

6. Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Alle käuflichen Reagenzien wurden von den Firmen Aldrich, Merck, und Acros bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet.^{61,93} Bei Kreuzkupplungen unter Verwendung des Katalysators [Pd(PPh₃)₄] wurden die Lösungen und Lösemittel vor Zugabe des Katalysators unter Eiskühlung durch mehrmaliges Evakuieren-Belüften mit Stickstoff entgast. Bei Kreuzkupplungen mit TMS-Acetylen wurde dieses erst nach dem Entgasen zugegeben. Der [Pd(PPh₃)₄] Katalysator wurde selbst hergestellt⁹⁴ und in der Drybox gelagert. Alle Kreuzkupplungsreaktionen und die Reaktionen mit BuLi wurden unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Als Schutzgas diente Stickstoff 4.0 und 5.0 der Firmen Linde und Messer Griesheim.

6.1.1 Analytik

NMR-Spektroskopie:

Die NMR-Spektren wurden an WH 270 MHz oder AC 500 MHz- Geräten der Firma Bruker aufgenommen, wobei als interner Standard dabei das Signal des Lösemittels selbst diente. Wenn nicht anders angegeben wurden die Messungen bei RT durchgeführt. Alle Verschiebungen sind in ppm angegeben. Die deuterierten Lösemittel wurden von der Firma Merck bzw. Deutero GmbH bezogen.

Massenspektroskopie:

Die Aufnahme von Massenspektren erfolgte mit einem Varian MAT 771 bzw. MAT 112 S.

Elementaranalyse:

Zur Elementaranalyse diente ein EA 240 der Firma Perkin-Elmer.

Schmelzpunktbestimmung:

Schmelzpunktbestimmungen wurden an einem Büchi 510 durchgeführt. Sie sind nicht korrigiert.

6.1.2 Chromatographische Verfahren

Dünnschichtchromatographie:

Sämtliche Reaktionen wurden dünnschichtchromatographisch auf DC-Fertigkarten der Firma Merck, Art. 5554, Kieselgelbeschichtung Si 60 mit Fluoreszenzindikator (F₂₅₄) verfolgt. Zur Betrachtung diente UV-Licht der Wellenlänge $\lambda = 254$ bzw. $\lambda = 366$ nm.

Präparative Säulenchromatographie:

Zur säulenchromatographischen Trennung wurde Kieselgel 60 (230-400 mesh ASTM, Korngröße 40 - 60 μm) der Firma Merck verwendet.

Analytische Gel-Permeations-Chromatographie:

Die GPC wurde mit einem Waters Assoc. 150-c Alc/GPC Chromatograph durchgeführt. Es wurde der Säulensatz Waters Styragel HR Columns verwendet. Als mobile Phase diente Tetrahydrofuran. Die Detektion erfolgte mit einem Waters 410 RI-Detektor oder mit einem 484 UV/VIS-Detektor gegen Polystyrol als Eichstandard.

Präparative Gel-Permeations-Chromatographie:

Die Trennung erfolgte auf einer Anlage der Firma Waters mit UV-Detektion. Als Laufmittel wurde THF verwendet. Als Trennsäulen dienten Waters Styragel HR Columns.

6.2 Synthesebeschreibungen

6.2.1 Verbindungen zu Kapitel 4.2

5,5'-Dichlor-[2,2']bipyridinyl (31b)

Eine Lösung von **47** (2.2 g, 8.0 mmol), **30b** (1.5 g, 8.0 mmol) und [Pd(PPh₃)₄] (300 mg, 0.24 mmol) in Toluol (abs., 15 ml) wird 24 Stunden rückflußgekocht. Die abgekühlte nun dunkle Lösung wird mit gesättigter Kaliumfluoridlösung (20 ml) versetzt und noch eine Stunde gerührt. Die gebildeten Feststoffe werden abgetrennt und gründlich mit Dichlormethan (4 x 50 ml) extrahiert. Die Phasen werden getrennt, die organischen Phasen noch zweimal mit Wasser und die vereinigten wässrigen Phasen noch einmal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach

Entfernen des Lösemittels erhaltene Rohprodukt wird aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 1.2 g (68 %), farblose Kristalle, R_f 0.66 (Ethyllessigester/Hexan 1:1), Schmp.: 190°C.

$C_{10}H_6Cl_2N_2$	ber.	C 53.36	H 2.69	N 12.45
(225.072)	gef.	52.97	2.91	12.09

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 7.76 (dd, 2 H, PyH, $^3J=8$ Hz, $^4J=2$ Hz), 8.32 (d, 2 H, PyH, $^3J=8$ Hz), 8.58 (d, 2 H, PyH, $^4J=2$ Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 121.77, 132.49, 136.68, 148.06, 153.27.

MS (EI, 60 eV) m/z (%) = 224 (100), 226 (64).

5-Brom-[2,2']bipyridinyl (39)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **31b** beschriebenen. 2-Trimethylstannylpyridin³⁹ (3.9 g, 16 mmol), **30a** (5.2 g, 22 mmol), $[Pd(PPh_3)_4]$ (560 mg, 0.5 mmol), Toluol (abs., 30 ml). Das nach Entfernen des Lösemittels erhaltene Rohprodukt wird über Kieselgel gesäult oder aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 2.2 g (58 %), farblose Kristalle, R_f 0.46 (Ethyllessigester/Hexan 1:1), Schmp.: 77°C.

Die analytischen Daten stimmen mit den Literaturdaten überein.³¹

2-Brom-5-trimethylsilyl-pyridin (43)

30a (3.0 g, 12.7 mmol) wird in Diethylether (120 ml) gelöst und bei -78°C mit einer Lösung (1.6 M) von BuLi in Hexan (8.7 ml, 14 mmol) versetzt. Nach zwei Stunden wird zu der inzwischen rotschwarzen Lösung $TMSCl$ (2.0 ml, 25 mmol) getropft. Man läßt langsam auftauen und rührt noch 3 Stunden bei RT. Zu der gelblichen Lösung gibt man vorsichtig Wasser (ca. 50 ml), trennt dann die Phasen und extrahiert die organischen Phasen noch zweimal mit Wasser und die vereinigten wässrigen Phasen noch einmal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird das erhaltene Rohprodukt durch Säulenchromatographie gereinigt oder im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 2.5 g (86 %) eines farblosen Öles. R_f 0.33 (Ethyllessigester/Hexan 1:10), Sdp.: 44°C bei 10^{-4} mbar.

$C_8H_{12}BrNSi$	ber.	228.99219
(230.177)	gef.	228.99225

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 0.26$ (s, 9H, TMS), 7.40 (d, 1H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz), 7.57 (d, 1H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz), 8.36 (s, 1H, PyH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -1.7$ (TMS), 123.5, 127.3, 133.8, 143.1.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 229 (M, 16 %), 214 (100 %), 231 (15 %), 216 (99 %).

5-Trimethylsilyl-2-trimethylstannyl-pyridin (44)

Eine Lösung von **43** (16 mmol) in DME (25 ml) wird bei 0°C tropfenweise mit einer Lösung von $\text{Na}(\text{CH}_3)_3$, hergestellt wie in der Literatur^{45a} beschrieben aus TMSnCl (3.5 g; 15 mmol) und Natrium (1.5 g) in DME (20 ml), versetzt. Es wird etwa zehn Stunden bei RT gerührt und dann das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Ethers verbleibende Rückstand wird im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 3.9 g (81 %), farblose Kristalle, Schmp.: 92°C , Sdp.: 62°C bei 2 mbar.

$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{NSiSn}$	ber.	C 42.07	H 6.74	N 4.46
(314,076)	gef.	42.22	6.47	4.34

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 0.52$ (s, 9H, TMS), 0.62 (s, 9H, TMSn), 7.43 (d, 1H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz), 7.58 (d, 1H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -9.6$ (TMS), -1.5 (TMZ), 131.1, 133.0, 138.5, 154.3, 173.6.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 314 (M, 40 %), 300 (100 %), 284 (15 %), 270 (43 %).

5,5'-Bis-trimethylsilyl-[2,2']bipyridinyl (45)

Eine Lösung von **43** (1.44 g, 6.25 mmol), **44** (1.95 g, 6.21 mmol) und $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.12 g, 0.1 mmol) in Toluol (100 ml) wird dreißig Stunden unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte, nun dunkle Lösung wird mit Kaliumhydroxydlösung (50 ml, 30%ig) versetzt und noch eine Stunde gerührt. Man trennt die Phasen und extrahiert die organischen Phasen noch zweimal mit Wasser und die vereinigten wässrigen Phasen noch einmal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösemittels erhaltene Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie gereinigt.

Ausbeute: 0.63 g (34 %), farblose Kristallplättchen, R_f 0.60 (Ethyllessigester/Hexan 1:3), Schmp.: 127°C .

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{Si}_2$	ber.	300,14780
(300.554)	gef.	300,14771

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 0.33$ (s, 18 H, TMS), 7.89 (d, 2 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz), 8.35 (d, 2 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz), 8.76 (s, 2 H, PyH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -1.4$ (TMS), 120.1, 135.2, 142.0, 153.3, 156.2.

MS (EI, 70 eV) m/z (%)=300 (M, 48 %), 285 (100 %), 73 (14 %).

5-Chlor-2-trimethylstannyl-pyridin (47)

Zu einer Lösung von **30b** (10 g, 52 mmol) in Diethylether (100 ml) wird bei -78°C tropfenweise eine Lösung (1.6 M) von BuLi (34.4 ml, 55 mmol) gegeben. Nach einer Stunde wird zu der inzwischen roten Suspension TMSnCl (12.4 g, 62 mmol) in Diethylether (20 ml) getropft. Man läßt langsam auftauen, entfernt das Lösemittel und destilliert den verbleibenden Rückstand im Vakuum.

Ausbeute: 5.1 g (38 %), farbloses Öl, Sdp.: 43°C bei 2×10^{-2} mbar.

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{ClNSn}$ (276.331)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 0.32$ (s, 9H, TMSn), 7.36 (d, 1H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz), 7.49 (d, 1H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz, $^4\text{J}=2$ Hz), 8.69 (d, 1 H, PyH, $^4\text{J}=2$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -9.51$, 131.30, 131.64, 133.05, 149.15, 171.01.

MS (EI, 80 eV) m/z (%)= 277 (31), 262 (100).

5-Brom-5'-chlor-[2,2']bipyridinyl (48)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **31b** beschriebenen. **47** (5.2 g, 19 mmol), **30a** (4.5 g, 18 mmol), $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ (0.50 g, 0.43 mmol), Toluol (abs., 40 ml). Das nach Entfernen des Lösemittels erhaltene Rohprodukt wird aus Dichlormethan/Hexan umkristallisiert.

Ausbeute: 3.4 g (67 %), farblose Kristalle, R_f 0.66 (Ethyllessigester/Hexan 1:1), Schmp.: $202-203^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{10}\text{H}_6\text{ClBrN}_2$ ber. 267.940287

(269.525) gef. 267.94421

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 7.76$ (dd, 1 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz, $^4\text{J}=2$ Hz), 7.92 (dd, 1 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz, $^4\text{J}=2$ Hz), 8.25 (d, 1 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz), 8.32 (d, 1 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz), 8.57 (d, 1 H, PyH, $^4\text{J}=2$ Hz), 8.68 (d, 1 H, PyH, $^4\text{J}=2$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 121.36$, 121.73, 122.25, 132.55, 136.69, 139.56, 148.09, 150.25, 153.35, 153.61.

MS (EI, 80 eV) m/z (%)=270 (100), 268 (75).

5-Trimethylstannyl-[2,2']bipyridinyl (49)

Eine Lösung von **39** (4.3 mmol) in DME (30 ml) wird bei RT tropfenweise mit einer Lösung von $\text{NaSn}(\text{CH}_3)_3$, hergestellt wie in der Literatur^{45a} beschrieben aus TMSnCl (2.5 g; 13 mmol) und Natrium (700 mg), in DME (20 ml) versetzt. Es wird etwa 20 Stunden bei RT gerührt und dann das Lösemittel abdestilliert. Der Rückstand wird über Kieselgel gesäult. Man erhält ein farbloses Öl.

Ausbeute: 580 mg (43 %), R_f 0.49 (Ethyllessigester/Hexan 1:3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Sn}$ ber. 320.033548
(318.975) gef. 320.03598

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0.31 (s, 9 H, TMSn), 7.24 (dt, 1 H, PyH, $^3\text{J}=6$ Hz, $^4\text{J}=1$ Hz), 7.75 (dt, 1 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz, $^4\text{J}=1$ Hz), 7.88 (dd, 1 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz, $^4\text{J}=1$ Hz), 8.31 (dd, 1 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz, $^4\text{J}=1$ Hz), 8.38 (dd, 1 H, PyH, $^3\text{J}=8$ Hz, $^4\text{J}=1$ Hz), 8.62- 8.74(m, 2 H, PyH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = -9.59, 120.75, 120.84, 123.56, 136.78, 137.53, 144.35, 149.10, 154.87, 155.64, 156.40.

MS (EI, 80 eV) m/z (%)=320 (12), 305 (100).

6.2.2 Verbindungen zu Kapitel 4.3*2-Brom-5-trimethylstannyl-pyridin (50)*

Zu einer gerührten Suspension von **30a** (25.0 g, 106 mmol) in Diethylether (700 ml) wird bei -78°C eine Lösung (1.6 M) von BuLi in Hexan (70.0 ml, 112 mmol) getropft. Nach 4 h wird zu der nun roten Lösung eine Lösung von TMSnCl (22.5 g, 112 mmol) in Diethylether (50 ml) gegeben und die Mischung langsam aufgetaut. Dann wird Wasser (300 ml) zugegeben, die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Diethylether (2 x 100 ml) und die kombinierten organischen Phasen mit Wasser (2 x 300 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel entfernt und das verbleibende Öl über Kieselgel (Ethyllessigester/Hexan 1:6) gesäult.

Ausbeute: 29.1 g (86%) eines farbloses Öls. R_f 0.56 (Ethyllessigester/Hexan 1:6); Sdp.: 65°C (5×10^{-5} mbar).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{BrNSn}$ ber. 320.91745
(320.781) gef. 320.91738

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 0.31$ (s, 9H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 7.40 (d, 1H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 7.58 (dd, 1H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz, $^4\text{J} = 2$ Hz), 8.31 (d, 1H, pyrid.-H, $^4\text{J} = 2$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -9.6, 127.7, 135.8, 142.7, 145.4, 156.6$.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 319 (7.1), 321 (10.6), 323 (6.6), 304 (68.9), 306 (100), 308 (64.5), 276 (23.0).

*2-Brom-5-jod-pyridin (52)*⁵⁴

50 (2.0 g, 6.2 mmol) wird in Chloroform (30 ml) gelöst und portionsweise mit Iod (1.6 g, 6.2 mmol) versetzt. Nach einer Stunde wird mit gesättigter Kaliumfluoridlösung (20 ml) versetzt und 30 Minuten gerührt. Man trennt die Phasen und extrahiert die organische Phase zunächst mit Natriumthiosulfatlösung (30 % ig, 20 ml) und dann mit Wasser. Die vereinigten wässrigen Phasen werden noch einmal mit Ether gewaschen und dann die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösemittels erhaltene Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt.

Ausbeute: 1.5 g (86 %), farblose Nadeln, Schmp.: 120°C

$\text{C}_5\text{H}_3\text{BrIN}$	ber.	C	21.15	H	1.07	N	4.93
(283.887)	gef.		21.23		1.04		4.75

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 7.26$ (d, 1H, PyH), 7.79 (d, 1H, PyH), 8.57 (s, 1H, PyH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 91.7$ (C-I), 130.0, 141.3, 146.4, 155.9.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 283 (M, 100 %), 204 (75 %), 156 (8 %), 129 (10 %).

