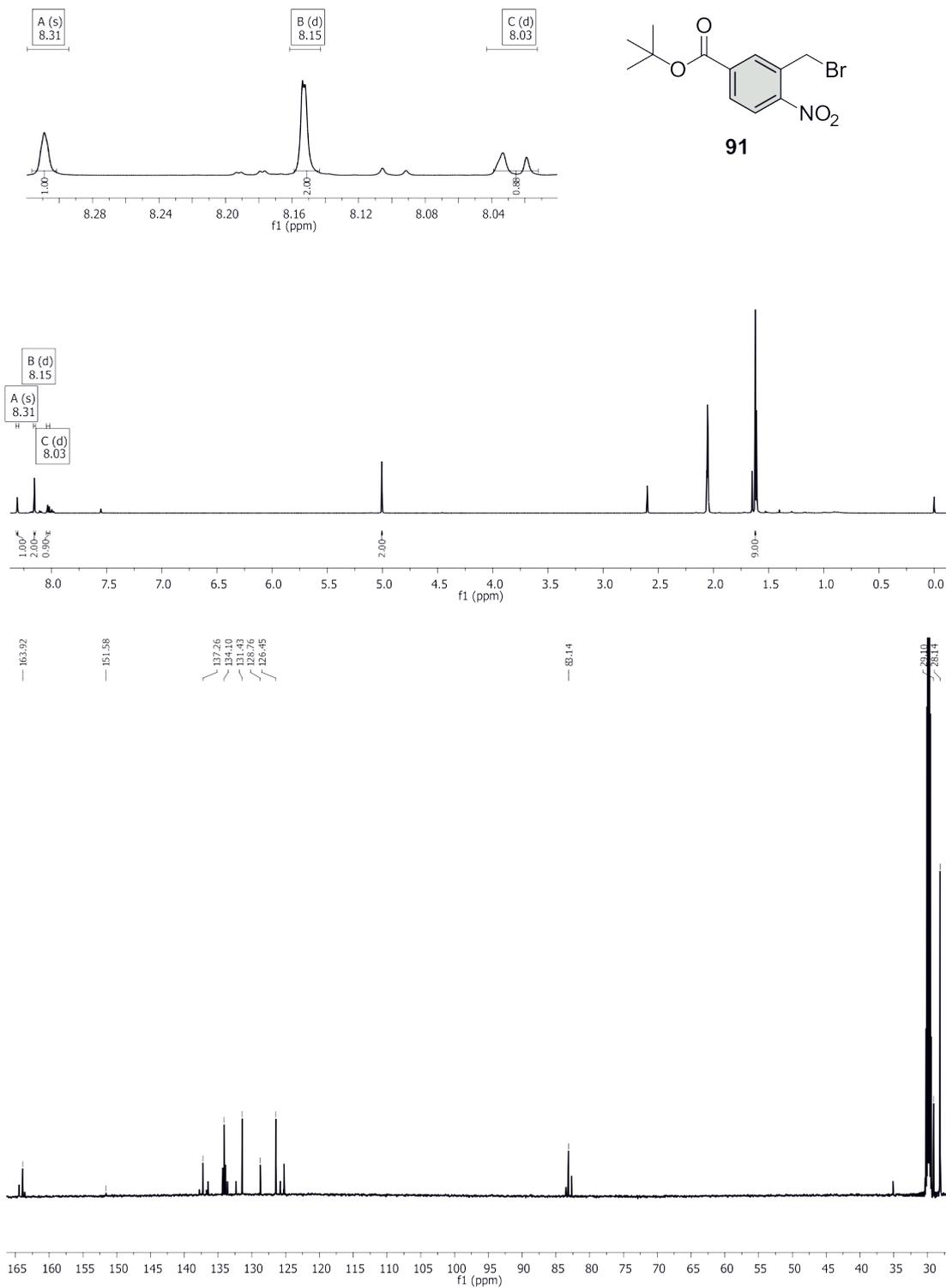
**Abb. 7.12:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 2-(2-Aminophenethyl)-5-iodanilin (**65**) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

7.5.13 (Z)-3-Iod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (66)

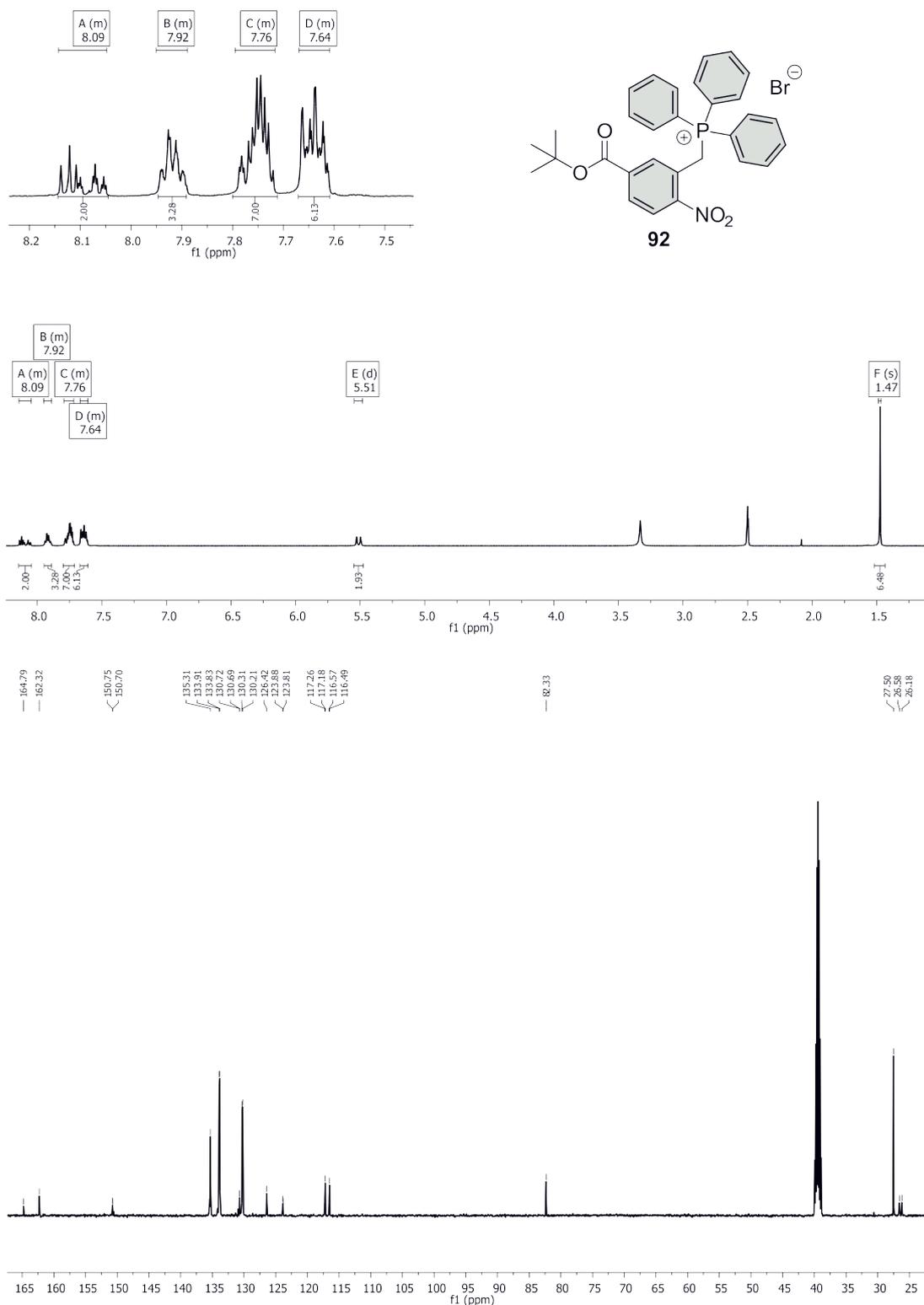
**Abb. 7.13:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) von (Z)-3-Iod-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (66) aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6$ .

7.5.14 (Z)-3-vinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**24**)

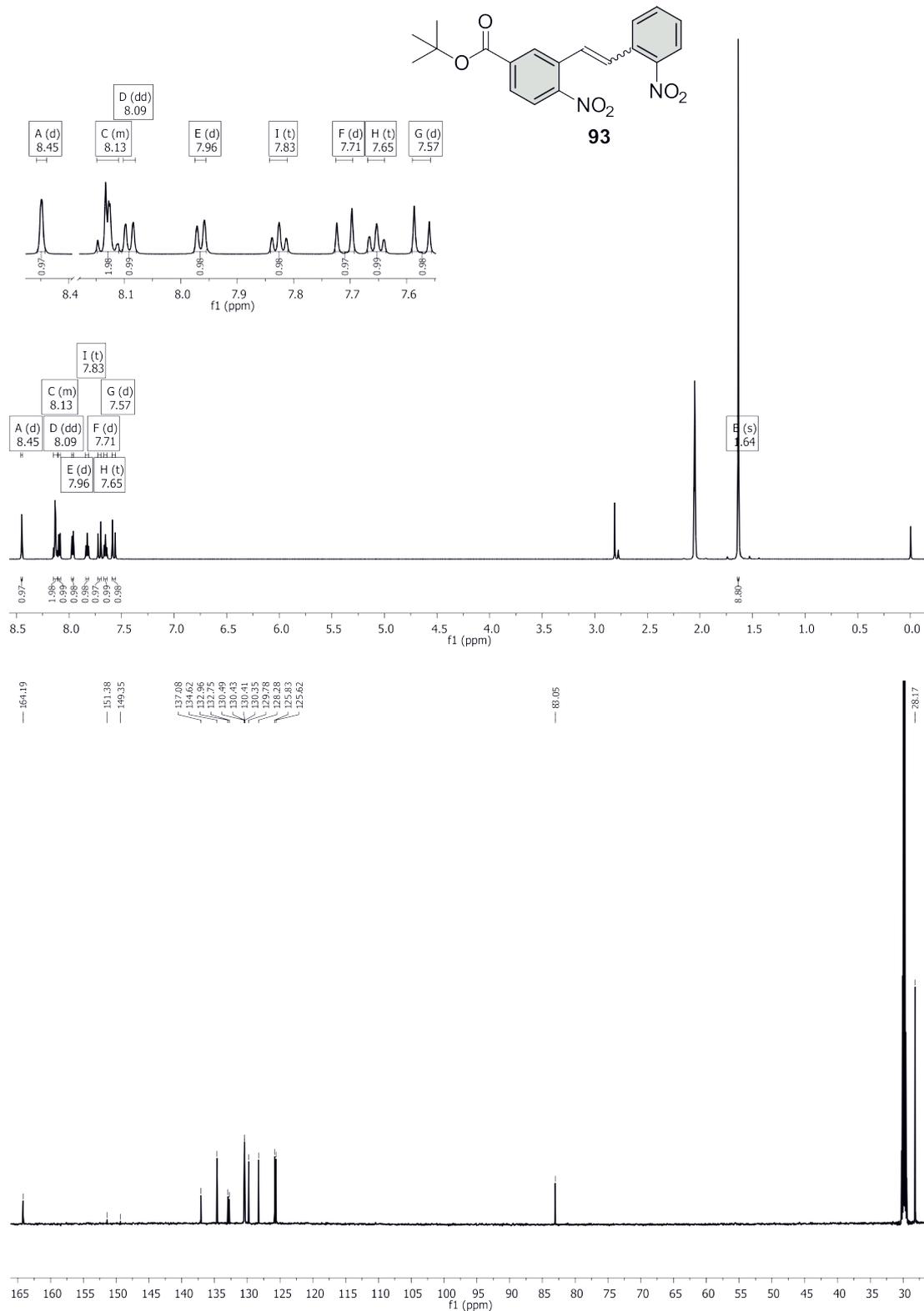
**Abb. 7.14:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-3-vinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**24**) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

7.5.15 3-Brommethyl-4-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (91)

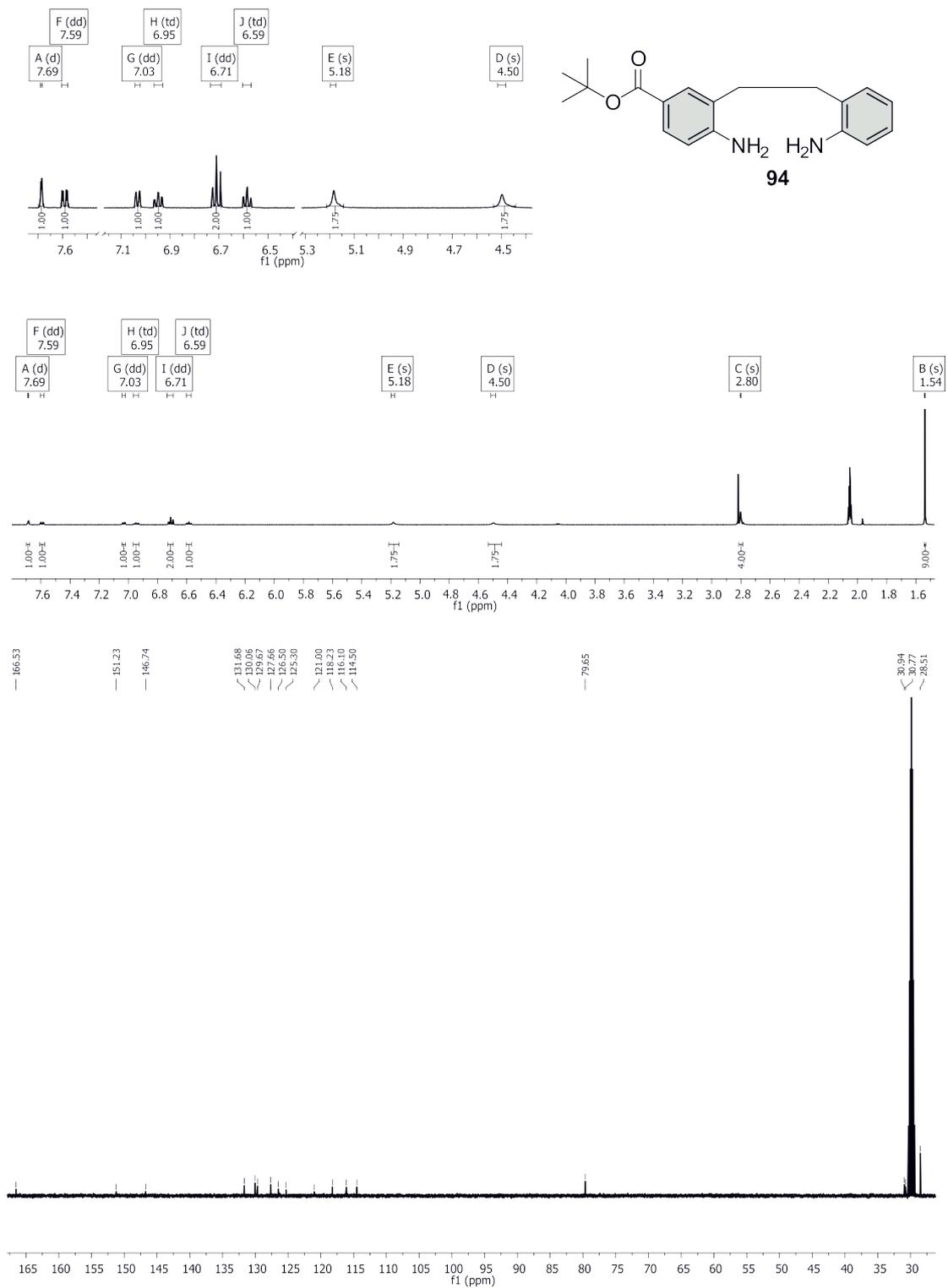
**Abb. 7.15:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 3-Brommethyl-4-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (91) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

7.5.16 (5-(*tert*-Butoxycarbonyl)-2-nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**92**)

**Abb. 7.16:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (5-(*tert*-Butoxycarbonyl)-2-nitrobenzyl)triphenylphosphoniumbromid (**92**) aufgenommen in DMSO-d<sub>6</sub>.

7.5.17 (*E/Z*)-5-Carbonsäure-*tert*-butylester-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (93)

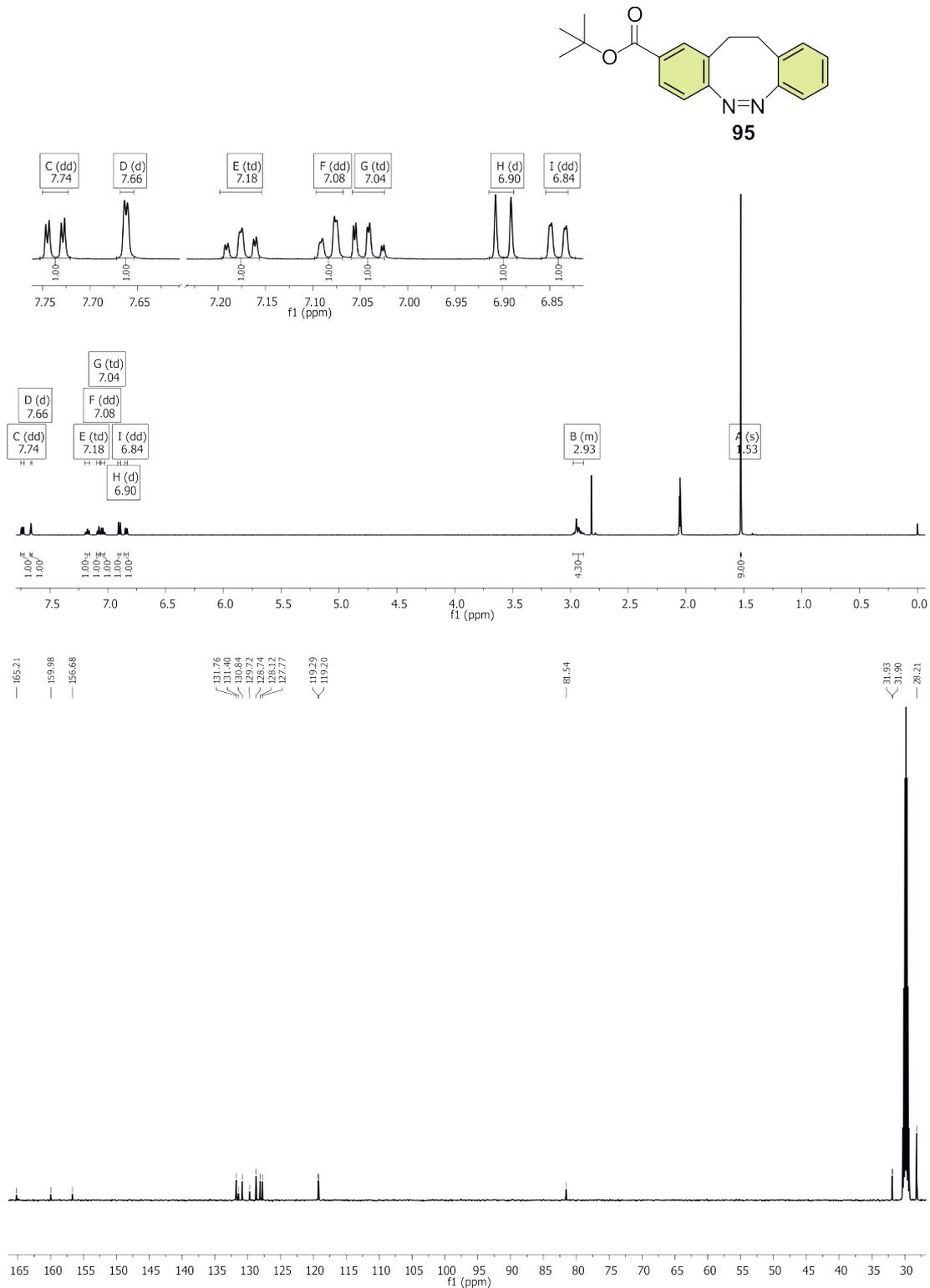
**Abb. 7.17:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (*E/Z*)-5-Carbonsäure-*tert*-butylester-2-nitro-1-(2-nitrostyryl)benzol (93) aufgenommen in Aceton-*d*<sub>6</sub>.

7.5.18 2-(2-Aminophenylethyl)-5-(carbonsäure-*tert*-butylester)anilin (94)

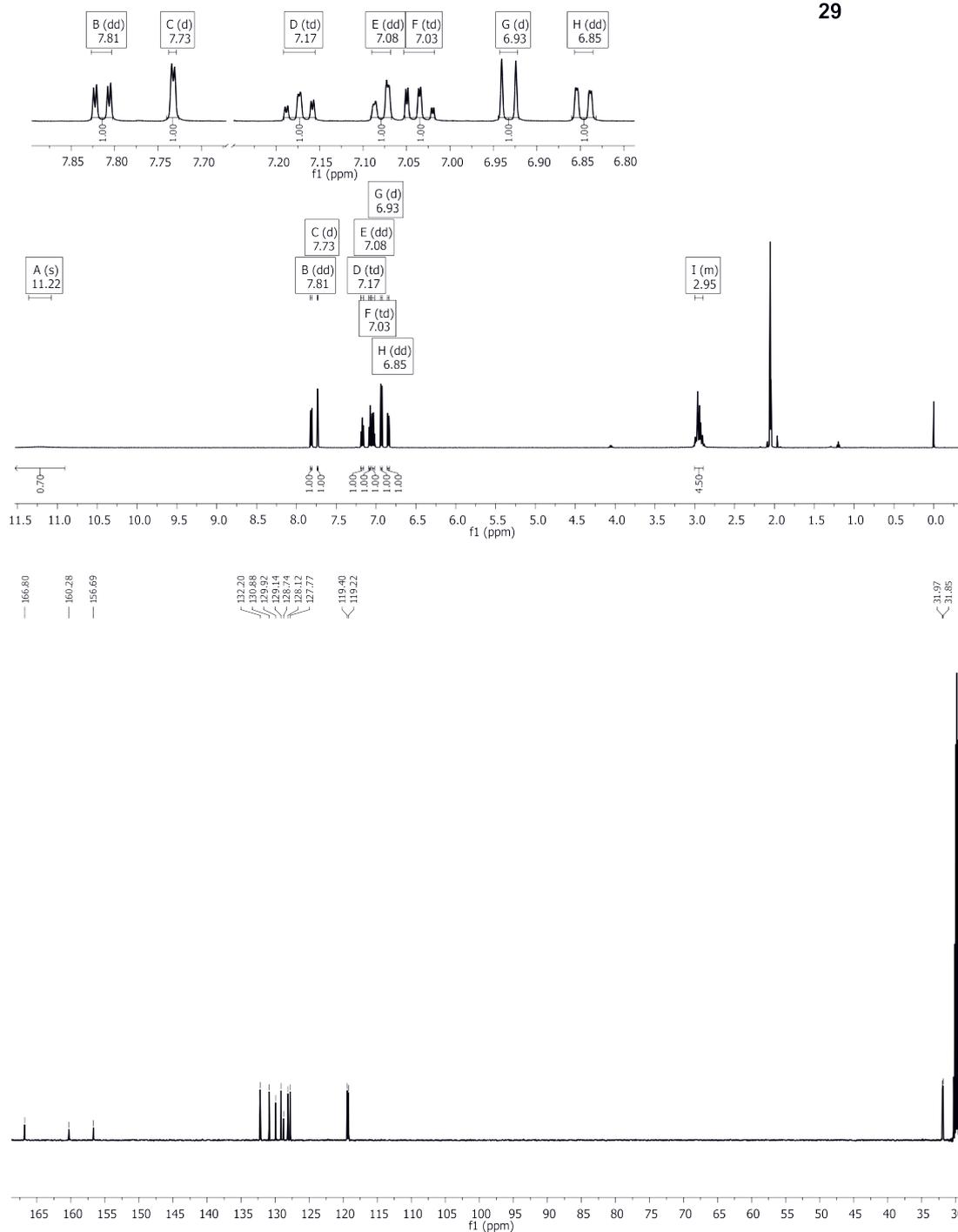
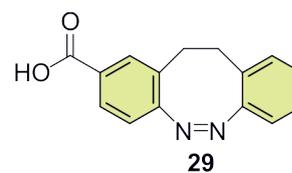
**Abb. 7.18:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 2-(2-Aminophenylethyl)-5-(carbonsäure-*tert*-butylester)anilin (94) aufgenommen in Aceton-*d*<sub>6</sub>.

