

**Chirale 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]arene für die  
Übergangsmetall-katalysierte Cyclopropanierung**

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

vorgelegt von

**Serge Konrad**

Kiel 2005

Referent: Prof. Dr. U. Lüning

Korreferent: Prof. Dr. R. Herges

Tag der mündlichen Prüfung: 07.06.2005

Zum Druck genehmigt: 08.06.2005

gez. Prof. Dr. J. Grotemeyer, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von  
PROF. DR. ULRICH LÜNING  
am Institut für Organische Chemie  
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
im Zeitraum von Juli 2002 bis April 2005 angefertigt.  
Die Ergebnisse der Diplomarbeit wurden übernommen.

Teile dieser Arbeit wurden publiziert:

Concave Reagents, 43: Improved synthesis and conformational analysis of an A,D-1,10-phenanthroline bridged calix[6]arene.

J. P. W. Eggert, J. Harrowfield, U. Lüning, B. W. Skelton, A. H. White, F. Löffler, S. Konrad, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1348 - 1353.

Concave Reagents, 44: Calix[5]- and Calix[8]arenes Bridged with Heterocycles.

S. Konrad, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, in press.



In den vergangenen drei Jahren, in denen diese Arbeit entstand, haben viele liebe Menschen dafür gesorgt, daß mir die Zeit nie lang wurde und die Arbeit stets Spaß gemacht hat.

In erster Linie ist dafür mein Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Lüning verantwortlich, dem ich für die Überlassung des interessanten Arbeitsthemas, viele spannende wissenschaftliche Diskussionen, eine stets offene Tür und ein gutes Verhältnis auch über die Arbeitszeit hinaus danken möchte.

Meinem Laborkollegen Ahmet Dogan danke ich dafür, daß er mit mir Freud und Leid des Laboralltags geteilt hat und für seine Verlässlichkeit und Freundschaft.

Auch allen jetzigen wie ehemaligen Arbeitskreismitgliedern danke ich für das einmalig freundschaftliche Arbeitsklima.

Ich danke allen Mitarbeitern des Instituts für Organische Chemie, ohne deren tatkräftige Hilfe die wissenschaftliche und nicht-wissenschaftliche Arbeit zum Erliegen käme.

Felix Köhler gilt mein Dank für die Unterstützung bei den Rechnungen zum *cis*-Myrtanyl-iodid.

Frank Schleef und Nils Meyer möchte ich für ihre engagierte Mitarbeit im Rahmen des OC-F3 Praktikums danken (habt ihr klasse gemacht!).

Für die Erstellung von Einkristallstrukturanalysen möchte ich Dr. Christian Näther und für die Messung diverser Elementaranalysen Frau Cornelissen vom Institut für Anorganische Chemie danken. Bei Dr. Michael Bolte vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt bedanke ich mich ebenfalls für die Erstellung zweier Einkristallstrukturanalysen.

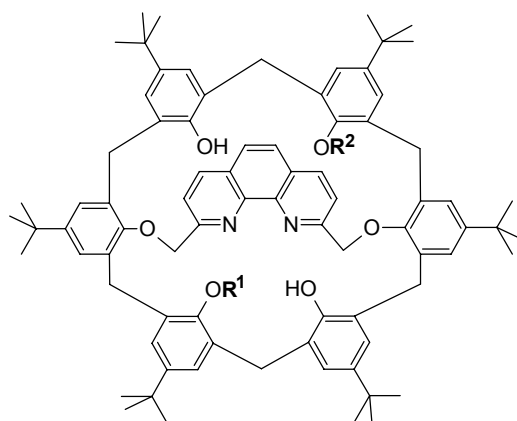
Mein größter Dank gilt meiner Mutter und meiner Schwester Axinja, deren Unterstützung ich die Vollendung des zeitaufwendigen Chemiestudiums zu verdanken habe.

Meinem Engel Sonja, die mich das gesamte Studium hindurch begleitet hat, danke ich dafür, daß sie jeden Tag zu einem Sommertag macht.



## Zusammenfassung

Für die Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigsäurealkylestern gibt es zahlreiche Liganden, welche auf die Diastereo- und Enantioselektivität Einfluß nehmen. Nur ein kleiner Teil dieser Liganden ist *cis*-selektiv. Dazu zählt die Klasse der Phenanthrolin-überbrückten *p*-*tert*-Butylcalix[6]arene. Um diese Liganden derart zu modifizieren, daß sie über die *cis*-Selektivität hinaus



eine Enantioselektivität aufweisen, wurden unterschiedliche Synthesewege (A bis C) beschrieben, deren Ziel darin bestand, zu enantiomerenreinen, chiralen Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen zu gelangen. Die Chiralität sollte durch Funktionalisierung einer Hydroxylgruppe oder zweier gegenüberliegender Hydroxylgruppen mit einem chiralen Substrat erreicht werden. Dazu wurden enantiomerenreine Campher-10-sulfonyl-, Cystin- und mehrere bekannte und neu entwickelte *cis*- und *trans*-Myrtanyl-Derivate eingesetzt.

- A. Überbrückung A,D-difunktionalisierter Calix[6]arene mit einem Phenanthrolinbaustein.
- B. Überbrückung monofunktionalisierter Calix[6]arene mit einem Phenanthrolinbaustein.
- C. Synthese des Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens ( $R^1 = R^2 = H$ ) mit anschließender Monofunktionalisierung.

Mit  $R^1 = \text{Campher-10-sulfonyl}$  und  $R^2 = H$  konnte mit 90 % de ein chirales, Phenanthrolin-überbrücktes Calix[6]aren synthetisiert werden, welches in der Cyclopropanierung von Styrol jedoch nicht die erhoffte Enantioselektivität zeigte.

Durch Überbrückungsreaktionen von Calix[5]aren und Calix[8]aren mit einem Phenanthrolinbaustein wurden neue Calixaren-Liganden für die Kupfer(I)-katalysierte Cyclopropanierung zugänglich gemacht. Die Überbrückung mit einem Phenanthrolin- sowie zwei Pyridinbrückenbausteinen lieferte darüber hinaus grundlegende Erkenntnisse über die Überbrückung von Calixarenen mit aromatischen Heterocyclen und [1+1]-, [2+1]- und [2+2]-Produkte (Calixaren : Brücke) konnten isoliert und charakterisiert werden. Von einigen Calixarenderivaten wurden Einkristallstrukturen erhalten, welche Einblick in die Festkörperstruktur der Calixarene gaben, aber auch Mutmaßungen über die Konformation in Lösung zuließen.

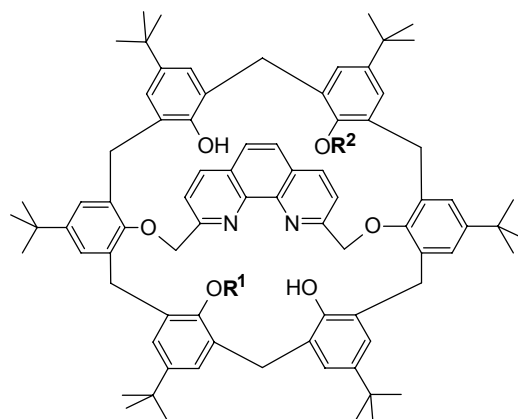
Von sämtlichen Phenanthrolin-überbrückten und -verbrückten Calixarenen wurden die Diastereoselektivitäten in der Cyclopropanierung ermittelt.





## Abstract

Many ligands for the copper(I)-catalyzed cyclopropanation of olefins with alkyl diazoacetates are known so far. They have a great effect on the diastereo- und enantioselectivity but only a few of them are *cis*-selective. The class of phenanthroline-bridged *p-tert*-butylcalix[6]arenes belongs to the *cis*-selective catalysts. To modify these ligands in such a way, that they are also enantioselective, three different routes (A to C) resulting in enantiopure,



chiral phenanthroline-bridged calix[6]arenes were followed. The chirality had to be introduced by functionalization of one hydroxyl group or of two opposing hydroxyl groups with a chiral substrate. Therefore enantiopure camphor-10-sulfonyl-, cystin- und several known and new *cis*- and *trans*-myrtanyl derivatives were used.

- Bridging of A,D-difunctionalized calix[6]arenes with a phenanthroline bridging unit.
- Bridging of mono-functionalized calix[6]arenes with a phenanthroline bridging unit.
- Synthesis of the phenanthroline-bridged calix[6]arene ( $R^1 = R^2 = H$ ) followed by mono-functionalization.

A chiral, phenanthroline-bridged calix[6]arene ( $R^1 = \text{camphor-10-sulfonyl}$ ,  $R^2 = H$ ) was synthesized with 90 % de, but did not show the expected enantioselectivity in the cyclopropanation of styrene.

By bridging calix[5]arene and calix[8]arene with a phenanthroline bridging unit, new calixareneligands for the copper(I)-catalyzed cyclopropanation were established. The reaction with phenanthroline and pyridine bridging units provided fundamental insights into the bridging of calixarenes with aromatic heterocycles and [1+1]-, [2+1]-, and [2+2]-products (calixarene : bridge) were isolated and characterized. Single crystal structures of several calixarene derivatives were obtained, which gave a detailed view of the solid state structure of the calixarenes but also afforded speculation about the conformation in solution.

In the copper(I)-catalyzed cyclopropanation, the diastereoselectivities of all phenanthroline-containing calixarenes were determined.

## Abkürzungsverzeichnis

AlOx	Aluminiumoxid
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
Boc	Butyloxycarbonyl
br. (NMR)	breit
cam	Campher
cys	Cystin
COSY	Correlated Spectroscopy
d (NMR)	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
Diglyme	Diethylenglycoldimethylether
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ECAN	Effective Carbon Number
EDA	Ethyldiazoacetat
ee	enantiomeric excess
EI	Elektronenstoßionisation
Et	Ethyl
EWG	Electron Withdrawing Group
$f_i$	Flächenkorrekturfaktor
FT	Fourier-Transformation
Fum	Diethylfumarat
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
Hal	Halogen
HMBC	Hetero Nuclear Multiple Bond Correlation
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSQC	Hetero Single Quantum Coherence
iPr	Isopropyl
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot

LC	Liquid Chromatography
LDA	Lithiumdiisopropylamid
LG	Leaving Group
Lit.	Literatur
m (NMR)	Multiplett
Mal	Diethylmaleat
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization – Time Of Flight
MS	Massenspektrum
myr	Myrtanyl
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Nuc	Nucleophil
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
phen	Phenanthrolin
PMB	<i>p</i> -Methylbenzyl
R <sub>f</sub>	Retention factor
RP	Reversed Phase
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
TES-Cl	Triethylsilylchlorid
THF	Tetrahydrofuran
TMS-Cl	Trimethylsilylchlorid
t <sub>ret</sub>	Retentionszeit
UV	Ultraviolett

# Inhaltsverzeichnis

## THEORETISCHER TEIL

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
1.1	Katalysatoren	1
1.2	Konkave Reagenzien	3
1.3	Calixarene	5
1.4	Cyclopropanierung	12
1.5	Chirale Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]arene	19
<b>2</b>	<b>AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>22</b>
<b>3</b>	<b>SYNTHESEN</b>	<b>25</b>
3.1	Synthese der Calixarene	25
3.1.1	<i>p</i> -tert-Butylcalix[5]aren (2)	26
3.1.2	Calix[5]aren (5)	27
3.1.3	<i>p</i> -tert-Butylcalix[6]aren (3)	27
3.1.4	<i>p</i> -tert-Butylcalix[8]aren (4)	28
3.2	Synthese der Brückenbausteine	29
3.2.1	Synthese der Phenanthrolinbrücke	29
3.2.1.1	1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (11)	30
3.2.1.2	2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (12)	31
3.2.1.3	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (6)	31
3.2.1.4	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (6) nach EGGERT	32
3.2.1.5	2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (15)	32
3.2.1.6	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (6)	33
3.2.2	Synthese der Pyridinbrücken	34
3.2.2.1	Chelidamsäure (17)	34
3.2.2.2	4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (18)	35
3.2.2.3	4-Chlor-2,6-bis(hydroxymethyl)pyridin (19)	36
3.2.2.4	4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (8)	36
3.2.2.5	2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (20)	37
3.2.2.6	2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (7)	37

<b>3.3</b>	<b>Chirale Alkylierungsmittel auf Basis von Myrtanol</b>	<b>38</b>
3.3.1	Terpene	38
3.3.2	<i>cis</i> -Myrtanol <b>22</b>	39
3.3.3	<i>cis</i> -Myrtanyl bromid <b>25</b> und <i>cis</i> -Myrtanyliodid <b>26</b>	41
3.3.4	<i>cis</i> -Myrtanyl triflat <b>27</b>	43
3.3.5	<i>cis</i> -Myrtanyl tosylat <b>28</b>	44
3.3.6	Formaldehyd-di- <i>cis</i> -myrtanylacetal <b>31</b>	46
3.3.7	<i>cis</i> -Myrtanylschwefelsäurechlorid <b>34</b>	48
3.3.8	<i>trans</i> -Myrtanol <b>23</b>	49
3.3.9	<i>trans</i> -Myrtanyl bromid <b>36</b>	51
3.3.10	<i>trans</i> -Myrtanyl triflat <b>37</b>	51
3.3.11	<i>trans</i> -Myrtanyl tosylat <b>38</b>	52
<b>3.4</b>	<b>Kontrollreaktionen</b>	<b>53</b>
3.4.1	<i>p-tert</i> -Butylphenyl- <i>cis</i> -myrtanylether <b>39</b>	53
3.4.2	<i>p-tert</i> -Butylphenyl- <i>trans</i> -myrtanylether <b>40</b>	54
3.4.3	<i>p-tert</i> -Butylphenyl- <i>cis</i> -myrtanylsulfat <b>41</b>	54
<b>3.5</b>	<b>Monosubstituierte Calix[6]arene</b>	<b>55</b>
3.5.1	Funktionalisierung von Calix[6]aren <b>3</b> mit Campher-10-sulfonylchlorid <b>44</b>	57
3.5.2	Funktionalisierung von Calix[6]aren <b>3</b> mit <i>cis</i> -Myrtanyl triflat <b>27</b>	62
3.5.3	Funktionalisierung von Calix[6]aren <b>3</b> mit <i>trans</i> -Myrtanyl triflat <b>37</b> und <i>trans</i> -Myrtanyl tosylat <b>38</b>	63
<b>3.6</b>	<b>Synthese regioselektiv A,D-diveretherter <i>p-tert</i>-Butylcalix[6]arene</b>	<b>65</b>
3.6.1	A,D-Dibenzyl-veretherter Calix[6]aren <b>51</b>	66
3.6.2	A,D-Di- <i>trans</i> -myrtanyl-veretherter Calix[6]aren <b>50</b>	67
<b>3.7</b>	<b>Mit Cystin zum chiralen A,D-diacylierten Calix[6]aren <b>52</b></b>	<b>71</b>
<b>3.8</b>	<b>Mehrfach substituierte Calixarene</b>	<b>75</b>
3.8.1	Tetra- <i>p</i> -methylbenzyl-veretherter Calix[6]aren <b>56</b>	75
3.8.2	Sulfonierung des tetrabenzylierten Calix[6]arens <b>56</b> mit (+)-Campher-10-sulfonylchlorid ( <b>44</b> )	76
<b>3.9</b>	<b>Überbrückung von Calix[6]arenen</b>	<b>78</b>
3.9.1	Überbrückung von <i>p-tert</i> -Butylcalix[6]aren ( <b>3</b> ) mit Phenanthrolinbaustein <b>6</b>	78
3.9.2	Überbrückung des Dibenzyl-veretherter Calix[6]arens <b>51</b> mit Phenanthrolinbaustein <b>6</b>	79

3.9.3	Versuch der Überbrückung weiterer funktionalisierter Calix[6]arene mit Phenanthrolinbaustein <b>6</b> -----	85
<b>3.10</b>	<b>Überbrückungen von Calix[5]aren und Calix[8]aren</b> -----	<b>86</b>
3.10.1	Versuch der Überbrückung von <i>p-tert</i> -Butylcalix[5]aren ( <b>2</b> ) mit Phenanthrolinbaustein <b>6</b> -----	88
3.10.2	Versuch der Überbrückung von Calix[5]aren ( <b>2</b> ) mit Phenanthrolinbaustein <b>6</b> -----	90
3.10.3	Überbrückung von <i>p-tert</i> -Butylcalix[5]aren ( <b>2</b> ) mit den Pyridinbrückenbausteinen <b>7</b> und <b>8</b> -----	93
3.10.4	Überbrückung von <i>p-tert</i> -Butylcalix[8]aren ( <b>4</b> ) mit Phenanthrolinbaust. <b>6</b> ---	98
3.10.5	Überbrückung von <i>p-tert</i> -Butylcalix[8]aren ( <b>4</b> ) mit Pyridinbaustein <b>7</b> -----	103
<b>3.11</b>	<b>Funktionalisierung von Phenanthrolin-überbrücktem Calix[6]aren <b>59</b></b> -----	<b>106</b>
3.11.1	Disulfonierung von <b>59</b> mit (+)-Campher-10-sulfonylchlorid ( <b>44</b> )-----	106
3.11.2	Monosulfonierung von <b>59</b> mit (+)-Campher-10-sulfonylchlorid ( <b>44</b> )-----	112
<b>3.12</b>	<b>Vergleichsverb. 2,9-Bis(<i>p-tert</i>-butylphenoxyethyl)-1,10-phenanthrolin (<b>76</b>)</b>	<b>115</b>
<b>4</b>	<b>BERECHNUNGEN ZU CIS-MYRTANYLHALOGENIDEN ALS ALKYLIERUNGSMITTEL</b> -----	<b>116</b>
<b>5</b>	<b>KONFORMATIONSAUFKLÄRUNG VON CALIXARENEN</b> -----	<b>119</b>
<b>6</b>	<b>CYCLOPROPANIERUNG</b> -----	<b>125</b>
6.1	Durchführung der Cyclopropanierung-----	126
6.2	Cyclopropanierungsergebnisse-----	129
<b>7</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> -----	<b>131</b>
<b>8</b>	<b>AUSBLICK</b> -----	<b>134</b>

## EXPERIMENTELLER TEIL

<b>9</b>	<b>HINWEISE ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL</b> -----	<b>138</b>
9.1	Geräte-----	138
9.2	Chemikalien-----	140
9.3	Lösungsmittel-----	142
9.4	Absorbentien für Chromatographie und Filtration-----	143

<b>9.5</b>	<b>Trockenmittel</b>	<b>143</b>
<b>9.6</b>	<b>Numerierung von Terpengerüsten</b>	<b>143</b>
<b>10</b>	<b>SYNTHESEN</b>	<b>144</b>
<b>10.1</b>	<b>Calixarene</b>	<b>144</b>
10.1.1	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[5]aren ( <b>2</b> )	144
10.1.2	Calix[5]aren ( <b>5</b> )	145
10.1.3	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[6]aren ( <b>3</b> )	145
10.1.4	<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylcalix[8]aren ( <b>4</b> )	146
<b>10.2</b>	<b>Brückenbausteine</b>	<b>147</b>
<b>10.2.1</b>	<b>Phenanthrolinbrückenbaustein</b>	<b>147</b>
10.2.1.1	1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd ( <b>11</b> )	147
10.2.1.2	2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>12</b> )	148
10.2.1.3	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>6</b> )	149
<b>10.2.2</b>	<b>Phenanthrolinbrückenbaustein nach EGGERT</b>	<b>149</b>
10.2.2.1	2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin ( <b>15</b> )	149
10.2.2.2	2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>6</b> )	150
<b>10.2.3</b>	<b>Pyridinbrückenbausteine</b>	<b>150</b>
10.2.3.1	4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonyldimethylester ( <b>18</b> )	150
10.2.3.2	2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin ( <b>20</b> )	151
10.2.3.3	2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin ( <b>7</b> )	151
10.2.3.4	4-Chlor-2,6-bis(hydroxymethyl)pyridin ( <b>19</b> )	152
10.2.3.5	4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin ( <b>8</b> )	153
<b>10.3</b>	<b>Chirale Alkylierungsmittel auf Basis von Myrtanol</b>	<b>153</b>
10.3.1	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> )- <i>cis</i> -Myrtanol ( <b>22</b> )	153
10.3.2	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> )- <i>cis</i> -Myrtanyl bromid ( <b>25</b> )	154
10.3.3	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> )- <i>cis</i> -Myrtanyl iodid ( <b>26</b> )	155
10.3.4	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> )- <i>cis</i> -Myrtanyl tosylat ( <b>28</b> )	155
10.3.5	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> )- <i>cis</i> -Myrtanyl triflat ( <b>27</b> )	156
10.3.6	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> )- <i>cis</i> -Myrtanyl schwefelsäurechlorid ( <b>34</b> )	157
10.3.7	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> )-Formaldehyd-di- <i>cis</i> -myrtanylacetal ( <b>31</b> )	158
10.3.8	(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 5 <i>R</i> )- <i>trans</i> -Myrtanol ( <b>23</b> )	159
10.3.9	(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 5 <i>R</i> )- <i>trans</i> -Myrtanyl bromid ( <b>36</b> )	160
10.3.10	(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 5 <i>R</i> )- <i>trans</i> -Myrtanyl tosylat ( <b>38</b> )	161

10.3.11	(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 5 <i>R</i> )- <i>trans</i> -Myrtanyltriflat (37)	162
<b>10.4</b>	<b>Kontrollreaktionen zur Eignung der Funktionalisierungsmittel</b>	<b>163</b>
10.4.1	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> )- <i>p-tert</i> -Butylphenyl- <i>cis</i> -myrtanylether (39)	163
10.4.2	(1 <i>R</i> , 2 <i>R</i> , 5 <i>R</i> )- <i>p-tert</i> -Butylphenyl- <i>trans</i> -myrtanylether (40)	164
10.4.3	(1 <i>R</i> , 2 <i>S</i> , 5 <i>R</i> )- <i>p-tert</i> -Butylphenyl- <i>cis</i> -myrtanylsulfat (41)	165
<b>10.5</b>	<b>Monosubstituierte Calix[6]arene</b>	<b>167</b>
10.5.1	(1' <i>S</i> , 4' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37-(campher-10-sulfonyloxy)-38,39,40,41,42-pentahydroxycalix[6]aren (45)	167
10.5.2	(1' <i>R</i> , 2' <i>S</i> , 5' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,39,40,41,42-pentahydroxy-37-( <i>cis</i> -myrtanyloxy)calix[6]aren (47)	168
10.5.3	(1' <i>R</i> , 2' <i>R</i> , 5' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,39,40,41,42-pentahydroxy-37-( <i>trans</i> -myrtanyloxy)calix[6]aren (49)	170
<b>10.6</b>	<b>A,D-Disubstituierte Calix[6]arene</b>	<b>172</b>
10.6.1	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis( <i>p</i> -methylbenzyloxy)calix[6]aren (51)	172
10.6.2	(1' <i>R</i> , 2' <i>R</i> , 5' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis( <i>trans</i> -myrtanyloxy)calix[6]aren (50)	173
<b>10.7</b>	<b>Mit Cystin zum chiralen A,D-dialkylierten Calix[6]aren</b>	<b>175</b>
10.7.1	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,40,41,42-tetrahydroxy-37,38-( <i>N,N'</i> -di- <i>tert</i> -butoxycarbonyl-L-cystinyloxy)calix[6]aren (55) und 5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,40,41,42-tetrahydroxy-37,39-( <i>N,N'</i> -di- <i>tert</i> -butoxycarbonyl-L-cystinyloxy)calix[6]aren (54)	175
<b>10.8</b>	<b>Mehrfach substituierte Calix[6]arene</b>	<b>177</b>
10.8.1	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-39,42-dihydroxy-37,38,40,41-tetrakis( <i>p</i> -methylbenzyloxy)calix[6]aren (56)	177
10.8.2	(1' <i>S</i> , 4' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,38,39,40,41,42-hexakis(campher-10-sulfonyloxy)calix[6]aren (46)	178
10.8.3	(1' <i>S</i> , 4' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-39-(campher-10-sulfonyloxy)-42-hydroxy-37,38,40,41-tetrakis( <i>p</i> -methylbenzyloxy)calix[6]aren (58)	179
<b>10.9</b>	<b>Überbrückungsreaktionen</b>	<b>181</b>
10.9.1	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (59)	181



10.9.2	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-39,42-dihydroxy-38,41-bis( <i>p</i> -methylbenzyloxy)-37,40-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]-calix[6]aren ( <b>60</b> )-----	182
<b>10.10 Überbrückungsreaktionen mit Calix[5]- und Calix[8]aren -----</b>		<b>185</b>
10.10.1	2,9-Bis(5,11,17,23,29-penta- <i>tert</i> -butyl-32,33,34,35-tetrahydroxycalix[5]-aren-31-yloxymethyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>62</b> ) -----	185
10.10.2	2,9-Bis(32,33,34,35-tetrahydroxycalix[5]aren-31-yloxymethyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>64</b> ) -----	186
10.10.3	5,11,17,23,29-Penta- <i>tert</i> -butyl-32,34,35-trihydroxy-31,33-[4-brompyridin-2,6-diylbis(methylenoxy)]calix[5]aren ( <b>66</b> ) -----	187
10.10.4	4-Chlor-2,6-bis(5,11,17,23,29-penta- <i>tert</i> -butyl-32,33,34,35-tetrahydroxycalix[5]aren-31-yloxymethyl)pyridin ( <b>67</b> ) -----	189
10.10.5	1,5(31,32)-Di( <i>p-tert</i> -butylcalix[5]arena)-3,7(2,6)-di(4-brompyridina)octaphan <b>69</b> oder 1,5(31,33)-Di( <i>p-tert</i> -butylcalix[5]arena)-3,7(2,6)-di(4-brompyridina)octaphan <b>70</b> -----	190
10.10.6	4-Methoxy-2,6-bis(5,11,17,23,29-penta- <i>tert</i> -butyl-32,33,34,35-tetrahydroxycalix[5]aren-31-yloxymethyl)pyridin ( <b>68</b> ) -----	191
10.10.7	5,11,17,23,29,35,41,47-Octa- <i>tert</i> -butyl-50,51,53,54,55,56-hexahydroxy-49,52-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[8]aren ( <b>71</b> )-----	193
10.10.8	5,11,17,23,29,35,41,47-Octa- <i>tert</i> -butyl-50,51,53,54,55,56-hexahydroxy-49,52-[4-methoxypyridin-2,6-diylbis(methylenoxy)]calix[8]aren ( <b>73</b> ) -----	195
10.10.9	5,11,17,23,29,35,41,47-Octa- <i>tert</i> -butyl-50,51,52,54,55,56-hexahydroxy-49,53-[4-methoxypyridin-2,6-diylbis(methylenoxy)]calix[8]aren ( <b>72</b> ) -----	196
<b>10.11 Funktionalisierung von Phenanthrolin-überbrücktem Calix[6]aren 59-----</b>		<b>197</b>
10.11.1	(1' <i>S</i> , 4' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,39-bis(campher-10-sulfonyloxy)-40,42-dihydroxy-38,41-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren ( <b>74</b> ) -----	197
10.11.2	(1' <i>S</i> , 4' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38-(campher-10-sulfonyloxy)-39,41,42-trihydroxy-37,40-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]-calix[6]aren ( <b>75</b> )-----	199
10.11.3	Vergleichsverbindung 2,9-Bis( <i>p-tert</i> -butylphenoxy-methyl)-1,10-phenanthrolin ( <b>76</b> ) -----	202

<b>11</b>	<b>CYCLOPROPANIERUNGEN</b>	<b>204</b>
11.1	Cyclopropanierung von Styrol	208
11.2	Cyclopropanierung von Inden	210
11.3	Bestimmung des Enantiomerenüberschusses bei der Cyclopropanierung mit <b>74</b> und <b>75</b> als Liganden	212
<b>12</b>	<b>EINKRISTALLGEWINNUNG</b>	<b>215</b>
<b>13</b>	<b>KRISTALLSTRUKTURDATEN</b>	<b>217</b>
13.1	5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-39,42-dihydroxy-38,41-bis( <i>p</i> -methylbenzyl- oxy)-37,40-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren ( <b>60</b> )	217
13.2	(1' <i>S</i> , 4' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37-(campher-10-sulfonyloxy)- 38,39,40,41,42-pentahydroxycalix[6]aren ( <b>45</b> )	222
13.3	5,11,17,23,29,35,41,47-Octa- <i>tert</i> -butyl-50,51,53,54,55,56-hexahydroxy-49,52- [1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[8]aren ( <b>71</b> )	230
13.4	(1' <i>R</i> , 2' <i>R</i> , 5' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy- 37,40-bis( <i>trans</i> -myrtanyloxy)calix[6]aren ( <b>50</b> )	235
13.5	(1' <i>S</i> , 4' <i>R</i> )-5,11,17,23,29,35-Hexa- <i>tert</i> -butyl-37,39-bis(campher-10-sulfonyl- oxy)-40,42-dihydroxy-38,41-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]- calix[6]aren ( <b>74</b> )	238
<b>14</b>	<b>LITERATUR</b>	<b>247</b>

## **THEORETISCHER TEIL**

# 1 EINLEITUNG

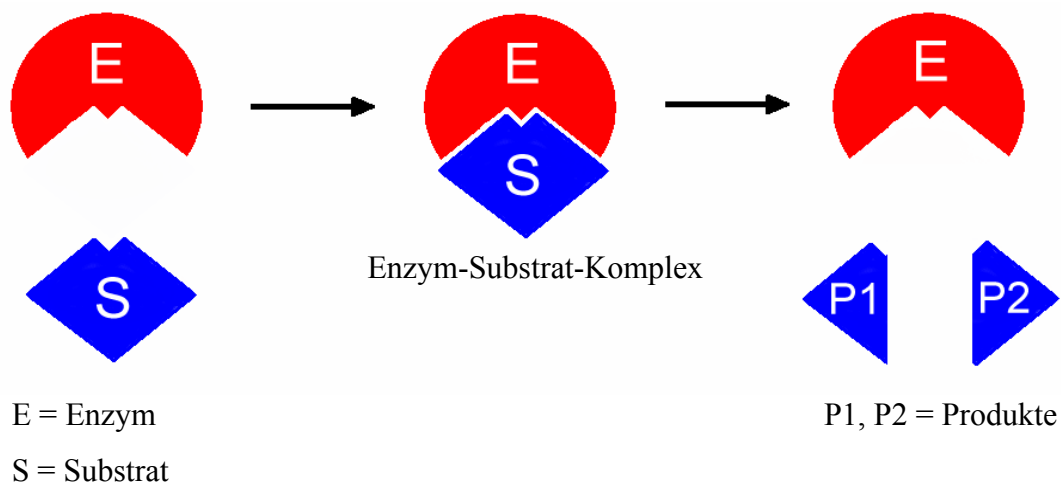
## 1.1 Katalysatoren

Als Katalysatoren werden allgemein Stoffe bezeichnet, welche die zum Ablauf einer chemischen Reaktion nötige Aktivierungsenergie herabsetzen. Sie erhöhen damit die Geschwindigkeit, mit der sich ein chemisches Gleichgewicht einstellt, wobei der Katalysator selbst aus der Reaktion unverändert hervorgeht. Eine Reaktion, die thermodynamisch nicht möglich ist, wird aber auch durch einen Katalysator nicht gelingen.<sup>[1]</sup> Der für den Laien wohl bekannteste Katalysator ist der in Kraftfahrzeugen eingesetzte Abgasreinigungskatalysator. Er besteht im wesentlichen aus einem mit Platin bedampften porösen Keramikkörper, dessen Aufgabe darin besteht, die im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffe, Kohlenmonoxid und Stickoxide in die weniger toxischen Endprodukte Kohlendioxid, Stickstoff und Wasser zu überführen.<sup>[2]</sup> Auch in großindustriellem Maßstab sind Katalysatoren unverzichtbar. Ein Grundstoff für die im Megatonnenmaßstab hergestellten Stickstoffdünger ist Ammoniak, der nach dem HABER-BOSCH-Verfahren lange Zeit aus den Elementen Stickstoff und Wasserstoff unter hohem Druck und bei hoher Temperatur an einem Eisenkatalysator erzeugt wurde.<sup>[3]</sup> Dieses Verfahren wird auch heute noch mit moderneren Katalysatoren zur Ammoniaksynthese verwendet. Ohne Katalysator würde die Synthese nicht in endlicher Zeit stattfinden.

Bei der Katalyse unterscheidet man zwischen homogener und heterogener Katalyse. Bei der homogenen Katalyse befindet sich der Katalysator in der gleichen Phase wie das zu katalysierende System; bei der heterogenen Katalyse handelt es sich in der Regel um einen festen Katalysator, der mit den flüssigen oder gasförmigen Reaktanden in Kontakt steht. Ein Nachteil für die großtechnische Anwendung von homogenen Katalysatoren besteht in der Schwierigkeit, den Katalysator aus dem Reaktionsgemisch wieder zu entfernen. Dies versucht man durch Immobilisierung zu umgehen, daß heißt, durch Aufbringen des eigentlichen zum Beispiel flüssigen Katalysators auf eine feste Phase.

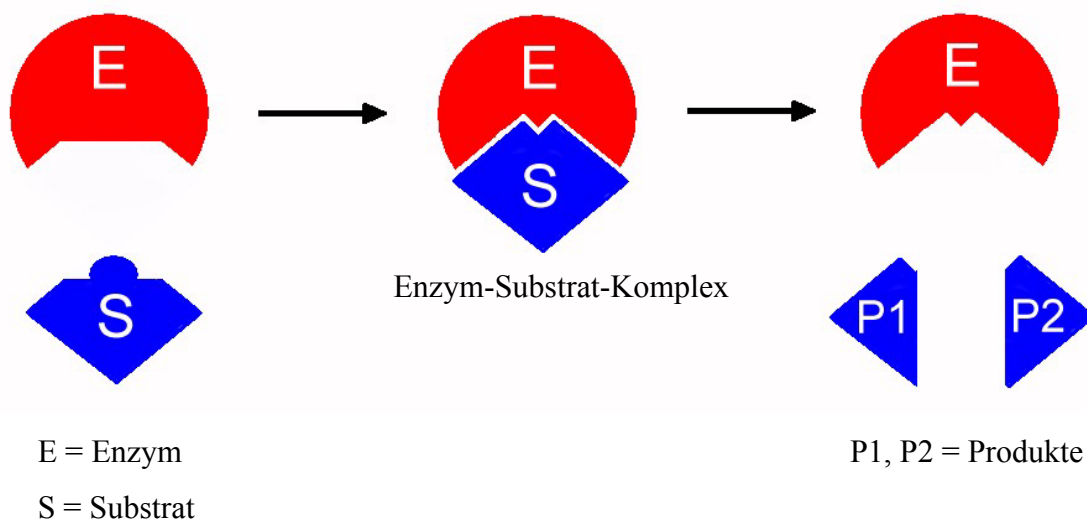
Auch die Natur nutzt das Konzept der Katalyse und hat chemische Reaktionen in biologischen Organismen im Laufe von Jahrmillionen bis zur Perfektion verfeinert und optimiert; geringe Ausbeuten oder unspezifische Reaktionen kann sich die Natur nicht „leisten“. Diese sehr wichtige Rolle als Katalysatoren bei biochemischen Reaktionen spielen die Enzyme. Bei ihnen handelt es sich um Biokatalysatoren, welche Reaktionen ermöglichen, die in ihrer Chemo-, Regio-, Stereo- und Enantioselektivität unübertroffen sind.

Ein Enzym ist in der Lage, von mehreren Reaktionspartnern selektiv die Annäherung nur des gewünschten Substrats an das reaktive Zentrum zu gestatten und dort die Reaktion stattfinden zu lassen. Dies geschieht im wesentlichen nach dem „Schlüssel-Schloß-Prinzip“, das von EMIL FISCHER formuliert wurde und noch immer Gültigkeit hat.<sup>[4]</sup> Nach diesem Prinzip gelangt nur ein ganz bestimmtes Substrat (passender Schlüssel) in die durch die Proteinstruktur des Enzyms vorgegebene Enzymtasche (das entsprechende Schloß) und kann dort an einer chemischen Reaktion teilnehmen (Abb. 1-1).<sup>[5]</sup>



**Abb. 1-1:** Schematische Darstellung des Schlüssel-Schloß-Prinzips.

Eine modernere und zutreffendere Formulierung ist die von KOSHLAND 1958 publizierte sogenannte Anpassungstheorie, nach der Enzym und Substrat in der Lage sind, gegenseitige Strukturveränderungen zu induzieren und so zueinander komplementäre Konformationen anzunehmen.<sup>[6]</sup> In dem hervorgehenden Enzym-Substrat-Komplex befindet sich das Substrat dann in einem aktivierten Zustand (Abb. 1-2).



**Abb. 1-2:** Schematische Darstellung zur Anpassungstheorie.

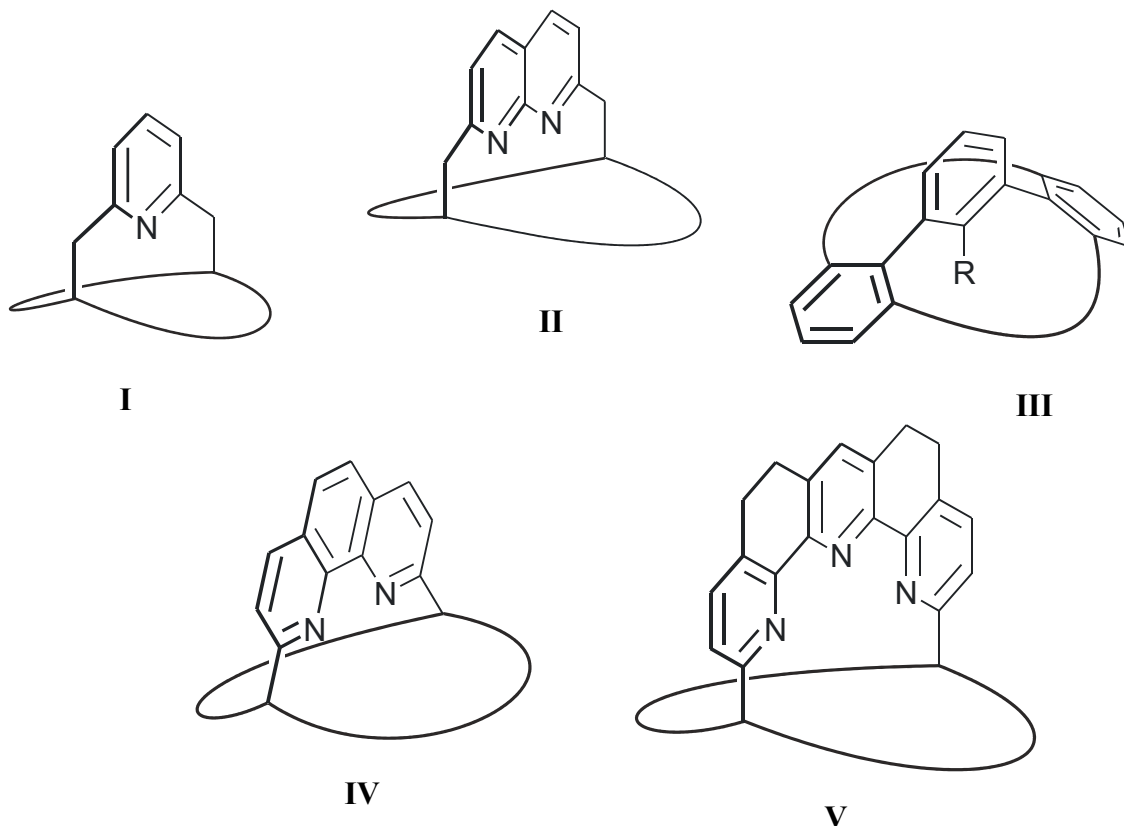
Die katalytische Wirkung des Enzyms beruht aber nicht allein auf der Präsenz einer bestimmten funktionellen Gruppe, sondern auch auf der Tatsache, daß ein bestimmter Übergangszustand des Substrates in der reaktiven Region des Enzyms bevorzugt ist. Auf diese Weise läßt sich der Reaktionsverlauf in eine bestimmte Richtung drängen. So werden manche Elektronenübertragungsreaktionen bei Raumtemperatur erst dadurch möglich, daß durch Aufzwängen einer für ein bestimmtes Metallion untypischen Ligandenfeldgeometrie eine Veränderung des elektrochemischen Potentials resultiert. Als Beispiel sei hier die Redoxchemie des blauen Kupferproteins Plastocyanin genannt. Kupfer(I)-Komplexe bevorzugen für gewöhnlich tetraedrische Koordination, ihnen wird im Plastocyanin jedoch ein sehr stark verzerrtes Ligandenfeld aufgezwungen, welches das Redoxpotential des Kupferions entscheidend beeinflusst.<sup>[7]</sup>

Da enzymkatalysierte Reaktionen in der Regel nur im wäßrigen Medium und bei Raumtemperatur stattfinden, sind sie für den präparativ arbeitenden Chemiker nur bedingt in synthetischen Reaktionen einsetzbar. Die Supramolekulare Chemie<sup>[8]</sup> hat es sich zur Aufgabe gemacht, das Konzept der Enzymkatalyse zu nutzen, um chemische Reaktionen ähnlich chemo-, regio-, stereo- und enantioselektiv zu machen. Dabei besteht der Wunsch, die komplizierte und teilweise auch überflüssige Proteinstruktur des Enzyms durch einfache Systeme zu ersetzen. Um dies zu erreichen, entwickeln seit 1987 LÜNING et al. das Konzept der Konkaven Reagenzien.<sup>[9]</sup>

## 1.2 Konkave Reagenzien

Bei den Konkaven Reagenzien handelt es sich meist um Bimakrocyclen, in deren Zentrum sich eine funktionelle Gruppe befindet, vergleichbar einer Glühlampe in einem Lampenschirm. Der Makrocyclen schirmt das reaktive Zentrum ab. Durch günstige Anordnungen eines passenden Substrates können Reaktionen kinetisch bevorzugt werden. Abb. 1-3 zeigt eine kleine Auswahl der von LÜNING et al. synthetisierten konkaven Reagenzien. Für die Art der Reaktionen, die in der konkaven Umgebung durchgeführt werden können, ist die Natur der funktionellen Gruppe verantwortlich. Dagegen nimmt die räumliche Gestalt der Umgebung maßgeblich Einfluß auf Geschwindigkeit und Selektivität der ablaufenden Reaktion. Bei den in Abb. 1-3 dargestellten Konkaven Reagenzien besteht das reaktive Zentrum aus einem oder mehreren basischen Stickstoffatomen. Da der „Lampenschirm“ aus Makrocyclen unterschiedlichster Art bestehen kann (Polymethylenketten, Polyethylenglykolketten, Calixarene),

und auch die Brückenköpfe variieren (Amid, Sulfonamid, Aryl), seien diese Elemente hier nur stilisiert dargestellt.



**Abb. 1-3:** Klassen von Konkaven Reagenzien.

Wenn man die Konkaven Reagenzien nach ihren Kernbausteinen klassifiziert, so ergibt sich folgende Einteilung:

- *Pyridine I*
- *Naphthyridine II*
- *m-Terphenyle III*
- *Phenanthroline IV*
- *Terpyridine V*

Die Pyridine **I** gehören zu den ersten Konkaven Reagenzien und eignen sich als basische Katalysatoren in der Addition von Alkoholen an Ketene.<sup>[10]</sup> So konnten mit Hilfe konkaver Pyridine Ketene als Schutzgruppe selektiv an Kohlenhydrate und Cellulose addiert werden.<sup>[11, 12]</sup>

Naphthyridine **II** eignen sich möglicherweise zur molekularen Erkennung von Sacchariden oder Arginin- bzw. Guanidiniumeinheiten.<sup>[13, 14]</sup>

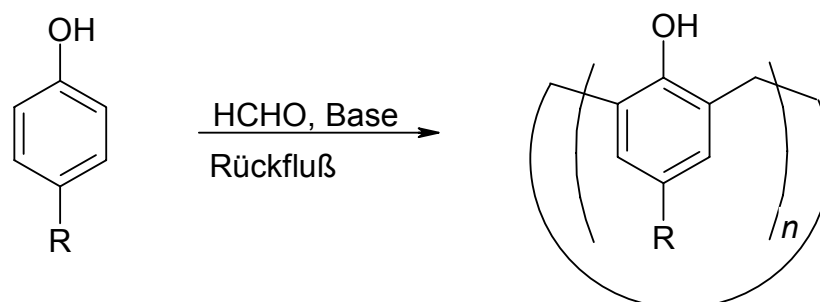
*m*-Terphenyle **III** können unterschiedliche reaktive Zentren beinhalten. Mit R = COOH wurden sie als selektives Protonierungsmittel von Enolaten und Esterenolaten eingesetzt.<sup>[15]</sup>

Phenanthroline **IV** eignen sich als Ligand in der Übergangsmetall-katalysierten Cyclopropanierung von Olefinen,<sup>[16, 17]</sup> der Palladium(II)-katalysierten Allylierung von C-H aciden Verbindungen<sup>[18]</sup> und kommen in der Lewis-Säure-katalysierten Diels-Alder-Reaktion zum Einsatz.<sup>[19]</sup>

Konkave Terpyridine **V** befinden sich noch in der Entwicklung.<sup>[13]</sup> In der Literatur werden Terpyridine u. a. erfolgreich als Liganden in der Übergangsmetall-katalysierten Cyclopropanierung eingesetzt.<sup>[20]</sup>

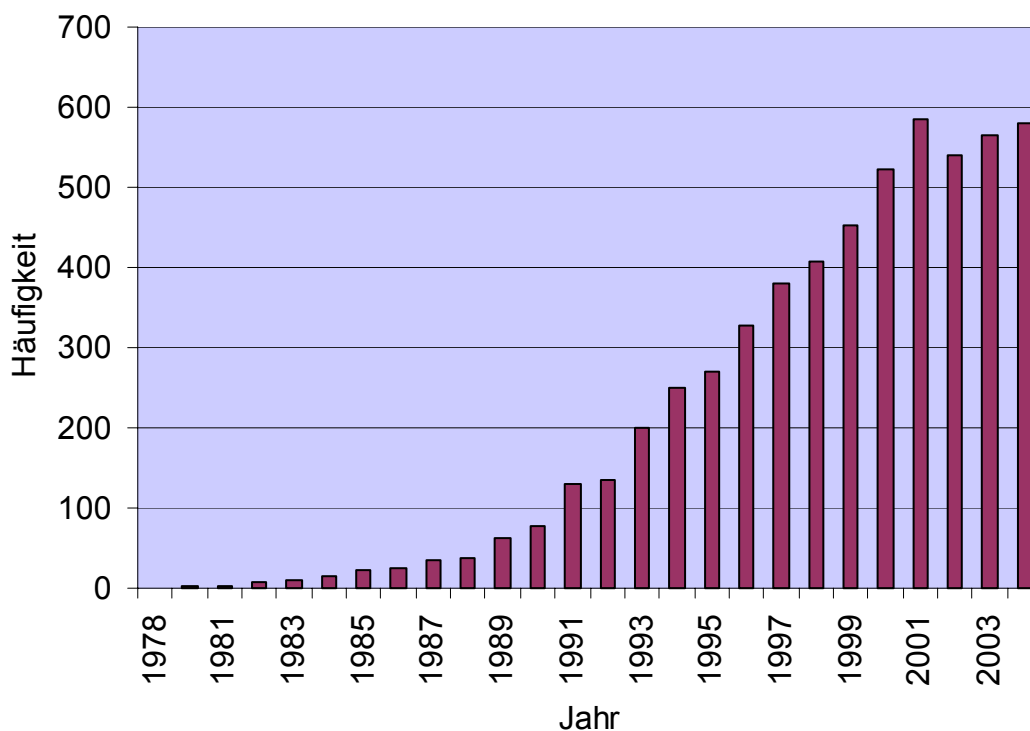
### 1.3 Calixarene

Als Kondensationsprodukt von *p*-substituiertem Phenol und Formaldehyd unter basischen Bedingungen sind Calixarene schon seit langer Zeit bekannt. Bereits 1940 hatte ZINKE diese cyclischen Oligomere, die auch als [1<sub>n</sub>]-Metacyclophane betrachtet werden können, entdeckt.<sup>[21]</sup> Da sie jedoch im Gemisch vorlagen und mit herkömmlichen Methoden (Kristallisation, Säulenchromatographie) schwer zu trennen sind, fanden sie zunächst nicht viel Beachtung. In den vergangenen zweieinhalb Jahrzehnten haben sie jedoch stark an Bedeutung gewonnen und dieser Trend hält bis heute an. Diagramm 1-1 gibt die Anzahl der Publikationen pro Jahr wieder, die das Stichwort „Calixaren“ enthalten.<sup>[22]</sup>



**Abb. 1-4:** Syntheschema der Calix[*n*]arene.





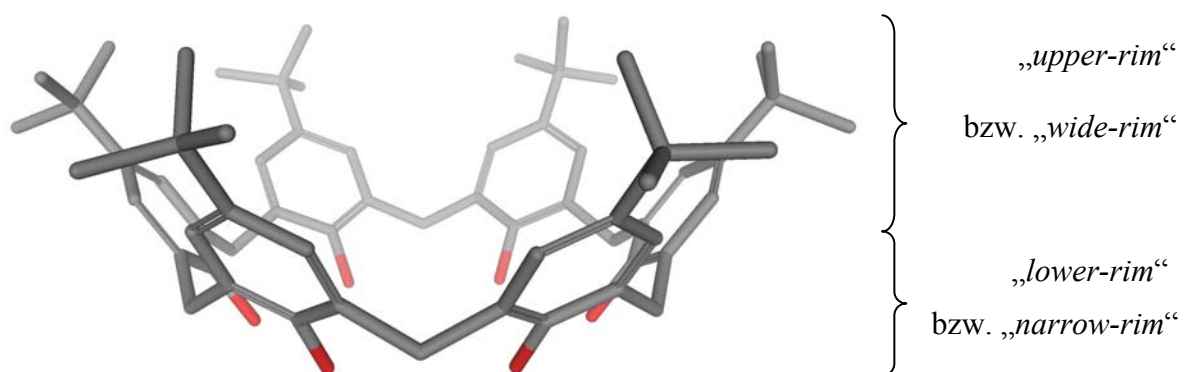
**Diagramm 1-1:** Anzahl der das Stichwort „Calixaren“ enthaltenden Publikationen von 1978 bis 2004.<sup>[22]</sup>

Dieser Entwicklung gingen Arbeiten von GUTSCHE et al. voraus, die in den siebziger Jahren ZINKES Ergebnisse neu bewerteten<sup>[23]</sup> und Methoden entwickelten, mit deren Hilfe es möglich war, die Hauptbestandteile aus ZINKES Oligomerenmischung, das Tetra-, Hexa- und Octamer, in einer einstufigen Synthese reproduzierbar und in guten Ausbeuten darzustellen. Dabei entscheidet allein die Wahl der Reaktionsbedingungen, welches Oligomer gebildet wird.

Der Name Calix[*n*]aren wurde von GUTSCHE eingeführt und leitet sich von dem lateinischen Wort Calix (= Schale, Kelch) ab.<sup>[23]</sup> Der Vergleich mit einem Kelch ergibt sich aus der räumlichen Gestalt vieler Calixarene, deren Phenoleinheiten oft eine der Abb. 1-5 ähnliche Anordnung einnehmen. Ein in *para*-Stellung zu den Hydroxylgruppen vorhandener Rest wird in den Namen häufig mit einbezogen. So ist *p-tert*-Butylcalix[6]aren eine auch in dieser Arbeit oft verwendete Kurzbezeichnung für den ausführlichen Namen 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,39,40,41,42-hexahydroxycalix[6]aren (VI). Oft verwenden Autoren im experimentellen Teil den ausführlichen systematischen Namen, während sie im Text die Kurzform benutzen.

Prinzipiell lassen sich in den Calixarenen zwei Regionen unterscheiden. Zum einen gibt es die „*lower-rim*“ oder „*narrow-rim*“ genannte Seite, welche die phenolischen Hydroxylgruppen

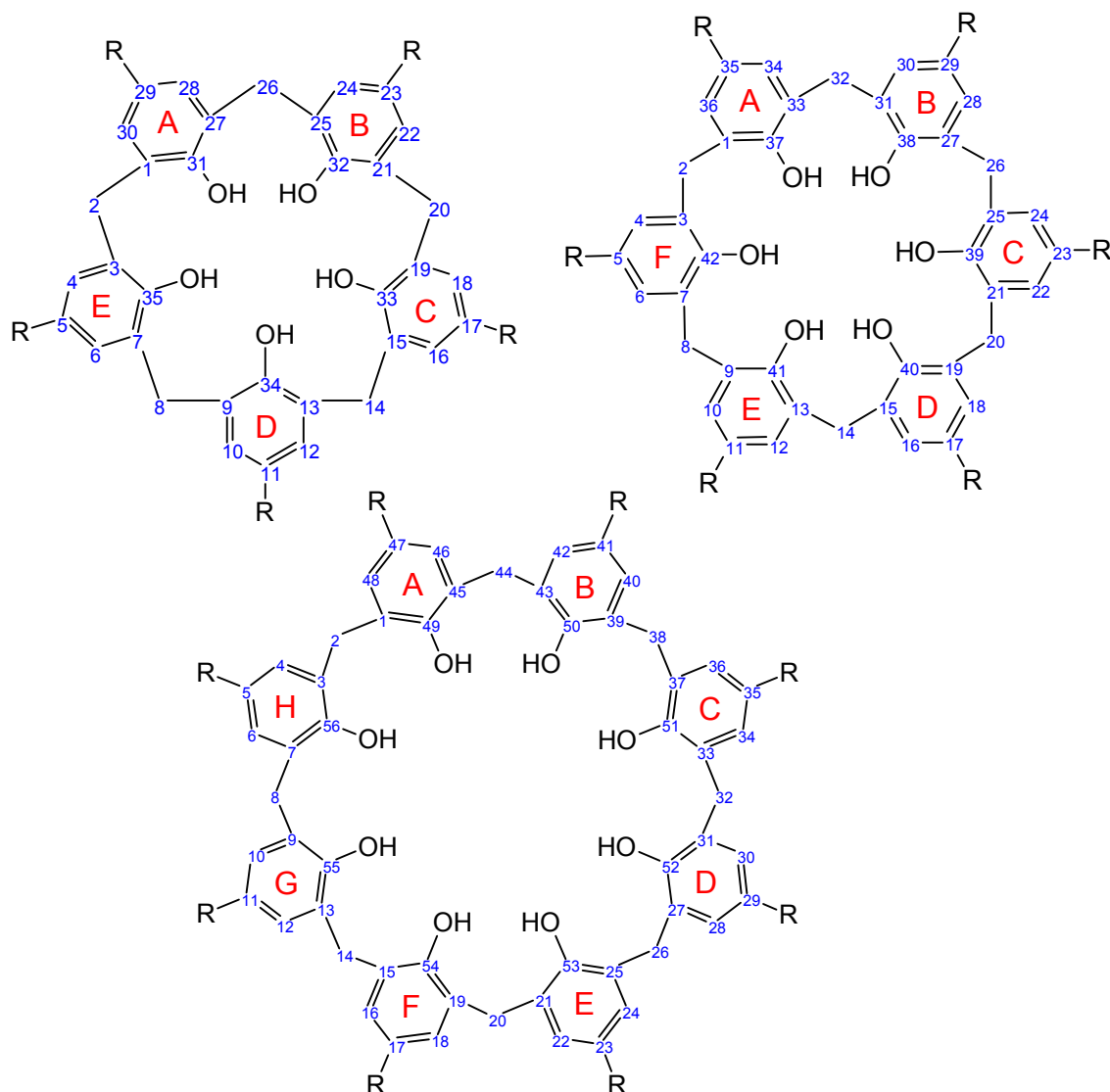
beinhaltet; zum anderen gibt es die Region der *para*-substituierten aromatischen Ringe, welche als „*upper-rim*“ oder „*wide-rim*“ bezeichnet wird.



