9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

Die analytischen Daten wurden mit Hilfe der folgenden Geräte in Mainz (Mz), bzw. Darmstadt (Da) bestimmt:

Die **Schmelzpunkte** (Schmp.) wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur nach Dr. Tottoli der Fa. Gallenkamp aufgenommen und sind unkorrigiert.

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR): DRX 500 (Da), DRX 400 (Mz), AM 400 (Mz), ARX 300 (Da), AC 300 (Da), AC 200 (Mz). Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich in ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR- Spektren auf Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard. Wenn kein TMS zugesetzt war, wurde auf das Signale des eingesetzten Lösungsmittels kalibriert: $CDCl_3$ (δ_{CHCl_3}=7.26 ppm, δ_{CDCl_3}=77.16 ppm), CD_2Cl_2 (δ_{CHDCl_2}=5.32 ppm, $\delta_{CD_2Cl_2}$=53.80 ppm) und DMSO ($\delta_{CDMSO\text{-}HD_5}$=2.50 ppm). Bei den ^{15}N-NMR Spektren wurde Nitromethan (CH_3NO_2) als externer Standard verwendet.

Die Feinstruktur der Protonensignale werden mit "s" für Singulett, "d" für Dublett, "t" für Triplett, "q" für Quartett, "m" für Multiplett, "dd" für Doppeldublett usw. angegeben. Die Lage der ^{13}C-Signale entnahm man den breitbandentkoppelten Spektren und die Zuordnung aus den DEPT- und 2D-Spektren bzw. aus Homologiebetrachtungen mit bekannten Pyridyl-Derivaten (Zuordnung über die Kopplungskonstante). In allen Fällen, in denen eine Zuordnung der Signale in den ^{13}C-Spektren nicht möglich war, ist eine Liste der beobachteten Peaks angegeben. Die Lage der ^{15}N-Signale entnahm man den (^{1}H,^{15}N)-HMBC-Spektren. Messfrequenz, Lösungsmittel und Temperatur werden den Daten in Klammern vorangestellt. Die Auswertung der 1D-Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme der Software WinNuts-NMR, die 2D-Spektren wurden unter Zuhilfenahme der Software XWin-NMR (Version 3.0b) ausgewertet.

Dünnschichtchromatographie (DC): Kieselgelfertigplatten SilG/UV_{254} von Macherey Nagel & Co., Düren, Schichtdicke 0,25 mm. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht

und dann mittels 1%-iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und Erhitzen mit einem Heißluftfön Bosch PHG500 entwickelt.

Flash-Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (15-40 μm) der Fa. Merck, bei einem Druck von 2-2,5 bar.

Gelpermeationschromatographie (GPC): HPLC-Pumpe der Fa. Jasco, Säule mit Ausschlussgrenze 70 000 im Ofen (30°C), üblicherweise 1 mg Polymer in 0.2 mL THF (1 Tropfen Toluol pro 10 mL THF als interner Standard). Flow 0.6 mL/Min (Druck: 10 bar), UV-Detektor der Fa. Jasco: 254 nm für Polymer bzw. 217 nm für Eichung mit PMMA-Standards, OR-Detektor OR-990 der Fa. Jasco.

Drehwerte: Perkin Elmer Polarimeter 241 mit Haake D8 Thermostat. Die Messungen erfolgten in 1 dm Küvetten. Aus den in Mainz über eine Quecksilberdampflampe gemessenen Werten wurde $[\alpha]_D$ über die Drude-Gleichung berechnet:

$$[\alpha]_D = \frac{A \times [\alpha]_{546}}{A + 1.3727} \qquad \text{mit} \quad [\alpha]_\lambda = \frac{\alpha \times 100}{c \times d}, \quad A = \frac{[\alpha]_{578}}{[\alpha]_{546} - [\alpha]_{578}}$$

d = Länge der Küvette [dm], α = Drehwert [°], c = Konzentration [g/100 mL],

λ = Wellenlänge [nm]

CD-Spektren: Spektropolarimeter J-810 der Firma Jasco. Die Messungen erfolgten in 1 cm Küvetten.

UV/VIS-Spektren: UV-VIS Spektrometer 552 der Firma Perkin-Elmer mit Recorder 551 der Firma Perkin-Elmer. Aus den so erhaltenen Spektren wurden die Absorptionen bei unterschiedlichen Wellenlängen ermittelt, die Werte in den Computer eingegeben und mit Microcall Origin Version 6.0G ausgewertet.

Elementaranalysen: Serviceleistung der Organisch-chemischen Institute der Universitäten Mainz und Darmstadt, an einem C,H,N,S-Analyseautomaten Perkin-Elmer 240B (Da bis 11.2002) bzw. einem Vario EL der Firma Elementar (Mz und Da ab 12.2002) ausgeführt.

Wasserfreie Lösungsmittel: Diethylether, Toluol, Benzol und THF wurden von Natrium/Benzophenon, Acetonitril, Hexan, Pentan, DMSO und Dichlormethan von CaH_2 und Methanol von Magnesium abdestilliert.

Als **Schutzgas** kam Argon der Qualität 4.8 zum Einsatz, das weiterhin durch Leiten über einen Cu-Katalysator von Sauerstoff und durch Leiten über bzw. durch 4Å

Molsieb, Blaugel, konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxid auf Silika (SikaPent) und KOH-Plätzchen von Wasser gereinigt wurde.

Gehaltsbestimmung der Stammlösung metallorganischer Reagenzien:

In einen 10 mL Einhalskolben wiegt man ungefähr 1 mmol (156,27 mg) Menthol exakt ein, fügt eine Spatelspitze 1,10-Phenanthrolin hinzu, löst in 3 mL abs. Et_2O (oder Toluol) und kühlt die klare Lösung auf 0°C ab. Aus einer tarierten Spritze titriert man mit der Lösung des metallorganischen Reagenzes bis zum Farbumschlag nach rot und ermittelt durch Differenzwägung die benötigte Menge der metallorganischen Verbindung.

Aus dem Quotienten der eingewogenen Menthol-Menge in Millimol [mmol] und der Masse der benötigten Lösung in Gramm [g] ergibt sich der Gehalt T der Lösung in [mmol/g].[145]

$$T(metallorg.Verb.)[mmol/g] = \frac{n(Menthol)[mmol]}{m(metallorg.Lösung)[g]}$$

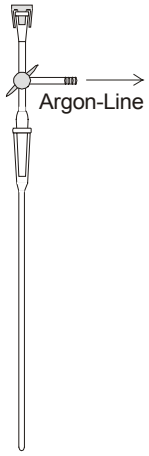
Taktizitätsbestimmung der Polymethacrylate erfolgte anhand der ^{1}H-NMR-spektroskopischen Untersuchung des PMMA, das durch Umesterung aus den jeweiligen Polymethacrylaten dargestellt worden war (Integration der Methylprotonen-Signale).

Polymerisationsgrad (DP) und **Polydispersität (PDI)** der Polymethacrylate erfolgte anhand der GPC-Untersuchung des PMMA, das durch Umesterung aus den jeweiligen Polymethacrylaten dargestellt worden war (Kalibrierung mit PMMA-Standards der Fa. Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Auswertungsprogramm: Borwin, Version 1.50, Built 12).

Kaliumhydrid wurden vor Gebrauch durch dreimaliges Waschen mit Pentan unter Schutzgas von Mineralöl befreit und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Die so erhaltene Masse an Hydrid wurde über Differenzwägung des Kolbens bestimmt.

***n*-Butyllithium** wurde als etwa 2.5M, 1.6M oder 1.1M Lösung in Hexan verwendet.

Insgesamt verwendete Lösungsmittelmengen ergeben sich aus der verwendeten Menge an Lösungsmittel, etwa zum Überführen einer Substanz in Lösung und der zum Waschen des Kolbens (ein- oder zweimalig) benötigten Menge.



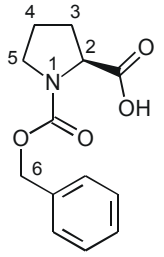
Entgasen des Dichlormethan-d_2 für 2D-NMR-Spektren: Die Probe wird in einem ausgeheizten und mit Ar gefluteten Schlenkkolben in abs. Dichlormethan-d_2 gelöst, mit Hilfe einer Spritze in ein ausgeheiztes und mit Ar geflutetes NMR-Röhrchen mit angesetztem Schliff und Dreiwegehahn (s. Bild) überführt und mit der „pump-thaw-freeze"-Technik entgast: Die Probe wird mit flüssigem Stickstoff eingefroren und der Gasraum an einer Drehschieberpumpe evakuiert. Nach Schließen des Hahnes zur Vakuumleiste wird die Probe vorsichtig aufgetaut, wobei von oben nach unten langsam erwärmt wurde, um zu vermeiden, dass sich bildende Gasbläschen nicht entweichen können und so das Röhrchen platzt. Dieses Vorgehen wird jeweils 2-mal wiederholt. Anschließend wird der Dreiwegehahn im Ar-Gegenstrom gegen einen Glasstopfen getauscht.

Laborjournalnummern (MH-###) sind den Verbindungen zugeordnet.

9.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

9.2.1 Darstellung von (+)-(*S*)-2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (+)-66 ((+)-PMP)

Darstellung von (*S*)-Z-Prolin



(*S*)-Z-Prolin (MH-NK-04)

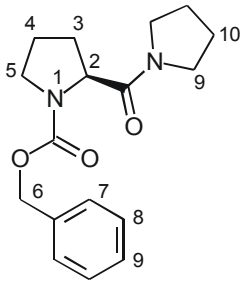
In Anlehnung an die Literatur[106] werden in einem 500 mL Dreihalskolben (mit Rührfisch, 2 Tropftrichtern, Thermometer) 23.0 g (200 mmol, 1.0 eq) (*S*)-Prolin in 100 mL (200 mmol, 1.0 eq) 2 M NaOH gelöst und im Eis-Kochsalz-Bad gekühlt. Dann werden bei –5 bis 0°C unter starkem Rühren 40.46 g (240 mmol, 36.4 mL, 1.2 eq) Benzyloxycarbonylchlorid (Z-Chlorid) in 70 mL (280 mmol, 1.4 eq) 4 M NaOH innerhalb von 1 h zugetropft. Man rührt noch 1 h bei -5-0°C.

Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch 2-mal mit je 60 mL Et_2O gewaschen, die wässrige Lösung anschließend mit 6 M HCl angesäuert, mit Na_2SO_4 gesättigt und 3-mal mit je 100 mL EE extrahiert. Man trocknet die vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4, engt sie am Rotationsverdampfer ein und erhält Z-Prolin als farbloses Öl von ausreichender Reinheit (^{1}H-NMR) in quantitativer Ausbeute (Lit.[106]: 96 % nach Umkristallisieren aus EE/PE).

R_F = 0.38 (PE/EE = 1:2).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 1.88-1.98 (m, 4-H_2), 2.12-2.19 (m, 3-H_2), 3.44-3.60 (m, 5-H_2), 4.36-4.40 (m, 2-H), 5.08-5.22 (m, 6-H_2), 7.27-7.37 (m, Ph-H_5), 7.83 (br. s, O*H*) ppm.

Darstellung von (*S*)-*Z*-Prolinpyrrolidinamid



(*S*)-*Z*-Prolinpyrrolidinamid (MH-NK-05)

In Anlehnung an die Literatur[107] tropft man bei 0°C eine Lösung von 49.89 g (200 mmol, 1.0 eq) Z-Prolin und 2.44 mg (20 mmol, 0.1 eq) DMAP in 70 mL CH_2Cl_2 (abs.) zu einer Lösung von 49.44 g (240 mmol, 1.2 eq) DCC in 140 mL CH_2Cl_2 (abs.). Nach 2 h tropft man eine Lösung von 21.3 g (0.3 mmol, 1.5 eq) Pyrrolidin in 120 mL CH_2Cl_2 (abs.) dazu. Nach weiteren 10 Min. Reaktionszeit lässt man über Nacht auf RT erwärmen.

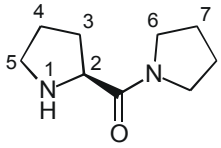
Zur Aufarbeitung verdünnt man die organische Phase mit 400 mL CH_2Cl_2, filtriert den Niederschlag über Cellite ab und wäscht die organische Phase mit je 400 mL 4%iger $NaHCO_3$-Lösung, Wasser und ges. NaCl-Lösung. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Nach Umkristallisation aus EE erhält man 46.65 g (81%) Produkt (Lit.[107]: 64%) als farblose Kristalle.

Schmp.: 133°C (Lit.[107]: 130-133°C).

$\mathbf{R_F}$ = 0.12 (PE/EE = 1:2).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 1.61-1.98 (m, 3-H_2, 4-H_2, 8-H_4), 3.29-3.68 (m, 5-H_2, 7-H_4), 4.39-4.52 (m, 2-H), 4.97-5.22 (m, 5-H_2), 7.27-7.38 (m, Ph-H_5) ppm.

Darstellung von (*S*)-Prolinpyrrolidinamid

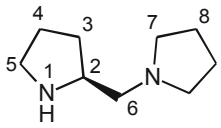


(*S*)-Prolinpyrrolidinamid (MH-NK-06)

31.65 g (109 mmol, 1.0 eq) Z-Prolin-Pyrrolidinamid werden in einem 500 mL Schlenkkolben in 150 mL Methanol gelöst. Nachdem man den Gasraum mit Argon geflutet hat, gibt man 2.024 mg Pd/C (5%ig, 20 mg/mmol Edukt) zu und spült mit Wasserstoff. Man rührt heftig und lässt in einer H_2-Atmosphäre über Nacht reagieren.
Zur Aufarbeitung wird der Katalysator über Cellite abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält 18.31 g (quant.) Rohprodukt von ausreichender Reinheit (^{1}H-NMR).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 1.02-2.01 (m, 3-H_2, 4-H_2, 7-H_4), 2.05-2.19 (m, -N*H*), 2.78-2.86 (br. s, 5-H_2), 3.16-3.23 (m, 2-H), 3.36-3.58 (m, 6-H_4) ppm.

Darstellung von (*S*)-2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (+)-66 ((+)-PMP)



(+)-PMP (+)-**66** (MH-NK-07)

In Anlehnung an die Literatur[107] wird in einem ausgeheizten und mit Argon belüfteten 500 mL Dreihalskolben (mit Rückflusskühler und Tropftrichter) 14.17 g (374 mmol, 3.4 eq) $LiAlH_4$ in 120 mL THF abs. vorgelegt und dann vorsichtig (evtl. Eiskühlung)

eine Lösung von 18.31 g (109 mmol, 1.0 eq) Prolin-Pyrrolidinamid in 120 mL THF (abs.) zugetropft. Nach Aufsetzen eines Argon-Ballons wird die Reaktion noch über Nacht refluxiert.

Zur Aufarbeitung lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt je 30 mL H_2O/THF (1:1 = v/v) und dann 15 mL 15%ige KOH-Lösung zu. Man refluxiert bis zur vollständigen Entfärbung des Niederschlages. Dieser wird über eine Fritte abgetrennt und mit 300 mL THF gewaschen. Das farblose Filtrat wird mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand fraktionierend destilliert. Man isoliert so 13.039 g (81%) Produkt (Lit.: 69%) als farbloses Öl.

Sdp.: 96°C (12 mbar, Lit.[107]: 100°C bei 16 mbar).

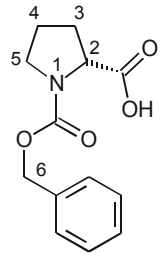
$[\alpha]_D^{25}$ = +8.5 (c = 2.44, EtOH)

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 0.92-1.40 (m, -N*H*, 3-H_2, 4-H_2, 8-H_4), 2.32-2.56 (m, 5-H_2, 7-H_4), 2.82-3.03 (m, 6-H_2), 3.17-3.27 (m, 2-H) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 23.55 (8-C), 25.19 (4-C), 30.28 (3-C), 46.26 (5-C), 54.73 (7-C), 57.56 (2-C), 62.33 (6-C) ppm.

9.2.2 Darstellung von (-)-(*R*)-2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (-)-66 ((-) PMP)

Darstellung von (*R*)-Z-Prolin



(*R*)-*Z*-Prolin (MH126)

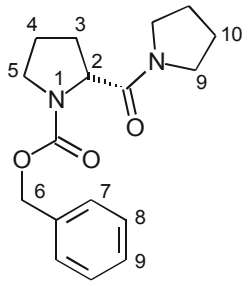
In Anlehnung an die Literatur[146] werden 5.76 g (50.0 mmol, 1.0 eq) (*R*)-Prolin in 100 mL (100 mmol, 2 eq) 1 N NaOH gelöst und bei 0°C 8.53 g (50.00 mmol, 1.0 eq)

Benzyloxycarbonylchlorid (Z-Chlorid) zugetropft. Unter ständigem Rühren lässt man über Nacht (14 h) auf Raumtemperatur kommen.

Zur Aufarbeitung säuert man mit 50 mL konz. Salzsäure an, extrahiert die wässrige Phase 3-mal mit je 100 mL EE, trocknet die vereinigten organische Phase über Na_2SO_4 und engt sie am Rotationsverdampfer ein. Man erhält 12.31 g (99%) (*R*)-Z-Prolin als gelbliches Öl von ausreichender Reinheit (^{1}H-NMR-Spektrum).

Die *spektroskopischen Daten* entsprechen denen von (*S*)-Z-Prolin (s. 9.2.1)

Darstellung von (*R*)-*Z*-Prolinpyrrolidinamid



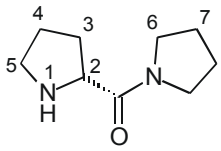
(*R*)-*Z*-Prolinpyrrolidinamid (MH-129)

In Anlehnung an die Literatur[107] tropft man bei 0°C eine Lösung von 12.38 g (60.0 mmol, 1.2 eq) DCC und 0.61 g (5.0 mmol, 0.1 eq) DMAP in 30 mL CH_2Cl_2 (abs.) zu einer Lösung von 12.53 g (50.00 mmol, 1.0 eq) (*R*)-Z-Prolin in 20 mL CH_2Cl_2 (abs.). Nach 5 Min. tropft man eine Lösung von 5.33 g (75.00 mmol, 1.5 eq) Pyrrolidin in 25 mL CH_2Cl_2 (abs.) dazu und lässt nach weiteren 10 Min bei 0°C über Nacht auf RT erwärmen.

Zur Aufarbeitung verdünnt man die organische Phase mit 100 mL CH_2Cl_2, filtriert den Niederschlag über Cellite ab, wäscht die organische Phase mit je 100 mL 4%iger $NaHCO_3$-Lösung, H_2O und ges. NaCl-Lösung. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält 10.053 g (66.5%) Produkt (Lit.: 64%) durch Umkristallisation aus EE.

Die *spektroskopischen Daten* entsprechen denen von (*S*)-*Z*-Prolinpyrrolidinamid (s. 9.2.1)

Darstellung von (*R*)-Prolinpyrrolidinamid



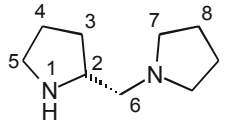
(*R*)-Prolinpyrrolidinamid (MH-141)

In Anlehnung an die Literatur[107] werden 10.03 g (33.1 mmol, 1.0 eq) (*R*)-Z-Prolinpyrrolidinamid in einem 250 mL Schlenkkolben in 47 mL MeOH gelöst. Nachdem man den Gasraum mit Argon geflutet hat, gibt man 0.614 g Pd/C (5%ig, 20 mg/mmol Edukt) zu und spült mit Wasserstoff. Man rührt heftig und lässt in einer H_2-Atmosphäre über Nacht reagieren.

Zur Aufarbeitung wird der Katalysator über Cellite abfiltriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhält 5.86 g (quant.) Rohprodukt von ausreichender Reinheit (^{1}H-NMR).

Die *spektroskopischen Daten* entsprechen denen von (*S*)-Prolinpyrrolidinamid (s. 9.2.1)

Darstellung von (*R*)-2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (-)-66 ((-)-PMP)[107]



(-)-PMP (-)-**66** (MH-147)

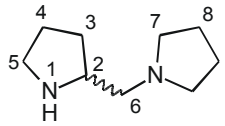
In Anlehnung an die Literatur[107] wird in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 mL Dreihalskolben (mit Rückflusskühler und Tropftrichter) 4.50 g (118.4 mmol, 3.4 eq) $LiAlH_4$ in 38 mL THF (abs.) vorgelegt und dann vorsichtig eine Lösung von 5.86 g (34.8 mmol, 1.0 eq) Prolinpyrrolidinamid in 30 mL THF (abs.) zugetropft. Nach Aufsetzen eines Argon-Ballons wird die Reaktion noch über Nacht refluxiert.

Zur Aufarbeitung lässt man auf Raumtemperatur abkühlen und gibt je 3 mL H_2O und dann 15%ige KOH-Lösung zu. Man refluxiert bis zur vollständigen Entfärbung des Niederschlages. Dieser wird über eine Fritte abgetrennt und mit wenig THF nachgewaschen. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand in einer Mikrodestille aufgereinigt. Man isoliert so 3.07 g (57%) Produkt.

$[\alpha]_D^{25}$ = -7.7 (c = 2.50, EtOH)

Die *spektroskopischen Daten* entsprechen denen von (+)-PMP (s. 9.2.1)

9.2.3 Darstellung von (*rac*)-2-Pyrrolidinomethylpyrrolidin (*rac*)-66 ((*rac*)-PMP)



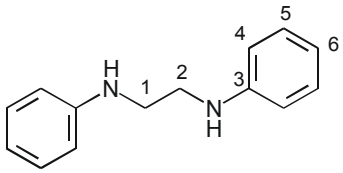
(*rac*)-PMP (*rac*)-**66** (MV-437)

Die Synthese erfolgte, ausgehend von 40 mmol (*rac*)-Prolin, analog der von (-)-PMP (s. 9.2.2) durch Melanie Schultz (MV-432, MV-434, MV-435, MV-437). Sie konnte 2.938 g (*rac*)-PMP (*rac*)-**66** in 42% Ausbeute (bezogen auf (*rac*)-Prolin) als farbloses Öl isolieren.

$[\alpha]_D^{25}$ = -0.2 (c = 2.50, EtOH)

Die *spektroskopischen Daten entsprechen* denen von (+)-PMP (s. 9.2.1)

9.2.4 Darstellung von 1,2-Di-(phenylamino)-ethan 63 (Diphenylethylendiamin, DPEDA)



DPEDA **63** (MH-AH-05)

Nach der Literatur[108] werden 20.0 g (215 mmol, 4 eq) frischdestilliertes Anilin und 10.0 g (53 mmol, 1.0 eq) 1,2-Dibromethan in einem 250 mL Kolben mit Rückflusskühler so lange auf 100°C erhitzt, bis die Reaktionsmischung fest wird bzw. eine erste Braunfärbung auftritt (ca. 0.5 h).

Zur Aufarbeitung verdünnt man mit 100 mL Wasser und erhitzt kurz zum Sieden, wobei sich das Anilinhydrobromid löst und DPEDA als Öl auf der Lösung schwimmt.

Anschließend kühlt man unter 60°C und filtriert das erstarrte Rohprodukt ab. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Ethanol/Wasser und Lyophilisieren in Benzol erhält man 8.89 g (80 %) DPEDA **63** als weißes Pulver.