7.5.19 (Z)-5-Carbonsäure-*tert*-butylester-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin

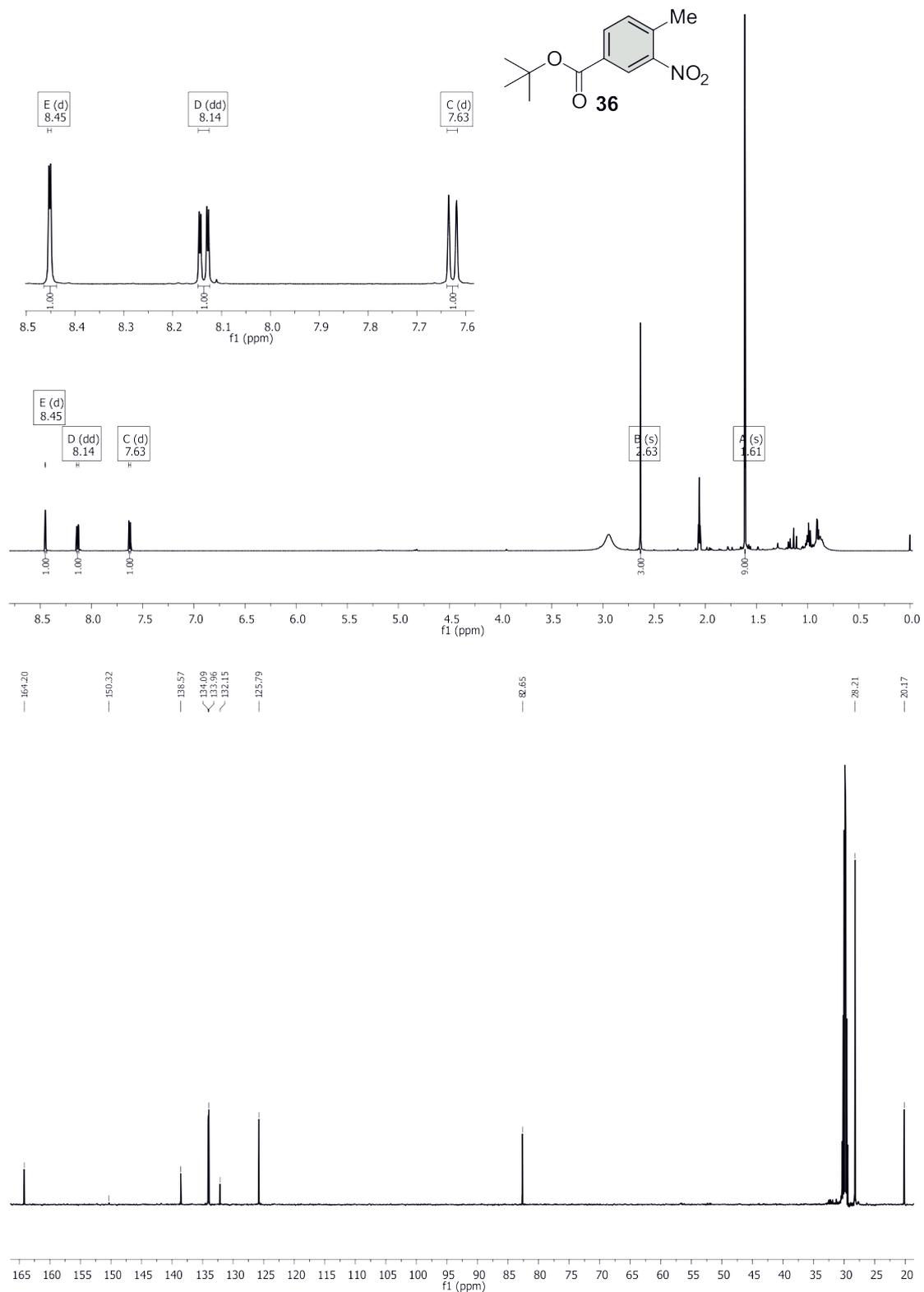
(95)



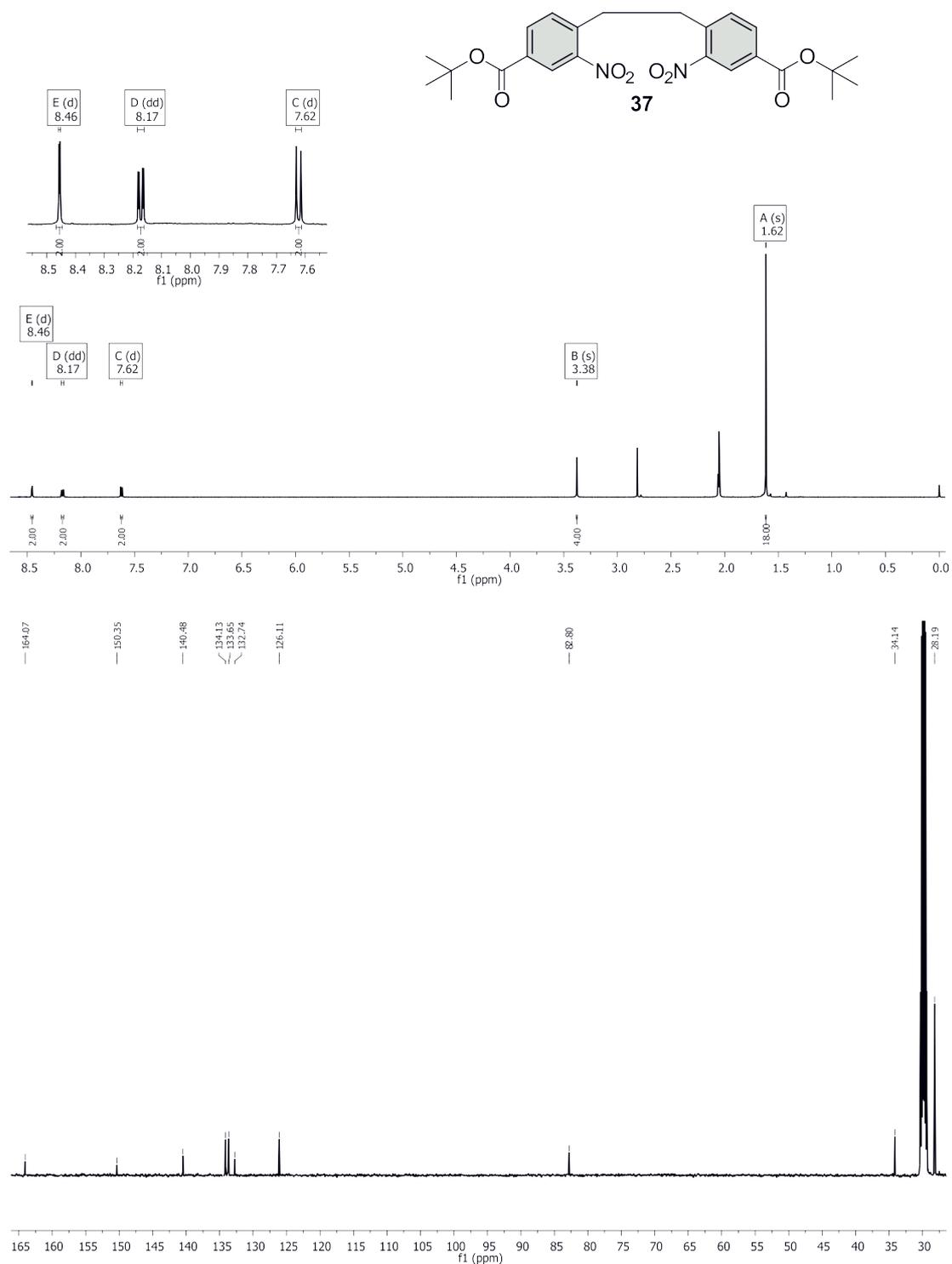
**Abb. 7.19:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-5-Carbonsäure-*tert*-butylester-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**95**) aufgenommen in Aceton-*d*<sub>6</sub>.

7.5.20 (Z)-5-Carbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (29)

**Abb. 7.20:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-5-Carbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**29**) aufgenommen in Aceton-*d*<sub>6</sub>.

7.5.21 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (36)

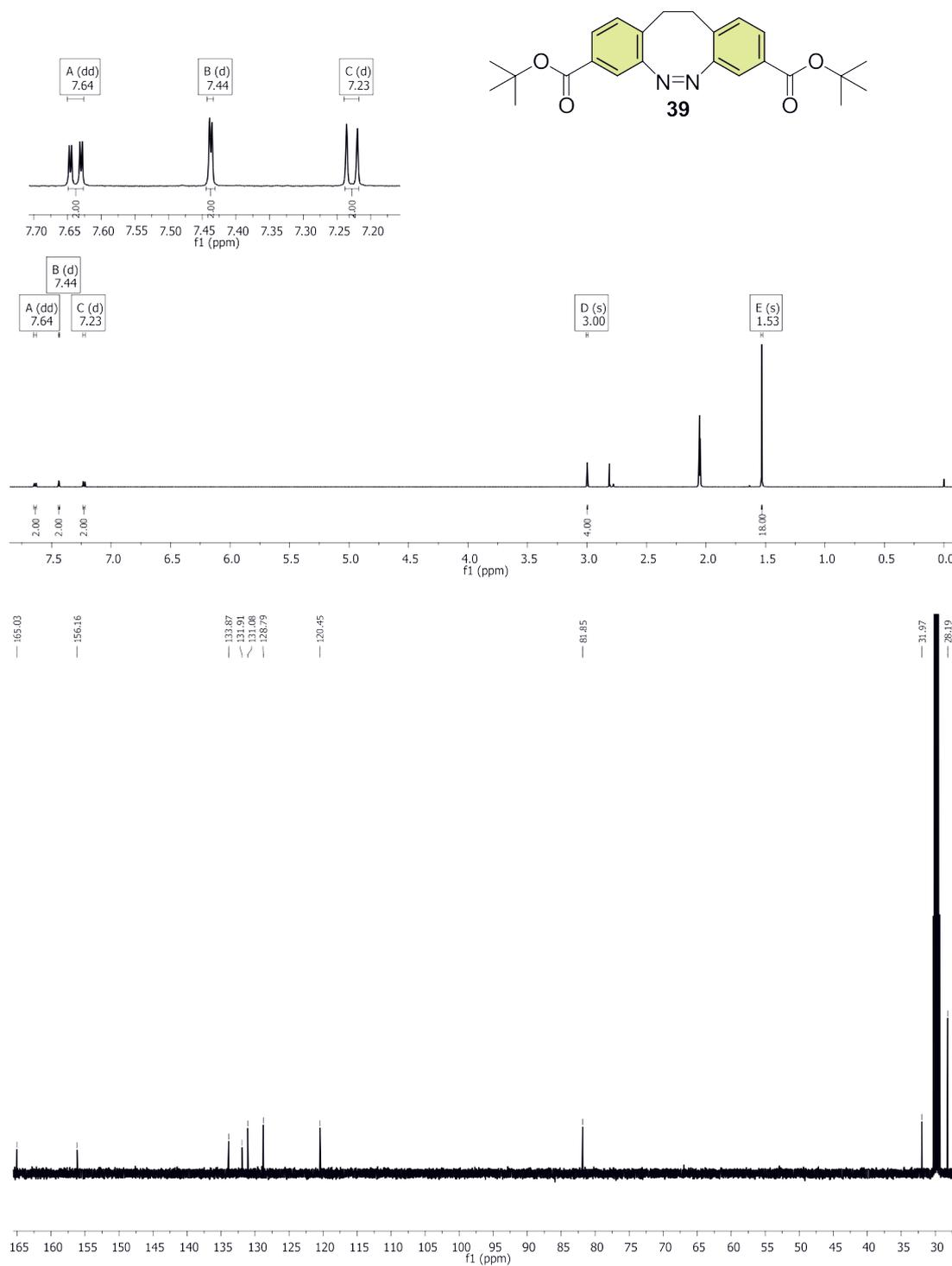
**Abb. 7.21:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 4-Methyl-3-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (36) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

7.5.22 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester) (37)

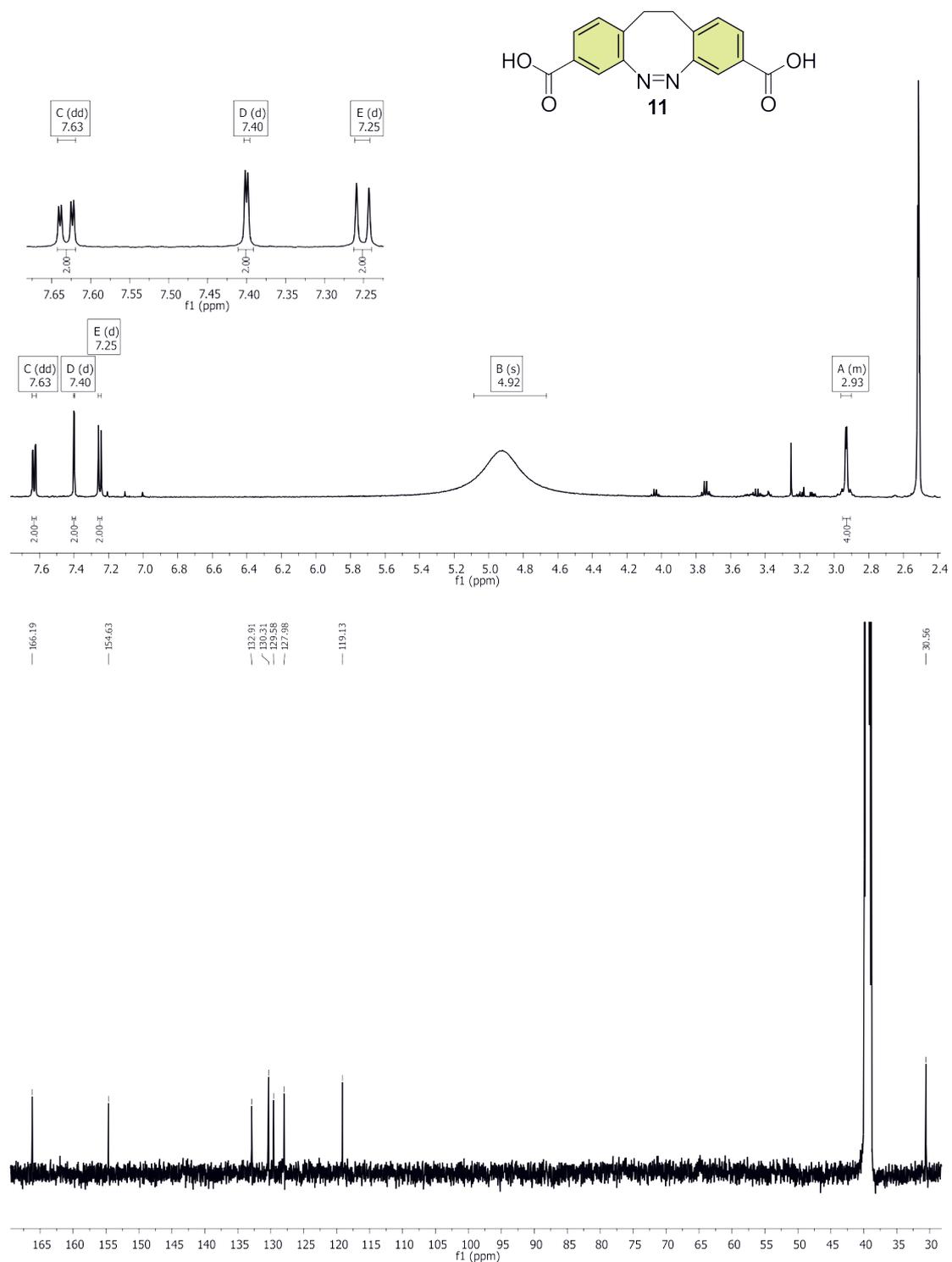
**Abb. 7.22:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(3-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester) (37) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

7.5.23 (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-dicarbonsäure-*tert*-butylester

(39)



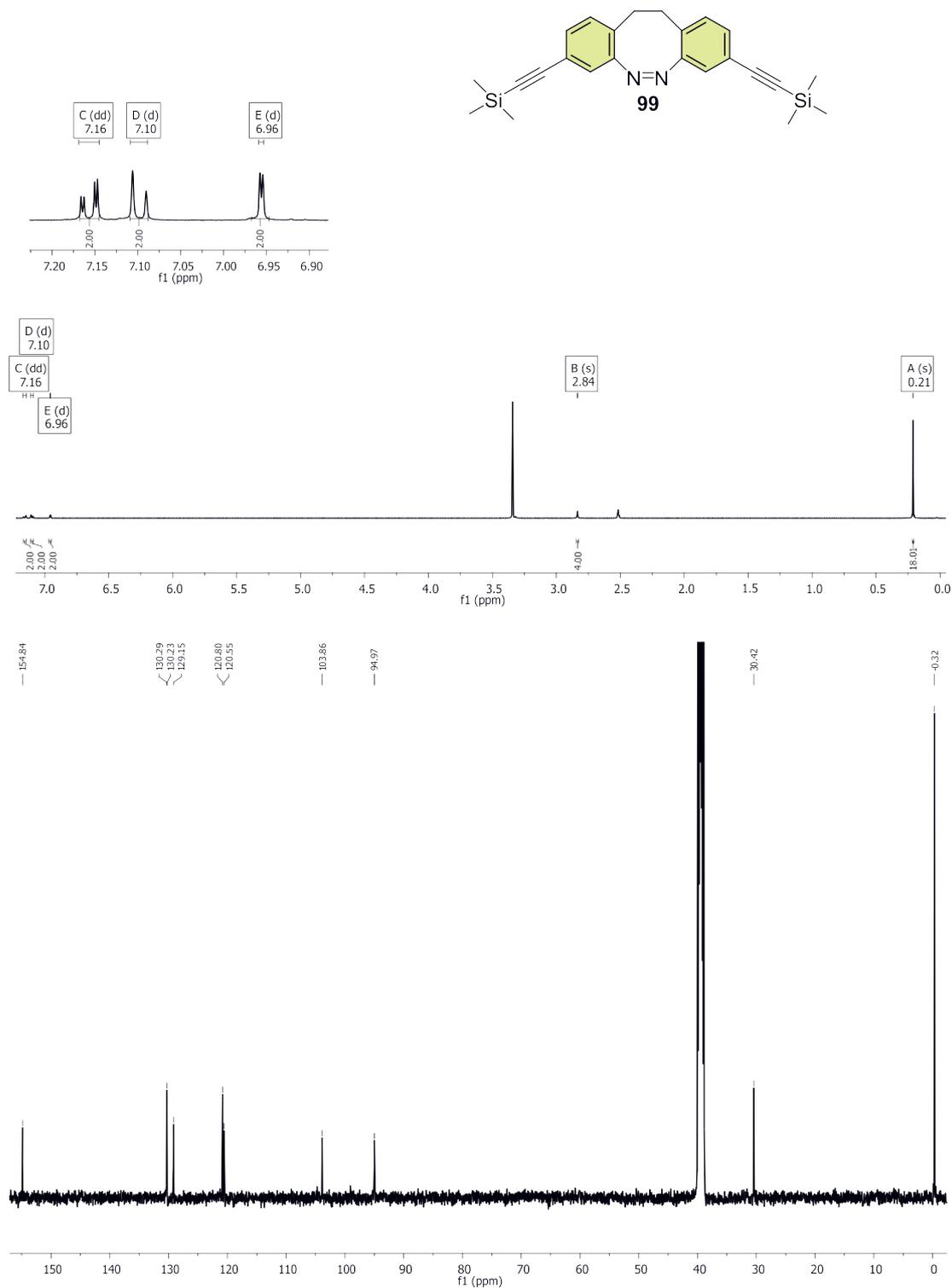
**Abb. 7.23:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-dicarbonsäure-*tert*-butylester (39) aufgenommen in Aceton-*d*<sub>6</sub>.

7.5.24 (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-dicarbonsäure (**11**)

**Abb. 7.24:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-dicarbonsäure (**11**) aufgenommen in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

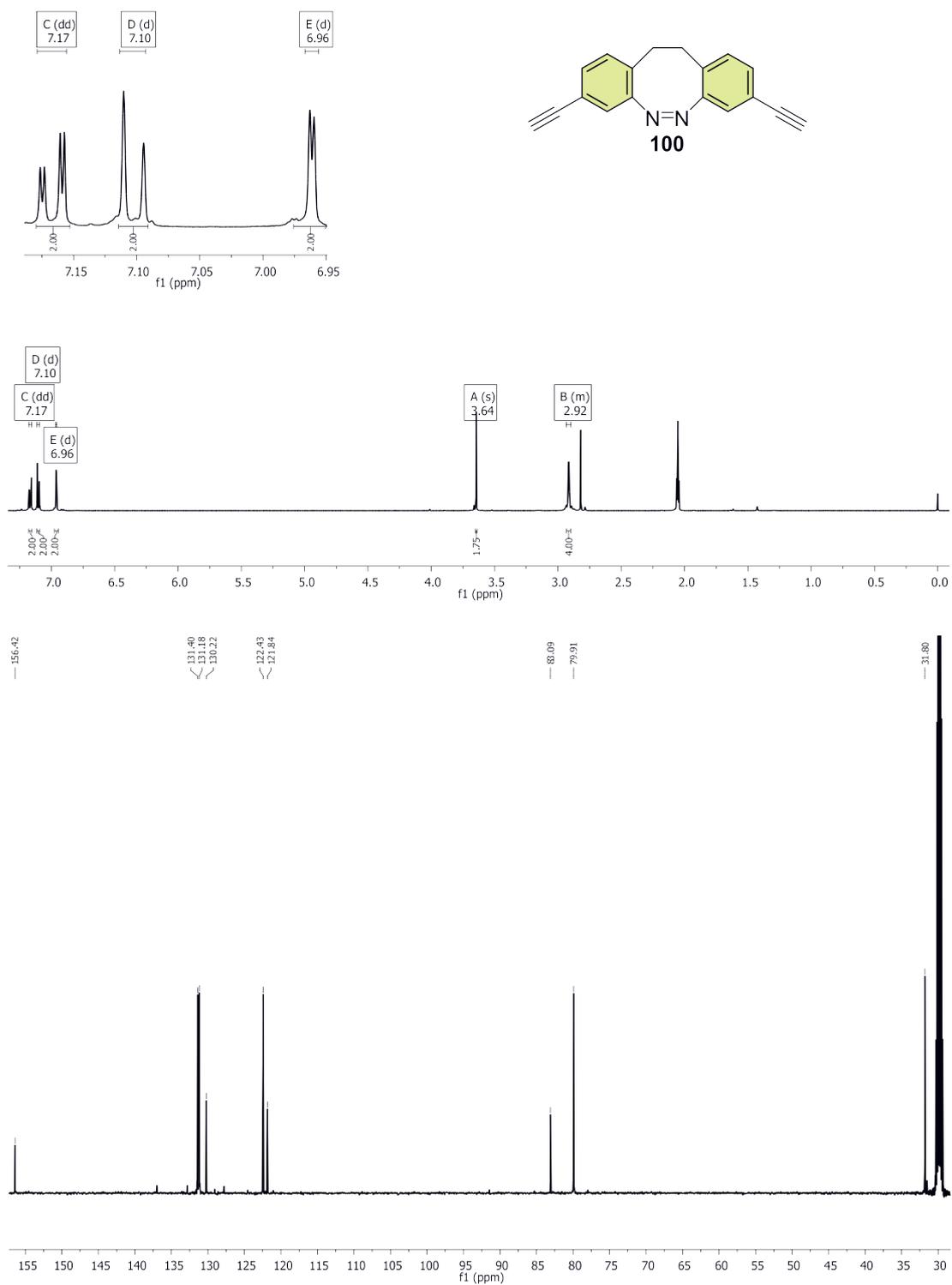
7.5.25 (Z)-3,8-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin

(99)

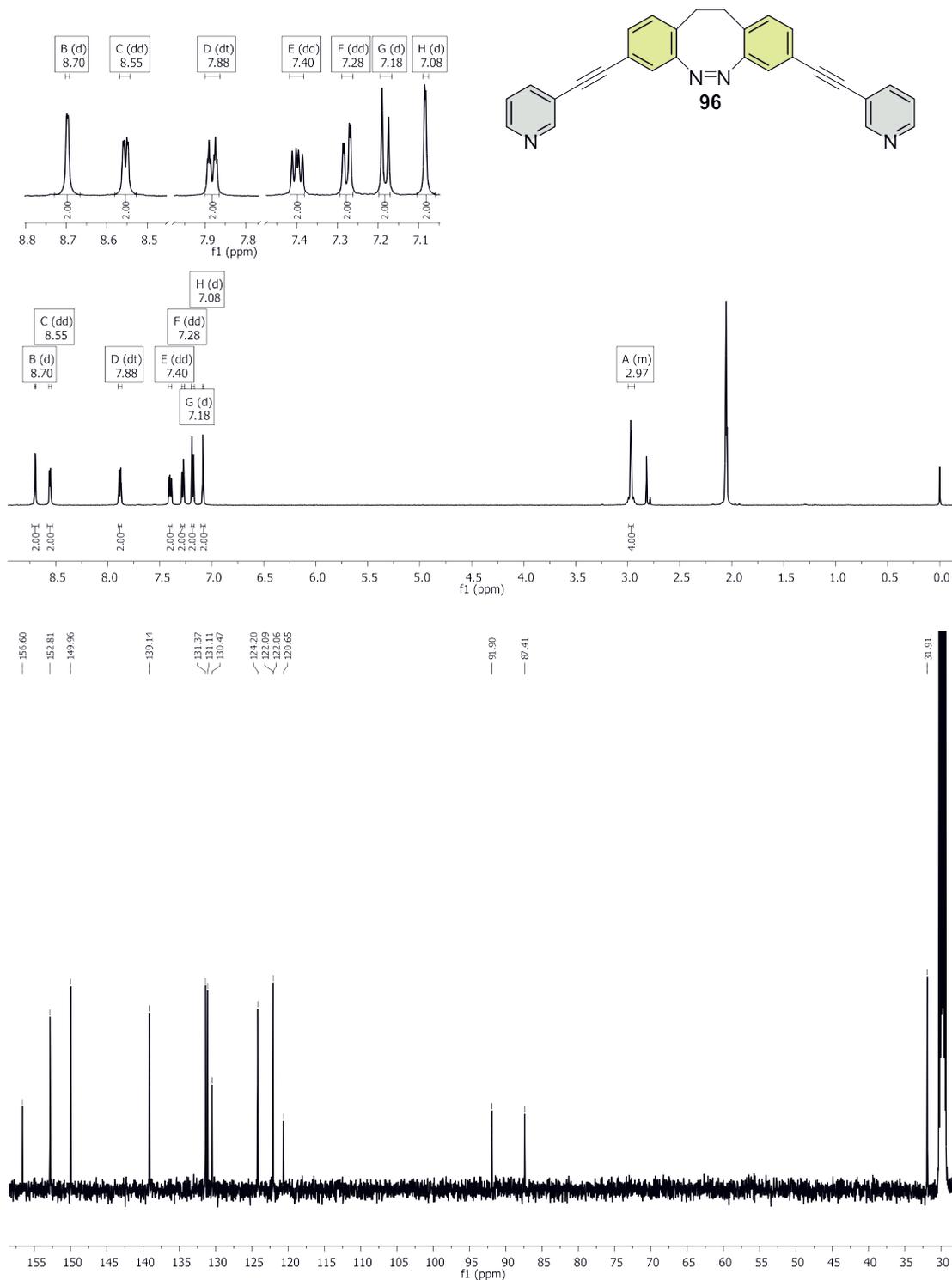


**Abb. 7.25:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) von (Z)-3,8-Bis((trimethylsilyl)ethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*]-[1,2]diazocin (99) aufgenommen in  $\text{DMSO-}d_6$ .

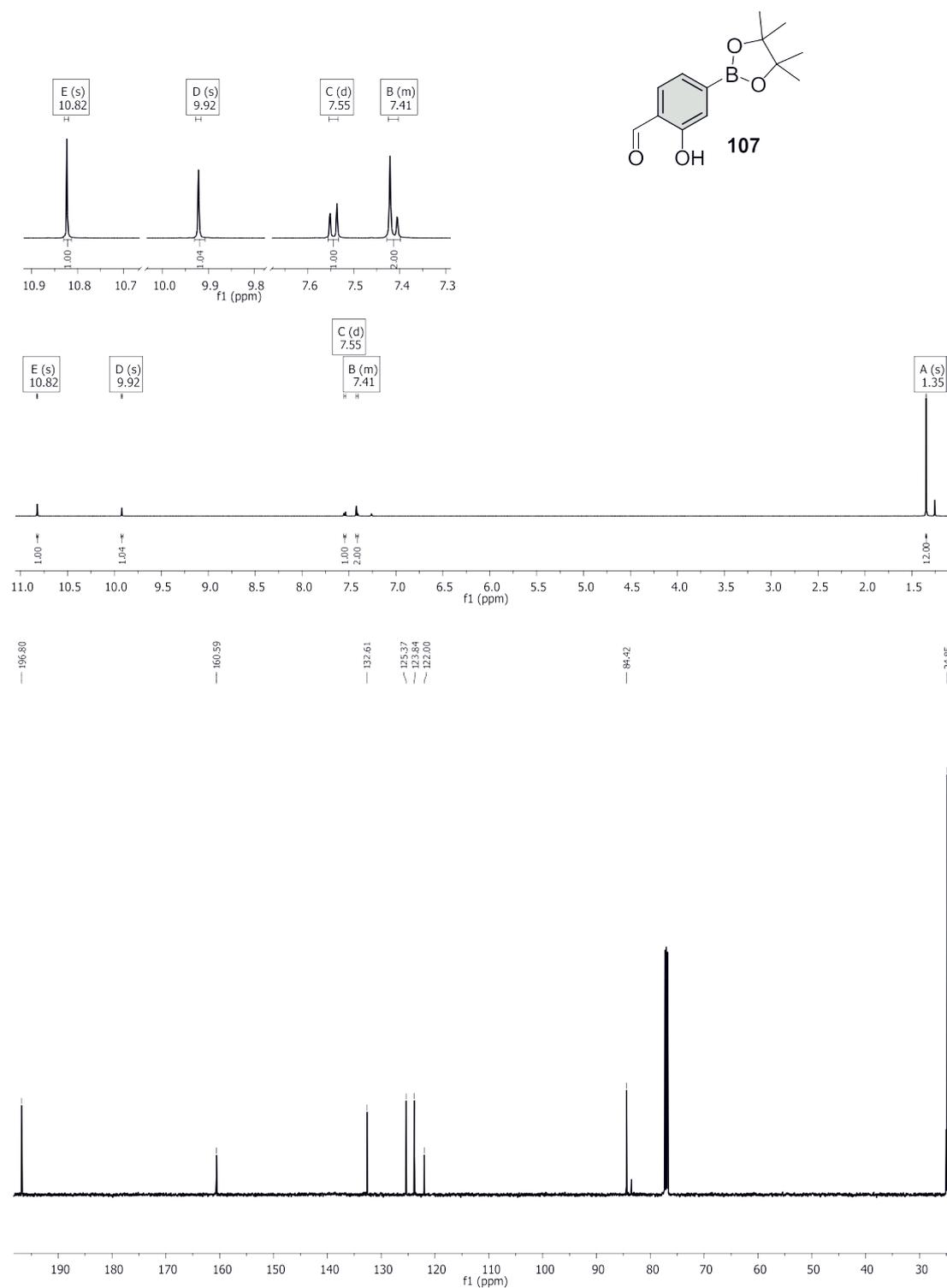
## 7.5.26 (Z)-3,8-Diethinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (100)



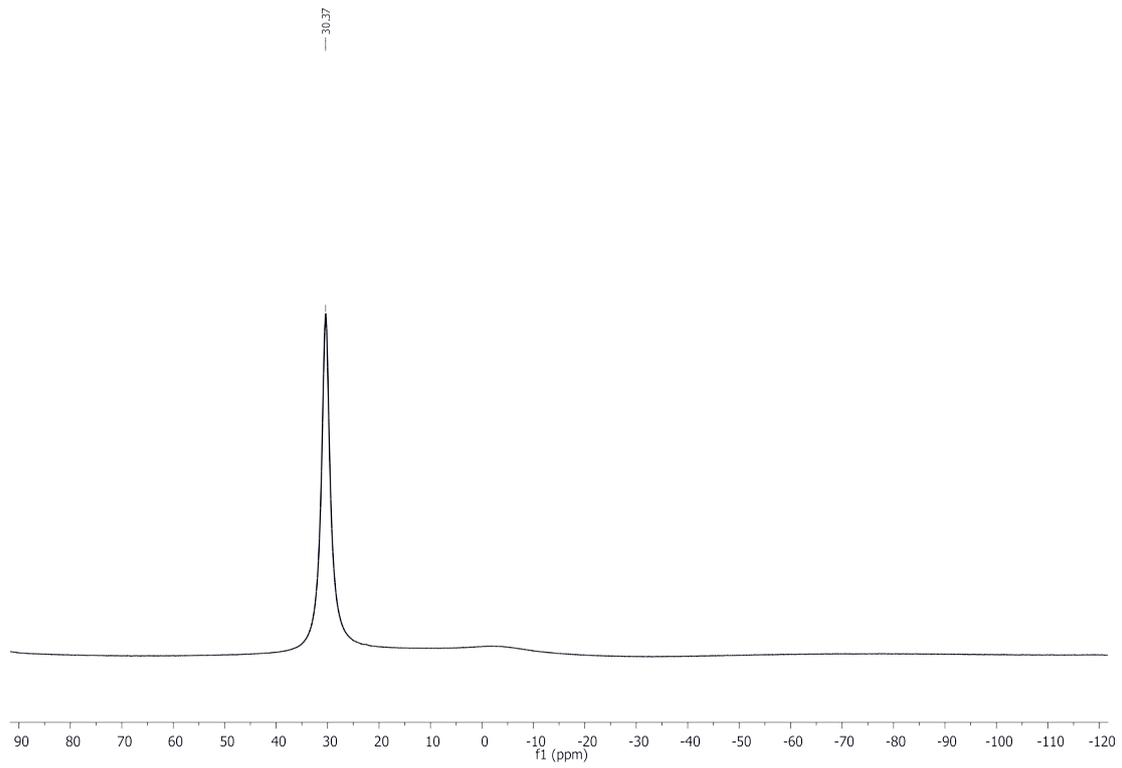
**Abb. 7.26:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) von (Z)-3,8-Diethinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**100**) aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6$ .