4-Amino-3,5-dibrom-benzoesäureethylester (55)

Zu in Eisessig (250 ml) gelöstem **54** (15 g, 91 mmol) wird langsam (3 h) bei einer Temperatur von 65 °C Brom (29.0 g, 9.33 ml, 182 mmol) in Eisessig (50 ml) zugegeben. Man läßt einige Stunden nachrühren und gießt dann die Reaktionsmischung in Eiswasser (300 ml). Nach einer Stunde wird das ausgefallene Produkt abgetrennt und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 24 g (82 %), farblose Kristalle, Schmp.: 104°C

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{NO}_2$	ber.	C	33.47	H	2.81	N	4.34
(323.984)	gef.		33.39		2.71		4.38

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 1.73$ (t, 3H, $-\text{CH}_3$), 4.31 (q, 2H, $-\text{CH}_2$), 4.95 (s, 1H, $-\text{NH}_2$); 8.07.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 14.3$ ($-\text{CH}_3$), 61.0 ($-\text{CH}_2$), 107.3, 121.2, 133.2, 145.6, 164.4.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 323 (M, 64 %), 297 (17 %), 278 (100 %).

3,5-Dibromo-benzoessäureethylester (56)

Feingepulvertes Natriumnitrit (6.7 g, 97 mmol) wird unter Rühren langsam in konzentrierte Schwefelsäure (45 ml) eingetragen. Die Temperatur darf dabei 40 °C nicht übersteigen. Zu diesem Gemisch wird dann eine Suspension von feingepulvertem **55** (24 g, 74 mmol) in Eisessig so zugetropft, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches 20 °C nicht überschreitet (Eisbad, ca. 15 Minuten). Nach beendeter Aminzugabe rührt man noch 30 Minuten bei 10 °C nach und bringt eventuell nicht gelösten **55** durch Zugabe von etwas Toluol in Lösung. Die so erhaltene Diazoniumsalzlösung wird nun unter intensivem Rühren in eine Suspension von Kupfer (I)-oxid (42 g, 290 mmol) in wasserfreiem Ethanol (300 ml) getropft. Man rührt nach, bis kein Stickstoff mehr entweicht und gießt dann in Eiswasser (1000 ml). Nachdem das ausgefallene Kupfer abfiltriert wurde, werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase noch dreimal mit Dichlormethan (je 100 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser (100 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 17.2 g (79 %), farblose Kristalle, Schmp.: 54°C

$C_9H_8Br_2O_2$ (307.961)

1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): δ = 1.39 (t, 3H, CH_3), 4.45 (q, 2H, CH_2), 7.82 (s, 1H, Ar), 8.08 (s, 2H, Ar).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 14.2 (CH_3), 61.7 (CH_2), 122.8, 131.2, 133.5, 133.5, 138.0, 163.8.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 310 (27), 308 (51), 306 (27), 280 (73), 263 (100).

(3,5-Dibrom-phenyl)-methanol (57)

Lithiumaluminiumhydrid (0.8 g, 20 mmol) wird in Ether (abs., 70 ml) suspendiert. Zu der Suspension wird dann **56** (12 g, 40 mmol) in Ether (50 ml) so zugetropft, daß der Ether während der Zugabe leicht siedet. Man läßt 12 Stunden nachrühren und versetzt dann mit verdünnter Schwefelsäure (10 %ig) so, daß sich die gebildeten Salze gerade auflösen. Die Phasen werden getrennt und die wässrige Phase noch zweimal mit Ether und die vereinigten organischen Phasen noch einmal mit Wasser extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird aus Hexan/Methylenchlorid umkristallisiert.

Ausbeute: 9.0 g (84 %), farblose Kristalle, Schmp.: 105°C.

$C_7H_6Br_2O$ ber. C 31.62 H 2.27
(265.924) gef. 31.32 2.21

1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): δ = 2.02 (s, 1H, OH), 4.62 (s, 2H, CH₂), 7.42 (s, 2H, Ar), 7.54 ppm (s, 1H, Ar).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 63.6, 123.0, 128.3, 133.0, 144.6.

MS (EI, 70 eV) m/z (%)=266 (M, 51 %), 185 (48 %), 157 (33 %).

1,3-Dibrom-5-hexyloxymethyl-benzene (58a)

Zu einer gerührten Suspension von Natriumhydrid (4.3 g, 180 mmol) in THF (250 ml) wird tropfenweise eine Lösung von **57** (40 g, 150 mmol) in THF (50 ml) getropft. Man rührt eine Stunde bei RT und gibt dann 1-Bromhexan (39.6 g, 240 mmol) hinzu und kocht die Mischung für 24 Stunden Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird sehr vorsichtig mit Wasser versetzt bis gerade alle Salze aufgelöst sind und dann Diethylether (100 ml) zugegeben. Die Phasen werden getrennt, die wässrige Phase mit Diethylether (2 x 100 ml) und die kombinierten organischen Phasen mit gesättigter Natriumchloridlösung (100 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel entfernt und das verbleibende Öl destilliert.

Ausbeute: 44.1 g (84%), farbloses Öl, Sdp.: 127°C ($2 \cdot 10^{-2}$ mbar), R_f 0.81 (Ethyllessigester/Hexan 1:6).

$C_{13}H_{18}Br_2O$ ber. C 44.60 H 5.18
(350.09) gef. 44.63 4.98

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.90 (t, 3 H, CH₃), 1.21-1.43 (m, 6 H, γ -, δ -, ϵ -CH₂), 1.53-1.67 (m, 2 H, β -CH₂), 3.47 (t, 2 H, α -CH₂), 4.42 (s, 2 H, benzyl-CH₂), 7.42 (s, 2 H, phenyl-H), 7.56 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 14.03, 22.59, 25.79, 29.60, 31.62, 70.98, 71.20, 122.86, 128.96, 132.90, 142.84.

MS (EI, 80 eV) m/z (%)= 348 (0.9), 350 (1.7), 352 (0.8), 250 (100).

1,3-Dibrom-5-(methoxymethoxy-methyl)-benzene (58b)

Zu einer kräftig gerührten Suspension von Diphosphorpentoxid (120 g) in Tetrachlormethan (300 ml) wird eine Lösung von **57** (40.0 g, 150 mmol) in DME (480 g, 6.4 mol) getropft. Nach 10 Stunden wird vorsichtig bei 0°C mit einer wässrigen Kaliumcarbonatlösung (20%,

1000 ml) versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Dichlormethan (1 x 200 ml) und die vereinigten organischen mit Wasser (1 x 300 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel entfernt und das verbleibende Öl über Kieselgel gesäult (Ethylelessigester/Hexan 1:6).

Ausbeute: 45.2 g (97%), farbloses Öl, R_f 0.53 (Ethylelessigester/Hexan 1:6).

$C_9H_{10}Br_2O_2$	ber. C	34.87	H	3.25
(309.98)	gef.	34.69		3.16

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.40 (s, 3 H, CH_3), 4.50 (s, 2 H, CH_2), 4.69 (s, 2 H, CH_2), 7.42 (s, 2 H, phenyl-H), 7.58 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 55.41, 67.39, 95.77, 122.81, 129.05, 132.99, 141.92.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 308 (1.0), 310 (2.0), 312 (1.0), 250 (100).

2-(3,5-Dibrom-benzyloxy)-tetrahydro-pyran (58c)

Zu einer gerührten Lösung von **57** (5.00 g, 18.8 mmol) und Dihydropyran (4.00 g, 47.6 mmol) in Dichlormethan (40 ml) wird bei RT p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (36 mg) gegeben. Man rührt die Lösung 12 Stunden und versetzt dann mit Natriumhydrogencarbonat (20% v/v, 20 ml). Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Dichlormethan (1 x 20 ml) und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (1 x 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel entfernt und das verbleibende Öl über Kieselgel gesäult (Ethylelessigester/Hexan 1:6).

Ausbeute: 6.04 g (92%), farbloses Öl. R_f 0.54 (Ethylelessigester/Hexan 1:6).

$C_{12}H_{14}Br_2O_2$	ber. C	41.18	H	4.03
(350.04)	gef.	40.81		3.82

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.45-1.95 (m, 6 H, THP), 3.49-3.61 (m, 1 H, THP), 3.80-3.94 (m, 1 H, THP), 4.41 (d, 1 H, benzyl-H), 4.64-4.72 (m, 2 H, benzyl-H, THP), 7.44 (s, 2 H, phenyl-H), 7.59 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 18.96, 25.15, 30.13, 61.74, 66.87, 97.63, 122.60, 128.83, 132.62, 142.23.

MS (EI, 60 eV) m/z (%) : 348 (0.2), 350 (0.5), 352 (0.3).

2-(3-Brom-5-tributylstannyl-benzyloxy)-tetrahydro-pyran (60c)

Zu einer gerührten Suspension von **58c** (4.95 g, 14.1 mmol) in Diethylether (50 ml) wird bei -78°C eine Lösung (1.6 M) von BuLi in Hexan (9.7 ml, 15.5 mmol) getropft. Nach 2 Stunden wird TBSnCl (5.53 g, 17.0 mmol) zugegeben. Man läßt langsam auf RT auftauen, und gibt Wasser (30 ml) zu der Mischung. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Diethylether (2 x 50 ml) und die kombinierten organischen mit Wasser (1 x 100 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel entfernt und das verbleibende Öl über Kieselgel gesäult (Ethylelessigester/Hexan 1:10).

Ausbeute: 6.75 g (85%); farbloses Öl, R_f 0.55 (Ethylelessigester/Hexan 1:10).

$C_{24}H_{41}BrO_2Sn$	ber. C	51.46	H	7.38
(560.18)	gef.	51.28	7.11	

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.81-0.92 (m, 9 H, CH_3), 1.01-1.10 (m, 6 H, CH_2), 1.25-1.40 (m, 6 H, CH_2), 1.45-1.96 (m, 12 H, CH_2 , THP), 3.49-3.61 (m, 1 H, THP), 3.82-3.96 (m, 1 H, THP), 4.44 (d, 1 H, benzyl-H, 2J = 13 Hz), 4.66-4.78 (m, 2 H, benzyl-H, THP), 7.32 (s, 1 H, phenyl-H), 7.47 (s, 2 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 9.69, 13.60, 19.24, 25.41, 27.27, 28.94, 30.46, 62.03, 68.05, 97.72, 123.12, 130.17, 133.79, 137.60, 139.84, 145.03.

MS (EI, 60 eV) m/z (%) = 557 (0.4), 559 (0.7), 661 (0.4), 503 (100).

1-Brom-3-(methoxymethoxy-methyl)-5-tributylstannyl-benzene (60b)

Die Darstellung erfolgt analog zu der für **60c** beschriebenen. **58b**: (4.40 g, 14.2 mmol).

Ausbeute: 6.45 g (87%); farbloses Öl, R_f 0.60 (Ethylelessigester/Hexan 1:10).

$C_{21}H_{37}BrO_2Sn$	ber. C	48.50	H	7.17
(520.12)	gef.	48.36	6.88	

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.85-0.95 (m, 9 H, CH_3), 1.02-1.11 (m, 6 H, CH_2), 1.26-1.41 (m, 6 H, CH_2), 1.48-1.61 (m, 6 H, CH_2), 3.44 (s, 3 H, CH_3), 4.58 (s, 2 H, CH_2), 4.71 (s, 2 H, CH_2), 7.33 (s, 1 H, phenyl-H), 7.46 (s, 1 H, phenyl-H), 7.49 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 9.69, 13.59, 27.26, 28.93, 55.32, 68.45, 95.71, 123.15, 130.26, 133.85, 137.80, 139.41, 145.20.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 519 (0.6), 461 (36.7), 463 (52.8), 465 (33.8).

1-Brom-3-hexyloxymethyl-5-tributylstannyl-benzene (60a)

Die Darstellung erfolgt analog zu der für **60c** beschriebenen. **58a**: (4.74 g, 13.5 mmol).

Ausbeute: 6.77 g (89%), farbloses Öl, R_f 0.56 (Ethylelessigester/Hexan 1:20).

$C_{25}H_{45}BrOSn$	ber. C	53.60	H	8.10
(560.22)	gef.	53.69		7.81

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.79-0.96 (m, 12 H, CH_3), 1.03-1.12 (m, 6 H, butyl- CH_2), 1.24-1.48 (m, 12 H, CH_2), 1.48-1.69 (m, 8 H, CH_2), 3.48 (t, 2 H, α - CH_2), 4.47 (t, 2 H, benzyl- CH_2), 7.33 (s, 1 H, phenyl-H), 7.42 (s, 1 H, phenyl-H), 7.49 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 9.69, 13.60, 14.00, 22.60, 25.86, 27.28, 28.96, 29.70, 31.67, 70.62, 72.15, 123.13, 130.05, 133.58, 137.57, 140.27, 145.00.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 559 (1.8), 501 (79.5), 503 (100), 505 (73.2).

2-(3-Brom-5-iod-benzyloxy)-tetrahydro-pyran (61c)

Zu einer Lösung von **60c** (4.90 g, 8.80 mmol) in Chloroform (50 ml) werden bei RT kleine Portionen Iod (2.20 g, 8.80 mmol) gegeben und die Mischung für 30 min gerührt. Dann wird mit einer gesättigten Lösung von Kaliumfluorid (20 ml) und einer Lösung von Natriumcarbonat (2N, 25 ml) versetzt und die resultierende Mischung mit Chloroform (3 x 50 ml) extrahiert. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumthiosulfatlösung (50 ml) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand über Kieselgel gesäult (Ethylelessigester/Hexan 1:20).

Ausbeute: 3.22 g (92%), farbloses Öl, R_f 0.40 (Ethylelessigester/Hexan 1:20).

$C_{12}H_{14}BrIO_2$	ber. C	36.30	H	3.55
(397.04)	gef.	36.26		3.41

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.43-1.90 (m, 6 H, THP), 3.47-3.59 (m, 1 H, THP), 3.79-3.90 (m, 1 H, THP), 4.80 (d, 1 H, benzyl-H, 2J = 13 Hz), 4.62-4.71 (m, 2 H, benzyl-H, THP), 7.46 (s, 1 H, phenyl-H), 7.61 (s, 1 H, phenyl-H), 7.72 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 19.08, 25.24, 30.26, 61.94, 66.89, 94.29, 97.79, 122.76, 129.71, 134.88, 138.35, 142.37.

MS (EI, 60 eV) m/z (%) = 398 (1.3), 396 (1.2), 295 (100), 297 (91).

1-Brom-3-iod-5-(methoxymethoxy-methyl)-benzene (61b)

Die Darstellung erfolgt analog zu der für **61c** beschriebenen. **60b**: (3.50 g, 6.79 mmol).

Ausbeute: 2.21 g (91%), farbloses Öl; R_f 0.36 (Ethyllessigester/Hexan 1:20).

$C_9H_{10}BrIO_2$	ber. C	30.28	H	2.82
(356.98)	gef.	30.21		2.72

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 3.39 (s, 3 H, CH_3), 4.48 (s, 2 H, CH_2), 4.66 (s, 2 H, CH_2), 4.44 (s, 1 H, phenyl-H) 7.60 (s, 1 H, phenyl-H), 7.72 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 55.35, 67.16, 94.33, 95.68, 122.76, 129.66, 134.84, 138.47, 141.91.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 356 (9.3), 358 (9.0), 296 (47.0), 298 (45.5).

1-Brom-3-hexyloxymethyl-5-iod-benzene (61a)

Die Darstellung erfolgt analog zu der für **61c** beschriebenen. **60a**: (3.36 g, 5.98 mmol).

Ausbeute: 2.17 g (92%), farbloses Öl; R_f 0.67 (Ethyllessigester/Hexan 1:20).

$C_{13}H_{18}BrIO$	ber. C	39.32	H	4.57
(397.09)	gef.	39.53		4.26.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3), 1.21-1.45 (m, 6 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.51-1.69 (m, 2 H, β - CH_2), 3.46 (t, 2 H, α - CH_2), 4.40 (s, 2 H, benzyl- CH_2), 7.42 (s, 1 H, phenyl-H), 7.60 (s, 1 H, phenyl-H), 7.72 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 14.07, 22.60, 25.79, 29.59, 31.62, 70.94, 71.02, 94.39, 122.90, 129.61, 134.78, 138.43, 142.89.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 396 (4.8), 398 (4.7), 296 (100), 298 (98).