R_F = 0.71 (PE/EE = 2:1).
Schmp.: 63°C (Lit.[108]: 64°C).

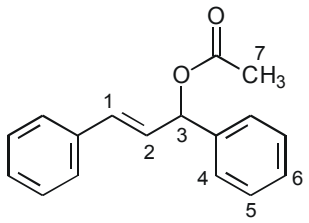
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 3.40 (s, 1-H_2, 2-H_2), 3.85 (br. s, -NH_2), 6.64-6.67 (m, 5-H_4), 6.70-6.76 (m, 6-H_2), 7.17-7.25 (m, 4-H_4) ppm.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 43.41 (1-C, 2-C), 113.14 (5-C), 117.83 (6-C), 129.47 (4-C), 148.14 (3-C) ppm.

9.2.5 Darstellung von Diazomethan

(MH-077, MH-171): In einer Diazomethandestillationsapparatur (Aldrich #Z10,025-0) werden im Sumpf 1.25 g (22.8 mmol) KOH in 6.25 ml EtOH und 2 ml Wasser vorgelegt und auf ca. 60°C erhitzt. Anschließend tropft man eine Lösung von 5.375 g (25 mmol) *n*-Methyl-*N*-nitroso-*p*-toluonsulfonamid (Diazald®) in 50 ml Ether langsam zu, während die Schliffe ständig mit Ether befeuchtet werden. Das entstandene hellgelbe Destillat wird unter Eiskühlung aufgefangen. Nach vollständiger Zugabe des Diazald® spült man die Apparatur mehrfach mit Ether nach, bis das Destillat farblos bleibt. Die etherische Lösung wird bei –20°C in einer Plastikflasche gelagert. Die Apparatur wird mit Essigsäure nachgespült.

9.2.6 Darstellung von 3-Acetoxy-1,3-diphenylprop-1-en 100 (Diphenylpropenylacetat, DPPA)



DPPA **100** (MH-096)

In Anlehnung an die Literatur[147] werden in einem 50 mL Kolben unter Ar-Atmosphäre 4.668 g (22.2 mmol. 1.0 eq) 1,3-Diphenyl-1-propen-3-ol, eine Mikrospatelspitze DMAP in 20 mL Pyridin (abs.) vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend werden 6.779 g (66.6 mmol, 3.0 eq) frisch destilliertes Acetanhydrid zugetropft. Nach 45 Min. Reaktionszeit lässt man über Nacht auf RT erwärmen.

Zur Aufarbeitung wird überschüssiges Acetanhydrid durch Zugabe von 0.6 mL H_2O hydrolisiert. Nach Zugabe von 50 mL Et_2O wäscht man die Reaktionsmischung 2-mal mit je 20 mL ges. NaCl-Lösung, 2-mal mit je 30 mL ges. $CuSO_4$-Lösung und anschließend mit 20 mL ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Man erhält so 5.224 (94%) analysenreines racemisches Produkt (^{1}H-NMR) als leicht gelbes Öl.

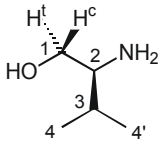
$\mathbf{R_F}$ = 0.45 (EE/PE = 1:5).

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 2.17 (s, 4-H_3), 6.38 (dd, 2-H), 6.49 (d, 3-H), 6.67 (d, 1-H), 7.15-7.48 (m, Ph-H_{10}) ppm.

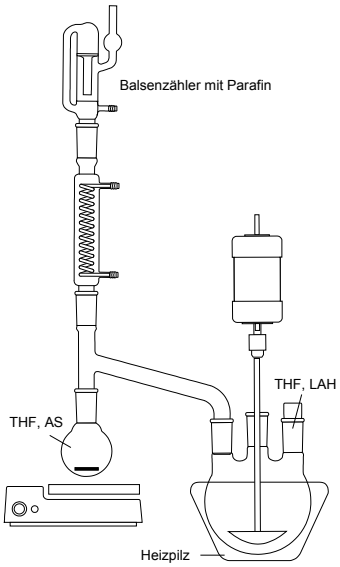
$J_{1,2}$ = 15.6 Hz, $J_{2,3}$ = 6.8 Hz.

9.2.7 Darstellung von (*4S*)-2-(2-Diphenylphosphinophenyl)-4-(2-propyl)-oxazolin

Darstellung von (*S*)-Valinol



(*S*)-Valinol (MH-044)



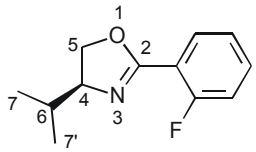
In die mit Inertgas (Stickstoff oder Argon) belüftete Apparatur werden in dem Vorlagenkolben (100 mL Kolben mit NS 29, in der Zeichnung links) 46.86 g (0.4 mol, 1.0 eq) (*S*)-Valin vorgelegt und der Kolben bis zum Überlauf mit THF gefüllt. In den Reaktionskolben (2 L Dreihalskolben) werden 750 mL THF gegeben und über einen Trichter langsam 56.52 g (1.5 mol, 3.75 eq) $LiAlH_4$ hinzugefügt. Der Trichter wird anschließend mit 250 mL THF gespült.
Dann wird das THF zum Sieden erhitzt und das Valin mit Hilfe des Magnetrührstabes so aufgewirbelt, dass es über den Umfüllbogen (ca. 30 cm lang, drei NS 29) langsam (!) vom zurücklaufenden THF in den Reaktionskolben gespült wird. Dabei beobachtet man eine heftige H_2-Entwicklung. Wenn der Vorlagenkolben fast klar ist (nach etwa 1 h) lässt man kurz abkühlen, gießt den Rest der Valin-Suspension in den Reaktionskolben und refluxiert für weitere 4 h.
Zur Aufarbeitung kühlt man die Reaktionsmischung auf 0°C, und tropft vorsichtig zunächst 50 mL H_2O mit 50 mL THF und dann 50 mL 15%ige KOH zu. Anschließend wird 1 h refluxiert, wobei die graue Suspension farblos wird. Der weiße Feststoff wird über eine Fritte abgetrennt und mit ca. 800 mL Et_2O nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand fraktionierend destilliert. Man isoliert so 13.51 g (84%) Produkt als farbloses Öl, aus dem nach einiger Zeit ein farbloser Feststoff auskristallisiert.

Sdp.: 76°C (9 mbar)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 0.917 (d, 4-H_3), 0.938 (d, 4´-H_3), 1.48-1-69 (m, 3-H), 2.08 (br. s, -O*H*, -NH_2), 2,50-2.64 (m, 2-H), 3.644 (dd, 1-H^c), 3.298 (dd, 1-H^t) ppm.

$J_{1\text{-}c,\ 1\text{-}t}$ = 10.6 Hz, $J_{1\text{-}c,2}$ = 4.0 Hz, $J_{1\text{-}t,2}$ = 8.6 Hz, $J_{3,4}$ = 6.7 Hz.

Darstellung von (*4S*)-2-(2-Fluorphenyl)-4-(2-propyl)-oxazolin



(*4S*)-2-(2-Fluorphenyl)-4-(2-propyl)-oxazolin (MH-083)

In Anlehnung an die Literatur[148] löst man in einem ausgeheizten und mit Ar belüfteten 250 mL Dreihalskolben (mit Magnetrührstäbchen, Tropftrichter und Kernolive) 1.80 g (15.6 mmol, 1.0 eq) (*S*)-Valinol, 7.19 g (46.8 mmol, 3.0 eq) CCl_4, 4.72 g (46.8 mmol, 3.0 eq) NEt_3 und 2.19 g (15.6 mmol, 1.0 eq) 2-Fluorbenzoesäure in 20 mL Pyridin (abs.) und 20 mL Acetonitril (abs.). Zu der leicht gelben Mischung wird bei RT innerhalb von 4 h eine Lösung von 12.25 g (46.8 mmol, 3.0 eq) PPh_3 in 15 mL Pyridin (abs.) und 15 mL Acetonitril (abs.) gegeben. Man lässt 40 h bei RT rühren, wobei sich die Reaktionsmischung von intensiv gelb nach rotbraun färbt.

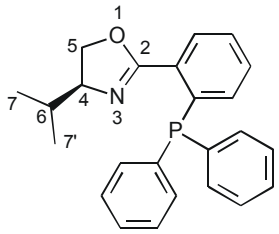
Zur Aufarbeitung wurde der Großteil des Lösungsmittels unter Ölpumpenvakuum (Stickstoff-Kühlfallen!) abgezogen, der orange Rückstand in 200 mL Et_2O aufgenommen und filtriert. Das gelbe Filtrat wird 4-mal mit je 50 mL ges. $CuSO_4$-Lösung und mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Aus dem erhaltenen orangen Öl isoliert man nach 2-facher Kugelrohrdestillation 1.925 g (60%) Produkt als farbloses Öl von ausreichender Reinheit (^{1}H-NMR).

R_F = 0.57 (EE/PE =1:3)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 0.947 (d, 7-H_3), 1.044 (d, 7´-H_3), 1.77-2.05 (m, 6-H), 4.07-4.24 (m, 5-H_2), 4.33-4.89 (m, 4-H), 7.06-7.25, 7.36-7.51, 7.82-7.95 (m, Ph-H_4) ppm.

$J_{6,7}$ = 6.8 Hz.

Darstellung von (*4S*)-2-(2-Diphenylphosphinophenyl)-4-(2-propyl)-oxazolin



(*4S*)-2-(2-Diphenylphosphinophenyl)-4-(2-propyl)-oxazolin (MH-089)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[148] wird eine Dioxan-Suspension aus 2.35 g (5.87 mmol, 1.4 eq) $KPPh_2 \cdot 2$Dioxan (hergestellt aus Chlordiphenylphosphan und Kalium in Dioxan) mit Hilfe einer Schlenk-Fritte unter Ar filtriert und in 8 mL THF (abs.) gelöst. Diese Lösung tropft man mit Hilfe einer Spritze langsam zu einer auf -90°C gekühlten Lösung aus 869 mg (6.19 mmol, 1.0 eq) (*4S*)-2-(2-Fluorphenyl)-4-(2-propyl)-oxazolin in 5 mL THF (abs.). Anschließend lässt man die tief rote Reaktionsmischung innerhalb von 2 h auf -20°C erwärmen und weitere 2 h bei -20°C rühren.

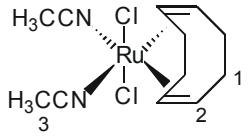
Zur Aufarbeitung gibt man im Ar-Gegenstrom so viel $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ zu, bis die rote Farbe verschwindet, filtriert über Kieselgel und spült mit EE/PE (9:1 = v/v) nach. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der gelbe, heterogene Rückstand (1.13 g) über Kieselgel flash-chromatographiert (EE/PE = 9:1). Man erhält so 706 mg (45%) analysenreines Produkt (^{1}H-NMR) als farbloses Öl, in dem nach einiger Zeit ein farbloser Feststoff ausfällt.

$\mathbf{R_F}$ = 0.45 (EE/PE =1:3)

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 0.696 (d, 7-H_3), 0.821 (d, 7´-H_3), 1.36-1.63 (m, 6-H), 3.72-4.00 (m, 5-H_2), 4.05-4.26 (m, 4-H), 6.80-6.95, 7.13-7.48, 7.85-7.98 (m, Ph-H_{14}) ppm.

$J_{6,7}$ = 6.7 Hz.

9.2.8 Darstellung von $[Ru(COD)(NCCH_3)_2Cl_2]$



$[RuCl_2(COD)(NCCH_3)_2]$ (MH-040)

Darstellung von $[Ru(COD)Cl_2]_n$

(MH-035): Nach Literaturvorschrift[149] wird in einem ausgeheizten und mit Ar belüfteten Dreihalskolben mit Rückflusskühler eine Lösung aus 500 mg Rutheniumtrichlorid-Hydrat (1.77 mmol bei 35% Ru-Gehalt) und 2 mL Cyclooctadien (COD) in 20 mL EtOH für 48 h refluxiert.

Der entstandene braune Feststoff wird abfiltriert, gründlich mit EtOH und anschließend mit Benzol gewaschen und unter Membranpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 386 mg (78%) des polymeren Produkts, welches roh weiterverarbeitet wird.

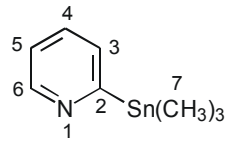
Darstellung von $[Ru(COD)(NCCH_3)_2Cl_2$

(MH-040): Acetonitril wird durch 30-minütiges Durchleiten eines Ar-Stroms entgast. Nach Literaturvorschrift[150] refluxiert man in einem ausgeheizten und mit Ar belüfteten Dreihalskolben mit Rückflusskühler 380 mg (1.356 mmol, bezogen auf die Monomer-Einheiten) $[Ru(COD)Cl_2]_n$ und 10 mL Acetonitril für 24 h.

Die Reaktionsmischung wird unter einer Ar-Dusche heiß filtriert und das gelb-orange Filtrat für 96 h im Eisschrank (-20°C) gelagert. Die ausgefallenen gelben Kristalle werden abgetrennt und unter Membranpumpenvakuum getrocknet. Man erhält so 58 mg (12%) Produkt.

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 1.96-2.16 (m, 1-H_4), 2.33-2.54 (m, 1-H_4), 2.636 (s, 3-H_6), 4.22-4.37 (m, 2-H_4) ppm.

9.2.9 Darstellung von 2-Trimethylstannylpyridin



2-Trimethylstannylpyridin (MH-288)

In Anlehnung an die Literatur[132] werden in einem ausgeheizten und mit Ar gefluteten 250 mL Dreihalskolben (mit Rührfisch, Tropftrichter, Kernolive und Septum) 22.826 g (T = 2.301 mmol/g, 52.5 mmol, 1.05 eq) *n*BuLi vorgelegt, auf –78°C gekühlt und mit 53 mL Et_2O (abs.) verdünnt. Anschließend tropft man eine Lösung 7.900 g (50 mmol, 1.0 eq) frisch destilliertes 2-Brompyridin in 25 mL Et_2O (abs.) zu. Nach 1.5 h Reaktionszeit gibt man eine Lösung von 9.963 g (50 mmol, 1.0 eq) Trimethylzinnchlorid in 50 mL Et_2O (abs.) langsam zu der tiefroten Reaktionsmischung, rührt weitere 3 h bei –78°C und lässt über Nacht auf RT erwärmen. Zur Aufarbeitung engt man die Rektionsmischung am Rotationsverdampfer ein, belüftet den Kolben wieder mit Ar, gibt 50 mL Pentan zu und lässt 1 h bei RT rühren. Anschließend filtriert man den braunen Rückstand unter einer Ar-Dusche ab, engt das orange Filtrat am Rotationsverdampfer ein und reinigt den Rückstand über eine ausgeheizte und mit Ar belüfteten Mikrodestille. Man erhält so 9.80 g (81%) Produkt (Lit.: 88 % roh) als leicht gelbes Öl.

Sdp.: = 107°C (38 mbar) (Lit.[151]: 81-83°C, 13 mbar).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 0.344 (s, 7-H_9), 7.134 (ddd, 5-H), 7.349 (ddd, 3-H), 7.507 (ddd, 4-H), 8.741 (ddd, 6-H) ppm.
$J_{3,4}$ = 7.4 Hz, $J_{3,5}$ = 1.7 Hz, $J_{3,6}$ = 1.0 Hz, $J_{4,5}$ = 7.4 Hz, $J_{4,6}$ = 1.8 Hz, $J_{5,6}$ = 4.9 Hz, $J_{7,Sn}$ = 27.3 Hz.

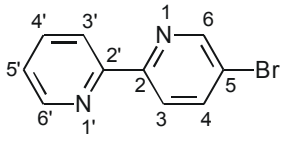
9.3 Stille-Kupplung mit 6-Brompyridinen

9.3.1 *AAV 1*: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Stille-Kreuzkupplung von Brompyridinen

In einem ausgeheizten und mit Ar gefluteten Zweihalskolben (mit Rührfisch, Septum und Rückflusskühler/Kernolive) legt man 1.0 –1.1 eq des Trimethylstannyl-Derivats und 1.0-1.1 eq Bromyridin vor, löst in Toluol (abs.) (4.5 mL/mmol Stannyl-Derivat) und entgast die Lösung 2-mal mittels der ‚pump-thaw-freeze'-Technik. Anschließend gibt man 1-5 Mol% $Pd(PPh)_3$ zu, entgast die Reaktionsmischung ein weiteres mal und refluxiert über Nacht.

Zur Aufarbeitung wäscht man die Reaktionsmischung mit 2 M NaOH (6.75 mL/mmol Stannyl-Derivat) und extraiert die wässrigen Phasen mit Toluol (2*4.5 mL/mmol Stannyl-Derivat). Die gesammelten organischen Phasen werden filtriert, über Na_2SO_4 getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand durch Flash-Chromatographie über Kieselgel aufgereinigt.

9.3.2 Darstellung von 5-Brom-(2,2'-bipyridin) 118 (5BrBiPy)



5BrBiPy **118** (MH-255, MH-270)

In Anlehnung an die Literatur[132] erhält man nach *AAV 1* aus 9.420 g (38.9 mmol, 1.0 eq) 2-Trimethylstannylpyridin, 10.148 g (42.8 mmol, 1.1 eq) 2,5-Dibrompyridin, 450 mg (0.39 mmol, 0.01 eq) $Pd(PPh)_3$ in 180 mL Toluol (abs.) nach Flash-Chromatographie über Kieselgel (E:PE:DMEA = 1:9:0.1) 6.764 g (74%) Produkt (Lit.[132]: 78%).

R_F = 0.19 (E:PE = 1:5).

Schmp.: 76.3°C (Lit.[152]: 74-75°C).

IR (KBr): ν = 3086.9, 3045.6, 3000.0 (Ar-H), 842.7 (Py), 788.7, 734.5 (Py´) und 632.1 (C-Br) cm^{-1}.

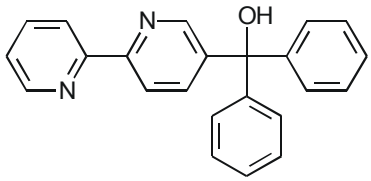
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 7.33 (ddd, 5'-H), 7.82 (ddd, 4'-H), 7.94 (dd, 4-H), 8.32 (dd, 3-H), 8.37 (dd, 3'-H), 8.67 (ddd, 6'-H), 8.72 (dd, 6-H) ppm.
$J_{3,4}$ = 8.5 Hz, $J_{3,6}$ = 0.6 Hz $J_{4,6}$ = 2.3 Hz, $J_{3',4'}$ = 7.8 Hz, $J_{3',5'}$ = 1.1 Hz, $J_{3',6'}$ = 0.9 Hz, $J_{4',5'}$ = 7.5 Hz, $J_{4',6'}$ = 1.8 Hz, $J_{5',6'}$ = 4.8 Hz.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 122.06 (3'-C), 122.21 (5-C), 123.42 (3-C), 125.05 (5'-C), 138.05 (4'-C), 140.55 (4-C), 150.34 (6-C), 151.29 (6'-C), 155.78 (2-C), 156.32 (2'-C) ppm.

ESI-MS ($CHCl_3$/CH_3OH)**:** *m/z* (%): 257.0/258.9 (100/95, [M+Na]), 234.9/236.9 (40/42, [M+1]).

$C_{10}H_7BrN_2$ (235.08)	ber.:	C 51,09	H 3,00	N 11,92
	gef.:	C 50,96	H 2,92	N 11,93

9.3.3 Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridyl)-diphenylmethanol 117a (5BipyDMeOH)

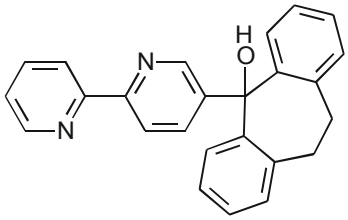


5BiPyDMeOH **117a** (MH-329)

Nach *AAV 1* erhält man aus 726 mg (3 mmol, 1.0 eq) 2-Trimethylstannylpyridin, 1.040 g (3.06 mmol, 1.02 eq) 5-(2-Brompyridyl)-diphenylmethanol (s. 9.5.10) und 174 mg (0.15 mmol, 0.05 eq) $Pd(PPh)_3$ in 20 mL Toluol (abs.) nach Flash-Chromatographie (Kieselgel, E/PE/DMEA = 1:3:0.04) 722 mg (71.1%) reines Produkt.

Die *Analysedaten* entsprechen denen des nach Kapitel 9.5.8 hergestellten 5BiPyDMeOH.

9.3.4 Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridyl)-dibenzosuberol 117b (5BiPyDBSOH)

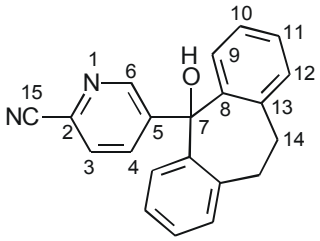


5BiPyDBSOH **117b** (MH-320)

Nach *AAV 1* erhält man aus 726 mg (3 mmol, 1.0 eq) 2-Trimethylstannylpyridin, 1.098 g (3.0 mmol, 1.0 eq) 5-(2-Brompyridyl)-diphenylmethanol (s. 9.5.11) und 174 mg (0.15 mmol, 0.05 eq) $Pd(PPh)_3$ in 20 mL Toluol (abs.) nach Flash-Chromatographie (Kieselgel, E/PE/DMEA = 1:3:0.04) 765 mg (70%) Produkt.

Die *Analysedaten* entsprechen denen des nach Kapitel 9.5.9 hergestellten 5BiPyDBSOH.

9.4 Darstellung von 5-(2-Cyanopyridyl)-dibenzosuberol 134 (5CNPyDBSOH)



5CNPyDBSOH **134** (MH-AH-013, MH-AH-015)

9.4.1 Methode A: Mit $Pd(Ph_3)_4$ als Katalysator

(MH-AH-013): In einem ausgeheizten und mit Ar belüfteten 25 mL Zweihalskolben (mit Rührfisch, Septum und Rückflusskühler/Kernolive) werden 586 mg (1.6 mmol, 1.0 eq) 5BrPyDBSOH (s. 9.5.11) und 573 mg (6.4 mmol, 4.0 eq) CuCN in 10 mL Acetonitril (abs.) vorgelegt, wobei sich das CuCN nicht vollständig löst. Nach Austauschen des Septums gegen einen Glasstopfen entgast man die Suspension 3-mal

mit Hilfe der ‚pump-thaw-freeze'-Methode, gibt im Ar-Gegenstrom 92 mg (0.08 mmol, 0.05 eq) $Pd(Ph_3)_4$ zu, entgast ein weiteres mal und refluxiert 90 h.
Zur Aufarbeitung verdünnt man mit 12 mL EE und filtriert über Cellite. Das Filtrat wird 2-mal mit je 10 mL H_2O und dann 2-mal mit je 10 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das erhaltene braune Öl wird durch Flash-Chromatographie über Kieselgel (E/PE/DMEA = 1:5:0.06) aufgereinigt. Man isoliert 60 mg (12%) Produkt als blass gelben Feststoff. Nach Umkristallisieren aus Toluol erhält man 55 mg (11%) 5CNPyDBSOH **134** als farblose Kristalle.