7.5.27 (Z)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**96**)

**Abb. 7.27:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**96**) aufgenommen in Aceton-*d*<sub>6</sub>.

7.5.28 2-Hydroxy-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**107**)

**Abb. 7.28:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 2-Hydroxy-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**107**) aufgenommen in Chloroform-d<sub>1</sub>.



**Abb. 7.29:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von 2-Hydroxy-4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)benzaldehyd (**107**) aufgenommen in Chloroform- $d_1$ .

7.5.29 (Z)-4,4'-(11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diyl)bis(2-hydroxybenzaldehyd) (**98**)

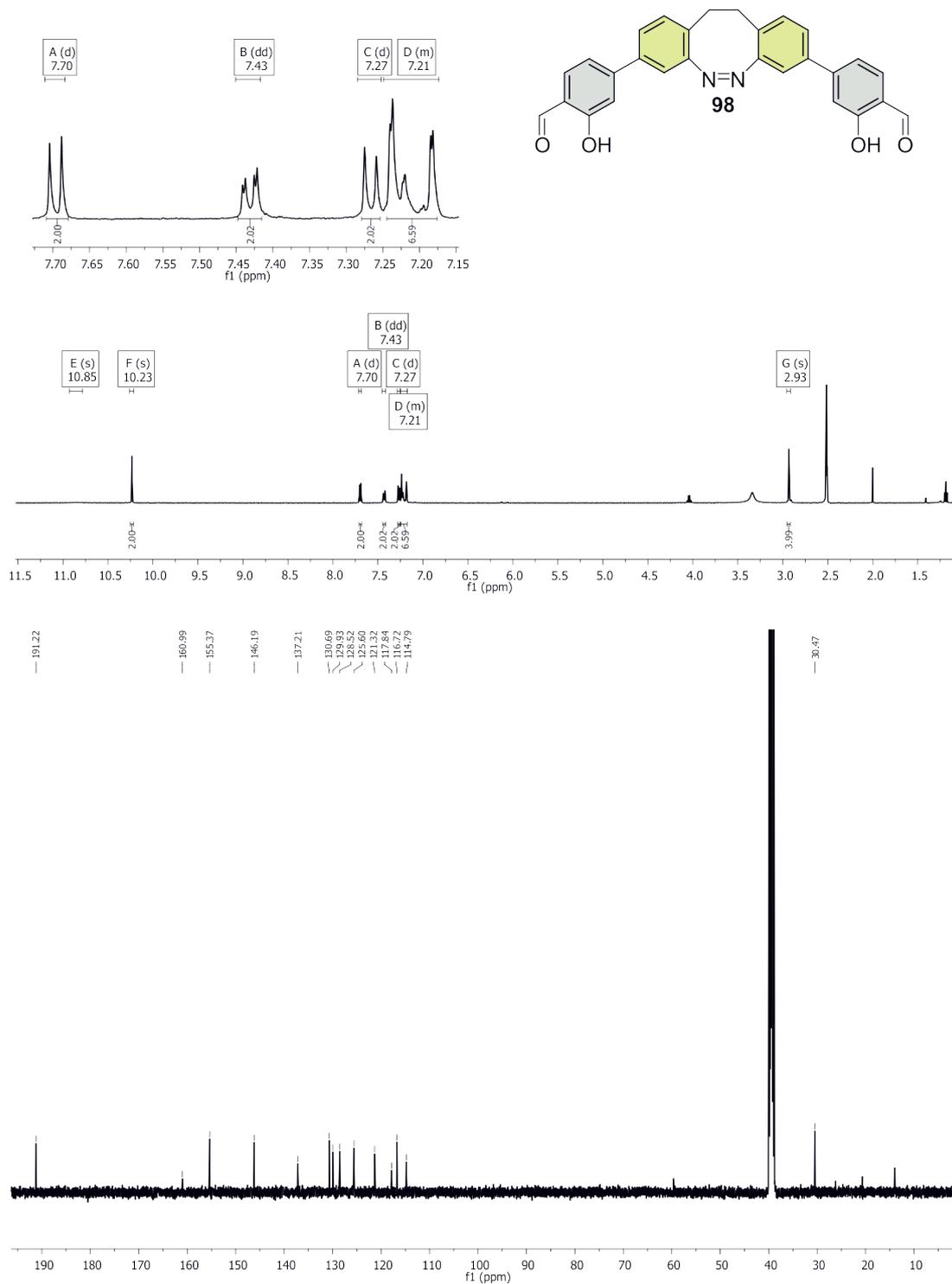


Abb. 7.30: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-4,4'-(11,12-Dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin-3,8-diyl)bis(2-hydroxybenzaldehyd) (**98**) aufgenommen in Chloroform-*d*<sub>1</sub>.

## 7.5.30 8-Ethynylisochinolin (105)

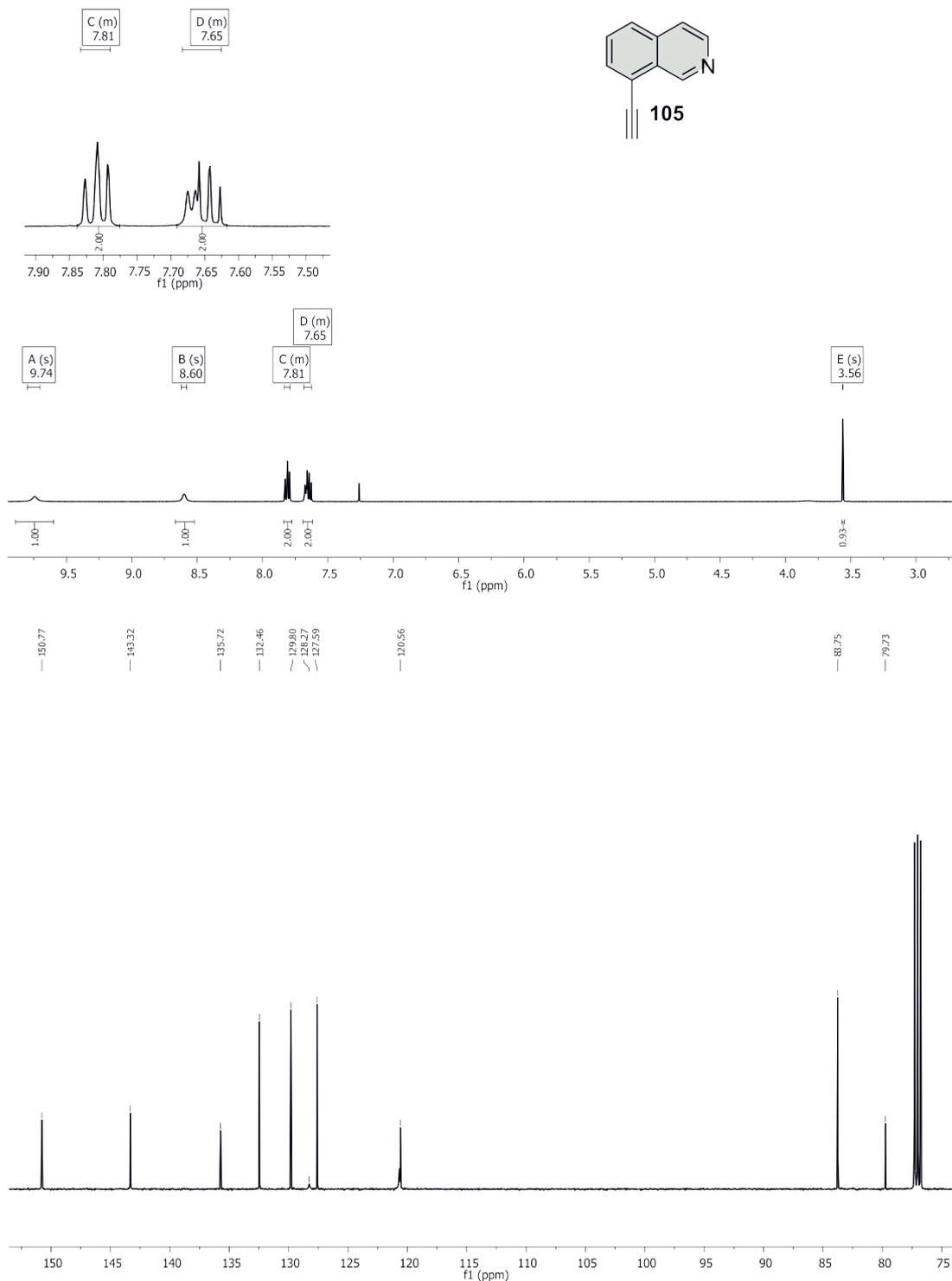
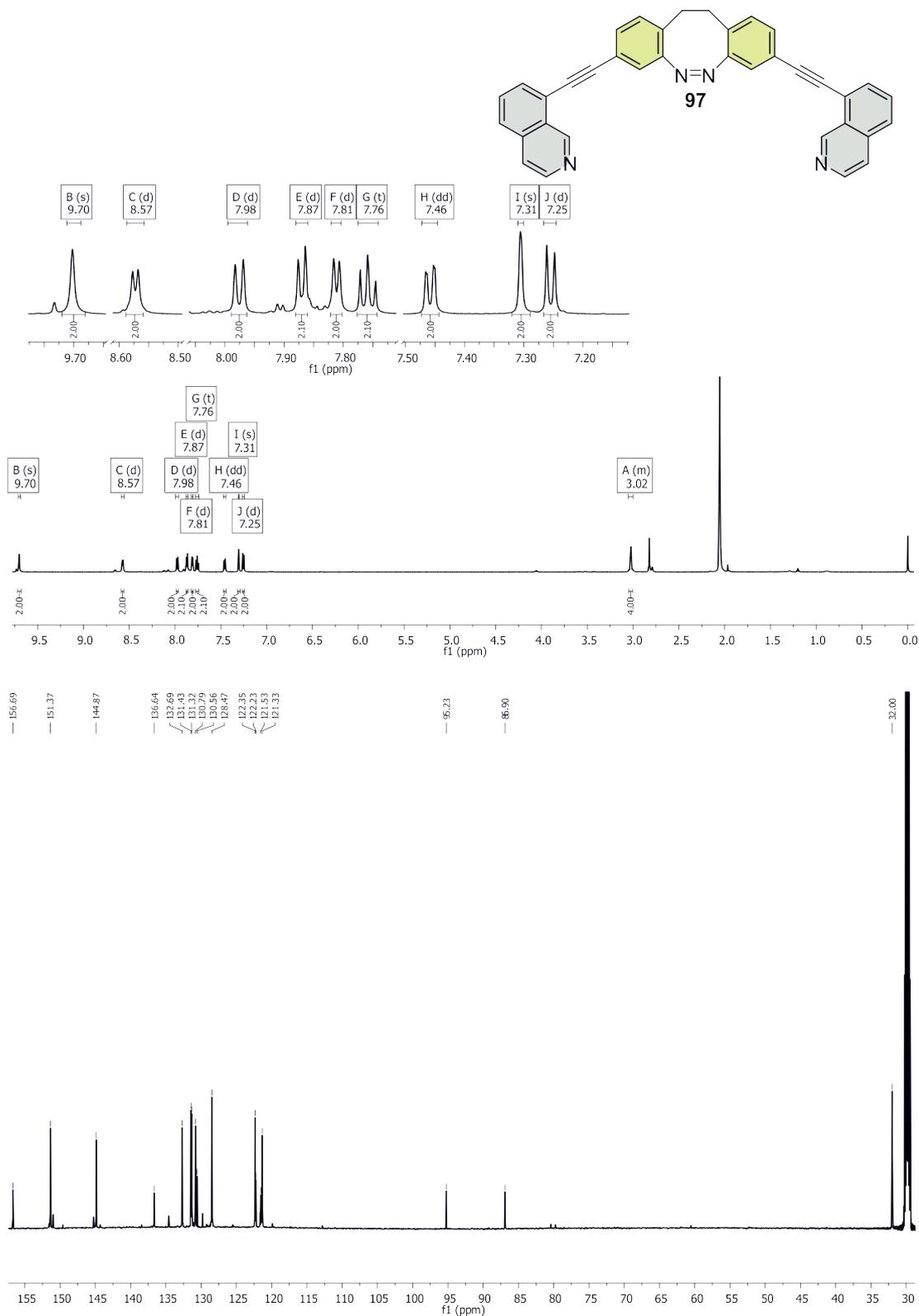


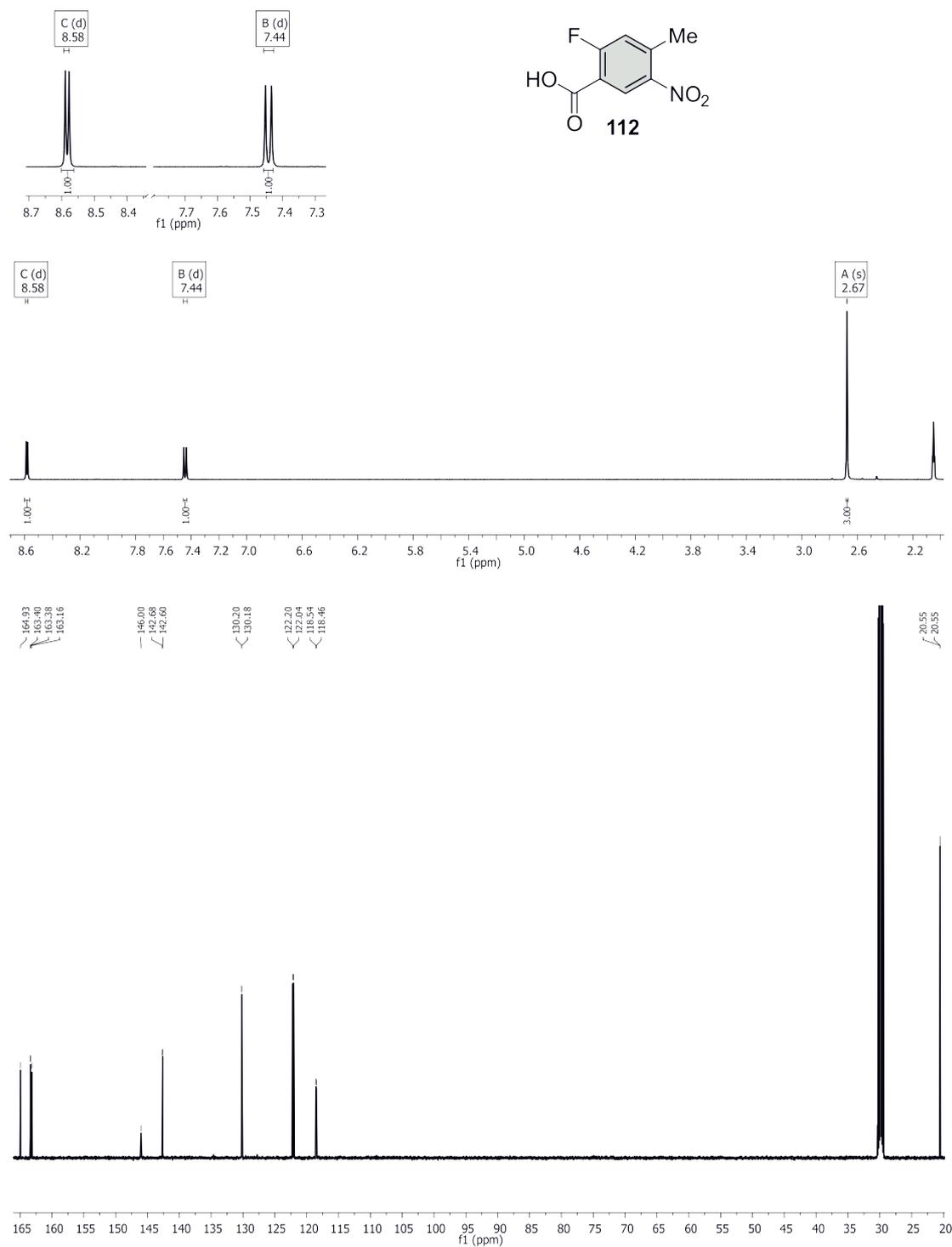
Abb. 7.31: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 8-Ethynylisochinolin (105) aufgenommen in Chloroform-d<sub>1</sub>.

### 7.5.31 (Z)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (97)

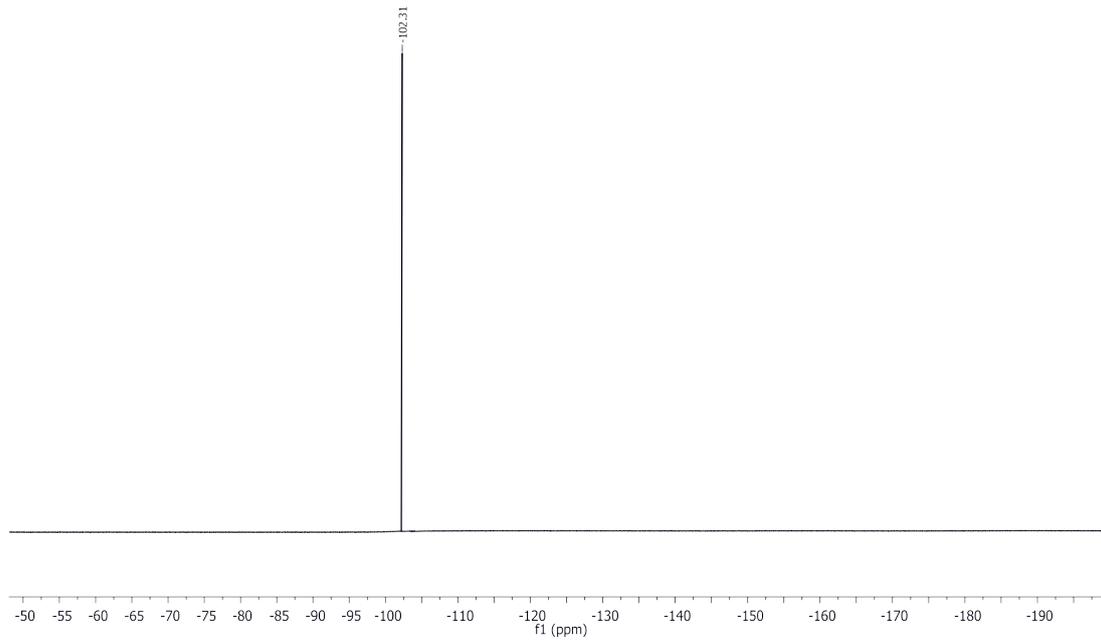


**Abb. 7.32:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von (Z)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (97) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

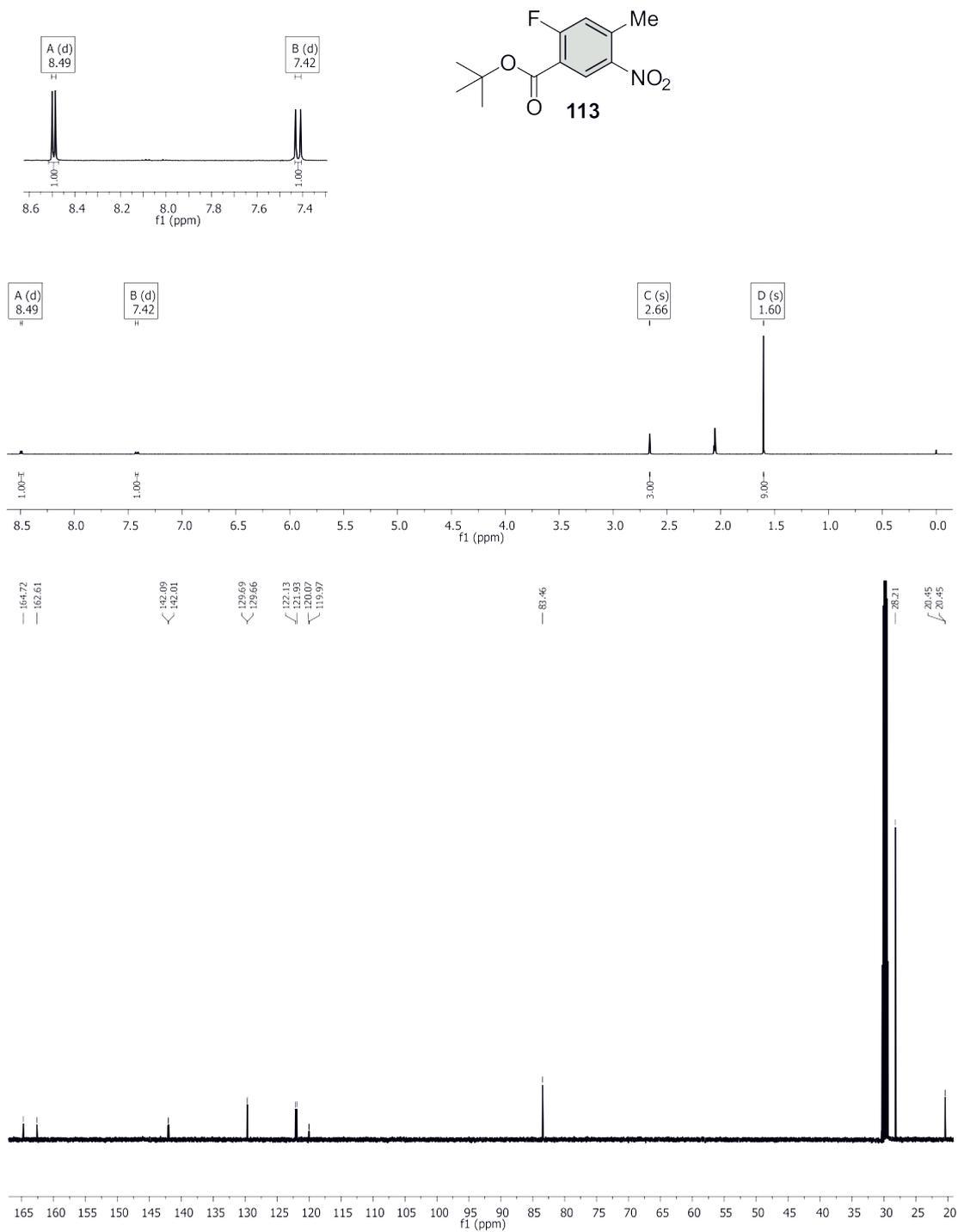
## 7.5.32 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (112)



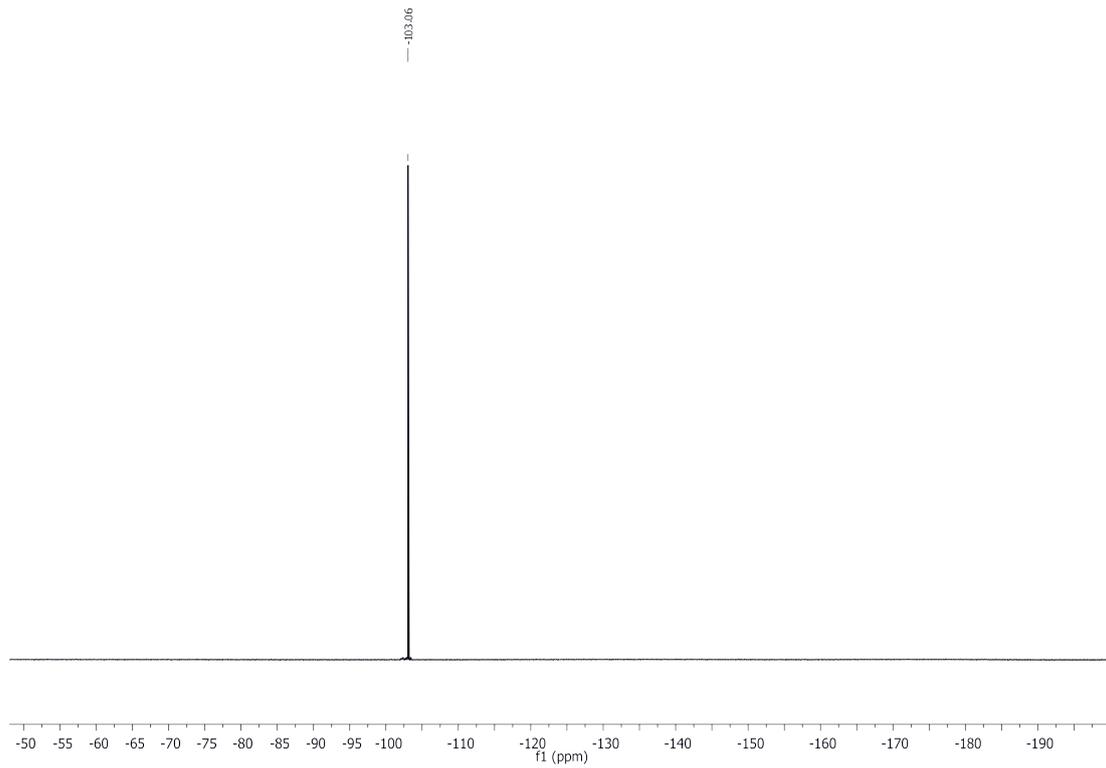
**Abb. 7.33:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (112) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.



