

Reaktionen in der Cavity

Übergangsmetall-katalysierte Reaktionen
mit konkaven 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen

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

vorgelegt von

Frank Löffler

Kiel 2001

Referent/in: Prof. Dr. U. Lüning

Korreferent/in: Priv.-Doz. Dr. U. Wille

Tag der mündlichen Prüfung: 25.07.2001

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 25.07.2001

Prof. Dr. Th. Bauer, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning
am Institut für Organische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von Juni 1998 bis Mai 2001 angefertigt.
Die Ergebnisse der Diplomarbeit wurden übernommen.

Teile dieser Arbeit wurden publiziert:

Molecular Lamps and Molecular Golf Balls.

U. Lüning, M. Hagen, F. Löffler, T. Marquardt, B. Meynhardt, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, 35, 381-387.

Syn- and anti-Selective Cyclopropanation of Alkenes with Diazoacetates Catalyzed by Copper(I) Complexes of Concave 1,10-Phenanthrolines.

F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, 1826-1828.

Transition Metal Complexes of 1,10-Phenanthroline Bridged Calix[6]arenes.

F. Löffler, U. Lüning, G. Gohar, *New J. Chem.* **2000**, 24, 935-938.

On the Mechanism and Stereoselectivity of the Copper(I) Catalyzed Cyclopropanation of Olefins. A Combined Experimental and Density-Functional Study.

M. Bühl, F. Terstegen, F. Löffler, B. Meynhardt, S. Kierse, M. Müller, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2151-2160.

Selective Modifications of Calix[6]arenes

U. Lüning, F. Löffler, J. Eggert, Kap. 4 in *Calixarenes 2001*, Z. Asfari, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.

Bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning bedanke ich mich ganz herzlich für die Überlassung des interessanten Themas, die sehr gute Betreuung und hervorragende Unterstützung während dieser Arbeit. Das von ihm geschaffene Arbeitsklima, der mir gewährte wissenschaftliche Freiraum und die vielen fachlichen und nicht fachlichen Diskussionen haben wesentlich dazu beigetragen, mir den Spaß an der Chemie über die ganze Zeit zu erhalten.

Für die Anfertigung der DFT-Rechnungen des Kupfercarbenoid-Komplexes danke ich Herrn Michael Bühl (Mühlheim). Für die Überlassung der Röntgenstruktur bin ich Jan Eggert und der Arbeitsgruppe um Jack M. Harrowfield (Perth, Australien) sehr dankbar. Ebenfalls möchte ich mich bei Herrn Peter Rösner (LKA-Kiel) und bei Herrn Peter Bartels (Institut f. Toxikologie, CAU-Kiel) für die Anfertigung zahlreicher GC/MS-Messungen „in höchster Not“ bedanken.

Den Mitarbeitern des Hauses danke ich für die Schaffung einer Infrastruktur, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Ganz besonders hervorheben muß ich die Spektroskopische Abteilung unter Herrn Dr. Christian Wolff, speziell seine Mitarbeiter Dirk Meyer und Holger Franzen, die es immer geschafft haben, meine NMR-Proben in kürzester Zeit zu messen. Ebenfalls besonders bedanken möchte ich mich bei „unserer“ Instituts-Bibliothekarin Frau Celina Ahrens, deren Klasse „Literaturservice“ vieles erleichtert hat.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises gilt mein besonderer Dank für die freundschaftliche Atmosphäre bei der Arbeit und vielen anderen Gelegenheiten, in der ich mich immer wohlfühlt habe. Besonders Stefan Brammer, Martin Hagen, Bernd Meynhardt, Oliver Krüger, Sönke Petersen und Philip Schultz haben dazu beigetragen, mir diese schöne Zeit unvergesslich zu machen. Meinem „Iso-Lab“ Kollegen Stefan Brammer danke ich zusätzlich für die sehr angenehme Zusammenarbeit im Labor und für das sehr konstruktive Korrekturlesen meiner Manuskripte.

Ganz besonders danken möchte ich meiner Familie für das stete Interesse an meiner Arbeit sowie für den Rückhalt in allen Hochs und Tiefs während meines Studiums.

Meiner Frau Sabrina danke ich ganz herzlich für den Zuspruch und die Unterstützung gerade in der Endphase dieser Arbeit.

Für meine Eltern

und

Sabrina

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen wurden entsprechend der Anleitung zur Anfertigung von Manuskripten für die Zeitschrift *European Journal of Organic Chemistry* verwandt. In Ergänzung hierzu bzw. hiervon abweichend wurden die folgenden Abkürzungen benutzt.

AIBN	Azobisisobutyronitril
C ₁₆	<i>n</i> -Hexadecan
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Density-Functional-Theory
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ECAN	Effective Carbon Number
EDA	Diazoessigsäureethylester
FID	Flammenionisationsdetektor
f _i	Flächenkorrekturfaktor
GC	Gaschromatographie
MDA	Diazoessigsäuremethylester
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NCS	<i>N</i> -Chlorsuccinimid
Neocuproin	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin
Nf	Nonafluorbutansulfonat
OTf	Trifluormethansulfonat
Phen	1,10-Phenanthrolin
SiDA	α -(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylester
TBDA	Diazoessigsäure- <i>tert</i> -butylester
t _{Ret}	Retentionszeit

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

1	Einleitung	1
1.1	Konkave Reagentien	2
1.2	Calixarene.....	6
1.2.1	Einführung	6
1.2.2	Numerierung des Calixarengerüsts	7
1.2.3	Konformationen der Calixarene.....	9
1.2.4	Überbrückte Calixarene	11
1.3	Aufgabenstellung	12
2	Synthesen	14
2.1	Synthese der Calix[6]arene mit freien Phenolgruppen	14
2.1.1	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren (16)	14
2.1.2	37,38,39,40,41,42-Hexahydroxycalix[6]aren (18)	15
2.2	Synthese regioselektiv <i>O</i> -funktionalisierter Calix[6]arene.....	15
2.2.1	Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetramethoxycalix[6]aren (22)	15
2.2.2	Versuch der Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,39,41,42-tetraethoxy-37,40-dihydroxycalix[6]aren (24)	18
2.2.3	Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetrakis(2-pyridylmethoxy)-calix[6]aren (26).....	19
2.3	Synthese der Brückenbausteine.....	20
2.3.1	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (30)	20
2.3.2	Synthese von 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (43)	25
2.3.3	6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (50).....	29
3	Synthese der überbrückten Calix[6]arene.....	32
3.1.1	Synthese des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens 52	32
3.1.2	Regiochemie der Überbrückung	34

3.1.3	Synthese von 37,38,40,41-Tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)-diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (53).....	35
3.1.4	Tetraalkylderivate des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens 52	35
3.1.5	Versuche zur Synthese eines vierfach mit 2-Pyridylmethyl-Einheiten substituierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens 71	42
3.1.6	Versuche zur Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diyldioxy]calix[6]aren (74)	45
3.1.7	Versuche zur Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[6,6'-(2,2'-bipyridin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (77)	52
4	Struktur der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis	54
4.1	Untersuchung der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie	54
4.2	Röntgenstruktur des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens 52	60
4.3	Molekülmechanische Rechnungen zur Struktur des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens 52	61
5	Metallkomplexe der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis	63
5.1	Synthese der Übergangsmetallsalze.....	66
5.2	Synthese der Übergangsmetallkomplexe mit 52 als Ligand.....	68
5.3	Allgemeines zur Untersuchung der Übergangsmetall-Komplexe	69
5.4	Untersuchung der Übergangsmetall-Komplexe mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie	71
5.5	Untersuchung der Übergangsmetall-Komplexe mittels UV/VIS-Spektroskopie	76
5.5.1	Theoretische Grundlagen zur Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten.....	76
5.5.2	Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten	80

5.5.3	Bestimmung der Komplexstöchiometrie mittels der “Methode der kontinuierlichen Veränderung“ (Job-Plot).....	84
6	Cyclopropanierungen.....	89
6.1	Synthese der Diazoverbindungen für die Cyclopropanierung.....	92
6.1.1	Diazoessigsäuremethylester (93) und Diazoessigsäureethylester (94).....	93
6.1.2	Diazoessigsäure- <i>tert</i> -butylester (98).....	94
6.1.3	α -(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylester (99).....	94
6.2	Kupfer-(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoessigsäurealkylestern.....	95
6.2.1	Eingesetzte konkave 1,10-Phenanthroline.....	96
6.2.2	Durchführung der Cyclopropanierung.....	98
6.3	Analyse der Cyclopropanierungsprodukte.....	100
6.3.1	Qualitative Analyse.....	100
6.3.2	Quantitative Analyse.....	102
6.4	Cyclopropanierung von Styrol.....	102
6.4.1	Reaktivität und Ausbeuten.....	102
6.4.2	Diastereoselektivitäten.....	105
6.4.3	Cyclopropanierung von Styrol mit SiDA 99	107
6.5	Cyclopropanierung weiterer Alkene mit EDA 94	108
6.6	Cyclopropanierung mit anderen Diazoessigsäurealkylestern.....	112
6.6.1	Cyclopropanierung mit TBDA (98).....	112
6.6.2	Cyclopropanierung mit MDA (93).....	115
6.7	Vergleich der Diastereoselektivitäten von MDA 93 , EDA 94 und TBDA 98	118
6.8	Erklärungsversuch zur Diastereoselektivität.....	120
7	Versuche zur Aziridin-Bildung.....	126
7.1	Synthese der Substrate.....	127
7.1.1	<i>N</i> -Benzylidenanilin.....	128
7.1.2	Weitere Substrate.....	128
7.2	Durchführung der Experimente zur Aziridin-Bildung.....	129

7.3	Ergebnisse der Versuche zur Aziridin-Bildung	130
8	Zusammenfassung und Ausblick	136
8.1	Zusammenfassung	136
8.1.1	Synthesen	136
8.1.2	Struktur der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene	138
8.1.3	Übergangsmetallkomplexe der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene	139
8.1.4	Katalytische Eigenschaften der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene	140
8.2	Ausblick.....	144

Experimenteller Teil

9	Hinweise zum experimentellen Teil	147
9.1	Geräte	147
9.2	Chemikalien.....	150
9.3	Lösungsmittel	152
9.4	Absorbentien für Chromatographie und Filtration, Trockenmittel.....	153
10	Synthese der überbrückten Calix[6]arene.....	154
10.1	Synthese der Calixaren-Komponenten.....	154
10.1.1	Synthese von <i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren (16)	154
10.1.2	Synthese von 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxycalix[6]aren (18)	154
10.1.3	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetramethoxy-calix[6]aren (22).....	155
10.1.3.1	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis[4-methylbenzyloxy]calix[6]aren (20)	155
10.1.3.2	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,39,41,42-tetramethoxy-37,40-bis[4-methylbenzyloxy]calix[6]aren (21)	156
10.1.3.3	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetramethoxy-calix[6]aren (22).....	157
10.1.4	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetrakis-[(2-pyridylmethoxy)-calix[6]aren (26)	158
10.2	Synthese der Brückenbausteine.....	159
10.2.1	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (30)	159
10.2.1.1	1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (28).....	159
10.2.1.2	2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (29)	160
10.2.1.3	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (30)	160
10.2.2	2,9-Diodphenanthrolin (43)	161
10.2.2.1	1-Methyl-1,10-phenanthrolinium-monomethylsulfat (36)	161
10.2.2.2	1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (37)	161
10.2.2.3	2-Chlor-1,10-phenanthrolin (38).....	162
10.2.2.4	9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolinium-monomethylsulfat.....	163
10.2.2.5	9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (39)	163

10.2.2.6	2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (40)	163
10.2.2.7	2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (43).....	164
10.2.3	6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (50).....	165
10.2.3.1	2-Brom-6-methylpyridin (47)	165
10.2.3.2	(6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin)nickel-(II)-bromid (48)	166
10.2.3.3	6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (49)	166
10.2.3.4	6,6'-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-2,2'-bipyridin (34)	167
10.2.3.5	6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (50).....	167
10.3	Synthese der überbrückten Calix[6]arene	169
10.3.1	Anmerkungen zum Abschnitt 10.3	169
10.3.2	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (52)	170
10.3.3	37,38,40,41-Tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]-calix[6]aren (53).....	171
10.4	Synthese von Tetraalkylderivaten des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens (52)	173
10.4.1	Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetramethoxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (58).....	173
10.4.2	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-bis(methylendioxy)-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (61).....	174
10.4.3	Versuch zur Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetraethoxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (59)	175
10.4.4	Versuch zur Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrakis(ethoxycarbonylmethyl)-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis-(methylenoxy)]calix[6]aren (60).....	176
10.5	Weitere Überbrückungsversuche	177
10.5.1	Versuche zur Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,40-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]-38,39,41,42-tetrakis[2-pyridylmethoxy]-calix[6]aren (71).....	177
10.5.2	Versuche zur Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diyldioxy]calix[6]aren (74).....	178
10.5.3	Versuche zur Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[6,6'-(2,2'-bipyridin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (77).....	179

10.6	Weitere Synthesen.....	180
10.6.1	2,9-Bis(<i>p-tert</i> -butylphenoxy)-1,10-phenanthrolin (76)	180
11	Übergangsmetallkomplexe.....	182
11.1	Synthese der Übergangsmetallnonafluorbutansulfonate.....	182
11.1.1	Nonafluorbutansäure (83)	182
11.1.2	Synthese von Cobalt-(II)-nonafluorbutansulfonat (84a)	182
11.1.3	Synthese von Nickel-(II)-nonafluorbutansulfonat (84b)	183
11.1.4	Synthese von Kupfer-(II)-nonafluorbutansulfonat (84c)	183
11.2	Übergangsmetallkomplexe mit 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38, 40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylen- oxy)]calix[6]aren (52)	184
11.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl- 37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]- calix[6]aren-Übergangsmetallkomplexe.....	184
11.2.2	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10- phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-kupfer-(II)-bromid (52 CuBr ₂).....	184
11.2.3	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10- phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-kupfer-(I)-bromid (52 CuBr). 185	
11.2.4	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10- phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-nickel-(II)-iodid (52 NiI ₂)	185
11.2.5	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10- phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-cobalt-(II)-chlorid (52 CoCl ₂)186	
11.2.6	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10- phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-europium-(III)-chlorid (52 EuCl ₃)	186
12	Untersuchung der Komplexe	187
12.1	Allgemeine Bemerkungen zu Kapitel 12	187
12.2	Bestimmung der Komplexstöchiometrien	187
12.2.1	Bestimmung der 52 Cu ⁺ - und 52 Cu ²⁺ -Komplex-Stöchiometrie durch die Methode der kontinuierlichen Veränderung (“Job-Plot”).....	187

12.3	Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels UV/VIS-Titration...	187
12.3.1	Herleitung der maximal bestimmbaren Komplexstabilitätskonstanten	188
12.3.2	UV/VIS-Titration der Liganden 52 und 53 mit Cobalt-(II)-nonafluorbutansulfonat, Nickel-(II)-nonafluorbutansulfonat und Kupfer-(II)-nonafluorbutansulfonat.....	188
12.3.3	UV/VIS-Titration der Liganden 52 , 53 und 58 mit Tetrakis[acetonitrilo]kupfer-(I)-hexafluorophosphat.....	190
13	Cyclopropanierungen	193
13.1	Synthese der Diazoverbindungen.....	193
13.1.1	Diazoessigsäuremethylester (93)	193
13.1.2	Diazoessigsäureethylester (94)	193
13.1.3	α -(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylester (99).....	194
13.2	Cyclopropanierungen	195
13.2.1	Allgemeine Durchführung der Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoessigsäurealkylestern	195
13.2.2	Cyclopropanierung in präparativem Maßstab.....	195
13.2.3	Cyclopropanierung in analytischem Maßstab.....	196
13.2.4	Cyclopropanierung mit verschiedenen Cu-(I):Ligand-Verhältnissen.....	196
13.3	Gaschromatographische Analyse	196
13.3.1	Allgemeines	196
13.3.2	Durchführung der GC-Messungen.....	196
13.3.3	Zuordnung der Produkte – Qualitative Analyse	197
13.3.4	Quantitative Analyse.....	198
13.3.5	Der Flächenkorrekturfaktor	198
13.3.6	Experimentelle Bestimmung der Flächenkorrekturfaktoren (f_i).....	199
13.3.7	Berechnete Flächenkorrekturfaktoren.....	200
13.4	Nebenprodukte der Cyclopropanierung	201
13.4.1	Nebenprodukte der Cyclopropanierung mit MDA 93	202
13.4.2	Nebenprodukte der Cyclopropanierung mit EDA 94	202
13.4.3	Nebenprodukte der Cyclopropanierung mit TBDA 98	203
13.4.4	Nebenprodukte der Cyclopropanierung mit SiDA 99	204
13.5	Ergebnisse der Cyclopropanierungsversuche	205

13.5.1 Styrol (100)	205
13.5.1.1 Cyclopropanierung mit MDA 93	205
13.5.1.2 Cyclopropanierung mit EDA 94	207
13.5.1.3 Cyclopropanierung mit TBDA 98	209
13.5.1.4 Cyclopropanierung mit SiDA 99	210
13.5.2 α -Methylstyrol (105)	212
13.5.3 Cyclohexen (107)	214
13.5.4 Inden (109)	215
13.5.4.1 Cyclopropanierung mit MDA 93	215
13.5.4.2 Cyclopropanierung mit EDA 94	217
13.5.4.3 Cyclopropanierung mit TBDA 98	218
14 Versuche zur Aziridin-Bildung	220
14.1 Synthese der Imine	220
14.1.1 <i>N</i> -Benzylidenanilin (116)	220
14.1.2 <i>N</i> -Benzylidenmethylamin (117)	220
14.1.3 <i>N</i> -Benzylidenethylamin (118)	221
14.2 Durchführung der Versuche zur Aziridin-Bildung	222
14.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aziridin-Bildung	222
14.2.2 Aziridin-Bildung mit Hilfe einer Spritzenpumpe	222
14.2.3 Qualitative und Quantitative Analyse	222
14.3 Ergebnisse der Versuche zur Aziridin-Bildung	223
14.3.1 Versuche zur Aziridin-Bildung aus <i>N</i> -Benzylidenanilin (116)	223
14.3.2 Aziridin-Bildung aus <i>N</i> -Benzylidenmethylamin (117)	225
14.3.3 Aziridin-Bildung aus <i>N</i> -Benzylidenethylamin (118)	228
15 Literatur	230
16 Ausklapptafel	247

Theoretischer Teil

1 Einleitung

Die Natur ist mit ihrer Vielfalt und Komplexität seit jeher Vorbild und Inspiration für die Naturwissenschaften. Besonders faszinierend sind hier die Leistungen der von der Natur verwendeten Biokatalysatoren, der Enzyme ^[1]. Die hervorstechendsten Eigenschaften der Enzyme sind ihre katalytische Aktivität und besonders ihre Spezifität. Diese Fähigkeiten haben die Chemiker veranlaßt, Möglichkeiten und Wege zu suchen, um die Leistungen der Enzyme nachzuahmen.

Die hohe Effektivität, die Enzyme bei der Katalyse verschiedenster chemischer Reaktionen im Organismus erreichen, beruht auf ihrer Fähigkeit, aus einem breiten Spektrum von Molekülen jeweils nur eine Spezies zu binden. Dabei werden die Substrate an eine spezifische Region, das *aktive Zentrum* des Enzyms, gebunden. Das aktive Zentrum besteht aus einer meist höhlen- oder spaltenförmigen dreidimensionalen Einheit. Indem Enzyme alle Arten von intermolekularen Kräften nutzen, bringen sie Substrate in optimale Orientierung zueinander und schaffen die Voraussetzung für das Brechen und Knüpfen chemischer Bindungen. Enzyme können Reaktionen aber nicht nur substratspezifisch, sondern auch ausgesprochen stereospezifisch durchführen, woraus folgt, daß die Spezifität der Enzyme nicht nur auf sterische Hinderung, sondern auch auf die Molekulare Erkennung zwischen aktivem Zentrum und Substrat, sprich spezifische Erkennung und Bindung des Substrats durch das Enzym, zurückzuführen sein muß („Schlüssel/Schloß-Prinzip“ ^[2]).

Die Enzyme sind Proteine, wobei das aktive Zentrum aber nur einen kleinen Teil des Gesamtzyms darstellt. Die meisten Aminosäurereste kommen nicht mit dem Substrat in Kontakt, sondern dienen anderen Zwecken wie z. B der Molekularen Erkennung der Enzyme im Organismus oder dem dreidimensionalen Aufbau des Enzyms selbst.

Diese Fähigkeiten der Enzyme führten zu Versuchen, sie zur Synthese im Labor einzusetzen, was oft auch mit guten Erfolgen gelang ^[3], allerdings ist der Einsatz in der Regel auf physiologische Bedingungen (Temperatur, pH-Wert und Lösungsmittel) limitiert. Deshalb beschäftigt sich ein anderer Bereich der Chemie, die Supramolekulare Chemie, damit, den Aufbau und die Eigenschaften der Enzyme in einfachen Modellen nachzuahmen ^[4]. Dabei hat sich die Supramolekulare Chemie, die Chemie der „Übermoleküle“ (Wolf ^[5], 1937), in den letzten Jahren von einem Teilbereich der klassischen Chemiedisziplinen zu einem eigenständigen Gebiet der Chemie entwickelt.

Als Modellsystem für das sterisch abgeschirmte aktive Zentrum (die sog. „active site“) der Enzyme wurden von Lünig die Konkaven Reagentien entwickelt ^[6].

1.1 Konkave Reagentien

Konkave Reagentien sind Verbindungen, bei denen eine funktionelle Gruppe im Innenraum einer hohlraumartigen Struktur untergebracht ist. Die Konkaven Reagentien können mit einer Lampe verglichen werden, bei der die Glühbirne der funktionellen Gruppe entspricht, die von einem Lampenschirm konkav abgeschirmt wird. In der Vergangenheit wurden verschiedene Konkave Reagentien synthetisiert. Es gelang, sowohl Konkave Basen als auch Konkave Säuren darzustellen. Abb. 1-1 zeigt die Synthese eines Konkaven Pyridins mit Amidbrückenköpfen ^[6a], die nach folgendem Prinzip abläuft:

1. Synthese des Bausteins **1** mit der funktionellen Gruppe.
2. Cyclisierung dieser Einheit zum Monomakrocyclus **2**.
3. Cyclisierung zum Bimakrocyclus **3**.

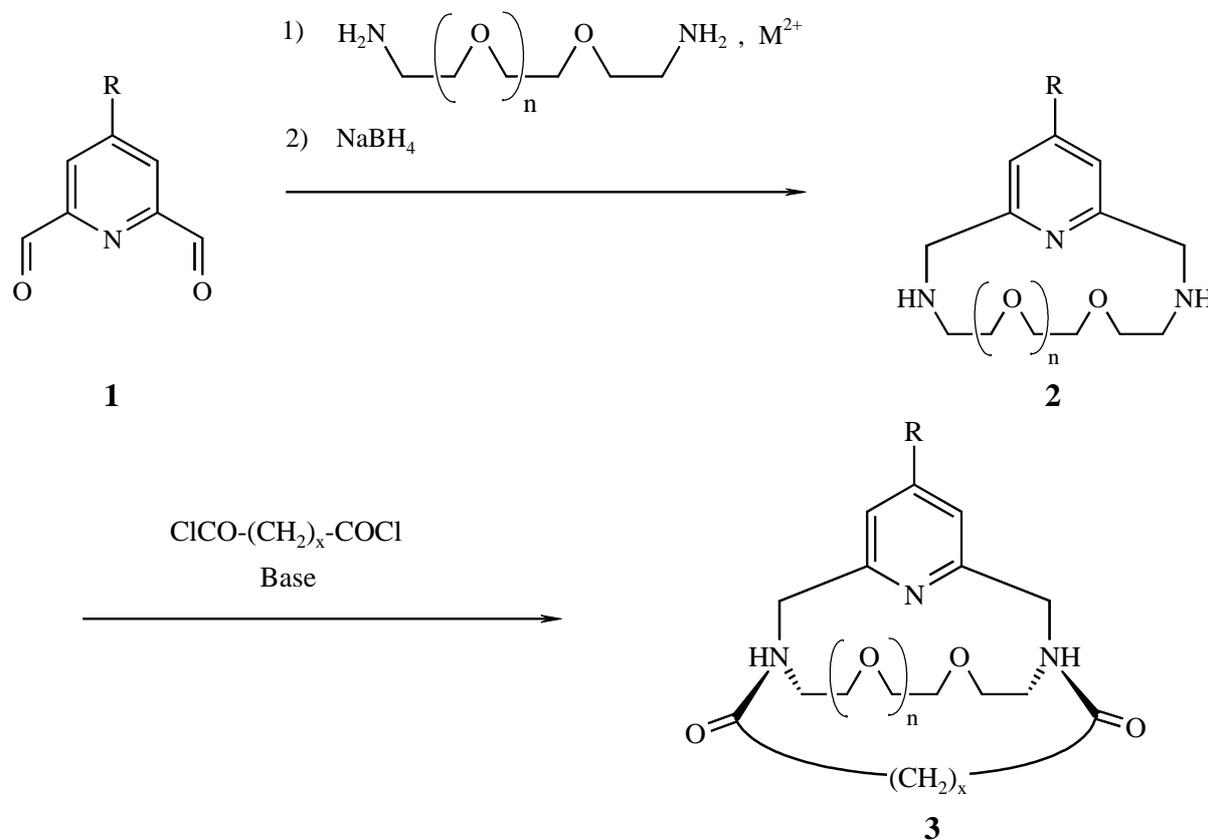


Abb. 1-1: Syntheschema zur Darstellung Konkaver Reagentien mit Amid-Brückenköpfen

Die Konkaven Pyridine wurden bisher in der Sanften Nef-Reaktion ^[7] und der basenkatalysierten Ketenalkoholyse ^[7c, 8] verwendet. Bei letzterer konnte durch den Einsatz von Konkaven Pyridinen eine hohe Substratspezifität für primäre und sekundäre Alkohole beobachtet werden.

Nach dem gleichen Syntheschema können die Konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen wie **4** und **5** synthetisiert werden, die später in dieser Arbeit noch Erwähnung finden werden.

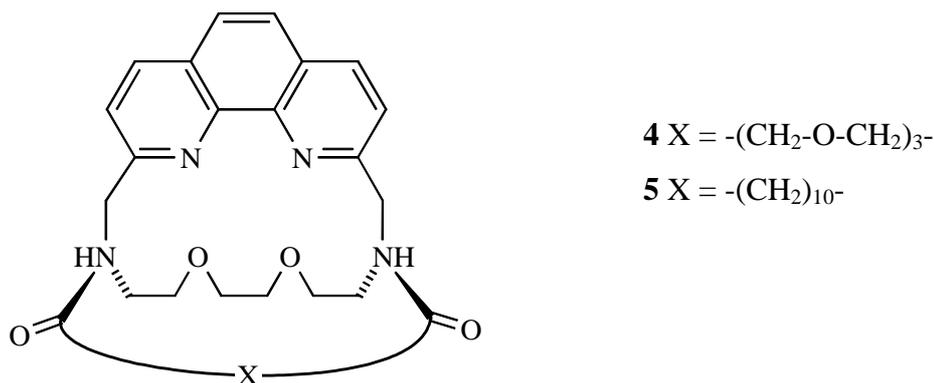


Abb. 1-2: Konkave 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5**

Eine weitere Gruppe der Konkaven Reagentien sind die Konkaven Reagentien mit Aryl-Brückenköpfen, zu denen die vorwiegend sauren *m*-Terphenyle wie **6** und die konkaven 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen wie **7** gehören.

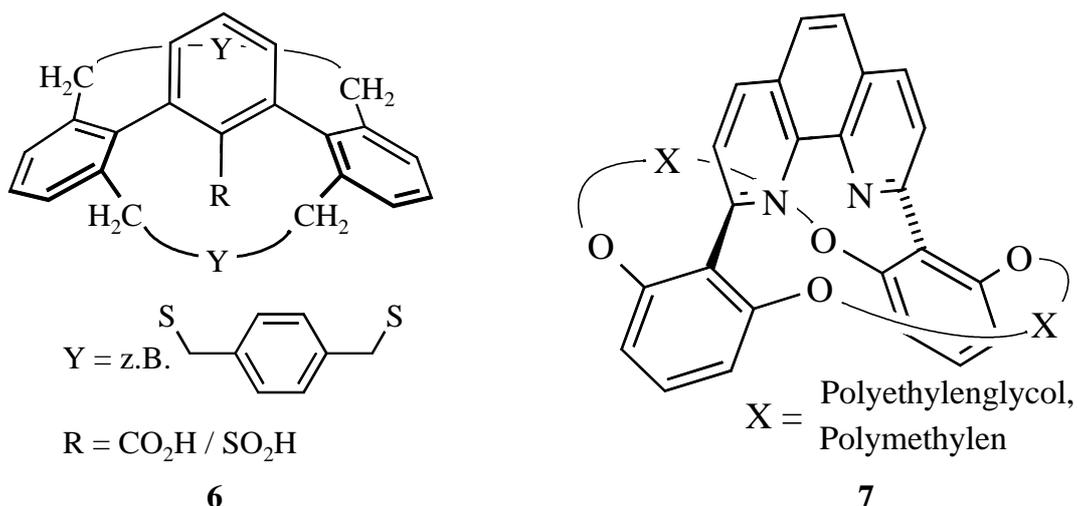


Abb. 1-3: Konkave Reagentien mit Aryl-Brückenköpfen **6** und **7**

Die Synthese des *m*-Terphenylgrundkörpers erfolgt nach Hart ^[9] aus 1,3-Dichlor-2-iodbenzol und drei Äquivalenten 2,6-Dimethylphenylmagnesiumbromid. In den Grundkörper können

dann über mehrstufige Synthesen verschiedene funktionelle Gruppen in 2'-Position eingebracht werden. Nach der Funktionalisierung des Terphenylgrundkörpers zum 2'-funktionalisierten *m*-Terphenyl lassen sich viele dieser Verbindungen mit NBS zu den entsprechenden Tetrabromiden umsetzen. Diese lassen sich dann zu den Bimakrocyclen **6** cyclisieren^[10, 11]. Konkave *m*-Terphenyle wurden bisher in regio- und diastereoselektiven Protonierungen eingesetzt^[12].

Die Darstellung der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen ist in Abb. 1-4 skizziert.

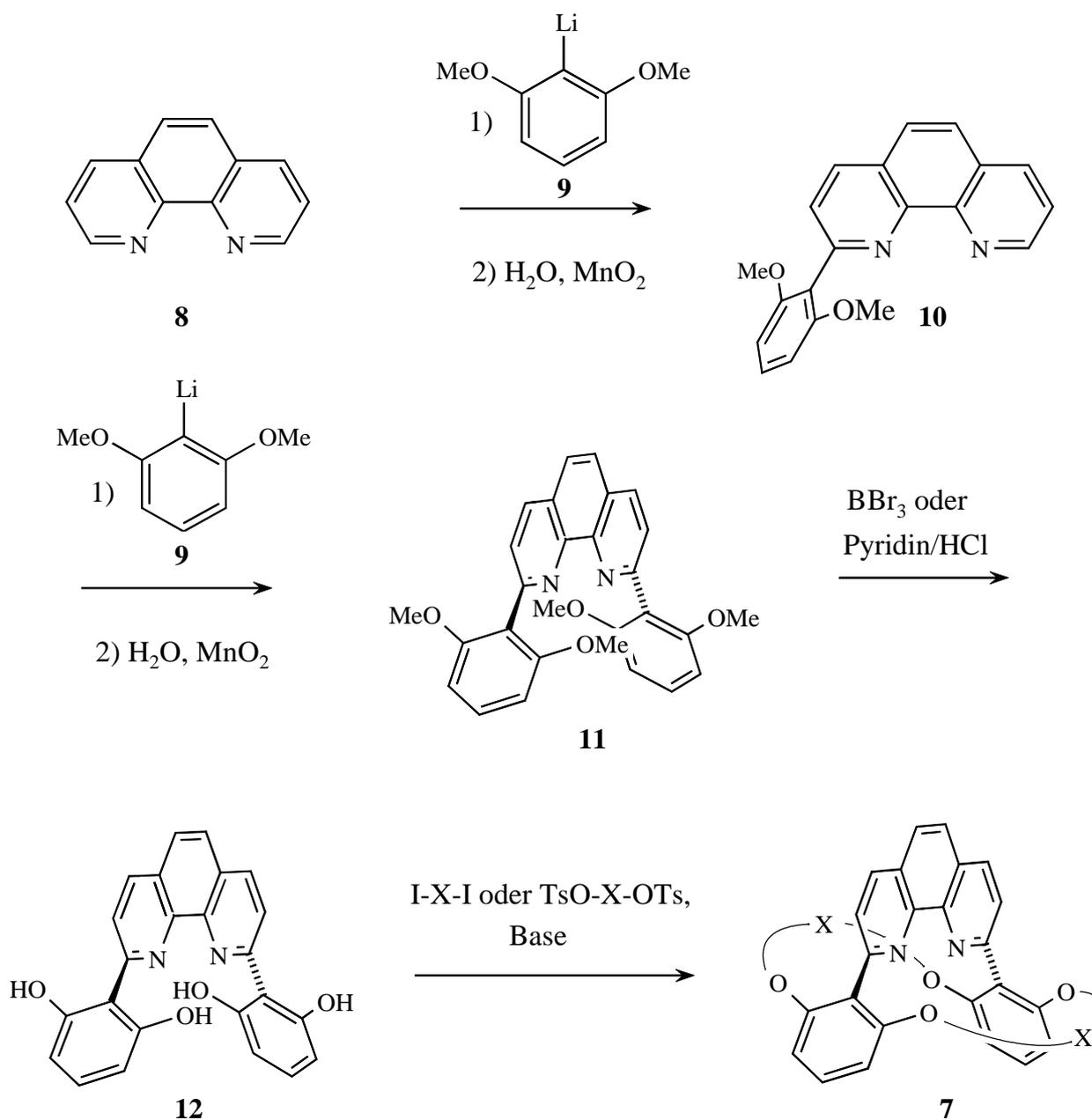


Abb. 1-4: Darstellung der konkaven 1,10-Phenanthroline **7** mit Aryl-Brückenköpfen

Die Schlüsselverbindung dieser Substanzgruppe, das 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**11**), wird in Anlehnung an eine Methode von Dietrich-Buchecker und Sauvage ^[13] durch zweifache Addition von 2,6-Dimethoxyphenyllithium (**9**) an 1,10-Phenanthrolin (**8**) und anschließende oxidative Rearomatisierung hergestellt. Nach vierfacher Etherspaltung mit Bortribromid oder Pyridiniumchlorid erhält man 2,9-Bis(2,6-dihydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**12**). Mit zwei Äquivalenten eines Diiodids oder Ditosylats und Kaliumcarbonat bzw. Natriumhydrid als Base können dann die Bimakrocyclen **7** in einer Stufe dargestellt werden ^[14].

In jüngster Zeit sind auch andere Zugänge zu den konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit Aryl-Brückenköpfen entwickelt worden. Ausgehend vom 2,9-Bis(2,6-dihydroxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**12**) konnte ein effektiver Zugang zu konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit Arylbrückenköpfen und Kohlenwasserstoff-Seitenketten **7** durch Anwendung der Ringschluß-metathese gefunden werden ^[15].

Die Anwendung von modernen Metall-katalysierten Reaktionen eröffnet aber nicht nur neue Synthesemöglichkeiten für die Seitenketten der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen **7**, sondern auch für den Grundkörper **11** selbst. Ausgehend vom 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolinen können z. B. mittels der Suzuki-Kupplung ^[16] die Arylringe unter milderer Bedingungen mit dem 1,10-Phenanthrolin-Rückgrat verknüpft werden, wodurch die Einführung von Substituenten in diese Konkaven Reagentien möglich werden sollte, die die drastischen Bedingungen des lithiumorganischen Syntheseweges in Abb. 1-4 nicht tolerieren würden ^[17, 18].

Das reaktive Zentrum der konkaven 1,10-Phenanthroline besteht aus den basischen Stickstoffatomen, die aufgrund ihrer Elektronen-Donor-Eigenschaften Metallionen im Inneren des Hohlraums komplexieren können ^[19]. Von Gelbert und Körber wurden die Stabilität und Stöchiometrie von 3d- bzw. 4d-Übergangsmetallkomplexen konkaver 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen untersucht ^[20, 21]. Mit diesen konkav abgeschirmten Metallionen erhält man die Möglichkeit, metallkatalysierte Reaktionen mit den Konkaven Reagentien durchzuführen. So hat Gelbert den Einfluß von **7** auf übergangsmetallkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen untersucht ^[21]. Von Hagen wurden katalytischen Eigenschaften der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen in Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierungen ^[22], von Meynhardt in Palladium-katalysierten Allylierungen untersucht ^[23].

Eine bisher noch nicht angesprochene Gruppe der Konkaven Reagentien sind die von Ross entwickelten und untersuchten Konkaven Reagentien auf Calixarenbasis ^[24, 25, 26], die im folgenden Kapitel näher betrachtet werden sollen.

1.2 Calixarene

1.2.1 Einführung

Calixarene haben eine lange Geschichte, die bis 1872 zurückreicht, als Adolf von Baeyer über Reaktionen zwischen Phenolen und Aldehyden berichtete ^[27, 28, 29]. Viele der entstandenen Produkte konnten in dieser Zeit noch nicht identifiziert werden, und es dauerte noch 70 Jahre, bis Zinke und Ziegler die Struktur des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens (**13**) postulierten ^[30, 31].

Calixarene sind cyclische Oligomere, die durch Kondensation von *p*-Alkylphenolen und Formaldehyd unter Baseneinwirkung hergestellt werden können (s. Abb. 1-5). Ein anderer Typ von cyclischen Oligomeren, die durch säurekatalysierte Kondensation von Resorcinen und Aldehyden dargestellt werden, wurden von Niederl und Vogel identifiziert ^[32], die sogenannten Calixresorcinarene oder Calixresorcarene. Der Name Calixaren wurde 1978 von C. D. Gutsche eingeführt ^[33] und bezieht sich auf die kelchartige Struktur (lat. calix = tiefe Schale, Kelch), die die Calixarene in der bevorzugten „cone“-Konformation einnehmen (s. Kap.1.2.3). Inzwischen werden mit dem Begriff „Calixaren“ alle cyclischen Oligomere beschrieben, die aus Phenolen oder Resorcinen dargestellt werden, unabhängig von der Größe oder Konformation des Oligomers.

Die Arbeiten von Gutsche und Mitarbeitern ^[34, 35, 36] führten zu einer einfachen und effektiven einstufigen Synthese der Calix[n]arene (mit n = 4, 6 und 8). Diese Arbeiten, sowie die von Hayes und Hunter ^[37], Kämmerer und Mitarbeitern ^[38] und nicht zuletzt Böhmer et al. ^[39], die, anders als Gutsche, die Calixarene mittels genau definierter Synthesen durch gezielte Verknüpfung der einzelnen phenolischen Ringe aufbauen, haben zu einer großen Zahl von Studien geführt, die sich mit der Funktionalisierung und Struktur der Calixarene beschäftigen. Inzwischen sind auch Synthesen für Calix[n]arene mit ungerader Ringgliederzahl wie Calix[5]- und Calix[7]aren ^[40, 41], und für solche mit großer Ringgliederzahl wie Calix[12]aren bekannt ^[42].

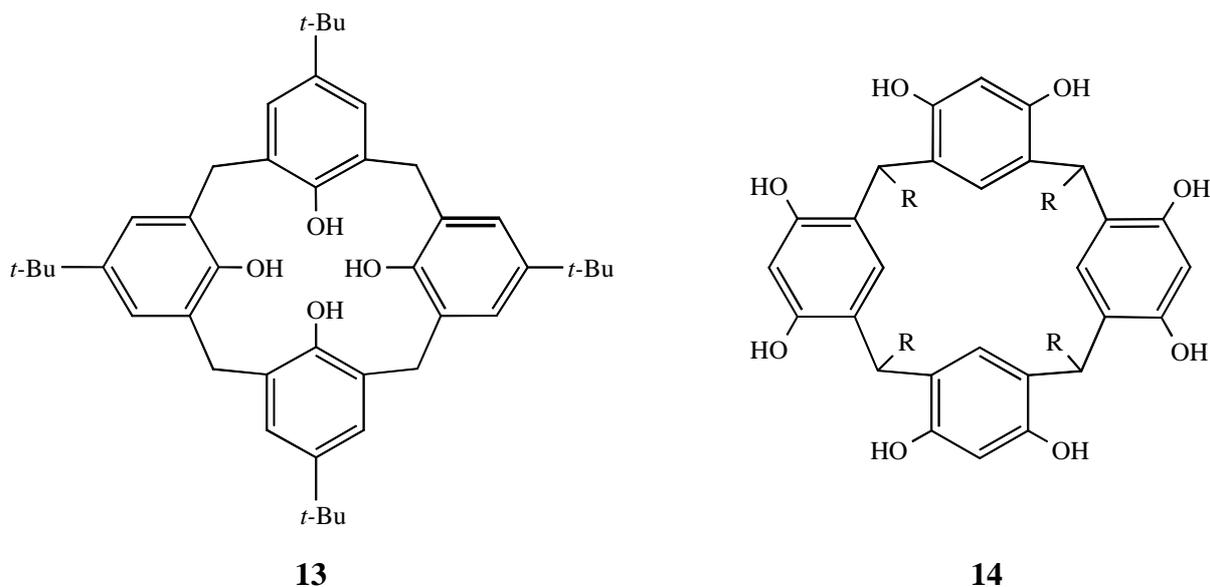


Abb. 1-5: *p*-*tert*-Butylcalix[4]aren (**13**) und Resorc[4]aren **14**

Charakteristisch für Calixarene ist ihre Fähigkeit, einen Hohlraum auszubilden, der zur Komplexbildung von kleinen Molekülen genutzt werden kann. So bildet Calix[4]aren, abhängig von den verschiedenen Konformeren (s. Kap. 1.2.3), vier verschiedene Hohlräume aus, wobei aber vor allem von der „*cone*“-Konformation Einschlußverbindungen beobachtet werden konnten. Diese Eigenschaft und die leichte Zugänglichkeit der Calixarene macht ihre Verwendung so attraktiv, denn es ist „wohl kein anderer Fall bekannt, bei dem je vier, sechs oder acht Moleküle zweier bifunktioneller Verbindungen in hoher Ausbeute praktisch ausschließlich das Tetra-, Hexa- bzw. Octamer bilden“ (Böhmer^[40]).

1.2.2 Numerierung des Calixarengerüsts

In dieser Arbeit wird die von C. D. Gutsche eingeführte Nomenklatur für die Calixarene verwendet^[43, 44]. Dabei steht in dem Ausdruck „*p*-R-Calix[n]aren“ das *n* für die Anzahl der verknüpften Ringglieder, während R den Namen der Reste in *para*-Stellung zu den Hydroxylgruppen wiedergibt.

Da in dieser Arbeit ausschließlich Calix[6]arene behandelt werden, wird in Abb. 1-6 die in der Literatur üblicherweise verwendete Numerierung für das 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxycalix[6]aren, das häufig vereinfacht auch einfach nur mit „Calix[6]aren“ bezeichnet wird, vorgestellt.

Die Verwendung von Buchstaben für die einzelnen Phenolringe geht auf Ross und Lüning^[24] zurück. Diese Bezeichnungsweise weicht zwar von der überlicherweise verwendeten

Nomenklatur ab, erscheint aber übersichtlicher. So wird ein 37,40-Dialkylderivat eines Calix[6]arens häufig als 1,4-Dialkylderivat bezeichnet, was leicht mit der üblichen Numerierung in der Nomenklatur aromatischer Systeme verwechselt werden kann. In dieser Arbeit wird ein solches Molekül daher als A,D-Dialkylderivat bezeichnet.

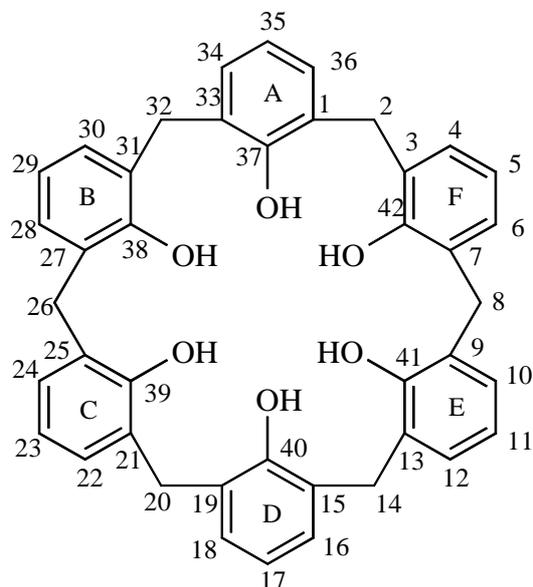


Abb. 1-6: Numerierung des Calix[6]arengerüsts

Die aus der Kelchstruktur abgeleiteten Bezeichnungen „lower rim“ für die Seite der Hydroxylgruppen und „upper rim“ für die entgegengesetzte, die *p*-Substituenten tragende Seite des Calixarenmoleküls haben sich in der Vergangenheit in der Literatur eingebürgert, auch wenn diese Bezeichnung nicht eindeutig ist und je nach Anordnung des Moleküls zu Verwechslungen führen kann.

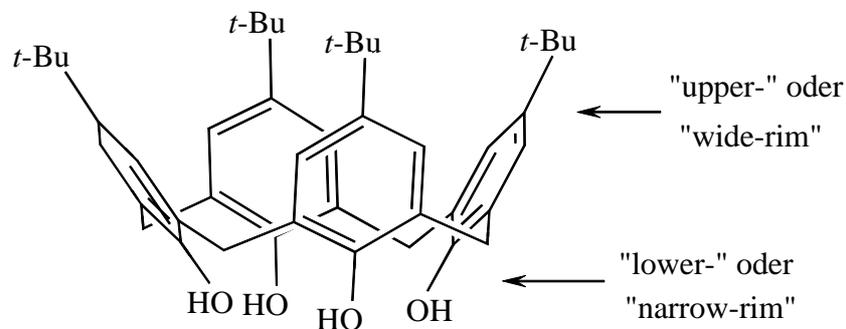


Abb. 1-7: Bezeichnungen der unterschiedlichen Seiten des Calixarenmoleküls

In jüngster Zeit wird daher immer häufiger für die Seite der Hydroxylgruppen die Bezeichnung „narrow-rim“ und für die entgegengesetzte Seite „wide-rim“ benutzt, was sich an der Geometrie des Calixarens orientiert und somit eindeutiger ist. Abb. 1-7 zeigt zu Verdeutlichung ein *p-tert*-Butylcalix[4]arenmolekül mit den alten und neuen Bezeichnungen. In dieser Arbeit werden zur Beschreibung der Calixarensseiten die neueren Begriffe verwendet.

1.2.3 Konformationen der Calixarene

Wegen der Möglichkeit der Rotation zweier benachbarter Arylringe um die σ -Bindungen der sie verbindenden Methylengruppe können Calixarene in verschiedenen Konformationen vorliegen. Calix[4]arene existieren meistens in einer definierten Konformation, es können aber auch mehrere Konformere nebeneinander isoliert werden.

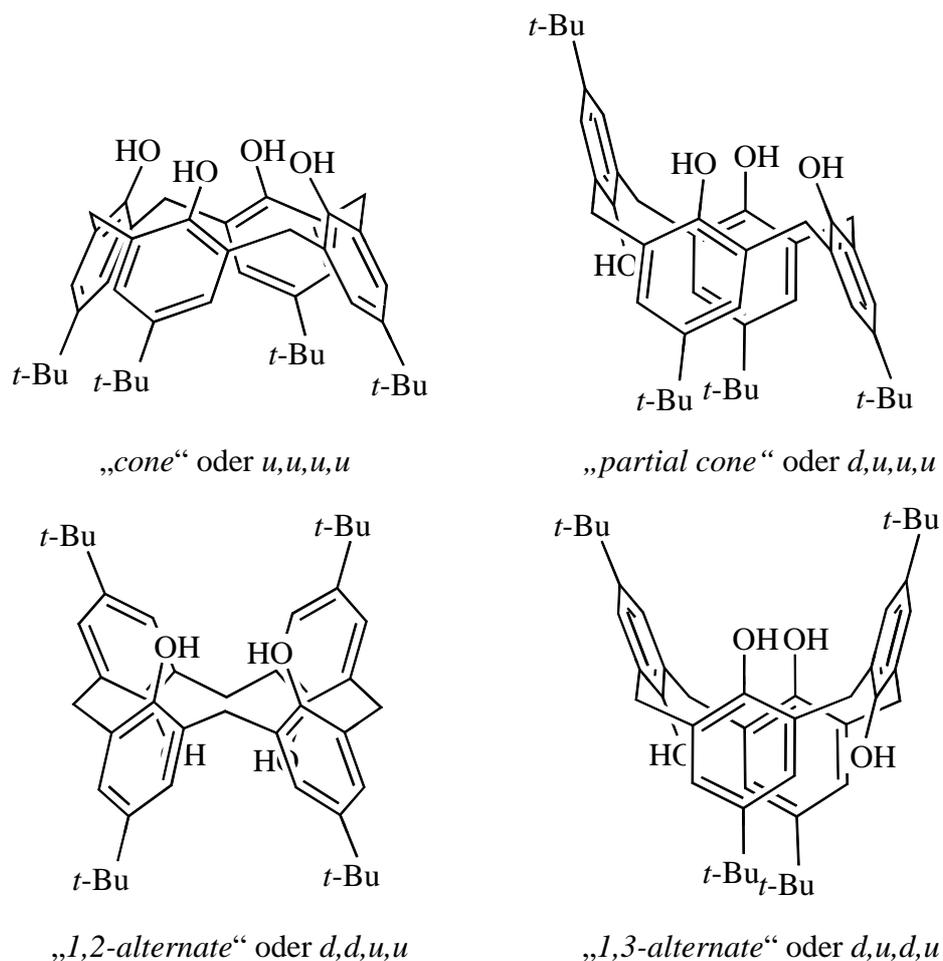


Abb. 1-8: stabile Konformere des *p-tert*-Butylcalix[4]arens

In Abb. 1-8 sind die vier stabilen Konformere des *p*-*tert*-Butylcalix[4]arens und die alternativen Möglichkeiten für die Nomenklatur der verschiedenen Konformationen wiedergegeben. Da die Termini „*cone*“, „*partial cone*“, „*1,2-alternate*“ und „*1,3-alternate*“ bei größeren Calixarenen nicht mehr sinnvoll anwendbar sind, wurden verschiedene Vorschläge für eine allgemein anwendbare Konformationsnomenklatur gemacht. Gutsche^[45] schlug die Verwendung der Präfixe „up“ (*u*) und „down“ (*d*) für die Orientierung der Hydroxylgruppen vor. Für die „*cone*“-Konformation ergibt sich daraus als Alternative die Bezeichnung *u,u,u,u*.

Im Vergleich zu Calix[4]arenen besitzen Calix[6]arene aufgrund ihres größeren Ringes auch einen größeren Hohlraum und sollten daher für die Molekulare Erkennung besser geeignet sein als Calix[4]arene. Gleichzeitig besitzen sie jedoch eine viel größere konformative Beweglichkeit, so daß die meisten Versuche zur Molekularen Erkennung mit Calix[6]arenen bisher wenig erfolgreich verliefen^[46]. Calix[6]aren kann in mindestens acht verschiedenen Konformationen vorliegen (s. Abb. 1-9), die sich alle leicht in einander umwandeln.

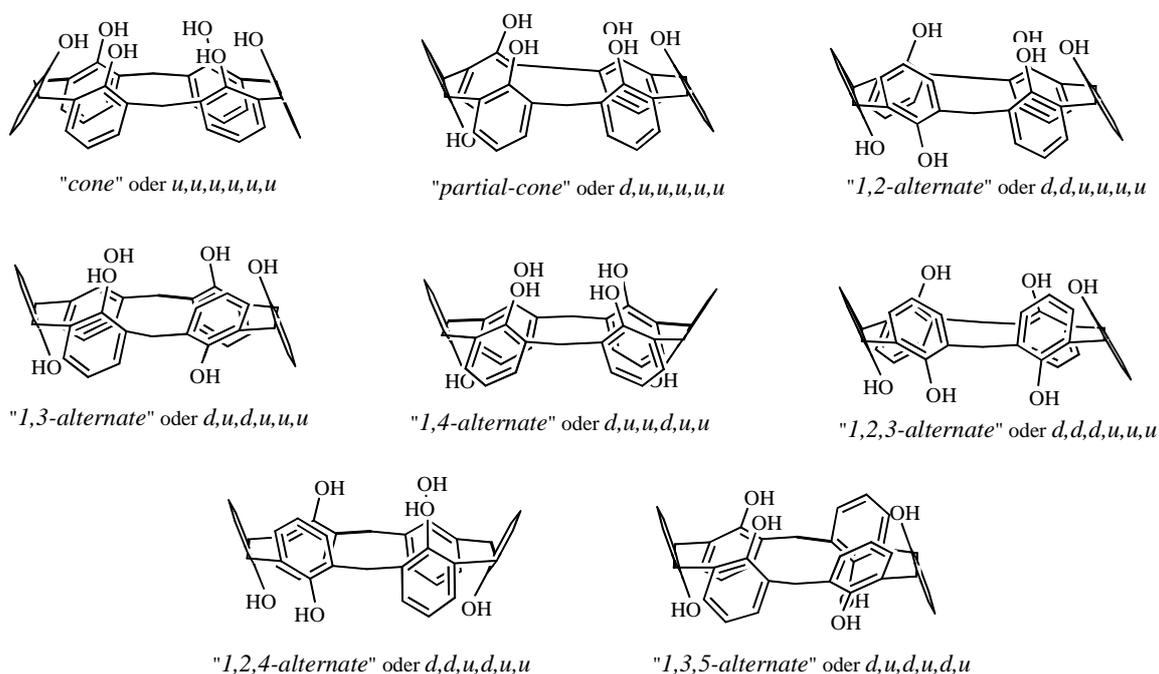


Abb. 1-9: acht mögliche Konformere des Calix[6]arens

Die Beweglichkeit der Calix[6]arene zeigt sich auch im ¹H-NMR-Spektrum, wo für die Methylenprotonen, im Gegensatz zum Calix[4]aren, bei Raumtemperatur ein Singulett erscheint, das erst bei tiefen Temperaturen aufzuspalten beginnt. Hexamethoxycalix[6]aren ist selbst bei -60 °C konformativ noch so flexibel, daß im ¹H-NMR-Spektrum keine Aufspaltung

des Methylenprotonensingulets zu beobachten ist. Diese höhere Flexibilität und die damit verbundene schwierigere Charakterisierung der Calix[6]arene im Vergleich zu den Calix[4]arenen hat dazu geführt, daß der Großteil der Untersuchungen zu Calixarenen mit Calix[4]arenen durchgeführt werden.

1.2.4 Überbrückte Calixarene

Die Tatsache, daß Calixarene an den Hydroxylgruppen einfach derivatisiert werden können, hat zu einer Fülle von Calixarenderivaten geführt. Speziell für Calix[4]arene sind Methoden bekannt, um gezielt Mono-, Di-, Tri-, und Tetraalkylderivate darzustellen. Es ist ebenfalls möglich, gezielt bestimmte Regioisomere zu erhalten. Auch für Calix[6]arene sind in den letzten Jahren Methoden zur gezielten Teilfunktionalisierung entwickelt worden ^[47, 48, 49].

Diese und die oben erwähnte leichte Zugänglichkeit der Calixarene hat dazu geführt, daß die Calixarene zu beliebten „building-blocks“ in der Supramolekularen Chemie geworden sind ^[4e, 50, 51, 52].

Durch die Verwendung von bifunktionellen Gruppen ist eine inter- oder intramolekulare Mehrfachalkylierung des Calixarens möglich. Die intermolekulare Verknüpfung zu doppelten oder sogar dreifachen Calixarenen tritt in der Regel dann ein, wenn die bifunktionellen Reagentien aus sterischen Gründen nicht zur intramolekularen Verknüpfung neigen (s. Kap. 3.1.2). Ein solches Verhalten wurde von Ross beobachtet, als er versuchte, das Calix[4]aren **13** mit 2,6-Bis(brommethyl)pyridin zu überbrücken und statt des A,C-überbrückten Calix[4]arens ein [2+2]-verknüpftes Biscalix[4]aren erhielt ^[24].

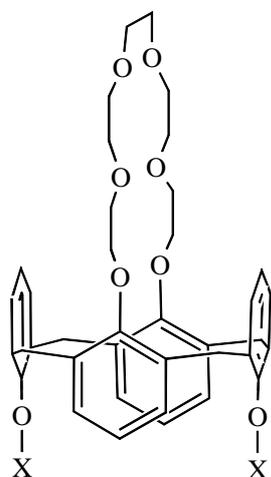


Abb. 1-10: hoch cäsiumselektiver Calix[4]arenkronenether in der 1,3-alternate Konformation

Intramolekular verknüpfte, also überbrückte Calixarene, sind seit der ersten Synthese eines mit einer Oligoethylenglykolkette überbrückten Calix[4]arens^[53] bekannt. Inzwischen sind zahlreiche überbrückte Calix[4]arene, auch mit anderen Brücken, entwickelt worden^[43, 44, 52]. Diese überbrückten Calix[4]arene finden häufig Anwendung in der Komplexierung von Metallionen. In Abb. 1-10 ist ein Calix[4]arenkronenether dargestellt, welcher wesentlich selektiver Cäsiumionen als Natriumionen ($\alpha_{\text{Cs/Na}} > 33000$) komplexiert und so große Bedeutung in der Aufarbeitung von radioaktiven Abfällen haben kann^[54].

Auch überbrückte Calix[6]arene sind bekannt, wobei hier die Vielfalt der Regioisomere deutlich größer ist als bei den Calix[4]arenen. So sind von überbrückten Calix[6]arenen inzwischen AB-, AC-, AD-Regioisomere und sogar zwei und dreifach überbrückte Derivate beschrieben worden. Auch hier sind Polyethylenglycole als Brückenbausteine weit verbreitet, aber auch andere Moleküle haben Verwendung gefunden^[55]. So sind seit 1992 Calix[6]arene mit starren aromatischen Gruppen in den Brücken zugänglich (s. Kap. 3.1.2)^[47], aber auch Brücken mit funktionellen Gruppen wie bei den von Ross hergestellten Konkaven Reagentien auf Calixarenbasis^[24, 25, 26] sind inzwischen bekannt.

1.3 Aufgabenstellung

So vielfältig wie die Möglichkeiten zur Funktionalisierung bzw. Überbrückung der Calixarene sind auch ihre Einsatzgebiete geworden. Substituierte Calix[n]arene werden inzwischen als selektive Rezeptoren^[56], zur Komplexierung von Anionen^[50] und Kationen^[39, 43, 44], als Transportmoleküle^[57] oder in stationären chromatographischen Phasen eingesetzt^[52, 58, 59]. Lediglich auf dem Gebiet der Katalyse ist die Anwendung von Calix[n]arenen bisher kaum beschrieben worden. Zu Beginn dieser Arbeit waren, abgesehen von der eigenen Diplomarbeit, noch keine Anwendungen der Calix[n]arene als Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen bekannt. Inzwischen sind aber auch auf diesem Gebiet einige Arbeiten veröffentlicht worden (s. Kap. 5).

In der dieser Arbeit vorangegangenen eigenen Diplomarbeit zeigte das bereits vor dieser Arbeit bekannte 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **52** bei ersten Cyclopropanierungsversuchen im Vergleich zu den bisher in dieser Reaktion eingesetzten konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit Arylbrückenköpfen **7** ungewöhnliche Stereoselektivitäten, indem es die Bildung der thermodynamisch weniger stabilen *syn*-Produkte bevorzugte.

Zur Ermittlung der Einflüsse von „narrow“- und „wide-rim“-Substituenten sowie der Brückengeometrie auf die katalytischen Eigenschaften des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** sollte dieses in allen drei Bereichen modifiziert werden. Als „narrow-rim“ Modifikation sollten verschiedene *O*-Alkylderivate synthetisiert werden, im „wide-rim“-Bereich sollte ein dealkyliertes Derivat hergestellt werden. Zur Veränderung der Brückengeometrie war die Synthese eines direkt, nicht über Methylenbrücken mit dem Calix[6]arenring verknüpften 1,10-Phenanthrolinaryldiethers sowie eines 2,2'-Bipyridin-überbrückten Calix[6]arens geplant.

Diese neuen Konkaven Reagentien auf Calix[6]arenbasis sollten dann als Liganden in der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen eingesetzt werden. Um die Fähigkeit dieser Konkaven Reagentien in weiteren Katalysen zu untersuchen, sollten die konkaven Calix[6]arene zusätzlich noch in der Kupfer-(I)-katalysierten Aziridin-Bildung aus Iminen getestet werden.

Vor dem Einsatz der neuen konkaven Calix[6]arene in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen mußte natürlich ihre Fähigkeit zur Komplexbildung mit diesen Übergangsmetallen nachgewiesen und, falls möglich, die Stöchiometrie und Stabilität dieser Komplexe bestimmt werden.

Aus der bisher nicht beobachteten Bevorzugung der thermodynamisch weniger stabilen *syn*-Isomere bei der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen ergeben sich also verschiedene Fragen sowohl zur Reaktivität und Selektivität des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** als auch zu dessen räumlicher Struktur und einem möglichen Reaktionsmechanismus zur Erklärung der beobachteten Stereoselektivität. In dieser Arbeit sollte nun versucht werden, einige dieser Fragen zu klären.

2 Synthesen

2.1 Synthese der Calix[6]arene mit freien Phenolgruppen

2.1.1 *p*-tert-Butylcalix[6]aren (**16**)

Die Synthese des in dieser Arbeit fast ausschließlich verwendeten *p*-tert-Butylcalix[6]arens (**16**) gelang nach einer Vorschrift von Gutsche et al. ^[35] durch Kondensation von *p*-tert-Butylphenol (**15**) mit Formaldehyd unter Einwirkung von 0.40 Äquivalenten Kaliumhydroxid (bezogen auf **15**) in einer einstufigen Synthese mit guten Ausbeuten (83 %).

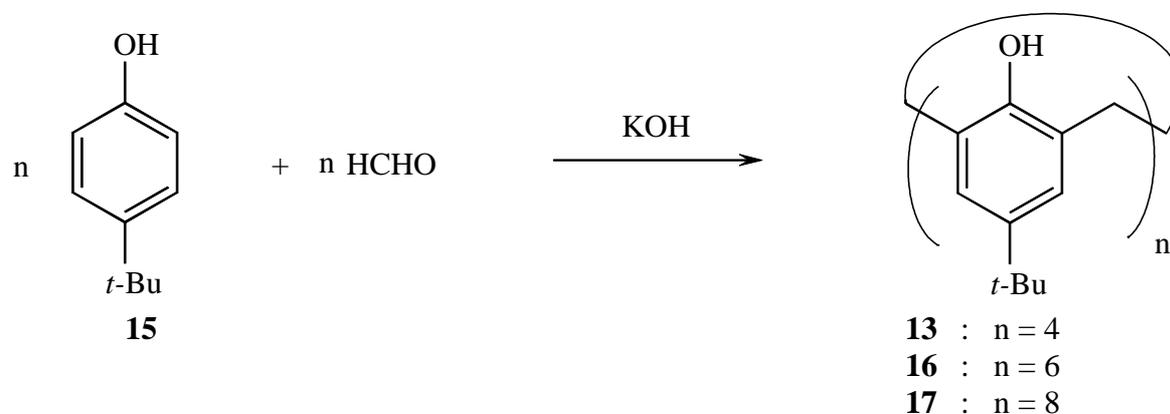


Abb. 2-1: Synthese von *p*-tert-Butylcalix[n]aren

Da das unter thermodynamischer Kontrolle gebildete *p*-tert-Butylcalix[4]aren (**13**) und besonders das unter kinetischer Kontrolle entstehende *p*-tert-Butylcalix[8]aren (**17**) unter ähnlichen Bedingungen geformt werden, war es erforderlich, die beschriebenen Reaktionsbedingungen exakt einzuhalten. Chargen des unter Templat-Kontrolle entstandenen Hexamers **16**, die mit dem Tetramer **13** oder dem Octamer **17** verunreinigt waren, konnten nicht mit vertretbarem Aufwand gereinigt werden und wurden verworfen, da sie für die weiteren Synthesen unbrauchbar waren. Die Reinheit der verwendeten Chargen wurde durch Dünnschichtchromatographie (DC), Gelpermeationschromatographie (GPC), ¹H-NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie bestätigt.

2.1.2 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxycalix[6]aren (18)

Da die Frage nach dem Einfluß der *tert*-Butylgruppen auf die Eigenschaften des AD-überbrückten Calix[6]arens **52** untersucht werden sollte, war es notwendig, das *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) zu dealkylieren.

Dieses wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von Gutsche et al. ^[60] in Form einer „trans-Friedel-Crafts-Alkylierung“ mit Aluminiumtrichlorid im achtfachen Überschuß und mit Phenol als Akzeptor für die Alkylgruppen in trockenem Toluol durchgeführt (Abb. 2-2). Anders als bei Gutsche gelang die vollständige Dealkylierung erst nach Vervielfachung der Reaktionszeit.

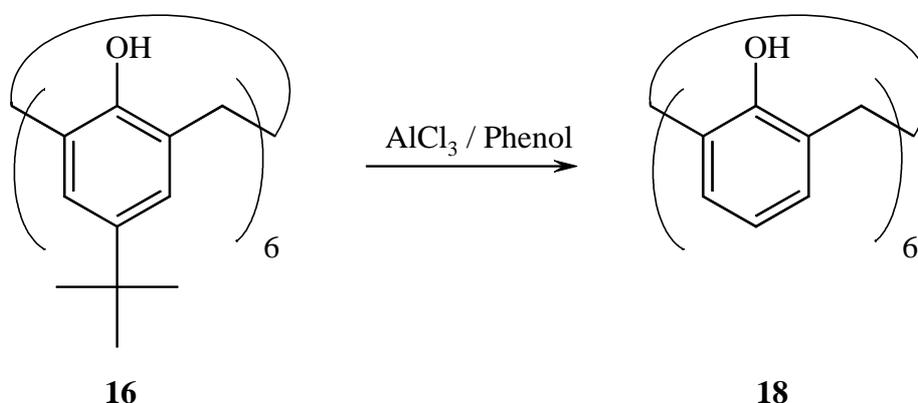


Abb. 2-2: Synthese von 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxycalix[6]aren (**18**)

2.2 Synthese regioselektiv *O*-funktionalisierter Calix[6]arene

2.2.1 Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetramethoxycalix[6]aren (**22**) ^[62]

Da eine Derivatisierung der freien Hydroxylgruppen im fertigen konkaven Reagens **52** mittels normaler Methylierungsmethoden nicht gelang (siehe Kap. 3.1.4), mußte für die Synthese der *O*-derivatisierten Verbindungen ein anderer Weg beschritten werden.

Das Pferd sollte sozusagen von hinten aufgezäumt werden, indem zunächst die vier Hydroxylgruppen an Ring B, C, E und F selektiv methyliert werden sollten, um dann erst in einem zweiten Schritt die Überbrückung an den noch freien Hydroxylgruppen am A- und D-Ring durchzuführen.

Die selektive Methylierung der Hydroxylgruppen an Ring B, C, E und F ist mit zwei verschiedenen Methoden in der Literatur beschrieben. Eine Möglichkeit ist die direkte Methylierung des Calix[6]arens **16** mit Methyljodid und Kaliumcarbonat, wobei das gewünschte Produkt **22** aber nur in 35 % Ausbeute entsteht und über aufwendige Chromatographie gereinigt werden muß^[49, 61].

Die andere in der Literatur beschriebene Methode, um selektiv die Hydroxylgruppen an C-38, C-39, C-41 und C-42 (Ring B, C, E und F) methylieren zu können, nutzt Schutzgruppen^[47], wobei zunächst die Hydroxylgruppen an C-37 und C-40 (Ring A und D) geschützt, dann die übrigen Hydroxylgruppen methyliert und schließlich die Schutzgruppen wieder entfernt werden^[62]. Die Verwendung dieser Methode war vielversprechender als die direkte Methylierung, da trotz der höheren Stufenzahl die Gesamtausbeute bei 75 % liegen und die Aufarbeitung der einzelnen Stufen wesentlich einfacher sein sollte.

Die Synthese des an Ring A und D geschützten Calix[6]arens **20** gelang in Anlehnung an eine Methode von Gutsche et al.^[47], bei der *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) mit *p*-Methylbenzylbromid (**19**) in THF unter Verwendung von Kaliumtrimethylsilanolat als Base in guten Ausbeuten (71 %) selektiv an den Hydroxylgruppen am A- und D-Ring verethert wird.

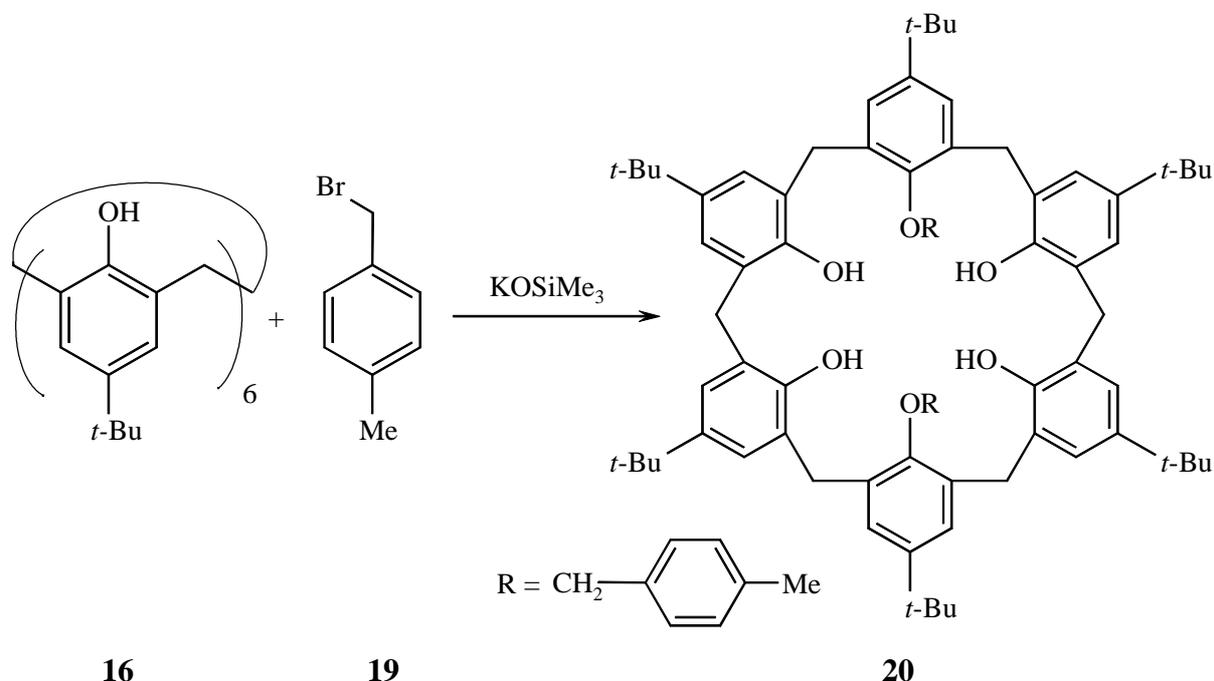


Abb. 2-3: Synthese des an A- und D-Ring geschützten Calix[6]arens **20**

Nach der geglückten Synthese des 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis(4-methylbenzyloxy)calix[6]arens (**20**) wurden die noch freien Hydroxyl-

gruppen nach de Mendoza et al. [62] mit Dimethylsulfat in sehr guter Ausbeute (90 %) erschöpfend methyliert.

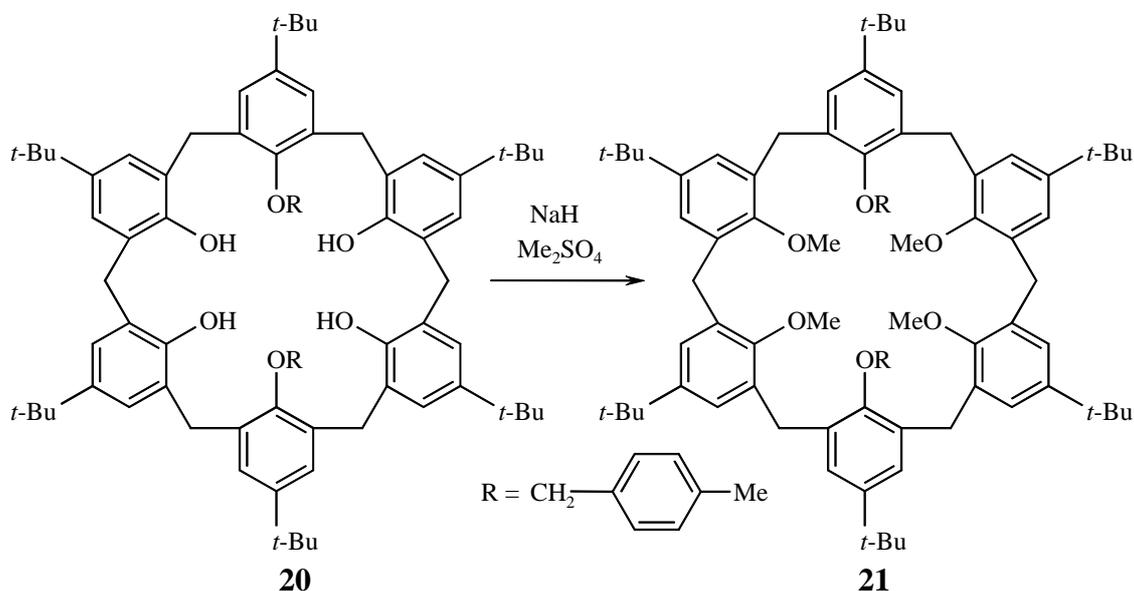


Abb. 2-4: Darstellung des erschöpfend methylierten Calix[6]arens **21**

Die *p*-Methylbenzyl-Schutzgruppen im methylierten Calix[6]aren **21** wurden dann mittels Palladium-katalysierter Hydrierung bei Normaldruck wieder entfernt, so daß das vierfach methylierte 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetramethoxy-calix[6]aren (**22**) in 88 % Ausbeute erhalten werden konnte.

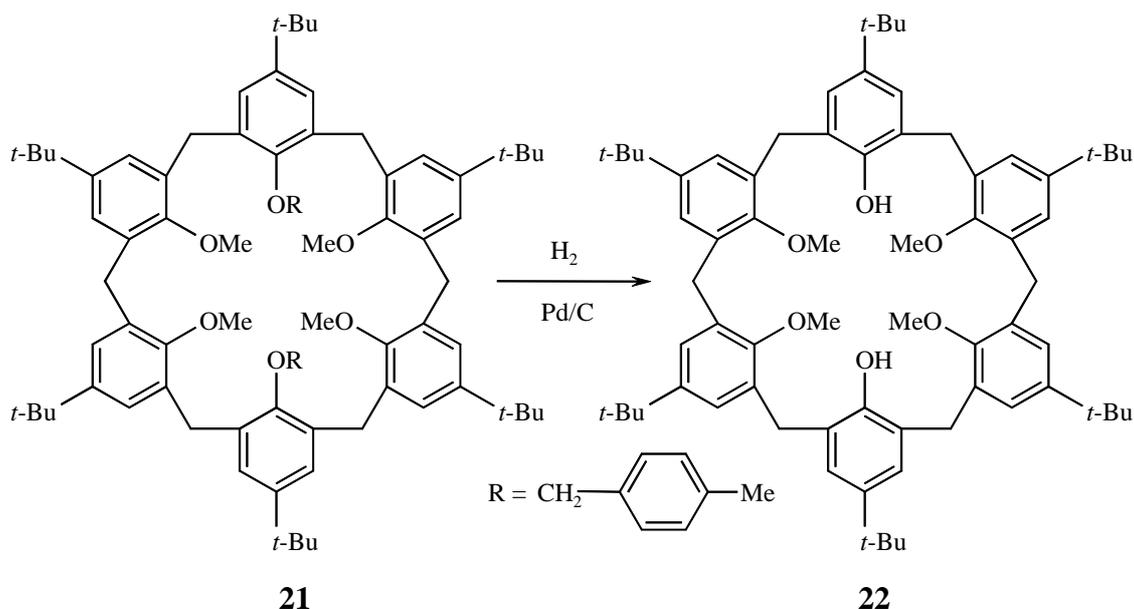


Abb. 2-5: Darstellung von **22** durch Palladium-katalysierte Hydrierung von **21**

Die Entfernung der Schutzgruppen wurde auch unter erhöhtem Druck (10 bar H_2) durchgeführt, dies brachte aber keine nennenswerte Steigerung der Ausbeute.

2.2.2 Versuch der Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetraethoxy-37,40-dihydroxycalix[6]aren (**24**)

Nach der erfolgreichen Synthese des vierfach methylsubstituierten Calix[6]arens **22** wurde versucht, das bisher nicht bekannte homologe, vierfach ethylsubstituierte Calix[6]aren **24** nach dem gleichen Syntheschema darzustellen. Die Synthese des 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetraethoxy-37,40-bis(4-methylbenzyloxy)calix[6]arens (**23**) gelang auch in 75 % Ausbeute aus 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis(4-methylbenzyloxy)calix[6]arens (**20**) und Diethylsulfat nach Verdoppelung der Reaktionszeit, doch leider konnten bisher hier die *p*-Methylbenzyl-Schutzgruppen nur unvollständig entfernt werden. Auch Versuche, die Hydrierung bei erhöhtem Druck durchzuführen, brachten bisher keinen Erfolg.

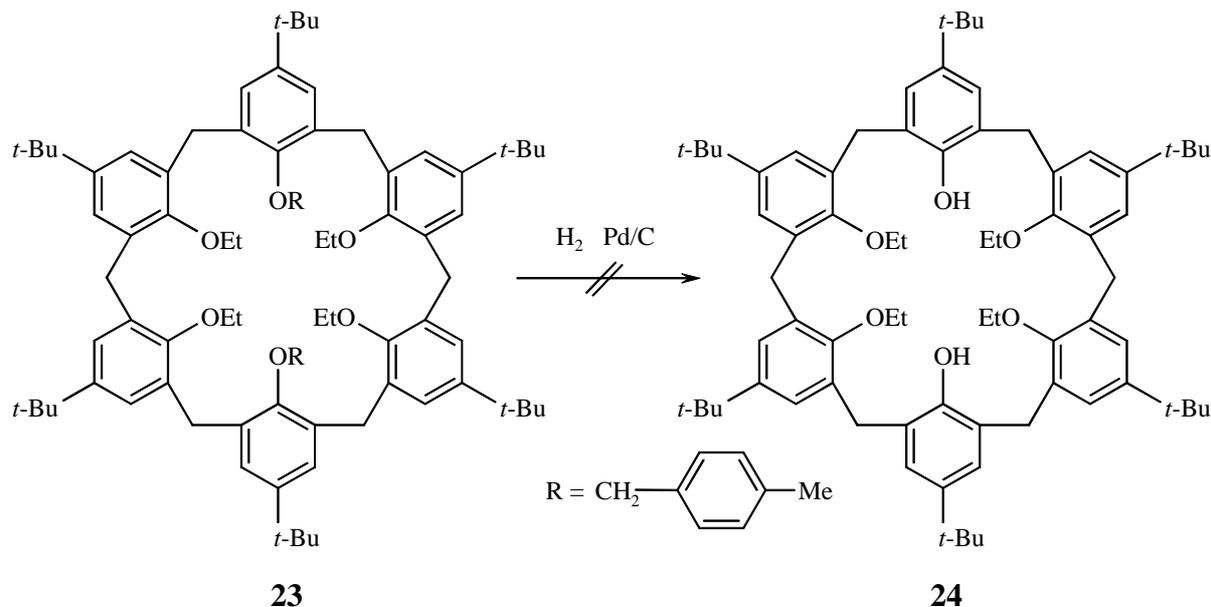


Abb. 2-6: Erfolgreicher Syntheseversuch des vierfach ethylierten Calix[6]arens **24**

2.2.3 Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetrakis(2-pyridylmethoxy)-calix[6]aren (26)

Um in den Konkaven Reagentien auf Calix[6]arenbasis neben den 1,10-Phenanthrolinstickstoffatomen noch weitere Koordinationsstellen für die zu komplexierenden Übergangsmetallionen zur Verfügung zu stellen, sollte das *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) mit zusätzlichen Stickstofffunktionen am „narrow-rim“ versehen werden.

Die zusätzlichen Koordinationsstellen sollten durch 2-Pyridylmethyl-Einheiten realisiert werden, da hier zu erwarten war, daß die Stickstoffatome zum Innenraum des Konkaven Reagens gerichtet sein würden, ebenso wie bei der 1,10-Phenanthrolin-Brücke. Außerdem werden „narrow-rim“-2-Pyridylmethyl-substituierte Calix[6]aren-Derivate, insbesondere das 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,39,41-trimethoxy-38,40,42-tris(2-pyridylmethoxy)-calix[6]aren (**69**) bereits zur Komplexierung von Übergangsmetallen eingesetzt^[63].

Auch die Synthese fast aller anderen denkbaren unterschiedlich 2-Pyridylmethyl-substituierten Calix[6]arene ist inzwischen in der Literatur^[64] beschrieben.

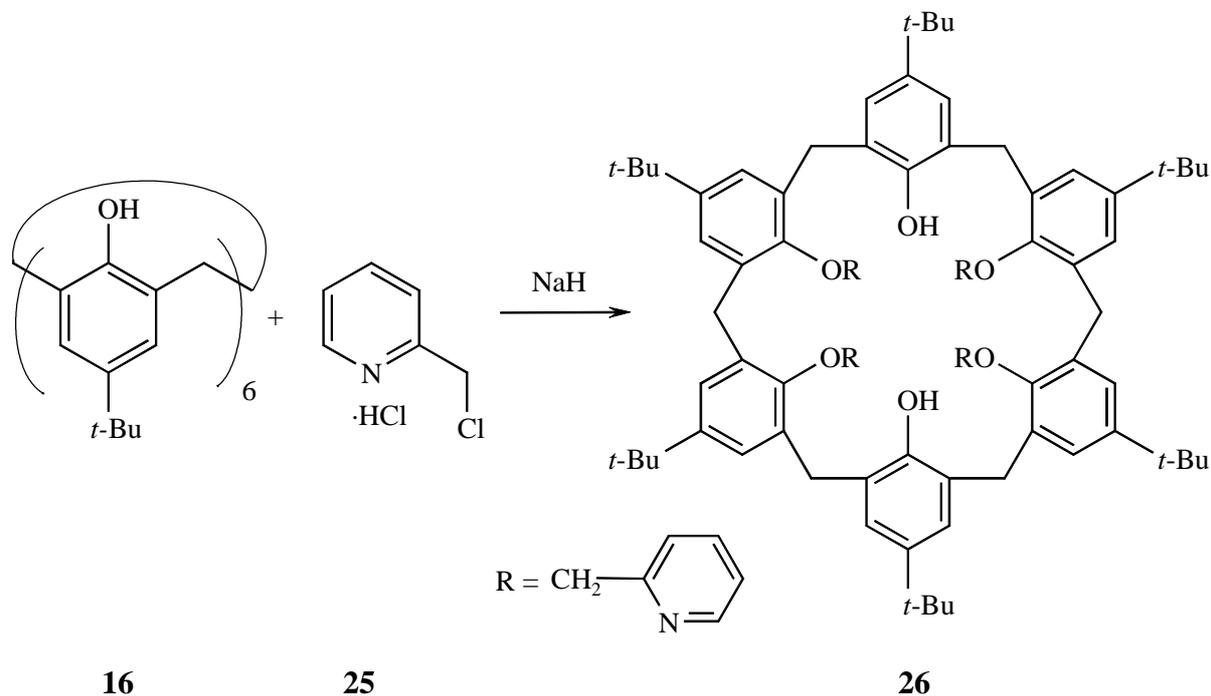


Abb. 2-7: Synthese des vierfach 2-Pyridylmethyl-substituierten Calix[6]arens **26**

Die Wahl fiel schließlich auf das 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetrakis(2-pyridylmethoxy)-calix[6]aren (**26**) als Grundkörper für die Synthese des Konkaven Reagens, da hier die für die Überbrückung nötige distale Stellung der noch

freien Hydroxylgruppen an Ring A und D gewährleistet sein sollte. Außerdem sollte so bei der Überbrückung ein einheitliches Produkt entstehen, was bei der Verwendung anderer 2-Pyridylmethyl-calixarene wie beispielsweise 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-bis(2-pyridylmethoxy)-38,39,41,42-tetrahydroxycalix[6]aren nicht gewährleistet wäre. Hier würden bei der Überbrückung zwei Enantiomere entstehen, die beim Einsatz in den untersuchten Reaktionskatalysen zwar auch enantioselektive Eigenschaften zeigen könnten, für diese Untersuchungen aber getrennt werden müßten. Diese Trennung dürfte allerdings nach früheren Erfahrungen mit chiralen konkaven 1,10-Phenanthrolinen nicht trivial sein ^[65].

Die Synthese des vierfach 2-Pyridylmethyl-substituierten Calix[6]arens (**26**) wurde erstmals 1992 von Neri et al. ^[66] beschrieben und konnte entsprechend der Originalliteratur mit *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) und acht Äquivalenten 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid (**25**) pro zu substituierender Hydroxyl-Gruppe durch mehrtägiges Rühren in DMF bei 60 °C mit einem 80-fachen Überschuß Natriumhydrid als Base in 34 % Ausbeute nachvollzogen werden.

2.3 Synthese der Brückenbausteine

Für die Synthese der überbrückten Calix[6]arene wurden verschiedene Moleküle als Brückenbausteine verwendet. Mit 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) konnten verschiedene Konkave Reagentien auf Calix[6]arenbasis dargestellt werden (siehe Kap. 3.1.1 bis 3.1.4). Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zum 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) wurden auch 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**43**) und 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (**50**) als Brückenbausteine in Syntheseversuchen (siehe Kap. 3) eingesetzt. Die Synthese der Brückenbausteine ist im Folgenden beschrieben.

2.3.1 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**)

Die Synthese des als Brückenbaustein verwendeten 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolins (**30**) gelang in einer erstmals 1981 von Deady et al. ^[67] beschriebenen dreistufigen Synthese. Die direkte NBS-Bromierung des Neocuproins (**27**) zum 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) war laut Deady et al. ^[67] nicht möglich. Inzwischen wird sie zwar mit Ausbeuten um 20 % in der Literatur ^[68] beschrieben, konnte aber nicht nachvollzogen werden.