R_F = 0.18 (E/PE/DMEA = 1:3:0.04).
Schmp.: 165.3°C.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 2.66-2.76 (m, 14-H_4), 2.84 (s, -O*H*), 7.06 (dd, 12-H_2), 7.20-7.24 (m, 10-H_2, 11-H_2), 7.38 (dd, 4-H), 7.46 (dd, 3-H), 7.90 (dd, 9-H_2), 8.24 (6-H) ppm.
$J_{3,4}$ = 8.1 Hz, $J_{3,6}$ = 0.9 Hz, $J_{4,6}$ = 2.3 Hz, $J_{9,10}$ = 7.6 Hz, $J_{9,11}$ = 1.7 Hz, $J_{10,12}$ = 1.8 Hz, $J_{11,12}$ = 7.3 Hz.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 33.04 (14-C), 78.47 (7-C), 117.54 (15-C), 125.91 (9-C), 126.82 (10-C), 128.57 (3-C), 128.87 (11-C), 131.37 (12-C), 132.96 (2-C), 135.67 (4-C), 138.85 (13-C), 142.36 (8-C), 147.47 (5-C), 150.40 (6-C) ppm.

ESI-MS: *m/z* (%) = 623.1 ($2M^+$, $C_{42}H_{31}N_4O_2^+$, 8), 311.1 (M^+, $C_1H_{15}N_2O^+$, 100), 207.0 ($C_{15}H_{11}^+$, 12), 102.9 ($C_6H_3N_2^+$, 8).

IR (KBr): ν = 3358 (-OH), 3065 (Ar-H), 2928 (-CH_2-), 2239 (-CN), 1562 (-C=C-) cm^{-1}.

$C_{21}H_{16}N_2O$ (312.37)	ber.:	C 80.75	H 5.16	N 8.79
	gef.:	C 80.72	H 5.07	N 8.72

9.4.2 Methode B: Mit $[Pd_2(dba)_3]$ / DPPF als Katalysator und CuCN / Et_4NCN als Cyanid-Quelle

(MH-AH-015): In einem ausgeheizten und mit Ar belüfteten 25 mL Zweihalskolben (mit Rückflusskühler/Kernolive, Septum und Rührfisch) werden 366 mg (1.0 mmol, 1.0 eq) 5BrPyDBSOH (s. 9.5.11), 358 mg (4.0 mmol, 4.0 eq) CuCN, 157 mg (1.0 mmol, 1.0 eq) Et_4NCN, 36.6 mg (0.04 mmol, 0.04 eq) $[Pd_2(dba)_3]$ und 88.7 mg (0.16 mmol, 0.16 eq) DPPF in 10 mL Dioxan (abs.) vorgelegt, wobei sich $[Pd_2(dba)_3]$ und CuCN nicht vollständig lösen. Nach Austauschen des Septums gegen einen Glasstopfen entgast man die Suspension 3-mal mit Hilfe der ‚pump-thaw-freeze'-Methode und refluxiert 1 h, wobei sich die orange Reaktionsmischung dunkelbraun färbt.

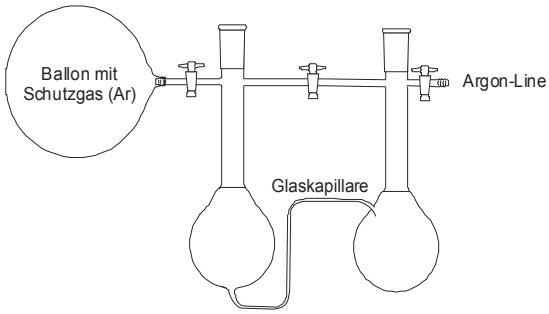
Zur Aufarbeitung verdünnt man mit 30 mL EE und filtriert über Cellite. Das orange Filtrat wird 3-mal mit je 50 mL ges $NaHCO_3$-Lösung und dann 3-mal mit je 20 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt. Das erhaltene braune Öl wird durch Flash-Chromatographie über Kieselgel (E/PE/DMEA = 1:5:0.06) aufgereinigt. Man isoliert 245 mg (79%) Produkt als eine farblose, kristalline Substanz.

Die *spektroskopischen Daten* entsprechen denen der Darstellung nach Methode A (s. 9.4.1).

9.5 Darstellung der Triarylcarbinole

9.5.1 *AAV 2*: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Triarylcarbinol

Methode A:



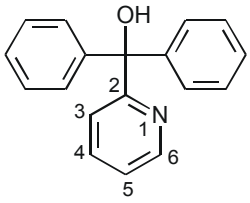
In Anlehnung an die Literatur[153] werden in den (rechten) Reaktionskolben einer ausgeheizten und mit Argon gefluteten Inversapparatur (siehe Bild) 1.05 eq *n*BuLi in abs. Et_2O (0.66 mL/mmol) vorgelegt. Man gibt bei –78°C die im anderen (linken) Kolben gekühlte Lösung von 1.0 eq des bromierten Aromaten in abs. Et_2O (0.5 mL/mmol) zu. Nach 1-1.5 h Reaktionszeit gibt man eine Lösung aus 1.0 eq des Ketons in abs. THF (0.5 mL/mmol) mit Hilfe einer Spritze in den linken Kolben, lässt kurz abkühlen und gibt die Lösung dann langsam zur Reaktionsmischung. Man rührt weitere 2 h und lässt über Nacht auf RT erwärmen, wobei ein Niederschlag (LiBr) ausfällt.

Die genauen Bedingungen für die Aufarbeitung durch Extraktion und anschließender Umkristallisation oder Flash-Chromatographie über Kieselgel sind abhängig vom hergestellten Alkohol und werden dort beschrieben.

Methode B:

Wie Methode A, nur dass statt Inversapparatur ein Schlenkkolben verwendet wurde. Die Zugabe der Lösungen des bromierten Aromaten und des Ketons zu der auf –78°C gekühlten Reaktionsmischung erfolgte mit Hilfe eines Tropftrichters oder (bei kleineren Ansätzen) mit Hilfe einer Spritze.

9.5.2 Darstellung von Diphenyl-(2-pyridyl)-methanol D2PyMeOH)



D2PyMeOH (MH-006)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[49] führt man die Reaktion nach *AAV 2 (Methode A)* mit 26.371 g (T=2.389 mmol/g, 63 mmol, 1.05 eq) *n*BuLi in 40 mL Et_2O (abs.), 9.48 g (60 mmol, 1.0 eq) 2-Brompyridin in 30 mL Et_2O (abs.) und 10.932 g (60 mmol, 1.0 eq) Benzophenon in 30 mL THF (abs.) durch.

Zur Aufarbeitung gießt man den Ansatz in 100 mL 10%ige HCl mit 20 mL Et_2O, trennt die Phasen und wäscht die organische Phase 3-mal mit je 75 mL 10%iger HCl. Die wässrigen Phasen werden vereinigt, mit $NaHCO_3$(s) neutralisiert und dann mit 1 N Natronlauge auf pH 9 eingestellt. Es bildet sich ein weißer Niederschlag, der in Et_2O löslich ist. Die wässrige Phase wird 3-mal mit je 200 mL Et_2O extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 2-mal mit je 50 mL Wasser und dann mit 50 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen. Das nach Trocknen über Na_2SO_4 und Einengen im Vakuum erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus MeOH weiter aufgereinigt. Man erhält so 11.4 g (73 %) Produkt (Lit.: 79 %) als farblose Kristalle.

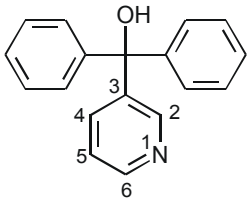
R_F = 0.43 (E/PE = 1:1).

Schmp.: 104°C (Lit.[49]: 104-106°C).

^{1}H-NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 6.29 (s, -O*H*), 7.11 (ddd, 3-H), 7.22 (ddd, 5-H), 7.23-7.37 (m, Ph-H_{10}), 7.64 (dd, 4-H), 8.59 (ddd, 6-H) ppm.

$J_{3,4}$ = 7.9 Hz, $J_{4,5}$ = 7.5 Hz, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz, $J_{4,6}$ = 1.8 Hz, $J_{3,6}$ = 1.0 Hz.

9.5.3 Darstellung von Diphenyl-(3-pyridyl)-methanol (D3PyMeOH)



D3PyMeOH (MH-207)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[93] führt man die Reaktion nach *AAV 2 (Methode A)* mit 14.776 g (T=3.553 mmol/g, 52.5 mmol, 1.05 eq) *n*BuLi) in 60 mL Et_2O (abs.), 7.90 g (50 mmol, 1.0 eq) 3-Brompyridin in 20 mL Et_2O (abs.) und 9.111 g (50 mmol, 1.0 eq) Benzophenon in 20 mL THF (abs.) durch.

Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 250 mL Wasser mit etwas Et_2O, trennt die Phasen, bringt die wässrige Phase mit NaOH(s) auf pH 10 und extraiert 3-mal mit je 200 mL THF. Die gesammelten organischen Phasen werden mit 200 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das erhaltene orange Öl wird durch zweimaliges Umkristallisieren aus EE aufgereinigt. Man erhält so 9.775 g (75%) Produkt (Lit.[93]: 47%) als farblose Kristalle.

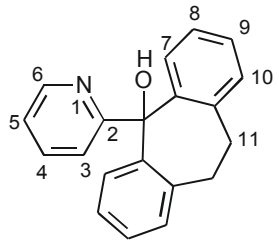
R_F = 0.18 (EE/PE = 1:2).

Schmp.: 121°C (Lit.[93]: 123.0°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 4.055 (br. s, -O*H*), 7.19 (ddd, 5-H), 7.215-7.35 (m, Ph-H_{10}), 7.642 (ddd, 4-H), 8.366 (dd, 6-H), 8.413 (dd, 2-H) ppm.

$J_{2,4}$ = 2.4, Hz, $J_{2,5}$ = 0.8 Hz, $J_{4,5}$ = 8.0 Hz, $J_{4,6}$ = 1.6 Hz, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz.

9.5.4 Darstellung von 1-(2-Pyridyl)-dibenzosuberol (2PyDBSOH)



2PyDBSOH (MH-200)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[98] führt man die Reaktion nach *AAV 2 (Methode A)* mit 15.424 g (T=3.404 mmol/g, 52.5 mmol, 1.05 eq) *n*BuLi in 60 mL Et_2O (abs.), 7.90 g (50 mmol, 1.0 eq) 2-Brompyridin in 20 mL Et_2O (abs.) und 10.413 g (50 mmol, 1.0 eq) Dibenzosuberon in 20 mL THF (abs.) durch.

Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 300 mL ges. $(NH_4)_2CO_3$-Lösung mit etwas Et_2O, dekantiert die rote organische Phase weitgehend ab und filtriert den ausgefallenen weißen Niederschlag der wässrigen Phase ab. Man löst den Feststoff in THF (600 mL), wäscht mit ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Nach Umkristallisieren des Rückstands aus $CHCl_3$ und wenig Et_2O erhält man so 8.43 g (59%) Produkt als farblose Kristalle. Das oben abgetrennte Filtrat wird dann noch einmal mit 100 mL Et_2O extraiert und die gesammelten Et_2O-Phasen werden 3-mal mit je 100 mL 10%iger HCl gewaschen. Dann werden die wässrigen Phasen vereinigt, mit $NaHCO_3$(s) neutralisiert, mit NaOH(s) auf pH 9-10 gebracht und 3-mal mit je 150 mL THF extraiert. Man wäscht die gesammelten THF-Phasen mit ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Nach Umkristallisieren des Rückstands aus $CHCl_3$ und wenig Et_2O erhält man weitere 2.32 g (16%) Produkt als farblose Kristalle. Die Gesamtausbeute beträgt somit 10.75 g (75%) 2PyDBSMA (Lit.[98]: 68%).

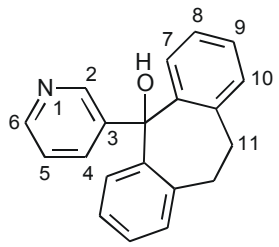
R_F = 0.30 (EE/PE = 1:2).

Schmp.: 205°C (Lit.[98]: 205-206°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 2.74-3.00 (m, 11-H_4) 3.79 (br. s, -O*H*), 7.056 (ddd, 3-H), 7.065-7.105 (m, 10-H_2), 7.130 (ddd, 5-H), 7.17-7.30 (m, 8-H_2, 9-H_2), 7.553 (ddd, 4-H), 7.96-8.02 (m, 7-H_2), 8.515 (dd, 6-H) ppm.

$J_{3,4}$ = 7.9 Hz, $J_{3,5}$ = 1.1 Hz, $J_{3,6}$ = 0.9 Hz, $J_{4,5}$ = 7.6 Hz, $J_{4,6}$ = 1.8 Hz, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz.

9.5.5 Darstellung von 1-(3-Pyridyl)-dibenzosuberol (3PyDBSOH)



3PyDBSOH (MH-070)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[92] werden in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkkolben 13.926 g (T=2.154 mmol/g, 30 mmol, 1.2 eq) *n*BuLi in 40 mL Et_2O (abs.) vorgelegt und die Lösung auf –78°C gekühlt. Dann werden 4.542 g (28.8 mmol, 1.15 eq) 3-Brompyridin mit Hilfe einer Spritze zugetropft. Nach 1.5 h Reaktionszeit gibt man eine Lösung aus 5.207 g (25 mmol, 1.0 eq) Dibenzosuberon in 12 mL Et_2O (abs.) mit Hilfe einer Spritze langsam zu der grünen Reaktionsmischung. Man rührt weitere 2 h und lässt dann über Nacht auf RT erwärmen, wobei ein Niederschlag (LiBr) ausfällt.

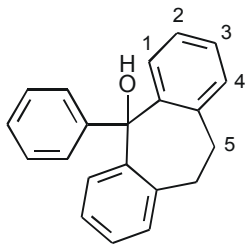
Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 200 mL ges. NH_4Cl-Lösung und 200 mL Et_2O, trennt die Phasen und extraiert die wässrige Phase noch 2-mal mit je 100 mL Et_2O. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zu Trockene eingeengt. Aus dem Rückstand erhält man nach Umkristallisieren aus Benzol/Hexan (9:1 = v/v) 6.984 g (98 %) Produkt (Lit.[92]: 88%) als farblose Kristalle.

R_F = 0.15 (EE/PE = 1:2).

Schmp.: 153.5°C (Lit.[92]: 151.2-151.9°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 2.63-2.94 (m, 11-H_4) 3.75 (br. s, -O*H*), 7.04-7.15 (m, 5-H, 10-H_2), 7.18-7.40 (m, 4-H, 8-H_2, 9-H_2), 8.00-8.12 (m, 3-H, 7-H_2), 8.338 (dd, 6-H) ppm.
$J_{4,6}$ = 1.6 Hz, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz.

9.5.6 Darstellung von 1-Phenyldibenzosuberol (PDBSOH)



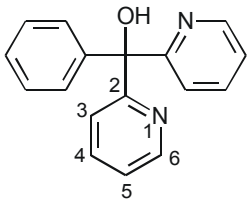
PDBSOH (MH-AH-06)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[154] führt man die Reaktion nach *AAV 2 (Methode A)* mit 4.440 g (T=3.717 mmol/g, 16.5 mmol, 1.1 eq) *n*BuLi in 16.5 mL Et_2O (abs.), 2.355 g (15 mmol, 1.0 eq) 2-Brombenzol in 7.5 mL Et_2O (abs.) und 3.124 g (15 mmol, 1.0 eq) Dibenzosuberon in 9 mL THF (abs.) durch.
Zur Aufarbeitung gießt man die rotbraune Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 50 mL Wasser mit etwas Et_2O, trennt die Phasen und extraiert die wässrige Phase 2-mal mit je 50 mL Et_2O. Die vereinigten organischen Phasen werden mit ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeengt. Nach zweimaligem Umkristallisieren des hellgelben Rückstandes aus EtOH erhält man 2,512g (59 %) Produkt (Lit.[154]: 60%) als farblose Kristalle.

R_F = 0.38 (E/PE = 1:5) .
Schmp.: 149°C (Lit.[154]: 151°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 2.32 (br. s, -O*H*), 2.63-2.96 (m, 5-H_4) 6.98-7.04 (m, 2-H_2), 7.085 (dd, 4-H_2), 7.18-7.31 (m, Ph-H_5, 3-H_2), 8.702 (dd, 1-H_2) ppm.
$J_{1,2}$ = 7.6 Hz, $J_{1,3}$ = 1.6 Hz, $J_{2,4}$ = 1.6 Hz, $J_{3,4}$ = 7.3 Hz.

9.5.7 Darstellung von Phenyl-bis-(2-pyridyl)-methanol 90 (PBi2PyMeOH)



PB2PyMeOH **90** (MH-253)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[64] führt man die Reaktion nach *AAV 2 (Methode A)* mit 15.424 g (T=3.404 mmol/g, 52.5 mmol, 1.05 eq) *n*BuLi in 50 mL Et_2O (abs.), 7.900 g (50 mmol, 1.0 eq) 2-Brompyridin in 25 mL Et_2O (abs.) und 10.076 g (55 mmol, 1.1 eq) 2-Benzoylpyridin in 33 mL THF (abs.) durch.

Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 200 mL 10%ige HCl mit etwas Et_2O, trennt die Phasen und extraiert die organische Phase 2-mal mit je 100 mL 10%iger HCl. Die gesammelten wässrigen Phasen werden mit $NaHCO_3$(s) neutralisiert und mit NaOH(s) auf pH 9-10 gebracht. Man extraiert 3-mal je 150 mL mit Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 100 mL ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer bis zur Trockene ein. Der orange Rückstand wird durch Umkristallisieren einmal aus Pentan und einmal aus MTBE aufgereinigt. Man erhält so 7.521g (58 %) Produkt (Lit.[64]: 50%) als leicht gelbe Kristalle.

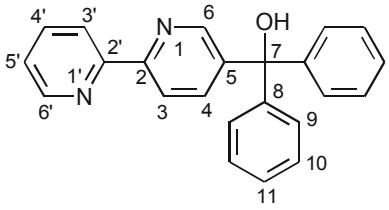
R_F = 0.29 (EE/PE = 1:2).

Schmp.: 97°C (Lit.[64]: 97-98°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 6.905 (br. s, -O*H*), 7.190 (ddd, 5-H_2), 7.24-7.30 (m, Ph-H_5), 7.685 (ddd, 4-H_2), 7.805 (ddd, 3-H_2), 8.540 (ddd, 6-H_2) ppm.

$J_{3,4}$ = 8.0 Hz, $J_{4,5}$ = 7.4 Hz, $J_{5,6}$ = 4.9, Hz, $J_{3,5}$ = 1.2 Hz, $J_{3,6}$ = 1.0 Hz, $J_{4,6}$ = 1.8 Hz.

9.5.8 Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridinyl)-diphenylmethanol 117a (5BiPyDMeOH)



5BiPyDMeOH **117a** (MH-258, MH-271, MH-331)

Mit *n*-BuLi:

(MH-258, MH-271): Nach *AAV 2 (Methode B)* führt man die Reaktion mit 6.803 g (T=2.315 mmol/g, 15.75 mmol, 1.05 eq) *n*-BuLi in 16 mL Et_2O (abs.), 3.500 g (14.9 mmol, 1.0 eq) 5BrBiPy (s. 9.3.2) in 20 mL THF (abs.) und 2.870 g (15.75 mmol, 1.05 eq) Benzophenon in 10 mL THF (abs.) durch.

Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 200 mL 10%ige HCl mit 100 mL Et_2O, trennt die Phasen und extraiert die organische Phase 2-mal mit je 150 mL 10%iger HCl. Die gesammelten wässrigen Phasen werden mit $NaHCO_3$(s) neutralisiert und mit NaOH(s) auf pH 9-10 gebracht. Man extraiert 3-mal mit je 150 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 100 mL ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Das erhaltene rote Öl wird über Kieselgel flash-chromatographiert (E/PE/DMEA = 1:2:0.03). Man gewinnt so 1.983 g (39.3%) Produkt als leicht gelbes Pulver, dass durch Umkristallisieren aus Toluol/Pentan weiter aufgereinigt werden kann. Man erhält dann 1.800 g (35.7%) 5BiPyDMeOH **117a** als farblose Kristalle. Außerdem isoliert man 1.183 g (20%) des *n*-butylierten Produktes **121**.

$\mathbf{R_F}$ = 0.18 (E/PE/DMEA = 1:1:0.02).

Schmp.: 147.8°C.

IR (KBr): ν = 3263.4 (-OH), 3057.9, 3023.7 (Ar-H), 801.5 (Py), 748.6, 699.7 (Ph), 632.1 (C-Br) cm^{-1}.

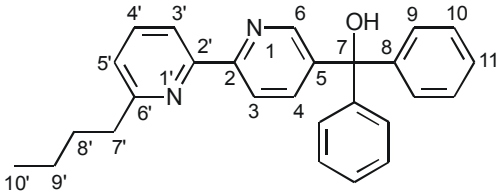
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K): δ = 3.022 (br. s, -O*H*), 7.264-7.355 (m, 5'-H, 9-H_4, 10-H_4, 11-H_2), 7.802 (ddd, 4'-H), 7.805 (ddd, 4-H), 8.340 (dd, 3-H), 8.366 (ddd, 3'-H), 8.589 (dd, 6-H), 8.648 (ddd, 6'-H) ppm.
$J_{3,4}$ = 8.4 Hz, $J_{3,6}$ = 0.8 Hz, $J_{4,6}$ = 2.4 Hz, $J_{3',4'}$ = 8.0 Hz, $J_{3',5'}$ = 1.1 Hz, $J_{3',6'}$ = 1.0 Hz, $J_{4',5'}$ = 7.6 Hz, $J_{4',6'}$ = 1.8 Hz, $J_{5',6'}$ = 4.8 Hz.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 300K): δ = 80.96 (7-C), 120.36 (3-C), 121.26 (3'-C), 123.82 (5'-C), 127.86 (11-C), 127.96 (9-C), 128.40 (10-C), 136.49 (4-C), 137.02 (4'-C), 142.44 (5-C), 146.16 (8-C), 149.06 (6-C), 149.36 (6'-C), 155.01 (2-C), 156.07 (2'-C) ppm.

ESI-MS ($CHCl_3/CH_3OH$): *m/z* (%): 361.3 (18, [M+Na]), 339.3 (100, [M+1], 321.4 (37, [$C_{23}H_{17}N_2$]).

$C_{23}H_{18}N_2O$ (338.40)	ber.:	C 81.63	H 5.36	N 8.28
	gef.:	C 81.86	H 5.43	N 8.22

Spektroskopische Daten von **121**:



121 (MH-271_NP)

R_F = 0.37 (E/PE/DMEA = 1:1:0.02).

IR (KBr): ν = 3315.5 (-OH), 3060.9 (Ar-H), 2957.2, 2862.3 (-CH_2, -CH_3), 1448.1 (-CH_2, -CH_3), 765.4, 700.3 (Ph) cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K): δ = 0.949 (t, 10'-H_3), 1.411 (tq, 9'-H_2), 1.772 (tt, 8'-H_2), 2.841 (t, 7'-H_2), 3.208 (br. s, -O*H*), 7.120 (d, 5'-H), 7.23-7.36 (m, Ph-H_{10}), 7.656 (dd, 4'-H), 7.756 (dd, 4-H), 8.139 (d, 3'-H), 8.370 (dd, 3-H), 8.541 (dd, 6-H) ppm.