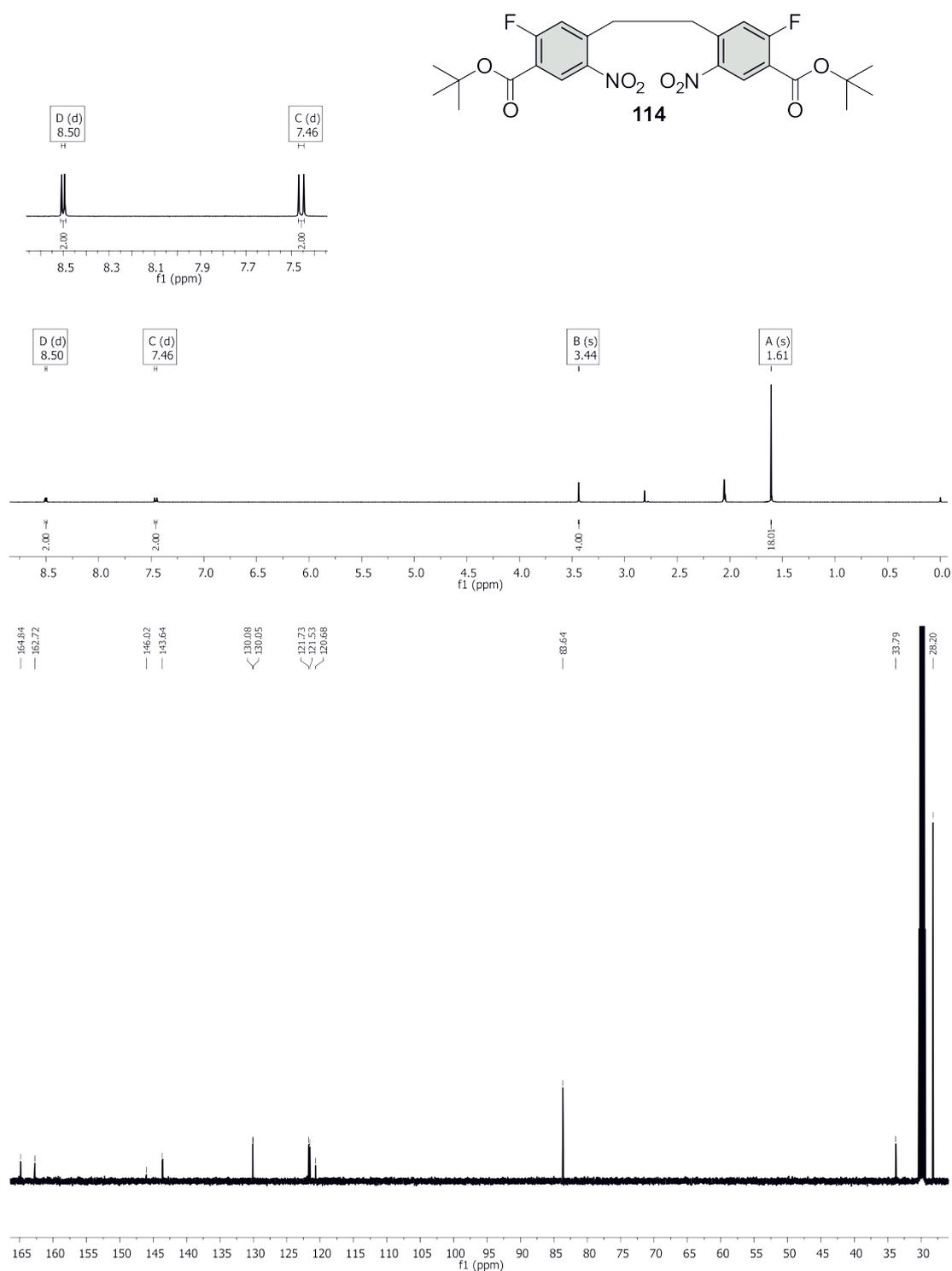
**Abb. 7.34:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure (**112**) aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6$ .

7.5.33 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (113)

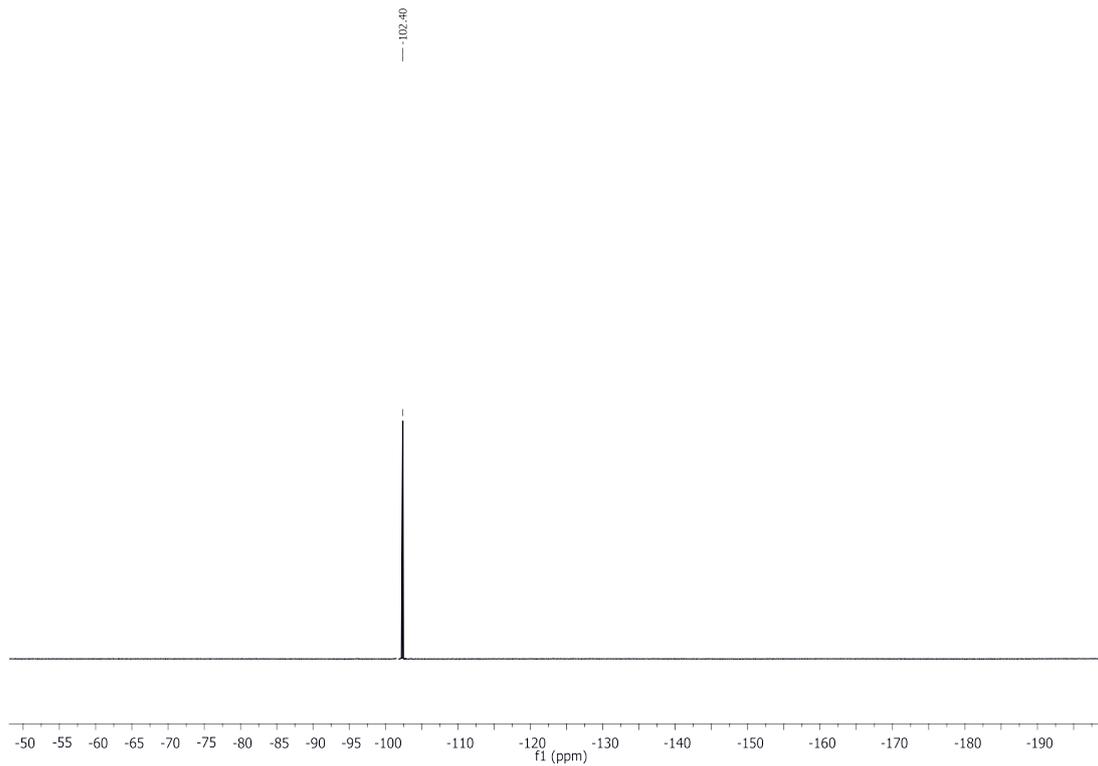
**Abb. 7.35:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (113) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.



**Abb. 7.36:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 2-Fluor-4-methyl-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (**113**) aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6$ .

7.5.34 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-fluor-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester) (114)

**Abb. 7.37:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-fluor-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester) (114) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.



**Abb. 7.38:**  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum von 4,4'-(Ethan-1,2-diyl)bis(2-fluor-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butyl-ester) (**114**) aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6$ .

## 7.5.35 2-Brom-4-methylbenzoesäure (118)

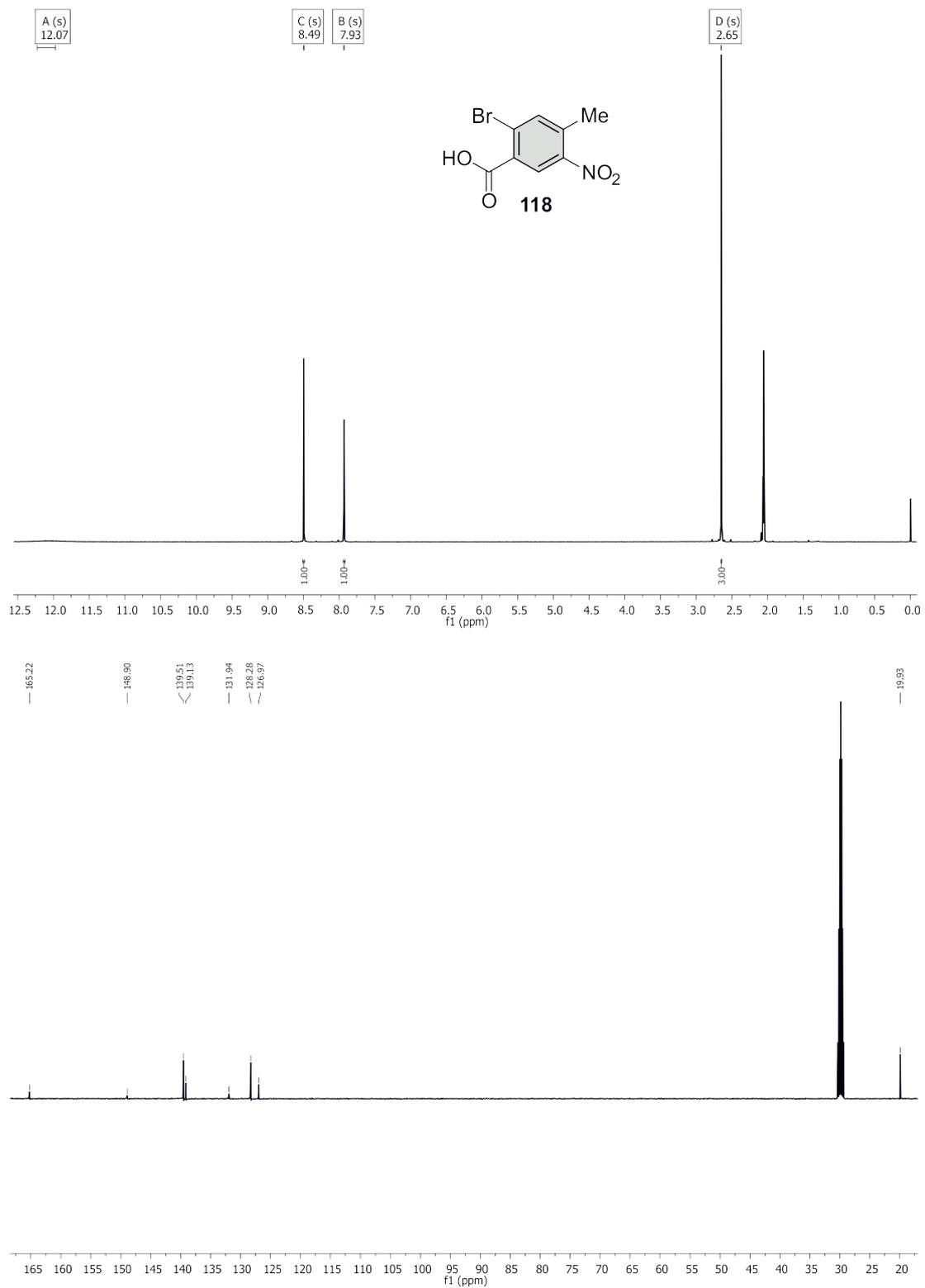
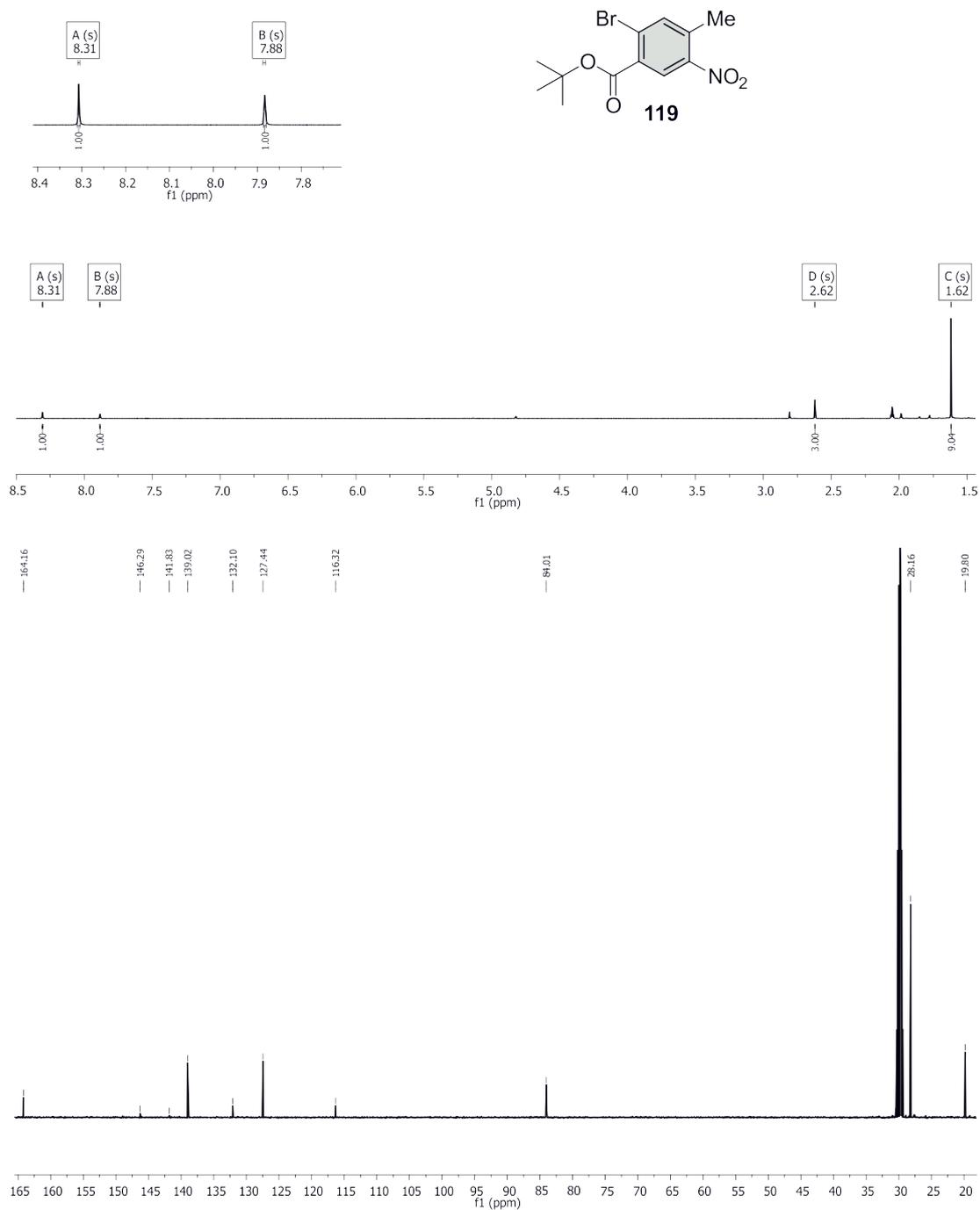
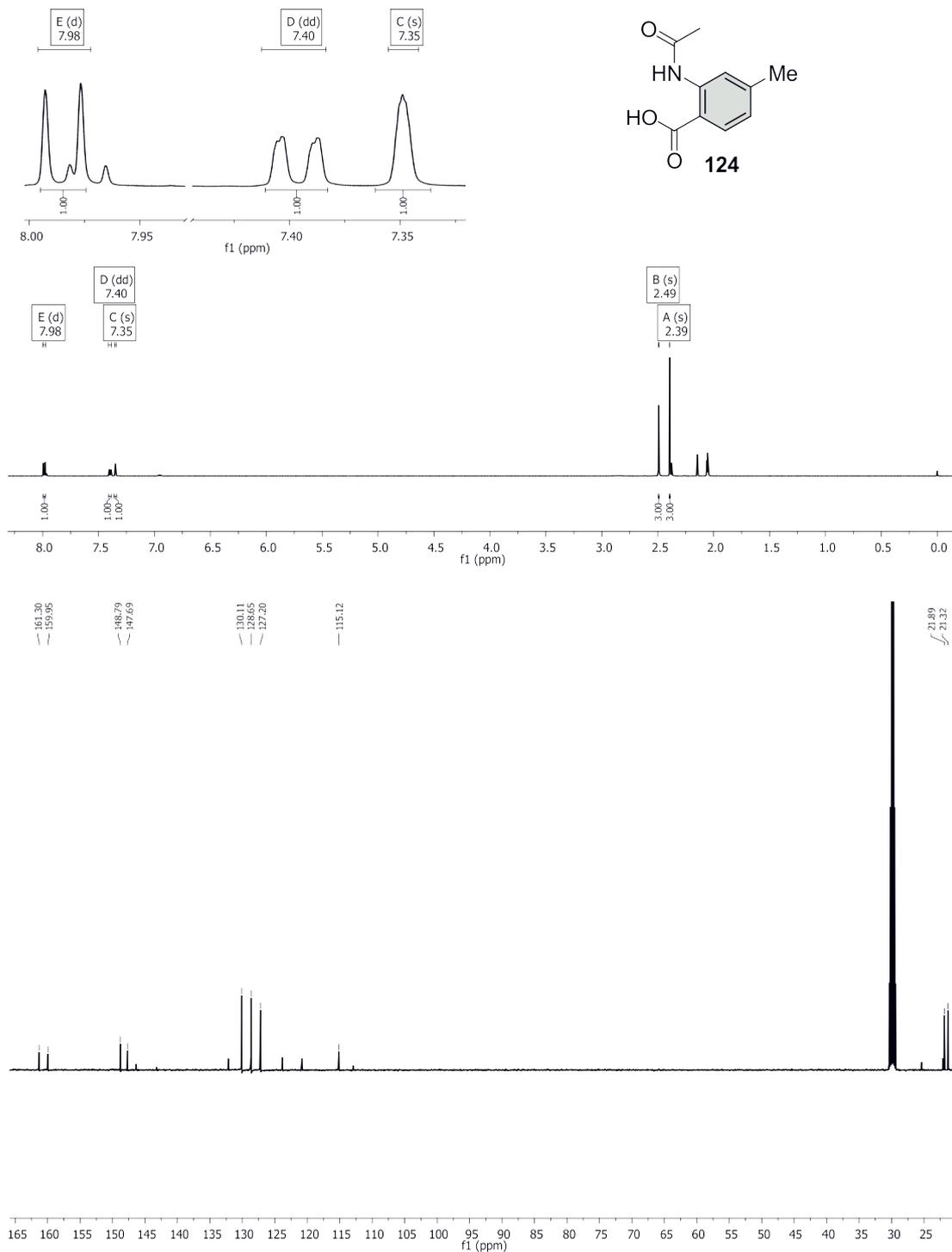


Abb. 7.39: <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 2-Brom-4-methylbenzoesäure (118) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

7.5.36 2-Brom-4-methyl-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (119)

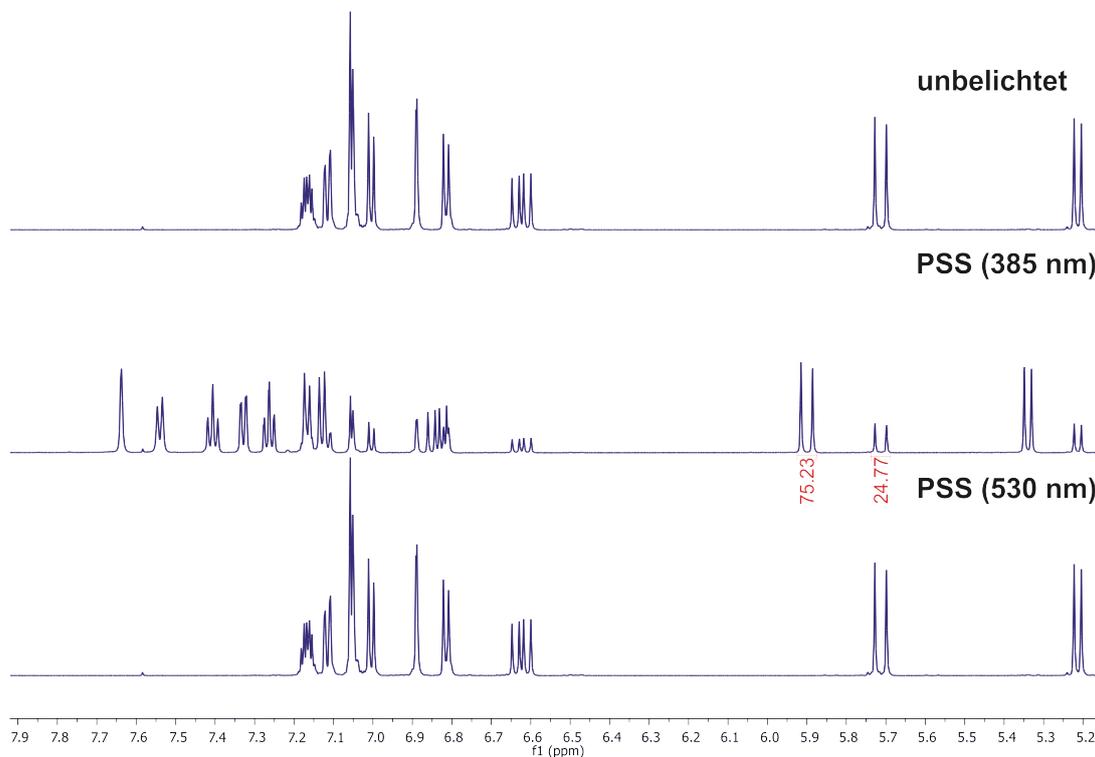
**Abb. 7.40:** <sup>1</sup>H- (oben) und <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) von 2-Brom-4-methyl-5-nitrobenzoesäure-*tert*-butylester (119) aufgenommen in Aceton-d<sub>6</sub>.

## 7.5.37 2-Acetamid-4-methylbenzoesäure (124)

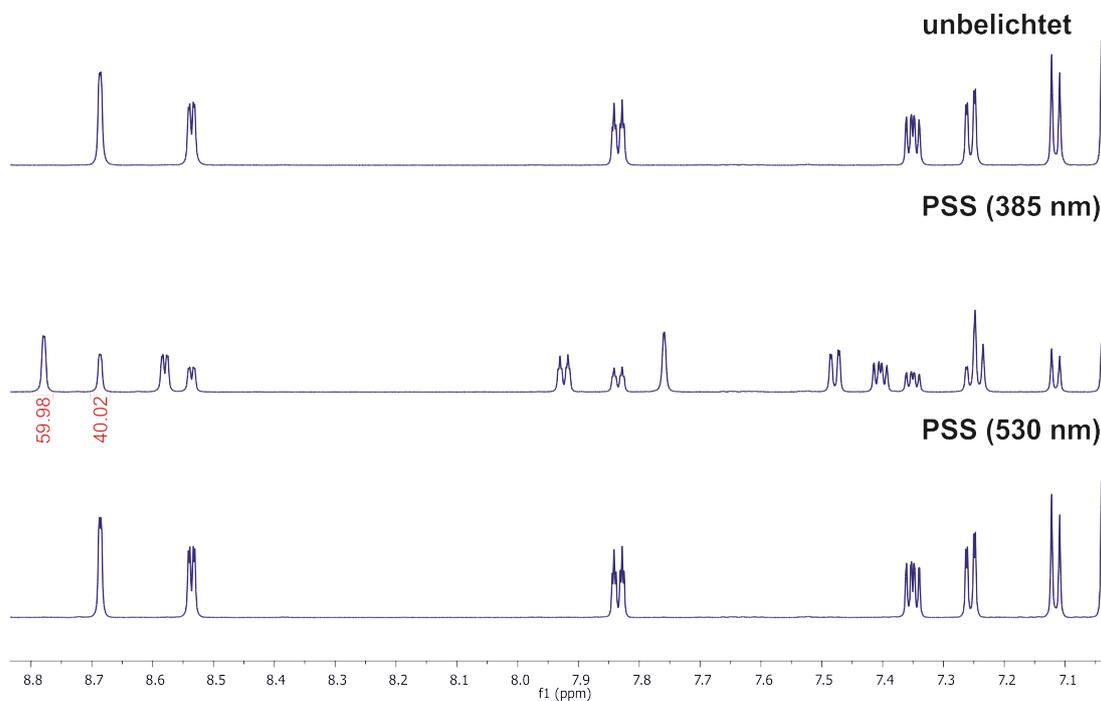


**Abb. 7.41:**  $^1\text{H}$ - (oben) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) von 2-Acetamid-4-methylbenzoesäure (124) aufgenommen in Aceton- $\text{d}_6$ .

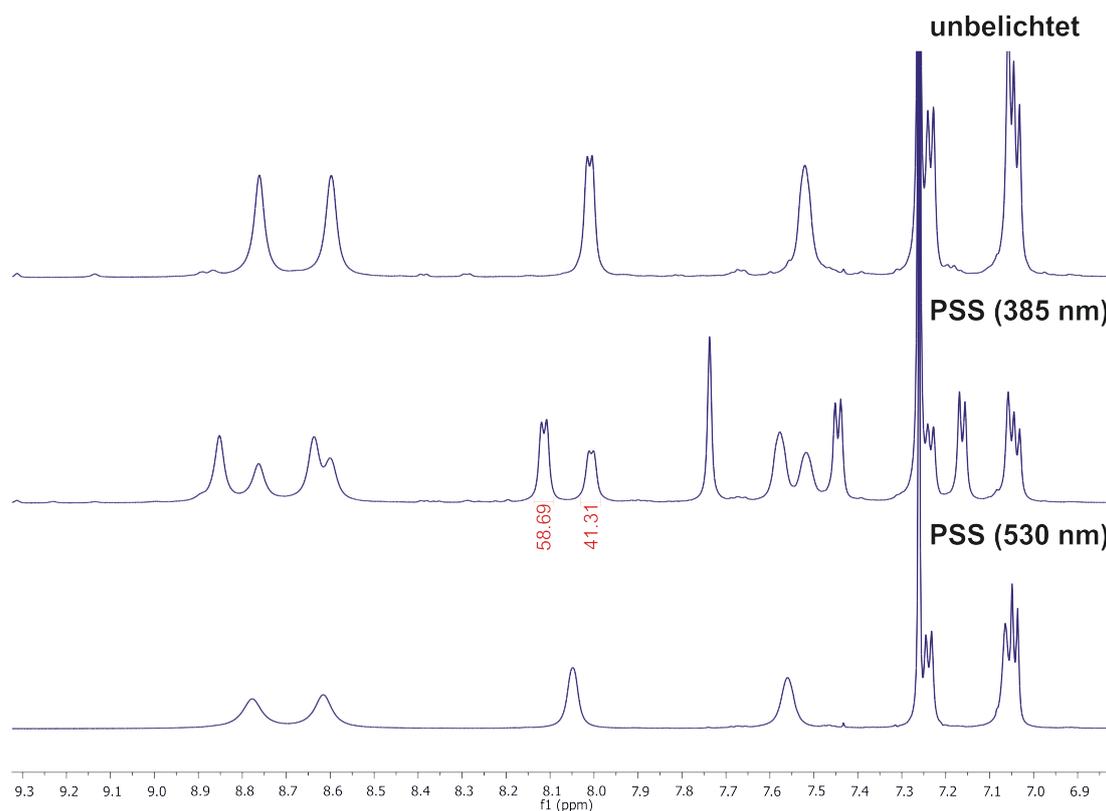
## 7.6 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zur Bestimmung von photostationären Gleichgewichte (PSS)



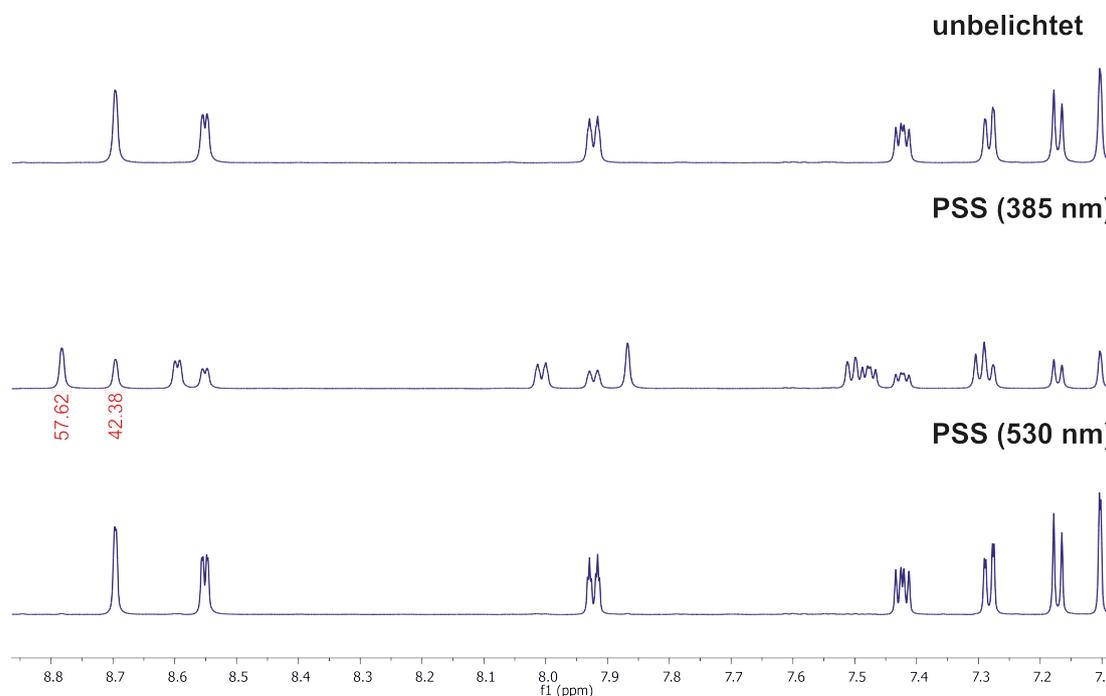
**Abb. 7.42:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-3-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**24**) mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Spektren wurden in Acetonitril- $\text{d}_3$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.