Die Umsetzung von **58a-c** zu **61a-c** wurde auch im größeren Maßstab durchgeführt. Dann wurden die Intermediate **60a-c** nicht isoliert. Die Abtrennung von **61a** erfolgte dann durch Destillation ($8 \cdot 10^{-3}$ mbar; Sdp.: 140°C) ohne Zugabe von Fluoridlösung.

58b: 38.5 g (124.2 mmol); Ausbeute an **61b**: 36.8 g (83%)

58a: 37.0 g (105.7 mmol); Ausbeute an **61a**: 36.1 g (85%).

Darstellung von 61c aus 58c mit Diiodethan

Zu einer gerührten Suspension von **58c** (16 g, 45.7 mmol) in Diethylether (160 ml) wird bei -78°C eine Lösung (1.6 M) von BuLi in Hexan (31 ml, 50 mmol) getropft. Nach 3 Stunden wird Diiodethan (17 g, 60.5 mmol) zugegeben. Man läßt langsam auf RT auftauen, und gibt Wasser (80 ml) zu der Mischung. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Diethylether (2 x 80 ml) und die kombinierten organischen mit Wasser (1 x 150 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel entfernt und das verbleibende Öl über Kieselgel gesäult. Man erhält ein farbloses Öl.

Ausbeute: 15.8 g (87%).

Darstellung von 61a aus 58a mit Diiodethan

Die Darstellung erfolgt analog zu der für **61c** beschriebenen. **58a**: (14 g, 114 mmol).

Ausbeute: 37.4 g (82%).

2-Brom-5-(3-brom-5-hexyloxymethyl-phenyl)-pyridin (62a)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **62c** beschriebenen. **61a**: 40.00 g (100.7 mmol); **50**: 35.54 g (110.7 mmol).

Ausbeute: 24.7 g (58%), Schmp.: 39°C , R_f 0.28 (Ethyllessigester/Hexan 1:20).

$\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{NO}$	ber. C 50.61	H 4.96	N 3.28
(427.17)	gef. 50.52	4.92	3.16

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0.89 (t, 3 H, CH_3), 1.20-1.46 (m, 6 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.53-1.70 (m, 2 H, β - CH_2), 3.51 (t, 2 H, α - CH_2), 4.52 (s, 2 H, benzyl- CH_2), 7.41 (s, 1 H, phenyl-H), 7.50- 7.56 (m, 3 H, 2 phenyl-H, 1 pyrid.-H), 7.68 (dd, 1 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz, $^4\text{J} = 2$ Hz), 8.52 (d, 1 H, pyrid. H, $^4\text{J} = 2$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = 13.96, 22.52, 25.77, 29.57, 31.56, 70.01, 71.64, 123.21, 124.42, 128.01, 128.80, 130.21, 134.45, 136.78, 138.41, 141.48, 142.11, 148.26.

MS (EI, 70 eV) m/z = 425 (5.0), 427 (9.4), 429 (4.8), 327 (100).

2-Brom-5-[3-brom-5-methoxymethoxy-methyl]-phenyl]-pyridin (62b)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **62c** beschriebenen. **61b**: 54.70 g (153.2 mmol); **50**: 51.60 g (160.8 mmol).

Ausbeute: 32.7 g (55%), langsam kristallisierendes Öl; Schmp.: 67°C; R_f 0.13 (Ethylessigester/Hexan 1:10).

$C_{14}H_{13}Br_2NO_2$ ber. C 43.44 H 3.38 N 3.61
(387.06) gef. 43.33 3.33 3.47

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 3.38 (s, 3 H, CH_3), 4.59 (s, 2 H, CH_2), 4.69 (s, 2 H, CH_2), 7.40 (s, 1 H, phenyl-H), 7.46-7.54 (m, 3 H, 2 phenyl-H, 1 pyrid.-H), 7.64 (dd, 1 H, pyrid.-H, 3J = 6 Hz, 4J = 2 Hz), 8.46 (d, 1H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 55.36, 67.88, 95.79, 123.12, 124.52, 127.93, 128.85, 130.25, 134.20, 136.68, 138.34, 141.17, 141.42, 148.13.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 385 (7.5), 387 (14.2), 389 (7.2), 327 (100).

2-Brom-5-[3-brom-5-(tetrahydro-pyran-2-yloxymethyl)-phenyl]-pyridin (62c)

Zu einer Lösung von **61c** (2.70 g, 6.90 mmol) und **50** (2.40 g, 7.60 mmol) in Toluol (15 ml) wird $Pd[(PPh_3)_4]$ (240 mg, 0.20 mmol) gegeben und die Mischung für 24 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf RT wird zuerst mit einer gesättigten Kaliumfluoridlösung (15 ml) und dann mit wässriger Natriumcarbonatlösung (2N, 25 ml) versetzt. Der gebildete Feststoff wird entfernt, die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Toluol und die kombinierten organischen mit Wasser (2 x 50 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösemittels verbleibende Rückstand wird über Kieselgel gesäult (Ethylessigester/Hexan 1:10). Man erhält ein farbloses Öl, welches langsam kristallisiert.

Ausbeute: 2.17 g (59%), Schmp.: 90°C, R_f 0.16 (Ethylessigester/Hexan 1:10).

$C_{17}H_{17}Br_2O_2N$ ber. 424.96260
gef. 424.96423

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.35-1.83 (m, 6 H, THP), 3.39-3.49 (m, 1 H, THP), 3.71-3.84 (m, 1 H, THP), 4.39 (d, 1 H, benzyl-H, 2J = 13 Hz), 4.62 (dd, 1 H, THP), 4.68 (d, 1 H, benzyl-H, 2J = 13 Hz), 7.32 (s, 1 H, phenyl-H), 7.36-7.44 (m, 3 H, 2 phenyl-H, 1 pyrid.-H), 7.56 (d, 1 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.39 (d, 1 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 18.95, 25.00, 30.07, 61.78, 67.30, 97.66, 122.84, 124.26, 127.68, 128.38, 129.97, 133.93, 136.46, 137.92, 141.13, 141.33, 147.86$.

MS (EI, 60 eV) m/z (%) = 425 (1.3), 427 (2.3), 429 (1.2), 327 (100).

5,5'-Bis-[3-brom-5-(tetrahydro-pyran-2-yloxymethyl)-phenyl]-[2,2']-bipyridinyl
(66c)

Zu einer gerührten Lösung von **62c** (780 mg, 1.80 mmol) in Diethylether (20 ml) wird bei -78°C eine Lösung (1.6 N) von BuLi in Hexan (1.2 ml, 1.9 mmol) getropft. Nach zwei Stunden wird die nun rote Lösung mit einer Lösung von TMSnCl (0.4 g, 2.0 mmol) in Diethylether (10 ml) versetzt. Nach dem Auftauen auf RT wird das Lösemittel entfernt. Zu dem verbleibenden braunen Öl wird nun eine zweite Portion **62c** (770 mg, 1.80 mmol), gelöst in Toluol (10 ml) gegeben. Nach Zugabe von $\text{Pd}[(\text{PPh}_3)_4]$ (3 mol-%) wird die Mischung für 24 h unter Rückfluß gekocht und dann auf RT abgekühlt. Dann wird zuerst mit einer gesättigten Kaliumfluoridlösung (15 ml) und dann mit wässrigem Natriumcarbonat (2N, 25 ml) versetzt. Der gebildete Feststoff wird entfernt, die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Toluol (1 x 50 ml) und die kombinierten organischen mit Wasser (2 x 50 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösemittels verbleibende Rückstand wird über Kieselgel gesäut. (Ethylessigester/Hexan 1:3) Man erhält ein gelbes Öl, welches langsam kristallisiert.

Ausbeute: 420 mg (34%), Schmp.: 144°C , R_f 0.19 (Ethylessigester/Hexan 1:3).

$\text{C}_{34}\text{H}_{34}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ber. C 58.80 H 4.94 N 4.03

(694.46) gef. 58.81 4.89 3.64

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 1.41\text{-}1.90$ (m, 12 H, THP), 3.44-3.59 (m, 2 H, THP), 3.77-3.91 (m, 2 H, THP), 4.46 (d, 2 H, benzyl-H, $^2\text{J} = 13$ Hz), 4.68 (dd, 2 H, THP), 4.77 (d, 2 H, benzyl-H, $^2\text{J} = 13$ Hz), 7.50 (s, 4 H, phenyl-H), 7.61 (s, 2 H, phenyl-H), 7.90 (dd, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz, $^4\text{J} = 2$ Hz), 8.43 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 8.80 (d, 2 H, pyrid.-H, $^4\text{J} = 2$ Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 19.22, 25.31, 30.40, 62.12, 67.78, 97.98, 120.98, 123.12, 124.71, 128.91, 130.08, 134.93, 135.10, 139.50, 141.46, 147.50, 154.88$.

MS (EI, 60 eV) m/z = 692 (10.3), 694 (20.2), 696 (11.8), 594 (100).

5,5'-Bis-[3-brom-5-(methoxymethoxy-methyl)-phenyl]-[2,2']-bipyridinyl (66b)

Die Darstellung erfolgt wie für **66c** beschrieben. **62b** erste Portion: 14.0 g (36.2 mmol); **62b** zweite Portion: 14.0 g (36.2 mmol).

Ausbeute: 7.3 g (33%), Schmp.: 143°C, R_f 0.10 (Ethyllessigester/Hexan 1:3).

$C_{28}H_{26}Br_2N_2O_4$ ber. C 54.74 H 4.27 N 4.56

(614.33) gef. 54.85 4.31 4.40

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 3.44 (s, 6 H, CH_3), 4.65 (s, 4 H, CH_2), 4.75 (s, 4 H, CH_2), 7.57 (s, 4 H, phenyl-H), 7.70 (m, 2 H, phenyl-H), 7.99 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 6 Hz, 4J = 2 Hz), 8.50 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 6 Hz), 8.89 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 55.49, 68.15, 95.92, 121.00, 123.21, 124.78, 129.14, 130.15, 134.95, 135.19, 139.65, 141.08, 147.53, 154.94.

MS (EI, 70 eV) m/z = 612 (53.4), 614 (100), 616 (55.4).

5,5'-Bis-(3-brom-5-hexyloxymethyl-phenyl)-[2,2']-bipyridinyl (66a)

Die Darstellung erfolgt wie bei **66c** beschrieben. **62a** erste Portion: 12.0 g (28.1 mmol); **62a** zweite Portion: 12.0 g (28.1 mmol).

Ausbeute: 11.0 g (56%), Schmp.: 90°C, R_f 0.19 (Ethyllessigester/Hexan 1:6).

$C_{36}H_{42}Br_2O_2N_2$ ber. C 62.23 H 6.10 N 4.03

(694.54) gef. 62.22 6.16 3.88

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.89 (t, 6 H, CH_3), 1.19-1.46 (m, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.55-1.70 (m, 4 H, β - CH_2), 3.54 (t, 4 H, α - CH_2), 4.58 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.53 (s, 4 H, phenyl-H), 7.68 (s, 2 H, phenyl-H), 7.99 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.50 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.88 (s, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 13.98, 22.55, 25.81, 29.62, 31.60, 70.97, 71.78, 120.94, 123.15, 124.49, 128.88, 129.93, 134.95, 135.09, 139.53, 141.91, 147.50, 154.90.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 692 (43.3) 694 (82.0), 696 (48.7).

6.2.3 Verbindungen zu den Kapiteln 4.4-4.6

5,5'-Bis-(3-hexyloxymethyl-5-trimethylstannyl-phenyl)-[2,2']bipyridinyl (68a)

Zu einer Lösung von $\text{NaSn}(\text{CH}_3)_3$ in DME (40 ml), hergestellt wie in der Literatur^{45a} beschrieben aus Natrium (2.5 g) und TMSnCl (12 g, 60 mmol), wird über einen Zeitraum von 20 Minuten eine Suspension von **66a** (3.5 g, 5 mmol) in DME (20 ml) getropft. Nachdem 20 Stunden bei RT gerührt wurde, wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand über Kieselgel gesäult. (Ethylessigester/Hexan 1:6).

Ausbeute: 3.1 g (71%), farblose Kristalle, R_f (Ethylessigester/Hexan 1:6): 0.20, Schmp.: 107°C.

$\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}_2$	ber. C 58.50 H 7.01 N 3.25
(862.334)	gef. 58.27 6.83 3.06

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0.37 (s, 18 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 0.89 (t, 6 H, CH_3), 1.21-1.45 (m, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.64 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.56 (t, 4 H, α - CH_2), 4.61 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.52 (s, 2 H, phenyl-H), 7.60 (s, 2 H, phenyl-H), 7.69 (s, 2 H, phenyl-H), 8.05 (dd, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz, $^4\text{J} = 2$ Hz), 8.52 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 8.94 (s, 2 H, pyrid.-H, $^4\text{J} = 2$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): δ = -9.49, 14.00, 22.55, 25.86, 29.68, 31.62, 70.71, 72.73, 120.75, 126.32, 133.42, 134.71, 135.21, 136.62, 137.18, 138.82, 143.46, 147.72, 154.54.

MS (EI) m/z (%) = 862 (23.0), 847 (100).

5,5'-Bis-[3-(methoxymethoxy-methyl)-5-trimethylstannyl-phenyl]-[2,2']bipyridinyl (68b)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **68a** beschriebenen. Natrium (1.9 g), TMSnCl (7.8 g, 39.1 mmol) in DME (20 ml), **66a** (2.0 g, 3.3 mmol) in DME (30 ml).

Ausbeute: 1.9 g (74.5 %), farblose Kristalle, R_f (Ethylessigester/Hexan 1:3): 0.49, Schmp.: 96°C.

$\text{C}_{34}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}_2$	ber. C 52.21 H 5.67 N 3.58
(782.116)	gef. 52.21 5.50 3.51

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ = 0.37 (s, 18 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 3.49 (s, 6 H, CH_3), 4.69 (s, 4 H, CH_2), 4.78 (s, 4 H, CH_2), 7.52 (s, 2 H, phenyl-H), 7.61 (s, 2 H, phenyl-H), 7.70 (s, 2 H, phenyl-H), 8.07 (dd, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz, $^4\text{J} = 2$ Hz), 8.54 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 8.95 (s, 2 H, pyrid.-H, $^4\text{J} = 2$ Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -9.44, 55.38, 69.16, 95.83, 120.80, 126.61, 133.40, 134.98, 135.29, 136.58, 137.30, 138.00, 143.72, 147.76, 154.59$.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 782 (35.4), 707 (100).

5,5'-Bis-[3-(tetrahydro-pyran-2-yloxymethyl)-5-trimethylstannyl-phenyl]-[2,2']bipyridinyl (68c)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **68a** beschriebenen. Natrium (1.9 g), TMSnCl (5.16 g, 25.9 mmol) in DME (30 ml), **66c** (1.5 g, 2.2 mmol) in DME (10 ml).

Ausbeute: 1.21 g (65.1 %), weißes Pulver, Schmp.: 126°C , R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.29, Schmp.: 96°C .

$\text{C}_{40}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4\text{Sn}_2$	ber.	C	55.85	H	5.85	N	3.25
(860.23)	gef.		55.75		5.98		2.84

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.30$ (s, 18 H, $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3$), 1.45-1.90 (m, 12 H, THP), 3.48-3.58 (m, 2 H, THP), 3.82-3.98 (m, 2 H, THP), 4.53 (d, 2 H, benzyl-H, $^2\text{J} = 13$ Hz), 4.72 (s, 2 H, THP), 4.82 (d, 2 H, benzyl-H, $^2\text{J} = 13$ Hz), 7.49 (s, 2 H, phenyl-H), 7.55 (s, 2 H, phenyl-H), 7.61 (s, 2 H, phenyl-H), 7.98 (dd, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz, $^4\text{J} = 2$ Hz), 8.49 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 8.89 (d, 2 H, pyrid.-H, $^4\text{J} = 2$ Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -9.43, 19.39, 25.45, 30.58, 62.23, 68.84, 97.96, 120.86, 126.67, 133.59, 135.07, 135.36, 136.72, 137.28, 138.45, 143.61, 147.80, 154.59$.