$J_{3,4}$ = 8.4 Hz, $J_{3,6}$ = 0.6 Hz, $J_{4,6}$ = 2.4 Hz, $J_{3',4'}$ = 7.7 Hz, $J_{4',5'}$ = 7.7 Hz, $J_{7',8'}$ = 7.7 Hz, $J_{8',9'}$ = 7.6 Hz, $J_{9',10'}$ = 7.3 Hz.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 300K): δ = 14.11 (10'-C), 22.58 (9'-C), 31.94 (8'-C), 38.20 (7'-C), 80.90 (7-C), 118.33 (3'-C), 120.47 (3-C), 122.75 (5'-C), 127.74 (11-C), 127.95 (9-C), 128.29 (10-C), 136.44 (4-C), 137.05 (4'-C), 142.15 (5-C), 146.20 (8-C), 148.87 (6-C), 155.28 (2'-C), 155.50 (2-C), 162.09 (6'-C) ppm.

ESI-MS ($CHCl_3$/CH_3OH): *m/z* (%): 811.4 (18, [2M+Na]), 395.2 (100, [M+1]).

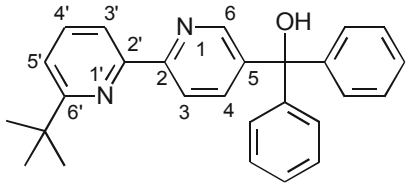
Mit *t*-BuLi

(MH-331): In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkkolben werden 705 mg (3.0 mmol, 1.0 eq) 5BrBiPy (s. 9.3.2) in 33 mL Et_2O (abs.) gelöst und auf -78°C gekühlt. Dann tropft man 1.594 g (T=3.828 mmol/g, (6.1 mmol, 2.05 eq) *t*-BuLi mit Hilfe einer Spritze zu. Nach 1 h Reaktionszeit gibt man eine Lösung aus 547 mg (3.0 mmol, 1.0 eq) Benzophenon in 8 mL Et_2O (abs.) mit Hilfe einer Spritze langsam zu der tief roten Reaktionsmischung. Man rührt weitere 2 h bei –78°C und lässt dann über Nacht auf RT erwärmen.

Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 40 mL 10%ige HCl mit 20 mL Et_2O, trennt die Phasen und extraiert die organische Phase 2-mal mit je 40 mL 10%iger HCl. Die gesammelten wässrigen Phasen werden mit $NaHCO_3$(s) neutralisiert und mit NaOH(s) auf pH 9-10 gebracht. Man extraiert 3-mal mit je 40 mL Et_2O und 3-mal mit je 40 mL CH_2Cl_2, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 40 mL ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Das erhaltene rote Öl wird über Kieselgel flash-chromatographiert (E/PE/DMEA = 1:2:0.03). Man gewinnt so 211 mg (19.3%) Produkt **117a** als leicht gelbes Pulver. Außerdem isoliert man 627 mg (53%) des *t*-butylierten Produktes **122**.

Die *spektroskopischen Daten* von 5BiPyDMeOH **117a** entsprechen denen des mit *n*BuLi hergestellten 5BiPyDMeOH (s. o.).

Spektroskopische Daten von **122:**



122 (MH-331_NP)

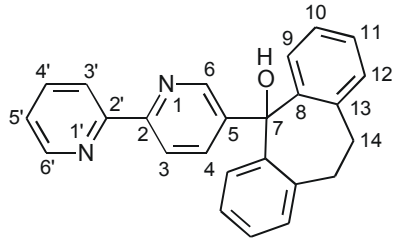
$\mathbf{R_F}$ = 0.43 (E/PE/DMEA = 1:1:0.02).

IR (KBr): ν = 3376.2 (-OH), 3059.4 (Ar-H), 2957.2 (-CH_3), 1448.0 (-CH_3), 816.5 (Py), 758.1, 700.1 (Ph) cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = 1.407 (s, -CH_3), 3.418 (br. s, -O*H*), 7.18-7.40 (m, Ph-H_{10}), 7.319 (dd, 5'-H), 7.683 (dd, 4'-H), 7.751 (dd, 4-H), 8.167 (dd, 3'-H), 8.473 (dd, 3-H), 8.524 (dd, 6-H) ppm.
$J_{3,4}$ = 8.4 Hz, $J_{3,6}$ = 0.6 Hz, $J_{4,6}$ = 2.4 Hz, $J_{3',4'}$ = 7.9 Hz, $J_{3',5'}$ = 0.8 Hz, $J_{4',5'}$ = 7.9 Hz.

ESI-MS ($CHCl_3$/CH_3OH): *m/z* (%): 417.3 (9, [M+Na]), 395.3 (100, [M+1]).

9.5.9 Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridinyl)-dibenzosuberol 117b (5BiPyDBSOH)



5BiPyDBSOH **117b** (MH-267, MH-272)

Nach *AAV 2 (Methode B)* führt man die Reaktion mit 6.263 g (T=2.315 mmol/g, 14.5 mmol, 1.05 eq) *n*BuLi in 14 mL Et_2O (abs.), 3.250 g (13.8 mmol, 1.0 eq) 5BrBiPy (s. 9.3.2) in 15 mL THF (abs.) und 3.023 g (14.5 mmol, 1.05 eq) Dibenzosuberon in 9 mL THF (abs.) durch.

Zur Aufarbeitung gießt man die Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 200 mL 10%ige HCl mit 100 mL Et_2O, trennt die Phasen und extraiert die organische Phase 2-mal mit je 150 mL 10%iger HCl. Die gesammelten wässrigen Phasen werden mit $NaHCO_3$(s) neutralisiert und mit NaOH(s) auf pH 9-10 gebracht. Man extraiert 3-mal mit je 150 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 100 mL ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Das erhaltene orange Öl wird aus MTBE umkristallisiert, wobei man 1.072 g (21.3%) Produkt als farblose Kristalle erhält. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand über Kieselgel flash-chromatographiert (E/PE/DMEA = 1:2:0.03). Man gewinnt so weitere 0.556 g (11.1%) Produkt als blass gelbes Pulver. Die vereinigten Produkt-Fraktionen werden noch einmal durch Umkristallisieren aus MTBE aufgereinigt und man erhält, 1.476 g (29.3%) 5BiPyDBSOH **117b** als farblose Kristalle.

R_F = 0.17 (E/PE/DMEA = 1:1:0.02).
Schmp.: 196.3°C.

IR (KBr): ν = 3335.6 (-O-H), 3065.2 (Ar-H), 2884.1 (CH_2), 1460.8 (CH_2), 754.3 (Ph) cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K): δ = 2.670-2.949 (m, 14-H_4), 3.228 (br. s, -O*H*), 7.093 (dd, 12 H_2), 7.202-7.315 (m, 5'-H, 10-H_2, 11-H_2), 7.361 (dd, 4-H), 7.747 (ddd, 4'-H), 8.078 (dd, 9-H_2), 8.164 (dd, 3-H), 8.233 (dd, 6-H), 8.279 (ddd, 3'-H), 8.607 (ddd, 6'-H) ppm.
$J_{3,4}$ = 8.3 Hz, $J_{3,6}$ = 0.8 Hz, $J_{4,6}$ = 2.4 Hz, $J_{3',4'}$ = 8.0 Hz, $J_{3',5'}$ = 1.0 Hz, $J_{3',6'}$ = 1.0 Hz, $J_{4'5'}$ = 8.0 Hz, $J_{4',6'}$ = 1.8 Hz, $J_{5',6'}$ = 4.8 Hz.

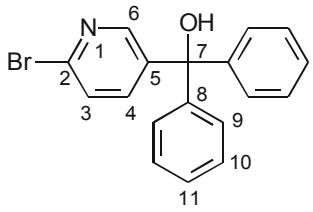
^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 300 K): δ = 32.59 (14-C), 77.93 (7-C), 120.74 (3-C), 121.16 (3'-C), 123.71 (5'-C), 125.63 (9-C), 126.15 (10-C), 127.95 (11-C), 130.71 (12-C), 135.15 (4-C), 136.86 (4'-C), 137.74 (13-C), 142.55 (8-C), 143.56 (5-C), 148.02 (6-C), 149.12 (6'-C), 155.03 (2-C), 155.55 (2'-C) ppm.

ESI-MS ($CHCL_3$/CH_3OH): *m/z* (%): 387.1 (35, $[2M+Na]^+$, 387.1 (100, $[M+Na]^+$.

EI-MS (hochaufgelöst): *m/z* ber.: 364.1575
gef.: 364.1625 ± 0.01

$C_{25}H_{20}N_2O$ (364.43)	ber.:	C 81.89	H 5.82	N 7.42
(+ 15.0 % MTBE)	gef.:	C 81.88	H 5.75	N 7.47

9.5.10 Darstellung von 5-(2-Brompyridyl)-diphenylmethanol 125a (5BrPyDMeOH)



5BrPyDMeOH **125a** (MH-NK011, MH-326)

In einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten Schlenkkolben werden 948 mg (4.0 mmol, 1.0 eq) 2,5-Dibrompyridin in 43 mL Et_2O (abs.) gelöst und auf –78°C gekühlt. Dann tropft man 1.964 g (T=2.138 mmol/g, 4.2 mmol, 1.05 eq) *n*BuLi mit Hilfe einer Spritze zu. Nach 45 Min. Reaktionszeit gibt man eine Lösung aus 729 mg (4.0 mmol, 1.0 eq) Benzophenon in 6 mL Et_2O (abs.) mit Hilfe einer Spritze langsam zur Reaktionsmischung. Man rührt weitere 2 h bei –78°C und lässt dann über Nacht auf RT erwärmen.

Zur Aufarbeitung gibt man die Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf 30 mL 10%ige HCl mit 10 mL Et_2O. Nach Trennung der Phasen extraiert man die wässrige Phase noch einmal mit 30 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit 50 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung und 50 mL ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer bis zur Trockene ein. Nach Umkristallisieren aus Et_2O erhält man 831 mg (61.1%) Produkt als farblose Kristalle.

Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand über Kieselgel (E/PE = 1:5) flash-chromatographiert. Man erhält weitere 353 mg (26.0%) Produkt als weißes Pulver, die Gesamtausbeute beträgt somit 1.184 g (87.1 %).

$\mathbf{R_F}$ = 0.31 (E/PE = 1:2).

Schmp.: 130.7-131.7°C.

IR (KBr): ν = 3239.4 (-OH), 3021.7 (Ar-H), 839.2 (Py), 764.9 und 705.3 (Ph), 635.2 (C-Br) cm^{-1}.

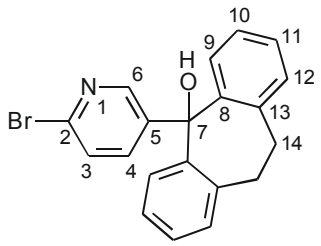
^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 3.07 (br. s, O*H*), 7.21-7.26 (m, 9-H_4), 7.27-7.36 (m, 10-H_4, 11-H_2), 7.40 (dd, 3-H), 7.53 (dd, 4-H), 8.25 (dd, 6-H) ppm.
$J_{3,4}$ = 8.3 Hz $J_{3,6}$ = 0.7 Hz, $J_{4,6}$ = 2.5 Hz.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 80.79 (7-C), 127.54 (3-C), 128.01 (9-C), 128.26 (11-C), 128.69 (10-C), 138.53 (4-C), 141.20 (5-C), 142,13 (2-C), 145.84 (8-C), 150.17 (6-C) ppm.

MS (EI, 70 EV): *m/z* (%): 341 (13) [M^+], 262 (16) [$C_{11}H_9BrNO^+$], 183 (16) [$C_{11}H_9NO^+$], 105 (32) [$C_5H_3NO^+$], 78 (95) [$C_6H_6^+$].

$C_{18}H_{14}NO$ (340.21)	ber.:	C 63.55	H 4.15	N 4.12
	gef.:	C 63.87	H 4.19	N 4.02

9.5.11 Darstellung von 5-(2-Brompyridyl)-dibenzosuberol 125b (5BrPyDBSOH)



5BrPyDBSOH **125b** (MH-AH011, MH-327)

Nach der Arbeitsvorschrift zur Darstellung von 5BrPyDMeOH (9.5.8) erhält man aus 948 mg (4.0 mmol, 1.0 eq) 2,5-Dibrompyridin in 43 mL Et_2O (abs.), 1,964 g (4,2 mmol, 1.05 eq) *n*BuLi und 833 mg (4.0 mmol, 1.0 eq) Dibenzosuberon in 6 mL Et_2O (abs.) nach Umkristallisieren aus Et_2O oder MTBE und Flash-Chromatographie der

Mutterlauge über Kieselgel (E/PE = 1:5) insgesamt 1.198 g (81.9%) Produkt als farblosen Feststoff.

R_F = 0.32 (E/PE = 1:2).
Schmp.: 144.2°C.

IR (KBr): ν = 3316.4 (-O-H), 3054.0 (Ar-H), 2945.3, 2862.7 (-CH_2), 1454.8 (-CH_2), 838.4 (Py), 766.2 (Ph), 638.6 (C-Br) cm^{-1}.

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 2.70-2.91 (m, 14-H_4), 2.99 (s, -O*H*), 7.10 (dd, 12-H_2), 7.18 (dd, 4-H), 7.21-7.28 (m, 10-H_2, 11-H_2), 7.29 (dd, 3-H), 7.90 (dd, 6-H), 7.99 (dd, 9-H_2) ppm.
$J_{3,4}$ = 8.4, Hz, $J_{3,6}$ = 0.7 Hz, $J_{4,6}$ = 2.6 Hz, $J_{9,10}$ = 6.9 Hz, $J_{9,11}$ = 2.5 Hz, $J_{10,12}$ = 2.6 Hz, $J_{11,12}$ = 6.4 Hz.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 31.68 (14-C), 76.83 (7-C), 124.56 (9-C), 125.33 (10-C), 126.78 (3-C), 127.25 (11-C), 129.82 (12-C), 136.14 (4-C), 136.80 (13-C), 140.25 (2-C), 140.92 (8-C), 142.13 (5-C), 148.13 (6-C) ppm.

ESI-MS: *m/z* (%) = 367/365 (M^+, $C_{20}H_{16}BrNO^+$, 18/16), 349/347 ($C_{20}H_{14}BrN^+$, 6/6), 209 ($C_{15}H_{13}O^+$, 100), 191 ($C_{15}H_{10}^+$, 26), 181 ($C_{14}H_{13}^+$, 81), 165 ($C_{13}H_{10}^+$, 60), 131 ($C_{10}H_{11}^+$, 41), 115 (C_9H_7, 12), 103 ($C_8H_7^+$, 75), 209 ($C_7H_7^+$, 59), 78 ($C_5H_4N^+$, 36), 77 ($C_6H_5^+$, 36), 65 ($C_5H_5^+$, 13), 51 ($C_4H_4^+$, 19), 39 ($C_3H_3^+$, 13).

$C_{20}H_{16}BrNO$ (366.25)	ber.:	C 65.59	H 4.40	N 3.82
	gef.:	C 65.71	H 4.37	N 3.72

9.6 Darstellung der Methacrylate

9.6.1 *AAV 3*: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese von Methacrylsäure-triarylmethylestern

Methode A:

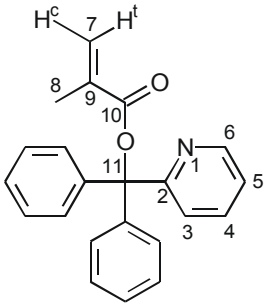
In einem ausgeheizten, mit Ar belüfteten und tarierten Dreihalskolben (mit Rührfisch, Septum, Tropftrichter und Rückflusskühler/Kernolive) werden ca. 2.5 eq KH (als Suspension in Mineralöl) mit Pentan (abs.) aufgeschlämmt, kurz gerührt und dann das überstehende Pentan mit Hilfe einer Spritze abgezogen. Dieser Vorgang wird 2-mal wiederholt, um das Mineralöl vollständig auszuwaschen. Anschließend wird das KH kurz am Ölpumpenvakuum getrocknet und die Masse durch Differenzwägung bestimmt. Nach Aufschlämmen des KH in abs. THF (11 mL/g-KH) und Austausch der Kernolive gegen einen Blasenzähler wird eine Lösung aus 1.0 eq Alkohol in abs. THF (9 mL/g-Alkohol) mit Hilfe des Tropftrichters langsam zugetropft. Nach Beendigung der H_2-Entwicklung (ca. 1-1.5 h) wird der Blasenzähler wieder gegen eine Kernolive getauscht, die Reaktionsmischung auf –20°C gekühlt und eine Lösung aus 1.2-1.5 eq Methacrylsäurechlorid in THF abs. (1 mL/g-Chlorid) mit Hilfe eines Spritzen-Dosierers innerhalb von 1 h zugegeben.

Die Aufarbeitung erfolgt grundsätzlich durch Gießen der Reaktionsmischung unter Eiskühlung auf eine stark gerührte H_2O/Et_2O-Mischung, anschließende Extraktion der wässrigen Phase mit Et_2O, Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels und Aufreinigung des Rückstandes durch Umkristallisation oder Flash-Chromatographie über Kieselgel. Die genauen Bedingungen sind abhängig vom dargestellten Methacrylat und werden dort beschrieben.

Methode B:

Die Durchführung entspricht der von Methode A, allerdings wird die Methacrylsäurechlorid-Lösung mit Hilfe einer Spritze innerhalb von 5 Min. zu der auf -20°C gekühlten Alkoholat-Lösung zugegeben. Anschließend wird bei –20°C gerührt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach beendeter Reaktion (ca. 5-10 Min.) wird wie in Methode A aufgearbeitet.

9.6.2 Darstellung von Diphenyl-(2-pyridyl)-methylmethacrylat 52 (D2PyMA)



D2PyMA **52** (MH-138)

In Anlehnung an die Literatur[59] gibt man in einem ausgeheizten und mit Argon gefluteten 250 mL Zweihalskolben (mit Magnetrührstäbchen, Septum und Rückflusskühler/Kernolive) im Argon-Gegenstrom unter Eiskühlung eine Suspension von 4.80 g NaH (60%ige Suspension in Mineralöl, 120 mmol, 3.0 eq) in insgesamt 10 mL THF (abs.) zu einer Lösung von 10.42 g (40 mmol, 1.0 eq.) D2PyMeOH (s. 9.5.2) in 24 mL THF (abs.). Man lässt 15 h refluxieren, wobei die Suspension eine grünliche Farbe annimmt, und kühlt dann auf 0°C ab. Nun tropft man innerhalb von 10 Min. 4.79 g (42.8 mmol, 1.15 eq) Methacrylsäurechlorid zu. Nach 10 Min. entfernt man das Eisbad und rührt für 2.5 h bei Raumtemperatur.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung unter Eiskühlung in eine stark gerührte Mischung aus je 200 mL ges. $NaHCO_3$-Lösung und Et_2O gegeben. Man trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase noch 3-mal mit je 150 mL Et_2O. Die vereinigten organischen Phasen werden 2-mal mit je 100 mL ges. NaCl-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhält 13.17 g Rohprodukt. Nach zweimaliger Umkristallisation aus MTBE isoliert man 6.17 g (47%) des reinen Produktes als farblosen Feststoff.

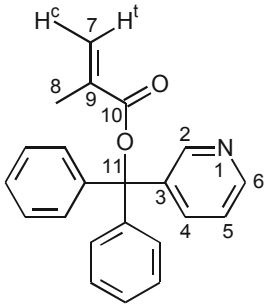
R_F = 0.35 (E/PE = 1:2).

Schmp.: 127°C (Lit.[155]: 128-129°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 2.014 (dd, 8-H_3), 5.646 (dq, 7-H^t), 6.285 (dq, 7-H^c), 7.126 (ddd, 3-H), 7.44-7.53 (m, Ph-H_6), 7.20-7.53 (m, 5-H, Ph-H_4), 7.644 (ddd, 4-H), 8.586 (ddd, 6-H) ppm.

$J_{3,4}$ = 7.5 Hz, $J_{4,5}$ = 8.1 Hz, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz, $J_{3,5}$ = 4.8 Hz, $J_{3,6}$ = 1.1 Hz, $J_{4,6}$ = 1.9 Hz, $J_{c\text{-}7,t\text{-}7}$ = 1.6 Hz, $J_{c\text{-}7,8}$ = 1.0 Hz, $J_{t\text{-}7,8}$ = 1.5 Hz.

9.6.3 Darstellung von Diphenyl-(3-pyridyl)-methylmethacrylat 53 (D3PyMA)



D3PyMA **53** (MH-205)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[93] wird die Reaktion nach *AAV 3 (Methode A)* mit 6.776 g (25.9 mmol, 1.0 eq) D3PyMeOH (s. 9.5.3) in 60 mL THF (abs.), 1.962 g (46.4 mmol, 1.8 eq) KH in 20 mL THF (abs.) und 4.061 g (38.9 mmol, 1.5 eq) Methacrylsäurechlorid in 5 mL THF (abs.) durchgeführt.

Zur Aufarbeitung gießt man unter Eiskühlung und starkem Rühren auf eine Mischung aus 150 mL H_2O und 100 mL Et_2O, extraiert die wässrige Phase noch 2-mal mit je 150 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Man erhält 5.68 g eines orangen Öls, das durch Flash-Chromatographie über Kieselgel (EE/PE = 1:5) und anschließende Umkristallisation aus Et_2O/PE aufgereinigt wird. Man isoliert so 2.751 g (32.2%) reines Produkt (Lit.[93]: 11%) als farblosen Feststoff.

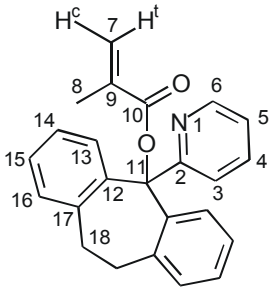
R_F = 0.23 (EE/PE = 1:2).

Schmp.: 88°C (Lit.[93]: 88-90°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 1.988 (dd, 8-H_3), 5.646 (dq, 7-H^t), 6.252 (br. s, 7-H^c), 7.18-7.42 (m, 5-H, Ph-H_{10}), 7.732 (ddd, 4-H), 8.504 (dd, 6-H), 8.657 (d, 2-H) ppm.

$J_{2,4}$ = 2.4 Hz, $J_{4,5}$ = 8.1 Hz, $J_{5,6}$ = 4.9 Hz, $J_{4,6}$ = 1.7 Hz, $J_{c\text{-}7,t\text{-}7}$ = 1.5 Hz, $J_{c\text{-}7,8}$ = 1.0 Hz, $J_{t\text{-}7,8}$ = 1.5 Hz.

9.6.4 Darstellung von 1-(2-Pyridyl)-dibenzosuberylmethacrylat 55 (2PyDBSMA)



2PyDBSMA **55** (MH-206)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[98] wird die Reaktion nach *AAV 3 (Methode A)* mit 10.753 g (37.4 mmol, 1.0 eq) 2PyDBSOH (s. 9.5.4) in 170 mL THF (abs.), 3.027 g (75.5 mmol, 2.0 eq) KH in 33 mL THF (abs.) und 4.694 g (44.9 mmol, 1.2 eq) Methacrylsäurechlorid in 5 mL THF (abs.) durchgeführt.