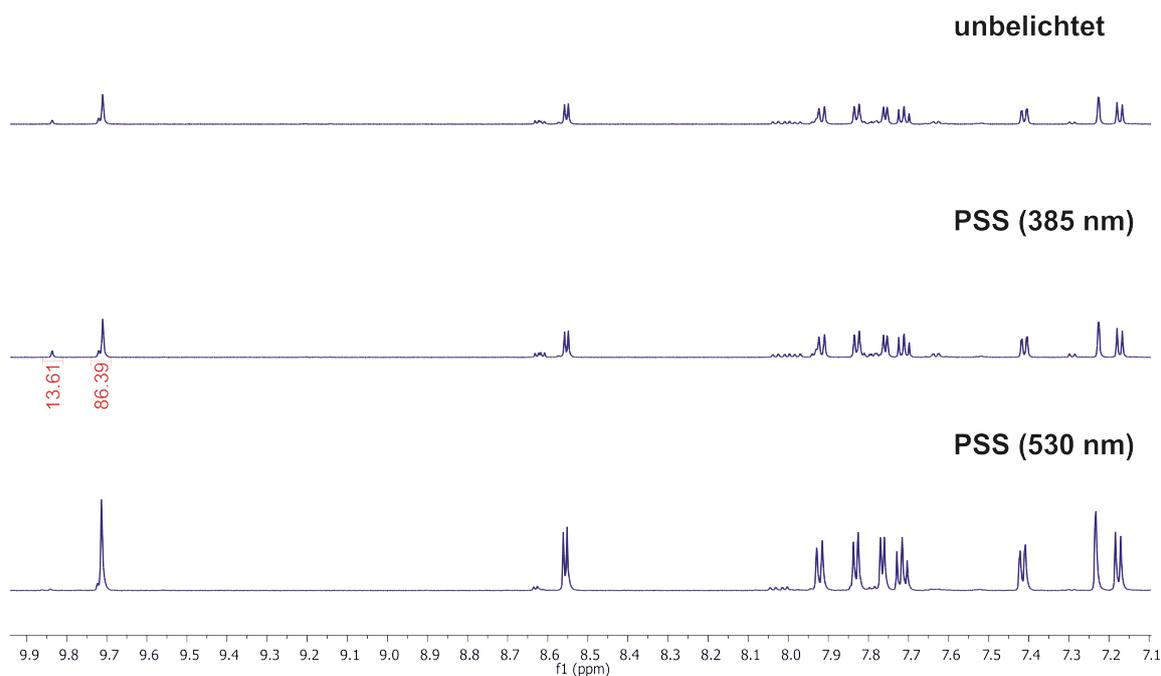
**Abb. 7.43:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**96**) mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Spektren wurden in Acetonitril- $\text{d}_3$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.



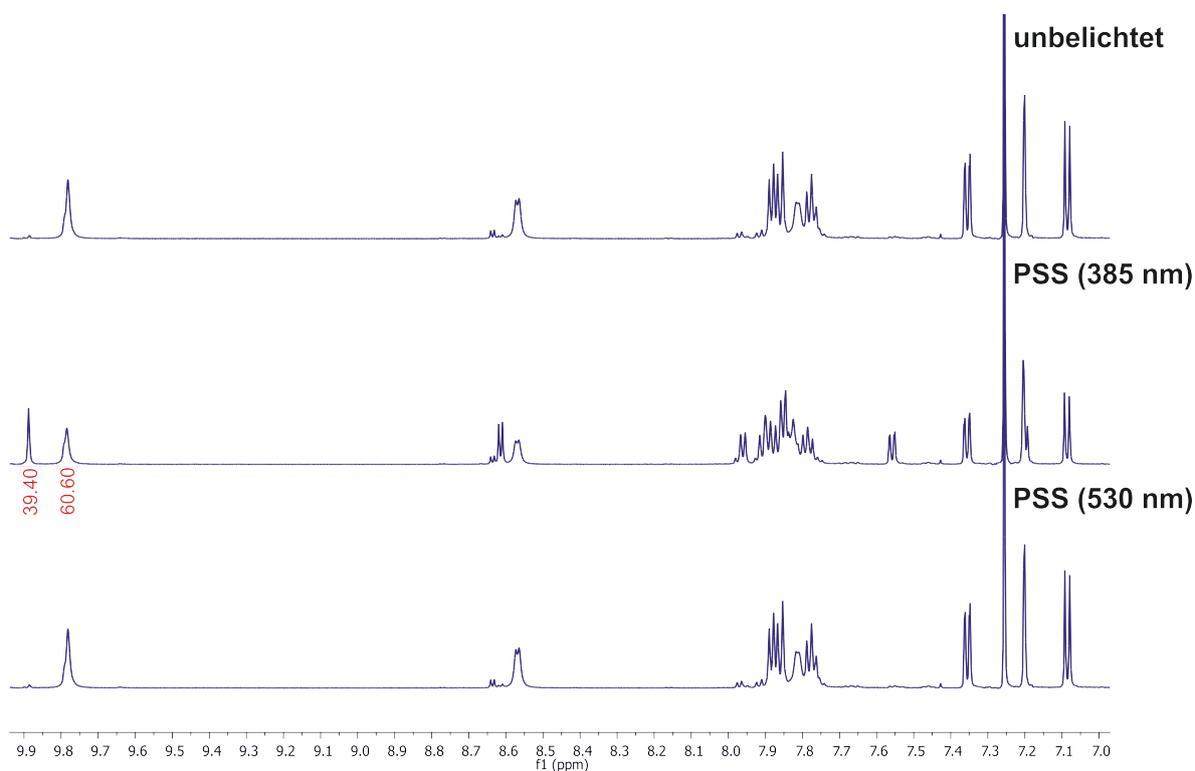
**Abb. 7.44:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydro-dibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**96**) mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Spektren wurden in Chloroform- $d_1$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.



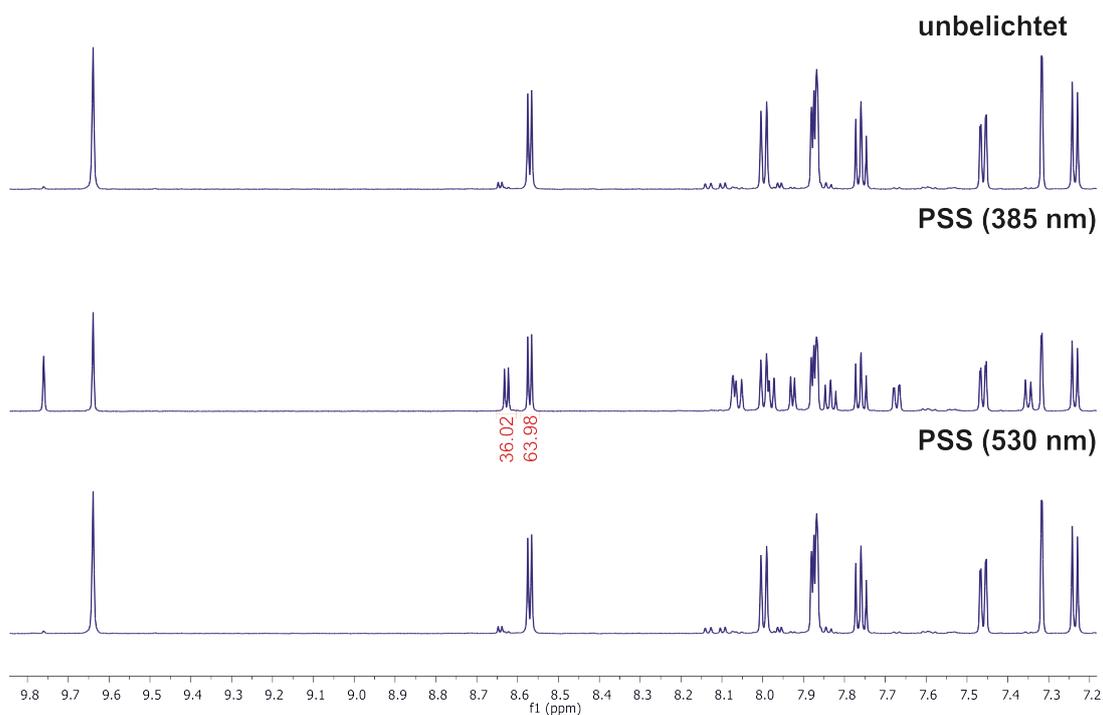
**Abb. 7.45:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydro-dibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**96**) mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Spektren wurden in  $\text{DMSO-}d_6$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.



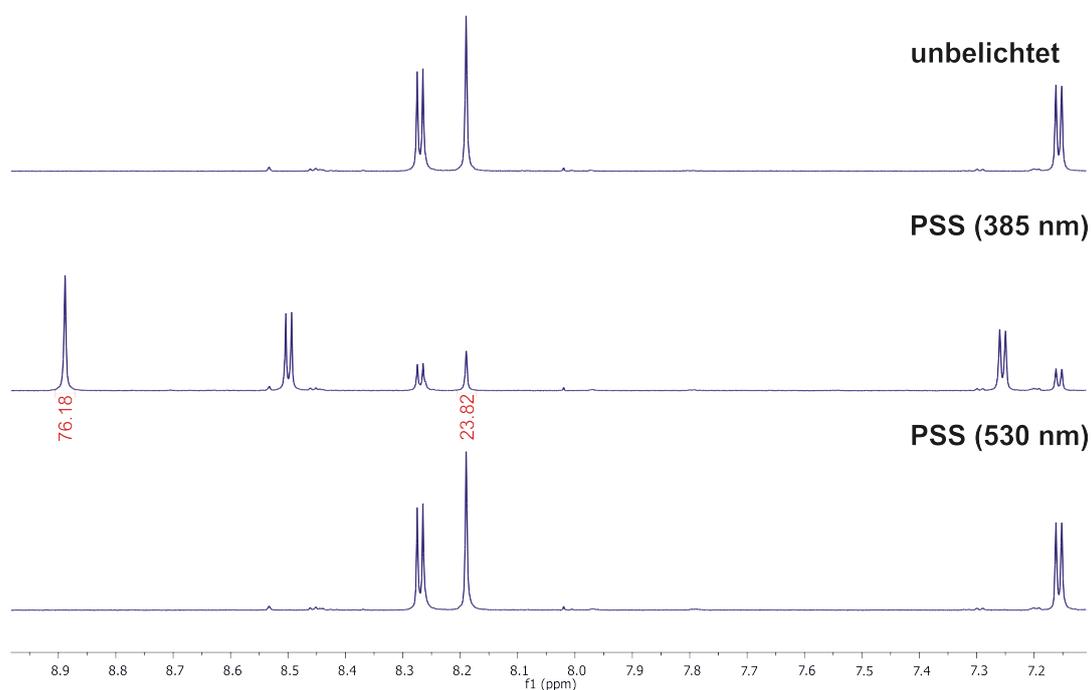
**Abb. 7.46:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydro-dibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**97**) mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Spektren wurden in Acetonitril- $\text{d}_3$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.



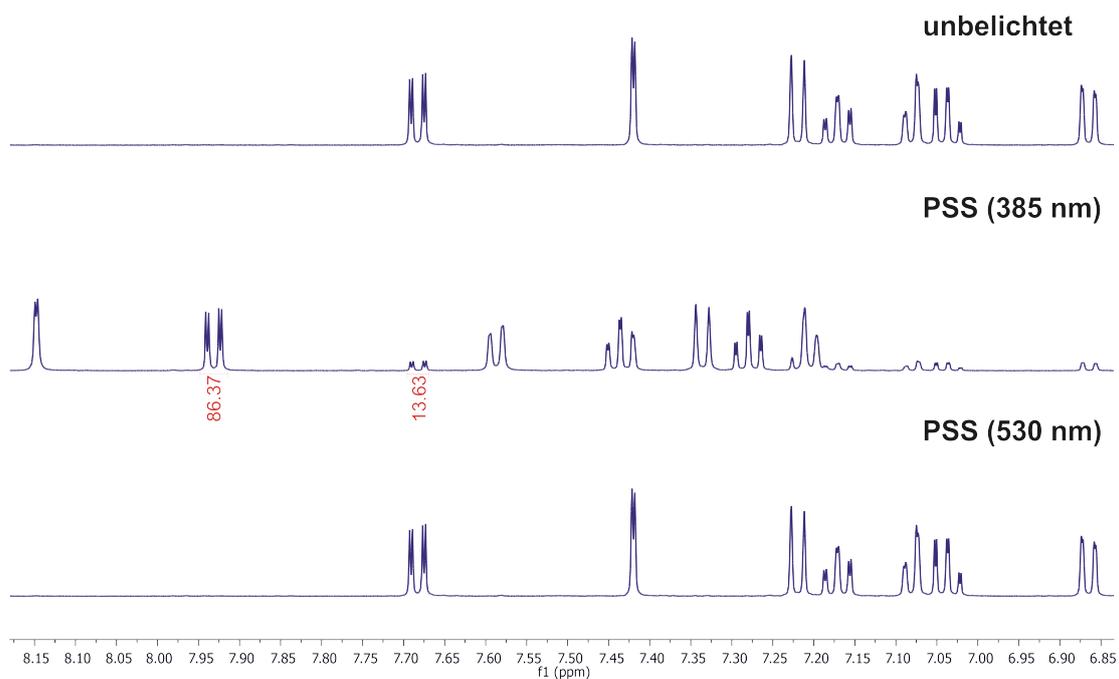
**Abb. 7.47:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydro-dibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**97**) mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Spektren wurden in Chloroform- $\text{d}_1$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.



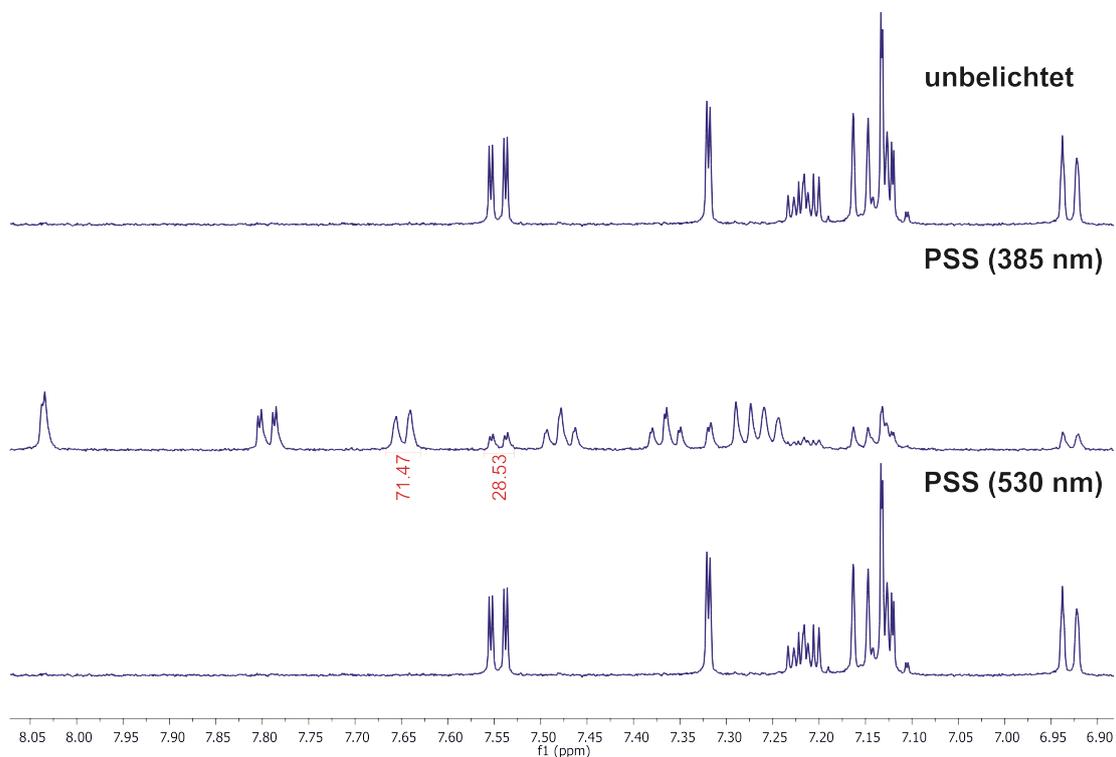
**Abb. 7.48:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydro-dibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**97**) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Die Spektren wurden in  $\text{DMSO-d}_6$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.



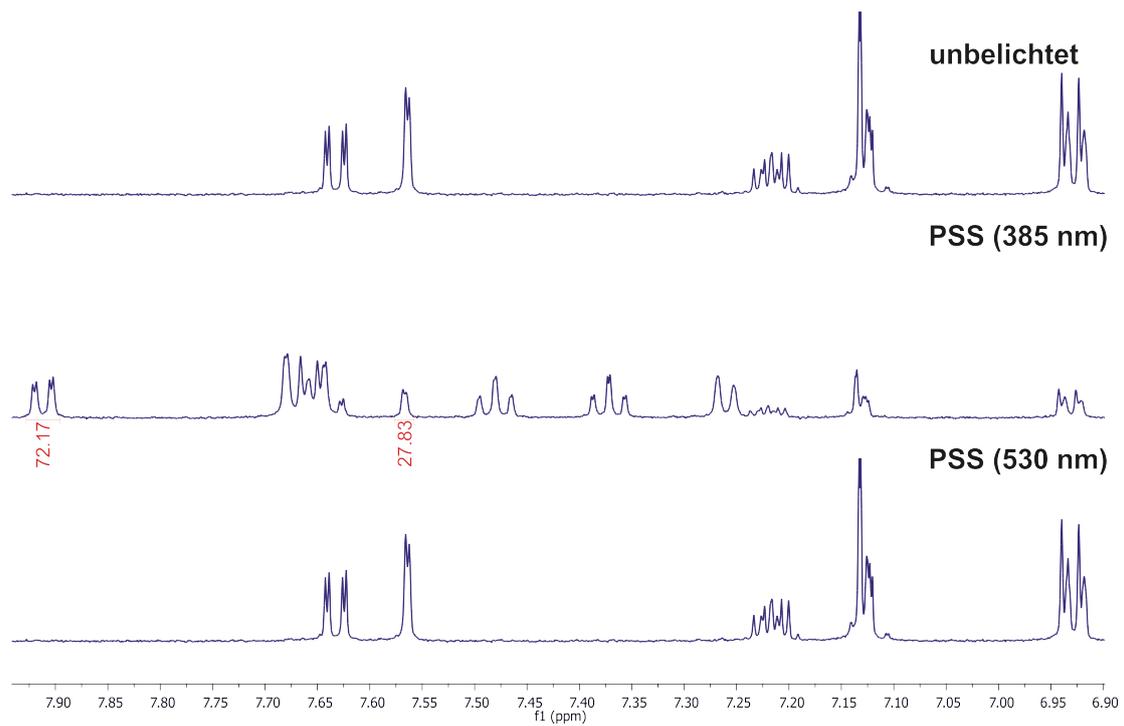
**Abb. 7.49:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-5,6-Dihydrodipyridino[3,4-*c*,4',3'-*g*][1,2]diazocin (**129**) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Die Spektren wurden in  $\text{Aceton-d}_6$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.



**Abb. 7.50:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-3-Carbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**27**) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Die Spektren wurden in Aceton- $\text{d}_6$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.

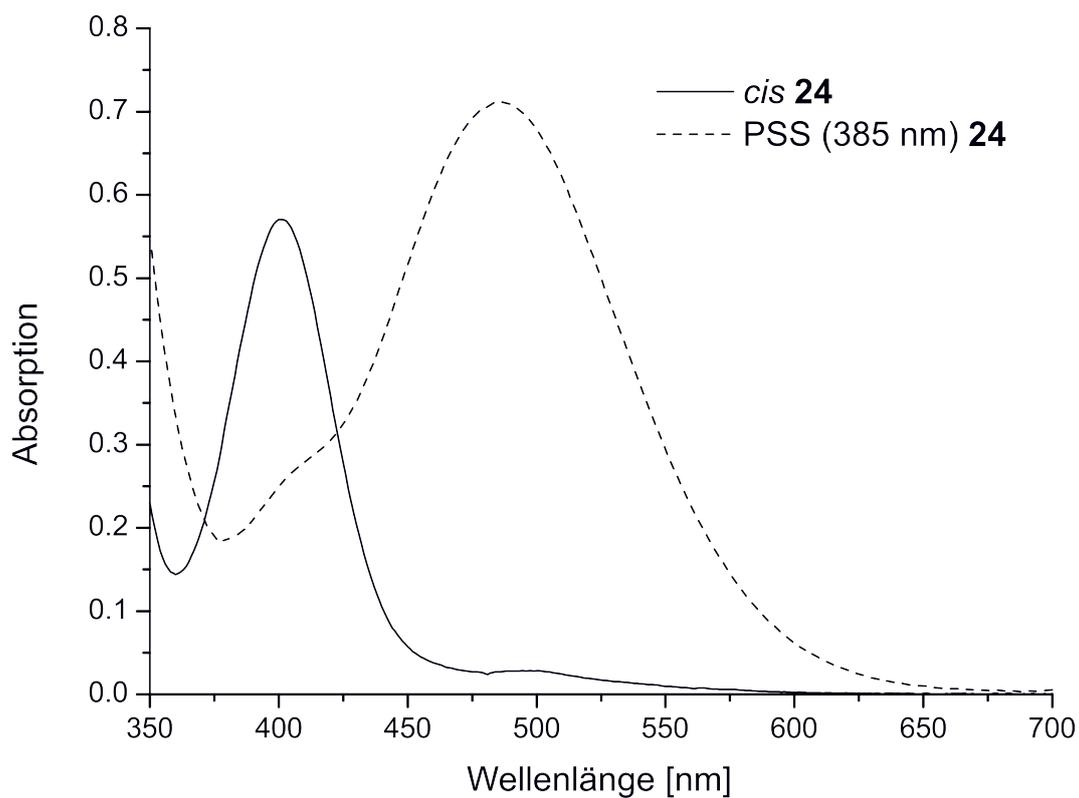


**Abb. 7.51:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (*Z*)-3-Carbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]-diazocin (**27**) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie. Die Spektren wurden in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10 mmol/L) in  $\text{D}_2\text{O}$  bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.

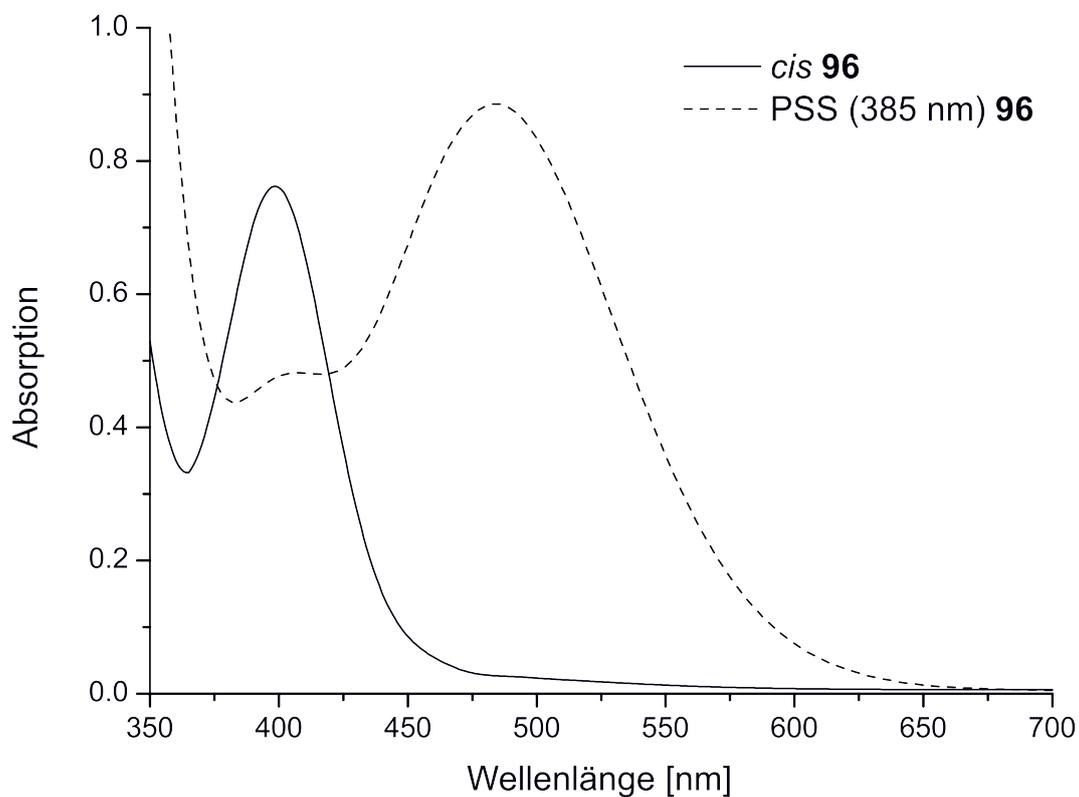


**Abb. 7.52:** Bestimmung des photostationären Gleichgewichts (PSS) von (Z)-5-Carbonsäure-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]-diazocin (**29**) mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie. Die Spektren wurden in Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (10 mmol/L) in D<sub>2</sub>O bei einer Temperatur von 25 °C aufgenommen.