VI

**Abb. 1-5:** Kelchstruktur des *p-tert*-Butylcalix[6]arens (VI).

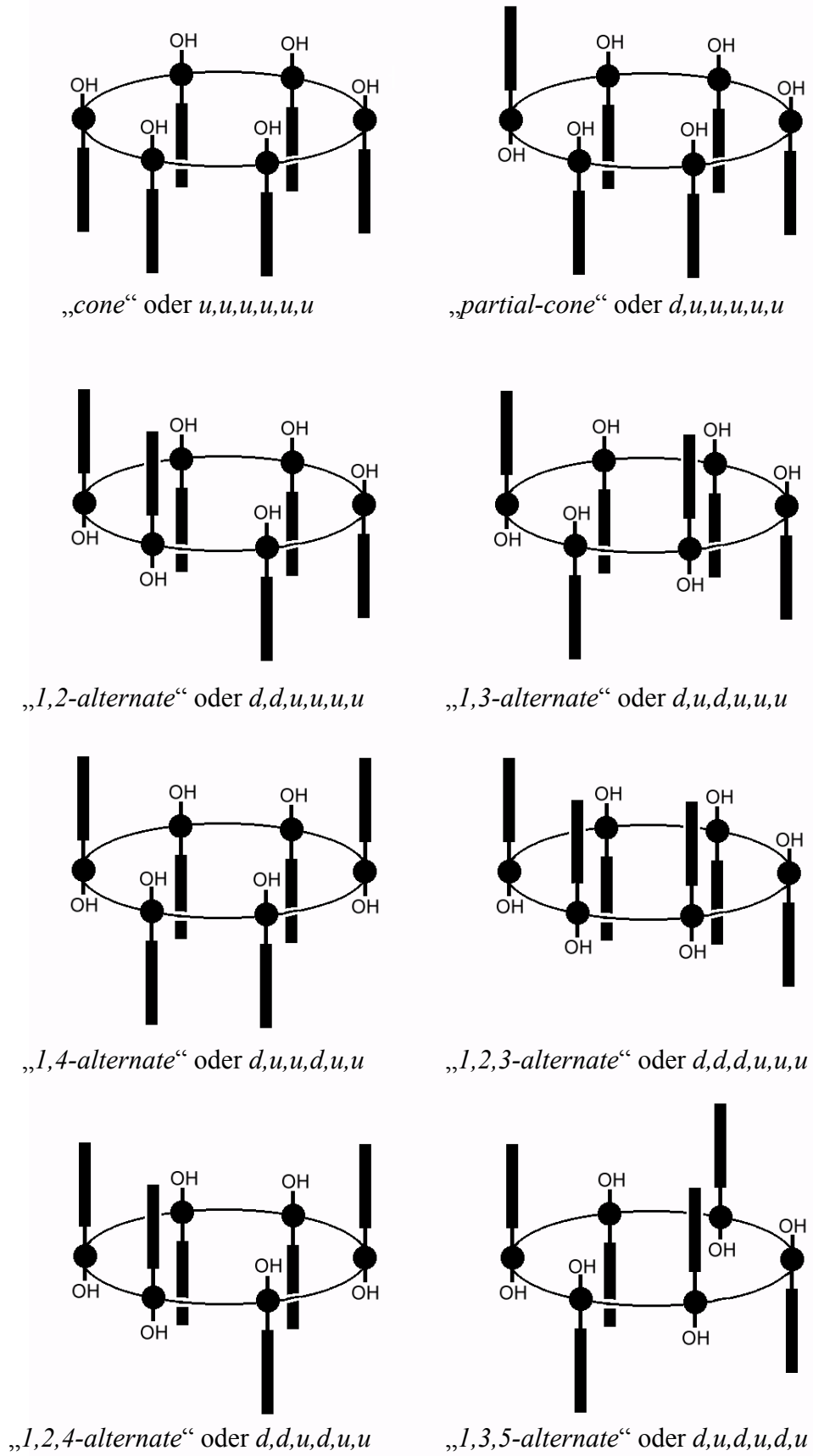
Um die Diskussion von Strukturen und spektroskopischen Daten zu erleichtern, wird jedem Kohlenstoffatom des Calixarengerüsts eine Nummer zugeteilt. Die Numerierungen der in dieser Arbeit verwendeten Calix[5]-, -[6]- und -[8]arengerüste sind in der folgenden Abbildung wiedergegeben.



**Abb. 1-6:** Numerierung der Calixarengerüste.

Die Bezeichnung der Ringe mit den Buchstaben **A** bis **H** in der Reihenfolge der Atomnummern der Hydroxyl-substituierten Kohlenstoffatome geht auf LÜNING et al. zurück.<sup>[24]</sup> Diese von der Literatur abweichende Nomenklatur soll Verwechslungen der Bezeichnungen der Phenylringe mit denen der Positionen an den einzelnen Phenylringen verhindern.

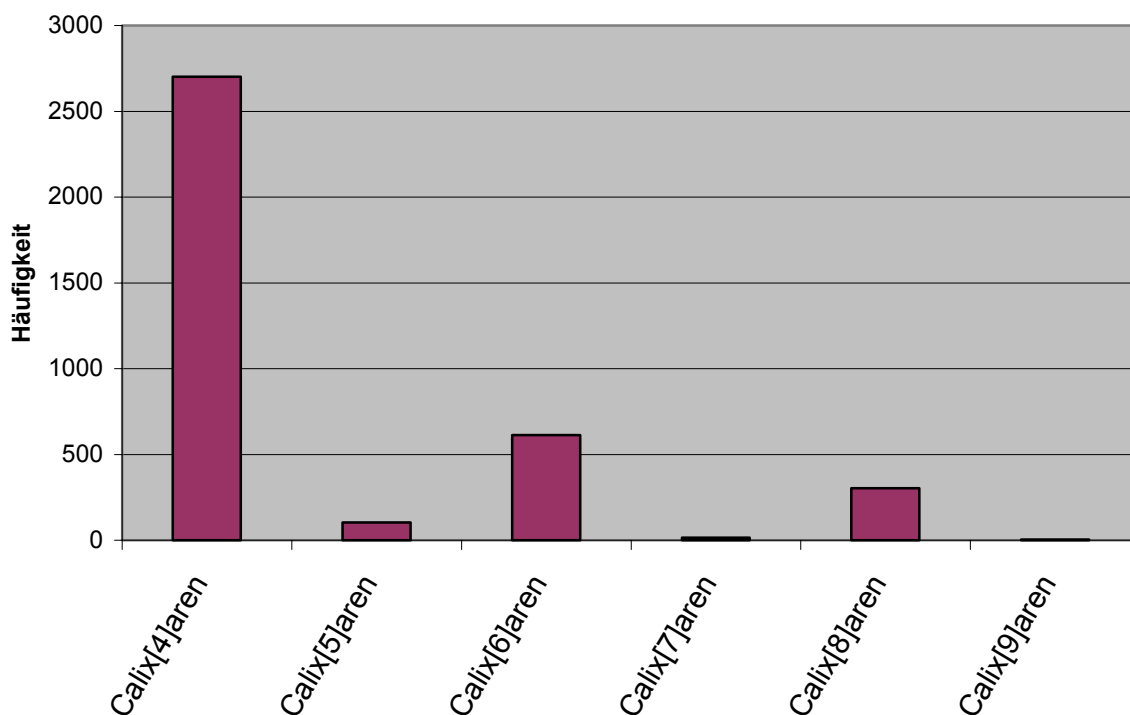
CORNFORTH hat erkannt, daß der einfachste Calixarenvertreter, das Calix[4]aren, in vier Hauptkonformeren vorkommt.<sup>[25]</sup> Da in dieser Arbeit hauptsächlich *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**VI**) als Ausgangssubstanz für Calixarenderivate verwendet wird, soll gezeigt werden, welche Konformationen beim Calix[6]aren denkbar sind und wie sie bezeichnet werden (Abb. 1-7).



**Abb. 1-7:** Schematische Darstellung der Hauptkonformationen von *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren ( $d = \text{down}$ ,  $u = \text{up}$ ).

Die Buchstaben *u* und *d* kennzeichnen dabei die Orientierung der einzelnen Phenoleinheiten („up“ und „down“). Neben *u* und *d* werden in dieser Arbeit noch *i* für „in“ und *o* für „out“ verwendet. Bei der „in“-Konformation ist die Hydroxylgruppe der Phenoleinheit ins Innere des Calixarens gerichtet, bei der „out“-Konformation zeigt sie nach außen. Ferner finden die Bezeichnungen „pinched“ und „winged“ Verwendung, welche die Orientierung der Methylenprotonen des Calixarenringes angeben. Bei der *pinched*-Konformation weisen die Methylenprotonen ins das Innere des Calixarenringes, während sie bei der *winged*-Konformation nach außen weisen (Abb. 3-42).<sup>[26]</sup>

Die größere Konformerenvielfalt der Calix[6]arene im Vergleich zu den Calix[4]arenen und die damit verbundene Schwierigkeit der eindeutigen Charakterisierung hat dazu geführt, daß die Calix[4]arene gegenüber den anderen Calixarenen viel häufiger Gegenstand der Forschung geworden sind. Diagramm 1-2 gibt die Zahl der Publikationen wieder, in denen die einzelnen Calixarene erwähnt wurden.<sup>[22]</sup>



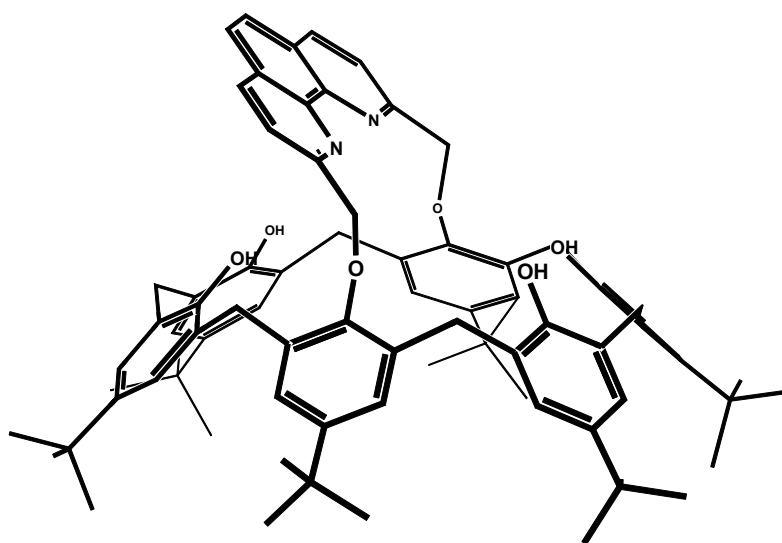
**Diagramm 1-2:** Anzahl der Publikationen, in denen Calixarene erwähnt werden.

Die Isolierung und Charakterisierung der höheren Calixarene (bestehend aus 9 bis 20 Phenoleinheiten) ist zwar in der Literatur beschrieben,<sup>[27]</sup> doch da die höheren Calixarene nur als Nebenprodukte in kleinen Mengen entstehen, ist ihre Isolierung, nicht zuletzt wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit zueinander, schwierig und nur teilweise durch HPLC möglich.

In der Anwendungsvielfalt sind den Calixarenen kaum Grenzen gesetzt. Einen guten Überblick über die meisten im folgenden beispielartig angegebenen Einsatzmöglichkeiten gibt einschlägige Literatur.<sup>[28, 29, 30, 31]</sup>

- als Komplexatoren (molekulare Erkennung) von Anionen, Kationen, Neutalmolekülen
- in der Phasen-Transfer-Extraktion von Schwermetallen (z. B. zur Abwasserreinigung)
- in der Bioorganischen und Biomimetischen Chemie
- als Katalysatoren
- als Sensoren
- in der Entsorgung radioaktiver Abfälle (Cs, Sr)
- als stationäre Phase in LC, GC, HPLC, RP-HPLC
- als Antioxidantien
- als photoempfindliche Materialien in der Lithographie
- als Benzin- und Polymeradditive
- als optische Speicher
- in Form von dünnen Filmen

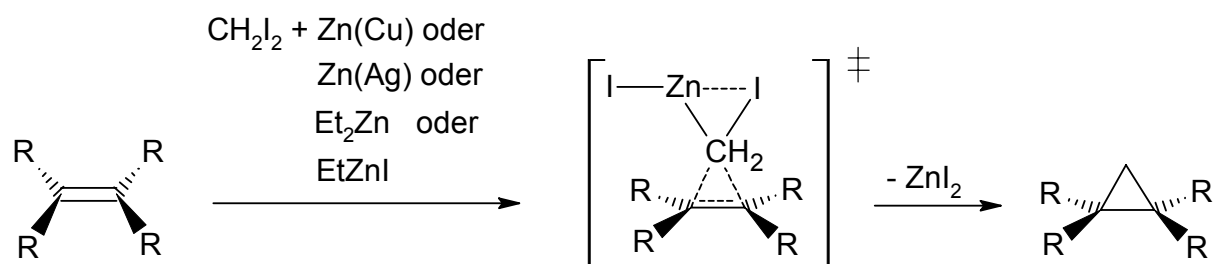
Die Vielseitigkeit der Calixarene ermöglicht es, sie in der Synthese von Liganden einzusetzen, die in metallkatalysierten Reaktionen zur Anwendung kommen. Die Nutzung von 1,10-Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen (Abb. 1-8) als Liganden in der metallkatalysierten Cyclopropanierung geht auf LÖFFLER und LÜNING zurück.<sup>[16, 17, 32]</sup> Auf sie wird im folgenden Kapitel eingegangen.



**Abb. 1-8:** 1,10-Phenanthrolin-überbrücktes Calix[6]aren.

## 1.4 Cyclopropanierung

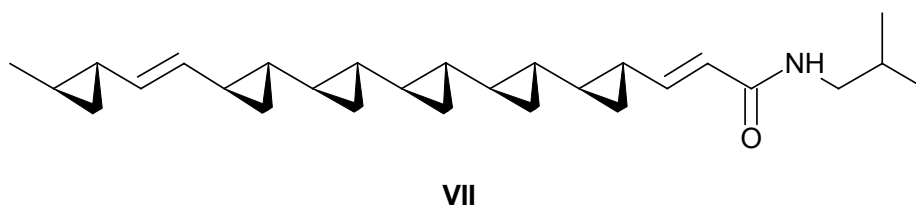
Das Cyclopropanstrukturelement fasziniert Chemiker seit jeher. Bei diesem kleinsten Cycloalkan bietet die Anordnung von nur drei vierfach koordinierten Kohlenstoffatomen viele Herausforderungen, angefangen bei grundsätzlichen Betrachtungen der Bindungen über die Synthese hochgespannter Moleküle bis zur Funktionsweise von Cyclopropylderivaten in biologischen Systemen. Obwohl der Cyclopropanring ein sehr gespanntes Gebilde ist, kommt er als Bestandteil von Terpenen, Pheromonen, Fettsäuremetaboliten und ungewöhnlichen Aminosäuren in der Natur sehr häufig vor.<sup>[33, 41]</sup> Seine Rigidität ermöglicht die Synthese von Molekülen, deren Substituenten im dreidimensionalen Raum eine wohldefinierte, stabile Lage einnehmen. Eine der ältesten und bekanntesten Cyclopropansynthesen ist die vor über 40 Jahren entwickelte Reaktion von SIMMONS und SMITH, bei der aktiviertes Zink mit Diiodmethan umgesetzt wird.<sup>[34]</sup> Das dadurch generierte Zinkcarbenoid reagiert mit einem Olefin zum Cyclopropan.



**Abb. 1-9:** Synthese von Cyclopropylderivaten nach SIMMONS und SMITH.<sup>[34]</sup>

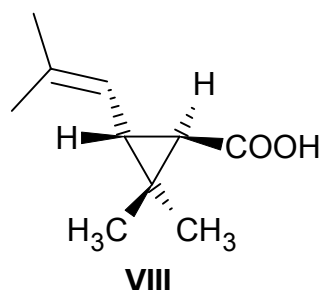
Mittlerweile gibt es viele Variationen dieser Reaktion, welche auch die Synthese von Cyclopropanen ermöglichen, die an der eingeführten Methylengruppe substituiert sind und die darüber hinaus einen Einfluß auf die Stereoselektivität der Cyclopropanierung zulassen.<sup>[35]</sup>

Die Natur nutzt zuweilen auch ungewöhnlich anmutende Cyclopropanarchitekturen.<sup>[36]</sup> Der Wirkstoff U-106305 **VII** aus *Streptomyces sp.* weckte das Interesse der Wissenschaft, da er als effektiver Inhibitor des Cholesterinester-Transferproteins im Blut als potentielles Medikament zur Verzögerung von Arteriosklerose in Frage kommt.<sup>[37]</sup>



**Abb. 1-10:** U-106305 (**VII**) aus *Streptomyces sp.*

Daß Cyclopropanringe in Naturstoffen vorkommen, weiß man aber schon seit 1924, als es STAUDINGER und RUZICKA gelungen war, (+)-*trans*-Chrysanthemumsäure (**VIII**) aus den Blütenblättern einiger Pyrethrumblumen zu isolieren und zu charakterisieren.<sup>[38]</sup> Die Ester der Säure sind hochwirksame natürliche Insektizide.



**Abb. 1-11:** (+)-*trans*-Chrysanthemumsäure (**VIII**).

1997 belief sich der Marktwert dieser Klasse von Insektiziden weltweit auf 1.5 Milliarden US-Dollar.<sup>[39]</sup>

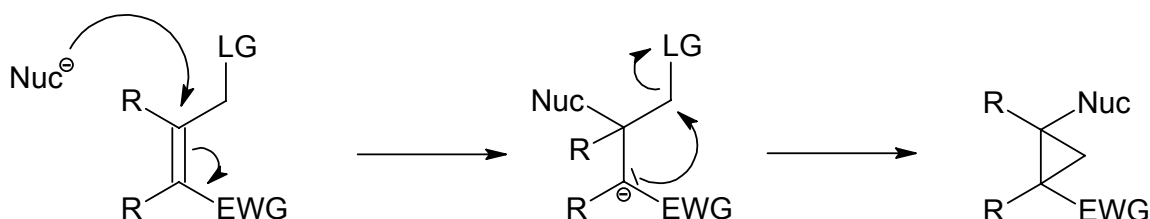
Zur Synthese dieser Naturstoffe ist es erforderlich, die zum Cyclopropanring führende Stereochemie exakt zu beherrschen. Daher wurden in der Vergangenheit große Anstrengungen unternommen, stereoselektive Synthesen für die Bildung der Cyclopropanerivate zu entwickeln.<sup>[33, 40]</sup> Die drei wichtigsten Prinzipien der zu Cyclopropanen führenden Synthesen sind folgende:

- *Halomethylmetall-vermittelte Cyclopropanierung*

Dazu gehört auch die bereits erwähnte Cyclopropanierung nach SIMMONS und SMITH (Abb. 1-9).<sup>[34]</sup> Neben Zink eignen sich auch Samarium und Aluminium.

- *Michael-initiierte Ringschlußreaktion*

Cyclopropanierungen, bei denen die Addition an ein elektrophiles Olefin zu einem Enolat führt, welches unmittelbar einen intramolekularen Ringschluß vollführt, bezeichnet man als MICHAEL-initiierte Ringschlußreaktion.<sup>[41]</sup> Als Nucleophile können dabei Alkoxide, Thiolate, Cyanide, Enolate, Grignard-Reagenzien, Hydride und Phosphite dienen.<sup>[42]</sup>

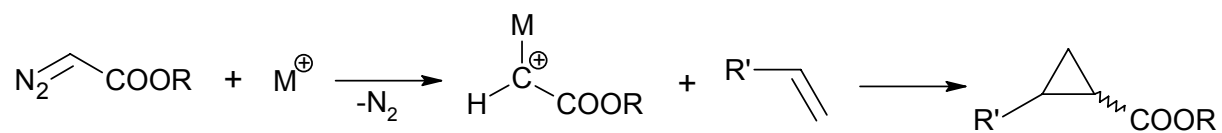


**Abb. 1-12:** MICHAEL-initiierte Ringschlußreaktion.



- *Übergangsmetall-vermittelte Zersetzung von Diazoalkanen*

Bei dieser bedeutungsvollsten Methode der Synthese von Cyclopropanen werden aus Übergangsmetallen und Diazoverbindungen unter Stickstoffabspaltung Carbenoide gebildet, die sich unter Ausbildung eines Cyclopropanringes an Olefine addieren.



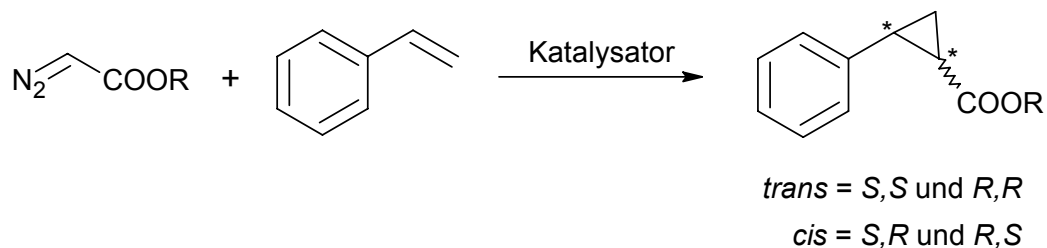
**Abb. 1-13:** Cyclopropan synthese mit Übergangsmetall und Diazokomponente.

Eine Auswahl an Reviews beweist, daß es sich bei dieser Reaktion um eine der am besten untersuchten Reaktionen überhaupt handelt.<sup>[43]</sup> Durch Variation von Diazokomponente, Olefin, Metallkatalysator und –ligand kann in der asymmetrischen Synthese von Cyclopropanderivaten die Stereochemie stark beeinflußt werden. Als Metalle finden hauptsächlich Kupfer, Ruthenium und Rhodium Verwendung, wobei Kupfer als Katalysator am häufigsten vorkommt, doch auch Cobalt, Eisen, Osmium, Palladium, Platin und Chrom kommen zur Anwendung. Bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigsäurealkylestern kann das katalytisch wirksame Kupfer(I) entweder direkt als Salz (meistens Kupfer(I)-Triflat) eingesetzt oder aus dem stabileren Kupfer(II)-Triflat durch Reduktion mit zum Beispiel Phenylhydrazin generiert werden.

Die wichtigsten die Stereoselektivität beeinflussenden Liganden gliedern sich in folgende Klassen:

- *Salicylaldimine*
- *Semicorrine*
- *Bisoxazoline*
- *Bisazaferrocene*
- *Binaphthyle*
- *Iminodiazaphospholidine*
- *Bipyridine*
- *Terpyridine*
- *Phenanthroline*

Im folgenden sei eine kleine Auswahl von Vertretern aus diesen Ligandenklassen vorgestellt, die bei der Cyclopropanierung von Styrol, welches oft als Modellolefin verwendet wird, eine bemerkenswerte Diastereo- und Enantioselektivitäten bewiesen haben.

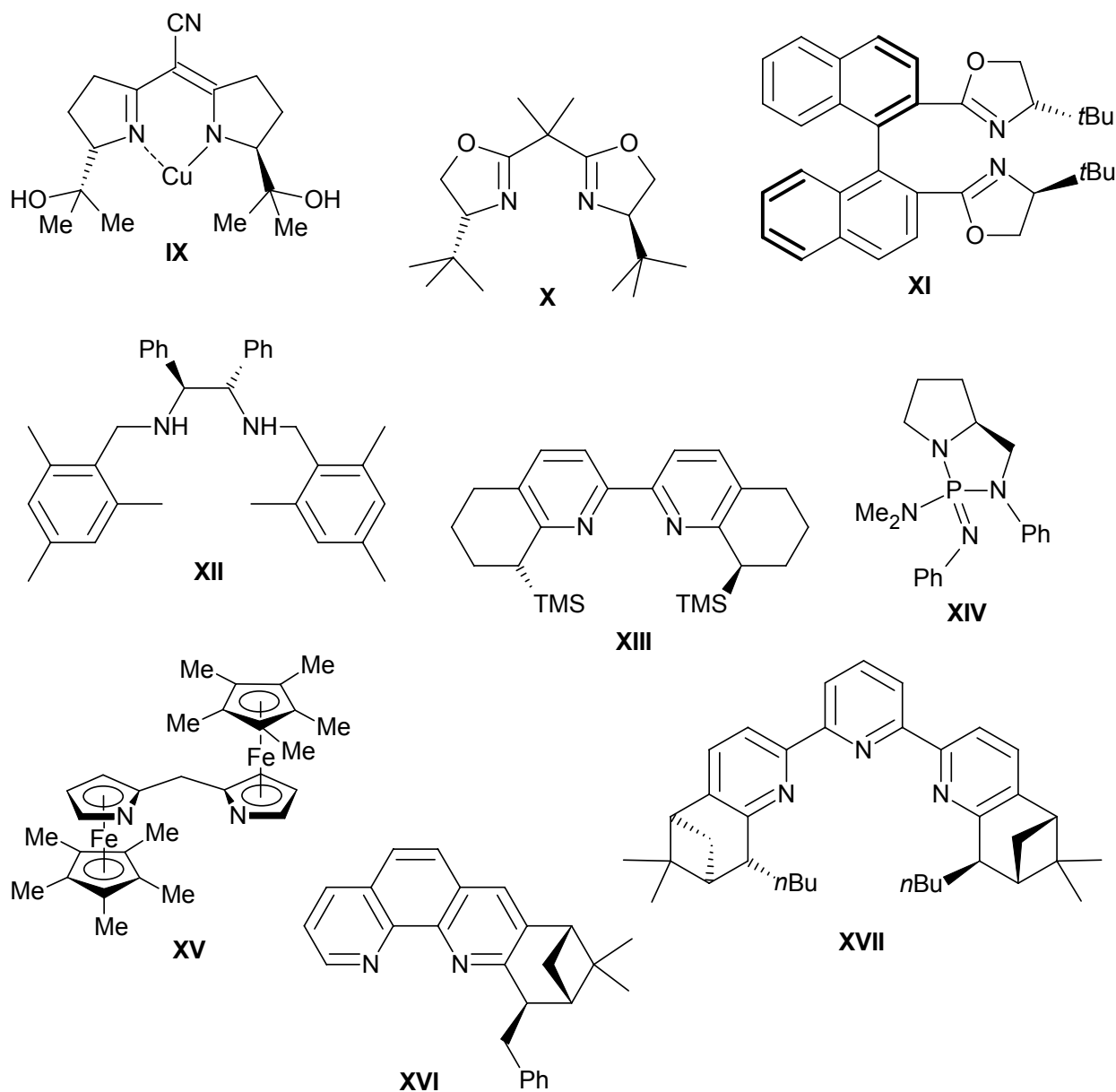


**Abb. 1-14:** Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigsäurealkylestern.

**Tab. 1-1:** Diastereo- und Enantioselektivitäten ausgewählter Katalysatoren bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigsäurealkylester.

<b>R</b>	<b>Katalysator</b>	<b><i>trans</i> : <i>cis</i></b>	<b>% ee <i>trans</i></b>	<b>% ee <i>cis</i></b>	<b>Lit.</b>
<i>d</i> -Menthyl	<b>IX</b>	82 : 18	97 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>	95 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>	[44]
DTBMP	<b>X</b>	94 : 06	99 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>	97 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>	[45]
<i>l</i> -Menthyl	<b>XI</b>	68 : 32	95 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>	97 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>	[46]
<i>l</i> -Menthyl	<b>XII</b>	93 : 07	96 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>	66 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>	[47]
<i>t</i> Bu	<b>XIII</b>	86 : 14	92 % ee	98 % ee	[48]
Et	<b>XIV</b>	99 : 01	94 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>	90 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>	[49]
DBTMP	<b>XV</b>	96 : 04	94 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>S</i>	79 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>	[50]
<i>t</i> Bu	<b>XVI</b>	78 : 22	66 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>	38 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>	[51]
<i>t</i> Bu	<b>XVII</b>	77 : 23	85 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>	90 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>	[20]

DTBMP = 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenyl

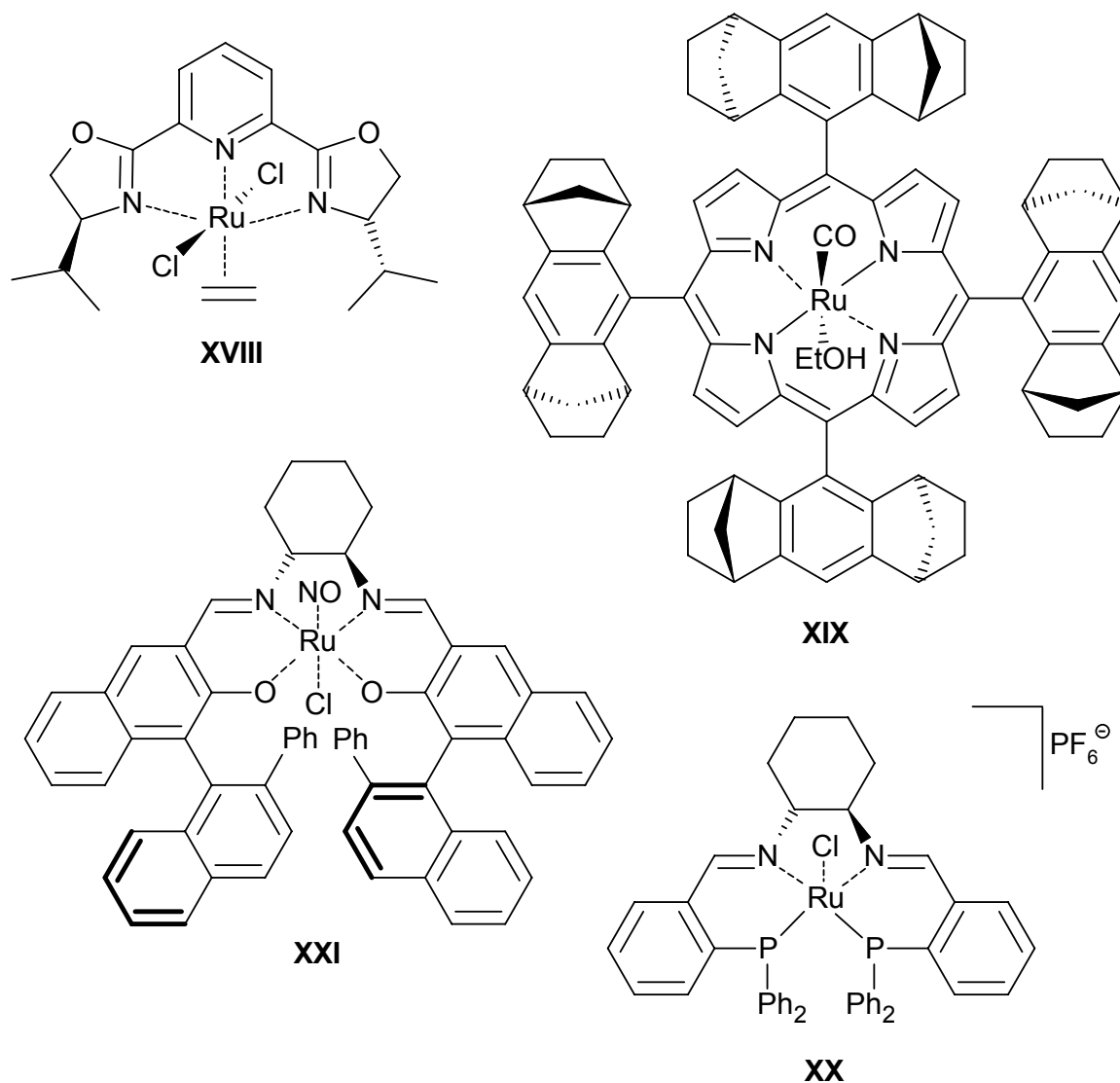


**Abb. 1-15:** Liganden mit hoher Diastereo- und/oder Enantioselektivität bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung.

Einige der oben angegebenen Liganden lassen sich auch direkt mit Ruthenium in der Cyclopropanierung einsetzen. Generell sind Rutheniumcarbenoide etwas weniger reaktiv als die Carbenoide von Kupfer oder Rhodium. Der erste sehr effektive Ruthenium-Katalysator wurde 1994 von NISHIYAMA vorgestellt.<sup>[52]</sup>

**Tab. 1-2:** Diastereo- und Enantioselektivitäten ausgewählter Katalysatoren bei der Rutheniumkatalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigsäurealkylester.

R	Katalysator	<i>trans</i> : <i>cis</i>	% ee <i>trans</i>	% ee <i>cis</i>	Lit.
<i>l</i> -Menthyl	<b>XVIII</b>	97 : 03	96 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>	80 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>	[52]
Et	<b>XIX</b>	97 : 03	98 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>	-	[53]
<i>t</i> Bu	<b>XX</b>	17 : 83	-	>99 % ee, 1 <i>R</i> ,2 <i>S</i>	[54]
<i>t</i> Bu	<b>XXI</b>	07 : 93	-	97 % ee, 1 <i>S</i> ,2 <i>R</i>	[55]

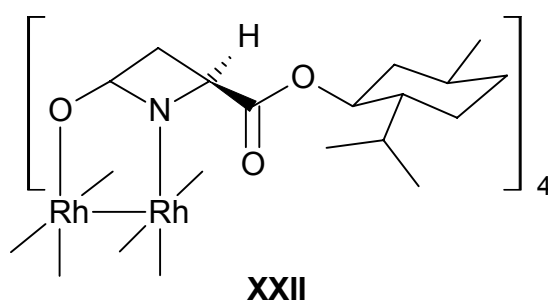


**Abb. 1-16:** Rutheniumkatalysatoren mit hohen Stereo- und Enantioselektivitäten bei der Cyclopropanierung.

Bei Betrachtung der Tabellen 1-1 und 1-2 fällt auf, daß fast alle Liganden die Bildung des thermodynamisch stabileren *trans*-Produktes katalysieren. Nur wenige Liganden führen zur Bildung des *cis*-Produktes. Eine herausragende Stellung nimmt dabei das von KATZUKI et al.

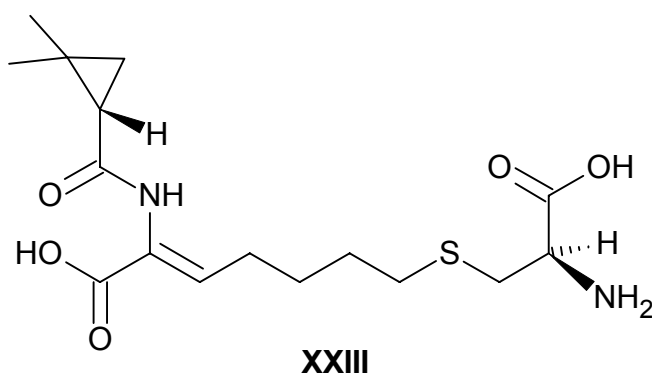
entwickelte Katalysatorsystem ein, welches auch oder vor allem mit Cobalt sehr *cis*-selektiv katalysiert.<sup>[55]</sup> So wird bei der Cobalt-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigsäure-*tert*-butylester und **XXI** als Ligand das *cis*-Produkt zu 98 % gebildet, bei einem Enantiomerenüberschuß von ebenfalls 98 %.<sup>[56]</sup>

Nicht unerwähnt bleiben sollten auch die zweikernigen Rhodiumkatalysatoren, von denen viele *trans*-selektiv sind, manche aber auch erhebliche *cis*-Selektivitäten aufweisen. Als Beispiel sei hier ein von DOYLE et al. entwickelter Katalysator **XXII** gezeigt.<sup>[57]</sup> Bei der Cyclopropanierung von 2,4,6-Trimethylstyrol mit Diazoessigsäure-*tert*-butylester und **XXII** als Liganden entstand zu 97 % das *cis*-Produkt mit einem Enantiomerenüberschuß von 97 %.



**Abb. 1-17:** Zweikerniger, *cis*-selektiver Rhodiumkomplex nach DOYLE.<sup>[57]</sup>

Daß die Entwicklung all dieser Katalysatoren nicht nur der Befriedigung intellektueller Herausforderungen dient, sondern auch einen praktischen Zweck hat, zeigt sich am Beispiel des Wirkstoffes Cilastatin (**XXIII**), bei dessen Synthese der Cyclopropanring durch Cyclopropanierung von Isobuten mit Diazoessigsäureethylester und dem Semicorrinliganden **IX** als Katalysator aufgebaut wurde.<sup>[58]</sup>



**Abb. 1-18:** Cilastatin (**XXIII**).

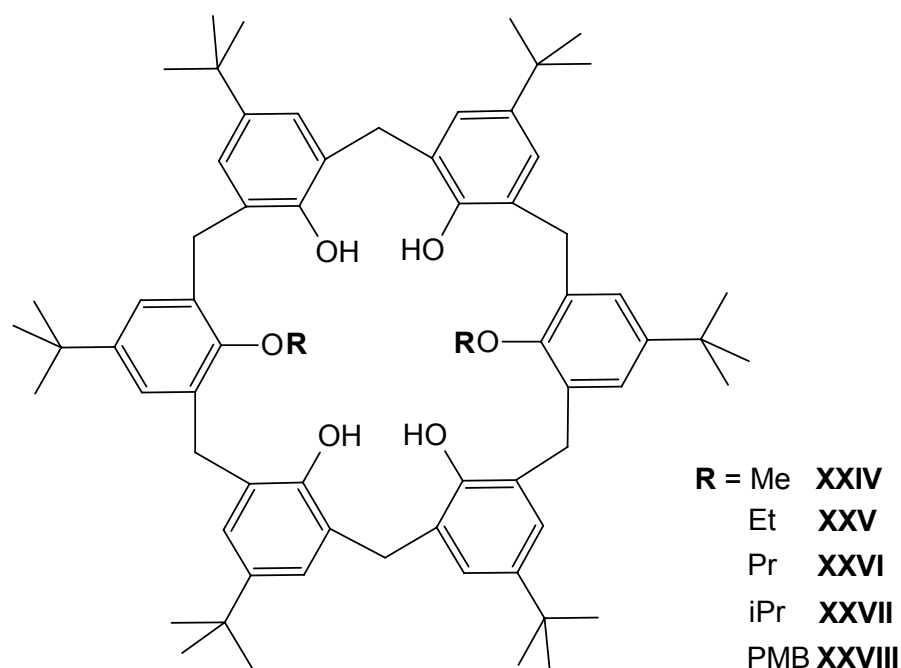
Cilastatin (**XXIII**) wird dem  $\beta$ -Lactam-Antibiotikum Imipenem zugesetzt, um dessen zu schnellen Abbau in den Nieren durch Dehydropeptidase zu verhindern. Obwohl es inzwischen

Hunderte von Katalysatoren für die Cyclopropanierung von Olefinen gibt, besteht nach wie vor die Herausforderung, bessere, einfachere, billigere und selektivere Katalysatoren, insbesondere *cis*-selektivere, zu entwickeln. Diese sollten ihre Eignung in der Cyclopropanierung auch an anderen Olefinen als dem in der Literatur meist verwendeten Standardreagenz Styrol unter Beweis stellen.

LÜNING und LÖFFLER haben erstmals die in Kap. 1.2 und 1.3 erwähnten Konkaven Phenanthroline auf Calixarenbasis in der metallkatalysierten Cyclopropanierung an unterschiedlichen Olefinen getestet. Die beschriebenen 1,10-Phenanthrolin-überbrückten *p-tert*-Butylcalix[6]arene zeichnen sich als Liganden durch eine deutliche *cis*-Selektivität aus.<sup>[16, 59]</sup> Für eine darüber hinaus enantioselektive Cyclopropanierung eignen sie sich jedoch nicht.

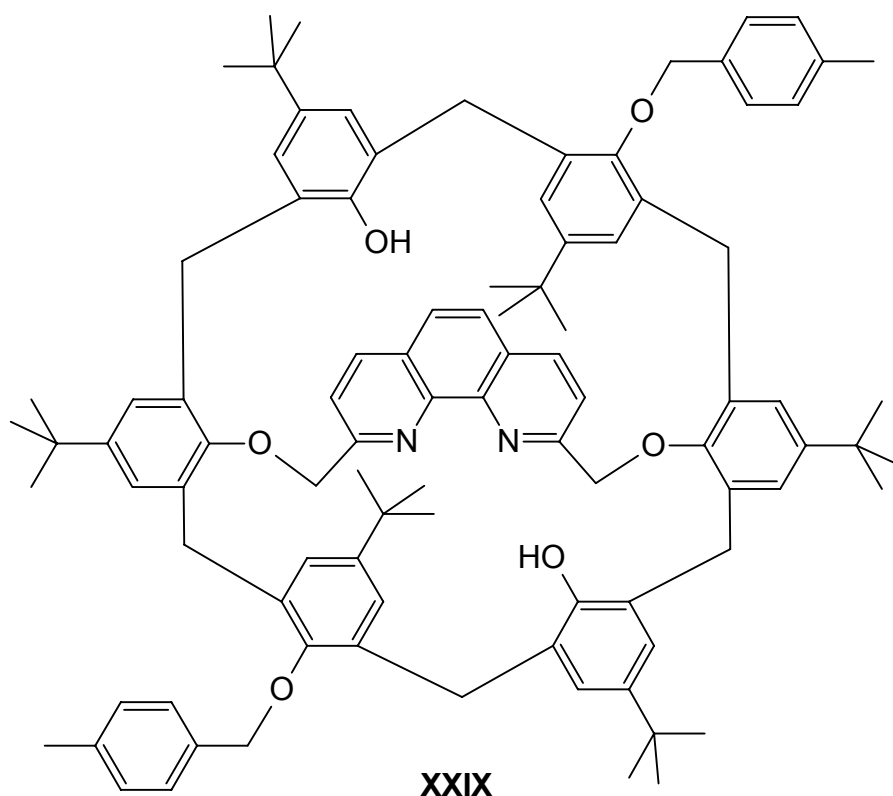
### 1.5 Chirale Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]arene

Das Ziel der eigenen Diplomarbeit bestand darin, die Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arene, die bereits von LÖFFLER erfolgreich in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung eingesetzt wurden,<sup>[16, 17, 32]</sup> derart zu erweitern, daß sie neben einer *cis*- auch eine Enantioselektivität aufweisen. Zu diesem Zweck wurden zunächst mehrere selektiv in A- und D-Position veretherte *p-tert*-Butylcalix[6]arene hergestellt. Die eingeführten Alkylreste waren Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl und *p*-Methylbenzyl.



**Abb. 1-19:** In A- und D-Position regioselektiv diveretherte *p-tert*-Butylcalix[6]arene.

Von den dialkylierten Calix[6]arenen ließ sich ausschließlich das benzylierte Derivat **XXVIII** erfolgreich mit 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin überbrücken. Bei den übrigen alkylierten Calixarenen entstanden bei der Überbrückung keine für weitere Reaktionen (Cyclopropanierung) ausreichenden Substanzmengen. Das dibenzylierte, Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **XXIX** wurde in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung eingesetzt und stellte dort seine *cis*-Selektivität unter Beweis. Der zur enantioselektiven Cyclopropanierung notwendige Schritt der Racematspaltung des als Enantiomergemisch entstehenden Calixarens **XXIX** gelang weder durch fraktionierende Kristallisation mit enantiomerenreinen chiralen Basen, noch durch Überführung in Diastereomere mit enantiomerenreinen chiralen Funktionalisierungsmitteln. Die Struktur des dibenzylierten, Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **XXIX** konnte insbesondere durch eine Einkristallröntgenstrukturanalyse eindeutig belegt werden. Ferner wurden noch NMR-Titrationen mit chiraalem Hilfsreagenz sowie Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt.



**Abb. 1-20:** Dibenzyliertes, Phenanthrolin-überbrücktes *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren **XXIX**.

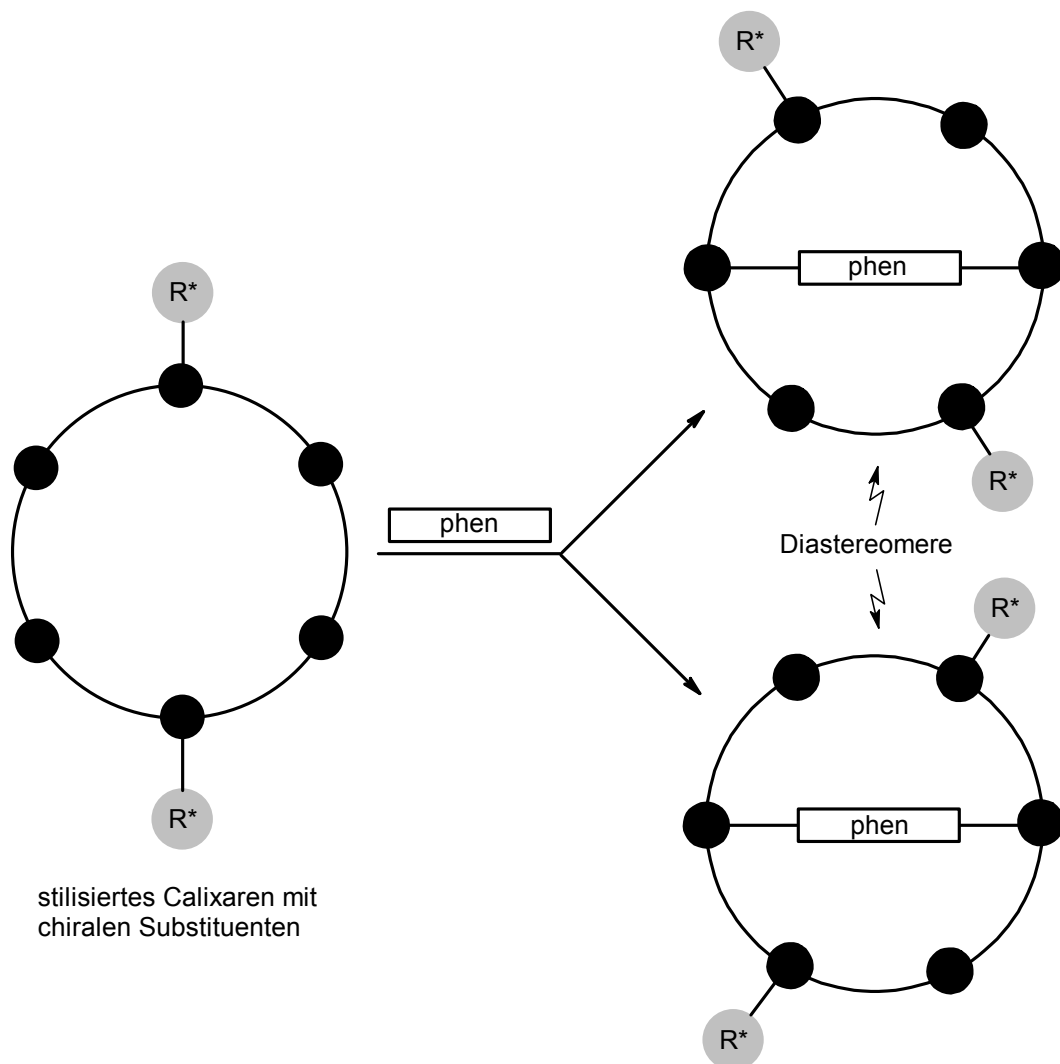
Die meisten Überbrückungsversuche erfolgten an dem dimethylierten Calixaren **XXIV** unter Variation der bei der Deprotonierung verwendeten Basen, der Reaktionsdauer, der Geschwindigkeit der Zugabe des Überbrückungsreagenzes und der Substratkonzentration. Die Vermutung, daß für das Mißlingen der Überbrückung des Dimethylethers **XXIV** ein komplexiertes

Kaliumion verantwortlich sein könnte, welches die regioselektive Alkylierung zum A,D-Dimethylether überhaupt erst ermöglicht, führte zu der Synthese von **XXIV** über drei Stufen, bei der keine Kalium-haltigen Substanzen eingesetzt wurden. Bei der Überbrückung dieses ohne die Verwendung Kalium-haltiger Substanzen hergestellten Dimethylethers konnten aber ebenfalls keine verwertbaren Substanzmengen isoliert werden.



## 2 AUFGABENSTELLUNG

Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]arene haben als Liganden in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung ihre *cis*-Selektivität mehrfach bewiesen.<sup>[16, 17, 32]</sup> Die Herausforderung dieser Arbeit bestand darin, die Calixarenliganden derart zu erweitern, daß sie neben einer Diastereo- auch eine Enantioselektivität aufweisen. Calix[6]arene, die mit einfachen Alkylresten in A- und D-Position funktionalisiert sind, liegen nach der Überbrückung mit Phenanthrolin als Racemat vor. Die Trennung der Enantiomere hat sich in der eigenen Diplomarbeit als schwierig bzw. unmöglich herausgestellt.<sup>[96]</sup> Dieses Problem sollte dadurch umgangen werden, daß die vor der Überbrückung in A- und D-Position eingeführten Substituenten ein Stereozentrum beinhalten. Sofern der eingeführte Substituent enantiomerenrein eingesetzt wird, sind die beiden aus der Überbrückung hervorgehenden Produkte zueinander diastereomer.



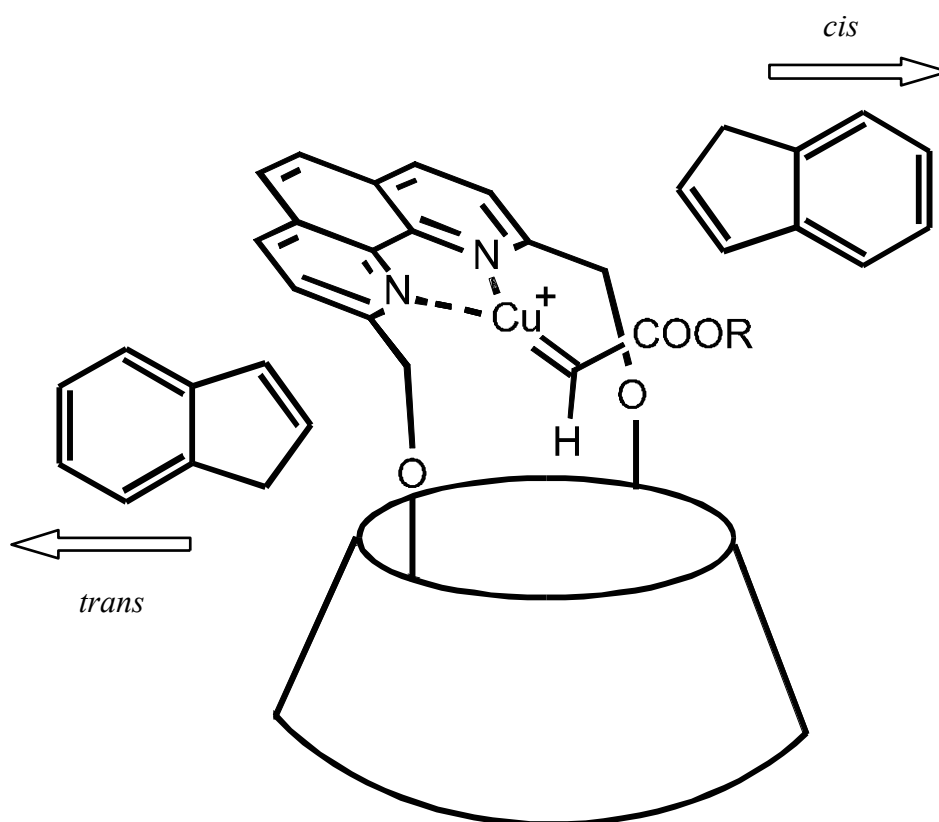
**Abb. 2-1:** Schematische Darstellung der Synthese zueinander diastereomerer Phenanthrolin-überbrückter Calix[6]arene.

Dadurch sollten sie sich in ihren physikalischen Eigenschaften voneinander unterscheiden und durch fraktionierende Kristallisation oder Chromatographie trennbar sein.

Die getrennten Diastereomere sollten in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung eingesetzt werden. Dabei sollten sie möglichst

- ihre Diastereoselektivität zugunsten der *cis*-Produkte nicht verloren haben und
- je nach eingesetztem Diastereomer als Katalysatorligand eines der beiden möglichen Enantiomere der *cis*- oder *trans*-Cyclopropanierungsprodukte bevorzugt bilden.

Diastereoselektivität wird aufgrund folgender Überlegung erhofft:

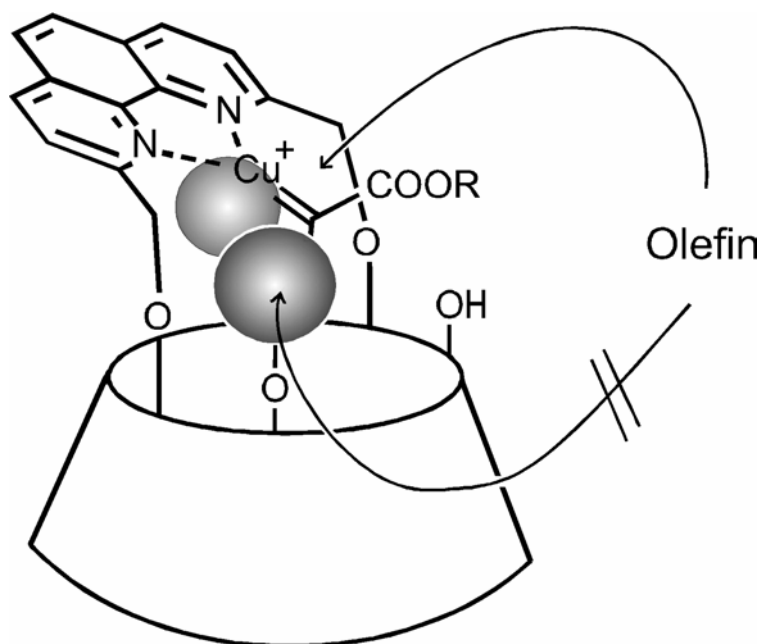


**Abb. 2-2:** Schematische Darstellung des  $\text{Cu}^+$ -Carben-Komplexes eines Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens. Der Angriff des Olefins (hier Inden) von unterschiedlichen Seiten führt zu diastereomeren Cyclopropanierungsprodukten.