Zur Aufarbeitung gießt man unter Eiskühlung und starkem Rühren auf eine Mischung aus 200 mL H_2O und 100 mL Et_2O, extraiert die wässrige Phase noch 2-mal mit je 200 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Man erhält ein oranges Öl, das durch Umkristallisation aus wenig Toluol weiter aufgereinigt wird. Man isoliert so 6.363 g (47,9%) reines Produkt (Lit.[98]: 36.3%) als farblose Kristalle.

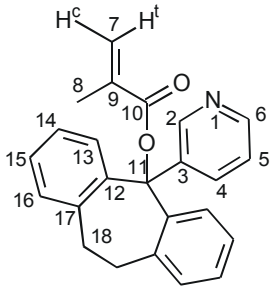
R_F = 0.48 (EE/PE = 1:2).

Schmp.: 160-163°C (Zers.) (Lit.[98]: 168-169°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 1.981 (dd, 8-H_3), 3.14-3.54 (m, 18-H_4), 5.639 (dq, 7-H^t), 6.291 (dq, 7-H^c), 6.989 (ddd, 5-H), 7.015-7.135 (m, 14-H_2, 15-H_2, 16-H_2), 7.25-7.32 (m, 13-H_2), 7.648 (ddd, 4-H), 7.826 (ddd, 3-H), 8.355 (ddd, 6-H) ppm.

$J_{3,4}$ = 8.0 Hz, $J_{4,5}$ = 7.6 Hz, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz, $J_{3,5}$ = 1.1 Hz, $J_{3,6}$ = 0.9 Hz, $J_{4,6}$ = 1.9 Hz, $J_{c\text{-}7,t\text{-}7}$ = 1.6 Hz, $J_{c\text{-}7,8}$ = 1.0 Hz, $J_{t\text{-}7,8}$ = 1.5 Hz.

9.6.5 Darstellung von 1-(3-Pyridyl)-dibenzosuberylmethacrylat 56 (3PyDBSMA)



3PyDBSMA **56** (MH-072)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[92] wird die Reaktion nach *AAV 3 (Methode A)* mit 3.241 g (11.3 mmol, 1.0 eq) 3PyDBSOH (s. 9.5.5) in 30 mL THF (abs.), 1.357 g (33.8 mmol, 3.2 eq) KH in 15 mL THF (abs.) und 1.415 g (13.5 mmol, 1.2 eq) Methacrylsäurechlorid in 10 mL THF (abs.) durchgeführt.

Zur Aufarbeitung gießt man unter Eiskühlung und starkem Rühren auf eine Mischung aus 200 mL H_2O mit 100 mL Et_2O, extraiert die wässrige Phase noch 2-mal mit je 200 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Der so erhaltene gelbe Feststoff (3.381 g) wird in warmem Et_2O gelöst, dann die 1.5-fache Menge Hexan (bezogen auf Et_2O) zugegeben, der ausgefallene weiße Niederschlag abfiltriert und das Filtrat in einem dicht verschlossenen Kolben erst bei –20°C, dann bei -78°C gelagert, bis das Produkt auskristallisiert ist. Nach Abfiltrieren isoliert man so 2.716 g (67.8%) reines 3PyDBSMA (Lit.[92]: 49%) als leicht gelbe Kristalle.

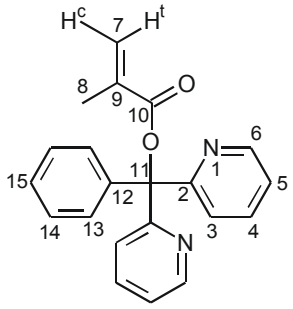
R_F = 0.32 (EE/PE = 1:2).
Schmp.: 114°C (Lit.[92]: 114°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 1.982 (br. s, 8-H_3), 3.02-3.32 (m, 18-H_4), 5.662 (dq, 7-H^t), 6.278 (dq, 7-H^c), 7.05-7.22 (m, 5-H, 14-H_2, 15-H_2, 16-H_2), 7.32-7.43 (m, 13-H_2), 7.597 (ddd, 4-H), 8.399 (dd, 6-H), 8.681 (dd, 2-H) ppm.
$J_{2,4}$ = 2.4 Hz, $J_{2,5}$ = 0.7 Hz, $J_{4,5}$ = 8.1 Hz, $J_{4,6}$ = 1.6 Hz, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz, $J_{c\text{-}7,t\text{-}7}$ = 1.5 Hz, $J_{c\text{-}7,8}$ = 1.0 Hz, $J_{t\text{-}7,8}$ = 1.5 Hz.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 300 K): δ = 18.55 (8-C), 35.61 (18-C), 87.88 (11-C), 122.94 (3-C), 125.94 (7-C), 126.71 (14-C), 127.74 (15-C), 128.68 (13-C) 130.37 (16-C), 134.33 (4-C), 137.35 (9-C), 140.41 (17-C), 141.01 (12-C), 143.49 (3-C), 147.91 (2-C), 148.13 (6-C), 164.88 (10-C) ppm.

^{15}N-NMR (50 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = - 68.8 ppm.

9.6.6 Darstellung von Phenyl-bis-(2-pyridyl)-methylmethacrylat 59 (PB2PyMA)



PB2PyMA **59** (MH-256)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[64] wird die Reaktion nach *AAV 3 (Methode A)* mit 4.872 g (18.6 mmol, 1.0 eq) PB2PyMeOH (s. 9.5.7) in 44 mL THF (abs.), 1.490 g (37.1 mmol, 2.0 eq) KH in 16 mL THF (abs.) und 2.330 g (22.3 mmol, 1.2 eq) Methacrylsäurechlorid in 5 mL THF (abs.) durchgeführt.

Zur Aufarbeitung gießt man unter Eiskühlung und starkem Rühren auf eine Mischung aus 200 mL H_2O und 100 mL Et_2O, extraiert die wässrige Phase noch 2-mal mit je 150 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Das Rohprodukt (5.938 g) wird 2-mal aus Toluol/Pentan umkristallisiert und man erhält 3.975 g (64.8%) reines PB2PyMA (Lit.[64]: 37%) als farblose Kristalle.

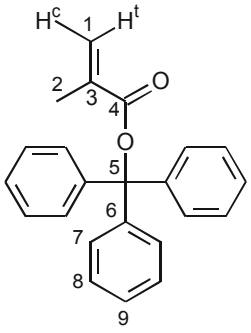
R_F = 0.13 (EE/PE = 1:2).

Schmp.: 118°C (Lit.[64]: 120.0°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 2.045 (dd, 8-H_3), 5.675 (dq, 7-H^t), 6.337 (dq, 7-H^c), 7.138 (ddd, 5-H_2), 7.19-7.35 (m, 14-H_2, 15-H), 7.41-7.53 (m, 13-H_2), 7.668 (ddd, 4-H_2), 7.767 (ddd, 3-H_2), 8.551 (ddd, 6-H_2) ppm.
$J_{3,4}$ = 8.1 Hz, $J_{4,5}$ = 7.4 Hz, $J_{5,6}$ = 4.8 Hz, $J_{3,5}$ = 1.1 Hz, $J_{3,6}$ = 1.0 Hz, $J_{4,6}$ = 1.8 Hz, $J_{c\text{-}7,t\text{-}7}$ = 1.6 Hz, $J_{c\text{-}7,8}$ = 1.0 Hz, $J_{t\text{-}7,8}$ = 1.5 Hz.

^{15}N-NMR (50 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = - 66.8 ppm.

9.6.7 Darstellung von Triphenylmethylmethacrylat 41 (TrMA)



TrMA **41** (MH-241)

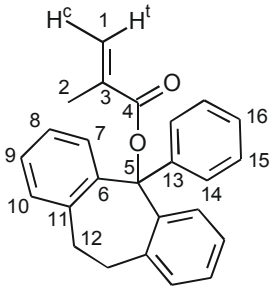
In Abwandlung der Literaturvorschrift[54] wird die Reaktion nach *AAV 3 (Methode A)* mit 5.259 g (20 mmol, 1.0 eq) Triphenylcarbinol in 63 mL THF (abs.), 1.622 g (40 mmol, 2.0 eq) KH in 18 mL THF (abs.) und 2.437 g (24 mmol, 1.2 eq) Methacrylsäurechlorid in 8 mL THF (abs.) durchgeführt.
Zur Aufarbeitung gießt man unter Eiskühlung und starkem Rühren auf eine Mischung aus 200 mL H_2O und 100 mL Et_2O, extraiert die wässrige Phase noch 2-mal mit je 150 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Das Rohprodukt (6.839 g) wird erst aus Et_2O, dann aus Et_2O/Pentan (1:1, v/v) umkristallisiert und man erhält 2.267 g (34.5%) reines TrMA (Lit.[54]: 70-75%) als farblose Kristalle.

R_F = 0.67 (EE/PE = 1:5).
Schmp.: 100.5°C (Lit.[54]: 102-103°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 1.980 (dd, 2-H_3), 5.592 (dq, 1-H^t), 6.226 (br. s, 1-H^c), 7.18-7.33 (m, 8-H_6, 9-H_3), 7.34-7.42 (m, 7-H_6) ppm.
$J_{c\text{-}1,t\text{-}1}$ = 1.6 Hz, $J_{c\text{-}1,2}$ = 1.0 Hz, $J_{t\text{-}1,2}$ = 1.5 Hz.

^{13}C-NMR (75 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 18.902 (2-C), 90.372 (5-C), 125.866 (1-C), 127.579 (9-C), 128.077 (8-C), 128.676 (7-C), 137.853 (3-C), 143.785 (6-C), 165.560 (4-C) ppm.

9.6.8 Darstellung von 1-Phenyldibenzosuberylmethacrylat 54 (PDBSMA)



PDBSMA **54** (MH-AH-07)

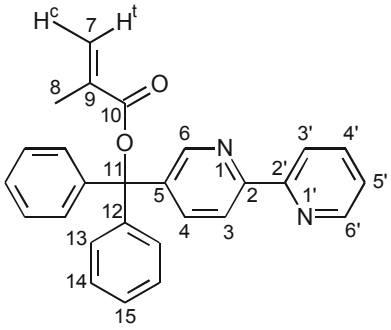
In Abwandlung der Literaturvorschrift[154] wird die Reaktion nach *AAV 3 (Methode A)* mit 5.606 g (19.6 mmol, 1.0 eq) PDBSOH (s. 9.5.6) in 40 mL THF (abs.), 1.566 g (39.2 mmol, 2.0 eq) KH in 20 mL THF (abs.) und 2.433 g (23.3 mmol, 1.2 eq) Methacrylsäurechlorid in 10 mL THF (abs.) durchgeführt.
Zur Aufarbeitung gießt man unter Eiskühlung und starkem Rühren auf eine Mischung aus 200 mL H_2O und 100 mL Et_2O, extraiert die wässrige Phase noch 2-mal mit je 150 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Das Rohprodukt wird erst 2-mal aus Benzol/Pentan (1:1, v/v), dann 1-mal aus Benzol umkristallisiert und man erhält 2.216 g (33.5%) reines PDBSMA (Lit.[154]: 15%) als farblose Kristalle.

R_F = 0.43 (EE/PE = 1:5).
Schmp.: 114-116°C (Lit.[154]: 116.3-117.4°C).

^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = 1.982 (dd, 2-H_3), 3.189 (s, 12-H_4), 5.635 (dq, 1-H^t), 6.278 (dq, 1-H^c), 7.04-7.27 (m, 8-H_2, 9-H_2, 10-H_2, 15-H_2, 16-H), 7.30-7.43 (m, 7-H_2, 14-H_2) ppm.

$J_{c\text{-}1,t\text{-}1}$ = 1.5 Hz, $J_{c\text{-}1,2}$ = 1.0 Hz, $J_{t\text{-}1,2}$ = 1.5 Hz.

9.6.9 Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridyl)-diphenylmethylmethacrylat 116a (5BiPyDMA)



5BiPyDMA **116a** (MH-264, MH-274)

Nach *AAV 3 (Methode B)* wird die Reaktion mit 1.800 g (5.3 mmol, 1.0 eq) 5BiPyDMeOH (s. 9.3.3 bzw. 9.5.8) in 16 mL THF (abs.), 0.427 g (10.6 mmol, 2.0 eq) KH in 4 mL THF (abs.) und 0.723 g (6.9 mmol, 1.3 eq) Methacrylsäurechlorid in 5 mL THF (abs.) durchgeführt.

Zur Aufarbeitung gießt man unter Eiskühlung und starkem Rühren auf eine Mischung aus 100 mL H_2O und 50 mL Et_2O, extraiert die wässrige Phase noch 2-mal mit je 100 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und ges. NaCl-Lösung und trocknet über Na_2SO_4. Anschließend gibt man etwas Toluol zu und engt man am Rotationsverdampfer ein, bis man eine konzentrierte Toluol-Lösung erhält. Nach flash-säulenchromatographischer Aufreinigung über Kieselgel (E/PE/DMEA = 1:3:0.08) erhält man daraus 1.705 g (78.8%) reines Produkt als farblosen Feststoff.

R_F = 0.47 (EE/PE = 1:2).

Schmp.: 54-56°C.

IR (KBr): ν = 3058.1 (Ar-H), 2920.3 (-CH_3), 1724.4 (C=O), 1635.1 (C=C), 1459.7 (CH_3), 1144.0 (C-O), 748.6, 704.6 (Ph) cm^{-1}.

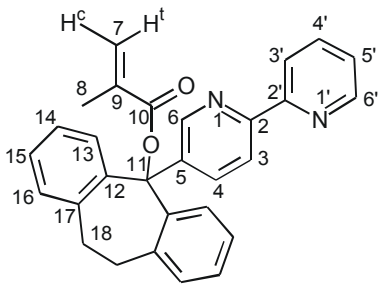
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K): δ = 1.986 (dd, 8-H_3), 5.624 (dq, 7-H^t), 6.258 (br. s, 7-H^c), 7.221-7.274 (m, 15-H_2, 5'-H), 7.288-7.335 (m, 14-H_4), 7.400-7.437 (m, 13-H_4), 7.784 (ddd, 4'-H), 7.851 (dd, 4-H), 8.358 (dd, 3-H), 8.372 (ddd, 3'-H), 8.636 (ddd, 6'-H), 8.741 (dd, 6-H) ppm.
$J_{3,4}$ = 8.4 Hz, $J_{3,6}$ = 0.8 Hz, $J_{4,6}$ = 2.5 Hz, $J_{3',4'}$ = 8.0 Hz, $J_{3',5'}$ = 1.0 Hz, $J_{3',6'}$ = 1.0 Hz, $J_{4',5'}$ = 8.0 Hz, $J_{4',6'}$ = 1.8 Hz, $J_{5',6}$ = 4,8 Hz, $J_{c\text{-}7,t\text{-}7}$ = 1.5 Hz, $J_{c\text{-}7,8}$ = 1.0 Hz, $J_{t\text{-}7,8}$ = 1.5 Hz.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 300 K): δ = 18.58 (8-C), 88.49 (11-C), 120.03 (3-C), 121.16 (3'-C), 123.79 (5'-C), 126.11 (7-C), 127.73 (15-C), 128.06 (13-C), 128.18 (14-C), 136.89 (4'-C), 137.24 (4-C), 137.27 (9-C), 139.10 (5-C), 142.67 (12-C), 149.30 (6'-C), 149.41 (6-C), 154.91 (2-C), 155.82 (2'-C), 165.21 (10-C) ppm.

ESI-MS ($CHCl_3$, CH_3OH): *m/z* (%): 835.4 (26, [2M+Na]), 407.2 (100, [M+1]), 321.1 (19, [$C_{23}H_{17}N_2$]).

$C_{27}H_{22}N_2O_2$	ber.:	C 79.78	H 5.46	N 6.89
	gef.:	C 79.66	H 5.49	N 6.85

9.6.10 Darstellung von 5-(2,2'-Bipyridyl)-dibenzosuberylmethacrylat 116b (5BiPyDBSMA)



5BiPyDBSMA **116b** (MH-269, MH-273)

Nach *AAV 3 (Methode B)* wird die Reaktion mit 1.476 g (4.05 mmol, 1.0 eq) 5BiPyDBSOH (s. 9.3.4 bzw. 9.5.9) in 13 mL THF (abs.), 0.325 g (8.1 mmol, 2.0 eq) KH in 4 mL THF (abs.) und 0.550 g (5.27 mmol, 1.3 eq) Methacrylsäurechlorid in 5 mL THF (abs.) durchgeführt.

Zur Aufarbeitung gießt man unter Eiskühlung und starkem Rühren auf eine Mischung aus 100 mL H_2O und 50 mL Et_2O, extraiert die wässrige Phase noch 2-mal mit je 100 mL Et_2O, wäscht die vereinigten organischen Phasen mit ges. $NaHCO_3$-Lösung und ges. NaCl-Lösung, trocknet über Na_2SO_4 und engt am Rotationsverdampfer ein. Nach Umkristallisation des erhaltenen weißen Feststoffs (1.660 g) aus MTBE mit wenig Pentan isoliert man 0.406 g (23.2%) als farblose Kristalle. Die Mutterlauge wird am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand (0.906 g) über Kieselgel flash-chromatographiert (E/PE/DMEA = 1:3:0.08). Man erhält so weitere 0.642 g (36.6%) Produkt als farblosen Feststoff (Gesamtausbeute: 1.048 g, 59.8%).

R_F = 0.36 (E/PE = 1:1).

Schmp.: 145.3°C

IR (KBr): ν = 3048.4 (Ar-H), 2915.8, 2847.8 (-CH_3, -CH_2), 1723.1 (C=O), 1634.0 (C=C), 1461.3 (-CH_3, -CH_2), 1158.3 (C-O) 801.8 (Py), 776.9 (Ph), 750.0 (Py´) cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 300 K): δ = 1.995 (dd, 8-H_3), 3.101-3.271 (m, 18-H_4), 5.659 (qd, 7-H^t), 6.292 (dq, 7-H^c), 7.088-7.164 (m, 14-H_2, 15-H_2, 16-H_2), 7.243 (ddd, 5'-H), 7.397-7.445 (m, 13-H_2), 7.721 (dd, 4-H), 7.748 (ddd, 4'-H), 8.259 (dd, 3-H), 8.305 (ddd, 3'-H), 8.616 (ddd, 6'-H), 8.721 (dd, 6-H) ppm.

$J_{3,4}$ = 8.4 Hz, $J_{3,6}$ = 0.8 Hz, $J_{4,6}$ = 2.4 Hz, $J_{3',4'}$ = 8.0 Hz, $J_{3,'5'}$= 1.1 Hz, $J_{3,'6'}$= 1.0 Hz, $J_{4'5'}$ = 7.5 Hz, $J_{4',6'}$ = 1.8 Hz, $J_{5',6'}$ = 4.8, $J_{c\text{-}7,t\text{-}7}$ = 1.0 Hz, $J_{c\text{-}7,8}$ = 1.0 Hz, $J_{t\text{-}7,8}$ = 1.5 Hz.

^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 125 MHz, 300 K): δ = 18.59 (8-C), 35.63 (18-C), 87.91 (11-C), 120.41 (3-C), 121.06 (3'-C), 123.79 (5'-C), 126.01 (7-C), 126.74 (14-C), 127.76 (15-C), 128.68 (13-C) 130.39 (16-C), 135.17 (4-C), 136.92 (4'-C), 137.35 (9-C), 140.43 (17-C), 140.99 (12-C), 143.44 (5-C), 147.44 (6-C), 149.33 (6'-C), 154.66 (2-C), 155.81 (2'-C), 164.94 (10-C) ppm.

^{15}N-NMR (50 MHz, $CDCl_3$, 300 K): δ = - 72.4 (1'-N), -73.5 (1-N) ppm.

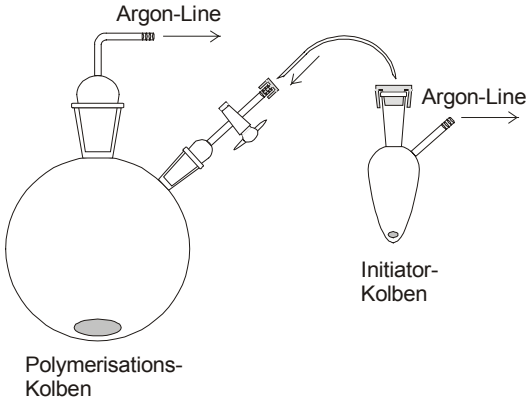
ESI-MS ($CHCl_3$, CH_3OH): *m/z* (%): 887.4 (30, [2M+Na]), 433.3 (100, [M+1]), 347.2 (24, [$C_{25}H_{19}N_2$]).

$C_{29}H_{24}N_2O_2$ (432.52)	ber.:	C 80.53	H 5.59	N 6.48
	gef.:	C 80.73	H 5.81	N 6.26

9.7 Anionische Polymerisation

9.7.1 *AAV 4*: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur gangselektiven anionischen Polymerisation

Vorbereitungen



Grundsätzlich muss die Polymerisation in einer absolut wasser- und sauerstofffreien Atmosphäre durchgeführt werden.

Insbesondere muss peinlich genau auf Trockenheit des Argons und des verwendeten Toluols geachtet werden.

Die Ölpumpe wird für mindestens eine Nacht angeschaltet, um das Öl vorzuwärmen.

Die zur Polymerisation benötigten Apparaturen (*Polymerisationskolben*: 50-100 mL Zweihalskolben mit Magnetrührstäbchen, NS 29 Kernolive und NS 14.5 Kernolive mit Hahn und Septum (s. Bild); *Initiator-Kolben*: 10 mL Spitzschlenkkolben mit Magnetrührstäbchen und Stopfen (s. Bild); zwei 50 mL Schlenkkolben mit Stopfen für abs. Toluol und abs. Benzol; Mikrodestillationsapparatur mit Magnetrührstäbchen, Stopfen und 2 mL Kolben zur PMP-Destillation; 5 mL Kolben mit Magnetrührstäbchen und Kernolive zur BuLi-Titerbestimmung) werden über Nacht bei 120°C im Trockenschrank erhitzt und vor der Reaktion 3-mal mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt.

Das Monomer wird durch dreifaches Codestillieren mit Toluol und dann durch Gefriertrocknen aus Benzol direkt im Polymerisationskolben getrocknet. DPEDA wird direkt im Initiatorkolben aus wenig Benzol lyophilisiert und PMP frisch von CaH_2 abdestilliert.

Die 1.6 M *n*BuLi-Lösung wird mit Pentan (abs.) 1:2 verdünnt und der Titer bestimmt.

Der Transfer von Flüssigkeiten und Lösungen erfolgt mit üblicher Doppelkanülen-Technik.

Polymerisation

In dem drei Mal ausgeheizten und mit Ar belüfteten *Polymerisationskolben* (s. Bild) wird das Monomer (15-20 eq) in Benzol gelöst, an der Drehschieberpumpe gefriergetrocknet und der Kolben mit Ar belüftet. Um eine sauerstofffreie Atmosphäre zu gewährleisten wird der Kolben noch 2-mal evakuiert und anschließend mit Ar belüftet.