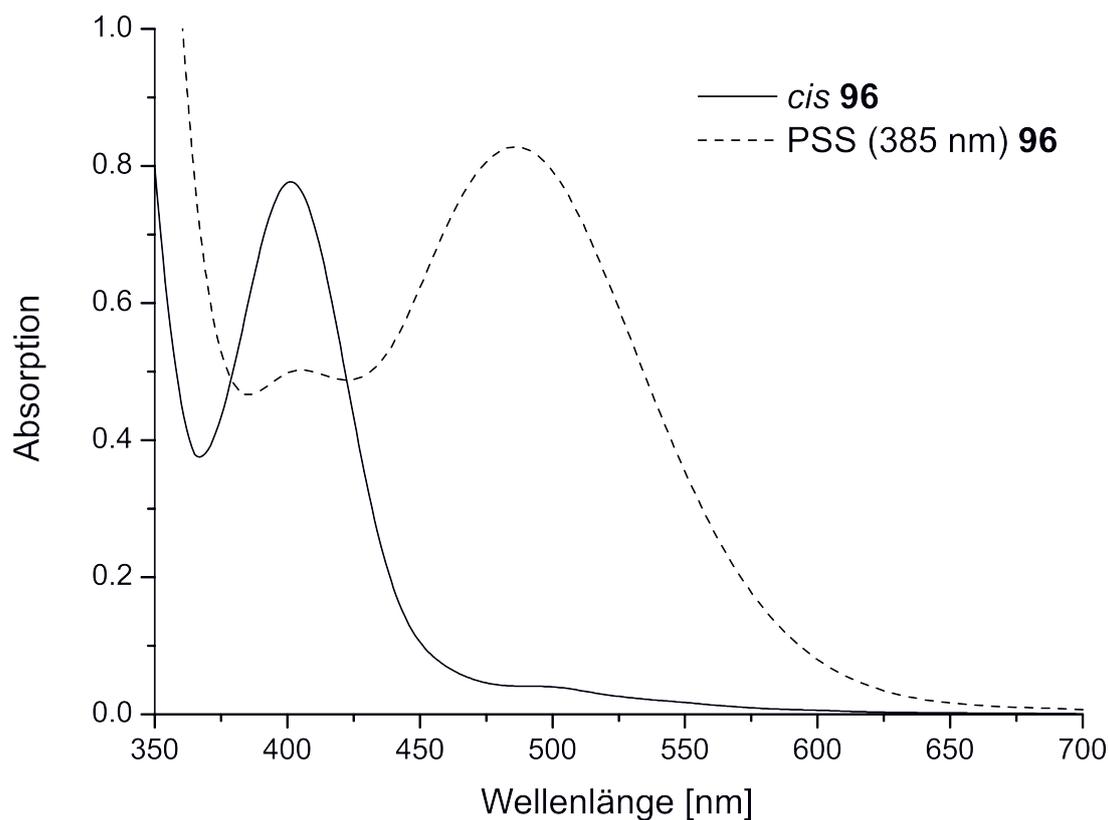
## 7.7 UV-Vis-Übersichtsspektren



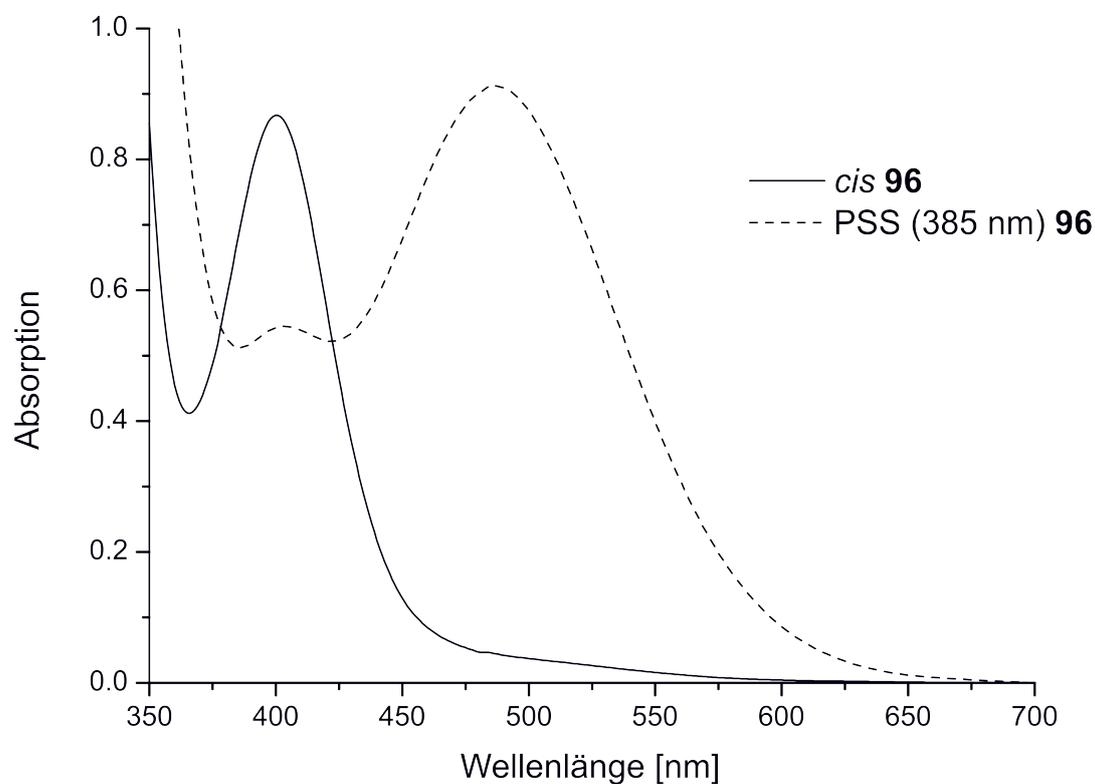
**Abb. 7.53:** UV-Vis-Spektrum von (*Z*)-3-Vinyl-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**24**) ( $c = 1.00$  mmol/L), aufgenommen in Acetonitril bei einer Temperatur von 25 °C.



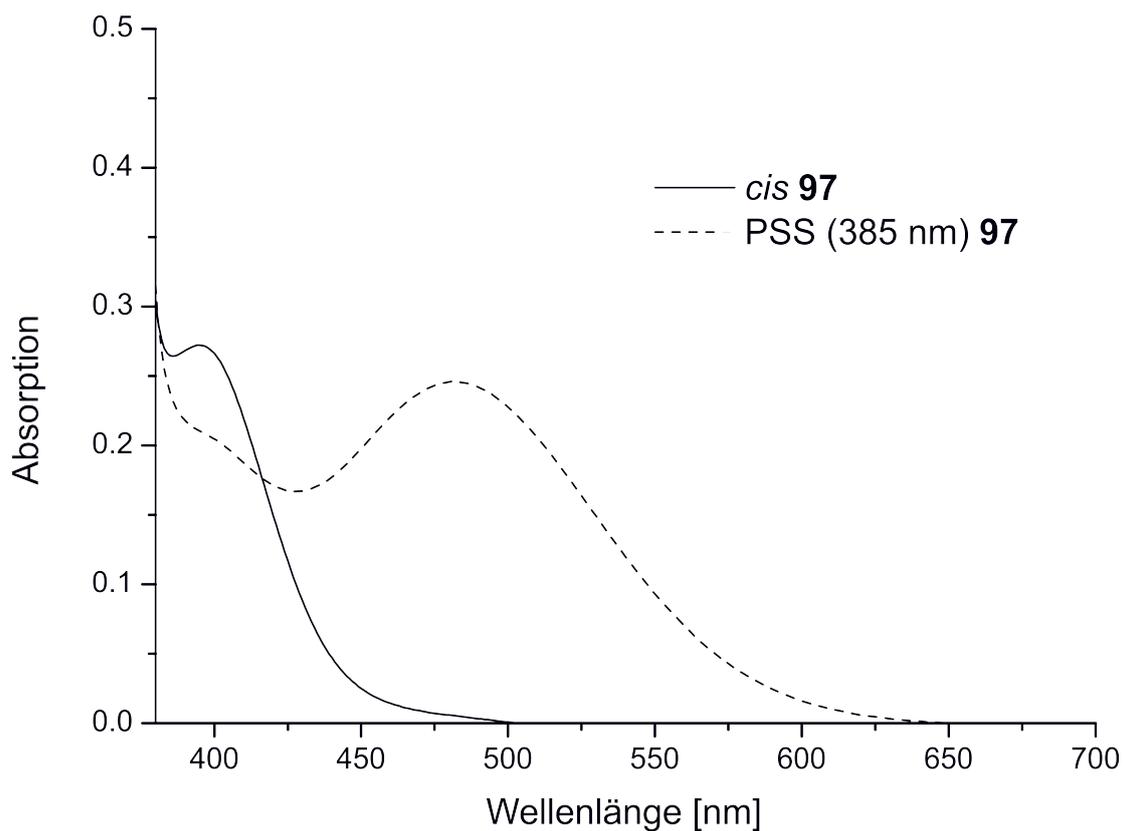
**Abb. 7.54:** UV-Vis-Spektrum von (*Z*)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**96**) ( $c = 1.52$  mmol/L), aufgenommen in Acetonitril bei einer Temperatur von 25 °C.



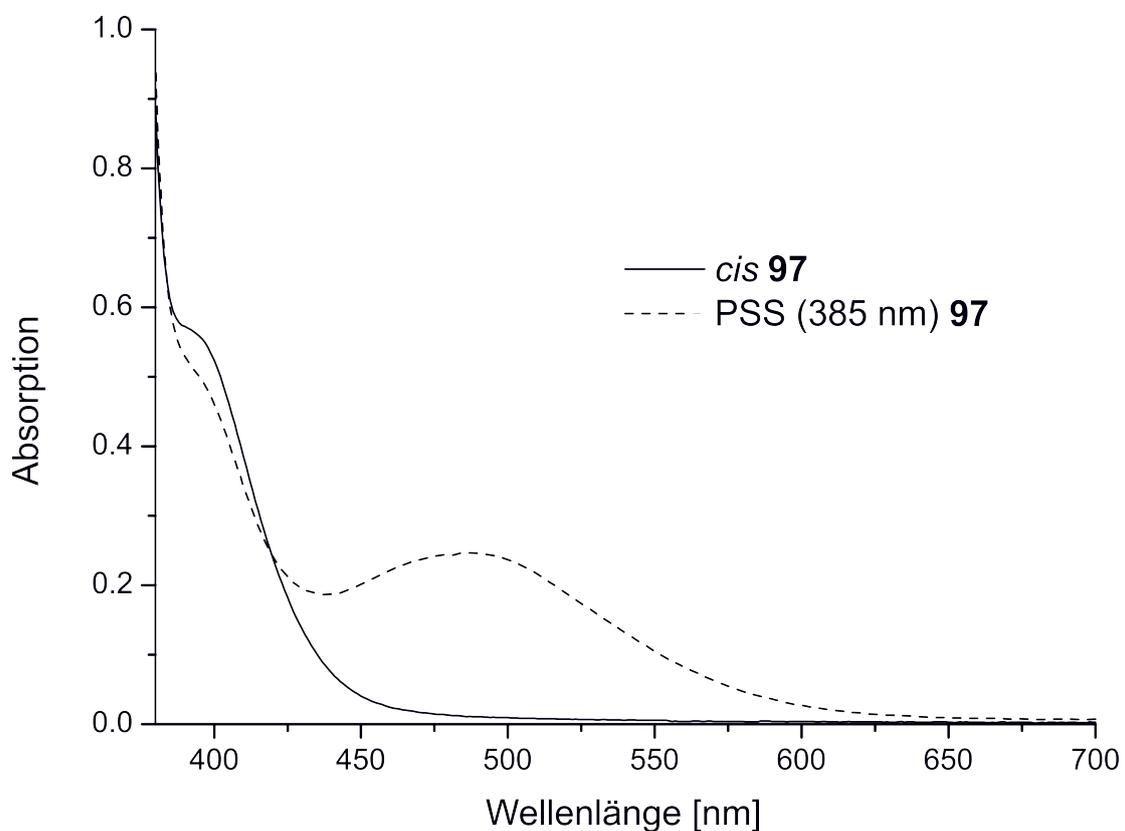
**Abb. 7.55:** UV-Vis-Spektrum von (Z)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**96**) ( $c = 1.52$  mmol/L), aufgenommen in Chloroform bei einer Temperatur von 25 °C.



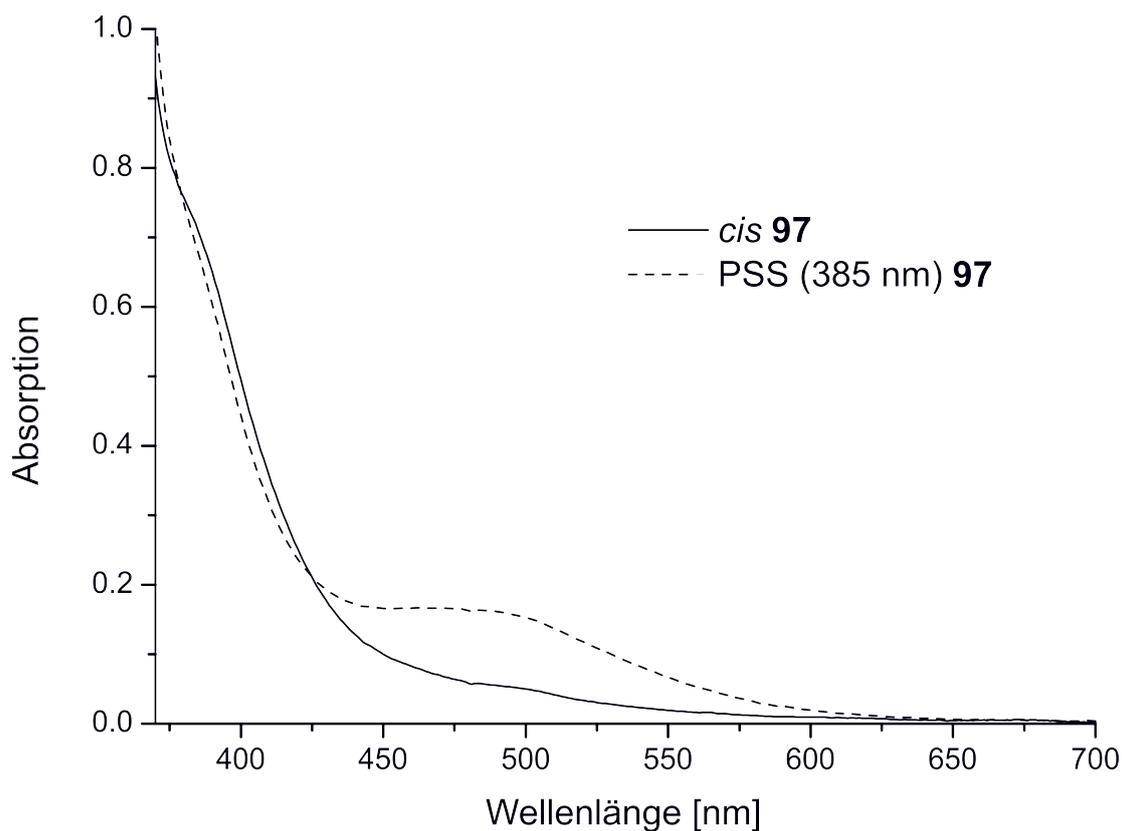
**Abb. 7.56:** UV-Vis-Spektrum von (Z)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**96**) ( $c = 1.52$  mmol/L), aufgenommen in DMSO bei einer Temperatur von 25 °C.



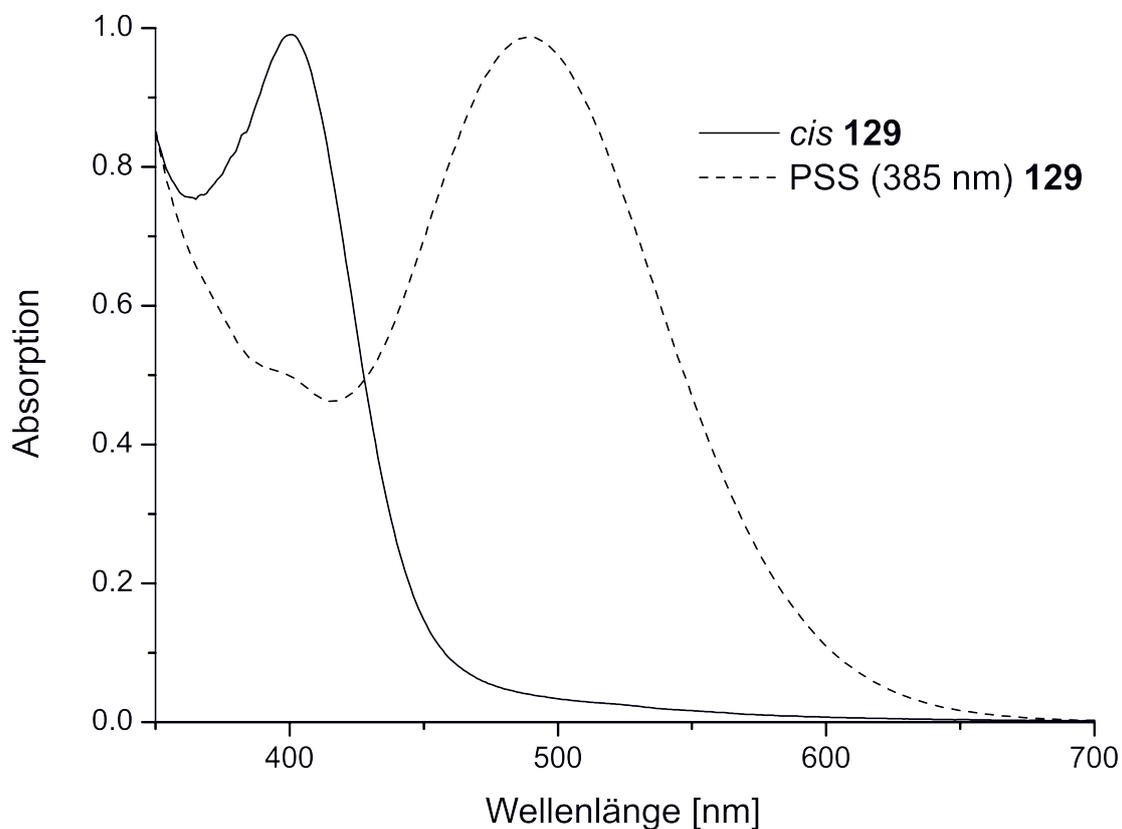
**Abb. 7.57:** UV-Vis-Spektrum von (Z)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**97**) ( $c = 500 \mu\text{mol/L}$ ), aufgenommen in Acetonitril bei einer Temperatur von 25 °C.



**Abb. 7.58:** UV-Vis-Spektrum von (Z)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**97**) ( $c = 500 \mu\text{mol/L}$ ), aufgenommen in Chloroform bei einer Temperatur von 25 °C.

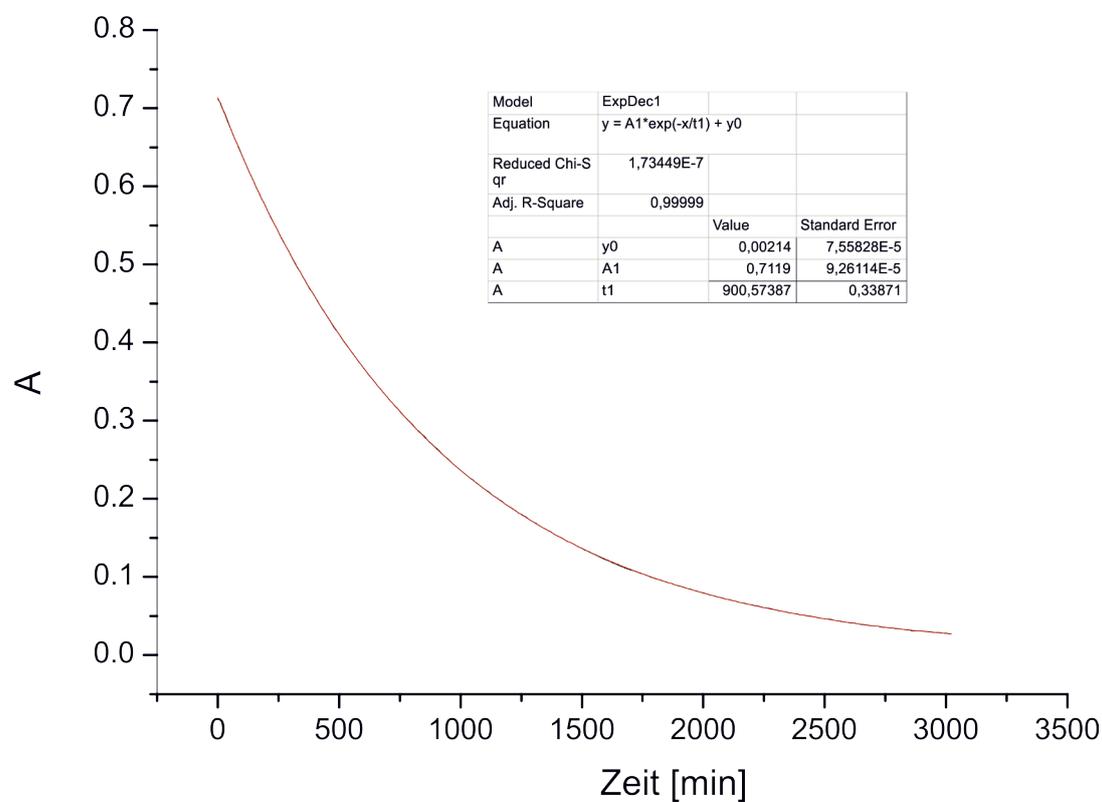
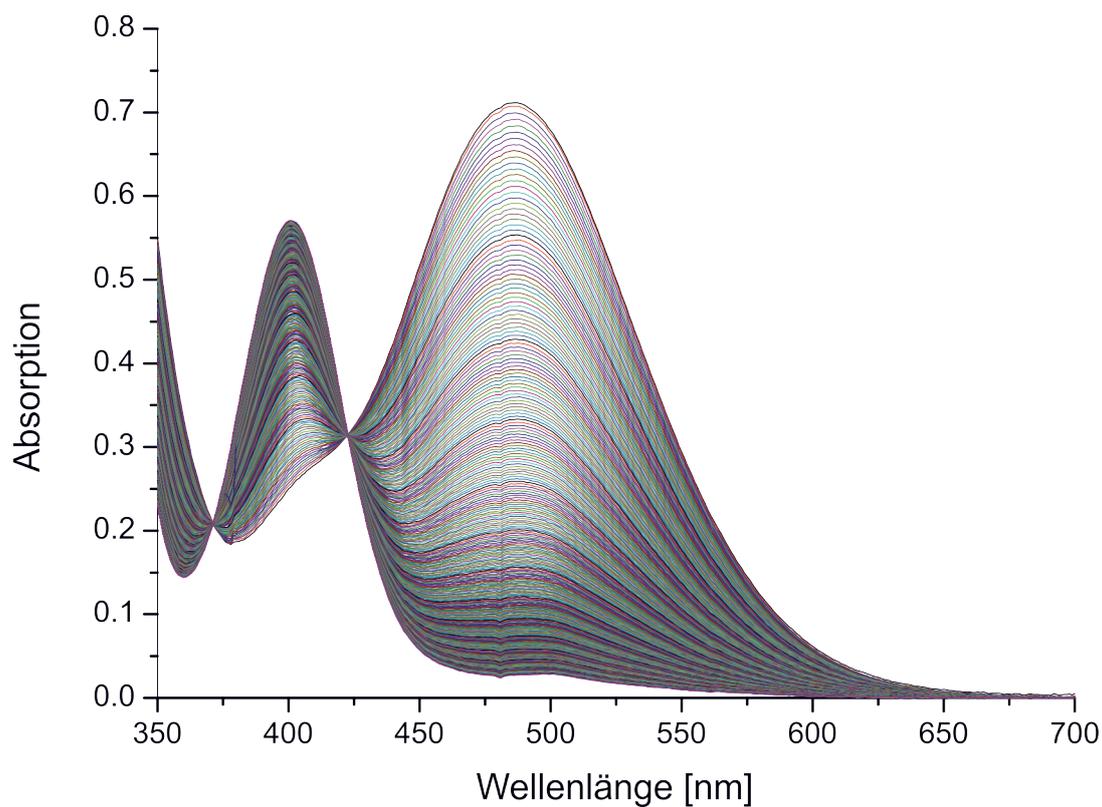


**Abb. 7.59:** UV-Vis-Spektrum von (Z)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**97**) ( $c = 500 \mu\text{mol/L}$ ), aufgenommen in DMSO bei einer Temperatur von 25 °C.

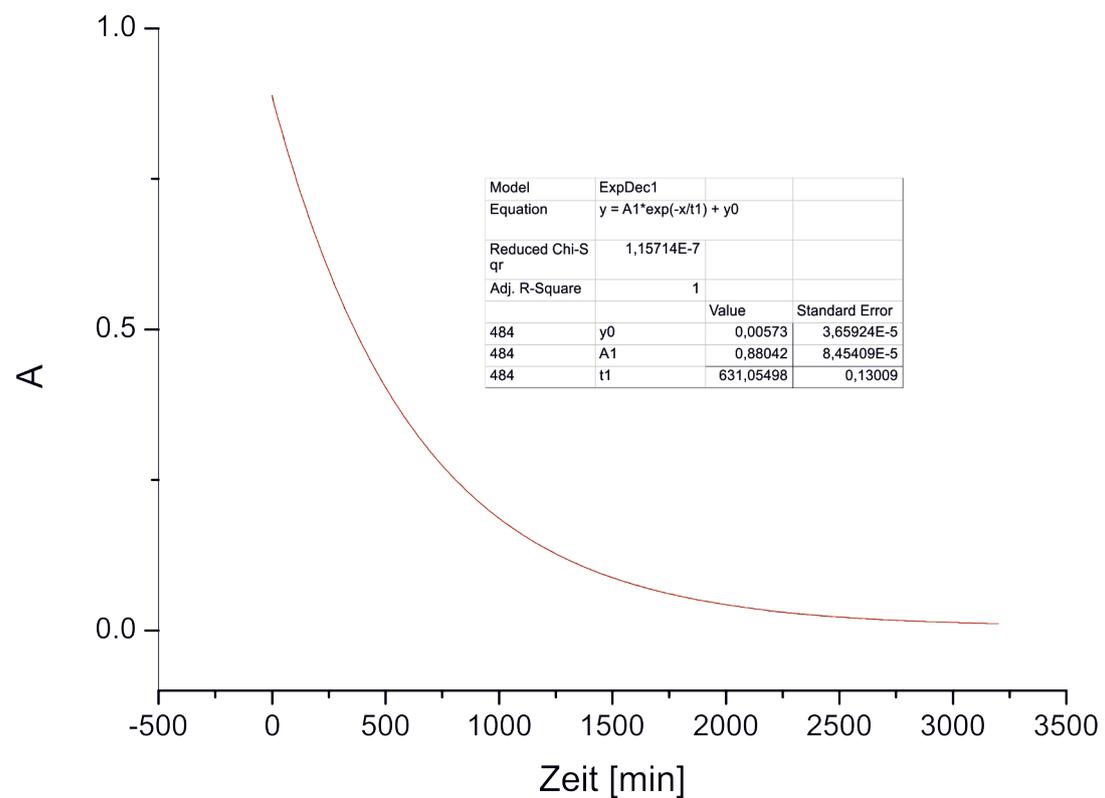
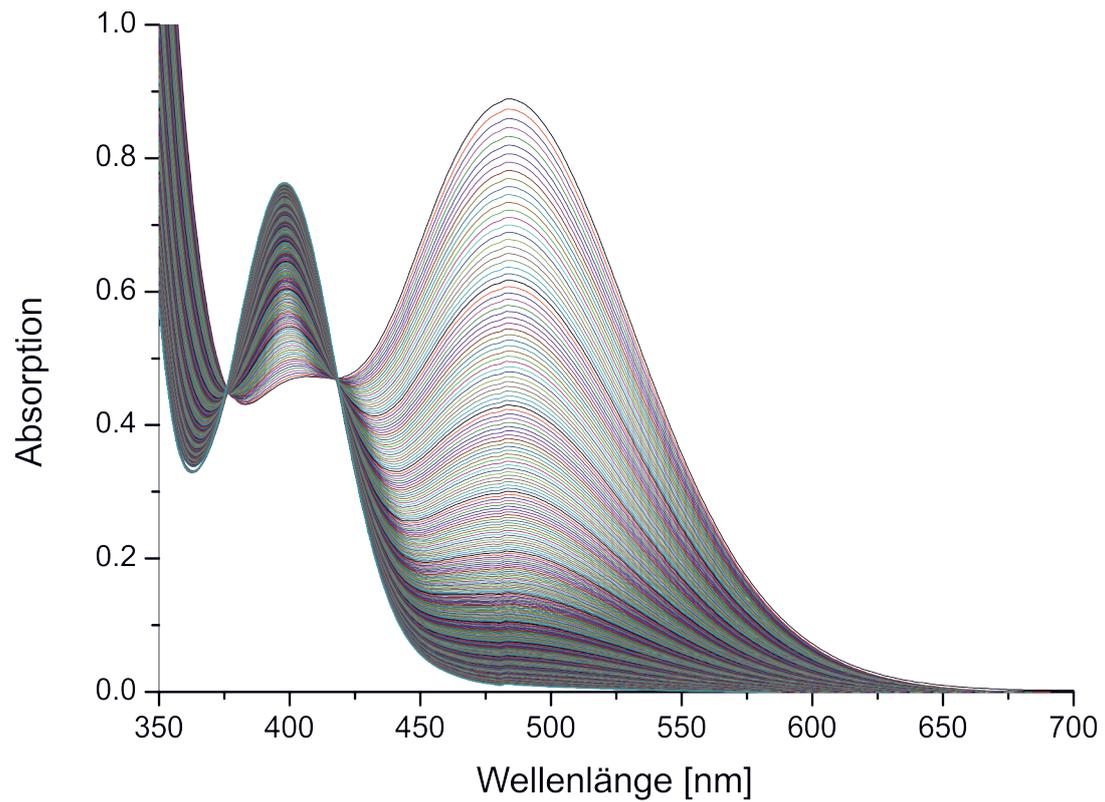


**Abb. 7.60:** UV-Vis-Spektrum von (Z)-5,6-Dihydrodipyridino[3,4-c,4',3'-g][1,2]diazocin (**129**) ( $c = 953 \mu\text{mol/L}$ ), aufgenommen in Acetonitril bei einer Temperatur von 25 °C.