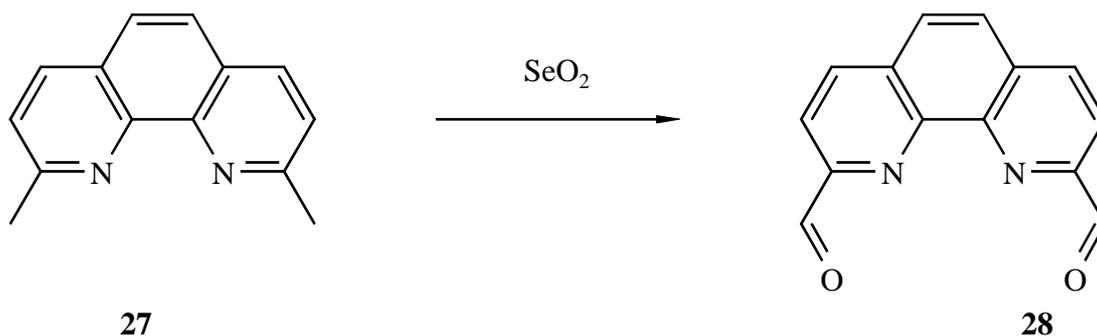


Abb. 2-8: Synthese des 1,10-Phenanthrolinbiscarbaldehyds **28**

Ausgehend vom Neocuproin (**27**) wurde zunächst der 1,10-Phenanthrolin-2,9-biscarbaldehyd (**28**) durch Oxidation mit Selendioxid dargestellt (Abb. 2-8). Die Reaktion wurde entsprechend der Originalliteratur ^[67] oder unter leicht modifizierten Bedingungen ^[69] durchgeführt. Ein Problem entstand lediglich durch einen Widerspruch zwischen der Integration für die Aldehydprotonen im ¹H-NMR-Spektrum und der Symmetrie des Spektrums für die übrigen Protonen im Molekül. Man erhielt laut Integration nur ein aldehydisches Proton bei 10.3 ppm, was als unvollständiger Umsatz des Ausgangsmaterials interpretiert werden könnte.

Lage und Aussehen der übrigen Signale deutet aber auf ein symmetrisch substituiertes Molekül hin, was für das Entstehen des Dialdehyds **28** spricht. Auch das Fehlen des Singulets der Methylprotonen bei 2.9 ppm im ¹H-NMR-Spektrum ist ein Zeichen für die erfolgreiche Synthese von **28**. Zusätzlich spricht hierfür, daß in den Massenspektren von allen Chargen des Bisaldehyds **28** die Molekülmasse der berechneten von 236 g/mol entsprach.

Dieser scheinbare Widerspruch läßt sich mit den unterschiedlichen Relaxationszeiten der Protonen erklären. Die Aldehydprotonen haben offenbar im Vergleich zu den anderen Protonen im Molekül eine längere Relaxationszeit, so daß bei normalen Puls- und Meßzeiten nicht alle aldehydischen Protonen erfaßt werden und somit das Integral für diese Protonen fälschlich zu klein ausfällt.

Die Reduktion aller Chargen von Verbindung **28** mit Natriumborhydrid in wasserfreiem Ethanol lieferte in allen Fällen das 2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (**29**) in Ausbeuten bis 65 % (Abb. 2-9). Die Verwendung von Methanol für die Reduktion mit Natriumborhydrid lieferte wesentlich schlechtere Ausbeuten (25 %) und wurde daher nicht weiter verfolgt.

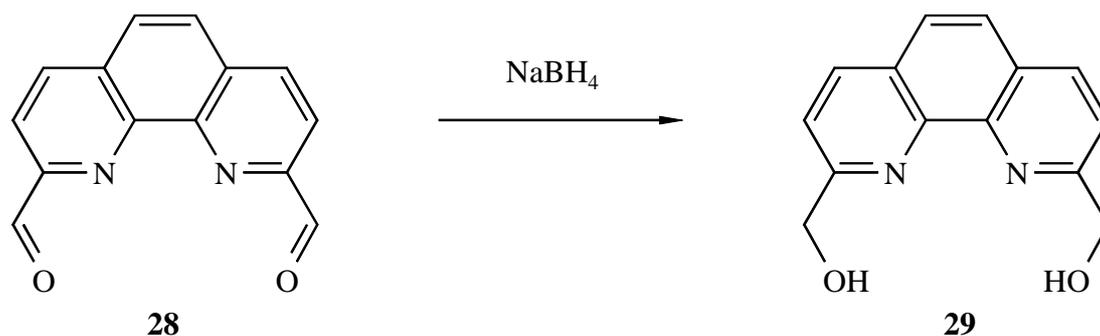


Abb. 2-9: Reduktion des Biscarbaldehyds **28** zum Diol **29**

Die Umsetzung des Diols **29** mit 48-prozentiger wäßriger Bromwasserstoffsäure lieferte 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) in Ausbeuten von 65 bis 75 % (Abb. 2-10). Da **30** leider nur sehr begrenzt haltbar ist, wurde es immer sofort für die Überbrückung der Calix[6]arene verwendet (siehe Kap. 3).

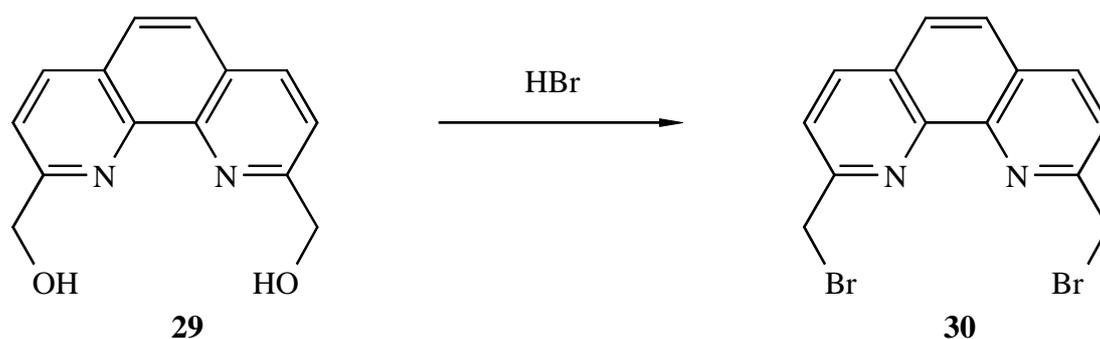


Abb. 2-10: Bromierung des Diols **29** zum 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**)

Da die Ausbeute von **30** über alle Stufen gerechnet nur 34 bis 38 % betrug, wurden andere Möglichkeiten der Synthese von **30** gesucht. Ein alternativer Zugang zum Diol **29** wurde von Newkome et al.^[70] beschrieben (Abb. 2-11).

Bei dieser Synthese wird zunächst das Neocuproin (**27**) mit NCS in trockenem Tetrachlorkohlenstoff mittels Belichtung in 2,9-Bis(trichlormethyl)-1,10-phenanthrolin (**31**) überführt. Anschließend soll in einer Eintopfreaktion der Diester **32** mit konz. Schwefelsäure und Methanol bei 90 °C aus dem Hexachlorid **31** dargestellt werden. Die Reduktion des Diesters **32** mit Natriumborhydrid zum Diol **29** würde dann wieder zum oben beschriebenen Reaktionsweg zurückführen.

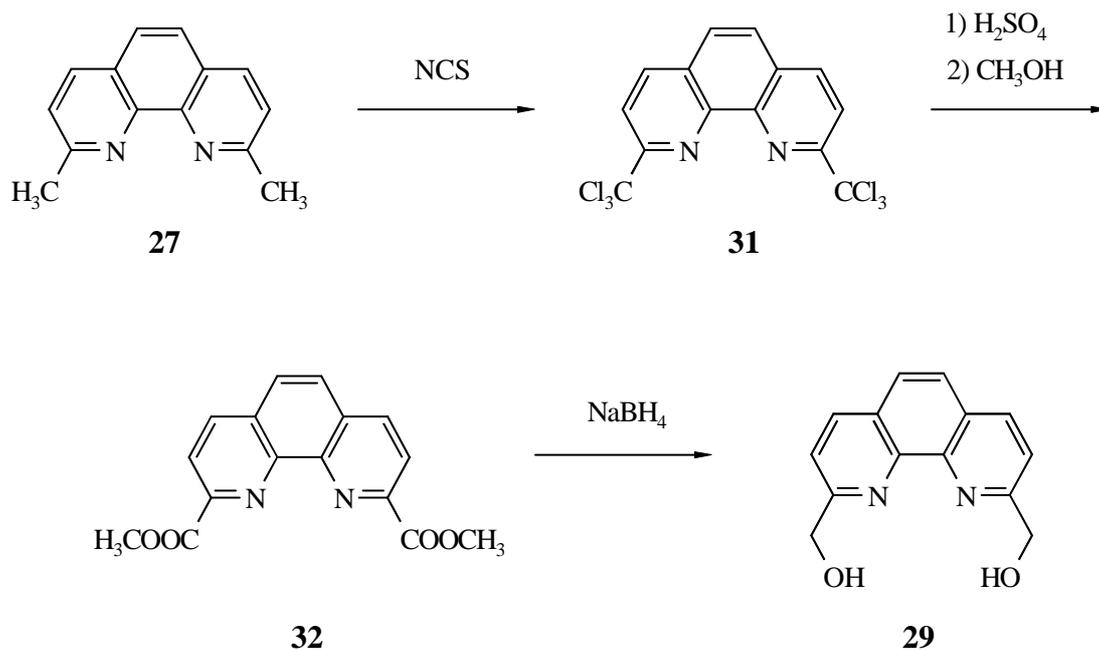


Abb. 2-11 : Alternativer Zugang zum Diol **29** nach Newkome et al.^[70]

Da die Reaktionen vom Neocuproin (**27**) über das Hexachlorid **31** zum Diester **32** nahezu quantitativ verlaufen sollten, erschien dieser Weg sehr vielversprechend. Leider konnte die beschriebene Darstellung des Diesters **32** nicht nachvollzogen werden. Statt des Diesters **32** wurden in allen Ansätzen uneinheitliche Reaktionsprodukte isoliert. Dieser Syntheseweg wurde daher verworfen.

Eine weiterer Versuch, das Dibromid **30** über eine kürzere Synthese in besseren Ausbeuten zu erhalten, wurde aus einem erstmals 1997 von Fraser et al.^[71] beschriebenen Verfahren zur Synthese von 6,6'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridinen (**50**) abgeleitet.

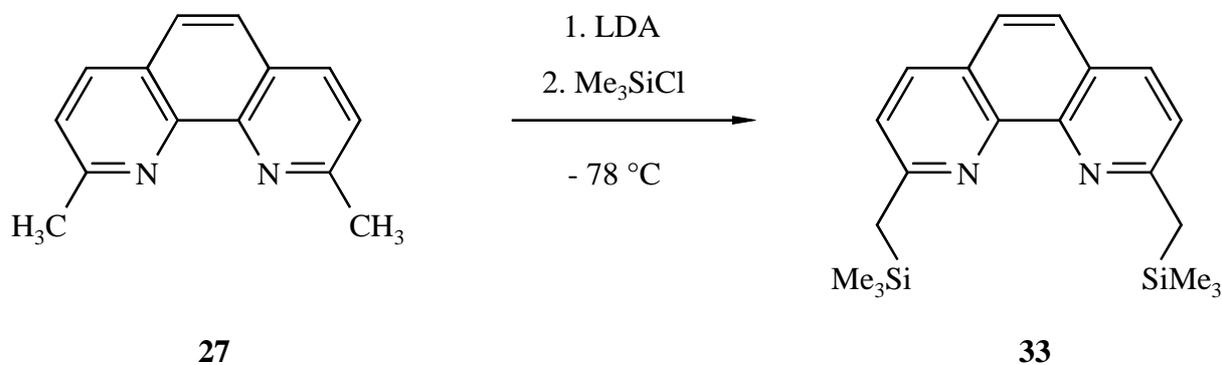


Abb. 2-12: Syntheseversuch von **33**

Analog diesem sehr milden Verfahren sollte das Neocuproin **27** bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF mit LDA deprotoniert und mit Trimethylsilylchlorid versetzt werden. Die Reaktion sollte nach einem Farbumschlag (ca. 15 sec. nach Zugabe des Me_3SiCl) sofort mit Ethanol abgebrochen werden, um an jeder Methylgruppe nur das einfach substituierte Produkt zu erhalten.

Im Anschluß sollte dann die hohe Silizium-Fluor-Affinität ausgenutzt werden, um mittels Dibromtetrafluorethan und Cäsiumfluorid die beiden Trimethylsilylgruppen gegen Brom auszutauschen.

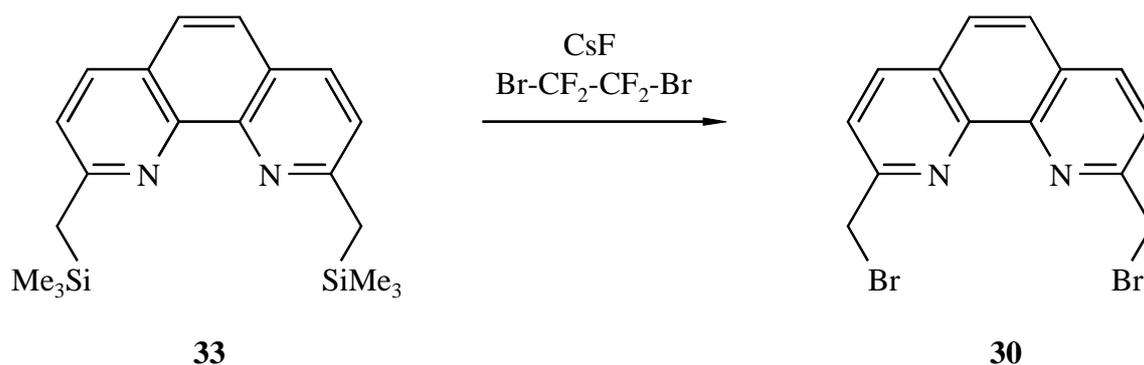


Abb. 2-13: Austausch der Me_3Si -Gruppen in **33** gegen Brom in **30**

Diese beiden Stufen sind für die Synthese von 6,6'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin (**50**) mit Ausbeuten größer als 95 % angegeben und sollen im Gramm-Maßstab durchführbar sein. Daher erschien der Versuch, dieses Verfahren auch auf das 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (**27**) zu übertragen, recht vielversprechend.

Doch leider zeigte sich schon bei den Syntheseversuchen von **33**, daß dieses nicht der Fall war. Offenbar ist Neocuproin **27** wesentlich schwieriger an den Methylgruppen zu deprotonieren bzw. Trimethylsilylchlorid für **27** zu unreaktiv, denn **33** konnte nur in einem einzigen Ansatz isoliert werden. Allerdings war hier die Ausbeute mit 10 % so unbefriedigend, daß auch dieser Syntheseweg nicht weiterverfolgt wurde. Wie weitere Untersuchungen dieser Reaktion inzwischen gezeigt haben ^[72], ist nur bei der Verwendung des wesentlich reaktiveren Trimethylsilyltrifluormethansulfonats eine Substitution an beiden Methylgruppen des Neocuproins **27** in besserer Ausbeute möglich.

Ein weiterer Grund für die Schwierigkeiten und die schlechte Ausbeute bei der Synthese von **33** dürfte die höhere sterische Belastung des Phenanthrolins **33** im Vergleich zu dem analogen 6,6'-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-2,2'-bipyridin (**34**) sein, denn anders als beim um die 2,2'-

Achse drehbaren Bipyridin **34** kann durch die voluminöse Trimethylsilylgruppe der Angriff auf die zweite Methylgruppe behindert sein.

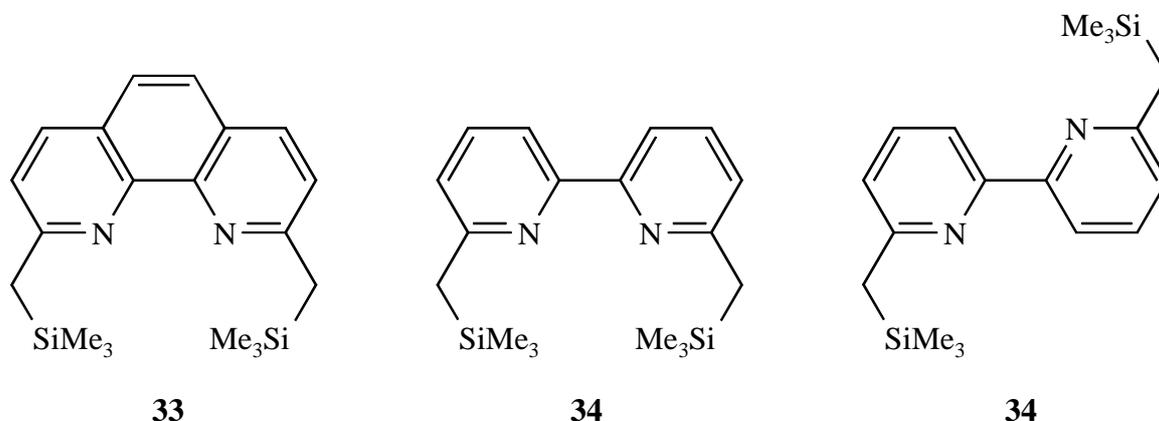


Abb. 2-14: Vergleich des 1,10-Phenanthrolinderivats **33** mit möglichen Rotationsisomeren des Bipyridins **34**

Wie auch schon bei der NBS-Bromierung des Neocuproins (**27**), die bei der Darstellung des 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridins genutzt wird ^[73], zeigt sich hier wieder, daß Reaktionen, die an Bipyridinen gut bis sehr gut funktionieren, beim 1,10-Phenanthrolin vollständig versagen können ^[74].

Das 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) wurde daher nur mittels des ersten Reaktionswegs (Abb. 2-8 bis Abb. 2-10) dargestellt.

2.3.2 Synthese von 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**43**)

Aufgrund von mechanistischen Überlegungen (s. Kap. 6.8) und den Erfahrungen mit der Synthese der Makrocyclen aus *p-tert*-Butylcalix[6]aren **16** und 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) (s. Kap. 3) sollten noch andere Brückenbausteine für die Synthese der Konkaven Reagentien auf Calixarenbasis getestet werden.

Zunächst wurde hierfür das 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**43**) synthetisiert, da es laut Literatur ^[75] in einer zwar siebenstufigen, aber trotzdem schnellen und effektiven Synthese zugänglich ist.

Die Darstellung des monochlorierten 1,10-Phenanthrolins **38** wurde von Halcrow und Kermack ^[75a] erstmals 1946 als dreistufige Synthese mit guten Ausbeuten beschrieben und

von Gotoh et al. ^[75b] 1974 sowie Lewis et al. ^[75c] 1980 für die sechsstufige Synthese des 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolins (**40**) wieder aufgegriffen und modifiziert.

Entsprechend der Originalliteratur ^[75a] konnte, ausgehend vom 1,10-Phenanthrolin (**35**), durch Methylierung mit Dimethylsulfat in Toluol das *N*-methylierte 1,10-Phenanthroliumionensalz **36** in sehr guten Ausbeuten (95 %) synthetisiert werden.

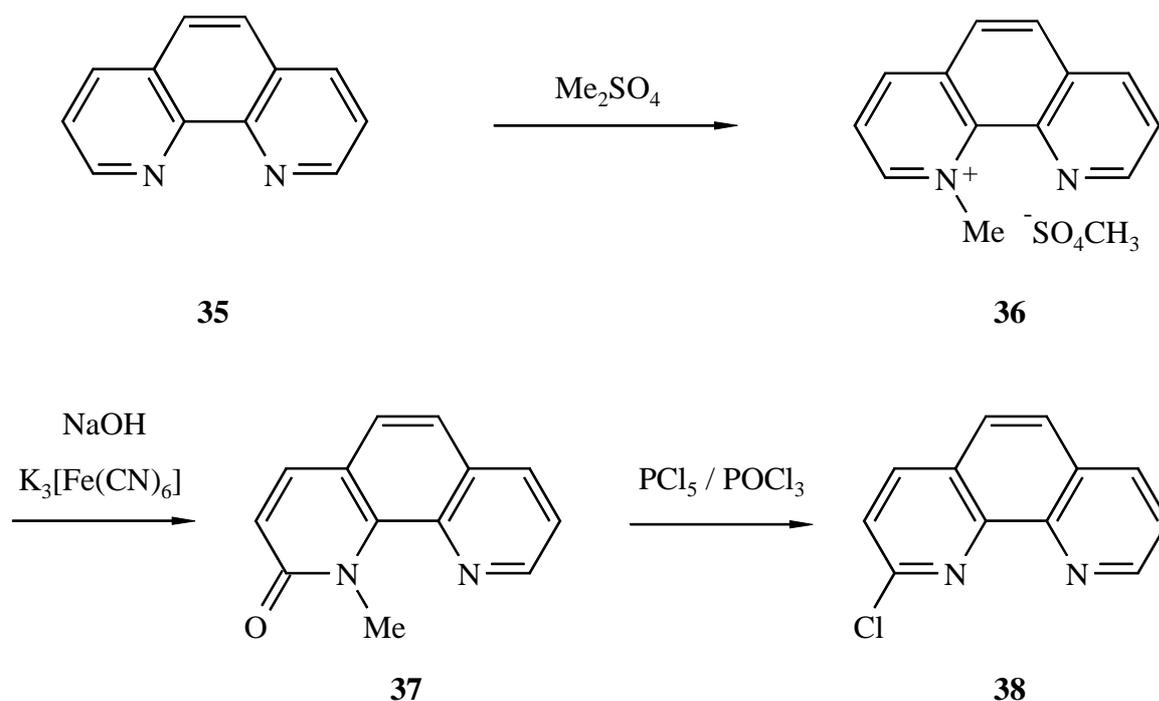
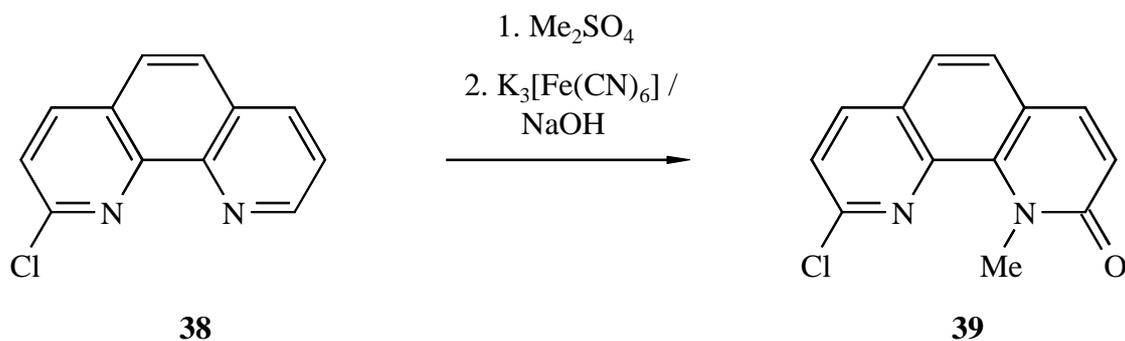


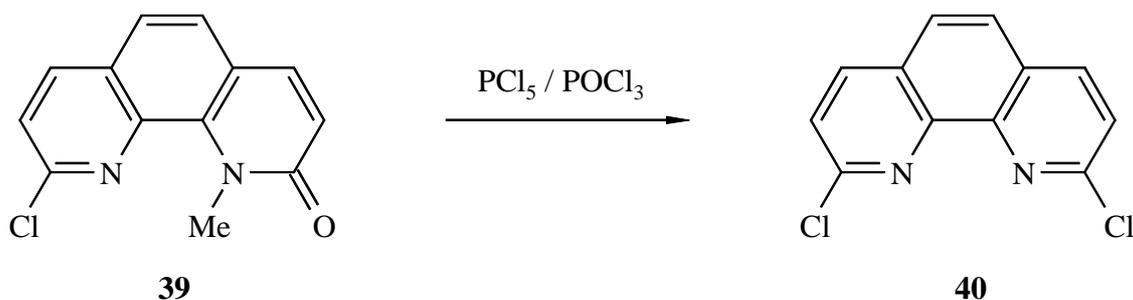
Abb. 2-15 : Synthese des monochlorierten 1,10-Phenanthrolins **38** nach Halcrow und Kermack ^[75]

Das 1,10-Phenanthroliumionensalz **36** wurde dann mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) unter alkalischen Bedingungen in guten Ausbeuten (85 %) zum 1-Methyl-1,10-phenanthroline-2-on (**37**) oxidiert, und mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid in 87 % Ausbeute zum 2-Chlor-1,10-phenanthroline (**38**) umgesetzt.

Analog der Synthese für das monochlorierte **38** konnte nun das 2,9-Dichlor-1,10-phenanthroline **40** in drei weiteren Stufen entsprechend Lewis et al. ^[75c] aus **38** dargestellt werden. Zunächst wurde **38** wieder mit Dimethylsulfat am Stickstoffatom methyliert und dann mit Kaliumhexacyanoferrat-(III) unter alkalischen Bedingungen zu **39** oxidiert (66 % Ausbeute über beide Stufen).

Abb. 2-16: Synthese des 1,10-Phenanthrolinons **39**

Die abschließende Chlorierung von **39** zum 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin mit Phosphorpentachlorid in Phosphorylchlorid nach Lewis et al. ^[75c] bereitete zunächst Probleme, gelang aber doch nach modifizierter Aufarbeitung mit Ausbeuten bis 90 %.

Abb. 2-17: Darstellung des symmetrisch dichlorierten 1,10-Phenanthrolins **40**

Werden in der dritten und sechsten Stufe dieser Synthese Phosphorpentabromid und Phosphorylbromid statt Phosphorpentachlorid und Phosphorylchlorid eingesetzt, so ist laut Literatur ^[75b] auch die Darstellung von 2-Brom-1,10-phenanthrolin (**41**) und 2,9-Dibrom-1,10-phenanthrolin (**42**) möglich. Auch die Darstellung eines unsymmetrisch halogenierten 2-Brom-9-chlor-1,10-phenanthrolins (**44**) soll nach analoger Vorschrift ^[75b] aus dem Keton **39** mit Phosphorpentabromid und Phosphorylbromid möglich sein (s. Abb. 2-18).

Auf die Synthese der Mono- und Dibromverbindung **41** bzw. **42** wurde aber wegen des enorm hohen Preises und des großen Bedarfs an Phosphorbromverbindungen (POBr₃ dient als Lösungsmittel) verzichtet.

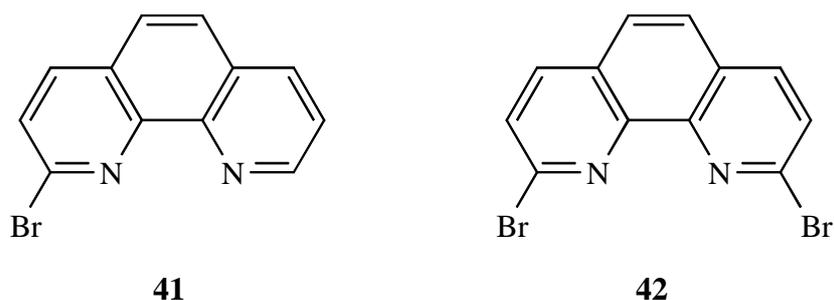


Abb. 2-18: Analog dem 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) zugängliche 1,10-Phenanthroline **41** und **42**

Um nun aber trotzdem noch eine bessere Abgangsgruppe als Chlor in Molekül **40** einzuführen, wurde in Anlehnung an eine Synthese von Siegel et al. ^[76] unter leicht modifizierten Bedingungen in einem Finkelsteinaustausch mit 1.5 Äquivalenten 57-prozentiger wäßriger Iodwasserstoffsäure und 3 Äquivalenten Natriumiodid pro auszutauschendem Chloratom das 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**43**) erhalten (72 % Ausbeute).

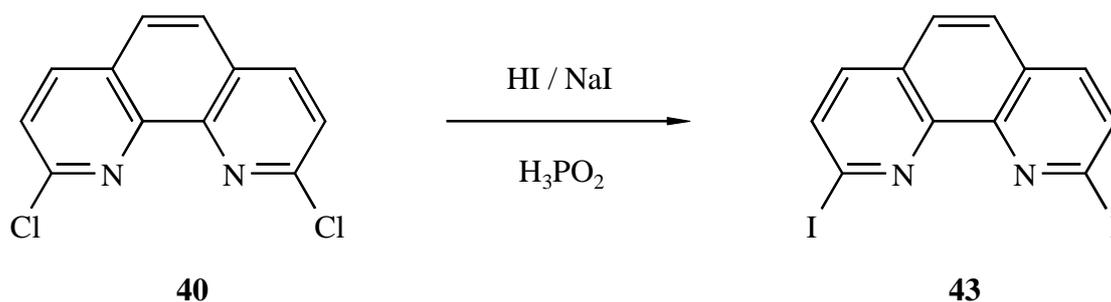


Abb. 2-19: Finkelsteinaustausch zum Diiodphenanthrolin **43**

Bei dieser Synthese zeigte sich, daß entgegen den Literaturangaben ^[76] der Zusatz von einigen Millilitern Hypophosphoriger Säure zwingend notwendig war, um bei der Reaktion freiwerdendes elementares Iod abzufangen, da ansonsten erhebliche Anteile schwerlöslicher Nebenprodukte entstanden.

Ein in der Literatur angegebenes 2-Chlor-9-iod-1,10-phenanthrolin (**45**), welches ebenso wie das schon erwähnte 2-Brom-9-chlor-1,10-phenanthrolin (**44**) für Palladium-katalysierte Kupplungsreaktionen zu unsymmetrisch substituierten 1,10-Phenanthrolinen interessant ist, konnte nicht beobachtet werden. Da diese Verbindungen aber für die beabsichtigten Überbrückungsreaktionen nicht unbedingt nötig waren, wurde die Isolierung von **45** bzw. Synthese von **44** auch nicht weiter verfolgt.

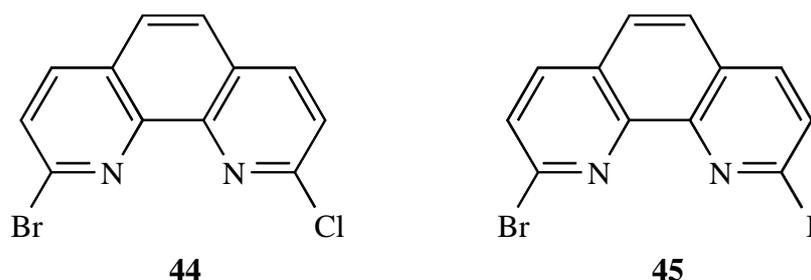


Abb. 2-20: Mögliche, unsymmetrisch halogensubstituierte 1,10-Phenanthroline **44** und **45**

2.3.3 6,6'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin (**50**)

6,6'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin (**50**) als Brückenbaustein für die Synthese von überbrückten Calix[6]arenen einzusetzen, hat mehrere Gründe. Zum einen sind 6,6'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin (**50**) und 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) strukturell sehr ähnlich, im Bipyridin **50** fehlt lediglich die zweite Verbindung der beiden heterocyclischen Ringe (C-5 und C-6 im Phenanthrolin **30**). Zum anderen sind Bipyridine wie **49** und **50** „die Standardliganden“ für Übergangsmetalle in der Supramolekularen Chemie ^[4].

Außerdem ist die Synthese des Bipyridins **50** in 4 bzw. 5 Stufen in befriedigenden Ausbeuten aus relativ preiswerten Substanzen möglich, so daß genügend Substanz für die Makrocyclensynthesen zur Verfügung stehen sollte.

Die Synthese des 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridins (**49**) gelang nach einer Vorschrift von Vögtle et al. ^[73a] aus 2-Amino-6-methylpyridin (**46**), das in einer Sandmeyer-analogen Reaktion zu 2-Brom-6-methylpyridin (**47**) umgesetzt wurde (Abb. 2-21).

Zwei Äquivalente des Pyridins **47** ließen sich mit Raney-Nickel in Toluol zum violetten Bipyridin-Nickel-Komplex **48** kuppeln. Das Gelingen der Kupplung war dabei entscheidend von der Aktivität des Raney-Nickels abhängig. Nur mit frisch vorbereitetem und über Nacht im Hochvakuum getrocknetem, ständig unter Schutzgas gehaltenem Raney-Nickel konnte **48** in befriedigenden Ausbeuten erhalten werden. Das 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**49**) wurde dann mittels Hydrolyse aus **48** freigesetzt. Die in der Literatur angegebene Gesamtausbeute von 68 % konnte nachvollzogen werden.

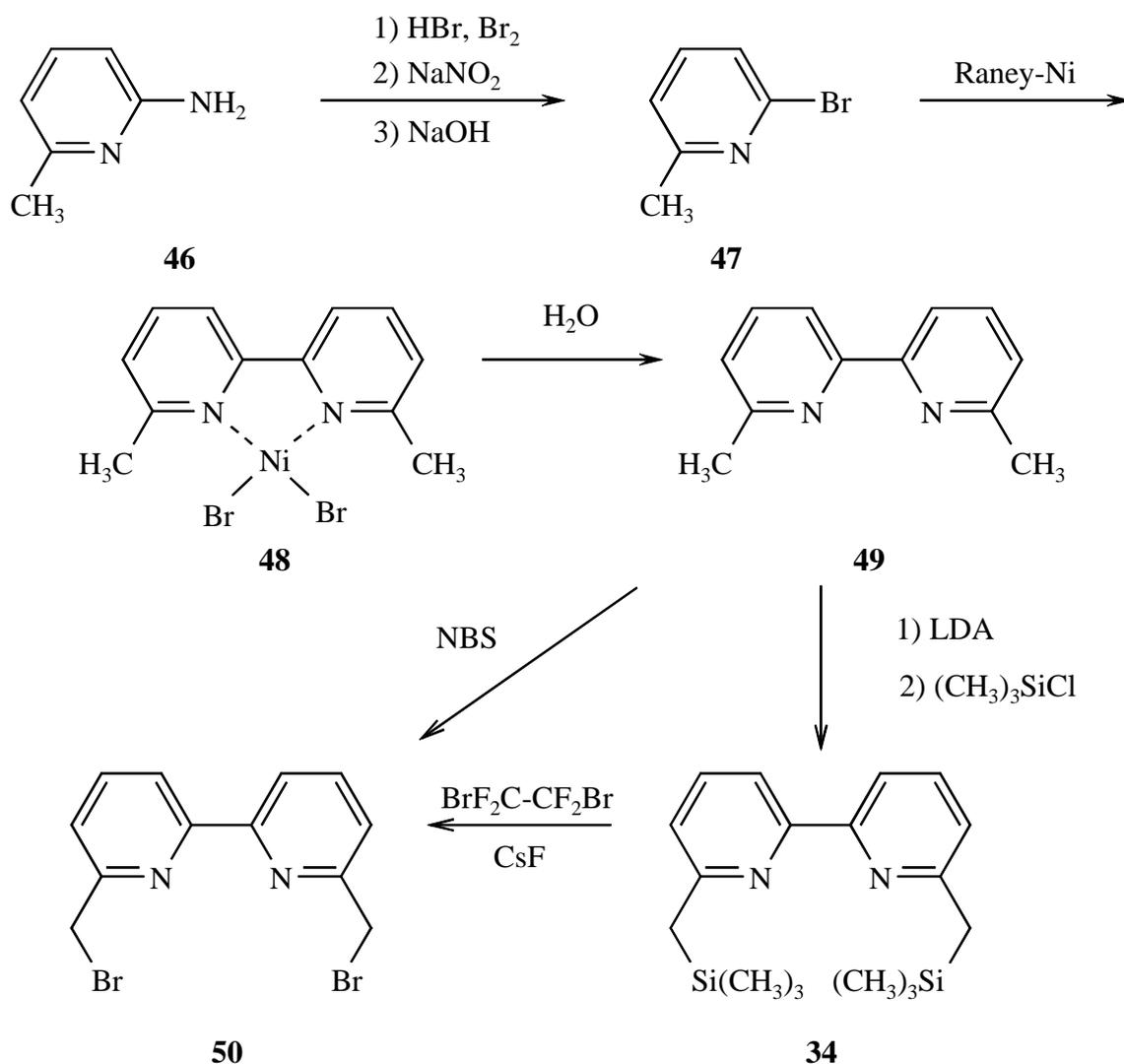


Abb. 2-21: Synthese von 6,6'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin (**50**)

Die Synthese von 6,6'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin (**50**) aus **49** gelang dann auf zwei unterschiedlichen Wegen. Zum einen ließ sich **50**, anders als das Neocuproin **27**, mittels NBS-Bromierung unter Standardbedingungen in Tetrachlorkohlenstoff direkt aus dem Bipyridin **49** darstellen.

Wegen der mäßigen Ausbeute von 29 % wurde auch die schon in Kap. 2.3.1 erwähnte, von Fraser et al. ^[71] entwickelte zweistufige Synthese von **50** aus **49** über die Trimethylsilylverbindung **34** und anschließenden Silyl-Brom-Austausch versucht. Allerdings konnten die hervorragenden Literaturausbeuten überhaupt nicht reproduziert werden, so daß **50** im weiteren nur mittels NBS-Bromierung dargestellt wurde.

In der jüngeren Literatur ^[71b, 73b] ist auch ein alternativer Zugang zum Bipyridin **49** geschildert.

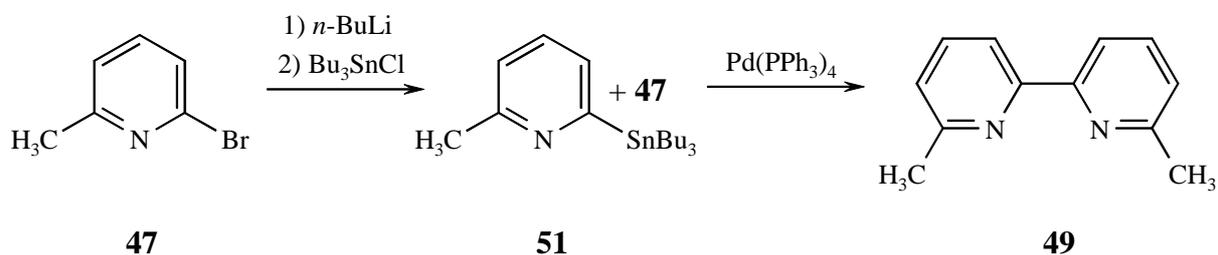


Abb. 2-22 Alternativer Zugang zum Bipyridin **49**

Wiederum ausgehend vom Brompyridin **47** wird zunächst mittels *n*-Butyllithium und Tributylzinnchlorid das 6-Methyl-2-tributylzinnpyridin (**51**) dargestellt, das dann mit weiterem Brompyridin **47** in einer Stille-Kupplung unter Katalyse durch Tetrakis-(triphenylphosphin)palladium zum Bipyridin **49** in guten Ausbeuten (72 % über beide Stufen) gekuppelt wird.

Von dieser Variante wurde aber kein Gebrauch gemacht, da das Bipyridin **49** über die erste Synthese (s. Abb. 2-21) bereits in ausreichender Menge erhalten wurde. Außerdem mußte so nicht mit dem gegenüber Raney-Nickel recht teuren Palladium-Katalysator gearbeitet werden, und auch der Einsatz der toxikologisch nicht unbedenklichen Organozinn-Verbindungen wurde vermieden.

3 Synthese der überbrückten Calix[6]arene

3.1.1 Synthese des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52**

Die Synthese des 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]arens (**52**) wurde erstmals 1997 von Ross beschrieben ^[25].

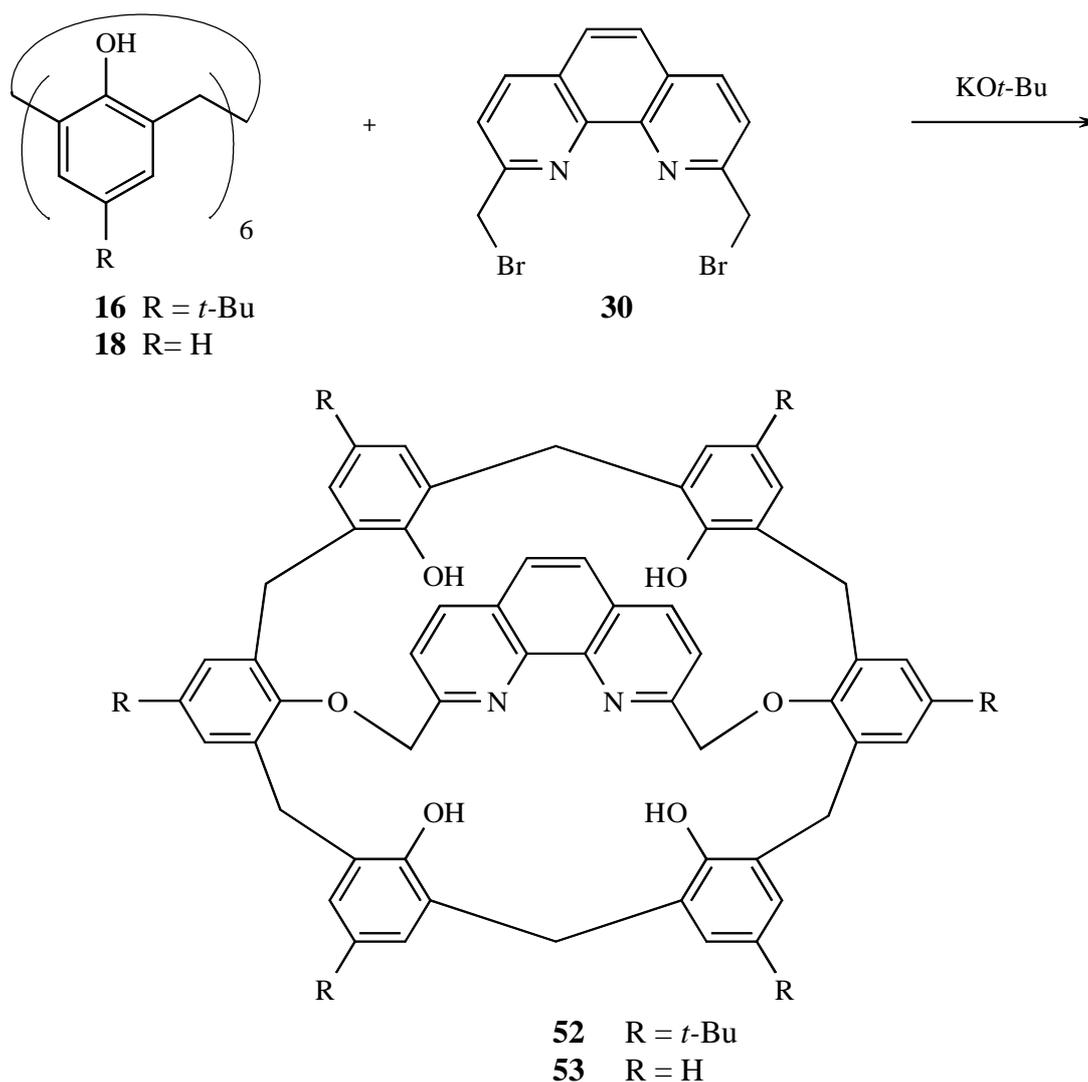


Abb. 3-1: Darstellung der überbrückten Calix[6]arene **52** und **53**

Die Synthese aus *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) und 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) mit Kalium-*tert*-butylat als Base (Abb. 3-1) konnte nachvollzogen und die Ausbeute auf 45 % gesteigert werden. Wie schon in der Literatur ^[25] beschrieben, gelingt die Synthese durch 24-stündiges Rühren bei Raumtemperatur in THF unter Schutzgas. Wie bei allen in

dieser Arbeit durchgeführten Überbrückungsreaktionen wurden die Komponenten in relativ geringen Konzentrationen (ca. 6-8 mmol/l) eingesetzt, um die Bildung von polymerem Material möglichst gering zu halten. Dennoch zeigte sich in allen Ansätzen im DC ein deutlicher Startfleck ($R_f = 0.0$), der wahrscheinlich von polymerem Material herrührt. Die Reinigung des Rohproduktes gestaltete sich ausgesprochen schwierig und gelang erst nach chromatographischer Trennung und mehrmaligem Umkristallisieren.

Um die relativ geringe Ausbeute zu steigern, wurden verschiedene andere Reaktionsbedingungen getestet (Tabelle 3-1), die Verwendung von Kalium-*tert*-butylat in THF scheint für diese Synthese aber schon das Optimum zu sein. Lediglich die Verwendung von Kaliumtrimethylsilanolat führte zu ähnlichen Ausbeuten, aber wegen des fast 10- bis 50-fachen Preises gegenüber Kalium-*tert*-butylat wurde es nicht weiter für die Präparation von **52** eingesetzt.

Tabelle 3-1: Ausbeuten verschiedener Synthesen von **52**

Base	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
KO <i>t</i> -Bu	THF	Raumtemp., 24 h	45 %
KOSiMe ₃	THF	Raumtemp., 24 h	38 %
NaH	THF/DMF (9:1)	Rückfluß, 48 h	30 % ^{a)}
K ₂ CO ₃ / KI	Acetonitril	Rückfluß, 18 h	- ^{b)}
K ₂ CO ₃	DMF	70 °C, 48 h	< 5 %
Cs ₂ CO ₃	DMF	70 °C, 48 h	10 %

a) deutlich erschwerte Reinigung

b) laut Reaktionskontrolle **30** nicht mehr nachweisbar, aber kein Produkt

Die Verwendung von Natriumhydrid als Base in THF/DMF führte zwar auch zu einigermaßen befriedigenden Ausbeuten, jedoch gestaltete sich die Reinigung der Reaktionsprodukte deutlich schwieriger.

Die häufig in der Calixarenchemie für die Synthese von „narrow-rim“ Alkylderivaten^[49, 64, 77] verwendeten Bedingungen mit Kaliumcarbonat/Kaliumiodid in Acetonitril versagen hier völlig. Nach 18 Stunden unter Rückfluß war zwar im DC kein 1,10-Phenanthrolin **30** mehr nachweisbar, das gewünschte Produkt **52** war aber trotzdem nicht zu erkennen.

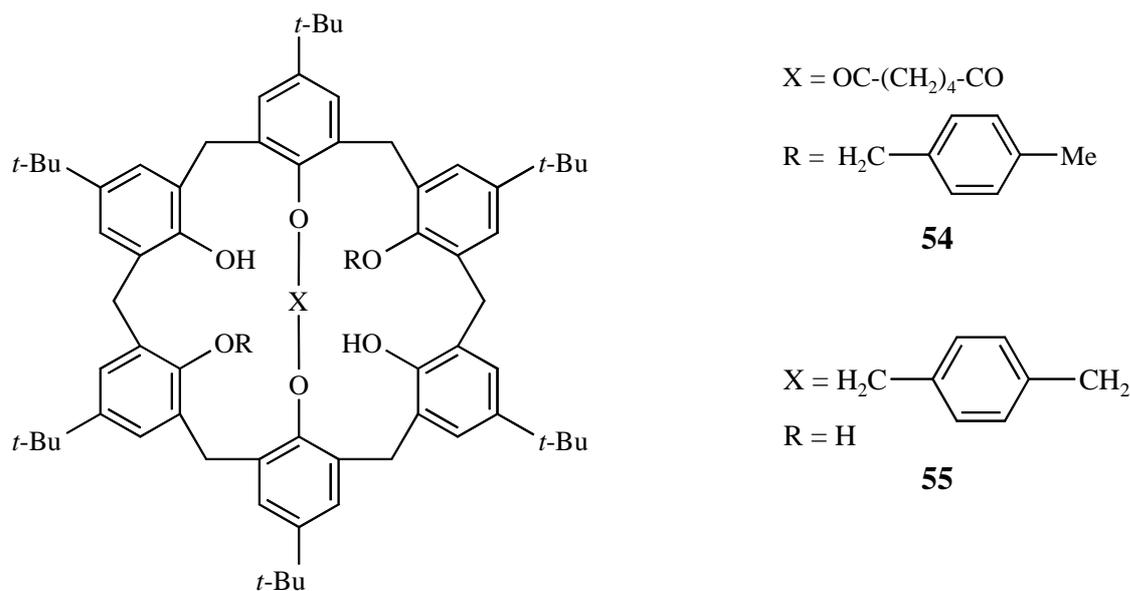
Auch die 1978 von Kellogg^[78] zur Synthese von großen Ringen eingeführten und inzwischen vielfach insbesondere bei Überbrückungsreaktionen^[79, 80, 81] mit hervorragenden Ausbeuten

genutzten Bedingungen, mit Kalium- oder Cäsiumcarbonat in DMF brachten hier leider nur unbefriedigende Ausbeuten.

3.1.2 Regiochemie der Überbrückung

Auf die Existenz und Regiochemie von überbrückten Calix[4]arenen ist bereits anhand eines Beispiels in Kap. 1.2.4 eingegangen worden. Hier wird zumeist die AC-Überbrückung bevorzugt, es sei denn, die sterischen Eigenschaften des Brückenbausteins erzwingen eine AB-Verküpfung.

Bei den Calix[6]arenen sind, wie schon in Kap. 1.2.4 erwähnt, inzwischen Verbindungen mit AB-, AC- und AD-Brücken sowie Polycyclen bekannt ^[55]. Allerdings konnte bisher die Regioselektivität der Überbrückung noch nicht durch eine spezielle Reaktionsführung gesteuert werden, allein die Beschaffenheit der Brücke scheint für die Regiochemie der Überbrückung verantwortlich zu sein.



Die AD-Überbrückung scheint dabei leicht geknüpft zu werden, sobald die Geometrie der Brücke eine solche zulässt, wie schon frühe Beispiele von Gutsche et al. ^[47] zeigen, die Calix[6]arene mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden wie Adipinsäuredichlorid zu **54** überbrückten.

Ebenfalls seit längerem bekannt ist die Synthese von Calix[6]arenen mit AD-Dietherbrücken wie **55**, wobei wegen der Flexibilität des Calix[6]arens nicht unbedingt den Einsatz von *p*-substituierten Arylbrücken ^[45] erforderlich ist, sondern auch *m*-Bis(brommethyl)arene ^[24].

^{77c, 80, 82, 83]} und entsprechend substituierte Heterocyclen ^[83] als Brückenbausteine möglich sind.

Auch in dieser Arbeit wurden bei den gelungenen Synthesen der überbrückten Calix[6]arene immer nur die symmetrischen A,D-Regioisomere beobachtet.

3.1.3 Synthese von 37,38,40,41-Tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis-(methylenoxy)]calix[6]aren (53)

Um den Einfluß der *p-tert*-Butylgruppen in **52** auf die Komplexbildungs- und Katalyseeigenschaften der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene untersuchen zu können, war die Synthese des dealkylierten Makrocyclus **53** notwendig.

Nach den Erfahrungen mit den Reaktionsbedingungen zur Darstellung von **52** (Kap. 3.1.1) gelang erstmals die Darstellung des Makrocyclus **53** analog dieser Synthese mit guten Ausbeuten (bis 65 %) aus dem *de-tert*-butylierten Calix[6]aren **18** und dem 2,9-Bis-(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) (Abb. 3-1) nach Verdoppelung der Reaktionszeit. Die chromatographische Trennung der Reaktionsprodukte gestaltete sich hier allerdings noch schwieriger als bei dem überbrückten Calix[6]aren **52** und gelang erst mit relativ polaren Laufmittelgemischen. Anders als erwartet war Verbindung **53** in organischen Lösungsmitteln aber schlechter löslich als **52** und zeigte auch schlechtere Selektivitäten beim Einsatz als Ligand in Cyclopropanierungsreaktionen (s. Kap. 6).

3.1.4 Tetraalkylderivate des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens 52

Das Interesse an *O*-funktionalisierten Derivaten des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** hat verschiedene Gründe. Zunächst sollte die Löslichkeit der überbrückten Calix[6]arene in organischen Solventien erhöht werden, da die niedrigfunktionalisierten Calixarene, außer in chlorierten Lösungsmitteln, notorisch schlecht löslich sind ^[40, 43, 44].

Des weiteren sollte der Einfluß der Hydroxylgruppen auf die Komplexierungseigenschaften des überbrückten Calix[6]arens **52** untersucht werden. Von Interesse war außerdem der Einfluß auf die Selektivitäten in den untersuchten Kupfer(I)-katalysierten Reaktionen zur Cyclopropanierung von Alkenen (Kap. 6) und Aziridin-Bildung aus Iminen (Kap. 7).

Zu Beginn dieser Arbeit waren bereits mehrere *O*-Alkylderivate von überbrückten Calix[6]arenen bekannt. Gutsche et al. [45] beschrieben 1993 ein *p*-Xylylen-überbrücktes Calix[6]aren **56**, dessen noch freie Hydroxygruppen mit Methyljodid in THF/DMF (10:1) zum Tetramethylether umgesetzt wurden. Wegen der Struktur von **56** wird dieses Molekül von den Autoren als „self-anchored rotaxane“ bezeichnet. Inzwischen sind weitere Calix[6]arene in einer solchen Konformation bekannt [81, 82, 84, 85].

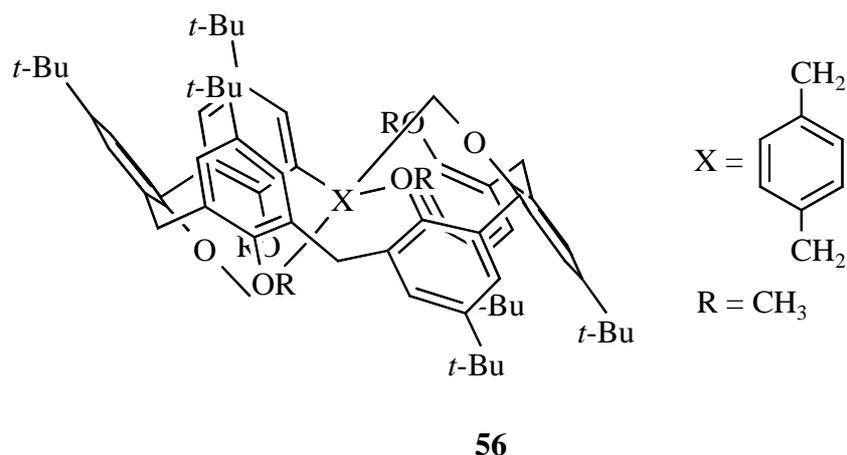


Abb. 3-2: „self-anchored rotaxane“ **56**

Ross [26] konnte unter analogen Bedingungen Ether- und Acetal-Derivate von Pyridin-überbrückten Calixarenen **57** in hohen Ausbeuten darstellen.

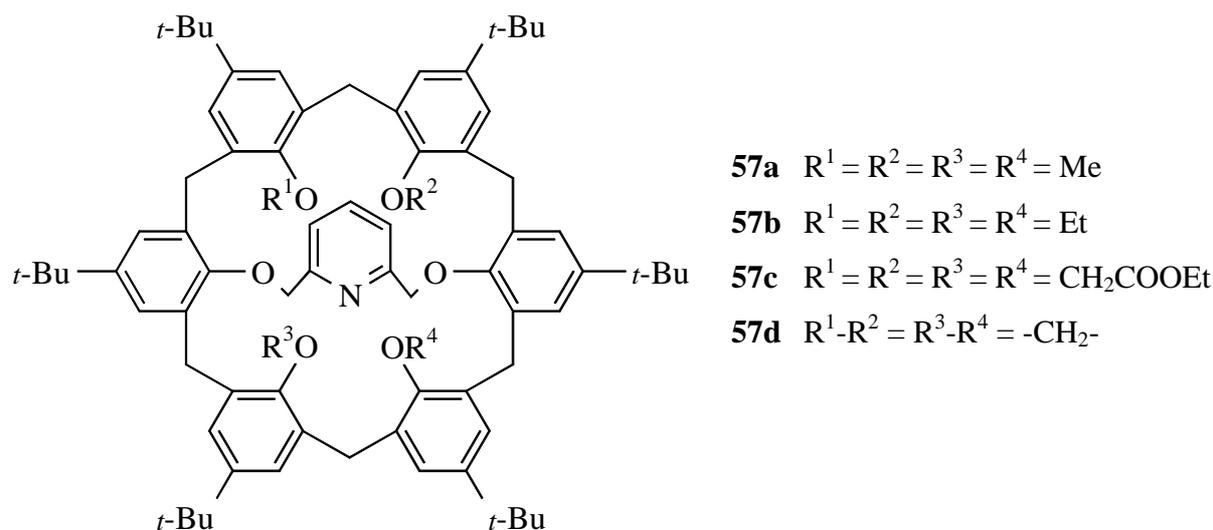


Abb. 3-3: „narrow-rim“-Derivate des Pyridin-überbrückten Calix[6]arens **57**

Aus diesen Gründen erschien die Synthese der Tetraalkylderivate nach den in der Literatur beschriebenen Methoden recht vielversprechend. Die Synthese des Tetramethoxycalix[6]arens **58** wurde zunächst aus dem 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** und Methyljodid in THF/DMF (10:1) mit Natriumhydrid als Base versucht. Als die ersten Versuche fehlschlugen, wurde versucht, durch Variation der Base, des Lösungsmittels und durch Einsatz des reaktiveren Methylierungsmittels Dimethylsulfat doch noch zu einem Erfolg zu kommen. Leider zeigte sich jedoch, daß bei allen Ansätzen nicht das gewünschte Produkt isoliert werden konnte.

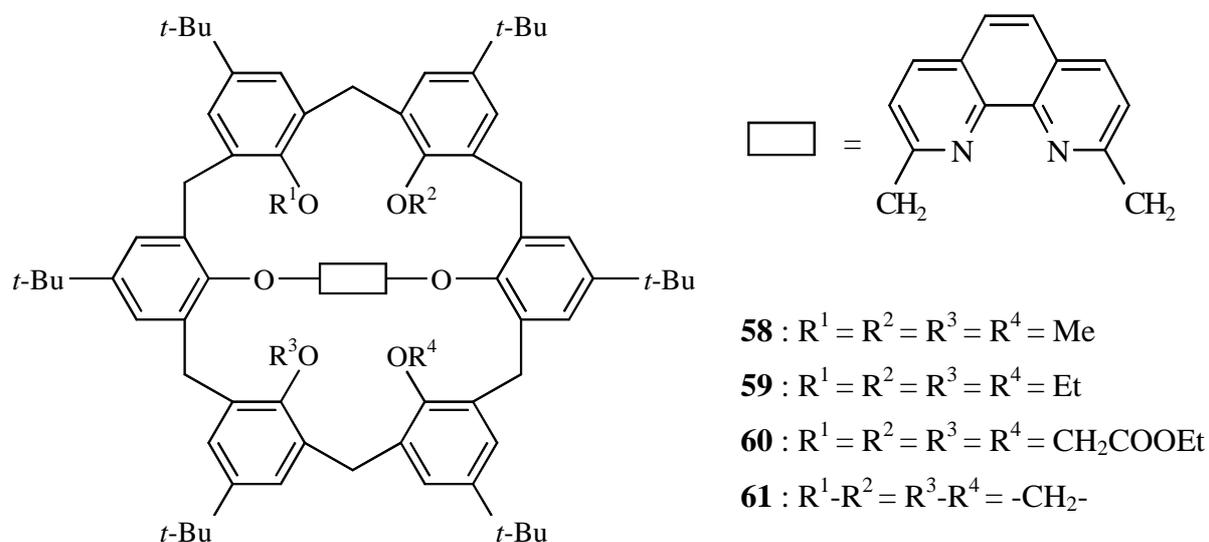


Abb. 3-4: „narrow-rim“-Derivate des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52**

Parallel zu der Synthese von **58** wurde auch die Synthese des Tetraethylethers **59** mit Ethyljodid unter analogen Reaktionsbedingungen versucht. Aber auch hier konnte trotz Verlängerung der Reaktionszeit und Wechsel der Base kein einheitliches, gut charakterisierbares Produkt erhalten werden. Die Reaktionsprodukte zeigten entweder unvollständigen Umsatz oder konnten nicht getrennt werden.

Auch bei den Versuchen, **60** mit Bromessigsäureethylester und Kaliumcarbonat als Base aus **52** durch mehrtägiges Rühren unter Rückfluß in Acetonitril darzustellen, traten die gleichen Probleme wie bei der Synthese von **58** und **59** auf. Selbst nach sechs Tagen Reaktionszeit war kein vollständiger Umsatz der Ausgangsmaterialien festzustellen, bzw. die entstandenen Produkte zeigten uneinheitliche Alkylierungsgrade.

Im Gegensatz zu den Pyridin-überbrückten Calix[6]arenen **57** scheint bei den 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen eine erschöpfende Alkylierung aller noch freien Hydroxylgruppen nach der Überbrückung nicht mehr möglich zu sein.

Dieses Ergebnis läßt sich mit der Struktur der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52** erklären. Wie weitere Untersuchungen zur Struktur von **52** gezeigt haben (siehe Kap. 4), ist die Phenanthrolinbrücke nicht symmetrisch über dem Calixarenring angeordnet, sondern nimmt eine zu einer Seite des Calix[6]arenrings abgewinkelte Konformation ein. Hieraus folgt, daß nur zwei Hydroxylgruppen des Calix[6]arens für die Alkylierungsmittel frei zugänglich sind, während die anderen beiden von der im Vergleich zur Pyridin- oder Xylolbrücke großen 1,10-Phenanthrolinbrücke abgeschirmt werden. Um diese abgeschirmten Hydroxygruppen auch noch zu alkylieren, müßte die 1,10-Phenanthrolinbrücke aber auf die andere Seite des Calix[6]arenrings „klappen“, was aber durch die schon eingeführten Alkylgruppen sterisch erschwert sein dürfte.

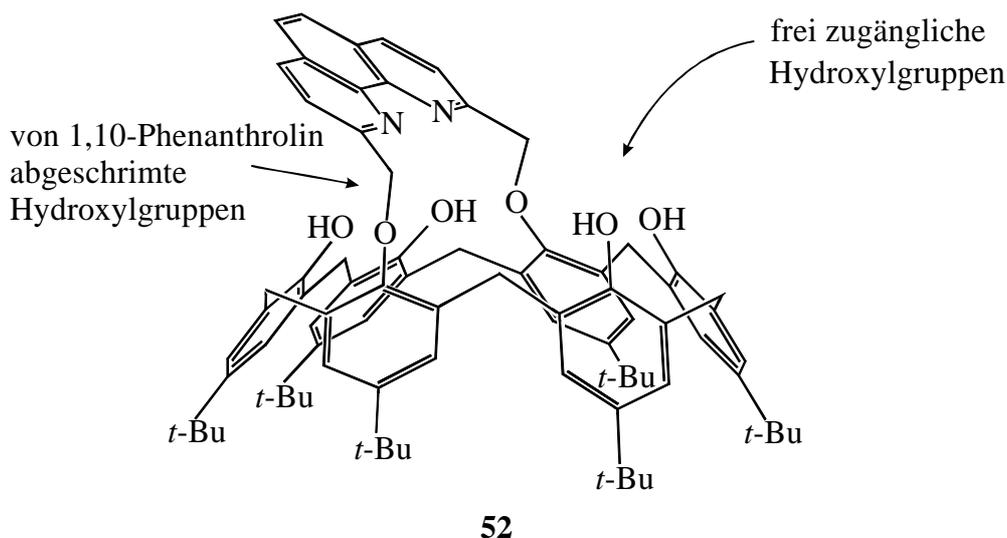


Abb. 3-5: sterische Abschirmung von zwei Hydroxylgruppen in **52**

Ein weiterer Grund für die Probleme bei der nachträglichen Alkylierung von **52** ist, daß bei diesen Alkylierungsversuchen zumindest ein Stickstoffatom der 1,10-Phenanthrolinbrücke alkyliert worden sein dürfte.

Die Alkylierung der Phenanthrolinstickstoffatome ist literaturbekannt^[67] und wie auch bei anderen annelierten Heterocyclen wie Chinolin^[86] oder Naphthyridin^[87] deutlich einfacher als beim Pyridin selbst. Auf die Synthese von 1-Methyl-1,10-phenanthrolinium (**36**) mit Dimethylsulfat wurde bereits in Kap. 2.3.2 eingegangen. Auch die Synthese von **36** mit

Methyliodid und die Synthese eines 1-Ethyl-1,10-Phenanthroliniums **62** mittels Ethyliodid ^[88] oder die Synthese von *N*-Alkyl-Derivaten wie **63**, des sterisch etwas anspruchsvolleren Neocuproins (**27**) unter analogen Bedingungen sind in der Literatur ^[67, 89] beschrieben.

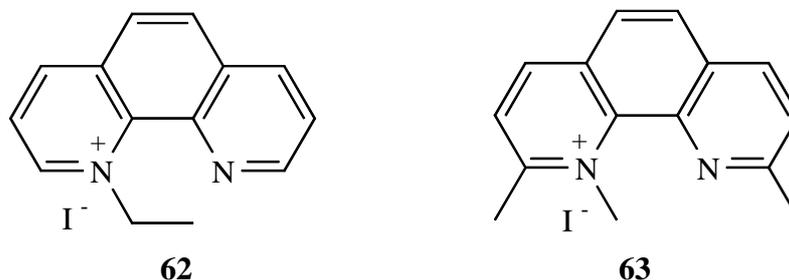


Abb. 3-6: *N*-Alkylderivate des 1,10-Phenanthrolins bzw. Neocuproins

Aufgrund dieser Probleme bei der Synthese der *O*-Alkyl-Derivate wurde nach anderen Synthesewegen als der direkten Alkylierung der Hydroxylgruppen nach Überbrückung des Calix[6]arens gesucht.

Eine Möglichkeit ist, das Pferd sozusagen von hinten aufzuzäumen und die Methylierung der vier Hydroxylgruppen an Ring B, C, E und F im Calix[6]aren **16** vor der Überbrückung mit 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) (siehe Abb. 3-7) vorzunehmen.

Die hierfür notwendige Synthese des 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetramethoxycalix[6]arens (**22**) mittels Schutzgruppentechnik ist bereits in Kap. 2.2.1 beschrieben worden. Die Überbrückung mit dem 1,10-Phenanthrolinderivat **30** gelang durch Rühren bei Raumtemperatur in THF unter Verdünnungsbedingungen mit einer Ausbeute von 42 %.

Die Verwendung von Kalium-*tert*-butylat als Base erwies sich auch hier als beste Wahl. Andere Basen wie Natriumhydrid oder Cäsiumcarbonat lieferten deutlich schlechtere Ergebnisse. Bei der Verwendung von Natriumhydrid war das Reaktionsgemisch deutlich schwieriger zu reinigen, die Verwendung der milderen, aber auch deutlich teureren Base Cäsiumcarbonat lieferte, wie schon bei der Synthese des nicht *O*-methylierten **52**, schlechtere Ausbeuten.

Versuche, über das Syntheschema von **58** auch die anderen *O*-alkylierten Derivate **59** und **60** darzustellen, scheiterten leider schon an der Synthese der entsprechenden B-, C-, E-, F-Tetraalkylanaloga von **22**, wie bereits in Kap. 2.2.1 für das Tetraethoxycalix[6]aren **23** beschrieben wurde.

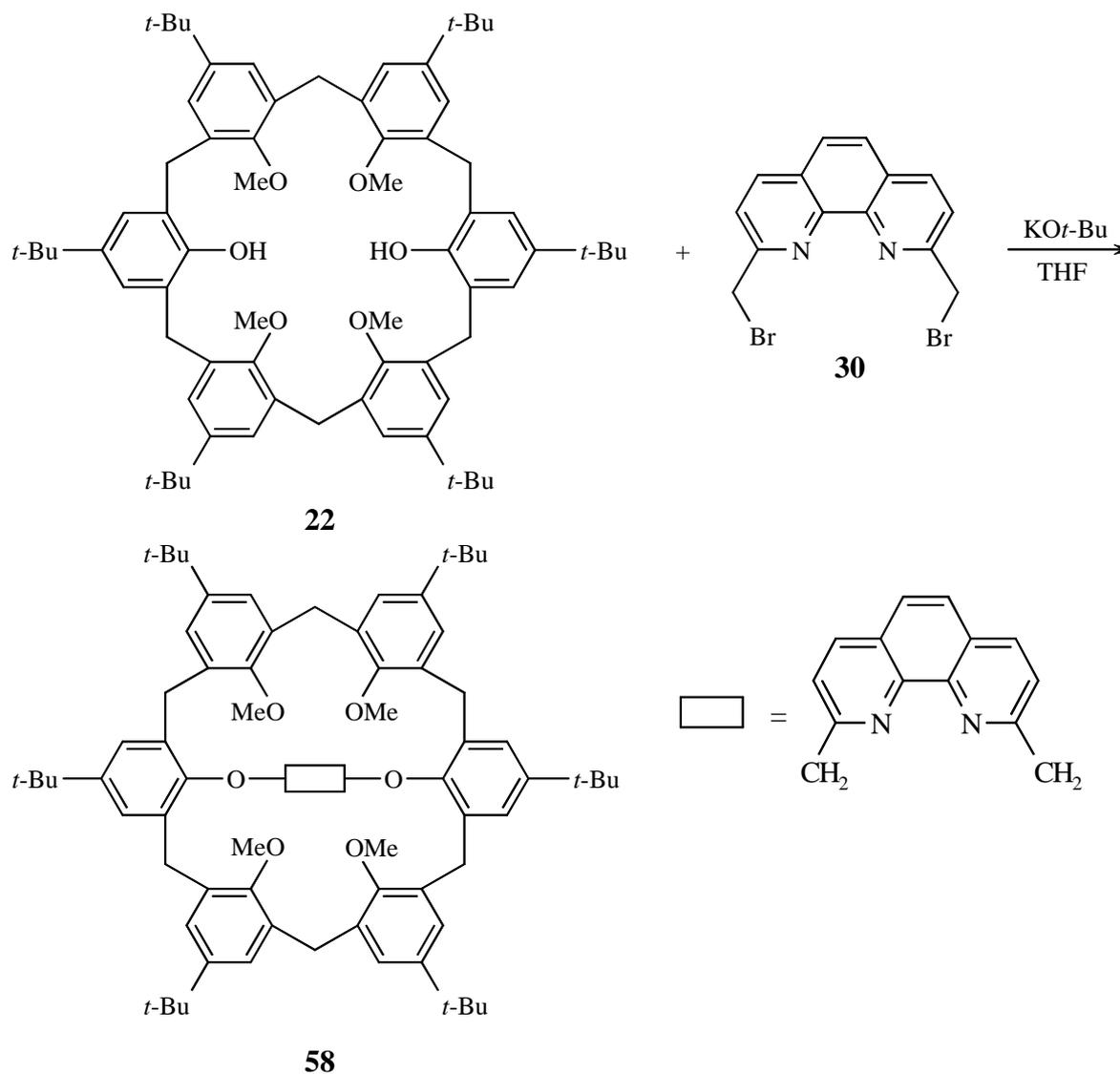


Abb. 3-7: Synthese des Tetramethoxy-substituierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **58**

Im Anschluß an die bis auf das 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetramethoxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diyl]bis(methylenoxy)]calix[6]aren **58** relativ erfolgreichen Versuche, Tetraalkylderivate von **52** zu synthetisieren, wurde versucht, die Synthese eines zweifach intramolekular methylenierten Calixarens durchzuführen. Die Synthese des Bis-Acetals **61** gelang, mit 21 % Ausbeute, in Anlehnung an die Literatur ^[26] mit Bromchlormethan als Alkylierungsmittel und Cäsiumcarbonat als Base in trockenem DMF. Die Verwendung von Bromchlormethan für die Methylenierung geht zurück auf Crams Synthese der Cavitanen **64** aus den entsprechenden Resorcarenen ^[90], ist aber auch schon für die Synthese von AB-verbrückten Calix[6]arenen ^[91] wie **65** angewendet worden. Dabei

wurden mit Bromchlormethan generell bessere Ausbeuten erzielt als bei der Verwendung von Dibrommethan oder Diiodmethan.

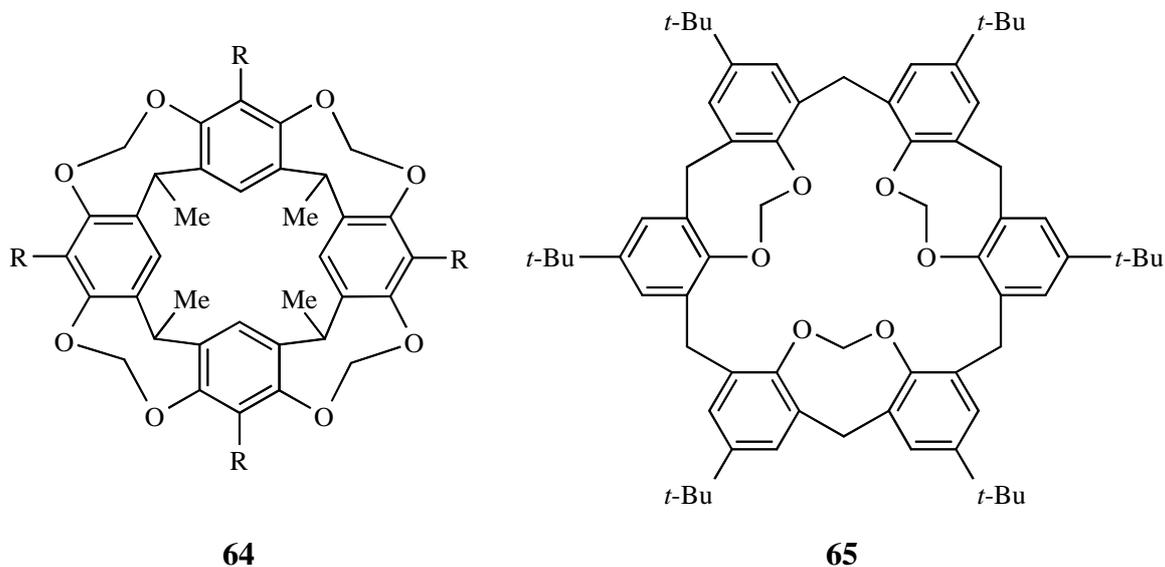


Abb. 3-8: Cavitand **64** und 3-fach methyleniertes Calix[6]aren **65**

Ross ^[26] erzielte bei der Synthese des Pyridin-überbrückten methylenierten Calix[6]arens **57d**, unter Verwendung von Cäsiumcarbonat in DMF, hervorragende Ausbeuten (bis 92 %) und führt dies auf einen idealen Abstand der Hydroxylgruppen für die Methylenierung zurück.

Diese Präorganisation der Hydroxylgruppen dürfte auch bei der hier durchgeführten Synthese des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten methylenierten Calix[6]arens **61** der Grund für den Erfolg der Synthese sein. Die mit 21 % gegenüber der Synthese von **57d** recht unbefriedigende Ausbeute zeigt jedoch die bereits angesprochenen Schwierigkeiten bei der *O*-Derivatisierung der bereits 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene. Bei der Methylenierung von **52** muß außerdem noch dessen *uduuuu*-Konformation (s. Kap 4) in die *all-up*-Konformation übergehen, bevor die zweite Acetalbrücke geknüpft werden kann.

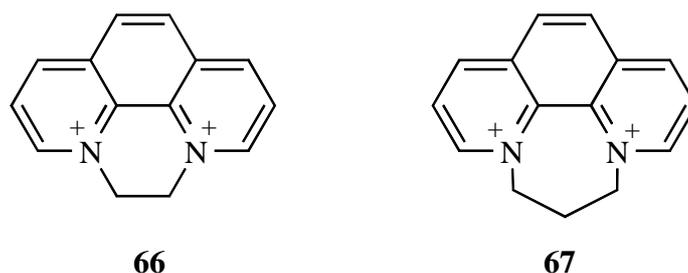


Abb. 3-9: *N,N'*-verbrückte 1,10-Phenanthroline **66** und **67**

Zudem kann auch hier die Alkylierung der 1,10-Phenanthrolinstickstoffatome nicht ausgeschlossen werden. Eine Verbrückung der beiden Stickstoffatome mit einer so kurzen Brücke ist aber bisher nicht beobachtet worden. Wohlbekannt sind hingegen Ethylen- und Propylenbrücken zwischen den 1,10-Phenanthrolinstickstoffatomen^[92] wie in **66** und **67**, die mittels Diiodethan bzw. Diiodpropan synthetisiert wurden.

3.1.5 Versuche zur Synthese eines vierfach 2-Pyridylmethyl-substituierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **71**

Durch die Überbrückung des 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetrakis(2-pyridylmethoxy)calix[6]arens (**26**) mit 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) sollten mehrere Ziele erreicht werden.

Zunächst sollten in die Konkaven Reagentien auf Calix[6]arenbasis zusätzliche Koordinationsstellen für die zu komplexierenden Übergangsmetalle eingefügt werden. Diese im Gegensatz zu dem bivalenten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** multivalenten Komplexligenanden sollten insbesondere für die Komplexierung von oktaedrisch koordinierenden Übergangsmetallen wie Cobalt oder Nickel besonders gut geeignet sein.

Auch die Komplexierung von Lanthanoiden mit multivalenten Komplexligenanden war von Interesse, da Terbium-(III)- und Europium-(III)-Komplexe der strukturell ähnlichen literaturbekannten Cryptanden vom Typ **68** erstaunliche Lumineszenzeigenschaften^[93] zeigen.

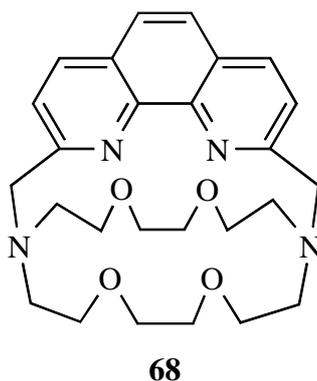


Abb. 3-10: 1,10-Phenanthrolin-überspannter Cryptand **68**

Auf die Existenz von Metallkomplexen von 2-Pyridylmethyl-substituierten Calix[6]arenen ist bereits in Kap. 2.2.3 eingegangen worden. Reinaud et al.^[63, 94, 95, 96, 97] nutzen symmetrisch

substituierte Calix[6]aren-Derivate wie **69** zur Komplexierung von Kupfer und Zink und nutzen diese Komplexe zur Nachahmung von Metalloenzymen.

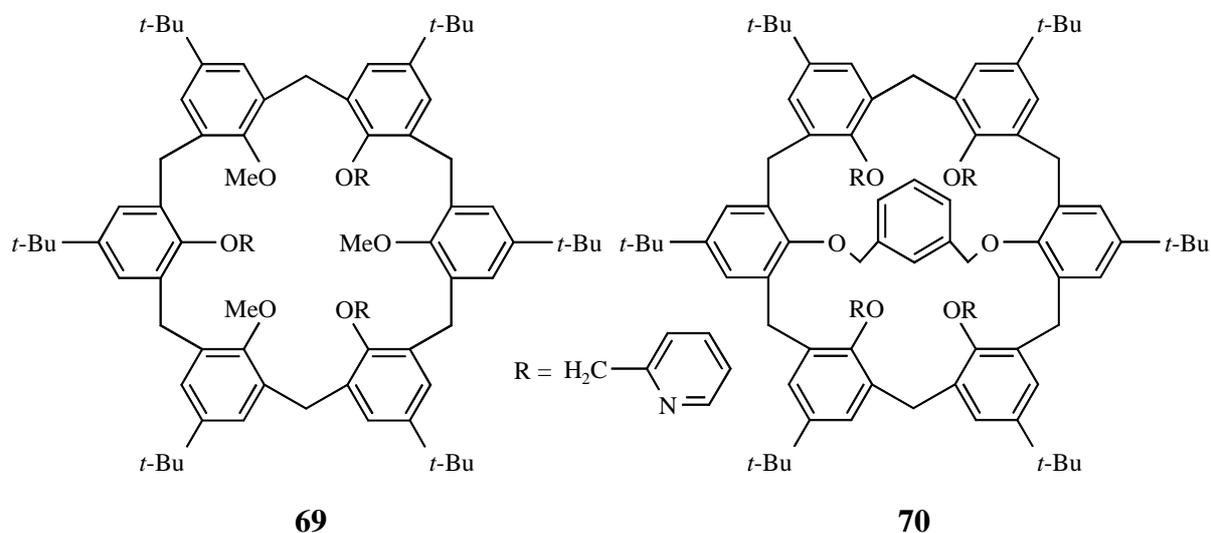


Abb. 3-11: 2-Pyridylmethyl-substituierte Calix[6]arene **69** und **70**

Auch ein *m*-Xylyl-überbrücktes, vierfach 2-Pyridylmethyl-substituiertes Calix[6]aren **70**, mit dem erfolgreich Platin-Komplexe synthetisiert werden konnten, ist bereits beschrieben worden ^[80].

Die Synthese des vierfach 2-Pyridylmethyl-substituierten Konkaven Reagens **71** wurde zunächst, ähnlich den Syntheseversuchen der anderen Tetraalkylderivate (s. Kap. 3.1.4), aus dem bereits 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** mit 2-Chlormethylpyridin und Cäsiumcarbonat in DMF bei 60 °C versucht (Abb. 3-12, oberer Syntheseweg).

Doch leider konnte auch hier, wie bei den schon in Kap. 3.1.4 beschriebenen Syntheseversuchen, kein Produkt isoliert werden. Auch die Verwendung von potenteren Basen wie Natriumhydrid brachte keinen Erfolg.

Aufgrund der Erfahrungen mit den Syntheseversuchen von **58** und **59** wurden keine weiteren Versuche zur „nachträglichen“ Derivatisierung von **52** unter anderen Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel- und Basenvariation) unternommen. Die bereits in Kap. 3.1.4 beschriebenen Überlegungen zur Problematik der nachträglich Alkylierung der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene gelten natürlich auch hier.

Ähnlich der Synthese des Tetramethoxy-substituierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **58** wurde deshalb versucht, die 1,10-Phenanthrolinbrücke in das bereits vierfach mit 2-Pyridylmethyl-Einheiten substituierte Calix[6]aren **26** einzuführen (Abb. 3-12,

unterer Syntheseweg). Hierfür wurden alle bereits für die Synthese des unsubstituierten Konkaven Reagenzes auf Calix[6]arenbasis **52** genutzten Syntheseverfahren getestet.

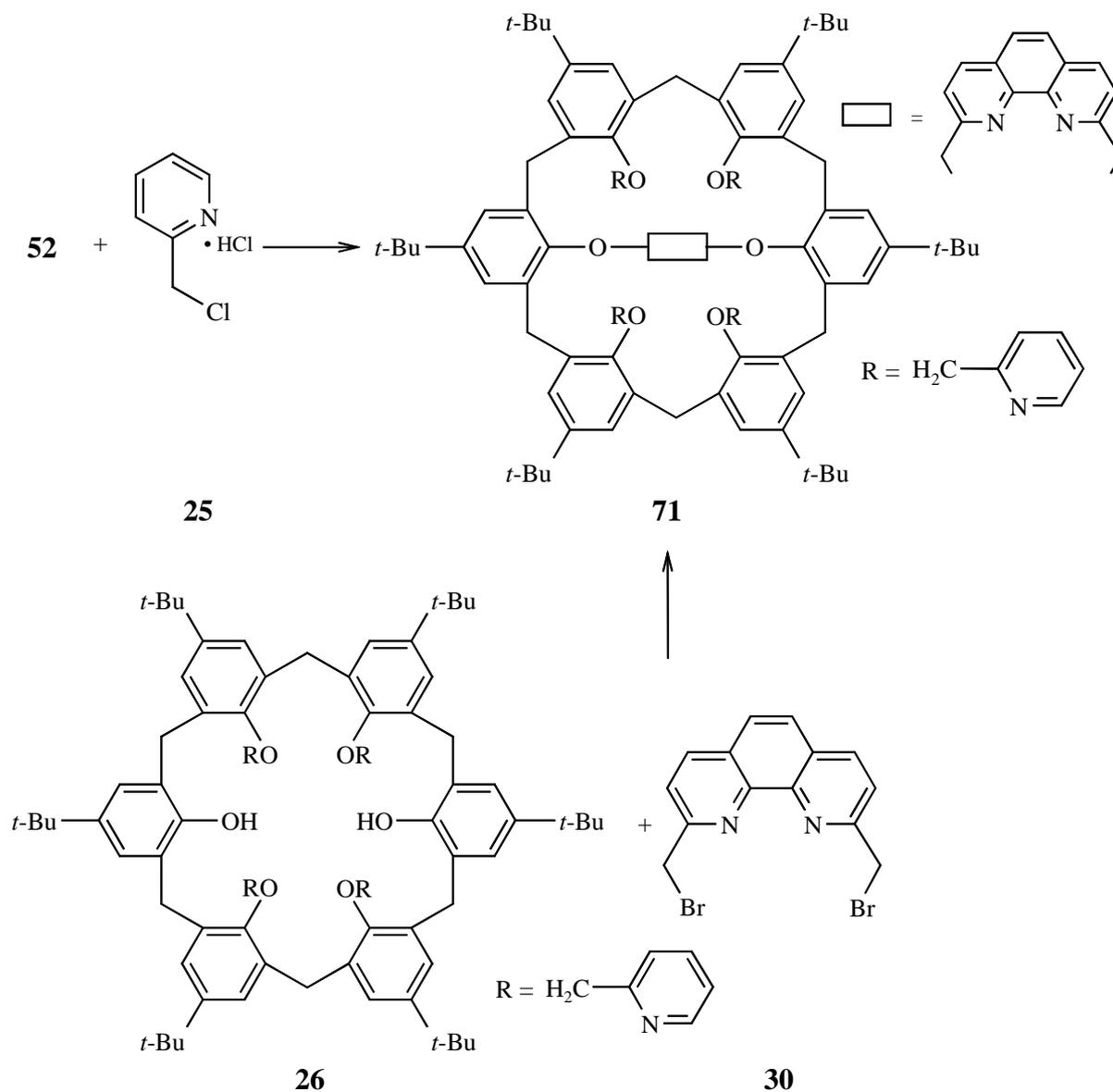


Abb. 3-12: Synthesewege zum Calix[6]aren-Derivat **71**

Doch leider konnte in keinem der Ansätze das gewünschte Produkt isoliert werden. In der Regel wurde immer nur das Edukt **26** isoliert, so daß die Syntheserversuche von **71** erfolglos blieben.

Offenbar ist das substituierte Calix[6]aren **26** sterisch schon so belastet, daß die recht sperrige 1,10-Phenanthrolinbrücke nicht mehr an den noch freien Hydroxylgruppen angreifen kann. Zur Verdeutlichung wurde Molekül **26** mit dem MM2-Kraftfeld-Verfahren gerechnet. Abb. 3-13 zeigt ein Stereobild des Moleküls. Deutlich zu erkennen ist, daß der A- und D-Ring in

einer „in“- Konformation zu einander stehen und beide sowohl von oben als auch von unten von den 2-Pyridylmethyl-Einheiten abgeschirmt werden.

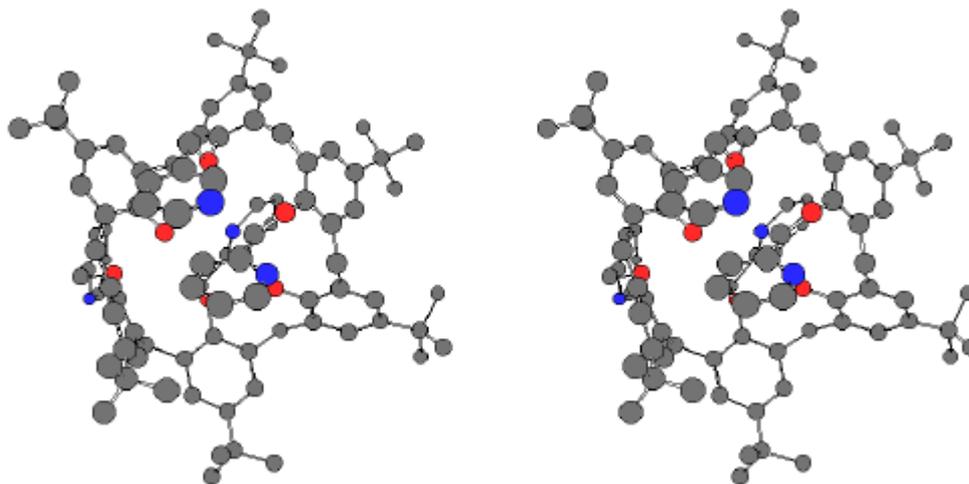


Abb. 3-13: MM2-Rechnung des Calix[6]arens **26**. Stereobild mit Blick auf den Calix[6]arenring von oben. Deutlich zu sehen ist die Abschirmung der noch freien Hydroxylgruppen durch die 2-Methylpyridin-Gruppen (Wasserstoffatome wurden zwecks besserer Übersichtlichkeit entfernt).