In dem in Abb. 2-2 abgebildeten Kupfer(I)-Komplex des überbrückten Calix[6]arens nimmt die Phenanthrolinbrücke vermutlich eine abgewinkelte Konformation ein.<sup>[59]</sup> Dadurch ist die Annäherung eines Olefins an das Carbenoid von der Rückseite, wie auch von unten durch den Calixarenring, was zu einem *trans*-Produkt führen würde, eher unwahrscheinlich.

Der erhofften Enantioselektivität liegt die Überlegung zugrunde, daß, neben der Abschirmung durch den Calixarenring, eine zusätzliche Abschirmung des Kupfercarbenoids durch Substitu-

enten am *narrow-rim* die Annäherung eines Olefins von nur einer Seite (von links oder rechts) begünstigt (Abb. 2-3).



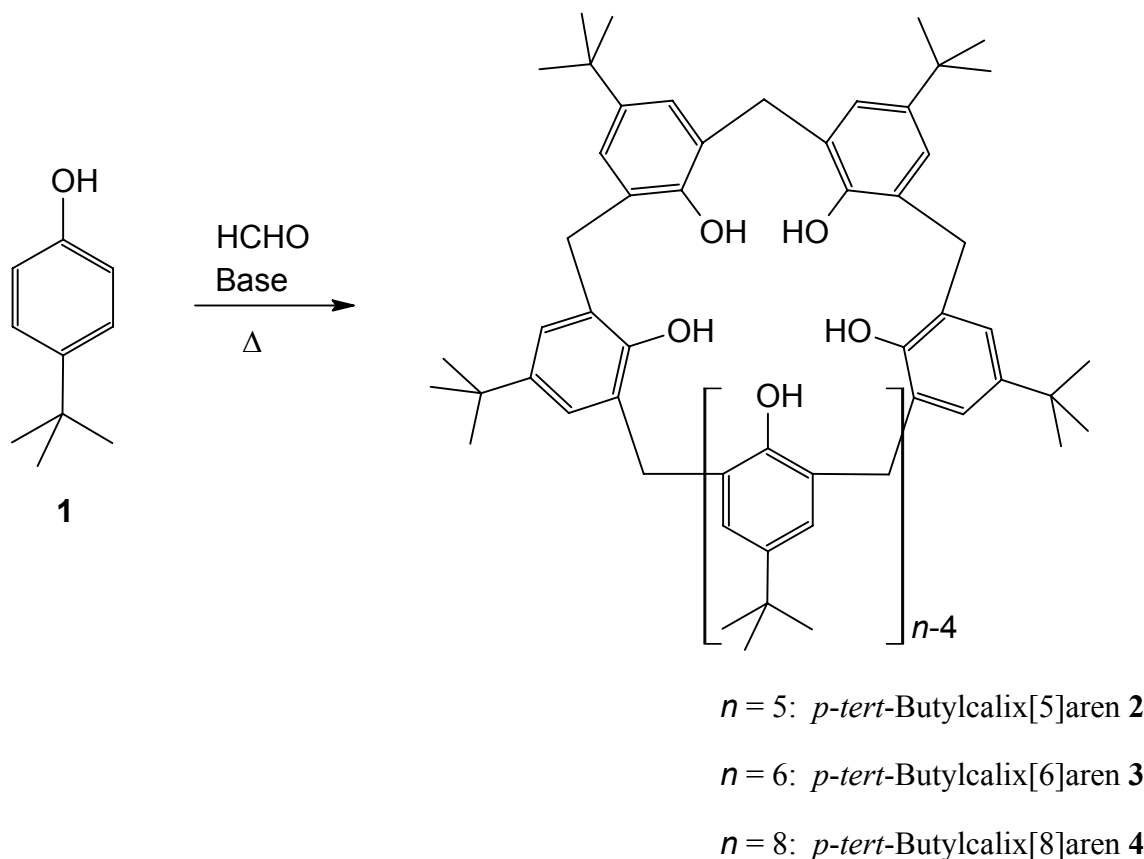
**Abb. 2-3:** Carbenoid-Zwischenstufe eines  $C_2$ -chiralen Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens, die zu einer Enantioselektivität bei der Cyclopropanierung von Olefinen führen könnte. Das Calix[6]aren ist schematisch dargestellt.

Phenanthrolin-überbrückte Calixarene anderer Ringgröße sind bislang nicht bekannt, doch sie sollten sich prinzipiell ebenfalls als Liganden in der Cyclopropanierung eignen. Daher bestand eine weitere Aufgabe darin, Calix[5]aren und Calix[8]aren mit Phenanthrolin zu überbrücken und die resultierenden Bimakrocyclen als Liganden in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung zu testen.

### 3 SYNTHESEN

#### 3.1 Synthese der Calixarene

Als Voraussetzung, zu höher funktionalisierten Calixarenen zu gelangen, war als Grundschrift die Synthese der einfachen, an den Hydroxylgruppen nicht weiter funktionalisierten *p*-*tert*-Butylcalix[*n*]arene erforderlich. Das Reaktionsprinzip ist bei sämtlichen Calix[*n*]arenen identisch. Das Monomer *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) wird von einer starken Base deprotoniert, und die im aromatischen Ring delokalisierte negative Ladung greift nucleophil das Carbonylkohlenstoffatom von Formaldehyd an. So kommt es durch Reaktion mit weiteren *p*-*tert*-Butylphenolmolekülen zur Bildung von Oligomeren, aus denen letztlich durch intramolekularen Ringschluß die Calixarene hervorgehen. Der Verdienst von GUTSCHE et al. besteht darin, die exakten Reaktionsbedingungen ermittelt zu haben, unter denen jeweils eine Calixarengröße stark bevorzugt gebildet wird, sowie in der Ermittlung der Aufarbeitungsbedingungen, mit denen das gewünschte Calixaren in reiner Form isoliert werden kann.<sup>[60, 61, 62, 63]</sup>



**Abb. 3-1:** Synthese von *p*-*tert*-Butylcalix[*n*]aren.

Die Reaktionsbedingungen zur Bildung der Calixarene unterscheiden sich in der deprotonierenden Base (Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid), in der Art des Formaldehyds (Formalin,

Paraformaldehyd), den zum Erreichen der nötigen Reaktionstemperatur hochsiedenden Lösungsmitteln (Xylol, Tetralin, Diphenylether) sowie in der Reaktionsdauer und in der Aufarbeitung.

Das bedeutendste aller Calixarene ist das auch als „dreidimensionaler Benzolring“ bezeichnete Calix[4]aren. Es ist das thermodynamisch stabilste Calixaren und wird daher bei sehr hoher Temperatur (260 °C) in Diphenylether mit Natriumhydroxid als Base hergestellt.<sup>[60]</sup> Im folgenden werden die Synthesen der in dieser Arbeit verwendeten Calixarene vorgestellt.

### 3.1.1 *p*-tert-Butylcalix[5]aren (2)

Betrachtet man die Zahl der Veröffentlichungen mit *p*-tert-Butylcalix[5]aren (2), so muß man dieses als eines der weniger bedeutsamen Calixarene einstufen (Diagramm 1-2). Bei der Synthese wird *p*-tert-Butylphenol (1) mit Paraformaldehyd unter Anwesenheit von Kaliumhydroxid als starke Base in Tetrahydronaphthalin zur Reaktion gebracht.<sup>[61]</sup> Das Reaktionstemperaturprogramm (erst 90 Minuten bei 80 °C, dann zehn Minuten bei 180 °C und anschließend drei Stunden bei 160 °C) ist so gewählt, daß der Anteil des nur als Nebenprodukt gebildeten Calix[5]arens 2 relativ groß ist. Bei der Aufarbeitung macht man sich für die Isolierung des gewünschten Produktes die unterschiedliche Löslichkeit von *p*-tert-Butylcalix[5]aren (2) im Vergleich zu den als Hauptprodukt gebildeten geradzahligen Calixarenen zunutze. Ungeradzahlige Calixarene sind in der Regel in den meisten Lösungsmitteln besser löslich als geradzahlige. Vermutlich ist dieser Umstand darauf zurückzuführen, daß geradzahlige Calixarene eine regelmäßige Kristallstruktur bilden, welche beim Lösen einen Aufbruch durch Solvensmoleküle erschwert. Während der Synthese des *p*-tert-Butylcalix[5]arens (2) muß laut Vorschrift nach 90 min Rühren bei 80 °C in möglichst kurzer Zeit die Reaktionstemperatur auf 180 °C erhöht werden.<sup>[61]</sup> Dies war wegen der niedrigen Leistung des verwendeten Heizrührers nur sehr schleppend möglich. Der Einsatz eines leistungsfähigeren Heizpilzes kam nicht in Frage, da mit diesem ein genaues Einhalten der Reaktionstemperatur nicht möglich gewesen wäre. Zwar konnte *p*-tert-Butylcalix[5]aren (2) lediglich mit einer Ausbeute von 9 % dargestellt werden, doch stellte dies wegen der Zuverlässigkeit der Synthese und des preiswerten Ausgangsmaterials kein Problem dar. Möglicherweise liegt in der zu geringen Aufheizrate die Ursache für die deutlich unter der Literatursausbeute (16 %) liegende eigene Ausbeute.

### 3.1.2 Calix[5]aren (5)

Der erste Schritt auf dem Weg zur Synthese am *wide-rim* funktionalisierter Calixarene ist die Abspaltung der *para*-ständigen *tert*-Butylgruppen. Zur Abspaltung wurde *p-tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) in Toluol mit Aluminiumchlorid 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Diese Abspaltung ist die Rückreaktion der reversiblen Friedel-Crafts-Alkylierung. Das in großem Überschuß vorliegende Toluol wird dabei anstelle des Calixarens alkyliert. Die literaturbekannte Synthese gelang mit 42 % Ausbeute.<sup>[64]</sup>

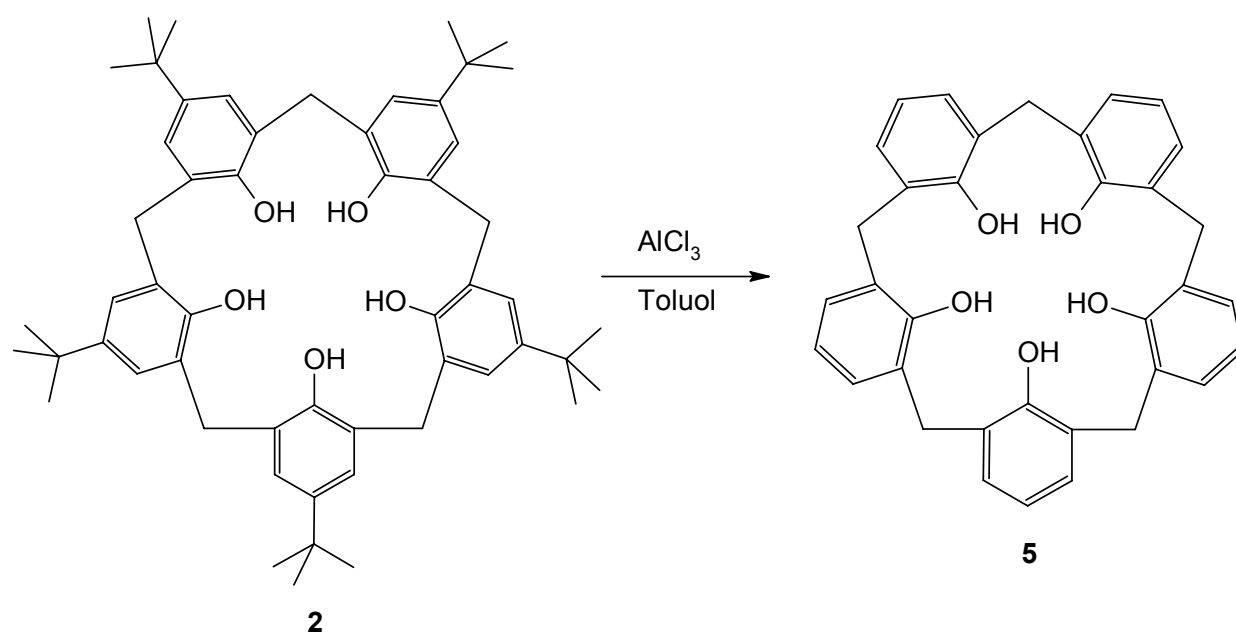


Abb. 3-2: De-*tert*-butylierung von *p-tert*-Butylcalix[5]aren (**2**).

### 3.1.3 *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**)

Bei der Synthese des in dieser Arbeit überwiegend verwendeten Calix[6]arens wurde *p-tert*-Butylphenol (**1**) mit Formalinlösung unter Zugabe von 0.34 Äquivalenten Kaliumhydroxid zum gewünschten Produkt **3** kondensiert. Die Kaliumionen bewirken durch einen Templat-effekt, daß unter exakter Einhaltung der Reaktionsbedingungen fast ausschließlich Calix[6]aren **3** entsteht und nicht das oft als Nebenprodukt anfallende Calix[4]- bzw. Calix[8]aren **4**. Bei der Durchführung der Reaktion wurde besonders großer Wert darauf gelegt, das bei der Kondensationsreaktion entstandene und das in der Formalinlösung enthaltene Wasser schnell aus dem Reaktionsansatz zu entfernen. Dies konnte durch schnelles Erhitzen zum Sieden in der zweiten Phase der Synthese erzielt werden, unter Zuhilfenahme eines Wasserabscheiders für leichte Lösungsmittel, einer Heißluftpistole und durch einen steti-

gen Stickstoffstrom, der das bei der Reaktion entstandene Wasser rasch aus dem Reaktionskolben entfernte. Die Abwesenheit des unter kinetischer Kontrolle gebildeten *p-tert*-Butylcalix[8]arens (**4**) bzw. des unter thermodynamischer Kontrolle entstehenden *p-tert*-Butylcalix[4]arens konnte durch vielerlei Methoden sichergestellt werden. Zum einen unterscheiden sich die verschiedenen Calix[*n*]arene in ihrem Laufverhalten im Dünnschichtchromatogramm, zum anderen besitzen die Protonen der jeweiligen Hydroxylgruppen charakteristische Signallagen im <sup>1</sup>H-NMR. Durch die chemische Verschiebung, wie auch durch entsprechende Integration der Hydroxyprotonen lassen sich nebeneinander vorliegende Calix[*n*]arene qualitativ wie quantitativ unterscheiden. HPLC und Massenspektroskopie können ebenfalls zur Reinheitsüberprüfung herangezogen werden. Glücklicherweise wurde **3** stets in reiner Form erhalten, so daß eine aufwendige chromatographische Reinigung des mit 68 % Ausbeute erhaltenen Produktes nicht erforderlich war.

**Tab. 3-1:** Signallagen der Hydroxyprotonen der vier wichtigsten *p-tert*-Butylcalix[*n*]arene im <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).

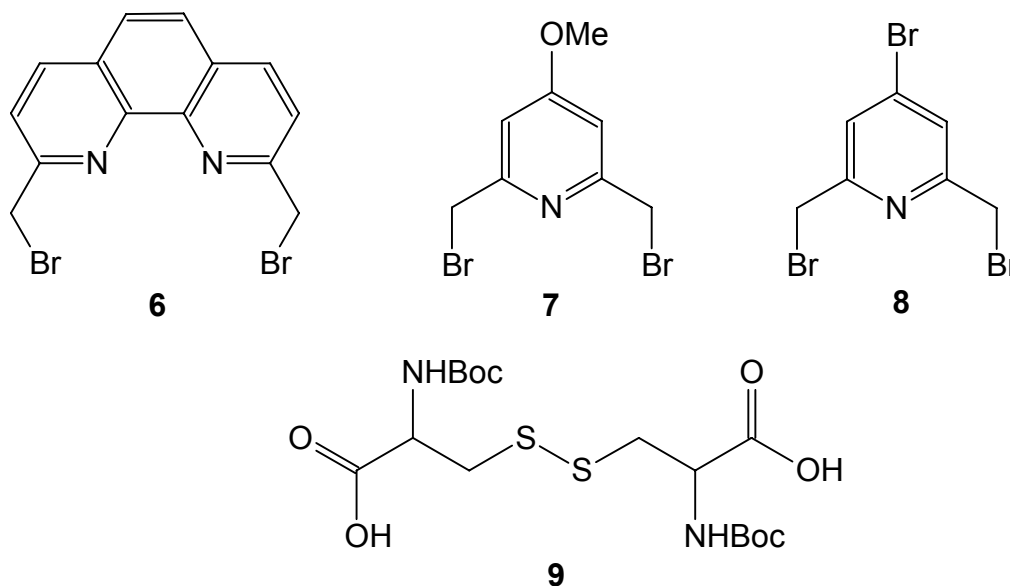
<i>p-tert</i> -Butylcalix[ <i>n</i> ]aren	Signallage OH [ppm]
4	9.60
5	8.66
6	10.53
8	9.64

### 3.1.4 *p-tert*-Butylcalix[8]aren (**4**)

Dieses kinetisch stabile Calixaren wurde wie *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) durch Reaktion von *p-tert*-Butylphenol (**1**) mit Formalinlösung in Xylol unter Rückfluß gebildet.<sup>[63]</sup> Als Base kam jedoch nicht Kaliumhydroxid sondern Natriumhydroxid zum Einsatz. Nach einer Reaktionsdauer von etwa vier Stunden konnte das aus acht Phenoleinheiten bestehende Calixaren **4** mit 57 % Ausbeute isoliert werden.

### 3.2 Synthese der Brückenbausteine

In dieser Arbeit wurden Calixarene mit unterschiedlichen Bausteinen überbrückt. Namentlich sind dies 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**), 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**7**), 4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (**8**) und *N,N'*-Bis(butyloxycarbonyl)-cystin (**9**).



**Abb. 3-3:** In dieser Arbeit verwendete Brückenbausteine.

Während **9** kommerziell erhältlich ist, war es erforderlich, die übrigen Substanzen zu synthetisieren. In diesem Kapitel sollen die Synthesen dieser Heteroaromaten vorgestellt werden.

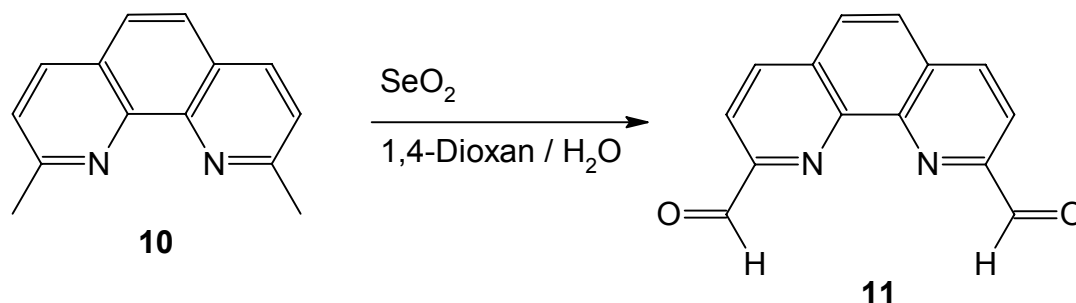
#### 3.2.1 Synthese der Phenanthrolinbrücke

Bei der Synthese von 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) konnte die in der Literatur mit 20 % Ausbeute angegebene direkte NBS-Bromierung nach MUKKALA et al.<sup>[65]</sup> schon von LÖFFLER nicht nachvollzogen werden,<sup>[17]</sup> ebensowenig wie die vierstufige Synthese von 2,9-Bis(chlormethyl)-1,10-phenanthrolin nach NEWKOME et al.<sup>[66]</sup> Als sehr zuverlässig hat sich die in der Literatur häufig zitierte, 1981 vorgestellte Synthese nach DEADY et al. erwiesen, wengleich die Ausbeute über alle drei Stufen maximal 35 % beträgt.<sup>[67]</sup>



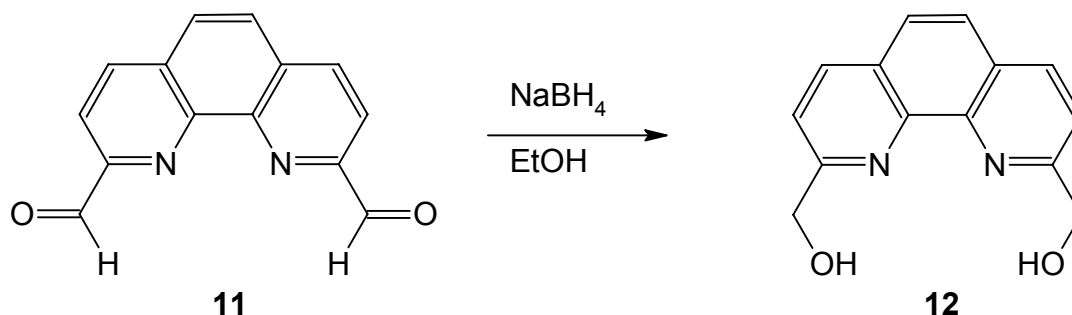
### 3.2.1.1 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (11)

Die Synthese des Dicarbaldehyds **11** erfolgte durch Selendioxidoxidation von Neocuproin (**10**) in Dioxan mit einer Ausbeute von 49 %.<sup>[68, 69]</sup>



**Abb. 3-4:** Oxidation von Neocuproin (**10**) zum Dialdehyd **11**.

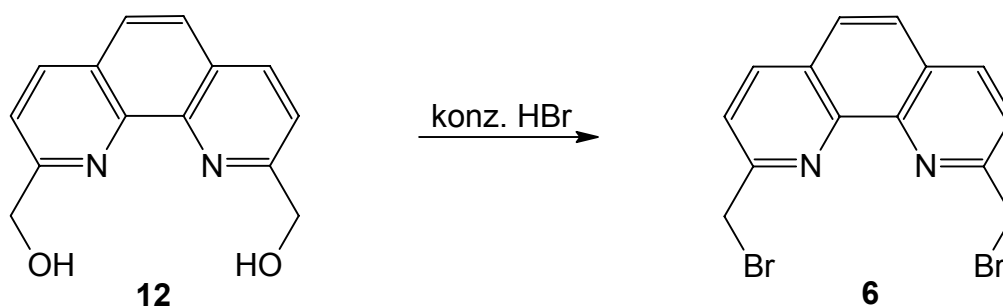
Obwohl laut Vorschrift<sup>[67]</sup> dem 1,4-Dioxan 4 % Wasser zugesetzt werden sollten, wurde es zunächst über Natrium getrocknet. Die Destillation dient zum einen der Reinigung und Trocknung, da das Dioxan bei der Reaktion einen definierten Wassergehalt haben sollte, und nicht bekannt war, wieviel Wasser in dem mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren Dioxan enthalten war. Zum anderen dient die Destillation mit Natrium als Trocknungsmittel der Reduktion der von cyclischen Ethern besonders leicht gebildeten Peroxide. Nach einer Modifikation von ROSS wurde die Neocuproinlösung nicht bei Raumtemperatur zur Selendioxidlösung zugetropft,<sup>[68]</sup> sondern während langsamen Erhitzens auf 40 °C.<sup>[69]</sup> Nach 90 min Rückfluß wurde der heiße Reaktionsansatz durch ein aufgeheiztes Kieselgurpolster filtriert und der ausgefallene Niederschlag unmittelbar nach Erkalten des Filtrats abgesaugt, denn es zeigte sich, daß bei längerem Stehen ein Großteil des kolloidal gelösten Selen ausfällt. Auf ein Einengen des Filtrats, um weiteres Produkt zur Kristallisation zu bringen, wurde verzichtet, weil dieses stets stark mit Selen verunreinigt war. Ebenso wurde auf den besonders ausbeutezehrenden letzten Reinigungsschritt (Umkristallisieren aus Dimethylformamid) verzichtet.

**3.2.1.2 2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (12)****Abb. 3-5:** Reduktion des Dialdehyds **11** zum Diol **12**.

Die Darstellung von 2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (**12**) gelang in 61 % Ausbeute durch Reduktion des Dicarbaldehyds **11** mit Natriumborhydrid in trockenem Ethanol.<sup>[68, 69]</sup> Auch diese Synthese wurde gegenüber der Literaturvorschrift modifiziert. Nach Kristallisation des Produktes aus Wasser wurde es nicht abfiltriert, sondern durch Abdekantieren vom ebenfalls ausgefallenen Selen getrennt. Die Produktkristalle sind in der Regel relativ groß und damit bedeutend schwerer als der feine Selenschlamm, welcher durch Umschwenken der Lösung leicht aufwirbelt und abgegossen werden kann. Auf ein weiteres Umkristallisieren aus Wasser wurde zur Ausbeutesteigerung verzichtet, da die Produktkristalle eine für die nächste Synthese ausreichende Qualität besaßen.

**3.2.1.3 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (6)**

Der letzte Schritt auf dem Weg zur Synthese des Brückenbausteins 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) erfolgte mit 60 % Ausbeute durch nucleophile Substitution der Hydroxylgruppen des Hydroxymethylphenanthrolins **12** durch Bromidionen. Diese Substitution wurde durch zweistündiges Erhitzen einer Lösung von **12** in konzentrierter Bromwasserstoffsäure erreicht.

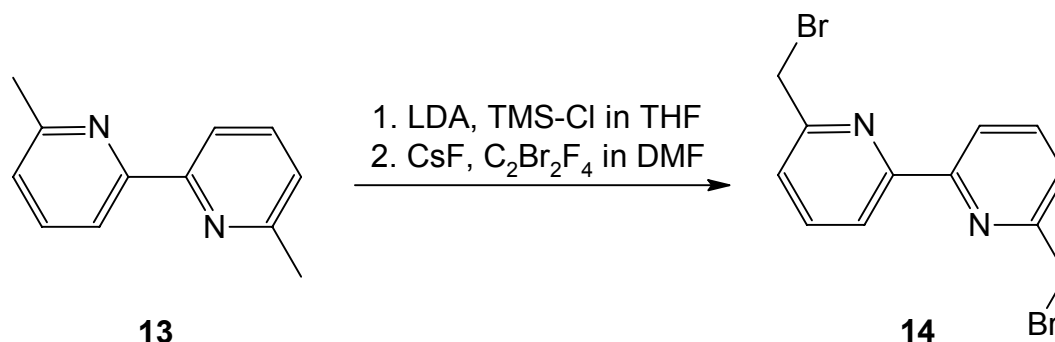
**Abb. 3-6:** Bromierung des Diols **12** durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure.

Bei der säulenchromatographischen Reinigung des Rohproduktes wurde endgültig das über alle drei Stufen mitgeschleppte Selen entfernt. Leider ist das Bromid **6** nicht unbegrenzt haltbar, weswegen es meist innerhalb weniger Tage nach der Synthese in einer Überbrückungsreaktion eingesetzt wurde. Um eine vorzeitige Zersetzung von **6** zu verhindern, wurde die Aufarbeitung und Lagerung unter Argon vorgenommen.

### 3.2.1.4 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) nach EGGERT

In seiner Dissertation hat EGGERT einen neuen Syntheseweg zum 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) entwickelt, der in dieser Arbeit nachvollzogen wurde und daher vorgestellt werden soll.<sup>[70]</sup>

In der Synthese von 4,4'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin (**14**) nach FRASER et al. wird im ersten Schritt 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (**13**) mit Lithiumdiisopropylamid und Trimethylsilylchlorid umgesetzt, und im zweiten Schritt werden die eingeführten Silylgruppen durch Bromid ersetzt.<sup>[71]</sup>



**Abb. 3-7:** Synthese von 4,4'-Bis(bromomethyl)-2,2'-bipyridin (**14**) nach FRASER et al.<sup>[71]</sup>

Inspiriert durch diesen Syntheseweg versuchte EGGERT, die gleiche Reaktion auf Neocuproin (**10**) zu übertragen.

### 3.2.1.5 2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**15**)

Dabei stellte sich schnell heraus, daß die Reaktionsbedingungen nicht einfach übernommen werden konnten. Eingeführte Trimethylsilylgruppen erwiesen sich als zu instabil, bzw. es kam zu Mehrfachsilylierungen. *tert*-Butyldimethylsilylgruppen waren dagegen so stabil, daß sie sich durch Bromidionen nicht substituieren ließen. Mit einer Ausbeute von 90 % führte letztlich der Einsatz von Triethylsilylchlorid als Silylierungsreagenz zum Erfolg.<sup>[70]</sup>

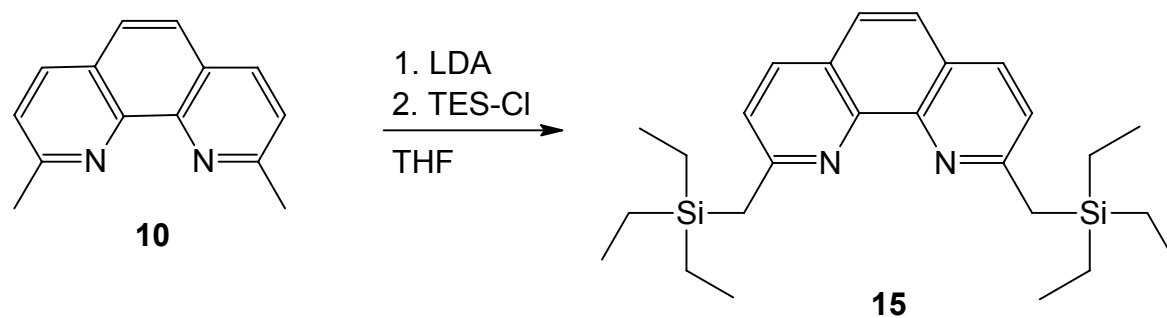


Abb. 3-8: Silylierung von Neocuproin (10) mit Triethylsilylchlorid.

### 3.2.1.6 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (6)

Das zweifach silylierte Phenanthrolin **15** konnte durch Substitution der Silylgruppen mit Dibromtetrafluorethan als Bromquelle in das Dibromid **6** überführt werden.

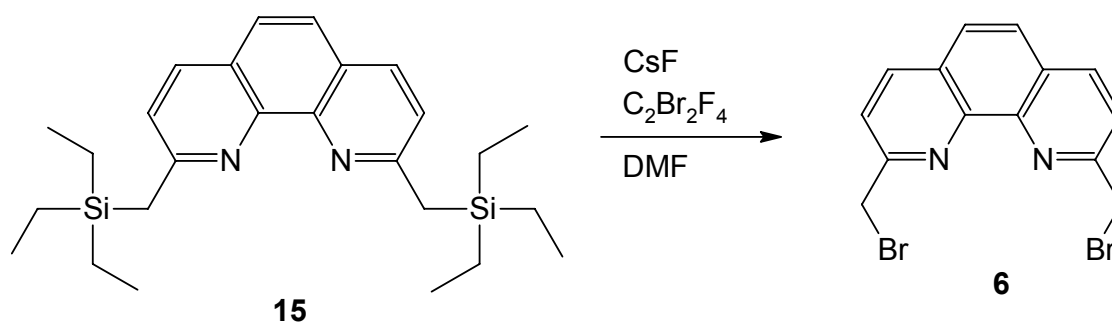


Abb. 3-9: Austausch der Silylgruppen in **15** durch Brom.

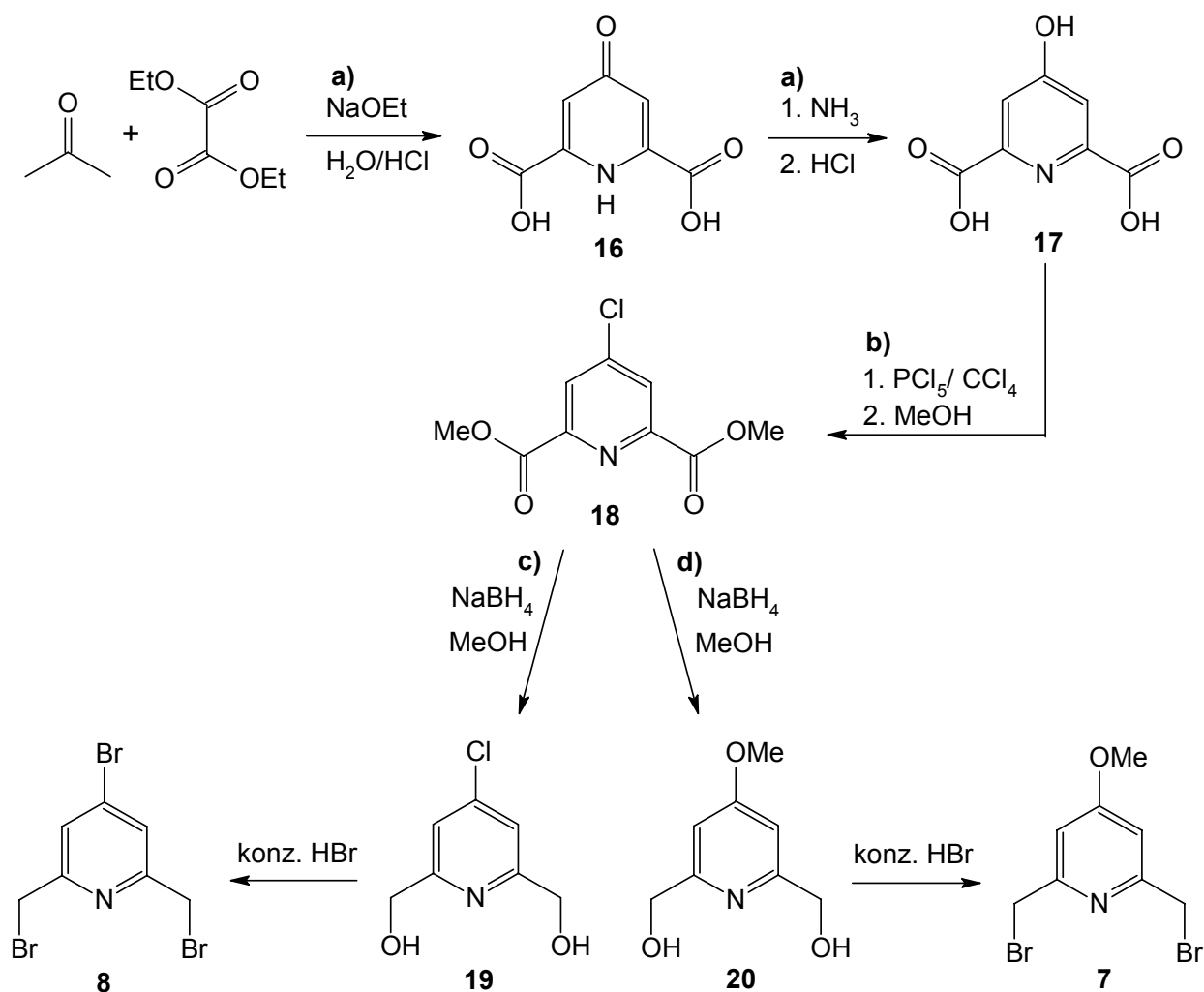
Der Einsatz von Ultraschall verkürzte die Reaktionszeit dabei von 18 auf 2 Stunden. Bei dieser Stufe konnte die von EGGERT erreichte Ausbeute (71 %) <sup>[70]</sup> jedoch nicht erzielt werden (35 %). Dies ist hauptsächlich darauf zurückzuführen, daß beim Umkristallisieren aus Dimethylformamid das Produkt nur sehr unvollständig ausfiel. Erneutes Einengen der Mutterlauge und Aufnahme in Dimethylformamid zwecks Ausfällen durch Zugabe von Wasser führte nur dazu, daß das Produkt ausölte. Sämtliche Versuche, die gewünschte Substanz zur Kristallisation zu bringen, blieben erfolglos.

### 3.2.2 Synthese der Pyridinbrücken

Die Synthesen der Pyridinbrückenbausteine sind allesamt literaturbekannt, wurden an manchen Stellen jedoch leicht abgewandelt. Abb. 3-10 gibt das Syntheschema wieder, nach dem 4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (**8**) und 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**7**) hergestellt wurden.

#### 3.2.2.1 Chelidamsäure (**17**)

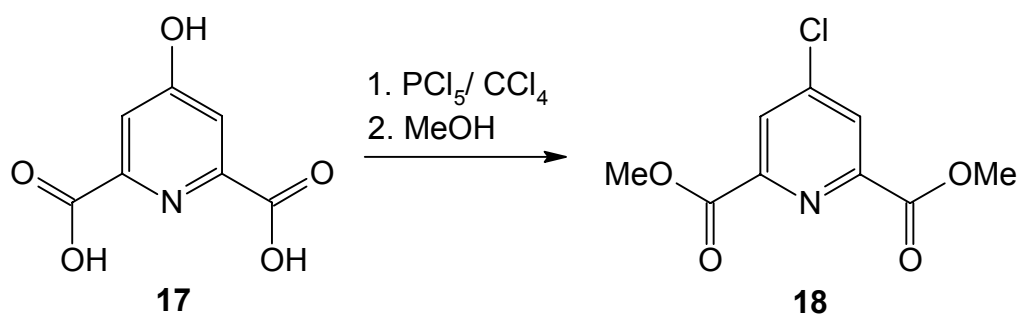
Chelidamsäure (**17**) war in ausreichender Menge vorhanden und wurde ursprünglich nach einer Vorschrift von RIEGEL et al. synthetisiert, nach der Aceton mit Diethyloxalat und Natriumethanolat umgesetzt wird.<sup>[72]</sup>



**Abb. 3-10:** Schema zur Synthese der Pyridinbrückenbausteine **7** und **8**. a) nach RIEGEL et al.<sup>[72]</sup>, b) nach MARKEES et al.<sup>[73]</sup>, c) nach LÜNING et al.<sup>[74]</sup>, d) nach LÜNING et al.<sup>[75]</sup>

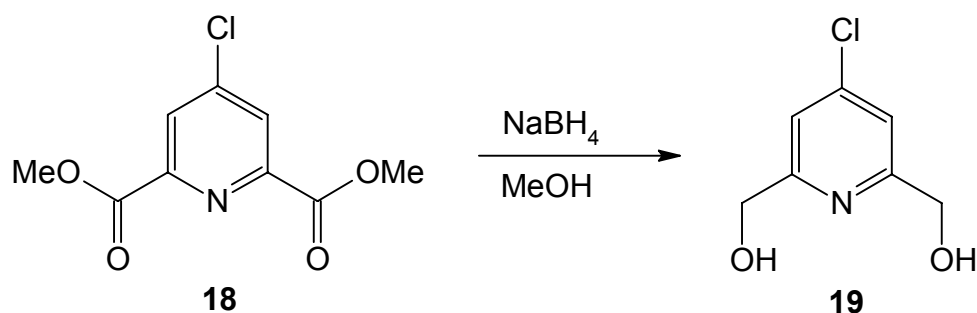
Nach wäßriger Aufarbeitung mit Salzsäure entsteht zunächst Chelidonsäure (**16**). Diese wird dann in einer weiteren Stufe mit konzentrierter Ammoniaklösung und in einem zweiten Schritt mit konzentrierter Salzsäure zu Chelidamsäure (**17**) umgesetzt. Wegen der Zuverlässigkeit und weil die Ausgangsmaterialien sehr günstig sind, eignet sich diese Synthese ausgezeichnet als Praktikumspräparat.

### 3.2.2.2 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (**18**)



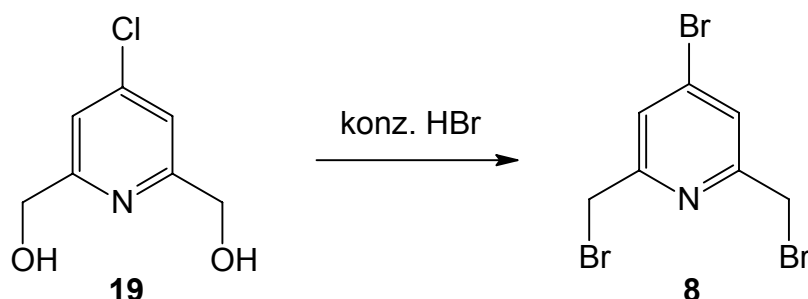
**Abb. 3-11:** Umsetzung von Chelidamsäure (**17**) zu 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (**18**)

Chelidamsäure (**17**) konnte nach einer Vorschrift von MARKEES et al. in den Methylester **18** überführt werden.<sup>[73]</sup> Dazu wurde die Chelidamsäure (**17**) in Tetrachlormethan mit Phosphor-pentachlorid zum Rückfluß erhitzt. Zum einen wurde dadurch die Hydroxylgruppe in 4-Position des Pyridins gegen ein Chloratom ausgetauscht, zum anderen wurden die Carboxylgruppen in die entsprechenden Säurechloride überführt. Das intermediär entstandene 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredichlorid wurde jedoch nicht isoliert, sondern in wasserfreiem Methanol unter Rückfluß mit 64 % Ausbeute direkt zum Dicarbonsäuredimethylester **18** umgesetzt. Dieser bildete das Ausgangsmaterial für die Synthese der beiden Pyridinbrückenbausteine **7** und **8**.

3.2.2.3 4-Chlor-2,6-bis(hydroxymethyl)pyridin (**19**)

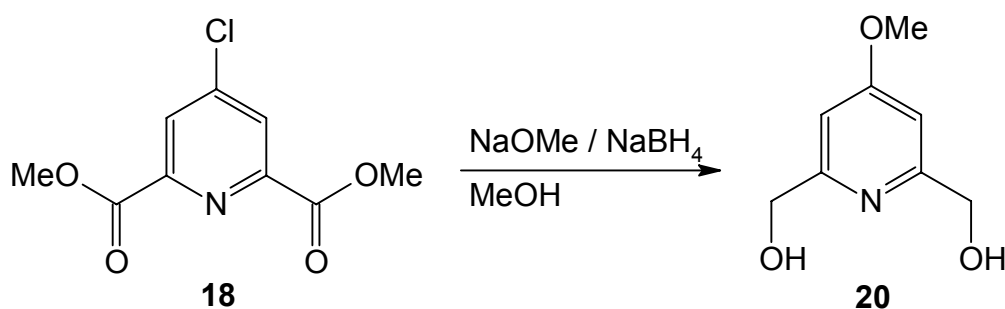
**Abb. 3-12:** Reduktion des Dicarbonsäuredimethylesters **18** zum Diol **19**.

Mit 87 % Ausbeute ließ sich der Dimethylester **18** durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Methanol zum Diol **19** reduzieren. Dabei blieb das Chloratom in der 4-Position des Pyridins unangetastet. Das Diol **19**, welches eine relativ gute Wasserlöslichkeit besitzt, konnte durch mehrtägige Extraktion mit Chloroform an einem Perforator für schwere Lösungsmittel aus der wäßrigen Phase extrahiert und gereinigt werden.

3.2.2.4 4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (**8**)

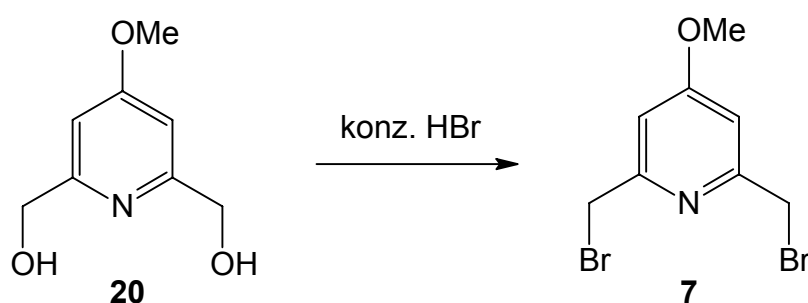
**Abb. 3-13:** Überführung des Diols **19** in 4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (**8**)

Durch mehrstündiges Erhitzen des Diols **19** in konz. Bromwasserstoffsäure wurden die Hydroxylgruppen gegen Brom ausgetauscht. Der große Überschuss an Bromidionen in der stark sauren Lösung bewirkte auch eine *ipso*-Substitution des Chloratoms in der 4-Position des Pyridins gegen ein Bromatom. Da dieser Austausch nach acht Stunden Erhitzen zum Rückfluß jedoch nicht vollständig war, mußte das Rohprodukt erneut mit konz. Bromwasserstoffsäure versetzt und zwei Tage zum Rückfluß erhitzt werden. Der quantitative Austausch wurde massen- und NMR-spektroskopisch verifiziert. Die Synthese gelang mit 54 % Ausbeute.

3.2.2.5 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (**20**)

**Abb. 3-14:** Reduktion des Diesters **18** zum Diol **20** bei gleichzeitigem Austausch des Chloratoms gegen eine Methoxygruppe.

Wie schon bei der Reduktion des Diesters **18** zum Diol **19** wurde auch bei dieser Synthese Natriumborhydrid in Methanol als Reduktionsmittel eingesetzt. Der entscheidende Unterschied zu der in Kap. 3.2.2.3 beschriebenen Synthese liegt darin, daß vor der Zugabe des Diesters **18** der Methanollösung ein Äquivalent Natrium zugefügt wurde. Die Nucleophilie der daraus entstandenen Methanolationen ist ausreichend, um in einer *ipso*-Substitution das Chloratom in 4-Position zu ersetzen. Auch bei der Synthese dieses Diols mußte das Produkt aus der wäßrigen Phase mit Chloroform und einem Perforator für schwere Lösungsmittel drei Tage extrahiert werden (77 % Ausbeute).

3.2.2.6 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**7**)

**Abb. 3-15:** Synthese von 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**7**) aus dem Diol **20** in konz. Bromwasserstoffsäure.

Analog zur Synthese des Dibromids **8** wurde das Diol **20** in konz. Bromwasserstoffsäure mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisation konnte das Produkt durch Umkristallisieren aus Chloroform/Cyclohexan mit 42 % Ausbeute rein erhalten werden.<sup>[76]</sup>



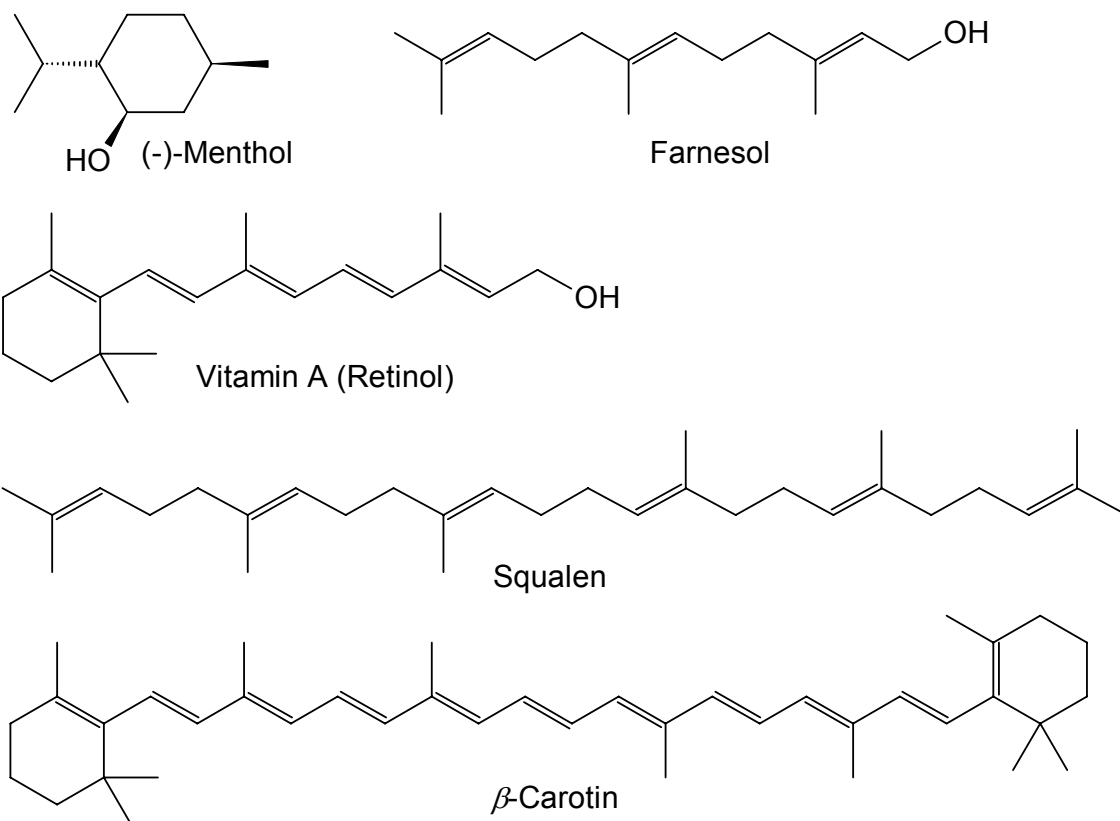
### 3.3 Chirale Alkylierungsmittel auf Basis von Myrntanol

#### 3.3.1 Terpene

Die Terpene<sup>[77]</sup> sind seit dem Altertum bekannt und wurden schon frühzeitig aus Pflanzen wie Eukalyptus, Pfefferminz, Zitronengras, Zitronenbaum, Thymian usw. als ätherische Öle gewonnen. Formal lassen sich Terpene als Oligomerisationsprodukte des Isoprens auffassen. Die überwiegende Anzahl der Terpene besteht aus  $(n \times 5)$  Kohlenstoffatomen. Man unterscheidet zwischen folgenden Klassen:

**Tab. 3-2:** Terpenklassen mit Beispielen.

Terpen	Anzahl C-Atome	Beispiel
Monoterpene	10	Menthol
Sesquiterpene	15	Farnesol
Diterpene	20	Vitamin A
Triterpene	30	Squalen
Tetraterpene	40	$\beta$ -Carotin



**Abb. 3-16:** Bekannte Vertreter der Terpenklassen.

Da die Biosynthese der Terpene sehr kompliziert, nicht für alle Terpene gleich und nicht immer vollständig aufgeklärt ist, soll an dieser Stelle nicht weiter darauf eingegangen werden. Die im Verlauf der Biosynthese gebildeten acyclischen Kohlenwasserstoffe können durch Substitution, Oxidation, Cyclisierungen, Umlagerungen usw. in eine Vielzahl von Verbindungen überführt werden. So versteht man unter Terpenen auch die sich von den reinen Kohlenwasserstoffen ableitenden Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester und Terpen-Alkaloide welche insgesamt auf eine Zahl von ca. 30000 geschätzt werden.<sup>[77c]</sup> Weil man viele dieser Verbindungen wegen ihrer geruchlichen, pharmakologischen oder antimikrobiellen Eigenschaften schon untersucht hat, bevor man ihre genaue Struktur kannte, besitzen die meisten Terpene einen Trivialnamen, der häufiger verwendet wird als die systematische Bezeichnung. Darüber hinaus gibt es eine von der systematischen Benennung cyclischer Kohlenwasserstoffe abweichende Numerierung.<sup>[78]</sup> Terpene sind in der Natur sehr häufig. Als Bestandteil ätherischer Öle kommen sie in den Blüten, Blättern, Früchten, Rinden, und Wurzeln der bereits genannten Pflanzen vor. Man schätzt die aus den Nadelwäldern heißer Klimazonen emittierten Terpenmengen auf ca.  $10^9$  t jährlich.<sup>[77c]</sup> Die Verwendung der Terpene ist sehr mannigfaltig. So werden sie z. B. als Duft-, Riech- oder Gewürzstoffe in der Parfüm-, Kosmetik- und Lebensmittelindustrie verwendet, aber auch als Ausgangsstoff zur Synthese von Pharmazeutika oder als Ersatz für Fluorkohlenwasserstoffe in Sprays und andere halogenierte Lösungsmittel. Zur Terpensynthese in industriellem Maßstab dienen leicht zugängliche Terpene wie z. B. Holzterpentinöl. Aus diesem werden auch die als Ausgangsstoff häufig verwendeten Pinene gewonnen.

### 3.3.2 *cis*-Myrtanol 22

Pinene (von lat. pinus: Kiefer) sind als Hauptbestandteil in Terpentinöl zu 30 – 60 % enthalten und daher entsprechend preiswert. Man unterscheidet zwischen  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\delta$ -Pinen.

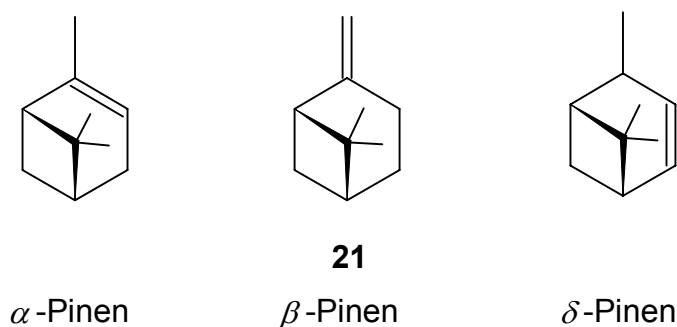
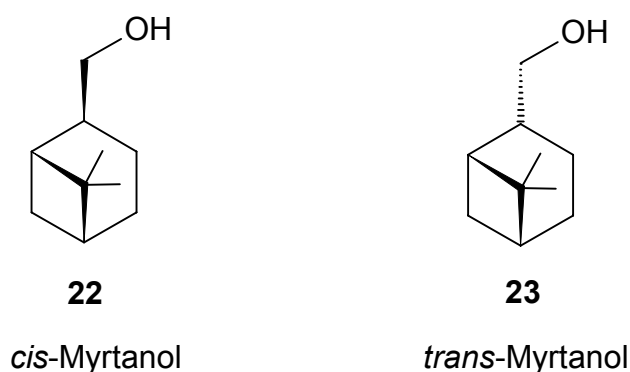


Abb. 3-17: Pinene.