MS (EI, 80 eV) m/z = 862 (45.7), 847 (100).

5,5'-Bis-(3-hexyloxymethyl-5-iod-phenyl)-[2,2']bipyridinyl (69a)

Zu einer gerührten Lösung von **68a** (3.1 g, 3.6 mmol) in Chloroform (120ml) wird über einen Zeitraum von 15 Minuten bei RT portionsweise I_2 (1.8 g, 7.2 mmol) zugegeben. Nach zwei Stunden wird mit gesättigter Kaliumfluoridlösung (30 ml) versetzt. Die Mischung wird mit Kaliumcarbonat basisch gemacht, die Phasen werden getrennt, die wässrige zweimal mit Chloroform (2 x 50 ml) und die vereinigten organischen nochmals mit gesättigter Kaliumfluoridlösung (50 ml) und dann mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung (50 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel abgezogen und der verbleibende Rückstand über Kieselgel gesäult (Ethyllessigester/Hexan 1: 3). Ausbeute: 2.7 g (95 %), farblose Kristalle, R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.56, Schmp.: 112°C .

$C_{36}H_{42}I_2N_2O_2$ ber. C 54.83 H 5.37 N 3.55
(788.544) gef. 54.86 5.36 3.25

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.90 (t, 6 H, CH_3), 1.22-1.45 (m, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.58-1.70 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.52 (t, 4 H, α - CH_2), 4.54 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.60 (s, 2 H, phenyl-H), 7.78 (s, 2 H, phenyl-H), 7.92 (s, 2 H, phenyl-H), 8.00 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.51 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.90 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 14.04, 22.60, 25.85, 29.67, 31.64, 71.01, 71.73, 95.02, 121.00, 125.36, 134.96, 135.23, 136.01, 139.70, 141.87, 147.57, 154.95.

MS (EI) m/z (%) = 788 (100), 688 (32.3), 561 (26.6).

5,5'-Bis-[3-iod-5-(methoxymethoxy-methyl)phenyl]-[2,2']bipyridinyl (69b)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **69a** beschriebenen. **68b** (1.6 g, 2.1 mmol) in $CHCl_3$ (70 ml), I_2 (1.05 g, 4.1 mmol).

Ausbeute: 1.20 g (83 %), weiße Kristalle, R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:1): 0.36, Schmp.: 142°C.

$C_{28}H_{26}I_2N_2O_4$ ber. C 47.48 H 3.70 N 3.95
(708.326) gef. 47.37 3.65 3.69

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ = 3.41 (s, 6 H, CH_3), 4.60 (s, 4 H, CH_2), 4.73 (s, 4 H, CH_2), 7.56 (s, 2 H, phenyl-H), 7.72 (s, 2 H, phenyl-H), 7.88 (s, 2 H, phenyl-H), 7.94 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.47 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.84 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz): δ = 55.49, 68.03, 95.00, 95.91, 120.96, 125.50, 134.80, 135.08, 135.15, 136.11, 139.71, 141.02, 147.51, 154.92.

MS (EI, 70 eV) m/z = 708 (100), 662 (4.4), 648 (17.7).

5,5'-Bis-[3-iod-5-(tetrahydro-pyran-2-yloxymethyl)-phenyl]-[2,2']bipyridinyl (69c)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **69a** beschriebenen und liefert ein weißes Pulver. **68c** (1.2 g, 1.4 mmol) in Chloroform (30 ml), Iod (0.72 g, 2.8 mmol).

Ausbeute: 1.1 g (97 %), Schmp.: 178°C, R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.37.

$C_{34}H_{34}N_2O_4I_2$ ber. C 51.79 H 4.35 N 3.55
(408.374) gef. 51.70 4.32 3.35

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.50-1.95 (m, 12 H, THP), 3.50-3.60 (m, 2 H, THP), 3.89 (mc, 2 H, THP), 4.50 (d, 2 H, benzyl-H, 2J = 13 Hz), 4.69 (dd, 2 H, THP), 4.82 (d, 2 H,

benzyl-H, $^2J = 13$ Hz), 7.60 (s, 2 H, phenyl-H), 7.75 (s, 2 H, phenyl-H), 7.91 (s, 2 H, phenyl-H), 7.99 (dd, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 2$ Hz), 8.51 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz), 8.87 (d, 2 H, pyrid.-H, $^4J = 2$ Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 19.21, 25.30, 30.39, 62.11, 66.95, 67.65, 94.96, 97.96, 120.92, 125.46, 134.86, 135.08, 136.07, 139.57, 141.38, 147.43, 147.50, 154.82$.

MS (EI, 60 eV) $m/z = 788$ (100), 688 (70.3).

5-(3-Hexyloxymethyl-5-iodo-phenyl)-2-iodo-pyridin (70)

Zu einer Lösung von $\text{Na}(\text{CH}_3)_3$ in DME (20 ml), hergestellt wie in der Literatur^{45a} beschrieben aus Natrium (2.5 g) und TMSnCl (2.4 g, 12 mmol), wird eine Suspension von **62a** (500 mg, 1.2 mmol) in DME (10 ml) über eine Zeit von 20 min getropft. Es wird 20 Stunden bei RT gerührt wurde, das Lösemittel entfernt, der Rückstand in Chloroform (20 ml) gelöst und portionsweise mit Iod (680 mg, 2.7 mmol) versetzt. Nach zwei Stunden wird mit gesättigter Kaliumfluoridlösung (20 ml) versetzt. Die Mischung wird mit Kaliumcarbonatlösung basisch gemacht, die Phasen werden getrennt, die wässrige zweimal mit Chloroform (2 x 30 ml) und die vereinigten organischen nochmals mit gesättigter Kaliumfluoridlösung (20 ml) und dann mit einer gesättigten Natriumthiosulfatlösung (20 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel abgezogen und der verbleibende Rückstand über Kieselgel gesäult (Ethyllessigester/Hexan 1: 6). Ausbeute: 300 mg (48%), farblose Kristalle.

$\text{C}_{42}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_2\text{Sn}_2$ (862.334)

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 0.85$ (t, 3 H, CH_3), 1.27 (mc, 4 H, CH_2), 1.36 (mc, 2 H, CH_2), 1.61 (mc, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3.46 (t, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 4.48 (s, 2 H, benzyl- CH_2), 7.39-7.43 (m, 2 H, 1 phenyl-H, 1 pyrid.-H), 7.65- 7.85 (m, 3 H, 2 phenyl-H, 1 pyrid.-H), 8.50 (d, 1 H, pyrid. H, $^4J = 2$ Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 14.02, 22.52, 25.75, 29.54, 31.47, 70.93, 71.42, 95.04, 117.02, 125.07, 134.52, 134.61, 134.69, 135.88, 136.15, 136.50, 141.91, 148.78$.

MS (EI, 80 eV) $m/z = 521$ (20.0), 421 (100), 294 (70).

5,5'-Bis-(5'-brom-5,3'-bis-hexyloxymethyl-biphenyl-3-yl)-[2,2']bipyridinyl (73)

Zu einer Lösung von **66a** (1.0 g, 1.2 mmol) und **61a** (1.9 g, 4.8 mmol) in Toluol (10 ml) wird $\text{Pd}[(\text{PPh}_3)_4]$ (114 mg, 0.10 mmol) gegeben und die Mischung für 48 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf RT wird zuerst mit einer gesättigten Kaliumfluoridlösung

(15 ml) und dann mit wässriger Natriumcarbonatlösung (2N, 25 ml) versetzt. Der gebildete Feststoff wird entfernt, die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Toluol und die kombinierten organischen mit Wasser (2 x 50 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösemittels verbleibende Rückstand wird über Kieselgel gesäult (Ethyllessigester/Hexan 1:6).

Ausbeute: 550 mg (43%).

$C_{62}H_{48}Br_2N_2O_4$ ber. 1074.43079

(1075.116) gef. 1074.4351

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.87 (mc, 12 H, CH_3), 1.19-1.45 (m, 24 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.55-1.70 (m, 8 H, β - CH_2), 3.49 (t, 4 H, α - CH_2), 3.55 (t, 4 H, α - CH_2), 4.50 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 4.61 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.49 (s, 2 H, phenyl-H), 7.52 (s, 2 H, phenyl-H), 7.55 (s, 2 H, phenyl-H), 7.61 (s, 2 H, phenyl-H), 7.70 (s, 4 H, phenyl-H), 8.05 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.51 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.96 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 13.94, 22.50, 25.74, 25.80, 29.55, 29.61, 31.55, 70.77, 71.80, 72.38, 120.75, 122.84, 124.70, 125.45, 125.89, 129.03, 129.33, 135.02, 135.85, 138.23, 140.36, 140.49, 141.45, 142.52, 147.54, 154.60.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 1074 (18.8).

*5,5'-Bis-(5,3'-bis-hexyloxymethyl-5'-trimethylstannyl-biphenyl-3-yl)-
[2,2']bipyridinyl (74)*

Zu einer Lösung von $Na(CH_3)_3$ in DME (15 ml), hergestellt wie in der Literatur^{45a} beschrieben aus Natrium (2.3 g) und $TMSnCl$ (2.0 g, 10 mmol), wird eine Lösung von **73** (550 mg, 0.5 mmol) in DME (10 ml) über eine Zeit von 20 Minuten getropft. Nachdem 20 Stunden bei RT gerührt wurde, wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand über neutralem Aluminiumoxid gesäult. (Ethyllessigester/Hexan 1:10).

Ausbeute: 360 mg (43%), gelbliches Öl.

$C_{68}H_{96}N_2O_4Sn_2$ ber. C 65.71 H 7.78 N 2.25

(1242.906) gef. 65.42 7.79 1.93

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.34 (s, 18 H, $Sn(CH_3)_3$), 0.89 (mc, 12 H, CH_3), 1.22-1.50 (m, 24 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.59-1.76 (m, 8 H, β - CH_2), 3.54 (t, 4 H, α - CH_2), 3.59 (t, 4 H, α - CH_2), 4.60 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 4.68 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.50 (s, 2 H, phenyl-H), 7.59 (s, 2 H, phenyl-H), 7.62 (s, 2 H, phenyl-H), 7.64 (s, 2 H, phenyl-H), 7.67 (s, 2 H, phenyl-H), 7.79

(s, 2 H, phenyl-H), 8.11 (dd, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 2$ Hz), 8.58 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz), 9.01 (d, 2 H, pyrid.-H, $^4J = 2$ Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -9.44, 14.02, 22.60, 25.90, 29.74, 31.68, 70.72, 71.84, 72.69, 72.93, 120.93, 125.10, 125.31, 126.39, 126.78, 133.76, 134.33, 135.36, 136.42, 138.29, 138.52, 140.25, 140.39, 142.66, 143.16, 147.82, 154.79$.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 1242 (12.9), 1227 (100) $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

3-Iodophenyl boronic acid pinakolester (76)

78 (5.0 g, 15 mmol) wird in Diethylether (100 ml) gelöst und bei -78°C mit einer Lösung (1.6 M) von BuLi in Hexan (10.0 ml, 16 mmol) versetzt. Nach drei Stunden wird zu der nun trüben Lösung Triisopropylborat (5.7 g, 7.0 ml, 30 mmol) getropft. Man läßt langsam auftauen und gibt vorsichtig Wasser (ca. 50 ml) dazu, trennt dann die Phasen und extrahiert die organischen Phasen noch zweimal mit Wasser und die vereinigten wässrigen Phasen noch einmal mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösemittels wird das erhaltene Rohprodukt mit Dioxan (50 ml) gelöst und mit 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol (4.0 g, 76 mmol) versetzt. Man rührt 1 h bei 60°C und entfernt dann das Dioxan und das überschüssige 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol. Der Rückstand wird dann über Kieselgel gesäult.

Ausbeute: 2.9 g (57.8%), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.57, Schmp. 70°C .

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{BIO}_2$	ber. C	43.68	H	4.89
(329.968)	gef.	43.47		4.81

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 1.32$ (s, 12 H, ester), 7.09 (t, 1 H, phenyl-H, $^3J = 7$ Hz), 7.74 (d, 1 H, phenyl-H, $^3J = 7$ Hz), 7.76 (d, 1 H, phenyl-H, $^3J = 7$ Hz), 8.12 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): $\delta = 24.80, 84.06, 94.51, 129.61, 133.58, 140.03, 143.33$.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 330 (100).

Allgemeine Vorschrift für die Kupplung terminaler Acetylene mit Aryliodiden und Arylbromiden

Ein dickwandiger Kolben wird mit dem terminalen Acetylen, dem Aryliodid oder Bromid, Pd(PPh₃)₄ (0.02 equiv. per coupling), Kupfer(I)-iodid (0.02 equiv. per coupling), und trockenem TEA gefüllt. Für einige Umsetzungen wurde bei schlechter Löslichkeit der Edukte Toluol als Cosolvens benutzt. Der Kolben wird dreimal evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, fest verschlossen und bei 80°C für 24 Stunden gerührt. Bei Reaktionen mit TMS-Acetylen wird dieses erst nach dem Evakuieren zugegeben. Nach Abreaktion der Edukte wird das Lösemittel entfernt und der verbleibende Rückstand über Kieselgel gesäult.

5,5'-Bis-[3-hexyloxymethyl-5-(3-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)-phenyl]-[2,2]bipyridinyl (82a)

Die Umsetzung von **87** (2.1 g, 7.5 mmol) und **66a** (2 g, 2.9 mmol) in einer Mischung von TEA (30 ml) und Toluol (10 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert ein gelbliches Öl.

Ausbeute: 2.3 g (88 %), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.69.

C₇₄H₉₂N₂O₂Si₂ ber. 1053.61496 (M-C₃H₇)

(1097.73) gef. 1053.61780

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.91 (t, 6 H, CH₃), 1.17 (s, 42 H, Si(C₃H₇)₃), 1.21-1.48 (m, 12 H, γ-, δ-, ε-CH₂), 1.66 (mc, 4 H, β-CH₂), 3.54 (t, 4 H, α-CH₂), 4.59 (s, 4 H, benzyl-CH₂), 7.32 (dd, 2 H, phenyl-H, ³J = 8 Hz), 7.41-7.51 (m, 4 H, phenyl-H), 7.55 (s, 2 H, phenyl-H), 7.59 (s, 2 H, phenyl-H), 7.70 (s, 2 H, phenyl-H), 7.72 (s, 2 H, phenyl-H), 8.01 (dd, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz), 8.52 (d, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.91 (d, 2 H, pyrid.-H, ⁴J = 2 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 11.20, 14.02, 18.58, 22.58, 25.84, 29.66, 31.63, 70.85, 72.11, 89.05, 89.46, 91.36, 105.98, 120.90, 123.15, 123.84, 125.98, 128.28, 129.09, 130.17, 131.27, 131.79, 135.02, 135.42, 137.88, 140.08, 147.53, 154.79.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 1096 (3.3) 1053 (100), 659 (18.9), 531 (58.5).

5,5'-Bis-[3-(methoxymethoxy-methyl)-5-(3-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)-phenyl]-[2,2]bipyridinyl (82b)

Die Kupplung von **87** (1.2 g, 4.2 mmol) **66b** (1.0 g, 1.6 mmol) in einer Mischung aus TEA (20 ml) und Toluol (15 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert einen weißen Feststoff.

Ausbeute: 1.5 g (92 %), R_f (Ethylessigester/Hexan 1:3): 0.49, Schmp.: 78-82°C.