3.1.6 Versuche zur Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylldioxy]calix[6]aren (**74**)

Die Synthese des 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylldioxy]calix[6]arens (**74**), das sich von dem schon beschriebenen 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**52**) (siehe Kap. 3.1.1) nur durch das Fehlen der beiden Methylengruppen zwischen 1,10-Phenanthrolin und Calix[6]arenring unterscheidet, war aus mehreren Gründen interessant.

Zunächst stellt die Einführung der direkt mit dem Calix[6]aren verknüpften 1,10-Phenanthrolinbrücke die beabsichtigte Brückenmodifizierung des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** dar, denn auch brückenmodifizierte konkave 1,10-Phenanthroline wie **74** sollten ja auf ihre katalytischen Eigenschaften hin untersucht werden (s. Kap. 1.3).

Weiterhin war von Interesse, ob sich bei dem konkaven Reagens **74** die 1,10-Phenanthrolinbrücke ähnlich wie in dem verwandten überbrücken Calix[6]aren **52** verhält (siehe Kap. 4) und ebenfalls eine abgewinkelte Konformation einnimmt.

Außerdem ist das für die Überbrückungsreaktion notwendige 2,9-Chlor-1,10-phenanthrolin (**40**) bzw. 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**43**) in einer schnellen und effektiven Synthese im 40 g Maßstab zugänglich (siehe Kap. 2.3.2), und es ist bedeutend besser haltbar als das in der Synthese von **52** eingesetzte 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin **30**.

Das 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) ist bereits mehrfach erfolgreich in Synthesen ähnlich der beabsichtigten Synthese von **74** eingesetzt worden. Fahrenkrug^[18] synthetisierte ein 2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenoxy)-1,10-phenanthrolin (**75**) aus **40** und 2,6-Dimethoxyphenol mit Cäsiumcarbonat als Base in DMF.

Cram^[79] nutzt ähnliche Bedingungen zur Synthese der sterisch anspruchsvolleren Cavitanden **72** und **73** aus Cyclotriveratrylen und **40**.

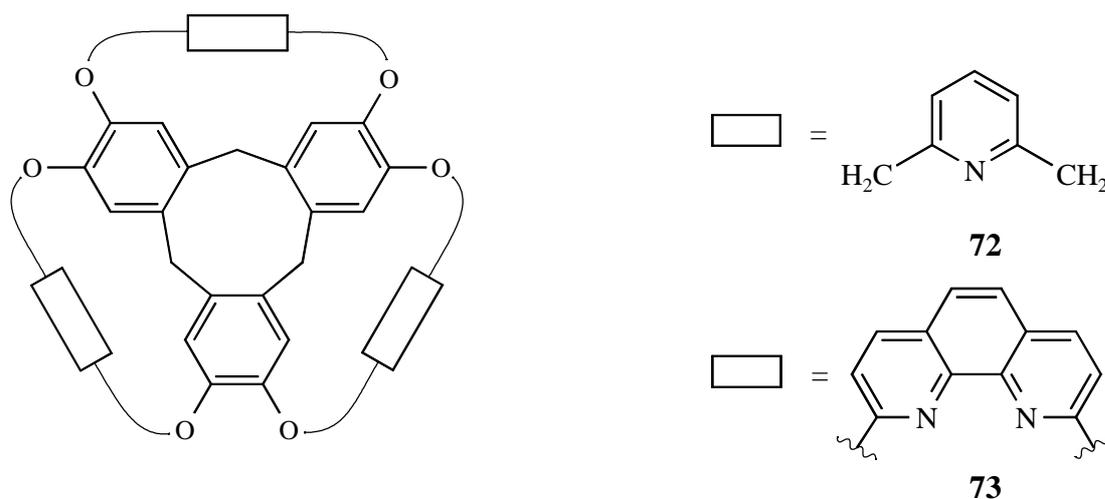


Abb. 3-14: 2,6-Dimethylpyridin- bzw. 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Cavitanden **72** und **73**

Genauso wie der mit 2,6-Dimethylpyridin-Einheiten überbrückte Cavitand **72** sind A,D-überbrückte Calix[6]arene mit 2,6-Dimethylpyridinbrücke wie **57** schon bekannt^[24], so daß insbesondere der Erfolg dieser Synthesen und die Erfahrungen mit der Synthese von **52** (siehe Kap. 3.1.1) die beabsichtigte Darstellung von **74** aus *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) und 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) bzw. 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**43**) recht vielversprechend erscheinen ließen.

Die Überbrückung des *p*-*tert*-Butylcalix[6]arens (**16**) mit den 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolinen **40** oder **43** wurde zunächst nach den von Cram et al. [79] für die Cavitandsynthese verwendeten Bedingungen durch mehrtägiges Rühren bei 70 °C in DMF in Gegenwart von Cäsiumcarbonat versucht (siehe Abb. 3-15). Leider konnte auch nach 4 Tagen Reaktionszeit nur das Edukt **16** zurückisoliert werden.

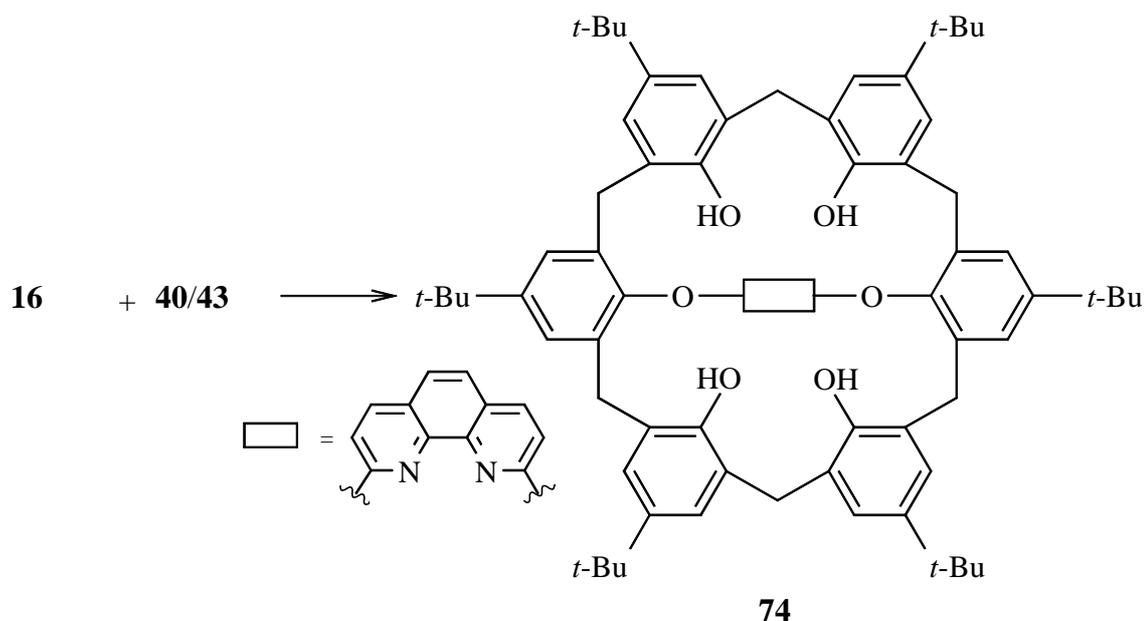


Abb. 3-15: Versuch zur Synthese des überbrückten Calix[6]arens **74**

Durch Variation von Lösungsmittel, Base, Reaktionszeit und Reaktionstemperatur wurde nun versucht, die Synthese des überbrückten Calix[6]arens **74** doch noch zum Erfolg zu führen (siehe Tabelle 3-2).

Leider konnte **74** unter allen getesteten Bedingungen nicht dargestellt werden. In der Regel wurden > 90 % des eingesetzten *p*-*tert*-Butylcalix[6]arens (**16**) zurückisoliert. Aus einigen Ansätzen konnte durch Kombination von klassischer Chromatographie an Kieselgel und präparativer Gelpermeationschromatographie (GPC) ein Produkt isoliert werden. In einigen anderen Fällen war zwar im Massenspektrum der Reaktionsmischung bei Elektronenstoß-Ionisation ein sehr kleiner Peak bei der erwartete Produktmasse zu erkennen, das gewünschte Produkt **74** war aber nicht zu isolieren.

Die ¹H-NMR und MALDI-Massenspektren zeigen, daß leider keine vollständige Überbrückung stattgefunden hat. Zwar deutet die Molekülmasse von 1148 im EI-MS auf das gewünschte Molekül **74**, aber der doppelte Signalsatz für die 1,10-Phenanthrolin-Protonen sowie die Signale für den Calix[6]aren-Rest (5 OH-Signale, Integrale für die *tert*-

Butylgruppen) im $^1\text{H-NMR}$ und die MALDI-Spektren zeigten, daß das 2,9-Dichlor-1,10-Phenanthrolin (**40**) offenbar nur an C-2 reagiert hat, während das Halogenatom an C-9 unverändert geblieben ist.

Tabelle 3-2: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Syntheseversuche von **74** mit 2,9-Dichlor-1,10-Phenanthrolin (**40**) oder 2,9-Diod-1,10-Phenanthrolin (**43**)

Lösungsmittel	Base	Menge Base / mmol	Reaktionstemp. / °C	Reaktionszeit / h	Ergebnis
THF	KOt-Bu	6.00	Raumtemp.	24	k. U. ^{a)}
THF	NaH	6.00	Raumtemp.	24	k. U. ^{a)}
THF	KOt-Bu	12.00	Raumtemp.	36	30 mg (3 %) ^{b) c)}
THF	NaH	120.0	Raumtemp.	36	k. U. ^{d)}
THF/DMF (10:1)	KOt-Bu	6.00	60	48	10 mg (1 %) ^{b) c)}
THF/DMF (10:1)	NaH	6.00	60	48	k. U. ^{d)}
DMF	NaH	6.00	70	48	k. U. ^{a)}
DMF	CsCO ₃	18.00	70	48	k. U. ^{a)}
DMF	CsCO ₃	60.00	70	96 ^{e)}	k. U. ^{a)}
DMSO	CsCO ₃	60.00	70	120	k. U. ^{a)}
DMSO	CsCO ₃	60.00	70	120 ^{e)}	k. U. ^{a)}

a) kein Umsatz (k. U.), nur Edukt **16** zurückisoliert.

b) nur einfach substituierte 1,10-Phenanthrolineinheit

c) Reaktion mit 2,9-Dichlor-1,10-Phenanthrolin (**40**)

d) kein Umsatz (k. U.), sehr kleiner Produktpeak ($m/z = 1148$) im MS der Reaktionsmischung, aber Produkt **74** nicht zu isolieren

e) Zugabe von **40** bzw. **43** mit Spritzenpumpe über 24 h

Aufgrund dieser Schwierigkeiten wurde nach anderen Möglichkeiten der Synthese von **74** gesucht. Einem Motto von Meynhardt ^[98] folgend, fiel die Wahl auf Palladium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen.

Die Palladium-katalysierte Kreuzkupplungschemie hat sich als leistungsfähige Methode erwiesen, um an Arylhalogeniden oder -triflaten durch Austausch des Halogenatoms oder einer Pseudohalogengruppe neue C-C-Bindungen zu knüpfen. Als Stichworte seien hier nur die Heck-, Sonogashira-, Stille- oder Suzuki-Kupplung ^[99] genannt.

In jüngster Zeit sind auch auf dem Gebiet der C-N- und C-O-Bindungsknüpfung mittels Palladium-katalysierter Reaktionen Erfolge erzielt worden, so daß diese Möglichkeit der

Reaktionsführung sich auch für die Synthese des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **74** anbot.

Im allgemeinen ist die katalytische metallorganische Chemie mit der Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen geknüpft werden, aber weit weniger fortgeschritten und weniger gut verstanden als die Chemie zum Knüpfen von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen ^[100].

Lange bekannt ist die Palladium-(II)-katalysierte Oxidation von Ethen mit Luftsauerstoff zu Acetaldehyd nach dem sog. Wacker-Hoechst-Verfahren ^[101], die schon seit längerem industriell durchgeführt wird ^[101, 102]. Weitere Beispiele für die Bildung von Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen durch homogene Katalyse sind die oxidative Carbonylierung von Aminen und Alkoholen. Durch diese Prozesse erübrigt sich der Einsatz von Phosgen als Zwischenprodukt bei der Synthese von Carbamaten und Carbonaten ^[102].

Die für die Synthese von **74** interessante Palladium-katalysierte Synthese von Arylethern wurde erstmals 1996 von Buchwald et al. beschrieben ^[103]. Dabei wurden *o*-Halogenaryl-substituierte Alkohole 3 - 5 mol% Palladium-acetat und Tol-binap ⁱ oder dppf ⁱⁱ intramolekular zu Sauerstoffheterocyclen mit verethert. Fünf-, sechs- oder siebengliedrige Ringe ließen sich so darstellen.

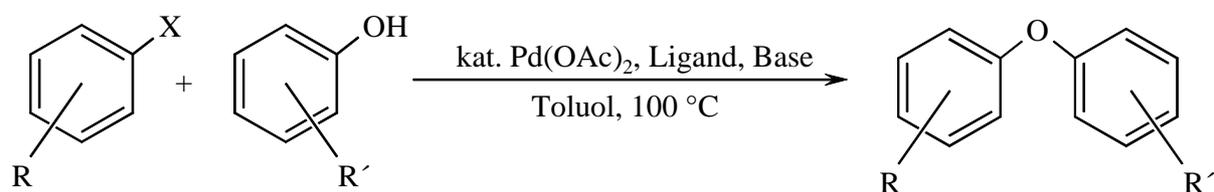


Abb. 3-16: Reaktionsschema für die Palladium-katalysierte Aryl-Ether-Synthese nach Buchwald und Hartwig ^[103 - 106]

Die erste intermolekulare Arylether-Kupplung wurden von Hartwig et al. ebenfalls 1996 veröffentlicht ^[104]. Bei diesen Untersuchungen wurde die Addition von Natrium-*tert*-butylat an *p*-Brombenzonitril, *p*-Brombenzaldehyd und *p*-Brombenzophenon durch eine Kombination aus dppf ⁱⁱ und Pd₂(dba)₃ ⁱⁱⁱ in Ausbeuten bis 90 % katalysiert. Später

ⁱ Tol-binap = 2,2'-Bis(di-*p*-tolylphosphanyl)-1,1'-binaphthol

ⁱⁱ dppf = Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen

ⁱⁱⁱ dba = *trans,trans*-Dibenzylidenaceton

beschrieben Buchwald et al. ähnliche Umsetzungen mit einer größeren Zahl von Alkoxiden und verschiedenen elektronenarmen Arylhalogeniden^[105].

Zunächst gelang diese Reaktion nur mit elektronenarmen Arylhalogeniden, inzwischen ist aber auch die Palladium-katalysierte Kupplung verschiedener elektronenarmer, neutraler und elektronenreicher Arylhalogenide mit verschieden substituierten Phenolen zu den entsprechenden Arylethern bekannt^[106].

Die Fähigkeit von Übergangsmetallkomplexen, diese Reaktion zu katalysieren, ist entscheidend für eine allgemeine Anwendbarkeit der katalytischen Umwandlung von Arylhalogeniden in Arylether.

Allerdings ist der Einsatz von elektronenreichen, sterisch anspruchsvollen Aryl- oder Alkylphosphinen als Liganden zwingend erforderlich für den Erfolg dieser Methode. Der Grund für die Verwendung dieser Liganden liegt in dem entscheidenden, aber problematischen Reaktionsschritt, der reduktiven Eliminierung unter C-O-Bindungsbildung des Aryl-Ethers aus dem reaktiven Palladium-Komplex. Buchwald nutzt für die Katalyse zur Zeit ausschließlich Phosphin-Liganden, die mindestens zwei *tert*-Butyl- oder zwei 1-Adamantyl-Reste tragen^[107].

Die Schwierigkeiten bei der reduktiven Eliminierung sind auch der Grund für die Verwendung des schlecht koordinierenden Lösungsmittels Toluol und der relativ hohen Reaktionstemperaturen. Bei der Verwendung anderer, besser koordinierender Lösungsmittel wie THF brechen die sonst guten Ausbeuten (74 bis 95 %) der Kupplungsreaktionen ein und liegen bei 5 %^[106].

Bisher sind unter den hier beschriebenen Reaktionsbedingungen noch keine Heteroarylhalogenide wie das für die Synthese des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **74** notwendige 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**42**) bzw. 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**43**) zur Synthese von Arylethern eingesetzt worden. Lediglich in einer ähnlichen Kreuzkupplungsreaktion, der Palladium-katalysierten Aminierung von Alkyl- und Arylaminen, sind einige Pyridylbromide eingesetzt worden^[100, 108].

Als Vorversuch für die Synthese des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **74** unter „Buchwald/Hartwig“-Bedingungen wurde versucht, *p-tert*-Butylphenol (**15**) Palladium-katalysiert mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**42**) zu kuppeln.

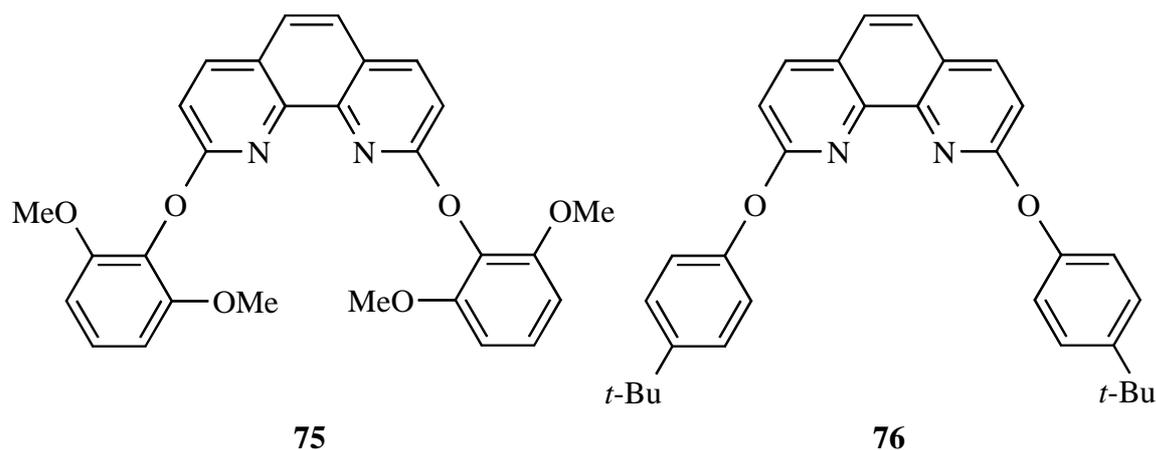


Abb. 3-17: Neue 2,9-Bis(aryloxy)-1,10-phenanthroline **75** und **76**

Die Synthese des neuen 2,9-Bis(*p-tert*-butylphenoxy)-1,10-phenanthrolins (**76**) gelang mit 10 mol% Palladiumacetat pro zu kuppelnder Phenoleinheit und Tri(*tert*-butyl)phosphin als Ligand durch 18-stündiges Rühren bei 100 °C in Toluol in 73 % Ausbeute unter Verwendung von Natriumhydrid und in 68 % Ausbeute bei Verwendung von Kaliumphosphat als Base, so daß ^[98] wieder einmal bestätigt wurde.

Dieser Erfolg machte Hoffnung für die Synthese des Calix[6]arens **74**, die unter analogen Bedingungen mit 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**43**) und 10 mol% Palladiumacetat pro zu kuppelnder Phenoleinheit, aber, um die Bildung des gewünschten 1:1-Produktes zu begünstigen, unter größerer Verdünnung durchgeführt wurde.

Doch leider konnte das gewünschte Produkt auch hier nicht isoliert werden. Die ¹H-NMR- und Massen-Spektren deuten auch hier auf nicht vollständigen Umsatz, wie schon bei den anderen Syntheseversuchen (siehe Tabelle 3-2) beobachtet wurde.

Wie schon in Kap. 3.1.2 angemerkt wurde, ist bei der Überbrückung von Calix[6]arenen die Geometrie des Brückenmoleküls entscheidend für das Gelingen und die Regiochemie der Überbrückung.

Offenbar ist aber bei der hier versuchten Überbrückung des Calix[6]arens mit 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin **42** bzw. **43** der Angriffs-Winkel („bite-angle“) für die zweite Substitutionsreaktion an das 2,9-Dihalogen-1,10-phenanthrolin **42** bzw. **43** für den Calix[6]aren-Ring zu ungünstig, so daß nur ein Halogenatom zur Reaktion kommt. Mit Palladium geht entgegen der Literatur ^[98] leider doch nicht alles.

3.1.7 Versuche zur Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[6,6'-(2,2'-bipyridin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (77)

Bipyridin-Einheiten haben sich zu den am weitesten verbreiteten Liganden in der Supramolekularen Chemie entwickelt ^[4], sie sind sozusagen „die“ Standardliganden zur Komplexierung von Metallionen und zum Aufbau von molekularen Netzwerken ^[109].

In den letzten Jahren sind auch mehrere Calix[4]arene und Calix[6]arene beschrieben worden, die an den Sauerstoffatomen mit 2,2'-Bipyridinen substituiert sind ^[43, 44, 51, 109]. Eines dieser Calix[4]arene ist sogar mit einer 2,2'-Bipyridineinheit überbrückt, allerdings ragen die Stickstoffatome nach außen, so daß es sich hier nicht um ein konkaves Reagens handelt ^[110]. Bipyridinüberbrückte Calix[6]arene sind bisher noch nicht bekannt.

Auf die strukturelle Ähnlichkeit des 2,2'-Bipyridins zum 1,10-Phenanthrolin und die leichte Verfügbarkeit des 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridins (**50**) ist bereits in Kap. 2.3.3 eingegangen worden. Die Überbrückung des *p-tert*-Butylcalix[6]arens (**16**) mit einer 2,2'-Bipyridinbrücke würde aber die gewünschte Modifizierung des Brückenbausteins der konkaven Calix[6]arene darstellen.

Ross ^[111] hatte bereits Versuche zur Überbrückung von Calix[6]aren **16** mit 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (**50**) unternommen, konnte aber kein Produkt isolieren. Er erklärte dieses mit der transoiden Vorzugskonformation der 6,6'-substituierte Bipyridine (s. Abb. 3-18 links), die eine Überbrückung des Calix[6]arens erschwert.

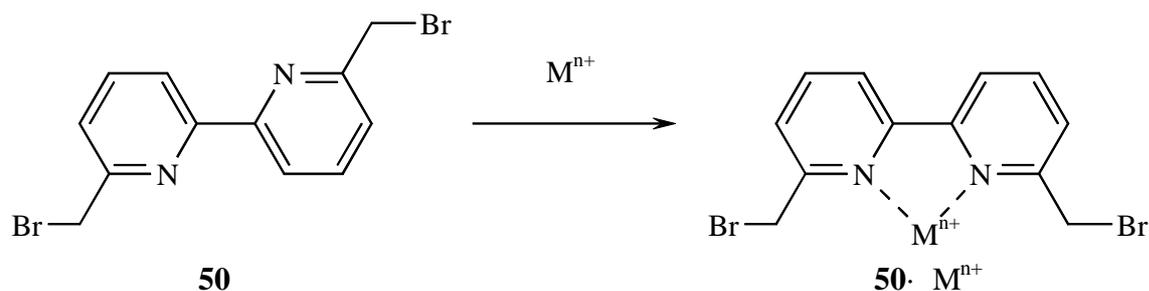


Abb. 3-18: Erzwingung der cisoiden Konformation von **50** durch Metallionenkomplexierung

Aufgrund dieser Erfahrungen wurde versucht, die Überbrückungsreaktion in einer metalltemplatgesteuerten Reaktion durchzuführen. Durch Zugabe von geeigneten Metallionen, die nicht mit den Brommethylgruppen reagieren, sollte das 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (**50**) in die cisoiden Konformation (s. Abb. 3-18) gezwungen werden. In dieser Konformation könnte dann analog zum 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin die Überbrückungsreaktion mit dem Calix[6]aren **16** stattfinden.

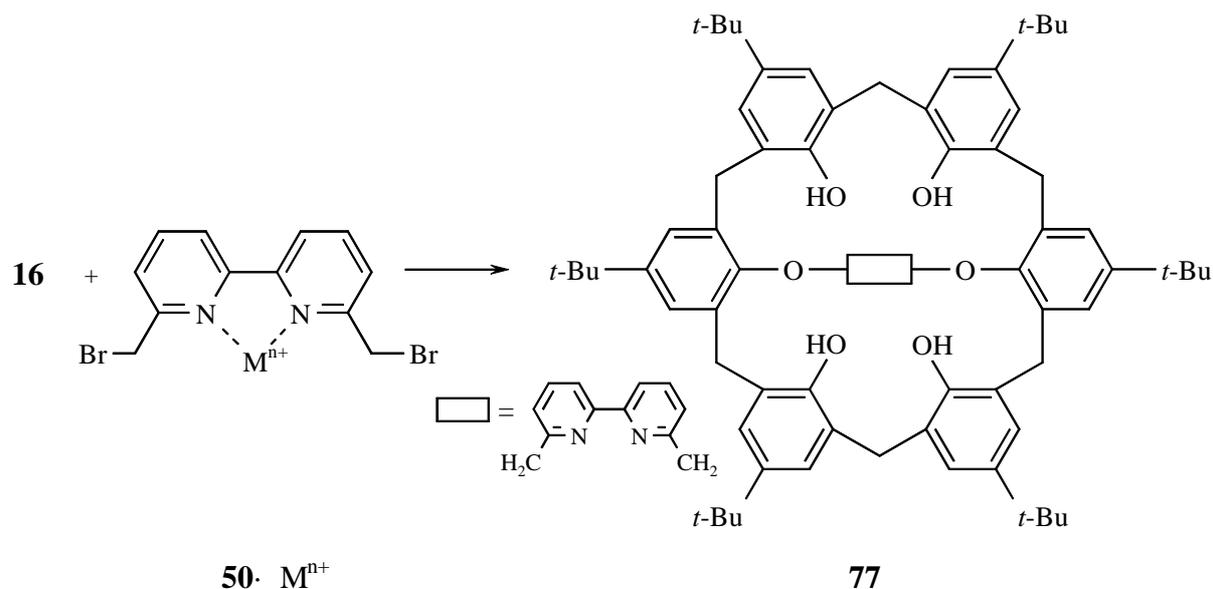


Abb. 3-19: Syntheseversuch des 2,2'-Bipyridin-überbrückten Calix[6]arens **77**

Als Metallsalze wurden zunächst Nickel-(II)-iodid und Kobalt-(II)-iodid gewählt, da von diesen Metallen bekannt ist, daß sie von 2,2'-Bipyridinen komplexiert werden. Die gut koordinierenden Halogene wurden als Gegenionen gewählt, um so die mögliche 2:1-Komplexbildung (Ligand:Metall) mit den im Bipyridinkomplex noch freien Koordinationsstellen der Metallionen zurückzudrängen. Die Überbrückungsversuche wurden in THF bei Raumtemperatur mit Kalium-*tert*-butylat als Base durchgeführt, da mit diesen Bedingungen bei den Überbrückungsreaktionen mit den 1,10-Phenanthrolinen die besten Resultate erzielt wurden. Doch leider konnte hier in keinem der Versuche ein Umsatz festgestellt werden. Im DC der Reaktionsmischung waren auch nach 5 Tagen Reaktionszeit nur die Reaktanden zu erkennen. Möglicherweise ist der 2,2'-Bipyridin-Metalliodid-Komplex $50 \cdot M I_2$ zu voluminös, so daß dieser Komplex nicht mehr über das Calix[6]aren paßt.

In späteren Versuchen wurden daher Bipyridin **50** Nickel-(II)-Komplexe mit Nickelsalzen der schlecht koordinierenden Nonafluorbutansäure (**83**) eingesetzt, wobei die 2:1-Komplexbildung durch einen Überschuß an Nickel-(II)-nonafluorbutansulfonat (**84b**) zurückgedrängt werden sollte. Nach 5 Tagen Reaktionszeit wurde auch bei diesen Versuchen kaum Umsatz beobachtet. Im MALDI-Massenspektrum des Rohprodukts konnte die für **77** erwartete Molekülmasse von 1154 beobachtet werden, allerdings ließ das Rohprodukt sich weder durch Umkristallisieren noch durch Chromatographie reinigen.

4 Struktur der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis

Die dreidimensionale Struktur eines Moleküls bestimmt elementar dessen Eigenschaften. Ein gutes Beispiel hierfür geben die Enzyme, deren Eigenschaften sich häufig erst durch eine korrekte Anordnung ihrer Proteine in der Tertiär- und Quartärstruktur entfalten. Aber auch für das Verständnis der Eigenschaften anderer Moleküle ist die Kenntnis von deren räumlicher Struktur wichtig. So ist für das Verstehen der stereoselektiven Eigenschaften der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis wie **52** die Untersuchung der dreidimensionalen Gestalt dieser Moleküle unerlässlich.

4.1 Untersuchung der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Die Strukturen der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53**, **58** und **61** wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Techniken untersucht. Die sehr übersichtlichen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Verbindungen lassen zunächst auf sehr symmetrische Moleküle schließen, bei denen die 1,10-Phenanthrolinbrücke symmetrisch oberhalb des Calix[6]arenrings angeordnet ist.

Aus früheren Untersuchungen ^[112] zur Struktur der 2,6-Pyridin-überbrückten Calix[6]arene **57** und analoger Xylol-überbrückter Calix[6]arene ist aber bekannt, daß bei diesen Molekülen die Brücke nicht symmetrisch oberhalb des Calix[6]arens angeordnet, sondern zu einer Seite des Calix[6]arenrings hin abgewinkelt ist, das heißt, die Ebene des Calix[6]arenrings und die Ebene der jeweiligen Brücken-Moleküle stehen nicht senkrecht zueinander. Es liegen zumindest zwei Konformere niedrigerer Symmetrie vor, die sich auf der NMR-Zeitskala schnell in einander umwandeln, indem die Brücke von einer Seite zur anderen hin und her „flippt“. Bei diesen Molekülen befindet sich die Brücke also nur im zeitlichen Mittel symmetrisch oberhalb des Calix[6]arenrings.

Die Pyridin-überbrückten Calix[6]arene **57** und die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53**, **58** und **61** sind strukturell einander sehr ähnlich. So unterscheiden die überbrückten Calix[6]arene **57** und **52** sich nur durch das Brückenmolekül Pyridin gegenüber 1,10-Phenanthrolin, so daß aufgrund dieser strukturellen Analogie auch für die 1,10-Phenanthrolin-Brücke eine abgewinkelte Struktur angenommen werden darf. Die auf

symmetrische Moleküle hindeutenden ^1H -NMR-Spektren lassen sich dann ebenfalls nur durch ein im zeitlichen Mittel symmetrisches Molekül erklären, sprich durch ein hin und her Schwingen der abgewinkelten 1,10-Phenanthrolin-Brücke in den Calix[6]arenen **52**, **53**, **58** und **61**.

Diese Überlegungen werden auch durch die Ergebnisse der Untersuchungen zu den Übergangsmetallkomplexen mit den konkaven 1,10-Phenanthrolinen auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** gestützt. Die Bildung des 2:1-Komplexes (Ligand : Metall, L : M) von **52** mit Nickel-(II)-iodid (s. Kap. 5.2), dessen Stöchiometrie durch Elementaranalyse ermittelt wurde, läßt sich ebenso nur mit einer abgewinkelten 1,10-Phenanthrolinbrücke erklären, wie die Ergebnisse der UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** (s. Kap.5.5).

Durch Tieftemperatur- ^1H -NMR-Experimente mit dem 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** wurde versucht, diese Umwandlung der Konformere einzufrieren und so die Energiebarriere für den „flipp“-Prozess zu bestimmen.

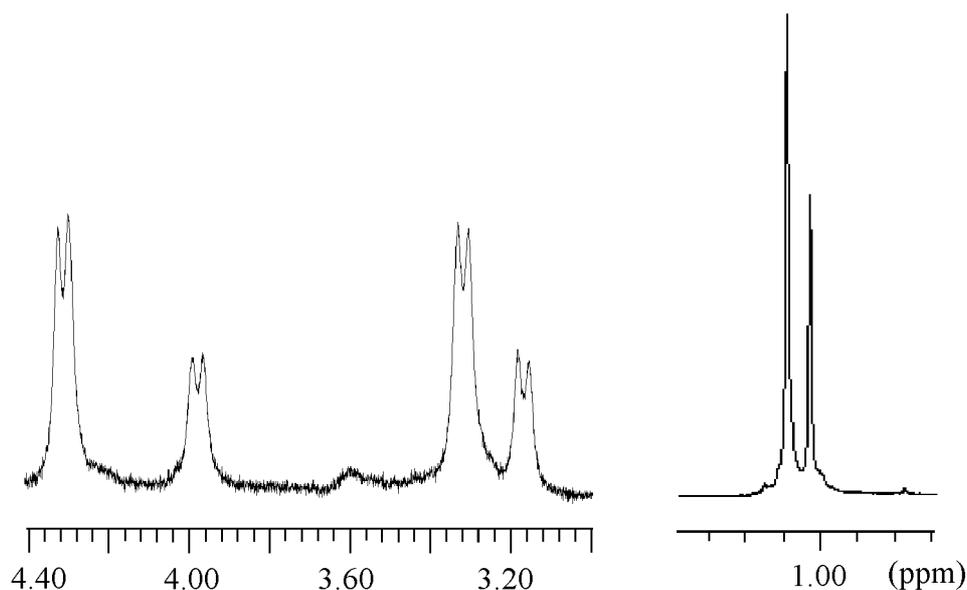


Abb. 4-1: Ausschnitte aus dem ^1H -NMR-Spektrum des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$. Gezeigt sind die Signale der Diarylmethylenprotonen (links) und die Signale der *tert*-Butylgruppen (rechts)

Am deutlichsten hätte sich das Einfrieren in der asymmetrischen Konformation am Aufspaltungsmuster der Signale der Diarylmethylenwasserstoffatome und an der Anzahl der Signale für die *tert*-Butylgruppen ablesen lassen müssen. Insbesondere für die *tert*-Butylgruppen hätten bei einem Einfrieren in einer dem Pyridin-überbrückten Calix[6]aren **57**

analogen, gewinkelten Konformation ^[112] drei Singulets mit einem Integralverhältnis von 18:18:18 Protonen statt zweier Singulets mit 36:18 Protonen im Normaltemperaturspektrum auftreten müssen.

Im Experiment konnte aber selbst bei -80 °C keine Aufspaltung der Signale oder eine Asymmetrisierung des Spektrums beobachtet werden. Lediglich ein leichter Signalshift und eine Verbreiterung der Signale (s. Abb. 4-1) war zu beobachten, was aber auch durch Viskositätseffekte verursacht sein kann. Das 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **52** ist konformativ offenbar so flexibel, daß die Bewegungen der Brücke auch bei -80 °C im Vergleich zur NMR-Zeitskala noch sehr schnell sind.

Bei Tieftemperatur-¹H-NMR-Messungen des Kupfer-(I)-Komplexes mit dem 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **52** als Ligand zeigte sich dann aber doch die erwartete Aufspaltung der Signale (s. Kap. 5.4). Durch die Komplexierung des Kupfer-(I)-ions wird die Brückenbewegung offenbar so verlangsamt, daß schon bei -40 °C Signalveränderungen gemessen werden können. Die Spektren des Cu-(I) **52**-Komplexes zeigten bei -40 °C aber vier Singulets mit einem Integralverhältnis von 18:18:9:9 (s. Abb. 5-6 in Kap. 5.4) statt der für die geknickte Konformation der 1,10-Phenanthrolin-Brücke erwarteten drei Singulets mit einem Protonenverhältnis von 18:18:18, was entweder mit einer zusätzlichen Wechselwirkung eines der noch freien vier Phenolringe mit dem Kupfer-(I)-ion oder mit einer Konformation des Calix[6]arenrings erklärt werden kann, in der nicht alle Phenolringe die *up*-Konformation einnehmen. Dieser Sachverhalt wirft die Frage nach der Konformation des Calix[6]arens in den 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen auf.

Calix[n]arene können, wie bereits in Kap. 1.2.3 ausführlich beschrieben, aufgrund der Möglichkeit der Rotation zweier benachbarter Arylringe um die σ -Bindungen der sie verbindenden Methylengruppen verschiedene Konformationen einnehmen. Die für Calix[6]arene möglichen Konformere wurden ebenfalls schon in Kap. 1.2.3 diskutiert.

Nach einer Regel, die ursprünglich für Calix[4]arene aufgestellt wurde ^[113], lassen sich die Konformationen von Calix[n]arenen aus dem Kopplungsmuster der Signale der Diarylmethylenwasserstoffatome ableiten. Nach diesem Verfahren treten die Wasserstoffatome der Methylengruppen zwischen zwei *syn*-ständigen Arylgruppen als ein Paar von Dubletts mit einer Signaldifferenz $\Delta\delta > 0.2$ ppm im ¹H-NMR-Spektrum auf. Dieses ist natürlich die Folge der unterschiedlichen Umgebung der beiden Methylenwasserstoffatome, und daher ist diese Regel auch auf Calix[6]arene übertragbar ^[113b-e].

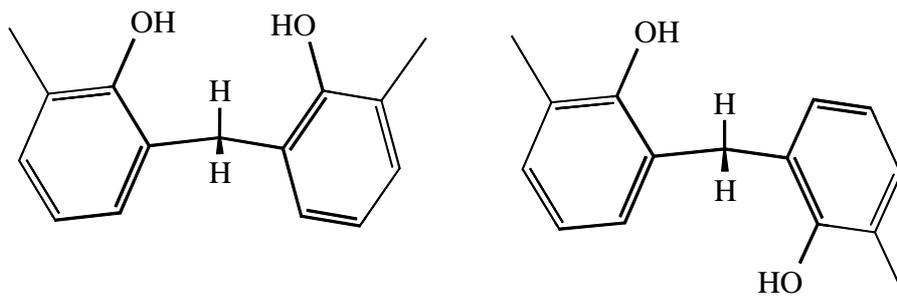


Abb. 4-2: *syn*- und *anti*-ständige Diarylmethylengruppen in Calix[n]arenen

Stehen die benachbarten Arylringe *anti* zueinander, so ist aufgrund der nun ähnlicheren Umgebung im ^1H -NMR-Spektrum ein Singulett oder allenfalls ein Dublett mit einer Signaldifferenz von deutlich kleiner als 0.2 ppm zu erwarten.

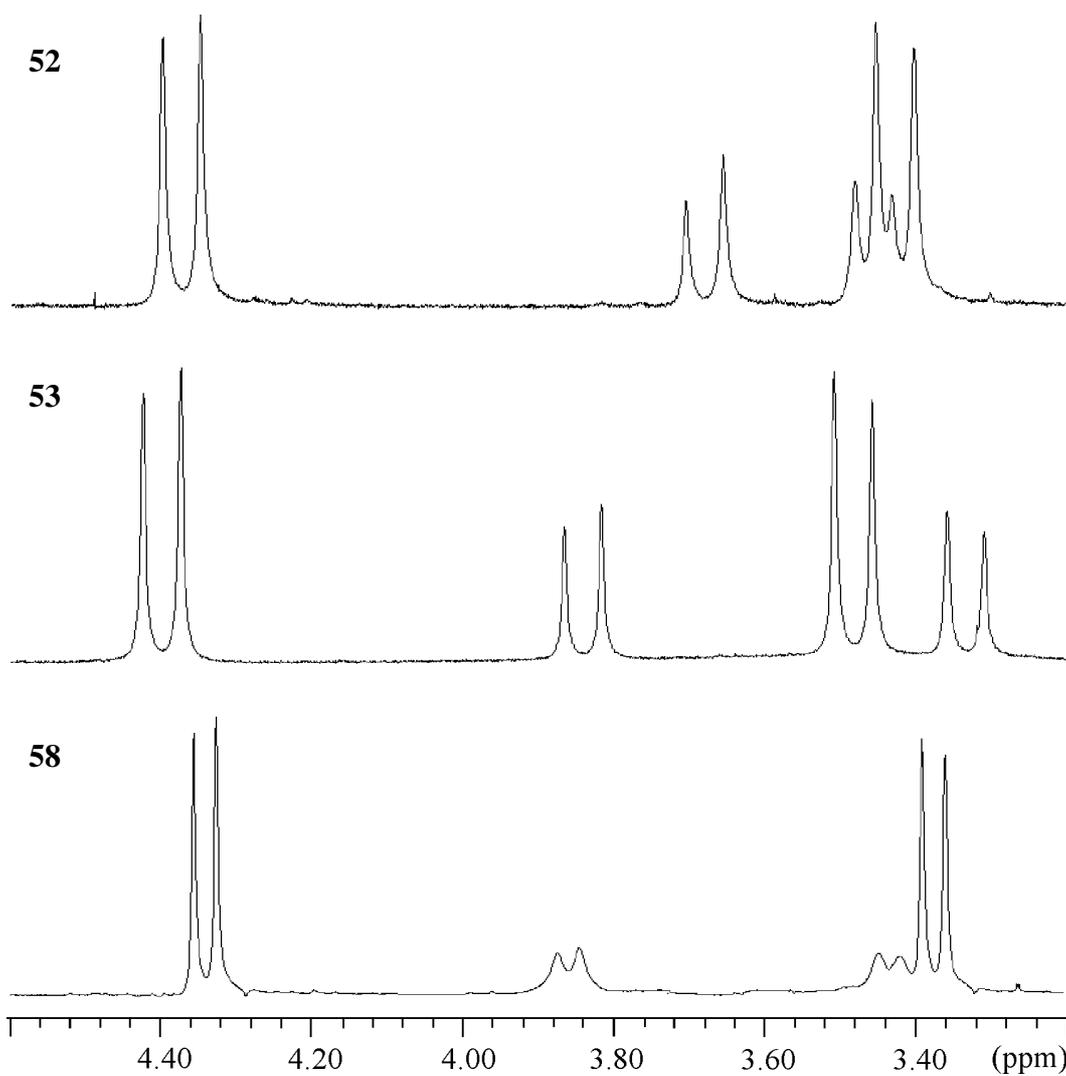


Abb. 4-3: Teilbereich (Diarylmethylenwasserstoffatome) der ^1H -NMR-Spektren der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58**

Abb. 4-3 zeigt die Signale der Diarylmethylenprotonen in den 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen **52**, **53** und **58**. Die Dublettpaare sind in allen drei Spektrenausschnitten gut zu erkennen. Deutlich wird auch, daß die entsprechenden Paare bei allen drei Verbindungen mehr als 0.2 ppm voneinander entfernt liegen, auch wenn bei dem 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** eines der Paare mit einem $\Delta\delta$ -Wert von 0.23 ppm am unteren Ende dieses Bereiches liegt. Diese kann mit einer nicht vollständigen *syn*-Stellung der jeweiligen Arylringe gedeutet werden, d. h. die Arylringe könnten leicht gegeneinander verdrillt vorliegen.

In den Spektren der beiden anderen untersuchten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen **53** und **58** liegen die Dublettpaare deutlich weiter von einander entfernt, die *all-up*-Konformation (cone-Konformation) dürfte hier wesentlich deutlicher ausgeprägt sein. Für das *de-tert*-butylierte 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **53** ist dieses nicht weiter verwunderlich, da durch die Entfernung der *tert*-Butylgruppen die konformative Beweglichkeit der Arylringe erhöht wird, und somit die Arylringe besser eine *syn*-ständige Konformation zueinander einnehmen können.

Die konformative Beweglichkeit des an den Hydroxylgruppen methylierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenes **58** dürfte gegenüber dem nicht methylierten Calix[6]aren **52** ebenfalls deutlich erhöht sein, da bei **58** das Ausbilden von Wasserstoffbrückenbindungen nicht mehr möglich ist. Ein gutes Indiz für die erhöhte Beweglichkeit ist die in Abb. 4-3 gut zu erkennende Signalverbreiterung. Ähnliche Effekte sind auch schon aus der Literatur für das methylierte Calix[6]arenpyridin **57a** bekannt ^[26, 112b].

Das entsprechende Spektrum des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **61**, das mit zusätzlichen Acetalbrücken ausgestattet ist, zeigt scharfe Signale sowohl für die Diarylmethylenprotonen wie auch für die Dioxymethylenprotonen, mit zu **52** analogem Kopplungsmuster der Diarylmethylenprotonen. Insgesamt ist das Spektrum von **61** dem Spektrum des nicht *O*-derivatisierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenes **52** recht ähnlich, allerdings ist der $\Delta\delta$ -Wert der Dublettpaare hier mit 0.41 ppm deutlich größer, so daß für **61** ebenfalls die *all-up*-Konformation angenommen werden kann.

Aus den $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchungen lassen sich also für die räumliche Struktur der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53**, **58** und **61** folgende Schlüsse ziehen:

1. Bei allen 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen nimmt die Brücke eine abgewinkelte Konformation ein, d. h. die Ebene des Calix[6]arenrings und die Ebene der Brücke stehen nicht senkrecht aufeinander.
2. Die Brücke liegt nicht starr auf einer Seite des Calix[6]arenrings, sondern „flippert“ auf der NMR-Zeitskala schnell von einer Seite zur anderen, so daß sie sich im zeitlichen Mittel symmetrisch über dem Calix[6]arenring befindet.
3. Die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53**, **58** und **61** sind konformativ sehr flexibel, nehmen aber zumindest im zeitlichen Mittel eine all-*up*-Konformation ein.

Aus diesen Erkenntnissen läßt sich die in Abb. 4-4 wiedergegebene räumliche Struktur für die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene zeichnen, gezeigt am Beispiel des überbrückten Calix[6]arenes **52**.

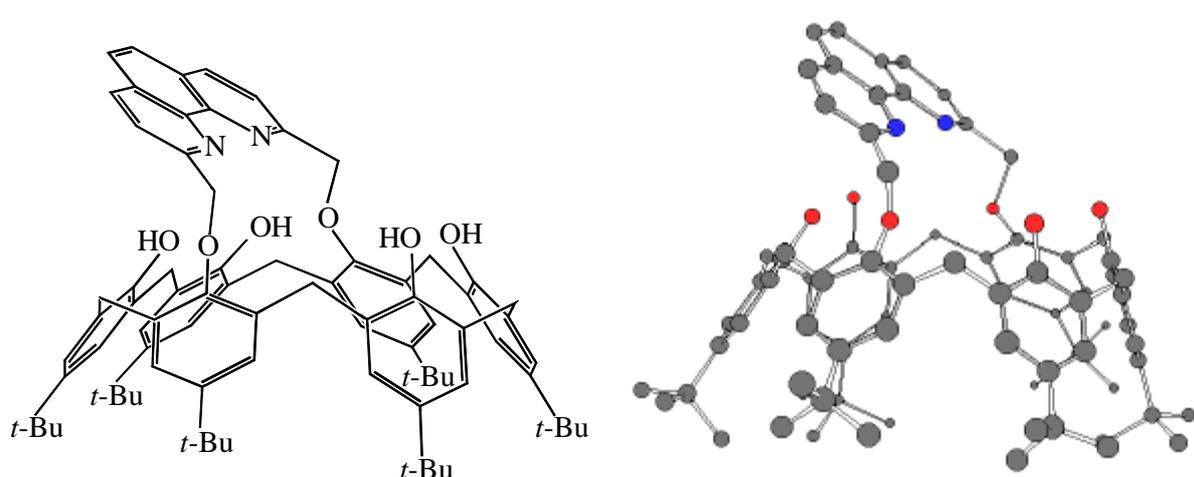


Abb. 4-4: Formelbild (links) und „ball and stick“-Modell (rechts) der dreidimensionalen Struktur des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** in der *cone*-Konformation. Das „ball and stick“-Modell wurde auf Basis der PM3-Rechnungen für **52** angefertigt (s. Kap. 4.3), die Wasserstoffatome wurde zur besseren Übersichtlichkeit entfernt.

4.2 Röntgenstruktur des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52**

Kurz vor Ende dieser Arbeit ist es Eggert ^[72] in Zusammenarbeit mit Harrowfield ^[114] gelungen, vom 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** röntgenfähige Kristalle zu erhalten und die Röntgenstruktur aufzuklären.

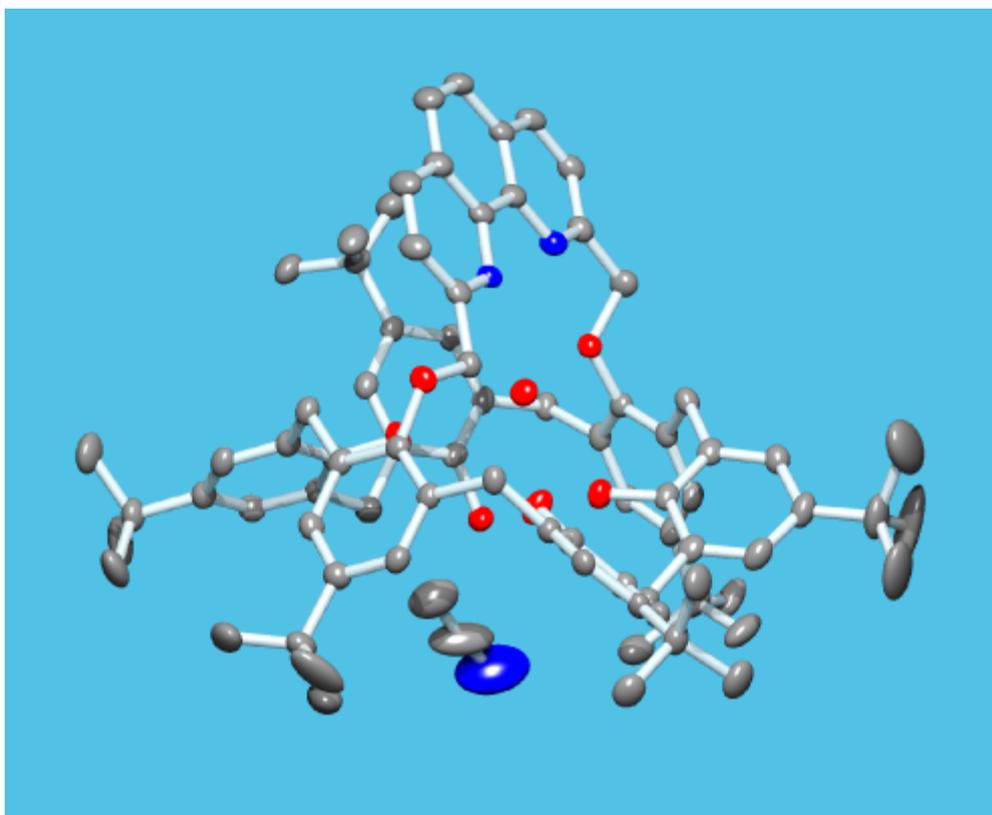


Abb. 4-5: Röntgenstruktur des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52**, kristallisiert aus Acetonitril/Chloroform/Wasser.

Wie in Abb. 4-5 deutlich zu erkennen ist, ist die 1,10-Phenanthrolinbrücke, wie auch schon aus den ¹H-NMR-Daten abgeleitet, zu einer Seite des Calix[6]arenrings hin abgewinkelt, allerdings befindet sich das Zentrum der Brücke nicht mehr über der Mitte des Calix[6]arenrings sondern ist zum Phenolring A hin verschoben. (A und D bezeichnen die Phenolringe, die die Brücke tragen).

Der größte Unterschied zu der aus den ¹H-NMR-Messungen abgeleiteten Struktur ist aber durch die Stellung der Hydroxylgruppen gegeben. Anders als das ¹H-NMR-Kopplungsmuster der Diarylmethylenprotonen vermuten läßt, sind nicht alle Hydroxylgruppen auf einer Seite des Calix[6]arenrings lokalisiert, sondern Ring B steht in einer „down“-Orientierung und

nimmt eine koplanare Anordnung zur 1,10-Phenanthrolin-Brücke ein. Gleichzeitig ist zu erkennen, daß die Ringe A und D nicht in eine *in*-Konformation gezwungen sind, so daß der Calix[6]renring hier insgesamt eine *uduuuu*-Konformation zeigt.

Aus dem Vergleich der Röntgenstruktur und der aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten abgeleiteten Struktur für das 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **52** ergeben sich also einige Bestätigungen der bisherigen Überlegungen, in einigen Punkten zeigen sich aber Unterschiede. Zum besseren Verständnis dieser Unterschiede wurden auf Basis der $^1\text{H-NMR}$ - und der Röntgenstruktur-Daten molekülmechanische Rechnungen zur Struktur des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** angefertigt.

4.3 Molekülmechanische Rechnungen zur Struktur des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52**

Die molekülmechanischen Berechnungen zur Struktur des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** wurden auf semi-empirischem Niveau mit dem im HyperChemTM 5.1-Programmpaket enthaltenen PM3-Parametersatz durchgeführt, da so ein guter Kompromiß zwischen zur Verfügung stehender Rechenkapazität, Molekülgröße und zu berücksichtigenden quantenmechanischen Faktoren gefunden werden konnte.

Die Startgeometrie der Moleküle wurde für die *uduuuu*-Konformation aus der Röntgenstruktur übernommen, lediglich die in der Röntgenstruktur enthaltenen Lösungsmittelmoleküle wurden entfernt. Die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten abgeleitete *all-up*-Konformation wurde zunächst mittels MM2-Kraftfeldrechnungen optimiert und dann ebenfalls mit dem PM3-Parametersatz auf semi-empirischem Niveau gerechnet. Für alle gerechneten Konformere von **52** wurde die Geometrie der Moleküle auf PM3-Basis optimiert und die Energie der optimierten Struktur ausgerechnet. Tabelle 4-1 gibt die Ergebnisse dieser Energieberechnungen wieder.

Bei allen Berechnungen, in denen die *all-up*-Konformation als Startgeometrie genutzt wurde, blieb diese *uuuuuu*-Konformation auch in der PM3-optimierten Struktur erhalten. Ähnliche Ergebnisse ergaben sich auch bei der Verwendung der aus der Röntgenstruktur generierten Startgeometrie in der *uduuuu*-Konformation. Diese Konformation stellt also ebenso ein Minimum auf der Potentialhyperfläche dar, wie die *all-up*-Konformation. Überraschenderweise sind die Energien dieser Minima identisch (s. Tabelle 4-1), das heißt von der

energetischen Seite betrachtet sind die beiden Konformationen gleich stabil, was sich mit den bisherigen Erkenntnissen zur konformativen Flexibilität der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene deckt.

Tabelle 4-1: PM3-Energien (kcal/mol) für verschiedene Konformere des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52**

Konformation von 52	Energie (kcal/mol)	
	Startgeometrie aus Röntgenstruktur	PM3-optimierte Struktur
<i>uduuuu</i>	-18.2	-19.2
<i>all-up</i>		-19.2

Aufgrund der Röntgenstruktur und der sich daraus ergebenden Erklärung für das Aufspaltungsmuster der *tert*-Butylgruppen in den Tieftemperaturspektren des Kupfer-(I)-Komplexes mit dem 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** als Ligand (s. Kap. 5.4) ergibt sich somit, daß die Struktur von **52** entgegen der aus den ¹H-NMR-Experimenten abgeleiteten Struktur in der *uduuuu*-Konformation vorliegt, die 1,10-Phenanthrolinbrücke aber, wie schon in Kap. 4.1 beschrieben, eine abgewinkelte Geometrie einnimmt und schnell hin und her „flippt“. Da der Phenolring, der die „down“-Konformation einnimmt, aber jeweils unter der Brücke liegt, müssen auch die Phenolringe schnell ihre Konformation ändern, was aufgrund der ähnlichen Energieminima auch möglich ist. Mit dieser schnellen Änderung der Konformation, durch die immer *einer* der vier Ringe B, C, E oder F die *down*-Konformation einnimmt, läßt sich auch das Kupplungsmuster der Diarylmethylenprotonen deuten, dessen $\Delta\delta$ -Wert mit 0.23 ppm am unteren Ende des für die *all-up*-Konformation gültigen Bereichs liegt.

Für die Erklärung der katalytischen Eigenschaften der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene (s. Kap. 6.8) ist die Frage nach der Konformation des Calix[6]arenrings glücklicherweise nicht so entscheidend wie die gesicherte Kenntnis von der abgewinkelten 1,10-Phenanthrolinbrücke, da sich der in *down*-Konformation stehende Phenolring auf der der „active-site“ abgewandten Seite der 1,10-Phenanthrolin-Brücke befindet und somit auf die Geometrie des reaktiven Zentrums nur geringfügigen Einfluß hat.

5 Metallkomplexe der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis

Wie bereits in Kap. 1.2 erwähnt sind Calix[n]arene beliebte „building blocks“ in der Supramolekularen Chemie ^[52]. Auch zur Komplexierung von Metallionen werden Calixarene gerne eingesetzt ^[43, 58 115], allerdings werden meistens die leichter charakterisierbaren Calix[4]arene ^[52] als Liganden genutzt. Komplexe mit Calix[6]aren sind hingegen nur relativ wenig in der Literatur beschrieben ^[43, 116]. Als Komplexligenanden finden sowohl nicht funktionalisierte ^[43] wie auch am „wide-rim“ und am „narrow-rim“ funktionalisierte Calix[n]arene ^[43, 52] Verwendung.

Die nicht funktionalisierten Calix[n]arene dienen meist als multidentate Liganden ^[43, 51] für die Komplexierung von Metallionen wie Titan, Niob, Tantal oder Elementen aus den Familien der Lanthanoide ^[44c, 117] und der Actinoide ^[118]. Aus Umweltschutzgründen ^[119] hat die Komplexierung von Uran in Form des Uranyl-Ions UO_2^{2+} besonderes Interesse ^[120, 121] gefunden.

Der Einsatz der nicht funktionalisierten Calix[n]arene als Polyoxo-Matrices in Metallkatalysierten Reaktionen ist dagegen ein noch sehr junges und weitgehend unerforschtes Gebiet, bisher beschränkt auf Metallkomplexe des Calix[4]arens (**13**) und dessen Mono- bzw. Dimethylether **78** ^[51, 122].

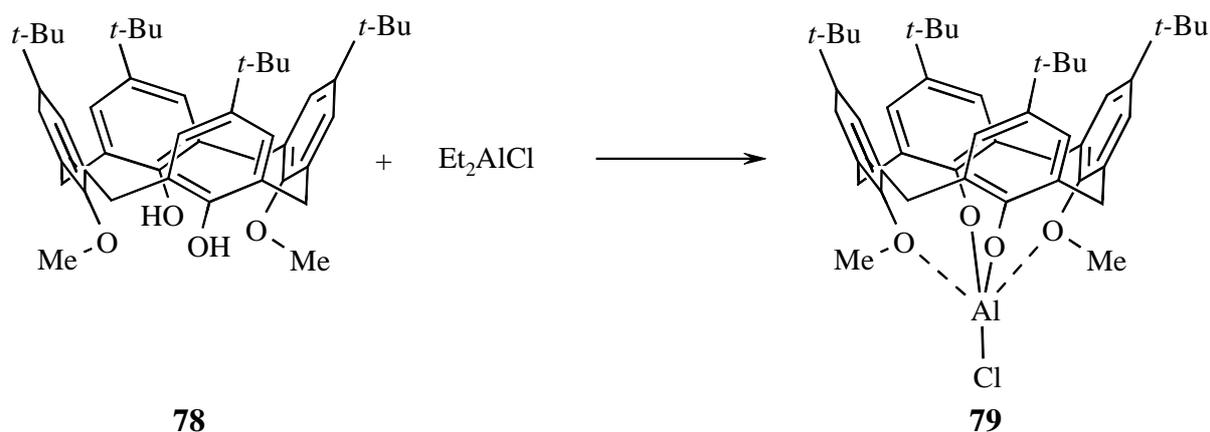


Abb. 5-1: Synthese des mit dem Calix[4]aren **78** chelatisierten Aluminiumchlorids **79**

Ein Beispiel für Katalysatoren dieses Typs gibt das chelatisierte Aluminiumchlorid **79**, das aus dem Calix[4]aren-Dimethylether **78** und Diethylaluminiumchlorid zugänglich ist ^[123] (Abb. 5-1). Der Aluminium-Komplex **79** wurde erfolgreich zur Herstellung isotaktischer Polymere bei der Polymerisation von Propylenoxid in Toluol unter homogenen Bedingungen eingesetzt. Komplexe mit „wide-rim“-modifizierten Calix[n]arenen sind ebenfalls relativ selten in der Literatur beschrieben ^[43]. Ein interessantes Beispiel für diese Klasse von Übergangsmetall-Komplexen sind die in der Gruppe von Reinhoudt entwickelten ein-, zwei- und dreikernigen Zink-(II) bzw. Kupfer-(II)-Komplexe **80 - 82**, die Phosphoresterase-Aktivität zeigen ^[124].

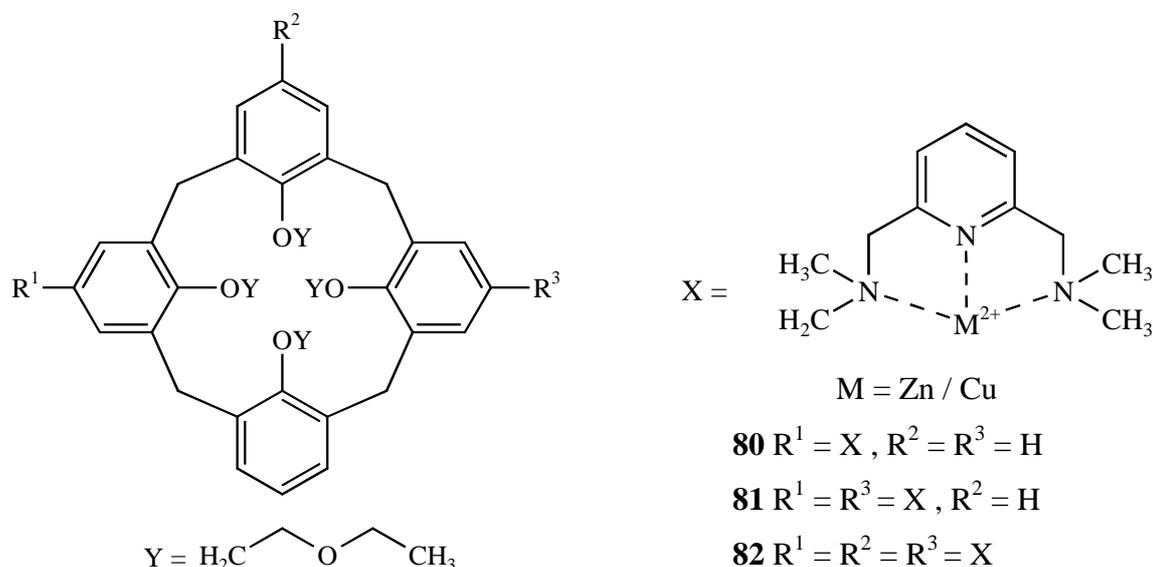


Abb. 5-2: ein-, zwei- und dreikernigen Zink-(II) und Kupfer-(II)-Komplexe **80 - 82**

Im Gegensatz zu Metallkomplexen der „wide-rim“-modifizierten Calix[n]arene sind relativ viele Metallkomplexe „narrow-rim“-derivatisierter Calix[n]arene bekannt, aber auch hier beschäftigen sich über 80 % der Literatur mit Liganden auf Calix[4]aren-Basis ^[43, 51, 52, 115, 116].

Chemische Modifizierung der Calix[n]arene am „narrow-rim“ stellt eine einfache und doch effektive und vielseitige Methode dar, um zu Kationen-Rezeptoren zu gelangen ^[43, 44, 51, 55, 56, 125]. So sind in der Literatur viele mit Ether-, Ester-, Carboxyl-, Amid-, Thioamid-, Kronenether- oder Hemispherand-Einheiten „narrow-rim“-substituierte Calix[n]arene beschrieben ^[43, 126, 127, 128, 129, 130, 131], die für die Komplexierung von Alkali- und Erdalkalimetallen eingesetzt werden. Auf die Verwendung von Kronenether-überbrückten

Calix[4]arene zur selektiven Komplexierung von Cäsium ^[52, 85, 132, 133], ist bereits in Kap. 1.2.4 eingegangen worden.

Für die Komplexierung von Übergangsmetallen wie Kobalt, Nickel, Kupfer oder auch Ruthenium und Platin werden häufig Calix[n]arene eingesetzt, die funktionelle Gruppen mit Stickstoffatomen wie Picolyl- oder Bipyridyl-Gruppen als Koordinationszentren tragen ^[57, 115, 116]. Da die Ringgröße der Calix[n]arene aber auch die Eigenschaften dieser als Komplexliganden beeinflusst, wird meistens für diese größeren Metallionen das größere Calix[6]aren als Basis verwendet. Allerdings ist der Einsatz dieser Komplexe in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen noch sehr selten.

Inoue et al. nutzen mit vier Bipyridyl-Einheiten funktionalisierte Calix[6]arene zur Komplexierung von Ruthenium-(II)-ionen und erhalten so Komplexe mit interessanten photochemischen Eigenschaften ^[134]. Die Verwendung von mit Picolyl-Einheiten substituierten Calix[6]arenen wie **70** zur Komplexierung von Platin ist bereits in Kap. 3.1.5 erwähnt worden ^[80].

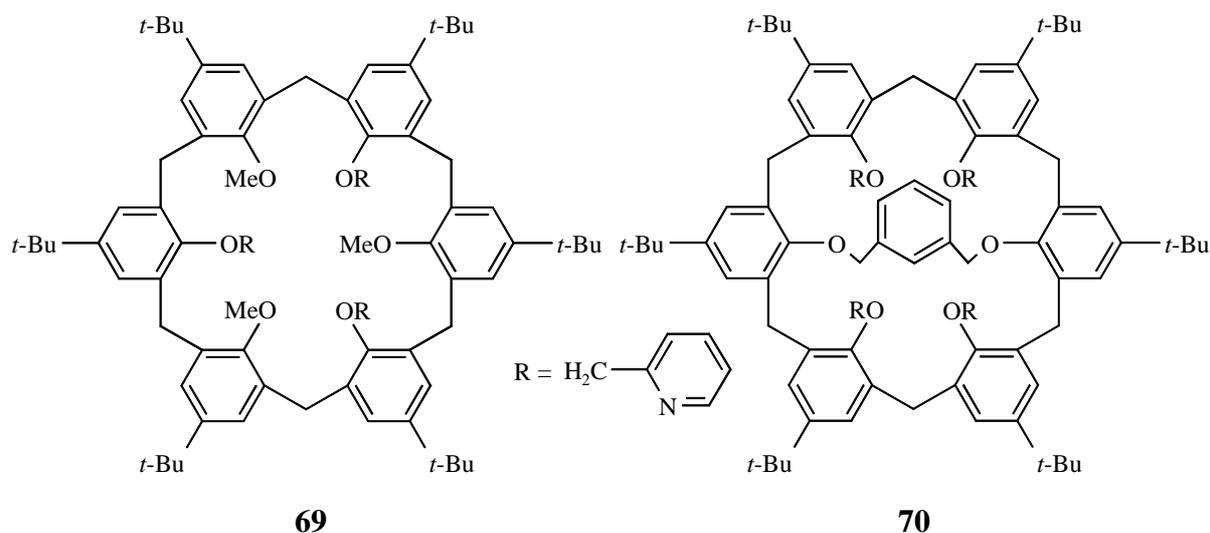


Abb. 5-3: 2-Pyridylmethyl substituierte Calix[6]arene **69** und **70**

Auch auf die Arbeiten von Reinaud und Mitarbeitern ^[63, 94, 95, 96, 97], die mit Kupfer-(I) oder Zink-(II)-Komplexen von Calix[6]aren-Derivaten wie **69**, die drei 2-Pyridylmethyl- oder drei Imidazol-Einheiten tragen, Metalloenzyme nachahmen, ist bereits eingegangen worden.

Im Folgenden wird die Synthese von Übergangsmetallkomplexen der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis beschrieben, anschließend wird deren Stöchiometrie und Stabilität untersucht.

5.1 Synthese der Übergangsmetallsalze

Zur Herstellung bzw. Untersuchung der Eigenschaften der Übergangsmetallkomplexe 1,10-Phenanthrolin-überbrückter Calix[6]arene mußten Metallsalze verwendet werden, die besonderen Anforderungen genügten. Die Übergangsmetallsalze sollten

- käuflich oder mit vertretbarem Aufwand zu synthetisieren sein,
- in organischen, aprotischen Lösungsmitteln gut löslich sein,
- schlecht koordinierende Anionen besitzen,
- redoxunempfindliche Anionen besitzen und
- Anionen mit geringer Nucleophilie in aprotischen Lösungsmitteln besitzen.

Diese Bedingungen werden von Salzen starker Säuren mit nur einfach geladenen und resonanzstabilisierten Anionen erfüllt, in denen die negative Ladung über eine möglichst große Anzahl von Atomen verteilt werden kann. In Frage kommen daher u. a. die Übergangsmetallsalze der Nonafluorbutansulfonsäure, der Perchlorsäure, der Hexafluorosphorsäure, der Essigsäure, der Trifluoressigsäure, der Trifluormethansulfonsäure und der Tetrafluorborsäure.

In dieser Arbeit wurde für die Untersuchung der Übergangsmetallkomplexe in Lösung mit den A,D-überbrückten Calix[6]arenen **52**, **53** und **58** als Liganden auf die bereits literaturbekannten ^[19, 21] Übergangsmetallsalze der Nonafluorbutansulfonsäure zurückgegriffen. Da die Komplexe mit Nonafluorbutansulfonat als Gegenion leider sehr schlecht kristallisieren, wurden in dieser Arbeit zur Darstellung der kristallinen Komplexe käufliche Übergangsmetallhalogenide verwendet (näheres s. Kap. 5.2).

Das käufliche Kaliumsalz der Nonafluorbutansulfonsäure (**83a**) konnte entsprechend der Literatur ^[19, 21] durch Behandeln mit halbkonzentrierter Salzsäure in die freie Säure **83** überführt werden. Allerdings erwies diese sich als sehr hygroskopisch, so daß die Auswaage über 100 % lag.

Die Übergangsmetallnonafluorbutansulfonate **84a-c** wurden dann aus den entsprechenden Carbonaten und der freien Säure durch Austreiben des bei der Reaktion freiwerdenden Kohlendioxids mit Ausbeuten zwischen 30 % und 50 % dargestellt.

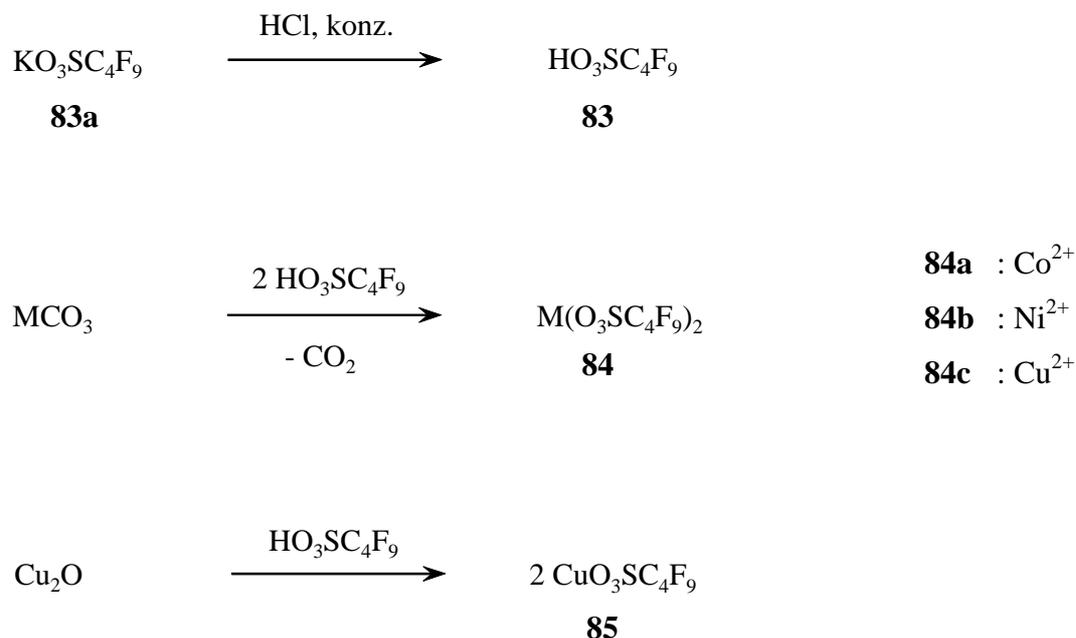


Abb. 5-4: Synthese der Übergangsmetallnonafluorbutansulfonate

Die Synthese des Kupfer-(I)-nonafluorbutansulfonats **85** sollte nach Gelbert ^[21a] analog der anderen Nonafluorbutansulfonate aus käuflichem Kupfer-(I)-oxid möglich sein. Leider konnte auch nach Modifikation der Reaktionsbedingungen diese Synthese nicht nachvollzogen werden. Aus diesem Grund wurde bei der Verwendung von Kupfer-(I)-salzen auf käufliches Kupfer-(I)-chlorid, Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat oder Tetrakis-[acetonitrilo]kupfer-(I)-hexafluorphosphat zurückgegriffen.

5.2 Synthese der Übergangsmetallkomplexe mit **52** als Ligand

Aufgrund der Elektronen-Donor-Eigenschaften der Stickstoffatome im 1,10-Phenanthrolin und dessen Derivaten stellen diese Moleküle gute Komplexliganden dar. Auf dem Gebiet der Komplexierung von Metallen mit diesen Liganden sind zahlreiche Untersuchungen gemacht worden ^[135, 136, 137]. In der Literatur ^[138] findet man auch Hinweise auf mögliche Komplexstöchiometrien und Strukturverhältnisse. Als Beispiel sei hier nur Sauvage ^[139] genannt, der tetraedrisch koordinierte Komplexe von Kupfer-(I)-ionen mit 2,9-diarylsubstituiertem 1,10-Phenanthrolin zur Synthese ausnutzte. Daß sich die Verhältnisse von 2,9-diarylsubstituierten 1,10-Phenanthrolinen auf die verwendeten Liganden **52**, **53** und **58** übertragen lassen, erscheint wahrscheinlich, bedarf aber noch der weiteren Prüfung.

Da, wie schon angemerkt, die Metallkomplexe mit Nonafluorbutansulfonat als Gegenion schlecht kristallisieren und daher für eine Untersuchung der kristallinen Metallkomplexe ungeeignet waren, wurde für die Synthesen der Komplexe auf käufliche oder im Laborbestand noch vorhandene Metallhalogenide zurückgegriffen. Zur Darstellung der Komplexe wurde das entsprechende Metallsalz in wasserfreiem Methanol gelöst und langsam zu einer Lösung des überbrückten Calixarens **52** in trockenem Dichlormethan gegeben. Die Komplexbildung war rein qualitativ durch eine deutliche Farbänderung der Lösung zu erkennen. Nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurden die Produkte durch Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum isoliert und durch Umkristallisieren gereinigt. Auf diese Weise konnten die Metallkomplexe von Nickel-(II), Cobalt-(II), Kupfer-(I) und Kupfer-(II) sowie Europium-(III) in guten Ausbeuten (65 % - 86 %) hergestellt werden. Die Synthese des Europium-(III)-Komplexes erschien interessant, da bei Komplexen mit anderen 1,10-Phenanthrolinliganden ungewöhnliche Lumineszenzeigenschaften beobachtet wurden ^[93].

Da für die Analyse der Metallkomplexe die meisten üblichen Spektroskopiearten ungeeignet sind (siehe Kap. 5.3), blieb für die Bestimmung der Komplexstöchiometrien nur die Elementaranalyse.

Tabelle 5-1 zeigt die mittels Elementaranalyse bestimmten Komplexstöchiometrien für die verwendeten Übergangsmetallsalze. Bis auf Nickel wurde für alle verwendeten Metallsalze entsprechend der Einwaage ein Metall/Ligand-Verhältnis (M:L) von 1:1 gefunden.

Tabelle 5-1: Durch Elementaranalyse bestimmte Stöchiometrien der Übergangsmetallkomplexe mit Calix[6]aren **52** als Ligand

Metall	Cu ²⁺	Cu ⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
Verhältnis M : L	1 : 1	1 : 1	1 : 2	1 : 1

5.3 Allgemeines zur Untersuchung der Übergangsmetallkomplexe

Komplexverbindungen sind per Definition Verbindungen, die aus einem Koordinationszentrum und einer Ligandenhülle bestehen. Das Koordinationszentrum kann aus einem oder mehreren Zentralatomen oder Zentralionen (M) bestehen (ein- bzw. mehrkernige Komplexe), das von einem oder mehreren geladenen oder ungeladenen Liganden (L) umgeben ist. Die Komplexbildung kommt, vereinfacht dargestellt, dadurch zustande, daß die Komplexliganden freie oder π -Elektronenpaare mit unbesetzten Hybridorbitalen der Zentralatome oder -ionen in Wechselwirkung bringen^[140].

Die Komplexbildung aus zwei geeigneten Substanzen kann für einkernige Komplexe allgemein mit folgender Gleichung beschrieben werden:



mit L : Ligand

M : Zentralteilchen, hier Metallion

K_{Ass} : Komplexstabilitätskonstante

Die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe kann dann auf verschiedene Arten ermittelt werden^[141]. Die älteste Methode ist, wie in Kap. 5.2 beschrieben, die Isolierung der Komplexe und Ermittlung der Stöchiometrie per Elementaranalyse. Eine andere Möglichkeit, von der in dieser Arbeit ebenfalls Gebrauch gemacht wurde (siehe Kap. 5.5.2), ist die Ableitung der Komplexstöchiometrie aus Titrationskurven. Ein weiteres, ebenfalls häufig genutztes Verfahren zur Bestimmung von Komplexstöchiometrien ist die „Methode der kontinuierlichen Veränderung“ (siehe Kap 5.5.3)^[142].

Die Stabilität des gebildeten Komplexes läßt sich nach dem Massenwirkungsgesetz über die Komplexstabilitätskonstante K_{Ass} beschreiben:

$$K_{\text{Ass}} = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{M}] \cdot [\text{L}]^n}$$

Komplexverbindungen sind an typischen Eigenschaften und Reaktionen zu erkennen. So kann durch Komplexbildung die Farbe, die Leitfähigkeit, der osmotische Druck oder die Wanderung im elektrischen Feld geändert werden. Diese Eigenschaften der Komplexe können bei ihrer Charakterisierung ausgenutzt werden.

Bei der spektroskopischen Untersuchung der Komplexe sind dabei Aussagen über die Wechselwirkung von Ligand und Zentralteilchen nur indirekt möglich, da die koordinative Bindung zwischen ihnen nur schwer direkt beobachtet werden kann. Zur Untersuchung der Komplexe sind also solche Spektroskopiearten anwendbar, bei denen die Änderung der Eigenschaften von Ligand bzw. Zentralteilchen durch die Komplexbildung anhand der Änderung der Spektren beobachtet werden kann.

Eine Spektroskopieart, die diese Bedingungen erfüllt, ist die ^1H -NMR-Spektroskopie, bei der Aussagen über die Komplexbildung und die Komplexeigenschaften anhand der durch die Komplexbildung verursachten Signal-Shifts ($\Delta\delta$) gemacht werden können. Der Hauptnachteil dieser Methode liegt in den relativ hohen Substanzmengen, die für die Messungen benötigt werden (siehe Kap. 12.3.1), so daß die ^1H -NMR-Spektroskopie hier nur zum qualitativen Nachweis der Komplexierung der Übergangsmetallionen durch die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** genutzt wurde. Außerdem können mit der ^1H -NMR-Spektroskopie nur diamagnetische Komplexe untersucht werden, da paramagnetische Verbindungen zu starker Signalverbreiterung führen, so daß die Spektren nicht mehr eindeutig interpretiert werden können.

Eine weitere die oben genannten Bedingungen erfüllende Spektroskopieart ist die UV/VIS-Spektroskopie, die Untersuchung der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 750 nm. Besonders hervorzuhebende Vorteile dieser Spektroskopieart sind der für die Aufnahme der Spektren benötigte relativ geringe apparative Aufwand, die kurzen Meßzeiten und die geringen benötigten Substanzmengen. Denn wie in Kap 12.3.1 gezeigt, ist der Grenzwert für die größte zuverlässig bestimmbare Komplexstabilitätskonstante K_{Ass} stark von der verwendeten Substanzmenge abhängig.

5.4 Untersuchung der Übergangsmetall-Komplexe mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

Wie bereits in Kap. 5.2 angemerkt, werden 1,10-Phenanthroline aufgrund der Elektronen-Donor-Eigenschaften der Stickstoffatome häufig als bidentate Liganden für Übergangsmetallkomplexe eingesetzt. Die Komplexierung kann dabei anhand eines Signalshifts der 1,10-Phenanthrolin-Protonen nachgewiesen werden, da durch die Wechselwirkung der positiv geladenen Metallionen mit den 1,10-Phenanthrolin-Stickstoffatomen die Protonen des 1,10-Phenanthrolins entschirmt werden.

Die Bindung von Übergangsmetallionen durch konkave Phenanthroline wie **7** ist bereits in der Literatur ^[19, 143] beschrieben, für die hier betrachteten konkaven Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis wurden eigene Untersuchungen angestellt.

Komplexe von Übergangsmetallen mit gerader Elektronenzahl (Metallionen mit d^6 , d^8 , d^{10} - Elektronenkonfiguration) sollten mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachtbar sein, wenn die Elektronen gepaart sind und somit low-spin-Komplexe vorliegen. Von den hier bearbeiteten Übergangsmetallionen konnten daher nur die diamagnetischen low-spin-Komplexe mit Kupfer-(I)- und Nickel-(II)-ionen NMR-spektroskopisch untersucht werden. Da diese Übergangsmetalle aber nicht nur diamagnetische Komplexe, sondern auch paramagnetische high-spin-Komplexe mit ungepaarten Elektronen bilden, war der Erfolg dieser Methode keineswegs gesichert. Die Interpretation der NMR-Spektren paramagnetischer Komplexe ist leider nur bedingt möglich, da es durch den paramagnetischen Einfluß der Metallionen zu starker Linienverbreiterung im Spektrum kommt.

Zur Durchführung der Messungen wurden die freien Liganden **52**, **53** und **58** mit 1.3 bis 1.5 Äquivalenten Nickel-(II)-nonafluorbutansulfonat bzw. Tetrakis[acetonitrilo]kupfer-(I)-hexafluorphosphat versetzt und im NMR bei 298 K vermessen. Wegen der Oxidationsempfindlichkeit des Kupfer-(I)-salzes wurde die Probe unter Schutzgas eingewogen und mit entgasten, unter Argon aufbewahrten Lösungsmitteln versetzt. Da die verwendeten Metallsalze in Deuteriochloroform relativ schlecht löslich sind, wurden die Proben in einem binären Lösungsmittelgemisch aus Deuteriochloroform und Deuteroacetonitril (10:1) gemessen.

Bei den Messungen der **52** Ni^{2+} -, **53** Ni^{2+} - und **58** Ni^{2+} -Komplexe wurden leider nur breite, nicht zuzuordnende Signale erhalten. Nickel bildet mit den hier verwendeten konkaven

1,10-Phenanthrolinen auf Calix[6]arenbasis offenbar paramagnetische high-spin-Komplexe. Diese Ergebnisse entsprechen dem schon früher beobachteten Verhalten ^[21a] der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Arylbrückenköpfen **7**.

Bei den untersuchten Kupfer-(I)-Komplexen konnten hingegen deutliche Tieffeld-Verschiebungen für die Signale der 1,10-Phenanthrolin-Protonen beobachtet werden.

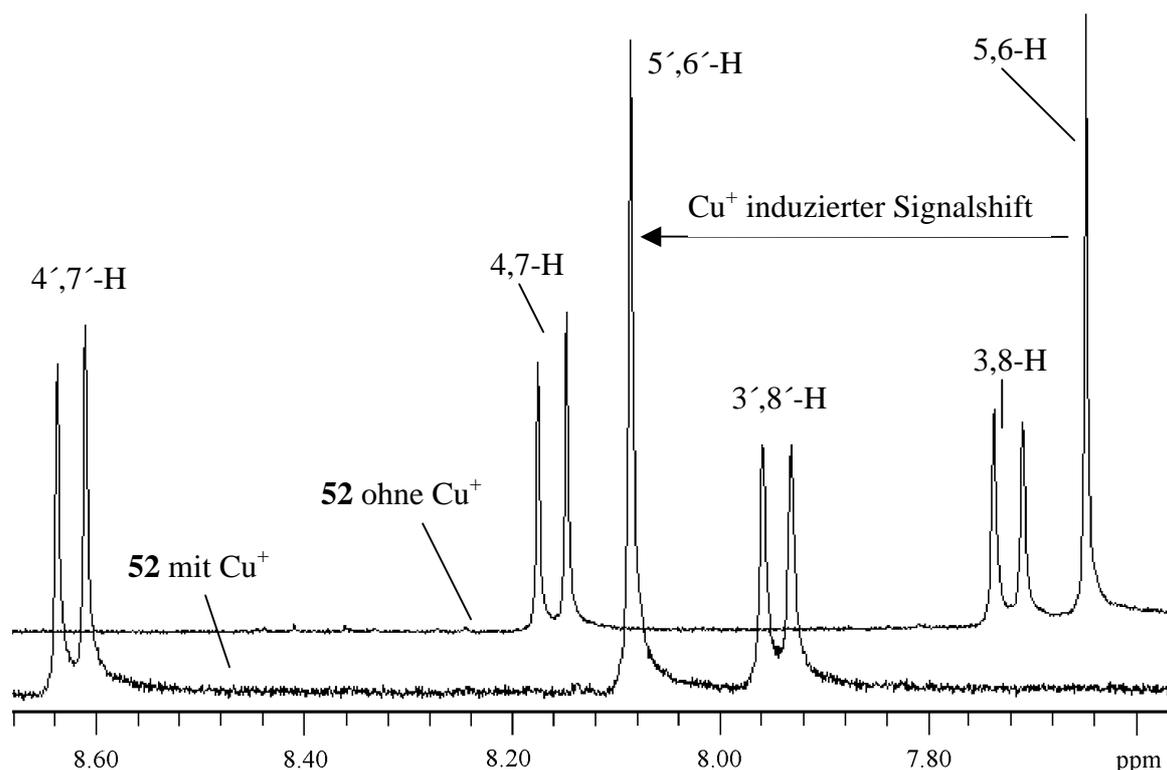


Abb. 5-5: Überlagerung der ¹H-NMR-Spektren des freien Liganden **52** (obere Kurve) und des Komplexes **52** Cu⁺ (untere Kurve). Gezeigt sind die Signale der 1,10-Phenanthrolinbrücke. Die indizierten Signale (3' bis 6') sind die Signale des Komplexes **52** Cu⁺.

Deutlich zu erkennen ist der Tieffeldshift des Dubletts der Protonen an C-4 und C-7 um 0.33 ppm. Auch das Singulett der Protonen an C-5 und C-6 erfährt einen deutlichen Signalshift um 0.25 ppm. Auffällig ist die deutlich geringere Entschirmung der Protonen an C-3 und C-8, deren Signal nur um 0.13 ppm nach tieferem Feld verschoben wird.

Die Untersuchung der Kupfer-(I)-Komplexe mit den Liganden **53** und **58** lieferte ähnliche Ergebnisse. Auch hier waren für die 1,10-Phenanthrolinprotonen deutliche Tieffeld-Signalshifts zu erkennen. Tabelle 5-2 gibt eine Übersicht über die beobachteten Effekte.

Tabelle 5-2: Durch Kupfer-(I)-Komplexierung induzierte Signal-shifts der 1,10-Phenanthrolinprotonen in den konkaven 1,10-Phenanthrolinen auf Calixarenbasis **52**, **53** und **58**.