Alle drei Pinene leiten sich vom Pinan ab. Für die Synthese eines chiralen Alkylierungsmittels ist  $\beta$ -Pinen (**21**) von besonderem Interesse, da es sich leicht in den auch in der Natur vorkommenden Alkohol Myrtanol umwandeln läßt. Dabei kann zwischen *cis*- und *trans*-Myrtanol unterschieden werden:

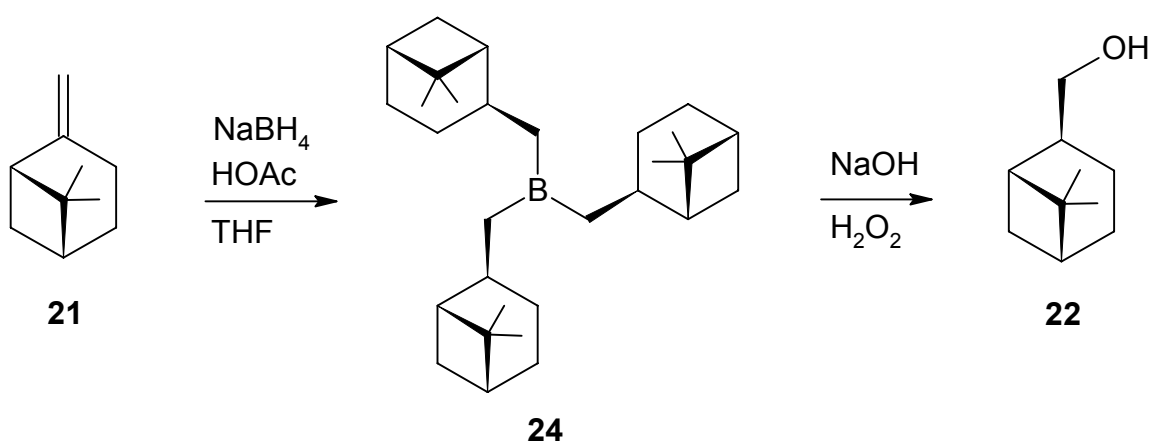
*cis*-Myrtanol (**22**): (1*R*, 2*S*, 5*R*)-2-Hydroxymethyl-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan

*trans*-Myrtanol (**23**): (1*R*, 2*R*, 5*R*)-2-Hydroxymethyl-6,6-dimethylbicyclo[3.1.1]heptan



**Abb. 3-18:** *cis*- und *trans*-Myrtanol.

Da sich ein A,D-dialkyliertes Calix[6]aren in einem Schritt nur durch eine WILLIAMSON-Ethersynthese darstellen läßt (Kap. 3.6), erscheint Myrtanol als geeigneter Ausgangsstoff zur Erzeugung eines chiralen Alkylierungsmittels. Myrtanol läßt sich durch Hydroborierung von  $\beta$ -Pinen (**21**) gewinnen, wobei selektiv der Anti-Markownikow-Alkohol entsteht.<sup>[79]</sup> Darüber hinaus wird ebenso selektiv nur (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanol (**22**) gebildet. Die Ursache liegt in der Bildung des Trialkylborans **24**:

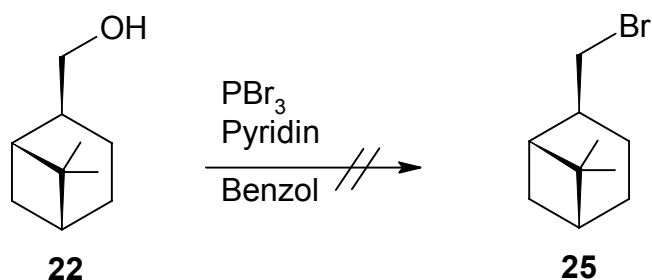


**Abb. 3-19:** Syntheschema von *cis*-Myrtanol **22**.

Die stereoselektive elektrophile *syn*-Addition des aus Natriumborhydrid und Essigsäure *in situ* gebildeten Borans an die Doppelbindung des Pinens erfolgt von der sterisch weniger gehinderten, den Methylgruppen abgewandten Seite. Aus dem gebildeten Tri-*cis*-myrtanylboran **24** entsteht nach Aufarbeitung mit Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid *cis*-Myrtanol **22**. Die dem Organikum<sup>[79]</sup> entnommene Synthesevorschrift ist allgemeingültig und für unterschiedliche, sowohl kleine als auch sterisch anspruchsvolle, Olefine ausgelegt. So überrascht es nicht, daß die mit zwei Stunden angegebene Reaktionsdauer für die Bildung des Trialkylborans aus  $\beta$ -Pinen (**21**) als Olefin nicht ausreichend war. Die Ausbeute bei dieser Reaktionsdauer betrug weniger als 50 % der Literatursausbeute. Erst durch Verlängerung der Reaktionsdauer auf 15 Stunden wurde mit 81 % die Literatursausbeute (81 %) erreicht.

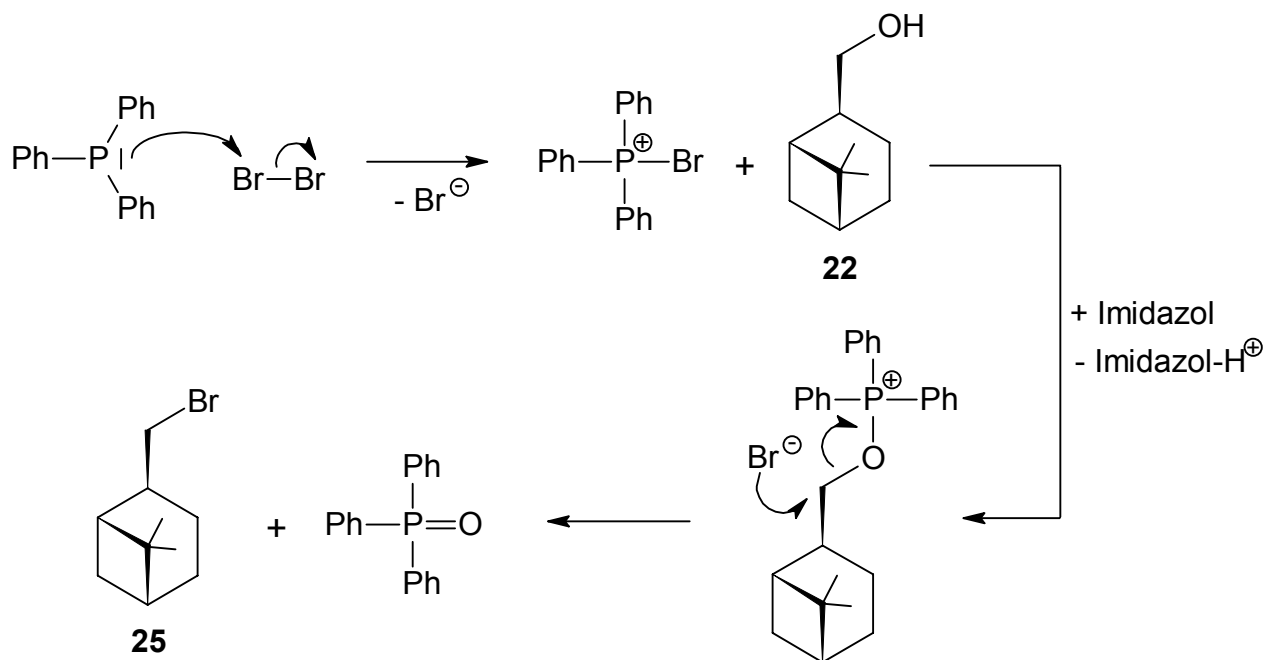
### 3.3.3 *cis*-Myrtanylboramid **25** und *cis*-Myrtanyliodid **26**

Die von BROWN etablierte Methode der Hydroborierung ist sehr vielseitig.<sup>[80]</sup> So ist es möglich, ein Trialkylboran durch direkte Reaktion mit elementarem Brom in ein Bromid zu überführen. Diese Umsetzung mit  $\beta$ -Pinen (**21**) wurde bereits 1988 von BROWN durchgeführt,<sup>[81]</sup> konnte jedoch nicht nachvollzogen werden. Das Reaktionsprodukt der mehrfach durchgeführten Reaktion enthielt laut GC-Analytik neben bis zu 80 % des gewünschten *cis*-Myrtanylboramids **25** eine Vielzahl von Nebenprodukten, die weder durch chromatographische Methoden, noch durch Destillation abgetrennt werden konnten. Auffällig ist dabei, daß der gemessene Brechungsindex des ölartigen Produkts bis auf die vierte Nachkommastelle mit dem von BROWN angegebenen Wert übereinstimmt.<sup>[81]</sup> Da das Bromid aus  $\beta$ -Pinen (**21**) nicht direkt in reiner Form zu gewinnen war, wurde auf die Synthese von *cis*-Myrtanol **22** mit anschließender Umsetzung zu *cis*-Myrtanylboramid **25** ausgewichen. Ein erster Versuch, den Alkohol in Benzol mit Phosphortribromid und Pyridin ins Bromid zu überführen, mißlang. Laut GC-MS entstanden neben dem Bromid noch mindestens drei weitere nicht identifizierte Produkte in signifikanten Ausbeuten, die durch Destillation nicht voneinander getrennt werden konnten.



**Abb. 3-20:** Synthese von *cis*-Myrtanyl bromid **25** mit Phosphortribromid.

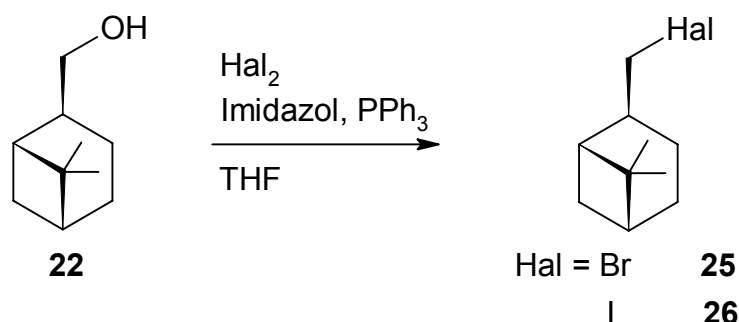
Zum Erfolg führte mit 71 % Ausbeute die Synthese mit Triphenylphosphin und Imidazol als Hilfsbase. Die Oxophilie des Phosphors führt dazu, daß die Hydroxylgruppe in eine bessere Abgangsgruppe überführt wird. Gleichzeitig reagiert das molekulare Brom zu Bromid, welches unter Freisetzung von Triphenylphosphinoxid das ehemalige Hydroxysauerstoffatom substituiert.



**Abb. 3-21:** Syntheschema von *cis*-Myrtanyl bromid **25** mit elementarem Brom und Triphenylphosphin.

Auf die gleiche Weise wurde das entsprechende *cis*-Myrtanyliodid **26** synthetisiert. Bei beiden Aufarbeitungen macht man sich zunutze, daß Triphenylphosphinoxid in *n*-Pentan schlecht löslich ist. Nachdem das Reaktionsgemisch gewaschen und extrahiert wurde, bestand der nach Entfernen des Lösungsmittels zurückgebliebene Rückstand lediglich aus einem weißen Feststoff (Triphenylphosphinoxid), welcher jedoch vom (flüssigen) Produkt durchtränkt war. Daher wurde der Feststoff mit *n*-Pentan extrahiert und das Halogenid dadurch abge-

trennt. Ein kleiner verbliebener Rest Triphenylphosphinoxids wurde durch Destillation des Halogenids über eine kurze Vigreuxkolonne entfernt. Die Ausbeute von 90 % übertrifft die in der Literaturvorschrift angegebene bei weitem (72 %), nach der *cis*-Myrtanyliodid **26** bislang lediglich direkt aus  $\beta$ -Pinen (**21**)<sup>[82]</sup> oder aus *cis*-Myrtanol **22** mit rotem Phosphor und Iodwasserstoffsäure synthetisiert wurde.<sup>[83]</sup>

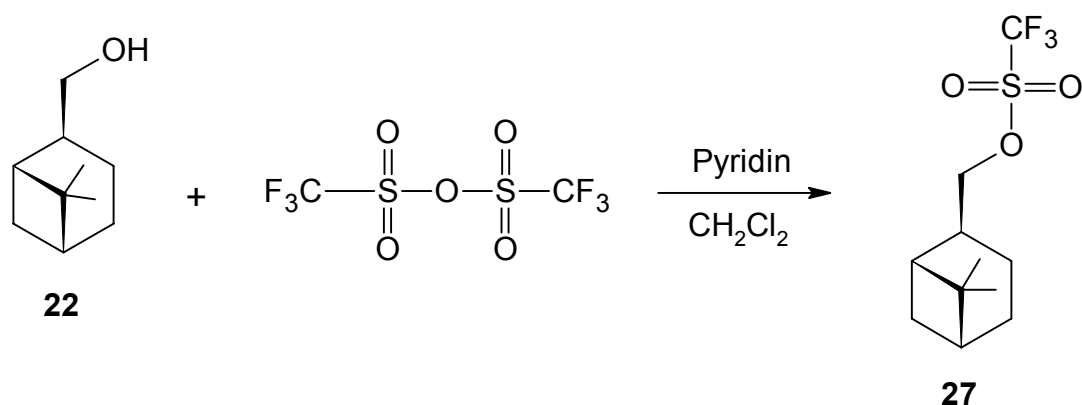


**Abb. 3-22:** Synthese der *cis*-Myrtanylhalogenide **25** und **26**.

Mit beiden *cis*-Myrtanylhalogeniden wurde vergeblich versucht, *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) zu alkylieren. Daher wurde *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) als einfache Modellverbindung für Calixarene herangezogen, doch auch hier mißlang die Alkylierung. Da sich die Halogenide offensichtlich nicht als Alkylierungsmittel eignen, mußten andere Derivate hergestellt werden. Als solches wurde das noch nicht bekannte *cis*-Myrtanyltriflat **27** synthetisiert.

### 3.3.4 *cis*-Myrtanyltriflat **27**

Die Synthese des *cis*-Myrtanyltriflats **27** an sich ist relativ einfach. Die Reaktion von *cis*-Myrtanol mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ist schon nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur abgeschlossen. Aus der durch ein kurzes Kieselgelpolster filtrierten Reaktionslösung das Produkt in reiner Form zu gewinnen, erwies sich dagegen als ausgesprochen schwierig. Erste Versuche, das Triflat herzustellen, scheiterten daran, daß sich das gebildete Produkt entweder beim Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer oder auf der Chromatographiesäule zersetzte, was leicht an einer Schwarzfärbung der vorher klaren Lösung zu erkennen war.

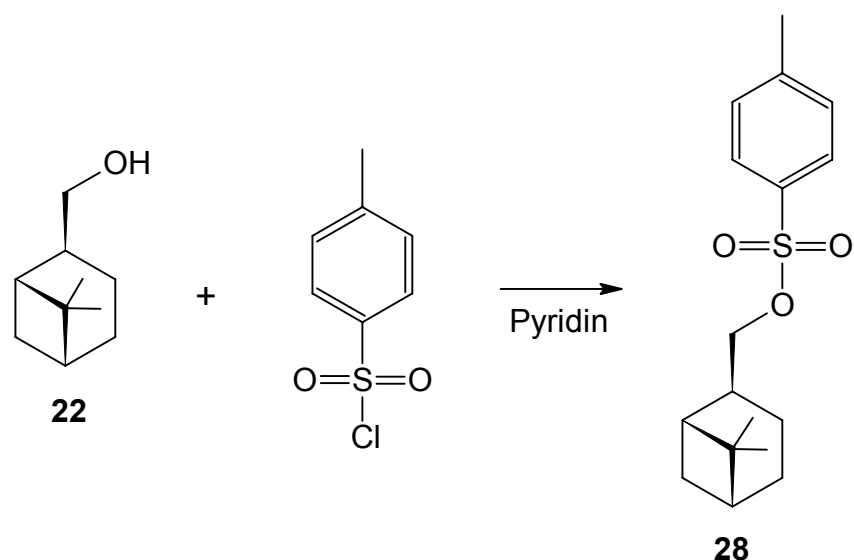


**Abb. 3-23:** Synthese von *cis*-Myrtanyltriflat **27**.

Letztlich konnte das Produkt mit 90 % Ausbeute nahezu rein erhalten werden, indem das Lösungsmittel (Dichlormethan) aus der Reaktionsmischung im Hochvakuum entfernt und in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben überkondensiert wurde. Der Reaktionskolben selbst wurde dabei durch ein Eisbad gekühlt. Das Triflat ist in Reinform bei -20 °C wochenlang stabil, bei Raumtemperatur zersetzt es sich dagegen in wenigen Sekunden bis Minuten. Die Stabilität bei Raumtemperatur in Lösung liegt bei mehreren Minuten bis Tagen, so daß NMR-spektroskopische Untersuchungen problemlos möglich waren. Mit *cis*-Myrtanyltriflat **27** konnte, wenngleich in mäßiger Ausbeute, *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) erfolgreich alkyliert werden (Kap. 3.4.1). Der Versuch, Calix[6]aren in das A,D-dialkylierte Derivat zu überführen, führte jedoch lediglich zum monoalkylierten Calix[6]aren **47** (Kap. 3.5.2).

### 3.3.5 *cis*-Myrtanylsylat **28**

Ermutigt dadurch, daß sich das Triflat als Alkylierungsmittel eignet, wurde als nächstes Derivat das literaturbekannte *cis*-Myrtanylsylat **28** mit 44 % Ausbeute synthetisiert, wobei während der Aufarbeitung von der Literaturvorschrift abgewichen wurde.<sup>[84]</sup> Da *p*-Toluolsulfonat eine schlechtere Abgangsgruppe ist als Trifluormethylsulfonat, erwies sich das Tosylat **28** als stabiler und leichter handhabbar, zumal es als Feststoff durch Kristallisation leichter gereinigt werden konnte.



**Abb. 3-24:** Synthese von *cis*-Myranyl tosylat **28**.

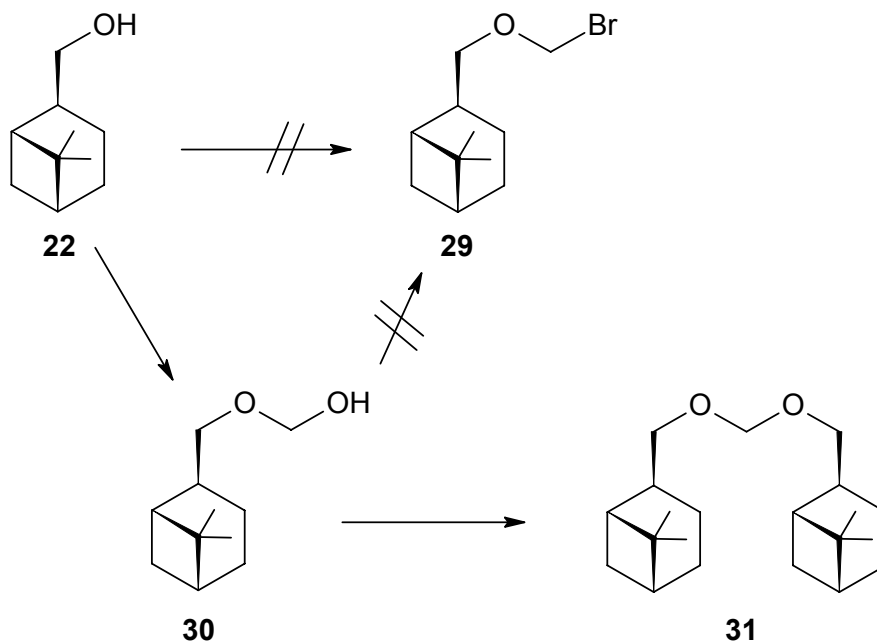
Zwar zeigte sich, daß auch das Tosylat **28** ein zur Funktionalisierung von Calix[6]aren **3** geeignetes Alkylierungsmittel ist, doch wie beim Triflat **27** wurde nur monoalkyliertes Calix[6]aren **47** erhalten. Auch Variation von Reaktionstemperatur und –dauer führten zu keinem Erfolg.

WHITTAKER et al. haben schon 1967 kinetische Untersuchungen zur Solvolyse durchgeführt und dabei neben *cis*- auch *trans*-Myranyl tosylat verwendet.<sup>[85, 86]</sup> Dabei haben sie die bei der Solvolyse mit Methanolat in Methanol entstehenden Reaktionsprodukte identifiziert und quantifiziert. Aus dem bei einer  $S_N1$ -Reaktion intermediär entstehenden Pinanyl kation gehen durch Umlagerungen eine Vielzahl von Nebenprodukten hervor. So wurden identifiziert:  $\alpha$ -Pinen,  $\alpha$ -Fenchon, Camphen, Limonen, Terpinolen,  $\alpha$ -Fenchylmethylether, Bornylmethylether, *trans*-Pinan-2-ylmethylether, *cis*-Pinan-2-ylmethylether und  $\alpha$ -Terpinylmethylether. JONES et al. haben bei der Desaminierung von *cis*-Myranylamin außer den eben genannten noch folgende Produkte nachgewiesen:  $\alpha$ -Terpinen,  $\gamma$ -Terpinen und weitere nicht identifizierte Substanzen.<sup>[87]</sup> Die wichtigste aus WHITTAKERS kinetischen Untersuchungen gewonnene Erkenntnis ist, daß *cis*-Myranyl tosylat **28** bei der Solvolyse in Methanol nur zu ca. 30 % nach  $S_N2$  reagiert, während die übrigen 70 % in  $S_N1$ -Reaktion und Eliminierung die Nebenprodukte bilden. Bei *trans*-Myranyl alcohol **23** verhält es sich dagegen anders. Hier beträgt der Anteil an  $S_N2$  bis zu 98 %. Zur Begründung für dieses Verhalten wurden Überlegungen herangezogen, welche in Kap. 4 vorgestellt werden.



### 3.3.6 Formaldehyd-di-*cis*-myrtanylacetal **31**

Weil *cis*-Myrtanol **22** einfacher und kostengünstiger herzustellen ist als *trans*-Myrtanol **23**, wurde der Versuch, es als Alkylierungsmittel zu verwenden, nicht aufgegeben. Das Problem der sterischen Hinderung bei Substitution am C-10 Atom<sup>[a]</sup> sollte sich dadurch lösen lassen, daß der Ort der Substitution vom Myrtanylgerüst räumlich getrennt wird.

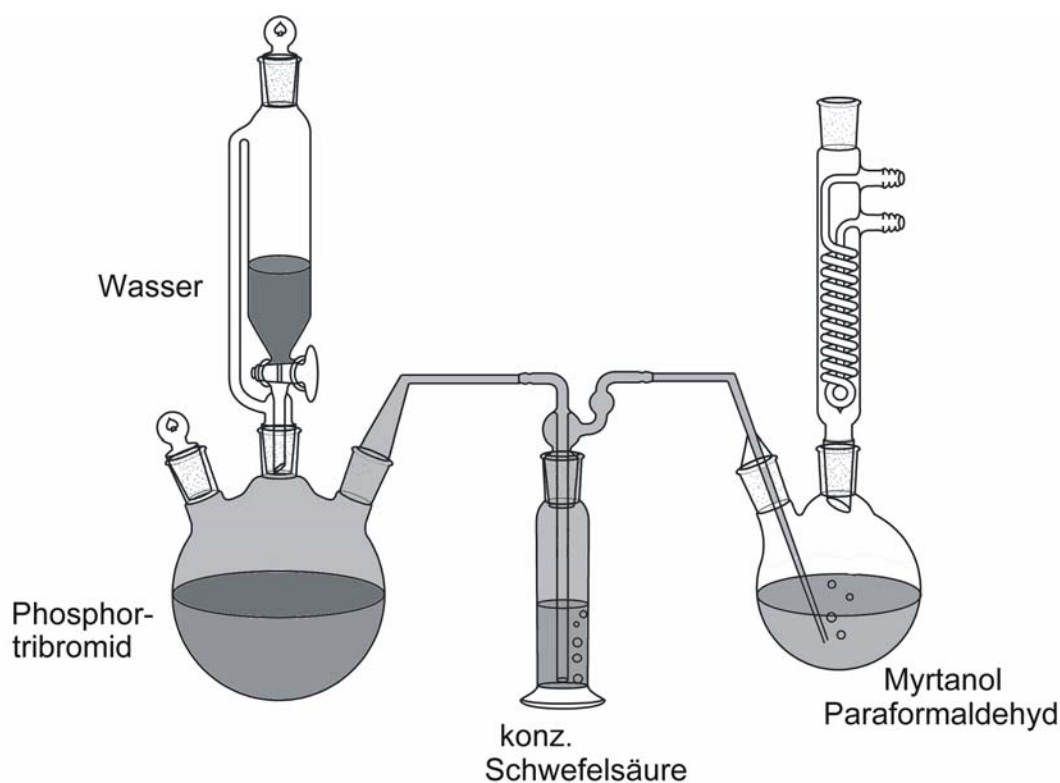


**Abb. 3-25:** Reaktion von *cis*-Myrtanol **22** mit Formaldehyd und Bromwasserstoffsäure.<sup>[b]</sup>

LUCIEN und MASON haben die Stabilität und Reaktivität diverser einfacher Brommethylether untersucht.<sup>[88]</sup> In Anlehnung an die Synthese von Brommethoxyisobutan, in der Isobutanol mit Formaldehyd und gasförmiger Bromwasserstoffsäure umgesetzt wird, wurde versucht, *cis*-Myrtanol **22** zu Brommethyl-*cis*-myrtanylether **29** reagieren zu lassen. Aus dem Reaktionsansatz konnte jedoch lediglich die vollacetalische Struktur **31** isoliert werden. Für die Reaktion wurde der in Abb. 3-26 gezeigte Versuchsaufbau verwendet.

[a] Zur Numerierung des Kohlenstoffgerüsts siehe Kap. 9.6.

[b] Ich danke Nils Meyer für die im Rahmen des OC-F3 Praktikums erzielten Ergebnisse zu diversen *cis*-Myrtanylderivaten.



**Abb. 3-26:** Versuchsaufbau zur Reaktion von Myrtanol mit Formaldehyd und Bromwasserstoffsäure.

Durch langsame Zugabe von Wasser zu Phosphortribromid entsteht gasförmiger Bromwasserstoff, welcher in einer Gaswaschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und in das Reaktionsgemisch eingeleitet wurde. Aus dem Ansatz konnten zwei Produkte isoliert werden. Zum einen entstand die vollacetalische Struktur **31** und zum anderen das Halbacetal **30**. Während die nicht literaturbekannte Verbindung **31** vollständig charakterisiert werden konnte, gelang dies nicht mit dem Halbacetal **30**, weil sich dieses bei dem Versuch der Reinigung via Destillation oder Säulenchromatographie schnell zu dem Vollacetal **31** umsetzte.

Da die Verlängerung um ein C-Atom nicht erfolgreich verlief, wurde versucht, das reaktive Zentrum noch weiter vom Myrtanylgerüst zu entfernen. Bromethanol schien ein dafür geeignetes Reagenz zu sein, doch in einer Reihe von Vorversuchen zeigte sich, daß *cis*-Myrtanol **22** nicht ohne weiteres mit Bromethanol reagiert. Die Schwierigkeit ist, daß es sich bei Bromethanol um eine bifunktionelle Verbindung handelt. Der Versuch, zum Myrtanylderivat **32** in einer WILLIAMSON'schen Ethersynthese durch Zugabe von Bromethanol zu deprotoniertem Myrtanol zu gelangen, scheitert womöglich daran, daß die Hydroxylgruppe des Bromethanols acider ist als die des Myrtanols und daher vom deprotonierten Myrtanol ihrerseits deprotoniert wird. Durch intramolekularen Ringschluß könnte sich dann Oxiran ausbilden.

Eine Veretherung der Hydroxylgruppen des Myrthanols und des Bromethanols unter stark sauren Bedingungen gelang ebenfalls nicht.

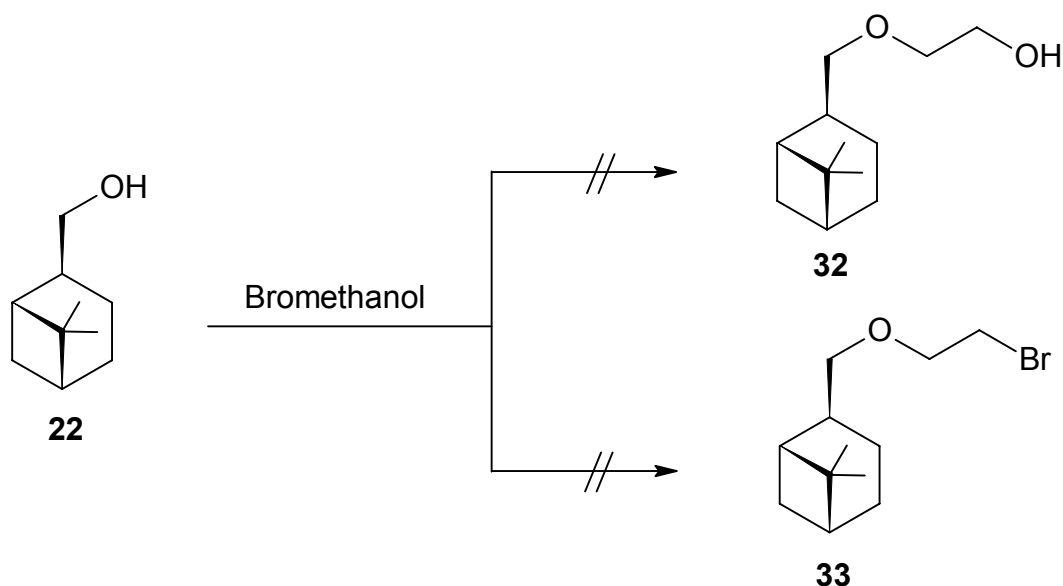


Abb. 3-27: Reaktion von *cis*-Myrtanol **22** mit Bromethanol.

### 3.3.7 *cis*-Myrtanylschwefelsäurechlorid **34**

(+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) hat sich als Funktionalisierungsmittel bewährt (Kap. 3.5.1), daher wurde versucht, *cis*-Myrtanol **22** mit Sulfurylchlorid in ein ähnliches Säurechlorid zu überführen. Wie bei der Synthese des *cis*-Myrtanyltriflats **27** erwies sich das Schwefelsäurechlorid **34** als ausgesprochen instabil. Doch während sich die Zersetzung des Produktes bei der Synthese des Triflats als deutliche und plötzliche Schwarzfärbung zeigte, war die Zersetzung des Schwefelsäurechlorids **34** nur als auffällige Erwärmung der Lösung zu erkennen. Auch hier sorgte Überkondensieren des Lösungsmittels in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben für Abhilfe und führte mit 46 % Ausbeute zum Säurechlorid **34**.

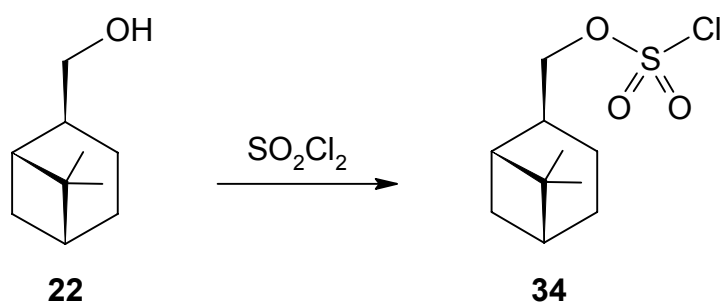


Abb. 3-28: Synthese von *cis*-Myrtanylschwefelsäurechlorid **34**.

Wegen der thermischen Instabilität konnte von dem Schwefelsäurechlorid **34** keine Elementaranalyse erhalten werden, doch die übrigen durchgeführten Analysemethoden belegen eindeutig die Struktur der Verbindung. Seine Eignung als Funktionalisierungsmittel wurde an *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) getestet (siehe Kap. 3.4.3). Der resultierende Schwefelsäureester **41** ist ein weiterer Strukturbeweis für das Säurechlorid **34**.

Die von WHITTAKER et al. gewonnene Erkenntnis, daß *cis*-Myrtanyltosylat **28** vornehmlich eliminiert und sich demnach nicht als Alkylierungsmittel eignet, deckt sich mit den eigenen Erfahrungen. Das Bromid **25** und das Iodid **26** sind ebenso ungeeignet. Wie noch gezeigt wird, ist es mit dem Triflat **27** zwar möglich, *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) und *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) zu alkylieren, zu einem zweifach alkylierten Calix[6]aren gelangt man jedoch nicht. Das Säurechlorid **34** führte ebenfalls nicht zu einem geeigneten Calix[6]arenderivat, und auch der Versuch, den Ort der Substitution vom Myrtanylgerüst zu entfernen, schlug fehl. Es schien daher wenig sinnvoll zu sein, noch weitere *cis*-Myrtanylderivate zu synthetisieren und zu testen. Vielmehr war die logische Konsequenz, verschiedene *trans*-Myrtanylderivate darzustellen und auf ihre Eignung als Alkylierungsmittel hin zu untersuchen.

### 3.3.8 *trans*-Myrtanol **23**

Die Synthese von (1*R*, 2*R*, 5*R*)-*trans*-Myrtanol (**23**) ist der Synthese von *cis*-Myrtanol **22** recht ähnlich. Auch hier wird *in situ* gebildetes Boran an die sterisch weniger gehinderte Seite von  $\beta$ -Pinen (**21**) addiert. Das Trialkylboran wird jedoch vor der alkalischen Aufarbeitung mit Wasserstoffperoxid für mehrere Stunden auf 160 °C erhitzt, weshalb anstelle von Tetrahydrofuran das weniger kostengünstige Lösungsmittel Diglyme (Diethylenglycoldimethylether) verwendet wird. Beim Erhitzen geht das Trialkylboran von der *cis*- in die thermodynamisch stabilere *trans*-Konfiguration über.

Wie bei der Synthese von *cis*-Myrtanol **22** mußte auch hier die Reaktionsdauer deutlich erhöht werden. Ebenso erwies sich die in der Literatur angegebene, zur Konfigurationsumkehr nötige Temperatur von 140 °C als nicht ausreichend.<sup>[89]</sup> Per GC-MS-Analytik wurde die Reaktion verfolgt und es zeigte sich, daß das Reaktionsgemisch auf der Stufe des Trialkylborans in Diglyme zum Rückfluß (160 °C) erhitzt werden muß. Und selbst dann bestand das mit 62 % Ausbeute erhaltene Produkt noch zu 5 % (relativ) aus *cis*-Myrtanol **22**. Dies ließ sich auch durch deutliche Verlängerung der Reaktionsdauer nicht vermeiden. Sämtliche Versuche, die Isomeren durch Destillation oder Chromatographie voneinander zu trennen, scheiterten.

Tab. 3-3 gibt die bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen vorliegenden *cis*-/*trans*-Verhältnisse von Myrtanol wieder.

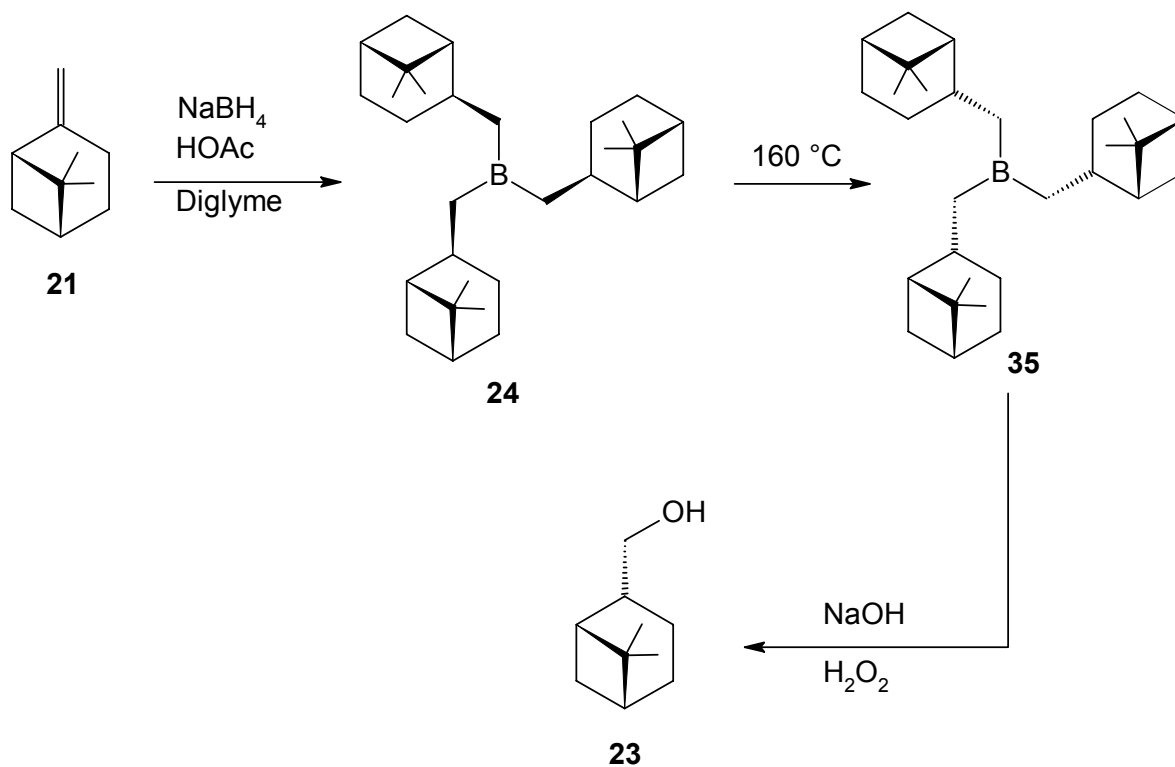


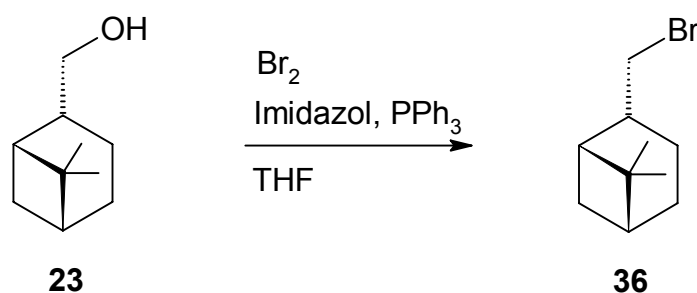
Abb. 3-29: Syntheschema von *trans*-Myrtanol 23.

Tab. 3-3: Reaktionsbedingungen und resultierendes *cis*-/*trans*-Verhältnis bei der Synthese von *trans*-Myrtanol 23.

Dauer	Temp. / $^\circ\text{C}$	<i>cis</i> -/ <i>trans</i> -Verhältnis
1 h	140	45 : 55
6 h	140	27 : 73
3 d	140	26 : 74
3 h	160	5 : 95
15 h	160	5 : 95

### 3.3.9 *trans*-Myrtanylbromid **36**

Die Synthesevorschrift für *trans*-Myrtanylbromid **36** ist identisch mit der Vorschrift zur Synthese von *cis*-Myrtanylbromid **25**. *trans*-Myrtanol **23** wurde in Tetrahydrofuran mit Triphenylphosphin, Brom und Imidazol umgesetzt. Der Mechanismus ist dem in Kap. 3.3.3 vorgestellten analog.



**Abb. 3-30:** Synthese von *trans*-Myrtanylbromid **36**.

Obwohl das eingesetzte *trans*-Myrtanol **23** wegen der unvollständigen Inversion auf Stufe des Trialkylborans noch zu 5 % *cis*-Myrtanol **22** enthielt, war der Anteil an *cis*-Myrtanylbromid **25** nach Destillation laut GC nur 0.34 %. Dies läßt sich dadurch verstehen, daß bei der Substitution der Hydroxylgruppe der geringe Anteil der *cis*-Verbindung im wesentlichen nach  $S_N1$  reagierte und die daraus resultierenden Umlagerungs- und sonstigen Folgeprodukte durch Destillation abgetrennt werden konnten. Das mit 73 % Ausbeute synthetisierte *trans*-Myrtanylbromid **36** konnte erfolgreich in der Synthese des A,D-disubstituierten Calix[6]arens **50** eingesetzt werden.

### 3.3.10 *trans*-Myrtanyltriflat **37**

Die erhebliche Reaktionsdauer von mehreren Tagen und die geringe Ausbeute bei der Synthese des A,D-disubstituierten Calix[6]arens **50** führten zu dem Versuch, die schon beim *cis*-Myrtanol **22** gelungene Synthese des entsprechenden Triflats auf *trans*-Myrtanol **23** zu übertragen. Die dort gemachten Erfahrungen erleichterten die analoge Synthese, und so gelang die Darstellung von *trans*-Myrtanyltriflat **37** mit 88 % Ausbeute auf Anhieb. Im Gegensatz zur Synthese des Bromids **36** spiegelt sich hier jedoch der Anteil von 5 % *cis* im Produkt wieder. Bei der Umsetzung von *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) mit vier Äquivalenten des Triflats **37** zeigte HPLC-Analytik, daß sich schon nach 15 min das Triflat **37** vollständig umgesetzt

hatte, obwohl in Bezug auf das Calixarenedukt nur 15 % des einfach alkylierten Calixarens **49** und 0 % des zweifach alkylierten Calixarens **50** vorlagen.

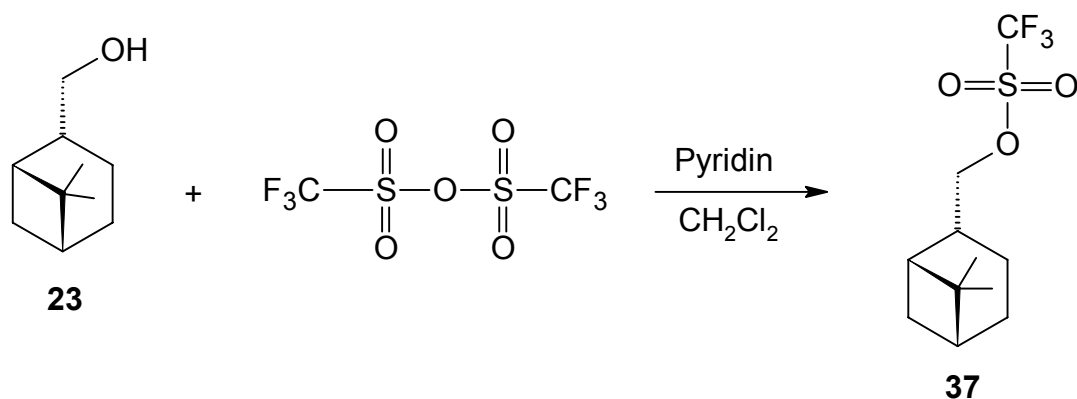


Abb. 3-31: Synthese von *trans*-Myrtanyltriflat **37**.

Daraus läßt sich folgern, daß entweder der größte Teil des Triflats **37** das Calixaren relativ unselektiv mehrfach alkyliert oder sich das Triflat zersetzt hat. Demnach eignet sich *trans*-Myrtanyltriflat **37** nicht als Alkylierungsmittel zur Synthese des A,D-dialkylierten Calix[6]-arens **50**. Daher wurde als weitere Möglichkeit die Synthese des stabileren *trans*-Myrtanyltosylats **38** in Angriff genommen.

### 3.3.11 *trans*-Myrtanyltosylat **38**

Die Synthese erfolgt wie bei der in Kap. 3.3.5 vorgestellten Synthese des *cis*-Myrtanyltosylats **28**. Wie bei der Darstellung des Triflats **37** sind auch hier im Produkt zunächst 5 % *cis*-Verbindung **28** enthalten. Beim Umkristallisieren aus Diethylether bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert das *trans*-Tosylat **38** jedoch mit 64 % Ausbeute in hoher Reinheit.

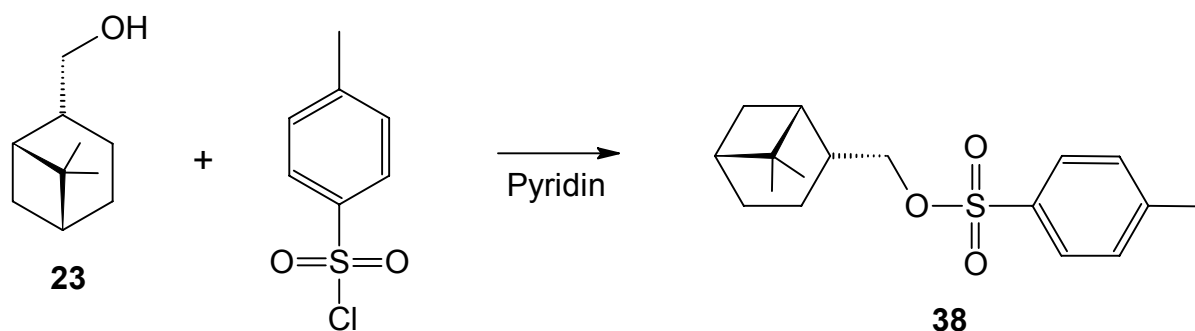


Abb. 3-32: Synthese von *trans*-Myrtanyltosylat **38**.

### 3.4 Kontrollreaktionen

Die ersten Versuche, *cis*-Myrtanyl bromid **25** und -iodid **26** als Alkylierungsmittel bei Calixarenen einzusetzen, waren erfolglos. Um herauszufinden, ob diese Myrtanyl derivative generell als Alkylierungsmittel untauglich sind, oder ob es an der Natur der Calixarene liegt, daß deren Funktionalisierung nicht gelang, wurden die bekannten und neu entwickelten Funktionalisierungsmittel auf Myrtanylbasis mit *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) umgesetzt. Dieses ist als Monomer der Calixarene in seiner Reaktivität durch Abschirmung oder intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen nicht herabgesetzt.

#### 3.4.1 *p*-*tert*-Butylphenyl-*cis*-myrtanylether **39**

Wie bei der Synthese des mit einer *cis*-Myrtanylgruppe veretherten Calix[6]arens **47** beschrieben, wurde *cis*-Myrtanyl triflat **27** in Dichlormethan erzeugt, dann das Lösungsmittel auf Tetrahydrofuran gewechselt und die gekühlte Lösung mit *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) in Tetrahydrofuran mit Kaliumtrimethylsilanolat bei 0 °C zur Reaktion gebracht, bevor der Ansatz auf Raumtemperatur erwärmt wurde.

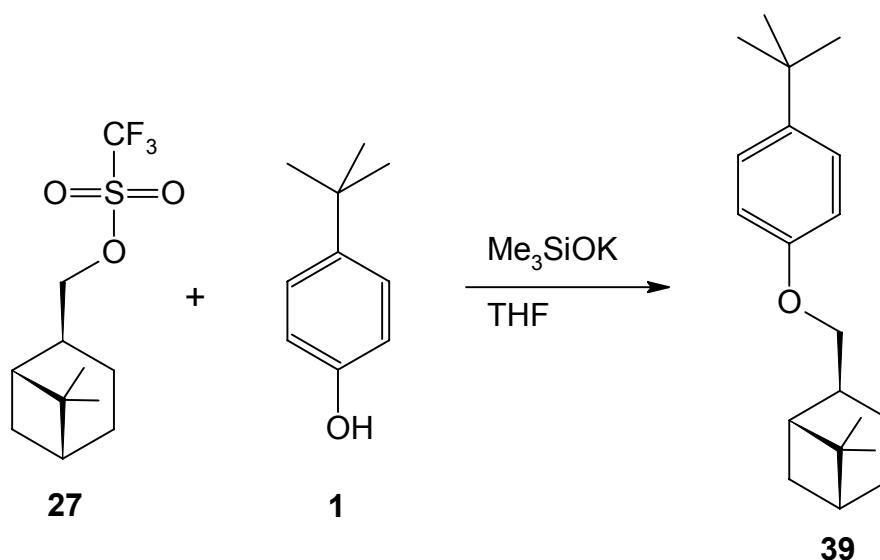


Abb. 3-33: Synthese von *p*-*tert*-Butylphenyl-*cis*-myrtanylether **39**.

Die chromatographische Reinigung des Rohproduktes führte mit 36 % Ausbeute zu einem hochviskosen, farblosen Öl, das als *cis*-Myrtanylether **39** charakterisiert werden konnte.



### 3.4.2 *p*-*tert*-Butylphenyl-*trans*-myrtanylether **40**

Zur Synthese dieses Ethers sind wahrscheinlich die meisten Alkylierungsmittel auf *trans*-Myrtanylbasis geeignet. Die Reaktion zum *p*-*tert*-Butylphenyl-*trans*-myrtanylether **40** wurde mit *trans*-Myrtanyltosylat **38** in Tetrahydrofuran mit Kalium-*tert*-butylat als Base durchgeführt.

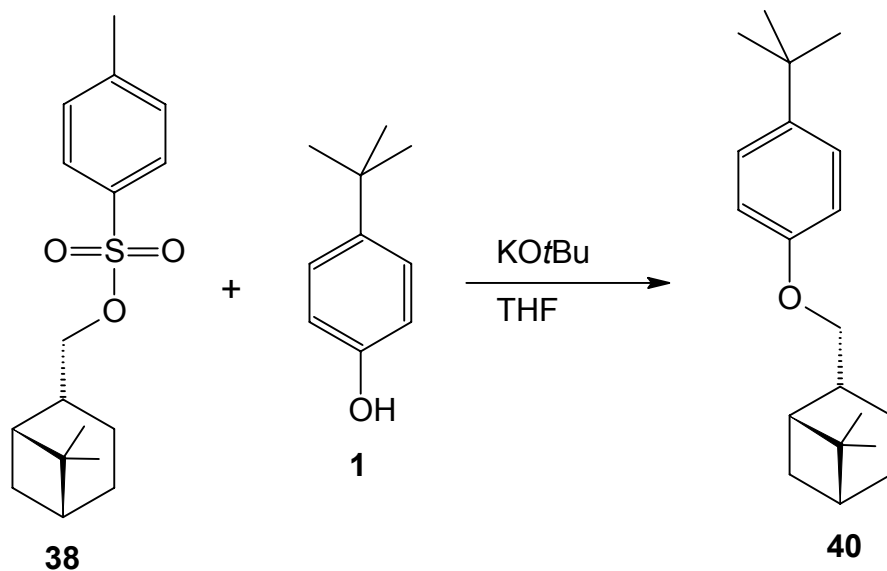


Abb. 3-34: Synthese von *p*-*tert*-Butylphenyl-*trans*-myrtanylether **40**.

Im Gegensatz zur Synthese des *cis*-Myrtanylethers **39** mußte hier zur Vollendung der Reaktion mehrere Stunden zum Rückfluß erhitzt werden. Mit 84 % lag die Ausbeute wie erwartet deutlich über der des analogen *cis*-Myrtanylethers **39**.

### 3.4.3 *p*-*tert*-Butylphenyl-*cis*-myrtanylsulfat **41**

Dialkylsulfate sind häufig instabile Verbindungen, weshalb auch Dimethylsulfat ein so ausgezeichnetes Methylierungsmittel ist. Um die Eignung des *cis*-Myrtanylschwefelsäurechlorids **34** als Funktionalisierungsmittel unter Beweis zu stellen, und um die Stabilität des resultierenden Dialkylsulfats zu überprüfen, wurde das Säurechlorid **34** mit *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) als einfache Modellverbindung für Calixarene umgesetzt. Die Umsetzung des Säurechlorides **34** mit dem Phenol **1** in Tetrahydrofuran bei 0 °C gelang auf Anhieb und das mit 56 % Ausbeute isolierte Sulfat **41** ist bei Raumtemperatur stabil. Zwar setzte sich das Schwefelsäurechlorid **34** auch mit *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) um, ein einheitliches Produkt konnte jedoch nicht isoliert werden. MALDI-MS und <sup>1</sup>H-NMR Analytik zeigten, daß neben dem einfach funktionalisierten Calix[6]aren auch zwei- und dreifach funktionalisierte Calix[6]-

arene im Produktgemisch vorlagen, welche durch Säulenchromatographie nicht voneinander getrennt werden konnten.

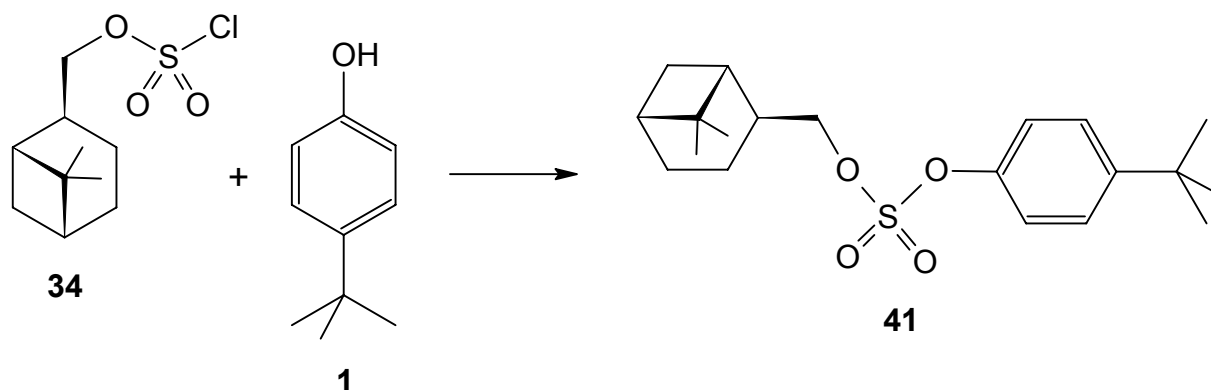


Abb. 3-35: Synthese von *p*-*tert*-Butylphenyl-*cis*-myrtanilsulfat 41.

### 3.5 Monosubstituierte Calix[6]arene

Laut Aufgabenstellung war geplant, durch Überbrückung eines A,D-difunktionalisierten Calix[6]arens mit Phenanthrolin zu einem Calixarenderivat zu gelangen, welches als Ligand in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung Einfluß auf die Diastereo- und Enantioselectivität nimmt. Die dazu nötige Zwischenstufe aus Kupfercarbenoid und Ligand (Abb. 3-36), ähnlich der in Abb. 2-3, sollte sich aber auch ergeben, wenn sich am Calixarenring nur ein Substituent befindet, dem die Phenanthrolinbrücke durch Abwinkeln ausweichen muß.