Parallel wird in dem drei Mal ausgeheizten und mit Ar gefluteten *Initiator-Kolben* (s. Bild) das auf einer Analysenwaage abgewogene DPEDA (1.0 eq) in Benzol gelöst, der Kolben mit einem Glasstopfen verschlossen, das Amin an der Drehschieberpumpe gefriergetrocknet und der Kolben mit Ar geflutet. Nachdem man den Glasstopfen gegen ein Septum getauscht hat, evakuiert man 3-mal und belüftet anschließend jeweils mit Ar. Dann löst man das DPEDA in etwa 3 bis 8 mL Toluol (abs.) und gibt unter starkem Rühren bei 0°C *n*BuLi (1.0 eq) zu. Es bildet sich ein weiß-gelber Niederschlag. Nach einer Minute entfernt man das Eisbad für 5 Min, kühlt erneut auf 0°C und tropft PMP (1.2 eq) mittels einer Hamilton-Spritze zu. Nach einer Min. entfernt man das Eisbad für genau 10 Min., wobei sich eine gelbe bis tief grünliche klare Lösung bildet. Parallel löst man das Monomer in Toluol und kühlt die Lösung auf –78°C. Anschließend wird im Argon-Gegenstrom ein Teflonschlauch mit der schräg abgeschnittenen Seite durch das Septum in den Spitzkolben eingeführt. Die andere Seite des Schlauches ist auf eine 90 mm lange Doppelkanüle (abgesägte Spritzenkanüle) aufgezogen, welche (nach Öffnen des Hahns) durch ein kleines Septum in den Olivenansatz des Polymerisationskolbens eingeführt wird.

Man kühlt nun das Basengemisch im Initiator-Kolben auf –78°C ab und überführt es durch vorsichtiges(!) Druckreduzieren am Polymerisationskolben in die bei –78°C gerührte Monomerlösung. Man spült den Initiator-Kolben 2-mal mit je 1 mL Toluol (abs.) nach. Gelbfärbung der Reaktionslösung im Polymerisationskolben ist ein Indiz für die Anwesenheit von reaktiven Anionen.

Zur Aufarbeitung bricht man die Reaktion üblicherweise bei –78°C durch Zugabe von 1-1.5 mL Methanol ab und gießt die Reaktionslösung zügig in eisgekühltes Methanol (etwa 100 mL/mmol Monomer). Es wird sofort zentrifugiert und der Niederschlag 2-mal mit eiskaltem Methanol gewaschen (Aufschlämmen mit Hilfe von Spatel und

Ultraschallbad, Abzentrifugieren). Man erhält so die Methanol-unlösliche Fraktion (MU).

Diese wird in möglichst wenig THF gelöst und bei RT in eine heftig gerührte Mischung von Benzol/Hexan = 1:1 getropft. Nach Zentrifugieren erhält man im Zentrifugat den kürzerkettigen, Benzol-Hexan-löslichen Teil (BHL) und als Niederschlag den längerkettigen, Benzol-Hexan-unlöslichen Teil des Polymers (BHU). Letzterer wird noch 2-mal mit B/H = 1:1 gewaschen (s. o.), mit Benzol in einen Kolben überführt und direkt gefriergetrocknet.

9.7.2 *AAV 5*: Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Umesterung der dargestellten Polymere in die entsprechenden Polymethylmethacrylate (PMMA)

Methode A:

Man refluxiert 60 mg des Polymers 24 h lang in 3 mL 2%iger HCl in Methanol/Wasser (hergestellt durch Verdünnen von konz. HCl in Methanol). Nach Abkühlen überführt man den Ansatz in einen 25 mL Scheidetrichter, wäscht mit etwas Ether nach und versetzt die Mischung mit 3 mL 0.5 M NaOH. Die basische wässrige Phase wird 3-mal mit je 6 mL Ether extrahiert und dann in ein Zentrifugenglas überführt. Durch Zugabe von konz. HCl wird angesäuert und der entstehende Niederschlag sofort abzentrifugiert. Man wäscht noch einmal mit wenig Wasser nach, überführt den Niederschlag mit Hilfe von etwas THF in einen 10 mL Kolben. Die Polysäure wird im Vakuum von Lösungsmittel befreit, in Methanol gelöst und unter Rühren tropfenweise mit Diazomethan-Lösung (s. 9.2.5) versetzt, bis die gelbe Farbe bestehen bleibt. Man rührt nach bis die Gelbfärbung verschwunden ist (ca. 0.5-1 h), wobei sich überschüssiges Diazomethan zersetzt. Dann wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand über Nacht am Drehschieberpumpenvakuum getrocknet. Man erhält den Polymethylester (PMMA **p43**) als leicht gelblichen Feststoff. Die Vollständigkeit der Reaktion wird ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht.

Das so erhaltene PMMA **p43** wird zur Untersuchung von Taktizität (mittels ^{1}H-NMR), Polymerisationsgrad (DP) und Polydispersitätsindex (PDI) (mittels GPC-Untersuchung) der Polymere herangezogen.

^{1}H-NMR (300 MHz, 300 K, $CDCl_3$): δ = 1.30-1.05 (m, C*H*$_3$), 1.527 (d, H_A), 2.148 (d, H_B), 3.66-3.54 (m, O-C*H*$_3$) ppm.

$J_{HA, HB} \approx$ 14.2 Hz.

Methode B (für schwer hydrolisierbare Polymethacrylate):

Analog Methode A, jedoch wird zur Hydrolyse 10%ige H_2SO_4 in Methanol (hergestellt durch Verdünnen von konz. H_2SO_4 in Methanol) verwendet.

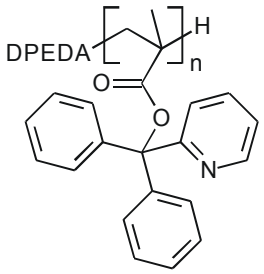
Methode C (für Hydrolyse und Methylierung von Copolymeren):

Analog Methode A, jedoch wird zur Hydrolyse wasserfreies HCl in Methanol (hergestellt durch Einleiten von trockenem, aus NH_4Cl und konz. H_2SO_4 hergestelltem HCl-Gas in frisch von Magnesium abdestilliertem Methanol) verwendet.

Zur Aufarbeitung der Hydrolyse wird mit 0.5 M NaOH in MeOH basisch gemacht, das MeOH am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in 15 mL H_2O/Et_2O (1:1 = v/v) aufgenommen, die Phasen getrennt und die wässrige Phase 2-mal mit je 7 mL Et_2O extraiert. Die wässrige Phase mit der Polysäure wird anschließend wie in Methode A weiterverarbeitet.

Die gesammelten Et_2O-Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wird im Drehschieberpumpen-vakuum getrocknet und NMR-spektroskopisch untersucht. Aus dem Verhältnis der Methylether der abgespaltenen Alkohole (Integration der Methoxy-Gruppen) wird das Verhältnis der Comonomere bestimmt.

9.7.3 Polymerisation von D2PyMA 52 zu Polymer p52



poly-(D2PyMA) **p52** (MH-016)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[58] wird die Polymerisation nach *AAV 4* durchgeführt, nur dass eine 100 mL Inversapparatur (vgl. *AAV 2*) – mit der linken Kammer als Initiator- und der rechten als Polymerisationskolben – verwendet wurde.
Nach Zugabe des Basengemisches aus 127.4 mg (0.6 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 4 mL Toluol (abs.), 0.838 g (T = 0.716 mmol/g, 0.6 mmol, 1.0 eq) einer Maßlösung von *n*BuLi in einem Gemisch aus Hexan und Toluol (abs.) und 0.936 g (0.72 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) als Maßlösung in Toluol (abs.) zu 2.964 g (9 mmol, 15.0 eq) D2PyMA (s. 9.6.2) in 54 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 3.5 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 3 mL Methanol und Fällen in 750 mL Methanol erhält man 2.649 g (86%) MU Fraktion und daraus wiederum durch Umfällen in 600 mL B/H (1:1 = v/v) 2.583 g (84%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 55 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode A)* liefert 14 mg PMMA **p43** (MH-349, MH-352).

Taktizität > 99% mm.
GPC: DP = 38, PDI = 1.11.

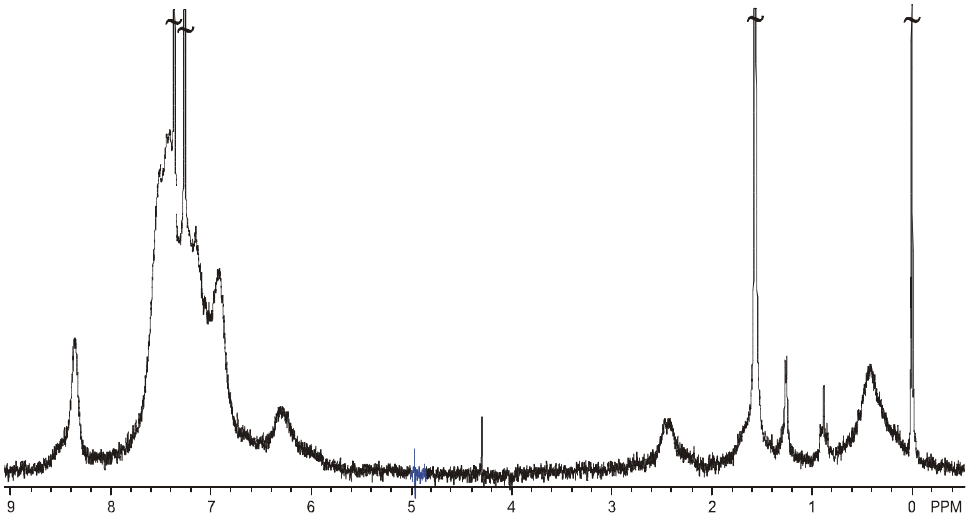
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +364 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +382 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +440 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

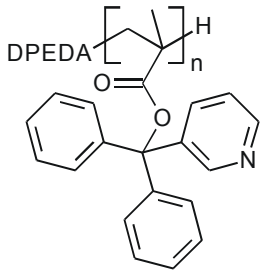
$[\alpha]_{436}^{25}$ = +814 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = +1452 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).



^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz, 300 K): δ = 0.01-0.67 (br. s, CH_3), 0.82-0.95, 1.19-1.36, 1.39-1.87 (br. m, CH_2), 2.12-2.66 (br. m, CH_3), 6.08-6.47, 6.72-7.89, 8.23-6.61 (br. m, Ar-H_{14}) ppm.

9.7.4 Polymerisation von D3PyMA 53 zu Polymer p53



poly-(D3PyMA) **p53** (MH-209)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[93] wird die Polymerisation nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 42.5 mg (0.2 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 88 mg (T = 2.318 mmol/g, 0.2 mmol, 1.0 eq) *n*BuLi und 37.02 mg (39.1 µl, 0.24 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu 0.988 g (3 mmol, 15.0 eq) D3PyMA (s. 9.6.3) in 20 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 24 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 250 mL Methanol erhält man 0.801 g (78%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in THF/CH_2Cl_2 und Umfällen in 200 mL B/H (1:1 = v/v) 0.728 g (66%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 80 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode A)* liefert 29 mg PMMA **p43** (MH-213, MH-218).

Taktizität: > 99% mm.
GPC: DP = 31, PDI = 1.16.

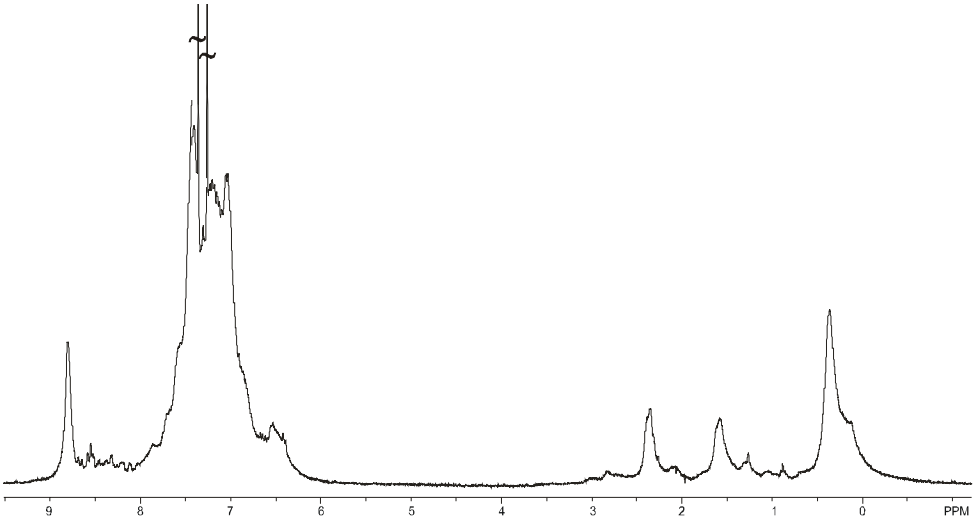
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +213 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +226 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +259 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

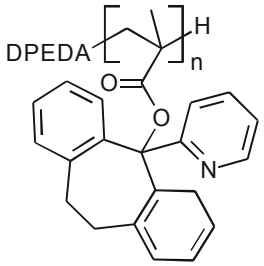
$[\alpha]_{436}^{25}$ = +472 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = +817 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).



^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = -0.25 – 0.72 (m, CH_3), 1.13-1.84, 1.95-2.54 (br. m, CH_2), 6.15-8.08 (br. m, Ar-H_{13}) 8.81 (br. S, Py-H) ppm.

9.7.5 Polymerisation von 2PyDBSMA 55 zu Polymer p52



poly-(2PyDBSMA) **p55** (MH-212)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[98] wird die Polymerisation nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 42.5 mg (0.2 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 88 mg (T = 2.275 mmol/g, 0.2 mmol, 1.0 eq) *n*BuLi und 37.02 mg (39.1 µl, 0.24 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu 1.066 g (3 mmol, 15.0 eq) 2PyDBSMA (s. 9.6.4) in 20 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 40 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 250 mL Methanol erhält man 0.983 g (89%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in THF/CH_2Cl_2 und Umfällen in 300 mL B/H (1:1 = v/v) 0.926 g (84%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 80 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode A)* liefert 28 mg PMMA **p43** (MH-214, MH-219).

Taktizität: > 99% mm.
GPC: DP = 27, PDI = 1.21.

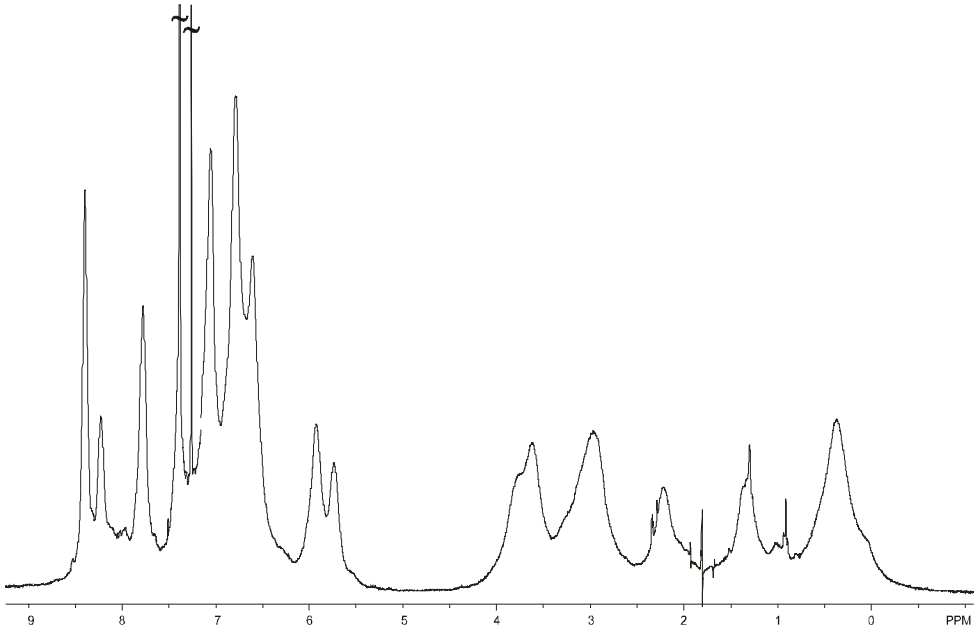
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +377 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +395 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +454 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

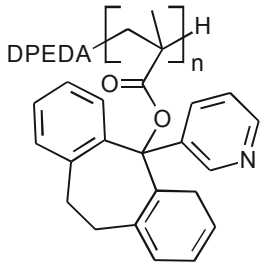
$[\alpha]_{436}^{25}$ = +825 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = +1423 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).



^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = -0.25-0.80 (m, CH_3), 1.10-1.66, 1.86-2.49 (br. m, CH_2), 2.53-4.26 (br. m, -CH_2-CH_2-), 5.46-6.15, 6.25-7.27, 7.59-7.92, 8.06-8.66 (br. m, Ar-H_{12}) ppm.

9.7.6 Polymerisation von 3PyDBSMA 56 zu Polymer p56



(+)-*poly*-(3PyDBSMA) (+)-**p56** (MH-186)
(-)-*poly*-(3PyDBSMA) (-)-**p56** (MH-150)
(*rac*)-*poly*-(3PyDBSMA) (*rac*)-**p56** (MH-153)

Darstellung von (+)-*poly*-(3PyDBSMA) (+)-p56

(MH-186): In Abwandlung der Literaturvorschrift[92] wird die Polymerisation nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 169.8 mg (0.8 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 4 mL Toluol (abs.), 337 mg (T = 2.375 mmol/g, 0.8 mmol, 1.0 eq) *n*BuLi und 148.1 mg (156.5 µL, 0.96 mmol, 1.2 eq) *(+)-PMP* (s. 9.2.1) zu

4.265 g (12 mmol, 15.0 eq) 3PyDBSMA (s. 9.6.5) in 40 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 48 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 4 mL Methanol und Fällen in 800 mL Methanol erhält man 2.854 g (67%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in THF/CH_2Cl_2 und Umfällen in 800 mL B/H (1:1 = v/v) 2.777 g (63%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 84 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode A)* liefert 21 mg PMMA **p43** (MH-350, MH-353).

Taktizität: > 99% mm.
GPC: DP = 24, PDI = 1.23.

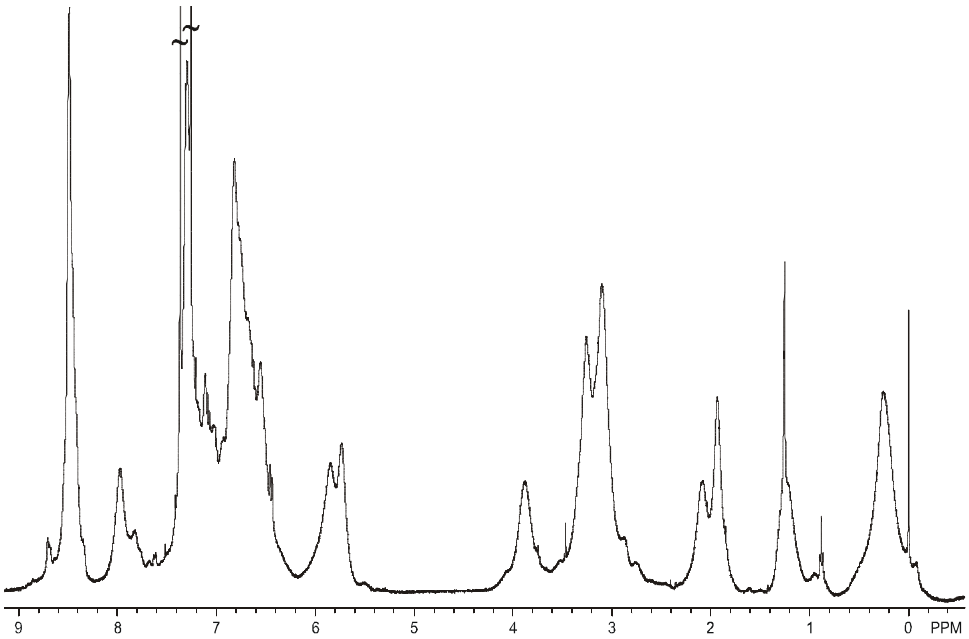
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +353 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +371 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +428 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).

$[\alpha]_{436}^{25}$ = +793 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = +1372 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).



^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 300 K): δ = -0.22-0.70 (br. s, CH_3), 1.02-1.42, 1.73-2.33 (br. m, -CH_2-), 2.66-3.51, 3.66-4.21 (br. m, br. s, -CH_2-CH_2-), 5.77-6.16, 6.25-7.56, 7.72-8.16, 8.28-8.79 (br. m, Ar-H_{12}) ppm.

Darstellung von (-)-*poly*-(3PyDBSMA) (-)-p56

(MH-150): Die Polymerisation wird nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 42.5 mg (0.2 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 86.4 mg (T = 2.315 mmol/g, 0.2 mmol, 1.0 eq) *n*BuLi und 37.02 mg (39.1 µl, 0.24 mmol, 1.2 eq) *(-)-PMP* (s. 9.2.2) zu 1.066 g (3 mmol, 15.0 eq) 3PyDBSMA (s. 9.6.5) in 10 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 48 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 300 mL Methanol erhält man 0.692 g (63%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in THF und Umfällen in 300 mL B/H (1:1 = v/v) 0.655 g (59%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 80 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode A)* liefert 19 mg PMMA **p43** (MH-169, MH-173).

Taktizität: > 99% mm.
GPC: DP = 29, PDI = 1.12.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = -392 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = -411 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = -472 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).

$[\alpha]_{436}^{25}$ = -857 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = -1474 (c = 1 in $CHCl_3$/CF_3CH_2OH = 9:1).

Die *spektroskopischen Daten* entsprechen denen von (+)-*poly*-(3PyDBSMA) (s.o.)

Darstellung von (*rac*)-*poly*-(3PyDBSMA) (*rac*)-p56

(MH-153): Die Polymerisation wird nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 42.5 mg (0.2 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 86.9 mg (T = 2.302 mmol/g, 0.2 mmol, 1.0 eq) *n*BuLi und 37.02 mg (39.1 µl, 0.24 mmol, 1.2 eq) *(rac)-PMP* (s. 9.2.3) zu 1.066 g (3 mmol, 15.0 eq) 3PyDBSMA (s. 9.6.5) in 10 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 48 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 300 mL Methanol erhält man 0.583 g (53%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in THF und Umfällen in 300 mL B/H (1:1 = v/v) 0.552 g (50%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode A)* liefert 16 mg PMMA **p43** (MH-170, MH-174).

Taktizität: > 99% mm.
GPC: DP = 31, PDI = 1.21.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = 0 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = 0 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

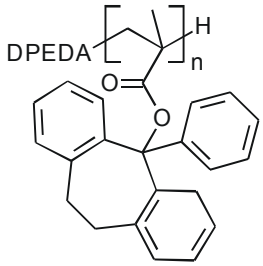
$[\alpha]_{546}^{25}$ = 0 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{436}^{25}$ = 0.1 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = 0.2 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

Die *spektroskopischen Daten* entsprechen denen von (+)-*poly*-(3PyDBSMA) (s.o.)