Molekül	Betrachtete Protonen der 1,10-Phenanthrolinbrücke	Signallage in ppm		$\Delta\delta$ in ppm
		ohne Cu ⁺	mit Cu ⁺	
52	4,7-H	8.25	8.58	-0.33
	3,8-H	7.82	7.95	-0.13
	5,6-H	7.74	7.99	-0.25
53	4,7-H	8.31	8.55	-0.24
	3,8-H	7.83	7.92	-0.09
	5,6-H	7.80	8.46	-0.66
58	4,7-H	8.17	8.51	-0.34
	3,8-H	7.80	7.90	-0.10
	5,6-H	7.86	8.12	-0.26

Auch bei den Kupfer-(I)-Komplexen mit den Liganden **53** und **58** ergab sich das gleiche Muster für die Tieffeldverschiebung der 1,10-Phenanthrolinprotonen. Auch hier zeigen die Signale der Protonen an C-4, C-5, C-6 und C-7 deutliche Wanderung zu tieferem Feld, während der Signalshift für die Protonen an C-3 und C-8 geringer ausfällt.

Bemerkenswert ist die Signalverschiebung der Protonen an C-5 und C-6 des Liganden **53** zu tieferem Feld um 0.66 ppm bei der Zugabe von CuPF₆, was auf eine höhere konformative Flexibilität des *de-tert*-butylierten konkaven 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **53** zurückzuführen sein muß.

Während die Signale für die 1,10-Phenanthrolinprotonen in den Kupfer-(I)-Komplexen der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** deutliche Verschiebung zu tieferem Feld zeigen, verändern sich die übrigen Signale der Spektren kaum. Dieses Verhalten kann erklärt werden mit der Koordination der Metallionen an die 1,10-Phenanthrolin-Stickstoffatome, während die Hydroxylgruppen des Calix[6]arenrings offenbar nicht an das Metallion koordinieren.

Die Konformation des Calix[6]arenrings verändert sich den Spektren zufolge nicht und zeigt weiterhin das Signal- und Kopplungsmuster der *cone*-Konformation.

Die bereits in Kap. 4 angesprochene abgewinkelte Konformation der 1,10-Phenanthrolinbrücke zeigt auch der Kupfer-(I)-Komplex, was die Tieftemperatur-Untersuchungen des **52** Cu⁺-Komplexes belegen.

Der im Normaltemperatur-Spektrum auftretende einfache Signalsatz für die 1,10-Phenanthrolinbrücke, der auf ein symmetrisches Molekül hindeutet und durch ein hin und her „flippen“ der Brücke erklärt werden kann (siehe Kap. 4), spaltet bei 233 K in mehrere Signale auf, was in Übereinstimmung mit der niedrigeren Symmetrie des eingefrorenen Komplexes ist.

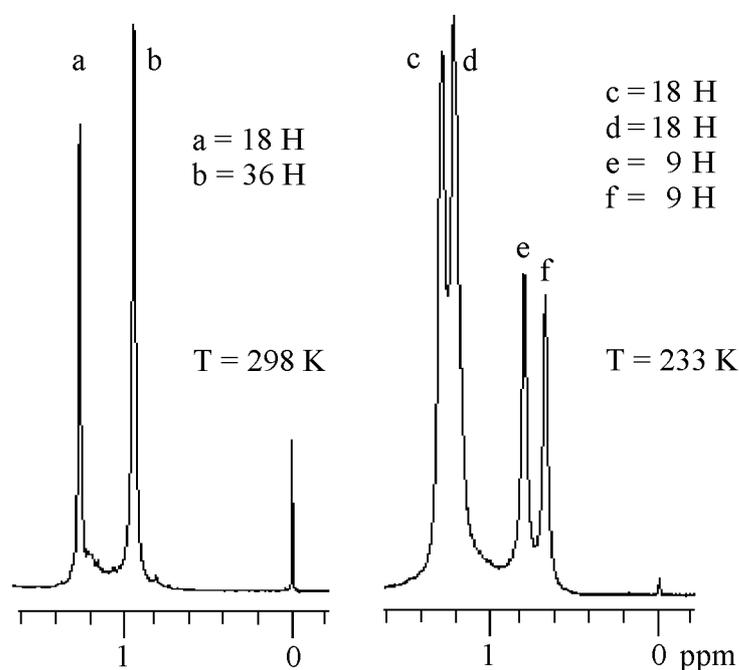


Abb. 5-6: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektren des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren-Kupfer-(I)-Komplexes **52** Cu⁺ bei 298 K (links) und 233 K (rechts). Gezeigt ist der Bereich der *tert*-Butylgruppen. Die Zahlen für a bis f geben die Integrale der einzelnen Peaks wieder.

Auch die Signale der *tert*-Butylgruppen spalten bei 233 K in mehrere Signale auf, was ebenfalls für eine niedrigere Symmetrie spricht, als die Normaltemperaturspektren glauben machen. Abb. 5-6 gibt den Bereich der *tert*-Butylgruppen der ¹H-NMR-Spektren des **52** Kupfer-(I)-Komplexes bei 298 K und 233 K inklusive der Integralwerte wieder.

Bei 298 K sind zwei Signale (Abb. 5-6, Signal a und b) mit einem Integralverhältnis von 18 : 36 für die *tert*-Butylgruppen des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** zu

erkennen. Singulett a wird hier von den *tert*-Butylgruppen an Ring A und D verursacht, während das Singulett b den übrigen *tert*-Butylgruppen an Ring B, C, E und F zugeordnet werden kann.

Beim Abkühlen auf 233 K spalten diese beiden Singulett in vier Singulett (Abb. 5-6, Signale c, d, e und f) mit einem Integralverhältnis von 18 : 18 : 9 : 9 auf und zeigen damit ebenfalls eine niedrigere Symmetrie des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** an als die Normaltemperaturspektren.

Erklären läßt sich dieses Verhalten mit der bereits in Kap. 4 diskutierten Röntgenstruktur des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52**. Die Signale c bis f der *tert*-Butylgruppen im **52** Cu⁺-Spektrum bei 233 K können gut mit der für überbrückte Calix[6]arene erstmals gefundenen *uduuuu*-Konformation von **52** interpretiert werden.

Aufgrund von Lage und Signalintensität kann das Singulett c mit einem Integral von 18 Protonen den beiden Phenoleinheiten zugeordnet werden, die mit der 1,10-Phenanthrolinbrücke verknüpft sind (Ring A und D des Calix[6]arens). Singulett d, ebenfalls mit einem Integral von 18 Protonen, entspricht dann den Ringen E und F, die nicht unter der abgewinkelten 1,10-Phenanthrolinbrücke liegen.

Die beiden Singulett e und f in Abb. 5-6, beide mit einem Integral von 9 Protonen, können somit den Phenol-Ringen B und C zugeordnet werden, wobei eine genauere Zuordnung leider nicht möglich ist. Man kann aber vermuten, daß der Ringstrom des 1,10-Phenanthrolins die *tert*-Butylgruppe des B-Rings zu höherem Feld verschiebt. Wiedergeben wird aber, daß eine dieser Phenoleinheiten des Calix[6]arens in einer anderen Konformation als die übrigen Ringe stehen muß, da ansonsten auch für diese beiden Ringe nur ein Singulett mit einem Integral von 18 Protonen erscheinen dürfte. Laut Röntgenstruktur nimmt Ring B eine „*down*“-Konformation ein, während die übrigen Phenoleinheiten in einer „*up*“-Konformation zueinander stehen.

Die Signale der *tert*-Butylgruppen im Spektrum des **52** Cu⁺-Komplexes bei 233 K können also gut mit der Röntgenstruktur von **52** in Übereinstimmung gebracht werden.

5.5 Untersuchung der Übergangsmetall-Komplexe mittels UV/VIS-Spektroskopie

5.5.1 Theoretische Grundlagen zur Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten

Bei der Absorption von elektromagnetischer Strahlung im sichtbaren und ultravioletten Bereich durch ein Molekül werden dessen Elektronen aus dem Grundzustand in einen höheren elektronischen Zustand angehoben. Die Absorption der hier untersuchten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** im Bereich zwischen 280 nm und 400 nm ist dabei auf π - π^* -Übergänge benzoider Aromaten zurückzuführen und liegt im erwarteten Bereich des Spektrums^[144]. Die UV/VIS-Spektroskopie ist, wie schon erwähnt, immer dann gut zur Untersuchung der Komplexbildung geeignet, wenn sich das Spektrum durch die Komplexbildung ändert, was sich an der Verschiebung oder Intensitätsänderung einer Bande erkennen läßt.

Die Absorption (Extinktion) einer Lösung läßt sich ganz allgemein durch das Lambert-Beersche-Gesetz beschreiben.

Es gilt :

$$E = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad \text{Gl. 1a}$$

mit E : Extinktion

I_0 : Intensität des einfallenden Lichts

I : Intensität des ausfallenden Lichts

ε : molarer Extinktionskoeffizient

c : Konzentration

d : Schichtdicke der untersuchten Lösung

Nimmt man die UV/VIS-Spektren immer mit der gleichen Küvette auf, so ist die Schichtdicke konstant und Gl. 1a läßt sich zu Gl. 1b vereinfachen:

$$\frac{E}{d} = E' = \varepsilon \cdot c \quad \text{Gl. 1b}$$

Die Absorption ist bei verdünnten Lösungen eine additive Eigenschaft, so daß für n absorbierende Spezies in der Lösung

$$E' = \sum_n E'_n = \sum_n \varepsilon_n \cdot c_n \quad \text{Gl. 2}$$

geschrieben werden kann. Unter der Voraussetzung, daß sich die Extinktionskoeffizienten von Komplex und Ausgangssubstanzen unterscheiden, folgt also, daß eine Änderung der Konzentration einer absorbierenden Spezies in der Lösung zu einer Änderung der Gesamtabsorption führen muß. Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten K_{Ass} wurde zu einer definierten Menge des freien Liganden langsam in kleinen Schritten Metallsalzlösung hinzutitriert, so daß drei absorbierende Spezies in der Lösung vorlagen (Metallsalz, freier Ligand und Komplex). Für die Gesamtextinktion ergibt sich somit aus Gl. 1b und Gl. 2:

$$E'_{\text{obs}} = E'_M + E'_L + E'_K \quad \text{Gl. 3a}$$

$$= \varepsilon_M \cdot c_M + \varepsilon_L \cdot c_L + \varepsilon_K \cdot c_K \quad \text{Gl. 3b}$$

Wenn man für die Komplexstöchiometrie zunächst einen 1:1-Komplex (Ligand:Metall) annimmt, dann kann die Konzentration des Metallions und des freien Liganden durch $c_M = c_{M_0} - c_K$ bzw. $c_L = c_{L_0} - c_K$ ersetzt werden (c_{M_0} , c_{L_0} : eingewogene Konzentration des Metallsalzes bzw. des freien Liganden). Aus Gl. 3b wird dann Gl.4:

$$E'_{\text{obs}} = \varepsilon_M \cdot (c_{M_0} - c_K) + \varepsilon_L \cdot (c_{L_0} - c_K) + \varepsilon_K \cdot c_K \quad \text{Gl. 4}$$

Umgeformt und nach der Konzentration des Komplexes aufgelöst ergibt sich dann Gl. 5:

$$c_K = \frac{E'_{\text{obs}} - \varepsilon_L \cdot c_{L_0} - \varepsilon_M \cdot c_{M_0}}{(\varepsilon_K - \varepsilon_L - \varepsilon_M)} \quad \text{Gl. 5}$$

Der Extinktionskoeffizient des Komplexes läßt sich durch Zugabe eines großen Überschusses an Metallion zu dem vorgelegten Liganden bestimmen. Angenommen wird, daß dann sämtlicher Ligand komplex gebunden vorliegt. Die Konzentration des Komplexes entspricht dann der Konzentration des eingesetzten Liganden c_{L_0} . Ersetzt man die einzelnen Extinktionskoeffizienten durch die Zusammenhänge, die das Lambert-Beersche Gesetz liefert, so erhält man:

$$c_K = \frac{E'_{\text{obs}} - E'_{L_0} - E'_{M_0}}{\frac{E'_{\text{max}}}{c_{L_0}} - \frac{E'_{L_0}}{c_{L_0}} - \frac{E'_{M_0}}{c_{M_0}}} \quad \text{Gl. 6}$$

Da die verwendeten Metallsalze nicht in dem untersuchten Wellenlängenbereich absorbieren, gilt $E'_{M_0} = 0$, so daß sich schreiben läßt:

$$c_K = \frac{E'_{\text{obs}} - E'_{L_0}}{\frac{E'_{\text{max}}}{c_{L_0}} - \frac{E'_{L_0}}{c_{L_0}}} \quad \text{Gl. 7}$$

Zusammengefaßt erhält man:

$$c_K = \frac{E'_{\text{obs}} - E'_{L_0}}{E'_{\text{max}} - E'_{L_0}} \cdot c_{L_0} \quad \text{Gl. 8}$$

Mit dieser Gleichung zur Bestimmung der Komplexkonzentration läßt sich nun die Komplexstabilitätskonstante K_{Ass} bestimmen. Die Komplexbildungskonstante für einen 1:1-Komplex ergibt sich aus dem Massenwirkungsgesetz nach:

$$K_{\text{Ass}} = \frac{c_K}{c_M \cdot c_L} \quad \text{Gl. 9}$$

Mit den schon verwendeten Ausdrücken für den 1:1-Komplex, $c_M = c_{M_0} - c_K$ bzw. $c_L = c_{L_0} - c_K$, ergibt sich für K_{Ass} ein Ausdruck, der nur bekannte oder bestimmbare Variablen enthält:

$$K_{\text{Ass}} = \frac{c_K}{(c_{M_0} - c_K) \cdot (c_{L_0} - c_K)} \quad \text{Gl. 10}$$

Diese Gleichung gilt aber nur für Komplexe, die in einer 1:1-Stöchiometrie vorliegen. Da die untersuchten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene aber auch in 2:1-Stöchiometrie

(Ligand:Metall) vorliegen können (siehe Tabelle 5-1), soll die Bestimmung von K_{Ass} für diese Komplexstöchiometrie im Folgenden kurz skizziert werden.

Bei 2:1-Komplexen gilt $c_{\text{M}} = c_{\text{M}_0} - c_{\text{K}}$ und $c_{\text{L}} = c_{\text{L}_0} - 2 \cdot c_{\text{K}}$, so daß durch Einsetzen in Gl.3 folgender Ausdruck entsteht:

$$E'_{\text{obs}} = \varepsilon_{\text{M}} \cdot (c_{\text{M}_0} - c_{\text{K}}) + \varepsilon_{\text{L}} \cdot (c_{\text{L}_0} - 2 \cdot c_{\text{K}}) + \varepsilon_{\text{K}} \cdot c_{\text{K}} \quad \text{Gl. 11}$$

Durch Umformen, Auflösen nach c_{K} und Anwenden der Überlegungen, die auch für Gl. 6 gelten, wird daraus Gl. 12:

$$c_{\text{K}} = \frac{E'_{\text{obs}} - E'_{\text{L}_0} - E'_{\text{M}_0}}{\frac{E'_{\text{max}}}{c_{\text{L}_0}} - 2 \cdot \frac{E'_{\text{L}_0}}{c_{\text{L}_0}} - \frac{E'_{\text{M}_0}}{c_{\text{M}_0}}} \quad \text{Gl. 12}$$

Unter Berücksichtigung von $E_{\text{M}_0} = 0$ erhält man folgenden Ausdruck für c_{K} :

$$c_{\text{K}} = \frac{E'_{\text{obs}} - E'_{\text{L}_0}}{E'_{\text{max}} - 2 \cdot E'_{\text{L}_0}} \cdot c_{\text{L}_0} \quad \text{Gl. 13}$$

Einsetzen in den Ausdruck, den das Massenwirkungsgesetz für 2:1-Komplexe liefert, und Berücksichtigung von $c_{\text{M}} = c_{\text{M}_0} - c_{\text{K}}$ und $c_{\text{L}} = c_{\text{L}_0} - 2 \cdot c_{\text{K}}$ gibt auch hier einen Zusammenhang (Gl. 14) für die Komplexbildungskonstante, in dem nur bestimmbare Variablen vorhanden sind.

$$K_{\text{Ass}} = \frac{c_{\text{K}}}{(c_{\text{M}_0} - c_{\text{K}}) \cdot (c_{\text{L}_0} - 2 \cdot c_{\text{K}})^2} \quad \text{Gl. 14}$$

Anzumerken bleibt aber, daß aufgrund der verwendeten Vereinfachungen die Gleichungen 10 und 14 nur für die Fälle gelten, bei denen am Äquivalenzpunkt der Titration nur eine Komplexspezies vorliegt, d. h. entweder nur 1:1- oder 2:1-Komplexe, aber keine Gemische beider Komplexspezies.

5.5.2 Bestimmung der Komplexstabilitätskonstanten

Die Komplexbildung wurde mittels UV/VIS-Spektroskopie beobachtet. Da die Spektren in Lösung aufgenommen wurden, mußte ein Lösungsmittelsystem gefunden werden, in dem sowohl die Metallsalze und die freien Liganden als auch die Komplexe in ausreichendem Maß löslich und handhabbar waren. Das heißt, es mußte ein Lösungsmittel oder ein Lösungsmittelgemisch gewählt werden, das eine ausreichende Löslichkeit der Komplexkomponenten gewährleistete und gleichzeitig in dem zur Vermessung der Komplexe gewählten Wellenlängenbereich von 280 nm bis 400 nm transparent war.

Das von Gelbert^[21] und Körber^[20] gewählte Lösungsmittel Acetonitril konnte leider nicht verwendet werden, da sowohl **52**, **53** und **58** als auch die Metallkomplexe nicht genügend in Acetonitril löslich waren. Gleichzeitig waren aber die als Metallsalz verwendeten Nonafluorbutansulfonate nicht genügend in Chloroform löslich, in dem die anderen Komponenten gut löslich waren. Als Ausweg wurde schließlich ein binäres System aus Chloroform und Acetonitril gewählt, wobei die Liganden in Chloroform gelöst vorgelegt und die Metallsalze in Acetonitril gelöst zutitriert wurden.

Die Titration der Calix[6]arene **52**, **53** und **58** erfolgte mit allen eingesetzten Metallsalzen nach dem gleichen Prinzip, wobei **58** allerdings nur mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}]\text{PF}_6$ -Lösung titriert wurde. Von den Liganden wurde eine 2 mM Maßlösung angesetzt, die in der Küvette mit Chloroform auf 0.140 mM verdünnt wurde. Die Metallsalze wurden dann in Schritten von 0.1 Äquivalenten zu dem Ligand titriert. Die Konzentration des Metallsalzes wurde so gewählt, das hierfür 10 µl Metallsalzlösung ausreichend war, um die Volumenänderung vernachlässigbar klein zu halten. Nach jeder Metallsalzzugabe wurde ein Spektrum im Bereich von 280 nm bis 400 nm aufgenommen. Die untere Grenze wurde dabei durch die Eigenabsorption des Chloroforms bestimmt, das bei 280 nm zu absorbieren beginnt. Die obere Grenze ergab sich durch die Absorption der freien Liganden, die erst bei Wellenlängen unter 400 nm begann. Die Titration wurde solange fortgeführt, bis die Spektren keine Änderung der Absorption mehr aufwiesen.

Wie schon in Kap. 5.5.1 erwähnt, führt die hier gewählte Methode nur zu genauen Ergebnissen für die Komplexbildung, wenn am Äquivalenzpunkt nur eine Komplexspezies vorliegt. Das Vorliegen nur einer definierten Gleichgewichtsreaktion im untersuchten System ist am Auftreten von isobestischen Punkten (Schnittpunkt von verschiedenen

Absorptionlinien während der Titration; entstehend durch gleiche Extinktion von Komplex und Ligand) zu erkennen.

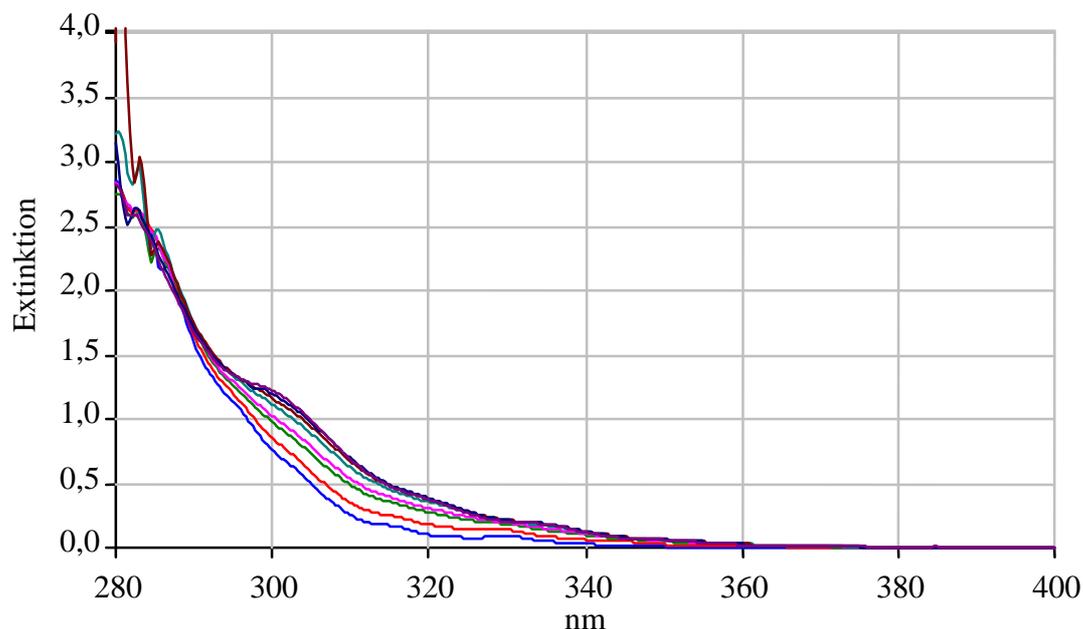


Abb. 5-7: Beispiel eines UV/VIS-Titrationsspektrums, 0.140 mM Ligand **52**, Zugabe von Tetrakis[acetonitrilo]kupfer-(I)-hexafluorophosphat in Schritten von 0.1 Äquivalenten.

Nimmt man für die Meßwerte der UV/VIS-Titration einen Fehler von 10 % an (resultierend aus Gerätefehler, Wägefehler, Pipettierfehler und Rundungsfehler), dann ist der höchste noch zuverlässig bestimmbare $\log K_{\text{Ass}}$ -Wert = 5.90 (für einen angenommenen Dissoziationsgrad von 0.1 am Äquivalenzpunkt). Für große $\log K_{\text{Ass}}$ -Wert beschränkt sich diese Methode also auf Aussagen „größer als“.

Abb. 5-7 zeigt ein Beispielspektrum für die Titration der Liganden **52**, **53** und **58** mit den Übergangsmetallsalzen. Die untere Kurve im Bereich zwischen 290 nm und 340 nm entspricht der Absorption des freien Liganden. Deutlich zu erkennen ist, daß sich die Spektren mit zunehmender Metallzugabe (hier Cu^+) immer weniger ändern und schließlich identisch verlaufen. Aus den Spektren konnten dann für die Kupfer-(I)-Komplexe nach Gl.8 und Gl. 10 die Komplexkonzentrationen bzw. die Komplexbildungskonstanten K_{Ass} berechnet werden. Für Ligand **52** ergab sich ein $\log K_{\text{Ass}}$ -Wert von 5.5, für Ligand **53** ein Wert von >5.9 und für Ligand **58** ein Wert von 5.7.

Bei der Titration der Liganden **52**, **53** und **58** mit Kupfer-(I)-salz traten die erwarteten isosbestischen Punkte auf, bei der Verwendung von Kobalt-(II)-, Nickel-(II)- und Kupfer-(II)-salzen konnte das Auftreten von isosbestischen Punkten nicht beobachtet werden, was als Hinweis auf das Vorliegen mehrerer Gleichgewichte bei der Komplexbildung gedeutet werden muß. Dieses wird noch deutlicher, wenn man wie in Abb. 5-8 die Extinktionsänderung der Titrationsspektren (ΔE bezogen auf den freien Ligand) gegen die Metallsalzzugabe aufträgt.

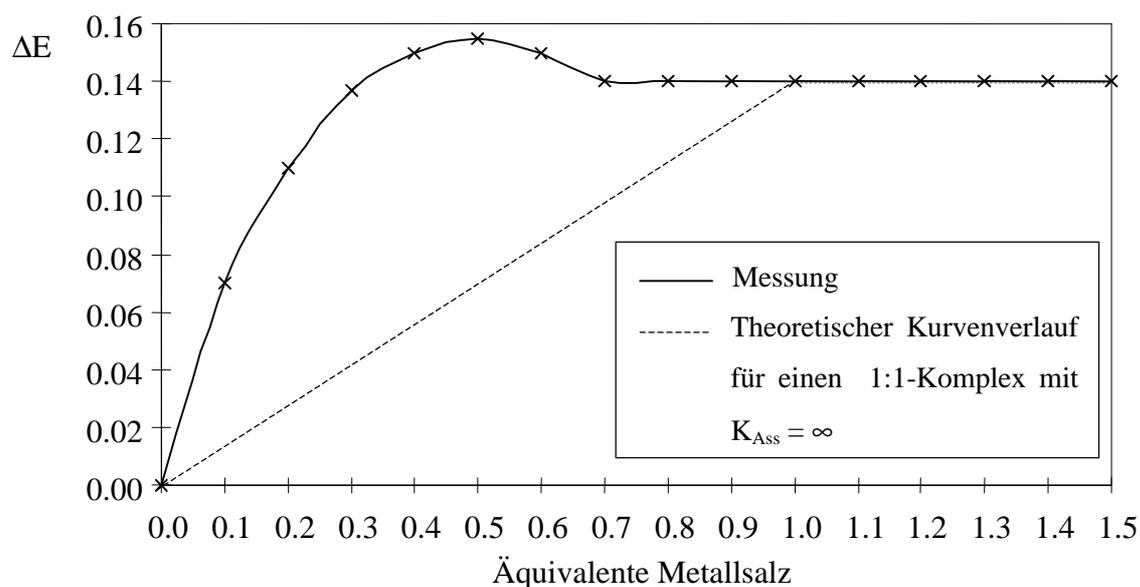


Abb. 5-8: Titrationskurve aus der Titration von Ligand **52** mit Kobalt-(II)-nonafluorbutansulfonat. Auftragung von ΔE gegen Metallsalzzugabe.

Die gestrichelte Kurve in Abb. 5-8 zeigt den idealen Verlauf einer Titration bei 1:1-Komplexbildung mit unendlich hoher Komplexbildungskonstante. Die reale Kurve (durchgezogene Linie) weicht deutlich von diesem Verlauf ab. Dieses kann nur durch ein der 1:1-Komplexbildung vorgelagertes Gleichgewicht erklärt werden. Betrachtet man die Lage des Maximums der Kurve bei ca. 0.5 Äquivalenten Metallsalz, so liegt die Vermutung nahe, daß zunächst bei geringer Metallsalzkonzentration 2:1-Komplexe (Ligand:Metall) gebildet werden, die dann bei weiterer Metallsalzzugabe in 1:1-Komplexe übergehen.

Der Kurvenverlauf in Abb. 5-8 läßt sich also dadurch erklären, daß für die Komplexbildung mit Kobalt-(II)-, Nickel-(II)- und Kupfer-(II)-salzen als Zentralteilchen andere Gleichgewichtsreaktionen verantwortlich sein müssen als bei der Komplexbildung mit Kupfer-(I)-salzen.

Es werden offenbar zunächst 2:1-Komplexe gebildet, die dann in 1:1-Komplexe übergehen. Die Bildung von 2:1-Komplexen ist aus sterischen Gründen möglich, wie Abb. 5-9 in schematischer Darstellung zeigt.

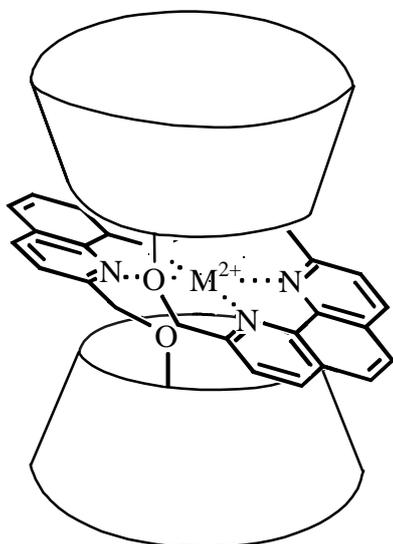


Abb. 5-9: Schematische Darstellung eines möglichen 2:1-Komplexes (Ligand:Metall)

Daß schließlich 1:1-Komplexe vorliegen, wird durch mehrere Tatsachen gestützt. Zunächst sprechen die bei der Synthese der Übergangsmetallkomplexe mit Ligand **52** durch Elementaranalysen ermittelten Komplexstöchiometrien für 1:1-Komplexe, zudem ist die konstante Extinktion bei der Zugabe eines hohen Metallsalzüberschusses ebenfalls ein Indiz, welches in diese Richtung deutet. Auch der „Job-Plot“^[142] von **52** mit Kupfer-(II)-nonafluorbutansulfonat (siehe Kap. 5.5.3) deutet auf ein solches Verhalten hin.

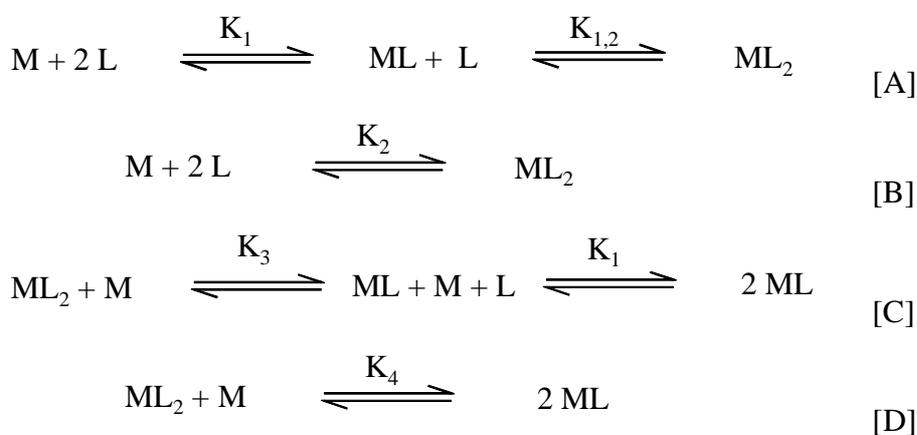


Abb. 5-10: Mögliche Gleichgewichtsreaktionen für die Bildung von 2:1- und 1:1-Komplexen

Ein mögliches Modell für das vorliegende System aus Gleichgewichtsreaktionen zeigt Abb. 5-10. Reaktion A zeigt zunächst die Bildung von 2:1-Komplexen in zwei Stufen, die bei geringer Metallsalzkonzentration abläuft. Reaktion B faßt diese in einem Schritt zusammen. Um bei weiterer Metallsalzzugabe von 2:1-Komplexen zu 1:1-Komplexen zu kommen, muß der 2:1-Komplex formal zunächst in die Einzelkomponenten dissoziieren, bevor die 1:1-Komplexe gebildet werden können (Reaktion C). Formuliert man diese Schritte in einer Reaktion, so erhält man Gleichung D.

Wie man sieht, ist dieses System umfangreicher, als für die Herleitung der Gleichungen 10 und 14 angenommen wurde. Wenn aber für die Komplexbildung mit Kobalt-(II)-, Nickel-(II)- und Kupfer-(II)-salzen mehrere gekoppelte Gleichgewichtsreaktionen verantwortlich sind, folgt, daß die Gleichungen 10 und 14 allein für die Berechnung der Komplexbildungskonstante K_{Ass} dieser Komplexe ungeeignet sind.

In der Literatur ^[141b] werden zur Lösung solcher Probleme, bei denen verschiedene Gleichgewichtssysteme nebeneinander vorliegen, mathematische Verfahren empfohlen, wie sie in Programmpaketen wie (z. B. Spekfit32) enthalten sind, die auf numerischen Lösungsansätzen basieren. Um mit diesen numerischen Verfahren verlässliche Komplexbildungskonstanten für Gleichgewichte höherer Ordnung zu erhalten, muß aber eine sehr große Zahl von genauen Meßdaten in die Berechnung mit einbezogen werden, so daß auf eine quantitative Bestimmung der Komplexbildungskonstanten für Komplexe der überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** mit Kobalt-(II)-, Nickel-(II)- und Kupfer-(II)-ionen im Rahmen dieser Arbeit verzichtet wurde, und daher Komplexbildungskonstanten nur für die Kupfer-(I)-Komplexe mit den Liganden **52**, **53** und **58** quantitativ bestimmt wurden.

5.5.3 Bestimmung der Komplexstöchiometrie mittels der „Methode der kontinuierlichen Veränderung“ (Job-Plot)

Eine inzwischen sehr gebräuchliche und vielfach angewendete Methode zur Ermittlung von Komplexstöchiometrien ist die „Methode der kontinuierlichen Veränderung“, die 1928 erstmals von Job ^[142] vorgestellt wurde und nach diesem auch „Job-Plot“ genannt wird ^[141].

Bei dieser Methode wird aus Lösungen von Ligand (L) und Metallion (M) eine Serie von Mischungen hergestellt, bei denen die Gesamtkonzentration $[L]_x + [M]_x$ konstant gehalten wird. Dabei wird das Verhältnis $[L]_x/[M]_x$ der Konzentrationen von Ligand und Metallionen

von 1:0 bis 0:1 durchvariiert. Die UV/VIS-Absorptionen bei einer „Arbeitswellenlänge“ oder andere Eigenschaften der einzelnen Mischungen werden dann vermessen und gegen den Molenbruch $\chi_M = [M]_x / ([L]_x + [M]_x)$ einer der Komponenten aufgetragen (Abb. 5-11, Kurve a).

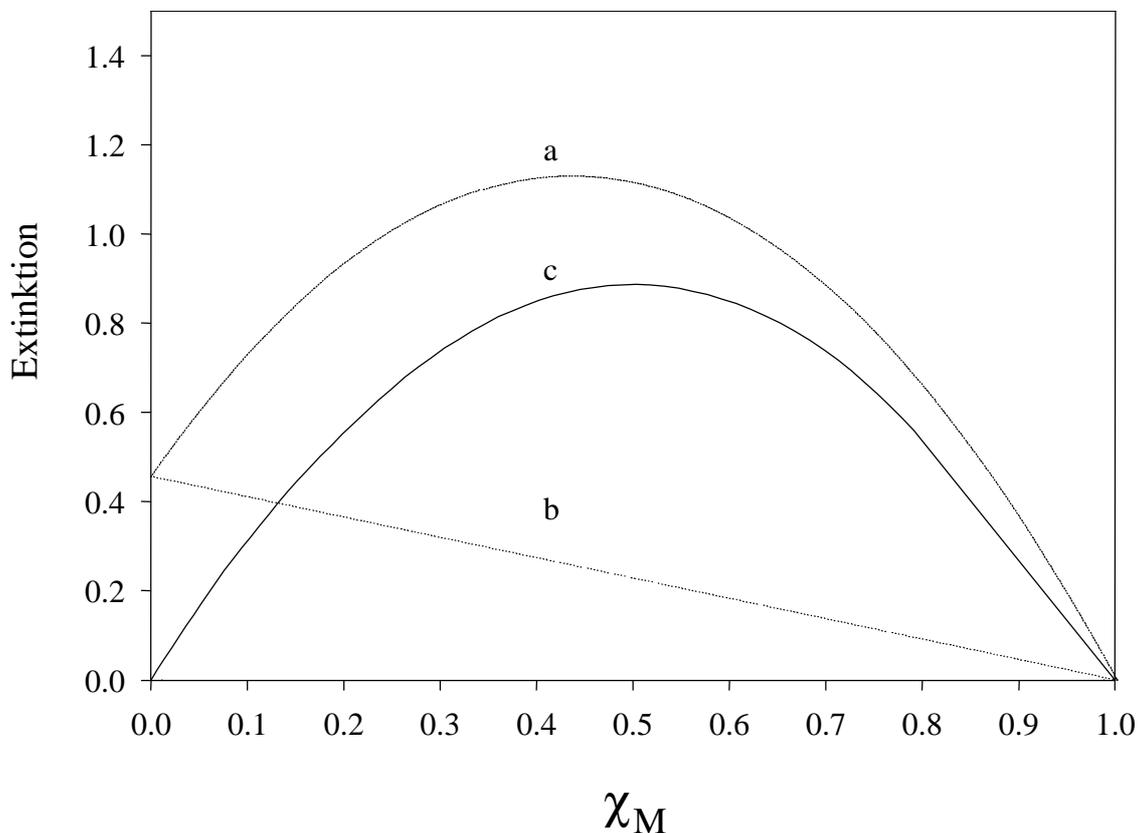


Abb. 5-11: „Job-Plot“ mit idealem Kurvenverlauf für einen 1:1-Komplex, a) Meßkurve des Komplexes, b) Theoretische Meßkurve bei keiner Wechselwirkung von Wirt- und Gast-Molekülen, c) normierte Kurve (Differenz von Kurve a und b).

Die Existenz eines Extremums (Maximum oder Minimum) in der Kurve ist allgemein der Beleg für eine Wechselwirkung zwischen Ligand und Metallion in einem Komplex mit der Zusammensetzung M_nL_m . Aus dem zu dem Extremum gehörenden Molenbruch χ_{extr} kann die Komplexstöchiometrie nach Gleichung 15 bestimmt werden.

$$\frac{m}{n} = \frac{\chi_{\text{extr}}}{1 - \chi_{\text{extr}}}$$

Gl. 15

Aus einem Maximum bei $\chi_{\text{extr}} = 0.5$ ergibt sich somit ein Komplex $m/n = 1$, was einem 1:1-Komplex aus Ligand und Metallion entspricht.

Die Bestimmung der Komplexstöchiometrie sollte dabei aus „Job-Plots“ verschiedener Wellenlängen erfolgen, deren Verläufe qualitativ gleich sein müssen, d. h. χ_{extr} muß zur korrekten Bestimmung der Komplexstöchiometrie unabhängig von der Wellenlänge sein.

Da häufig bei der Arbeitswellenlänge zumindest eine der beiden Komponenten eine Eigenabsorption aufweist (Abb. 5-11 Kurve a bei $\chi_G = 0$), wird die Meßkurve um eine theoretische Kurve, bei der keine Wechselwirkung von Ligand und Metallion angenommen wird (Abb. 5-11 Kurve b), korrigiert. Man erhält so eine „normierte“ Grafik (Abb. 5-11 Kurve c), aus der die Komplexstöchiometrie nach Gl. 15 bestimmt werden kann.

Zur Bestätigung der bereits in Kap. 5.5.2 aus den Titrationskurven der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** abgeleiteten 1:1-Komplexstöchiometrien, für die Komplexe mit Kupfer-(I)-salzen wurde exemplarisch ein Job-Plot von **52** mit Kupfer-(I)-hexafluorphosphat aufgenommen. Für die Komplexbildung von Kobalt-(II)-, Nickel-(II)- und Kupfer-(II)-Salzen mit den konkaven 1,10-Phenanthrolinen auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** wurde zur Bestätigung der Bildung von 2:1-Komplexen bei niedriger Metallsalz-Konzentration, die dann bei höherer Metallsalz-Konzentration in 1:1-Komplexe übergehen, ebenfalls exemplarisch ein Job-Plot von **52** mit Kupfer-(II)-nonafluorbutansulfonat angefertigt.

Entsprechend dem oben beschriebenen Verfahren wurden verschiedene Lösungen des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** mit Kupfer-(I)-hexafluorphosphat und mit Kupfer-(II)-nonafluorbutansulfonat hergestellt und im UV/VIS-Spektrometer zwischen 280 und 400 nm vermessen. Die Extinktionen bei verschiedenen Arbeitswellenlängen zwischen 330 nm und 380 nm wurden gegen den Molenbruch χ der Kupfersalze aufgetragen und um die Eigenabsorptionen von Ligand **52** und den entsprechenden Metallsalzen korrigiert.

Abb. 5-12 zeigt den normierten Job-Plot für die Komplexbildung des konkaven 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** mit Kupfer-(I)-hexafluorphosphat bei $\lambda = 330$ nm. Analoge Auswertungen bei $\lambda = 350$ nm und $\lambda = 380$ nm ergaben qualitativ gleiche Kurvenverläufe.

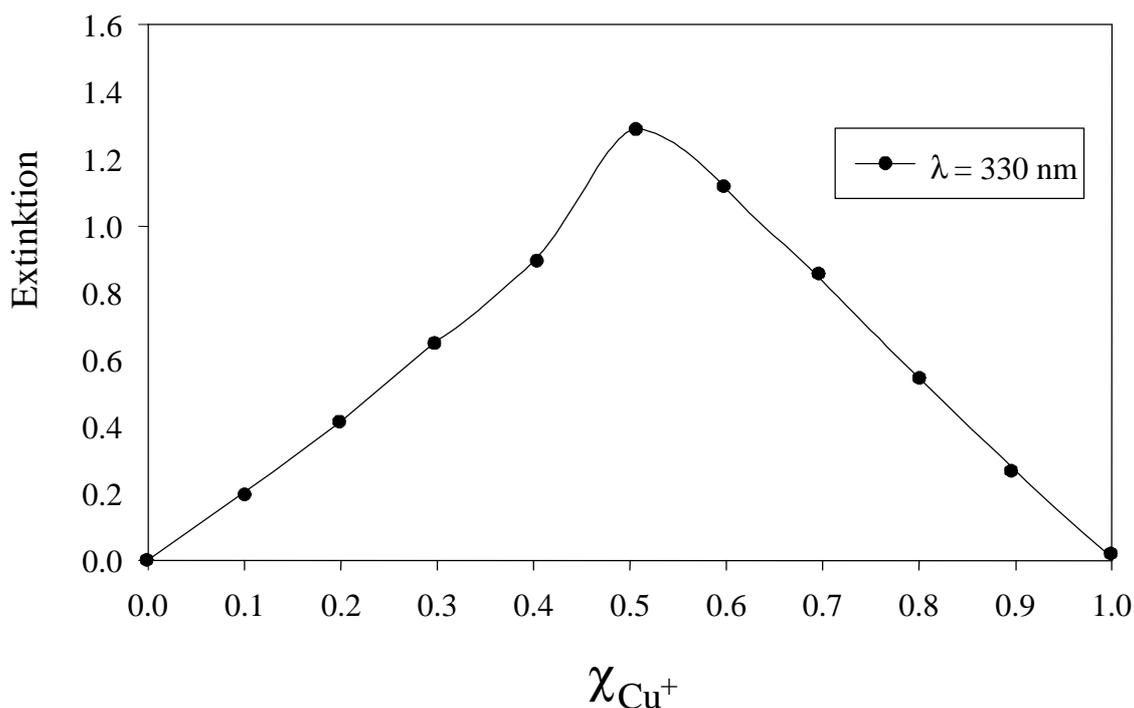


Abb. 5-12: Normierter Job-Plot für Mischungen des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** und CuPF_6 . Wiedergegeben ist die Extinktion des Komplexes bei $\lambda = 330 \text{ nm}$.

Das Maximum bei $\chi = 0.5$ belegt nach Gl. 15 die Bildung eines 1:1-Komplexes für **52** Cu^+ , was in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. 5.5.2 ist. Wegen der strukturellen Ähnlichkeit von **52**, **53** und **58** (siehe Kap. 4) und aufgrund der analogen Ergebnisse der Titrationsexperimente (Kap. 5.5.2) kann das Ergebnis des Job-Pots von **52** mit Kupfer-(I)-hexafluorophosphat auch auf die Komplexe der konkaven 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **53** und **58** mit den tetraedrisch koordinierenden Kupfer-(I)-ionen übertragen werden.

Da diese Überlegungen auch für die Übergangsmetallkomplexe der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene mit den zweiwertigen Übergangsmetallionen Kobalt-(II), Nickel-(II) und Kupfer-(II) gelten, wurde zur Untersuchung der Komplexstöchiometrien exemplarisch der Job-Plot von Ligand **52** mit Kupfer-(II)-nonafluorbutansulfonat aufgenommen. Abb. 5-13 zeigt den normierten Job-Plot bei $\lambda = 350 \text{ nm}$ für diesen Komplex. Auffällig ist das Maximum bei $\chi_{\text{Cu}} = 0.3$ und die Schulter bei $\chi_{\text{Cu}} = 0.5$.

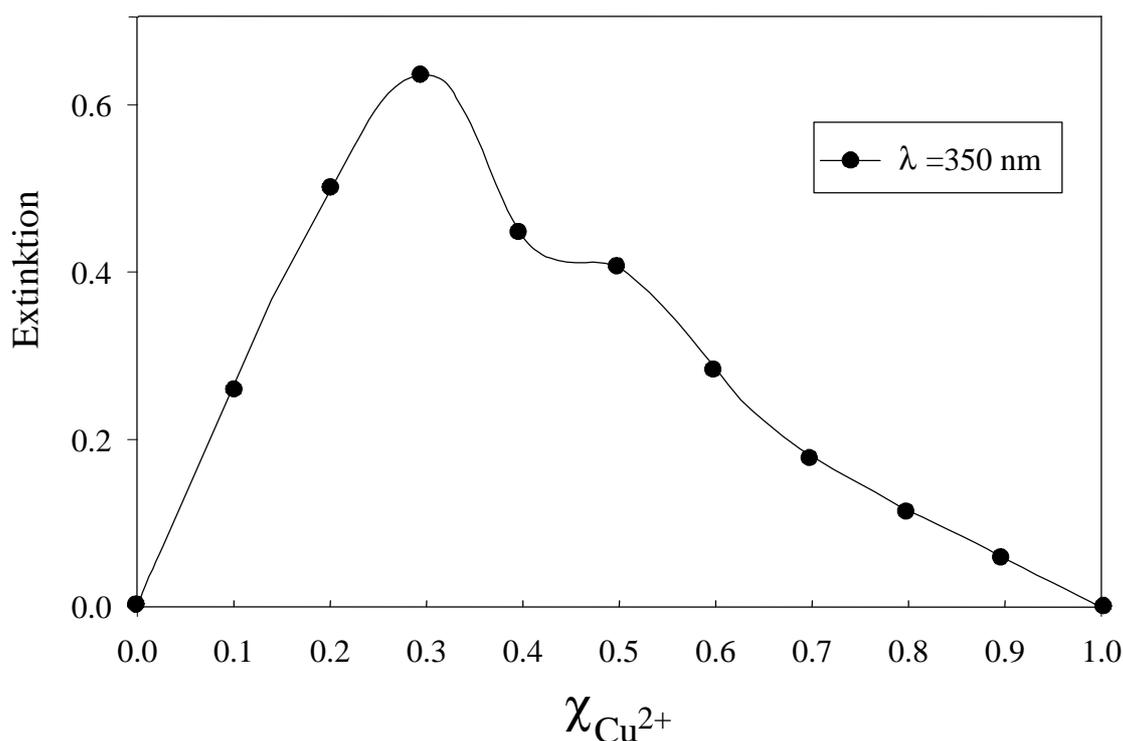


Abb. 5-13: Normierter Job-Plot für Komplexe des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** mit Kupfer-(II)-nonafluorbutansulfonat.

Wie schon in Kap. 5.5.2 beschrieben, liegen hier offenbar andere Verhältnisse als bei den Kupfer-(I)-Komplexen vor. Bezieht man aber die dort gemachten Überlegungen zur Komplexbildung mit ein, so läßt sich auch dieser Kurvenverlauf deuten. Das Maximum bei $\chi_{\text{Cu}} = 0.3$ entspricht nach Gl. 15 einem 2:1-Komplex (L:M), wie auch schon bei niedrigen Metallsalzkonzentrationen in den Titrationsexperimenten der zweiwertigen Übergangsmetallionen beobachtet werden konnte. Die Schulter bei $\chi_{\text{Cu}} = 0.5$ entspricht dann den bei höherer Metallsalzkonzentration auftretenden 1:1-Komplexen. Die Kurve in Abb. 5-13 entspricht also einer Überlagerung der Kurven eines 2:1- und eines 1:1-Komplexes.

6 Cyclopropanierungen

Die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** gehören aufgrund ihrer bimacrocyclischen Struktur zu den konkaven 1,10-Phenanthrolinen (s. Kap. 1.1). Nach der Komplexierung von Metallen an den Stickstoffatomen des 1,10-Phenanthrolins erhält man die Möglichkeit, metallkatalysierte Reaktionen in einer sterisch abgeschirmten Umgebung durchzuführen. Durch Abschirmung des reaktiven Zentrums erwartet man eine Beeinflussung der gewählten Reaktion, z. B. bezüglich des Diastereomerenverhältnisses zweier möglicher Produkte. Zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften der Bimacrocyclen **52**, **53** und **58** wurde die Kupfer-(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Alkenen gewählt, ein in der Vergangenheit gut untersuchtes System ^[145, 146, 147, 148].

Ein Beispiel für die Bedeutung der Stereochemie bei Cyclopropanderivaten sind die in bestimmten afrikanischen Pflanzen vorkommenden Chrysanthemumsäuren, wie das Pyrethin I (**86**) oder das daraus entwickelte Deltamethrin (**87**), welches 3000fach wirksamer ist als DDT ^[149].

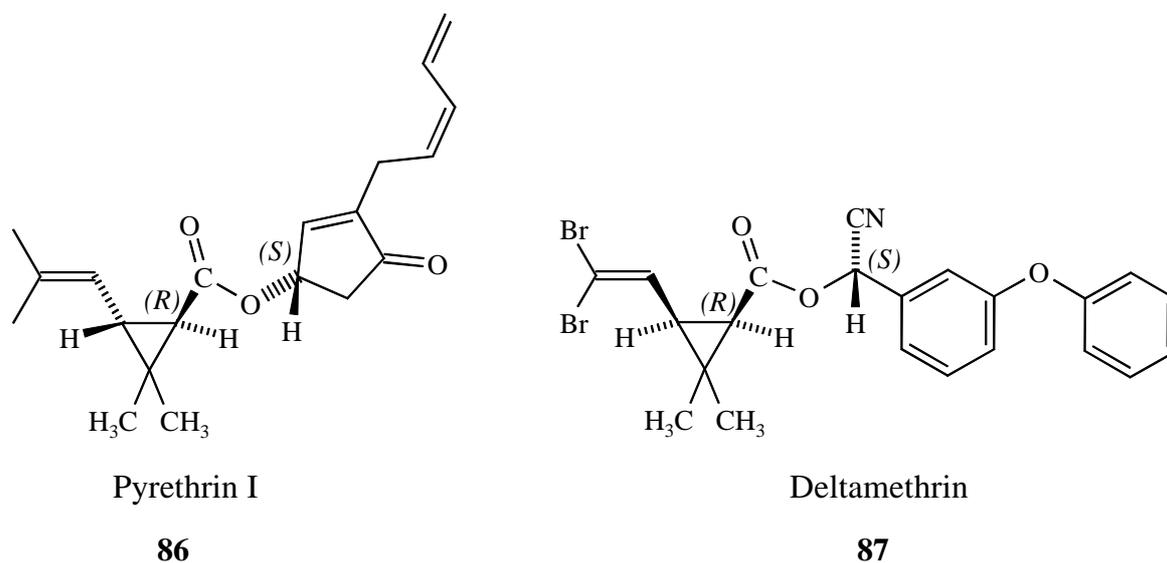
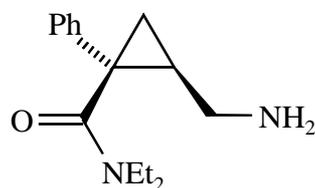


Abb. 6-1: Chrysanthemumsäurederivate

Bei den Wirkstoffen **86**, **87** und **88** ist die Stereochemie von besonderer Bedeutung. Bei den entsprechenden enantiomeren Verbindungen ist immer eine deutlich schlechtere biologische Wirksamkeit der Moleküle zu verzeichnen. Um solche Wirkstoffe leicht zugänglich zu machen, wird häufig versucht, stereoselektive Synthesen solcher Moleküle zu entwickeln ^[150].

Ein Beispiel für eine solche stereoselektive Synthese ist die des NMDA-Rezeptorⁱ-Antagonisten Milnacipran (**88**)^[151], der als starkes Antidepressivum bei besonders schweren depressiven Funktionsstörungen eingesetzt wird^[152].



88

Abb. 6-2: NMDA-Rezeptorⁱ-Antagonist Milnacipran (**88**)

Die Synthese eines Dreirings kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden^[153]. Bei einer der am häufigsten verwendeten Methoden wird ein Alken mit einem Carben oder Carbenoid umgesetzt. Die Generierung des Carbens erfolgt dabei auf unterschiedliche Arten. Eine der gebräuchlichsten Methoden stammt von Simmons und Smith^[154]. Hierbei wird durch Kupfer aktiviertes Zink mit Diiodmethan umgesetzt. Das so entstandene Zinkcarbenoid reagiert mit einem Alken zum Cyclopropan. Inzwischen sind von diesem Reaktionstyp verschiedene Varianten zur besseren Steuerung der Reaktion entwickelt worden^[155]. Eine andere Methode zur Erzeugung eines Carbens ist die Darstellung von Dichlorcarben aus Chloroform in alkalischer Lösung mittels Phasentransferkatalyse.

Am häufigsten wird zur Synthese von Cyclopropanringen auf die metallkatalysierte Zersetzung von Diazoverbindungen zum Metallcarben und anschließende Umsetzung mit Alkenen zurückgegriffen^[156], da hier durch die Wahl eines geeigneten Liganden die Stereoselektivität dieser Reaktion beeinflusst werden kann. Auch in dieser Arbeit wurde von diesem System Gebrauch gemacht und die Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoessigsäurealkylestern untersucht^[145, 146, 147, 148].

Die Abspaltung von Stickstoff aus Diazoverbindungen wird von einer breiten Palette katalytisch wirksamer Metalle unterstützt. Am häufigsten werden in der Literatur Systeme mit Kobalt-(II)-, Palladium-(II)-, Kupfer-(I,II)- und Rhodium-(II)-Salzen beschrieben^[146, 148, 157].

ⁱ NMDA = *N*-Methyl-D-asparaginsäure

Nachdem Noyori 1968 die erste asymmetrische Cyclopropanierung mit einem chiralen Kupfer-Komplex durchgeführt hat^[158], sind inzwischen eine ganze Reihe von Methoden zur enantioselektiven Cyclopropanierung mit chiralen Metallkomplexen entwickelt worden^[159].

Als Beispiele seien hier genannt:

- Salenato-Cu-(II)-^[158], -Co-(II)-^[160] und Ru-(II)-Komplexe^[161],
- Semicorrin-Cu-(II)-Komplexe^[162],
- 5-Azasemicorrin-Cu-(I)-Komplexe^[163],
- Bis(oxazolin)-Cu-(I)-^[164], -Cu-(II)-Komplexe^[165],
- Methylenebis(oxazolin)-Cu-(I)^[164], -Cu-(II)-Komplexe^[165],
- Bis(oxazolin)pyridin-Cu-(II)-^[166] und -Ru-(II)-Komplexe^[167],
- Bipyridin-Cu-(II)-Komplexe^[168],
- Carboxamidato-Rh-(II)-Komplexe^[151, 169],
- chirale Sulfid-Rh-(II)-Komplexe^[170],
- Bis(ferrocenyl)diamid-Cu-(I)-Komplexe^[171].

Alle diese Systeme zeigen bei der Cyclopropanierung von Styrol, der in der Literatur am häufigsten untersuchten Reaktion, gute bis sehr gute Enantiomerenüberschüsse (ee > 90 %), die Diastereoselektivitäten sind jedoch bei der Verwendung von Diazoessigsäureethylester mit einem ee von meist ca. 50 % bei fast allen Systemen unbefriedigend.

Diastereoselektive Synthesen mit guten bis sehr guten Diastereomerenüberschüssen zugunsten der *anti*-Produkte wurden hauptsächlich mit achiralen Metallkomplexen wie Porphyrinato-Fe-(II)-^[172], -Rh-(III)-^[173] und -Os-(II)-Komplexen^[174] oder konkaven 1,10-Phenanthrolin-Cu-(I)-Komplexen^[22, 175] durchgeführt.

Erst nach dem Beginn dieser Arbeit wurden von Katsuki und Mitarbeitern Salenato-Co-(II)-^[160b] und -Ru-(II)-Komplexe^[161] veröffentlicht, die deutliche *cis*-Selektivität bei der Cyclopropanierung von Styrol zeigen.

In dieser Arbeit wurden die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53**, **58** und **61** in der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen mittels verschiedener Diazoessigsäurealkylester eingesetzt. Von besonderem Interesse war der Einfluß dieser Calix[6]aren-Makrocyclen auf die Stereoselektivität dieser Reaktion.

6.1 Synthese der Diazoverbindungen für die Cyclopropanierung

Die erste beschriebene Synthese einer α -Diazocarbonyl-Verbindung geht zurück auf Arbeiten von Curtius, der 1883 erstmals Diazoessigsäureethylester durch Diazotierung des α -Aminosäureesters Glycinethylester hergestellt hat ^[176]. Durch die Arbeiten von Arndt und Eistert ^[177] sowie Bradley und Robinson ^[178] wurden seit den späten 1920er Jahren einfache Diazocarbonyl-Verbindungen durch Acylierung von Diazomethan mit Säurechloriden zugänglich. Die Acylierung von Diazomethan ist heute eines der wichtigsten Verfahren zur Darstellung von terminalen α -Diazocarbonyl-Verbindungen ^[179].

α -Diazocarbonyl-Verbindungen, insbesondere α -Diazoessigsäureester, die nicht durch Diazotierung der entsprechenden α -Aminosäureester zugänglich sind, können entweder durch Diazo-Transfer-Techniken (siehe Kap. 6.1.2), die es inzwischen sowohl für terminale als auch nicht terminale Systeme gibt, oder durch ein von House et al. ^[180] entwickeltes Verfahren synthetisiert werden ^[181].

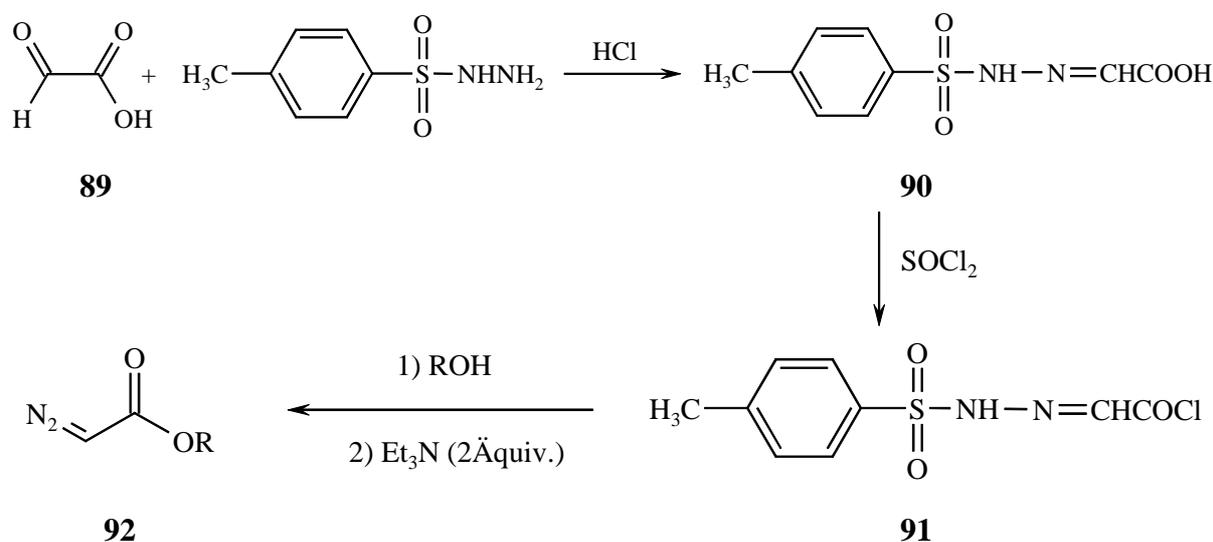


Abb. 6-3: Syntheschema zur Darstellung von Diazoessigsäureestern nach House ^[180]

Bei dieser Methode wird zunächst Glyoxylsäure (**89**) in ihr Tosylhydrazon **90** überführt, aus dem dann mit Thionylchlorid das Säurechlorid **91** zugänglich ist. Mit dem entsprechenden Alkohol (ROH) kann nun der korrespondierende Tosylhydrazonester dargestellt werden, aus dem mit Triethylamin der gewünschte α -Diazoessigsäureester freigesetzt werden kann.

In dieser Arbeit wurden verschiedene α -Diazoessigsäurealkylester eingesetzt. Neben Diazoessigsäuremethyl- (MDA, **93**) und -ethylester (EDA, **94**) wurden auch Diazoessigsäure-*tert*-butylester (TBDA, **98**) und der am α -Kohlenstoff substituierte α -(Trimethylsilyl)-diazoessigsäureethylester (SiDA, **99**) in den Cyclopropanierungsreaktionen eingesetzt.

Aufgrund der Toxizität (insbesondere der ausgeprägten Cancerogenität) und der Brisanz der Diazoverbindungen muß bei allen Synthesen dieser Verbindungen mit äußerster Sorgfalt und Vorsicht verfahren werden! ^[182] Die Synthesen wurden alle hinter Explosionsschutzscheiben durchgeführt. Zum Schutz der Hände wurden bei allen Arbeiten unter den normalen Handschuhen Kevlarhandschuhe getragen. Beim Abdestillieren der Lösungsmittel wurde darauf geachtet, daß die Badtemperatur 30 °C nicht überstieg. Alle verwendeten Glasgeräte und Rührstäbchen wurden besonders gründlich gereinigt, um auch kleinste Metallspuren zu entfernen. Bei den Rührstäbchen wurde zusätzlich auf einen absolut intakten Polymermantel geachtet.

6.1.1 Diazoessigsäuremethylester (MDA, **93**) und Diazoessigsäureethylester (EDA, **94**)

Die Synthese des Diazoessigsäuremethylesters (MDA, **93**) und des Diazoessigsäureethylesters (EDA, **94**) gelang gemäß der Literatur ^[183] durch Diazotierung der entsprechenden Glyciner-Hydrochloride mit Natriumnitrit im sauren Milieu in Ausbeuten von 78 % (MDA) bzw. 68 % (EDA). Der Gehalt der Diazoessigester-Lösungen wurde nach Zusatz von Diethylfumarat als Standard im ¹H-NMR bestimmt (s. Kap. 13.1).

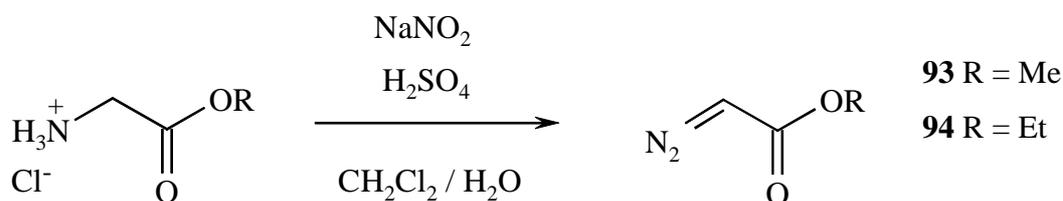


Abb. 6-4: Synthese der Diazoessigester MDA **93** und EDA **94**

6.1.2 Diazoessigsäure-*tert*-butylester (TBDA, **98**)

Der in dieser Arbeit verwendete Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**98**), der wegen der Labilität von *tert*-Butylestern im sauren Milieu nicht durch direkte Diazotierung zugänglich ist, wurde von Hagen ^[22a] durch einen Diazo-Transfer von *p*-Toluolsulfonylazid (**95**) auf *tert*-Butylacetoacetat (**96**) und anschließende Retro-Claisen-Kondensation synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

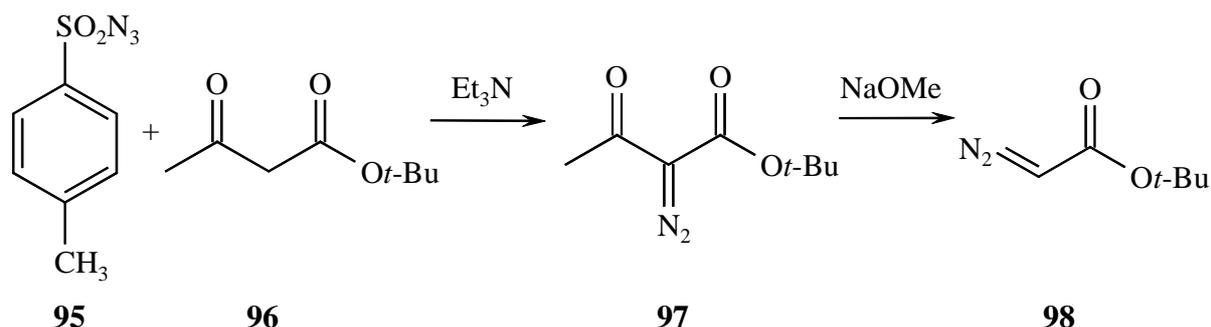


Abb. 6-5: Synthese von TBDA **98** durch Diazo-Transfer

Die Synthese des TBDA **98** ist ein typischer Vertreter der Synthesen von Diazocarbonylverbindungen durch Diazo-Transfer. Dieser Synthesetyp wurde bereits 1910 von Dimroth ^[184] beschrieben und ist inzwischen vielfach untersucht worden ^[185, 186]. Die Methode des Diazo-Transfers ist heute ein Standardverfahren zur Darstellung von cyclischen und acyclischen α -Diazocarbonylverbindungen, wobei man hier im weitesten Sinne von einem Transfer einer kompletten Diazogruppe von einem Diazo-Donor auf einen Diazo-Akzeptor sprechen kann. Als Diazo-Akzeptor fungiert dabei ein deprotoniertes Säure- oder Keton-Derivat, während als Diazo-Donor immer ein Sulfonylazid verwendet wird ^[186].

6.1.3 α -(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylester (SiDA, **99**)

Am α -Kohlenstoff höher substituierte α -Diazo-Verbindungen wie der α -(Trimethylsilyl)-diazoessigsäureethylester (SiDA, **99**) werden an Stelle der nicht weiter funktionalisierten α -Diazo-Verbindungen eingesetzt, wenn ein höher funktionalisiertes Produkt gewünscht ist. Durch den Einsatz von SiDA **99** in der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung können so in einem Schritt Cyclopropane mit quartären Kohlenstoff-Atomen aufgebaut werden. Die in α -Stellung silylierten Diazo-Verbindungen sind außerdem weniger reaktiv und somit leichter

handhabbar als ihre nicht funktionalisierten Homologen ^[148]. So wird z. B. Trimethylsilyldiazomethan häufig als sicherere Alternative zum Diazomethan genutzt ^[148, 187].

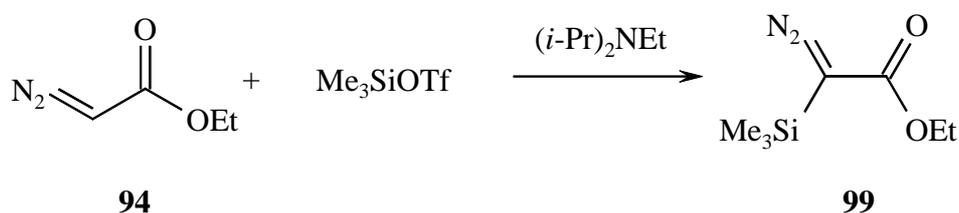


Abb. 6-6: Synthese von SiDA **99**

Die Synthese des in dieser Arbeit verwendeten α -(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylesters (SiDA, **99**) gelang nach einer Vorschrift von Martin ^[188] aus Diazoessigsäureethylester (**94**) und Trimethylsilyltriflat unter Verwendung von Hünig-Basis als Protonenfänger in 55 % Ausbeute. Wie erwartet war das Produkt **99** deutlich weniger reaktiv als **94**. Der α -(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylester (**99**) konnte bei 70 °C im Vakuum destilliert und sogar unzersetzt im GC identifiziert werden.

6.2 Kupfer-(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoessigsäurealkylestern

Bei der Reaktion von Diazoessigestern mit Alkenen zu Cyclopropanderivaten entsteht zunächst durch Kupfer-(I)-katalysierte Stickstoffabspaltung aus dem Diazoessigsäureester als instabiles Zwischenprodukt ein elektrophiles Kupfercarbenoid, in dem ein Kohlenstoffatom in einer Grenzstruktur formal nur ein Elektronensextett besitzt, welches aber an das Kupfer-(I)-ion koordiniert ist.

Als Reaktionspartner für das elektrophile Carbenoid kommen entweder ein Alken oder die unzersetzte Diazoverbindung als Nukleophil in Betracht. Da beide Verbindungen gleichzeitig in der Reaktionslösung vorliegen, kommt es zu einer Konkurrenz zwischen Alken und Diazoverbindung.

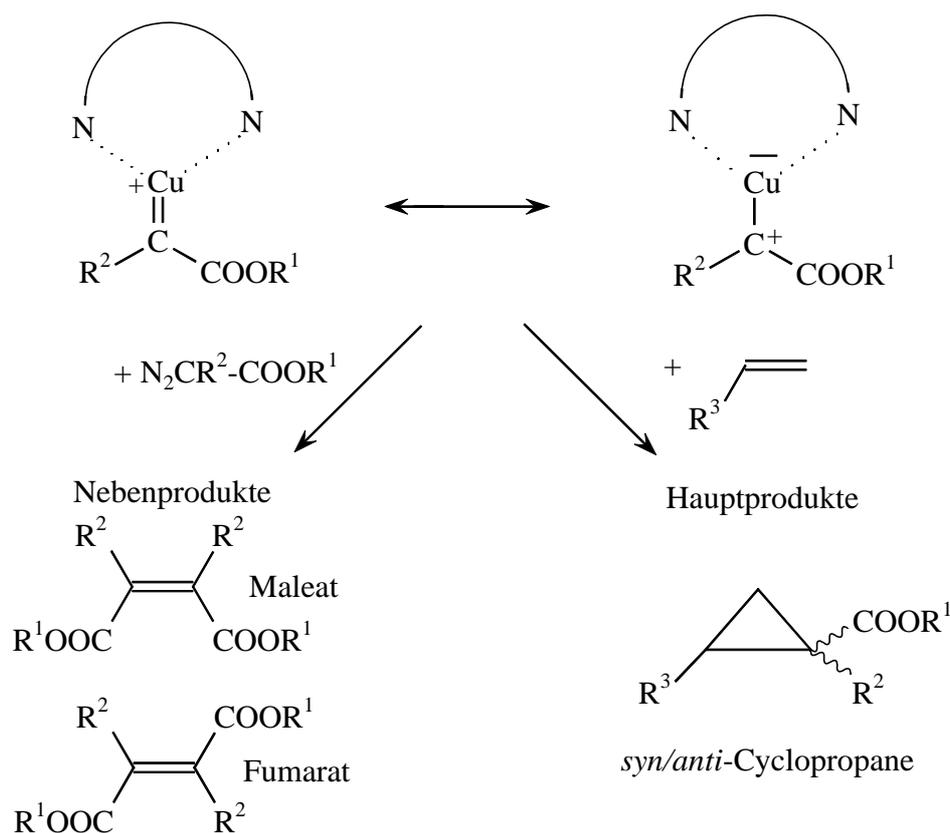


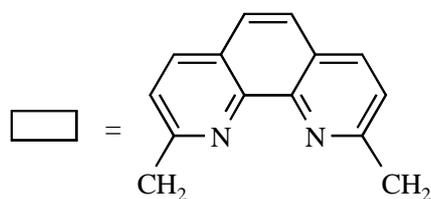
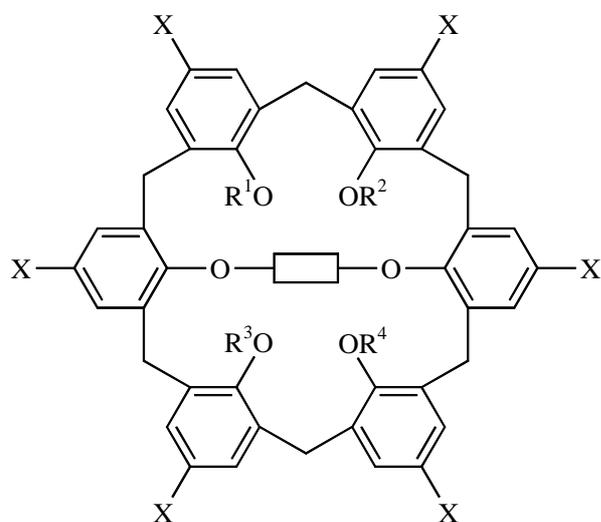
Abb. 6-7: Reaktionsschema für die Cyclopropanierung von Alkenen mit Carbenen

6.2.1 Eingesetzte konkave 1,10-Phenanthroline

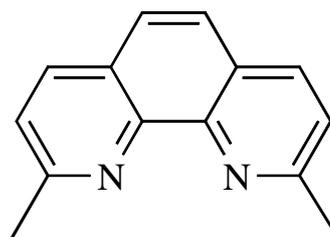
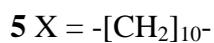
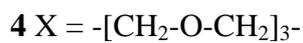
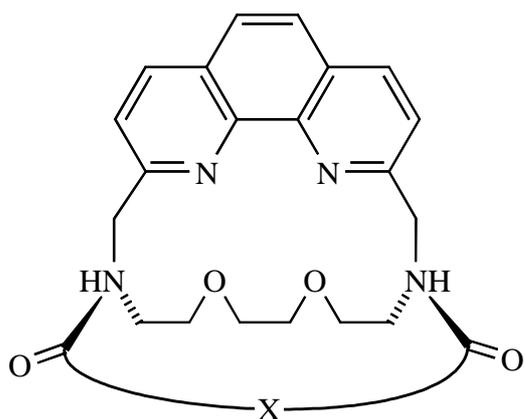
Die in dieser Arbeit hergestellten konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53**, **58** und **61** wurden als Liganden in Cu-(I)-Komplexen zur Cyclopropanierung von Alkenen eingesetzt. Von besonderem Interesse war die Reaktivität und Stereoselektivität dieser Liganden in den Cyclopropanierungsreaktionen im Vergleich zu den von Hagen ^[22] durchgeführten Untersuchungen dieser Reaktion mit den konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit Aryl-Brückenköpfen **7**.

Zusätzlich wurden die bisher noch nicht auf ihre Stereoselektivität in dieser Reaktion untersuchten konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** und das sterisch wenig anspruchsvolle Neocuproin **27** unter analogen Bedingungen eingesetzt. Die Stereoselektivität der von Müller ^[143] synthetisierten 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** war von Interesse, da diese Moleküle konformativ sehr flexibel sind und Konformationen einnehmen können, die der „active site“ der überbrückten Calix[6]arene

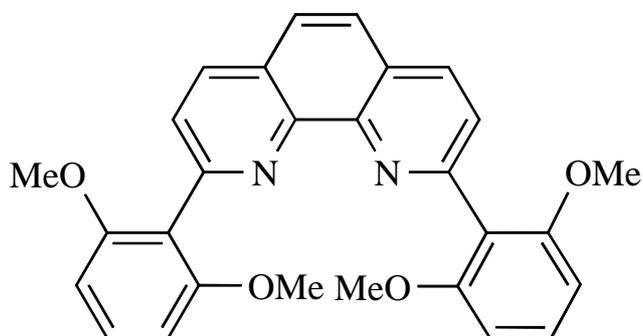
52, **53**, **58** und **61** recht ähnlich sind. Insgesamt wurden Kupfer(I)-Komplexe von acht verschiedenen Liganden als Katalysatoren für die Cyclopropanierung verwendet.



- 52** $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, $X = t\text{-Bu}$
53 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, $X = H$
58 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{Me}$, $X = t\text{-Bu}$
61 $R_1\text{-}R_2 = R_3\text{-}R_4 = \text{-CH}_2\text{-}$, $X = t\text{-Bu}$



27



11

Abb. 6-8: Liganden für die Cyclopropanierungsreaktionen

6.2.2 Durchführung der Cyclopropanierung

Um die Vergleichbarkeit zwischen den Ergebnissen der Reaktion mit und ohne Ligand sicherzustellen, sollten alle Versuche in homogener Lösung stattfinden. Deshalb mußte ein Kupfer-(I)-Salz gewählt werden, das in organischen Lösungsmitteln ausreichend löslich ist. Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat ist relativ gut in chlorierten Lösungsmitteln löslich und wird deshalb häufig in dieser Reaktion eingesetzt ^[22].

In Anlehnung an die Literatur wurde in Lösung ein Komplex aus den in Kap. 6.2.1 genannten Liganden und Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat (CuOTf) hergestellt und als Cyclopropanierungskatalysator eingesetzt. Die Komplexbildung des Kupfer-(I)-ions durch die Makrocyclen **4**, **5**, **11** und **27** ist schon in der Literatur beschrieben ^[19] bzw. für die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53**, **58** und **61** durch eigene Arbeiten nachgewiesen worden ^[189] (s. Kap. 5.4).

Alle Reaktionen wurden unter gleichen Bedingungen bei Raumtemperatur in 1,2-Dichlorethan durchgeführt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander und mit der Literatur ^[22] zu gewährleisten. Ein Nachteil des Kupfer-(I)-trifluormethansulfonats bestand in seiner hohen Empfindlichkeit gegenüber Luftsauerstoff, so daß schon die Einwaage unter Schutzgas stattfinden mußte.

Bei allen Versuchen wurde ein Verhältnis Ligand zu Kupfer-(I) von 1.1:1 angestrebt, damit keine freien, nicht komplexierten Kupfer-(I)-ionen in der Lösung vorlagen, welche die Ergebnisse hätten verfälschen können, da freie Kupferionen eine andere Selektivität als die Kupfer/Ligand-Systeme aufweisen.

Die Durchführung erfolgte nicht wie sonst üblich durch langsame Zugabe der Diazoverbindung mit einer Spritzenpumpe, sondern bewußt im Batchansatz. Diese Methode hat zwei Vorteile. Zum einen den wesentlich geringeren apparativen Aufwand, zum anderen die Möglichkeit, die Konkurrenz zwischen der Haupt- und der Nebenproduktbildung bei verschiedenen Substraten vergleichen zu können (s. Kap. 6.4 bis 6.8).

Da die in dieser Arbeit gewonnenen Daten mit Arbeiten aus der Literatur verglichen werden sollten, wurde zunächst die Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit EDA untersucht, da für dieses System die meisten Daten in der Literatur existieren. Später wurden dann auch α -Methylstyrol (**105**), Cyclohexen (**107**) und Inden (**109**) sowie weitere Diazoessigsäurealkylester in der Reaktion eingesetzt. In Abb. 6-9 sind die eingesetzten Alkene, Diazoessigsäurealkylester und die erhaltenen Cyclopropane aufgeführt.

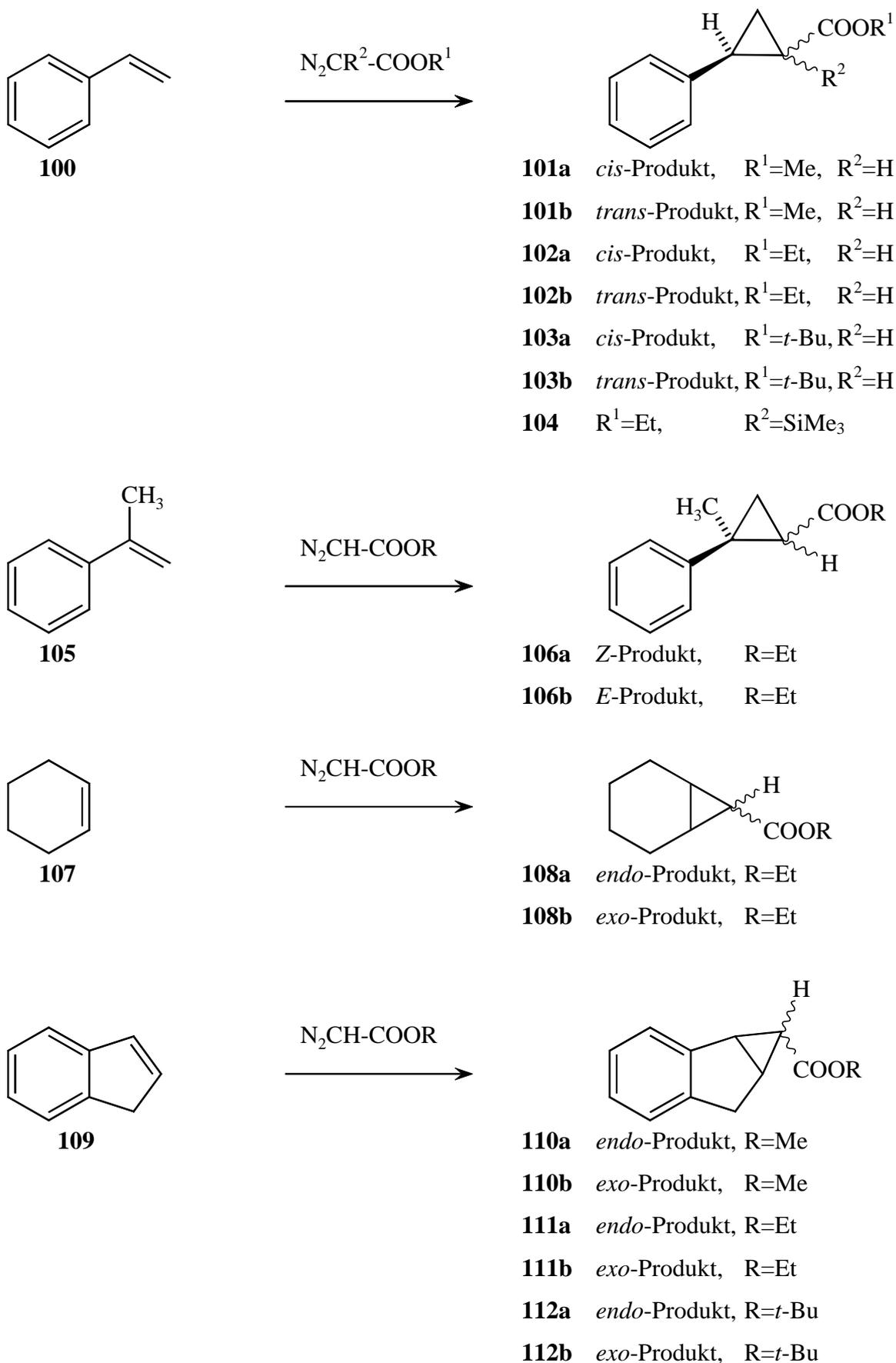


Abb. 6-9: Cyclopropanierung verschiedener Alkene mit Diazoessigsäurealkylestern

Um die Umsetzung des Alkens gegenüber der unerwünschten Dimerisierung zu begünstigen, wurden die Alkene im großen Überschuß in den Reaktionen eingesetzt. Die Konkurrenz zwischen Alken und Diazoverbindung läßt sich an den Ausbeuten der Reaktionen und am Verhältnis von Hauptprodukten (Cyclopropanen) zu Nebenprodukten (Maleat und Fumarat) ablesen.

Anmerkung: Im Allgemeinen wird die *cis-/trans*-Isomerie bei bicyclischen Verbindungen mit den Vorsilben *endo-* bzw. *exo-* bezeichnet. Da in dieser Arbeit cyclische (z. B. **101**) mit bicyclischen Produkten (z. B. **110**) verglichen werden, wird zur Vereinfachung bei der Diskussion der Ergebnisse für die *cis/endo*-Produkte das Präfix „*syn*“ und für die *trans/exo*-Produkte das Präfix „*anti*“ verwendet.

6.3 Analyse der Cyclopropanierungsprodukte

6.3.1 Qualitative Analyse

Für die qualitative Analyse der Produktgemische war zunächst die Zuordnung der Peaks im Gaschromatogramm zu den einzelnen Produkten der Mischung erforderlich. Hierfür wurden mehrere Verfahren genutzt. Für einige Produkte konnte die Zuordnung der Peaks aus der Literatur ^[22] übernommen werden. Zur Bestätigung wurde in diesen Fällen zusätzlich noch eine GC/MS-Analyse der Produkte vorgenommen.

Bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit SiDA (**99**) wurde aufgrund der geringen Stereoselektivität der Reaktion der Aufwand zur Isolierung der Produkte nicht betrieben und nur eine GC/MS-Analyse vorgenommen. Eine genaue Zuordnung der Produkte war deshalb hier nicht möglich.

In den meisten Fällen wurden die Cyclopropanierungs- und die Dimerisierungsprodukte aus dem Produktgemisch isoliert und dann über die ¹H-NMR Spektren dem *cis*- und *trans*-Isomer (bzw. *endo*- und *exo*-Isomer) zugeordnet. Die Abtrennung der einzelnen Cyclopropane aus den Reaktionsgemischen ist im experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben.

Das Verfahren der Zuordnung der Isomere aus den ¹H-NMR-Spektren wurde aus der Literatur ^[22a, 144, 190] entnommen und soll am Beispiel der beiden *cis-/trans*-Isomere des 2-Phenylcyclopropan-carbonsäuremethylesters (**101**) erläutert werden.

Während sich bei den chemischen Verschiebungen keine eindeutigen Differenzen zwischen den Protonen der beiden Diastereomere ergeben, läßt sich die Zuordnung durch das

Kopplungsmuster der Cyclopropanprotonen treffen. Bei Cyclopropanen liegt die geminale Kopplung bei 4-5 Hz. Die *cis*-Kopplung ist mit ca. 6 bis 10 ppm größer als die *trans*-Kopplung mit ca. 3 bis 6 ppm. Tabelle 6-1 gibt die sich hieraus ergebenden Kopplungsmuster für die Cyclopropane wieder.

Tabelle 6-1: Kopplungsmuster der Cyclopropanprotonen im *cis*- und *trans*-Isomer von **101**

	1-H	2-H	c-3-H	t-3-H
<i>cis</i> -Isomer	tcc	tcc	gtt	gcc
<i>trans</i> -Isomer	ttc	ttc	gtc	gtc

Erläuterung: t: *trans*-Kopplung; c: *cis*-Kopplung; g: geminale Kopplung

Die beiden Isomere des 2-Phenylcyclopropan-carbonsäuremethylesters (**101**) können anhand der Kopplung des 1-H-Protons mit dem in 2-H-Position unterschieden werden. Für das *cis*-Isomer **101a** beobachtet man hierfür eine Kopplung von 9.3 Hz, während diese Kopplung im *trans*-Isomer **101b** nur einen Wert von 4.2 ppm aufweist.