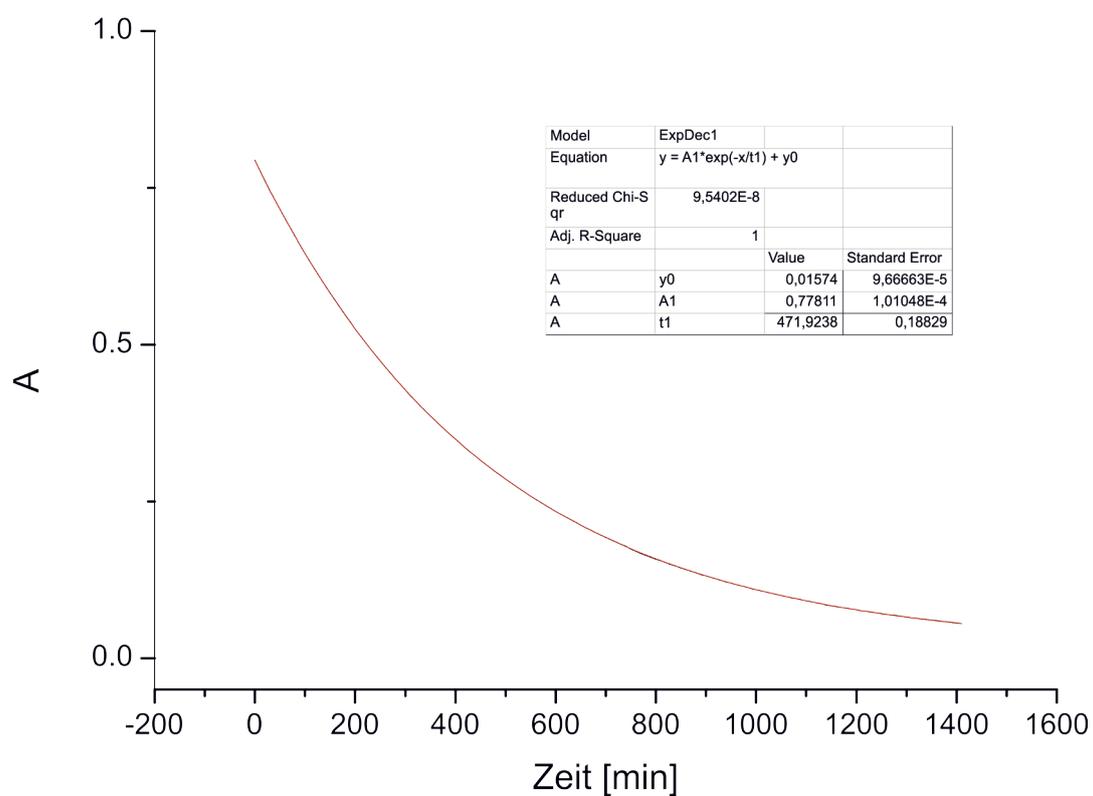
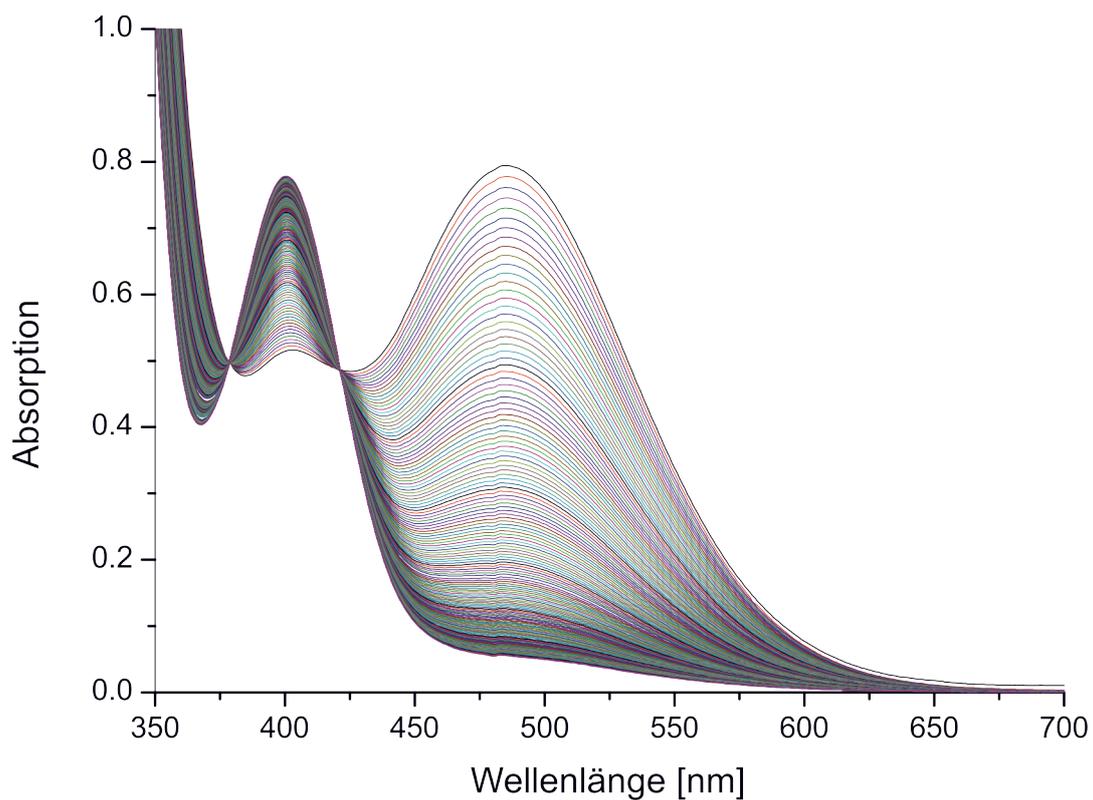
## 7.8 UV/Vis-Spektren zur Bestimmung von Halbwertszeiten



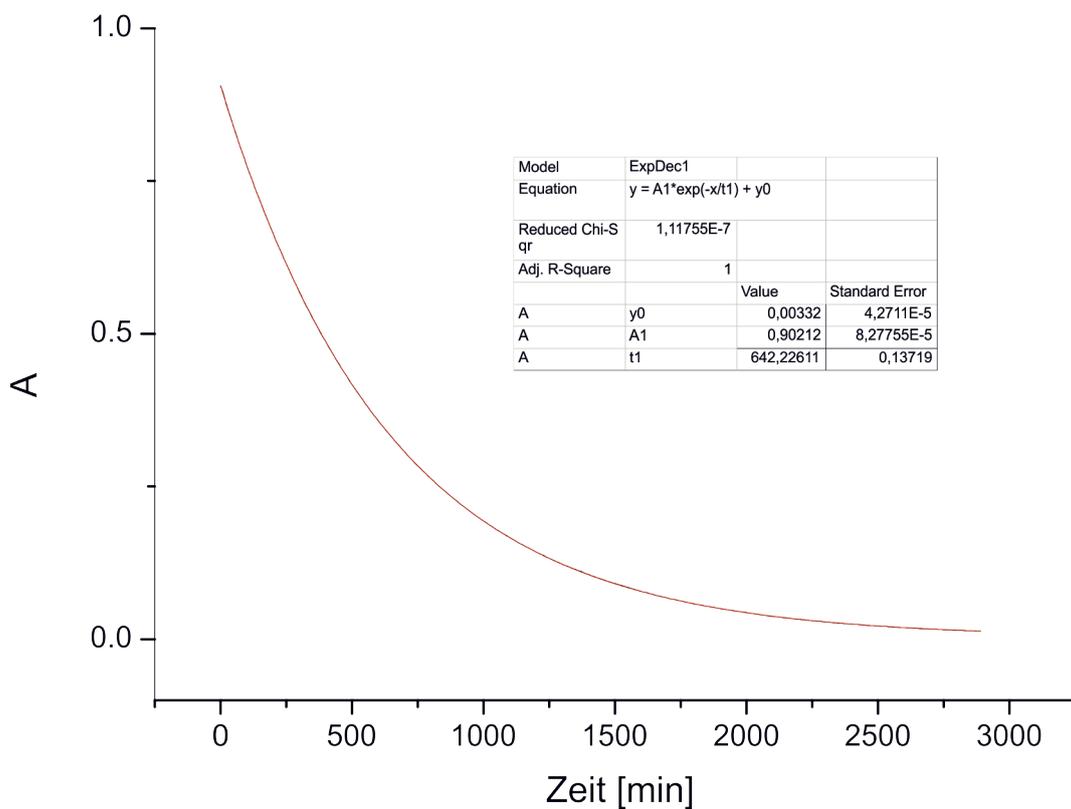
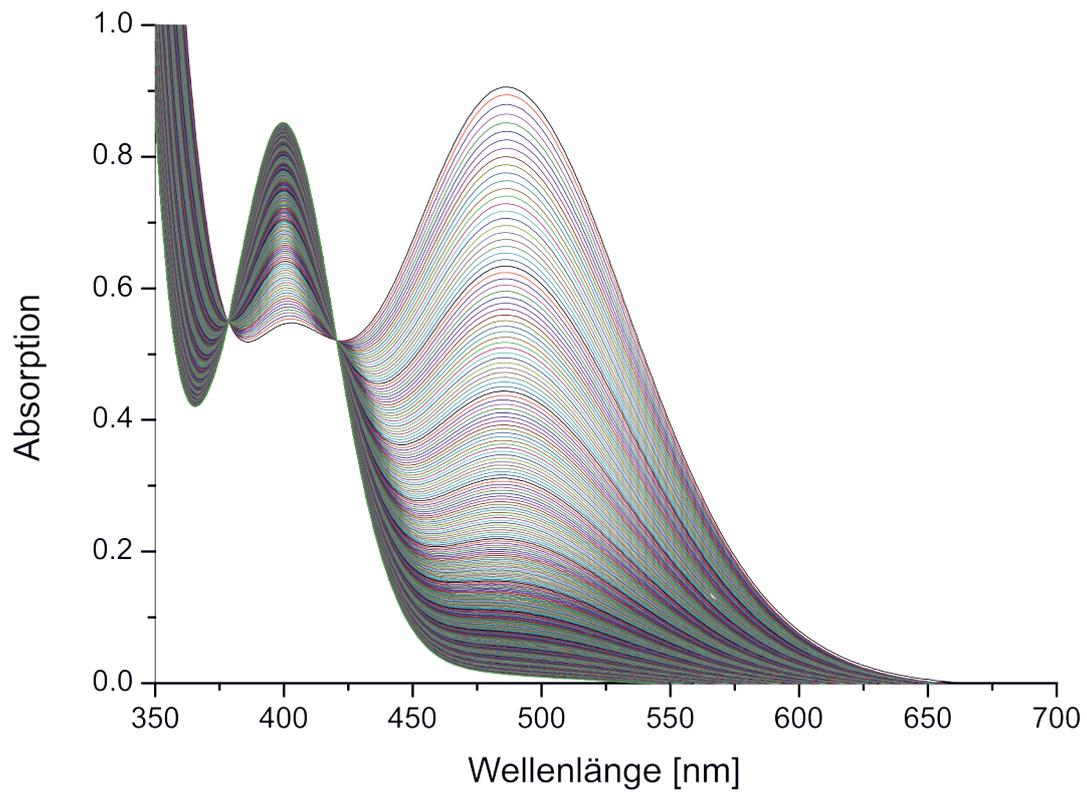
**Abb. 7.61:** Bestimmung der Halbwertszeit von (Z)-3-vinyl-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**24**) ( $c = 1.00 \text{ mmol/L}$ ), gemessen in Acetonitril bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



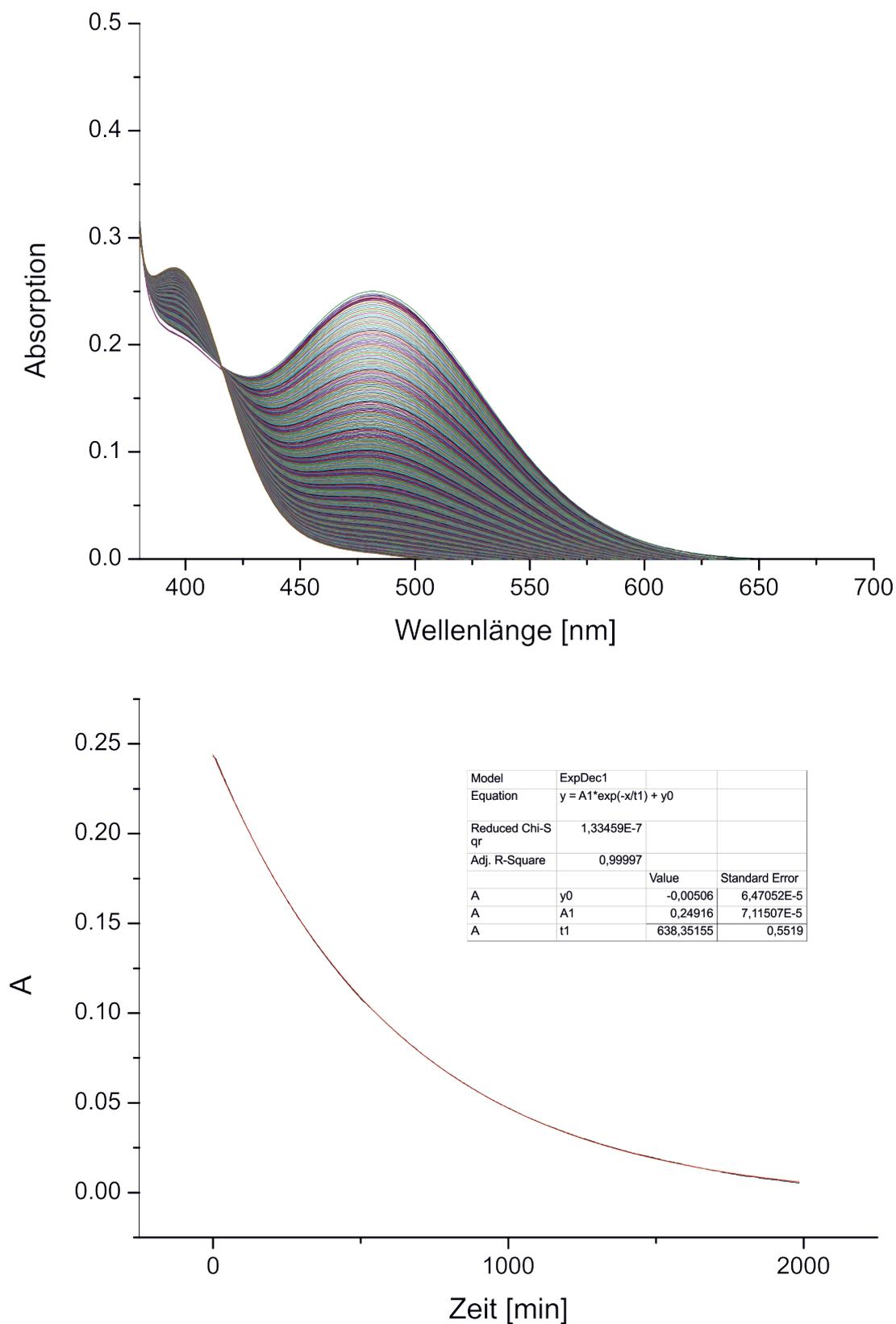
**Abb. 7.62:** Bestimmung der Halbwertszeit von (Z)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**96**) ( $c = 1.52 \text{ mmol/L}$ ), gemessen in Acetonitril bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



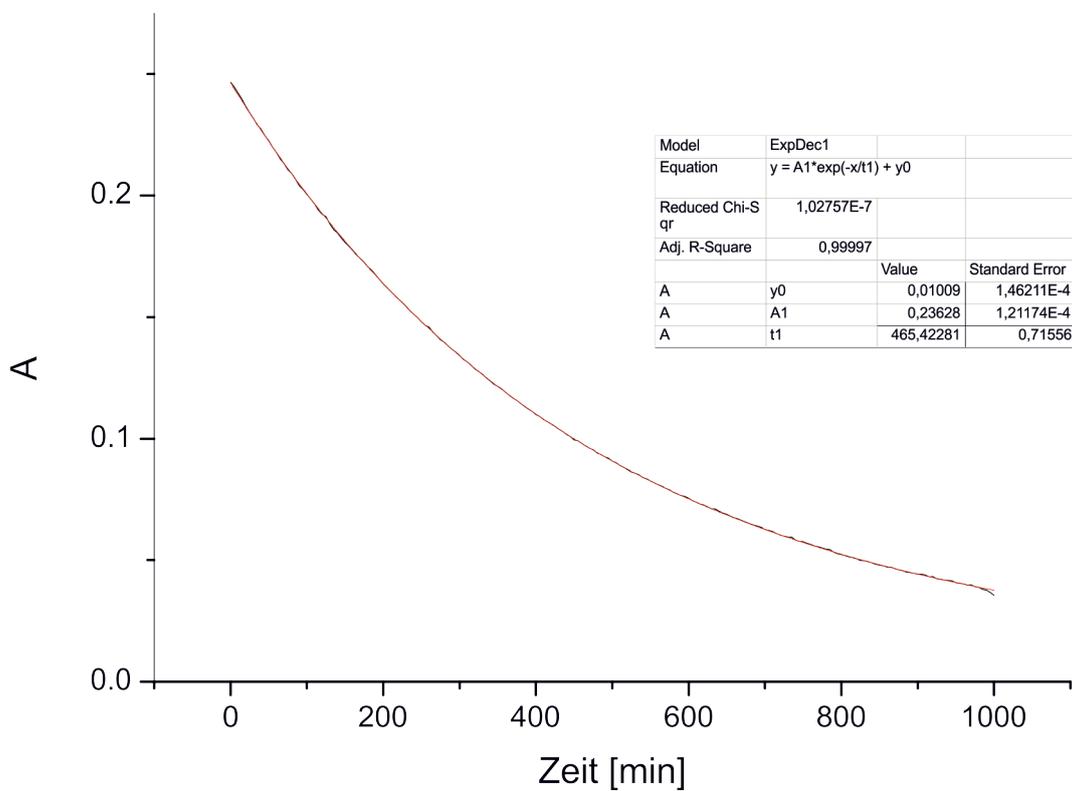
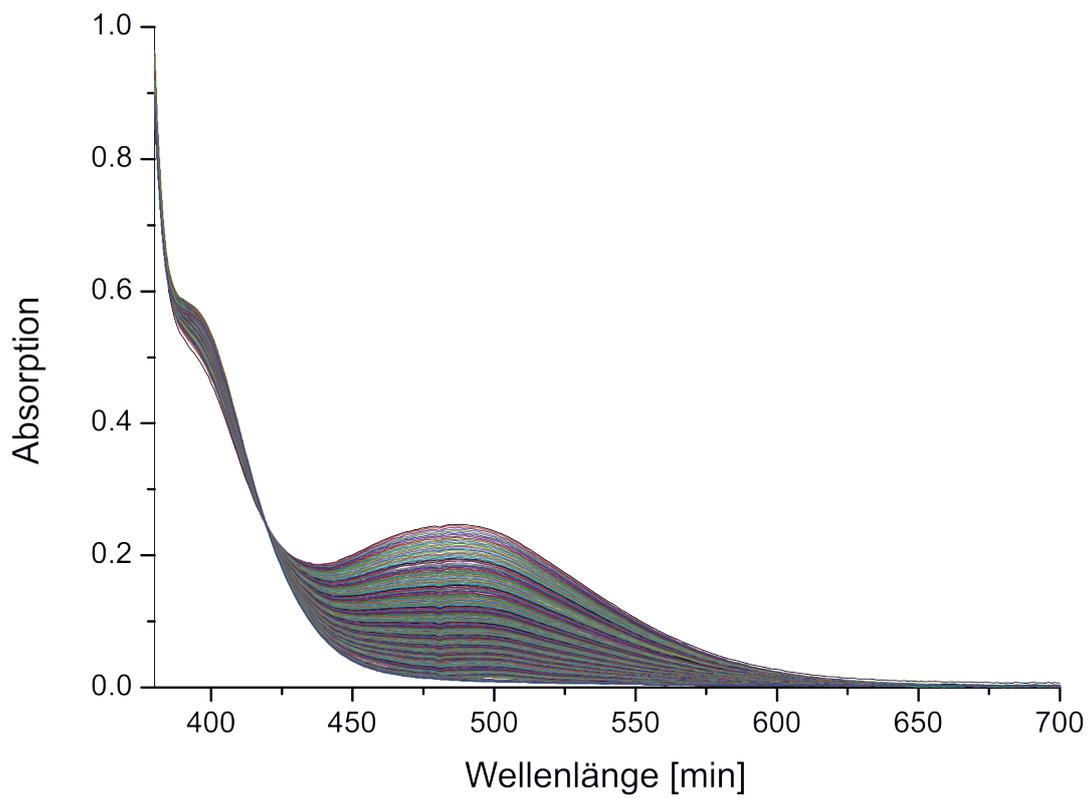
**Abb. 7.63:** Bestimmung der Halbwertszeit von (Z)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (**96**) ( $c = 1.52 \text{ mmol/L}$ ), gemessen in Chloroform bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



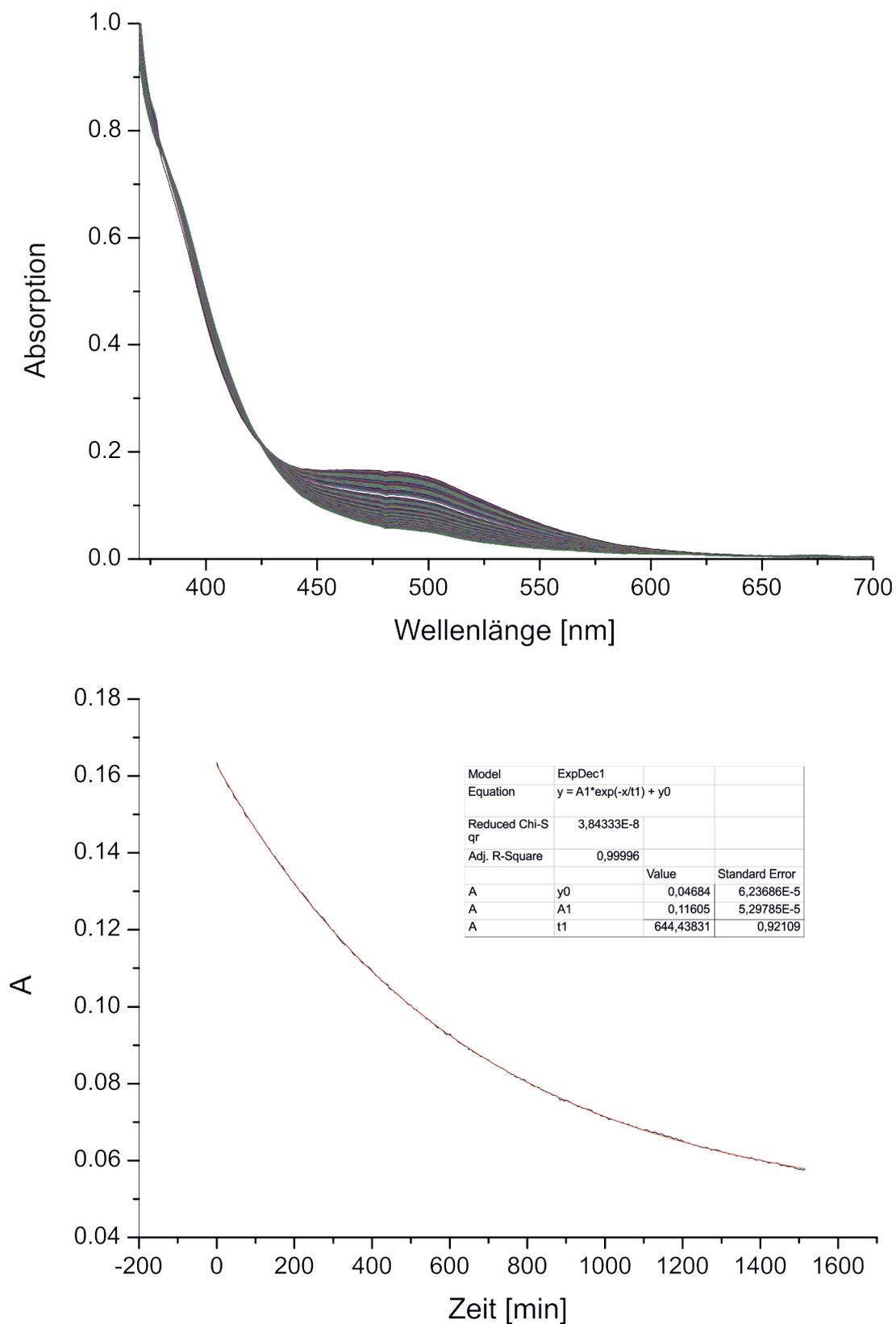
**Abb. 7.64:** Bestimmung der Halbwertszeit von (Z)-3,8-Bis(pyridin-3-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (**96**) ( $c = 1.52 \text{ mmol/L}$ ), gemessen in DMSO bei einer Temperatur von  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



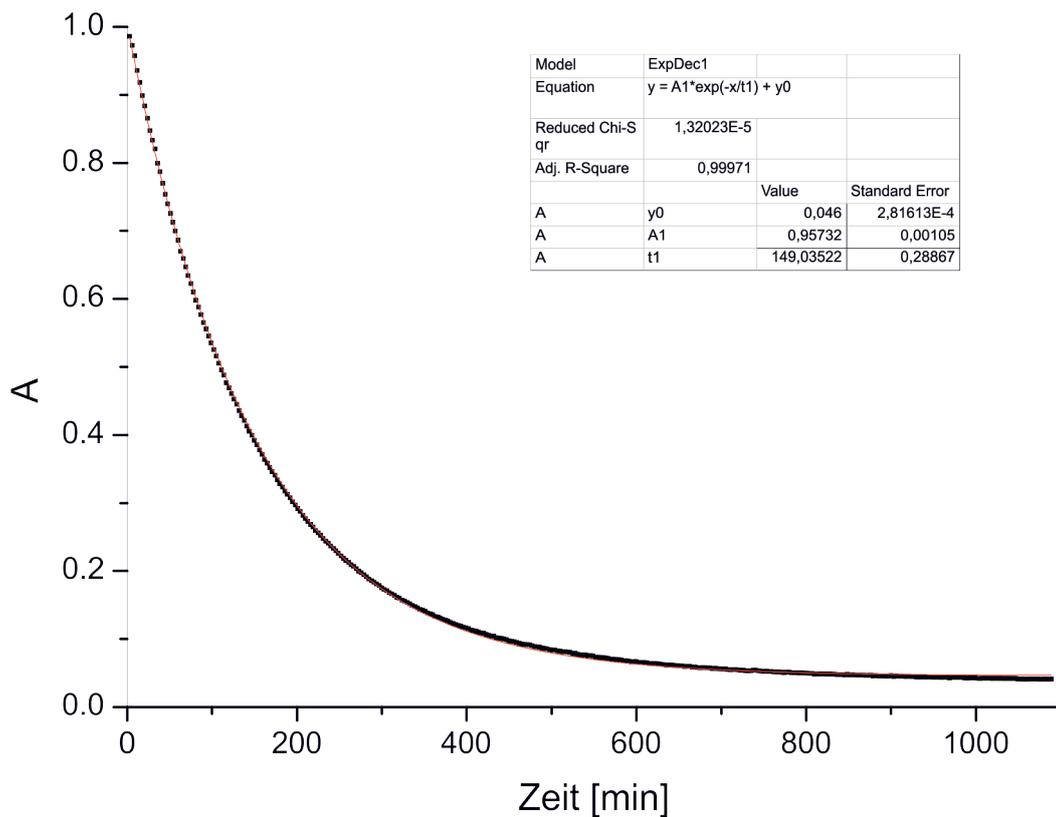
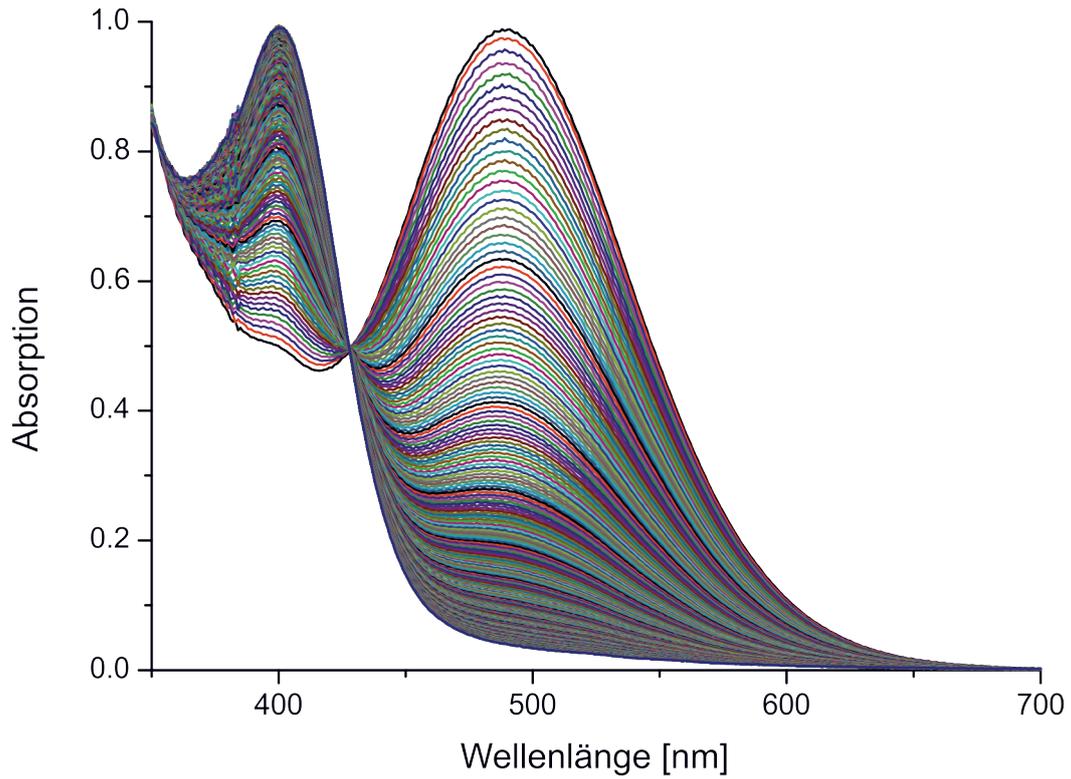
**Abb. 7.65:** Bestimmung der Halbwertszeit von (Z)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[*c,g*][1,2]diazocin (97) ( $c = 500 \mu\text{mol/L}$ ), gemessen in Acetonitril bei einer Temperatur von 25 °C.