$C_{66}H_{76}N_2O_4Si_2$ ber. 1016.53437

(1017.516) gef. 1016.5390

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.15 (s, 42 H, $Si(C_3H_7)_3$), 3.46 (s, 6 H, CH_3), 4.69 (s, 4 H, CH_2), 4.78 (s, 4 H, CH_2), 7.32 (dd, 2 H, phenyl-H, $^3J = 7$ Hz), 7.46 (d, 2 H, phenyl-H, $^3J = 7$ Hz), 7.50 (d, 2 H, phenyl-H, $^3J = 7$ Hz), 7.59 (s, 2 H, phenyl-H), 7.62 (s, 2 H, phenyl-H), 7.69 (s, 2 H, phenyl-H), 7.76 (s, 2 H, phenyl-H), 8.07 (dd, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 2$ Hz), 8.55 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz), 8.94 (d, 2 H, pyrid.-H, $^4J = 2$ Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 11.23, 18.63, 55.50, 68.46, 89.27, 91.48, 95.88, 105.98, 118.17, 121.16, 123.09, 123.89, 124.09, 126.30, 128.35, 129.38, 130.48, 131.33, 131.91, 135.08, 135.42, 135.61, 137.96, 139.34, 147.49, 154.79.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 1016 (11.2), 974 (100).

5,5'-Bis-[3-(3-hexyloxymethyl-5-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)-5-(methoxymethoxy-methyl)-phenyl]-[2,2']bipyridinyl (82d)

Die Kupplung von **87a** (2.1 g, 7.5 mmol) **66b** (2.0 g, 2.9 mmol) in einer Mischung aus TEA (30 ml) und Toluol (5 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert ein gelbliches Öl.

Ausbeute: 2.8 g (88.6 %), R_f (Ethylessigester/Hexan 1:3): 0.36.

$C_{80}H_{104}N_2O_6Si_2$ ber. C 77.12 H 8.41 N 2.25

(1245.892) gef. 77.06 8.33 2.10

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.90 (t, 6 H, CH_3), 1.14 (s, 42 H $Si(C_3H_7)_3$), 1.23-1.42 (m, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.62 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.48 (s, 6 H, CH_3), 3.49 (t, 4 H, α - CH_2), 4.48 (s, 4 H, CH_2), 4.69 (s, 4 H, CH_2), 4.77 (s, 4 H, CH_2), 7.43 (s, 2 H, phenyl-H), 7.49 (s, 2 H, phenyl-H), 7.59 (s, 2 H, phenyl-H), 7.61 (s, 2 H, phenyl-H), 7.62 (s, 2 H, phenyl-H), 7.75 (s, 2 H, phenyl-H), 8.06 (dd, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz, $^4J = 2$ Hz), 8.55 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz), 8.95 (d, 2 H, pyrid.-H, $^4J = 2$ Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 11.24, 14.01, 18.62, 22.58, 25.80, 29.63, 31.63, 55.46, 68.48, 70.77, 71.86, 89.26, 91.39, 95.88, 105.99, 121.00, 123.15, 123.93, 124.07, 126.28, 129.36, 130.39, 130.91, 134.11, 135.22, 135.49, 138.08, 139.33, 147.62, 154.91$.

MS (FAB) m/z (%) = 1247 (4.0).

5,5'-Bis-[3-(3-hexyloxymethyl-5-triisopropylsilylethinyl-phenylethinyl)-5-(tetrahydro-pyran-2-yloxymethyl)-phenyl]-[2,2']bipyridinyl (82e)

Die Kupplung von **87a** (3.4 g, 8.6 mmol) und **66c** (2.0 g, 2.9 mmol) in einer Mischung aus TEA (40 ml) und Toluol (20 ml) liefert ein gelbliches Öl.

Ausbeute: 3.3 g (75 %), R_f (Ethylacetat/Hexan 1:3): 0.23.

$\text{C}_{86}\text{H}_{112}\text{N}_2\text{O}_6\text{Si}_2$	ber. C	77.90	H	8.51	N	2.11
(1326.022)	gef.	77.67	8.26	2.00		

^1H -NMR (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 0.88$ (t, 6 H, CH_3), 1.12 (s, 42 H, $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$), 1.29 (mc, 8 H, hexyl- CH_2), 1.37 (mc, 4 H, hexyl- CH_2), 1.52-1.66 (m, 10 H, hexyl- CH_2 /THP), 1.72 (mc, 2 H, THP), 1.77 (mc, 2 H, THP), 1.89 (mc, 2 H, THP), 3.47 (t, 4 H, α - CH_2), 3.58 (mc, 2 H, THP), 3.93 (mc, 2 H, THP), 4.45 (s, 2 H, benzyl- CH_2), 4.57 (d, 4 H, benzyl- CH_2 , $^2J = 13$ Hz), 4.77 (s, 2 H, THP), 4.88 (d, 2 H, benzyl-H, $^2J = 13$ Hz), 7.42 (s, 2 H, phenyl-H), 7.49 (s, 2 H, phenyl-H), 7.58 (s, 2 H, phenyl-H) 7.60 (s, 2 H, phenyl-H) 7.62 (s, 2 H, phenyl-H) 7.73 (s, 2 H, phenyl-H),), 8.05 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz), 8.52 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3J = 8$ Hz), 8.94 (s, 2 H, pyrid.-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): $\delta = 11.04, 11.17, 14.01, 18.58, 19.22, 22.57, 25.34, 25.78, 29.60, 30.43, 31.59, 62.08, 68.11, 70.71, 71.83, 89.12, 89.34, 91.31, 97.90, 105.93, 120.98, 123.12, 123.86, 123.92, 126.26, 129.20, 130.37, 130.86, 134.07, 135.22, 135.52, 137.88, 139.26, 139.66, 147.56, 154.76$.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 1326 (4.9), 1283 (100).

5,5'-Bis-[3-(3-ethinyl-phenylethinyl)-5-hexyloxymethyl-phenyl]-[2,2']bipyridinyl (83a)

Eine gerührte Lösung von **82a** (1.9 g, 1.7 mmol) in THF (40 ml) wird mit Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat (1.1 g, 3.5 mmol) versetzt. Nach einer Stunde wird die Mischung mit Diethylether (100 ml) und Wasser (80 ml) verdünnt und die Phasen getrennt.

Die wässrige Phase wird mit Diethylether (50 ml) und die vereinigten organischen einmal mit Wasser (50 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet, das Lösemittel entfernt und der Rückstand über Kieselgel gesäult.

Ausbeute: 1.26 g (92 %), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.46, Schmp.: 92°C.

C₅₆H₅₂N₂O₂ ber. C 85.68 H 6.67 N 3.57

(785.044) gef. 85.56 6.86 3.37

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.87 (t, 6 H, CH₃), 1.17-1.42 (m, 12 H, γ-, δ-, ε-CH₂), 1.63 (mc, 4 H, β-CH₂), 3.10 (s, 2 H, acetyl.-H), 3.50 (t, 4 H, α-CH₂), 4.56 (s, 4 H, benzyl-CH₂), 7.29 (dd, 2 H, phenyl-H, ³J = 8 Hz), 7.43 (d, 2 H, phenyl-H, ³J = 8 Hz), 7.50 (d, 2 H, phenyl-H, ³J = 8 Hz), 7.55 (s, 2 H, phenyl-H), 7.59 (s, 2 H, phenyl-H), 7.69 (s, 2 H, phenyl-H), 7.71 (s, 2 H, phenyl-H), 8.00 (dd, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz), 8.50 (d, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.91 (d, 2 H, pyrid.-H, ⁴J = 2 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 14.02, 22.59, 25.85, 29.68, 31.64, 70.91, 72.13, 77.91, 82.67, 88.88, 89.63, 120.97, 122.49, 123.33, 126.11, 128.43, 129.15, 130.22, 131.82, 131.91, 135.09, 135.15, 135.48, 137.94, 140.13, 147.57, 154.83.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 784 (50.7) 684 (85.8), 546 (44.8), 446 (100).

*5,5'-Bis-[3-(3-ethinyl-phenylethinyl)-5-(methoxymethoxy-methyl)-phenyl]-
[2,2]bipyridinyl (83b)*

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **83a** beschriebenen und liefert einen weißen Feststoff. Gesäult wurde im Gegensatz zur Vorschrift für **83a** über neutralem Aluminiumoxid. **82b** (1.4 g, 1.4 mmol) in THF (30 ml), Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat (1.1 g, 3.4 mmol).

Ausbeute: 940 mg (93 %), Schmp.: 142°C, R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.29.

C₄₈H₃₆N₂O₄ ber. 704.267508

(704.826) gef. 704.26288

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 3.11 (s, 2 H, acetylene-H), 3.45 (s, 6 H, CH₃), 4.67 (s, 4 H, CH₂), 4.78 (s, 4 H, CH₂), 7.31 (dd, 2 H, phenyl-H, ³J = 7 Hz), 7.46 (d, 2 H, phenyl-H, ³J = 7 Hz), 7.52 (d, 2 H, phenyl-H, ³J = 7 Hz), 7.59 (s, 2 H, phenyl-H), 7.64 (s, 2 H, phenyl-H), 7.70 (s, 2 H, phenyl-H), 7.75 (s, 2 H, phenyl-H), 8.09 (d, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.55 (s, 2 H, pyrid.-H, broad), 8.96 (s, 2 H, pyrid.-H, broad).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 126 MHz): $\delta = 55.39, 68.56, 77.94, 82.76, 89.05, 89.65, 96.00, 120.99, 122.64, 123.43, 124.01, 126.23, 128.40, 129.27, 130.33, 131.79, 131.92, 135.01, 135.13, 135.37, 138.11, 139.48, 147.54, 154.94$.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 704 (9.7), 644 (100), 583 (15.8), 520 (8.0).

5,5'-Bis-[3-(3-ethinyl-5-hexyloxymethyl-phenylethinyl)-5-(methoxymethoxymethyl)-phenyl]-[2,2']bipyridinyl (83d)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **83a** beschriebenen und liefert ein Öl, welches langsam kristallisiert. **82d** (960 mg, 0.77 mmol) in THF (20 ml) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat (0.58 g, 1.85 mmol).

Ausbeute: 665 mg (92 %), R_f (Ethylessigester/Hexan 1:1): 0.39, Schmp.: 62°C.

$\text{C}_{62}\text{H}_{64}\text{N}_2\text{O}_6$	ber. C 79.80 H 6.91 N 3.00
(933.202)	gef. 79.40 6.99 2.94

^1H -NMR (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.86$ (t, 6 H, CH_3), 1.19-1.41 (m, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.58 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.11 (s, 2 H, acetyl.-H), 3.44 (s, 6 H, CH_3), 3.45 (t, 4 H, α - CH_2), 4.41 (s, 4 H, CH_2), 4.63 (s, 4 H, CH_2), 4.73 (s, 4 H, CH_2), 7.40 (s, 2 H, phenyl-H), 7.59 (s, 2 H, phenyl-H), 7.52 (s, 2 H, phenyl-H) 7.58 (s, 2 H, phenyl-H) 7.59 (s, 2 H, phenyl-H) 7.69 (s, 2 H, phenyl-H), 7.98 (dd, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz, $^4\text{J} = 2$ Hz), 8.49 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 8.89 (d, 2 H, pyrid.-H, $^4\text{J} = 2$ Hz).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 13.94, 22.48, 25.69, 25.52, 31.52, 55.30, 68.29, 70.67, 71.58, 77.67, 82.61, 88.96, 89.36, 95.71, 120.83, 122.40, 123.17, 123.80, 126.10, 129.12, 130.23, 130.65, 130.78, 133.93, 134.95, 135.16, 137.84, 139.20, 139.42, 147.39, 154.68$.

MS (FAB) m/z (%) = 933 (34.3).

5,5'-Bis-[3-(3-ethinyl-5-hexyloxymethyl-phenylethinyl)-5-(tetrahydro-pyran-2-yloxymethyl)-phenyl]-[2,2']bipyridinyl (83e)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **83a** beschriebenen und liefert ein gelbliches Öl. **82e** (3.2 g, 2.4 mmol), THF (50 ml), Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat (1.7 g, 5.3 mmol).

Ausbeute: 2.2 g (92 %), R_f (Ethylessigester/Hexan 1:3): 0.07

$\text{C}_{68}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_6$	ber. C 80.60 H 7.16 N 2.76
(1013.332)	gef. 80.48 7.08 2.70

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): $\delta = 0.86$ (t, 6 H, CH_3), 1.29 (mc, 8 H, hexyl- CH_2), 1.36 (mc, 4 H, hexyl- CH_2), 1.60 (mc, 10 H, hexyl- CH_2 /THP), 1.70 (mc, 2 H, THP), 1.76 (mc, 2 H, THP), 1.86 (mc, 2 H, THP), 3.10 (s, 2 H, acetylene-H), 3.45 (t, 4 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 3.57 (mc, 2 H, THP), 3.92 (mc, 2 H, THP), 4.44 (s, 2 H, benzyl- CH_2), 4.55 (d, 4 H, benzyl- CH_2 , $^2\text{J} = 13$ Hz), 4.76 (s, 2H, THP), 4.86 (d, 2 H, benzyl-H, $^2\text{J} = 13$ Hz), 7.39 (s, 2 H, phenyl-H), 7.49 (s, 2 H, phenyl-H), 7.55 (s, 2 H, phenyl-H) 7.58 (s, 2 H, phenyl-H) 7.60 (s, 2 H, phenyl-H) 7.69 (s, 2 H, phenyl-H), 8.01 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 9$ Hz), 8.50 (d, 2 H, pyrid.-H, $^3\text{J} = 9$ Hz), 8.91 (s, 2 H, pyrid.-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 126 MHz): $\delta = 13.99, 19.20, 22.53, 25.30, 25.73, 29.56, 30.40, 31.56, 62.05, 68.06, 70.72, 71.67, 77.83, 82.61, 88.89, 89.47, 97.88, 120.94, 122.43, 123.25, 123.79, 126.25, 129.13, 130.33, 130.77, 130.86, 134.01, 135.16, 135.42, 137.83, 139.42, 139.64, 147.50, 154.70$.

MS (FAB) m/z (%) = 1013 (11.3).

1-Brom-3-trimethylsilylethynyl-benzene (85)

Die Kupplung von **84** (12.9 g, 44 mmol) und TMS-Acetylen (4.54 g, 46.24 mmol) in TEA (60 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert ein farbloses Öl.

Ausbeute: 8.7 g (78 %), R_f (Hexan): 0.53

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{BrSi}$ ber. 251.99699

(253.215) gef. 251.99586

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.35$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 7.15 (dd, 1 H, phenyl-H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 7.37 (d, 1 H, phenyl-H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 7.41 (d, 1 H, phenyl-H, $^3\text{J} = 8$ Hz), 7.60 (s, 1 H, phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -0.15, 95.81, 103.26, 121.987, 125.07, 129.60, 130.34, 131.58, 134.65$.

MS (EI) m/z (%) : 254 (22.6), 252 (22.4), 239 (100), 237 (99.3).

1-Brom-3-hexyloxymethyl-5-triisopropylsilylethynyl-benzene (85a)

Die Kupplung von **61a** (28 g, 70 mmol) und TIPS-Acetylen (13 g, 73 mmol) in TEA (200 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) ergibt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 29 g (94 %), R_f (Ethylessigester/Hexan 1:20): 0.61, Sdp.: 215°C bei 3×10^{-1} mbar).

$\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{BrOSi}$ ber. 450.195356

(451.561) gef. 450.19833.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.88$ (t, 3 H, CH_3), 1.13 (s, 21 H, $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$), 1.23-1.42 (m, 6 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.59 (mc, 2 H, β - CH_2), 3.46 (t, 2 H, α - CH_2), 4.42 (s, 2 H, benzyl- CH_2), 7.34 (s, 1 H, phenyl-H), 7.44 (s, 1 H, phenyl-H), 7.51 (s, 1 H, phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = 11.25$, 14.02, 18.62, 22.60, 25.82, 29.62, 31.64, 70.87, 71.56, 92.22, 105.30, 122.02, 125.35, 129.46, 130.37, 133.62, 140.99.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 452 (8.1), 450 (7.7), 409 (100), 407 (94.7).