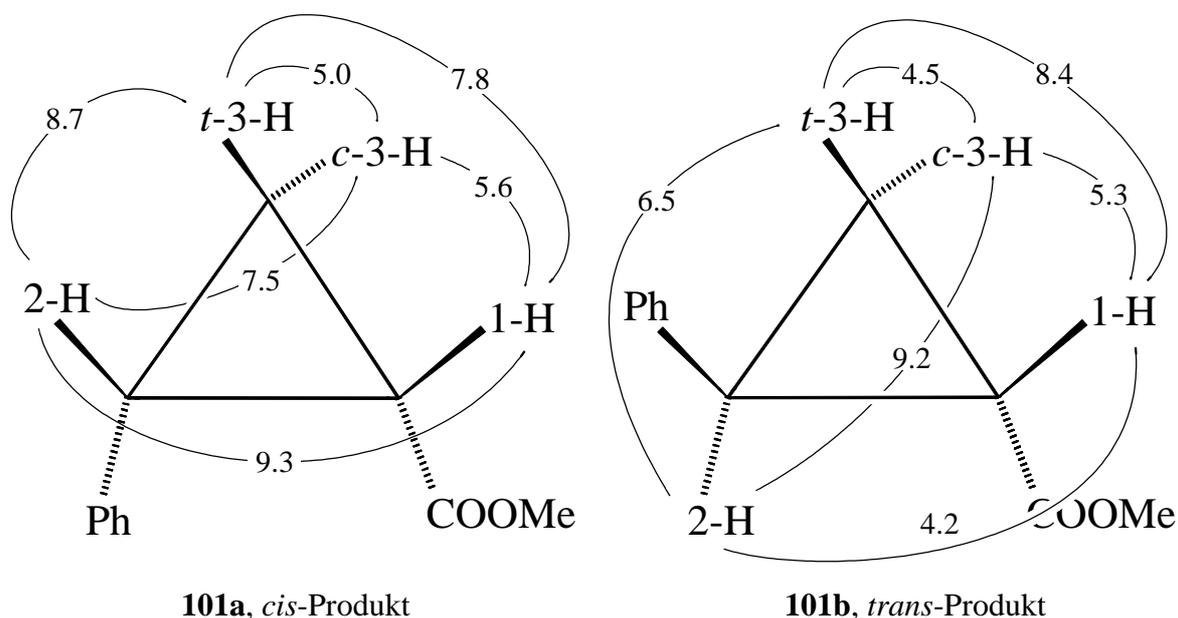


Abb. 6-10: Kopplungsmuster des *cis*- und *trans*-2-Phenylcyclopropan-carbonsäuremethylesters (**101**). Angegeben ist die jeweilige Kopplung im ^1H -NMR Spektrum in Hertz.

Abb. 6-10 zeigt zur Verdeutlichung die Kopplungen der Cyclopropanprotonen in den Isomeren des 2-Phenylcyclopropan-carbonsäuremethylesters (**101**). Die Zuordnung der

Isomere der anderen in dieser Arbeit isolierten Cyclopropane erfolgte nach dem gleichen Schema und ist im experimentellen Teil wiedergegeben.

6.3.2 Quantitative Analyse

Die quantitative Auswertung der Cyclopropanierung wurde durch GC-Analyse vorgenommen. Dabei konnten sowohl Ausbeuten wie auch Diastereoselektivitäten der Cyclopropane und der Dimerisierungsprodukte ermittelt werden.

Für die quantitative Analyse der Reaktionsgemische wurde die Methode des „internen Standards“ angewendet. Die genaue Vorgehensweise inklusive der Bestimmung bzw. Abschätzung der Flächenkorrekturfaktoren ist im experimentellen Teil beschrieben (s. Kap. 13.3).

6.4 Cyclopropanierung von Styrol

Die Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit EDA **94** ist die am häufigsten in der Literatur untersucht Cyclopropanierungsreaktion. Bei der Cyclopropanierung von Styrol wurden alle in Kap. 6.2.1 aufgeführten 1,10-Phenanthroline als Liganden eingesetzt.

6.4.1 Reaktivität und Ausbeuten

Die Ausbeuten der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit EDA **94** mit und ohne die verschiedenen 1,10-Phenanthrolin-Liganden sind in Abb. 6-11 zusammengestellt.

Die Komplexierung des reaktiven Cu-(I)-ions erfolgt jeweils über die basischen Stickstoffatome, die als Elektronenpaardonoren fungieren. Durch die Komplexierung wird das reaktive Metallion geometrisch abgeschirmt, so daß die Reaktion nur noch in einer sterisch anspruchsvollen Umgebung stattfinden kann. Trotzdem bleibt die katalytische Aktivität der Kupfer-(I)-ionen in allen untersuchten Komplexen erhalten.

Die Gesamtausbeuten (Cyclopropane plus Nebenprodukte Maleat und Fumarat) der Cyclopropanierungsreaktionen liegen zwischen 85 % bei der Reaktionsführung ohne Ligand und 50 % bei der Verwendung des 1,10-Phenanthrolins mit Amid-Brückenköpfen **5**. Der Anteil der Cyclopropane liegt zwischen 73 % (ohne Ligand) und 38 % (Ligand **5**). Der Anteil der Nebenprodukte nimmt zwar bei der Verwendung einiger der 1,10-Phenanthrolin-Liganden zu,

aber bei keinem Liganden wurde das Verhältnis von Haupt- zu Nebenprodukten - im Vergleich zu der Reaktion ohne Ligand - umgekehrt.

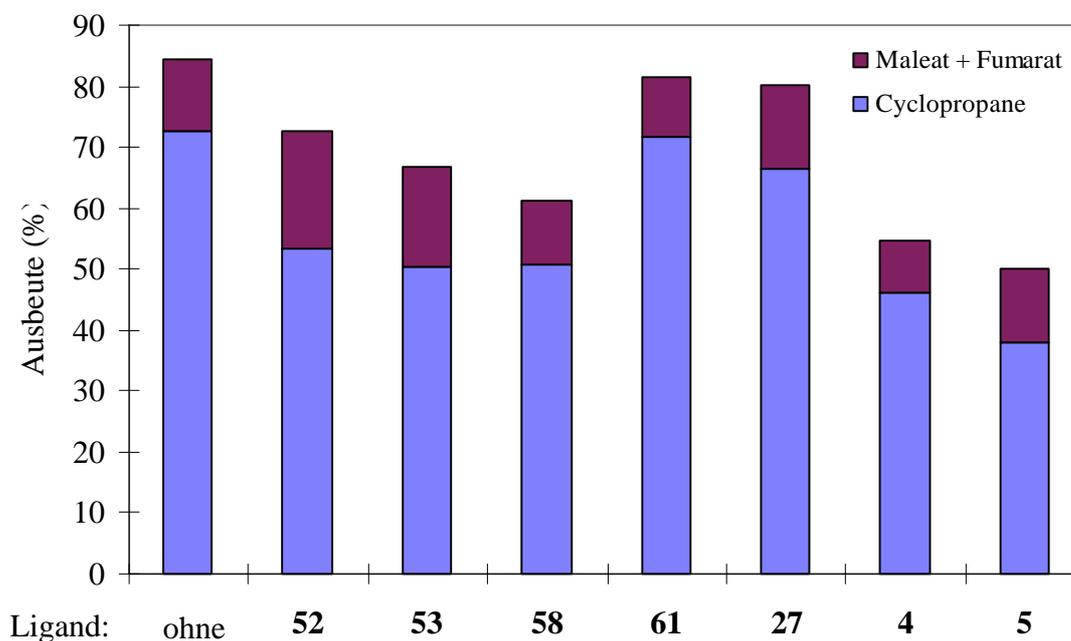


Abb. 6-11: Ausbeuten bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit EDA **94**

Der Rückgang der Ausbeuten und die Zunahme des Anteils der Nebenprodukte beim Übergang von der Reaktion ohne Ligand zur Reaktion mit Ligand läßt sich mit einer verminderten Reaktivität des komplexierten Kupfer(I)-ions begründen. Während bei der Reaktionen ohne Ligand die Reaktion des Kupfercarbenoids mit dem Alken noch so schnell ist, daß die konkurrierende Dimerisierungsreaktion mit der Diazoverbindung gerade 12 % Ausbeute erreicht, scheint besonders bei der Verwendung der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52** und **53** als Liganden die Reaktion der sterisch stark abgeschirmten Carbenoide mit den Alkenen langsamer zu verlaufen, so daß der Anteil an Nebenprodukten zunimmt.

Auffällig sind die relativ hohen Ausbeuten bei der Verwendung des zweifach methylenierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **61** und des sterisch relativ anspruchslosen Neocuproins (**27**). Diese erreichen mit 82 % (**61**) und 80 % (**27**) fast die Ausbeuten der Reaktion ohne Ligand (84 %). Man könnte vermuten, daß hier die Reaktion an nicht komplexierten Kupfer(I)-ionen stattfindet. Kinetische Untersuchungen zur Reaktionsgeschwindigkeit waren aber nicht Gegenstand dieser Arbeit und stehen daher noch aus.

Vom Neocuproin (**27**) ist bekannt, daß es 2:1-Komplexe (Ligand:Metall, L:M) mit Kupfer-(I)-Ionen bilden kann, die katalytisch inaktiv sein dürften. Bei einem Einwaageverhältnis von 1.1 : 1 (L:M) könnte somit nicht komplexiertes Kupfer in der Reaktionslösung vorhanden gewesen sein, an dem dann die Reaktion stattgefunden hätte.

Zur Untersuchung dieses Sachverhalts wurde die Cyclopropanierung von Styrol mit verschiedenen Verhältnissen Kupfer:Ligand **27** durchgeführt. Tabelle 6-2 zeigt einen Überblick über die Ausbeuten der Cyclopropane und deren *cis/trans*-Verhältnisse bei der Verwendung von verschiedenen Kupfer-(I):Neocuproin (**27**)-Verhältnissen.

Tabelle 6-2: Ausbeuten und *cis/trans*-Verhältnisse der Cyclopropane **102** aus der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit EDA **94** unter Verwendung verschiedener Kupfer-(I):Neocuproin (**27**)-Verhältnisse

Verhältnis Cu ⁺ : 27	1:0	1:1	1:1.2	1:1.4	1:1.6	1:1.8	1:2
Ausb. 102 (%)	73	67	56	59	62	79	72
<i>cis</i> : <i>trans</i> 102	38 : 62	39 : 61	34 : 66	34 : 66	34 : 66	34 : 66	34 : 66

Die Ausbeuten bei den Reaktionen mit Ligand liegen bis auf eine Ausnahme alle etwas unter der Reaktion ohne Ligand, das heißt, auch hier wird die Reaktivität des Kupfers durch die Komplexbildung herabgesetzt. Betrachtet man das *cis/trans*-Verhältnis der Produkte, so fällt auf, daß sobald ein leichter Überschuß an Ligand **27** vorhanden ist, die Selektivität konstant bleibt. Hieraus läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß alle Kupfer-(I)-Ionen komplexiert sind und keine freien Cu-(I)-Ionen mehr in der Lösung vorliegen. Das ab einem leichten Ligandüberschuß konstante *cis/trans*-Verhältnis kann nur damit erklärt werden, daß die 2:1-Komplexe wie erwartet katalytisch inaktiv sind und die Reaktion nur an den 1:1-Komplexen stattfindet.

Um sicherzustellen, daß auch bei den neuen konkaven 1,10-Phenanthrolinen auf Calix[6]arenbasis **52**, **53**, **58** und **61** nur 1:1-Komplexe als katalytisch aktive Spezies vorliegen, wurde die Cyclopropanierung von Styrol (**100**) auch mit verschiedenen Kupfer-(I):Ligand **52**-Verhältnissen untersucht.

Tabelle 6-3: Ausbeuten und *cis/trans*-Selektivität der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit verschiedenen Kupfer-(I):Ligand **52**-Verhältnissen

Verhältnis Cu ⁺ : 52	1:0	1:0.1	1:0.25	1:0.5	1:0.75	1:1	1:1.25	1:1.5	1:2
Ausb. 102 (%)	84	73	86	64	54	70	39	50	62
<i>cis</i> : <i>trans</i> - 102	38:62	38:62	43:57	45:55	48:52	68:32	66:34	66:34	65:35

Wie aus Tabelle 6-3 ersichtlich wird, gehen auch hier bei steigendem Ligandeinsatz die Ausbeuten zurück. Betrachtet man die Stereoselektivität, so zeigt sich, daß mit steigendem Cu-(I):Ligand-Verhältnis der Anteil an *cis*-**102** im Vergleich zu der Reaktion ohne Ligand zunimmt. Sobald das Metall:Ligand-Verhältnis die 1:1-Marke überschritten hat, zeigt sich eine deutlicher Überschuß des *cis*-Cyclopropans **102a**. Dieses Verhalten zeigt, daß auch hier ein 1:1-Komplex verantwortlich für die Katalyse ist, während unkomplezierte Kupfer-(I)-ionen für die Katalyse keine Rolle mehr spielen. Die Bildung von 1:1-Komplexen ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kap. 5.

6.4.2 Diastereoselektivitäten

In Kap. 6.4.1 konnte gezeigt werden, daß die Cu-(I)-Ligand-Komplexe die Cyclopropanierungsreaktion ebenso katalysieren können wie freie Kupfer-(I)-ionen. Ebenso konnte anhand der Liganden **27** und **52** gezeigt werden, daß 1:1-Komplexe die reaktive Spezies in dieser Reaktion sind.

Interessanter als die Ausbeuten der einzelnen Cu-(I)-Komplexe sind aber die Stereoselektivitäten der verwendeten 1,10-Phenanthrolin-Liganden.

Abb. 6-12 gibt die *cis/trans*-Verhältnisse der Cyclopropanierungsversuche von Styrol mit Diazoessigsäureethylester (**94**) wieder. Deutlich zu erkennen ist, daß ohne Ligand ein signifikanter Überschuß des *trans*-Produktes besteht.

Der Einfluß der eingesetzten Liganden ist ganz unterschiedlich. Neocuproin (**27**) erreicht ein *cis/trans*-Verhältnis von 39:61, die beiden konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** erzielen mit Werten von 36:64 und 34:66 ähnliche Ergebnisse. Diese 1,10-Phenanthrolinliganden verschieben das *cis/trans*-Verhältnis der Reaktion ohne Ligand von 38:62 also noch weiter zugunsten des *trans*-Cyclopropans **102b** und entsprechen in ihrer

Stereoselektivität somit den bereits von Hagen untersuchten konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit Arylbrückenköpfen **11** [22, 175].

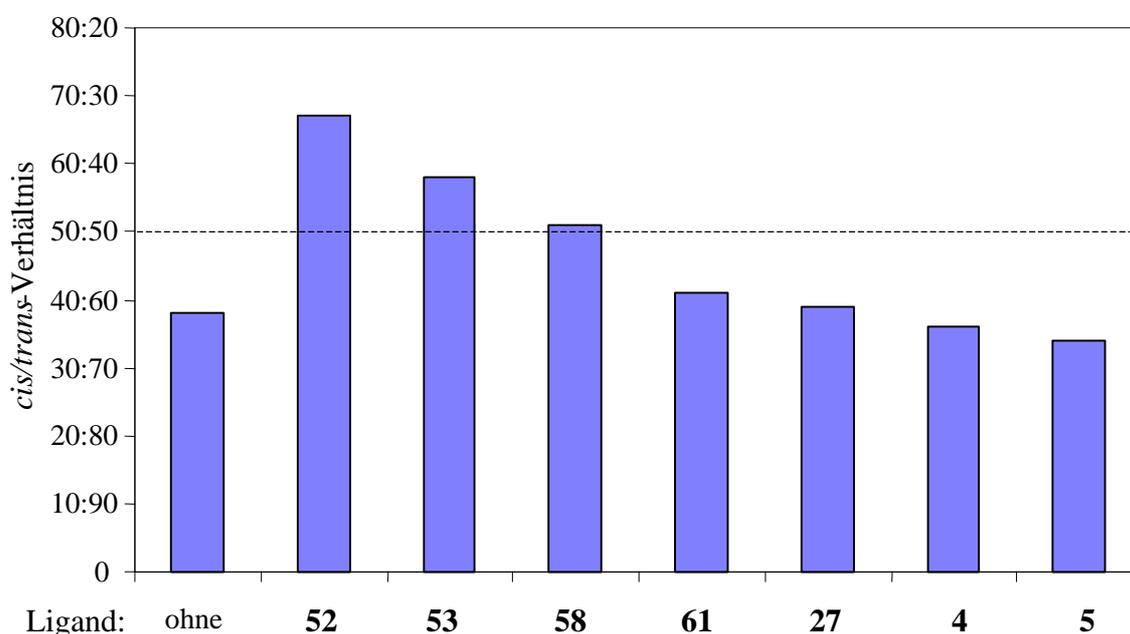


Abb. 6-12: Stereoselektivität der untersuchten Liganden bei Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit EDA **94**

Ein ganz anderes Verhalten zeigen die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58**. Diese Liganden zeigen mit *cis/trans*-Verhältnissen von 67:33, 58:42 und 51:49 eine deutliche Steuerung der Reaktion zum *cis*-Cyclopropan **102a**. Offensichtlich wird beim Einsatz der Liganden auf Calix[6]arenbasis der zum *trans*-Produkt führende Übergangszustand diskriminiert.

Eine Ausnahme bildet auch hier wieder das zweifach methylenierte 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **61**. Dieser Ligand zeigt mit einem *cis/trans*-Verhältnis von 41:59 im Vergleich zu der Reaktion ohne Liganden nur einen ganz geringen Einfluß auf die Stereochemie der Reaktion. Zieht man nun noch die im vorigen Kapitel angesprochene, zur Reaktion ohne Ligand fast identische Ausbeute beim Einsatz des Liganden **61** in Betracht, so bleibt nur der Schluß, daß die Cyclopropanierungsreaktion hier offenbar nicht am Kupfer(I) **61**-Komplex abläuft. Das zweifach methylenierte 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren ist offenbar für diese Katalyse sterisch schon zu stark abgeschirmt, so daß die Reaktion wahrscheinlich an nicht komplexierten bzw. an wieder aus dem Komplex abdissoziierten Kupfer(I)-ionen abläuft.

6.4.3 Cyclopropanierung von Styrol mit SiDA 99

Durch den Einsatz des am α -Kohlenstoffatom silylierten α -(Trimethylsilyl)diazocessigsäureethylesters (**99**) als Diazokomponente in der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) sollte der einfache und schnelle Aufbau höherfunktionalisierter Cyclopropane möglich sein.

Die Cyclopropanierung von Styrol mit SiDA **99** wurden ohne Ligand, mit dem 1,10-Phenanthrolin-Liganden mit Aryl-Brückenköpfen **11** und mit dem konkaven 1,10-Phenanthrolin auf Calix[6]arenbasis **52** durchgeführt.

Überraschend entstanden hier vier statt der erwarteten zwei Produkte. Zwei der Produkte konnten durch Vergleich der Retentionszeiten im GC und GC/MS-Analyse als die desilylierten *cis*- bzw. *trans*-2-Phenylcyclopropancarbonsäureethylester (**102a** bzw. **102b**) identifiziert werden. Bei den anderen beiden Produkten handelt es sich laut GC/MS-Analyse tatsächlich um die erwarteten silylierten Cyclopropane **104**. Eine genaue Zuordnung der Stereoisomere war aus den GC/MS-Daten leider nicht möglich. Aufgrund der geringen Ausbeuten für **104** und der geringen Stereoselektivität der verwendeten Liganden wurde auf die Isolierung der Produkte und Zuordnung durch NMR-Analyse verzichtet. Die beiden Isomere von **104** werden im folgenden daher mit Produkt **C** und **D** bezeichnet.

Tabelle 6-4: Ausbeuten und Stereoselektivität der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit SiDA **99**

Ligand	ohne	11	52
Ausb. 102 (%)	6	16	8
<i>cis</i> : <i>trans</i> 102	52 : 48	41 : 59	78 : 23
Ausb. 104 (%)	18	1	6
C : D	74 : 26	75 : 25	76 : 24
Σ zurückisolierter SiDA 99 (%)	41	64	54

Aus Tabelle 6-4 wird deutlich, daß die Reaktivität von SiDA **99** im Vergleich zu der von EDA **94** deutlich geringer ist. Eine geringere Reaktivität ist zwar erwartet worden, die niedrigen Ausbeuten an Cyclopropanen, insbesondere an Produkt **104**, sind trotzdem überraschend.

Der geringe Einfluß der eingesetzten Liganden auf das Stereoisomerenverhältnis zeigt, daß die Ester- und die Silylgruppe offenbar einen ähnlichen Raumbedarf haben, so daß keiner der zu den beiden Stereoisomeren führenden möglichen Übergangszustände durch den Einsatz der Liganden **11** und **52** gegenüber der Reaktion ohne Ligand bevorzugt wird.

Die desilylierten Cyclopropane **102** werden offenbar nicht aus den silylierten Cyclopropanen **104** gebildet, denn die Stereoselektivität der auftretenden desilylierten Produkte läßt sich nur damit erklären, daß die Trimethylsilylgruppe schon vor der Cyclopropanierung aus der Diazoverbindung **99** entfernt wurde, da die hier beobachteten Werte denen der Reaktion mit EDA **94** sehr ähnlich sind (s. Kap. 6.4.2).

6.5 Cyclopropanierung weiterer Alkene mit EDA **94**

Nachdem der Einsatz der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** unerwartete Ergebnisse bei der Cyclopropanierung von Styrol mit EDA **94** gebracht hatte, sollte untersucht werden, ob sich diese Ergebnisse auch auf andere Alkene übertragen lassen.

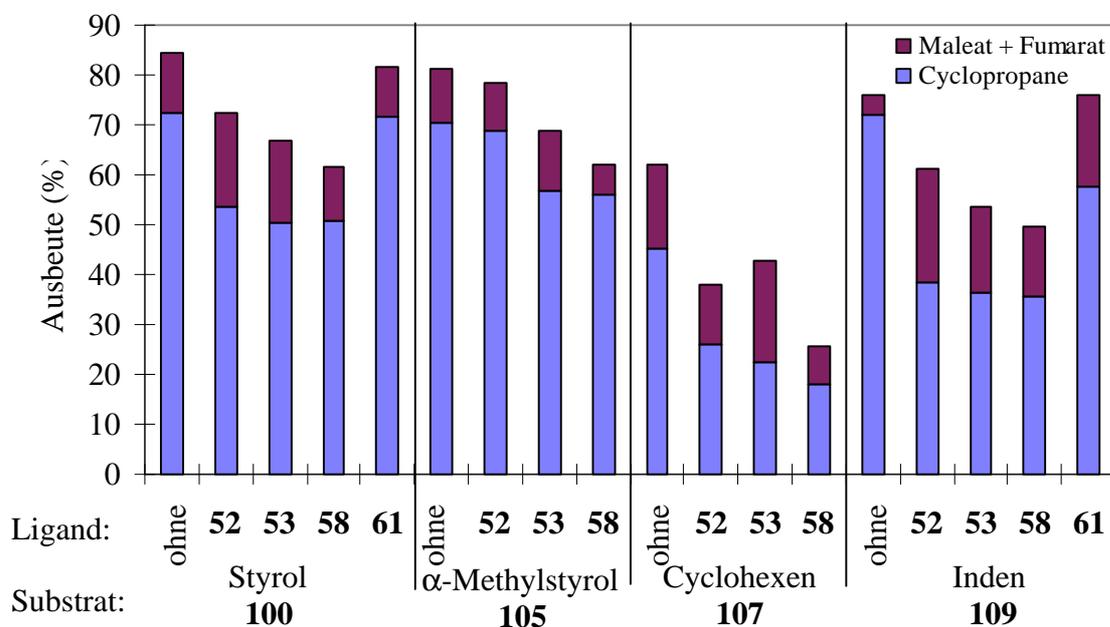


Abb. 6-13: Ausbeuten bei der Cyclopropanierung von Alkenen unter Verwendung von Diazoessigsäureethylester (**94**) in Abhängigkeit von den verschiedenen Liganden

In Abb. 6-13 sind die Ausbeuten der mit Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat katalysierten Cyclopropanierung verschiedener Alkene mit Diazoessigsäureethylester in Abwesenheit oder Gegenwart der verschiedenen Liganden auf Calix[6]arenbasis zusammengestellt. Zum Vergleich sind die Ergebnisse des Styrols hier noch einmal mit aufgeführt. Man erkennt, daß sich alle eingesetzten Alkene mit Diazoessigsäureethylester (**94**) cyclopropanieren lassen.

Die Ausbeuten der Reaktionen ohne Ligand lagen, abgesehen vom Cyclohexen, mit 75 % bis 85 % im sehr guten Bereich, trotz der Reaktionsführung im Batchansatz. Der Anteil der Cyclopropanderivate lag dabei in der Regel über 70 %, der Anteil der Nebenprodukte Diethylmaleat und Diethylfumarat zwischen 4 und 12 %. Eine Ausnahme bildet Cyclohexen mit einer Gesamtausbeute von 62 %, bestehend aus 45 % Cyclopropanen sowie 17 % Maleat und Fumarat.

Bei der Verwendung der überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** als Liganden für das Kupfer-(I)-ion gingen die Gesamtausbeuten zwar wie schon beim Styrol beobachtet im Vergleich zu den Reaktionen ohne Liganden zurück, die katalytische Aktivität des Kupfer-(I)-ions blieb aber auch hier erhalten. Die Gesamtausbeuten dieser Reaktionen lagen zwischen 53 % und 78 %. Auch hier bildete Cyclohexen eine Ausnahme mit Ausbeuten von 38 % bzw. 49 %.

Beim Inden konnte, wie auch schon beim Styrol, bei der Verwendung der Calix[6]arene **52**, **53** und **58** als Ligand im Vergleich zu den Reaktionen ohne Ligand ein Ansteigen des Anteils der Nebenprodukte verzeichnet werden, während beim α -Methylstyrol (**105**) und Cyclohexen (**107**) der Anteil der Nebenprodukte nahezu konstant blieb. Beim Inden (**109**) stieg der Anteil der Nebenprodukte auf fast das Fünffache von 4 % auf rund 20 %.

Die Reaktivität des methylenierten Calix[6]aren-Liganden **61** ist auch hier wieder auffällig. Die Ausbeute bei der Cyclopropanierung des Indens mit Ligand **61** erreicht fast den Wert der Reaktion ohne Ligand. Lediglich das Verhältnis von Cyclopropanen zu Nebenprodukten ist etwas verschoben. Zieht man die Stereoselektivität von **61** (s. Abb. 6-14) mit in Betracht, so ergibt sich auch beim Inden der gleiche Schluß wie für Styrol. Die Reaktion findet offenbar nicht am Kupfer-(I) **61**-Komplex, sondern an nicht komplexierten Kupfer-(I)-ionen statt. Durch die Einführung der Acetalbrücken in das 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren wird das aktive Zentrum im Komplex offenbar sterisch so stark abgeschirmt, daß hier keine Reaktion mehr stattfindet und die Reaktivität und Selektivität des Kupfer-(I) **61**-Komplexes zusammenbricht.

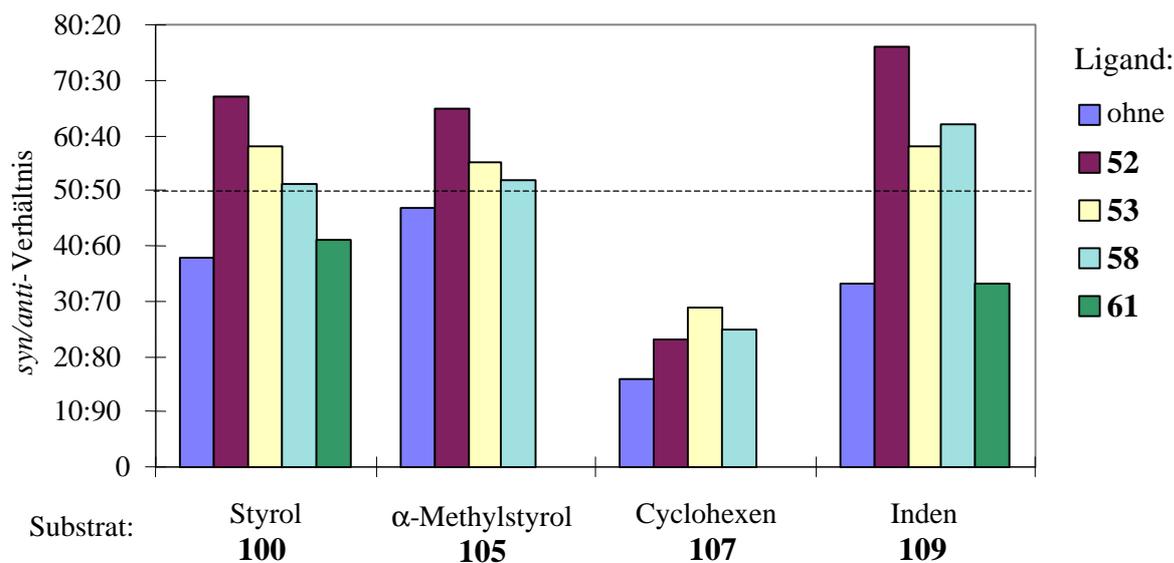


Abb. 6-14: Diastereomerenverhältnisse der Cyclopropane bei der Verwendung von Diazoessigsäureethylester (**94**) in der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen mit und ohne komplexbildende Liganden.

Abb. 6-14 gibt die *syn/anti*-Verhältnisse der mit Diazoessigsäureethylester ausgeführten Versuche wieder. Deutlich zu erkennen ist, daß ohne Ligand bei allen verwendeten Substraten das *anti*-Produkt überwog. Durch den Einsatz der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calixarene **52**, **53** und **58** als Liganden konnte das *syn/anti*-Verhältnis bei diesen Reaktionen signifikant verändert werden. Wie schon erwähnt, stieg beim Styrol das *syn/anti*-Diastereomerenverhältnis unter Verwendung von Ligand **52** auf 67:33, bei Verwendung von **53** auf 58:42 und bei Verwendung von Ligand **58** auf 51:49. Beim α -Methylstyrol war mit *syn/anti*-Verhältnissen von 65:35 bzw. 55:45 und 52:48 ein ähnlicher Effekt zu beobachten, wenn auch nicht ganz so deutlich ausgeprägt.

Am deutlichsten war die Änderung des *syn/anti*-Verhältnisses bei der Umsetzung von Inden unter Verwendung des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** als Ligand. Hier stieg das Diastereomerenverhältnis von 33:67 bei der Reaktion ohne Ligand auf 76:24 zugunsten des *syn*-Produkts **111a**, während bei der Verwendung von **53** nur ein Verhältnis von 58:42 erreicht wurde.

Das mit vier Methoxy-Gruppen substituierte 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **58** ist bei der Cyclopropanierung von Inden anders als beim Styrol und α -Methylstyrol etwas *syn*-selektiver als Ligand **53** und erreicht ein *syn/anti*-Verhältnis von 62:38.

Beim Cyclohexen wurde das Diastereomerenverhältnis nicht wie bei den anderen Substraten zugunsten des *syn*-Produktes umgekehrt. Der Trend zur Bevorzugung des *syn*-Produktes ist aber trotzdem am Anstieg des *syn/anti*-Verhältnisses von 16:84 auf 29:71 (Ligand **53**) zu erkennen.

Noch deutlicher wird der Rückgang der *anti*-Produkte, wenn zusätzlich die *syn/anti*-Verhältnisse für die Nebenprodukte betrachtet werden. In Abb. 6-15 sind diese wiedergegeben. Auch erkennt man hier, daß bei allen Substraten die Reaktionen ohne Ligand nur geringe Werte für die *syn/anti*-Selektivität aufweisen. Bei allen Reaktionen mit Ligand stieg dagegen das Verhältnis von Maleat zu Fumarat deutlich an. Im Vergleich zu den anderen Substraten bildet Cyclohexen unter Verwendung von Ligand **53** eine Ausnahme. Hier erreichte das Maleat/Fumarat-Verhältnis mit 87:14 einen deutlich höheren Wert als bei der Verwendung der anderen Calix[6]aren-Liganden. Bei allen anderen Substraten wurden dagegen mit Ligand **52** sowohl bei den Cyclopropanen wie auch den Nebenprodukten die höchsten *syn*-Anteile erzielt.

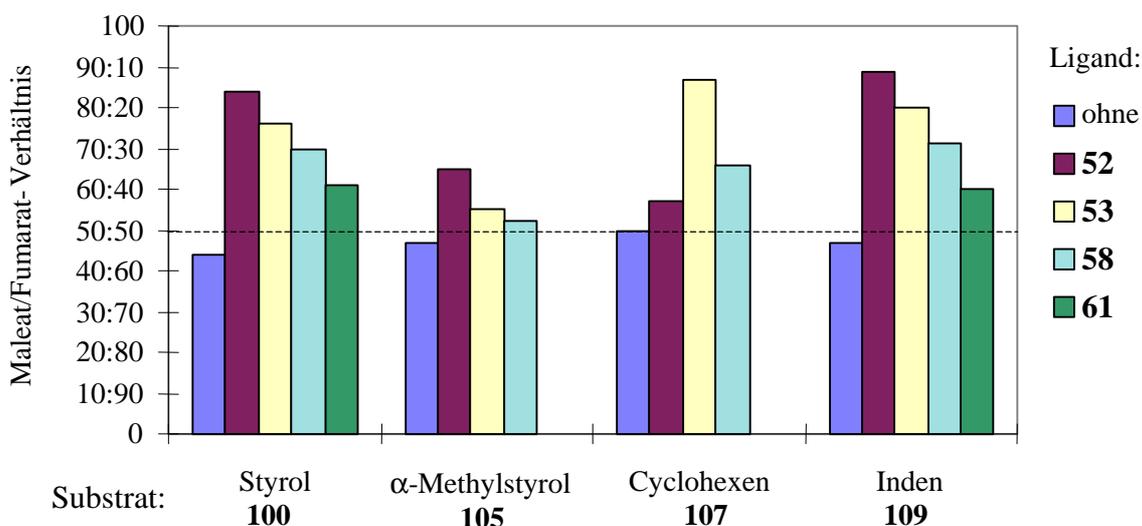


Abb. 6-15: Isomerenverhältnisse der Nebenprodukte bei der Verwendung von Diazoessigsäureethylester (**94**) in der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen mit und ohne komplexbildende Liganden.

Die Bevorzugung der *syn*-Isomere in der Cyclopropanierung der untersuchten Alkene unterscheidet die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** von den anderen konkaven 1,10-Phenanthrolinen **4**, **5** und **11**, die eine leichte bis sehr deutliche Präferenz für die *anti*-Isomere zeigen ^[22, 175].

Um weitere Erkenntnisse über den Reaktionsmechanismus und den Einfluß der Diazokomponente auf die Reaktivität und Selektivität dieser Reaktion zu gewinnen, wurde zusätzlich zu den Alkenen auch die Größe des Diazoessigsäurealkylesters variiert.

6.6 Cyclopropanierung mit anderen Diazoessigsäurealkylestern

Literaturrecherchen ^[22, 147, 148] zeigen, daß bei der Cyclopropanierung von Alkenen höhere *anti*-Selektivitäten erreicht werden, wenn Diazoverbindungen mit einem größeren Alkylrest als Ethyl verwendet werden. In einem Analogieschluß könnte man daher vermuten, daß ein kleinerer Alkylrest zu einer höheren *syn*-Selektivität führt. Zur Klärung dieser Frage wurden die Cyclopropanierungsreaktionen sowohl mit dem größeren Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**98**) als auch mit dem kleineren Diazoessigsäuremethylester (**93**) durchgeführt.

Da die Stereoselektivität der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** bei den mit EDA **94** cyclopropanierten Alkenen Styrol (**100**) und Inden (**109**) am größten war, und um den Einfluß der Diazokomponente auf die Reaktion einschätzen zu können, wurden diese beiden Alkene auch mit den anderen Diazoessigsäurealkylestern umgesetzt.

6.6.1 Cyclopropanierung mit TBDA

In Abb. 6-16 sind die Ausbeuten der mit Kupfer-(I)-ionen katalysierten Cyclopropanierung von Styrol und Inden unter Verwendung von Diazoessigsäure-*tert*-butylester wiedergegeben. Auch hier lagen die Ausbeuten der Reaktionen ohne Ligand deutlich über denen der Reaktionen mit Ligand.

Die Ausbeuten der Reaktion von Styrol bzw. Inden ohne Ligand sind auch hier mit 84 % bzw. 79 % trotz Batchansatz sehr gut. Der Anteil der Cyclopropane bei den Reaktionen ohne Ligand lag ähnlich wie bei der Verwendung von EDA **94** bei 73 % bzw. 66 %. Der Anteil der Nebenprodukte war mit 12 % bzw. 13 % ebenfalls sehr ähnlich zu den Ausbeuten bei der Verwendung von Diazoessigsäureethylester (**94**). Die Größe des Esters hat offenbar nur geringen Einfluß auf die Reaktivität der unkomplexierten Kupfercarbenoide.

Bei den Reaktionen mit Ligand gingen auch bei der Verwendung von Diazoessigsäure-*tert*-butylester die Ausbeuten zurück. Beim Styrol ging die Gesamtausbeute je nach Ligand auf Werte zwischen 67 % und 40 % zurück, wobei sich die 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** wieder als unreaktiver als die Liganden auf Calix[6]aren-basis **52**, **53** und **58** erwiesen.

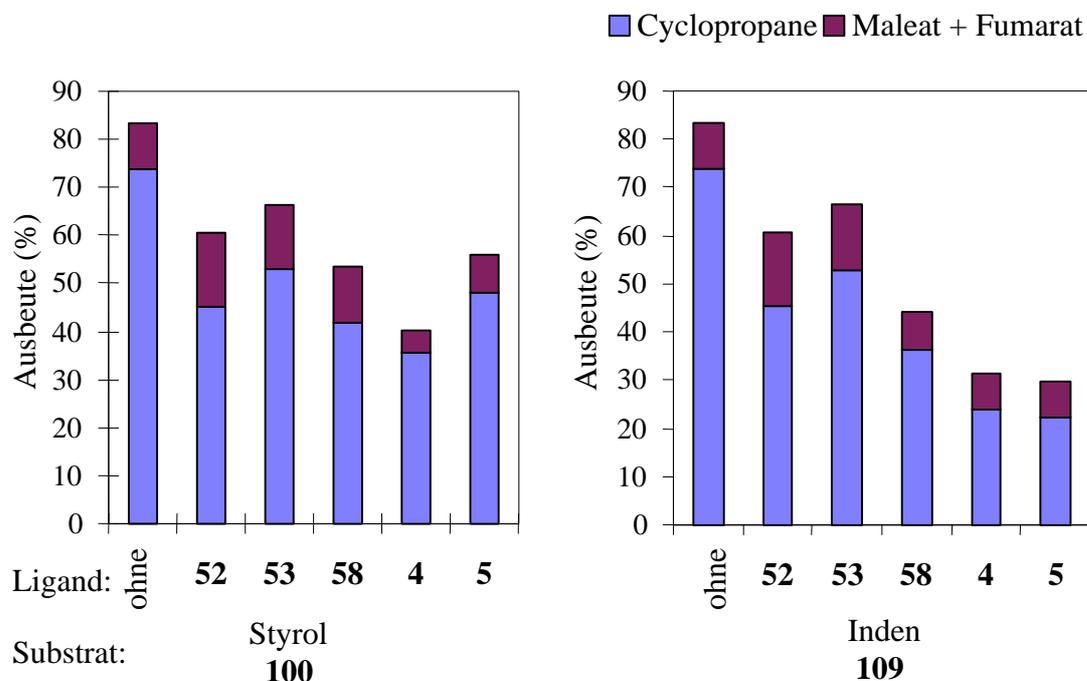


Abb. 6-16: Ausbeuten bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) und Inden (**109**) unter Verwendung von TBDA **98** in Abhängigkeit von verschiedenen Liganden

Beim Inden ist dieser Trend noch ausgeprägter, insgesamt ist die Reaktivität der Kupfer(I)-Ligand-Komplexe hier aber recht ähnlich wie beim Styrol. Die Ausbeute an Nebenprodukten lag bei den Versuchen mit Diazoessigsäure-*tert*-butylester zwischen 5 % und 16 % beim Styrol (**100**) und 8 % bis 14 % beim Inden (**109**). Bei der Verwendung von Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**98**) scheint also, anders als bei der Verwendung von EDA **94**, die Nebenproduktbildung durch den Einsatz von Liganden nicht zuzunehmen.

Betrachtet man die Stereoselektivität dieser Reaktion, so erkennt man auch hier ein ähnliches Verhalten wie bei der Reaktion mit EDA **94**. Abb. 6-17 zeigt die *syn/anti*-Verhältnisse für die Cyclopropane **103** und **112**. Die Versuche mit Diazoessigsäure-*tert*-butylester ergaben ebenfalls eine Bevorzugung der *syn*-Produkte beim Einsatz der überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** als Liganden, auch wenn die Werte etwas geringer ausfallen als bei der Verwendung von Diazoessigsäureethylester (**94**).

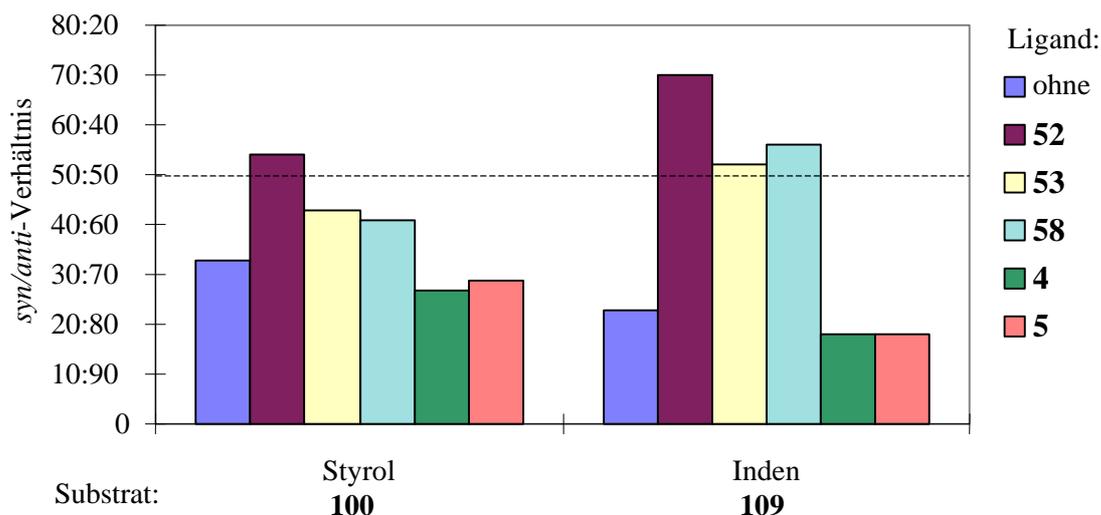


Abb. 6-17: Diastereomerenverhältnisse der Cyclopropane **103** und **112** bei der Verwendung von TBDA **98** in der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung mit und ohne komplexbildende Liganden

Bei der Verwendung der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** zeigt sich wie bei der Verwendung von EDA **94** in dieser Reaktion eine Bevorzugung der *anti*-Produkte, die mit *syn/anti*-Verhältnissen von 27:73 bzw. 29:71 beim Styrol (**100**) und 18:82 für beide Liganden beim Inden (**109**) auch deutlich höher ausfallen als bei den Reaktionen mit EDA.

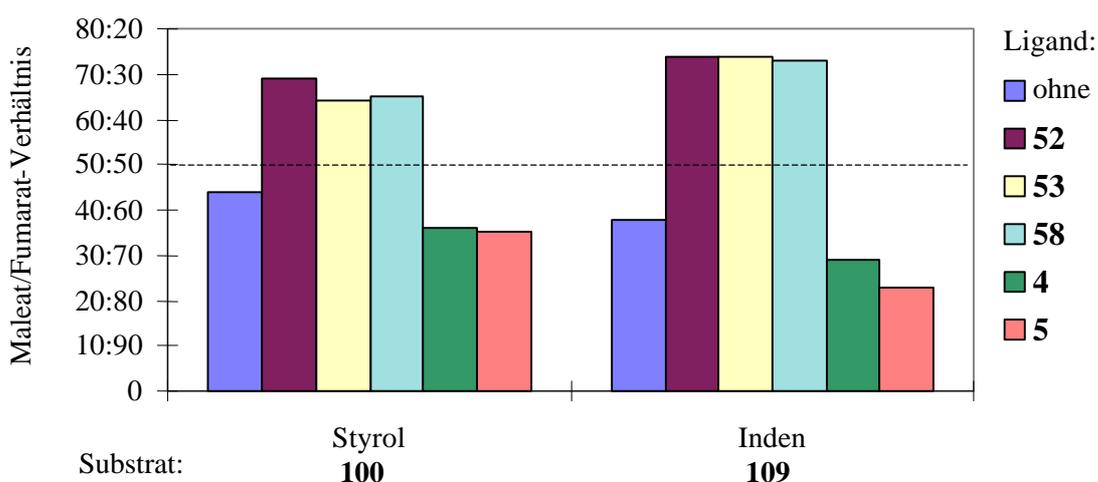


Abb. 6-18: Isomerenverhältnisse der Nebenprodukte bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) und Inden (**109**) mit TBDA **98** in der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung mit und ohne komplexbildende Liganden

Die Isomerenverhältnisse der Nebenprodukte sind bei der Verwendung von Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**98**) den Ergebnissen für die Cyclopropane **103** und **112** sehr ähnlich. Wie erwartet zeigen die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** eine deutliche Bevorzugung des *syn*-Isomers Maleinsäure-di-*tert*-butylester, während bei den konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** der Anteil des Fumarsäureesters überwiegt. Beim Inden (**109**) ist dieses Verhalten wiederum deutlicher ausgeprägt als beim Styrol (**100**).

Die Bevorzugung der *anti*-Isomere bzw. die geringere *syn*-Selektivität, die sich bei der Verwendung des größeren *tert*-Butylesters ergibt, ist in Übereinstimmung mit den bereits erwähnten Literaturdaten ^[22, 147, 148]. Zu klären blieb nun, ob sich die Voraussage für den kleineren Diazoessigsäuremethylester (MDA **93**) bewahrheiten würde, und durch den Einsatz von MDA **93** in den Cyclopropanierungsreaktionen mit den konkaven 1,10-Phenanthrolinen auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** als Komplex-Ligand eine deutlich höhere *syn*-Selektivität zu erreichen wäre als durch den Einsatz von EDA **94** und TBDA **98**.

6.6.2 Cyclopropanierung mit MDA

Die Versuche zur Cyclopropanierung von Styrol und Inden mit MDA **93** wurden analog zu den schon beschriebenen Versuchen der Cyclopropanierung mit EDA **94** und TBDA **98** mit den auch dort verwendeten Liganden durchgeführt. Abb. 6-19 zeigt einen Überblick über die Ausbeuten bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) und Inden (**109**) unter Verwendung von Diazoessigsäuremethylester (**93**) in Abhängigkeit von den verschiedenen Liganden.

Ähnlich wie bei den Reaktionen mit den anderen Diazoessigestern gilt auch hier, daß die Reaktionen mit Ligand geringere Ausbeuten als die Reaktion ohne Ligand aufweisen. Allerdings zeigen sich bei der Verwendung von MDA **93** zwei wesentliche Unterschiede.

Zum einen zeigen die konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** hier, anders als bei den beiden anderen Diazoestern, höhere Ausbeuten als die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58**, zum anderen ist die Ausbeute an Nebenprodukten hier wesentlich geringer. Beim Styrol lag der Anteil der Nebenprodukte bei ca. 1 %, und damit im Fehlerbereich dieser Meßmethode, so daß diese Werte hier nicht betrachtet werden. Beim Inden läßt sich zu den Nebenprodukten ebenfalls keine quantitative

Aussage treffen, da hier die Nebenprodukte im GC nicht vom Edukt Inden getrennt werden konnte. Der Trend dürfte aber ähnlich wie beim Styrol sein.

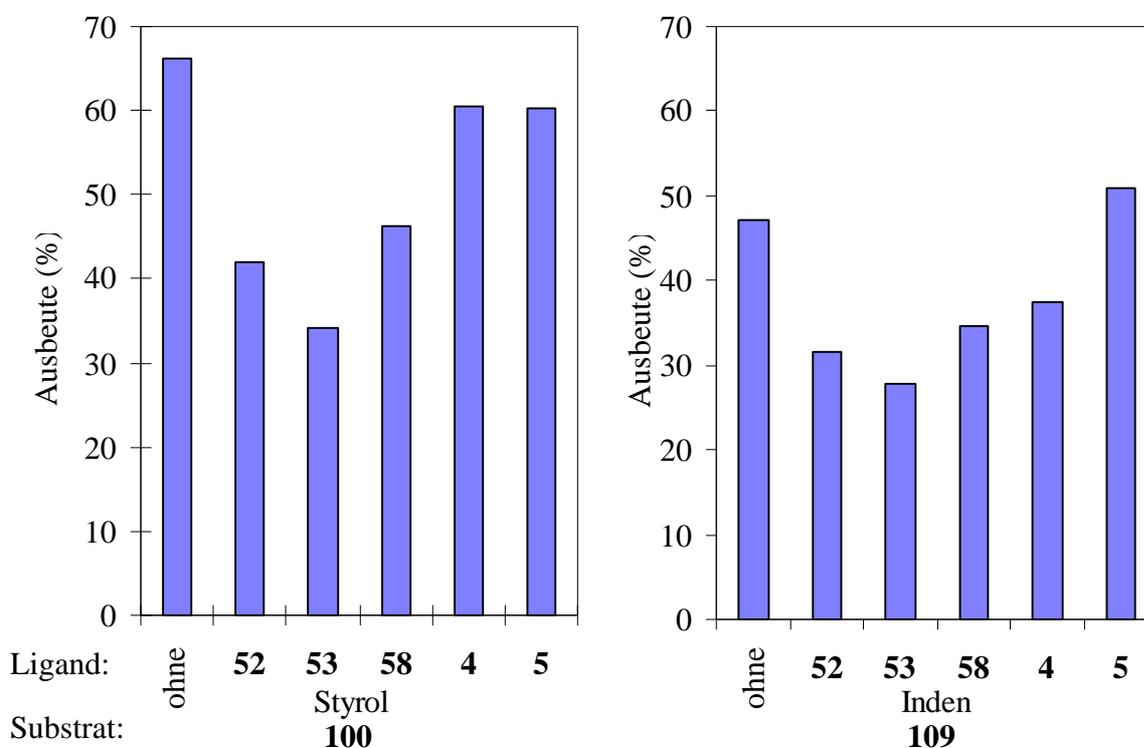


Abb. 6-19: Ausbeuten der Cyclopropane **101** bzw. **110** bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) und Inden (**109**) unter Verwendung von Diazoessigsäuremethylester (**93**) in Abhängigkeit von verschiedenen Liganden

Bei den Stereoselektivitäten (s. Abb. 6-20) ergaben sich hier tatsächlich die erwarteten höheren *syn*-Selektivitäten. Die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** lieferten mit *syn/anti*-Verhältnissen von 74:26, 64:36 und 54:46 beim Styrol und 86:14, 69:31 und 67:33 beim Inden deutliche Überschüsse der *syn*-Produkte und das, obwohl auch hier die Reaktion ohne Ligand mit *syn/anti*-Verhältnissen von 43:57 beim Styrol bzw. 33:67 beim Inden eine deutliche Bevorzugung der *anti*-Produkte aufweist.

Auch die konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** zeigen ein zu den Versuchen mit EDA und TBDA analoges Verhalten. Mit *syn/anti*-Verhältnissen von 40:60 bzw. 39:61 beim Styrol (**100**) und 28:72 bzw. 29:71 beim Inden (**109**) sind diese Liganden leicht *trans*- bzw. *exo*-selektiv. Die Selektivität dieser Liganden ist hier etwas geringer als bei den anderen Diazoestern, was ebenfalls dem erwarteten Verhalten entspricht.

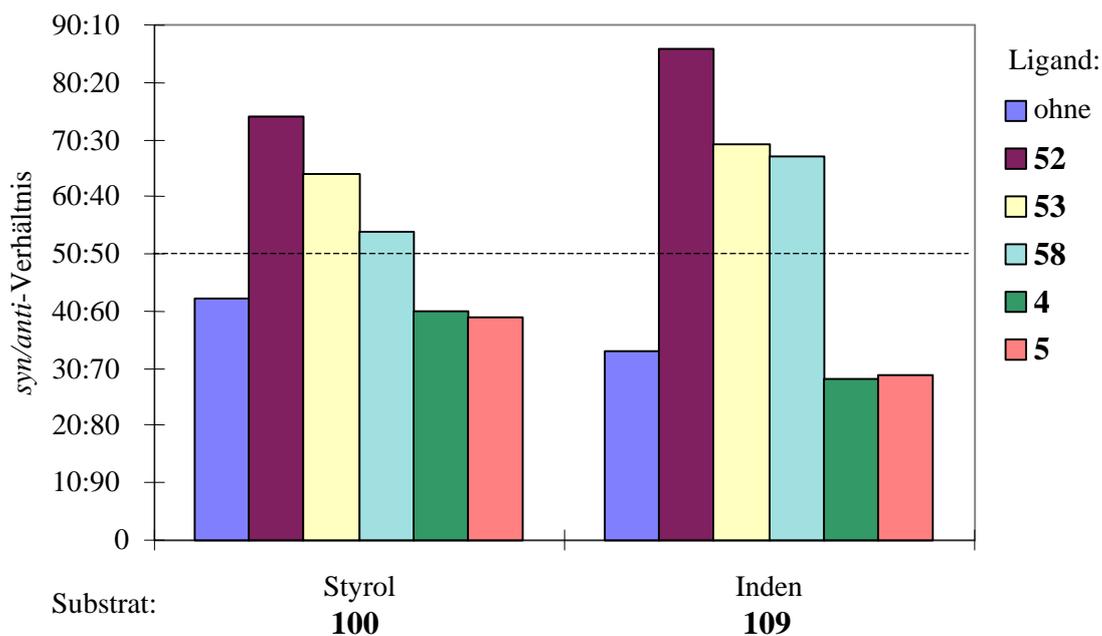


Abb. 6-20: Diastereomerenverhältnisse der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) und Inden (**109**) bei der Verwendung von MDA **93** mit und ohne komplexbildende Liganden

Festzuhalten bleibt also, daß durch die Verwendung von kleinen Diazoessigsäurealkylestern wie MDA **93** der Anteil der *syn*-Produkte in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen bei der Verwendung von konkaven 1,10-Phenanthrolinen auf Calix[6]arenbasis wie **52**, **53** und **58** deutlich gesteigert werden kann. Diese Erkenntnis ist wichtig für die Überlegungen zu einem möglichen Reaktionsmechanismus.

6.7 Vergleich der Diastereoselektivitäten von MDA 93, EDA 94 und TBDA 98

Aus dem Vergleich der mit MDA 93, EDA 94 und TBDA 98 erzielten Selektivitäten bei der Cyclopropanierung von Styrol (100) und Inden (109) mit und ohne komplexbildende Liganden lassen sich verschiedene Schlüsse ableiten, die den Reaktionsmechanismus verstehen helfen.

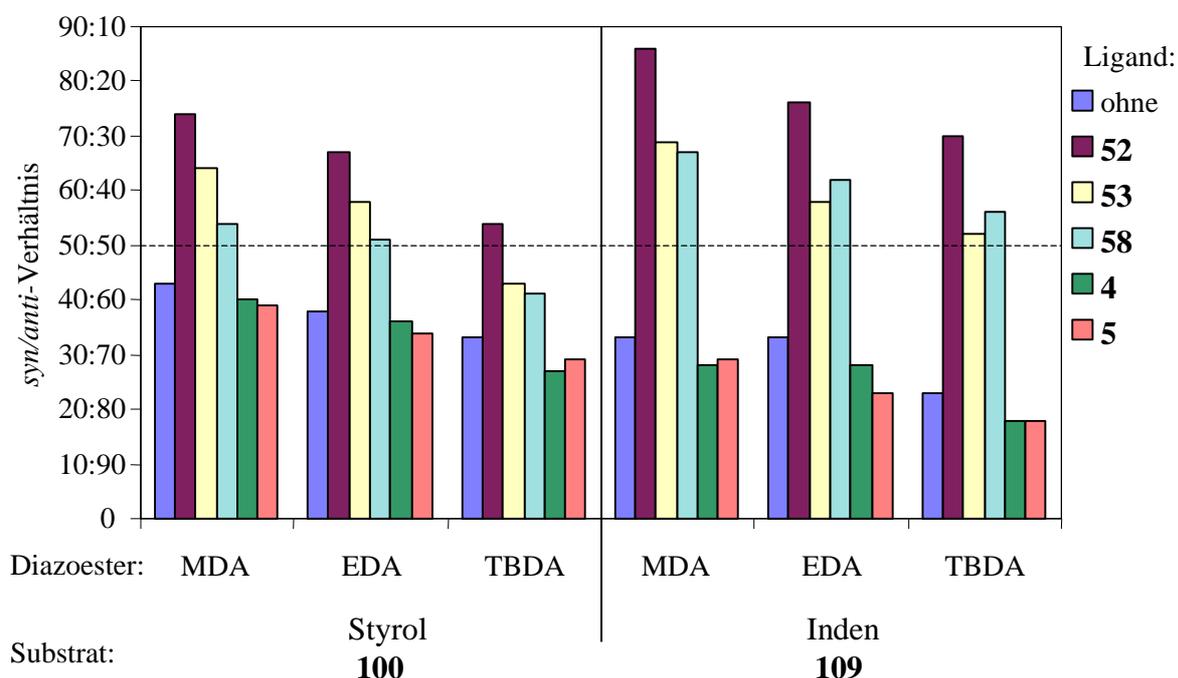


Abb. 6-21: Vergleich der mit MDA 93, EDA 94 und TBDA 98 erzielten Selektivitäten bei der Cyclopropanierung von Styrol (100) und Inden (109) mit und ohne komplexbildende Liganden

Aus Abb. 6-21 wird zunächst deutlich, daß Inden (109) immer extremere Stereoselektivitäten liefert als Styrol (100). Verglichen mit den Ergebnissen des Indens (109) liegen die *syn/anti*-Verhältnisse des Styrols (100) immer näher an der 50:50-Marke, die keiner Stereoselektivität entspricht. Dieses gilt sowohl für die *trans*- bzw. *exo*-Präferenz der 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen 4 und 5 wie auch für die *cis*- bzw. *endo*-Bevorzugung der Cyclopropanierungsprodukte durch die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene 52, 53 und 58. Das im Vergleich zu Inden (109) flexiblere Styrol (100) kann offenbar dem dirigierenden Einfluß des jeweiligen Liganden besser ausweichen, bzw. erfährt aufgrund

seiner Beweglichkeit im Übergangszustand keinen so starken stereogenen Einfluß, so daß es hier zu geringerer Stereoselektivität kommt. Beim Inden (**109**) kommen hingegen die stereodirektiven Einflüsse der Liganden aufgrund der geringeren Flexibilität dieses Substrats deutlich zum tragen.

Betrachtet man die Reaktionen ohne Ligand, bei der die *syn/anti*-Verhältnisse beim jeweiligen Substraten nur durch den Einfluß der Diazokomponente verursacht werden können, so wird deutlich, daß das *syn/anti*-Verhältnis der Cyclopropane sowohl beim Styrol wie auch beim Inden signifikant von der Größe der Estergruppe abhängig ist. Bei beiden Substraten ist bei Verwendung des relativ großen TBDA der Anteil der *anti*-Cyclopropane größer als bei Verwendung des kleinen MDA. Die Ergebnisse des auch großemäßig in der Mitte stehenden EDA liegen jeweils zwischen diesen Extremen. Es bleibt also der Schluß, je größer die Estergruppe ist, desto größer die Präferenz für die *anti*-Produkte. Dieses entspricht dem in der Literatur beschriebenen Verhalten ^[22, 148].

Bei den Reaktionen mit Ligand zeigen sich für die beiden verschiedenen Klassen konkaver 1,10-Phenanthroline unterschiedliche Einflüsse auf die Stereoselektivität. Die konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** zeigen in allen Versuchen eine Verschiebung des Produktverhältnisses hin zu den *anti*-Produkten und verstärken somit das „normale“ stereoselektive Verhalten der Reaktion. Die oben gemachten Betrachtungen zum Einfluß des Substrats und der Estergruppe gelten auch hier, so daß unter Verwendung der Liganden **4** und **5** bei der Cyclopropanierung von Inden mit TBDA mit einem *syn/anti*-Verhältnis von 18:82 der größte *anti*-Überschuß in dieser Arbeit erreicht wurde. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den von Hagen ^[22, 175] gefundenen Selektivitäten für die konkaven 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen **7**, der bei den Untersuchungen dieser Liganden *syn/anti*-Verhältnisse bis zu 1:>99 gefunden hat.

Im Gegensatz hierzu zeigen die neuen konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** ein ganz anderes Verhalten, wie aus Abb. 6-21 deutlich wird. Die hier untersuchten Liganden auf Calix[6]arenbasis zeigen eine deutliche Diskriminierung der zu den *anti*-Isomeren führenden Übergangszustände und erreichen hohe *syn*-Selektivitäten. Am ausgeprägtesten ist dieses Verhalten bei der Cyclopropanierung von Inden mit MDA, bei dem mit dem Calix[6]aren-Ligand **52** mit einem *syn/anti*-Verhältnis von 86:14 der höchste Überschuß an *syn*-Isomer in dieser Arbeit erreicht wurde. Auch die beiden anderen Calix[6]aren-Liganden **53** und **58** zeigen bei dieser Substrat/Reagens-Kombination die besten Selektivitäten, was in Übereinstimmung mit den oben beschriebenen Überlegungen zu

Substrat und Reagenseinfluß ist. Ebenfalls in dieses Schema passen die etwas geringeren Selektivitäten bei der Verwendung der größeren Ester EDA und TBDA sowie bei der Verwendung von Styrol als Substrat.

Insgesamt bleibt also festzuhalten, daß die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** die Diastereoselektivität der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung zugunsten der *syn*-Isomere beeinflussen und damit eine ganz andere Selektivität als die übrigen konkaven 1,10-Phenanthroline in dieser Reaktion zeigen.

6.8 Erklärungsversuch zur Diastereoselektivität

Der deutliche Unterschied in der *syn/anti*-Selektivität der verwendeten konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** und mit Aryl-Brückenköpfen **7** zu den konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** bei der Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoessigestern muß an der unterschiedlichen geometrischen Struktur dieser Liganden liegen.

Da sich die Ergebnisse der Cyclopropanierungsreaktionen beim Einsatz der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** von denen der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen **7** qualitativ kaum unterscheiden, kann das Erklärungsmodell für die Selektivitäten der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen auch auf die hier verwendeten Liganden **4** und **5** übertragen werden. Dieses Modell ist schon mehrfach in der Literatur ^[22, 173b] beschrieben worden und soll hier nur kurz umrissen werden.

Ein Alken kann sich beim Angriff auf das unkomplexierte Cu-(I)-Carbenoid von verschiedenen Seiten her nähern und dabei auch noch unterschiedliche Orientierungen relativ zum Carbenoid einnehmen, wobei die Orientierung des Alkens die Stereochemie der Produkte bestimmt. Wird jetzt das Kupfercarbenoid durch einen konkaven 1,10-Phenanthroline-Liganden wie **4**, **5** oder **7** sterisch abgeschirmt, so ist die Annäherung des Alkens nur noch von einer Seite her möglich, nämlich von der offenen Unterseite des konkaven Liganden, da nur hier sterische Wechselwirkungen des Alkens mit dem Ligand vermieden werden.

Da für die Ausbildung einer Bindung zwischen Carbenoid und Alken die Bindungen parallel zueinander orientiert sein müssen, ergeben sich zwei verschiedene Übergangszustände, die zu den verschiedenen Diastereomeren führen. Abb. 6-22 skizziert diese beiden Übergangszustände (A und B in Abb. 6-22). Die Abschirmung durch das konkave 1,10-Phenanthrolin **4**, **5** oder **7** wird dabei durch den Halbkreis symbolisiert.

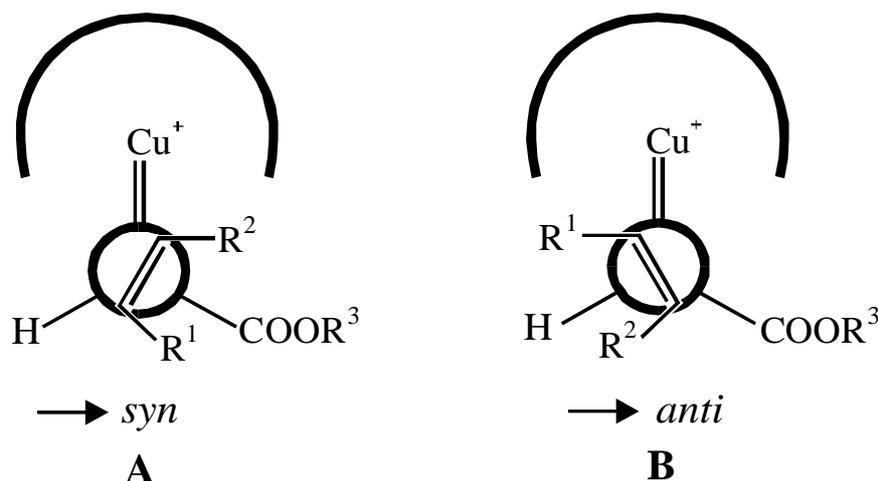


Abb. 6-22: Übergangszustände für das *syn*- und das *anti*-Produkt bei Verwendung der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** oder mit Aryl-Brückenköpfen **7** in den Cyclopropanierungsreaktionen. Der Halbkreis um das Kupfer-(I)-ion symbolisiert die Abschirmung durch die Liganden **4**, **5** oder **7**.

Eine Orientierung der Alkene wie im Übergangszustand A führt zu den *syn*-Cyclopropanen. Diese Orientierung ist aber wegen der sterischen Wechselwirkung zwischen Alken und Estergruppe ungünstig und wird daher diskriminiert. Die andere, zu den *anti*-Isomeren führende Orientierung des Alkens wie im Übergangszustand B vermeidet die sterischen Wechselwirkungen zwischen Alken und Estergruppe und wird daher bei Verwendung der Liganden **4** und **5** bevorzugt. Da die sterischen Wechselwirkungen mit der Größe der Estergruppe zunehmen, liefert dieses Modell auch die Erklärung für die höheren *anti*-Selektivitäten bei der Verwendung von TBDA im Vergleich zu EDA und MDA.

In jüngster Zeit durchgeführte DFT-Rechnungen^[191] des Kupfercarbenoids mit den konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit Aryl-Brückenköpfen zeigen die Plausibilität dieses Modells. In Abb. 6-23 ist deutlich zu erkennen, wie das Carbenoid im Komplex angeordnet ist. Man kann sich gut vorstellen, daß das Alken am leichtesten von der der Carboxylgruppe gegenüberliegenden Seite her angreift und so das *anti*-Isomer gebildet wird.

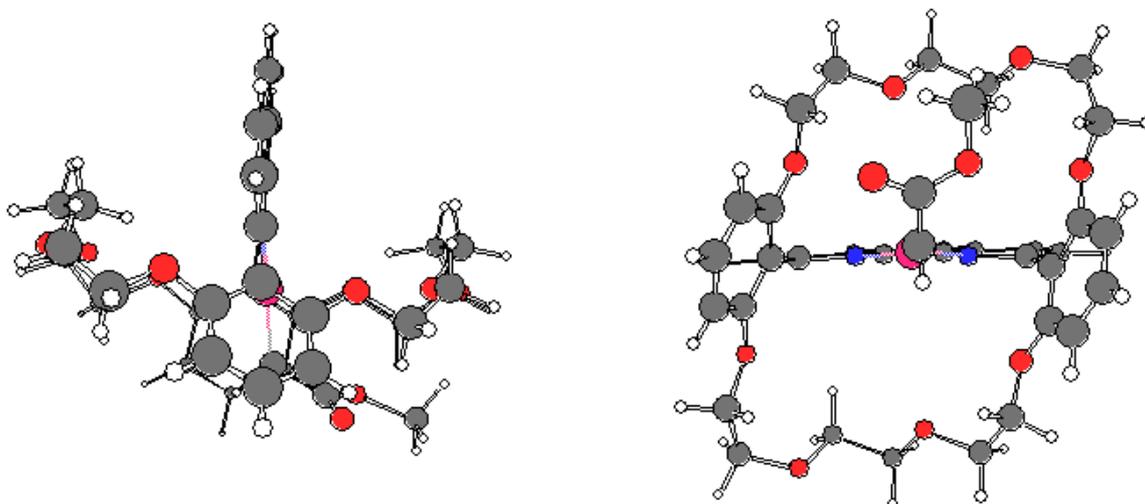


Abb. 6-23: DFT-Rechnung ^[191] eines Kupfercarbenoid-Komplexes mit einem konkaven 1,10-Phenanthrolin mit Aryl-Brückenköpfen **7** als Ligand. Links ist die Sicht entlang der 1,10-Phenanthrolinebene gezeigt, rechts die Sicht von der für das Alken noch frei zugänglichen Unterseite des Komplexes. Die zum *anti*-Produkt führende Annäherung des Alkens kann leicht in der noch freien Hemisphäre des Komplexes erfolgen.

Die Struktur der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** unterscheidet sich aber wesentlich von der Struktur der eben betrachteten Liganden **4**, **5** und **7**, so daß für die Calix[6]aren-Liganden ein anderer Übergangszustand diskutiert werden muß.

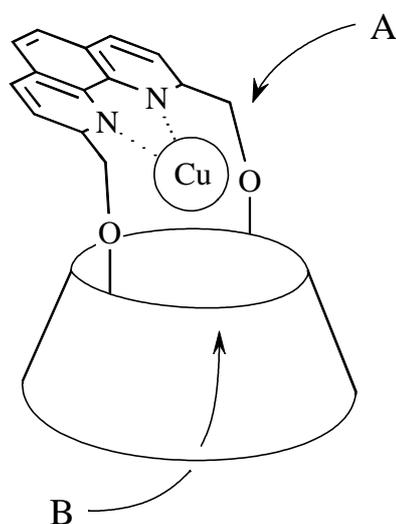


Abb. 6-24: Schematische Darstellung der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** mit abgewinkelter 1,10-Phenanthrolinbrücke. A und B bezeichnen die Seiten, von denen Moleküle an das reaktive Zentrum gelangen können.

Bei den 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** ist die 1,10-Phenanthrolinbrücke, wie sich aus der Röntgenstrukturanalyse für den freien Liganden **52** und den $^1\text{H-NMR}$ -Tieftemperaturmessungen für den Kupfer-(I)-Komplex mit **52** ergibt, zu einer Seite des Calix[6]arenrings hin abgewinkelt.

Hieraus folgen zwei mögliche Angriffsseiten für das Alken auf das Carbenoid. Zum einen besteht die Möglichkeit der Annäherung von unten, durch den Calix[6]arenring (B in Abb. 6-24), zum anderen eröffnet die abgewinkelte Brücke die Möglichkeit der Annäherung von oben her (A in Abb. 6-24).

Connolly-Rechnungen des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** zeigen jedoch, daß der Zugang durch den Calix[6]arenring nur für sehr kleine Moleküle möglich ist, so daß für die Alkene nur der Angriff von oben bleibt. Reinaud et al. ^[63, 94-97] berichten von ähnlichen Ergebnissen für die 2-Pyridylmethyl-substituierten Calix[6]arene wie **69**, bei denen gerade noch so kleine Moleküle wie Acetonitril und Propionitril in die Cavity passen. Aus diesem Grund wird im folgenden nur ein Übergangszustand diskutiert, der aus einer Annäherung des Alkens von oben her resultiert (A in Abb. 6-24).

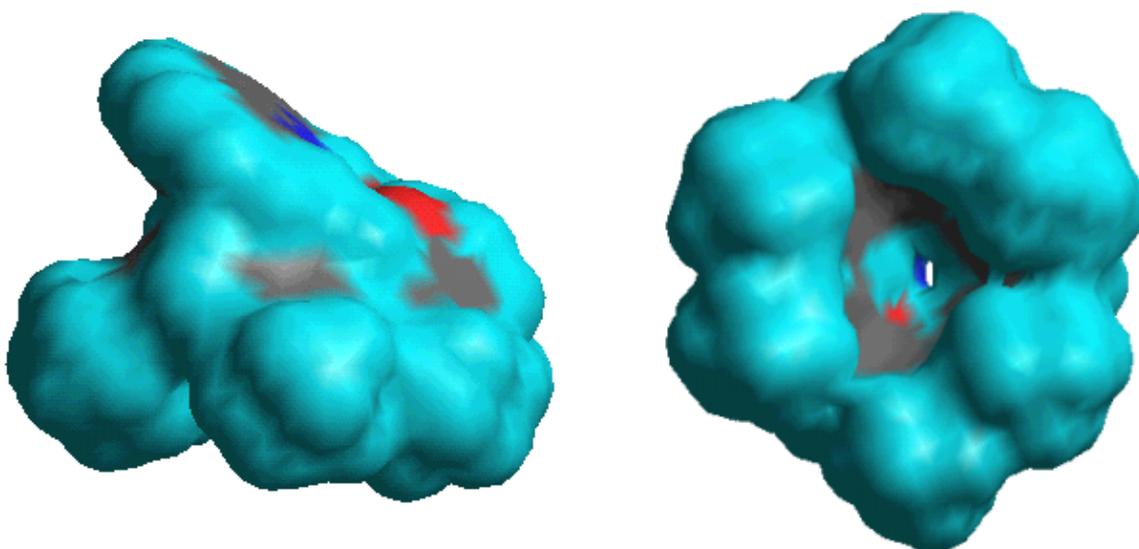


Abb. 6-25: Connolly-Rechnung für das 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **52** in der mit MM2-Rechnungen optimierten, aus den NMR-Daten abgeleiteten *cone*-Konformation (s. Kap. 4). Links: Blick auf die Seite des Calix[6]aren-Rings, rechts: Blick auf die Cavity vom „wide-rim“. Stickstoffatome sind blau, Sauerstoffatome rot, Kohlenstoffatome grau und Wasserstoffatome türkis dargestellt.

Abb. 6-26 zeigt links eine schematische Darstellung des Kupfer-Carbenkomplexes mit den 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen als Ligand. Rechts ist das Ergebnis einer DFT-Rechnung ^[191] des gleichen Komplexes mit **53** als Ligand wiedergeben.

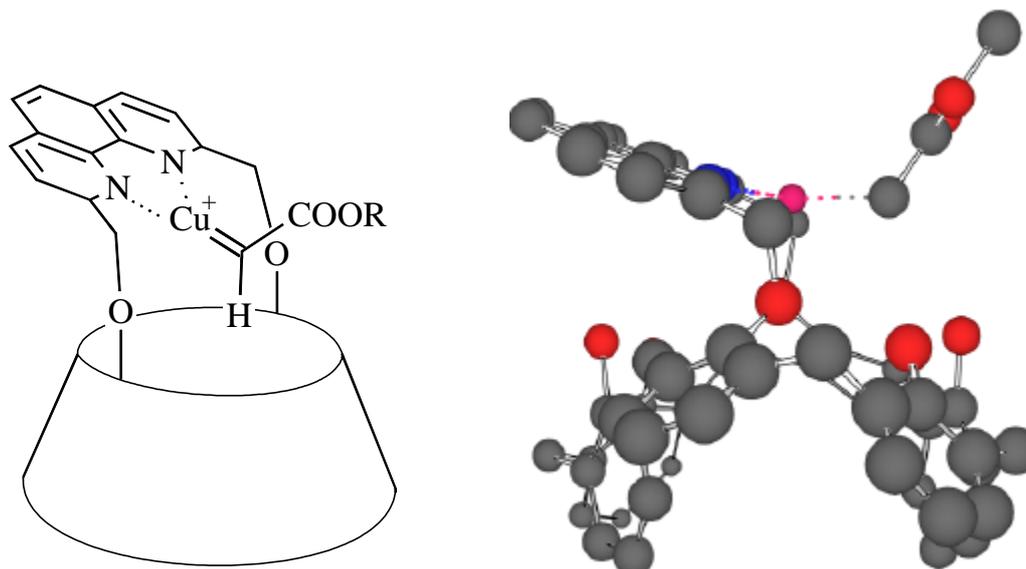


Abb. 6-26: Schematische Darstellung (links) des Cu-Carben-Komplexes mit den 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen **52**, **53** und **58** als Ligand und DFT-Rechnung ^[191] des Komplexes mit Ligand **53** (rechts)

Deutlich zu erkennen ist die *out*-Orientierung der Estergruppe, die für das ungewöhnliche stereoselektive Verhalten dieser Liganden verantwortlich ist. In Abb. 6-27 sind die zu den unterschiedlichen Stereoisomeren führenden Übergangszustände skizziert. Bei dem zu den *syn*-Isomeren führenden Angriff des Alkens von oben auf das Carbenoid, wie in Abb. 6-27 C dargestellt, kommt es zwar zu sterischen Wechselwirkungen des Alkens mit der Estergruppe, aber nicht zu Wechselwirkungen mit dem deutlich größeren Calix[6]arenring. Die sterischen Wechselwirkungen mit dem Calix[6]arenring sind bei dem zum *anti*-Isomer führenden Angriff des Alkens von unten, wie in Abb. 6-27 D skizziert, deutlich größer, da dieser Bereich wirksam vom Calix[6]aren abgeschildert wird. Dieses erkennt man auch gut aus den Connolly-Rechnungen in Abb. 6-25. Ein Angriff wie in Abb. 6-27 D wird daher diskriminiert. Dieses Modell liefert auch die Erklärung für die besten *syn*-Ausbeuten der Calix[6]aren-Liganden **52**, **53** und **58** bei der Verwendung von kleinen Estergruppen und voluminösen Alkenen.

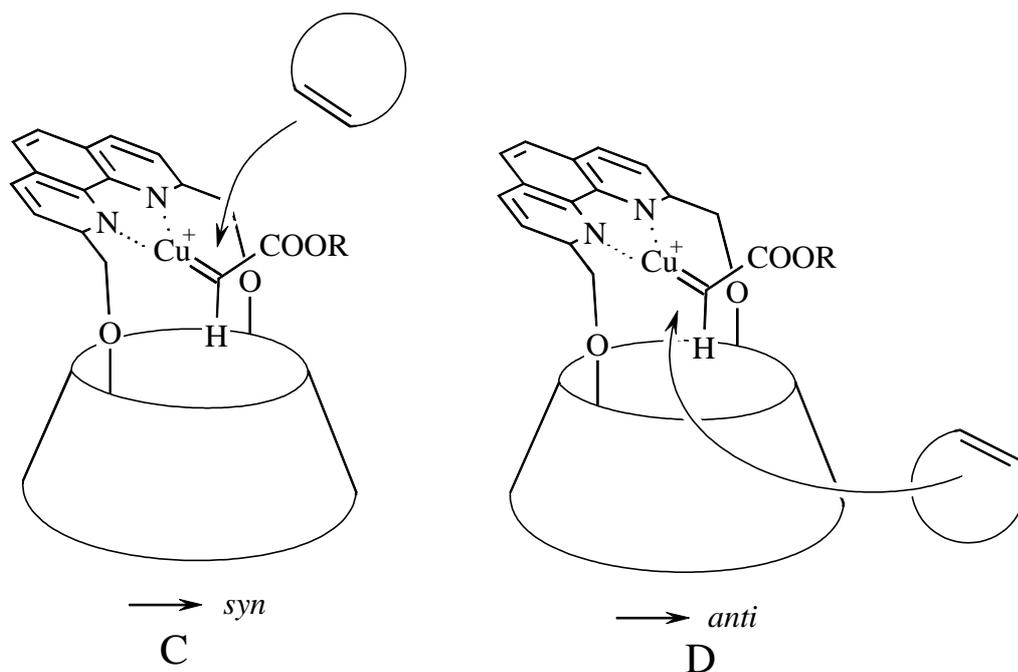


Abb. 6-27: Schematische Darstellung der zu den jeweiligen Diastereomeren führenden Angriffe des Alkens auf das Carbenoid

Die im Vergleich zu dem 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** etwas geringeren Stereoselektivitäten des *de-tert*-butylierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **53** lassen sich mit diesem Modell ebenfalls erklären. Durch die höhere Flexibilität des Calix[6]aren-Rings in **53** kann der Calix[6]aren-Ring dem Alken bei einem Angriff wie in Abb. 6-27 D ein wenig ausweichen, so daß die sterischen Wechselwirkungen zwischen diesem und dem Liganden kleiner werden, was zu einem höheren Anteil der *anti*-Cyclopropane führt.

Durch Einführen der Methylgruppen in das 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **52** sollte der neue Methoxy-substituierte Calix[6]aren-Ligand **58** eigentlich bessere *syn*-Ausbeuten als **52** zeigen, da die zu den *anti*-Produkten führende Annäherung des Alkens durch die Methylgruppe noch stärker beeinträchtigt werden müßte als durch die OH-Gruppen im Calix[6]aren-Ligand **52**. Wie die Untersuchungen dieser Liganden in Kap. 6.4 bis 6.7 jedoch gezeigt haben, ist dies nicht der Fall. Da die Methylgruppen an allen vier in **52** noch freien Wasserstoffatomen eingeführt werden, verändert sich die Geometrie der 1,10-Phenanthrolinbrücke im Komplex offenbar derart, das auch die zu den *syn*-Produkten führende Annäherung des Alkens gehindert wird und somit geringere *syn*-Selektivitäten als bei der Verwendung von Ligand **52** beobachtet werden.

7 Versuche zur Aziridin-Bildung

Im Anschluß an die erfolgreichen Cyclopropanierungs-Experimente sollten die katalytischen Eigenschaften der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** auch in anderen Synthesen untersucht werden. Als Zielmoleküle wurden Aziridine ausgewählt, da diese den Cyclopropanen strukturell recht ähnlich sind und laut Literatur^[159, 192, 193, 194] auch durch Carbenübertragung auf eine C=N-Doppelbindung zugänglich sein sollten.

Aziridine **112** sind gesättigte dreigliedrige Heterocyclen mit einem Stickstoffatom. Diese Verbindungsklasse wurde das erste Mal im Jahr 1888 beschrieben, als Gabriel (unbeabsichtigt) den Grundkörper darstellte^[195]. So wie auch andere dreigliedrige Ringe (z. B. Cyclopropane und Epoxide) sind Aziridine gespannt. Durch geeignete Wahl der Substituenten an Stickstoff- und Kohlenstoffatomen ist es möglich, Aziridine in ring-öffnenden Reaktionen mit exzellenter Stereo- und Regiokontrolle einzusetzen. Durch diese Eigenschaft sind Aziridine zu wertvollen Syntheseintermediaten für die Synthese wichtiger biologisch aktiver Verbindungen wie Alkaloide, Aminosäuren und β -Lactam-Antibiotika geworden^[196].

Für die Synthese von Aziridinen sind inzwischen eine Vielzahl von nicht katalytischen und katalytischen Methoden bekannt. Die wichtigsten nicht katalytischen Methoden sind Ringschluß-Reaktionen von 1,2-Aminoalkoholen^[197], Ringöffnung von Epoxiden mit Natriumazid und anschließende Reaktion mit Triphenylphosphin^[198] sowie die Addition von α -Halogenesterenolaten an *N*-Trimethylsilylimine^[199].

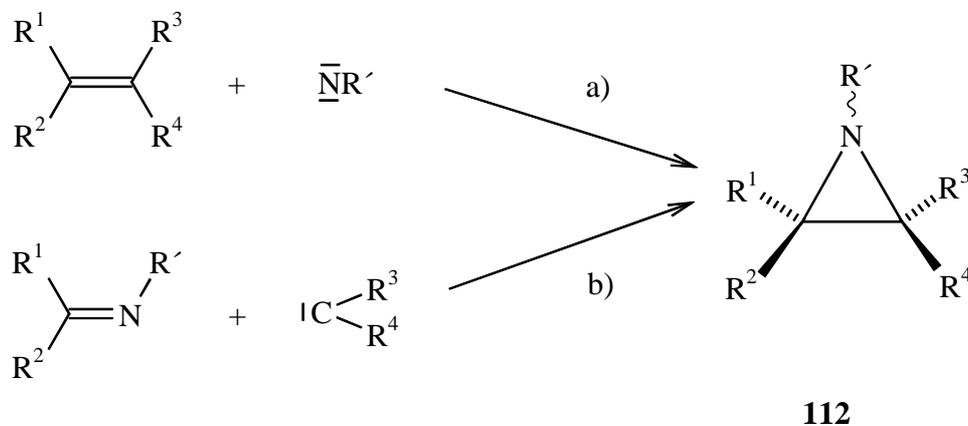


Abb. 7-1: Mögliche katalytische Zugänge zu Aziridinen durch a) Nitrenübertragung auf Alkene oder b) Carbenübertragung auf Imine

Bei den katalytischen Methoden sind zwei verschiedene Wege zum Aufbau dieses Dreirings bekannt. Beim ersten Verfahren [Reaktionsweg a) in Abb. 7-1] wird ein Nitren, das in der Regel Kupfer-(I)-katalysiert aus $[N-(p\text{-Toluolsulfonyl})\text{imino}]\text{phenyliodinan}$ (PhI=NTs) generiert wird, auf ein Alken übertragen^[200]. Viele verschiedene Liganden^[171], insbesondere die schon in Kap. 6 erwähnten Bisoxazoline^[201] und Salen-Komplexe^[202] sind in dieser Reaktion mit teilweise recht guten Enantioselektivitäten eingesetzt worden.

Beim zweiten, ebenfalls häufig eingesetzten katalytischen Verfahren zum Aufbau von Aziridinen, wird, ebenfalls Metall-katalysiert, ein aus einer Diazoverbindung generiertes Carben auf ein Imin übertragen [Reaktionsweg b) in Abb. 7-1]. Auch dieses Verfahren ist in der Vergangenheit vielfach in der Literatur beschrieben worden^[193, 194, 203]. Dabei wird, ähnlich wie bei der Cyclopropanierung von Alkenen, eine große Bandbreite von Metallen und Liganden eingesetzt^[204], wobei teilweise die gleichen Liganden in beiden Reaktionen Verwendung finden^[170b, 201b, 205]. Die Ausbeuten und Stereoselektivitäten der einzelnen Komplexe sind aber bei der Aziridin-Bildung durchweg schlechter als bei der Cyclopropanierung.

Da dieser zweite katalytische Syntheseweg, die Darstellung von Aziridinen mittels Carbenübertragung auf Imine, der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoessigestern recht ähnlich ist, sollte die Eignung der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis als Liganden für die Übergangsmetall-katalysierte Aziridin-Bildung aus Iminen untersucht werden.

7.1 Synthese des Substrate

Wie oben erwähnt, sollte die Synthese der Aziridine durch Kupfer-(I)-katalysierte Carbenübertragung auf C=N-Doppelbindungen untersucht werden. Als Substrate kommen daher nur Verbindungen mit C=N-Doppelbindung wie z. B. Imine in Betracht.

Leider sind zu den in Kap. 6 eingesetzten Alkenen strukturanaloge Substrate mit geeigneten C=N-Doppelbindungen entweder nicht zugänglich, instabil oder nur mit unverhältnismäßig großem Aufwand zu synthetisieren. Deshalb wurde für die Katalyseexperimente auf andere leicht zugängliche Substrate zurückgegriffen, die laut Literatur^[201-203, 206] alle schon erfolgreich in der beabsichtigten Übergangsmetall-katalysierten Aziridin-Bildung verwendet wurden.

7.1.1 *N*-Benzylidenanilin

Das aus Benzaldehyd und Anilin leicht zugängliche *N*-Benzylidenanilin (**116**) wurde erstmals 1995 unabhängig voneinander von den Arbeitsgruppen von Jacobsen^[201b] und Jørgensen^[203] erfolgreich in der Übergangsmetall-katalysierten Aziridin-Bildung eingesetzt. Seitdem hat sich **116** zum Standard-Testsubstrat in dieser Reaktion entwickelt^[193, 201, 204], ähnlich wie Styrol bei den Cyclopropanierungen von Alkenen. Aus diesem Grund wurde das *N*-Benzylidenanilin (**116**) auch in dieser Arbeit als erstes Substrat verwendet.