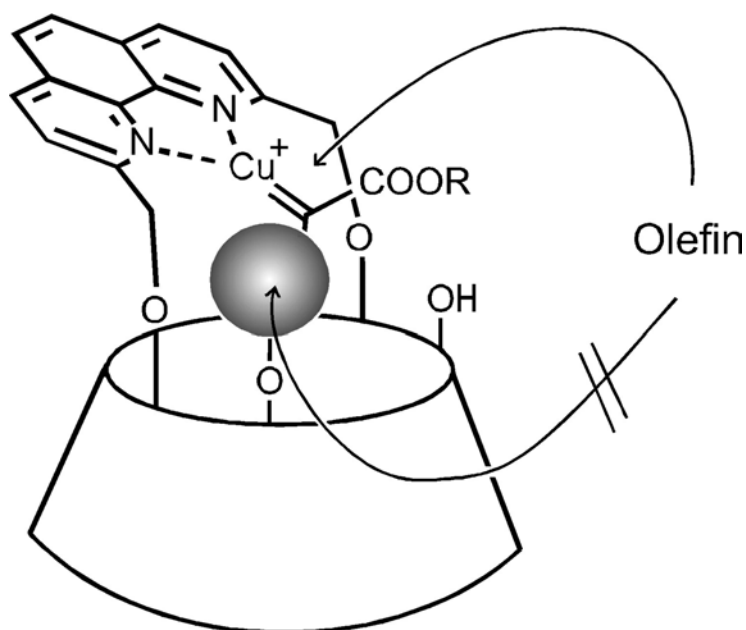
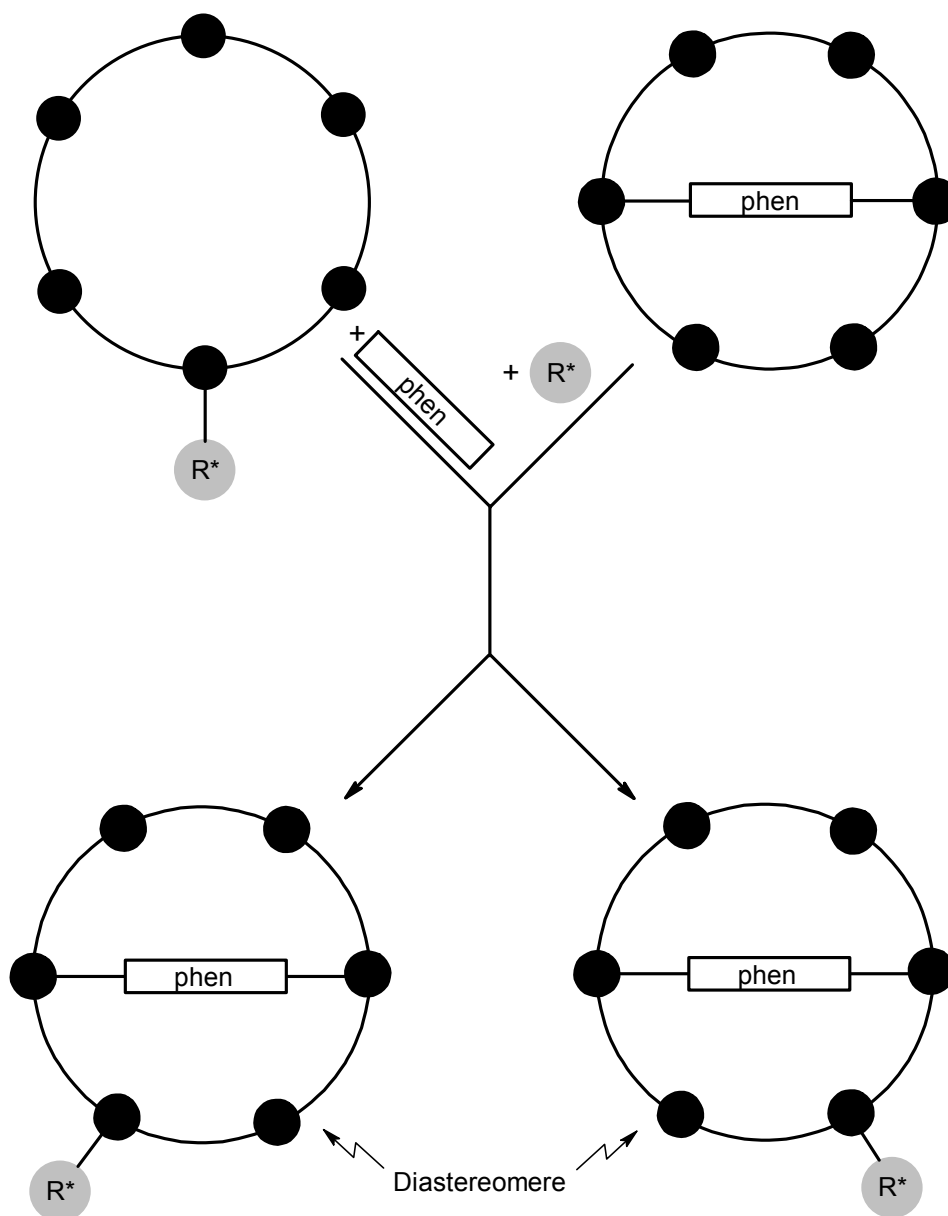


Abb. 3-36: Carbenoidzwischenstufe mit nur einem zusätzlichen Substituenten am Calixarenliganden.

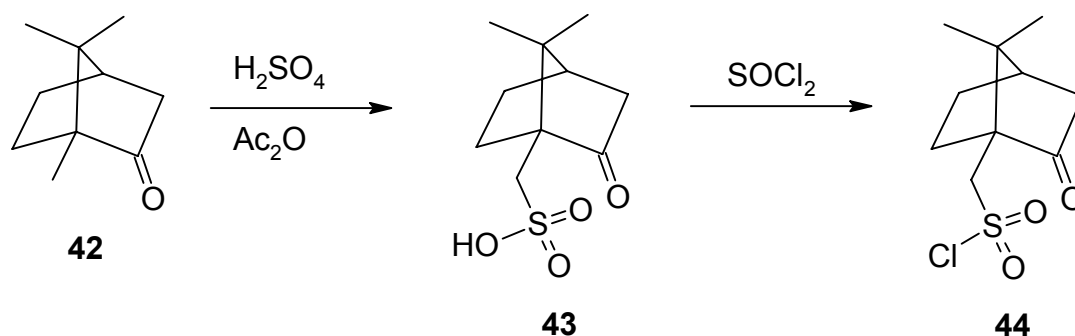
Prinzipiell gibt es zwei Synthesewege, um zu einem Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren mit nur einem zusätzlichen Substituenten am B-Ring zu gelangen. Man kann entweder Calix[6]aren mit einem Substituenten funktionalisieren und dann die Überbrückung durchführen oder aber Phenanthrolin-überbrücktes Calix[6]aren einfach funktionalisieren. In beiden Fällen erhält man zwei Diastereomere, sofern es sich bei dem eingeführten Substituenten um eine enantiomerenreine, chirale Substanz handelt.



**Abb. 3-37:** Schematische Darstellung zweier Wege, die zu Phenanthrolin-überbrücktem Calix[6]aren mit einem zusätzlichen chiralen Substituenten führen.

### 3.5.1 Funktionalisierung von Calix[6]aren **3** mit Campher-10-sulfonylchlorid **44**

(+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) ist ein ideales Substrat zur Einführung eines chiralen Substituenten in ein Calixaren. Campher (**42**) kommt als Terpen in der Natur enantiomerenrein in großer Menge vor (zu Terpenen siehe Kap. 3.3.1). Durch Reaktion mit Schwefelsäure in Acetanhydrid<sup>[90]</sup> läßt sich Campher (**42**) in die entsprechende Sulfonsäure **43** und diese mit Thionylchlorid ins Säurechlorid **44** überführen.<sup>[91]</sup>

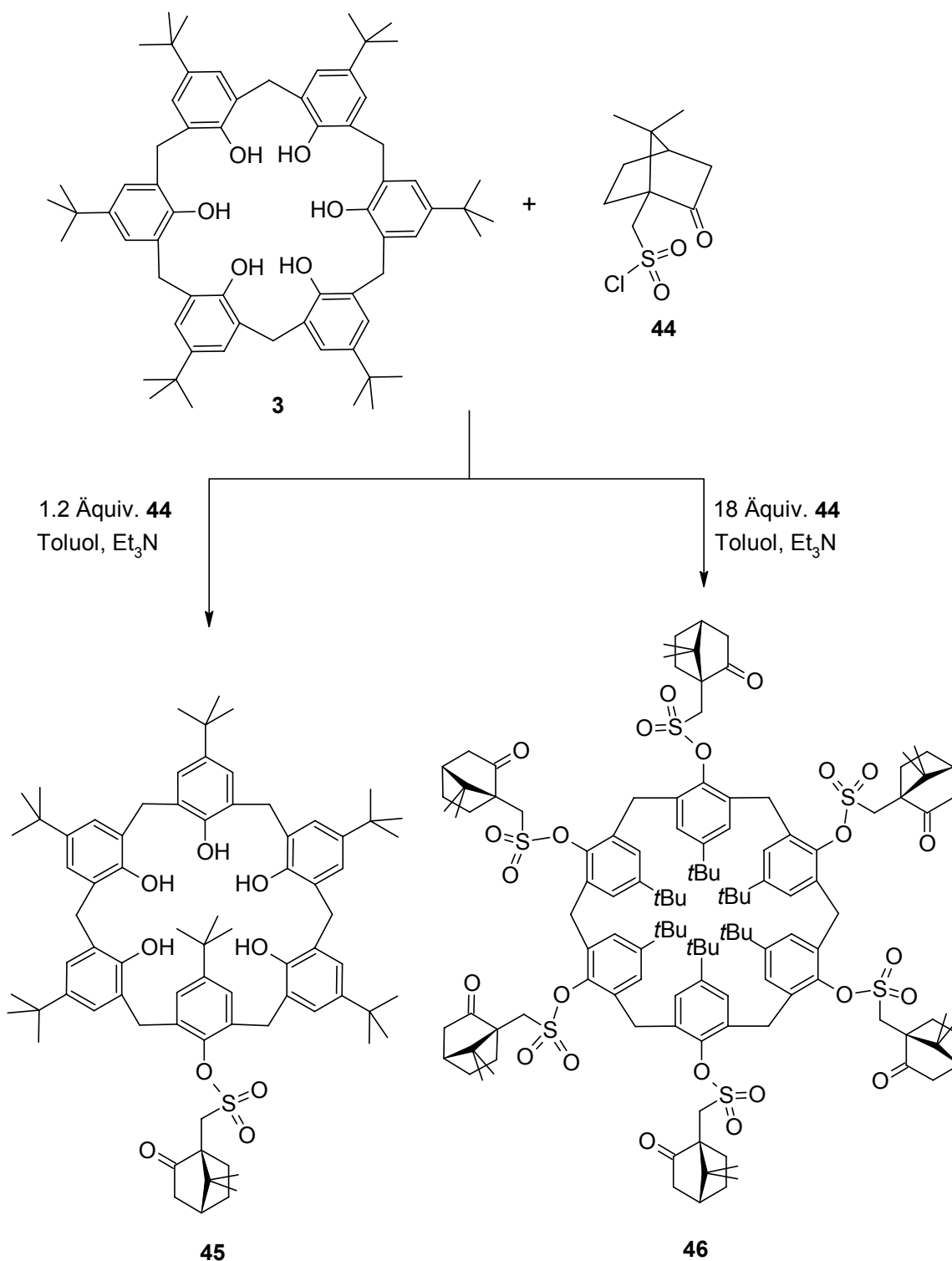


**Abb. 3-38:** Syntheschema zur Bildung von (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**).

Das Säurechlorid **44** ist kommerziell preiswert erhältlich. Bislang sind nur vier mit Campher derivatisierte Calixarene bekannt. Namentlich sind dies Calix[4]aren mit zwei Camphersulfonylgruppen in A- und C-Position,<sup>[92]</sup> Calix[5]aren mit drei Camphersulfonylgruppen in A,B und D-Position<sup>[93]</sup> sowie Calix[8]aren mit einem und mit zwei Camphersulfonylgruppen in A- und B-Position.<sup>[94]</sup> Mit dem monosulfonylierten Calixaren **45** wurde mit 54 % Ausbeute das erste mit Campher derivatisierte Calix[6]aren synthetisiert. Zu dessen Herstellung wurden in trockenem Toluol 1.2 Äquivalente (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) mit *p*-tert-Butylcalix[6]aren (**3**) zur Reaktion gebracht. Um die entstehende Salzsäure abzufangen, wurde dem Ansatz Triethylamin zugesetzt. Die Reaktionstemperatur von 90 °C wurde, um das Triethylamin nicht auszutreiben, nicht überschritten. Die Reinigung des Produktes durch Säulenchromatographie gestaltete sich ausgesprochen einfach, da sich sämtliche entstandene Nebenprodukte in ihrem  $R_f$ -Wert vom Zielprodukt deutlich unterschieden.

Bei der Synthese des mit drei Camphersulfonylgruppen sulfonierten Calix[5]arens setzten REGNOUF-DE-VAINS et al.<sup>[93]</sup> einen großen Überschuß an (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) ein. Dennoch entstand ausschließlich das dreifach sulfoniert Calix[5]aren mit dem Substitutionsmuster A,B,D, obwohl auch A,B,C oder eine vierfache oder fünffache Sulfonierung denkbar wären. Um herauszufinden, was sich bei der Reaktion zwischen einem großen Überschuß (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) und Calix[6]aren **3** ergibt, wurde *p*-tert-

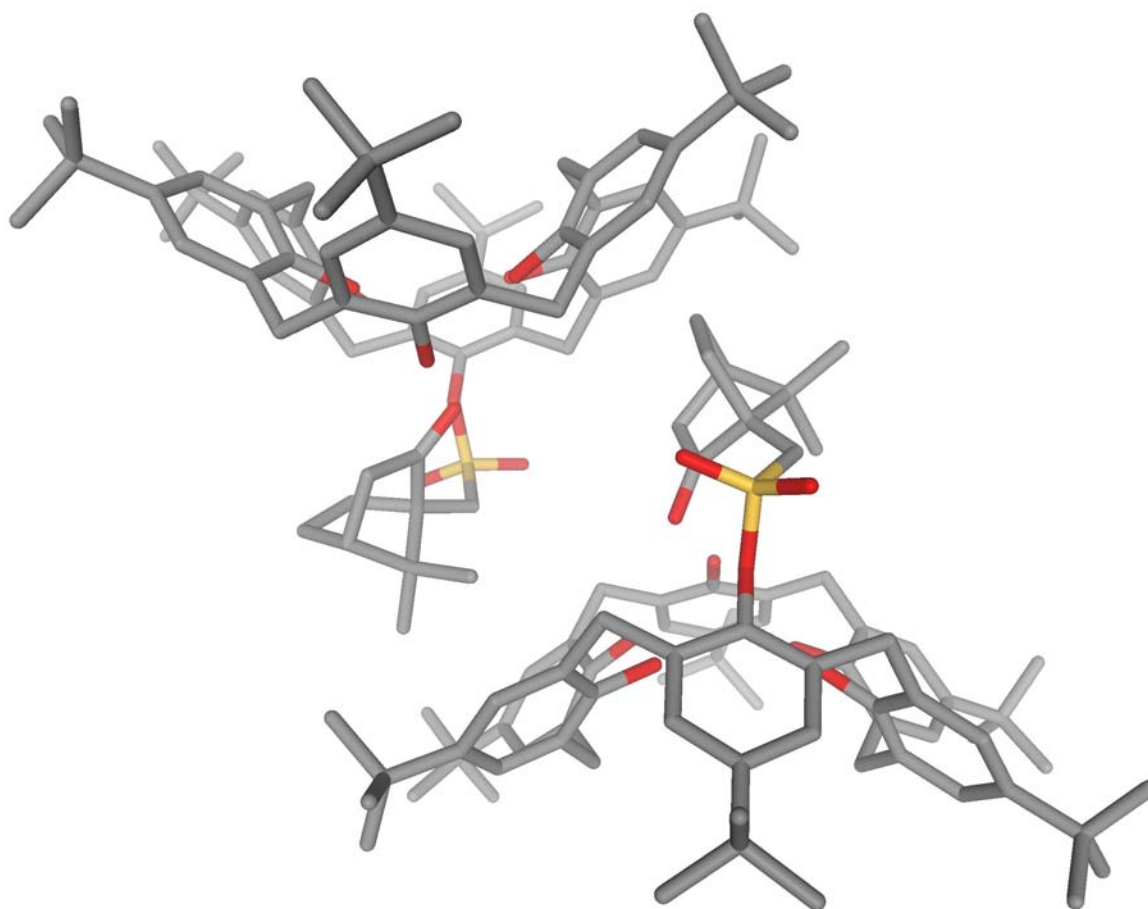
Butylcalix[6]aren (**3**) in einem weiteren Ansatz unter identischen Reaktionsbedingungen wie bei der eben beschriebenen Synthese mit 18 Äquivalenten (drei pro Hydroxylgruppe) (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) umgesetzt. Überraschender Weise entstand dabei in hoher Ausbeute (74 %) das persulfonierte Calix[6]aren **46**.



**Abb. 3-39:** Je nach Menge zugesetzten Campher-10-sulfonylchlorids **44** entstehen das einfach oder das sechsfach sulfonierte Calix[6]aren **45** und **46**.

Bei der säulenchromatographischen Reinigung wurden neben der das Hauptprodukt enthaltenden Fraktion noch weitere Fraktionen isoliert. Deren Analyse mittels MALDI-MS zeigte, daß es sich um mehrfach (zwei- bis vierfach) sulfonierte Calix[6]arene handelte. Deren Auftrennung in Einzelkomponenten und Regioisomere erschien jedoch zu aufwendig und wegen der geringen Ausbeute von jeweils nur wenigen Milligramm auch nicht lohnenswert.

Von dem mit Campher einfach funktionalisierten Calix[6]aren **45** konnten aus Dichlormethan/Acetonitril Einkristalle gewonnen werden (zur Gewinnung der Einkristalle siehe Kap. 12). Die Abb. 3-40 bis 3-43 geben die Struktur im Festkörper wieder.



**Abb. 3-40:** In der Elementarzelle des sulfonierten Calix[6]arens **45** befinden sich zwei unterschiedliche Moleküle.

Wie in Abb. 3-40 zu erkennen ist, befinden sich in einer Elementarzelle zwei Calixarenmoleküle, welche sich jedoch nur geringfügig im Diederwinkel der Camphergruppe über dem Calixaren unterscheiden.

In den Abb. 3-41 bis 3-43 ist lediglich eines der beiden Moleküle abgebildet. Das Calixaren nimmt eine *all-up* Konformation ein, d.h. sämtliche *tert*-Butylgruppen befinden sich auf der

gleichen Seite der Hauptebene des Calixarens. Diese Konformation wird dadurch stabilisiert, daß sich zwischen den Hydroxylgruppen sowie zu einem Sauerstoffatom der Sulfonylgruppe hin intramolekular Wasserstoffbrücken ausbilden (siehe Abb. 3-44).

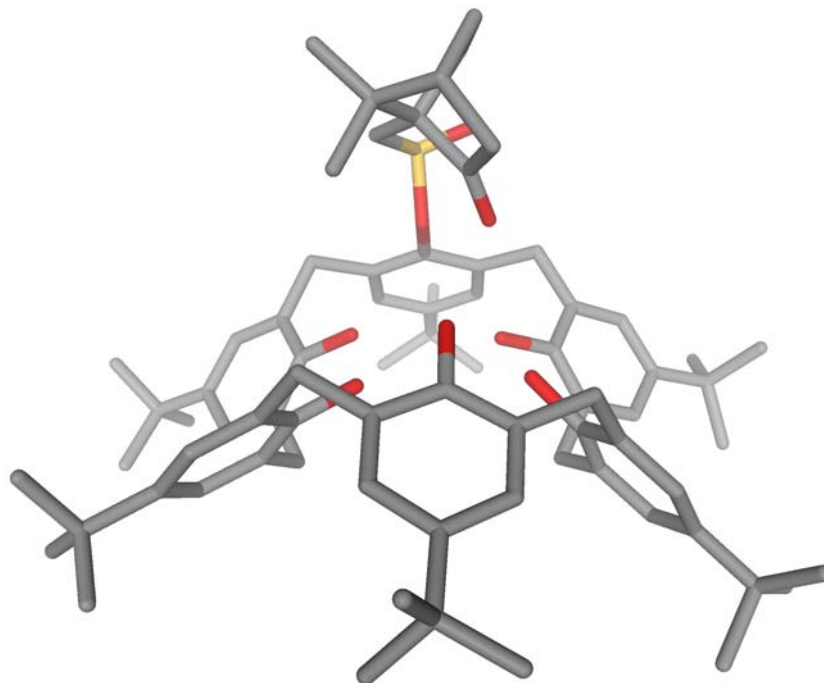


Abb. 3-41: Frontalansicht des sulfonierten Calix[6]arens 45.

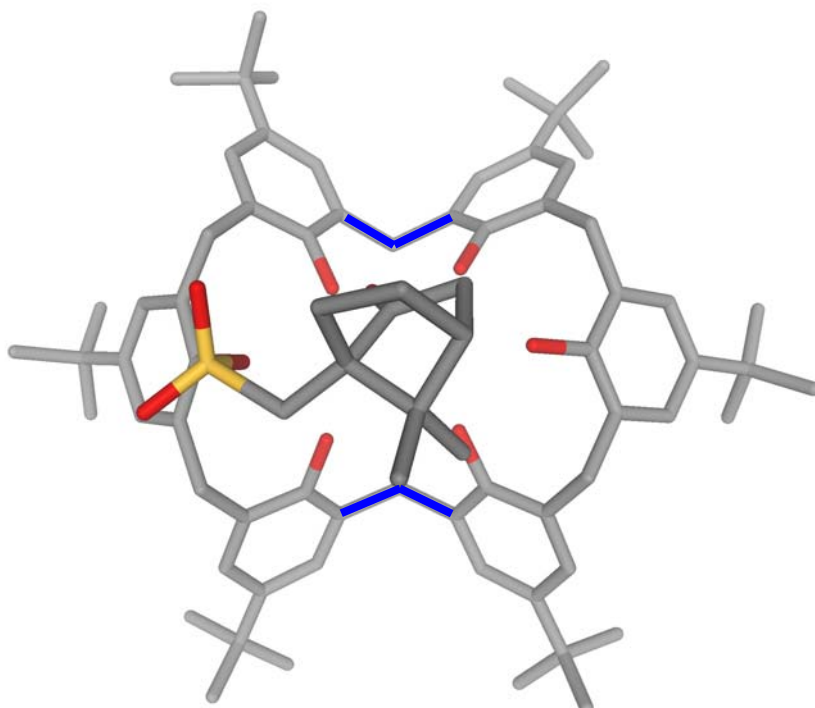
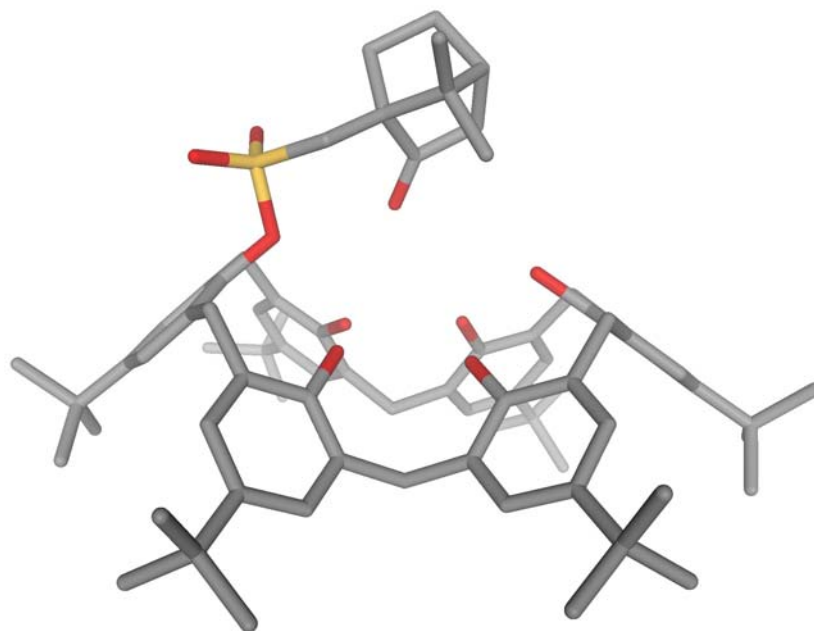
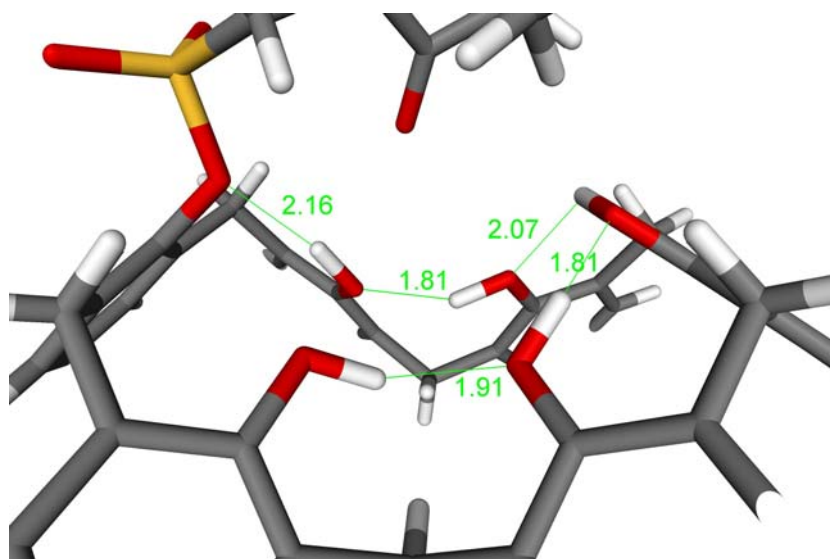


Abb. 3-42: Draufsicht auf das sulfonierte Calix[6]aren 45. Methylengruppen in *pinched*-Konformation sind blau markiert.



**Abb. 3-43:** Seitenansicht des sulfonierten Calix[6]arens **45**.

Bei der Betrachtung der Methylengruppen des Calixarenringes fällt auf, daß zwei gegenüberliegende Gruppen eine *pinched*-Konformation einnehmen (Abb. 3-42: blau). Die Camphergruppe liegt wie ein Deckel auf dem *narrow-rim* des Calixarens. Obwohl das Calixarengerüst in Lösung recht flexibel ist, ist anzunehmen, daß aufgrund der intramolekularen Wasserstoffbrücken die in der Kristallstruktur sichtbare Konformation auch die in Lösung vorherrschende ist.



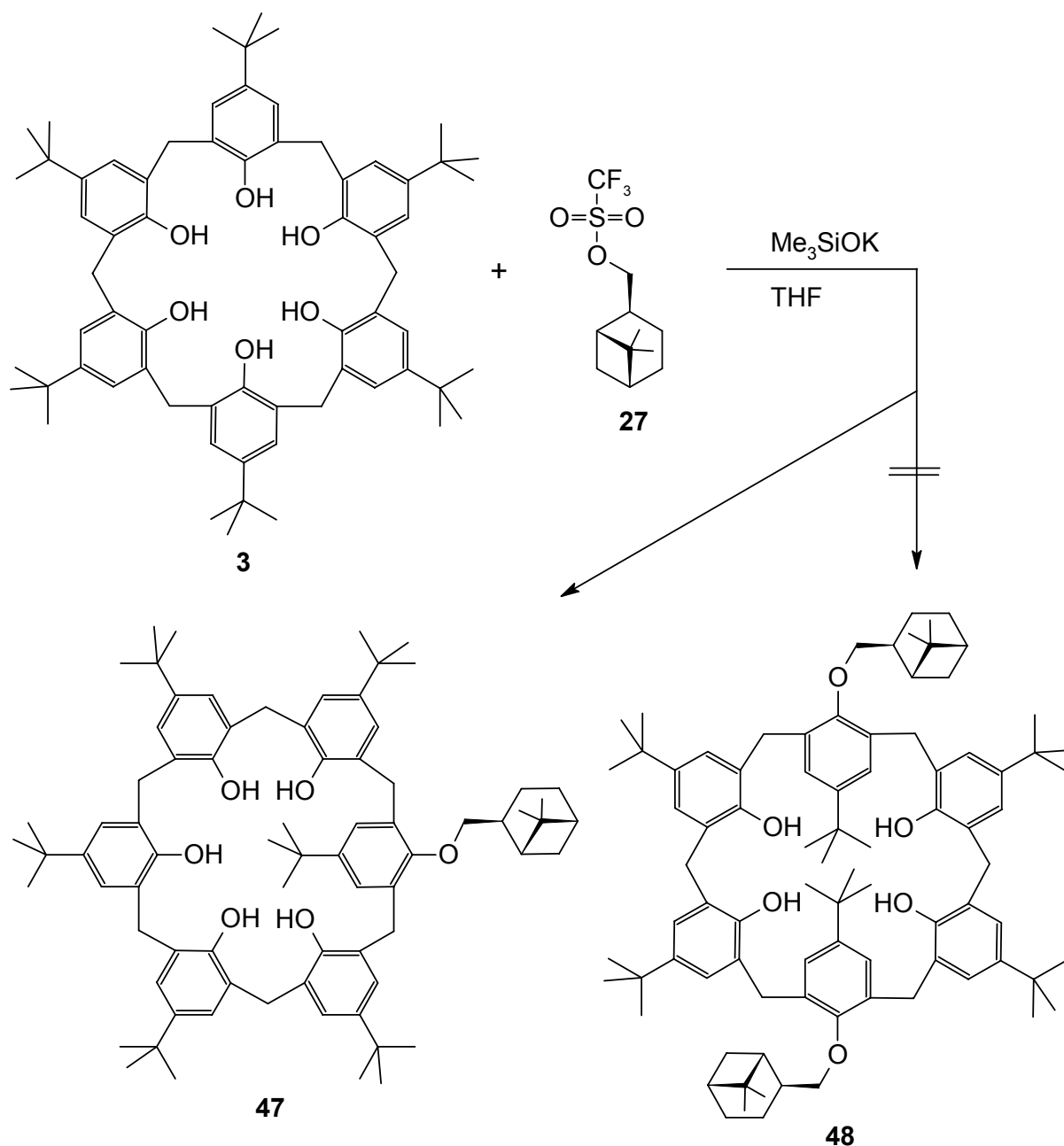
**Abb. 3-44:** Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen des sulfonierten Calix[6]arens **45**.



Der Campher-„Deckel“ könnte den Angriff eines Alkylierungsmittels erschweren, was erklären würde, warum es nicht möglich war, das mit Campher funktionalisierte Calix[6]aren **45** mit Phenanthrolin zu überbrücken (Kap. 3.9.3). Selbst, wenn eine Seite der Phenanthrolinbrücke mit dem Calixaren verknüpft wäre, würde der Campherrest eine intramolekulare Überbrückung behindern und so die stets als Nebenreaktion beobachtete intermolekulare Überbrückung begünstigen. Tatsächlich zeigt ein Massenspektrum des Reaktionsansatzes der Überbrückung Oligomere Phenanthrolin-verbrückter Calix[6]arene.

### 3.5.2 Funktionalisierung von Calix[6]aren **3** mit *cis*-Myrtanyltriflat **27**

Mit *cis*-Myrtanyltriflat **27** wurde ein Funktionalisierungsmittel entwickelt, mit dem es möglich ist, *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) zu alkylieren (Kap. 3.4.1). Die Hoffnung, mit diesem Alkylierungsreagenz *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) in die begehrte A,D-dialkylierte Form **48** zu überführen, erfüllte sich jedoch nicht. Nach Abreagieren des Triflats **27** befand sich lediglich ein Myrtanylrest am Calixaren, wobei die Ausbeute mit 3 % auch noch sehr gering war. Weil *cis*-Myrtanyltriflat **27** thermisch sehr instabil ist, mußte es unmittelbar vor der Reaktion mit dem Calixaren generiert werden. Dazu wurde, wie bei der Synthese des Triflats **27** beschrieben, *cis*-Myrtanol **22** in Dichlormethan unter Eiskühlung mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid umgesetzt. Nach Filtration durch eine Kieselgelsäule wurde das Dichlormethan bei 0 °C durch Überkondensieren in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben entfernt. Da die Alkylierung des Calixarens in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erfolgen sollte, wurde die konzentrierte Triflatlösung mit Tetrahydrofuran versetzt und bis zur eigentlichen Reaktion bei –30 °C gelagert. GC-Analytik zeigte, daß schon unmittelbar nach Zugabe der Triflatlösung zum Calixaren das Alkylierungsmittel abreagiert war. Aus einem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes war ersichtlich, daß neben dem in größerer Menge entstandenen monoalkylierten Calix[6]arens **47** auch zwei- und dreifach alkylierte Calixarene entstanden sind. Nach aufwendiger Chromatographie konnte nur eine kleine Menge (85 mg, 3 %) **47** isoliert und charakterisiert werden.

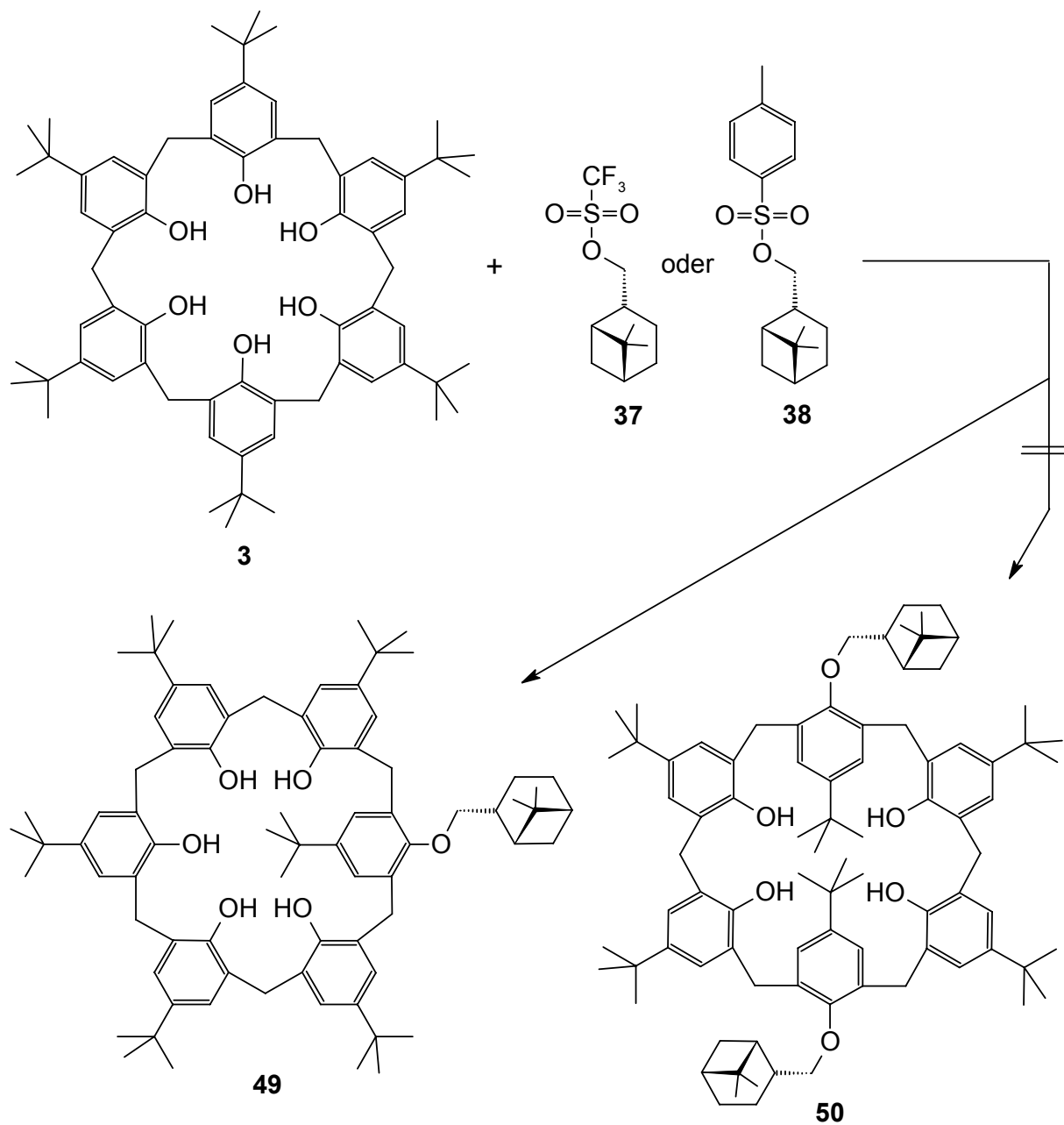


**Abb. 3-45:** Funktionalisierung von *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) führt lediglich zum einfach alkylierten Produkt **47**.

### 3.5.3 Funktionalisierung von Calix[6]aren **3** mit *trans*-Myrtanyltriflat **37** und *trans*-Myrtanyltosylat **38**

*trans*-Myrtanylderivate sind als Alkylierungsmittel generell besser geeignet als ihre *cis*-Analoge. Mit *trans*-Myrtanyltriflat **37** und *trans*-Myrtanyltosylat **38** konnte jedoch wie bei der Reaktion mit *cis*-Myrtanyltriflat **27** lediglich das einfach alkylierte Calix[6]aren **49** mit maximal 19 % Ausbeute hergestellt werden. Während das Triflat schon nach kurzer Zeit per GC

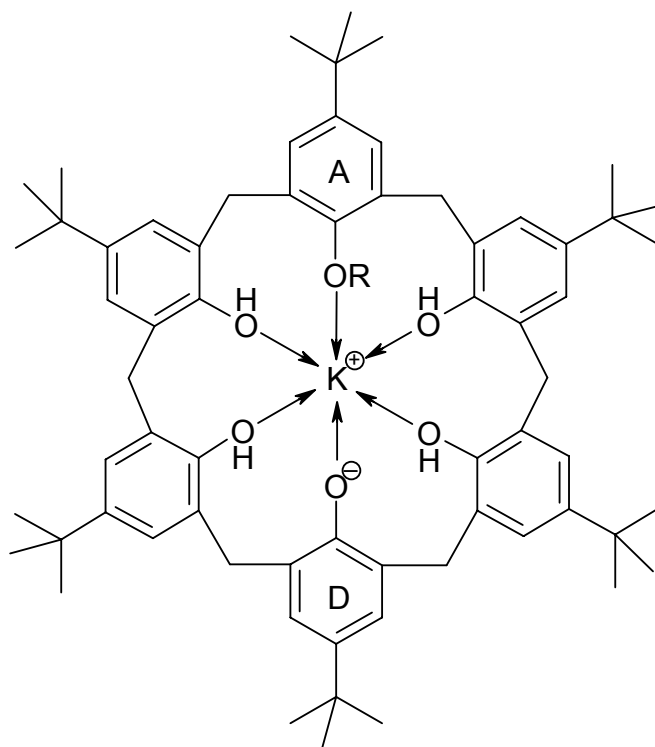
nicht mehr nachweisbar war, ging der größte Teil des eingesetzten Tosylats aus der Reaktion unverändert hervor. Auch eine Steigerung der Reaktionsdauer auf mehrere Tage und der Reaktionstemperatur auf 100 °C in Dioxan bewirkte keine Veränderung. Der Fortgang der Reaktion zwischen dem Tosylat und dem Calixaren wurde HPLC-analytisch kontrolliert.



**Abb. 3-46:** Die Reaktionen von *trans*-Myrtanyltriflat **37** und *trans*-Myrtanyltosylat **38** mit Calix[6]-aren **3** führten nur zum einfach alkylierten Calix[6]aren **49**.

### 3.6 Synthese regioselektiv A,D-diveretherter *p*-*tert*-Butylcalix[6]arene

Die Alkylierung der Hydroxylgruppen eines Calix[6]arens erfolgt durch eine WILLIAMSON-Ethersynthese, nach der ein Alkoholat oder Phenolat mit einem Alkylierungsmittel in einer Substitutionsreaktion umgesetzt wird. Die Verwendung einer Kalium-haltigen Base wie Kalium-*tert*-butylat oder Kaliumtrimethylsilanolat zur Deprotonierung der Hydroxylgruppen des Calix[6]arens bewirkt eine regioselektive Alkylierung der Hydroxylgruppen am Ring A und D. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß nach der Alkylierung des A-Ringes die Hydroxylgruppen an den B, C, E und F-Ringen in die Komplexbildung eines Kaliumions stärker involviert sind als die verbleibende Hydroxylgruppe am Ring D und diese dann für eine Deprotonierung mit anschließender Substitutionsreaktion eher zur Verfügung steht.<sup>[95]</sup> Außerdem wird die negative Ladung in der D-Position durch die benachbarten Hydroxylgruppen am stärksten stabilisiert.



**Abb. 3-47:** Komplexbildung eines Kaliumions durch ein Calix[6]arenanion.

Die eigentliche Selektion erfolgt also erst im zweiten Schritt, wenn eine Hydroxylgruppe bereits alkyliert wurde.

Als Kalium-haltige Basen kamen bei der Funktionalisierung der Calixarene Kaliumcarbonat, Kalium-*tert*-butylat und Kaliumtrimethylsilanolat zum Einsatz. Dabei waren durchaus Unterschiede in den erzielten Ausbeuten zu beobachten. So konnte zum Beispiel bei der Synthese

des Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **59** die Ausbeute durch Wechsel der Base zu Kaliumcarbonat von 40 % auf 62 % gesteigert werden. Kaliumtrimethylsilanolat hat gegenüber Kalium-*tert*-butylat den Vorteil, daß bei dessen Verwendung weniger Verunreinigungen entstehen, die eine Reinigung durch Säulenchromatographie oder Umkristallisieren erschweren. Nachteilig sind der im Vergleich zu Kalium-*tert*-butylat wesentlich höhere Preis und die Hygroskopie, welche ein Abwiegen und Arbeiten unter Schutzgas erforderlich macht. Ein Nachteil von Kaliumcarbonat liegt in der geringen Löslichkeit in organischen Solventien.

### 3.6.1 A,D-Dibenzyl-verethertes Calix[6]aren **51**

In der eigenen Diplomarbeit wurde mit dem Calixarenderivat **60** das erste chirale 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren hergestellt.<sup>[96]</sup> Bei dessen Synthese kam das A,D-dibenzyl-veretherte Calix[6]aren **51** zum Einsatz. Es wurde mit 50 % Ausbeute nach einer Vorschrift von Gutsche<sup>[95]</sup> et al. aus *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) und *p*-Methylbenzylbromid mit Trimethylsilanolat als Base in Tetrahydrofuran und Dimethylformamid dargestellt.

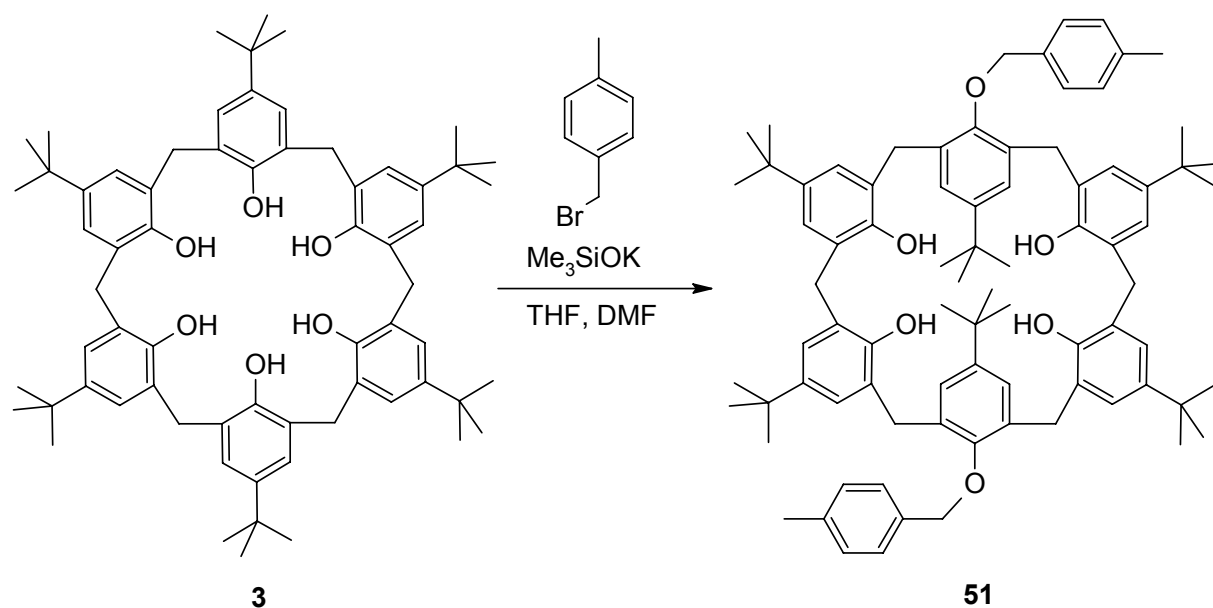


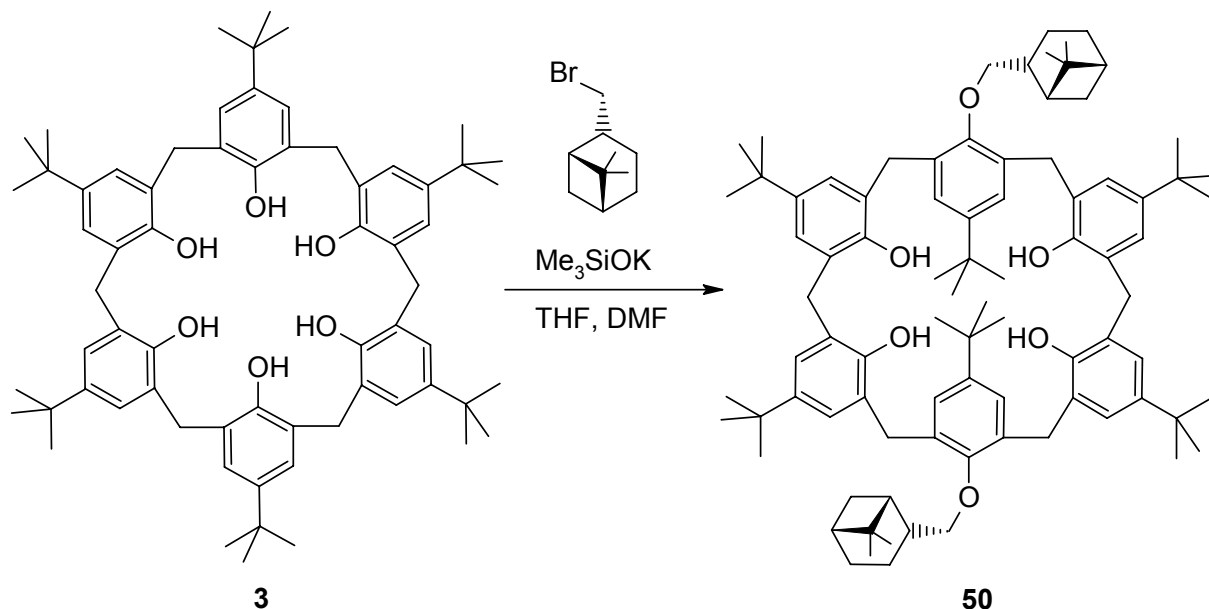
Abb. 3-48: Synthese des A,D-dibenzylierten Calix[6]arens **51**.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sieht man anstelle zweier breiter Singulets für die Methylenprotonen des Calixarenringes, wie sie bei mit kleineren Alkylresten A,D-dialkylierten Calix[6]arenen zu beobachten sind,<sup>[96]</sup> eine Aufspaltung in zwei Dublettpaare, was darauf hindeutet, daß die beiden großen *p*-Methylbenzylreste eine bezogen auf die NMR-Zeitskala schnelle konformative Umwandlung des Calixarens verhindern. Der Signalabstand der Dublettpaare beträgt 0.3

und 0.7 ppm, damit ist die *all-up* Konformation wahrscheinlich. Die Konformation des benzylierten Calixarens **51** wird bei der Betrachtung der Überbrückung und des daraus resultierenden Produktes noch von Bedeutung sein. Detaillierte Erläuterungen zur Aufklärung der Konformationen der Calixarene mit Hilfe der NMR-Spektroskopie folgen in Kap. 5.

### 3.6.2 A,D-Di-*trans*-myrtanyl-verethertes Calix[6]aren **50**

Mit *trans*-Myrtanyl bromid **36** ist es erstmals gelungen, zwei chirale Alkylreste in einer WILLIAMSON'schen Ethersynthese in die A- und D-Position von *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) einzuführen.



**Abb. 3-49:** Synthese des chiralen A,D-Di-*trans*-myrtanyl-veretherten Calix[6]arens **50**.

Dazu wurde *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) mit sechs Äquivalenten *trans*-Myrtanyl bromid **36** und Kaliumtrimethylsilanolat in Tetrahydrofuran und Dimethylformamid zum Rückfluß erhitzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels HPLC auf einer RP-18 Säule mit Dichlormethan/Methanol 1:4 als Eluens verfolgt. Tab. 3-4 zeigt die nach bestimmten Reaktionsdauern ermittelten prozentualen Verhältnisse der Peakflächen von Calix[6]aren **3** sowie der mit einem und zwei Myrtanylresten alkylierten Calixarene **49** und **50**. Die Verhältnisse der Peakflächen entsprechen den tatsächlichen in Lösung vorliegenden Produktverhältnissen unter der Annahme, daß die Extinktionskoeffizienten der Substanzen bei der zur Detektion gewählten Wellenlänge gleich sind. Die prozentualen Verhältnisse sind jedoch nicht mit ab-

soluten Ausbeuten gleichzusetzen, da multifunktionalisierte Calixarene durch die Detektion möglicherweise nicht erfaßt wurden.

**Tab.3-4:** Produktverhältnisse bei der Bildung des zweifach veretherten Calix[6]arens **50**.

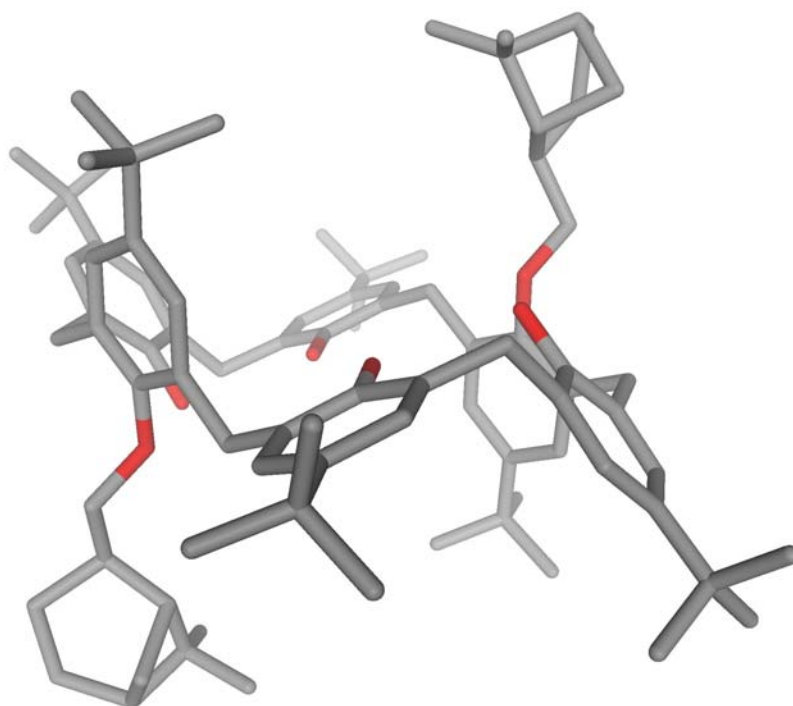
Zeit	Calix[6]aren <b>3</b> [%]	C[6]myr <sub>1</sub> <b>49</b> [%]	unbek. Peak [%]	C[6]myr <sub>2</sub> <b>50</b> [%]
0.5 h	92	8	-	0
1 d	81	17	-	2
2 d	65	32	-	3
3 d	64	33	-	3
3.5 d	14	35	9	42
4 d	2	16	10	72
5 d	2	11	10	77

C[6]myr<sub>1</sub> = Calix[6]aren mit einem *trans*-Myrtanylrest, C[6]myr<sub>2</sub> = Calix[6]aren mit zwei *trans*-Myrtanylresten in A- und D-Position.

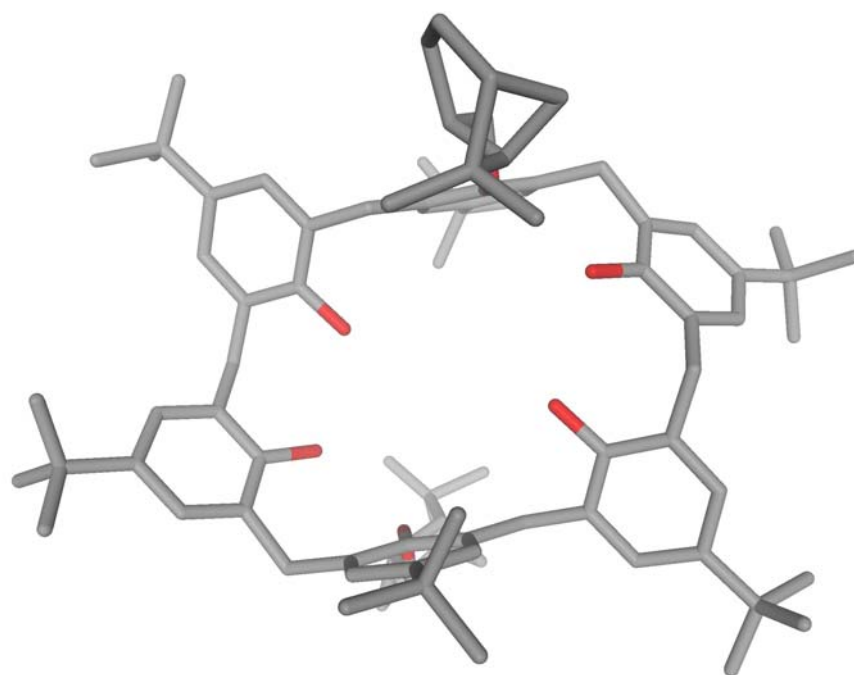
Da nach drei Tagen Reaktionsdauer keine Veränderung der Produktverhältnisse mehr feststellbar war, durch GC-Analytik jedoch eindeutig belegt werden konnte, daß in der Lösung noch ausreichend Alkylierungsmittel vorhanden war, wurde dem Ansatz eine größere Menge Kaliumtrimethylsilanolats zugefügt. Eine darauffolgende rasche Änderung der Produktverhältnisse belegt, daß ein Mangel an Base zum Stillstand der Reaktion geführt hatte, obwohl die Base mit sechs Äquivalenten pro Calixaren in trockenem Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre eingesetzt wurde. Nach fünf Tagen Reaktionsdauer war nahezu kein Calix[6]aren **3** mehr vorhanden, so daß die Reaktion als beendet betrachtet wurde. Bei einem nach drei Tagen im Chromatogramm erschienen Peak handelt es sich wahrscheinlich entweder um ein Regioisomer des zweifach alkylierten Calix[6]arens oder um mehrfach alkyliertes Calix[6]aren. Mit 8 % war die Ausbeute an dialkyliertem Calix[6]aren **50** enttäuschend gering. Möglicherweise ist das A,D-dialkylierte Calixaren **50** nur das zunächst kinetisch gebildete Produkt, welches durch hohe Temperatur und lange Reaktionsdauer in ein thermodynamisch begünstigtes multiverethertes Calixaren übergeht.

Die Auswertung zweidimensionaler NMR-Spektren, welche sich wegen eng beieinander liegender Signale als ausgesprochen schwierig erwies, deutete zunächst darauf hin, daß das dialkylierte Calix[6]aren **50** in Lösung in einer *u,d,u,u,d,u*-Konformation vorliegt und sich beide Myrtanylreste somit auf der gleichen Seite des Calixarenringes befinden. Dieser Befund steht

aber im Kontrast zu der Konformation, die im Festkörper vorliegt. Die Abb. 3-50 bis 3-52 zeigen die Kristallstruktur des mit zwei *trans*-Myrtanylresten alkylierten Calix[6]arens **50**. Die Einkristalle konnten aus Dichlormethan/Acetonitril erhalten werden (zur Gewinnung der Einkristalle siehe Kap. 12).