9.7.7 Polymerisation von PDBSMA 54 zu Polymer p54



poly-(PDBSMA) **p54** (MH-AH08)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[98] wird die Polymerisation nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 31.8 mg (0.15 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 132.7 mg (T = 1.128 mmol/g, 0.15 mmol, 1.0 eq) *n*BuLi und 27.77 mg (29.4 µl, 0.18 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu 1.015 g (3 mmol, 20.0 eq) PDBSMA (s. 9.6.8) in 20 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 3 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 250 mL Methanol erhält man 0.890 g (85%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in THF und Umfällen in 300 mL B/H (1:1 = v/v) 0.399 g (38%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 80 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode A)* liefert 17 mg PMMA **p43** (MH-260, MH-262).

Taktizität: > 99% mm.
GPC: DP = 42, PDI = 1.14.

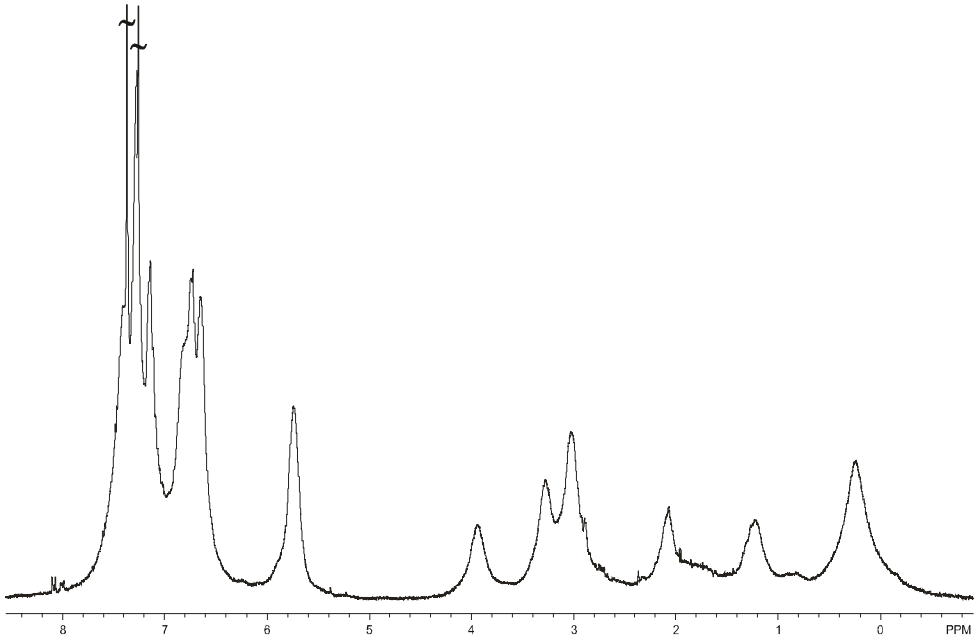
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +457 (c = 1 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +478 (c = 1 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +549 (c = 1 in THF).

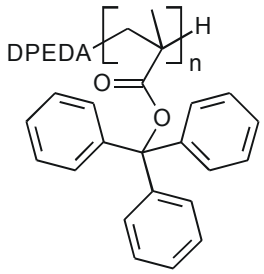
$[\alpha]_{436}^{25}$ = +992 (c = 1 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = +1695 (c = 1 in THF).



^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = -0.30-0.66 (br. s, CH_3), 1.01-1.45, 1.88-2.38 (br. m, CH_2), 2.63-3.55, 3.71-4.27 (br. m, -CH_2-CH_2-), 5.44-6.04, 6.30-6.98, 7.00-7.94 (br. m, Ar-H_{13}) ppm.

9.7.8 Polymerisation von TrMA 41 zu Polymer p41



poly-(TrMA) **p41** (MH-305)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[60] wird die Polymerisation nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 30.9 mg (0.145 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 231 mg (T = 0.628 mmol/g, 0.145 mmol, 1.0 eq) einer *n*BuLi-Maßlösung in Hexan/Pentan (abs.) und 26.9 mg (28.4 µl, 0.175 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu 0.955 g (2.91 mmol, 20.0 eq) TrMA (s. 9.6.7) in 20 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 3 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 300 mL Methanol erhält man 0.920 g

(94%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in THF und Umfällen in 300 mL B/H (1:1 = v/v) 0.871 g (86%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 80 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode A)* liefert 20 mg PMMA **p43** (MH-306, MH-307).

Taktizität: > 99% mm.
GPC: DP = 53, PDI = 1.32.

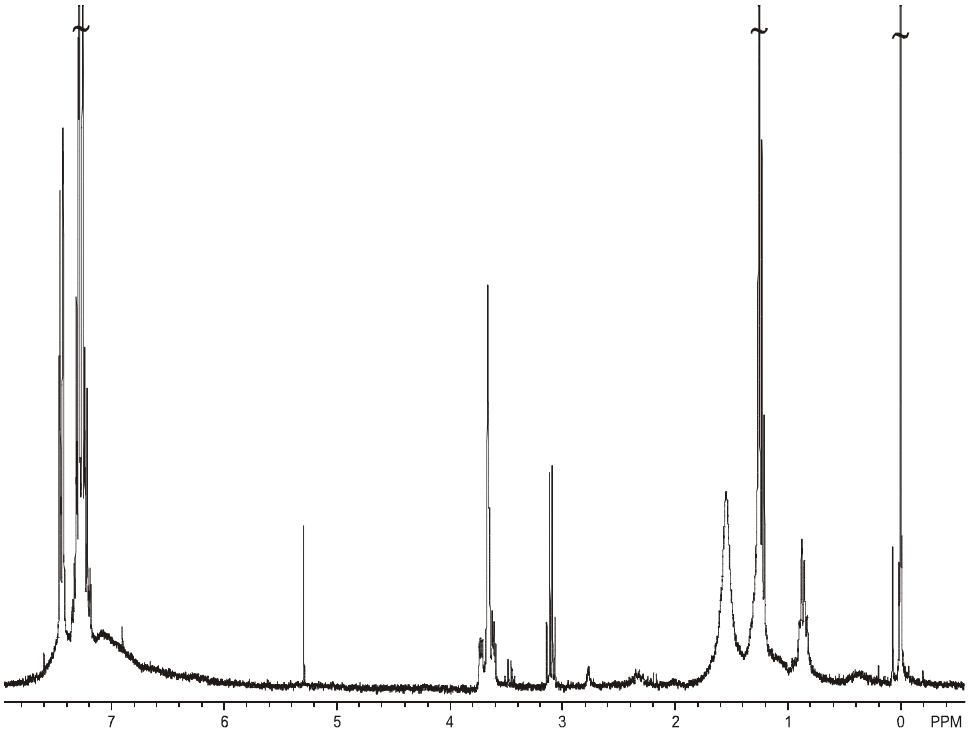
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +302 (c = 1 in THF).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +316 (c = 1 in THF).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +364 (c = 1 in THF).

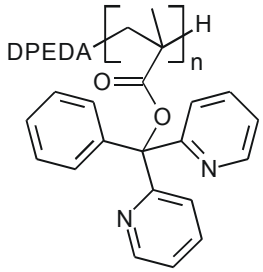
$[\alpha]_{436}^{25}$ = +675 (c = 1 in THF).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = +1191 (c = 1 in THF).



^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = 0.75-0.95, 1.16-1.38 (br. m, CH_2), 1.43-1.78 (br. s, CH_3), 6.02-7.95 (br. m, Ph-H_{15}) ppm.

9.7.9 Polymerisation von PB2PyMA 59 zu Polymer p59



poly-(PB2PyMA) **p59** (MH-227)

In Abwandlung der Literaturvorschrift[64] wird die Polymerisation nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 42.5 mg (0.2 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 83 mg (T = 2.418 mmol/g, 0.2 mmol, 1.0 eq) *n*BuLi und 37.02 mg (39.1 µl, 0.24 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu 1.322 g (4 mmol, 20.0 eq) PB2PyMA (s. 9.6.6) in 20 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 24 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 300 mL Methanol erhält man 0.496 g (37%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in Toluol/CH_2Cl_2 und Umfällen in 300 mL B/H (1:1 = v/v) 0.412 g (30%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 80 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode B)* liefert 16 mg PMMA **p43** (MH-245, MH-248).

Taktizität: > 73% mm.
GPC: DP = 40, PDI = 1.42.

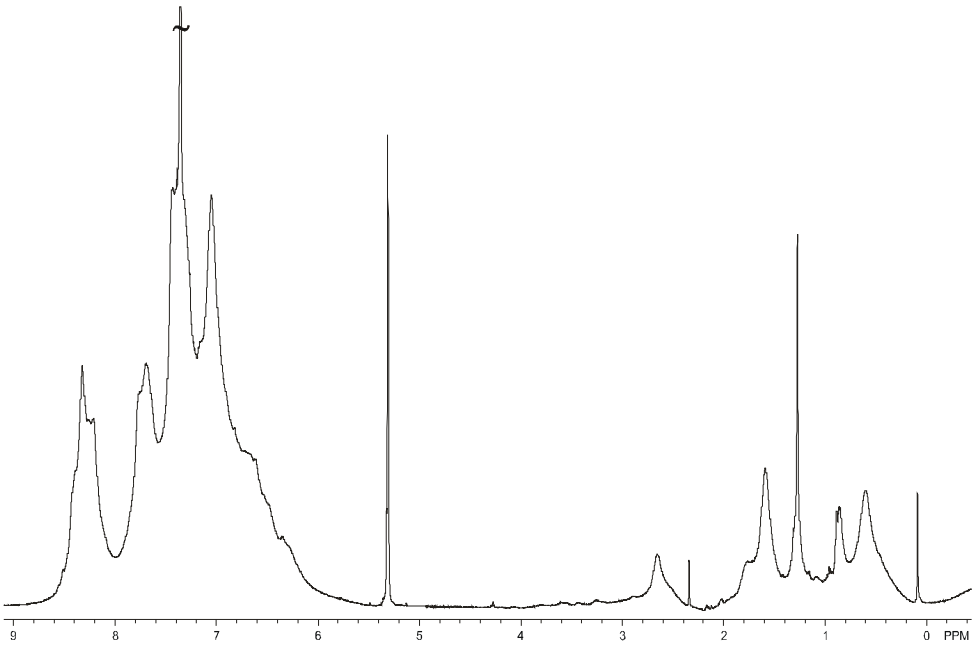
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +141 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +148 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +172 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

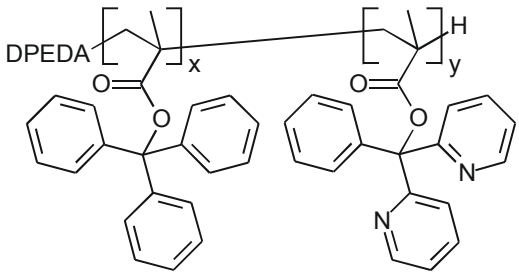
$[\alpha]_{436}^{25}$ = +320 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = +573 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).



^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz, 300 K): δ = 0.14-1.02 (br. m, CH_3), 1.12-1.39, 1.41-1.98 (br. m, CH_2), 2.37-2.95 (br. m, CH_3), 5.80-7.99, 8.00-8.70 (br. m, Ar-H_{13}) ppm.

9.7.10 Copolymerisation von PB2PyMA 59 und TrMA 41 zu Polymer p88



TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88$_{11}$** (x/y = 1:1, MH-242)

TrMA-*co*-PB2PyMA) **p88$_{21}$** (x/y = 2:1, MH-344)

Darstellung des 1:1-Copolymers (x/y = 1:1)

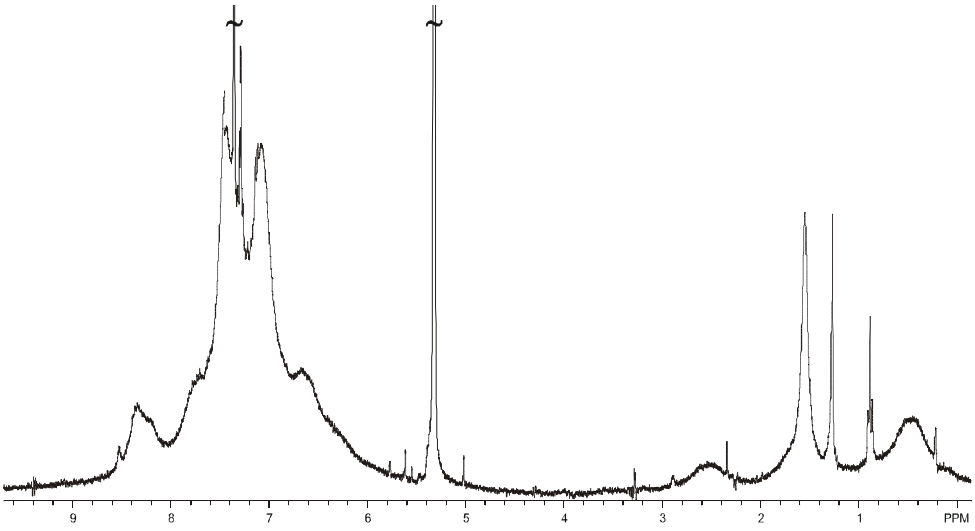
(MH-242): In Abwandlung der Literaturvorschrift[87] wird die Polymerisation nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 42.5 mg (0.2 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 78.8 mg (T = 2.520 mmol/g, 0.2 mmol, 1.0 eq) *n*BuLi und 37.02 mg (39.1 µl, 0.24 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu einer Lösung aus 0.657 g (2 mmol, 10.0 eq) TrMA (s. 9.6.7) und 0.661 g (2 mmol, 10.0 eq) PB2PyMA (s. 9.6.6) in 25 mL Toluol (abs.) wird die orange Reaktionsmischung für

16 h bei -78°C gerührt. Zu der dann erstarrten Reaktionsmischung wird langsam 10 mL Toluol (abs.) gegeben und die entstandene Lösung weitere 8 h bei –78°C gerührt.
Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 300 mL Methanol erhält man 1.218 g (90%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in Toluol/THF und Umfällen in 300 mL B/H (1:1 = v/v) 1.053 g (77%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 60 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode C)* liefert 19 mg PMMA **p43** (MH-301, MH-309).

Taktizität: 99% mm.
GPC: DP = 65, PDI = 1.26.
[TrMA]:[PB2PyMA] ber.: 50.0 : 50.0
gef.: 50.4 : 49.6.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +377 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).
$[\alpha]_{578}^{25}$ = +395 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).
$[\alpha]_{546}^{25}$ = +456 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).
$[\alpha]_{436}^{25}$ = +844 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).
$[\alpha]_{365}^{25}$ = +1494 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).



^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, 300 K): δ = 0.00-0.78 (br. s, CH_3), 0.80-0.96, 1.19-1.36, 1.37-1.95 (br. m, CH_2), 2.26-2.89 (br. m, CH_3), 5.92-8.02, 8.05-8.72 (br. m, Ar-H_{14}) ppm.

Darstellung des 2:1-Copolymers (x/y = 2:1)

(MH-344): Die Polymerisation wird nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 31.8 mg (0.15 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 212.4 mg (T = 0.706 mmol/g, 0.15 mmol, 1.0 eq) einer *n*BuLi-Maßlösung in Hexan/Pentan (abs.) und 27.8 mg (29.3 µl, 0.18 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu einer Lösung aus 0.657 g (2 mmol, 13.3 eq) TrMA (s. 9.6.7) und 0.331 g (1 mmol, 6.7 eq) PB2PyMA (s. 9.6.6) in 20 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 16 h bei -78°C gerührt. Zu der dann erstarrten Reaktionsmischung werden langsam erst 10 mL Toluol (abs.) und dann 1.5 mL Methanol gegeben und die Reaktionsmischung auf RT kommen lassen. Sobald eine homogene Lösung entsteht, wird in 300 mL Methanol gefällt. Man erhält 0.958 g (94%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in Toluol/CH_2Cl_2 und Umfällen in 300 mL B/H (1:1 = v/v) 0.867 g (85%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 82 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode C)* liefert 29 mg PMMA **p43** (MH-348, MH-350).

Taktizität: 99% mm.

GPC: DP = 76, PDI = 1.43.

[TrMA]:[PB2PyMA]	ber.:	66.7 : 33.3
	gef.:	68.9 : 31.1.

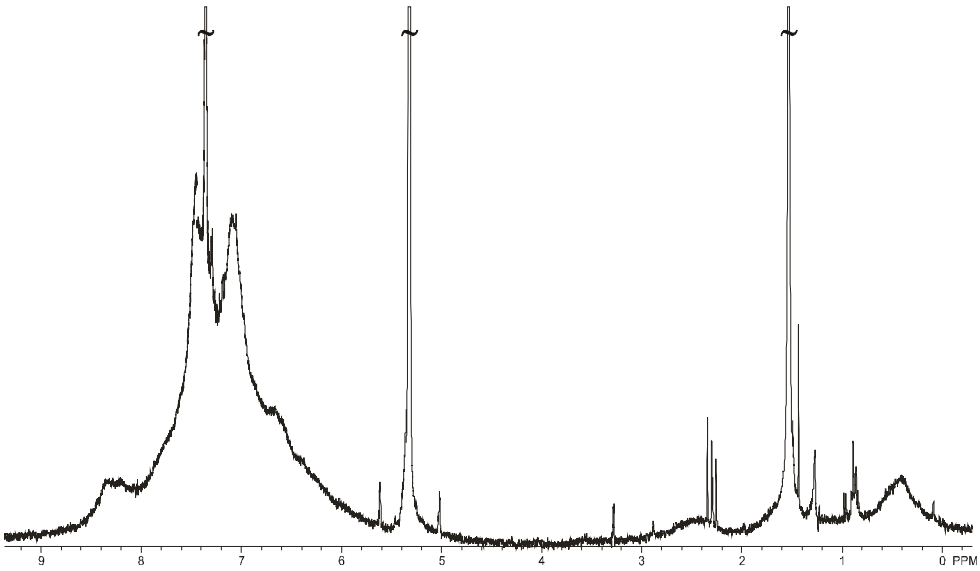
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +362 (c = 1 in CH_2Cl_2).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +379 (c = 1 in C_2HCl_2).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +436 (c = 1 in C_2HCl_2).

$[\alpha]_{436}^{25}$ = +808 (c = 1 in C_2HCl_2).

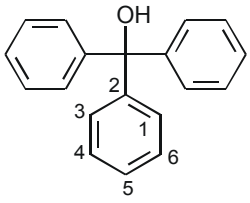
$[\alpha]_{365}^{25}$ = +1431 (c = 1 in C_2HCl_2).



^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, 300 K): δ = -0.06-0.78 (br. s, CH_3), 1.16-1.94, 2.13-2.83 (br. m, CH_2), 5.53-8.92 (br. m, Ar-H_{14}) ppm.

Spektroskopische Daten der bei der Hydrolyse abgespaltenen Produkte

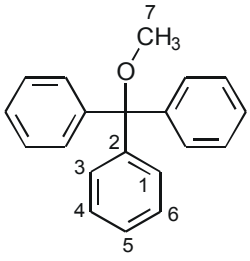
Triphenylmethanol (TrMeOH):



TrOH **89**

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = 2.827 (s, -O*H*), 7.20-7.35 (m, Ph-H_{15}) ppm.

Methyl-triphenylmethylether (TrOMe):

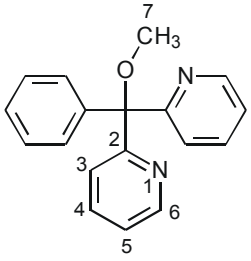


TrOMe

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = 3.056 (s, 7-H_3), 7.18-7.34, 7.40-7.48 (m, Ph-H_{15}) ppm.

*Phenyl-bis-2-pyridylmethanol **90** (PB2PyMeOH):* s. Kapitel 9.5.7.

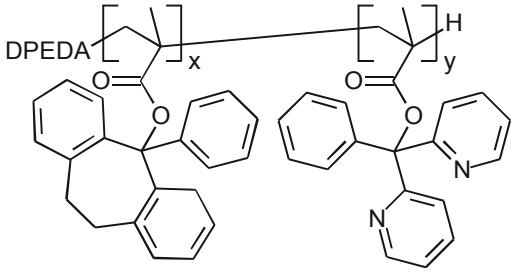
Methyl-(phenyl-bis-2-pyridylmethyl)-ether (PB2PyMeOMe):



PB2PyMeOMe

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = 3.183 (s, 7-H_3), 7.115 (ddd, 5-H_2), 7.22-7.34, 7.47-7.53 (m, Ph-H_5), 7.62-7.66 (m, 3-H_2, 4-H_2), 8.579 (ddd, 6-H_2) ppm.

9.7.11 1:1-Copolymerisation von PB2PyMA 59 und PDBSMA 59 zu Polymer p111



poly-(PDBSMA-*co*-PB2PyMA) **p111** (x/y = 1:1, MH-259)

Die Polymerisation wurde nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 42.5 mg (0.2 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 176.9 mg (T = 1.170 mmol/g, 0.2 mmol, 1.0 eq) einer *n*BuLi-Maßlösung in Hexan/Pentan (abs.) und 37.02 mg (39.1 µl, 0.24 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu einer Lösung aus 0.667 g (2 mmol, 10.0 eq) PDBSMA (s. 9.6.8) und 0.661 g (2 mmol, 10.0 eq) PB2PyMA (s. 9.6.6) in 25 mL Toluol (abs.) wird die Reaktionsmischung für 24 h bei -78°C gerührt. Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 300 mL Methanol

erhält man 1.180 g (86%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in Toluol/THF und Umfällen in 300 mL B/H (1:1 = v/v) 1.056 g (77%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 63 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode C)* liefert 19 mg PMMA **p43** (MH-302, MH-310).

Taktizität: 90% mm.

GPC: DP = 40, PDI = 1.35.

[PDBSMA]:[PB2PyMA] ber.: 50.0 : 50.0

gef.: 45.2 : 54.8.