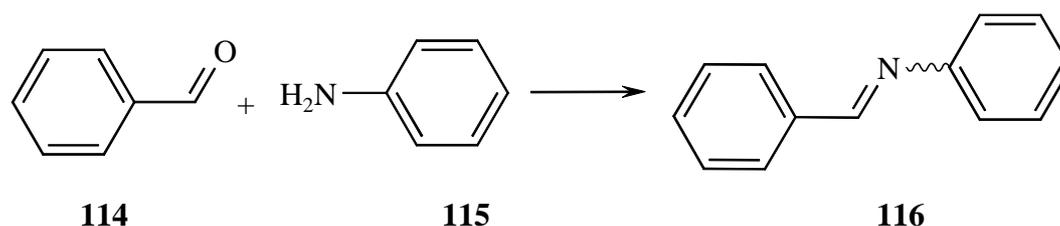


Abb. 7-2: Synthese von *N*-Benzylidenanilin (**116**)

Die Synthese des *N*-Benzylidenanilins (**116**) konnte entsprechend der Literatur^[207] aus Benzaldehyd und Anilin in guten Ausbeuten (83 %) im 40 g Maßstab nachvollzogen werden.

7.1.2 Weitere Substrate

Aufgrund der Schwierigkeiten bei den Katalyse-Experimenten mit *N*-Benzylidenanilin (**116**) (s. Kap. 7.3) wurde nach sterisch weniger anspruchsvollen Substraten gesucht.

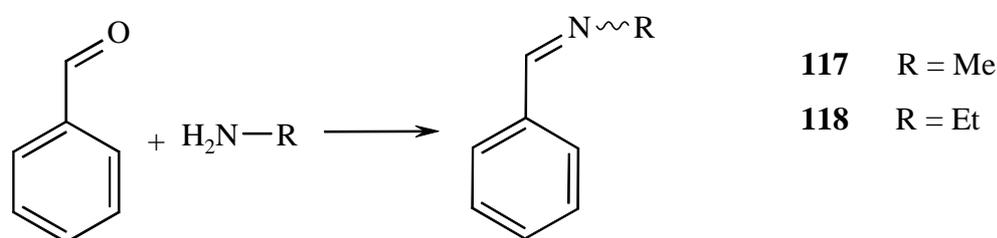


Abb. 7-3: Synthese weiterer Substrate für die Kupfer-(I)-katalysierte Aziridin-Bildung

Die Wahl fiel auf *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) und *N*-Benzylidenethylamin (**118**), da diese ebenfalls schon in der Übergangsmetall-katalysierten Aziridin-Bildung eingesetzt wurden^[206]

und außerdem nur geringfügig größer als Styrol sind und somit in die Cavity des konkaven 1,10-Phenanthrolins auf Calix[6]arenbasis **52** passen sollten.

Diese Substrate wurden ebenfalls entsprechend der Literatur aus Benzaldehyd (**114**) und Methyl- bzw. Ethylamin^[208] in Ausbeuten von 85 % und 75 % synthetisiert.

7.2 Durchführung der Experimente zur Aziridin-Bildung

Die Aziridin-Bildungs-Experimente wurden im wesentlichen analog zu dem in Kap. 6.2 geschilderten Vorgehen zur Cyclopropanierung von Alkenen durchgeführt. Als Metallsalz diente auch hier Kupfer-(I)-triflat, das hier aber entsprechend der Literatur^[203, 206] mit 10 mol% statt 1-2 mol% bei den Cyclopropanierungsexperimenten verwendet wurde. Als Lösungsmittel diente entsprechend der Literatur Dichlormethan, bei den Versuchen mit *N*-Benzylidenanilin (**116**) wurden auch 1,2-Dichlorethan und THF getestet. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur und bei -25 °C durchgeführt, um mögliche Temperatureinflüsse zu erkennen. Wie bei den Cyclopropanierungen wurden alle Substrate parallel mit und ohne Ligand in den Katalyse-Experimenten eingesetzt, um die Vergleichbarkeit der Ligandeneinflüsse zu gewährleisten. Zur Generierung des Carbens wurde wie in der Literatur Diazoessigsäureethylester verwendet.

Als Liganden wurden die schon in den Cyclopropanierungsexperimenten erfolgreich verwendeten konkaven 1,10-Phenanthroline **11** und **52** verwendet. Diese Vertreter verschiedener Klassen konkaver 1,10-Phenanthroline wurden parallel eingesetzt, um zu ermitteln, ob sie wieder unterschiedliche Stereoselektivitäten zeigen.

Die qualitative Analyse der Produkte wurde mittels GC/MS-Analyse vorgenommen. Aufgrund der geringen Ausbeuten wurde auf eine Isolierung und weitere Charakterisierung der Produkte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verzichtet. Die quantitative Analyse wurde ähnlich wie bei den Versuchen zur Cyclopropanierung ebenfalls gaschromatographisch nach der Methode des internen Standards vorgenommen (s. Kap. 6.3.2 und Kap. 13.3).

7.3 Ergebnisse der Versuche zur Aziridin-Bildung

Bei den Versuchen zur Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenanilin (**116**), dem in der Literatur am häufigsten zur Übergangsmetall-katalysierten Aziridin-Bildung mit Diazoessigester eingesetzten Substrat, ergaben sich unerwartet massive Schwierigkeiten. In keinem der zahlreichen Versuche (s. Tabelle 14-1) konnte ein Umsatz des Substrats zu den gewünschten Produkten beobachtet werden! Im Gaschromatogramm waren außer dem Peak des *N*-Benzylidenanilins (**116**) und den Signalen für Diethylmaleat und Diethylfumarat keine weiteren Signale zu erkennen. Der Wechsel des Lösungsmittels von Dichlormethan auf THF, welches laut Literatur ^[203a] durch seine gute Koordinationsfähigkeit besonders hohe Ausbeuten ermöglichen sollte, brachte ebenfalls keinen Erfolg. Auch nach Variation der Versuchsbedingungen (Temperatur, Zugabedauer der Diazokomponente, Verhältnis der Reaktanden) konnte leider keine Produktbildung beobachtet werden, so daß im Rahmen dieser Arbeit keine Aziridine durch Carbenübertragung auf *N*-Benzylidenanilin (**116**) synthetisiert werden konnten. Das verwendete System mit Kupfer(I)-triflat und Diazoessigsäureethylester sowie komplexbildenden 1,10-Phenanthrolin-Liganden ist offenbar katalytisch inaktiv für dieses Substrat. Der Widerspruch zur Literatur, der sich durch den Mißerfolg bei diesen Versuchen auftut, insbesondere bei den Versuchen ohne Ligand, konnte im Rahmen dieser Arbeit leider nicht geklärt werden.

Ein Grund für den Mißerfolg der Reaktionen mit komplexbildenden Liganden könnte die Größe des Substratmoleküls **116** sein. Hagen ^[22] beschreibt bei seinen Untersuchungen zur Cyclopropanierung von Alkenen Schwierigkeiten beim Einsatz von Stilben. Stilben ist dem hier getesteten *N*-Benzylidenanilin (**116**) sehr ähnlich, es unterscheidet sich von diesem lediglich durch die C=C- gegenüber der C=N-Doppelbindung. Da zusätzlich C=N-Doppelbindungen allgemein weniger reaktiv sind als C=C-Doppelbindungen, ist es also gut möglich, daß hier die Reaktion auch aus sterischen Gründen nicht stattfindet.

Aufgrund der Probleme mit dem sterisch sehr anspruchsvollen Substrat *N*-Benzylidenanilin (**116**) wurden die Katalyseversuche mit kleineren Iminen, dem *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) und *N*-Benzylidenethylamin (**118**) durchgeführt. Beide sind schon 1972 von Baret et al. ^[206] in der Kupfer(I)-katalysierten Aziridin-Bildung eingesetzt worden.

Bei diesen Substraten konnten im Gaschromatogramm Produktpeaks beobachtet werden. Allerdings entstanden beim *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) fünf und beim *N*-Benzylidenethylamin (**118**) vier statt der erwarteten zwei stereoisomeren Produkte. Durch GC/MS-

Analyse konnten aber alle Produkte identifiziert werden. Abb. 7-4 zeigt die entstandenen Produkte.

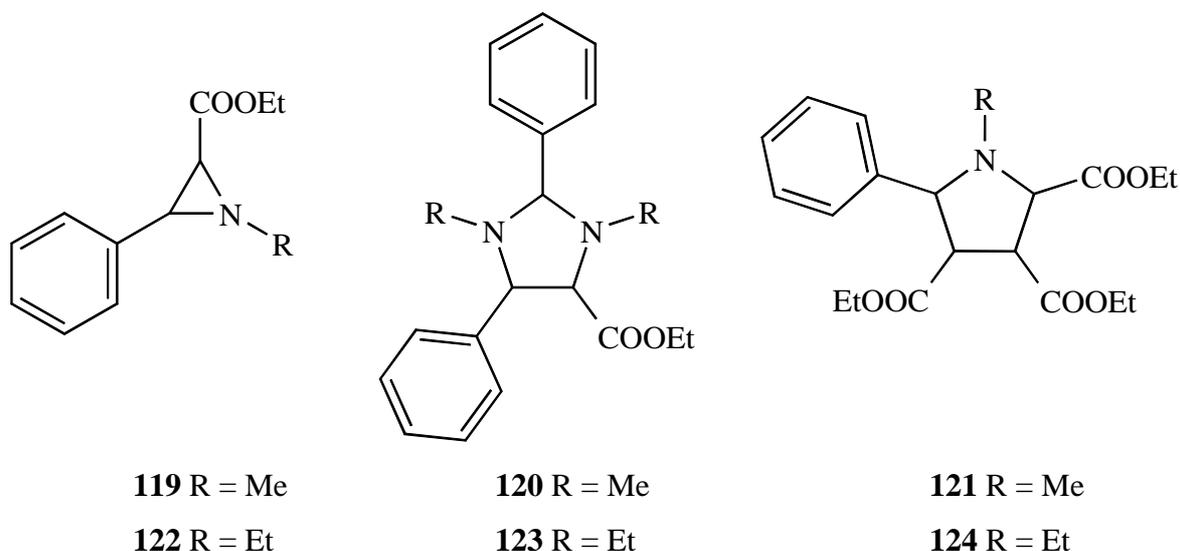


Abb. 7-4: Produkte der Kupfer(I)-katalysierten Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) und *N*-Benzylidenethylamin (**118**) mit EDA **94**

Eines der bei der Aziridin-Bildung aus **117** entstandenen Produkte war ein Isomer des gewünschten Aziridins **119**, zwei weitere Produkte waren Isomere des Imidazolidin-Derivats **120**, und die letzten beiden konnten als Isomere des Pyrrolidins **121** identifiziert werden. Bei der Aziridin-Bildung des *N*-Benzylidenethylamins **118** traten vier Produkte auf, eins davon war das gesuchte Aziridin **122**. Vom Imidazolidin **123** konnte ein Isomer, vom Pyrrolidin-Derivat **124** konnten zwei Isomere identifiziert werden. Eine genaue Zuordnung der Isomere war allerdings aus den GC/MS-Daten nicht möglich. Da auf eine Isolierung und $^1\text{H-NMR}$ -Charakterisierung der Produkte wegen der geringen Ausbeuten verzichtet wurde, werden die jeweiligen Isomere im folgenden nur mit **a** und **b** gekennzeichnet.

Das Auftreten der Imidazolidin- und Pyrrolidin-Derivate ist bereits von Baret ^[206a] und Breuer ^[206b] beschrieben worden. Auch Jacobsen ^[201b] berichtet von Pyrrolidin-Derivaten bei der Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenanilin (**116**).

Einen Reaktionsmechanismus, der auf einen Vorschlag aus der Literatur ^[201b] zurückgeht, um das Auftreten der Imidazolidin-Derivate **120** bzw. **123** und der Pyrrolidin-Abkömmlinge **121** und **124** zu erklären, zeigt Abb. 7-5.

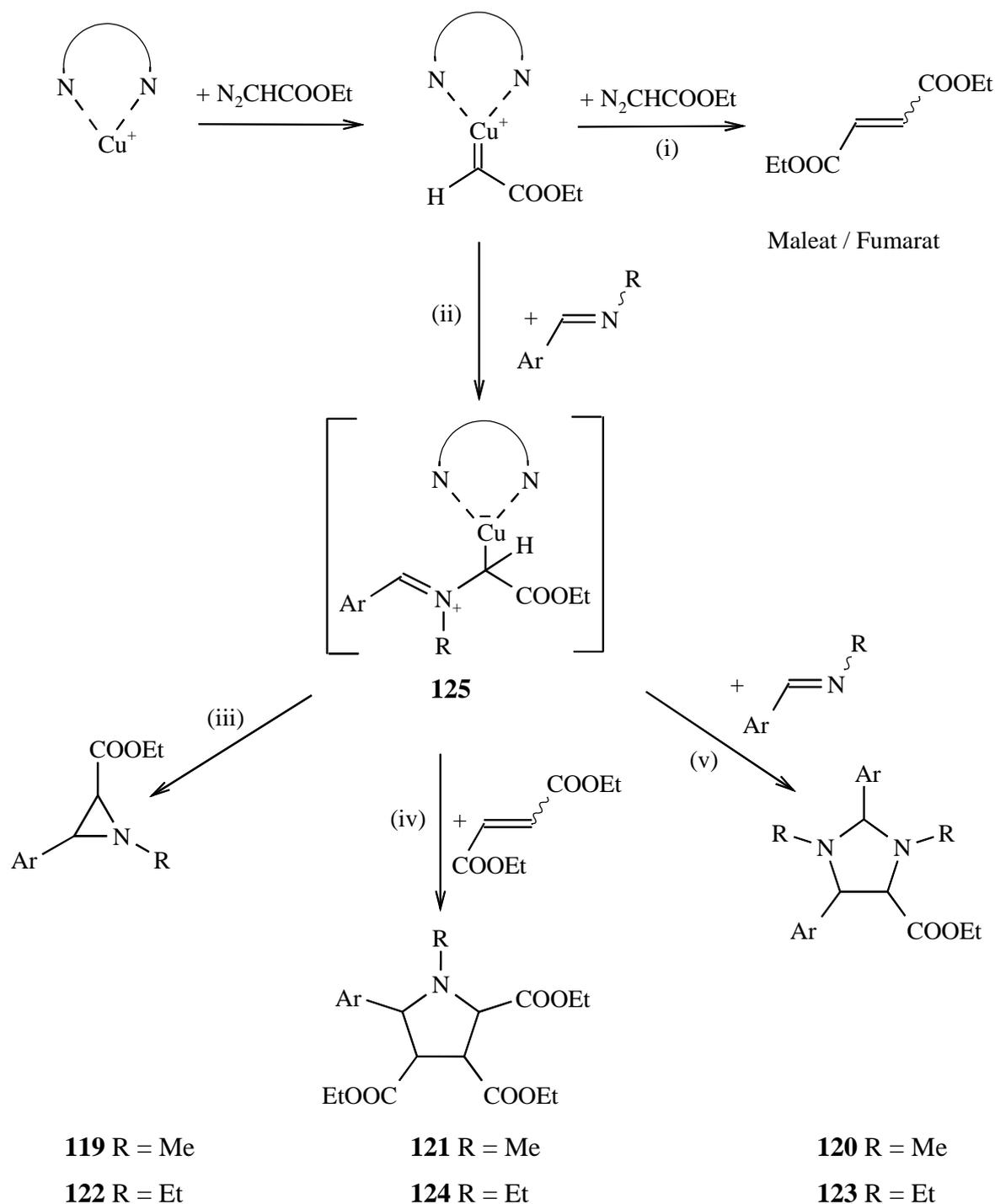


Abb. 7-5: Reaktionsschema zur Erklärung der auftretenden Produkte in der Kupfer-(I)-katalysierten Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) und *N*-Benzylidenethylamin (**118**) nach einem Vorschlag von Jacobsen ^[201b]

Wie bei den Cyclopropanierungsreaktionen wird zunächst Kupfer-(I)-katalysiert aus dem Diazoessigester Stickstoff abgespalten und so das reaktive Kupfercarbenoid generiert. Aus diesem kann (i) mit weiterem Diazoessigester das Dimerisierungsprodukt Malein-

säurediethylester (Maleat) oder Fumarsäurediethylester (Fumarat) entstehen oder (ii) durch Angriff eines Imins auf das Carbenoid das Azomethin **125** als Intermediat gebildet werden. Dieses Intermediat **125** kann nun auf unterschiedliche Weise weiterreagieren. Durch intramolekulare Cyclisierung (iii) erhält man das gewünschte Aziridin **119** bzw. **122**. Dieses Verhalten der Azomethin-Intermediate wie **125** ist bereits aus der Literatur^[209] bekannt. Auch in der Literatur beschrieben ist die Reaktion (iv) von **125** mit Dipolarophilen wie Fumarat oder Maleat^[201b, 210], die hier zur Bildung der Pyrrolidin-Derivate **121** bzw. **124** führt. Die Bildung der Imidazolidin-Derivate **120** bzw. **123** kann ebenfalls durch eine Konkurrenzreaktion zur Cyclisierung erklärt werden, nämlich indem das Azomethin-Intermediat **125** mit noch nicht umgesetztem Imin reagiert (v). Dieses Verhalten wurde bereits von Baret^[206a] 1972 postuliert. Die Bildung aller Produkte erfolgt also aus der gemeinsamen Zwischenstufe **125**, die Produktverteilung resultiert aus einer Konkurrenz der drei Folgereaktionen, wobei die Abfangreaktionen mit Fumarat/Maleat (iv) bzw. Imin (v) bei unkomplexierten Kupfer(I)-ionen deutlich schneller sind als die intramolekulare Cyclisierung (iii) zum Aziridin, wie ein Vergleich der Ausbeuten zeigt (Abb. 7-6).

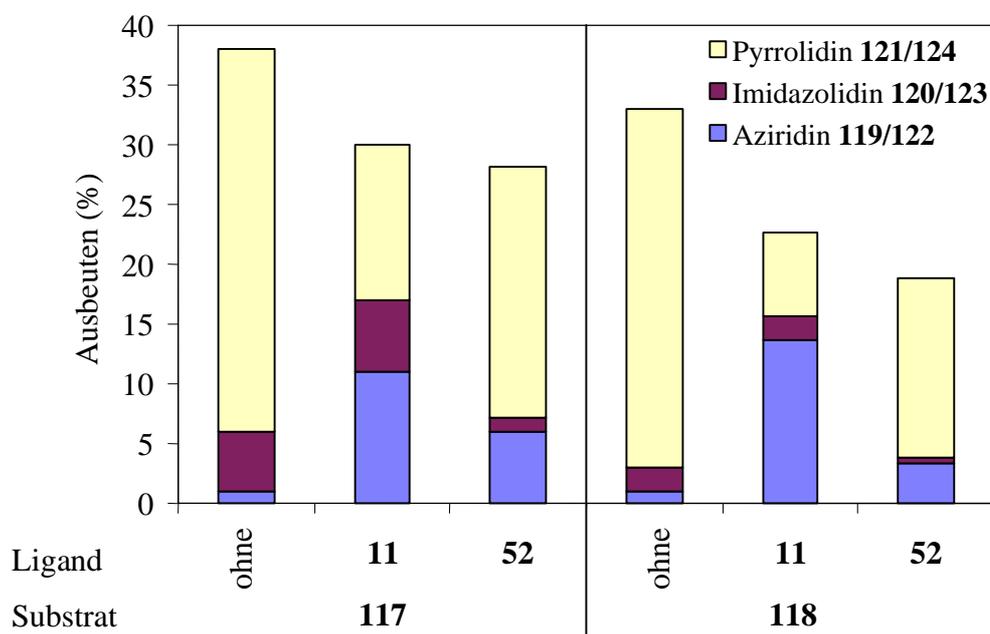


Abb. 7-6: Ausbeuten der Versuche zur Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) und *N*-Benzylidenethylamin (**118**) mit und ohne komplexbildende Liganden

Betrachtet man die Ergebnisse der Katalyse-Versuche mit und ohne Ligand, so fällt auf, daß wie auch schon bei den Cyclopropanierungsreaktionen die Gesamtausbeuten zurückgehen, was mit einer niedrigeren Reaktivität der Kupfer(I)-Komplexe gedeutet werden muß.

Gleichzeitig steigt aber der Anteil der Aziridine **119** bzw. **122** an den Gesamtausbeuten deutlich an, was durch eine Abschirmung des reaktiven Intermediats **125** durch die konkaven 1,10-Phenanthroline **11** und **52** erklärt werden kann, da so der Angriff von Fumarat/Maleat und Imin erschwert wird und die intramolekular Cyclisierung an Bedeutung gewinnt. Das 1,10-Phenanthrolin mit Aryl-Brückenköpfen **11** ist hier, mit Aziridinausbeuten von 11 % bei der Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) bzw. 14 % bei der Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenethylamin (**118**), effektiver als das konkave 1,10-Phenanthrolin auf Calix[6]arenbasis **52**. Möglicherweise ist bei dem 1,10-Phenanthrolin mit Aryl-Brückenköpfen **11** die Abschirmung besser als bei dem konkaven 1,10-Phenanthrolin auf Calix[6]arenbasis **52**. Bei der Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenethylamin (**118**) mit Ligand **11** ist das Aziridin **122** sogar das Hauptprodukt. Daß in allen anderen Ansätzen die Ausbeuten an Pyrrolidinderivaten **121** bzw. **124** am größten sind, zeigt, daß diese Reaktion die schnellste der drei möglichen Reaktionen des Azomethin-Intermediats **125** ist.

Die im Vergleich zu den Ausbeuten an Pyrrolidin **121** bzw. **124** niedrigeren Ausbeuten der Imidazolidin-Derivate **120** und **123** lassen sich durch die niedrigere Reaktivität der C=N-Doppelbindung der Imine im Vergleich zu der C=C-Doppelbindung der Dimerisierungsprodukte Maleat und Fumarat und den großen Platzbedarf der Imine erklären. Die Folgereaktion mit den Iminen **117** bzw. **118** dürfte aufgrund dieser Faktoren langsamer sein als die Reaktion des Azomethin-Intermediats **125** mit den Dimerisierungsprodukten.

Tabelle 7-1: Produktverhältnisse (nicht zugeordnete Stereoisomere) der bei den Versuchen zur Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) und *N*-Benzylidenethylamin (**118**) aufgetretenen Imidazolidin-Isomeren **120a+b** bzw. **123** sowie Pyrrolidin-Isomeren **121a+b** bzw. **124a+b**

Ligand	<i>N</i> -Benzylidenmethylamin (117)			<i>N</i> -Benzylidenethylamin (118)		
	ohne	11	52	ohne	11	52
Imidazolidin-Isomere a:b 120 bzw. 123	70 : 30	77 : 22	64 : 36	x)	x)	x)
Pyrrolidin-Isomere a:b 121 bzw. 124	83 : 17	87 : 13	56 : 44	81 : 19	82 : 18	53 : 47

x) Bei der Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenethylamin (**118**) trat nur ein Imidazolidin-Isomer **123** auf

Betrachtet man die Produktverhältnisse der gefundenen Imidazolidin- und Pyrrolidin-Stereoisomere (s. Tabelle 7-1), so fällt auf, daß schon die Reaktion ohne Ligand eine deutliche Bevorzugung eines der gefundenen Isomere zeigt. Die unterschiedlichen Klassen konkaver 1,10-Phenanthrolin-Liganden zeigen wie bei den Cyclopropanierungsreaktionen unterschiedliche Einflüsse auf das Verhältnis der Isomere. Der zu den 1,10-Phenanthrolinen mit Aryl-Brückenköpfen gehörende Ligand **11** verstärkt die natürliche Bevorzugung des **a**-Isomers, während das konkave 1,10-Phenanthrolin auf Calix[6]arenbasis **52** ein entgegengesetztes Verhalten zeigt und die Bildung des **b**-Isomers verstärkt, auch wenn der „natürliche“ Überschuß der **a**-Isomere nicht umgekehrt wird. Da die Isomere aufgrund der geringen Ausbeuten nicht isoliert wurden und somit auch nicht genau zugeordnet werden konnten, kann hier über einen möglichen Reaktionsmechanismus zur Erklärung der Stereoselektivität keine Aussage gemacht werden. Es erscheint aber plausibel, daß das 1,10-Phenanthrolin mit Aryl-Brückenköpfen **11** auch hier eine Präferenz für die *trans*-Produkte zeigt, während das konkave 1,10-Phenanthrolin auf Calix[6]arenbasis **52** die *cis*-Isomere bevorzugt.

Festzuhalten bleibt, daß mit den konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden **11** und **52** die Kupfer-(I)-katalysierte Aziridin-Bildung aus den Iminen *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) und *N*-Benzylidenethylamin (**118**) zugunsten der gewünschten Aziridine **119** bzw. **122** beeinflusst werden kann und wie im Fall von Ligand **11** mit Imin **118** sogar das Aziridin als Hauptprodukt erzeugt wird. Wiederum zeigte sich, daß die unterschiedlichen Klassen der konkaven 1,10-Phenanthroline entgegengesetzte Einflüsse auf die Stereoselektivität der Produkte haben, was in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen zur Stereoselektivität dieser Liganden bei den Cyclopropanierungsreaktionen (s. Lit ^[22, 175] und Kap. 6) ist.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Durch die vorher nicht beobachtete Bevorzugung der thermodynamisch weniger stabilen *syn*-Produkte in der Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen durch den Einsatz des konkaven 1,10-Phenanthrolins auf Calix[6]arenbasis **52** ergaben sich Fragen hinsichtlich der Reaktivität und Selektivität dieses Ligandentyps.

Zur Klärung der Einflüsse von „narrow-“ und „wide-rim“ Substituenten sowie der Brückengeometrie selbst auf die katalytischen Eigenschaften der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene sollte das bereits vor dieser Arbeit bekannte 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **52** in allen diesen drei Bereichen modifiziert werden. Diese modifizierten Konkaven Reagentien auf Calix[6]arenbasis sollten als Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eingesetzt werden.

Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich kurz in folgende Bereiche unterteilen:

- Synthese der Liganden
- Aufklärung der Struktur der Liganden
- Synthese und Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen mit den Liganden
- Einsatz der Liganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen
- Entwicklung eines Modells zur Erklärung der gefundenen Stereoselektivitäten

8.1.1 Synthesen

Neben dem bereits bekannten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52**, bei dem die Ausbeute gegenüber der Literatur ^[25] auf 45 % gesteigert werden konnte, wurden noch drei weitere neue Varianten der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene synthetisiert.

Die Synthese des gegenüber **52** „wide-rim“-modifizierten, *de-tert*-butylierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **53** gelang aus Calix[6]aren **18** und 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) in einer für solche Überbrückungsreaktionen sehr guten Ausbeute von 62 %.

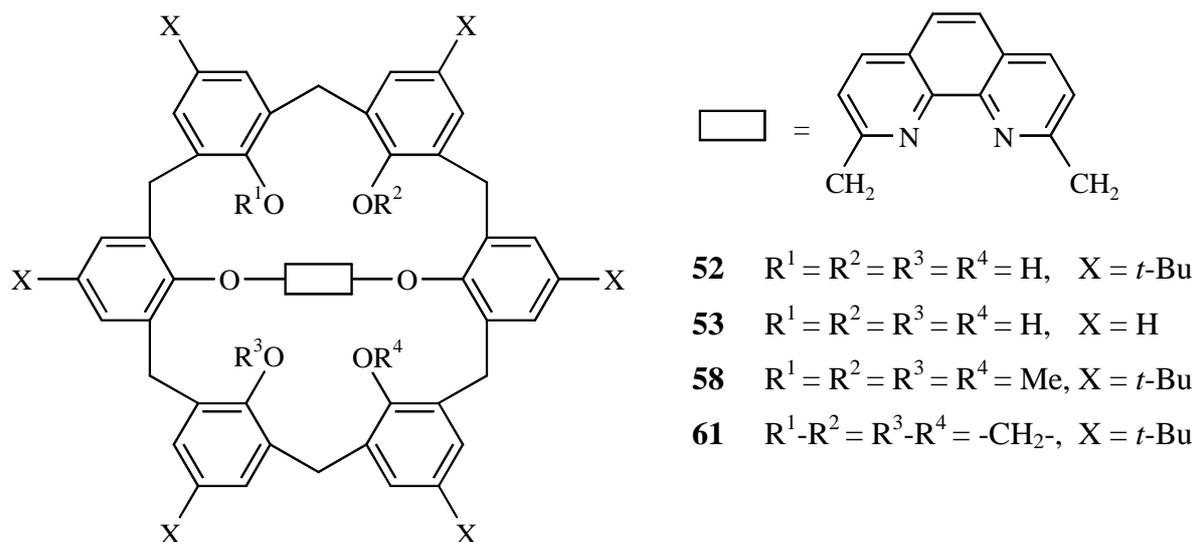


Abb. 8-1: 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]arene **52**, **53**, **58** und **61**

Bei der Synthese der im Vergleich zu dem Grundkörper **52** „narrow-rim“-modifizierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **58** und **61** ergaben sich hingegen unerwartete Schwierigkeiten. Die Versuche zur Einführung von Methyl-, Ethyl- oder Ethoxycarbonylmethyl-Gruppen in das bereits 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **52** zeigten alle nicht das gewünschte Ergebnis, lediglich die Synthese des mit zwei zusätzlichen Acetalbrücken versehenen 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **61** gelang auf diesem direkten Weg mit 21 % Ausbeute.

Die Synthese des vierfach *O*-methylierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **58** gelang durch Änderung der Synthesestrategie. Da die erschöpfende Methylierung der noch freien Hydroxylgruppen in **52** nach Einführung der 1,10-Phenanthrolinbrücke keinen Erfolg brachte, wurde das Syntheschema umgekehrt und die 1,10-Phenanthrolinbrücke in das bereits entsprechend methylierte Tetramethoxycalix[6]aren **22** eingeführt. Die Gesamtausbeute dieser Synthesestrategie war mit 24 % über alle vier Stufen sehr zufriedenstellend.

Die Versuche zur Modifizierung der 1,10-Phenanthrolinbrücke waren leider nicht so erfolgreich wie die oben beschriebenen Modifizierungen des Calix[6]arengrundkörpers. Sowohl die Versuche zur Einführung einer 1,10-Phenanthrolinbrücke, bei der das 1,10-Phenanthrolin direkt mit den phenolischen Sauerstoffatomen des Calix[6]arens verbunden und nicht über Methylenbrücken mit diesen verknüpft ist, wie auch die Versuche zur Überbrückung des *p*-*tert*-Butylcalix[6]arens (**16**) mit 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin

Die kurz vor Ende dieser Arbeit gelöste Röntgenstruktur ^[114] des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** bestätigt ebenfalls die zu einer Seite des Calix[6]arenrings hin abgewinkelte 1,10-Phenanthrolinbrücke, allerdings zeigte der Calix[6]arenring hier eine bisher bei überbrückten Calix[6]arenen noch nicht beobachtete *uduuuu*-Konformation.

Wie molekülmechanische Rechnungen der beiden Konformere zeigen, sind die Lagen der beiden Minima auf der Potentialhyperfläche energetisch gleich, sprich beide sind gleich stabil. Dieses ist wiederum ein Zeichen der hohen konformativen Flexibilität der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene, die auch schon aus den ¹H-NMR-Spektren abgelesen werden konnte.

Wichtigstes Fazit der Untersuchungen zur Struktur der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53**, **58** und **61** bleibt aber der Nachweis der abgewinkelten 1,10-Phenanthrolinbrücke, denn aufbauend auf dieser Erkenntnis lassen sich die in den Untersuchungen zur Komplexbildung bei einigen Metallen gefundenen 2:1-Komplexe (Ligand:Metall) sowie die stereoselektiven Eigenschaften dieser Konkaven Reagentien erklären.

8.1.3 Übergangsmetallkomplexe der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene

Mit dem 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** als Ligand konnten Übergangsmetallsalzkomplexe mit Kobalt-(II)-, Nickel-(II)-, Kupfer-(I) und Kupfer-(II) sowie Europium-(III)-salzen synthetisiert und isoliert werden. Die Komplexstöchiometrien dieser isolierten Komplexe konnten mittels Elementaranalyse bestimmt werden. Dabei fanden sich sowohl die erwarteten 1:1- wie auch nicht erwartete 2:1-Komplexe, deren Bildung bei den konkaven 1,10-Phenanthrolinen auf Calix[6]arenbasis wie **52** aber aufgrund der oben erwähnten abgewinkelten Konformation der 1,10-Phenanthrolinbrücke erklärbar ist.

Die Komplexbildung mit dem diamagnetischen Kupfer-(I)-ion wurde für die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht und konnte anhand der Tieffeldverschiebung der Signale der 1,10-Phenanthrolinprotonen eindeutig nachgewiesen werden. Wie ebenfalls schon erwähnt, konnte anhand von Tieftemperaturstudien des **52** Kupfer-(I)-Komplexes durch die Asymmetrisierung der Spektren die gewinkelte Struktur der überbrückten Calix[6]arene **52**, **53**, **58** und **61** belegt werden.

Die Komplexbildung wurde auch UV/VIS-spektroskopisch untersucht. Für die Kupfer-(I)-Komplexe der überbrückten Calix[6]arene **52**, **53** und **58** konnten die Komplexbildungskonstanten quantitativ bestimmt werden, anhand von Job-Plots für diese Systeme wurde die Bildung von 1:1-Komplexen eindeutig bewiesen.

Bei den anderen untersuchten Metallen wurde ein anderes Komplexbildungsverhalten der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene gefunden. Mit Kobalt-(II)-, Nickel-(II)- und Kupfer-(II)-ionen werden von diesen Liganden offenbar zunächst 2:1-Komplexe (Ligand:Metall) gebildet, die dann bei höherer Metallsalzkonzentration in 1:1-Komplexe übergehen. Anhand eines Job-Plots für die Komplexbildung von Kupfer-(II)-ionen mit dem 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** konnte auch dieses Verhalten eindeutig belegt werden.

Festzuhalten bleibt also, daß die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53**, **58** und **61**, wie erwartet, stabile Komplexe mit Übergangsmetallen bilden. Aufgrund ihrer Struktur zeigen sie aber mit der Bildung von 2:1-Komplexen ein im Vergleich zu den bisher untersuchten konkaven 1,10-Phenanthrolinen mit Aryl-Brückenköpfen **7** noch nicht beobachtetes Verhalten.

8.1.4 Katalytische Eigenschaften der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene

Wie bereits oben angemerkt sollten im Rahmen dieser Arbeit nach der Synthese und Untersuchung der Komplexbildungseigenschaften der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene auch deren katalytische Eigenschaften erforscht werden.

Als zu untersuchende Reaktionen wurde die Aziridin-Bildung durch Kupfer-(I)-katalysierte Carben-Übertragung auf Imine sowie die Kupfer-(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Alkenen gewählt, da letztere bereits unter Einsatz der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen **7** untersucht worden war.

Kupfer-(I)-katalysierte Aziridin-Bildung aus Iminen

Bei den Untersuchungen zur katalysierten Aziridin-Bildung wurde neben dem konkaven 1,10-Phenanthrolin auf Calix[6]arenbasis **52** auch das 1,10-Phenanthrolin mit Aryl-Brückenköpfen **11** eingesetzt, da für diese Reaktion noch keine Vergleichsdaten über den Einsatz konkaver 1,10-Phenanthroline vorlagen.

Insgesamt wurden in dieser Reaktion drei Substrate, *N*-Benzylidenanilin (**116**), *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) und *N*-Benzylidenethylamin (**118**), getestet. Bei den Versuchen mit *N*-Benzylidenanilin (**116**) konnten keine Produkte isoliert werden, was wahrscheinlich auf zu große sterische Ansprüche dieses Substrats zurückzuführen ist.

Bei den Versuchen mit den beiden anderen Substraten **117** und **118** wurde neben der gewünschten Aziridin-Bildung zu **119** bzw. **122**, von denen jeweils nur ein Isomer auftrat, auch noch die Bildung weiterer Produkte beobachtet. Diese konnten als Isomere von Imidazolidin- und Pyrrolidin-Derivaten identifiziert werden, welche in Konkurrenzreaktionen zur Aziridin-Bildung entstehen, wenn die aus Carben und Imin gebildete reaktive Zwischenstufe **125** mit weiterem Imin bzw. in der Reaktionslösung vorliegenden Carben-Dimerisierungsprodukten reagiert.

Auch der Einfluß auf die Stereochemie dieser Reaktion wurde untersucht, aber da hier auf die Zuordnung der einzelnen isomeren Imidazolidine bzw. Pyrrolidine wegen der geringen Gesamtausbeuten verzichtet wurde, kann hier nur die rein qualitative Aussage getroffen werden, daß die unterschiedlichen Klassen der konkaven 1,10-Phenanthroline unterschiedliche Einflüsse auf die Stereoselektivität der Produkte haben, was in Übereinstimmung mit den Erkenntnissen zur Stereoselektivität dieser Liganden bei den Cyclopropanierungsreaktionen ist.

Insgesamt konnte durch den Einsatz der konkaven 1,10-Phenanthrolin-Liganden **11** und **52** die Kupfer-(I)-katalysierte Aziridin-Bildung aus den Iminen *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) und *N*-Benzylidenethylamin (**118**) gegenüber der Reaktion ohne Komplexliganden zugunsten der gewünschten Aziridine **119** bzw. **122** beeinflußt und wie im Fall von Ligand **11** mit Imin **118** sogar das Aziridin **122** als Hauptprodukt, trotz Batch-Ansatz in 14 % Ausbeute, erhalten werden.

Kupfer-(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Alkenen

Bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit Diazoessigsäureethylester (**94**) konnte die bereits in der eigenen Diplomarbeit beobachtete *syn*-Selektivität des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **52** reproduziert werden. Durch Variation der Metall zu Ligand-Verhältnisse konnte nachgewiesen werden, daß wirklich 1:1-Komplexe für diese Selektivität verantwortlich sind.

Zwei andere 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]arene **53** und **58** zeigten ebenfalls *syn*-Selektivität, wenn auch nicht so ausgeprägt wie **52**. Bei der Verwendung des zweifach

methylenierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **61** konnte leider keine *syn*-Selektivität mehr beobachtet werden, offenbar ist dieser Ligand sterisch schon zu stark abgeschirmt, um die Reaktion noch katalysieren zu können.

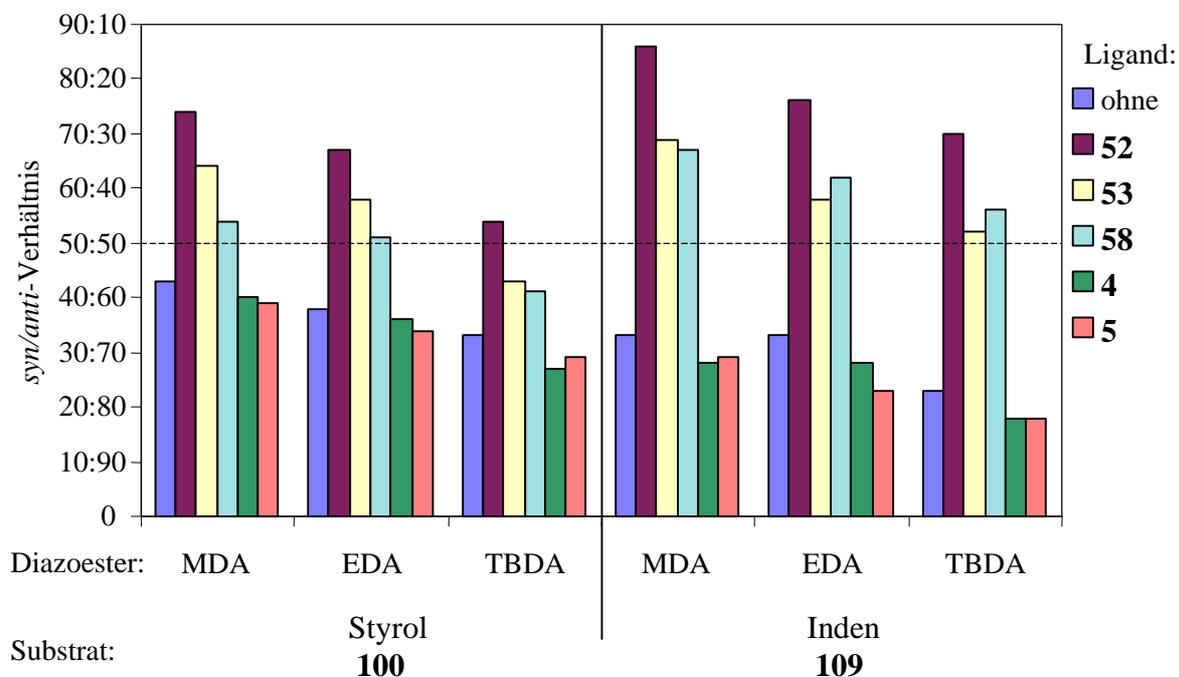


Abb. 8-3: Vergleich der mit MDA **93**, EDA **94** und TBDA **98** erzielten Selektivitäten bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) und Inden (**109**) mit und ohne komplexbildende Liganden

Zusätzlich zum Styrol wurden zur Untersuchung des Substrateinflusses noch drei weitere Alkene, α -Methylstyrol (**105**), Cyclohexen (**107**) und Inden (**109**), mit den überbrückten Calix[6]arenen **52**, **53** und **58** in der Cyclopropanierungsreaktion mit Diazoessigsäureethylester (**94**) getestet. Bei allen Versuchen zeigte sich eine Bevorzugung der *syn*-Produkte, das beste *syn/anti*-Verhältnis für den Diazoethylester **94** wurde mit 76:24 unter Verwendung von Ligand **52** mit Inden erreicht.

Durch Verwendung unterschiedlicher Diazoessigester wurde der Einfluß der Größe der Estergruppe auf die Selektivität der Liganden **52**, **53**, **58** und **61** in dieser Reaktion untersucht.

Der Einsatz von Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**98**) in den Cyclopropanierungsreaktionen von Styrol (**100**) und Inden (**109**) mit den Calix[6]arenliganden **52**, **53** und **58** brachte niedrigere *syn/anti*-Verhältnisse als der von Diazoessigsäureethylester (**94**). Diese

Bevorzugung der *anti*-Isomere durch große Estergruppen war auch von Hagen bei der Untersuchung der konkaven 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen **7** in dieser Reaktion beobachtet worden ^[22], der bei der Cyclopropanierung von Inden (**109**) mit Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**98**) *syn/anti*-Verhältnisse von bis zu 1:140 gefunden hatte.

Die Verwendung des kleineren Diazoessigsäuremethylesters (**93**) brachte die aus den vorangegangenen Untersuchungen mit EDA **94** und TBDA **98** für kleinere Estergruppen vermuteten höheren *syn*-Selektivitäten bei der Verwendung der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58**. Ligand **52** zeigte auch hier bei der Cyclopropanierung von Inden die beste Stereoselektivität mit dem besten *syn/anti*-Verhältnis dieser Arbeit überhaupt von 86:14.

Zur qualitativen Erklärung dieser besonderen Stereoselektivität der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53** und **58** konnte ein Modell entwickelt werden, das sich auf DFT-Rechnungen des Kupfer-Carben-Komplexes ^[191] und auf die besondere gewinkelte Struktur dieser Liganden stützt.

Bei den Versuchen zur Kupfer-(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Alkenen wurde neben den Eigenschaften der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene **52**, **53**, **58** und **61** auch noch das Verhalten der bisher in dieser Reaktion nicht untersuchten konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** getestet. Die konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** können ähnliche gewinkelte Konformationen einnehmen wie die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53**, **58** und **61**. Daher bestand durchaus die Möglichkeit, daß sie ähnliche Stereoselektivitäten wie die konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53**, **58** und **61** zeigen würden. Die konkaven 1,10-Phenanthroline mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5** zeigten aber bei allen Cyclopropanierungsversuchen eine leichte Präferenz der *anti*-Isomere und verhielten sich somit wie die von Hagen ^[22] untersuchten 1,10-Phenanthroline mit Aryl-Brückenköpfen **7**.

Festzuhalten bleibt also, daß die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene als einzige Konkave Reagentien beim Einsatz in der Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoessigsäurealkylestern eine Bevorzugung der thermodynamisch weniger stabilen *syn*-Isomere zeigen. Ihre Stereoselektivität verhält sich komplementär zu den bisher bekannten 1,10-Phenanthrolinen mit Aryl-Brückenköpfen **7** oder mit Amid-Brückenköpfen **4** und **5**.

Die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene stellen somit eine Besonderheit unter den konkaven 1,10-Phenanthrolinen dar.

8.2 Ausblick

Nach der erfolgreichen Synthese der konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis **52**, **53**, **58** und **61** und deren Einsatz in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen bleibt die Frage nach der Wiederverwendbarkeit dieser aufwendig synthetisierten Liganden. Möglichkeiten zur Anknüpfung dieser Konkaven Reagentien an Polymere oder Dendrimere werden daher zur Zeit von Eggert^[72] untersucht.

Auch die Synthese chiraler 1,10-Phenanthrolin-überbrückter Calix[6]arene, durch die dann auch enantioselektive Katalysen möglich wären, ist ein bisher nicht bearbeitetes Gebiet. Die in dem 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **52** noch freien Hydroxylgruppen bieten sich hier als Verknüpfungsstellen zur Einführung chiraler Gruppen an. Allerdings sollten diese aufgrund der Erfahrungen bei der Synthese des *O*-methylierten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **58** vor der Überbrückung des Calix[6]arens eingeführt werden. Auch durch Derivatisierung nicht aller zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen vor der Überbrückung könnten chirale konkave Calix[6]arene erzeugt werden. Bei beiden Methoden dürfte sich an die Synthese der chiralen konkaven 1,10-Phenanthroline auf Calix[6]arenbasis eine Racematenspaltung anschließen, deren Erfolg keineswegs gesichert ist^[65].

Außer in den bereits untersuchten Reaktionen könnten die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene auch in anderen Metall-katalysierten Reaktionen als Liganden Verwendung finden. Konkave 1,10-Phenanthroline mit Arylbrückenköpfen sind neben den in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen auch schon zur Selektivitätssteigerung in Palladium-katalysierten Allylierungen eingesetzt worden^[23], so daß die Stereoselektivität der 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene in dieser Reaktion sicher interessant sein dürfte.

Überhaupt dürften die metallkatalysierten Kreuzkupplungsreaktionen ein interessantes Einsatzgebiet für die 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene sein. In jüngster Zeit sind einige Palladium- und Nickel-katalysierte Kreuzkupplungsreaktionen beschrieben worden, in denen neben den normalerweise verwendeten Phosphin-Liganden bidentate Stickstoffliganden wie 2,2'-Bipyridine zum Einsatz kamen^[211], so daß diese Katalysen auch mit 1,10-Phenanthrolinliganden möglich sein sollten.

Vor dem Einsatz in den Metall-katalysierten Reaktionen müßten natürlich auch hier erst die Metallkomplexe mit den konkaven 1,10-Phenanthrolinen synthetisiert und untersucht werden. Lanthanoidmetalle als zu komplexierende Metalle werden aufgrund der möglichen Lumineszenzeigenschaften dieser Komplexe^[51, 93] zur Zeit ebenfalls untersucht^[72].

Experimenteller Teil

9 Hinweise zum experimentellen Teil

9.1 Geräte

- NMR-Spektren

60 MHz: CW-NMR-Spektrometer EM 360 A, Fa. Varian Associates.

200 MHz: FT-NMR-Spektrometer AC 200, Fa. Bruker.

300 MHz: FT-NMR-Spektrometer ARX 300, Fa. Bruker.

500 MHz: FT-NMR-Spektrometer DRX 500, Fa. Bruker.

Als Bezugspunkt für alle chemischen Verschiebungen wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Bei Messungen in $[D_6]DMSO$ wurde das Solvenssignal als Referenz genutzt. Alle Werte sind in ppm angegeben.

- IR-Spektren

1600 Series FT-IR-Spektrometer, Fa. Perkin-Elmer.

Paragon 1000 FT-IR-Spektrometer, Fa. Perkin-Elmer.

Alle Werte wurden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

- Massenspektren

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan.

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan.

Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics.

- GC/MS-Kopplung:

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan.

Varian GC 3700, Säule DB 5 / 30 m, 25 μm , \varnothing 0.32 mm, Fa. J+W.

oder

Massenspektrometer SSQ 7000, Fa. Finnigan.

Varian GC 3400, Säule DB 1 / 60 m, 50 μm , \varnothing 0.32 mm, Fa. J+W.

Trägergas: He.

- UV/VIS-Spektren

UV/VIS-Spektrometer Lambda 14, Fa. Perkin-Elmer, mit Temperiereinheit (25.0 ± 0.1 °C), Fa. Büchi.

- Schmelzpunkte (alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert)

Schmelzpunktbestimmungsgerät nach Dr. Tottoli, Fa. Büchi (bis 250 °C).

Electrothermal Melting Point Apparatus, Fa. Electrothermal Engineering Ltd. (bis 360 °C).

- Elementaranalysen

Elemental Analyser 240, Fa. Perkin-Elmer.

- Gaschromatographie

Cyclopropanierungsversuche:

Gaschromatograph HRGC 5300 Mega Series MFC 500, Fa. Carlo Erba Instruments.

Säule: Optima 1 / 25 m, 25 μm , \varnothing 0.32 mm, Fa. Macherey-Nagel.

Flow (N_2): 2 ml/min.

Split: 20:1.

Injektortemperatur: 250 °C.

Detektor: FID (250 °C).

Integrator: HP3394A, Fa. Hewlett Packard.

Versuche zur Aziridin-Bildung:

Gaschromatograph CP 3380, Fa. Varian.

Säule: CP-Sil 5 CB / 30 m, 25 μm , \varnothing 0.32 mm, Fa. Chrompack.

Flow (N_2): 2 ml/min.

Split: 20:1.

Injektortemperatur: 250 °C.

Detektor: FID (250 °C).

Integrator: ADC-Board 16, Model-Nr.: 03-907879-01, in Verbindung mit Star-Chromatographie Workstation Vers. 5.31, Fa. Varian.

Temperaturprogramm: $80_5 \xrightarrow{10} 140_1$

Bedeutung: Beginn bei 80 °C, Halten der Temperatur für 5 min, danach mit einer Aufheizrate von 10 °C pro min auf 140 °C aufheizen, diese Temperatur für 1 min halten.

- HPLC / GPC:

Pumpen: Waters 510, Fa. Waters mit Waters U6K Injektor, 1.00 ml Probenschleife, Fa. Waters.

Waters 600E, Fa. Waters mit Rheodyne 7725i Injektor, 20 µl Probenschleife, Fa. Waters.

Refraktometer: Waters 410, Fa. Waters.

UV-Detektor: Waters 486, Fa. Waters.

Waters 2487, Fa. Waters.

Säulenofen: Jetstream 2 Plus, Fa. Peltier.

Datenaufnahme: Millennium³²-Chromatographie Manager Vers. 3.20, Fa. Waters.

Säulen:

HPLC:

SV/SRV PR-18, 100 Å, 5 µm, 3.8 x 100 mm, Fa. Waters.

X-Terra RP-18, 100 Å, 5 µm, 3.8 x 100 mm, Fa. Waters.

GPC:

analytisch

MZ-Styrigel 500 Å, 5 µm, 8 x 300 mm in Chloroform, Fa. MZ-Analysentechnik.

MZ-Styrigel 500 Å, 3 µm, 8 x 300 mm in THF, Fa. MZ-Analysentechnik.

präparativ:

MZ-Styrigel 500 Å, 10 µm, 20 x 600 mm in THF, Fa. MZ-Analysentechnik.

- Computerprogramme:

Neben den üblichen Grafik- und Office-Anwendungen wurden folgende Programme benutzt:

Auswertung der Meßdaten: Microsoft Excel 97, Fa. Microsoft.

Sigma-Plot, Version 4.01, Fa. SPSS.

Molecular-Modeling Rechnungen: HyperChem Pro, Version 5.1, Fa. Hypercube.

CS Chem 3D Pro, Version 5.0, Fa. Cambridge Soft.

9.2 Chemikalien

- Käuflich erworben oder aus dem Laborbestand:

Azobisisobutyronitril: Fa. Merck, > 97 %.

Aluminiumtrichlorid: Fa. Fluka, > 98 %, wasserfrei.

Anilin: Hochschullieferung, 99 %, $\rho = 1.02 \text{ g/ml}$.

2-Amino-6-methyl-pyridin: Fa. Fluka, > 98 % (GC).

Benzaldehyd: Hochschullieferung, 98 % (GC), $\rho = 1.05 \text{ g/ml}$, Sdp.: 78 °C (35 mbar).

N-Bromsuccinimid: Fa. Fluka, > 97 %.

Bromwasserstoffsäure: Fa. Fluka, 48 % in H₂O, $\rho = 1.50 \text{ g/ml}$, Sdp.: 123 °C.

n-Butyllithium: Fa. Chemetall, 15 % in Hexan, $\rho = 0.70 \text{ g/ml}$, 1.6 mol/l.

p-*tert*-Butylphenol: Fa. Fluka, > 97 %.

Bromchlormethan: Fa. Merck, 98 %.

Bromessigsäureethylester: Fa. Merck, > 98 %.

Cäsiumcarbonat: Fa. Acros, 99.5 %.

Cäsiumfluorid: Fa. Fluka, > 98 %.

Cobalt-(II)-carbonat: Fa. Fluka, $\geq 95 \%$.

Cobalt-(II)-chlorid: Fa. Fluka, > 98 %.

Cobalt-(II)-iodid: Fa. Fluka, > 98 %.

Cyclohexen: Hochschullieferung, techn. Reinheit, $\rho = 0.81 \text{ g/ml}$, Sdp.: 83 °C.

1,2-Dibrom-tetrafluorethan: Fa. ABCR, > 98 %.

Diethylsulfat: Hochschullieferung, > 99 %, $\rho = 1.18 \text{ g/ml}$, Sdp.: 88 - 89 °C (10 mbar).

Diisopropylamin: Hochschullieferung, > 98 % (GC), $\rho = 0.72 \text{ g/ml}$, Sdp.: 82 - 84 °C.

Ethyl-diisopropylamin (Hünig-Base): Fa. Aldrich, 99 % (GC), $\rho = 0.76 \text{ g/ml}$, Sdp.: 126 °C.

Dimethylsulfat: Fa. Merck: > 99%, $\rho = 1.33 \text{ g/ml}$, Sdp.: 188 °C.

Ethylamin: Fa. Fluka, 70 % in H₂O, $\rho = 0.81 \text{ g/ml}$.

Ethyljodid: Fa. Merck, > 99 % (GC), $\rho = 1.93 \text{ g/ml}$, Sdp.: 70 - 72 °C.

Europium-(III)-chlorid: Fa. Jansen, 99.9 %.

Formaldehyd: Hochschullieferung, 37 % in H₂O, $\rho = 1.09 \text{ g/ml}$.

Fumarsäure: Fa. Fluka, 99 %.

Fumarsäurediethylester: Fa. Merck: 98 % (GC), $\rho^{20} = 1.05 \text{ g/ml}$, Sdp.: 218 °C.

Glycine-ethylester-Hydrochlorid: Fa. Aldrich, 99 %.

Glycinmethylester-Hydrochlorid: Fa. Aldrich, 99 %.

n-Hexadecan: Fa. Sigma: > 99 % (GC), $\rho = 0.77$ g/ml, Smp.: 18 °C.

Hydroxylamin-Hydrochlorid: Fa. Fluka: p.A.

Hypophosphorige Säure: Hochschullieferung, > 99 %.

Inden: Fa. Fluka: > 90 % (GC), $\rho = 0.99$ g/ml, Sdp.: 60 - 62 °C (10 mbar).

Iodwasserstoffsäure: Fa. Fluka, 58 % wäßr.

Kalium-*tert*-butylat: Fa. Fluka, > 97 %.

Kaliumcarbonat: Fa. Fluka, > 99 %, wasserfrei.

Kaliumhexacyanoferrat-(III): Fa. Merck, rein.

Kaliumhydroxid: Fa. Merck, > 85 % (Lebensmittelqualität).

Kaliumiodid: Fa. Merck, reinst.

Kaliumnonafluorbutansulfonat: Fa. Fluka, > 97 %.

Kaliumtrimethylsilanolat: Fa. Aldrich, > 90 %.

Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat-Hemibenzol-Komplex: Fa. Aldrich, techn., 90 %.

Maleinsäure: Fa. Fluka, 98 %.

Methylamin: Hochschullieferung, 40 % in H₂O, $\rho = 0.90$ g/ml.

α -Methyl-styrol: Fa. Fluka: > 98 % (GC), $\rho = 0.91$ g/ml, Sdp.: 164-168 °C.

p-Methylbenzylbromid: Fa. Aldrich, > 97 %.

Natriumborhydrid: Fa. Fluka, > 97 %.

Natriumhydrid: Fa. Aldrich, 60proz. Dispersion in Mineralöl.

Natriumiodid: Fa. Merck, reinst.

Natriumnitrit, Fa. Merck, ohne Angabe.

Neocuproin-Hemihydrat: Fa. Heraeus, > 99 %.

Nickel-Aluminium-Legierung für Raney-Nickel: Fa. Merck.

Nickel-(II)-carbonat: Fa. Aldrich, ohne Angabe.

Nickel-(II)-iodid: Fa. Aldrich, ohne Angabe.

Palladium auf Aktivkohle (ca. 10 % Palladium): Fa. Fluka.

Palladiumacetat: Fa. Fluka, 47 % Palladium.

1,10-Phenanthrolin: Fa. Heraeus, > 98 %, wasserfrei.

Phenol: Fa. Fluka, 99 %.

Phosphorpentachorid: Fa. Fluka, > 98 %.

Phosphorylchlorid: Fa. Fluka, > 99 %, $\rho = 1.68$ g/ml, Sdp.: 110 °C.

Selendioxid: Fa. Fluka, > 97 %.

Styrol: Fa. Fluka: > 99 % (GC), $\rho = 0.906$ g/ml, Sdp.: 142 - 146 °C.

Tetrakis(acetonitrilo)-kupfer-(I)-hexafluorphosphat: Fa. Aldrich.

Tri(*tert*-butyl)phosphin: Fa. Venprom.

Trimethylsilylchlorid: Fa. Merck: > 99 % (GC), $\rho = 0.86$ g/ml, Sdp.: 57 °C.

Trimethylsilyltrifluormethansulfonat: Fa. Fluka, > 98 %, $\rho = 1.23$ g/ml.

- Folgende Präparate wurden von M. Hagen synthetisiert und freundlicherweise zur Verfügung gestellt:

2,9-Bis(2,6-dimethoxyphenyl)-1,10-phenanthrolin (**11**)

Diazoessigsäure-*tert*-butylester, > 99 % (GC), $\rho^4 = 1.020$ g/ml, Sdp.: 55 °C/15 mbar.

Fumarsäuredi-*tert*-butylester

Maleinsäuredi-*tert*-butylester

9.3 Lösungsmittel

Bei Reaktionen unter Schutzgas wird die Verwendung von wasserfreien Lösungsmitteln vorausgesetzt, ohne daß dieses extra angemerkt wird.

Dioxan, THF und Toluol wurden grundsätzlich nur frisch destilliert eingesetzt.

Diethylether wurde grundsätzlich vor der Verwendung ein bis zwei Stunden über Kaliumhydroxid und Triphenylphosphin unter Rückfluß erhitzt und dann destilliert.

- Wasserfreie Lösungsmittel

Das jeweilige Lösungsmittel wurde vor der Destillation mehrere Stunden über dem angegebenen Trockenmittel unter Rückfluß erhitzt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden über Molekularsieb gelagert, wenn sie nicht sofort nach der Destillation eingesetzt wurden (Typ des Molekularsiebes in Klammern angegeben).

Aceton: über P_4O_{10} unter Rückfluß erhitzt und destilliert (3 Å).

Acetonitril: über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und destilliert (3 Å).

Chloroform: über Calciumchlorid/Kaliumcarbonat unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

Cyclohexan: über Calciumchlorid/Kaliumcarbonat unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

1,2-Dichlorethan: über P_4O_{10} unter Rückfluß erhitzt und destilliert (4 Å).

Dichlormethan: über Calciumhydrid unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

DMF:	Käuflich erworben: Fa. Fluka, > 99.5 %, < 0,01 % Wasser (4 Å).
DMSO:	Käuflich erworben: Fa. Merck, < 0.05% Wasser (4 Å).
Dioxan:	mit Benzophenon als Indikator über Natrium bis zur Blaufärbung unter Rückfluß erhitzt und destilliert.
Methanol:	über Magnesium erhitzt und destilliert (3 Å).
Tetrachlor- kohlenstoff:	über P ₄ O ₁₀ unter Rückfluß erhitzt und destilliert.
THF:	durch basisches Aluminiumoxid filtriert, mit Lithiumaluminiumhydrid/ Triphenylmethan bis zur beginnenden Rotfärbung erhitzt und destilliert.
Toluol:	mit Benzophenon als Indikator über Natrium bis zur Blaufärbung unter Rückfluß erhitzt und destilliert.
Xylol:	mit Benzophenon als Indikator über Natrium bis zur Blaufärbung unter Rückfluß erhitzt und destilliert.

- sonstige Lösungsmittel

Alle übrigen hier nicht aufgeführten Lösungsmittel wurden ohne weitere Vorbehandlung benutzt.

9.4 Absorbentien für Chromatographie und Filtration, Trockenmittel

Sofern nicht anders angemerkt, wurde bei der Säulenchromatographie Kieselgel Korngröße 0.06-0.20 mm verwendet.

Die Aktivitätsstufe des verwendeten Aluminiumoxids ist jeweils angegeben.

Aluminiumoxid: Fa. Macherey-Nagel.

DC-Platten: DC-Aluminiumfolien Kieselgel 60 F₂₅₄, Fa. Merck.

DC-Aluminiumfolien Aluminiumoxid, neutral, F₂₅₄, Fa. Merck.

Kieselgel: Fa. Macherey-Nagel.

Kieselgur: Fa. Fluka, p.A.

Molekularsieb (3Å und 4Å): Vor Gebrauch 8 h bei 250 °C i.Vak. ausgeheizt.

10 Synthese der überbrückten Calix[6]arene

10.1 Synthese der Calixaren – Komponenten

10.1.1 *p*-tert-Butylcalix[6]aren (16) ^[35]

50.0 g (330 mmol) *p*-tert-Butylphenol (**15**) wurden mit 7.50 g (114 mmol) Kaliumhydroxid und 67.5 ml (900 mmol) 37 proz. Formaldehyd-Lösung am Wasserabscheider erhitzt. Nach 15 min wurde Stickstoff über die Suspension geleitet. Die Reaktionsmischung wurde sehr zäh, so daß kleine Mengen Xylol hinzugesetzt werden mußten.

Nach 2 h wurden 500 ml trockenes Xylol hinzugegeben, und die Reaktionsmischung wurde schnell wieder zum Sieden gebracht. 3 h danach wurde das ausgefallene Reaktionsprodukt abgesaugt, mit Xylol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Das Rohprodukt wurde in 1.25 l Chloroform aufgenommen und mit 400 ml 1 N Salzsäure versetzt. Nach 25 min wurde die wäßr. Phase abgetrennt und dreimal mit je 80 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. auf ca. 500 ml eingeeengt und mit 500 ml heißem Aceton versetzt. Nach dem Abkühlen wurde das farblose Produkt abfiltriert und getrocknet.

Ausb. : 39.9 g (83 %)

Lit.^[35]: 83 - 88 %

Schmp.: > 310 °C

Lit.^[35]: 372 - 374 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3124 cm⁻¹ (OH), 2961 (CH aliph.), 1604 (arom.), 1362 (C(CH₃)₃), 763.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 972 (99) [M⁺], 648 (100), 175 (63).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 10.53 (s, 6 H, OH), 7.14 (s, 12 H, Ar-H), 3.85 (s, 12 H, Ar-CH₂-Ar), 1.55 (s, 0.7 H, H₂O), 1.25 (s, 54 H, C(CH₃)₃).

10.1.2 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxycalix[6]aren (18) ^[60]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 5.25 g (5.48 mmol) *p*-tert-Butylcalix[6]aren (**16**) mit 4.10 g (43.6 mmol) Phenol und 7.00 g (52.2 mmol) Aluminiumtrichlorid in 120 ml trockenem Toluol gelöst und 4 h bei Raumtemp. gerührt.

Durch Zugabe von 100 ml Eiswasser wurde die Reaktion abgebrochen. Die wäßr. Phase wurde abgetrennt und dreimal mit je 30 ml Toluol extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i.

Vak. entfernt und der Rückstand in 70 ml Methanol aufgenommen. Das farblose Rohprodukt wurde aus Methanol/Chloroform umkristallisiert.

Ausb.: 2.58 g (74 %)

Lit.^[60]: 89 %

Schmp.: > 310 °C

Lit.^[60]: 417-418 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3159 \text{ cm}^{-1}$ (br., OH), 1590 (arom.), 1465 (CH₂), 1260, 1208, 774, 754 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 636 (100) [M⁺].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 10.4$ (s, 6 H, OH), 7.16 (d, $J = 7.5$ Hz, 12 H, Ar-H), 6.83 (t, $J = 7.5$ Hz, 6 H, Ar-H), 3.9 (s, 12 H, Ar-CH₂-Ar).

10.1.3 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetramethoxy-37,40-dihydroxycalix[6]aren (22)^[62]

10.1.3.1 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis[4-methylbenzyloxy]calix[6]aren (20)^[47]

Zu einer Lösung von 976 mg (1.00 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) in 100 ml trockenem THF/DMF (10:1) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre bei 0 °C 770 mg Me₃SiOK gegeben und 10 min gerührt. Nach langsamer Zugabe von 1.11 g (6.00 mmol) *p*-Methylbenzylbromid (**19**) in 10 ml THF wurde 90 min bei 0 °C weitergerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. bei einer Badtemp. von max. 10 °C entfernt. Anschließend wurden dem Rückstand in 150 ml 0.1 N kalte Salzsäure unter gutem Rühren hinzugefügt. Der Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und mit 20 ml Methanol behandelt. Der in Methanol unlösliche Niederschlag wurde durch Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol gereinigt.

Ausb.: 840 mg (71 %)

Lit.^[47]: 75 %

Schmp.: 279-282 °C

Lit.^[47]: 280-281 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3436 \text{ cm}^{-1}$ (br., OH), 2959 (CH aliph.), 1484 (CH₂), 1362 (C(CH₃)), 1203, 1119, 966, 871, 803 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1180 (100) [M^+], 1165 (1) [$M^+ - CH_3$], 1176 (11) [$M^+ - C_6H_4 - CH_3$], 1061 (4) [$M^+ - C_6H_4 - CH_3 - CH_3$], 971 (1) [$M^+ - 2 C_6H_4 - CH_3$].

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.90 (s, 4 H, OH), 7.38 (d, J = 8.0 Hz, 4 H, 2',6'-Ar-H), 7.18 (d, J = 7.9 Hz, 4 H, 3',5'-Ar-H), 7.07 (d, J = 2.4 Hz, 4 H, Ar-H), 7.05 (d, J = 2.4 Hz, 4 H, Ar-H), 6.83 (s, 4H, Ar-H), 5.04 (s, 4 H, O- CH_2 - C_6H_4 - CH_3), 4.26 (d, J = 14.7 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.98 (d, J = 14.1 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.60 (d, J = 14.1 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.53 (d, J = 14.6 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 2.33 (s, 6 H, C_6H_4 - CH_3), 1.53 (s, ca. 2 H, H_2O), 1.23 (s, 36 H, $C(CH_3)_3$), 0.94 (s, 18 H, $C(CH_3)_3$).

10.1.3.2 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetramethoxy-37,40-bis[4-methylbenzyloxy]calix[6]aren (**21**)^[62]

Zu einer Suspension von 200 mg (3.06 mmol) NaH (60 % in Mineralöl, 2 mal mit *n*-Pentan gewaschen) in 45 ml trockenem THF wurden unter Argon 500 mg (420 μ mol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis[4-methylbenzyloxy]-calix[6]aren (**20**) gegeben. Nach 30 min Rühren wurden 320 μ l (3.38 mmol) Dimethylsulfat hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 40 h bei Raumtemp. gerührt, mit 2 ml 25 proz. wäßr. Ammoniak-Lösung versetzt und 45 min weitergerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 2 N Salzsäure angesäuert und zweimal mit je 30 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit je 50 ml gesätt. wäßr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde aus Dichlormethan/Methanol (1:3) umkristallisiert.

Ausb.: 470 mg (90 %)

Lit.^[62]: 100 %

Schmp.: > 310 °C

Lit.^[62]: > 300 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3447 cm^{-1} (br., OH), 2954 (CH aliph.), 1481 (CH_2), 1361 ($C(CH_3)$), 1203, 1116, 1007, 874, 801 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1236 (5) [M^+], 1207 (3) [$M^+ - 2 CH_3$], 1180 (12) [$M^+ - 4 CH_3$], 1029 (1) [$M^+ - 2 C_6H_4 - CH_3$].

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.44 (d, J = 7.9 Hz, 4 H, 2',6'-Ar-H), 7.22 (d, J = 2.4 Hz, 4 H, Ar-H), 7.18 (d, J = 7.9 Hz, 4 H, 3',5'-Ar-H), 6.98 (s, 4 H, Ar-H), 6.86 (d, J = 2.4 Hz, 4 H, Ar-H), 4.85 (s, 4 H, O- CH_2 - C_6H_4 - CH_3), 4.25 (d, J = 14.0 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.82 (br. s, 4

H, Ar-CH₂-Ar), 3.57 (d, $J = 14.1$ Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 2.64 (s, 12 H, O-CH₃), 2.33 (s, 6 H, C₆H₄-CH₃), 1.55 (s, ca. 4 H, H₂O), 1.13 (s, 36 H, C(CH₃)₃), 1.05 (s, 18 H, C(CH₃)₃).

10.1.3.3 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetramethoxy-calix[6]aren (**22**)^[62]

Eine Mischung von 1.00 g (800 μ mol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetramethoxy-37,40-bis[4-methylbenzyloxy]calix[6]aren (**21**) und 200 mg Pd/C (10 % Pd) in 75 ml Dichlormethan wurde unter H₂ 24 h bei Raumtemp. gerührt. Die Mischung wurde über Kieselgur filtriert, der Filterkuchen mit viel Dichlormethan gewaschen, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rückstand aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

Ausb.: 725 mg (88 %)

Lit.^[62]: 90 %

Schmp.: 284-286 °C

Lit.^[62]: 288 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3354$ cm⁻¹ (br., OH), 2961, 2830 (CH aliph.), 1590 (arom.), 1483 (CH₂), 1362 (C(CH₃)), 1299, 1248, 1203, 1118, 875, 733 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1028 (100) [M⁺], 1013 (3) [M⁺ - CH₃], 998 (12) [M⁺ - 2 CH₃], 972 (9) [M⁺ - 4 CH₃].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.06$ (s, 2 H, OH), 7.06 (s, 8 H, Ar-H), 6.69 (s, 4 H, Ar-H), 3.97 (br. s, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.87 (br. s, 8 H, Ar-CH₂-Ar), 3.13 (s, 12 H, O-CH₃), 1.17 (s, 36 H, C(CH₃)₃), 0.93 (s, 18 H, C(CH₃)₃).

10.1.4 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetrakis(2-pyridylmethoxy)-calix[6]aren (26) ^[66]

1.60 g (ca. 40 mmol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) wurden unter Argon-Atmosphäre zweimal mit trockenem *n*-Pentan gespült. 486 mg (500 μ mol) *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) und 15 ml DMF wurden hinzugegeben und die Suspension 15 min bei Raumtemp. gerührt. 2.46 g (16 mmol) 2-Chlormethylpyridin-Hydrochlorid (**25**) wurden auf einmal hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei 70 °C gerührt und nach dem Abkühlen mit 20 ml Methanol versetzt. Anschließend wurde mit 200 ml Wasser verdünnt, der Niederschlag abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Der Rückstand wurde mit 10 ml Diethylether behandelt und filtriert. Der etherunlösliche Rückstand wurde chromatographisch gereinigt (neutr. Al₂O₃, 150 g, Ø 3cm, Cyclohexan/Essigester 1:3, R_f = 0.4).

Ausb.: 280 mg (43 %)

Lit.^[66]: 61 %

Schmp.: > 310 °C

Lit.^[66]: > 300 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3364 cm⁻¹ (br., OH), 2958, 2901, 2863 (CH aliph.), 1593 (arom.), 1483, (CH₂), 1362 (C(CH₃)), 1291, 1198, 1120, 1036, 870, 753 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1338 (15) [M⁺], 1246 (18) [M⁺ - C₅H₃N-CH₂], 1229 (35) [M⁺ - OH - C₅H₃N-CH₂], 1136 (35) [M⁺ - OH - 2 C₅H₃N-CH₂], 1043 (14) [M⁺ - OH - 3 C₅H₃N-CH₂].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 8.10 (br. s, 4 H, Py-6'-H), 7.16 (br. s, 4 H, Ar-H), 6.84 (br. s, 4 H, Ar-H), 6.75 (br. s, 4 H Ar-H), 6.54 (br. s, 4 H, Py-5'-H), 6.44 (br. s, 4 H, Py-4'-H), 6.08 (br. d, *J* 9 Hz, 4 H, Py -3'-H), 4.78 (br. d, *J* 14 Hz, 4 H, OC H₂), 4.68 (br. d, *J* 14 Hz, 4 H, OCH₂), 4.45 (br. d, *J* 16 Hz, 4 H, Ar -CH₂-Ar), 4.17 (br. s, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.65 (br. d, *J* 16 Hz, 4 H, Ar -CH₂-Ar), 1.35 (s, 18 H, C(CH₃)₃), 0.80 (s, 36 H, C(CH₃)₃).

Hinweis: Zuordnung entspricht Literaturdaten ^[66].

10.2 Synthese der Brückenbausteine

10.2.1 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**)^[67, 69]

10.2.1.1 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (**28**)^[69]

8.50 g (76.6 mmol) Selendioxid wurden in 200 ml Dioxan/Wasser (96:4) gelöst und innerhalb von 30 min mit 4.00 g (18.0 mmol) Neocuproin-Hemihydrat (**27**) in 120 ml Dioxan/Wasser (96:4) versetzt. Während der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch langsam auf 40 °C erwärmt. Anschließend wurde 90 min unter Rückfluß erhitzt (Farbänderung der Lösung von milchig trüb nach dunkelrot bis schwarz), heiß über mehrere durch Filterpapier getrennte Schichten Kieselgur filtriert (Schichtdicke ca. 0.5 cm, Ø 9 cm; Filtermaterial vorher auf 100 °C vorgeheizt) und mit insgesamt 200 ml heißem Dioxan gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. auf ca. 50 ml eingengt, der ausgefallene voluminöse Niederschlag abfiltriert und getrocknet.

Das Rohprodukt wurde in 120 ml trockenem Dimethylformamid aufgenommen, die Suspension wurde filtriert und das Filtrat auf -10 °C gekühlt. Durch langsame Zugabe von 20 ml Wasser (0 °C) fiel das Produkt als sandfarbener Niederschlag aus. Der Feststoff wurde abfiltriert und über P₄O₁₀ getrocknet.

Ausb.: 2.96 g (70 %)

Lit.^[69]: 72 %

Schmp.: 235 °C (Zers.)

Lit.^[69]: 234 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2855 \text{ cm}^{-1}$ (CH aliph.), 1702 (C=O), 1596, 1555 (CH arom.), 868, 766 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 236 (97) [M⁺], 208 (69) [M⁺ - CHO], 180 (100) [M⁺ - 2 CHO].

¹H-NMR (500 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 10.34$ (s, 1 H, CHO), 8.80 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 8.30 (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 8.25 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*).

Anmerkung: Die CHO-Integration im ¹H-NMR Spektrum deutete fälschlicher Weise auf einen nicht vollständigen Umsatz des Neocuproins hin, die Symmetrie der Signale sprach aber für ein symmetrisch substituiertes Molekül. Außerdem lag laut Massenspektrum die Molekülmasse bei 236 g/mol, was der Molekülmasse von **28** entsprach. Das zu kleine Integral beruht, gegenüber den anderen Protonen, auf einer längeren Relaxationszeit der Aldehydprotonen, so daß diese nicht korrekt erfaßt werden.

10.2.1.2 2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (**29**)^[69]

1.20 g (4.30 mmol) 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (**28**) wurden in 100 ml wasserfreiem Ethanol gelöst und unter Eiskühlung mit 300 mg (7.92 mmol) Natriumborhydrid versetzt. Die Suspension wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und nach Zugabe von 15 ml Aceton noch weitere 5 min erhitzt. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde in 120 ml Wasser zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde 2 d bei Raumtemp. stengelassen, wobei sich das Produkt als gelbe Nadeln abschied.

Ausb.: 657 mg (65 %)

Lit.^[69]: 68 %

Schmp.: 196 °C (Zers.)

Lit.^[69]: 194-196 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3313 \text{ cm}^{-1}$ (br., OH), 2836 (CH aliph.), 1618, 1592, 1555 (CH arom.), 1060 (C-O), 851, 730 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 240 (85) [M^+], 239 (100) [$M^+ - H$], 221 (48) [$M^+ - H_2O$], 210 (62) [$M^+ - CH_2O$].

¹H-NMR (200 MHz, [D₆]DMSO): $\delta = 8.5$ (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 7.93 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.88 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 5.70 (t, $J = 5.9$ Hz, 2 H, OH), 4.88 (d, $J = 5.8$ Hz, 4 H, CH₂).

10.2.1.3 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**)^[69]

900 mg (3.75 mmol) 2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (**29**) wurden in 45 ml (290 mmol) 48proz. wäbr. Bromwasserstoffsäure gelöst und 2.5 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurde die Lösung mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Der braune Niederschlag wurde abfiltriert, mit viel Wasser gewaschen und getrocknet. Man erhielt 1.14 g braunrotes Rohprodukt, welches chromatographisch (150 g Kieselgel, Dichlormethan/Essigester/Ethanol 20:4:1, $R_f = 0.63$) gereinigt wurde.

Ausb.: 1.03 g (75 %)

Lit.^[69]: 70 %

Schmp.: 173-175 °C (Zers.)

Lit.^[69]: 175-176 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2922 \text{ cm}^{-1}$ (CH aliph.), 1618, 1548 (arom.), 852 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 368, 366, 364 (20, 40, 20) [M^+], 287, 285 (98, 97) [$M^+ - Br$], 206 (100) [$M^+ - 2 Br$].

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 8.28 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 7.91 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 7.81 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 4.97 (s, 4 H, CH_2).

10.2.2 2,9-Diiodphenanthrolin (43) ^[76]

10.2.2.1 1-Methyl-1,10-phenanthrolinium-monomethylsulfat (36) ^[75c]

64.0 g (350 mmol) 1,10-Phenanthrolin (**35**) wurden in 600 ml Toluol gelöst. Bei 80 °C wurden unter gutem Rühren langsam 45 ml (480 mmol) Dimethylsulfat hinzuge tropft, wobei sofort ein weißer Niederschlag ausfiel. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch weitere 2 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde der Niederschlag abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe umgesetzt.

Ausb.: 103 g (95 %)

Schmp.: 208-210 °C

10.2.2.2 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (37) ^[75c]

In 1.25 l Wasser wurden 275 g (835 mmol) Kaliumhexacyanoferrat-(III) gelöst und mit einer Eis/Kochsalzmischung auf -5 °C gekühlt. 103 g (333 mmol) 1-Methyl-1,10-phenanthrolinium-monomethylsulfat (**36**) und 300 g (7.5 mol) Natriumhydroxid wurden in jeweils 1 l Wasser gelöst, mit Eis gekühlt und parallel aus zwei Tropftrichtern zu der Kaliumhexacyanoferrat-Lösung langsam hinzuge tropft, so daß die Reaktionstemp. unter 5 °C blieb. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1 h bei 5 °C weitergerührt. Der Niederschlag wurde durch eine möglichst große Fritte abgesaugt, mit Wasser farblos gewaschen und in 500 ml heißem Chloroform gelöst. Die org. Phase wurde zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde die Lösung mit 5 g granulierter Aktivkohle 30 min unter Rückfluß erhitzt, heiß über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der leicht gelbe Feststoff war für die weitere Synthese rein genug.

Ausb.: 63.1 (85 %)

Lit.^[75a]: 88 %

Schmp.: 119 °C

Lit.^[75a]: 123-124 °C10.2.2.3 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**)^[75c]

56.0 g (266 mmol) 1-Methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**37**) wurden in 500 ml Phosphorylchlorid in der Hitze gelöst. 92.0 g (440 mmol) Phosphorpentachlorid wurden langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung 8 h unter Rückfluß erhitzt, wobei ein leichter Stickstoffstrom über die Mischung geleitet wurde. Anschließend wurde der größte Teil des Phosphorylchlorids i. Vak. abdestilliert, die Reaktionsmischung vorsichtig unter Eiskühlung mit 25 proz. Ammoniak-Lösung hydrolysiert und auf pH 9 gebracht. Der beigefarbene Niederschlag wurde abgetrennt und mit heißem Chloroform und Wasser behandelt, bis alles gelöst war. Die org. Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und mit 5 g granulierter Aktivkohle 15 min erhitzt. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das hellbraune Rohprodukt aus Chloroform umkristallisiert.

Ausb.: 49.7 g (87 %)

Lit.^[75a]: 78 %

Schmp.: 122-124 °C

Lit.^[75a]: 129-130 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3038 \text{ cm}^{-1}$ (CH arom.), 1618, 1582 (arom.), 1492, 1124, 872, 839, 730 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 216, 214 (26, 100) [M^+], 179 (69) [$M^+ - Cl$].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 9.22$ (dd, $J_1 = 4.3 \text{ Hz}$, $J_2 = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H, 9-*H*), 8.25 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 1 H, 7-*H*), 8.19 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, 4-*H*), 7.81 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1 H, 6-*H*), 7.77 (d, $J = 8.8 \text{ Hz}$, 1 H, 5-*H*), 7.65 (dd, $J_1 = 8.1 \text{ Hz}$, $J_2 = 4.4 \text{ Hz}$, 1 H, 8-*H*), 7.62 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 1 H, 3-*H*).

10.2.2.4 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolium-monomethylsulfat ^[75c]

Analog der Vorschrift für **36** wurden 48.0 g (225 mmol) 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**) in 400 ml Toluol gelöst und bei 80 °C langsam mit 30 ml (320 mmol) Dimethylsulfat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2.5 h bei 80 °C gerührt, der Niederschlag abgetrennt und i. Vak. getrocknet. Das leicht braune Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der nächsten Stufe eingesetzt.

Ausb.: 60.3 g (79 %)

Lit. ^[75b]: 80 %

Schmp.: 199-202 °C

Lit. ^[75b]: 208 °C

10.2.2.5 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**39**) ^[75c]

In einem Dreihalskolben mit KPG-Rührer und zwei Tropftrichtern wurden 185 g (560 mmol) Kaliumhexacyanoferrat-(III) in 850 ml Wasser gelöst und auf -5 °C gekühlt. 60.3 g (178 mmol) 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolium-monomethylsulfat und 200 g (5.00 mol) Kaliumhydroxid wurden in jeweils 700 ml Wasser gelöst, auf ca. 0 °C gekühlt und unter gutem Rühren langsam parallel zu der Hexacyanoferratlösung getropft. Die Temperatur wurde dabei ständig unter 5 °C gehalten. Nach beendeter Zugabe wurde noch 1.5 h bei dieser Temp. weitergerührt, der Niederschlag abgetrennt, mit Wasser farblos gewaschen und in 500 ml heißem Chloroform aufgenommen. Die org. Phase wurde abgetrennt, zweimal mit je 80 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde dann mit Aktivkohle erhitzt, über Kieselgur filtriert und i. Vak. eingeeengt. Das rotbraune Produkt war für die weitere Umsetzung rein genug.

Ausb.: 36.1 g (83 %)

Lit. ^[75 b]: 95 %

Schmp.: 145 °C

Lit. ^[75 b]: 153-154 °C

10.2.2.6 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) ^[75c]

Entsprechend der Vorschrift für 2-Chlor-1,10-phenanthrolin (**38**) wurden 36.1 g (148 mmol) 9-Chlor-1-methyl-1,10-phenanthrolin-2-on (**39**) in 340 ml Phosphorylchlorid gelöst, mit 50.0 g (245 mmol) Phosphorpentachlorid versetzt und 8 h unter Rückfluß im Stickstoffstrom erhitzt. Das Phosphorylchlorid wurde weitgehend i. Vak. entfernt, die Reaktionsmischung vorsichtig hydrolysiert und mit konz. Ammoniak-Lösung auf pH 8 gebracht. Der

Niederschlag wurde abgetrennt, mit Chloroform über basisches Aluminiumoxid filtriert, i. Vak. eingeengt und aus Chloroform umkristallisiert.

Ausb.: 33.0 g (90 %)

Lit.^[75 b]: 95 %

Schmp.: 229 °C

Lit.^[75 b]: 249-250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3033 \text{ cm}^{-1}$ (CH arom.), 1618, 1577, 1551 (arom.), 1478, 1134, 1115, 1063, 882, 854, 792, 729 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 252, 250, 248 (12, 68, 100) [M^+], 215, 213 (20, 54) [$M^+ - Cl$], 177 (53) [$M^+ - 2 Cl$].

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.24$ (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 7.84 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.65 (d, $J = 8.4 \text{ Hz}$, 2 H, 3-*H*, 8-*H*).

10.2.2.7 2,9-Diiod-1,10-phenanthrolin (**43**)^[76]

10.0 ml 58 proz. wäßr. Iodwasserstoffsäure wurden mit ca. 3 ml 50 proz. wäßr. Hypophosphoriger Säure versetzt und die farblose Mischung zu 500 mg (2.01 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) und 1.81 g (12.0 mmol) Natriumiodid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 6 h unter Rückfluß gehalten und nach dem Erkalten vorsichtig mit 10 ml 40 proz. wäßr. Natronlauge versetzt. Der hellbraune Niederschlag wurde abgetrennt und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

Ausb.: 624 mg (72 %)

Lit.^[76]: 74 %

Schmp.: 232 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3029 \text{ cm}^{-1}$ (CH arom.), 1565, 1536 (arom.), 1117, 1102, 1050, 850, 725 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 432 (82) [M^+], 305 (100) [$M^+ - I$], 177 (54) [$M^+ - 2 I$].

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.21$ (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 8.17 (d, $J = 8.3 \text{ Hz}$, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 8.04 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*).

10.2.3 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (50) ^[73]

10.2.3.1 2-Brom-6-methylpyridin (47) ^[73a]

Unter Kühlung mit Aceton/Trockeneis wurden 30.0 g (282 mmol) 2-Amino-6-methylpyridin (46) in 105 ml (ca. 930 mmol) 48 proz. wäßr. Bromwasserstoffsäure gelöst. 35 ml (680 mmol) Brom wurden bei -10 °C bis -15 °C unter kräftigem Rühren (KPG-Rührer) langsam so hinzuge tropft, daß keine Bromdämpfe frei wurden. Nach vollendeter Zugabe wurde 30 min bei -10 °C gerührt. Dann wurden 48.0 g (696 mmol) Natriumnitrit, gelöst in 70 ml Wasser, langsam so hinzuge tropft, daß die Temperatur nicht über -10 °C anstieg. Die Reaktionsmischung wurde 45 min bei 0 °C gerührt. Dann wurden zunächst unter Kühlung 200 ml 30 proz. Natronlauge und schließlich nach Entfernen des Kühlbades weitere 250 ml 30 proz. Natronlauge langsam hinzugegeben. Nach Abtrennen der Bromreste im Scheidetrichter wurde die wäßrige Phase sechsmal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, i. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde i. Vak. destilliert.

Ausb.: 35.4 g (73 %)

Lit. ^[73 a]: 71 %

Sdp.: 105-110 °C (50 mbar)

Lit. ^[73 a]: 84-85 °C (12 Torr)

DC (Kieselgel, Essigester): $R_f = 0.60$.