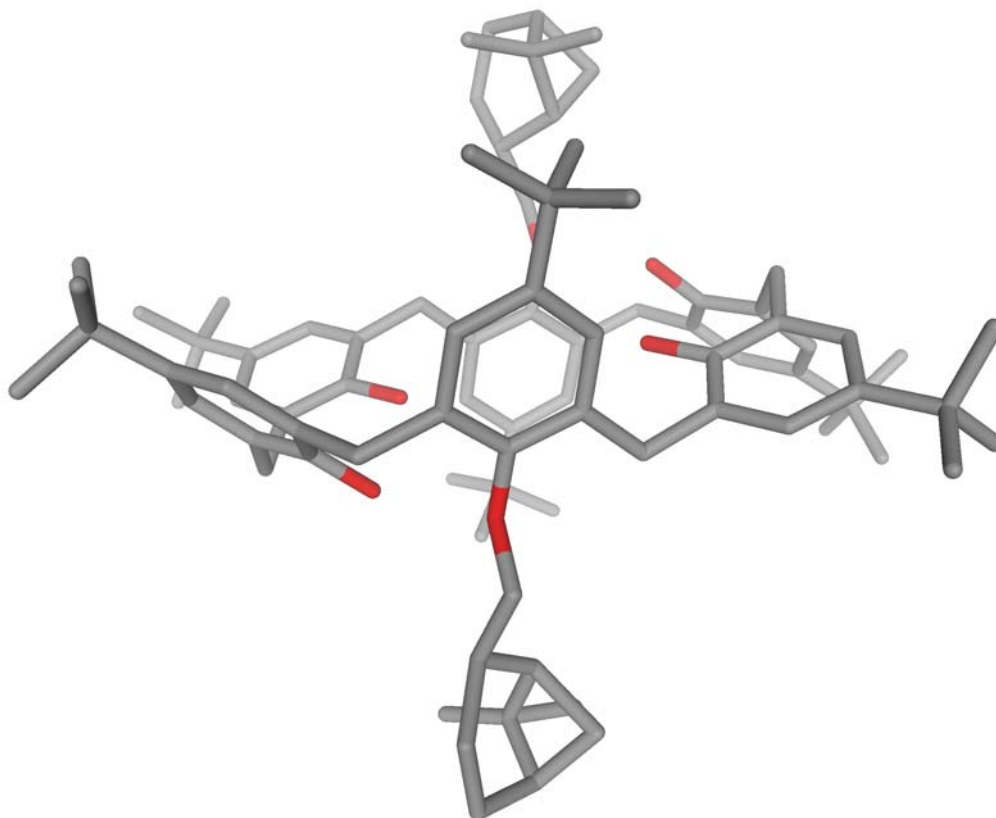


**Abb. 3-50:** Zwei gegenüberliegende Phenoleinheiten des Calix[6]arens **50** liegen genau in einer Ebene.



**Abb. 3-51:** Draufsicht auf das disubstituierte Calix[6]aren **50**.





**Abb. 3-52:** Die *trans*-Myrtanylsubstituenten stehen genau senkrecht zur Calixarenebene.

Die Vermutung, das Calixaren **50** würde in Lösung in einer *u,d,u,u,d,u*-Konformation vorliegen, gründet sich darauf, daß nur die zwischen den Phenoleinheiten C und D sowie zwischen F und A liegenden Methylenprotonen (C14 und C32) zwei weit auseinander liegende Dubletts (ca. 0.5 ppm) bilden. Die übrigen Signale der Methylenprotonen liegen dicht beisammen, sind fast Singulets (zur Konformationsbestimmung von Calixarenen siehe Kap. 5). Die Festkörperstruktur liefert jedoch ein anderes Bild.

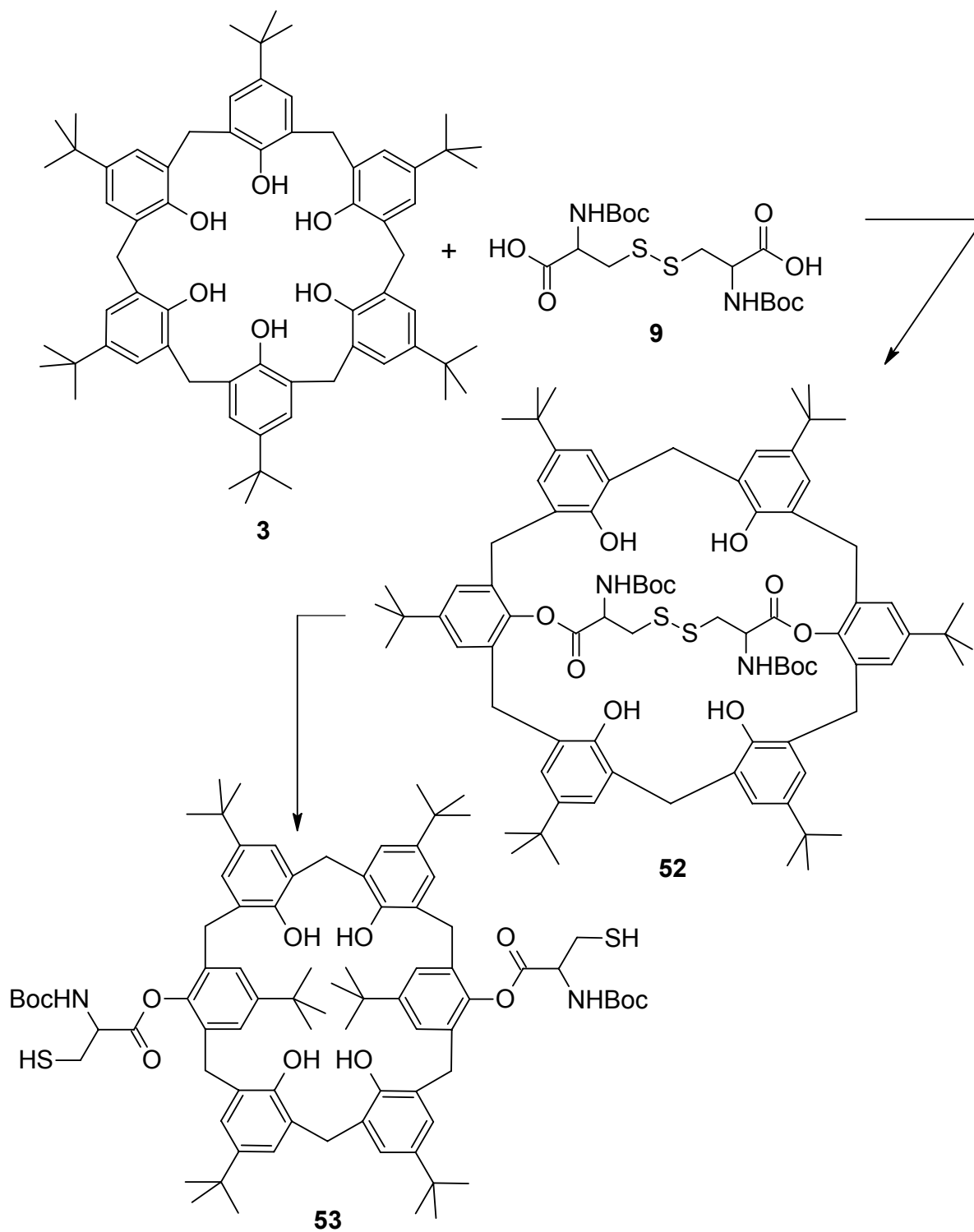
Abb. 3-50 und 3-52 zeigen deutlich, daß sich im Festkörper die beiden Myrtanylreste auf unterschiedlichen Seiten der Hauptebene des Calixarens befinden. Die im Kristall vorliegende Konformation ist somit *u,i,i,d,i,i*. Die in Lösung vorliegende Struktur muß mit der im Festkörper nicht zwangsläufig identisch sein. Wenn dem aber so ist, könnte eine Überbrückung mit Phenanthrolin dadurch erschwert werden. Entscheidend für den Erfolg einer Überbrückung ist letztlich aber die Konformation der Zwischenstufe, bei der eine Seite der Phenanthrolinbrücke bereits mit dem Calixaren verbunden ist. Eine kinetische Hemmung des Ringschlusses würde die intermolekulare Verbrückung zur Hauptreaktion machen. Tatsächlich ist es nicht gelungen, eine für eine Analytik ausreichende Menge des Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens mit zwei *trans*-Myrtanylresten zu isolieren, obwohl dessen Existenz massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte (siehe Kap. 3.9.3).

### 3.7 Mit Cystin zum chiralen A,D-diacylierten Calix[6]aren 52

Der chiral pool hält eine große Auswahl an enantiomerenreinen Substanzen für den präparativ arbeitenden Chemiker bereit. Eine große Klasse von meist enantiomerenrein vorkommenden Naturstoffen sind die Aminosäuren. Sie existieren auf der Erde bereits seit drei Milliarden Jahren und wurden auch in Meteoriten nachgewiesen. Die physiologischen L-Aminosäuren lassen sich sowohl aus natürlichen Eiweißstoffen durch Abbau als auch aus einfacheren Stoffen durch enzymatische oder chemische Synthese gewinnen. Die Hydrolyse von Eiweiß läßt sich durch Kochen mit Salz- oder Schwefelsäure oder durch Einwirkung eiweißspaltender Enzyme (Pepsin, Trypsin) ausführen. Aus dem resultierenden Aminosäurengemisch können die einzelnen Aminosäuren durch Fällungsreagenzien oder Umkristallisieren isoliert werden, wobei man sich die von den unterschiedlichen isoelektrischen Punkten abhängigen Löslichkeiten zunutze macht. Labormengen lassen sich auch durch Adsorptions-, Ionenaustausch- und Verteilungschromatographie trennen. Auch präparativ-chemische Verfahren wie die STRECKERSYNTHese, die KNOOP'sche Synthese und die ERLLENMEYERSYNTHese sind etabliert, wobei zum Erhalt enantiomerenreiner Aminosäuren der Synthese noch eine Racemat-spaltung angeschlossen wird.<sup>[97]</sup>

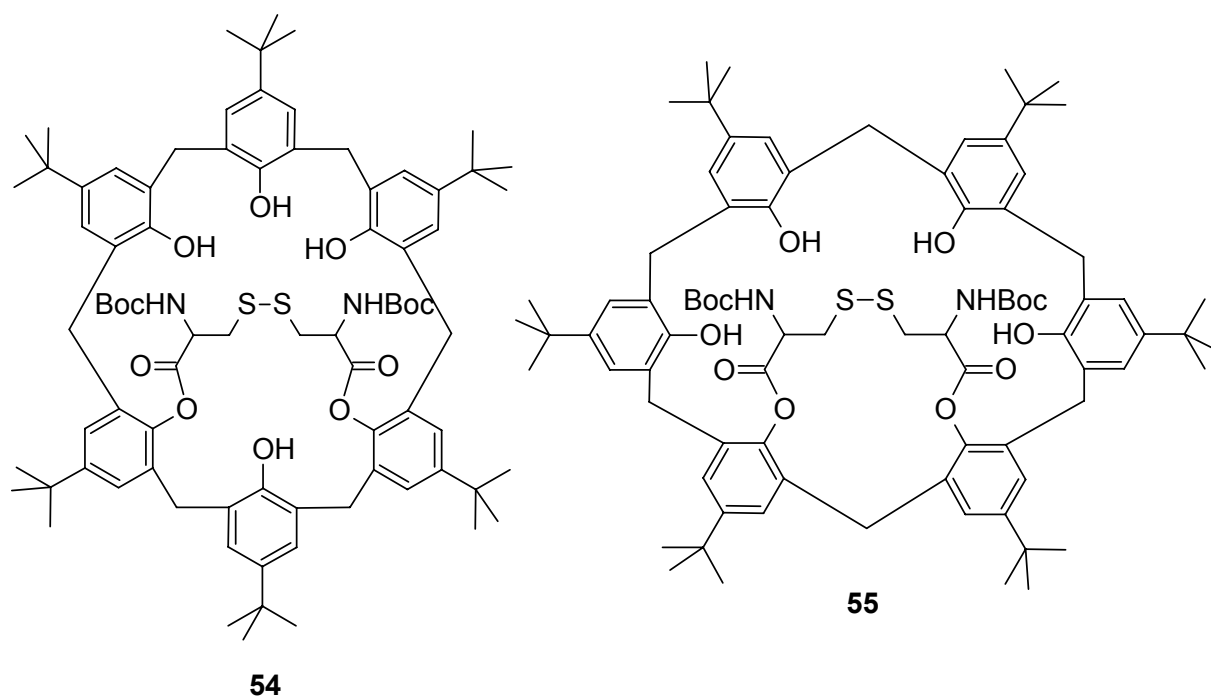
Naturgemäß besitzen die Aminosäuren mit einer Amino- und einer Carboxylgruppe zwei funktionelle Gruppen, welche sich prinzipiell zur Kupplung an ein Substrat eignen. Zur Funktionalisierung von Calixaren sollte sich besonders die Carboxylgruppe der Aminosäure eignen, da sich diese mit den phenolischen Hydroxylgruppen des Calixarens zu einer Estergruppe umsetzen läßt. Zu einem selektiv in A- und D-Position funktionalisierten Calix[6]aren gelangt man jedoch nur durch eine WILLIAMSON'sche Ethersynthese (Kap. 3.6).<sup>[95]</sup> Bei der Kupplung von Calix[6]aren mit zwei Äquivalenten einer Carbonsäure erhält man ein Gemisch aus ein- und mehrfach acyliertem Calix[6]aren, wobei die mehrfach acylierten Produkte auch noch aus Regioisomeren bestehen. Es ist jedoch prinzipiell möglich, ein Calixaren durch eine Dicarbonsäure zu überbrücken. GUTSCHE et al. ist es z. B. gelungen, A,D-dibenzyliertes Calix[6]aren mit Dicarbonsäuren unterschiedlicher Kettenlänge zu überbrücken. Dabei kamen die Dichloride der Bernsteinsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure und der Suberinsäure zum Einsatz, wobei einzig das A,D-überbrückte Calixaren isoliert wurde.<sup>[98]</sup>

Wenn es gelingt, Calix[6]aren **3** mit dem Aminosäure-Dimer Cystin **9** zu überbrücken und das A,D-überbrückte Regioisomer zu isolieren, so würde man durch Spaltung der Disulfidbrücke des Cystins zu dem in A- und D-Position mit Cystein acylierten Calix[6]aren **53** gelangen.



**Abb. 3-53:** Syntheschema zur Bildung des an der A- und D-Position mit Cystein acylierten Calix[6]arens **53**.

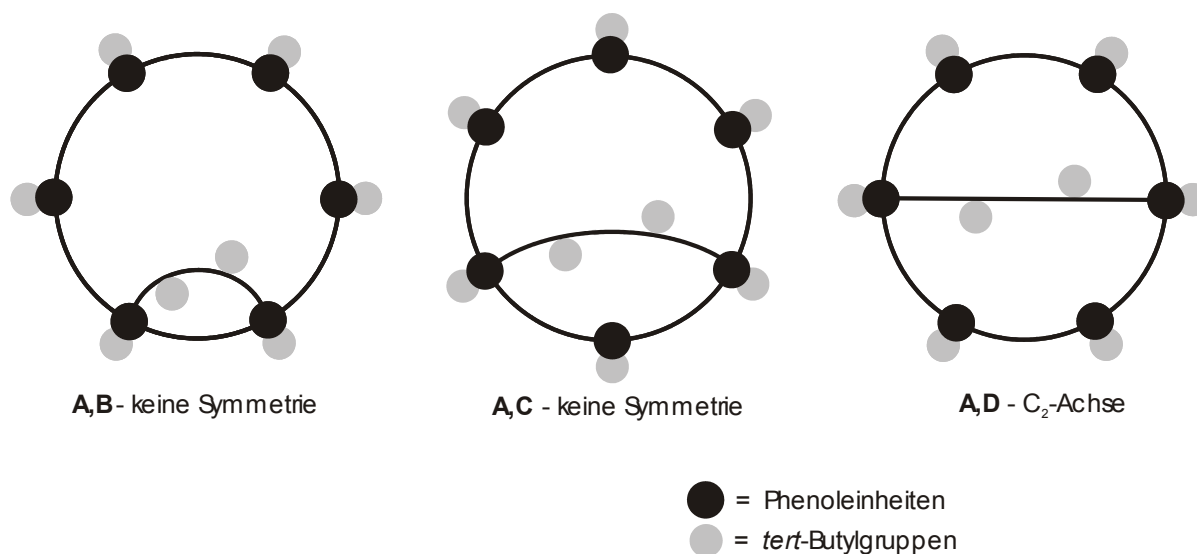
Das an den Aminogruppen mit einer *tert*-Butyloxycarbonylgruppe geschützte Cystin **9** ist kommerziell erhältlich. Auf einen Einsatz des Cystins als Dicarbonsäuredichlorid wurde wegen der Gefahr der Racemisierung verzichtet. Daher wurde das Boc-geschützte Cystin mit *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) in Dichlormethan mittels Dicyclohexylcarbodiimid als Kupplungsreagenz und 4-Dimethylaminopyridin als Hilfsbase umgesetzt. Durch Säulenchromatographie konnte eine Fraktion isoliert werden, welche laut MALDI-MS ausschließlich aus einfach überbrücktem Produkt bestand. NMR-Analytik zeigte aber, daß es sich dabei nicht um eine Reinsubstanz handelte. Durch mehrfach wiederholte Chromatographie an Kieselgel mit einem Chromatotron wurden vier Fraktionen isoliert, von denen jedoch nur zwei aus einer analytisch verwertbaren Substanzmenge bestanden (6 % und 12 % Ausbeute). Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren dieser beiden Substanzen zeigen selbst bei 75 °C sehr stark verbreiterte Signale, die keine genaue Interpretation aller Bereiche der Spektren zuließen. Eine nähere Betrachtung des Bereiches, in dem die Resonanzen der *tert*-Butylgruppen liegen, offenbarte, daß es sich bei den beiden isolierten Fraktionen um die A,B- und A,C-diacylierten Calix[6]arene **54** und **55** handeln mußte.



**Abb. 3-54:** Aus der Überbrückung von Calix[6]aren **3** mit Cystin **9** gehen die Produkte **54** und **55** hervor.<sup>[c]</sup>

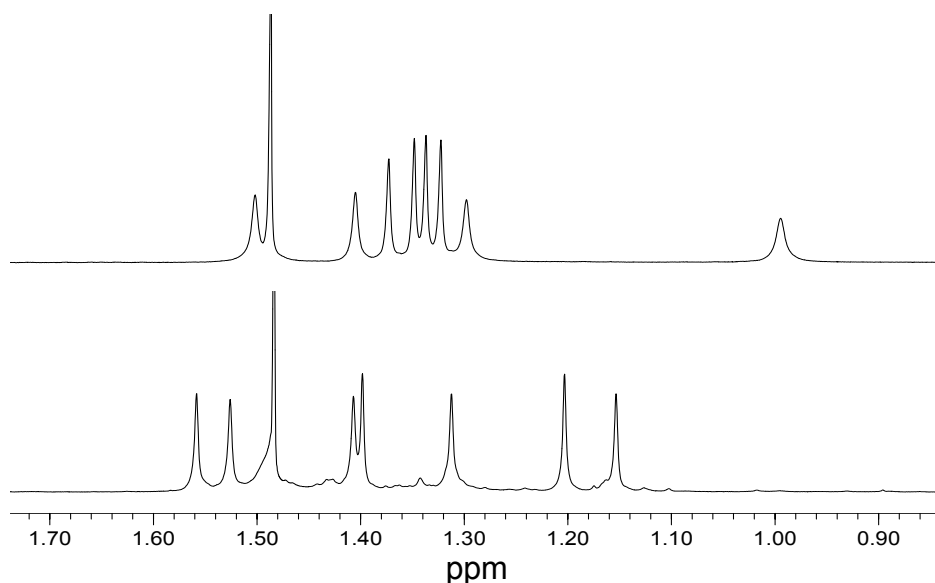
Diese Beurteilung beruht auf Überlegungen zur Symmetrie des Cystin-überbrückten Calix[6]arens (Abb. 3-55).

[c] Ich danke Frank Schleaf für die im Rahmen des OC-F3 Praktikums erzielten Ergebnisse zum Cystin-überbrückten Calix[6]aren.



**Abb. 3-55:** Symmetriebetrachtung zu Cystin-überbrücktem Calix[6]aren. Nur das A,D-überbrückte Calix[6]aren weist eine Symmetrie auf.

Das A,D-diacylierte Calix[6]aren **52** wäre  $C_2$ -chiral, das heißt, eine Rotation um  $180^\circ$  um die senkrecht zur Calixarenebene verlaufende Achse würde das Molekül in sich selbst abbilden. Das hätte zur Folge, daß im NMR nur der halbe Signalsatz sichtbar wäre. Demnach gäben die acht *tert*-Butylgruppen insgesamt vier Peaks (drei vom Calixaren und einen von der Aminoschutzgruppe). Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der beiden isolierten Fraktionen zeigen im Hochfeldbereich jeweils acht *tert*-Butylsignale, was eindeutig auf das A,B-diacylierte Produkt **55** und das A,C-diacylierte Produkt **54** hinweist (Abb. 3-56) (bei dem unteren Spektrum überlappt ein *tert*-Butylsignal mit dem Cyclohexansignal bei 1.48 ppm).



**Abb. 3-56:** Ausschnitt aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der mit Cystin überbrückten Calix[6]arene **54** und **55** (200 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ,  $75^\circ\text{C}$ , 1.48 ppm: Cyclohexan).

Weitere isolierte Fraktionen enthielten eine für eine Analytik nicht ausreichende Substanzmenge.

Mit einer Kettenlänge von acht Atomen (gezählt von Carboxylgruppe zu Carboxylgruppe) ist Cystin genauso lang wie Suberinsäure, mit der das A,D-überbrückte Calix[6]aren von GUTSCHE et al. synthetisiert wurde.<sup>[98]</sup> Die Länge der Disäure kann demnach nicht allein die Ursache dafür sein, daß eine Überbrückung des Calix[6]arens in A- und D-Position nicht gelingt. Möglicherweise liegt das Boc-geschützte Cystin, stabilisiert durch Wasserstoffbrückenbindungen, in Lösung in einer gefalteten Konformation vor, bei welcher der Abstand zwischen den Carboxylgruppen und der dadurch überbrückbare Abstand deutlich geringer ist.

### 3.8 Mehrfach substituierte Calixarene

Da man durch Reaktion von Carbonsäuren oder Sulfonsäuren mit Calix[6]aren in einem Schritt nicht zum selektiv in A- und D-Position diacylierten bzw. disulfonierten Produkt gelangt, wurde nach anderen Wegen gesucht. Eine Strategie, die in der eigenen Diplomarbeit erfolgreich zu der Synthese von A,D-dimethyliertem Calix[6]aren **77** geführt hat,<sup>[96]</sup> sollte auf Camphersulfonylchlorid als Funktionalisierungsmittel übertragen werden. Die Synthesestrategie ist folgende: Durch Verwendung einer Natrium-haltigen Base als Deprotonierungsmittel ist es möglich, regioselektiv vier der sechs Hydroxylgruppen des *p*-*tert*-Butylcalix[6]arens (**3**) zu alkylieren.<sup>[95]</sup> Die beiden freibleibenden, gegenüberliegenden Hydroxylgruppen sollten sich dann acylieren oder sulfonieren lassen.

Verwendet man *p*-Methylbenzylbromid als Alkylhalogenid bei der Tetraalkylierung, so lassen sich die *p*-Methylbenzylgruppen in einer weiteren Stufe durch Hydrierung mit Wasserstoff am Pd/C-Katalysator wieder abspalten, wodurch das A,D-difunktionalisierte Calixaren freigesetzt wird.

#### 3.8.1 Tetra-*p*-methylbenzyl-verethertes Calix[6]aren **56**

Die Synthese des Tetrabenzyl-veretherten Calix[6]arens **56** gelang in Anlehnung an eine Vorschrift von Gutsche<sup>[95]</sup> in befriedigender Ausbeute (61 %). Das Produkt besitzt eine deutlich höhere Löslichkeit in halogenierten Kohlenwasserstoffen als das Ausgangsmaterial *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**), was auf die vier *p*-Methylbenzylgruppen zurückzuführen ist,

welche sperrig und dennoch flexibel sind und dadurch eine zu gute Stapelung der Moleküle bei der Kristallisation verhindern. Eine Lösung des Tetrabenzylethers **56** in Chloroform besitzt außerdem eine wesentlich geringere Neigung zur Übersättigung als die meisten in dieser Arbeit synthetisierten Calix[6]arene und kristallisiert aus Chloroform bei Zugabe von Methanol schnell und sauber aus.

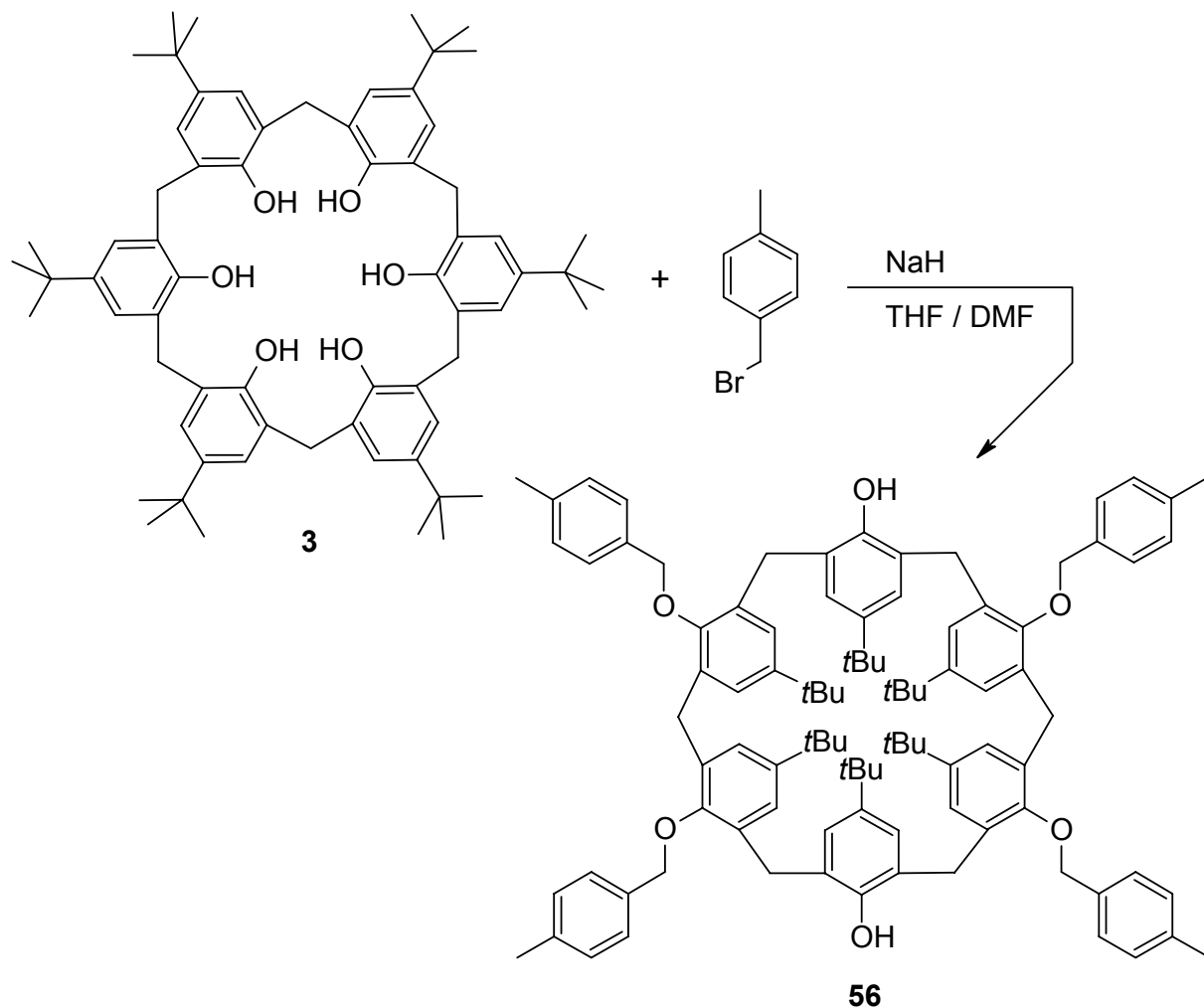


Abb. 3-57: Synthese des in A-, B-, D- und E-Position benzylierten Calix[6]arens **56**.

### 3.8.2 Sulfonierung des tetrabenzylierten Calix[6]arens **56** mit (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**)

Die Umsetzung des tetrabenzylierten Calix[6]arens **56** mit Campher-10-sulfonylchlorid **44** in Toluol bei 90 °C führte nach fünfzehnstündiger Reaktionszeit mit 31 % Ausbeute lediglich zum einfach sulfonierten Calix[6]aren **58**. Erneute Umsetzung von **58** unter identischen Reaktionsbedingungen mit einem großen Überschuß an Campher-10-sulfonylchlorid führte zu keiner Änderung. Auch in Pyridin unter Rückfluß entstand nur das monosulfonierte Produkt

58. Wahrscheinlich nimmt das Calixaren durch den großen sterischen Anspruch der ersten eingeführten Camphersulfonylgruppe eine Konformation ein, in der die letzte unsubstituierte Hydroxylgruppe für das Säurechlorid kaum noch zugänglich ist.

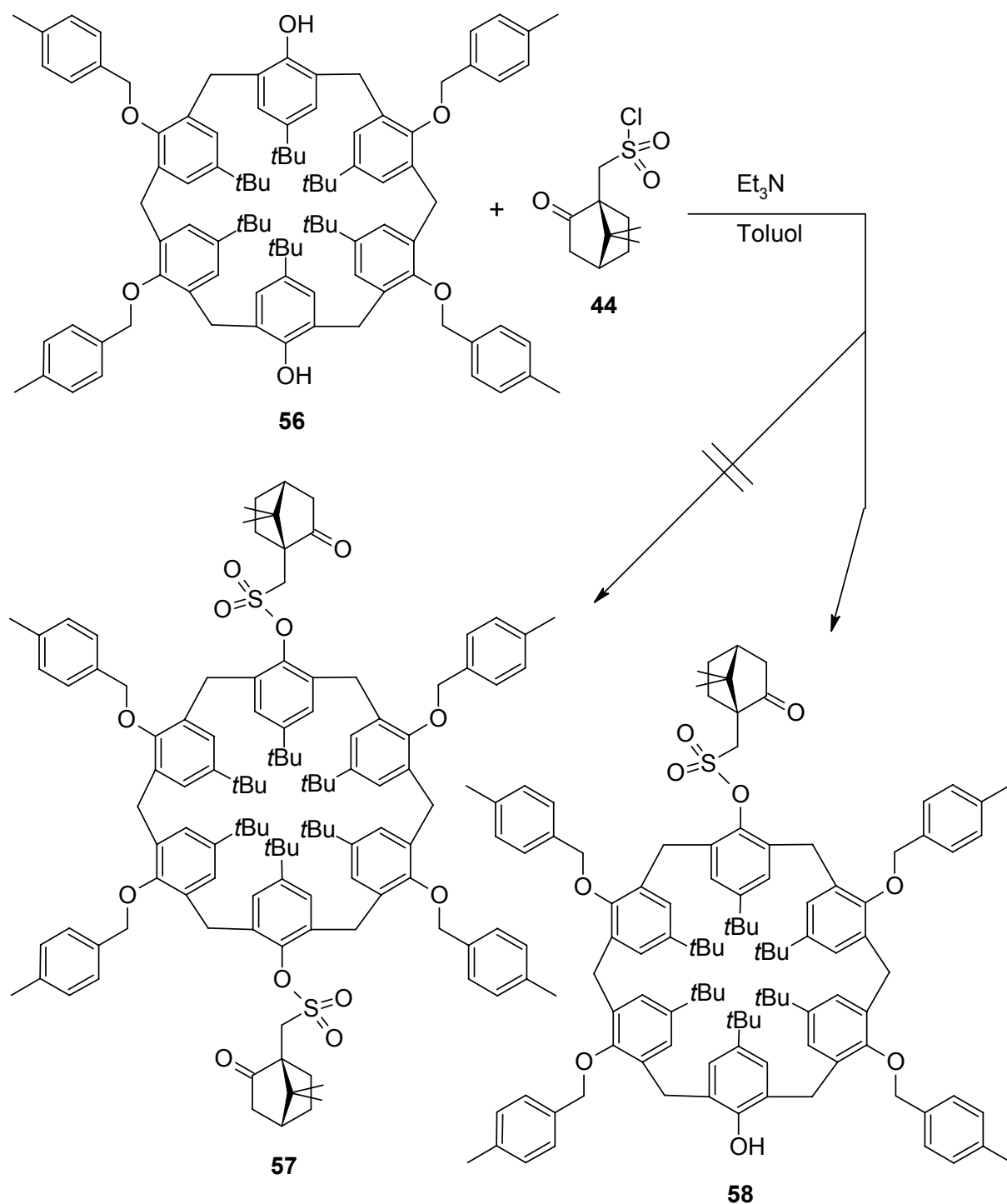


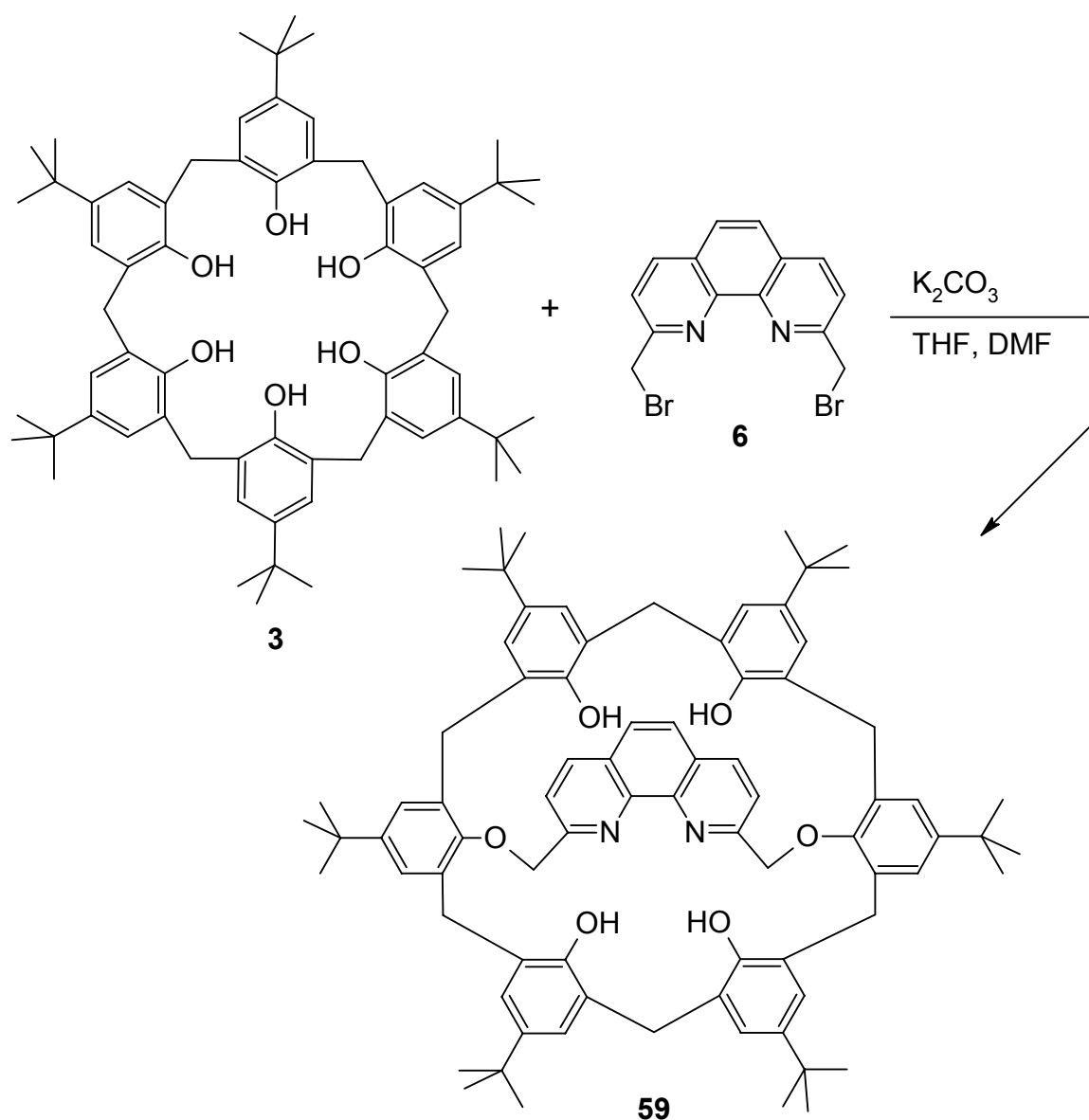
Abb. 3-58: Umsetzung des tetrabenzylierten Calix[6]arens **56** mit (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) führt nur zum einfach sulfonierten Calix[6]aren **58**.



### 3.9 Überbrückung von Calix[6]arenen

#### 3.9.1 Überbrückung von *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) mit Phenanthrolinbaustein **6**

Wie in Kap. 3.5 erwähnt, sollte die Monofunktionalisierung einer Hydroxygruppe von A,D-Phenanthrolin-überbrücktem Calix[6]aren mit einem achiralen Substituenten zu einem Enantiomeregemisch führen, während aus der Funktionalisierung mit einem chiralen Reagenz ein Diastereomeregemisch hervorgehen sollte. Für diese Reaktionen wurde Phenanthrolin-überbrücktes Calix[6]aren **59** hergestellt, wobei von der Literaturvorschrift abgewichen wurde.<sup>[24]</sup>



**Abb. 3-59:** Synthese des Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **59**.

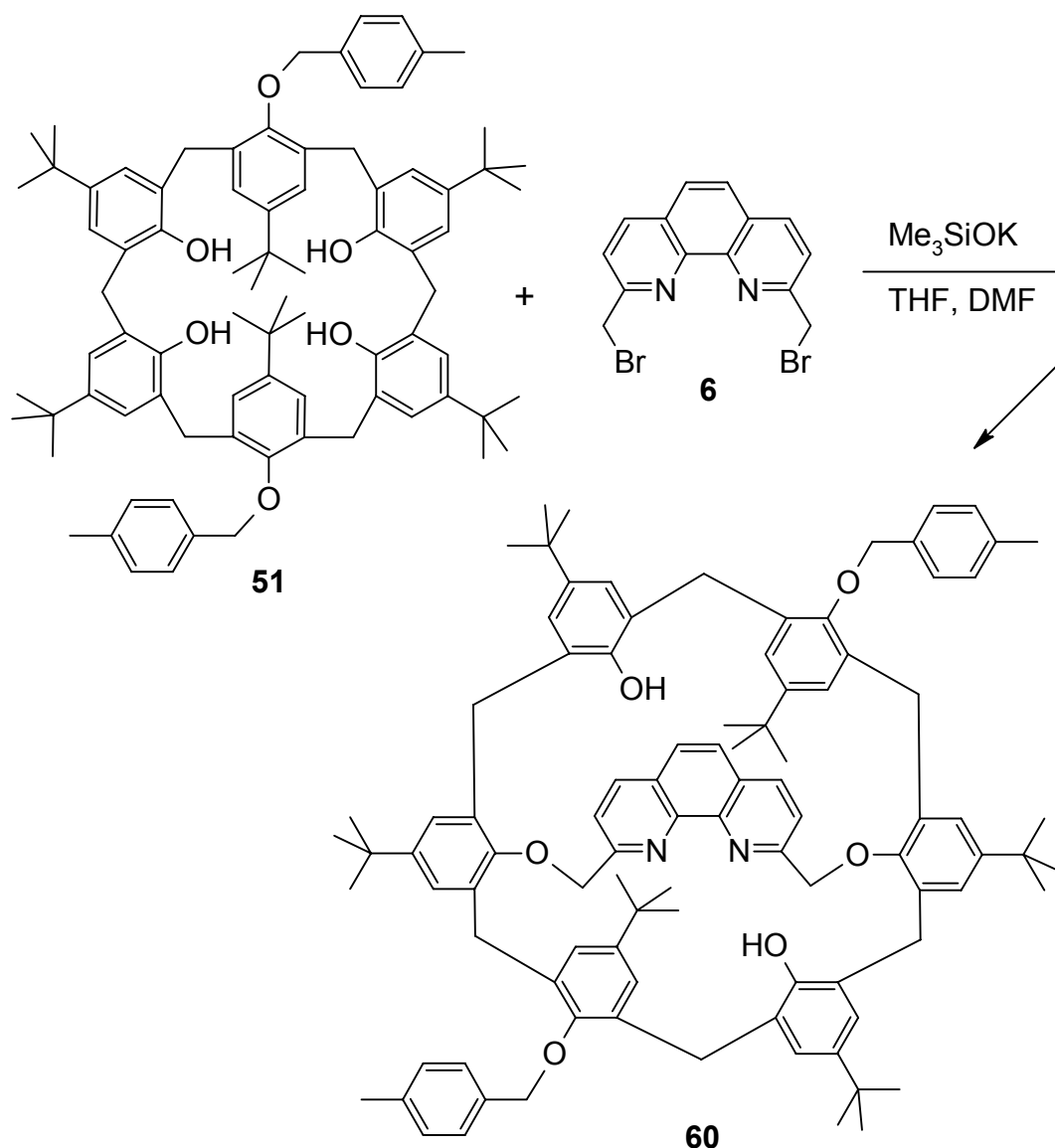
Weil die Verwendung von Kalium-*tert*-butylat als Base bei Reaktionen mit Calix[6]arenen stets zu einer intensiv schwarz gefärbten Lösung führt und dadurch die Reinigung der Reaktionsprodukte erschwert wird, kam als Base Kaliumcarbonat zum Einsatz. Frühere Versuche,

Kaliumcarbonat als Base zu verwenden, führten jedoch stets zu einer schlechteren Ausbeute als mit Kalium-*tert*-butylat, was darin begründet liegt, daß die Löslichkeit von Kaliumcarbonat im Standardlösungsmittelgemisch Tetrahydrofuran und Dimethylformamid sehr gering ist, und so das Calixaren vor der Zugabe des Alkylierungsmittels nicht ausreichend deprotoniert war. Dies konnte jedoch dadurch behoben werden, daß das Gemisch aus Calixaren und Base im Lösungsmittel 30 min zum Rückfluß erhitzt wurde. Die Zugabe des Alkylierungsmittels erfolgte dann bei Raumtemperatur. Eine weitere Modifikation besteht darin, daß das chromatographierte Rohprodukt statt aus Dichlormethan/Methanol aus Dichlormethan/Acetonitril umkristallisiert wurde. Die dabei entstehenden Kristalle sind größer, wodurch weniger Verunreinigungen an der Oberfläche adsorbiert werden. Die Ausbeute an Reinsubstanz wurde durch diese Modifikationen von 40 % auf 62 % gesteigert.

### 3.9.2 Überbrückung des Dibenzyl-veretherten Calix[6]arens **51** mit Phenanthrolinbaustein **6**

In der Literatur wird die erfolgreiche Überbrückung des Dibenzyl-veretherten Calix[6]arens **51** in einer Veresterungsreaktion mit Adipinsäuredichlorid beschrieben.<sup>[98]</sup> Dies weckte die Hoffnung, daß eine Überbrückung mit einem Dibromid in einer Veretherungsreaktion ebenfalls möglich sein könnte. Daher wurde **51** in gleicher Weise, in der schon die Überbrückung des unsubstituierten Calix[6]arens **3** gelang, mit 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) umgesetzt und das gewünschte Produkt **60** in 33 % Ausbeute erhalten.<sup>[96]</sup> Die chromatographische Reinigung mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 8:1 auf Kieselgel erwies sich als schwierig. Es wurden zwei Fraktionen aufgefangen, von denen die NMR-spektroskopische Analyse zeigte, daß es sich bei der einen Fraktion um das gewünschte Produkt **60**, verunreinigt durch ca. 30 % Calixaredukt **51** handelte, bei der anderen hingegen um das Calixaredukt **51**, verunreinigt durch ca. 30 % des gewünschten Produktes **60**. Alle weiteren Versuche der chromatographischen Reinigung z. B. durch Wechsel der stationären Phase zu Aluminiumoxid oder Variation des Laufmittels schlugen fehl. Der Bimakrocyclus **60** konnte erst durch eine an die Säulenchromatographie angeschlossene fraktionierende Kristallisation in reiner Form erhalten werden. Das Calixaredukt **51** besitzt in Dichlormethan/Methanol eine wesentlich geringere Löslichkeit als das überbrückte Calixaren **60**. Das durch die Säulenchromatographie vorgereinigte Gemisch wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen. Dann erfolgte die Zugabe von wenig Methanol, bis ein farbloser Niederschlag zu kristallisieren begann. Nach mehrstündigem Auskristallisieren wurde der Niederschlag abgesaugt und die

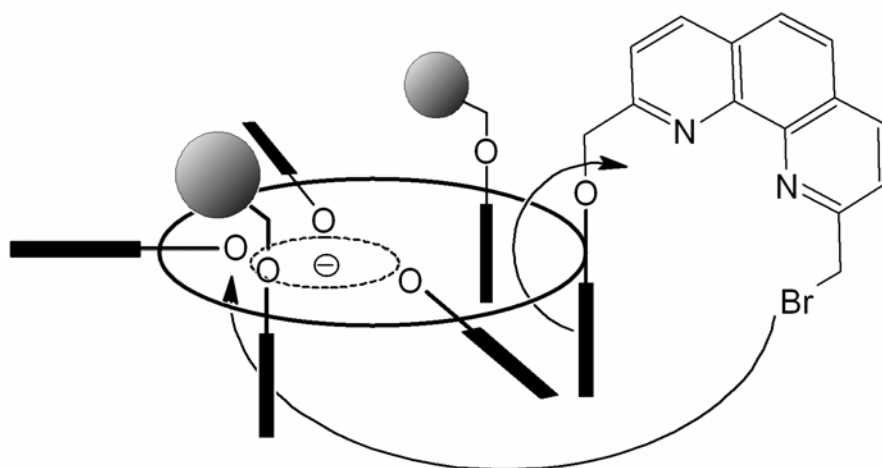
Mutterlauge mit viel Methanol versetzt, wobei das überbrückte Calixaren **60** auskristallisierte. Durch NMR-Spektroskopie, Schmelzpunkbestimmung oder Dünnschichtchromatographie konnte dann überprüft werden, ob das Produkt in reiner Form vorlag oder noch Calixaren-edukt **51** enthalten war. Falls ja, mußte die fraktionierende Kristallisation wiederholt werden.



**Abb. 3-60:** Syntheschema zur Bildung des dibenzylierten Phenanthrolin-überbrückten *p*-*tert*-Butylcalix[6]arens **60**.

Die vollständige Zuordnung aller im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR beobachteten Signale erwies sich als äußerst schwierig und gelang nur unter Vorbehalt durch Anwendung zweidimensionaler NMR-Methoden (COSY, HSQC, HMBC, NOESY). Durch diese NMR-spektroskopischen Untersuchungen bestärkt, lag der Verdacht vor, daß die in der Kristallstruktur (Abb. 3-62 bis 3-64) beobachtete *u,d,i,u,d,i*-Konformation auch in Lösung vorliegt. Der Dibenzylether **51**

liegt vor der Überbrückung in der *all-up* Konformation vor (Kap. 3.6.1). Mindestens zwei Phenoleinheiten müssen demnach während der Überbrückung ihre Orientierung ändern. Im folgenden wird ein möglicher Überbrückungsmechanismus vorgeschlagen, welcher die nach vollendeter Reaktion vorliegende Konformation erklärt.



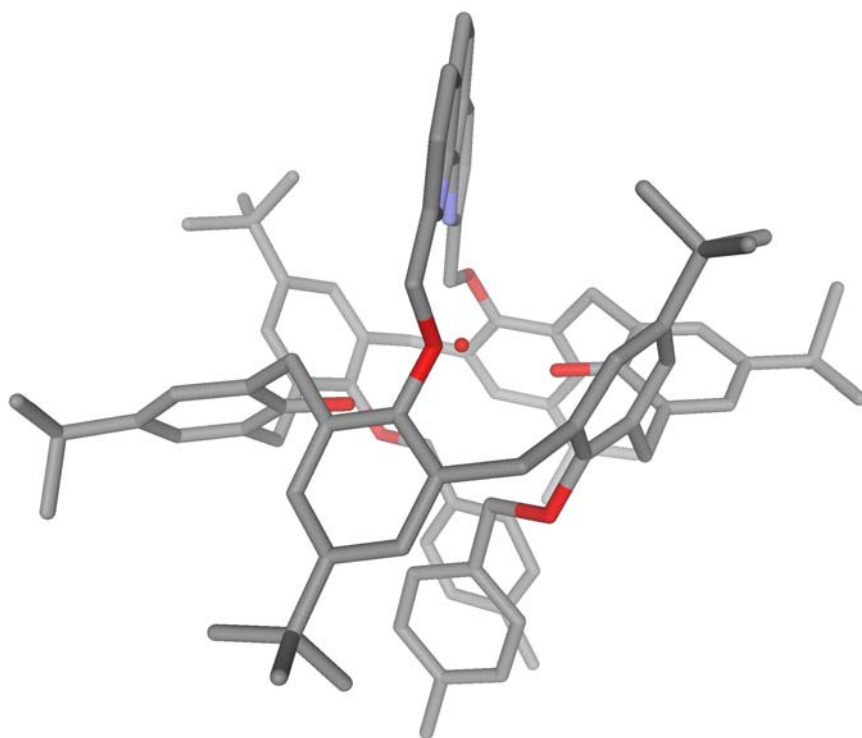
**Abb. 3-61:** Skizze zum postulierten Mechanismus des zweiten Substitutionsschrittes bei der Überbrückung des A,D-dibenzylierten Calix[6]arens **51** mit Phenanthrolin.

Der Dibenzylether **51** wird durch Zugabe einer Base deprotoniert. Die deprotonierte Phenoleinheit substituiert ein Bromatom des zugegebenen Bisbromids **6**. Nach erneuter Deprotonierung liegt das Calixaren für die weitere Reaktion als Monoanion vor, bei dem eine ehemalige Hydroxylgruppe mit dem Phenanthrolin alkyliert ist (Abb. 3-61). Durch die schnelle Übertragung von Protonen ist die negative Ladung einer deprotonierten Hydroxylgruppe wahrscheinlich über alle verbliebenen drei Hydroxylgruppen verteilt. Wasserstoffbrückenbindungen können bewirken, daß die Hydroxylgruppen in das Innere des Calixarenringes zeigen, während sich die *tert*-Butylgruppen nach außen neigen. Lediglich die beiden sterisch anspruchsvollen benzylierten Phenoleinheiten stehen vermutlich relativ senkrecht zur Ebene des Calixarenringes. Um den Überbrückungsmechanismus zu vollenden, muß das bromsubstituierte Ende des Phenanthrolins zur gegenüberliegenden Phenoleinheit des Calixarenringes gelangen. Dies geschieht vermutlich nicht durch die raumgreifenden Benzylgruppen hindurch, sondern über die andere Hälfte des Calixarenringes. Dazu muß die *tert*-Butylgruppe der Phenanthrolin-substituierten Phenoleinheit durch den Calixarenring hindurchtauchen. Nach erfolgter Überbrückung befinden sich die *p*-Methylbenzylgruppen auf der gegenüberliegenden Seite der Phenanthrolinbrücke.

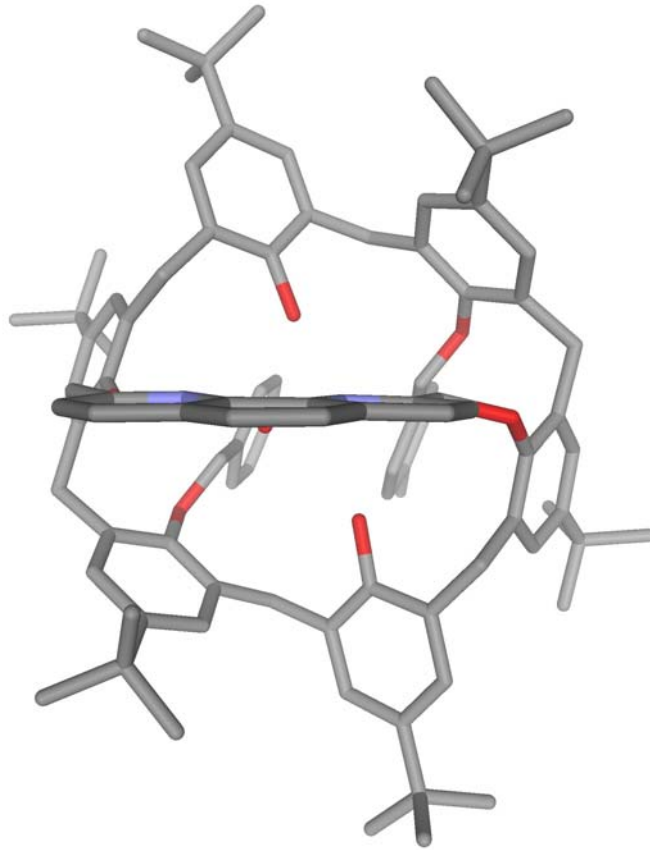
Vom Bimakrocyclus **60** konnten Einkristalle erhalten werden. Die Abb. 3-62 bis 3-64 zeigen die Kristallstruktur aus drei unterschiedlichen Richtungen. EGGERT<sup>[70a, 99]</sup> ist es gelungen, von

dem Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren mit vier freien Hydroxylgruppen **59** aus zwei verschiedenen Lösungsmittelgemischen zwei recht ähnliche Kristallstrukturen zu erhalten. Diese Kristallstrukturen bestätigten die Vermutung, daß die Phenanthrolinbrücke nicht senkrecht auf dem Calixarenring liegt, sondern zu einer Seite stark abknickt, wobei die Brücke bei Raumtemperatur durch einen schnellen Flipprozeß ständig die Seite wechselt. Die Kristallstruktur des überbrückten Calixarens **59** zeigt aber noch eine weitere Besonderheit: Eine Phenoleinheit besitzt die *down*-Orientierung und nimmt eine koplanare Stellung zur abgelenkten Phenanthrolinbrücke ein (*u,d,u,u,u,u*).