1-Triisopropylsilylethynyl-3-trimethylsilylethynyl-benzene (86)

Die Kupplung von **85** (17 g, 67 mmol) und TIPS-Acetylen (15.9 g, 87 mmol) in TEA (120 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) ergibt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 21.9 g (92 %), R_f (Hexan): 0.45.

$\text{C}_{22}\text{H}_{34}\text{Si}_2$ ber. 354.21969
 gef. 354.21991.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.29$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.16 (s, 21 H, $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$), 7.25 (dd, 1 H, phenyl-H, $^3J = 8$ Hz), 7.39-7.46 (m, 2 H, phenyl-H), 7.61 (s, 1 H, phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -0.09$, 11.30, 18.66, 91.21, 94.78, 104.14, 106.09, 123.38, 123.76, 128.14, 131.65, 131.92, 135.32.

MS (EI) m/z (%) : 354 (13.4), 339 (5.99), 311 (100).

1-Hexyloxymethyl-3-triisopropylsilyl-5-trimethylsilylethynyl-benzene (86a)

Die Kupplung von **85a** (4.78 g, 10.6 mmol) und TMS-Acetylen (2.1 g, 21.2 mmol) in TEA (60 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) ergibt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 4.8 g (97%), R_f (Ethyleessigester/Hexan 1:20): 0.59.

$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{OSi}_2$ ber. 468.32437
(468.874) gef. 468.32843

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): $\delta = 0.24$ (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.89 (t, 3 H, CH_3), 1.12 (s, 21 H, $\text{Si}(\text{C}_3\text{H}_7)_3$), 1.24-1.42 (m, 6 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.60 (mc, 2 H, β - CH_2), 3.45 (t, 2 H, α - CH_2), 4.41 (s, 2 H, benzyl- CH_2), 7.39 (s, 2 H, phenyl-H), 7.50 (s, 1 H, phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 63 MHz): $\delta = -0.13$, 11.27, 14.02, 18.63, 22.60, 25.84, 29.64, 31.65, 70.72, 71.87, 91.17, 94.75, 104.11, 106.03, 123.33, 123.77, 130.76, 130.95, 134.37, 139.13.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 468 (7.5) 425 (100).

1-Ethynyl-3-triisopropylsilylethinyl-benzene (87)

Zu einer gerührten Lösung von **86** (3.6 g, 10 mmol) in einer Mischung von THF (60 ml) und Methanol (60 ml) wird eine katalytische Menge 1M Natriumhydroxidlösung gegeben. Wenn das Edukt vollständig verbraucht ist, wird die Reaktionsmischung mit Diethylether (100 ml) und Brine (60 ml) versetzt. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Diethylether (50 ml) und die kombinierten organischen ein mal mit Brine (50 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel entfernt und der verbleibende Rückstand über Kieselgel gesäut (Hexan). Man erhält ein farbloses Öl.

Ausbeute: 2.7 g (94 %), R_f (Hexan): 0.46, Sdp.: 115°C (2×10^{-1} mbar).

$C_{19}H_{26}Si$	ber.	282.18038
(282.507)	gef.	282.18457

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 1.17 (s, 21 H, $Si(C_3H_7)_3$), 3.10 (s, 1 H, acetyl.-H), 7.28 (dd, 1 H, phenyl-H, 3J = 8 Hz), 7.45 (mc, 2 H, phenyl-H), 7.62 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 11.25, 18.63, 77.72, 82.74, 91.51, 105.88, 122.30, 123.84, 128.25, 131.79, 132.22, 135.52.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) : 282 (16.1), 239 (100).

1-Etynyl-3-hexyloxymethyl-5-triisopropylsilylethinyl-benzene (87a)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **87** beschriebenen und liefert ein leicht gelbes Öl. **86a** (4.4 g, 9.4 mmol).

Ausbeute: 3.24 g (87 %), R_f (Ethylester/Hexan 1:20): 0.51.

$C_{26}H_{40}OSi$	ber.	C	78.72	H	10.16
(396.691)	gef.		78.30		9.78

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ = 0.88 (t, 3 H, CH_3), 1.11 (s, 21 H $Si(C_3H_7)_3$), 1.23-1.39 (m, 6 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.60 (mc, 2 H, β - CH_2), 3.06 (s, 1 H, acetyl.-H), 3.44 (t, 2 H, α - CH_2), 4.41 (s, 2 H, benzyl- CH_2), 7.40 (s, 1 H, phenyl-H), 7.42 (s, 1 H, phenyl-H), 7.51 (s, 1 H, phenyl-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 126 MHz): δ = 11.21, 14.03, 18.60, 22.60, 25.81, 29.62, 31.64, 70.74, 71.77, 77.64, 82.70, 91.41, 105.83, 122.29, 123.85, 130.83, 131.22, 134.56, 139.24.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 396 (11.4) 353 (100).

Macroyclus 88a

Eine Lösung von **69a** (814 mg, 1.05 mmol), **83a** (821 mg, 1.05 mmol) in einer Mischung aus TEA (360 ml) und Toluol (360 ml) wird sorgfältig entgast. Nach Zugabe von Pd[(PPh₃)₄] (48 mg, 0.04 equiv.) und Kupfer(I)iodid (8 mg, 0.04 equiv.) wird die Mischung unter Stickstoff bei 60°C für 4 Tage gerührt und dann weitere 24 Stunden bei 95°C. Nach dem Abkühlen wird die orange Suspension mit einer Lösung von Kaliumcyanid (300 mg) in Wasser (100ml) behandelt, wobei die Farbe zu weiß wechselt. Die Mischung wird dann filtriert und der unlösliche Rückstand mit Toluol (2x50 ml) gewaschen. Die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Toluol (50 ml) und die vereinigten organischen Phasen mit Wasser (100 ml) gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel entfernt. Aus dem verbleibendem Rückstand kann der Cyclus **88a** mittels präparativer GPC abgetrennt werden. Nach der Gefriertrocknung aus Benzol wird ein weißes Pulver erhalten.
Ausbeute: 383 mg (28 %).

C₉₂H₉₂N₄O₄ ber. C 83.85 H 7.04 N 4.25

(1317.772) gef. C 83.52 H 7.37 N 3.88

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.85 (t, 12 H, CH₃), 1.16-1.46 (m, 24 H, γ-, δ-, ε-CH₂), 1.62 (mc, 8 H, β-CH₂), 3.50 (t, 8 H, α-CH₂), 4.49 (s, 8 H, benzyl-CH₂), 7.26 (dd, 2 H, phenyl-H, ³J = 8 Hz), 7.41 (mc, 8 H, phenyl-H), 7.46 (s, 4 H, phenyl-H), 7.60 (s, 4 H, phenyl-H), 7.68 (s, 2 H), 7.89 (dd, 4 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz), 8.39 (d, 4 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.80 (d, 4 H, pyrid.-H, ⁴J = 2 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 14.06, 22.63, 25.91, 29.74, 31.70, 70.93, 72.23, 89.11, 89.73, 120.91, 123.44, 123.85, 125.59, 128.44, 129.18, 129.86, 131.07, 134.80, 134.91, 135.24, 137.53, 139.94, 147.31, 154.70.

MS (FAB+) m/z (%)=1318 (26.1), 1317 (21.7), 1319 (24.8).

Macroyclus 88d

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **88a** beschriebenen. **83d** (670 mg, 0.72 mmol), **66b** (510 mg, 0.72 mmol), TEA (250 ml), Toluol (250 ml), Pd[(PPh₃)₄] (33.3 mg, 0.04 equiv.) und Kupfer(I)iodid (5.5 mg, 0.04 equiv.). Nach der Gefriertrocknung aus Benzol wird ein weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 251 mg (25 %).

C₉₀H₈₈N₄O₁₀ (1385.712)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 0.90 (t, 6 H, CH₃, ³J = 8 Hz), 1.32 (mc, 8 H, γ -, δ -CH₂), 1.40 (mc, 4 H, ϵ -CH₂), 1.66 (mc, 4 H, β -CH₂), 3.46 (s, 12 H, CH₃), 3.51 (t, 4 H, ³J = 8 Hz, α -CH₂), 4.50 (s, 4 H, benzyl-CH₂), 4.68 (s, 8 H, CH₂), 4.78 (s, 8 H, CH₂), 7.49 (s, 4 H, phenyl-H), 7.55 (s, 4 H, phenyl-H), 7.61 (s, 4 H, phenyl-H), 7.75 (s, 6 H, phenyl-H), 8.09 (d, 4 H, ³J = 8 Hz), 8.56 (broad s, 4 H, pyrid.-H), 8.96 (broad s, 4 H, pyrid.-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 13.98, 22.54, 25.77, 29.60, 31.60, 55.35, 68.33, 70.75, 71.82, 89.01, 89.29, 95.70, 120.64, 123.16, 123.64, 125.23, 128.82, 129.75, 129.90, 133.90, 134.18, 134.37, 136.96, 138.64, 139.06, 146.78, 154.14.

MS (FAB+) m/z (%): 1386 (4.3), 1387 (5.2), 1388 (4.2).

Macrocyclus 88e

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **88a** beschriebenen. **83e** (730 mg, 0.72 mmol), **69c** (570 mg, 0.72 mmol), TEA (250 ml), Toluol (250 ml), Pd[(PPh₃)₄] (33 mg, 0.04 equiv.) und Kupfer(I)iodid (5.5 mg, 0.04 equiv.). Nach der Gefriertrocknung aus Benzol wird ein weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 160 mg (14 %).

C₁₀₂H₁₀₄N₄O₁₀ (1545.972)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 0.90 (t, 6 H, CH₃), 1.32 (mc, 8 H, hexyl-CH₂), 1.40 (mc, 4 H, hexyl-CH₂), 1.52-1.82 (m, 24 H, THP), 1.89-1.96 (m, 4 H, β -CH₂), 3.51 (t, 4 H, α -CH₂), 3.54-3.62 (m, 4 H, THP), 3.95 (mc, 4 H, THP), 4.49 (s, 4 H, benzyl-CH₂), 4.54 (d, 4 H, benzyl-CH₂, ²J = 13 Hz), 4.78 (dd, 4H, THP, ³J = 2 Hz), 4.82 (d, 4 H, benzyl-H, ²J = 13 Hz), 7.45 (s, 4 H, phenyl-H), 7.49 (s, 4 H, phenyl-H), 7.52 (s, 4 H, phenyl-H) 7.65 (s, 4 H, phenyl-H), 7.67 (s, 2 H, phenyl-H), 7.98 (dd, 4 H, phenyl-H, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz), 8.46 (d, 4 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.88 (s, 4 H, pyrid.-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ = 14.08, 19.30, 22.63, 25.40, 25.85, 29.69, 30.50, 31.68, 62.17, 68.17, 70.83, 71.95, 89.17, 89.59, 97.94, 120.99, 123.39, 123.88, 125.84, 129.25, 130.09, 130.15, 134.28, 134.96, 137.46, 139.39, 139.52, 139.70, 147.28, 154.52.

MS (FAB+) m/z (%) = 1547 (0.3).

Macrocyclus 88g

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **88a** beschriebenen. **83e** (530 mg, 0.53 mmol), **66a** (412 mg, 0.53 mmol), TEA (185 ml), Toluol (185 ml), Pd[(PPh₃)₄] (18 mg, 0.03 equiv.) und Kupfer(I)iodid (3.04 mg, 0.03 equiv.). Nach der Gefriertrocknung aus Benzol wird ein weißes Pulver erhalten.

Ausbeute: 162 mg (20 %).

C₁₀₄H₁₀₈N₄O₈ (1542.028)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 0.88 (t, 6 H, CH₃), 0.89 (t, 6 H, CH₃), 1.30 (mc, 16 H, hexyl-CH₂), 1.40 (mc, 8 H, hexyl-CH₂), 1.60 (mc, 4 H, THP), 1.65 (mc, 10 H, hexyl-CH₂/THP), 1.72 (mc, 2 H, THP), 1.79 (mc, 2 H, THP), 1.90 (mc, 2 H, THP), 3.48 (t, 4 H, α-CH₂), 3.51 (t, 4 H, α-CH₂), 3.58-3.63 (mc, 2 H, THP), 3.95 (mc, 2 H, THP), 4.50 (s, 2 H, benzyl-CH₂), 4.56 (s, 4 H, benzyl-CH₂), 4.57 (d, 2 H, benzyl-CH₂, ²J = 13 Hz), 4.78 (dd, 2H, THP), 4.86 (d, 2 H, benzyl-H, ²J = 13 Hz), 7.47 (s, 2 H, phenyl-H), 7.48 (s, 2 H, phenyl-H), 7.53 (s, 2 H, phenyl-H), 7.57 (s, 2 H, phenyl-H), 7.59 (s, 2 H, phenyl-H), 7.70-7.73 (m, 6 H, phenyl-H), 8.04 (d, 4 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.51 (s (broad), 4 H, pyrid.-H), 8.93 (s (broad), 4 H, pyrid.-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ = 14.09, 19.32, 22.65, 25.41, 25.87, 25.90, 28.66, 29.71, 29.72, 30.52, 31.70, 62.22, 68.21, 70.85, 70.93, 71.97, 72.23, 89.18, 89.22, 89.61, 97.98, 121.10, 123.44, 123.93, 123.97, 125.81, 126.02, 129.40, 130.01, 130.18, 134.37, 135.12, 137.66, 139.48, 139.65, 140.07, 147.39, 154.60.

MS (FAB+) m/z (%) = 1543 (100).

Rutheniumkomplex 90a

66a (139 mg, 0.2 mmol) und **89** (104 mg, 0.2 mmol) werden in einem Gemisch aus Ethanol (3.8 ml) und Wasser (1.2 ml) 24 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Lösemittel entfernt und der orangerote Rückstand über Kieselgel gesäult [Methanol (7 Teile), NH₄Cl (2M) (2Teile), Nitromethan (1Teil)]. Die entsprechenden Fraktionen werden vereinigt und mit Dichlormethan extrahiert. Man erhält eine orangerote Lösung. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand mit wenig Methanol (2 ml) in Lösung gebracht und mit einer Lösung von NH₄PF₆ (200 mg) in Wasser (2 ml) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird mit Wasser (4 x 2 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält einen orangeroten Feststoff.

Ausbeute: 240 mg (86 %)

$C_{56}H_{58}Br_2 F_{12}N_6O_2P_2Ru$ (1397.914)

1H -NMR (DMSO/ $CDCl_3$: 50:50, 500 MHz): δ = 0.82 (t, 6 H, CH_3), 1.28 (mc, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.54 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.44 (t, 4 H, α - CH_2), 4.42 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.27 (s, 2 H, phenyl-H), 7.41 (s, 2 H, phenyl-H), 7.51 (mc, 6 H, pyrid-H, phenyl-H), 7.65 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz), 7.81 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 6 Hz), 7.87 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 6 Hz), 8.10 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.12 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.37 (dd, 2 H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.73 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.76 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.84 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz).

^{13}C -NMR (DMSO/ $CDCl_3$: 50:50, 63 MHz): δ = 13.61, 21.96, 25.16, 28.96, 30.96, 70.19, 70.59, 122.57, 124.22, 127.34, 127.65, 128.19, 130.66, 135.61, 136.02, 137.79, 142.23, 147.89, 151.23, 155.10, 156.06, 156.57.

MS (FAB+) m/z (%) = 1253 (52.6), $[M-PF_6]^+$.

Rutheniumkomplex 90b

Die Vorgehensweise ist analog zu der für die Darstellung von **90a** beschrieben und liefert einen orangeroten Feststoff. **66b** (123 mg, 0.2 mmol), **89** (104 mg, 0.2 mmol).

Ausbeute: 85 mg (32 %).

$C_{48}H_{42}Br_2 F_{12}N_6O_4P_2Ru$	ber.	C 43.75	H 3.21	N 6.38
(1317.696)	gef.	43.33	3.11	6.16

1H -NMR (DMSO/ $CDCl_3$: 50:50, 250 MHz): δ = 3.29 (s, 6 H, CH_3), 4.49 (s, 4 H, CH_2), 4.62 (s, 4 H, CH_2), 7.29 (s, 2 H, phenyl-H), 7.45-7.56 (m, 6 H, phenyl-H, pyrid.-H), 7.62 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz), 7.79 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 5 Hz), 7.88 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 5 Hz), 8.10 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 7 Hz), 8.14 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 7 Hz), 8.42 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 9 Hz, 4J = 2 Hz), 8.75 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 7 Hz), 8.80 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 7 Hz), 8.90 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 9 Hz).