GC (OV 1701/25 m, 120₅ $\xrightarrow{5}$ 250): $t_{\text{Ret}} = 3.8$ min (Reinheit > 98 %).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3058$ cm⁻¹ (CH arom.), 2931 (CH aliph.), 1575, 1556 (arom.), 775 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 173, 171 (33, 38) [M⁺], 92 (100) [M⁺ - Br].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 174, 172 (92, 100) [M⁺ + 1], 93 (100) [M⁺ + 1 - Br].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.43$ (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 4-*H*), 7.28 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 3-*H*), 7.10 (d, $J = 7.6$ Hz, 1 H, 5-*H*), 2.53 (s, 3 H, CH₃).

10.2.3.2 (6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin)nickel-(II)-bromid (**48**)^[73a]

Hinweis: Für das Gelingen der Kupplungsreaktion ist es absolut notwendig, frisch bereitetes alkalisches Raney-Nickel höchster Aktivität (Urushibara-Nickel)^[212] zu benutzen. Außerdem muß das Raney-Nickel nach dem Trocknen ständig unter Argon gehalten werden.

15.0 g einer frisch bereiteten Raney-Nickel-Suspension^[73a, 213] wurden in einen 250 ml Schlenkkolben eingewogen, dreimal mit 50 ml Aceton gespült, 15 h bei 100 °C evakuiert und mit Argon belüftet. Nach dem Abkühlen waren 11.0 g (189 mmol) Nickel enthalten, die im Argongegenstrom mit 35.4 g (206 mmol) 2-Brom-6-methylpyridin (**47**) in 90 ml Toluol versetzt wurden. Die Reaktionsmischung wurde 3 d unter Rückfluß erhitzt, der violette Niederschlag abgetrennt, mit Toluol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

Ausb.: 35.0 g (47 %)

Lit.^[73a]: 68 %

10.2.3.3 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**49**)^[73a]

35.0 g (6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin)nickel-(II)-bromid (**48**) wurden portionsweise in 650 ml 40 °C warmes Wasser eingetragen. Das Gemisch wurde 3 h bei 40 °C gerührt und nach Abkühlen filtriert. Der Filterkuchen wurde dreimal mit je 60 ml Chloroform extrahiert. Die wäßr. Phase des Filtrats wurde abgetrennt und viermal mit je 180 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden i. Vak. bis zur Trockne eingeengt, der braune Rückstand wurde in 225 ml Petrolether (Sdp. 60-90 °C) aufgenommen, zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Nach Einengen i. Vak. auf ca. 20 ml kristallisierte das Produkt beim Abkühlen aus.

Ausb.: 12.4 g (80 %)

Lit.^[73a]: 68 %

Schmp.: 87-89 °C

Lit.^[73a]: 88-89 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3036 \text{ cm}^{-1}$ (CH arom.), 2922 (CH aliph.), 1574, 1440 (arom.), 1081, 786 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 184 (100) [M^+], 169 (24) [$M^+ - CH_3$], 92 (18) [$C_5H_3N-CH_2$].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 185 (100) [$M^+ + H$].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.17$ (ddd, $J = 7.8 \text{ Hz}$, $J = 1.1 \text{ Hz}$, $J = 0.6 \text{ Hz}$, 2 H, 5, 5'-H), 7.69 (t, $J = 7.8 \text{ Hz}$, 2 H, 4, 4'-H), 7.16 (ddd, $J = 7.7 \text{ Hz}$, $J = 1.1 \text{ Hz}$, $J = 0.5 \text{ Hz}$, 2 H, 3, 3'-H), 2.63 (s, 6 H, CH₃).

10.2.3.4 6,6'-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-2,2'-bipyridin (**34**)^[71a]

Unter Argon-Atmosphäre wurden zu 1.75 ml (12.5 mmol) Diisopropylamin in 16 ml THF bei -78 °C 6.9 ml (11 mmol, 1.6 M Lösung in Hexan) *n*-Butyllithium gegeben und 20 min bei -78 °C gerührt. 921 mg (5.00 mmol) 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**49**) wurden in 22 ml THF gelöst und tropfenweise zu der LDA-Lösung gegeben. Die braune Reaktionsmischung wurde zunächst 20 min bei -78 °C, dann 25 min bei -10 °C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde wieder auf -78 °C abgekühlt und mit 1.65 ml (13.0 mmol) Trimethylsilylchlorid versetzt. Nachdem die Farbe der Lösung von braun nach blaugrün umgeschlagen war (ca. 30 Sekunden nach der Trimethylsilylchlorid-Zugabe), wurde die Reaktion mit 3 ml Ethanol abgebrochen. Die kalte Lösung wurde mit 25 ml gesätt. Natriumhydrogencarbonat-Lösung versetzt und dann aufgetaut. Die Reaktionsmischung wurde dreimal mit je 200 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit 200 ml gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen der Lösung i. Vak. fiel das Produkt in Form von farblosen Kristallen aus.

Ausb.: 251 mg (15 %)

Lit.^[71a]: 99 %

Schmp.: 85-88 °C

Lit.^[71a]: 90-92 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.07 (dd, *J* = 7.8 Hz, *J* = 1.0 Hz, 2 H, 5, 5'-*H*), 7.54 (t, *J* = 7.7 Hz, 2 H, 4, 4'-*H*), 6.84 (dd, *J* = 7.7 Hz, *J* = 1.1 Hz, 2 H, 3, 3'-*H*), 1.83 (s, 4 H, CH₂), 0.08 (s, 18 H, Si(CH₃)₃).

10.2.3.5 6,6'-Bis(brommethyl)-2,2'-bipyridin (**50**)a) NBS-Bromierung von 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**49**)^[73a]

5.43 g (29.4 mmol) 6,6'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**49**), 10.5 g (59.0 mmol) NBS sowie jeweils ein Tropfen (ca. 0.2 mmol) 48 proz. wäbr. Bromwasserstoffsäure und ein Tropfen (ca. 0.1 mmol) Brom wurden in 250 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert. Nach Zugabe einer Spatelspitze AIBN wurde die Reaktionsmischung 4 h unter Rückfluß gehalten. Nach 30 und 60 min wurde jeweils eine weitere Spatelspitze AIBN hinzugegeben. Das noch heiße Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat i. Vak. bis zur Trockne eingengt, der Rückstand in 30 ml Chloroform/Methanol aufgenommen und 1 d bei +5 °C stengelassen. Das farblose

Rohprodukt wurde abfiltriert, zweimal mit je 10 ml Methanol gewaschen und aus 25 ml DMF umkristallisiert.

Ausb.: 2.97 g (29 %)

Lit.^[73a]: 27 %

Schmp.: 188-190 °C

Lit.^[73a]: 198 °C

b) aus 6,6'-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-2,2'-bipyridin (**34**)^[71]

Zu einer Lösung von 100 mg (305 μ mol) 6,6'-Bis[(trimethylsilyl)methyl]-2,2'-bipyridin (**34**) und 150 μ l (1.25 mmol) 1,2-Dibromtetrafluorethan in 5 ml trockenem DMF wurden unter Argon-Atmosphäre 190 mg (1.25 mmol) trockenes Cäsiumfluorid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf 100 ml Essigester und 100 ml Wasser gegeben. Die wäßr. Phase wurde dreimal mit je 50 ml Essigester extahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden zweimal mit je 200 ml Wasser und einmal mit 200 ml gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Einengen i. Vak. fiel das Produkt in Form von farblosen Plättchen aus.

Ausb.: 11 mg (10 %)

Lit.^[71]: 97 %

Schmp.: 192 °C

Lit.^[73a]: 198 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3024 cm^{-1} (CH arom.), 2952 (CH aliph.), 1576, 1439 (arom.), 1201, 1080, 807, 750 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 344, 342, 340 (48, 93, 45) [M^+], 262, 260 (100, 99) [$\text{M}^+ - \text{Br}$], 182 (72) [$\text{M}^+ - 2 \text{Br}$], 91 (50) [$\text{C}_5\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2$].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 345, 343, 341 (53, 100, 50) [$\text{M}^+ + \text{H}$], 263, 261 (44, 25) [$\text{M}^+ + \text{H} - \text{Br}$], 183 (12) [$\text{M}^+ + \text{H} - 2 \text{Br}$].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl_3): δ = 8.38 (dd, J = 7.9 Hz, J = 1.0 Hz, 2 H, 5, 5'-H), 7.83 (t, J = 7.8 Hz, 2 H, 4, 4'-H), 7.47 (dd, J = 7.7 Hz, J = 1.0 Hz, 2 H, 3, 3'-H), 4.63 (s, 4 H, CH_2).

10.3 Synthese der überbrückten Calix[6]arene

10.3.1 Anmerkungen zum Abschnitt 10.3

Der Nomenklatur der überbrückten Calix[6]arene liegt die Numerierung des in Abb. 1-6 gezeigten Calix[6]aren-Gerüsts zugrunde. Sie orientiert sich an der durch andere Autoren verwendeten Literatur^[43, 44].

Die Rohprodukte wurden zur chromatographischen Reinigung in Dichlormethan gelöst, auch bei der Verwendung anderer Laufmittel.

Die Arbeitsanweisung „Umkristallisieren aus X/Y“ bedeutet, daß die Substanz in einer Kristallisierschale in Lösungsmittel X gelöst wurde und langsam mit soviel Y versetzt wurde, daß gerade noch keine Kristalle ausfielen. Durch langsames Verdampfen der Lösungsmittel kristallisierten die Substanzen aus. Ausbeuten beziehen sich auf die Produkte nach dem Umkristallisieren.

Natriumhydrid wurde vor Gebrauch dreimal mit trockenem *n*-Pentan gespült und unter Schutzgas getrocknet. Alle Mengenangaben beziehen sich auf die noch nicht gespülte Mineralölsuspension.

Von Calix[n]arenen ist bekannt, daß sie dazu neigen, Lösungsmittelmoleküle in ihren Hohlräumen einzuschließen^[43]. Darum liefern Elementaranalysen von Calix[n]arenen oftmals nur dann befriedigende Resultate, wenn stöchiometrische Mengen der Lösungsmittelmoleküle in die Berechnung der Elementzusammensetzung einbezogen werden^[214]. Gutsche et al. haben gezeigt, das neben den verwendeten Lösungsmitteln häufig Wasser eingeschlossen wird^[215].

Einige der in dieser Arbeit hergestellten überbrückten Calix[6]arene gaben nur unter der Annahme der Einlagerung von Wasser oder Dichlormethan befriedigende Elementaranalysen. Die ¹H-NMR-Spektren sind mit diesen Annahmen aber immer konsistent.

10.3.2 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (52) ^[25]

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.72 g (1.77 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) mit 1.18 g (10.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml THF 15 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden innerhalb von 15 min 776 mg (2.12 mmol) 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) in 130 ml THF hinzugegeben. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde mit 20 ml 0.1 N Salzsäure hydrolysiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 200 ml Dichlormethan aufgenommen und die wäbr. Phase abgetrennt. Die org. Phase wurde mit 50 ml gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Bei der anschließenden Chromatographie (200 g Kieselgel, Ø 4 cm, Cyclohexan/Essigester 4:1) erhielt man zunächst ein gelbe Mischfraktion ($R_f = 0.39$) und dann das farblose Produkt ($R_f = 0.31$). Aus beiden Fraktionen konnte durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol das Produkt analysenrein gewonnen werden.

Ausb.: 874 mg (42 %)

Lit.^[25]: 38 %

Schmp.: 259-260 °C (Zers.)

Lit.^[25]: 259-262 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ (OH) 2960 (CH aliph.), 1594 (arom.), 1481, 1362, 1292, 1196, 1118, 1038, 873 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1177 (100) $[M^+]$, 1160 (23) $[M^+ - OH]$, 1159 (16) $[M^+ - H_2O]$, 208 (71).

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, D₂O-Austausch): $\delta = 8.25$ (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 7.82 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 7.74 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 6.97 (d, $J = 2.5$ Hz, 4 H, Ar-*H*), 6.96 (s, 4 H, Ar-*H*), 6.88 (d, $J = 2.3$ Hz, 4 H, Ar-*H*), 5.53 (s, 4 H, OCH₂), 4.48 (d, $J = 15.3$ Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.84 (d, $J = 14.8$ Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.58 (d, $J = 14.8$ Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.55 (d, $J = 15.4$ Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.15 (s, 18 H, CH₃), 1.10 (s, 36 H, CH₃).

Vor dem D₂O-Austausch erscheint das OH-Signal als breites Singulett (ca. 7.3 - 8.0 ppm), welches die Signale der Phenanthrolinbrücke zum Teil überlagert.

Elementaranalyse (C₈₀H₉₂N₂O₆ · CH₂Cl₂): Ber.: C 77.06, H 7.50, N 2.21.

Gef.: C 77.28, H 7.66, N 2.13.

52 Cu⁺: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/CH₃CN 10:1, ca. 1.3 Äquivalente [(CH₃CN)₄Cu]PF₆): δ = 8.58 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 7.99 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.95 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 7.64 (br. s, 4 H, OH), 6.96 (br. s, 8 H, Ar-*H*), 6.86 (s, 4 H, Ar-*H*), 5.60 (s, 4 H, OCH₂), 4.50 (d, *J* = 15.0 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.82 (d, *J* = 14.0 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.58 (d, *J* = 14.1 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.55 (d, *J* = 15.4 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 1.15 (s, 18 H, CH₃), 1.10 (s, 36 H, CH₃).

52 Cu⁺: ¹H-NMR (500 MHz, CD₂Cl₂/CD₃CN (10:1), ca. 1.5 Äquivalente [(CH₃CN)₄Cu]PF₆, T = 233 K): δ = 8.73, 8.60, 8.32 (br. d, *J* ≈ 10 Hz, br. s, br. s, 4 H), 8.15, 7.75 (s, br. d, *J* ≈ 10 Hz, 4 H), 7.48, 7.40, 7.32, 7.22 (br. s, br. s, br. s, br. d, *J* ≈ 8 Hz, 7 H), 6.98, 6.91 (br. s, br. s, 4 H), 6.55, 6.50 (br. s, br. s, 2 H), 6.24, 6.14 (br. s, br. s, 4 H), 4.25, 4.20 (br. d, *J* ≈ 15 Hz, br. d, *J* ≈ 15 Hz, 2 H), 4.05, 3.95, 3.80 (br. d, *J* ≈ 16 Hz, br. d, *J* ≈ 15 Hz, br. d, *J* ≈ 16 Hz, 6 H), 3.55, 3.47, 3.38 (br. s, br. d, *J* ≈ 14 Hz, br. d, *J* ≈ 14 Hz, 3 H), 3.21, 2.95 (br. d, *J* ≈ 14 Hz, br. d, *J* ≈ 14 Hz, 2 H), 1.25 1.18 (br. s, br. s, 36 H), 0.78, 0.66 (br. s, br. s, 18 H).

10.3.3 37,38,40,41-Tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]-calix[6]aren (53)

636 mg (1.00 mmol) Hexahydroxycalix[6]aren (**18**) wurden unter Stickstoff 15 min mit 690 mg (6.15 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 100 ml THF gerührt. Anschließend wurden innerhalb von 15 min 450 mg (1.23 mmol) 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) in 75 ml THF hinzugegeben (Farbänderung von milchig trüb nach blaßgelb). Die Reaktionsmischung wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit 10 ml 0.1 N Salzsäure versetzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand in 150 ml Dichlormethan aufgenommen, die wäßr. Phase abgetrennt und die org. Phase mit 30 ml gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die vereinigten wäßr. Phasen wurden dreimal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Produkt wurde zunächst chromatographisch (150 g Kieselgel, Ø 3.5 cm, Dichlormethan, R_f = 0.32), dann durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol gereinigt.

Ausb.: 310 mg (64 %)

Schmp.: 222-226 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3453 cm^{-1} (OH), 3326, 3038 (CH arom.), 2913 (CH aliph.), 1620, 1590 (arom.), 1500, 1453, 1371, 1261, 1192, 1081, 1029, 873, 778, 753 (out of plane), 637.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 841 (100) [M^+], 636 (29) [M^+ - Phen], 208 (81).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , D_2O -Austausch): δ = 8.31 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 7.83 (d, J = 8.3 Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 7.80 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.03 (dd, J_1 = 7.3 Hz, J_2 = 1.8 Hz, 4 H, Ar-*H*), 6.99 (dd, J_1 = 7.5 Hz, J_2 = 1.8 Hz, 4 H, Ar-*H*), 6.92 (s, 6 H, Ar-*H*), 6.65 (t, J = 7.5 Hz, 4 H, Ar-*H*), 5.70 (s, 4 H, OCH_2), 5.30 (s, 4 H, CH_2Cl_2), 4.52 (d, J = 15.4 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 4.08 (d, J = 14.9 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.57 (d, J = 15.8 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.38 (d, J = 14.9 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar).

Vor dem D_2O -Austausch erscheint das OH-Signal als breites Singulett (ca. 7.0 bis 7.9 ppm), welches die Signale der Brücke zum Teil überlagert. Bei 1.5 ppm erscheint außerdem ein Singulett (ca. 2 H) für H_2O .

Elementaranalyse ($\text{C}_{56}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$): Ber.: C 67.51, H 4.93, N 2.76.

Gef.: C 67.71, H 4.90, N 2.68.

53 Cu^+ : $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$ 10:1, ca. 1.3 Äquivalente [$(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}]\text{PF}_6$): δ = 8.55 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 8.46 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.92 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 7.20 (m, 6 H, Ar-*H*), 6.99 (d, J = 7.7 Hz, 4 H, Ar-*H*), 6.86 (d, J = 7.7 Hz, 4 H, Ar-*H*), 6.65 (t, J = 7.5 Hz, 4 H, Ar-*H*), 5.70 (s, 4 H, OCH_2), 4.33 (br. d, J = 15.2 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.68 (br. d, J = 15.1 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.50 (d, J = 15.3 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.41 (d, J = 15.4 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar).

10.4 Synthese von Tetraalkylderivaten des 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens (52)

10.4.1 Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetramethoxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (58)

Unter Argon-Atmosphäre wurden 515 mg (500 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetramethoxycalix[6]aren (**22**) in 35 ml THF suspendiert und mit 120 mg (1.10 mmol) Kalium-*tert*-butylat versetzt. Die leicht gelbe Lösung wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden langsam 230 mg (625 μmol) 2,9-Bis-(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) in 50 ml THF hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 36 h bei Raumtemp. gerührt und dann mit 5 ml 0.1 N Salzsäure hydrolysiert. Das THF wurde i. Vak. weitgehend entfernt und der Rückstand in 50 ml Dichlormethan aufgenommen. Die org. Phase wurde abgetrennt, mit 15 ml Wasser und 15 ml gesätt. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde i. Vak. eingedunstet, das Rohprodukt zunächst chromatographisch (50 g Kieselgel 0.04-0.063 mm, \varnothing 3cm, Cyclohexan/Essigester 2:1, $R_f = 0.38$) und dann durch Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol gereinigt.

Ausb.: 256 mg (42 %)

Schmp.: 198 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2960 \text{ cm}^{-1}$ (CH aliph.), 1591 (arom.), 1480, 1362, 1295, 1202, 1118, 1016, 873 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1232 (50) [M^+], 1218 (3) [$M^+ - \text{CH}_3$], 1202 (31) [$M^+ - 2 \text{ CH}_3$], 1028 (31) [$M^+ - \text{Phen}$], 208 (100).

HRMS: ber.: 1232.75818, gef.: 1232.75730 ($\text{C}_{84}\text{H}_{100}\text{N}_2\text{O}_6$),

ber.: 1233.76147, gef.: 1233.76170 ($\text{C}_{83}^{13}\text{CH}_{100}\text{N}_2\text{O}_6$).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.17$ (d, $J = 8.2$ Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 7.80 (d, $J = 8.3$ Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 7.68 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.05 (s, 4 H, Ar-*H*), 6.96 (d, $J = 2.2$ Hz, 4 H, Ar-*H*), , 6.86 (d, $J = 2.3$ Hz, 4 H, Ar-*H*), 5.03 (s, 4 H, OCH_2), 4.39 (d, $J = 15.3$ Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.93 (d, $J = 15.3$ Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.57 (d, $J = 15.3$ Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.48 (d, $J = 15.4$ Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.08 (s, 15 H, O- CH_3), 1.42 (s, ca. 4 H, H_2O), 1.18 (s, 18 H, CH_3), 1.04 (s, 36 H, CH_3).

Elementaranalyse: (C₈₄H₁₀₀N₂O₆ · H₂O): Ber.: C 80.60, H 8.21, N 2.04.

Gef.: C 80.91, H 7.97, N 1.78.

58 Cu⁺: ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃/CH₃CN 10:1, ca. 1.3 Äquivalente [(CH₃CN)₄Cu]PF₆): δ = 8.51 (d, *J* = 8.2 Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 8.12 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.90 (d, *J* = 8.3 Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 6.99 (br. s, 4 H, Ar-*H*), 6.86 (br. s, 8 H, Ar-*H*), 5.45 (s, 4 H, OCH₂), 4.04 (br. d, *J* = 16 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.85 (br. d, *J* = 15 Hz, 2 H, Ar-CH₂, Ar), 3.50 (br. d, *J* = 15 Hz, 2 H, Ar-CH₂-Ar), 3.30 (br. d, *J* = 16 Hz, 4 H, Ar-CH₂-Ar), 3.00 (s, 15 H, O-CH₃), 0.95 (s, 18 H, CH₃), 0.85 (s, 36 H, CH₃).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 158.2 (C-37, C-40), 154.5 (C-38, C-39, C-41, C-42), 153.5 (Phen C-2, Phen C-9), 145.7 (Phen C-10a, Phen C-10b), 145.4 (C-17, C-35), 145.1 (C-29, C-23, C-11, C-5), 135.7 (d, Phen C-4, Phen C-7), 133.8 (C-1, C-15, C-19, C-33), 133.6 (C-3, C-13, C-21, C-31), 133.0 (C-7, C-9, C-25, C-27), 127.6 (Phen C-4a, Phen C-6a), 125.9 (d, C-4, C-6, C-10, C-12, C-16, C-18, C-22, C-24, C-28, C-30, C-34, C-36), 125.7 (d, Phen C-5, Phen C-6), 120.4 (d, Phen C-3, Phen C-8), 75.8 (t, O-CH₂-Phen), 60.5 (q, O-CH₃), 34.1, 34.0 (C(CH₃)₃), 31.5 (m, C-2, C-14, C-20, C-32), 31.3 (m, C-8, C-26), 31.2, 31.1 (C(CH₃)₃).

10.4.2 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-bis(methylenedioxy)-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**61**)

147 mg (125 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**52**) wurden in 125 ml trockenem DMF gelöst und mit 333 mg (1.02 mmol) Cäsiumcarbonat und 50 μl (750 μmol) Bromchlormethan versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 2 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Erkalten auf 60 ml Diethylether gegossen. Die Lösung wurde dreimal mit je 25 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt durch Säulenchromatographie (20 g Kieselgel, Ø 2 cm, Dichlormethan, R_f = 0.49) und Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol gereinigt.

Ausb.: 31 mg (21 %)

Schmp.: 292-298 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2981 cm^{-1} (CH aliph.), 1587 (arom.), 1485, 1358, 1287, 1200, 1120, 1018, 875 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1201 (100) [M^+], 1188 (6) [$M^+ - \text{CH}_2$], 1173 (6) [$M^+ - 2 \text{CH}_2$], 208 (38), 175 (6).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 8.26 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 7.82 (d, J = 8.2 Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 7.75 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.10 (m, 12 H, Ar-*H*), 5.52 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, O- CH_2 -O), 5.53 (s, 4 H, O CH_2 -Phen), 4.53 (d, J = 7.8 Hz, 2 H, O- CH_2 -O), 4.46 (d, J = 14.1 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.65 (d, J = 13.5 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 3.24 (d, J = 13.5 Hz, 2 H, Ar- CH_2 -Ar), 2.91 (d, J = 14.1 Hz, 4 H, Ar- CH_2 -Ar), 1.16 (s, 18 H, CH_3), 1.11 (s, 36 H, CH_3).

Elementaranalyse ($\text{C}_{82}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$): Ber.: C 79.65, H 7.57, N 2.20.

Gef.: C 79.35, H 7.48, N 1.90.

10.4.3 Versuch zur Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetraethoxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (59)

294 mg (250 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (52) und 162 μl (2.0 mmol) Ethyliodid wurden unter Stickstoffatmosphäre zu einer Suspension von 125 mg (3.13 mmol) Natriumhydrid in 30 ml THF/DMF (5:1) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach der Zugabe von 5 ml Methanol wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 25 ml Wasser aufgenommen, der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und über P_4O_{10} getrocknet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (20 g Kieselgel, \varnothing 2 cm, Cyclohexan/Essigester 10:1, R_f = 0.35) und aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 90 mg (28 %)

Schmp.: 301-310°C

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1288 (2) [M^+], 1260 (7) [$M^+ - \text{Et}$], 1232 (6) [$M^+ - 2 \text{Et}$], 1204 (15) [$M^+ - 3 \text{Et}$], 1176 (56) [$M^+ - 4 \text{Et}$], 208 (38), 175 (6).

Das Massenspektrum und auch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigen leider, daß ein uneinheitliches Gemisch von mono-, di-, tri- und tetraalkyliertem Produkt entstanden ist, welches leider nicht getrennt werden konnte.

10.4.4 Versuch zur Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrakis(ethoxycarbonylmethyl)-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]-calix[6]aren (**60**)

118 mg (100 μmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**52**) wurden unter Argon-Atmosphäre mit 30 μl (800 μmol) Bromessigsäureethylester, 84.0 mg (600 μmol) Kaliumcarbonat und 6 mg Kaliumiodid in 30 ml Acetonitril suspendiert und zunächst 3 d, in späteren Ansätzen 6 d unter Rückfluß erhitzt. Das erkaltete Gemisch wurde filtriert und mit Chloroform gewaschen. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 5 ml Methanol aufgeschlämmt und das gelbliche Produkt abfiltriert. Das Filtrat wurde auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt, wobei weiteres Produkt ausfiel. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (10 g Kieselgel, \varnothing 1 cm, Dichlormethan/Ethanol 1:0 bis 1:1) und aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert.

Ausb.: 85 mg (55 %)

Schmp.: 285-295 $^\circ\text{C}$

DC: (Dichlormethan) $R_f = 0.21$

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1520 (2) [M^+], 1418 (5) [$(\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3) - \text{OH}$], 1260 (3) [$\text{M}^+ - 3 \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$], 1252 (100), 1176 (8) [**52**].

Das Massenspektrum zeigte bei allen Ansätzen die entsprechenden Signale für die mono-, di- und tetraalkylierten Produkte in nur sehr geringen Anteilen. Leider war es nicht möglich, das Gemisch weiter zu trennen, so daß **60** nicht isoliert werden konnte.

10.5 Weitere Überbrückungsversuche

10.5.1 Versuche zur Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]-38,39,41,42-tetrakis(2-pyridylmethoxy)-calix[6]aren (**71**)

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

134 mg (100 μ mol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,40-dihydroxy-38,39,41,42-tetrakis(2-pyridylmethoxy)-calix[6]aren (**26**) wurden in 20 ml des entsprechenden Lösungsmittels mit 250 μ mol bis 1.00 mmol der angegebenen Base versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde auf die angegebene Reaktionstemperatur erwärmt und tropfenweise 46 mg (130 μ mol) 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**30**) in 15 ml des angegebenen Lösungsmittels hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 24 h bis 72 h bei der angegebenen Reaktiontemp. gehalten. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 5 ml 0.1 N Salzsäure abgebrochen, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 30 ml Chloroform aufgenommen, mit 5 ml Wasser und gesätt. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde dünnschichtchromatographisch auf Umsatz untersucht. Leider zeigten sich bei allen Ansätzen nur die Banden der Edukte. Auch im Massenspektrum der Rohmischungen war kein Produktpeak zu finden.

Tabelle 10-1: Reaktionsbedingungen und Ergebnisse der Synthesversuche von **71**

Lösungsmittel	Base	Menge Base / mmol	Reaktiontemp. / °C	Reaktionszeit / h	Ergebnis
THF	KO <i>t</i> -Bu	0.25	Raumtemp.	24	k. U. ^{a)}
THF	KO <i>t</i> -Bu	0.50	Raumtemp.	72	k. U. ^{a)}
THF	KO <i>t</i> -Bu	0.50	60	24	k. U. ^{a)}
THF	KOSiMe ₃	0.50	60	24	k. U. ^{a)}
THF	NaH	1.00	60	48	k. U. ^{a)}
THF/DMF (10:1)	KO <i>t</i> -Bu	1.00	60	36	k. U. ^{a)}
THF/DMF (10:1)	NaH	1.00	60	48	k. U. ^{a)}
DMF	NaH	1.00	70	48	k. U. ^{a)}
DMF	Cs ₂ CO ₃	1.00	70	48	k. U. ^{a)}

a) k. U.: Kein Umsatz, d. h. im DC waren nur Edukte zu erkennen, bzw. das MS der Rohmischung zeigte keine Produktpeaks.

10.5.2 Versuche zur Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylldioxy]calix[6]aren (74)

a) Syntheseveruche mittels Standard-Methoden

Angegeben ist die Arbeitsvorschrift, mit der die beste Ausbeute erzielt wurde. Die Ansätze mit den in Tabelle 3-2 angegebenen Bedingungen wurden analog durchgeführt. Mit den jeweiligen Bedingungen wurden immer Syntheseveruche sowohl mit 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) als auch mit 2,9-Diod-1,10-phenanthrolin (**43**) durchgeführt.

972 mg (1.00 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) wurden unter Argon-Atmosphäre in 60 ml THF suspensiert. Nach Zugabe von 1.35 g (12.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat wurde die Mischung 30 min bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden langsam 274 mg (1.10 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) in 70 ml THF hinzutropft. Die Reaktionsmischung wurde 48 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 ml Chloroform und 100 ml Wasser aufgenommen. Die Phasen wurden getrennt und die wäßr. Phase dreimal mit je 30 ml Chloroform extrahiert. Die org. Phase wurde mit je 30 ml Wasser und 30 ml gesätt. Kochsalzlösung gewaschen und die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen der org. Phase i. Vak. fielen 874 mg (90 %) des eingesetzten *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) aus und konnten abgetrennt werden. Aus der übrigen Lösung konnte mittels Kombination von Chromatographie an Kieselgel (30 g, Ø 1.5 cm, Cyclohexan/Essigester 4:1, $R_f = 0.28$) und anschließender präparativer Gelpermeationschromatographie (GPC, THF, Fluß 8 ml/min, $t_{Ret} = 10.5$ min) ein Produkt isoliert werden.

Ausb.: 30 mg (3 %)

Schmp.: 225-229°C

b) Syntheseveruche mittels Palladiumkupplung

35 mg (ca. 840 µmol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) wurden unter Argon-Atmosphäre zweimal mit je 1 ml trockenem *n*-Pentan gespült und mit 98 mg (100 µmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) in 10 ml Toluol versetzt. Die Suspension wurde 15 min bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 4.5 mg (20 µmol, 10 mol%) Palladiumacetat und 6.0 µl (ca. 30 µmol) Tri(*tert*-butyl)phosphin hinzugegeben. Nach 15 min wurden 25 mg (100 µmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) und 15 ml Toluol hinzugegeben und die Mischung 18 h bei 100 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 60 ml Chloroform

verdünnt und zweimal mit je 10 ml 2 N Natronlauge sowie 10 ml gesätt. Kochsalz-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Das Rohprodukt wurde zunächst chromatographisch an Kieselgel (100 g, Ø 3 cm, Cyclohexan/Essigester 4:1, $R_f = 0.30$) und dann über präparative GPC (THF) gereinigt.

Ausb.: 5 mg (6 %)

Schmp.: 227 °C

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 1148 (15) [M^+], 972 (100) [**16**], 648 (76) [**16** - 6 C(CH₃)₃].

MS (MALDI): m/z = 1225 [M-Cl + K⁺], 1207 [M-Cl + Na⁺], 1186 [M⁺-Cl].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 10.53 (s, 3H, OH), 8.75 (br. s 1 H OH), 8.28 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, Phen-7-*H*), 8.16 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen-4-*H*), 8.01 (s, 1 H, OH), 7.81 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, Phen-6-*H*), 7.70 (d, $J = 8.7$ Hz, 1 H, Phen-5-*H*), 7.53 (d, $J = 8.5$ Hz, 1 H, Phen-8-*H*), 7.35 (d, $J = 8.6$ Hz, 1 H, Phen-3-*H*), 7.19-7.02 (m, 10 H, Ar-*H*), 6.93, 6.80 (br. s., je 1 H, Ar-*H*), 4.21 (br. d, $J = 16$ Hz, 2 H, Ar -CH₂-Ar), 4.03-3.49 (m, 10 H, Ar-CH₂-Ar), 1.26 (br. s, 45 H, C(CH₃)₃), 1.02 (s, 9 H, C(CH₃)₃).

Die ¹H-NMR und MALDI-MS Spektren zeigen, daß leider kein vollständiger Umsatz stattgefunden hat. Zwar deutet die Molekülmasse von 1148 im EI-MS auf das gewünschte Molekül **74**, aber der doppelte Signalsatz für die 1,10-Phenanthrolin-Protonen sowie die Signale für den Calix[6]arenrest (5 OH-Signale, Integrale für die *tert*-Butylgruppen) im ¹H-NMR und die MALDI-MS-Spektren zeigen, daß das 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) offenbar nur an C-2 reagiert hat, während an C-9 immer noch das Halogenatom sitzt. (s. Kap. 3.1.6)

10.5.3 Versuche zur Synthese von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[6,6'-(2,2'-bipyridin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**77**)

976 mg (1.00 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**16**) und 740 mg (6.60 mmol) Kalium-*tert*-butylat wurden unter Argon-Atmosphäre in 80 ml THF gelöst und 15 min bei Raumtemp. gerührt. 376 mg (1.10 mmol) 6,6'-Bis(brommethyl)-2-2'-bipyridin (**50**) und 1.51 g (2.20 mmol) Nickel-(II)-nonafluorbutansulfonat (**84b**) wurden in 90 ml THF gelöst und langsam zu der Reaktionsmischung gegeben. Der Reaktionsverlauf wurde dünnschichtchromatographisch verfolgt (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester 4:1). Nach 5 d

konnten immer noch die Edukte im DC identifiziert werden, aber auch ein schwacher Produktfleck ($R_f = 0.2$) war zu erkennen. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 20 ml 0.1 N HCl abgebrochen, die Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 150 ml Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 50 ml 2 N EDTA-Lösung gewaschen. Die Phasen wurden getrennt, die org. Phase wurde mit 50 ml gesätt. Kochsalz-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen i. Vak erhielt man ein rotbraunes Öl als Rohprodukt, aus dem 75 % des eingesetzten *p-tert*-Butylcalix[6]arens auskristallisierten.

Das gewünschte 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[6,6'-(2,2'-bipyridin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (**77**) konnte weder mittels Chromatographie noch durch Kristallisationsversuche isoliert werden. Im MALDI-Massenspektrum des Rohproduktes konnte die erwartete Molekülmasse von 1154 aber identifiziert werden.

Ausb. 138 mg (11%) Rohprodukt

MS (MALDI): $m/z = 1192 [M + K^+]$, $1777 [M + Na^+]$, $1154 [M^+]$.

10.6 Weitere Synthesen

10.6.1 2,9-Bis(*p-tert*-butylphenoxy)-1,10-phenanthrolin (**76**)

a) mit Natriumhydrid als Base

Ein 50 ml Schlenkkolben wurde über Nacht i. Vak bei 150 °C ausgeheizt und mit Argon belüftet. Nach dem Abkühlen wurden 115 mg (ca. 2.80 mmol) Natriumhydrid (60 % in Mineralöl) unter Argon-Atmosphäre zweimal mit je 2 ml trockenem *n*-Pentan gespült und mit 300 mg (2.00 mmol) *p-tert*-Butylphenol (**15**) in 5 ml Toluol versetzt. Die Suspension wurde 15 min bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurden 45 mg (200 µmol, 10 mol% pro Halogenatom) Palladiumacetat und 60.0 µl (ca. 300 µmol) Tri(*tert*-butyl)phosphin hinzugegeben. Nach 15 min wurden 248 mg (1.00 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) und 2 ml Toluol hinzugegeben und die Mischung 18 h bei 100 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 60 ml Chloroform verdünnt und zweimal mit je 20 ml 2 N Natronlauge sowie 20 ml gesätt. Kochsalz-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel gereinigt (50 g, Ø 2 cm, Dichlormethan/Methanol 100:1, $R_f = 0.10$) und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

Ausb.: 346 mg (73 %)

Schmp.: 238 °C (Zers.)

b) mit Kaliumphosphat als Base

Ein über Nacht i. Vak. ausgeheizter und unter Argon abgekühlter Schlenkkolben wurde mit 360 mg (2.4 mmol) *p*-*tert*-Butylphenol (**15**), 8 ml Toluol, 45.0 mg (200 µmol, 10 mol% pro Halogenatom) Palladiumacetat, 60 µl (ca. 300 µmol) Tri(*tert*-butyl)phosphin und 248 mg (1.00 mmol) 2,9-Dichlor-1,10-phenanthrolin (**40**) befüllt. Die Mischung wurde unter Argon-Atmosphäre 18 h bei 100 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wurde mit 50 ml Chloroform verdünnt und zweimal mit je 10 ml 2 N Natronlauge sowie 10 ml gesätt. Kochsalz-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. eingengt, über Kieselgel chromatographiert (50 g, Ø 2 cm, Dichlormethan/Methanol 100:1, $R_f = 0.11$) und aus Dichlormethan/*n*-Hexan umkristallisiert.

Ausb.: 322 mg (68 %)

Schmp.: 237 °C (Zers.)

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3046 \text{ cm}^{-1}$ (CH arom.), 2962, 2868 (CH aliph.), 1597, 1562, 1504 (arom.), 1480, 1416, 1362, 1277, 1238, 1171, 1110, 1014, 972, 896, 843, 757 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 476 (100) [M^+], 461 (51) [$M^+ - \text{CH}_3$], 419 (4) [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3$], 404 (22) [$M^+ - \text{C}(\text{CH}_3)_3 - \text{CH}_3$], 327 (23) [$M^+ - \text{OC}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 210 (9) [$M^+ - 2 \text{ C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 477 (100) [$M^+ + \text{H}$], 328 (13) [$M^+ + \text{H} - \text{OC}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

HRMS: ber.: 476.24637, gef.: 476.24640 ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$).

ber.: 477.24973, gef.: 477.24940 ($\text{C}_{31}^{13}\text{CH}_{32}\text{N}_2\text{O}_2$).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.14$ (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*), 7.64 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.41 (d, $J = 8.9$ Hz, 4 H, Ar-2',6'-*H*), 7.28 (d, $J = 8.9$ Hz, 4 H, Ar-3',5'-*H*), 7.12 (d, $J = 8.7$ Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 1.34 (s, 18 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.3$ (C-2, C-9), 152.2 (C-1'), 147.3 (C-4'), 139.6 (d, C-4, C-7), 126.5 (d, C-2', C-6') 125.9 (C-10a, C-10b), 124.0 (d, C-5, C-6), 120.4 (d, C-3', C-5'), 114.9 (C-4a, C-6a) 112.9 (d, C-3, C-8), 34.4 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.5 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$): Ber.: C 78.89, H 6.93, N 5.66.

Gef.: C 78.53, H 6.86, N 5.28.

11 Übergangsmetallkomplexe

11.1 Synthese der Übergangsmetallnonafluorbutansulfonate

11.1.1 Nonafluorbutansäure (83) ^[21]

2.00 g (5.90 mmol) Kaliumnonafluorbutansulfonat wurden in 60 ml halbkonzentrierter Salzsäure unter Erwärmen (70-80 °C) gelöst. Die abgekühlte Lösung wurde siebenmal mit je 20 ml Diethylether extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand 3 d im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt war ein farbloser, grob kristalliner, sehr hygroskopischer Feststoff.

Ausb.: 1.91 g (>100 %, wasserhaltig!)

Lit. ^[21]: > 100 %

Schmp.: nicht bestimmbar, da Substanz an der Luft sofort zerfließt ^[21].

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3374 \text{ cm}^{-1}$ (H₂O), 1650, 1355 (C-F), 1265, 1138, 1066 (SO₂).

11.1.2 Synthese von Cobalt-(II)-nonafluorbutansulfonat (84a) ^[21]

1.50 g (5.00 mmol) Nonafluorbutansäure (83) wurden mit 600 mg (5.0 mmol) Cobalt-(II)-carbonat in 80 ml trockenem Acetonitril 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde durch eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde 3 d im Hochvakuum getrocknet und aus Aceton/Dichlormethan umkristallisiert. Das Produkt war ein rosafarbener, feinkristalliner Feststoff.

Ausb.: 1.70 g (51 %)

Lit. ^[21]: 79 %

Schmp.: > 310 °C

Lit. ^[21]: >350 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3448 \text{ cm}^{-1}$ (H₂O), 1636, 1358, 1173 (C-F), 1256, 1066 (SO₂).

11.1.3 Synthese von Nickel-(II)-nonafluorbutansulfonat (**84b**)^[21]

In 50 ml trockenem Acetonitril wurden 1.50 g (5.00 mmol) Nonafluorbutansäure (**83**) und 360 mg (860 μ mol) basisches Nickelcarbonat $[\text{NiCO}_3 \cdot 3 \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ 4 h unter Rückfluß erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde durch eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Umkristallisieren aus Aceton/Dichlormethan lieferte einen hellgrünen Feststoff.

Ausb.: 1.10 g (34 %)

Lit.^[21]: 67%

Schmp.: > 310 °C

Lit.^[21]: > 350 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3405 (br., H₂O), 1657, 1358, 1140, 1173 (C-F), 1256, 1067 (SO₂).

11.1.4 Synthese von Kupfer-(II)-nonafluorbutansulfonat (**84c**)^[21]

1.80 g (6.0 mmol) Nonafluorbutansäure (**83**) und 367 mg (3.0 mmol) Kupfercarbonat wurden in 60 ml wasserfreiem Acetonitril vorgelegt und 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde die Suspension durch eine G4-Fritte filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Aceton/Dichlormethan umkristallisiert.

Ausb.: 930 mg (23 %)

Lit.^[21]: 65 %

Schmp.: 250 °C

Lit.^[21]: 248-250 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3415 (br., H₂O), 1630, 1358, 1140, 1173 (C-F), 1067 (SO₂).

11.2 Übergangsmetallkomplexe mit 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (52)

11.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren - Übergangsmetallkomplexe ^[21]

Zu einer Lösung von 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (52) in 5-20 ml wasserfreiem Dichlormethan wurde langsam eine Lösung des entsprechenden Übergangmetallsalzes in 2 ml trockenem Methanol getropft. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde umkristallisiert und abfiltriert.

Anmerkung: Von den zum Umkristallisieren genannten Lösungsmitteln wurde das erstgenannte vorgelegt und dann das zweite in der Wärme hinzugegeben bis der Rückstand gerade eben aufgelöst war .

11.2.2 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-kupfer-(II)-bromid (52 CuBr₂)

Entsprechend Kap. 11.2.1 wurden zu 59 mg (50 µmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (52) 11 mg (50 µmol) Kupfer-(II)-bromid gegeben. Der gelbbraune Rückstand wurde aus Benzol/Dichlormethan umkristallisiert.

Ausb.: 50 mg (72 %)

Schmp.: > 250 °C

52 CuBr₂: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3385 cm⁻¹ (OH), 2960, 2867 (CH aliph.), 1706, 1654 (arom.), 1481, 1392, 1362, 1201, 1120, 981, 872 (out of plane).

Elementaranalyse ([C₈₀H₉₂N₂O₆ · CuBr₂): Ber.: C 68.59, H 6.62, N 2.00.

Gef.: C 68.40, H 6.62, N 1.90.

11.2.3 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-kupfer-(I)-bromid (52 CuBr)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 14 mg (98 μmol) festes Kupfer-(I)-bromid mit 115 mg (98 μmol) **52** in 5 ml trockenem Dichlormethan versetzt und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Toluol/Chloroform umkristallisiert.

Ausb.: 105 mg (81 %)

Schmp.: > 250 °C

52 CuBr: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3414 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 2959, 2867 (CH aliph.), 1654 (arom.), 1482, 1362, 1291, 1201, 981, 871, 818 (out of plane).

Elementaranalyse ($[\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_6 \cdot \text{CuBr}] \cdot \text{CHCl}_3$): Ber.: C 70.93, H 6.98, N 2.04.

Gef.: C 70.71, H 6.76, N 2.12.

11.2.4 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-nickel-(II)-iodid (52 NiI₂)

Entsprechend Kap. 11.2.1 wurden 59 mg (50 μmol) **52** mit 8 mg (25 μmol) Nickel-(II)-iodid versetzt. Der dunkelgelbe Rückstand wurde aus Toluol/Dichlormethan umkristallisiert.

Ausb.: 55 mg (75 %)

Schmp.: 245 °C

52 NiI₂: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3422 \text{ cm}^{-1}$ (OH), 2960 (CH aliph.), 1624 (arom.), 1482, 1362, 1292, 1198, 1119, 1029, 873 (out of plane).

Elementaranalyse ($[(\text{C}_{80}\text{H}_{92}\text{N}_2\text{O}_6)_2 \cdot \text{NiI}_2]$): Ber.: C 72.03, H 6.95, N 2.10.

Gef.: C 72.11, H 7.10, N 1.94.

11.2.5 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-cobalt-(II)-chlorid (52 CoCl₂)

Entsprechend Kap. 11.2.1 wurden 59 mg (50 µmol) (**52**) mit 7 mg (50 µmol) Kobalt-(II)-chlorid versetzt. Der blaßgrüne Rückstand wurde aus Benzol/Dichlormethan umkristallisiert.

Ausb.: 42 mg (65 %)

Schmp.: > 250 °C

52 CoCl₂: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3421 cm⁻¹ (OH), 2959 (CH aliph.), 1654 (arom.), 1482, 1363, 1292, 1196, 1199, 1118, 873 (out of plane).

Elementaranalyse ([C₈₀H₉₂N₂O₆ · CoCl₂] · CH₂Cl₂): Ber.: C 69.87, H 6.80, N 2.01.

Gef.: C 69.72, H 6.81, N 1.95.

11.2.6 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,40,41-tetrahydroxy-39,42-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren-europium-(III)-chlorid (52 EuCl₃)

Zu einer Lösung von 59 mg (50 µmol) **52** in 5 ml Dichlormethan wurden langsam 11 mg (50 µmol) Europium-(III)-chlorid in 1.5 ml Methanol getropft. Nachdem das Gemisch 3 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Benzol/Dichlormethan umkristallisiert.

Ausb.: 60 mg (86 %)

Schmp.: > 250 °C

52 EuCl₃: IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3418 cm⁻¹ (OH), 2958 (CH aliph.), 1624 (arom.), 1482, 1363, 1292, 1200, 1119, 873 (out of plane).

Elementaranalyse ([C₈₀H₉₂N₂O₆ · EuCl₃] · C₆H₆): Ber.: C 68.22, H 6.52, N 1.85.

Gef.: C 68.11, H 6.79, N 1.85.

12 Untersuchung der Komplexe

12.1 Allgemeine Bemerkungen zu Kapitel 12

Die Aufnahmen der UV/VIS-Spektren erfolgte mit einem Lambda 14 Spektrometer der Firma Perkin-Elmer. Die Reaktionslösungen wurden in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1.00 cm auf 25 °C thermostatisiert und anschließend in einem dem Komplex angemessenen Wellenlängenbereich vermessen.

12.2 Bestimmung der Komplexstöchiometrien

12.2.1 Bestimmung der **52** Cu⁺- und **52** Cu²⁺-Komplex-Stöchiometrie durch die Methode der Kontinuierlichen Veränderung (“Job-Plot”) ^[141, 142]

Aus einer 1 mM Lösung von **52** und einer 1 mM Lösung von [(CH₃CN)₄Cu]PF₆ bzw. CuNf₂ **84c** in trockenem Chloroform/Acetonitril (1:1) wurden Mischungen in den Verhältnissen 10:0 bis 0:10 (M:L) hergestellt, wobei die Gesamtkonzentration [M+L] konstant gehalten wurde. Diese Mischungen wurden UV-spektrometrisch vermessen und die Absorption bei $\lambda = 330$ nm für **52** Cu⁺ und $\lambda = 350$ nm für **52** Cu²⁺ gegen den Molenbruch aufgetragen (s. Kap. 5.5.3).

12.3 Bestimmung der Assoziationskonstanten mittels UV/VIS-Titration

Als Lösungsmittel für die Liganden **52** und **53** diene trockenes Chloroform, die Metallnonafluorbutansulfonate **84a-c** wurden in Acetonitril gelöst, da sie in Chloroform nicht genügend löslich waren.

Der Nullabgleich des UV/VIS-Spektrometers erfolgte gegen Chloroform.

12.3.1 Herleitung der maximal bestimmbaren Komplexstabilitätskonstanten

Die Bestimmung der maximal bestimmbaren Komplexstabilitätskonstanten bei der für die UV/VIS-Konzentration gewählten Konzentration kann wie folgt vorgenommen werden:

Für das Dissoziationsgleichgewicht einer Reaktion gilt ^[216]:

$$K_{\text{Diss}} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1 - \alpha}$$

Mit α = Dissoziationsgrad

c = Ausgangskonzentration

Nimmt man für die Meßwerte der UV/VIS-Titration einen Fehler von 10 % an (resultierend aus Gerätefehler, Wägefehler, Pipettierfehler und Rundungsfehler), dann ist eine Dissoziation $\leq 10\%$ ($\alpha \leq 0.1$) nicht mehr zweifelsfrei meßbar, so daß der höchste noch zuverlässig bestimmbare $\log K_{\text{Ass,max}}$ - Wert errechnet werden muß nach:

$$K_{\text{Diss,max}} = \frac{\alpha^2 \cdot (c - \Delta c)}{1 - \alpha} \quad \text{und} \quad K_{\text{Ass,max}} = \frac{1}{K_{\text{Diss,max}}}$$

Für die gewählte Ausgangskonzentration der Liganden von 0.14 mmol/l ergibt sich somit ein Fehler von $\Delta c = 0.014$ mmol/l. Mit den oben erwähnten Gleichungen errechnet sich somit ein $\log K_{\text{Ass,max}}$ -Wert von 5.90. Komplexstabilitätskonstanten mit größeren $\log K_{\text{Ass}}$ -Werten wurden mit > 5.9 angegeben.

12.3.2 UV/VIS-Titration der Liganden 52 und 53 mit Cobalt-(II)-nonafluorbutansulfonat, Nickel-(II)-nonafluorbutansulfonat und Kupfer-(II)-nonafluorbutansulfonat

Die verwendeten Liganden wurden in der Meßküvette durch Verdünnen der 2 mM Maßlösung mit einer Konzentration von 0.14 mmol/l vorgelegt. Das entsprechende Metallsalz wurde dann in 0.1 äquimolaren Schritten zum Liganden gegeben. Die Konzentration der Metallsalzlösung wurde dabei so gewählt, daß die Zugabe von jeweils 1 μl hierfür ausreichte.

Nach jeder Zugabe wurde ein Spektrum im Wellenlängenbereich von 400 nm bis 280 nm aufgenommen. Die Titration wurde solange fortgeführt, bis die Spektren sich nicht mehr änderten. Die Auswertung erfolgte bei 330 nm, da bei dieser Wellenlänge die größte Extinktionsänderung auftrat.

Bei der Titration der Liganden **52** und **53** mit CoNf_2 , NiNf_2 und CuNf_2 traten unerwartet sowohl 1:1- (Ligand : Metall) wie auch 2:1-Komplexe auf (siehe Kap. 5). Eine Bestimmung der Assoziationskonstanten K_{Ass} war daher für diese Metallsalze leider nicht möglich. Im folgenden sind die UV-Charakteristika der 1:1- und 2:1-Komplexe angegeben.

UV-Spektren der **52**· $\text{M}^{\text{n+}}$ Komplexe:

52 CoNf_2 : UV/VIS (CHCl_3): 1:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (2500), 300 (10523), 280 (20877 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$; 2:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (2387), 300 (12444), 280 (21700 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

52 NiNf_2 : UV/VIS (CHCl_3): 1:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (2570), 300 (11120), 280 (25000 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$; 2:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (2000), 300 (12500), 280 (24600 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

52 CuNf_2 : UV/VIS (CHCl_3): 1:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (5010), 300 (13920), 280 (25000 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$; 2:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (4400), 300 (11800), 280 (23600 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

53 CoNf_2 : UV/VIS (CHCl_3): 1:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (1790), 305 (8860), 280 (19400 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$; 2:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (1500), 305 (6930), 280 (19300 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

53 NiNf_2 : UV/VIS (CHCl_3): 1:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (1570), 305 (8710), 280 (19600 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$; 2:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (1360), 305 (7210), 280 (19600 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

53 CuNf_2 : UV/VIS (CHCl_3): 1:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (2430), 305 (8290), 280 (18650 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$; 2:1-Komplex $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 330 \text{ nm (2070), 305 (6360), 280 (18300 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

12.3.3 UV/VIS-Titration der Liganden **52**, **53** und **58** mit Tetrakis[acetonitrilo]kupfer-(I)-hexafluorphosphat

Da leider die von Gelbert ^[21] beschriebene Synthese eines Kupfer-(I)-nonafluorbutansulfonats nicht nachvollzogen werden konnte, wurde für die Titration mit Kupfer-(I)-Salz Tetrakis[acetonitrilo]kupfer-(I)-hexafluorphosphat verwendet. Das Tetrakis[acetonitrilo]kupfer-(I)-hexafluorphosphat wurde in trockenem Acetonitril gelöst und dann zu den Liganden titriert. Die Liganden wurden in einer Konzentration von 0.14 mmol/l vorgelegt und dann in 0.1 äquimolaren Schritten mit der Cu-(I)-Lösung titriert. Das Vorgehen entspricht dem in Kap 12.3.2 beschriebenen Verfahren. Die Auswertung erfolgte bei 325 nm.

Im Gegensatz zu den in Kap 12.3.2 beschriebenen Ergebnissen wurde bei der Titration von **52**, **53** und **58** mit Tetrakis[acetonitrilo]kupfer-(I)-hexafluorphosphat nur die Bildung von 1:1-Komplexen beobachtet, wie auch schon der Job-Plot für **52** mit Cu-(I) gezeigt hatte.

Aus den Spektren ergeben sich folgende UV-Charakteristiken:

52 [(CH₃CN)₄Cu]PF₆: UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 330 \text{ nm (1570)}, 300 \text{ (9640)}, 292 \text{ (11100)}, 280 \text{ (19100 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

53 [(CH₃CN)₄Cu]PF₆: UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 325 \text{ nm (2140)}, 305 \text{ (8290)}, 296 \text{ (13600)}, 280 \text{ (18100 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

58 [(CH₃CN)₄Cu]PF₆: UV/VIS (CHCl₃): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 330 \text{ nm (1730)}, 300 \text{ (8570)}, 298 \text{ (11950)}, 280 \text{ (18500 M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

Die folgenden Tabellen zeigen eine Auflistung der Meßergebnisse für die Titration von Ligand **52**, **53** und **58** mit [(CH₃CN)₄Cu]PF₆. Die erste Zeile gibt die Extinktion des freien Liganden an, die letzte enthält den Wert der maximal erreichten Extinktion.

Tabelle 12-1: Ligand **52** mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}]\text{PF}_6$ Isosbestischer Punkt bei 292 nm, $\log K_{\text{Ass}}$ bei 1:1-Stöchiometrie: 5.5

Verhältnis M : L	Extinktion $\lambda=325$ nm	$C_M /$ mmol/l	$\log (K_{\text{Ass}} / \text{M}^{-1})$
0.0	0.14	0.00	0.00
0.2	0.20	0.03	5.01
0.4	0.31	0.06	5.11
0.6	0.41	0.09	5.24
0.8	0.53	0.12	5.36
0.9	0.59	0.13	5.46
1.0	0.74	0.14	5.50
1.1	0.76	0.16	5.54
1.5	0.76	0.22	>5.90
2.5	0.77	0.36	>5.90
4.0	0.78	0.43	-

Tabelle 12-2: Ligand **53** mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}]\text{PF}_6$ Isosbestischer Punkt bei 296 nm, $\log K_{\text{Ass}}$ bei 1:1-Stöchiometrie: >5.9

Verhältnis M : L	Extinktion $\lambda=325$ nm	$C_M /$ mmol/l	$\log (K_{\text{Ass}} / \text{M}^{-1})$
0.0	0.14	0.00	0.00
0.2	0.22	0.03	5.27
0.4	0.36	0.06	5.36
0.6	0.49	0.09	5.67
0.8	0.58	0.12	5.85
0.9	0.66	0.13	5.89
1.0	0.70	0.14	>5.90
1.1	0.72	0.16	>5.90
1.5	0.72	0.22	>5.90
2.5	0.73	0.36	>5.90
4.0	0.74	0.43	-

Tabelle 12-3: Ligand **58** mit $[(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{Cu}]\text{PF}_6$ Isosbestischer Punkt bei 298 nm, $\log K_{\text{Ass}}$ bei 1:1-Stöchiometrie: 5.7

Verhältnis M : L	Extinktion $\lambda=325$ nm	$C_M /$ mmol/l	$\log (K_{\text{Ass}} / \text{M}^{-1})$
0.0	0.14	0.00	0.00
0.2	0.21	0.03	5.09
0.4	0.34	0.06	5.20
0.6	0.46	0.09	5.35
0.8	0.55	0.12	5.49
0.9	0.61	0.13	5.63
1.0	0.72	0.14	5.70
1.1	0.74	0.16	>5.90
1.5	0.74	0.22	>5.90
2.5	0.74	0.36	>5.90
4.0	0.75	0.43	-

13 Cyclopropanierungen

13.1 Synthese der Diazoverbindungen

13.1.1 Diazoessigsäuremethylester (93) ^[183]

14.0 g (112 mmol) Glycinmethylester-Hydrochlorid wurden in 25 ml Wasser und 60 ml Dichlormethan gelöst. Bei -5 °C wurden langsam 8.3 g (120 mmol) Natriumnitrit in 25 ml Wasser gelöst hinzugegeben. Anschließend wurden bei -9 °C 9.5 g 5 proz. Schwefelsäure so hinzugeben, daß die Temperatur nicht über -1 °C anstieg. Nach 15 min wurde die org. Phase abgetrennt und auf 100 ml kalte 5 proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wäßr. Phase mit 20 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die goldgelbe Lösung wurde i. Vak. vorsichtig auf ca. das halbe Volumen eingengt.

Der Gehalt der Lösung wurde nach Zusatz von Diethylfumarat als Standard über das Integralverhältnis der Singulets bei 6.7 ppm (Fumarat) und 4.7 ppm (Diazoverbindung) im ¹H-NMR bestimmt ^[22a].

Ausb.: 14.3 g (78 %) 61 proz. Lösung ($\rho = 1.224$ g/ml)

Lit. ^[183]: 79-88 %

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 5.33$ (s, 1.6 H, CH₂Cl₂) 4.80 (s, 1 H, -CHN₂), 3.75 (s, 3 H, CH₃).

13.1.2 Synthese von Diazoessigsäureethylester (94) ^[183]

7.0 g (100 mmol) Glycineethylester-Hydrochlorid wurden in 12.5 ml Wasser und 30 ml Dichlormethan gelöst. Bei -5 °C wurden langsam 4.15 g (60 mmol) Natriumnitrit in 15 ml Wasser gelöst hinzugegeben. Anschließend wurden bei -9 °C 4.75 g 5 proz. Schwefelsäure so hinzugeben, daß die Temperatur nicht über -1 °C anstieg. Nach 15 min wurde die org. Phase abgetrennt und auf 50 ml kalte 5 proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gegeben. Die Phasen wurden getrennt, die wäßr. Phase mit 10 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Die goldgelbe Lösung wurde i. Vak. vorsichtig auf ca. das halbe Volumen eingengt.

Der Gehalt der Lösung wurde nach Zusatz von Diethylfumarat als Standard über das Integralverhältnis der Singulettts bei 6.7 ppm (Fumarat) und 4.7 ppm (Diazoverbindung) im $^1\text{H-NMR}$ bestimmt ^[22].

Ausb.: 8.80 g (68 %) 34 proz. Lösung ($\rho = 1.230 \text{ g/ml}$)

Lit.^[183]: 79-88 %

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.27$ (s, 4.6 H, CH_2Cl_2), 4.71 (s, 1 H, CH), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3).

13.1.3 α -(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylester (99) ^[188, 217]

Die Reaktion wurde hinter einem Schutzschild aus Plexiglas durchgeführt. Außerdem wurden zum Schutz der Hände Kevlarhandschuhe getragen.

2.08 ml (20 mmol) Diazoessigsäureethylester und 3.42 ml (20 mmol) *N*-Ethyl-diisopropylamin wurden unter Argon-Atmosphäre in 80 ml trockenem Dichlormethan gelöst und auf $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Über einen mit Aceton/Trockeneis gekühlten Tropftrichter wurden langsam 3.60 ml (20 mmol) Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester in 40 ml trockenem Dichlormethan hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und anschließend langsam auf Raumtemp. aufgetaut. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert (Kugelrohrdestillation). Das Produkt war ein zähflüssiges hellgelbes Öl.

Ausb.: 2.05 g (55 %) ($\rho = 1.083$)

Lit.^[217]: 55 %

Sdp.: $70 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.5 Bar)

Lit.^[217]: $85 \text{ }^\circ\text{C}$ (0.1 Torr)

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 187 (76) [M^+], 171 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 159 (5) [$\text{M}^+ - \text{Et}$], 145 (36) [$\text{M}^+ - 3 \text{CH}_3$], 115 (100) [$\text{M}^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$].

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.18$ (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2), 1.26 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3), 0.25 (s, 9 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$).

13.2 Cyclopropanierungen

13.2.1 Allgemeine Durchführung der Cyclopropanierung von Alkenen mit Diazoessigsäurealkylestern

Zunächst wurde die Cyclopropanierung der einzelnen Alkene in präparativem Maßstab vorgenommen, um die entstehenden Produkte isolieren, charakterisieren und im GC zuordnen zu können. Zum Teil konnte hier auf die Ergebnisse von Hagen^[22] zurückgegriffen werden, so daß nicht alle Produkte isoliert werden mußten. Nach der Zuordnung der Produkte wurden die Reaktionen in analytischem Maßstab fortgesetzt. Um Nebenreaktionen zu minimieren, wurde die Diazoverbindung in einigen Fällen langsam mittels einer Spritzenpumpe zugesetzt.

13.2.2 Cyclopropanierung in präparativem Maßstab

Ein 10 ml Kolben wurde mit einem Septum versehen und gewogen. Unter Stickstoffatmosphäre wurden 10.0 mg (39.7 µmol) Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex in den Kolben abgefüllt. Der Kolben wurde erneut gewogen und durch das Septum hindurch mit einem stickstoffgefüllten Ballon verbunden. Nun wurden 17.5 mmol des Alkens durch das Septum in den Kolben gespritzt. Dann wurden 43.7 µmol des als Liganden verwendeten 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens in 1 ml 1,2-Dichlorethan gelöst und zu der Reaktionsmischung gegeben (Verhältnis Cu-(I)-Salz zu Ligand ca. 1:1). Da das Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat nur schlecht löslich war, wurde der Ansatz 5-10 min mit Ultraschall behandelt. Nun wurden vorsichtig 2.00 mmol des entsprechenden Diazoessigsäureesters durch das Septum hinzugegeben. Häufig trat schon während der Zugabe der Diazoverbindung eine starke Stickstoffentwicklung auf.

Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Reaktion durch Abtrennen des Kupfersalzes beendet. Hierfür wurde die Reaktionslösung mit 150 ml Diethylether über eine kurze Kieselgelsäule (50 g Kieselgel, Ø 2 cm) filtriert. Die Lösung wurde i. Vak. auf ca. 5 ml eingeeengt, mit ca. 100 mg (auf 0.1 mg abgewogen) *n*-Hexadecan als GC-Standard versetzt und mit 1,2-Dichlorethan auf 25 ml aufgefüllt, so daß die Konzentration an C₁₆-Standard 4.00 mg/ml betrug. Die so aufbereitete Reaktionslösung wurde gaschromatographisch analysiert.

13.2.3 Cyclopropanierung in analytischem Maßstab

Die Vorgehensweise bei der Cyclopropanierung in analytischem Maßstab entspricht der in Kap. 13.2.2 beschriebenen Methode. Die Mengenverhältnisse und Arbeitsschritte wurden beibehalten. Die Ansatzgröße wurde auf ca. ein Viertel reduziert, vom Ligand wurden 1.25 Äquivalente im Verhältnis zum Cu(I)-Salz hinzugegeben. Die Reaktionen wurden in einem 7 ml Schraubdeckelgläschen mit Teflonseptum in 1 ml 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel durchgeführt. Für die GC-Analytik wurden die Proben mit ca. 25 mg C₁₆-Standard (auf 0.1 mg abgewogen) versetzt und mit 1,2-Dichlorethan auf 10 ml aufgefüllt.

13.2.4 Cyclopropanierung mit verschiedenen Cu-(I)-Ligand-Verhältnissen

Die eingesetzten Substanzmengen entsprachen den in Kap 13.2.3 beschriebenen. Allerdings wurde hier das Verhältnis von Cu(I)-Salz zu Ligand von 1:0 bis 1:2 variiert.

13.3 Gaschromatographische Analyse

13.3.1 Allgemeines

Die qualitative und quantitative Auswertung der Cyclopropanierungsreaktionen erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie. Für die qualitative Analyse der Produktgemische war zunächst die Zuordnung der Peaks zu den einzelnen Produkten der Mischung erforderlich. Die quantitative Analyse erfolgte dann nach der Methode des Inneren Standards mit Hilfe von experimentell bestimmten, der Literatur^[22] entnommenen oder nach ECAN^[218] berechneten Flächenkorrekturfaktoren (f_i).

13.3.2 Durchführung der GC-Messungen

Die Reaktionslösung wurde, wie in den Kap. 13.2.2 bis 13.2.4 beschrieben, aufgearbeitet. Von der mit GC-Standard versetzten Lösung wurden 0.5 µl aus einer 1 µl-Spritze von Hand in den Split-Injektor des Gaschromatographen eingespritzt. Zu Beginn der Untersuchungen wurde jede Probe viermal eingespritzt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu überprüfen. Sowohl bei den Werten für das Gesamtintegral (Abweichung ≤ 10 %), wie auch bei den Verhältnissen der Signale (Abweichung ca. 1 %) zeigte sich eine gute

Wiederholbarkeit, so daß bei späteren Messungen nur noch 1-2 Einspritzungen pro Probe vorgenommen wurden.

Die GC-Analysen erfolgten alle bei den gleichen Bedingungen:

- 0.5 µl von Hand eingespritzt.
- Splitverhältnis 1:20.
- Trägergas N₂ (2 ml/min).
- Temperaturprogramm: 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂ (Gesamtdauer: 29 min).
- Die verwendete GC-Säule ist in den einzelnen Versuchen angegeben.
- GC-Standard:

n-Hexadecan, GC: (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 17.7 min.

13.3.3 Zuordnung der Produkte – Qualitative Analyse

Um die Peaks im Gaschromatogramm den verschiedenen Produkten, insbesondere den verschiedenen Diastereomeren zuordnen zu können, mußten die Substanzgemische in die einzelnen Verbindungen aufgetrennt und diese einzeln den Trennbedingungen im Gaschromatographen unterworfen werden. Die Trennung gelang in einigen Fällen durch Säulenchromatographie. Anschließend wurden die Substanzen identifiziert und ihre Retentionszeiten (t_{Ret}) bestimmt.

Für einige Substanzen konnten von Hagen^[22] sowohl die Bedingungen für die Trennung der Substanzgemische als auch die Zuordnung der Produkte im Gaschromatogramm übernommen werden. Zur Bestätigung der Zuordnung wurde zusätzlich immer eine GC/MS-Analyse vorgenommen. Bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit Diazoessigsäureethylester (**93**) konnte zur qualitativen Analyse auf die isolierten Reinverbindungen zurückgegriffen werden.

Wenn die chromatographische Trennung nicht oder nur unvollständig gelang, wurde die Identifizierung der Komponenten durch eine GC/MS-Analyse vorgenommen. Die jeweilige Methode ist bei den einzelnen Cyclopropanierungsversuchen beschrieben.

13.3.4 Quantitative Analyse

Zur quantitativen Analyse der Produktgemische mittels Gaschromatographie wurde die Methode des Inneren Standards gewählt. Hierbei wurde zu jeder zu untersuchenden Probe eine genau abgewogene Menge einer Referenzsubstanz gegeben. Aus der Menge der Referenzsubstanz (m_{St}), der Fläche für die Referenzsubstanz (F_{St}) und der Fläche für die untersuchte Substanz (F_i) konnte dann auf die Menge der untersuchten Substanz (m_i) geschlossen werden. Da aber im Flammenionisationsdetektor (FID) eines Gaschromatographen gleiche Mengen unterschiedlicher Substanzen unterschiedlich starke Signale liefern, muß für die quantitative Analyse der sogenannte Flächenkorrekturfaktor (f_i) berücksichtigt werden. Die Substanzmenge der untersuchten Substanz (m_i) ergibt sich somit aus:

$$m_i = f_i \cdot \frac{F_i}{F_{St}} \cdot m_{St}$$

m_i : Menge der untersuchten Substanz

f_i : Flächenkorrekturfaktor

F_i : Peakfläche der zu bestimmenden Substanz

F_{St} : Peakfläche der Standardsubstanz

m_{St} : Menge der Standardsubstanz

13.3.5 Der Flächenkorrekturfaktor

Der hier verwendete Flammenionisationsdetektor (FID) gehört zur Klasse der „mass-flow“-Detektoren, d. h. das Signal, das der Detektor liefert, ist proportional zum Massenfluß des Analyten im Detektor, aber in weiten Grenzen (bis 10^6) unabhängig von seiner Konzentration. Aus diesem Grund ist es möglich, aus dem Integral des Detektorsignals direkt quantitative Aussagen zur Analytenmenge zu machen.

Da aber nicht alle Stoffe in der Wasserstoffflamme eine gleiche Anzahl von Ionen produzieren, können quantitative Aussagen zur Analytenmenge leider nur für reine gesättigte Kohlenwasserstoffe aus dem Detektorsignal entnommen werden. Die Signalintensität hängt bei allen anderen Stoffklassen sehr stark von der Struktur und der Zusammensetzung der Substanzen ab. Insbesondere Hetero- und Halogenatome schwächen das Signal im FID ab, so daß gleiche Mengen unterschiedlicher Substanzen verschieden starke Signale liefern. Aus

diesem Grund muß für eine quantitative Analyse einer Substanz der sogenannte Flächenkorrekturfaktor (f_i) bestimmt werden. Die Ermittlung des Flächenkorrekturfaktors kann entweder experimentell erfolgen oder, falls dies nicht möglich ist, nach der Methode von Sternberg ^[218] abgeschätzt werden.

13.3.6 Experimentelle Bestimmung der Flächenkorrekturfaktoren (f_i)

Zur experimentellen Bestimmung des Flächenkorrekturfaktors einer Substanz benötigt man die isolierte Substanz und einen Standard, auf den sich die Flächenkorrektur dann bezieht.

Aus den Einwaagen an Standard bzw. Substanz und den aus dem Chromatogramm resultierenden Peakflächen läßt sich dann der Flächenkorrekturfaktor ermitteln.

Allgemein gilt:

$$f_i = \frac{F_{st} \cdot m_i}{F_i \cdot m_{st}}$$

F_i : Peakfläche der untersuchten Substanz

m_i : Einwaage der untersuchten Substanz

F_{st} : Peakfläche des Standards

m_{st} : Einwaage an Standard

Bei allen Cyclopropanierungen, bei denen die Auftrennung der Produkte gelang, wurde der Flächenkorrekturfaktor experimentell ermittelt. Da Diastereomere bei der Verbrennung gleiche Fragmente bilden, sind auch die Flächenkorrekturfaktoren in der Regel identisch, so daß der f_i hier nur für ein Isomer bestimmt wurde. Als Standard diente bei allen Untersuchungen *n*-Hexadecan.

Im sogenannten „linearen Bereich“ des FID ist der Flächenkorrekturfaktor unabhängig von der Gesamtkonzentration der Lösung und vom Verhältnis zum Standard. Außerhalb dieses Bereiches ist die lineare Abhängigkeit von Substanzmenge und Integratorsignal nicht mehr uneingeschränkt gültig. Um sicherzustellen, daß die Messungen im allgemein recht großen linearen Bereich des FID durchgeführt wurden, wurde der f_i einer Substanz für unterschiedliche Lösungen (Verhältnis Standard zu Substanz 1:1 bis 1:5) bestimmt und die Konzentration des Standards konstant (2.5-3.0 mg/ml) gehalten. Dieses Vorgehen entspricht dem in der Literatur ^[22] beschriebenen Verfahren.

13.3.7 Berechnete Flächenkorrekturfaktoren

In einigen Fällen kann es schwierig sein, den Flächenkorrekturfaktor einer Substanz experimentell zu bestimmen. Dies ist immer dann der Fall, wenn die Substanz nicht isoliert werden kann oder instabil ist. In diesen Fällen muß für eine quantitative Analyse der entsprechende f_i berechnet werden.

Eine Möglichkeit zur Abschätzung der Flächenkorrekturfaktoren ist die Berechnung nach einer Methode von Sternberg ^[218]. Hierbei wird zunächst aus Inkrementen für jedes Atom im Molekül die sogenannte ECAN (Effective Carbon Number) errechnet. Die ECAN ist ein Maß für die Stärke des Signals im FID und wird sowohl für die zu untersuchende Substanz als auch für den Standard bestimmt. Die für die Berechnung notwendigen Inkremente zeigt Tabelle 13-1.

Tabelle 13-1: ECAN-Inkremente ^[218] für ausgewählte Atome (gültig für den FID)

Atom	Typ	ECAN-Inkrement
C	aliphatisch	1.0
C	aromatisch	1.0
C	Carbonyl	0.0
C	Olefin	0.95
C	Alkin	1.0
C	Nitril	0.3
O	Carbonyl	0
O	Ether	- 1.0
O	prim. Alkohol	- 0.6
O	sek. Alkohol	- 0.75
O	tert. Alkohol	- 0.25
O	Ester	- 0.25
N	Amine	wie Alkohole

Bei den Cyclopropanierungen, bei denen die Auftrennung der Produkte nicht gelang, oder bei denen auf eine Isolierung der Produkte verzichtet wurde, wurden die Flächenkorrekturfaktoren nach dieser Methode berechnet. Der f_i ist in diesen Fällen als „nach ECAN berechneter f_i “ angegeben.

Die ECAN eines Moleküls entspricht der Summe der Inkremente für alle Atome. Der Flächenkorrekturfaktor (f_i) berechnet sich dann wie folgt:

$$f_i = \frac{ECAN_{St} \cdot M_i}{ECAN_i \cdot M_{St}}$$

$ECAN_{St}$: Effective Carbon Number des Standards

$ECAN_i$: Effective Carbon Number der untersuchten Substanz

M_{St} : Molmasse des Standards

M_i : Molmasse der untersuchten Substanz

Der Flächenkorrekturfaktor hängt aber leider nicht nur von der Struktur und der Zusammensetzung der Substanz, sondern auch noch von weiteren Faktoren ab. Zum einen sind hier die gerätespezifischen Parameter des FID und die jeweiligen Meßbedingungen (Split-Verhältnis, Trägergas-Typ und Flow), zum anderen strukturelle Besonderheiten und Polarisierbarkeit der gemessenen Verbindung zu berücksichtigen. Da die nach Sternberg^[218] berechneten Flächenkorrekturfaktoren diese Parameter nicht erfassen, sollten nach ECAN berechnete f_i immer kritisch hinterfragt werden.

Ein Vergleich des ermittelten f_i für die Reaktion mit Styrol von 1.37 und des nach ECAN errechneten f_i von 1.25 zeigt aber, daß die angegebenen Ausbeuten eher zu niedrig als zu hoch berechnet werden.

13.4 Nebenprodukte der Cyclopropanierung

Bei den Cyclopropanierungsversuchen traten nicht nur die gewünschten Cyclopropane, sondern fast immer auch die Dimerisierungsprodukte der jeweiligen Diazoessigsäureester auf. Um diese ebenfalls qualitativ und quantitativ aus den GC-Messungen bestimmen zu können, mußten auch hierfür aus den Reinsubstanzen die Retentionszeiten und Flächenkorrekturfaktoren bestimmt werden. Die jeweiligen Fumarate und Maleate wurden entweder rein gekauft oder synthetisiert.

13.4.1 Nebenprodukte der Cyclopropanierung mit MDA 93

Fumarsäuredimethylester und Maleinsäuredimethylester wurden durch säurekatalysierte extraktive Veresterung der jeweiligen Säure mit Methanol in Tetrachlorkohlenstoff synthetisiert ^[213]. Zur Bestimmung des f_i wurde Maleinsäuredimethylester eingesetzt.

Maleinsäuredimethylester:

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): $t_{\text{Ret}} = 4.4$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 144 (2) [M^+], 113 (100) [$M^+ - OCH_3$], 85 (15) [$M^+ - COOCH_3$].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 145 (100) [$M^+ + H$], 113 (25) [$M^+ - OCH_3$].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.28$ (s, 2 H, Vinyl-*H*), 3.80 (s, 6 H, CH₃).

$f_i = 2.79$

Fumarsäuredimethylester:

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): $t_{\text{Ret}} = 5.7$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 144 (1) [M^+], 113 (100) [$M^+ - OCH_3$], 85 (11) [$M^+ - COOCH_3$].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 145 (100) [$M^+ + H$], 113 (30) [$M^+ - OCH_3$].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.81$ (s, 2 H, Vinyl-*H*), 3.85 (s, 6 H, CH₃).

13.4.2 Nebenprodukte der Cyclopropanierung mit EDA 94

Maleinsäurediethylester wurde mittels azeotroper Veresterung aus Maleinsäure und Ethanol synthetisiert ^[213], Fumarsäurediethylester wurde rein gekauft. Zur Bestimmung des f_i wurde Fumarsäurediethylester benutzt.

Maleinsäurediethylester ^[162]:

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): $t_{\text{Ret}} = 7.0$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 143 (5) [$M^+ - C_2H_5$], 127 (35) [$M^+ - OC_2H_5$], 99 (100) [$M^+ - COOEt$].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 173 (100) [$M^+ + H$], 127 (8) [$M^+ - OC_2H_5$].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.24$ (s, 2 H, Vinyl-*H*), 4.26 (q, $J = 7.1$ Hz, 4 H, CH₂), 1.31 (t, $J = 7.1$ Hz, 6 H, CH₃).

Fumarsäurediethylester ^[162]:

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 7.7 min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 143 (5) [M⁺ - C₂H₅], 127 (100) [M⁺ - OC₂H₅], 99 (67) [M⁺ - COOEt].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 173 (100) [M⁺ + H], 127 (2) [M⁺ - OC₂H₅].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 6.85 (s, 1 H, Vinyl-H), 4.26 (q, J = 7.1 Hz, 2 H, CH₂), 1.32 (t, J = 7.1 Hz, 3 H, CH₃).

Wie schon in der Literatur ^[22] beschrieben, zeigte sich beim Fumarsäurediethylester, daß sein f_i von der Konzentration des Esters nicht unabhängig ist. Folgender linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration an Fumarat und dem f_i konnte gefunden werden.

$$f_i = 2.27 + 0.172 \cdot \frac{m_{St}}{m_i}$$

Da aber bei der Analyse der Reaktionsgemische die Menge an Fumarsäurediethylester nicht bekannt war, mußte aus dem Flächenverhältnis zum Standard auf den Flächenkorrekturfaktor geschlossen werden. Für die Ermittlung des f_i gilt also folgende Gleichung ^[22]:

$$f_i = 1.135 + \sqrt{1.288 + 0.172 \frac{F_{St}}{F_i}}$$

13.4.3 Nebenprodukte der Cyclopropanierung mit TBDA 98

Die Nebenprodukte der Cyclopropanierung mit TBDA 98 wurden von M. Hagen ^[22] synthetisiert und zur Verfügung gestellt.

Maleinsäuredi-*tert*-butylester ^[162b]:

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 10.5 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 228 (1) [M⁺], 171 (5) [M⁺ - *t*-Bu], 155 (2) [M⁺ - *Or*-Bu], 117 (100) [M⁺ - 2 C₄H₈], 98 (22) [M⁺ - *Or*-Bu - *t*-Bu].

GC/MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 229 (25) [$M^+ + H$], 173 (100) [$M^+ + H - C_4H_8$], 117 (90) [$M^+ - 2 C_4H_8$].

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.01 (s, 2 H, Vinyl-*H*), 1.48 (s, 18 H, *t*-Bu).

Fumarsäuredi-*tert*-butylester^[162b]:

GC (Optima 1/25 m, $80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_2$): t_{Ret} = 11.5 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 228 (1) [M^+], 171 (21) [$M^+ - t$ -Bu], 155 (53) [$M^+ - Ot$ -Bu], 117 (6) [$M^+ - 2 C_4H_8$], 98 (100) [$M^+ - Ot$ Bu, - *t*-Bu].

GC/MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 229 (31) [$M^+ + H$], 173 (25) [$M^+ + H - C_4H_8$], 117 (100) [$M^+ - 2 C_4H_8$].

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): δ = 6.65 (s, 2 H, Vinyl-*H*), 1.51 (s, 18 H, *t*-Bu).

f_i = 1.91

13.4.4 Nebenprodukte der Cyclopropanierung mit SiDA 99

Bei den Cyclopropanierungsreaktionen mit α -(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylester (SiDA 99) entstanden die Dimerisierungsprodukte nur in Spuren, so daß hier auf eine Isolation und Charakterisierung der Nebenprodukte verzichtet wurde.

Bemerkenswert ist aber, daß nur bei der Verwendung von SiDA 99 auch die Diazoverbindung in nicht unerheblichen Mengen zurückisoliert werden konnte (bis zu 64 % der eingesetzten Diazoverbindung 99, siehe Kap. 13.5.1.4).

13.5 Ergebnisse der Cyclopropanierungsversuche

Die Cyclopropanierungsreaktionen wurden entsprechend den Kap. 13.2.2 - 13.2.4 ausgeführt. In Folgenden sind die entsprechenden Mengen der eingesetzten Edukte sowie die Retentionszeiten der Produkte und deren Charakterisierung angegeben.

13.5.1 Styrol (100)

13.5.1.1 Cyclopropanierung mit MDA **93**

Einwaage: 2.00 ml (17.5 mmol) Styrol (**100**)

270 μ l (330 mg 61 proz. Lösung, $\rho^4 = 1.22$ g/ml, 2.00 mmol) Diazoessigsäuremethylester (**93**)

Aus dem Substanzgemisch der Cyclopropanierung wurde das Styrol zunächst weitgehend i. Vak. abdestilliert. Die Cyclopropanierungsprodukte konnten dann chromatographisch mittels eines Chromatotrons (Kieselgel, 2 mm, Laufmittel zunächst *n*-Pentan, dann Diethylether) aus dem Substanzgemisch isoliert werden. Die Diastereomere zeigen im MS identische Fragmentierungsmuster.

cis-2-Phenylcyclopropancarbonsäuremethylester (**101a**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): $t_{\text{Ret}} = 10.6$ min.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3030$ cm⁻¹ (arom.), 2952 (CH aliph.), 1730 (C=O), 1440, 1386, 1310, 1198, 1161, 756, 698 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 176 (33) [M⁺], 144 (36) [M⁺ - OCH₃], 117 (100) [M⁺ - COOCH₃], 77 (12) [C₆H₅].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 177 (100) [M⁺ + H], 145 (4) [M⁺ + H - OCH₃].

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): $\delta = 7.05$ - 7.30 (m, 5 H, Ar-*H*), 3.81 (s, 3 H, CH₃), 2.56 (ddd, $J = 7.5$ Hz, $J = 8.7$ Hz, $J = 9.3$ Hz, 1 H, 2-*H*), 2.10 (ddd, $J = 5.6$ Hz, $J = 7.8$ Hz, $J = 9.3$ Hz, 1 H, 1-*H*), 1.69 (ddd, $J = 5.0$ Hz, $J = 5.7$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 1 H, *cis*-3-*H*), 1.35 (ddd, $J = 5.0$ Hz, $J = 7.8$ Hz, $J = 8.7$ Hz, 1 H, *trans*-3-*H*).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): $\delta = 171.2$ (COOCH₃), 136.4 (Ar C-1), 129.2 (d, Ar C-2, C-6), 127.9 (d, Ar C-3, C-5), 126.7 (d, Ar C-4), 51.5 (q, COOCH₃), 25.6 (d, C-1), 21.6 (d, C-2), 11.4 (t, C-3).

trans-2-Phenylcyclopropanecarbonsäuremethylester (**101b**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 11.6 min.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3028 cm⁻¹ (arom.), 2951 (CH aliph.), 1732 (C=O), 1441, 1385, 1342, 1198, 1174, 756, 698 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 176 (51) [M⁺], 144 (39) [M⁺ - OCH₃], 117 (100) [M⁺ - COOCH₃], 77 (8) [C₆H₅].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 177 (100) [M⁺ + H], 145 (4) [M⁺ + H - OCH₃].

HRMS: ber.: 176.08372, gef.: 176.08370 (C₁₁H₁₂O₂).

ber.: 177.08708, gef.: 177.08790 (C₁₀¹³CH₁₂O₂).

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 7.00-7.30 (m, 5 H, Ar-*H*), 3.71 (s, 3 H, CH₃), 2.53 (ddd, *J* = 4.2 Hz, *J* = 6.5 Hz, *J* = 9.2 Hz, 1 H, 2-*H*), 1.91 (ddd, *J* = 4.2 Hz, *J* = 5.3 Hz, *J* = 8.4 Hz, 1 H, 1-*H*), 1.60 (ddd, *J* = 4.5 Hz, *J* = 5.3 Hz, *J* = 9.2 Hz, 1 H, *cis*-3-*H*), 1.32 (ddd, *J* = 4.5 Hz, *J* = 6.5 Hz, *J* = 8.4 Hz, 1 H, *trans*-3-*H*).

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 173.8 (COOCH₃), 140.0 (Ar C-1), 128.5 (d, Ar C-2, C-6), 126.5 (d, Ar C-4), 126.0 (d, Ar C-3, C-5), 51.9 (q, COOCH₃), 26.3 (d, C-1), 24.0 (d, C-2), 17.0 (t, C-3).

Tabelle 13-2: Ergebnisse der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit MDA (**93**)

Ligand	ohne	52	53	58	4	5
Ausb. <i>cis</i> - 101 (%)	29	30	22	25	24	24
Ausb. <i>trans</i> - 101 (%)	37	11	12	21	36	37
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 101 (%)	66	41	34	46	60	61
<i>cis/trans</i>	0.8	2.8	1.7	1.2	0.7	0.6
<i>cis</i> : <i>trans</i>	43 : 57	74 : 26	64 : 36	54 : 46	40 : 60	39 : 61
Gesamtausbeute (%)	66	41	34	46	60	61

Die Nebenprodukte Maleinsäuredimethylester und Fumarsäuredimethylester entstanden nur in Spuren (< 1%) und wurden daher nicht extra aufgeführt.

13.5.1.2 Cyclopropanierung mit EDA **94**

Einwaage: 2.00 ml (17.5 mmol) Styrol (**100**)

511 μ l (570 mg 34 proz. Lösung, $\rho^4 = 1.23$ g/ml, 2.00 mmol) Diazoessigsäureethylester (**94**)

Der größte Teil des überschüssigen Styrols wurde i. Vak. abdestilliert. Die Reaktionsprodukte wurden dann mittels eines Chromatotrons in die einzelnen Produkte aufgetrennt. (2 mm Platte, Kieselgel, Laufmittel zunächst *n*-Pentan/Ether 20:1, dann reiner Ether).

cis-2-Phenylcyclopropancarbonsäureethylester (**102a**):

GC (Optima 1/25 m, $80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_2$): $t_{\text{Ret}} = 12.5$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (44) [M^+], 162 (6) [$M^+ - C_2H_5$], 146 (24) [$M^+ - OC_2H_5$], 117 (100) [$M^+ - COOEt$], 90 (22) [C_6H_5-CH], 77 (7) [C_6H_5].