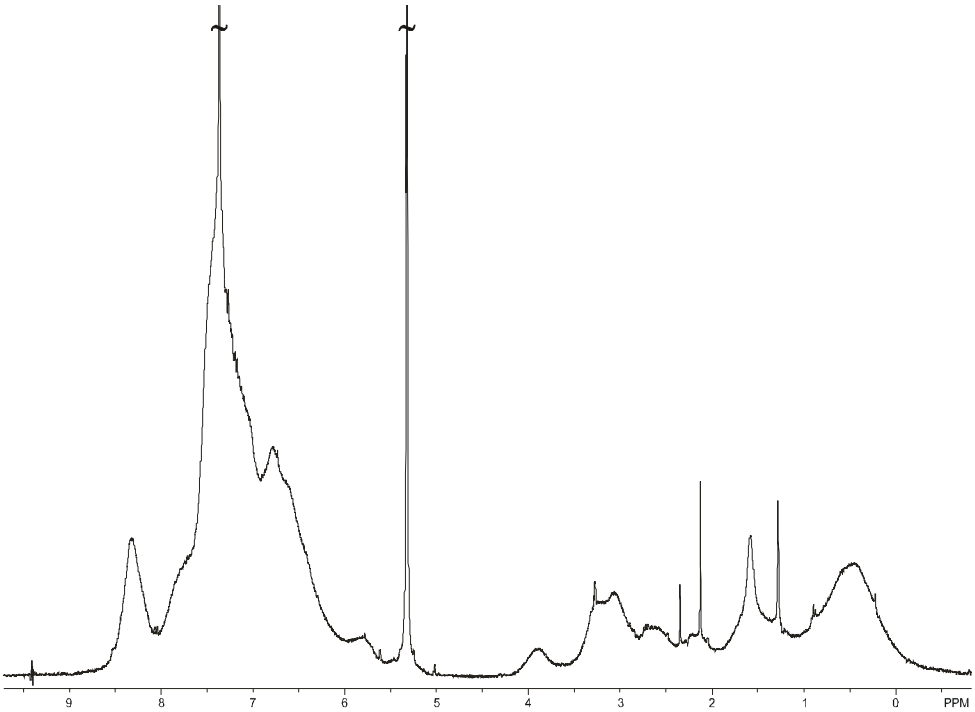
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +276 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +288 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +333 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{436}^{25}$ = +611 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{365}^{25}$ = +1070 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

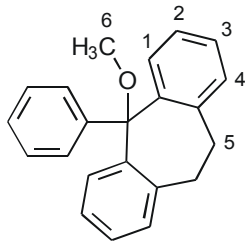


^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 300 MHz, 300 K): δ = -0.29-1.08 (br. s, CH_3), 1.13-1.91, 1.98-2.38, 2.39-2.79 (br. m, CH_2), 2.79-3.56, 3.65-4.24 (br. m, -CH_2-CH_2-), 5.56-8.03, 8.06-8.72 (br. m, Ar-H_{13}) ppm.

Spektroskopische Daten der bei der Hydrolyse abgespaltenen Produkte

Phenyl-dibenzosuberol (PDBSOH): s. Kapitel 9.5.6.

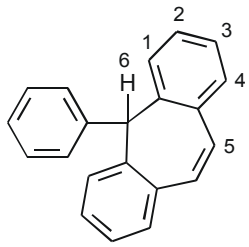
Phenyldibenzosuberyl-methylether (PDBSOMe):



PDBSOMe

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = 2.75-3.20 (m, 5-H_4), 3.044 (s, -O*H*), 6.98-7.50, 7.74-7.79 (m, Ph-H_{13}) ppm.

*Phenyldibenzosuberen **112** (PDBS):*



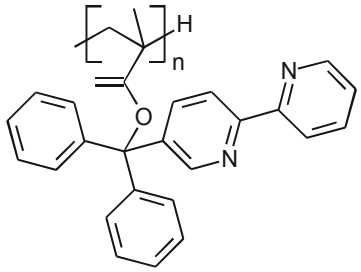
PDBS

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300 MHz, 300 K): δ = 5.361 (s, 6-H), 6.55-6.62 (m, Ph-H_2), 6.704 (s, 5-H_2), 6.97-7.50 (m, Ph-H_{11}) ppm.

*Phenyl-bis-2-pyridylmethanol **90** (PB2PyMeOH):* s. Kapitel 9.5.7.

Methyl-(phenyl-bis-2-pyridylmethyl)-ether (PB2PyMeOMe): s. Kapitel 9.7.10.

9.7.12 Polymerisation von 5BiPyDMA 116a zu Polymer p116a



5BiPyDMA **p116a** (MH-275)

Die Polymerisation wurde nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 21.2 mg (0.1 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 96.5 mg (T = 0.969 mmol/g, 0.1 mmol, 1.0 eq) einer *n*BuLi-Maßlösung in Hexan/Pentan (abs.) und 18.5 mg (19.6 µl, 0.12 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu 0.610 g (1.5 mmol, 15.0 eq) 5BiPyDMA (s. 9.6.9) in 10 mL Toluol (abs.) wird die orange Reaktionsmischung für 4 h bei -78°C gerührt und über Nacht auf 0°C erwärmt. Nach Zugabe von 1.0 mL Methanol und Fällen in 150 mL Methanol erhält man 0.195 g (31%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in Toluol und Umfällen in 150 mL B/H (1:1 = v/v) 0.035 g (5.5%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 35 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode C)* liefert 7 mg PMMA **p43** (MH-332, MH-335).

Taktizität: 50% mm.
GPC: DP = 14, PDI = 1.33.

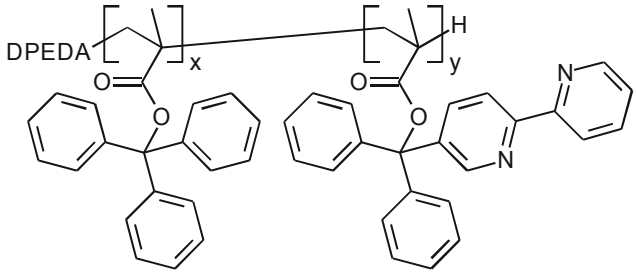
Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +15.7 (c = 0.835 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +16.3 (c = 0.835 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +18.9 (c = 0.835 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{436}^{25}$ = +32.9 (c = 0.835 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

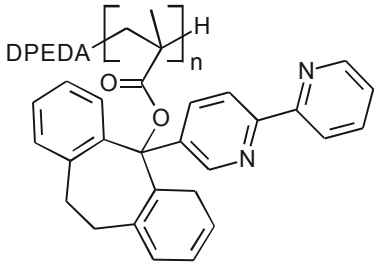
9.7.13 Versuchte Copolymerisation von 5BiPyDMA 116a und TrMA 41



poly-(TrMA-*co*-BiPyDMA) (x/y = 1:1, MH-277, MH-343)

Die Polymerisation wurde nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 21.2 mg (0.1 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 141.6 mg (T = 0.706 mmol/g, 0.1 mmol, 1.0 eq) *n*BuLi und 18.5 mg (19.6 µl, 0.12 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu einer Lösung aus 0.328 g (1 mmol, 10.0 eq) TrMA (s. 9.6.7) und 0.407 g (1 mmol, 10.0 eq) 5BiPyDMA (s. 9.6.9) in 15 mL Toluol (abs.) wird die orange Reaktionsmischung für 14 h bei -78°C gerührt. Nach Aufarbeitung der dann farblosen Lösung mit 1.5 mL Methanol und Fällen in 300 mL Methanol erhält man 39 mg (5.2%) MU Fraktion als weißen Feststoff.
Aufgrund der geringen Menge wurde das Polymer nicht weiter charakterisiert.

9.7.14 Polymerisation von 5BiPyDBSMA 116b zu Polymer p116b



poly-(BiPyDBSMA) **p116b** (MH-276, MH-278)

Die Polymerisation wurde nach *AAV 4* durchgeführt: Nach Zugabe des Basengemisches aus 18.6 mg (0.088 mmol, 1.0 eq) DPEDA (s. 9.2.4) in 1 mL Toluol (abs.), 91.8 mg (T = 0.958 mmol/g, 0.088 mmol, 1.0 eq) einer *n*BuLi-Maßlösung in Hexan/ Pentan (abs.) und 16.3 mg (19.6 µl, 0.105 mmol, 1.2 eq) (+)-PMP (s. 9.2.1) zu 0.570 g (1.318 mmol, 15.0 eq) 5BiPyDBSMA (s. 9.6.10) in 10 mL Toluol (abs.) wird die gelb-orange Reaktionsmischung für 48 h bei -78°C gerührt und über Nacht auf 0°C erwärmt.

Nach Zugabe von 1.5 mL Methanol und Fällen in 150 mL Methanol erhält man 0.163 g (27%) MU Fraktion und daraus wiederum nach Lösen in THF und Umfällen in 150 mL B/H (1:1 = v/v) 0.101 g (17%) BHU Fraktion.

Die Umesterung von 32 mg BHU-Polymer nach *AAV 5 (Methode C)* liefert 5 mg PMMA **p43** (MH-334, MH-337).

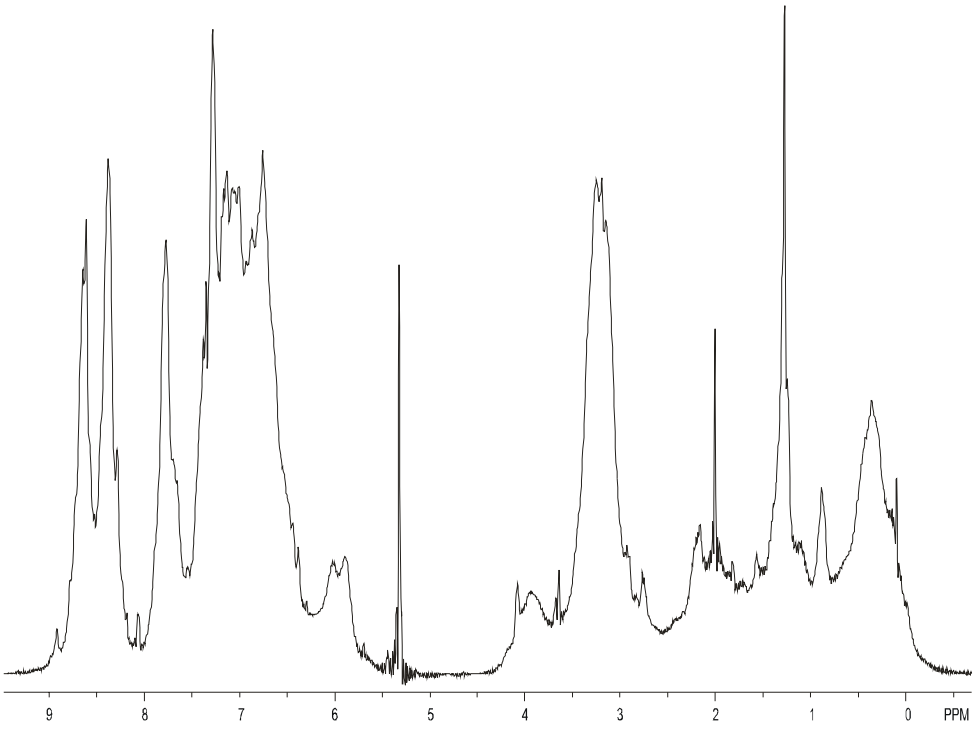
Taktizität: >99% mm.
GPC: DP = 17, PDI = 1.46.

Drehwert: $[\alpha]_D^{25}$ = +157.8 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{578}^{25}$ = +165.2(c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{546}^{25}$ = +190.0 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).

$[\alpha]_{436}^{25}$ = +352.3 (c = 1 in $CHCl_3/CF_3CH_2OH$ = 9:1).



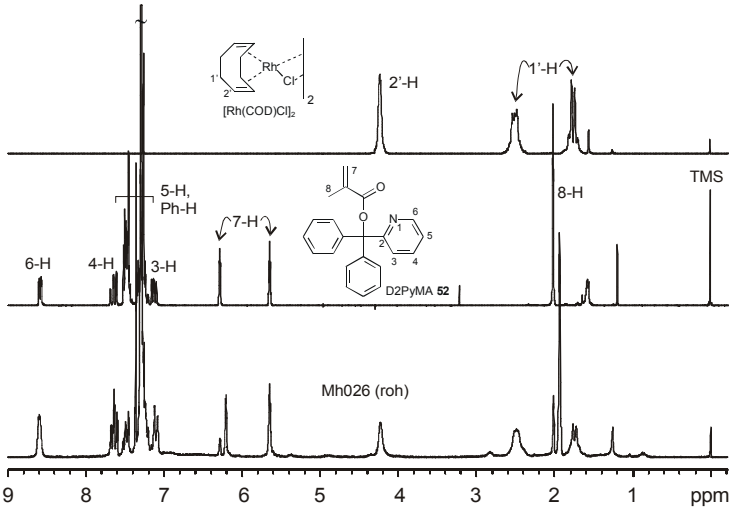
^{1}H-NMR (CD_2Cl_2, 500 MHz, 300 K): δ = -0.34-0.75 (br. m, CH_3), 0.75-0.98, 0.99-1.64, 1.75-2.51 (br. m, CH_2), 2.57-3.63, 3.70-4.32 (br. m, -CH_2-CH_2-), 5.52-6.22, 6.25-7.54, 7.57-8.03, 8.13-9.10 (br. m, Ar-H_{13}) ppm.

9.8 Untersuchungen zur Komplexierung von Rhodium

9.8.1 Versuchte Komplexierung von $[RhCl(COD)]_2$ mit D2PyMA 52

(MH-026): In einem ausgeheizten und mit Ar gefluteten Zweihalskolben (mit Stopfen und Rückflusskühler/Kernolive) werden 164.5 mg (0.50 mmol. 4.0 eq) D2PyMA (s. 9.6.2) in 5 mL Benzol (abs.) gelöst und eine Lösung von 61.5 mg (0.125 mmol, 1.0 eq) $[RhCl(COD)]_2$ in 5 mL Benzol (abs.) mit Hilfe einer Spritze zugetropft. Die Reaktionsmischung lässt man unter DC-Kontrolle zunächst 16 h bei RT, weitere 22 h bei 50°C und schließlich noch 16 h bei 70°C rühren.

Das Benzol wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht. Entsprechend den DC-Untersuchungen können nur die nicht umgesetzten Edukte nachgewiesen werden.

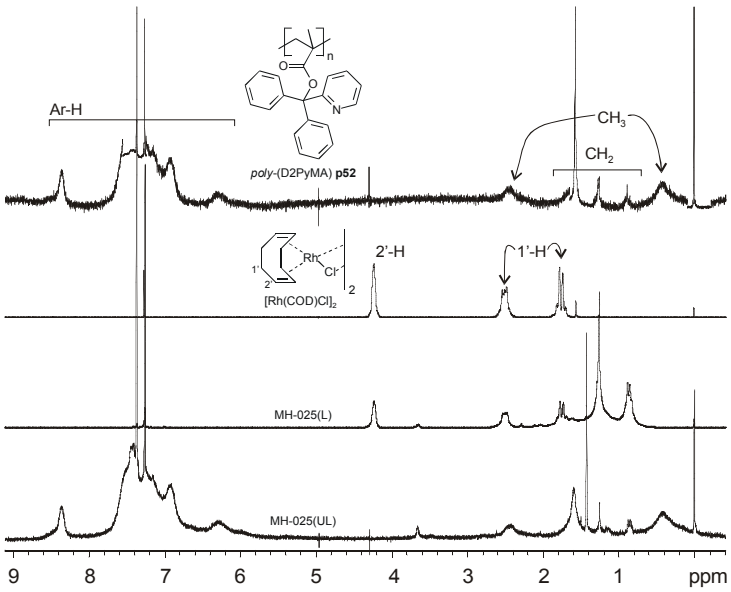


9.8.2 Versuchte Komplexierung von $[RhCl(COD)]_2$ mit *poly*-(D2PyMA) p52

Versuchte Komplexierung in CH_2Cl_2 bei 40°C

(MH-025): In einem ausgeheizten und mit Ar gefluteten Zweihalskolben (mit Stopfen und Rückflusskühler/Kernolive) werden 168 mg (0.50 mmol. 4.0 eq, bezogen auf Monomer-Einheit) *poly*-(D2PyMA) (s. 9.7.3) in 10 mL CH_2Cl_2 (abs.) gelöst, auf 40°C (Ölbadtemperatur) erwärmt und eine Lösung von 61.5 mg (0.125 mmol, 1.0 eq) $[RhCl(COD)]_2$ in insgesamt 7 mL CH_2Cl_2 (abs.) mit Hilfe einer Spritze zugetropft. Die Reaktionsmischung lässt man 22 h bei 40°C rühren.

Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit 50 mL Petrolether verdünnt, der Niederschlag abzentrifugiert, noch 2-mal mit je 40 mL Petrolether „gewaschen“ (vgl. 9.7.1) und unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Rückstandes (UL) sind nur die Signale von unkomplexiertem *poly*-(D2PyMA) zu erkennen (insbes. gibt es keine Signale von COD). Die Zentrifugenlösung (L) wird am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand enthält das nicht umgesetzte $[RhCl(COD)]_2$.



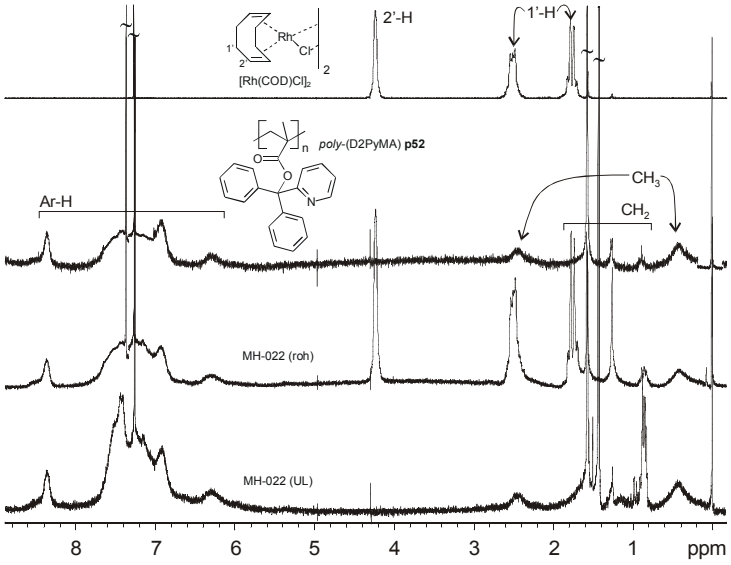
Versuchte Komplexierung in Benzol bei 70°C

(MH-022): In einem ausgeheizten und mit Ar gefluteten Zweihalskolben (mit Stopfen und Rückflusskühler/Kernolive) werden 168 mg (0.50 mmol. 4.0 eq, bezogen auf Monomer-Einheit) *poly*-(D2PyMA) (s. 9.7.3) in 15 mL Benzol (abs.) gelöst und eine Lösung von 61.5 mg (0.125 mmol, 1.0 eq) $[RhCl(COD)]_2$ in 7 mL Benzol (abs.) mit Hilfe einer Spritze zugetropft. Die Reaktionsmischung lässt man 22 h bei 70°C rühren.

Von einem Teil der Reaktionsmischung (5 mL) wird das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht (MH-022 roh).

Der Rest der Reaktionsmischung wird mit 50 mL Petrolether verdünnt, der Niederschlag abzentrifugiert, noch 2-mal mit je 40 mL Petrolether „gewaschen“ (vgl. 9.7.1) und unter Ölpumpenvakuum getrocknet. Im ^{1}H-NMR-Spektrum des Rückstandes

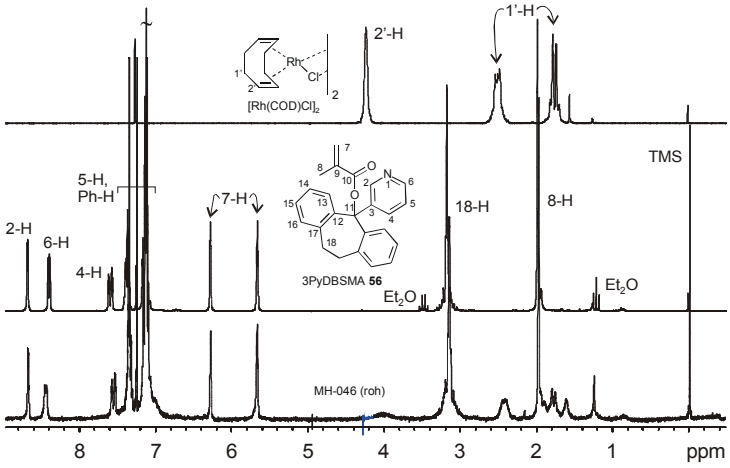
(UL) sind nur die Signale von unkomplexiertem *poly*-(D2PyMA) zu erkennen (insbes. gibt es keine Signale von COD).



9.8.3 Versuchte Komplexierung von $[RhCl(COD)]_2$ mit 3PyDBSMA 56

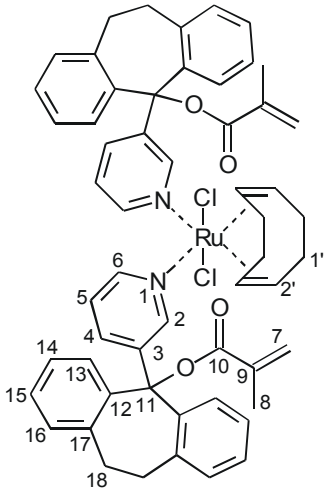
(MH-046): In einem ausgeheizten und mit Ar gefluteten Zweihalskolben (mit Stopfen und Rückflusskühler/Kernolive) werden 12.4 mg (25 µmol. 1.0 eq) $[RhCl(COD)]_2$ in 3 mL Benzol (abs.) gelöst und eine Lösung von 36.5 mg (0.1 mmol, 4.0 eq) 3PyDBSMA (s. 9.6.5) in 3 mL Benzol (abs.) mit Hilfe einer Spritze zugetropft. Die Reaktionsmischung lässt man unter DC-Kontrolle zunächst 20 h bei RT und dann 20 h bei 50°C rühren.

Anschließend wird das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht. Entsprechend den DC-Untersuchungen können nur die nicht umgesetzten Edukte nachgewiesen werden.


1'-H
2'-H
[Rh(COD)Cl]2
TMS
5-H,
Ph-H
7-H
18-H
8-H
2-H
6-H
4-H
3PyDBSMA 56
Et2O
Et2O
MH-046 (roh)
8
7
6
5
4
3
2
1
ppm

9.9 Untersuchungen zur Komplexierung von Ruthenium

9.9.1 Komplexierung von Ruthenium mit 3PyDBSMA 56



[$RuCl_2$(COD)(3PyDBSMA)$_2$] **97** (MH-049)

In einem ausgeheizten und mit Ar gefluteten Zweihalskolben (mit Stopfen und Rückflusskühler/Kernolive) werden 18.0 mg (55 µmol, 1.1 eq) [$RuCl_2$(COD)($NCCH_3$)$_2$] (s. 9.2.8) in 2 mL CH_2Cl_2 (abs.) gelöst und eine Lösung von 36.5 mg (0.1 mmol, 2.0 eq) 3PyDBSMA (s. 9.6.5) in 2 mL CH_2Cl_2 (abs.) mit Hilfe einer Spritze zugetropft. Man lässt 20 h bis zum quantitativen Umsatz des 3PyDBSMA (DC-Kontrolle) refluxieren. Anschließend wird das CH_2Cl_2 am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand ^{1}H-NMR-spektroskopisch untersucht (s. Abbildung 5.2).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 200 MHz, 300 K): δ = 1.946 (br. s, 8-H_6), 1.98-2.13 (m, 1'-H_4), 2.45-2.78 (m, 1'-H_4), 3.101 (m, 18-H_8), 3.95-4.14 (m, 2'-H_4), 5.675 (br. s, 7-H_2), 6.382 (br. s, 7-H_2), 6.815 (dd, 5-H_2), 6.90-7.40 (m, 13-H_2, 14-H_2, 15-H_2, 16-H_2), 7.456 (br. d, 4-H_2), 8.252 (d, 6-H_2), 8.749 (d, 2-H_2) ppm.

$J_{4,5}$ = 8.0 Hz, $J_{5,6}$ = 5.6 Hz.