^{13}C -NMR (DMSO/ $CDCl_3$: 50:50, 63 MHz): δ = 54.79, 67.10, 95.30, 122.51, 124.32, 127.37, 127.59, 128.37, 130.76, 135.61, 136.16, 137.51, 137.68, 141.53, 147.96, 151.37, 155.18, 156.13, 156.60.

MS (FAB+) m/z (%) = 1173 (11.8), $[M-PF_6]^+$.

Rutheniumkomplex 92a

88a (40 mg, 0.03 mmol) und **89** (21.6 mg, 0.06 mmol) werden in einem Gemisch aus Dioxan (12 ml) und Etylenglycol (4 ml) 24 h unter Rückfluß gekocht. Dann wird das Lösemittel entfernt und der orangefarbene Rückstand über Kieselgel gesüht [Methanol (7 Teile), NH₄Cl (2M) (2Teile), Nitromethan (1Teil)]. Die entsprechenden Fraktionen werden vereinigt und mit Chloroform extrahiert. Man erhält eine orangefarbene Lösung. Nach Entfernen des Lösemittels wird der Rückstand mit wenig Methanol (2 ml) in Lösung gebracht und mit einer Lösung von NH₄PF₆ (200 mg) in Wasser (2 ml) versetzt. Der ausgefallene Feststoff wird mit Wasser (4 x 2 ml) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 45 mg (55.1 %), orangefarbener Feststoff.

C₁₃₂H₁₂₄F₂₄N₁₂O₄P₄Ru₂ ber. C 58.19 H 4.59 N 6.17
(2724.512) gef. 57.04 5.24 5.02

¹H-NMR (Acetonitril, 500 MHz): δ = 0.88 (t, 12 H, CH₃), 1.21-1.40 (m, 24 H, γ-, δ-, ε-CH₂), 1.59 (mc, 8 H, β-CH₂), 3.45 (t, 8 H, α-CH₂), 4.45 (s, 8 H, benzyl-CH₂), 7.21 (s, 2 H, phenyl-H), 7.29 (s, 2 H, phenyl-H), 7.41-7.49 (m, 10 H, pyrid-H, phenyl-H), 7.53-7.58 (m, 8 H, phenyl-H), 7.74 (s, 4 H, phenyl-H),), 7.79-7.86 (m, 10 H, pyrid.-H, phenyl-H), 7.92 (d, 4 H, pyrid.-H, ³J = 6 Hz), 8.02-8.12 (m, 8 H, pyrid.-H, phenyl-H), 8.39 (d, 4 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.48-8.54 (m, 8 H, pyrid.-H), 8.62 (m, 4 H, pyrid.- H).

¹³C-NMR (Acetonitril, 126 MHz): δ = 14.39, 23.39, 26.59, 30.21, 32.37, 71.37, 72.15, 90.09, 124.18, 124.77, 125.27, 125.42, 125.46, 126.79, 126.82, 128.59, 128.63, 130.35, 130.88, 131.72, 132.38, 136.07, 136.36, 136.88, 138.81, 139.76, 139.78, 142.20, 149.92, 153.05, 153.08, 156.66, 157.89, 158.22.

MS (FAB) m/z (%) = 2580 (64.8), [M-PF₆]⁺.

Rutheniumkomplex 92e

Die Vorgehensweise ist analog zu der für die Darstellung von **92a** beschriebenen und liefert einen orangefarbenen Feststoff. Dioxan (7ml), Ethylenglycol (2 ml), **88e** (23.1 mg, 0.015 mmol), **89** (10.8 mg, 0.015 mmol).

Ausbeute: 25 mg (56 %)

C₁₄₂H₁₃₆F₂₄N₁₂O₁₀P₄Ru₂ (2952.712)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 0.85$ (mc, 6 H, CH_3), 1.21 (mc, 8 H, hexyl- CH_2), 1.36 (mc, 4 H, hexyl- CH_2), 1.58 (mc, 20 H, THP, β - CH_2), 1.72 (mc, 4 H, THP), 1.79 (mc, 4 H, THP), 3.43-3.58 (mc, 4 H, α - CH_2 , THP), 3.82 (mc, 4 H, THP), 4.41 (d, 4 H, benzyl- CH_2), 4.50 (s, 4 H, THP), 4.68 (s, 8 H, benzyl- CH_2), 7.24 (s, 4 H), 7.44 (mc, 8 H), 7.51 (s, 4 H), 7.58 (s, 4 H), 7.72 (s, 4 H), 7.78-7.84 (m, 10 H), 7.89 (d, 4H), 8.02-8.10 (m, 8H), 8.47-8.55 (m, 8 H), 8.61 (d, 4 H).
MS (FAB) m/z (%) = 2808 (94.9), $[\text{M-PF}_6]^+$.

Rutheniumkomplex 92f

92e (90 mg, 0.03 mmol) wird in Acetonitril gelöst und mit einer salzsauren methanolischen Lösung (2%ig, katalytische Menge) versetzt. Nach 3 Stunden wird das Lösemittel entfernt, der Rückstand mit wenig Acetonitril gelöst und in Methanol/Wasser /50:50 umgefällt. Man erhält einen orangeroten Feststoff.

Ausbeute: 64 mg (80 %).

$\text{C}_{122}\text{H}_{104}\text{F}_{24}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{P}_4\text{Ru}_2$ (2616.24)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 270 MHz): $\delta = 0.90$ (t, 6 H, CH_3), 1.32 (mc, 8 H, hexyl- CH_2), 1.40 (mc, 4 H, hexyl- CH_2), 1.61 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.42 (s broad, 4H, OH), 3.49 (t, 4 H, α - CH_2), 4.51 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 4.59 (s, 8 H, benzyl- CH_2), 7.25 (s, 4 H), 7.43 (s, 4 H), 7.48 (s, 4 H), 7.52 (s, 4 H), 7.55 (s, 4 H), 7.65 (s, 2 H), 7.72 (s, 4H), 7.80 (s, 4H), 7.85 (s, 4 H), 7.92 (s, 4 H), 8.03 (s, 4 H), 8.11 (s, 4 H), 8.39 (s, 4 H), 8.51 (s, 4 H), 8.53 (s, 4 H), 8.54 (s, 4 H), 8.60 (s, 4 H).

MS (FAB) m/z (%) = 2471 (41.6), $[\text{M-PF}_6]^+$.

6.2.4 Verbindungen zu Kapitel 4.8

Versuch zur Darstellung von Macrocyclus 96

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **88a** beschriebenen. **104** (154 mg, 0.13 mmol), **69a** (101 mg, 0.13 mmol), TEA (45 ml), Toluol (45 ml), Pd[(PPh₃)₄] (6 mg, 0.04 equiv.) und Kupfer(I)iodid (1 mg, 0.04 equiv.). Nach der Gefriertrocknung aus Benzol wird ein weißes Pulver erhalten und mit GPC untersucht (Abb. 56)

Ausbeute: 251 mg (25 %).

1-Brom-4-trimethylsilylethynyl-benzene (98)

Die Kupplung von **97** (10.5 g, 37.1 mmol) und TMS-Acetylen (3.8 g, 39 mmol) in TEA (60 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) ergibt ein farbloses Öl.

Ausbeute: 7.5 g (80%).

Die analytischen Daten stimmen mit der Literatur überein.^{20a}

1-[(Triisopropylsilyl)-ethinyl]-3-(4-trimethylsilyl-phenylethinyl)-benzene (99)

Die Umsetzung von **87** (4.5 g, 16 mmol) und **98** (4.0 g, 15.8 mmol) in TEA (120 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert ein gelbliches Öl.

Ausbeute: 6.8 g (95 %), R_f (Hexan): 0.50.

C₃₀H₃₈Si₂ ber. 454.25121

gef. 454.25421

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ = 0.26 (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.12 (s, 21 H, Si(C₃H₇)₃), 7.27 (dd, 1 H, phenyl-H, ³J = 8 Hz), 7.40-7.45 (m, 6 H, phenyl-H), 7.62 (s, 1 H, phenyl-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz): δ = 0.11, 11.23, 18.64, 89.49, 90.38, 91.45, 96.34, 104.53, 105.97, 122.99, 123.02, 123.13, 123.85, 128.34, 131.27, 131.40, 131.88, 135.01.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) : 454 (58.7), 439 (5.2), 411 (100), 369 (30.8).

1-(4-Ethinyl-phenylethinyl)-3-[(triisopropylsilyl)-ethinyl]-benzene (100)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **87** beschriebenen und liefert weiße Kristalle. **99** (6.5 g, 14 mmol).

Ausbeute: 4.9 g (90 %), R_f (Hexan): 0.43, Schmp.: 99-100°C.

C₂₇H₃₀Si
ber. C 84.76 H 7.90
gef. 84.85 7.84

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 1.11 (s, 21 H, Si(C₃H₇)₃), 3.16 (s, 1 H, acetylene-H), 7.28 (dd, 1 H, phenyl-H, ³J = 8 Hz), 7.40-7.51 (m, 6 H, phenyl-H), 7.65 (s, 1 H, phenyl-H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 11.27, 18.64, 78.98, 83.20, 89.32, 90.47, 91.50, 106.01, 122.05, 123.11, 123.46, 123.91, 128.34, 131.30, 131.48, 131.94, 132.05, 135.01.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) : 382 (42.1), 339 (100).

5,5'-Bis-{3-hexyloxymethyl-5-[4-(3-triisopropylsilylethynyl-phenylethynyl)-phenylethynyl]-phenyl}-[2,2']bipyridinyl (101)

Die Umsetzung von **100** (2.2 g, 5.8 mmol) und **66a** (1.0 g, 1.4 mmol) in TEA (50 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert einen gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 1.6 g (87 %), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.58, Schmp.: 69°C.

C₉₀H₁₀₀N₂O₂Si₂
(1297.97) ber. C 83.28 H 7.77 N 2.16
gef. 83.05 7.61 1.94

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 0.89 (t, 6 H, CH₃), 1.13 (s, 42 H, Si(C₃H₇)₃), 1.25-1.46 (m, 12 H, γ-, δ-, ε-CH₂), 1.68 (mc, 4 H, β-CH₂), 3.52 (t, 4 H, α-CH₂), 4.59 (s, 4 H, benzyl-CH₂), 7.29 (dd, 2 H, phenyl-H, ³J = 8 Hz), 7.40-7.49 (m, 4 H, phenyl-H), 7.51 (s, 8 H, phenyl-H), 7.54 (s, 2 H, phenyl-H), 7.60 (s, 2 H, phenyl-H), 7.66 (s, 2 H, phenyl-H), 7.72 (s, 2 H, phenyl-H), 8.06 (dd, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz), 8.51 (d, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.94 (d, 2 H, pyrid.-H, ⁴J = 2 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃, 63 MHz): δ = 11.25, 14.04, 18.62, 22.61, 25.87, 29.70, 31.66, 70.94, 72.18, 89.55, 89.64, 90.49, 90.89, 91.46, 106.01, 118.94, 121.01, 122.99, 123.17, 123.89, 123.95, 126.14, 128.32, 129.18, 130.23, 131.28, 131.58, 131.88, 134.99, 135.21, 135.56, 138.00, 140.17, 147.62, 154.89.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 1298 (1.1).

5,5'-Bis-{3-[4-(3-ethynyl-phenylethynyl)-phenylethynyl]-5-hexyloxymethyl-phenyl}-[2,2']bipyridinyl (102)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **83a** beschriebenen und liefert einen gelblichen Feststoff. **101** (1.6 g, 1.2 mmol) in THF (30 ml) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat (0.83 g, 2.6 mmol).

Ausbeute: 1.06 g (90 %), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.35, Schmp.: 98-102°C.

$C_{72}H_{60}N_2O_2$	ber.	C	87.77	H	6.14	N	2.84
(985.284)	gef.		87.51		6.15		2.70

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.88 (t, 6 H, CH_3), 1.24-1.48 (m, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.66 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.10 (s, 2 H, acetyl.-H), 3.53 (t, 4 H, α - CH_2), 4.58 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.30 (dd, 2 H, phenyl-H, 3J = 8 Hz), 7.43-7.58 (m, 14 H, phenyl-H), 7.61 (s, 2 H, phenyl-H), 7.67 (s, 2 H, phenyl-H), 7.73 (s, 2 H, phenyl-H), 8.05 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.51 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.92 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 14.04, 22.60, 25.86, 29.69, 31.66, 70.94, 72.17, 77.89, 82.67, 89.62, 89.71, 90.25, 90.93, 121.00, 122.50, 122.90, 123.05, 123.34, 123.93, 126.15, 128.43, 129.17, 130.23, 131.58, 131.79, 131.95, 135.05, 135.20, 135.54, 139.99, 140.17, 147.62, 154.88.

MS (FAB) m/z (%) = 987 (7.6).

5,5'-Bis-{3-hexyloxymethyl-5-{4-[3-(4-trimethylsilylethinyl-phenylethinyl)-phenylethinyl]-phenylethinyl}-phenyl}-[2,2']bipyridinyl (103)

Die Umsetzung von **102** (1.0 g, 1.0 mmol) und **98** (1.0 g, 4.1 mmol) in einer Mischung aus TEA (30 ml) und Toluol (40 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert einen gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 730 mg (55 %), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.49, Schmp.: 115°C.

$C_{94}H_{84}N_2O_2Si_2$	ber.	C	84.90	H	6.37	N	2.11
(1329.89)	gef.		84.52		6.31		2.00

1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ = 0.25 (s, 18 H, $Si(CH_3)_3$), 0.89 (t, 6 H, CH_3), 1.30 (mc, 8 H, CH_2), 1.38 (mc, 4 H, CH_2), 1.75 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.52 (t, 4 H, α - CH_2), 4.57 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.32 (dd, 2 H, phenyl-H, 3J = 8 Hz), 7.41-7.56 (m, 22 H, phenyl-H), 7.59 (s, 2 H, phenyl-H), 7.68 (s, 2 H, phenyl-H), 7.74 (s, 2 H, phenyl-H), 8.06 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.52 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.95 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = -0.12, 14.07, 22.62, 25.87, 29.70, 31.67, 70.94, 72.19, 89.63, 89.65, 89.68, 90.31, 90.40, 90.90, 96.39, 104.51, 121.02, 122.94, 122.99, 123.06, 123.36, 123.92, 126.20, 128.42, 128.54, 129.21, 130.27, 131.40, 131.45, 131.60, 131.89, 132.08, 134.56, 135.28, 135.57, 137.99, 140.12, 147.64, 154.87.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 1329 (2.7).

5,5'-Bis-{3-[4-[3-(4-ethinyl-phenylethinyl)-phenylethinyl]-phenylethinyl]-5-hexyloxymethyl-phenyl}-[2,2']bipyridinyl (104)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **87** beschriebenen und liefert einen gelblichen Feststoff. **103** (690 mg, 0.52 mmol).

Ausbeute: 440 mg (71 %), R_f (Ethylessigester/Hexan 1:1): 0.20, Schmp.: 162°C.

$C_{88}H_{68}N_2O_2$ (1185.524).

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.89 (t, 6 H, CH_3), 1.15-1.48 (m, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.66 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.19 (s, 2 H, acetyl.-H), 3.51 (t, 4 H, α - CH_2), 4.54 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.29 (dd, 2 H, phenyl-H, 3J = 8 Hz), 7.41-7.63 (m, 24 H, phenyl-H), 7.68-7.71 (m, 4 H, phenyl-H), 8.01 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.51 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.94 (s-broad, 2 H, pyrid.-H).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 14.00, 22.55, 25.80, 29.62, 31.59, 70.84, 72.04, 79.09, 83.12, 89.42, 89.57, 89.69, 90.36, 90.94, 118.61, 120.90, 121.97, 122.83, 122.94, 123.20, 123.27, 123.80, 125.95, 128.41, 128.99, 130.11, 131.37, 131.50, 131.95, 134.47, 135.03, 135.32, 137.78, 140.05, 147.44, 154.66.