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.11-7.35$ (m, 5 H, Ar-*H*), 3.87 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2), 2.56 (ddd, $J = 7.5$ Hz, $J = 8.7$ Hz, $J = 9.1$ Hz, 1 H, 2-*H*), 2.05 (ddd, $J = 5.6$ Hz, $J = 7.8$ Hz, $J = 9.1$ Hz, 1 H, 1-*H*), 1.72 (ddd, $J = 5.1$ Hz, $J = 5.6$ Hz, $J = 7.5$ Hz, 1 H, *cis*-3-*H*), 1.32 (ddd, $J = 5.1$ Hz, $J = 7.9$ Hz, $J = 8.7$ Hz, 1 H, *trans*-3-*H*), 0.99 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3).

trans-2-Phenylcyclopropancarbonsäureethylester (**102b**):

GC (Optima 1/25 m, $80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_2$): $t_{\text{Ret}} = 13.7$ min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (49) [M^+], 162 (7) [$M^+ - C_2H_5$], 146 (26) [$M^+ - OC_2H_5$], 117 (100) [$M^+ - COOEt$], 90 (24) [C_6H_5-CH], 77 (6) [C_6H_5].

1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): 7.02-7.36 (m, 5 H, Ar-*H*), 4.18 (q, $J = 7.1$ Hz, 2 H, CH_2), 2.50 (ddd, $J = 4.2$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 9.0$ Hz, 1 H, 2-*H*), 1.89 (ddd, $J = 4.2$ Hz, $J = 5.2$ Hz, $J = 8.4$ Hz, 1 H, 1-*H*), 1.60 (ddd, $J = 4.5$ Hz, $J = 5.2$ Hz, $J = 9.0$ Hz, 1 H, *cis*-3-*H*), 1.32 (ddd, $J = 4.5$ Hz, $J = 6.5$ Hz, $J = 8.4$ Hz, 1 H, *trans*-3-*H*), 1.27 (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, CH_3).

nach ECAN berechneter $f_i = 1.25$

gemessener $f_i = 1.38$

Tabelle 13-3: Ergebnisse der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit EDA **94**

Ligand	ohne	27	52	53	58	61	4	5
Ausbeute <i>cis</i> - 102 (%)	28	26	36	29	26	30	17	13
Ausbeute <i>trans</i> - 102 (%)	44	40	18	21	25	42	29	25
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 102 (%)	72	67	54	50	51	72	46	38
<i>cis/trans</i>	0.6	0.6	2.1	1.4	1.0	0.7	0.6	0.5
<i>cis : trans</i>	38 : 62	39 : 61	67 : 33	58 : 42	51 : 49	41 : 59	36 : 64	34 : 66
Ausbeute Maleat (%)	5	9	16	13	7	7	4	5
Ausbeute Fumarat (%)	7	5	3	4.0	3	3	5	7
Σ Maleat + Fumarat (%)	12	14	19	17	10	10	9	12
<i>cis/trans</i>	0.8	2.0	5.4	3.1	2.3	2.2	0.7	0.6
<i>cis : trans</i>	44 : 56	66 : 34	84 : 16	76 : 24	70 : 30	61 : 39	40 : 60	38 : 62
Gesamtausbeute (%)	84	81	73	67	61	82	55	50

Tabelle 13-4: Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit EDA **94** bei verschiedenen Cu⁺ :
Ligand **27** Verhältnissen

Verhältnis Cu ⁺ : 27	ohne L	1:1	1:1.2	1:1.4	1:1.6	1:1.8	1:2
Ausbeute <i>cis</i> - 102 (%)	28	26	19	20	22	27	25
Ausbeute <i>trans</i> - 102 (%)	44	40	37	38	41	52	48
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 102 (%)	72	66	56	59	62	79	73
<i>cis/trans</i>	0.6	0.6	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
<i>cis : trans</i>	38 : 62	39 : 61	34 : 66	34 : 66	34 : 66	34 : 66	34 : 66
Ausbeute Maleat (%)	5	9	5	6	6	2	4
Ausbeute Fumarat (%)	7	5	2	2	3	1	1
Σ Maleat + Fumarat (%)	12	14	7	8	9	3	5
<i>cis/trans</i>	0.8	2.0	2.4	2.5	2.5	2.7	2.7
<i>cis : trans</i>	44 : 56	66 : 34	70 : 30	72 : 28	71 : 29	73 : 27	73 : 27
Gesamtausbeute (%)	84	80	63	66	71	82	78

Tabelle 13-5: Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit EDA **94** bei verschiedenen Cu⁺ :
Ligand **52** Verhältnissen

Verhältnis Cu ⁺ : 52	1:0	1:0.1	1:0.25	1:0.5	1:0.75	1:1	1:1.25	1:1.5	1:2
Ausb. <i>cis</i> - 102 (%)	28	24	33	25	23	36	21	26	31
Ausb. <i>trans</i> - 102 (%)	44	38	44	30	24	18	10	15	17
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 102 (%)	72	62	77	55	47	54	31	41	48
<i>cis/trans</i>	0.6	0.6	0.7	0.8	0.9	2.1	2.0	1.8	1.8
<i>cis</i> : <i>trans</i>	38 : 62	38 : 62	43 : 57	45 : 55	48 : 52	68 : 32	66 : 34	65 : 35	65 : 35
Ausb. Maleat (%)	5	6	5	5	4	13	5	7	10
Ausb. Fumarat (%)	7	6	5	5	4	3	2	2	4
Σ Maleat + Fumarat (%)	12	11	10	10	8	16	7	9	14
<i>cis/trans</i>	0.8	1.0	1.0	1.0	1.0	4.3	2.3	2.9	2.6
<i>cis</i> : <i>trans</i>	44 : 56	50 : 50	50 : 50	50 : 50	50 : 50	78 : 22	70 : 30	74 : 26	72 : 28
Gesamtausbeute (%)	84	73	86	65	54	70	39	50	62

13.5.1.3 Cyclopropanierung mit TBDA **98**

Einwaage: 2.00 ml (17.5 mmol) Styrol (**100**)

286 µl (292 mg, ρ⁴ = 1.02, 2.00 mmol) Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**98**)

Die Cyclopropanierungsprodukte wurden im Gaschromatogramm durch Vergleich der Retentionszeiten mit der Literatur^[22] identifiziert. Zusätzlich wurde für diese Substanzen eine GC/MS-Analyse vorgenommen.

cis-2-Phenylcyclopropanecarbonsäure-*tert*-butylester (**103a**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 14.1 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 218 (1) [M⁺], 203 (1) [M⁺ - CH₃], 162 (84) [M⁺ - C₂H₅], 145 (29) [M⁺ - OC₂H₅], 117 (100) [M⁺ - COOEt], 90 (10) [C₆H₅-CH], 77 (3) [C₆H₅].

trans-2-Phenylcyclopropanecarbonsäure-*tert*-butylester (**103b**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 15.4 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 218 (2) [M⁺], 203 (1) [M⁺ - CH₃], 162 (92) [M⁺ - C₂H₅], 145 (37) [M⁺ - OC₂H₅], 117 (100) [M⁺ - COOEt], 90 (11) [C₆H₅-CH], 77 (3) [C₆H₅].

nach ECAN berechneter f_i = 1.21

Tabelle 13-6: Ergebnisse der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit TBDA (**98**)

Ligand	ohne	52	53	58	4	5
Ausbeute <i>cis</i> - 103 (%)	26	24	23	17	10	14
Ausbeute <i>trans</i> - 103 (%)	48	21	30	25	26	34
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 103 (%)	74	45	53	42	36	48
<i>cis/trans</i>	0.5	1.2	0.8	0.7	0.4	0.4
<i>cis</i> : <i>trans</i>	33 : 67	54 : 46	43 : 57	41 : 59	27 : 33	29 : 71
Ausbeute Maleat (%)	4	11	9	8	2	3
Ausbeute Fumarat (%)	5	5	5	4	3	5
Σ Maleat + Fumarat (%)	9	16	14	12	5	8
<i>cis/trans</i>	0.8	2.2	1.8	1.9	0.6	0.5
<i>cis</i> : <i>trans</i>	44 : 56	69 : 31	64 : 36	65 : 35	36 : 64	35 : 65
Gesamtausbeute (%)	83	61	67	54	40	56

13.5.1.4 Cyclopropanierung mit α-(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylester (**99**)

Einwaage: 2.00 ml (17.5 mmol) Styrol (**100**)

345 µl (372 mg, ρ⁴ = 1.083 g/ml, 2.00 mmol) α-(Trimethylsilyl)diazoessigsäureethylester (**99**)

Bei der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit SiDA **99** entstanden statt der erwarteten zwei vier verschiedene Produkte. Durch Vergleich der Retentionszeiten für die Produkte A und B

konnten diese als die desilylierten *cis*- bzw. *trans*-2-Phenylcyclopropancarbonsäureethylester (**102**) identifiziert werden. Auch die Ergebnisse der GC/MS-Analyse sprechen für diese Verbindungen.

Produkt **C** und **D** sind laut GC/MS-Analyse die erwarteten diastereomeren Cyclopropane aus Styrol (**100**) und SiDA **99**. Die Verbindungen wurden aufgrund der geringen Selektivität der Liganden und der geringen Ausbeute an Produkt **C** und **D** nicht weiter charakterisiert.

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei der Verwendung der anderen Diazokomponenten konnte **99** in bedeutende Mengen im Produktgemisch identifiziert werden.

Produkt **A**: *cis*-2-Phenylcyclopropancarbonsäureethylester (**102a**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 12.5 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (28) [M⁺], 161 (7) [M⁺ - Et], 145 (18) [M⁺ - OEt], 117 (100) [M⁺ - COOEt], 91 (26) [C₆H₅-CH], 77 (10) [C₆H₅].

GC/MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 191 (100) [M⁺ + H], 145 (2) [M⁺ - OEt].

Produkt **B**: *trans*-2-Phenylcyclopropancarbonsäureethylester (**102b**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 13.7 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 190 (34) [M⁺], 161 (4) [M⁺ - Et], 145 (20) [M⁺ - OEt], 117 (100) [M⁺ - COOEt], 91 (22) [C₆H₅-CH], 77 (5) [C₆H₅].

GC/MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 191 (100) [M⁺ + H], 145 (1) [M⁺ - OEt].

nach ECAN berechneter f_i = 1.25

Produkt **C**: **104a**

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 16.8 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 262 (25) [M⁺], 246 (8) [M⁺ - CH₃], 217 (14) [M⁺ - OEt/M⁺ - 3 CH₃], 185 (6) [M⁺ - C₆H₅], 144 (27) [M⁺ - COOEt - 3 CH₃], 116 (33) [M⁺ - COOEt - SiMe₃], 73 (100) [COOEt/SiMe₃].

GC/MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 263 (100) [M⁺ + H]

Produkt **D**: **104b**

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 18.0 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 262 (28) [M⁺], 246 (14) [M⁺ - CH₃], 217 (19) [M⁺ - OEt/M⁺ - 3 CH₃], 185 (9) [M⁺ - C₆H₅], 144 (36) [M⁺ - COOEt - 3 CH₃], 116 (40) [M⁺ - COOEt - SiMe₃], 73 (100) [COOEt/SiMe₃].

GC/MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 263 (100) [M⁺ + H].

nach ECAN berechneter $f_i = 1.25$

Tabelle 13-7: Ergebnisse der Cyclopropanierung von Styrol (**100**) mit SiDA **99**

Ligand	ohne	52	11
Ausb. Prod. A (102a) (%)	3	6	6
Ausb. Prod. B (102b) (%)	3	2	9
Σ Prod. A + B (%)	6	8	15
A/B	1.1	3.5	0.7
A : B	52 : 48	78 : 23	41 : 59
Ausb. Prod. C (104a) (%)	13	5	<1
Ausb. Prod. D (104b) (%)	5	2	<1
Σ Prod. C + D (%)	18	7	<1
C/D	2.8	3.3	3.0
C : D	74 : 26	76 : 23	75 : 25
ges. Ausbeute (%)	24	15	16
Σ zurückisol. 99 (%)	41	54	64

13.5.2 α-Methylstyrol (**105**)

Cyclopropanierung mit EDA **94**

Einwaage: 2.28 ml (17.5 mmol) α-Methylstyrol (**105**)

511 µl (570 mg, 34 proz. Lösung, $\rho^4 = 1.23$ g/ml, 2.00 mmol) Diazoessigsäure-ethylester (**94**)

Die Cyclopropanierungsprodukte wurden im Gaschromatogramm durch Vergleich der Retentionszeiten mit der Literatur^[22] und eine GC/MS-Analyse identifiziert.

cis-2-Methyl-2-phenylcyclopropanecarbonsäureethylester (**106a**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 12.5 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 204 (10) [M⁺], 189 (1) [M⁺ - CH₃], 175 (15) [M⁺ - C₂H₅], 159 (20) [M⁺ - OC₂H₅], 131 (100) [M⁺ - COOEt], 127 (8) [M⁺ - C₆H₅], 115 (24) [M⁺ - COOEt - CH₃], 77 (12) [C₆H₅].

trans-2-Methyl-2-phenylcyclopropanecarbonsäureethylester (**106b**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 13.6 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 204 (9) [M⁺], 189 (1) [M⁺ - CH₃], 175 (16) [M⁺ - C₂H₅], 159 (24) [M⁺ - OC₂H₅], 131 (100) [M⁺ - COOEt], 127 (3) [M⁺ - C₆H₅], 115 (26) [M⁺ - COOEt - CH₃], 77 (13) [C₆H₅].

nach ECAN berechneter f_i = 1.23

Tabelle 13-8: Ergebnisse der Cyclopropanierung von α -Methylstyrol (**105**) mit EDA (**94**)

Ligand	ohne	52	53	58
Ausbeute <i>cis</i> - 106 (%)	34	45	31	29
Ausbeute <i>trans</i> - 106 (%)	37	24	26	27
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 106 (%)	71	69	57	56
<i>cis/trans</i>	0.9	1.9	1.2	1.1
<i>cis</i> : <i>trans</i>	47 : 53	65 : 35	55 : 45	52 : 48
Ausbeute Maleat (%)	4	8	9	4
Ausbeute Fumarat (%)	6	2	4	2
Σ Maleat + Fumarat (%)	10	10	13	6
<i>cis/trans</i>	0.7	4.8	2.5	2.8
<i>cis</i> : <i>trans</i>	41 : 59	85 : 15	71 : 29	74 : 26
Gesamtausbeute (%)	81	79	70	62

13.5.3 Cyclohexen (107)

Cyclopropanierung mit EDA **94**

Einwaage: 1.77 ml (17.5 mmol) Cyclohexen (**107**)

511 μ l (570 mg, 34 proz. Lösung, $\rho^4 = 1.23$ g/ml, 2.00 mmol) Diazoessigsäureethylester (**94**)

Die Peaks im Gaschromatogramm konnten durch Vergleich der Retentionszeiten mit der Literatur ^[22] zugeordnet und so die Produkte identifiziert werden. Zusätzlich wurde eine GS/MS-Analyse vorgenommen.

endo-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-carbonsäureethylester (**108a**):

GC (Optima 1/25 m, $80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_2$): $t_{\text{Ret}} = 10.2$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168 (32) [M^+], 153 (2) [$M^+ - \text{CH}_3$], 140 (50) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 123 (79) [$M^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$], 122 (90) [$M^+ - \text{H} - \text{OC}_2\text{H}_5$], 95 (60) [$M^+ - \text{COOEt}$], 80 (100) [C_6H_8], 73 (10) [COOEt].

exo-Bicyclo[4.1.0]heptan-7-carbonsäureethylester (**108b**):

GC (Optima 1/25 m, $80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_2$): $t_{\text{Ret}} = 10.8$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 168 (89) [M^+], 153 (2) [$M^+ - \text{CH}_3$], 140 (58) [$M^+ - \text{C}_2\text{H}_5$], 123 (93) [$M^+ - \text{OC}_2\text{H}_5$], 122 (90) [$M^+ - \text{H} - \text{OC}_2\text{H}_5$], 95 (72) [$M^+ - \text{COOEt}$], 80 (100) [C_6H_8], 73 (16) [COOEt].

nach ECAN berechneter $f_i = 1.36$

Tabelle 13-9: Ergebnisse der Cyclopropanierung von Cyclohexen (**107**) mit EDA **94**

Ligand	ohne	52	53	58
Ausbeute <i>cis</i> - 108 (%)	7	7	7	5
Ausbeute <i>trans</i> - 108 (%)	39	19	16	14
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 108 (%)	46	26	23	19
<i>cis/trans</i>	0.2	0.3	0.4	0.3
<i>cis</i> : <i>trans</i>	16 : 84	23 : 77	29 : 71	25 : 75
Ausbeute Maleat (%)	9	7	18	5
Ausbeute Fumarat (%)	9	5	3	3
Σ Maleat + Fumarat (%)	17.0	12	21	8
<i>cis/trans</i>	1.0	1.3	6.6	1.9
<i>cis</i> : <i>trans</i>	50 : 50	57 : 43	87 : 14	66 : 34
Gesamtausbeute (%)	63	38	43	26

13.5.4 Inden (**109**)

13.5.4.1 Cyclopropanierung mit MDA **93**

Einwaage: 2.06 ml (17.5 mmol) Inden (**109**)

270 μ l (330 mg, 61 proz. Lösung, $\rho^4 = 1.22$ g/ml, 2.00 mmol) Diazoessigsäuremethylester (**93**)

Zur Identifizierung der Cyclopropanierungsprodukte wurde zunächst überschüssiges Inden weitestgehend abdestilliert. Die diastereomeren Produkte konnten dann chromatographisch mittels eines Chromatotrons (Kieselgel, 2 mm, *n*-Pentan/Diethylether 20 :1) getrennt werden. Die Verbindungen sind neu.

endo-Tricyclo[4.4.0.0^{2,4}]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäuremethylester (**110a**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): $t_{Ret} = 13.5$ min.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3027$ cm⁻¹ (arom.), 2949 (CH aliph.), 1726 (C=O), 1437, 1402, 1211, 1190, 1160, 1144, 805, 752, 722 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 188 (30) [M^+], 173 (6) [$M^+ - CH_3$], 157 (10) [$M^+ - OCH_3$], 129 (100) [$M^+ - COOCH_3$], 116 (7) [$M^+ - CH-COOCH_3$].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 189 (100) [$M^+ + H$], 188 (6) [M^+].

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.30-7.27 (m, 1 H, Ar-*H*), 7.16-7.10 (m, 3 H, Ar-*H*), 3.40 (s, 3 H, CH_3), 3.21 (ddt, $J_t = 0.8$ Hz, $J_d = 6.8$ Hz, $J_d = 17.4$ Hz, 1 H, *endo-CH_aH_b*), 3.04 (ddt, $J_t = 0.7$ Hz, $J_d = 1.4$ Hz, $J_d = 17.4$ Hz, 1 H, *exo-CH_aH_b*), 2.97 (ddd, $J = 1.3$ Hz, $J = 6.1$ Hz, $J = 8.5$ Hz, 1 H, $CH(CH)_2$), 2.30 (dddd, $J = 0.9$ Hz, $J = 6.1$ Hz, $J = 7.0$ Hz, $J = 7.9$ Hz, 1 H, $(CH)_2CHCH_2$), 2.01 (ddd, $J = 0.6$ Hz, $J = 7.9$ Hz, $J = 8.5$ Hz, 1 H, $CH-COOCH_3$).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 169.9 ($COOCH_3$), 144.9 (C-6), 139.5 (C-1), 126.6 (d, C-9), 126.4 (d, C-8), 125.3 (d, C-7), 123.8 (d, C-10), 51.2 (q, CH_3), 32.6 (t, C-5), 32.0 (d, C-2), 24.1 (d, C-4), 24.0 (d, C-3).

exo-Tricyclo[4.4.0.0^{2,4}]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäuremethylester (**110b**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 15.2 min.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 188 (34) [M^+], 173 (9) [$M^+ - CH_3$], 157 (11) [$M^+ - OCH_3$], 129 (100) [$M^+ - COOCH_3$], 116 (9) [$M^+ - CH-COOCH_3$].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 189 (100) [$M^+ + H$].

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.35-7.31 (m, 1 H, Ar-*H*), 7.18-7.10 (m, 3 H, Ar-*H*), 3.69 (s, 3 H, CH_3), 3.27 (ddt, $J_t = 0.5$ Hz, $J_d = 6.4$ Hz, $J_d = 17.6$ Hz, 1 H, *exo-CH_aH_b*), 3.04 (ddd, $J = 0.7$ Hz, $J = 1.4$ Hz, $J = 17.6$ Hz, 1 H, *endo-CH_aH_b*), 2.96 (ddd, $J = 1.3$ Hz, $J = 2.5$ Hz, $J = 6.5$ Hz, 1 H, $CH(CH)_2$), 2.44 (ddt, $J_t = 0.8$ Hz, $J_d = 3.3$ Hz, $J_d = 6.3$ Hz, 1 H, $(CH)_2CHCH_2$), 1.22 (dd, $J = 3.3$ Hz, $J = 2.5$ Hz, 1 H, $CH-COOCH_3$).

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 173.2 ($COOCH_3$), 143.6 (C-6), 141.7 (C-1), 126.5 (d, C-9), 126.4 (d, C-8), 125.2 (d, C-7), 124.0 (d, C-10), 51.8 (q, CH_3), 35.4 (t, C-5), 34.4 (d, C-2), 30.5 (d, C-4), 26.5 (d, C-3).

Elementaranalyse: $C_{12}H_{12}O_2$ Ber.: C 76.57, H 6.43.

Gef.: C 76.30, H 5.98.

nach ECAN berechneter $f_i = 1.22$

Tabelle 13-10: Ergebnisse der Cyclopropanierung von Inden (**109**) mit MDA **93**

Ligand	ohne	52	53	58	4	5
Ausbeute <i>cis</i> - 110 (%)	16	27	19	22	10	15
Ausbeute <i>trans</i> - 110 (%)	31	5	9	12	27	36
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 110 (%)	47	32	28	34	37	51
<i>cis/trans</i>	0.5	6.0	2.2	2.0	0.4	0.4
<i>cis</i> : <i>trans</i>	33 : 67	86 : 14	69 : 31	67 : 33	28 : 72	29 : 71
Gesamtausbeute ^{*)} (%)	47	32	28	34	37	51

*) Die Signale des Maleinsäuredimethylesters und Fumarsäuredimethylesters wurden leider von den Signalen nicht umgesetzten Indens überlagert, so daß eine quantitative Bestimmung nicht möglich war, wiedergegeben sind daher nur die Ausbeuten der Cyclopropanierungsprodukte.

13.5.4.2 Cyclopropanierung mit EDA **94**

Einwaage: 2.06 ml (17.5 mmol) Inden (**109**)

511 μ l (570 mg, 34 proz. Lösung, $\rho^4 = 1.23$ g/ml, 2.00 mmol) Diazoessigsäureethylester (**94**)

Die Cyclopropanierungsprodukte konnten durch GC/MS-Analyse und Vergleich mit der Literatur^[22, 219] identifiziert werden.

endo-Tricyclo[4.4.0.0^{2,4}]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäureethylester (**111a**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): $t_{\text{Ret}} = 15.2$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 202 (21) [M^+], 173 (14) [$M^+ - C_2H_5$], 157 (12) [$M^+ - OC_2H_5$], 129 (100) [$M^+ - COOEt$], 116 (6) [$M^+ - CH-COOEt$].

exo-Tricyclo[4.4.0.0^{2,4}]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäureethylester (**111b**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): $t_{\text{Ret}} = 17.3$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 202 (26) [M^+], 173 (18) [$M^+ - C_2H_5$], 157 (13) [$M^+ - OC_2H_5$], 129 (100) [$M^+ - COOEt$], 116 (7) [$M^+ - CH-COOEt$].

nach ECAN berechneter $f_i = 1.22$

Tabelle 13-11: Ergebnisse der Cyclopropanierung von Inden (**109**) mit EDA **94**

Ligand	ohne	52	53	58	61	4	5
Ausbeute <i>cis</i> - 111 (%)	23	30	21	22	19	8	7
Ausbeute <i>trans</i> - 111 (%)	49	9	15	14	38	26	26
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 111 (%)	72	39	36	36	57	34	33
<i>cis/trans</i>	0.5	3.1	1.4	1.6	0.5	0.4	0.3
<i>cis : trans</i>	33 : 67	76 : 24	58 : 42	62 : 38	33 : 67	28 : 72	23 : 77
Ausbeute Maleat (%)	2	20	14	10	11	1	4
Ausbeute Fumarat (%)	2	3	4	4	8	2	5
Σ Maleat + Fumarat (%)	4	23	18	14	19	3	9
<i>cis/trans</i>	0.9	8.1	4.0	2.5	1.5	0.7	0.7
<i>cis : trans</i>	47 : 53	89 : 11	80 : 20	71 : 29	60 : 40	42 : 58	42 : 58
Gesamtausbeute (%)	76	61	54	50	76	37	42

13.5.4.3 Cyclopropanierung mit TBDA **98**

Einwaage: 2.06 ml (17.5 mmol) Inden (**109**)

286 μ l (292 mg, $\rho^4 = 1.02$, 2.00 mmol) Diazoessigsäure-*tert*-butylester (**98**)

Die Produkte wurden durch Vergleich der Retentionszeiten im GC mit der Literatur ^[22] und durch GC/MS-Analyse identifiziert.

endo-Tricyclo[4.4.0.0^{2,4}]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäure-*tert*-butylester (**112a**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): $t_{Ret} = 17.1$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 230 (7) [M^+], 173 (56) [$M^+ - tBu$], 157 (18) [$M^+ - OtBu$], 129 (100) [$M^+ - COOtBu$], 116 (6) [$M^+ - CH-COOtBu$].

exo-Tricyclo[4.4.0.0^{2,4}]deca-1(6),7,9-trien-3-carbonsäure-*tert*-butylester (**112b**):

GC (Optima 1/25 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 140₁ $\xrightarrow{2}$ 160₁ $\xrightarrow{20}$ 240₂): t_{Ret} = 19.4 min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 230 (7) [M⁺], 173 (58) [M⁺ - *t*Bu], 157 (16) [M⁺ - *Ot*Bu], 129 (100) [M⁺ - COO*t*Bu], 116 (5) [M⁺ - CH-COO*t*Bu].

nach ECAN berechneter f_i = 1.27

Tabelle 13-12: Ergebnisse der Cyclopropanierung von Inden (**109**) mit TBDA **98**

Ligand	ohne	52	53	58	4	5
Ausbeute <i>cis</i> - 112 (%)	16	24	20	21	4	4
Ausbeute <i>trans</i> - 112 (%)	50	11	18	16	20	18
Σ <i>cis</i> + <i>trans</i> 112 (%)	66	35	38	37	24	22
<i>cis/trans</i>	0.3	2.3	1.1	1.3	0.2	0.2
<i>cis</i> : <i>trans</i>	23 : 77	70 : 30	52 : 48	56 : 44	18 : 82	18 : 82
Ausbeute Maleat (%)	5	10	10	6	2	2
Ausbeute Fumarat (%)	8	4	4	2	5	6
Σ Maleat + Fumarat (%)	13	14	14	8	8	8
<i>cis/trans</i>	0.6	2.9	2.8	2.7	0.4	0.3
<i>cis</i> : <i>trans</i>	38 : 62	74 : 26	74 : 26	73 : 27	29 : 71	23 : 77
Gesamtausbeute (%)	79	49	52	45	32	30

14 Versuche zur Aziridin-Bildung

14.1 Synthese der Imine

14.1.1 *N*-Benzylidenanilin (**116**)^[207]

Zu 53.0 g (500 mmol) Benzaldehyd (**114**) wurden unter gutem Rühren 46.5 g (500 mmol) Anilin (**115**) langsam getropft. Nach der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 15 min gerührt und dann in 85 ml 96 proz. Ethanol gegeben. Die Lösung wurde zunächst 10 min bei Raumtemp. und dann 30 min bei 0 °C stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abgetrennt, i. Vak. getrocknet und aus 85 proz. Ethanol umkristallisiert.

Ausb.: 75 g (83 %)

Lit.^[207]: 84-87 %

Schmp.: 51 °C

Lit.^[207]: 52 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3056 \text{ cm}^{-1}$ (arom.), 2960 (CH aliph.), 1625 (C=N), 1589, 1576, 1483, 1450, 1365, 1192, 1072, 975, 906, 760, 693 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 181 (97) [M^+], 180 (100) [$M^+ - H$], 104 (14) [$M^+ - C_6H_5$], 78 (15) [C_6H_6], 77 (70) [C_6H_5].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.45$ (s, 1 H, N=CH), 7.95-7.85 (m, 2 H, Ar-H), 7.52-7.35 (m, 5 H, Ar-H), 7.27-7.18 (m, 3 H, Ar-H).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): $\delta = 160.3$ (d, C=N), 152.0 (s, C-1), 136.2 (s, C-1'), 131.3 (d, C-4'), 129.1, 128.8, 128.7 (m, C-2', C-6', C-3, C-5, C-3', C-5'), 125.9 (d, C-4), 120.8 (d, C-2, C-6).

14.1.2 *N*-Benzylidenmethylamin (**117**)^[208]

10.0 ml (100 mmol) frisch destillierter Benzaldehyd (**114**) wurden bei 0 °C langsam mit 8.65 ml (100 mmol) 40 proz. wäbr. Methylamin-Lösung versetzt und 1 h bei 0 °C gerührt. Nach Zugabe von 20 ml Diethylether wurde die wäbr. Phase abgetrennt und die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt i. Vak. destilliert.

Ausb.: 10.1 g (85 %)

Lit.^[208]: 80-90 %

Sdp.: 85 °C (37 mbar)

Lit.^[208]: 69 °C (20 Torr)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm⁻¹, 3026 (arom.), 2940, 2847 (CH aliph.), 1651 (C=N), 1580, 1448, 1400, 1310, 1001, 957, 754, 693 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 119 (58) [M⁺], 118 (100) [M⁺ - H], 105 (9) [M⁺ - CH₃], 91 (22) [M⁺ - N-CH₃], 77 (35) [C₆H₅].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.28 (d, *J* = 1.3 Hz, 1 H, N=CH), 7.73-7.68 (m, 2 H, Ar-H), 7.44-7.39 (m, 3 H, Ar-H), 3.52 (br. s, 3 H, CH₃).

14.1.3 N-Benzylidenethylamin (118) ^[208]

Zu 10.0 ml (100 mmol) frisch destilliertem Benzaldehyd (**114**) wurden bei 0 °C langsam 8.50 ml (100 mmol) 70 proz. wäbr. Ethylamin-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend mit 20 ml Diethylether versetzt. Die wäbr. Phase wurde abgetrennt und die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt i. Vak. destilliert.

Ausb.: 9.90 g (75 %)

Lit.^[208]: 80-90 %

Sdp.: 92 °C (37 mbar)

Lit.^[208]: 98 °C (28 Torr)

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 cm⁻¹, 3026 (arom.), 2969, 2840 (CH aliph.), 1646 (C=N), 1580, 1490, 1449, 1335, 1310, 1097, 1036, 936, 754, 693 (out of plane).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 133 (67) [M⁺], 132 (53) [M⁺ - H], 104 (49) [M⁺ - C₂H₅], 91 (100) [M⁺ - N-C₂H₅], 77 (32) [C₆H₅].

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ = 8.29 (s, 1 H, N=CH), 7.75-7.70 (m, 2 H, Ar-H), 7.43-7.37 (m, 3 H, Ar-H), 3.64 (q, *J* = 7.3 Hz, 2 H, CH₂), 1.30 (t, *J* = 7.3 Hz, 3 H, CH₃).

14.2 Durchführung der Versuche zur Aziridin-Bildung

14.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Aziridin-Bildung

Unter Argonatmosphäre wurden 20.0 mg (79.4 μmol) Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex in ein 7 ml Schraubdeckelgläschen mit Teflon-Septum abgefüllt. 90 μmol Ligand wurden in 1 ml Dichlormethan gelöst und zu dem Kupfer-(I)-Salz gegeben. Die Lösung wurde 10 min mit Ultraschall behandelt. 800 μmol des entsprechenden Imins wurden in 1 ml Dichlormethan gelöst und hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde mittels eines Thermostaten/Kryomaten auf die jeweilige Temperatur gebracht. Anschließend wurden 132 μl (135 mg, 34 proz. Lösung, $\rho = 1.230 \text{ g/ml}$, 400 μmol) Diazoessigsäureethylester (**94**) langsam zu der Reaktionslösung getropft und die Reaktionsmischung 24 h bei der jeweiligen Temperatur gerührt.

Zum Abtrennen des Kupfer-(I)-Salzes wurde die Reaktionslösung schnell über ein ca. 1 cm dickes Kieselgelpolster gesaugt und mit 5 ml Dichlormethan nachgewaschen.

Für die quantitative GC-Analyse wurde die Lösung mit 25 mg C_{16} -Standard versetzt und auf 10 ml aufgefüllt.

14.2.2 Aziridin-Bildung mit Hilfe einer Spritzenpumpe

Um die Menge der Dimerisierungsprodukte und die daraus resultierenden Folgereaktionen zurückzudrängen, wurden einige Ansätze mit Hilfe einer Spritzenpumpe durchgeführt. Die Vorgehensweise entsprach der aus Kap. 14.2.1. Das Cu(I)-Salz, der Ligand und das Imin wurden in 1.0 ml Dichlormethan gelöst. Der Diazoessigsäureethylester (**94**) wurde mit 1.0 bis 1.5 ml Dichlormethan verdünnt und mittels einer Spritzenpumpe über 8 bis 12 h hinzugegeben. Anschließend wurde der Ansatz noch 6 h weitergerührt. Die Aufarbeitung und Vorbereitung zur GC-Analyse entsprechen denen aus Kap. 14.2.1.

14.2.3 Qualitative und Quantitative Analyse

Die qualitative und quantitative Analyse erfolgte nach den in Kap. 13.3 beschriebenen Prinzipien entsprechend der Analyse der Cyclopropanierungen. Aufgrund der geringen Ausbeuten wurde auf eine Isolierung der Produkte verzichtet und die qualitative Analyse nur über GC/MS-Messungen vorgenommen.

14.3 Ergebnisse der Versuche zur Aziridin-Bildung

14.3.1 Versuche zur Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenanilin (**116**)

Bei den Versuchen zur Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenanilin (**116**) konnte leider keine Produkte beobachtet werden. Auch die Variation des Eduktverhältnisses, der Liganden, der Reaktionstemperatur, des Lösungsmittels, der Reaktionszeit, der Zugabezeit des Diazoessigsäureethylesters oder der Katalysatormenge brachte hier keinen Erfolg. Im Gaschromatogramm waren nur die Peaks von *N*-Benzylidenanilin (**116**) bzw. Maleinsäurediethylester und Fumarsäurediethylester zu beobachten. Die folgende Tabelle zeigt die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen unter denen die Aziridin-Bildung aus **116** versucht wurden.

Tabelle 14-1: Bedingungen der Versuche zur Aziridin-Bildung aus **116**

Lfd Nr.	116 / mmol	94 / mmol	Ligand	Temp. / °C	Lösungs-Mittel	Reaktionszeit / h	Zugabezeit von 94 / h	Mol% CuOTf
1	400	400	ohne	-25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	2
2	400	400	ohne	0	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	2
3	400	400	ohne	25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	2
4	800	400	ohne	-25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	2
5	800	400	ohne	0	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	2
6	800	400	ohne	25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	2
7	800	400	11	-25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	2
8	800	400	11	0	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	2
9	800	400	11	25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	2
10	800	400	ohne	-25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	5
11	800	400	ohne	0	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	5

Tabelle 14-1 (Fortsetzung): Bedingungen der Versuche zur Aziridin-Bildung aus **116**

Lfd. Nr.	116 / mmol	94 / mmol	Ligand	Temp. / °C	Lösungs-Mittel	Reaktionszeit / h	Zugabezeit von 94 / h	Mol% CuOTf
12	800	400	ohne	25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	5
13	800	400	ohne	-25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
14	800	400	ohne	0	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
15	800	400	ohne	25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
16	800	400	52	-25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
17	800	400	52	0	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
18	800	400	52	25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
19	800	400	11	-25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
20	800	400	11	0	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
21	800	400	11	25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
22	800	400	11	-25	CH ₂ Cl ₂	18	12	10
23	800	400	11	0	CH ₂ Cl ₂	18	12	10
24	800	400	11	25	CH ₂ Cl ₂	18	12	10
25	800	400	ohne	-25	1,2-Dichlor-ethan	18	12	10
26	800	400	ohne	0	1,2-Dichlor-ethan	18	12	10
27	800	400	ohne	25	1,2-Dichlor-ethan	18	12	10
28	800	400	11	-25	1,2-Dichlor-ethan	18	12	10
29	800	400	11	0	1,2-Dichlor-ethan	18	12	10
30	800	400	11	25	1,2-Dichlor-ethan	18	12	10
31	800	400	ohne	-25	THF	24	0.16	10
32	800	400	ohne	0	THF	24	0.16	10
33	800	400	ohne	25	THF	24	0.16	10
34	800	400	ohne	-25	THF	18	12	10
35	800	400	ohne	0	THF	18	12	10
36	800	400	ohne	25	THF	18	12	10
37	4000	400	ohne	-25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10
38	4000	400	ohne	25	CH ₂ Cl ₂	24	0.16	10

14.3.2 Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenmethylamin (**117**)

Die Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) wurde entsprechend Kap. 14.2.1 durchgeführt. Im GC konnten neben den Dimerisierungsprodukten Maleat und Fumarat fünf statt der erwarteten zwei Produkte identifiziert werden. Eines der Produkte war das erwartete Aziridin **119**, jeweils zwei der übrigen Produkte waren laut GC/MS Isomere. Diese sind im folgenden mit **a** und **b** gekennzeichnet.

3-Ethoxycarbonyl-1-methyl-2-phenyl-aziridin (**119**):

GC (CP-Sil-5/30 m, 80₅¹⁰→250₃₀): $t_{\text{Ret}} = 12.8$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 204 (4) [$M^+ - H$], 132 (100) [$M^+ - \text{COOEt}$], 103 (11) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{NCH}_3$].

GC/MS (CI, Methan): m/z (%) = 204 (40) [$M^+ - H$], 132 (100) [$M^+ - \text{COOEt}$].

nach ECAN berechneter $f_i = 1.61$

4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethyl-2,5-diphenyl-imidazolidin (Isomer **a**, **120a**):

GC (CP-Sil-5/30 m, 80₅¹⁰→250₃₀): $t_{\text{Ret}} = 22.4$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 (11) [M^+], 323 (47) [$M^+ - H$], 295 (18) [$M^+ - \text{Et}$], 251 (100) [$M^+ - \text{COOEt}$], 247 (45) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 205 (37) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNCH}_3$], 132 (75) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH)}_2\text{-NCH}_3$], 119 (32) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNCH}_3$].

GC/MS (CI, Methan): m/z (%) = 323 (28) [$M^+ - H$], 251 (38) [$M^+ - \text{COOEt}$], 205 (100) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNCH}_3$].

nach ECAN berechneter $f_i = 1.61$

4-Ethoxycarbonyl-1,3-dimethyl-2,5-diphenyl-imidazolidin (Isomer **b**, **120b**):

GC (CP-Sil-5/30 m, 80₅¹⁰→250₃₀): $t_{\text{Ret}} = 22.7$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 324 (55) [M^+], 295 (70) [$M^+ - \text{Et}$], 251 (80) [$M^+ - \text{COOEt}$], 247 (100) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 205 (42) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNCH}_3$], 132 (75) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-(CH)}_2\text{-NCH}_3$] 119 (45) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNCH}_3$].

GC/MS (CI, Methan): m/z (%) = 323 (45) [$M^+ - H$], 252 (36) [$M^+ + H - \text{COOEt}$], 247 (43) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 206 (100) [$M^+ + H - \text{C}_6\text{H}_5\text{-CHNCH}_3$].

nach ECAN berechneter $f_i = 1.61$

3,4,5-Tris(ethoxycarbonyl)-1-methyl-2-phenyl-pyrrolidin (Isomer **a**, **121a**):

GC (CP-Sil-5/30 m, $80_5 \xrightarrow{10} 250_{30}$): $t_{\text{Ret}} = 23.0$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 377 (8) [M^+], 332 (9) [$M^+ - \text{OEt}$], 304 (55) [$M^+ - \text{COOEt}$], 258 (100) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{OEt}$], 230 (100) [$M^+ - 2 \text{COOEt}$], 158 (45) [$M^+ - 3 \text{COOEt}$], 143 (13) [$M^+ - 3 \text{COOEt} - \text{CH}_3$].

GC/MS (CI, Methan): m/z (%) = 378 (100) [$M^+ + \text{H}$], 333 (10) [$M^+ + \text{H} - \text{OEt}$], 305 (55) [$M^+ + \text{H} - \text{COOEt}$], 258 (55) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{OEt}$], 230 (25) [$M^+ - 2 \text{COOEt}$].

nach ECAN berechneter $f_i = 2.60$

3,4,5-Tris(ethoxycarbonyl)-1-methyl-2-phenyl-pyrrolidin (Isomer **b**, **121b**):

GC (CP-Sil-5/30 m, $80_5 \xrightarrow{10} 250_{30}$): $t_{\text{Ret}} = 23.2$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 377 (5) [M^+], 332 (2) [$M^+ - \text{OEt}$], 304 (55) [$M^+ - \text{COOEt}$], 258 (92) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{OEt}$], 230 (100) [$M^+ - 2 \text{COOEt}$], 158 (51) [$M^+ - 3 \text{COOEt}$], 143 (13) [$M^+ - 3 \text{COOEt} - \text{CH}_3$].

GC/MS (CI, Methan): m/z (%) = 378 (100) [$M^+ + \text{H}$], 305 (100) [$M^+ + \text{H} - \text{COOEt}$], 258 (70) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{OEt}$], 230 (40) [$M^+ - 2 \text{COOEt}$].

nach ECAN berechneter $f_i = 2.60$

Tabelle 14-2: Ergebnisse der Versuche zur Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenmethylamin (**117**) mit EDA **94**

Ligand	ohne	11	52
Ausb. 119 (%)	1	11	6
Ausb. 120a (%)	3	4	<1
Ausb. 120b (%)	2	2	<1
Σ 120 (%)	5	6	1
120a : 120b	70 : 30	77 : 22	64 : 36
Ausb. 121a (%)	27	11	12
Ausb. 121b (%)	5	2	9
Σ 121a (%)	32	13	21
121a : 121b	83 : 17	87 : 13	56 : 44
Ausb. Maleat (%)	4	1	3
Ausb. Fumarat (%)	6	2	1
Σ Maleat + Fumarat (%)	10	3	4
<i>cis : trans</i>	42 : 58	27 : 73	71 : 29
Gesamtausbeute (%)	47	33	32

14.3.3 Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenethylamin (**118**)

Die Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenethylamin (**118**) wurde analog zu der Versuchsvorschrift in Kap. 14.2.1 durchgeführt. Mittels GC/MS-Analyse konnten hier neben den Dimerisierungsprodukten Diethylmaleat und Diethylfumarat noch vier weitere Produkte, davon zwei Isomere, identifiziert werden.

3-Ethoxycarbonyl-1-ethyl-2-phenyl-aziridin (**122**):

GC (CP-Sil-5/30 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 250₃₀): $t_{\text{Ret}} = 14.0$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 218 (4) [$M^+ - H$], 145 (100) [$M^+ - H - \text{COOEt}$], 117 (18) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{Et}$].

GC/MS (CI, Methan): m/z (%) = 218 (10) [$M^+ - H$], 145 (100) [$M^+ - H - \text{COOEt}$].

nach ECAN berechneter $f_i = 1.72$

4-Ethoxycarbonyl-1,3-diethyl-2,5-diphenyl-imidazolidin (**123**):

GC (CP-Sil-5/30 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 250₃₀): $t_{\text{Ret}} = 23.2$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 351 (11) [$M^+ - H$], 323 (25) [$M^+ - \text{Et}$], 279 (100) [$M^+ - \text{COOEt}$], 275 (85) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 247 (45) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{Et}$], 202 (10) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CCOOEt}$].

GC/MS (CI, Methan): m/z (%) = 353 (100) [$M^+ + H$], 323 (15) [$M^+ - \text{Et}$], 279 (80) [$M^+ - \text{COOEt}$], 275 (50) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$], 217 (100) [$M^+ - \text{C}_6\text{H}_5 - 2 \text{Et}$].

nach ECAN berechneter $f_i = 1.53$

3,4,5-Tris(ethoxycarbonyl)-1-ethyl-2-phenyl-pyrrolidin (Isomer **a**, **124a**):

GC (CP-Sil-5/30 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 250₃₀): $t_{\text{Ret}} = 22.8$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 391 (5) [M^+], 318 (65) [$M^+ - \text{COOEt}$], 272 (100) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{OEt}$], 244 (45) [$M^+ - H - 2 \text{COOEt}$], 216 (15) [$M^+ - 3 \text{COOEt} - \text{Et}$], 172 (40) [$M^+ - 3 \text{COOEt}$].

GC/MS (CI, Methan): m/z (%) = 392 (65) [$M^+ + H$], 318 (100) [$M^+ + H - \text{COOEt}$], 272 (60) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{OEt}$], 244 (30) [$M^+ - H - 2 \text{COOEt}$].

nach ECAN berechneter $f_i = 2.46$

3,4,5-Tris(ethoxycarbonyl)-1-ethyl-2-phenyl-pyrrolidin (Isomer **b**, **124b**):

GC (CP-Sil-5/30 m, 80₅ $\xrightarrow{10}$ 250₃₀): $t_{\text{Ret}} = 23.8$ min.

GC/MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 391 (7) [M^+], 318 (55) [$M^+ - \text{COOEt}$], 272 (75) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{OEt}$], 244 (100) [$M^+ - \text{H} - 2 \text{COOEt}$], 216 (10) [$M^+ - 3 \text{COOEt} - \text{Et}$], 172 (38) [$M^+ - 3 \text{COOEt}$].

GC/MS (CI, Methan): m/z (%) = 392 (95) [$M^+ + \text{H}$], 318 (100) [$M^+ + \text{H} - \text{COOEt}$], 272 (60) [$M^+ - \text{COOEt} - \text{OEt}$], 244 (40) [$M^+ - \text{H} - 2 \text{COOEt}$].

nach ECAN berechneter $f_i = 2.46$

Tabelle 14-3: Ergebnisse der Versuche zur Aziridin-Bildung aus *N*-Benzylidenethylamin (**118**) mit EDA **94**

Ligand	ohne	11	52
Ausb. 122	1	14	3
Ausb. 123 (%)	2	2	<1
Ausb. 124a (%)	25	6	8
Ausb. 124b (%)	6	1	7
Σ 124 (%)	31	7	15
124a : 124b	81 : 19	82 : 18	53 : 47
Ausb. Maleat (%)	5	1	5
Ausb. Fumarat (%)	6	7	1
Σ Maleat + Fumarat (%)	11	8	6
<i>cis</i> : <i>trans</i>	42 : 58	18 : 82	79 : 21
Gesamtausbeute (%)	44	31	25

15 Literatur

- [1] L. Stryer, *Biochemie*, 4.Aufl., Spektrum der Wissenschaft Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**.
- [2] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985-2993.
- [3] J. Halgas, *Biocatalysts in Organic Synthesis, Studies in Organic Chemistry, Vol. 46*, Elsevier, Amsterdam, **1992**.
- [4] Einen Überblick geben:
- a) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, B. G. Teubner, Stuttgart, **1992**.
 - b) B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**.
 - c) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, **1995**.
 - d) Y. Murakami, J.-I. Kikuchi, Y. Hisaeda, O. Hayashida, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 721-758.
 - e) J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, **2000**.
- [5] Der Begriff „Übermoleküle“ wurde 1937 von K. L. Wolf geprägt (K. L. Wolf, H. Frahm, H. Harms, *Z. Physikal. Chem.* **1937**, 36 B, 237-287). Interessanterweise bezieht er sich in seiner Veröffentlichung durchweg auf Arbeiten, die in Kiel angefertigt wurden. Man könnte also sagen, daß in Kiel die Wiege der „Supramolekularen Chemie“ gestanden hat.
- [6] a) U. Lüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 949-955.
- b) U. Lüning, R. Baumstark, C. Wangnick, M. Müller, W. Schyja, M. Gerst, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 527-532.
 - c) U. Lüning, *Top. Curr. Chem.* **1995**, 175, 57-99.
 - d) U. Lüning, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, 24, 43-60.
 - e) U. Lüning, *J. Mater. Chem.* **1997**, 7, 175-182.
 - f) U. Lüning, *Molecular Recognition and Inclusion* (A. W. Coleman Ed.) Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1998**, 203-208.
 - g) U. Lüning, M. Hagen, F. Löffler, T. Marquardt, B. Meynhardt, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* **1999**, 35, 381-387.

-
- [7] a) U. Lüning, R. Baumstark, M. Müller, C. Wangnick, F. Schillinger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 221-223.
b) U. Lüning, F. Schillinger, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2073-2075.
c) W. Hacker, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1996**.
- [8] a) W. Schyja, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1995**.
b) S. Petersen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1998**.
c) U. Lüning, R. Baumstark, W. Schyja, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 999-1002.
d) W. Schyja, S. Petersen, U. Lüning, *Liebigs Ann.* **1996**, 2099-2105.
e) U. Lüning, S. Petersen, W. Schyja, W. Hacker, T. Marquardt, K. Wagner, M. Bolte, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1077-1084.
f) S. Petersen, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 847-854.
- [9] T. K. Vinod, H. Hart, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *172*, 119-178.
- [10] U. Lüning, C. Wangnick, *Liebigs Ann. Chem.* **1992**, 481-484.
- [11] U. Lüning, H. Baumgartner, *Synlett* **1993**, 571-572.
- [12] a) U. Lüning, M. Müller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 99-102; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 80-82.
b) U. Lüning, H. Baumgartner, C. Manthey, B. Meynhardt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7922-7926.
- [13] a) C. O. Dietrich-Buchecker, P. A. Marnot, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 5291-5294.
b) C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095-5098.
- [14] U. Lüning, M. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 643-645.
- [15] U. Lüning, F. Fahrenkrug, M. Hagen, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2161-2163.
- [16] Einen Überblick über die an 1,10-Phenanthrolinen durchgeführten metallorganischen Kreuzkupplungsreaktionen gibt :
J. C. Loren, J. S. Siegel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 776-779; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 754-757.
- [17] M. Abbass, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Kiel.
- [18] F. Fahrenkrug, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Kiel.
- [19] U. Lüning, M. Müller, M. Gelbert, K. Peters, H. G. von Schnering, M. Keller, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2297-2306.
- [20] C. Körber, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1996**.

- [21] a) M. Gelbert, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1995**, 13-15.
b) U. Lüning, M. Gelbert, *Supramol. Chem.* **2001**, *12*, 435-444.
- [22] a) M. Hagen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
b) M. Hagen, U. Lüning, *Chem. Ber./Recueil* **1997**, *130*, 231-234.
- [23] a) B. Meynhardt, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
b) B. Meynhardt, U. Lüning, C. Wolff, C. Näther, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2327-2335.
- [24] H. Ross, U. Lüning, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2723-2725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2555-2557.
- [25] a) H. Ross, *Dissertation*, Universität Kiel **1997**, 157.
b) H. Ross, U. Lüning, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4539-4542.
- [26] a) H. Ross, *Dissertation*, Universität Kiel **1997**, 144-154.
b) H. Ross, U. Lüning, *Liebigs Ann.* **1996**, 1367-1373.
- [27] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 25-26.
- [28] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 280-282.
- [29] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1872**, *5*, 1094.
- [30] A. Zinke, E. Ziegler, *Wiener Chem. Ztg.* **1944**, *47*, 151-161.
- [31] A. Zinke, E. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1944**, *77*, 264-272.
- [32] J. B. Niederl, H. J. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2512-2514.
- [33] C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4905-4906.
- [34] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 234-237.
- [35] C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 238-242.
- [36] J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 243-246.
- [37] B. T. Hayes, R. F. Hunter, *J. Appl. Chem.* **1958**, *8*, 743-748.
- [38] a) H. Kämmerer, G. Happel, F. Caesar, *Makromol. Chem.* **1972**, *162*, 179-197.
b) G. Happel, B. Mathiasch, H. Kämmerer, *Makromol. Chem.* **1975**, *176*, 3317-3334.
c) H. Kämmerer, G. Happel, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1199-1207.
d) H. Kämmerer, G. Happel, *Makromol. Chem.* **1980**, *181*, 2049-2062.
e) H. Kämmerer, G. Happel, B. Mathiasch, *Makromol. Chem.* **1981**, *182*, 1685-1694.
- [39] a) V. Böhmer, P. Chim, H. Kämmerer, *Makromol. Chem.* **1979**, *180*, 2503-2506.
b) V. Böhmer, F. Marschollek, L. Zetta, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3200-3205.
c) V. Böhmer, L. Merkel, U. Kunz, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 896-897.

- [40] V. Böhmer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 785-818; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 713-745.
- [41] F. Vocason, R. Lamartine, P. Lanteri, R. Longary, J. Y. Gauvrit, *New J. Chem.* **1995**, *19*, 825-829.
- [42] I. Dumazet, J. B. Regnouf-de-Vains, R. Lamartine, *Synth. Commun.* **1997**, *27*, 2547-2556.
- [43] a) C. D. Gutsche, *Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol. 1 Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, **1989**.
b) C. D. Gutsche, *Monographs in Supramolecular Chemistry, Vol. 6 Calixarenes Revisited*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, **1998**.
- [44] J. Vicens, V. Böhmer (eds), *Topics in Inclusion Science, Vol. 3 Calixarenes. A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Acad. Publ., Dordrecht, Boston, London, **1991**.
- [45] S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6572-6579.
- [46] a) C. D. Gutsche, I. Alam, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 4689-4694.
b) S. Shinkai, K. Araki, O. Manabe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 187-189.
c) S. Shinkai, K. Araki, T. Matsuda, N. Nishiyama, H. Ikeda, I. Takasu, M. Iwamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9053-9058.
- [47] S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3160-3166.
- [48] T. Nishikubo, A. Kameyama, K. Tutsui, *J. Polym. Sci.* **2001**, *39*, 1169-1179.
- [49] R. G. Janssen, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, A. Casnati, M. Freriks, A. Pochini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, P. M. Nieto, M. Carramolino, F. Cuevas, P. Prados, J. de Mendoza, *Synthesis* **1993**, 380-386.
- [50] a) A. Arduini, A. Casnati, E. Dalcanale, A. Pochini, F. Ugozzoli, R. Ungaro, *NATO ASI Ser. C* **1999**, *526*, 67-94.
b) J. Rebek Jr., *Chem. Commun.* **2000**, 637-643.
- [51] L. Mandolini, R. Ungaro, (Eds.), *Calixarenes in Action*, Imperial College Press, London, New York, Singapore, **2000**.
- [52] Z. Asfari, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens, (Eds.), *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.
- [53] C. Alfieri, E. Dradi, A. Pochini, R. Ungaro, G. D. Andreotti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1075-1077.

- [54] R. Ungaro, A. Casnati, F. Ugozzoli, A. Pochini, J.-F. Dozol, C. Hill, H. Rouquette, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1551-1553; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1506-1509.
- [55] Einen guten Überblick über die Entwicklungen der überbrückten Calix[6]arene seit 1990 gibt: U. Lüning, F. Löffler, J. Eggert, Kap. 4, in *Calixarenes 2001*, Z. Asfari, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens, (Eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.
- [56] A. Casnati, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 637-650.
- [57] A. T. Yordanov, D. M. Roundhill, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *170*, 93-124.
- [58] R. Ludwig, *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *367*, 103-128.
- [59] J. H. Park, H. J. Lim, Y. K. Lee, J. K. Park, B. E. Kim, J. J. Ryoo, K.-P. Lee, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1999**, *22*, 679-682.
- [60] C. D. Gutsche, L. G. Lin, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1633-1640.
- [61] P. Neri, G. M. L. Consoli, F. Cunsolo, M. Piattelli, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2795-2798.
- [62] J. de Mendoza, M. Carramolino, F. Cuevas, P. M. Nieto, P. Prados, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, R. Ungaro, A. Casnati, *Synthesis* **1994**, 47-50.
- [63] a) S. Blanchard, M.-N. Rager, A. F. Duprat, O. Reinaud, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1143-1146.
b) S. Blanchard, L. L. Clainche, M.-N. Rager, B. Chansou, J.-P. Tuchagues, A. F. Duprat, Y. Le Mest, O. Reinaud, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2861-2864; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2732-2735.
- [64] P. Neri, S. Pappalardo, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1048-1053.
- [65] Als Beispiel für die Schwierigkeiten bei der Trennung racemischer Mischung von chiralen Konkaven Reagentien soll nur auf Lit. ^[22a] verwiesen werden.
- [66] P. Neri, M. Foti, G. Ferguson, J. F. Gallagher, B. Kaitner, M. Pons, M. A. Molins, L. Giunta, S. Pappalardo, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7814-7821.
- [67] C. J. Chandler, L. W. Deady, J. A. Reiss, *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, *18*, 599-601.
- [68] V.-M. Mikkola, C. Sund, M. Kwiatkowski, P. Pasanen, M. Högberg, J. Kankare, H. Takalo, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1621-1632.
- [69] a) M. A. Masood, D. J. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4839-4844.
b) H. Ross, *Dissertation*, Universität Kiel **1997**, 126-127.

-
- [70] G. R. Newkome, G. E. Kiefer, W. E. Puckett, T. Vreeland, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5112-5114.
- [71] a) C. L. Fraser, N. R. Anastasi, J. J. S. Lamba, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9314-9317.
b) U. S. Schubert, C. Eschnbaumer, G. Hochwimmer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8643-8644.
- [72] J. Eggert, *Dissertation in Vorbereitung*, Universität Kiel.
- [73] a) F. Vögtle, R. Hochenberg, F. Kochendörfer, P.-M. Windschief, M. Volkmann, M. Jansen, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2181-2185.
b) U. S. Schubert, C. Eschnbaumer, G. Hochwimmer, *Synthesis* **1999**, 779-782.
- [74] Merke : „Beim Phenanthrolin ist alles anders !“
- [75] a) B. E. Halcrow, W. O. Kermack, *J. Chem. Soc.* **1946**, 155-157.
b) S. Ogawa, T. Yamaguchi, N. Gotoh, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1974**, 976-978.
c) J. Lewis, T. O'Donoghue, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 736-742.
- [76] S. Toyota, C. R. Woods, M. Benaglia, J. S. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2697-2700.
- [77] Als Beispiele seien hier genannt:
a) A. Casnati, P. Minari, A. Pochini, R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1413-1414.
b) H. Otsuka, K. Araki, S. Shinkai, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1542-1547.
c) H. Otsuka, K. Araki, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 8757-8770.
- [78] D. Piepers, R. M. Kellogg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 383-384.
- [79] D. J. Cram, J. Weiss, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, A. E. Dorigo, K. N. Houk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 407-409.
- [80] T. Saiki, K. Goto, R. Okazaki, *Chem. Lett.* **1996**, 993-994.
- [81] T. Saiki, K. Goto, N. Tokitoh, M. Goto, R. Okazaki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4039-4042.
- [82] T. Saiki, K. Goto, N. Tokitoh, R. Okasaki, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2924-2925.
- [83] H. Ross, U. Lüning, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 10879-10882.
- [84] A. Casnati, P. Jacopozzi, A. Pochini, F. Ugozzoli, R. Cacciapaglia, L. Mandolini, R. Ungaro, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 591-598.
- [85] S. H. Lee, S. W. Ko, E. J. Cho, J. C. Chun, K. C. Nam, *Bull. Kor. Chem. Soc.* **2001**, *22*, 100-102.

- [86] a) Patent, F. Bayer & Co **1903**, DE 170049.
b) H. Vorsanger, J. J. Vorsanger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 589-593.
c) R. Lavilla, T. Gotsens, M. Guerrero, C. Masdeu, M. C. Santano, C. Minguillon, J. Bosch, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13959-13968.
- [87] D. R. Sinah, A. B. Lal, *J. Indian Chem. Soc.* **1979**, *56*, 164-167.
- [88] O. T. Benfey, J. W. Mills, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 922-923.
- [89] a) E. J. Gabbay, R. E. Scofield, C. S. Baxter, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 7850-7857.
b) M. Johnson, *Heterocycles* **1997**, *45*, 1059-1068.
- [90] D. J. Cram, S. Karbach, H.-E. Kim, C. B. Knobler, E. F. Maverick, J. L. Ericson, R. C. Helgeson, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2229-2237.
- [91] a) P. Neri, G. Ferguson, J. F. Gallagher, S. Pappalardo, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7403-7406.
b) D. Kraft, V. Böhmer, W. Vogt, G. Ferguson, J. F. Gallagher, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1994**, 1221-1230.
- [92] M. Yamada, Y. Nakamura, S. Kuroda, I. Shima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 2710-2712.
- [93] B. Alpha, J.-M. Lehn, G. Mathis, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 259-261; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 266.
- [94] Y. Rondelez, O. Sénèque, M.-N. Rager, A. F. Duprat, O. Reinaud, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4218-4226.
- [95] L. Le Clainche, Y. Rondelez, O. Sénèque, S. Blanchard, M. Champion, M. Giorgi, A. F. Duprat, Y. Le Mest, O. Reinaud, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIc* **2000**, *3*, 811-819.
- [96] O. Sénèque, M.-N. Rager, M. Giorgi, O. Reinaud, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6183-6189.
- [97] L. Le Clainche, M. Giorgi, O. Reinaud, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3436-3437.
- [98] „Mit Palladium geht alles“, B. Meynhardt, persönliche Mitteilung.
- [99] Eine Übersicht geben:
a) J.-L. Malleron, J.-C. Fiaud, J.-Y. Legros, *Handbook of Palladium-Catalyzed Organic Reactions*, Academic Press, San Diego, London, New York, Boston, Sydney, Tokyo, Toronto, **1997**.
b) F. Diederich, P. J. Stang (Eds.), *Metall-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

-
- [100] J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2154-2177; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, *37*, 2046-2067.
- [101] P. M. Henry, *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*, Vol. 2, Reidel, Boston **1980**.
- [102] B. Cornils, W. A. Herrmann, (Hrsg.), *Applied Homogenous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Two Volumes*, VCH, Weinheim, **1996**.
- [103] M. Palucki, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10333-10334.
- [104] a) G. Mann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 13109-13110.
b) G. Mann, J. F. Hartwig, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5413-5418.
- [105] M. Palucki, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3395-3396.
- [106] A. Aranyos, D. W. Old, A. Kiyomori, J. P. Wolfe, J. P. Sadighi, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4369-4378.
- [107] Weitere Beispiele für elektronenreiche, sterisch anspruchsvolle Liganden für die Palladium-katalysierte Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungsbildung:
a) M. Nishiyama, T. Yamamoto, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 617-620.
b) T. Yamamoto, M. Nishiyama, Y. Koie, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 2367-2370.
c) B. C. Hamann, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7369-7370.
d) D. W. Old, J. P. Wolfe, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 9722-9723.
- [108] a) J. P. Wolfe, S. Wagaw, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7215-7216.
b) M. S. Driver, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7217-7218.
- [109] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553-3590.
- [110] P. D. Beer, Z. Chen, A. J. Goulden, A. Grieve, D. Heseck, F. Szemees, T. Wear, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1269-1271.
- [111] H. Ross, *Dissertation*, Universität Kiel, **1997**, 47.
- [112] a) U. Lüning, H. Ross, I. Thondorf, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1998**, 1313-1317.
b) H. Ross, *Dissertation*, Universität Kiel, **1997**, 52-79.
- [113] Regeln zur Bestimmung der Calix[n]aren-Konformation geben:
a) C. Jaime, J. de Mendoza, P. Prados, P. M. Nieto, C. Sánchez, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3372-3376.
b) J. S. Rogers, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3152-3159.
c) P. Neri, C. Rocco, G. M. L. Consoli, M. Piattelli, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6535-6537.

- d) S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3871-3879.
- c) A. Casnati, J. de Mendoza, D. N. Reinhoudt, R. Ungaro, *NATO ASI Ser. C* **1999**, *526*, 307-310.
- [114] J. Eggert, J. M. Harrowfield, B. W. Skelton, A. H. White, persönliche Mitteilung, **2001**.
- [115] C. Wieser, C. B. Dieleman, D. Matt, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *165*, 93-161.
- [116] A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1713-1734.
- [117] Y. Chen, Y. Zhang, Z. Shen, R. Kou, L. Chen, *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 1181-1184.
- [118] a) J. M. Harrowfield, M. I. Odgen, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 979-985.
- b) P. Thuéry, M. Nierlich, *J. Incl. Phenom.* **1997**, *27*, 13-20.
- [119] a) L. Cecille, M. Casarci, L. Pietrelli, *New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste and Other Specific Applications*, Elsevier, London, New York, **1991**.
- b) M. J. Schwing-Weill, F. Arnaud-Neu, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 687-692.
- [120] J. M. Harrowfield, *Gazz. Chim. Ital.* **1997**, *127*, 663-671.
- [121] a) P. C. Leverd, P. Berthault, M. Lance, M. Nierlich, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1859-1862.
- b) P. C. Leverd, I. Dumazet-Bonnamour, R. Lamartine, M. Nierlich, *Chem. Commun.* **2000**, 493-494.
- c) Z. Asfari, A. Bilyk, J. W. C. Dunlop, A. K. Hall, J. M. Harrowfield, M. W. Hosseini, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 744-745; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 721-722.
- [122] C. Floriani, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 19-23.
- [123] W. Kuran, T. Listos, M. Abramczyk, A. Dawidek, *J. Macromol. Sci.* **1998**, *35 A*, 427-438.
- [124] a) P. Molenveld, S. Kapsabelis, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2948-2949.
- b) P. Molenveld, J. F. J. Engbersen, H. Kooijman, A. L. Spek, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6726-6737.
- c) P. Molenveld, W. M. G. Stikvoort, H. Kooijman, A. L. Spek, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 3896-3906.
- [125] D. Diamond, K. Nolan, *Anal. Chem.* **2001**, *73*, 22A-29A.

- [126] V. Bocchi, D. Foina, A. Pochini, R. Ungaro, C. D. Andreotti, *Tetrahedron* **1982**, *38*, 373-378.
- [127] F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S. Cremin, M. Deasy, G. Ferguson, S. J. Harris, A. J. Logh, L. Guerra, M. A. McKervey, M. J. Schwing-Weill, P. Schwinte, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 1119-1125.
- [128] F. Arnaud-Neu, G. Barrett, S. J. Harris, A. J. Logh, L. Guerra, M. A. McKervey, M. Owens, M. J. Schwing-Weill, P. Schwinte, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2644-2649.
- [129] G. Calestani, F. Uguzzoli, A. Arduini, E. Ghidini, R. Ungaro, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 344-346.
- [130] F. Arnaud-Neu, G. Barrett, D. Corry, S. Cremin, G. Ferguson, J. F. Gallagher, S. J. Harris, M. A. McKervey, M. J. Schwing-Weill, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1997**, 575-579.
- [131] D. N. Reinhoudt, P. J. Dijkstra, P. J. A. in't Veld, K. E. Bugge, S. Harkema, R. Ungaro, E. Ghidini, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4761-4762.
- [132] T. J. Haverlock, P. V. Bonnesen, R. A. Sachleben, B. A. Moyer, *Radiochim. Acta* **1997**, *76*, 103-108.
- [133] H. Oh, E. M. Choi, H. Jeong, K. C. Nam, S. Jeon, *Talanta* **2000**, *53*, 535-542.
- [134] D. Heseck, Y. Inoue, S. R. L. Everitt, M. Kunieda, H. Ishida, M. G. B. Drew, *Tetrahedron Asymm.* **1998**, *9*, 4089-4097.
- [135] a) W. W. Brandt, F. P. Dweyer, E. C. Gyarfas, *Chem. Rev.* **1954**, *54*, 959-1017.
b) A. A. Schilt, *Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds*, Pergamon Press, Oxford, **1969**.
- [136] a) Y. Shen, B. P. Sullivan, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6235-6236.
b) M. Kurihara, K. Ozutsumi, T. Kawashima, *J. Solution Chem.* **1995**, *24*, 719-734.
c) D. K. Chand, H.-J. Schneider, A. Bencini, A. Bianchi, C. Giorgi, S. Ciattini, B. Valtancoli, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4001-4008.
- [137] a) N. Koshino, Y. Kuchiyama, H. Ozaki, S. Funahashi, H. D. Takagi, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3352-3360.
b) M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3414-3422.
c) P. Ochsenbein, M. Bonin, K. Schenk, J. Frodevaux, J. Wytko, E. Graf, J. Weiss, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1175-1179.

- [138] Eine Übersicht geben :
- a) G. Wilkinson (Hrsg.), *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1987**.
 - b) *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., VCH, Weinheim, für Ni²⁺: **1968**, 57 C1, 418-423, Co²⁺: **1963**, 58 B Erg. 1, 100-105, Cu⁺²⁺: **1966**, 60 B4, 1525-1530.
- [139] a) C. O. Dietrich-Buchecker, J. F. Nierengarten, J. P. Sauvage, N. Amaroli, V. Balzani, L. De Cola, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11237-11244.
- b) J. P. Sauvage, M. Albrecht, *Transition Metals in Supramolecular Chemistry*, Wiley, New-York, **1999**.
- [140] Eine Übersicht gibt: A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91.-100. Aufl., de Gruyter, Berlin, New York, **1985**.
- [141] Einen guten Überblick über die Theorie der gebräuchlichsten Methoden zur Bestimmung von Komplexstöchiometrien und deren Durchführung geben:
- a) J. Polster, H. Lachmann, *Spectrometric Titrations, Analysis of Chemical Equilibria*, VCH, Weinheim, **1989**.
 - b) H.-J. Schneider, A. Yatsimirsky, *Principles and Methods in Supramolecular Chemistry*, J. Wiley & Sons, Chichester, New York, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, **2000**.
- [142] P. Job, *Ann. Chim.* **1928**, 9, 113-135.
- [143] U. Lüning, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 367-374.
- [144] M. Hesse, M. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, 5. Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [145] R. G. Salomon, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 3300-3310.
- [146] A. J. Anciaux, A. J. Hubert, A. F. Noels, N. Petiniot, P. Teyssié, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 695-702.
- [147] M. P. Doyle, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 919-939.
- [148] M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds: From Cyclopropanes to Ylides*, J. Wiley & Sons, New York, **1998**.
- [149] L. Crombie, M. Elliott, *Fortschr. Chem. org. Naturst.* **1961**, 19, 120-164.
- [150] G. W. Parschall, S. D. Ittl, *Homogeneous Catalysis*, 2nd ed., J. Wiley and Sons, New York, **1992**, 227-236.

-
- [151] M. P. Doyle, W. Hu, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 299-302.
- [152] a) C. M. Spencer, M. I. Wilde, *Drugs* **1998**, *56*, 405-427.
b) I. Hindmarch, U. Rigney, N. Stanley, M. Briley, *British J. Clinical Pharm.* **2000**, *49*, 118-125.
- [153] *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl) **1995**, *4. Aufl.*, Vol. E17a und E17b.
- [154] H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323-5324.
- [155] U. Koert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1995**, *43*, 453-442.
- [156] a) T. Ye, M. A. McKervey, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 1091-1160.
b) A. Pfaltz, *J. Heterocycl. Chem.* **1999**, *36*, 1437-1451.
c) R. C. Hartley, S. T. Caldwell, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 477-501.
- [157] F. Simal, A. Demonceau, A. F. Noels, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 3493-3496.
- [158] H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655-3669.
- [159] a) M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911-935.
b) F. Fache, E. Schulz, M. L. Tommasino, M. Lemaire, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2159-2231.
- [160] a) T. Fukuda, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, 825-826.
b) T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 3647-3651.
c) T. Niimi, T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 79-88.
d) T. Uchida, B. Saha, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 2521-2524.
- [161] a) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1163-1165.
b) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1793-1795.
c) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3501-3509
- [162] a) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1028-1029; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1005-1006.
b) H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553-1565.
- [163] U. Leutenegger, G. Umbricht, C. Fahrni, P. von Matt, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 2143-2156.
- [164] a) O. Temme, S.-A. Taj, P. G. Andersson, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6007-6015.
b) R. Boulch, A. Scheurer, P. Mosset, R. W. Saalfrank, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 1023-1026.
c) G. Chelucci, M. G. Sanna, S. Gladiali, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2889-2893.
d) M. P. Doyle, W. Hu, B. Chapman, A. B. Marnett, C. S. Peterson, J. P. Vitale, S. A. Stanley, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5718-5728.

- e) M. P. Doyle, I. M. Philips, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3155-3158.
- [165] a) D. Müller, G. Umbrecht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232-240.
b) A. Abiko, O. Moriya, S. A. Filla, S. Masamune, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 869-871; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 793-795.
c) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726-728.
d) A. Abiko, J.-F. Liu, G. Wang, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3261-3264.
e) J. S. Johnson, D. A. Evans, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 325-335.
f) M. J. Fernandez, J. M. Fraile, J. I. Garcia, J. A. Mayoral, M. I. Burguete, E. Garcia Verdugo, S. V. Luis, M. A. Harmer, *Topics in Catalysis* **2000**, *13*, 303-309.
g) T. Portada, M. Roje, Z. Razza, V. Èaplar, M. Žinic, V. Šunjic, *Chem. Commun.* **2000**, 1993-1994.
- [166] A. D. Gupta, D. Bhuniya, V. K. Singh, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13725-13730.
- [167] a) S.-B. Park, K. Murata, H. Matsumoto, H. Nishiyama, *Tetrahedron Asymm.* **1995**, *6*, 2487-2494.
b) S. Iwasa, F. Takezawa, Y. Tuchiya, H. Nishiyama, *Chem. Commun.* **2001**, 59-60.
- [168] K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2661-2664.
- [169] a) M. P. Doyle, A. B. Dyatkin, A. V. Kalinin, D. A. Ruppap, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11021-11022.
b) M. P. Doyle, M. N. Protopopova, Q.-L. Zhou, J. W. Bode, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6654-6655.
- [170] a) V. K. Aggarwal, H. W. Smith, G. Hynd, R. V. H. Jones, R. Fieldhouse, S. E. Spey, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 3267-3276.
b) V. K. Aggarwal, E. Alonso, G. Fang, M. Ferrara, G. Hynd, M. Porcelloni, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1482-1485; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1435-1436.
- [171] D.-J. Cho, S.-J. Jeon, H.-S. Kim, C.-S. Cho, S.-C. Shim, T. J. Kim, *Tetrahedron Asymm.* **1999**, *10*, 3833-3848.
- [172] J. R. Wolf, C. G. Hamaker, J.-P. Djukic, T. Kodadek, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9194-9199.
- [173] a) H. J. Callot, C. Piechocki, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3489-3492.
b) K. C. Brown, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 8336-8338.
c) S. O'Malley, T. Kodadek, *Organometallics* **1992**, *11*, 2299-2302.

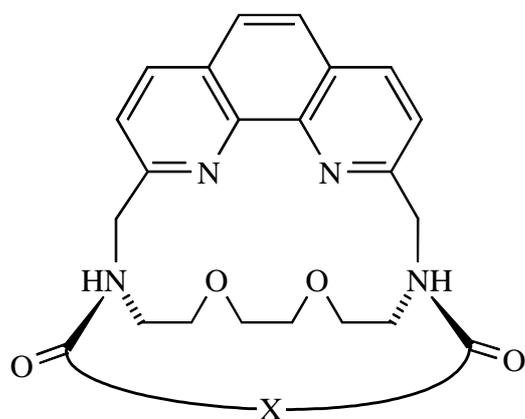
- d) J. L. Maxwell, S. O'Malley, K. C. Brown, T. Kodadek, *Organometallics* **1992**, *11*, 645-652.
- e) D. W. Bartley, T. Kodadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1656-1660.
- [174] a) D. A. Smith, D. N. Reynolds, L. K. Woo, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2511-2513.
b) J.-P. Djukic, D. A. Smith, V. G. Young Jr., L. K. Woo, *Organometallics* **1994**, *13*, 3020-3026.
- [175] F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, 1826-1828.
- [176] a) T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, *16*, 2230-2231.
b) T. Curtius, *J. Prakt. Chem.* **1888**, *38*, 369-440.
- [177] a) F. Arndt, B. Eistert, W. Partale, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60B*, 1364-1370.
b) F. Arndt, J. Amende, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61B*, 1122-1124.
c) F. Arndt, B. Eistert, J. Amende, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1928**, *61B*, 1949-1953.
- [178] W. Bradley, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1928**, 1310-1318.
- [179] D. C. Forbes, E. J. Barrett, D. L. Lewis, M. C. Smith, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9943-9947.
- [180] a) H. O. House, C. J. Blankley, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 53-60.
b) C. J. Blankley, F. J. Sauter, H. O. House, *Org. Synth.* **1969**, *49*, 22-27.
- [181] Ein guter Überblick über die gebräuchlichsten Methoden zur Darstellung von Diazocarbonylverbindungen findet sich in Lit. [148].
- [182] Eine Beschreibung der Gefahren und der Sicherheitsmaßnahmen beim Umgang mit Diazoverbindungen geben :
- a) T. W. Black, *Aldrichimica Acta* **1983**, *16*, 3-10.
b) P. Lombardi, *Chem. Ind.* **1990**, 708.
c) S. Moss, *Chem. Ind.* **1994**, 122-133.
- [183] M. S. Newman, G. F. Ottmann, C. F. Grundmann, *Org. Synth. Coll. Vol. IV* (Ed.: N. Rabjohn), J. Wiley & Sons, London, **1963**, 424-426.
- [184] O. Dimroth, *Ann. Chem.* **1910**, *373*, 336-370.
- [185] a) T. Curtius, W. Klavehn, *J. Prakt. Chem.* **1926**, *112*, 65-87.
b) M. Regitz, F. Menz, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 2622-2632.
c) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds; Properties and Synthesis*, Academic Press, Orlando, **1986**.
- [186] M. Regitz, *Synthesis* **1972**, 351-373.
- [187] N. Hashimoto, T. Aoyama, T. Shioiri, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 4619-4622.

- [188] M. Martin, *Synth. Comm.* **1983**, *13*, 809-811.
- [189] F. Löffler, U. Lüning, G. Gohar, *New. J. Chem.* **2000**, *24*, 935-938.
- [190] a) A. Solladié-Cavallo, T. Isarno, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1579-1582.
b) H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1992**.
- [191] M. Bühl, F. Terstegen, F. Löffler, B. Meynhardt, S. Kierse, M. Müller, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2151-2160.
- [192] *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl) **1992**, *4. Aufl.*, Vol. E16c.
- [193] M. F. Mayer, M. M. Hossain, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6839-6844.
- [194] A. Mitchinson, A. Nadin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 2862-2892.
- [195] S. Gabriel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1049-1057.
- [196] D. Tanner, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 625-646; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 599-619.
- [197] J. W. Kelly, N. L. Eskew, S. A. Evans, Jr., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 95-97.
- [198] D. Tanner, P. Somfai, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 1211-1214.
- [199] G. Cainelli, M. Panunzio, D. Giacomini, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 121-124.
- [200] a) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726-728.
b) R. E. Lowenthal, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 7373-7376.
c) Z. Li, K. R. Consor, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326-5327.
d) M. M. Díaz-Requejo, P. J. Pérez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **1997**, *16*, 4399-4402.
e) M. J. Södergren, D. A. Alonso, A. V. Bedekar, P. G. Andersson, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 6897-6900.
f) P. Brandt, M. J. Södergren, P. G. Andersson, P.-O. Norrby, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8013-8020.
g) S. T. Handy, M. Czopp, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1423-1425.
- [201] a) D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2742-2753.
b) K. B. Hansen, N. S. Finney, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 750-752, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 676-678.
- [202] H. Nishikori, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 9245-9248.

-
- [203] a) K. G. Rasmussen, K. A. Jørgensen, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1401-1402.
b) L. Casarrubios, J. A. Perez, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8358-8359.
- [204] a) Z. Zhu, J. H. Espenson, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7090-7091.
b) V. K. Aggarwal, A. Thompson, R. V. H. Jones, M. C. H. Standen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8368-8369.
c) K. G. Rasmussen, K. A. Jørgensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1287-1291.
d) S. Nagayama, S. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1998**, 685-686.
e) K. G. Rasmussen, K. Juhl, R. G. Hazell, K. A. Jørgensen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1998**, 1347-1350.
f) M. P. Doyle, W. Hu, D. J. Timmons, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 933-935.
- [205] a) A. M. Harm, J. G. Knight, G. Stemp, *Synlett* **1996**, 677-678.
b) A. M. Harm, J. G. Knight, G. Stemp, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6189-6192.
- [206] a) P. Baret, H. Buffet, J. L. Pierre, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 2493-2501.
b) E. Breuer, I. Ronen-Braunstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 949.
c) D. Tanner, H. T. Kornø, D. Guijarro, P. G. Andersson, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 14213-14232.
- [207] L. A. Bigelow, H. Eatough, *Org. Synth. Coll. Vol. I*, J. Wiley & Sons, London, **1932**, 73-74.
- [208] K. N. Campbell, C. H. Helbing, M. P. Florkowski, B. K. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3868-3870.
- [209] a) M. K. Meilahn, D. K. Olsen, W. J. Brittain, R. T. Anders, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 1346-1350.
b) J. R. McCarthy, C. L. Barney, M. J. O'Donnell, J. C. Huffman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 469-470.
- [210] a) A. Padwa, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 22-28.
b) A. Padwa, S. F. Hornbuckle, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 263-309.
- [211] G. A. Grasa, A. C. Hillier, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1077-1080.
- [212] Zu den Aktivitätsstufen von Raney-Nickel siehe: H. R. Billica, H. Atkins, *Org. Synth. Coll. Vol. III*, John Wiley & Sons, London, **1955**, 176-184.

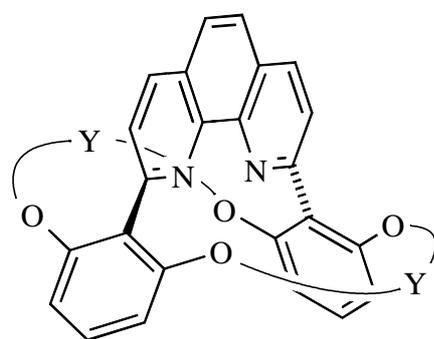
- [213] H. G. O. Becker et al., *Organikum, 19. Aufl.*, Deutscher Verlag d. Wissenschaften, Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**.
- [214] V. Böhmer, G. Ferguson, J. F. Gallagher, A. J. Lough, M. A. McKervey, E. Madigan, M. B. Moran, J. Phillips, G. Williams, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1993**, 1521-1527.
- [215] S. K. Sharma, C. D. Gutsche, *Synthesis* **1994**, 813-822.
- [216] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie, 3. Aufl.*, VCH, Weinheim, **1987**.
- [217] A. Fronza, G. Maas, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 391, 289-294.
- [218] a) J. C. Sternberg, W. S. Gallaway, D. T. L. Jones, *Gas Chromatography* (Eds. N. Brenner, J. E. Callen, M. D. Weiss), Academic Press, New York, **1962**.
b) G. Guichon, C. L. Guillemin, *J. Chromatogr. Library* **1988**, 42, 445-447.
c) J. T. Scanlon, D. E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.* **1985**, 23, 333-340.
d) A. D. Jorgenson, K. C. Picel, V. C. Stamoudis, *Anal. Chem.* **1990**, 62, 683-689.
- [219] M. E. Alonso, S. V. Pekarar, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, 29, 587-593.

16 Ausklapptafel



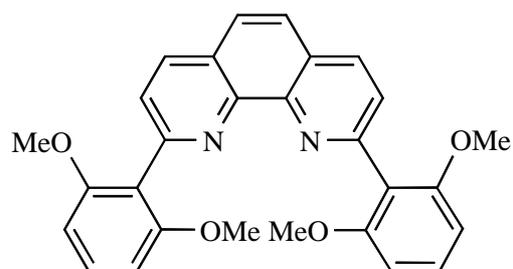
4 X = $-(\text{CH}_2\text{-O-CH}_2)_3-$

5 X = $-(\text{CH}_2)_{10}-$

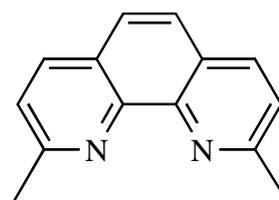


Y = Polyethylenglycol/Polymethylen

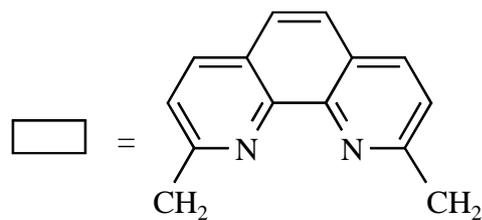
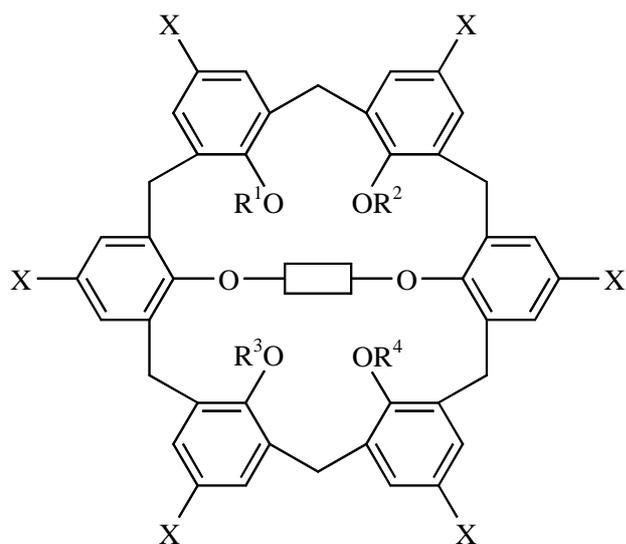
7



11



27



52 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$, X = *t*-Bu

53 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{H}$, X = H

58 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{Me}$, X = *t*-Bu

61 $R_1\text{-}R_2 = R_3\text{-}R_4 = \text{-CH}_2\text{-}$, X = *t*-Bu

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Frank Löffler
Geburtsdatum/-ort: 02.10.1970 in Meldorf
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung

1977-1981 Grundschole in Heide
1981-1990 Werner-Heisenberg-Gymnasium in Heide
23.05.1990 Allgemeine Hochschulreife

Wehrdienst

10/1990-09/1992 Sanitätsbataillon 6 in Itzehoe

Hochschulausbildung

10/1992-05/1998 Studium der Chemie (Diplom) an der Christian-Albrechts-Universität
19.05.1995 Vordiplom
04/1997-05/1998 Diplomarbeit am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel unter Anleitung von Prof. Dr. U. Lüning, mit dem Thema:
"Metallkomplexe von 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen"
22.05.1998 Diplom
seit 06/1998 Dissertation am Institut für Organische Chemie der Universität Kiel im Arbeitskreis von Prof. Dr. U. Lüning

Tätigkeiten

03/1998-09/1998 Chemisch-Technischer Angestellter am Institut für Organische Chemie
seit 10/1998 wiss. Assistent am Institut für Organische Chemie

- IT-Beauftragter des Instituts
- Betreuung von Studierenden im
„Organisch-Chemischen Praktikum für Anfänger“,
Praktikum „Organische Analytik“ für Studierende der Chemie.