**Abb. 7.66:** Bestimmung der Halbwertszeit von (Z)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydrobenzo[*c,g*][1,2]diazocin (97) ( $c = 500 \mu\text{mol/L}$ ), gemessen in Chloroform bei einer Temperatur von 25 °C.



**Abb. 7.67:** Bestimmung der Halbwertszeit von (Z)-3,8-Bis(isochinolin-8-ylethynyl)-11,12-dihydrodibenzo[c,g][1,2]diazocin (97) ( $c = 500 \mu\text{mol/L}$ ), gemessen in DMSO bei einer Temperatur von 25 °C.



**Abb. 7.68:** Bestimmung der Halbwertszeit von (Z)-5,6-Dihydrodipyrindino[3,4-c,4',3'-g][1,2]diazocin (**129**) ( $c = 953 \mu\text{mol/L}$ ), gemessen in Acetonitril bei einer Temperatur von 25 °C.

## Literaturverzeichnis

- [1] R. Bogue, *Assem. Autom.* **2012**, *32*, 3–7.
- [2] R. J. Wojtecki, M. A. Meador, S. J. Rowan, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14–27.
- [3] R. Klajn, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 148–184.
- [4] D.-J. Chung, Y. Ito, Y. Imanishi, *J. Appl. Polym.* **1994**, *51*, 2027–2033.
- [5] Y. Bardavid, I. Goykhman, D. Nozaki, G. Cuniberti, S. Yitzchaik, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3123–3128.
- [6] M. Moniruzzaman, C. Sabey, G. Fernando, *Polymer* **2007**, *48*, 255–263.
- [7] L. A. Connal, G. V. Franks, G. G. Qiao, *Langmuir* **2010**, *26*, 10397–10400.
- [8] S. Wu, J. Lu, F. Zeng, Y. Chen, Z. Tong, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5060–5066.
- [9] A. Warshawsky, N. Kahana, F. Buchholtz, A. Zelichonok, J. Ratner, V. Krongauz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 2825–2832.
- [10] J. Ratner, N. Kahana, A. Warshawsky, V. Krongauz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35*, 1307–1315.
- [11] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Cremar, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martínez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
- [12] W. Moormann, D. Langbehn, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 727–732.
- [13] G. S. Hartley, *Nature* **1937**, *140*, 281.
- [14] E. Merino, M. Ribagorda, *Beilstein J. Org. Chem.* **2012**, *8*, 1071–1090.
- [15] J. M. G. C. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1941**, 409.
- [16] J. J. de Lange, J. M. Robertson, *Proc. R. Soc. A* **1939**, *171*, 398–410.
- [17] A. Mostad, C. Rømming, S. Hammarström, R. J. J. C. Lousberg, U. Weiss, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3561–3568.
- [18] P. R. Westmark, J. P. Kelly, B. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3416–3419.
- [19] T. Hohsaka, K. Kawashima, M. Sisido, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 413–414.
- [20] K. Nakayama, M. Endo, T. Majima, *Chem. Commun.* **2004**, 2386–2387.
- [21] I. Willner, S. Rubin, A. Riklin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3321–3325.
- [22] A. A. Beharry, O. Sadvoski, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19684–19687.

- [23] O. Sadovski, A. Beharry, F. Zhang, G. Woolley, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1484–1486.
- [24] A. A. Beharry, G. A. Woolley, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 4422–4437.
- [25] A. Aemissegger, V. Kräutler, W. F. van Gunsteren, D. Hilvert, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2929–2936.
- [26] C. Renner, L. Moroder, *ChemBioChem* **2006**, *7*, 868–878.
- [27] O. Pieroni, A. Fissi, N. Angelini, F. Lenci, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 9–17.
- [28] C. Renner, U. Kusebauch, M. Löweneck, A. Milbradt, L. Moroder, *J. Pept. Res.* **2005**, *65*, 4–14.
- [29] G. A. Woolley, A. S. I. Jaikaran, M. Berezovski, J. P. Calarco, S. N. Krylov, O. S. Smart, J. R. Kumita, *Biochemistry* **2006**, *45*, 6075–6084.
- [30] S.-L. Dong, M. Löweneck, T. E. Schrader, W. J. Schreier, W. Zinth, L. Moroder, C. Renner, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1114–1120.
- [31] T. Fehrentz, M. Schönberger, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12156–12182.
- [32] R. H. Kramer, D. L. Fortin, D. Trauner, *Curr. Opin. Neurobiol.* **2009**, *19*, 544 – 552.
- [33] P. Stawski, M. Sumser, D. Trauner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5748–5751.
- [34] F. G. Cruz, J. T. Koh, K. H. Link, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8777–8778.
- [35] R. J. C. Hilf, C. Bertozzi, I. Zimmermann, A. Reiter, D. Trauner, R. Dutzler, *Nat. Struct. Mol. Biol.* **2010**, *17*, 1330–1336.
- [36] A. Mourot, M. A. Kienzler, M. R. Banghart, T. Fehrentz, F. M. E. Huber, M. Stein, R. H. Kramer, D. Trauner, *ACS Chem. Neurosci.* **2011**, *2*, 536–543.
- [37] L. Lien, D. C. J. Jaikaran, Z. Zhang, G. A. Woolley, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12222–12223.
- [38] S. Sun, S. Liang, W.-C. Xu, G. Xu, S. Wu, *Polym. Chem.* **2019**, *10*, 4389–4401.
- [39] Y. Yue, Y. Norikane, R. Azumi, E. Koyama, *Nat. Comm.* **2018**, *9*, 3234.
- [40] E. Uchida, R. Azumi, Y. Norikane, *Nat. Comm.* **2015**, *6*, 7310.
- [41] Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda, *Nature* **2003**, *425*, 145.
- [42] K. Unger, P. Salzmann, C. Masciullo, M. Cecchini, G. Koller, A. M. Coclite, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 17408–17416.
- [43] H. Duval, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1910**, *7*, 727–732.

- [44] R. Siewertsen, H. Neumann, B. Buchheim-Stehn, R. Herges, C. Näther, F. Renth, F. Temps, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15594–15595.
- [45] W. Moormann, D. Langbehn, R. Herges, *Synthesis* **2017**, *49*, 3471–3475.
- [46] M. Schehr, D. Hugenbusch, T. Moje, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2799–2804.
- [47] P. Lentès, E. Stadler, F. Röhricht, A. Brahms, J. Gröbner, F. D. Sönnichsen, G. Gescheidt, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 13592–13600.
- [48] M. S. Maier, K. Hüll, M. Reynders, B. S. Matsuura, P. Leippe, T. Ko, L. Schäffer, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17295–17304.
- [49] S. Li, N. Eleya, A. Staubitz, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 1624–1627.
- [50] S. Samanta, C. Qin, A. J. Lough, G. A. Woolley, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 6558–6561.
- [51] N. Preußke, W. Moormann, K. Bamberg, M. Lipfert, R. Herges, F. Sönnichsen, *Org. Biomol. Chem.* **2020**, *18*, 2650–2660.
- [52] R. Löw, T. Rusch, F. Röhricht, O. Magnussen, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2019**, *15*, 1485–1490.
- [53] G. Cabré, A. Garrido-Charles, A. González-Lafont, W. Moormann, D. Langbehn, D. Egea, J. M. Lluch, R. Herges, R. Alibés, F. Busqué, P. Gorostiza, J. Hernando, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 3780–3784.
- [54] W. M. Bloch, Y. Abe, J. J. Holstein, C. M. Wandtke, B. Dittrich, G. H. Clever, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13750–13755.
- [55] W. M. Bloch, J. J. Holstein, W. Hiller, G. H. Clever, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 8285–8289.
- [56] K. E. Ebbert, L. Schneider, A. Platzek, C. Drechsler, B. Chen, R. Rudolf, G. H. Clever, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11070–11075.
- [57] T. Ikeda, J.-i. Mamiya, Y. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 506–528.
- [58] J. E. Stumpel, D. J. Broer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 15839–15848.
- [59] C. K. Lee, B. A. Beiermann, M. N. Silberstein, J. Wang, J. S. Moore, N. R. Sottos, P. V. Braun, *Macromolecules* **2013**, *46*, 3746–3752.
- [60] S.-J. Kim, D. H. Reneker, *Polym. Bull.* **1993**, *31*, 367–374.
- [61] C. B. Kim, J. C. Wistrom, H. Ha, S. X. Zhou, R. Katsumata, A. R. Jones, D. W. Janes, K. M. Miller, C. J. Ellison, *Macromolecules* **2016**, *49*, 7069–7076.

- [62] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.
- [63] S. Ryo, Y. Ishibashi, M. Murakami, H. Miyasaka, S. Kobatake, M. Irie, *J. Phys. Org. Chem.* **2007**, *20*, 953–959.
- [64] C. C. Corredor, Z.-L. Huang, K. D. Belfield, A. R. Morales, M. V. Bondar, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 5165–5173.
- [65] S.-Z. Pu, Q. Sun, C.-B. Fan, R.-J. Wang, G. Liu, *J. Mater. Chem. C* **2016**, *4*, 3075–3093.
- [66] A.-D. N. Celestine, B. A. Beiermann, P. A. May, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Polymer* **2014**, *55*, 4164–4171.
- [67] S. Li, G. Han, W. Zhang, *Macromolecules* **2018**, *51*, 4290–4297.
- [68] H. Sell, C. Näther, R. Herges, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1–7.
- [69] M. Hammerich, C. Schütt, C. Stähler, P. Lentjes, F. Röhrich, R. Höppner, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 13111–13114.
- [70] T. Tellkamp, J. Shen, Y. Okamoto, R. Herges, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5456–5461.
- [71] D. K. Joshi, M. J. Mitchell, D. Bruce, A. J. Lough, H. Yan, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 8670–8676.
- [72] M. Schehr, C. Ianes, J. Weisner, L. Heintze, M. P. Müller, C. Pichlo, J. Charl, E. Brunstein, J. Ewert, M. Lehr, U. Baumann, D. Rauh, U. Knippschild, C. Peifer, R. Herges, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2019**, *18*, 1398–1407.
- [73] J. Li, C.-L. Sun, R. Shen, X.-Y. Cao, B. Zhou, D.-C. Bai, H.-L. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 11050–11056.
- [74] K. K. Gleason, *Overview of Chemically Vapor Deposited (CVD) Polymers*, 1. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2015**, 1–11.
- [75] G. Chen, K. K. S. Lau, K. K. Gleason, *Thin Solid Films* **2009**, *517*, 3539–3542.
- [76] T. P. Martin, K. K. S. Lau, K. Chan, Y. Mao, M. Gupta, W. S. O’Shaughnessy, K. K. Gleason, *Surf. Coat. Technol.* **2007**, *201*, 9400–9405.
- [77] K. K. S. Lau, K. K. Gleason, *Macromolecules* **2006**, *39*, 3688–3694.
- [78] C. Su, Y. Hu, Q. Song, Y. Ye, L. Gao, P. Li, T. Ye, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 18978–18986.
- [79] M. Subramaniam, P. Goh, E. Sevgili, M. Karaman, W. Lau, A. Ismail, *Eur. Polym. J.* **2020**, *122*, 109360.
- [80] M. J. Kim, K. Pak, J. Choi, T. I. Lee, W. S. Hwang, S. G. Im, B. J. Cho, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 44513–44520.

- [81] M. Dolejsi, P. Moni, C. T. Bezik, C. Zhou, J. J. de Pablo, K. K. Gleason, P. F. Nealey, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2019**, *37*, 061804.
- [82] M. M. De Luna, P. Karandikar, M. Gupta, *Mol. Syst. Des. Eng.* **2020**, *5*, 15–21.
- [83] N. K. Viswanathan, D. Yu Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1941–1955.
- [84] V. S. O. P. T. S. M. E. F. Faupel, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 9648.
- [85] M. K. Hedayati, M. Javaheri, A. U. Zillohu, H. J. El-Khozondar, M. S. Bawa'aneh, A. Lavrinenko, F. Faupel, M. Elbahri, *Adv. Opt. Mater.* **2014**, *2*, 705–710.
- [86] R. Joseph, E. Masson, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 3116–3127.
- [87] O. K. Rasheed, P. Quayle, *Synthesis* **2018**, *50*, 2608–26016.
- [88] M. H. Burk, *aktuelle Arbeiten, Christian-Albrechts-Universität Kiel* **2020**.
- [89] M. Brahm, *Polymerchemie kompakt: Grundlagen - Struktur der Makromoleküle - Technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme*, 1. Aufl., Hirzel Verlag, Stuttgart, **2005**.
- [90] E. S. Wilks, *Industrial polymers handbook : products, processes, applications*, 1. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **2000**.
- [91] G. Becker, D. Braun, L. Bottenbruch, R. Binsack, *Technische Thermoplaste: Polyamide: Kunststoff-Handbuch 3/4*, 1. Aufl., Hanser Fachbuchverlag, München, **1998**.
- [92] B. Yoon, C. M. Wai, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17174–17175.
- [93] J.-J. Zhong, Q. Liu, C.-J. Wu, Q.-Y. Meng, X.-W. Gao, Z.-J. Li, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1800–1803.
- [94] H. O. T. N. S. Kobayashi, *Beilstein J. Org. Chem.* **2011**, *7*, 735–739.
- [95] N. Kim, M. S. Kwon, C. M. Park, J. Park, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 7057 – 7059.
- [96] G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Arvanaghi, M. R. Bruce, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 107.
- [97] R. Yu, Q. Liu, K.-L. Tan, G.-Q. Xu, S. C. Ng, H. S. O. Chan, T. S. A. Hor, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2207–2210.
- [98] J. Camacho-Bunquin, N. A. Siladke, G. Zhang, J. Niklas, O. G. Poluektov, S. T. Nguyen, J. T. Miller, A. S. Hock, *Organometallics* **2015**, *34*, 947–952.
- [99] Y. Joyard, R. Azzouz, L. Bischoff, C. Papamicaël, D. Labar, A. Bol, V. Bol, P. Vera, V. Grégoire, V. Levacher, P. Bohn, *Bioorg. Med. Chem.* **2013**, *21*, 3680–3688.
- [100] O. Bayer, *Angew. Chem.* **1947**, *59*, 257–272.
- [101] M. R. Islam, M. D. H. Beg, S. S. Jamari, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 40787.

- [102] E. Delebecq, J.-P. Pascault, B. Boutevin, F. Ganachaud, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 80–118.
- [103] M. Ionescu, *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethane*, 1. Aufl., Smithers Rapra Press, Shawbury, **2008**.
- [104] O. Bayer, *Mod. Plast.* **1947**, *24*, 149–152.
- [105] H. Ulrich, *Chemistry and Technology of Isocyanates*, 1. Aufl., Wiley-VCH-Verlag, Weinheim, **1997**.
- [106] J. O. Akindoyo, M. D. H. Beg, S. Ghazali, M. R. Islam, N. Jeyaratnam, A. R. Yuvaraj, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 114453–114482.
- [107] E. Kontou, G. Spathis, M. Niaounakis, V. Kefalas, *Colloid. Polym. Sci.* **1990**, *268*, 636–644.
- [108] J.-S. von Glasenapp, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität Kiel **2017**.
- [109] T. Tellkamp, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität Kiel **2014**.
- [110] P. Ranjitkar, B. G. K. Perera, D. L. Swaney, S. B. Hari, E. T. Larson, R. Krishnamurty, E. A. Merritt, J. Villén, D. J. Maly, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 19017–19025.
- [111] M. S. Siddegowda, H. S. Yathirajan, R. A. Ramakrishna, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 5219–5222.
- [112] M. Nikoorazm, A. Ghorbani-Choghamarani, N. Noori, B. Tahmasbi, *Appl. Organomet. Chem.* **2016**, *30*, 843–851.
- [113] K. G. Thakur, D. Ganapathy, G. Sekar, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 5076–5078.
- [114] B. Yang, L. Liao, Y. Zeng, X. Zhu, Y. Wan, *Catal. Commun.* **2014**, *45*, 100–103.
- [115] A. Naghipour, A. Ghorbani-Choghamarani, F. Heidarizadi, B. Notash, *Polyhedron* **2016**, *105*, 18–26.
- [116] A. Naghipour, A. Ghorbani-Choghamarani, H. Babae, M. Hashemi, B. Notash, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *841*, 31–38.
- [117] C. Couture, A. J. Paine, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 111–120.
- [118] H. Weingarten, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 3624–3626.
- [119] H. L. Aalten, G. van Koten, D. M. Grove, T. Kuilman, O. G. Piekstra, L. A. Hulshof, R. A. Sheldon, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 5565–5578.
- [120] J. F. Bunnett, J. K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 7463–7464.
- [121] C. L. Jenkins, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 856–865.
- [122] R. G. R. Bacon, H. A. O. Hill, *J. Chem. Soc.* **1964**, 1112–1119.

- [123] C. Sambigiato, S. P. Marsden, A. J. Blacker, P. C. McGowan, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3525–3550.
- [124] K. Yang, Y. Qiu, Z. Li, Z. Wang, S. Jiang, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3151–3159.
- [125] H. Xu, C. Wolf, *Chem. Commun.* **2009**, 3035–3037.
- [126] J. Andersen, U. Madsen, F. Björkling, X. Liang, *Synlett* **2005**, *14*, 2209–2213.
- [127] C. Espinoza-Hicks, P. Montoya, R. Bautista, H. A. Jiménez-Vázquez, L. M. Rodríguez-Valdez, A. A. Camacho-Dávila, F. P. Cossío, F. Delgado, J. Tamariz, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5347–5364.
- [128] D. Liu, Z. Tian, Z. Yan, L. Wu, Y. Ma, Q. Wang, W. Liu, H. Zhou, C. Yang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *21*, 2960–2967.
- [129] H. Sell, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität Kiel **2013**.
- [130] M. Jun, D. K. Joshi, R. S. Yalagala, J. Vanloon, R. Simionescu, A. J. Lough, H. L. Gordon, H. Yan, *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 2697–2701.
- [131] F. Eljabu, J. Dhruval, H. Yan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2015**, *25*, 5594–5596.
- [132] P. A. Byrne, D. G. Gilheany, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 6670–6696.
- [133] M. Burk, S. Schröder, W. Moormann, D. Langbehn, T. Strunskus, S. Rehders, R. Herges, F. Faupel, *Macromolecules* **2020**, *53*, 1164–1170.
- [134] D. Grantz, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität Kiel **2019**.
- [135] G. Barany, F. Albericio, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4936–4942.
- [136] F. Schmidt, I. C. Rosnizeck, M. Spoerner, H. R. Kalbitzer, B. König, *Inorganica Chim. Acta* **2011**, *365*, 38–48.
- [137] G. S. Vanier, *Synlett* **2007**, *1*, 0131–0135.
- [138] P. Strazzolini, M. G. Dall’Arche, A. G. Giumanini, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 9255–9258.
- [139] K. A. Parker, D. Fokas, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3927–3932.
- [140] P. Fatás, E. Longo, F. Rastrelli, M. Crisma, C. Toniolo, A. I. Jiménez, C. Cativiela, A. Moretto, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 12606–12611.
- [141] N. K. Chaudhuri, T. J. Ball, *J. Label. Compd. Rad.* **1980**, *18*, 1189–1197.
- [142] D. Schmidt, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität Kiel **2020**.
- [143] J.-H. Li, Y. Liang, D.-P. Wang, W.-J. Liu, Y.-X. Xie, D.-L. Yin, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2832–2834.

- [144] H. J. Shine, H. Zmuda, H. Kwart, A. G. Horgan, M. Brechbiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5181–5184.
- [145] M. Wehling, *Bachelorarbeit*, Christian-Albrechts-Universität Kiel **2018**.
- [146] E. Rose, A. Kossanyi, M. Quelquejeu, M. Soleilhavoup, F. Duwavran, N. Bernard, A. Lecas, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1567–1568.
- [147] C. Kong, N. Jana, T. G. Driver, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 824–827.
- [148] K. Fukuhara, M. Nagakawa, I. Nakanishi, K. Ohkubo, K. Imai, S. Urano, S. Fukuzumi, T. Ozawa, N. Ikota, M. Mochizuki, N. Miyata, H. Okuda, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 1437–1443.
- [149] M. U. Ocheje, B. P. Charron, Y.-H. Cheng, C.-H. Chuang, A. Soldera, Y.-C. Chiu, S. Rondeau-Gagné, *Macromolecules* **2018**, *51*, 1336–1344.
- [150] J. Yao, C. Yu, Z. Liu, H. Luo, Y. Yang, G. Zhang, D. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 173–185.
- [151] U. S. Sørensen, E. Pombo-Villar, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 2697–2703.
- [152] F. Mamiya, N. Ousaka, E. Yashima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14442–14446.
- [153] M. Dommaschk, C. Näther, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8496–8500.
- [154] G. H. Clever, *aktuelle Arbeiten*, Technische Universität Dortmund **2020**.
- [155] R. Sanz, *Org. Prep. Proced. Int.* **2008**, *40*, 215–291.
- [156] J. D. Roberts, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith, C. W. Vaughn, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 3290.
- [157] J. D. Roberts, D. A. Semenow, H. E. Simmons, L. A. Carlsmith, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 601.
- [158] W. E. Bachmann, H. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49*, 2089–2098.
- [159] W.-G. Shou, Y.-Y. Yang, Y.-G. Wang, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9241–9243.
- [160] G. Luo, L. Chen, A. Easton, A. Newton, C. Bourin, E. Shields, K. Mosure, M. G. Soars, R. J. Knox, M. Matchett, R. L. Pieschl, D. J. Post-Munson, S. Wang, J. Herrington, J. Graef, K. Newberry, D. V. Sivarao, A. Senapati, L. J. Bristow, N. A. Meanwell, L. A. Thompson, C. Dzierba, *J. Med. Chem.* **2019**, *62*, 831–856.
- [161] J. H. Atherton, M. I. Page, H. Sun, *J. Phys. Org. Chem.* **2013**, *26*, 1038–1043.
- [162] N. E. Guedira, R. Beugelmans, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5577–5585.

- [163] J. G. Kettle, R. Anjum, E. Barry, D. Bhavsar, C. Brown, S. Boyd, A. Campbell, K. Goldberg, M. Grondine, S. Guichard, C. J. Hardy, T. Hunt, R. D. O. Jones, X. Li, O. Moleva, D. Ogg, R. C. Overman, M. J. Packer, S. Pearson, M. Schimpl, W. Shao, A. Smith, J. M. Smith, D. Stead, S. Stokes, M. Tucker, Y. Ye, *J. Med. Chem.* **2018**, *61*, 8797–8810.
- [164] V. I. Rodionov, T. A. Vaganova, E. V. Malykhin, *J. Fluor. Chem.* **2015**, *180*, 98–102.
- [165] G. Zhang, H. Zhang, X. Wang, C. Li, H. Huang, D. Yin, *Molecules* **2011**, *16*, 6985–6991.
- [166] C. Herbabny, *Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *265*, 367.
- [167] F. W. Lichtenthaler, A. Moser, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4397–4400.
- [168] S. Thies, H. Sell, C. Bornholdt, C. Schütt, F. Köhler, F. Tuzcek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 16358–16368.
- [169] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuzcek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.
- [170] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuzcek, R. Herges, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10074–10083.
- [171] M. Brockmann, *Forschungspraktikum „Modul Chem3005B“*, Christian-Albrechts-Universität Kiel **2019**.
- [172] T. Aoki, I. Hyohdoh, N. Furuichi, S. Ozawa, F. Watanabe, M. Matsushita, M. Sakaitani, K. Morikami, K. Takanashi, N. Harada, Y. Tomii, K. Shiraki, K. Furumoto, M. Tabo, K. Yoshinari, K. Ori, Y. Aoki, N. Shimma, H. Iikura, *ACS Medicinal Chem. Lett.* **2014**, *5*, 309–314.
- [173] P. Zak, B. Dudzic, M. Dutkiewicz, M. Ludwiczak, B. Marciniak, M. Nowicki, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2016**, *54*, 1044–1055.
- [174] M. Karras, J. Holec, L. Bednárova, R. Pohl, B. Schmidt, I. G. Stara, I. Starý, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 5523–5538.
- [175] K. Unger, R. Resel, A. M. Coclite, *Macromol. Chem. Phys.* **2016**, *217*, 2372–2379.
- [176] Y. Guo, J. Bae, Z. Fang, P. Li, F. Zhao, G. Yu, *Chem. Rev.* **0**, *15*, 7642–7707, PMID: 32639747.
- [177] O. Erol, A. Pantula, W. Liu, D. H. Gracias, *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4*, 1900043.
- [178] W. Laftah, S. Hashim, N. Akos, *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2011**, *50*, 1475–1486.
- [179] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *29*, 2176–2179.

- [180] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3–8.
- [181] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2015**, *71*, 3–8.
- [182] B. Hanzlik, *Chem. Ber.* **1899**, *32*, 1287.
- [183] C. Chen, J. Zhao, M. Gao; X. Meng, A. Fan, Z. Wang, Y. Zhao, *Biomater. Sci.* **2018**, *6*, 511–518.
- [184] X. Hao, M. Xu, J. Hu, Q. Yan, *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 10549–10554.
- [185] J. J. Porter, J. L. Murray, K. B. Takvorian, *J. Heterocycl. Chem.* **1973**, *10*, 43–46.
- [186] S. Nomura, K. Endo-Umeda, S. Fujii, M. Makishima, Y. Hashimoto, M. Ishikawa, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2018**, *28*, 796–801.