MS (FAB) m/z (%) = 1186 (0.5).

5,5'-Bis(3-hexyloxymethyl-5-trimethylsilylethinyl-phenyl)-[2,2']-bipyridinyl (105)

Die Umsetzung von TMS-Acetylen (850 g, 8.6 mmol) und **66a** (1.5 g, 2.2 mmol) in einer Mischung aus TEA (35 ml) und Toluol (20 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert einen gelblichen Feststoff.

Ausbeute: 1.36 g (87 %), R_f (Ethylessigester/Hexan 1:3): 0.78, Schmp.: 88-90°C.

$C_{46}H_{60}N_2O_2Si_2$ ber. 728.419336

(729.178) gef. 728.41638

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.24 (s, 18 H, TMS), 0.85 (t, 6 H, CH_3), 1.21-1.41 (m, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.61 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.49 (t, 4 H, α - CH_2), 4.51 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.48 (s, 2 H, phenyl-H), 7.56 (s, 2 H, phenyl-H), 7.66 (s, 2 H, phenyl-H), 7.99 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.49 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.89 (s, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = -0.12, 13.98, 22.55, 25.81, 29.63, 31.60, 70.79, 72.09, 94.84, 104.53, 120.87, 124.00, 126.07, 129.46, 130.53, 135.07, 135.47, 137.77, 139.94, 147.53, 154.79.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 728 (27), 628 (100).

5,5'-Bis(3-ethinyl-5-hexyloxymethyl-phenyl)-[2,2']-bipyridinyl (106)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **87** beschriebenen und liefert einen gelblichen Feststoff. **105** (1.36 g, 1.9 mmol).

Ausbeute 0.95 g (86%), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.65, Schmp.: 98°C.

$C_{40}H_{44}N_2O_2$	ber.	C 82.15	H 7.58	N 4.79
(584.804)	gef.	82.06	7.24	4.65

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ = 0.86 (t, 6 H, CH_3), 1.21-1.45 (m, 12 H, γ -, δ -, ϵ - CH_2), 1.62 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.12 (s, 2 H, acetylene-H), 3.50 (t, 4 H, α - CH_2), 4.52 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 7.50 (s, 2 H, phenyl-H), 7.60 (s, 2 H, phenyl-H), 7.69 (s, 2 H, phenyl-H), 8.00 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.49 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.89 (s, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 63 MHz): δ = 14.01, 22.58, 25.84, 29.67, 31.64, 70.92, 72.09, 77.78, 83.17, 120.99, 123.04, 126.48, 129.71, 130.71, 135.19, 135.46, 137.95, 140.13, 147.59, 154.87.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 584 (80), 499 (33), 484 (100), 383 (56).

Ringschluß zu Macrocyclus 107

Eine Lösung (20 ml) von **106** (400 mg, 0.68 mmol) wird mit einer Spritzenpumpe über ca. 92 Stunden zu einer Suspension von Kupfer(I)chlorid (6 g, 61 mmol) und Kupfer(II)chlorid (1.2 g, 9 mmol) in Pyridin (125 ml) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 24 Stunden nachgerührt, und dann das Pyridin entfernt. Der Rückstand wird dann zuerst mit Kaliumcyanid (20 g, 300 mmol) in Wasser (ca. 200 ml) und dann mit Dichlormethan (ca. 250 ml) versetzt. Nach der Abtrennung der ungelösten Bestandteile durch Zentrifugieren wird die organische Phase separiert. Das Dichlormethan wird entfernt und der Rückstand (160 mg) mit GPC untersucht (Abb. 57).

1-(Methoxymethoxy-methyl)-3,5-bis-trimethylsilylethinyl-benzene (109)

Die Umsetzung von TMS-Acetylen (15.2 g, 155 mmol) und **58b** (20.0 g, 65 mmol) in TEA (100 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert ein gelbes Öl.

Ausbeute: 20 g (90 %), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:10): 0.41

$C_{19}H_{28}O_2Si_2$	ber.	344.162787
(344.603)	gef.	344.16598

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.22 (s, 18 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 3.33 (s, 3 H, CH_3), 4.46 (s, 2 H, CH_2), 4.65 (s, 2 H, CH_2), 7.34 (s, 2 H, phenyl-H), 7.48 (s, 1 H, phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -0.24, 55.13, 67.78, 94.70, 95.44, 103.86, 123.35, 130.75, 134.33, 138.31.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 344 (11.1), 299 (22.2), 284 (100), 269 (32.7).

1,3-Diethinyl-5-(methoxymethoxy-methyl)-benzene (110)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **87** beschriebenen und liefert farbloses Öl. **109** (13.7 g, 40 mmol).

Ausbeute: 7.7 g (96 %), R_f (Ethylelessigester/Hexan 1:10): 0.22.

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$ ber. 200.08370

(200.24) gef. 200.08421

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 3.10 (s, 2 H, acetyl.-H), 3.32 (s, 3 H, CH_3), 4.48 (s, 2 H, CH_2), 4.72 (s, 2 H, CH_2), 7.41 (s, 2 H, phenyl-H), 7.50 (s, 1 H, phenyl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 55.17, 67.74, 78.05, 82.38, 95.54, 122.41, 131.28, 134.53, 138.57.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 200 (7.4), 168 (2.0), 140 (100).

5,5'-[1,3-diethinyl-5-(methoxymethoxy-methyl)-benzene]-di-2-brom-pyridin (111)

Die Umsetzung von **110** (7.1 g, 35 mmol) und **52** (22 g, 78 mmol) in einer Mischung aus TEA (120 ml) und Toluol (120 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert nach Umkristallisieren aus Ethylelessigester/Hexan weiße Kristalle.

Ausbeute: 14 g (78 %), R_f (Ethylelessigester/Hexan 1:3): 0.52, Schmp.: 124°C.

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ber. 200.08370

(512.193) gef. 200.08421

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 3.39 (s, 3 H, CH_3), 4.57 (s, 2 H, CH_2), 4.70 (s, 2 H, CH_2), 7.43 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 7.48 (s, 2 H, phenyl-H), 7.57 (s, 1 H, phenyl-H), 7.59 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.48 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 55.52, 67.93, 85.61, 92.62, 95.85, 119.25, 122.86, 127.72, 131.07, 133.73, 139.13, 140.50, 141.37, 152.36.

MS (EI, 80 eV) m/z (%) = 512 (22.6), 514 (12.1), 510 (11.8), 452 (100).

5,5''-[1,3-diethinyl-5-(methoxymethoxy-methyl)-benzen]-di-5''-(3-brom-5-hexyloxymethyl-phenyl)-[2,2']bipyridinyl (112)

Zu einer gerührten Lösung von **62a** (5.0 g, 11.7 mmol) in Diethylether (200 ml) wird bei -78°C eine Lösung (1.6 N) von BuLi in Hexan (7.7 ml, 12.3 mmol) getropft. Nach zwei Stunden wird die nun rote Lösung mit einer Lösung von TMSnCl (2.6 g, 12.9 mmol) in Diethylether (20 ml) versetzt. Nach dem Auftauen auf RT wird das Lösemittel entfernt. Zu dem verbleibenden braunen Öl wird nun **111** (3.0 g, 5.9 mmol) gelöst in Toluol (40 ml) gegeben. Nach Zugabe von Pd[(PPh₃)₄] (3 mol-%) wird die Mischung für 48 Stunden unter Rückfluß gekocht und dann auf RT abgekühlt. Dann wird zuerst mit einer gesättigten Kaliumfluoridlösung (30 ml) und dann mit wässrigem Natriumcarbonat (2N, 40 ml) versetzt. Der gebildete Feststoff wird entfernt, die Phasen werden getrennt, die wässrige mit Toluol (1x50 ml) und die kombinierten organischen mit Wasser (2x50 ml) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der nach Entfernen des Lösemittels verbleibende Rückstand wird über Kieselgel gesäult (Ethylessigester/Hexan 1:3). Man erhält ein gelbes Öl.

Ausbeute: 1.6-2.4 g (36-39 %), *R_f*(Ethylessigester/Hexan 1:3): 0.53.

C ₅₉ H ₅₈ Br ₂ N ₂ O ₄	ber.	1044.28248
(1046.937)	gef.	1044.2868

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.85 (t, 6 H, CH₃), 1.20-1.41 (m, 12 H, γ-, δ-, ε-CH₂), 1.62 (mc, 4 H, β-CH₂), 3.41 (s, 3 H, CH₃), 3.49 (t, 4 H, α-CH₂), 4.50 (s, 4 H, benzyl-CH₂), 4.59 (s, 2 H, CH₂), 4.72 (s, 2 H, CH₂), 7.48-7.54 (m, 6 H, phenyl-H), 7.60-7.65 (m, 3 H, phenyl-H), 7.88 (dd, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz), 7.91 (dd, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz), 8.41 (d, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.44 (d, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.77 (d, 2 H, pyrid.-H, ⁴J = 2 Hz), 8.82 (d, 2 H, pyrid.-H, ⁴J = 2 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.92, 22.47, 25.72, 29.53, 31.51, 55.34, 67.90, 70.87, 71.63, 87.15, 92.42, 95.73, 119.78, 120.18, 121.03, 123.06, 124.26, 128.67, 129.82, 130.69, 133.64, 134.83, 138.84, 139.10, 139.24, 141.81, 147.35, 151.52, 154.25, 154.41.

MS (EI, 80 eV) *m/z* (%)=1044 (14.2), 986 (42.4).

5,5''-[1,3-diethinylen-5-(methoxymethoxy-methyl)-benzen]-di-5'-(3-triisopropylsilylethynyl-5-hexyloxymethyl-phenyl)-[2,2']bipyridinyl (113)

Die Umsetzung von TIPS-Acetylen (1.5 g, 8.4 mmol) und **113** (2.2 g, 2.1 mmol) in einer Mischung aus TEA (60 ml) und Toluol (40 ml) nach der allgemeinen Vorschrift (S. 137) liefert einen gelbliches Öl.

Ausbeute: 2.1 g (81 %), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.74.

$C_{81}H_{100}N_4O_4Si_2$	ber.	1044.28248
(1249.887)	gef.	1044.2868

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86 (t, 6 H, CH_3), 1.12 (s, 42 H, $Si(C_3H_7)_3$), 1.29 (mc, 8 H, γ -, δ - CH_2), 1.36 (mc, 4 H, ϵ - CH_2), 1.62 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.42 (s, 3 H, CH_3), 3.51 (t, 4 H, α - CH_2), 4.52 (s, 4 H, benzyl- CH_2), 4.61 (s, 2 H, CH_2), 4.73 (s, 2 H, CH_2), 7.49 (s, 2 H, phenyl-H), 7.56 (s, 4 H, phenyl-H), 7.65 (s, 4 H, phenyl-H), 7.70 (s, 1 H, phenyl-H), 7.92 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.00 (dd, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz, 4J = 2 Hz), 8.44 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.48 (d, 2 H, pyrid.-H, 3J = 8 Hz), 8.81 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz), 8.89 (d, 2 H, pyrid.-H, 4J = 2 Hz).

^{13}C -NMR (126 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.21, 14.01, 18.62, 22.57, 25.82, 29.62, 31.61, 55.45, 67.97, 70.82, 72.11, 87.20, 91.34, 92.40, 95.76, 106.39, 119.85, 120.30, 121.16, 123.18, 124.41, 126.00, 129.60, 130.74, 130.87, 133.80, 135.19, 135.79, 137.66, 138.90, 139.34, 139.87, 147.64, 151.66, 154.31, 154.57.

MS (EI, 70 eV) m/z (%) = 1250 (0.2), 1207 (5.0).

5,5''-[1,3-diethinylen-5-(methoxymethoxy-methyl)-benzen]-di-5'-(3-ethynyl-5-hexyloxymethyl-phenyl)-[2,2']bipyridinyl (114)

Die Vorgehensweise ist analog zu der für **83a** beschriebenen und liefert ein zähes gelbliches Öl, welches sehr langsam glasartig erstarrt. **113** (1.9 g, 1.5 mmol) in THF (50 ml) Tetrabutylammoniumfluoridtrihydrat (950 mg, 3.0 mmol).

Ausbeute: 1.1 g (79 %), R_f (Ethyllessigester/Hexan 1:3): 0.45.

$C_{63}H_{60}N_4O_4$	ber.	C 80.74	H 6.45	N 5.98
(937.196)	gef.	81.04	6.51	5.79

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 (t, 6 H, CH_3), 1.27 (mc, 8 H, γ -, δ - CH_2), 1.34 (mc, 4 H, ϵ - CH_2), 1.60 (mc, 4 H, β - CH_2), 3.12 (s, 2 H, acetyl.-H), 3.42 (s, 3 H, CH_3), 3.47 (t, 4 H, α -

CH₂), 4.49 (s, 4 H, benzyl-CH₂), 4.58 (s, 2 H, CH₂), 4.72 (s, 2 H, CH₂), 7.47 (s, 2 H, phenyl-H), 7.51 (s, 4 H, phenyl-H), 7.55 (s, 2 H, phenyl-H), 7.63 (s, 2 H, phenyl-H), 7.65 (s, 1 H, phenyl-H), 7.87 (dd, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz), 7.93 (dd, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz, ⁴J = 2 Hz), 8.40 (d, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.44 (d, 2 H, pyrid.-H, ³J = 8 Hz), 8.77 (d, 2 H, pyrid.-H, ⁴J = 2 Hz), 8.84 (d, 2 H, pyrid.-H, ⁴J = 2 Hz).

¹³C-NMR (126 MHz, CDCl₃): δ = 13.99, 22.53, 25.77, 29.59, 31.57, 55.41, 67.92, 70.82, 71.96, 77.84, 83.08, 87.17, 92.40, 95.72, 119.80, 120.26, 121.14, 122.92, 123.10, 126.33, 129.57, 130.67, 130.80, 133.73, 135.03, 135.44, 137.66, 138.84, 139.25, 140.01, 147.48, 151.58, 154.30, 154.40.

MS (FAB) m/z (%) = 937 (24.6), 891 (3.1), 836 (2.1).

*Ringschluß zu Macrocyclus **116** in einer Kupfersalzsuspension*

Eine Lösung von **114** (500 mg, 0.68 mmol) in Pyridin (20 ml) wird mit einer Spritzenpumpe über ca. 90 Stunden zu einer Suspension von Kupfer(I)chlorid (3.8 g, 38 mmol) und Kupfer(II)chlorid (0.8 g, 6 mmol) in Pyridin (80 ml) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 24 Stunden nachgerührt, und dann das Pyridin entfernt. Der Rückstand wird dann zuerst mit Kaliumcyanid (13 g, 200 mmol) in Wasser (ca. 200 ml) und dann mit Dichlormethan (ca. 250 ml) versetzt. Nach der Abtrennung der ungelösten Bestandteile durch Zentrifugieren wird die organische Phase separiert. Das Dichlormethan wird entfernt und der Rückstand (200 mg) mit GPC untersucht (Abb. 63). Mit präparativer GPC wurde eine Fraktion (40 mg) abgetrennt (Abb. 64).

*Ringschluß zu Macrocyclus **116** durch Pd²⁺-Katalyse*

Eine Lösung von **114** (50 mg, 0.05 mmol) in THF (20 ml) wird mit einer Spritzenpumpe über ca. 75 h zu einer Lösung von PdCl₂(PPh₃)₂ (2.4 mg, 3.4 × 10⁻³ mmol) und Kupfer(II)iodid (1.3 mg, 6.7 × 10⁻³ mmol) in Piperidin (40 ml) und THF (80 ml) gegeben. Nach beendeter Zugabe wird noch 72 h nachgerührt und dann das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird mit GPC untersucht (Abb. 68).