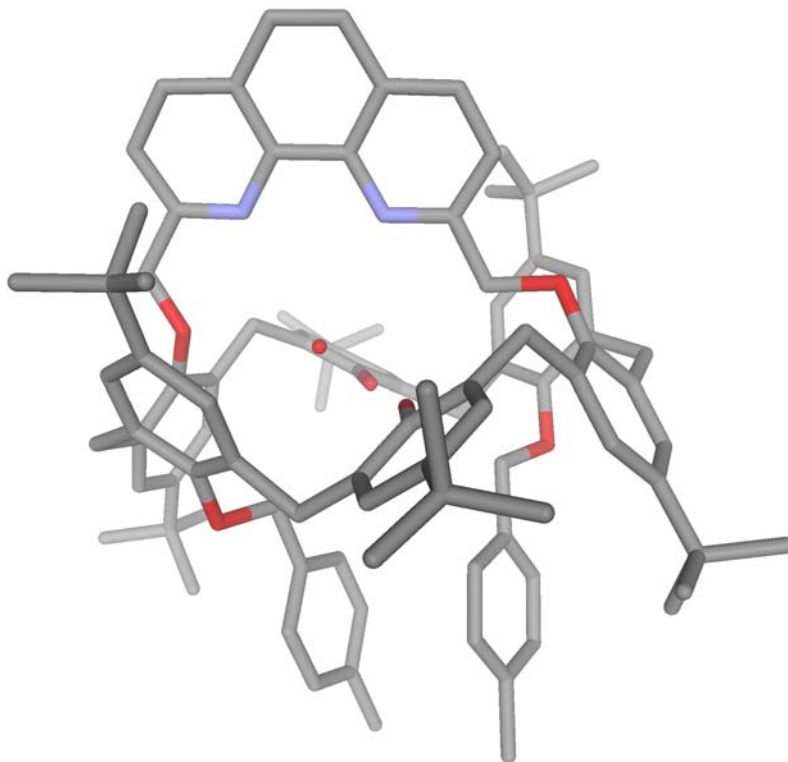
Die Erwartung, eine ähnliche Struktur beim dibenzylierten, überbrückten Calixaren **60** zu erhalten, erfüllte sich nicht. Vielmehr nehmen beide benzylsubstituierte Phenoleinheiten (Ringe B und E) eine *down*-Orientierung mit einer koplanaren Anordnung der *p*-Methylbenzylringe ein, welche durch  $\pi,\pi$ -Stapelwechselwirkungen stabilisiert wird. Die Längsachsen der unsubstituierten Phenoleinheiten (Ringe C und F) liegen in der Ebene des Calixarenringes, wobei die Hydroxylgruppen direkt aufeinander zu zeigen (*u,d,i,u,d,i*). Diese Anordnung wird über Wasserstoffbrücken zu einem Wassermolekül stabilisiert, welches sich inmitten des Calixarenmoleküls befindet und Wasserstoffbrücken zu den beiden freien Hydroxylgruppen, einem Stickstoffatom des Phenanthrolins und dem Sauerstoffatom einer benzylveretherten Phenoleinheit bildet (Abb. 3-65).



**Abb. 3-62:** Seitenansicht des Calixarenderivats **60**. Die Phenanthrolinbrücke steht senkrecht zur Calixarenebene.



**Abb. 3-63:** Sicht von oben auf die Phenanthrolinbrücke des Calixarenderivats **60**.

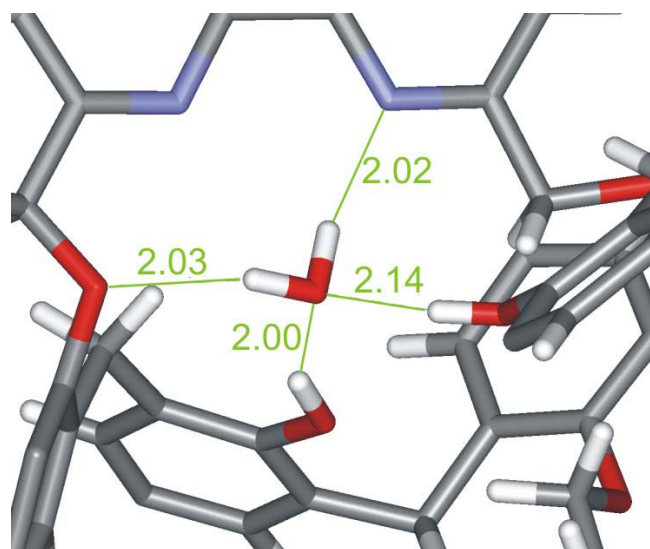


**Abb. 3-64:** Frontalansicht auf die Phenanthrolinbrücke des Calixarenderivats **60**.

Die Phenanthrolinbrücke wird durch den sterischen Einfluß der nach oben stehenden *tert*-Butylgruppen der Ringe B und E in eine zum Calixarenring nahezu senkrechte Anordnung gezwungen. Eine solche Anordnung würde die *cis*-Selektivität von **60** bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung (Kap. 6) nicht erklären, daher ist anzunehmen, daß der Kupfercarbenoid-Komplex von **60** eine Konformation besitzt, die der in Abb. 2-3 dargestellten ähnelt.

Es gibt Hinweise darauf, daß die in Lösung stabilste Konformation von **60** der Kristallstruktur recht ähnlich ist. So beträgt der Abstand der Signale der Methylenprotonen zwischen den Ringen A und B und C und D nur 0.06 ppm (für Informationen über den Zusammenhang zwischen der Konformation und dem Abstand der Signale der diastereotopen Methylenprotonen siehe Kap. 5). Daraus kann geschlossen werden, daß auch in Lösung die benzylsubstituierten Ringe B und E eine *down*-Orientierung einnehmen. Ein weiterer Hinweis darauf ist das selbst bei 60 °C noch stark verbreiterte Signal der Protonen der 3- und 8-Position der Phenanthrolinbrücke. Diese geraten durch die Wärmebewegungen mal mehr und mal weniger stark in den Anisotropiekegel der Ringe B und E.

**60** kristallisiert in der zentrosymmetrischen, monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ , das heißt, daß sich beide Enantiomere in der Elementarzelle befinden und **60** nicht enantiomerenrein auskristallisiert. Neben einem Wassermolekül enthält der Kristall zwei extrem ungeordnete Chloroform-Moleküle, für die jedoch kein vernünftiges Splitmodell gefunden werden konnte.

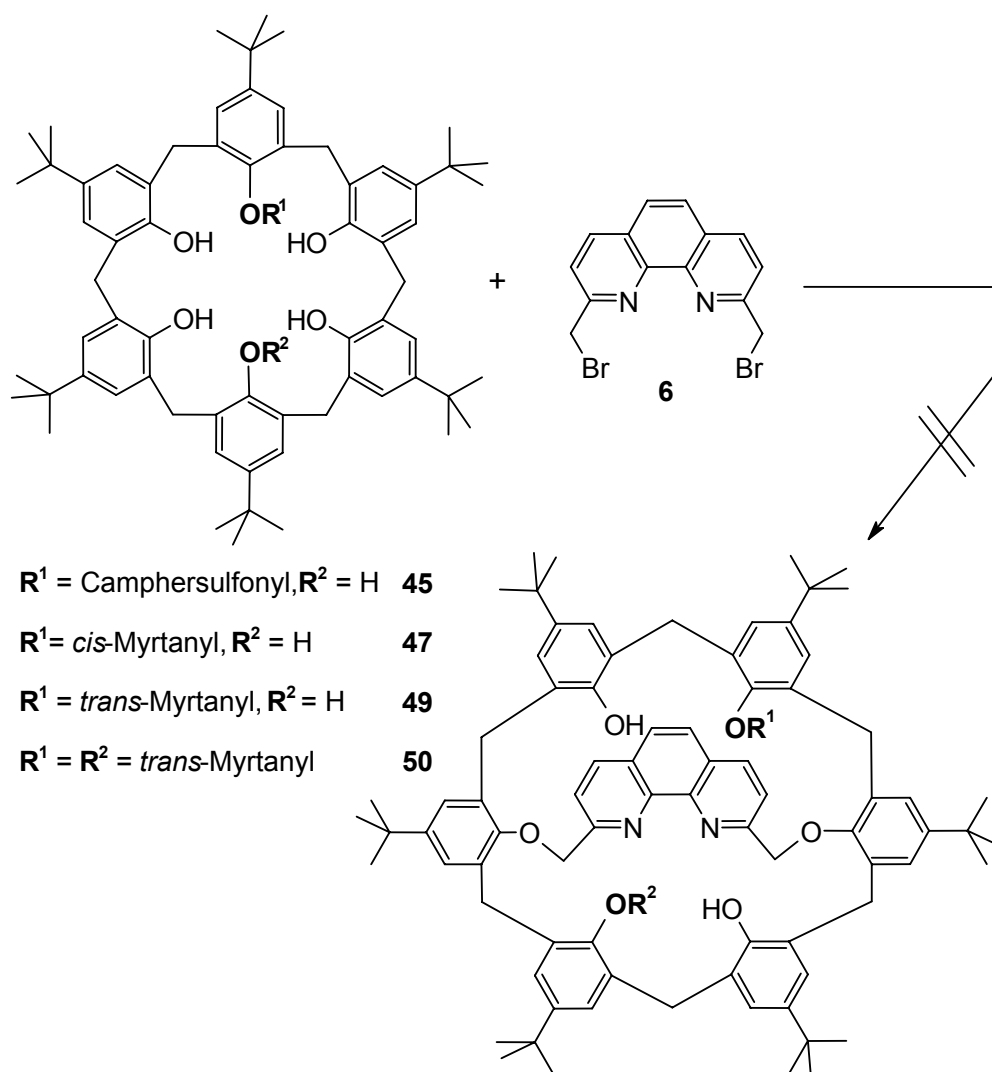


**Abb. 3-65:** Wasserstoffbrückenbindungen im Calixarendervat **60**.

### 3.9.3 Versuch der Überbrückung weiterer funktionalisierter Calix[6]arene mit Phenanthrolinbaustein 6

Leider verliefen nicht alle Überbrückungsversuche A,D-difunktionalisierter Calix[6]arene so erfolgreich wie beim dibenzylierten Calix[6]aren **60**. Schon in der eigenen Diplomarbeit wurde versucht, verschiedene A,D-dialkylierte Calix[6]arene mit Phenanthrolin zu überbrücken. Selbst bei den kleinen Alkylsubstituenten Methyl, Ethyl, Propyl und Isopropyl gelang dies stets nur in einer kaum für eine Analytik ausreichenden Menge.<sup>[96]</sup>

In verschiedenen Ansätzen wurde wiederholt versucht, die mit einer Camphersulfonyl- oder *cis*-Myrtanylgruppe funktionalisierten Calix[6]arene **45** und **47** sowie die mit einer und zwei *trans*-Myrtanylgruppen veretherten Calix[6]arene **49** und **50** mit Phenanthrolin zu überbrücken.

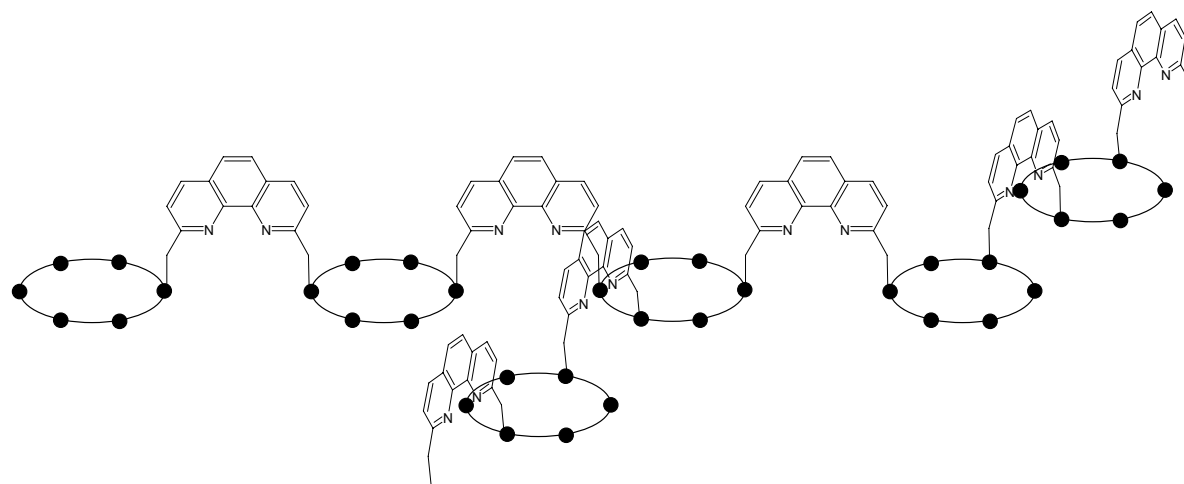


**Abb. 3-66:** Erfolgreiche Überbrückungsversuche von funktionalisierten Calix[6]arenen mit Phenanthrolinbrückenbaustein **6**.



Dabei waren die zunächst gewählten Bedingungen identisch mit denen anderer erfolgreicher Überbrückungsversuche (Kaliumbase, Raumtemperatur, Tetrahydrofuran/Dimethylformamid). Variation der Reaktionstemperaturen, der Lösungsmittel, der Basen oder der Geschwindigkeiten der Zugabe des Alkylierungsmittels führte zu keinem Erfolg. Zwar waren im MALDI-Massenspektrum durchaus Spuren der gewünschten Produkte erkennbar, isolierbare Mengen entstanden bei den Reaktionen jedoch nicht.

Bei der Betrachtung der Kristallstruktur des mit einer Camphersulfonylgruppe funktionalisierten Calix[6]arens **45** (Kap. 3.5.1) wurde bereits vermutet, daß der hohe sterische Anspruch der Camphergruppe den Zugang zu den Hydroxylgruppen erschweren könnte, da diese wie ein Deckel über dem Calixaren liegt. Eine kinetische Hemmung des Überbrückungsschrittes durch eine sterisch anspruchsvolle Gruppe könnte eine intermolekulare Überbrückung zur Hauptreaktion machen. Lineare und vernetzte Oligomere und Polymere wären die Folge.



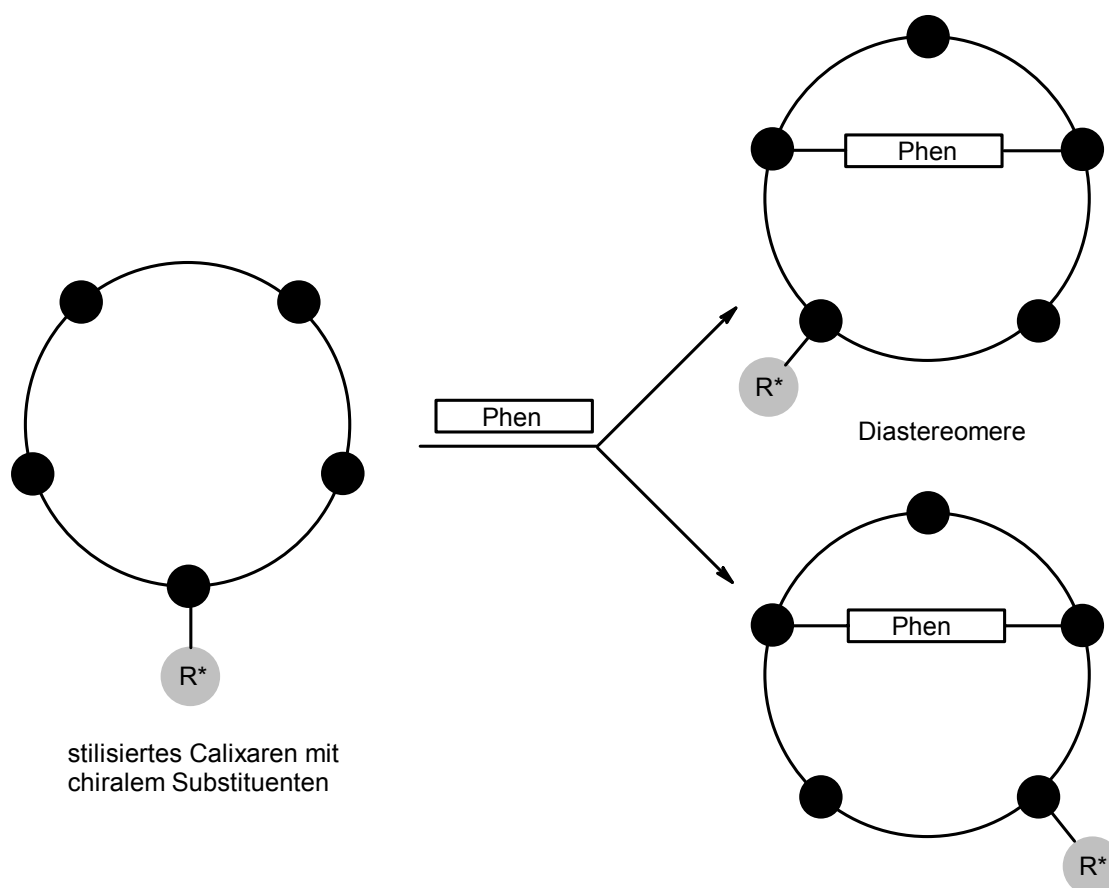
**Abb. 3-67:** Schematische Darstellung zur Bildung von Oligomeren bei der intermolekularen Überbrückung von Calixarenen mit Phenanthrolin.

### 3.10 Überbrückungen von Calix[5]aren und Calix[8]aren

Durch den stark vereinfachten Zugang von Calix[4]aren, Calix[6]aren **3** und Calix[8]aren **4** durch GUTSCHE et al.<sup>[60, 62, 63]</sup> haben diese sich als Baustein etabliert und eine ungeheure Vielzahl von Derivaten wurde in den vergangenen Jahren synthetisiert.<sup>[28, 29, 31, 100]</sup> Auch in Überbrückungsreaktionen wurden die Calixarene eingesetzt und bemerkenswerte Regioselektivitäten konnten beobachtet werden.<sup>[24, 101, 102, 103, 104, 105, 106]</sup> Beinhaltet die Brücke eine funktionelle Gruppe, so sind dadurch sterisch abgeschirmte Reaktionszentren zugänglich. Besonders Heterocyclen haben sich dabei bewährt.<sup>[107, 108]</sup>

Die Schwierigkeiten, ein chirales Phenanthrolin-überbrücktes Calix[6]aren zu synthetisieren, führten zu der Überlegung, ob nicht auch ein analoges Calix[5]aren als Ligand in der Kupferkatalysierten Cyclopropanierung einsetzbar sei. Gelänge die Phenanthrolinüberbrückung eines mit einem chiralen Alkylrest substituierten Calix[5]arens, so würde das zu einem Diastereomergemisch führen (Abb. 3-68), dessen Komponenten in der kupferkatalysierten Cyclopropanierung (Kap. 6) neben einer zu erwartenden *cis*-Selektivität eine gewisse Enantioselectivität zeigen könnten.

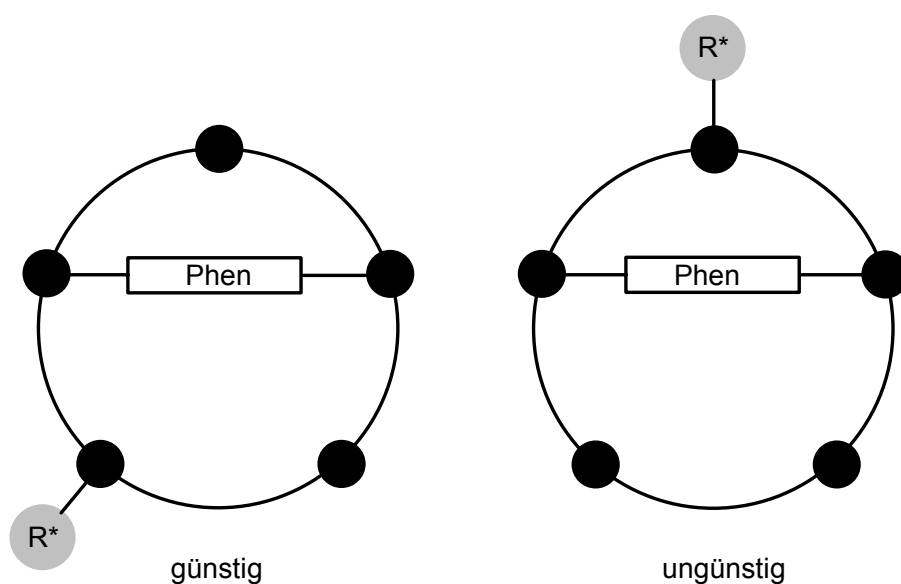
Eigene Versuche zeigen, daß eine Überbrückung von zwei benachbarten Phenoleinheiten (A,B) mit einer Pyridin- oder Phenanthrolinbrücke bei keinem Calixaren möglich ist. Der Abstand der Hydroxylgruppen ist zu gering. Bei Calix[5]aren liegt die größte und einzige überbrückbare Spanne also zwischen dem A- und dem C-Ring (zur Nomenklatur siehe Kap. 1.3).



**Abb. 3-68:** Schematische Darstellung der Reaktion zwischen einem Calix[5]aren mit chiralem Substituenten und Phenanthrolin. Die entstehenden Produkte sind zueinander diastereomer.

Daß sich nach der Überbrückung der chirale Substituent an der „einsamen“ Phenoleinheit befindet, ist wegen des sterischen Anspruches eher unwahrscheinlich (Abb. 3-69). Denn im ersten Reaktionsschritt wird nur eine Seite des Brückenbausteins substituiert. Der folgende in-

tramolekulare Ringschluß würde unter kinetischer Kontrolle erfolgen. Dabei ist es wahrscheinlich, daß der chirale Substituent die Zweitalkylierung durch die Brücke an einer ihm benachbarten Phenoleinheit behindert. Daß die beiden Überbrückungsprodukte zueinander Diastereomere wären, hätte den Vorteil, daß sie im Gegensatz zu Enantiomeren zur Verwendung in der Kupfer-katalysierten Cyclopropanierung zuvor leichter voneinander getrennt werden könnten. Das Prinzip, nach welchem man sich sowohl eine Diastereo- als auch Enantio-selektivität erhofft, ist das gleiche wie beim Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren mit einem bzw. zwei weiteren Substituenten am Calixarenring (siehe Aufgabenstellung).

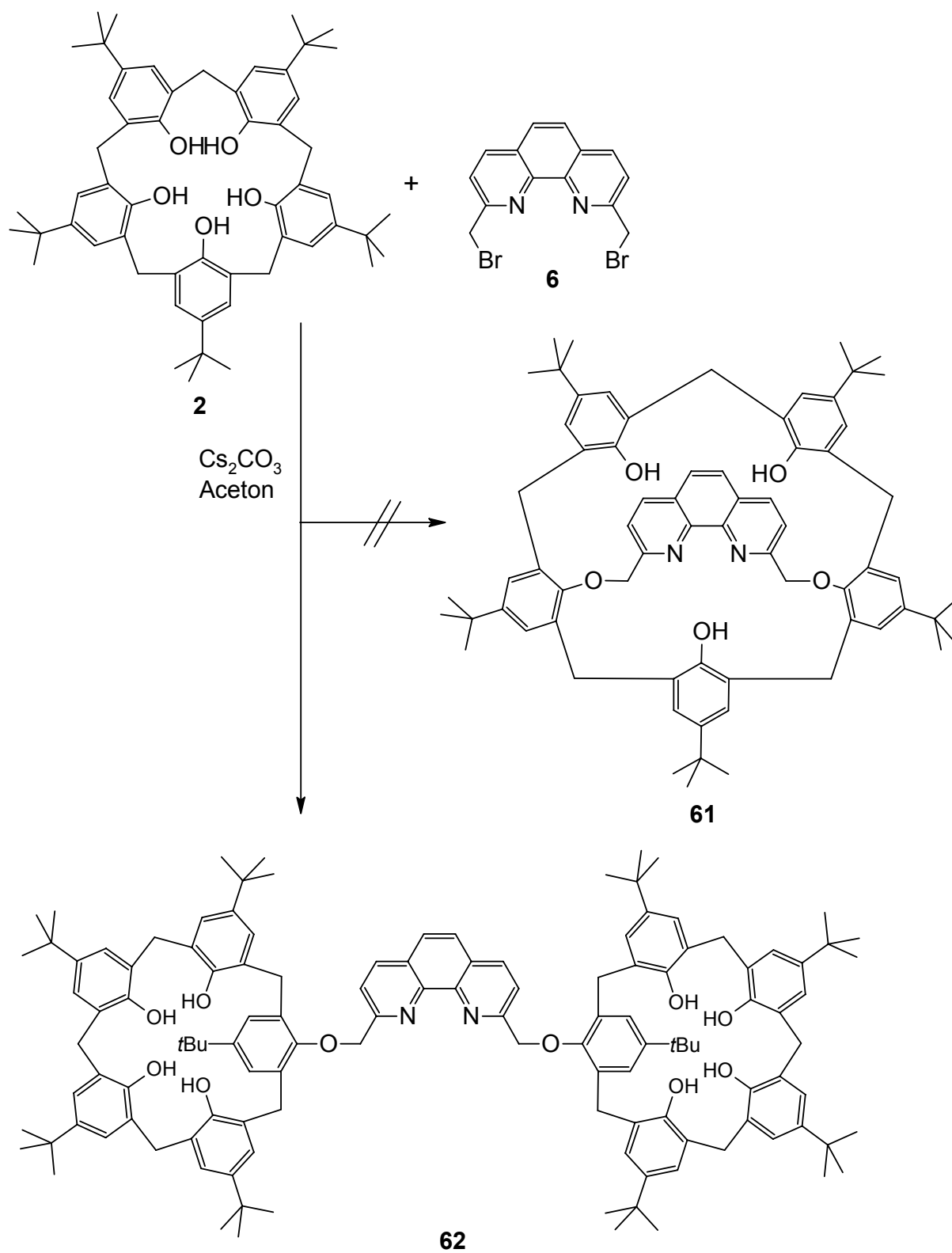


**Abb. 3-69:** Schematische Darstellung der günstigen und ungünstigen Anordnung der Phenanthrolinbrücke über dem Calix[5]aren.

### 3.10.1 Versuch der Überbrückung von *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) mit Phenanthrolinbaustein **6**

Vor dem Versuch, monofunktionalisiertes *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) mit 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) zu überbrücken, sollte die Überbrückung an nicht-funktionalisiertem *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) getestet werden. Dazu wurden verschiedene Reaktionsbedingungen gewählt, die bei der Überbrückung anderer Calixarene stets erfolgreich waren (Lösungsmittel Tetrahydrofuran/Dimethylformamid, Aceton oder Toluol, mit Base Kaliumtrimethylsilanolat, Kalium-*tert*-butylat, Cäsiumcarbonat oder Natriumhydrid, bei Raumtemperatur oder unter Rückfluß). Leider konnte bei sämtlichen Versuchen kein überbrücktes Calix[5]aren isoliert werden. Stattdessen wurde in erheblichem Anteil das

entsprechende [2+1]-Produkt **62** erhalten, in dem zwei Calix[5]arene durch Phenanthrolin miteinander verbunden sind.



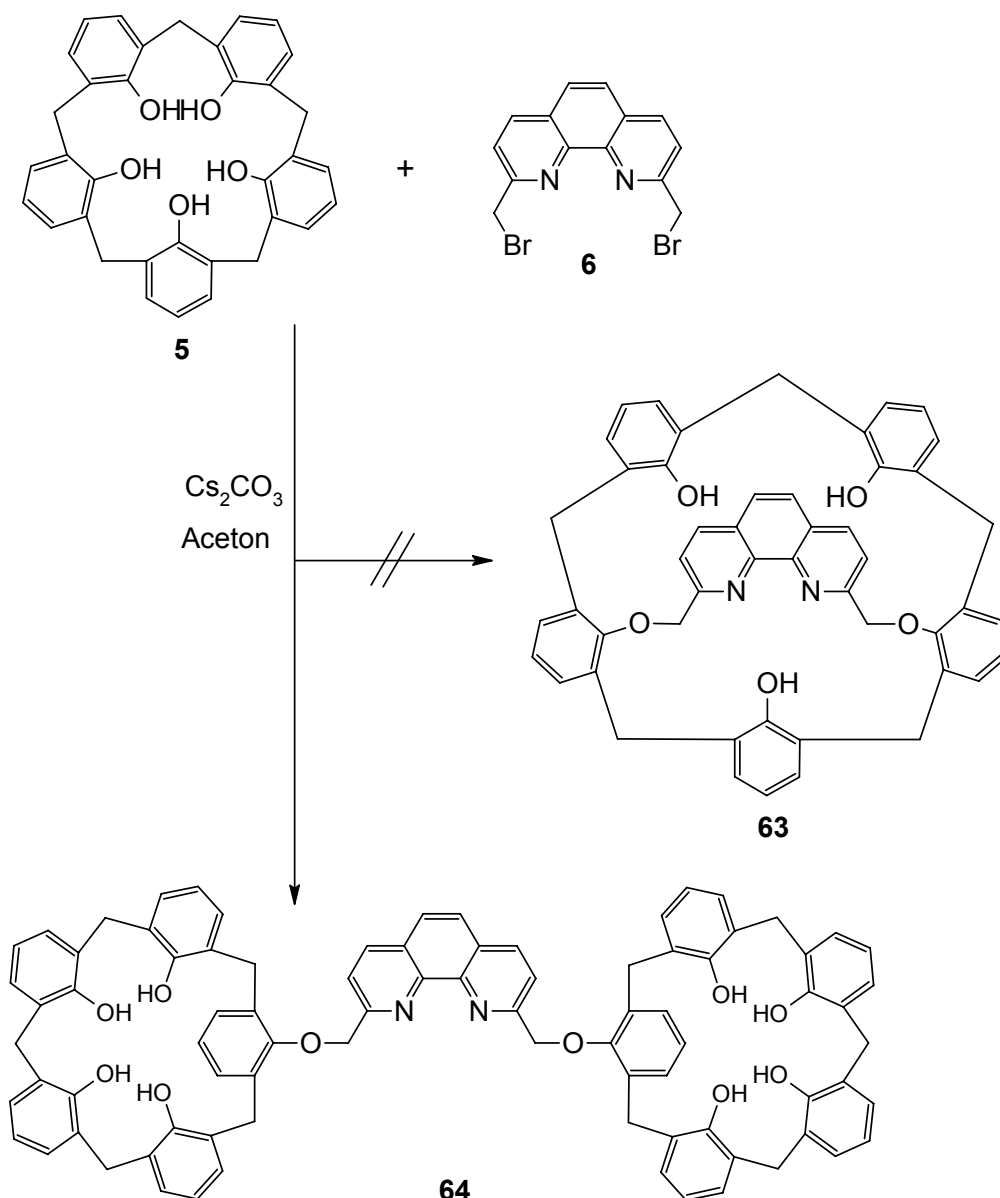
**Abb. 3-70:** Die Umsetzung von *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) mit 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) führt zum [2+1]-Produkt **62**.

Aus einem Ansatz, in dem die Ausgangsmaterialien gezielt im 2:1-Verhältnis eingesetzt wurden, ging das [2+1]-Produkt **62** mit 34 % Ausbeute hervor. Da nach der Reaktion kein Ausgangsmaterial mehr vorhanden war, kann man davon ausgehen, daß sich dieses neben dem Hauptprodukt zu anderen Oligomeren oder Polymeren umgesetzt hat (eine Konkurrenzreaktion, die bei der Überbrückung von Calixarenen stets zu beobachten ist, siehe Abb. 3-67). Der Durchmesser des *narrow-rim* ist für eine Überbrückung mit Phenanthrolin beim Calix[5]aren **2** offenbar zu klein, während er beim Calix[6]aren **3** ausreichend ist. Weil der Unterschied aber nur klein ist, bestand die Hoffnung, daß eine geringfügige Erweiterung des *narrow-rim* beim Calix[5]aren eine Überbrückung mit Phenanthrolin doch noch möglich machte.

Zur für Calixarene typischen Kelchform tragen zwei Faktoren bei. Zum einen sind dies die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Hydroxylgruppen des *narrow-rim*, zum anderen die repulsiven Kräfte der sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen des *wide-rim*. Durch ein Abspalten der *tert*-Butylreste beim Calix[5]aren **2** würde der repulsive Anteil wegfallen und eventuell eine Erweiterung des *narrow-rim* resultieren.

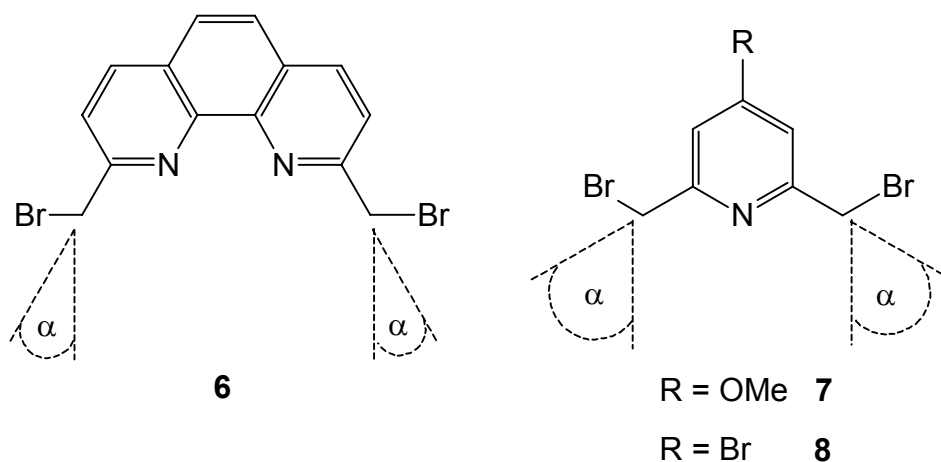
### 3.10.2 Versuch der Überbrückung von Calix[5]aren (**2**) mit Phenanthrolinbaustein **6**

Das *de-tert*-butylierte Calix[5]aren **5** wurde mit 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) umgesetzt. Wie schon beim nicht *de-tert*-butylierten Calix[5]aren **2** wurde trotz Variation der Reaktionsbedingungen als einzige Substanz mit 2 % Ausbeute das [2+1]-Produkt **64** erhalten.



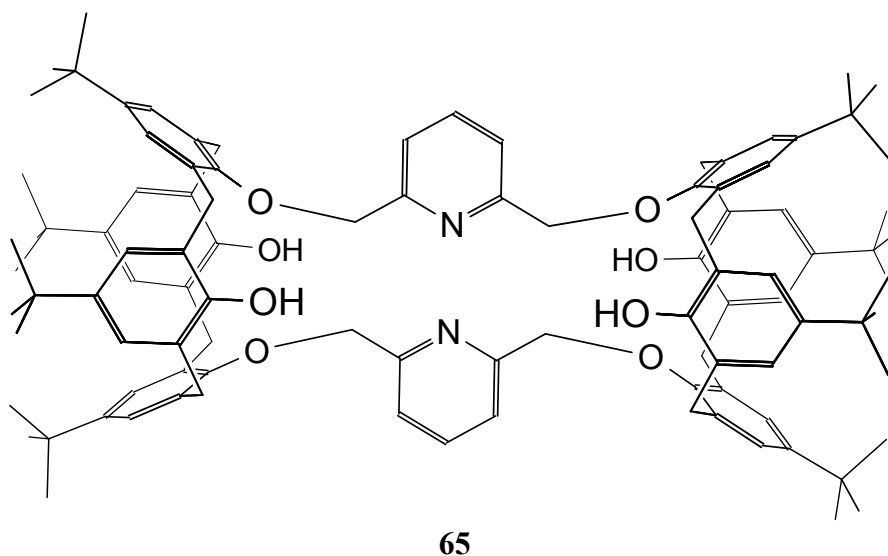
**Abb. 3-71:** Die Umsetzung von Calix[5]aren (5) mit 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (6) führt zum [2+1]-Produkt 64.

Diese Beobachtung wirft die Frage auf, inwieweit sich die wichtigsten Calixarene überhaupt durch Heterocyclen überbrücken lassen und wie entscheidend dabei die Größe der Brücke und der Bißwinkel sind. Abb. 3-72 soll die unterschiedlichen Geometrien an den zu substituierenden Kohlenstoffatomen von 1,10-Phenanthrolin und Pyridin deutlich machen.



**Abb. 3-72:** Neben unterschiedlichen Distanzen zwischen den bromsubstituierten Kohlenstoffatomen besitzen 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) und die 2,6-Bis(bromomethyl)pyridine **7** und **8** auch unterschiedliche Bißwinkel.

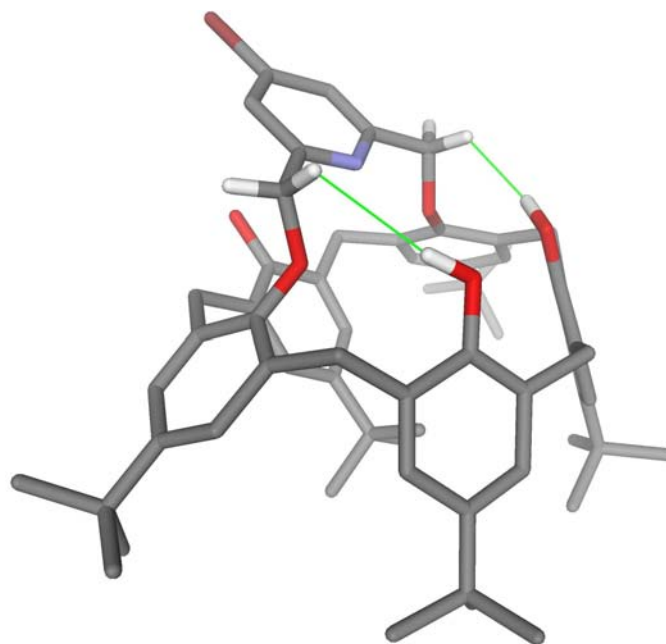
Es ist bekannt, daß sich *p-tert*-Butylcalix[4]aren mit 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin nicht überbrücken läßt. Die Distanz zwischen den bromsubstituierten Kohlenstoffatomen des Brückenbausteines und/oder der Bißwinkel bei der Substitution sind zu ungünstig. Anstelle des einfach überbrückten Produktes wurde nur der [2+2]-Trimakrocyclus **65** isoliert.<sup>[24]</sup>



**Abb. 3-73:** Bei der Umsetzung von *p-tert*-Butylcalix[4]aren mit 2,9-Bis(bromomethyl)pyridin entsteht der [2+2]-Trimakrocyclus **65**.

### 3.10.3 Überbrückung von *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) mit den Pyridinbrückenbausteinen **7** und **8**

Überbrückte Calix[5]arene gibt es nur wenige.<sup>[109, 110, 111]</sup> Wie beim Calix[4]aren wäre die größtmögliche Spanne eine Überbrückung vom A- zum C-Ring. Doch durch den etwas größeren Durchmesser des Calix[5]arenringes im Vergleich zum Calix[4]arenring wäre der absolute Abstand etwas größer. Um herauszufinden, ob der Abstand für eine Überbrückung mit einem Pyridinbrückenbaustein ausreichend ist, wurde *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) sowohl mit 4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (**8**) als auch mit 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**7**) umgesetzt. Die Reaktion mit **8** in Aceton und Cäsiumcarbonat als Base führte in der Tat zu 12 % des A,C-überbrückten Calix[5]arens **66**. Bei diesem zeigen NOE-Korrelationen zwischen den in Abb. 3-74 dargestellten Hydroxyprotonen und den Methylenprotonen der Pyridinbrücke, daß die Brücke in Lösung eine über den B-Ring gebeugte Stellung einnimmt.



**66**

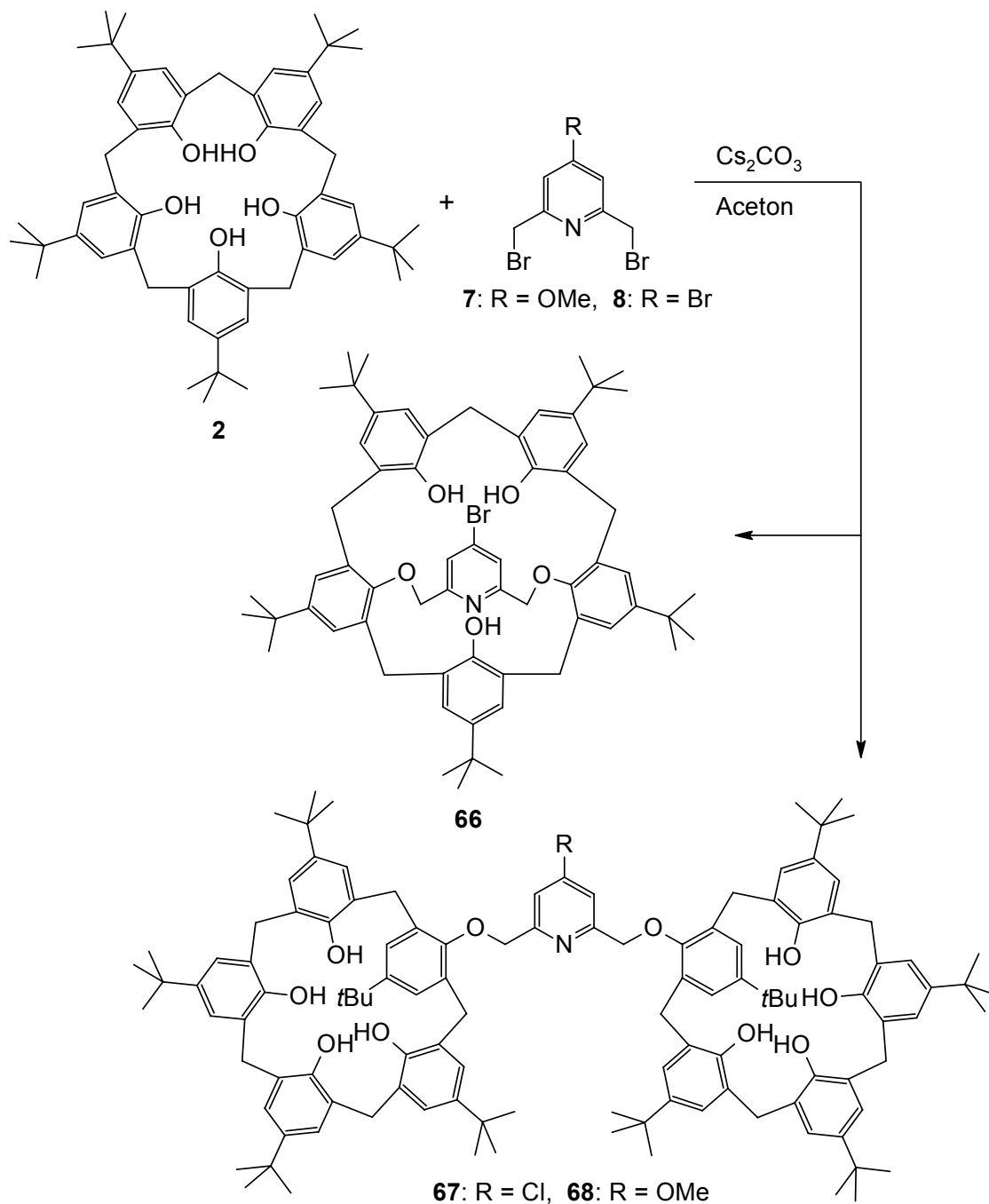
**Abb. 3-74:** Korrelationen (grün) im NOESY-Spektrum des Pyridin-überbrückten Calix[5]arens **66** zwischen Hydroxyprotonen und Methylenprotonen weisen auf die gebeugte Stellung der Brücke hin (gezeigt ist die molekular-mechanisch optimierte Struktur von **66**).

Als weitere Fraktion konnte mit einer Ausbeute von 34 % das [2+1]-Produkt **67** isoliert werden. Als Besonderheit sei zu erwähnen, daß das Bromatom in der 4-Position des Pyridins durch die Aufarbeitung mit verdünnter Salzsäure teilweise (ca. 50 %) gegen ein Chloratom ausgetauscht wurde. Um den Austausch zu vervollständigen und so zu einem einheitlichen Produkt zu gelangen, wurde die Substanz in Tetrahydrofuran gelöst und mit etwas verdünnter



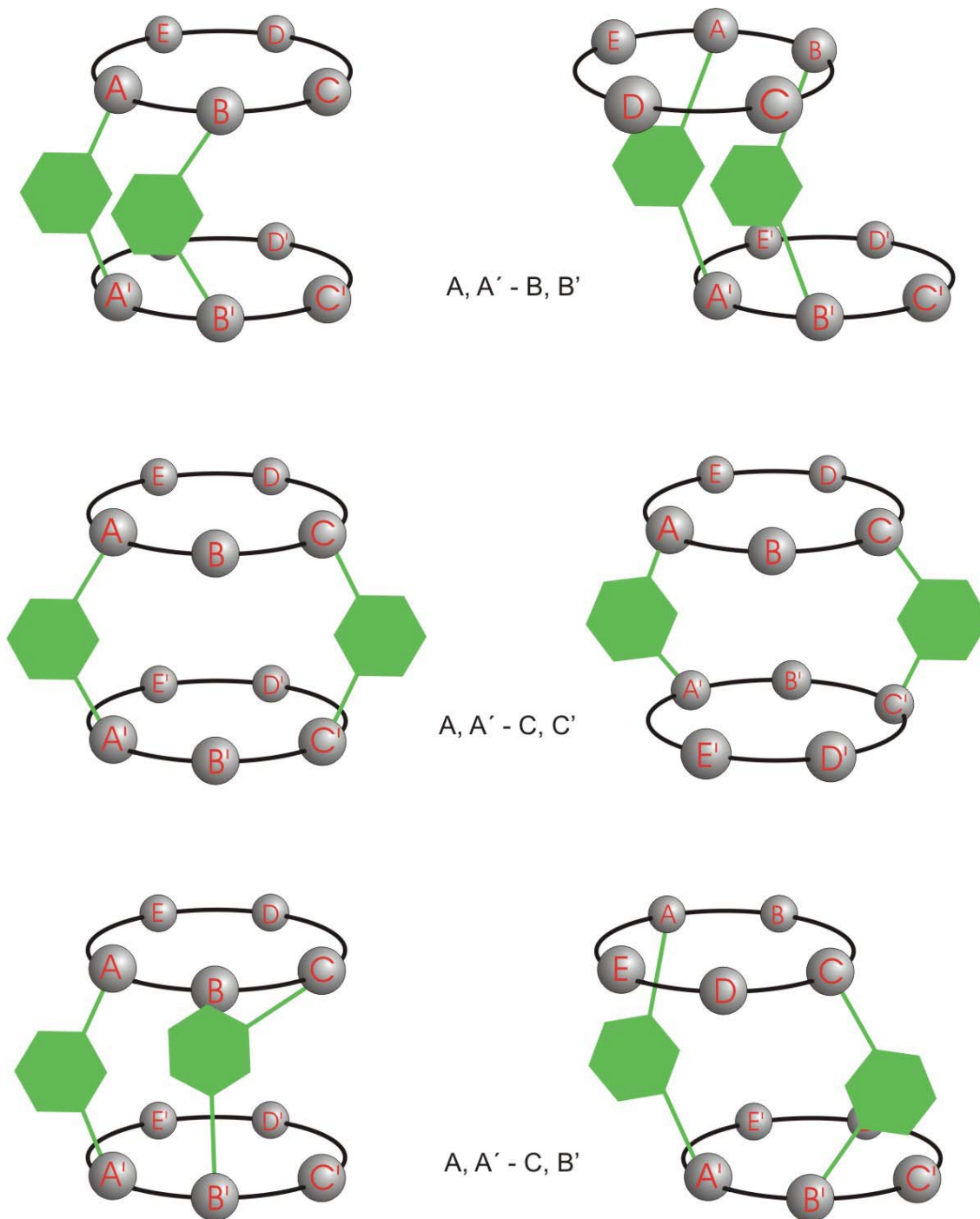
Salzsäure über Nacht gerührt. Eine gezogene Probe zeigte im Massenspektrum dann den vollständigen Austausch des Bromatoms gegen Chlor.

Bei der Überbrückung des Calix[5]arens mit 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**7**) wurde das [2+1]-Produkt **68** mit einer Ausbeute von 20 % erhalten. Das einfach überbrückte [1+1]-Produkt entstand bei der Reaktion jedoch nur in einer für eine Charakterisierung nicht ausreichenden Menge. Lediglich ein Massenspektrum von einer aus dem Reaktionsansatz gezogenen Probe wies auf dessen Existenz hin.



**Abb. 3-75:** Reaktion von *p*-tert-Butylcalix[5]aren (**2**) mit unterschiedlichen Pyridinbrückenbausteinen.

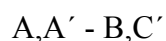
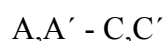
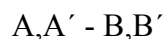
Bei der Umsetzung von *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) mit dem bromsubstituierten Pyridinbrückenbaustein **8** in Tetrahydrofuran und Kalium-*tert*-butylat als Base wurde eine dritte Klasse Pyridin-verbundener Calix[5]arene entdeckt. Das Massenspektrum wies eindeutig auf eine Struktur hin, in der zwei Calix[5]arene über zwei Pyridine miteinander verbunden sind, ähnlich dem schon beim Calix[4]aren isolierten Dimer **65**. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch, daß es sich dabei nicht um ein einheitliches Produkt handelte.



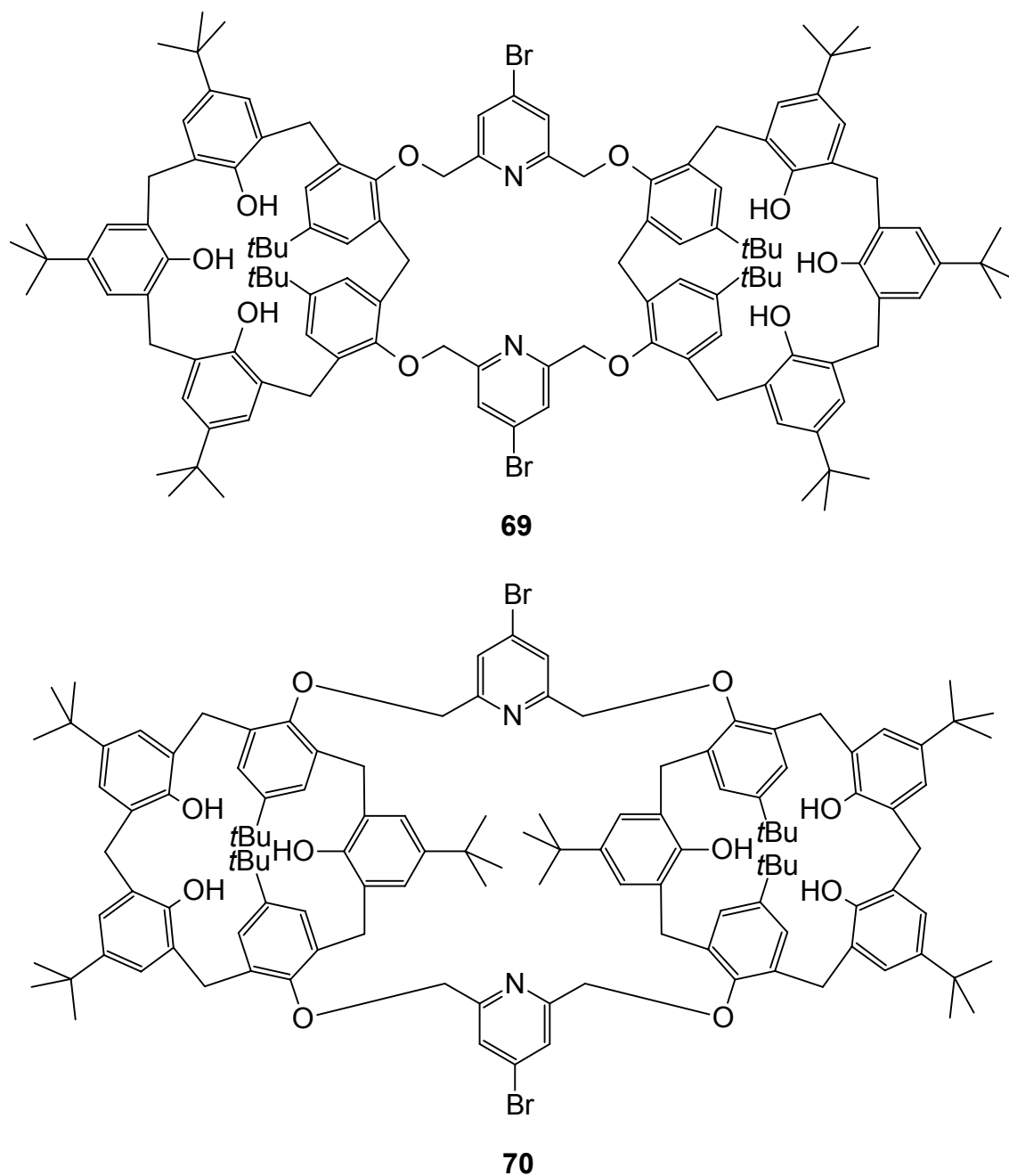
**Abb. 3-76:** Schematische Darstellung der möglichen [2+2]-Produkte bei der Reaktion von Calix[5]aren mit Pyridinbrückenbausteinen. Jeweils zwei nebeneinander abgebildete sind Konformere, die sich bei Raumtemperatur wahrscheinlich ineinander umwandeln.

Sind im ersten Schritt der Reaktion zwischen Calixaren und Pyridin zwei Calixarene miteinander verbunden, so gibt es bei der Umsetzung mit einem weiteren Pyridinbrückenbaustein mehrere Möglichkeiten, an denen der Angriff am Calixaren erfolgen kann. Von den sechs möglichen Produkten sind jeweils zwei Konformationsisomere, welche sich bei Raumtemperatur wahrscheinlich ineinander umwandeln (Abb. 3-76).

Bei den zueinander regioisomeren [2+2]-Produkten sind folgende Bindungsmotive möglich:

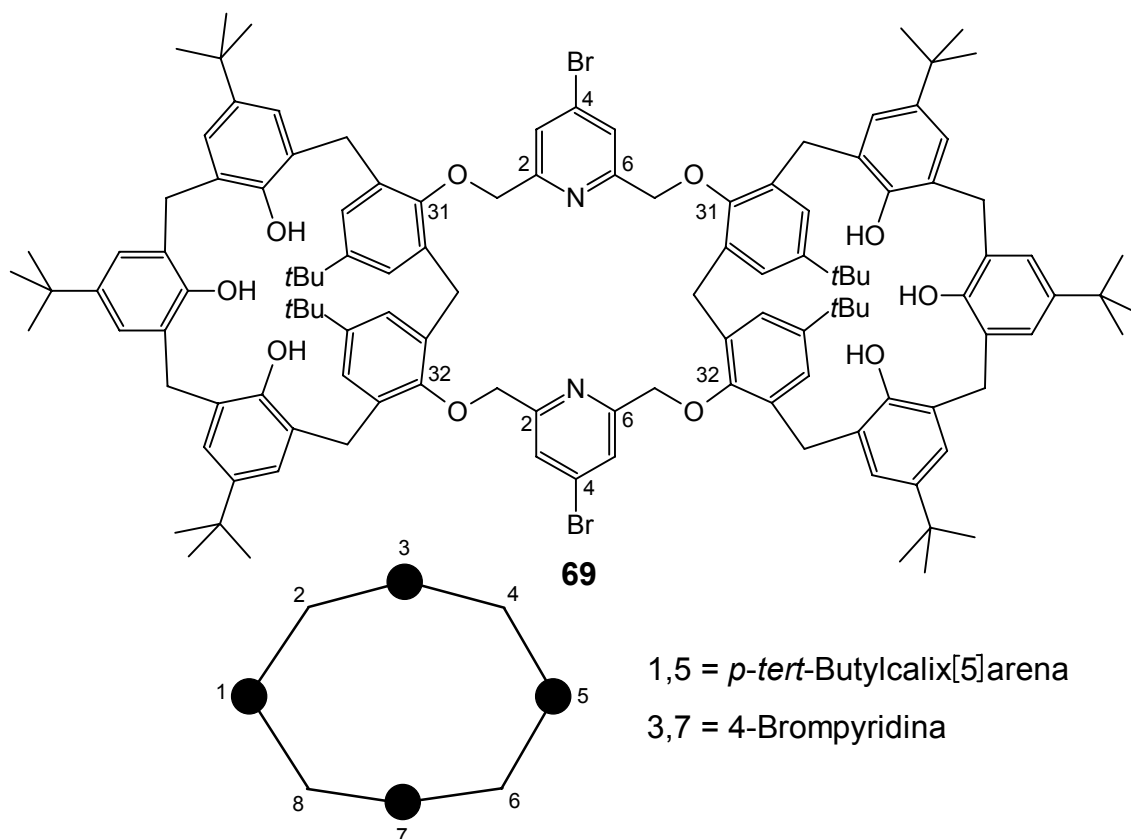


Aus dem Regioisomerengemisch konnte in sehr geringer Ausbeute (1 %) mit Hilfe von HPLC ein Isomer isoliert werden, bei dem die Symmetrie im  $^1\text{H-NMR}$  dafür spricht, daß es sich entweder um die Verbindung **69** mit dem Bindungsmotiv  $A,A'-B,B'$  handelt, oder um die Verbindung **70** mit dem Bindungsmotiv  $A,A'-C,C'$ , nicht aber um das unsymmetrische [2+2]-Produkt mit dem Bindungsmotiv  $A,A'-CB'$ .



**Abb. 3-77:** Zur Symmetrie des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums passende Isomere **69** und **70** des [2+2]-Produktes aus der Reaktion zwischen Calix[5]aren **2** und dem Pyridinbrückenbaustein **8**.

Nur **69** und **70** besitzen zwei Symmetrieebenen, wodurch die Anzahl möglicher Signale im  $^1\text{H-NMR}$  auf ein Viertel reduziert wird. Nach der 1998 von der IUPAC veröffentlichten Phänomenklatur zur Benennung komplexer Polycyclen lassen sich die Isomere **69** und **70** zu dem Stammnamen eine Octaphans vereinfachen (Abb. 3-78).<sup>[112]</sup>



**Abb. 3-78:** Nach der Phan-Nomenklatur handelt es sich beim Trimakrocyclus **69** um ein Octaphan.

**69:** 1,5(31,32)-Di(*p*-*tert*-butylcalix[5]arena)-3,7(2,6)-di(4-brompyridina)octaphan

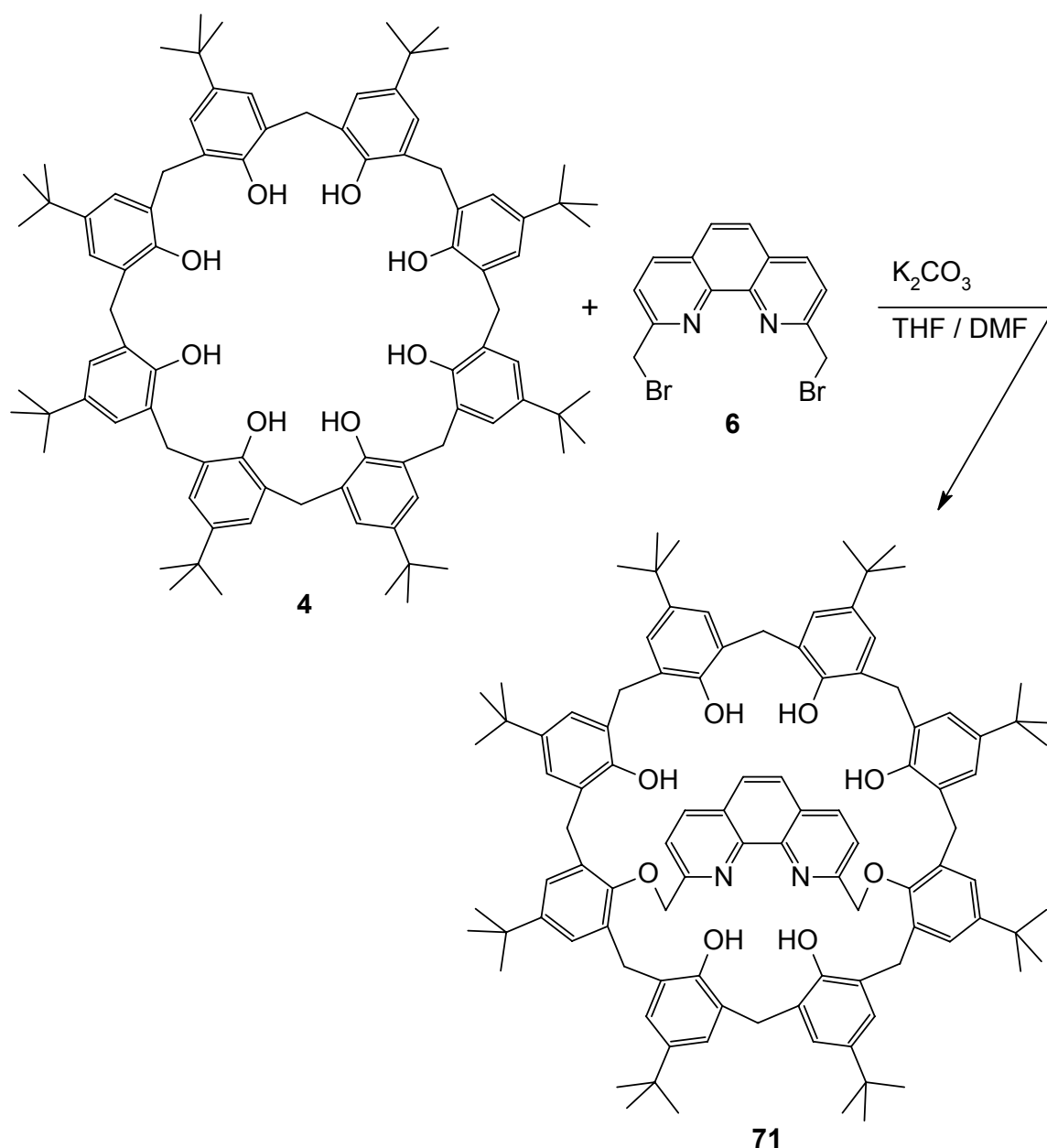
**70:** 1,5(31,33)-Di(*p*-*tert*-butylcalix[5]arena)-3,7(2,6)-di(4-brompyridina)octaphan

### 3.10.4 Überbrückung von *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren (**4**) mit Phenanthrolinbaustein **6**

*p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) lässt sich sowohl mit 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) als auch mit 2,6-Bis(brommethyl)pyridin überbrücken.<sup>[104]</sup> Es stellte sich die Frage, wie sich das deutlich größere *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren (**4**) bei einer Überbrückung verhalten würde. Mehrere Beispiele für ein- und mehrfach überbrückte Calix[8]arene sind bekannt.<sup>[106]</sup> Bei einer Überbrückung sind generell Einfach-, Zweifach- oder Mehrfachüberbrückungen denkbar sowie intermolekulare Verbrückungen mit unterschiedlichen Regioisomeren, Oligomeren und Polymeren. Wäre der Calix[8]arenring deutlich zu groß, könnte ein Gemisch all dieser Formen entstehen.

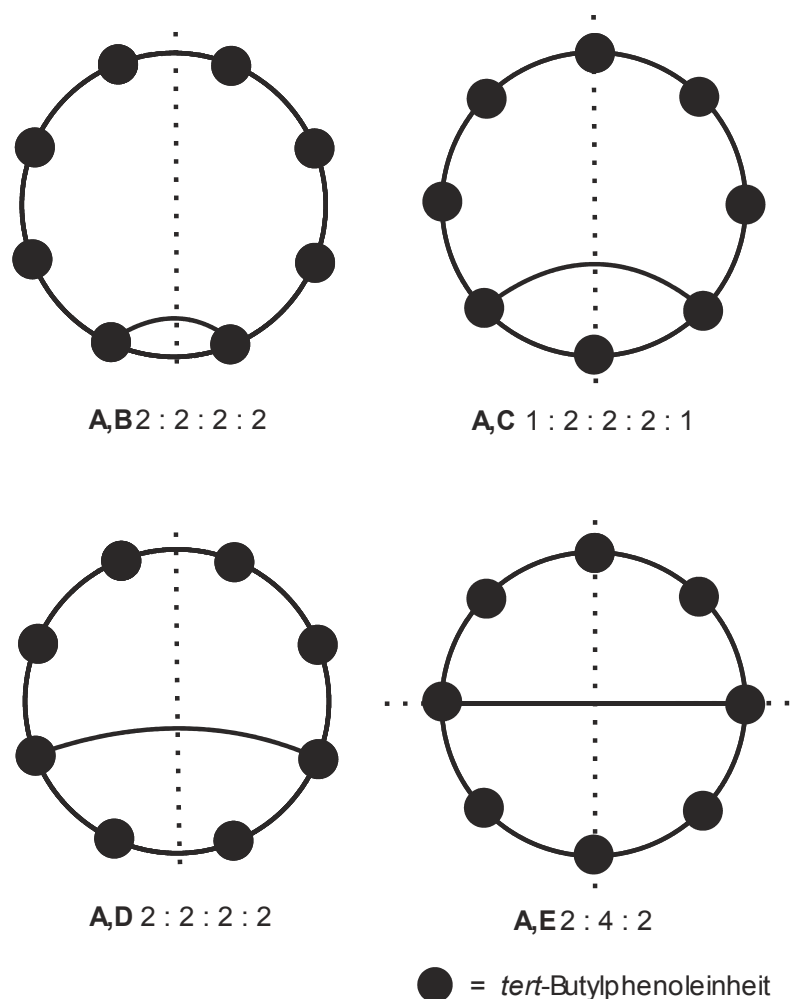
Zunächst wurde *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren (**4**) mit dem größeren Brückenbaustein 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) und Kaliumcarbonat als Base in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Dimethylformamid umgesetzt. Nach Rühren über Nacht bei

Raumtemperatur konnte aus dem Ansatz als einzige isolierte Fraktion mit 60 % Ausbeute das A,D-überbrückte [1+1]-Produkt **71** gewonnen werden. Die gute Ausbeute spricht dafür, daß die zu überbrückende Spanne, wie schon beim Calix[6]aren, zwischen den am A- und D-Ring lokalisierten Hydroxylgruppen nahezu ideal ist.



**Abb. 3-79:** Die Reaktion von *p*-tert-Butylcalix[8]aren (**4**) mit 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) führt einzig zum A,D-überbrückten [1+1]-Produkt **71**.

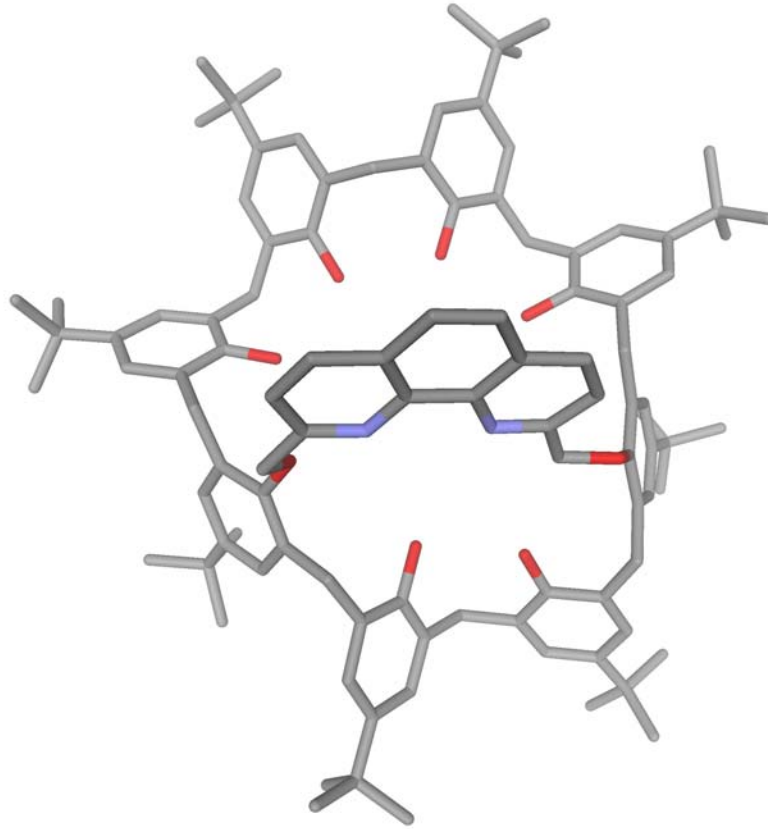
Das Substitutionsmuster eines überbrückten Calix[8]arens läßt sich anhand der Anzahl der im  $^1H$ -NMR sichtbaren *tert*-Butylsignale ablesen. Theoretisch sind A-B, A-C, A-D und A,E-Überbrückungen denkbar. Abb. 3-80 zeigt die durch die Substitution hervorgehenden Symmetrieebenen und die Anzahl und Intensitätsverhältnisse der *tert*-Butylgruppen.



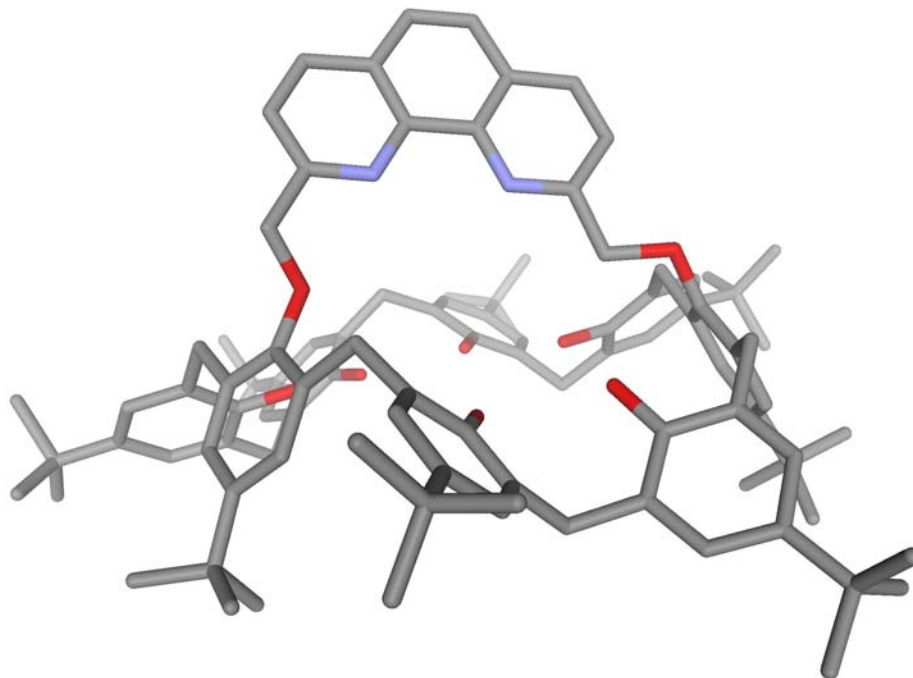
**Abb. 3-80:** Schematische Darstellung überbrückter Calix[8]arene, aus der die Anzahl und die Intensitätsverhältnisse der *tert*-Butylsignale im  $^1\text{H-NMR}$  hervorgehen.

Die im  $^1\text{H-NMR}$  beobachteten Verhältnisse der *tert*-Butylsignale von 2:2:2:2 schränken die Auswahl auf ein A,B- oder ein A,D-überbrücktes Calix[8]aren ein, wobei die erste Möglichkeit durch den viel zu geringen Abstand der zu substituierenden Hydroxylgruppen ausgeschlossen werden kann. Die Vermutung, daß es sich beim isolierten Phenanthrolin-überbrückten Calix[8]aren um das A,D-substituierte Produkt **71** handelt, konnte durch eine Kristallstruktur eindeutig bewiesen werden. Die zur Ermittlung der Kristallstruktur nötigen Einkristalle wurden aus Dichlormethan/Acetonitril erhalten (zur Gewinnung der Einkristalle siehe Kap. 12).

Im Gegensatz zu vielen anderen Calix[8]arenderivaten ist bei der Struktur **71** der Calixarenring ein annähernd vollkommener Kreis (Abb. 3-81).

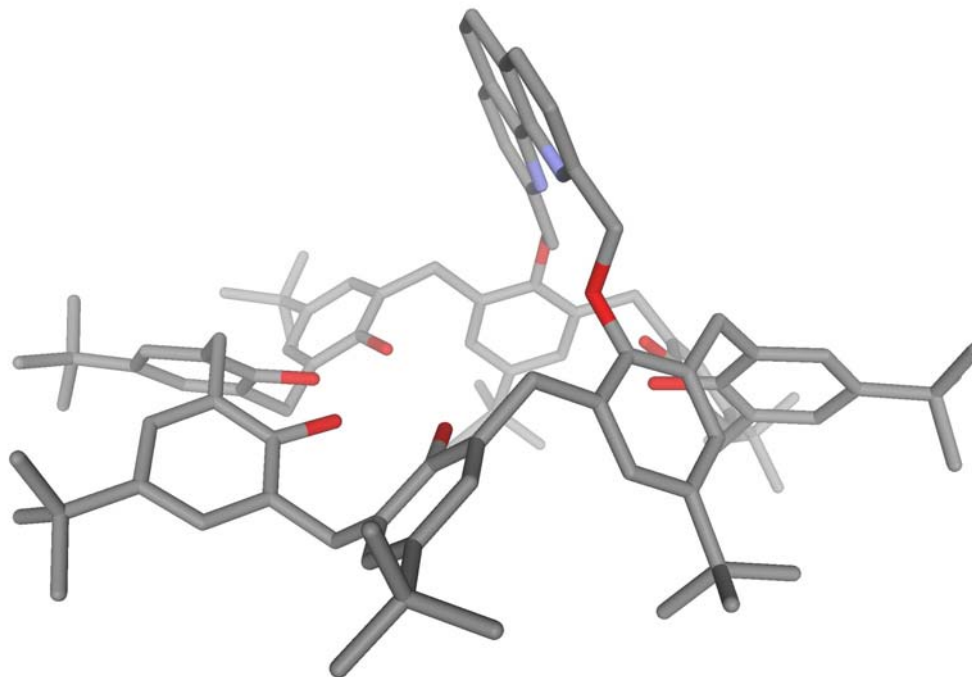


**Abb. 3-81:** Blick von oben auf das Phenanthrolin-überbrückte Calix[8]aren **71**.

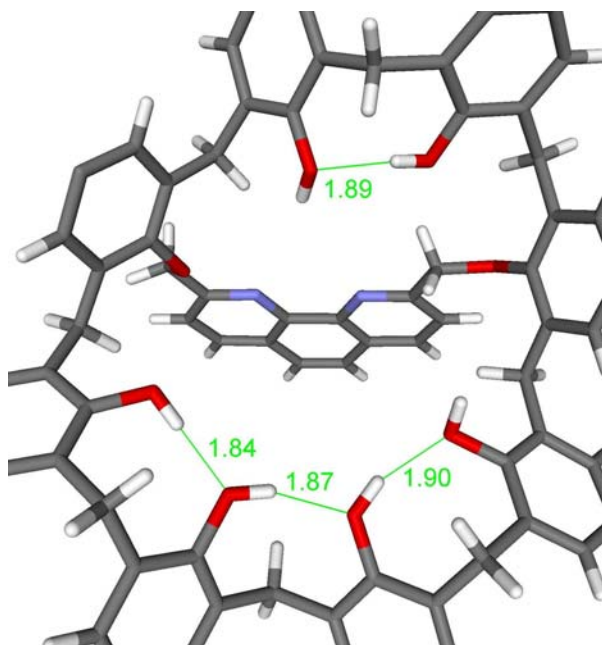


**Abb. 3-82:** Frontalansicht des Calix[8]arendervats **71**. Deutlich zu erkennen ist die entlang der A,D-Achse verschobene Phenanthrolinbrücke.





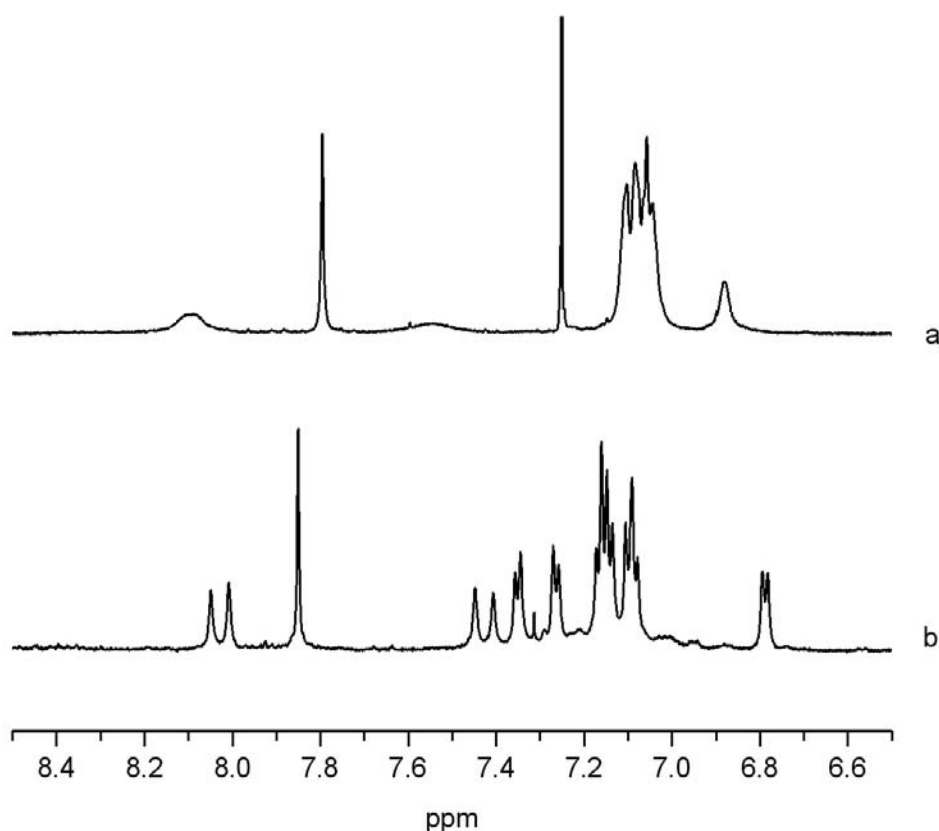
**Abb. 3-83:** Seitenansicht des Calix[8]arenders 71. Sämtliche unsubstituierten Phenoleinheiten weisen ins Innere des Moleküls (*in*-Konformation).



**Abb. 3-84:** Wasserstoffbrücken stabilisieren die Konformation des Calix[8]arenders 71.

Sämtliche Hydroxylgruppen zeigen in das Kreisinnere. Diese Konformation wird durch intramolekulare Wasserstoffbrücken stabilisiert (Abb. 3-84). Gemäß der in Kap. 1.3 festgelegten Nomenklatur hat die Struktur **71** eine *u,i,i,u,i,i,i,i*-Konformation. In der Kristallstruktur überspannt die Phenanthrolinbrücke den Calixarenring nicht symmetrisch. Wie bei den bisher erhaltenen Kristallstrukturen von Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen ist die Brücke

entlang der A,D-Achse verschoben, so daß eine Methylengruppe der Brücke zum Molekülinneren und die andere Methylengruppe nach außen zeigt (Abb. 3-82). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum macht sich diese Asymmetrie bei Raumtemperatur jedoch nicht bemerkbar. Die hohe konformative Flexibilität des großen Calixarenringes bewirkt, daß in Lösung eine in Bezug auf die NMR-Zeitskala schnelle Umwandlung der Konformere stattfindet und so eine  $\sigma_v$ -Symmetrie zu beobachten ist. Die NMR-Signale sind bei Raumtemperatur stark verbreitert, so daß sämtliche NMR-Spektren bei erhöhter Temperatur gemessen werden mußten. Trotz der damit verbundene Abnahme an Signalbreite war eine vollständige Zuordnung sämtlicher Signale unmöglich.

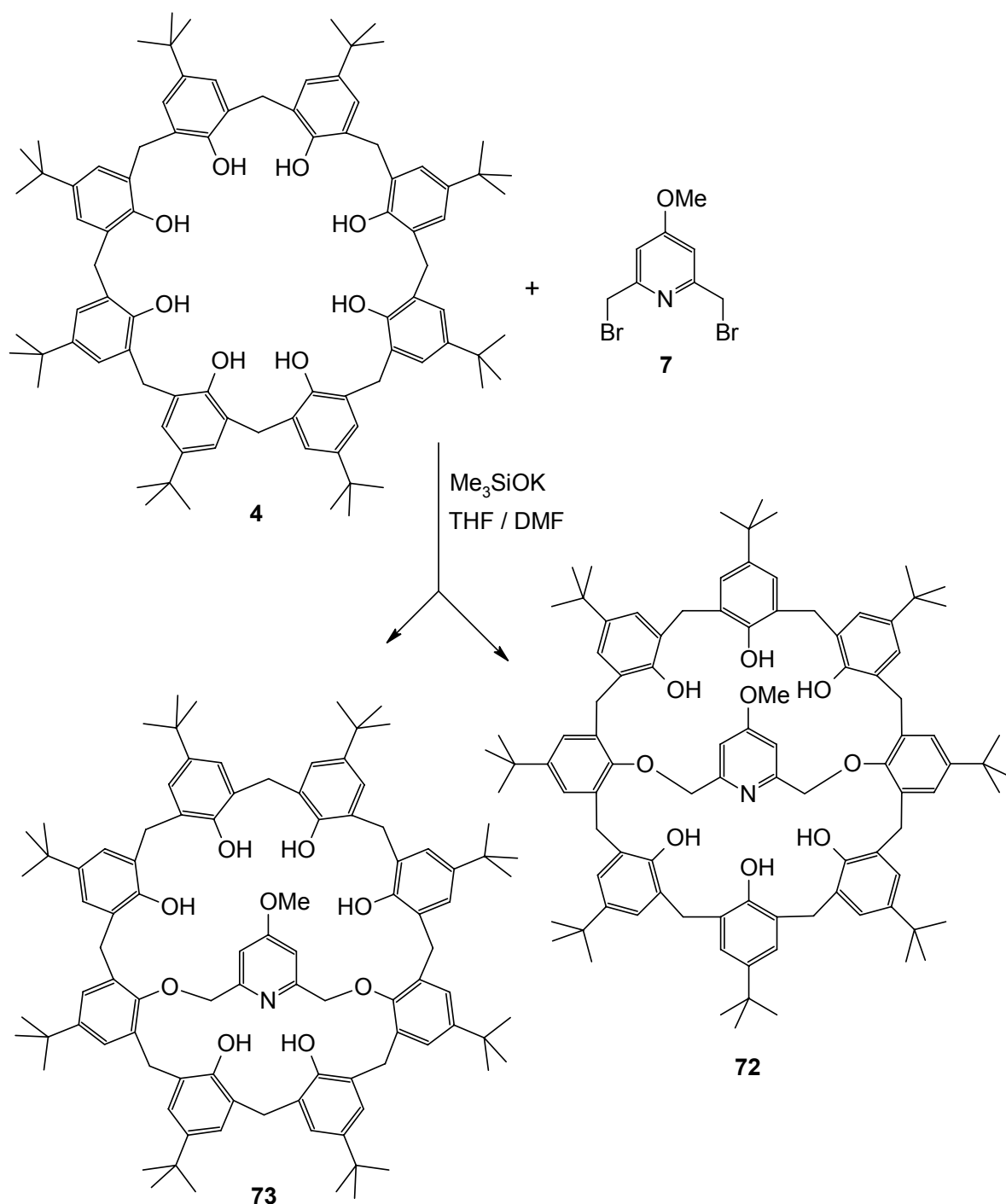


**Abb. 3-85:** Vergleich zweier Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **71** bei a) 25 °C, 300 MHz und b) 75 °C, 200 MHz.

### 3.10.5 Überbrückung von *p*-tert-Butylcalix[8]aren (**4**) mit Pyridinbaustein **7**

Die Überbrückung des Calix[8]arens **4** mit 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**7**) in Tetrahydrofuran/Dimethylformamid und mit Kaliumtrimethylsilanolat als Base führte nicht zu einem einheitlichen Produkt. Durch mehrfache Chromatographie konnten zwei Regioiso-

mere **72** und **73** des [1+1]-Produktes mit Ausbeuten von 12 % und 10 % isoliert werden. Erstaunlicherweise gibt es in der Literatur Beispiele für die Überbrückung mit dem ähnlichen *m*-Xylyl-Brückenbaustein, in denen entweder nur die A,E- (NERI et al.<sup>[113]</sup>, 80 %) oder nur die A,D-Komponente (SHINKAI et al.<sup>[114]</sup>, 20 %) gefunden wurde.



**Abb. 3-86:** Die Überbrückung von *p*-*tert*-Butylcalix[8]aren (**4**) mit dem Pyridinbrückenbaustein **7** führt zu zwei Regioisomeren **72** und **73**.

Entscheidend für diese Unterschiede scheint das Gegenion der verwendeten Base zu sein (SHINKAI et al.: Na<sup>+</sup>, NERI et al.: Cs<sup>+</sup>). In der eigenen Arbeit wurde K<sup>+</sup> verwendet. Eine allgemeine Aussage, welches Metallion zu welchem Regioisomer führt, läßt sich nicht formulieren, da der Einfluß der Brücke berücksichtigt werden muß. MALDI-Massenspektren ergaben, daß bei der Überbrückung mit Pyridin neben den [1+1]-Produkten **72** und **73** auch doppelt-überbrücktes Calix[8]aren entsteht. Durch die Vielzahl möglicher Regioisomere und deren Ähnlichkeit in Bezug auf das Laufverhalten bei der Chromatographie konnte keines von ihnen isoliert werden.

Bei abschließender Betrachtung der aus den Überbrückungen unterschiedlicher Calix[*n*]arene mit Pyridin- und Phenanthrolinbrückenbausteinen resultierenden Produkte ist ersichtlich, daß es zur Überbrückung mit dem jeweiligen Brückenbaustein einer gewissen Mindestgröße des Calixarenringes bedarf. Das kleine Calix[4]aren läßt sich weder mit dem Phenanthrolinbaustein **6** noch mit dem Pyridinbrückenbaustein 2,6-Bis(brommethyl)pyridin überbrücken. Mit letzterem entsteht lediglich das [2+2]-Produkt **65**.<sup>[24]</sup>

Aus der Reaktion der Calix[5]arene **2** und **5** mit dem Phenanthrolinbrückenbaustein **6** geht ebenfalls kein [1+1]-Produkt hervor, einzig die [2+1]-Produkte **62** und **64** konnten isoliert werden. Anders verhält es sich bei der Überbrückung mit dem kleineren Pyridinbrückenbaustein **8**, der in einer Reaktion mit Calix[5]aren **2** das A,C-überbrückte [1+1]-Produkt **66** bildete. Darüber hinaus wurden zusätzlich die [2+1]-Produkte **67** und **68** und sogar die [2+2]-Produkte **69** bzw. **70** isoliert.

Die Ringgröße von Calix[6]aren scheint sowohl für die Überbrückung mit Phenanthrolin- als auch mit Pyridinbrückenbausteinen ideal zu sein, denn beide liefern in guten Ausbeuten die A,D-überbrückten [1+1]-Produkte.

Bei der Überbrückung des größten hier verwendeten Makrocyclus, Calix[8]aren **4**, konnte mit dem Phenanthrolinbrückenbaustein **6** ausschließlich das A,D-überbrückte [1+1]-Produkt **71** isoliert werden, während mit dem Pyridinbrückenbaustein **7** neben dem A,D-[1+1]-Produkt **73** auch das A,E-[1+1]-Produkt **72** erhalten wurde. Für dieses Verhalten ist wahrscheinlich die größere Flexibilität des kleineren Brückenbausteins verantwortlich. MALDI-Massenspektren zeigten, daß bei der Reaktion mit dem Pyridinbrückenbaustein **7** sogar ein zweifach-überbrücktes Calix[8]aren entstand ( $m/z = 1564 [M + H]^+$ ).

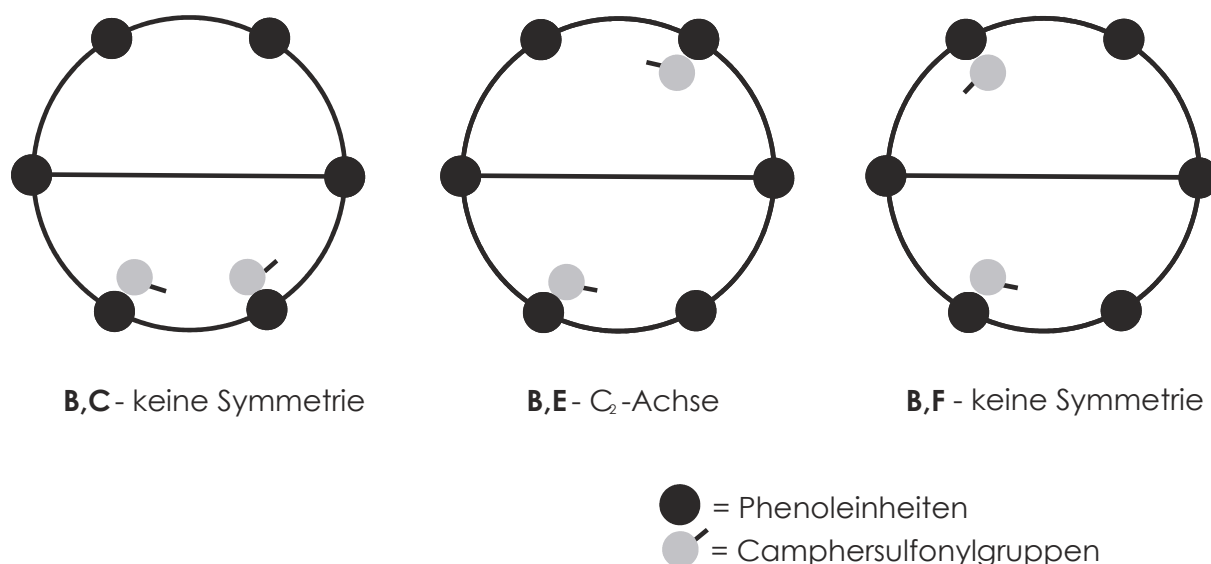
Tab. 3-5: Aus der Überbrückung von Calix[*n*]arenen mit Pyridin- und Phenanthrolinbrückenbausteinen resultierende Produkte.

Calix[ <i>n</i> ]aren	Pyridinbrücke	Phenanthrolinbrücke
4	[2+2]	-
5	A,C-[1+1], [2+1], [2+2]	[2+1]
6	A,D-[1+1]	A,D-[1+1]
8	A,D-[1+1], A,E-[1+1], ([1+2])	A,D-[1+1]

### 3.11 Funktionalisierung von Phenanthrolin-überbrücktem Calix[6]aren **59**

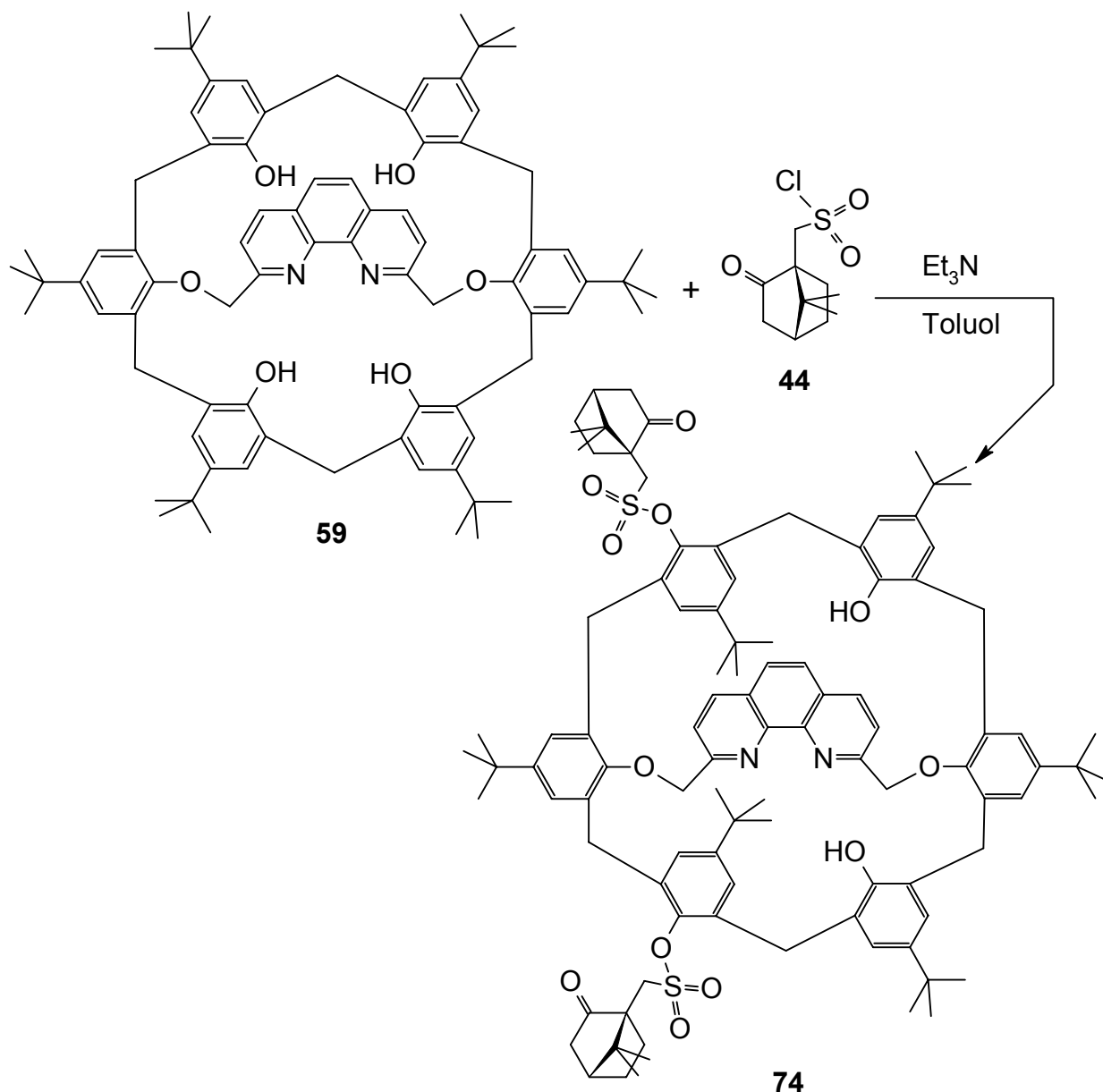
#### 3.11.1 Disulfonierung von **59** mit (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**)

Eine von den zwei in Kap. 3.5 beschriebenen Möglichkeiten, zu diastereomeren, Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen mit einem weiteren Substituenten zu gelangen, besteht darin, das Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren mit vier freien Hydroxylgruppen **59** mit einem chiralen, enantiomerenreinen Substrat zu funktionalisieren. Dies wurde mit (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) versucht, da mit hiermit Calix[6]aren **3** bereits erfolgreich funktionalisiert werden konnte. Erste Versuche in Pyridin verliefen jedoch erfolglos. In einem Ansatz, in dem 1.5 Äquivalente Campher-10-sulfonylchlorid **44** mit *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) in Toluol und Triethylamin erhitzt wurden, konnte eine geringe Menge einfach sulfonierten Calix[6]arens erhalten werden. Bei dem Versuch, diese Reaktion in größerem Maßstab zu wiederholen, wurden drei Äquivalente frischen Sulfonsäurechlorides eingesetzt und unter besonders trockenen und relativ konzentrierten Bedingungen gearbeitet (insgesamt ca. 4 g Ausgangssubstanz in 55 mL getrockneten Lösungsmittels). Erstaunlicherweise wurden bei dieser Reaktion exakt zwei Äquivalente Campher an den Bimakrocyclus **59** angebracht. Von den drei möglichen Regioisomeren entstand dabei nur eines, welches mit einer Ausbeute von 76 % isoliert werden konnte. Ein Bimakrocyclus mit weniger oder mehr als zwei Camphersulfonylgruppen war im MALDI-Massenspektrum nicht nachweisbar.



**Abb. 3-87:** Schematische Darstellung zur Symmetriebetrachtung des mit zwei Camphersulfonylgruppen funktionalisierten, Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens.

Bei einer Symmetriebetrachtung der möglichen Regioisomere des mit zwei Campher-10-sulfonylgruppen funktionalisierten, Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens erkennt man, daß die in B- und E-Position substituierte Form  $C_2$ -chiral ist und somit im NMR nur den halben Signalsatz zeigen müßte. Da dies jedoch nicht der Fall war, konnte dieses Regioisomer (leider) ausgeschlossen werden.

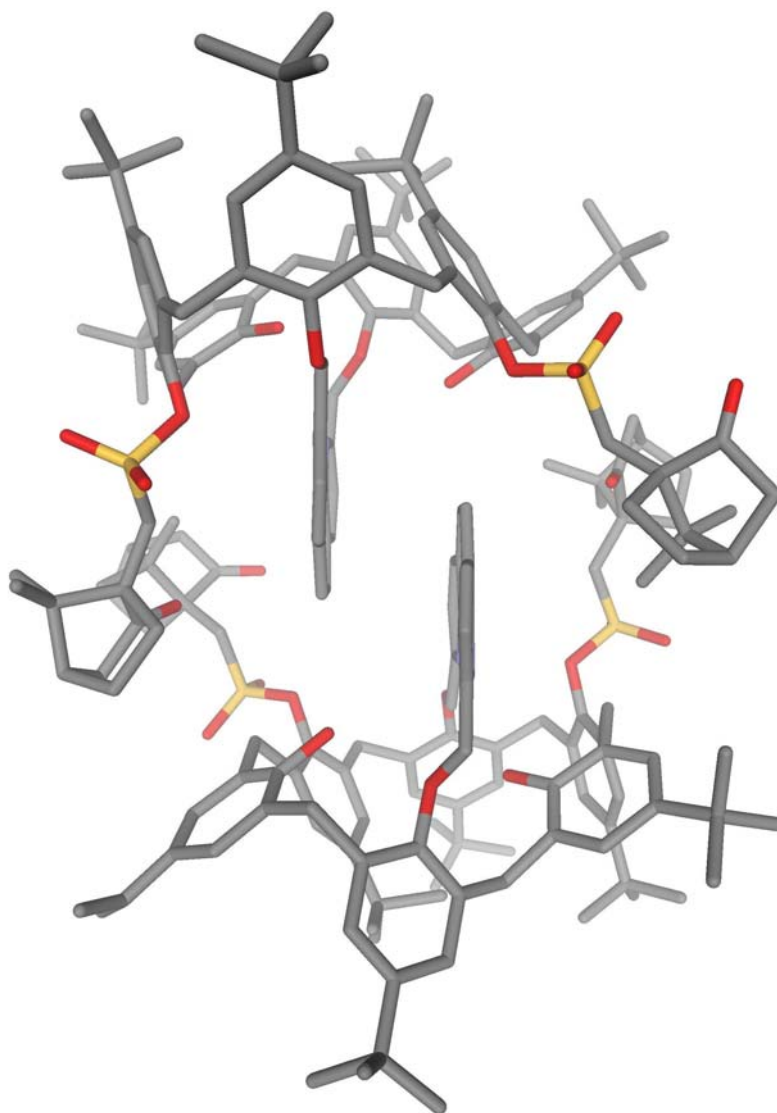


**Abb. 3-88:** Die Reaktion des Bimakrocyclus **59** mit drei Äquivalenten Campher-10-sulfonylchlorid **44** führt ausschließlich zum zweifach sulfonierten Bimakrocyclus **74**.

Eine Entscheidung zwischen den beiden verbliebenen Formen zu treffen, war hingegen nicht so einfach. Eine logische Überlegung zur Bildung des Bimakrocyclus würde für den an B- und C-Position sulfonierten Bimakrocyclus sprechen, denn nach einfacher Sulfonierung, egal von welcher Seite der Phenanthrolinbrücke, sollte die Brücke dem sperrigen Substituenten durch Abknicken auf die andere Seite des Calixarens ausweichen. Damit wäre die freie Hydroxylgruppe neben der Camphersulfonylgruppe leichter zugänglich als die auf der anderen Seite, unter der Phenanthrolinbrücke befindlichen Hydroxylgruppen. Das  $^1\text{H-NMR}$  zeigt jedoch eine starke Unsymmetrie der Phenanthrolinprotonen. Dies sprach eher für den an der B- und F-Position sulfonierten Bimakrocyclus, da bei diesem Substitutionsmuster sich die

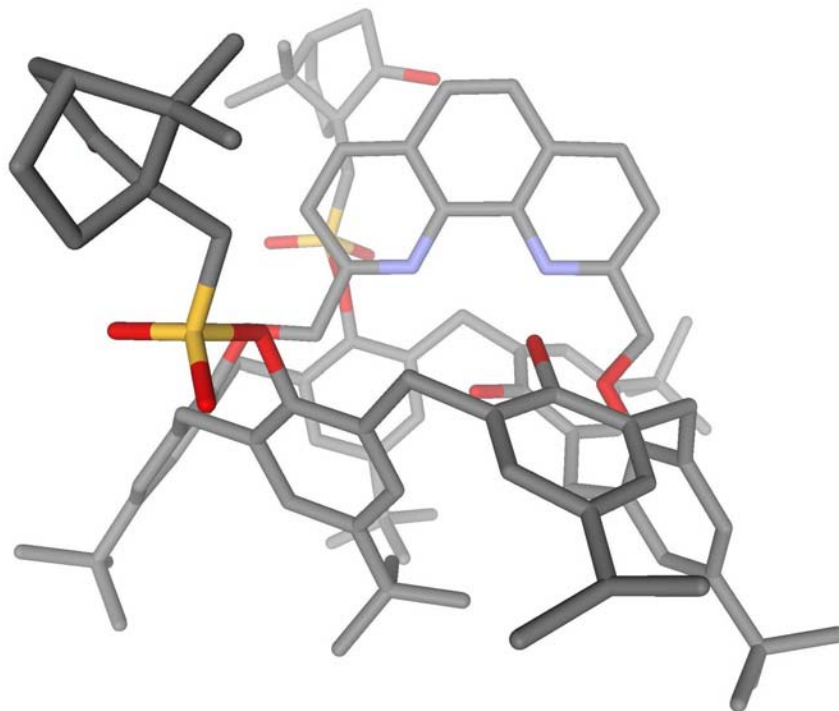
beiden Hälften der Phenanthrolinbrücke stärker unterscheiden. Dieses Problem konnte auch durch 2D-NMR-Methoden nicht gelöst werden, da die Auflösung der Signale besonders in der  $^{13}\text{C}$ -Achse für eine genaue Zuordnung nicht ausreichend ist.

Aufklärung brachte letztlich eine Kristallstrukturanalyse, für deren Messung die nötigen Einkristalle aus Dichlormethan/Acetonitril gewonnen wurden (zur Gewinnung von Einkristallen siehe Kap. 12).

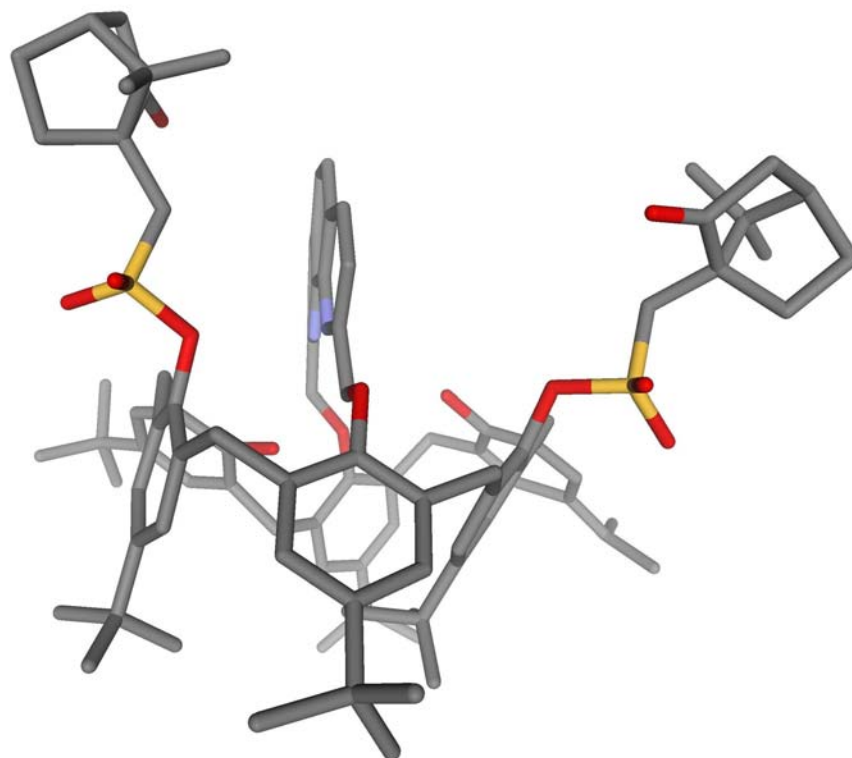


**Abb. 3-89:** Seitlicher Blick auf die senkrecht stehenden Phenanthrolinbrücken der beiden nahezu identischen in einer Elementarzelle befindlichen Moleküle des zweifach sulfonierten Calix[6]arens **74**.

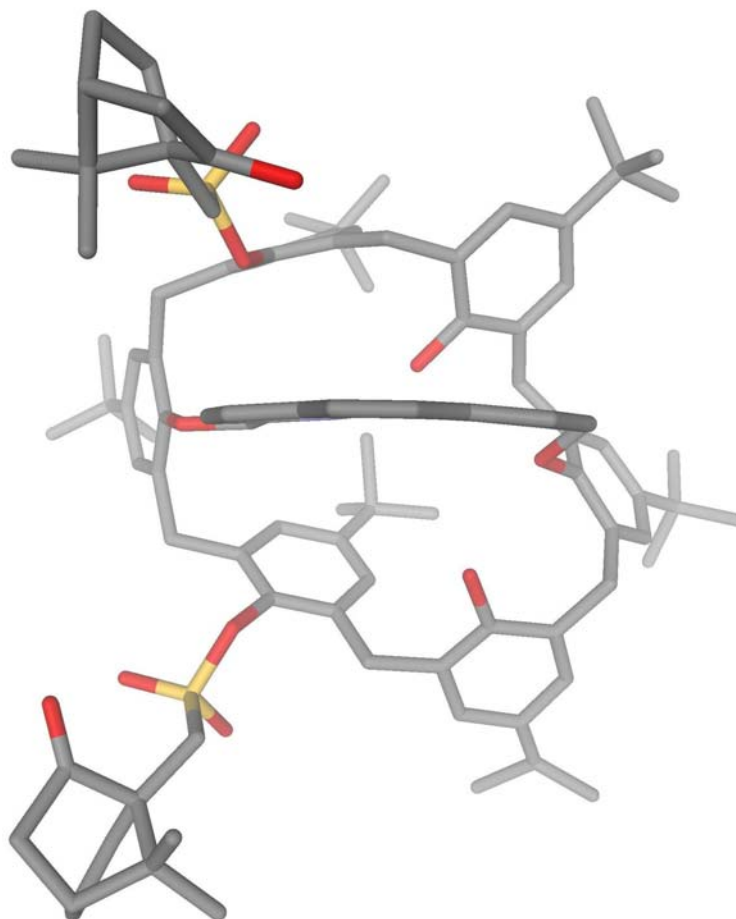




**Abb. 3-90:** Frontalansicht eines der beiden in der Elementarzelle des Bimakrocyclus **74** vorhandenen Moleküle. Zu erkennen ist die seitlich verschobene Phenanthrolinbrücke.

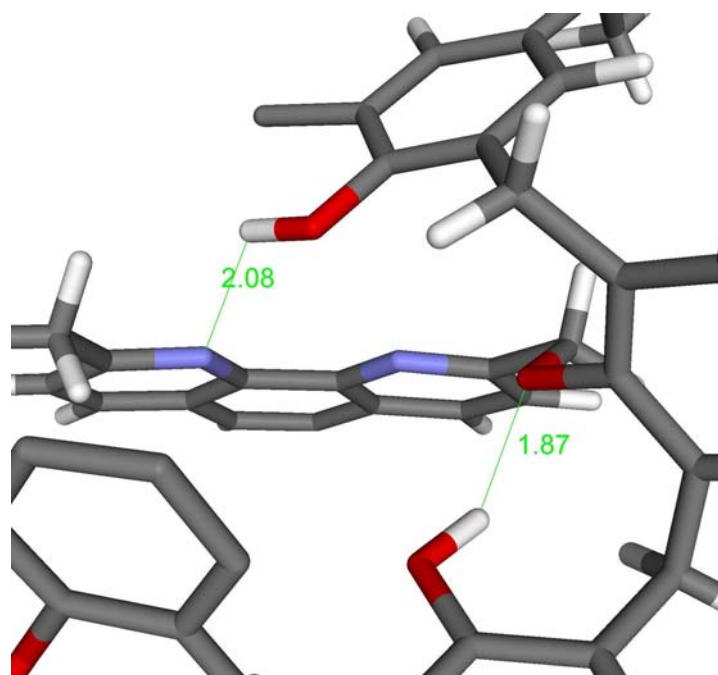


**Abb. 3-91:** Blick auf die Camphersulfonyl-substituierte Seite des Calix[6]arens **74**.



**Abb. 3-92:** Blick auf den *narrow-rim* des Bimakrocyclus **74**.

Wie auf den Abb. 3-90 bis 3-92 eindeutig zu erkennen ist, entspricht das tatsächlich vorliegende Substitutionsmuster dem am B- und F-Ring sulfonierten der in Abb. 3-87 gezeigten Isomere. Aus Abb. 3-89 geht hervor, daß sich in einer Elementarzelle zwei Moleküle befinden. Diese nehmen eine beinahe zentrosymmetrische Anordnung ein. Die Unterschiede der beiden Calixareneinheiten sind so klein, daß im folgenden nur eine der beiden betrachtet wird (Abb. 3-90 bis 3-92). Abb. 3-90 zeigt, daß die Phenanthrolinbrücke, wie schon mehrfach beobachtet wurde, längs der A,D-Achse verschoben ist, das heißt, die eine Methylengruppe der Brücke zeigt zum Molekülinneren, die andere weist nach außen. Die vorherrschende Konformation des Calixarens ist die *all-up*-Konformation. Die Lage der unsubstituierten Phenoleinheiten wird durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert.

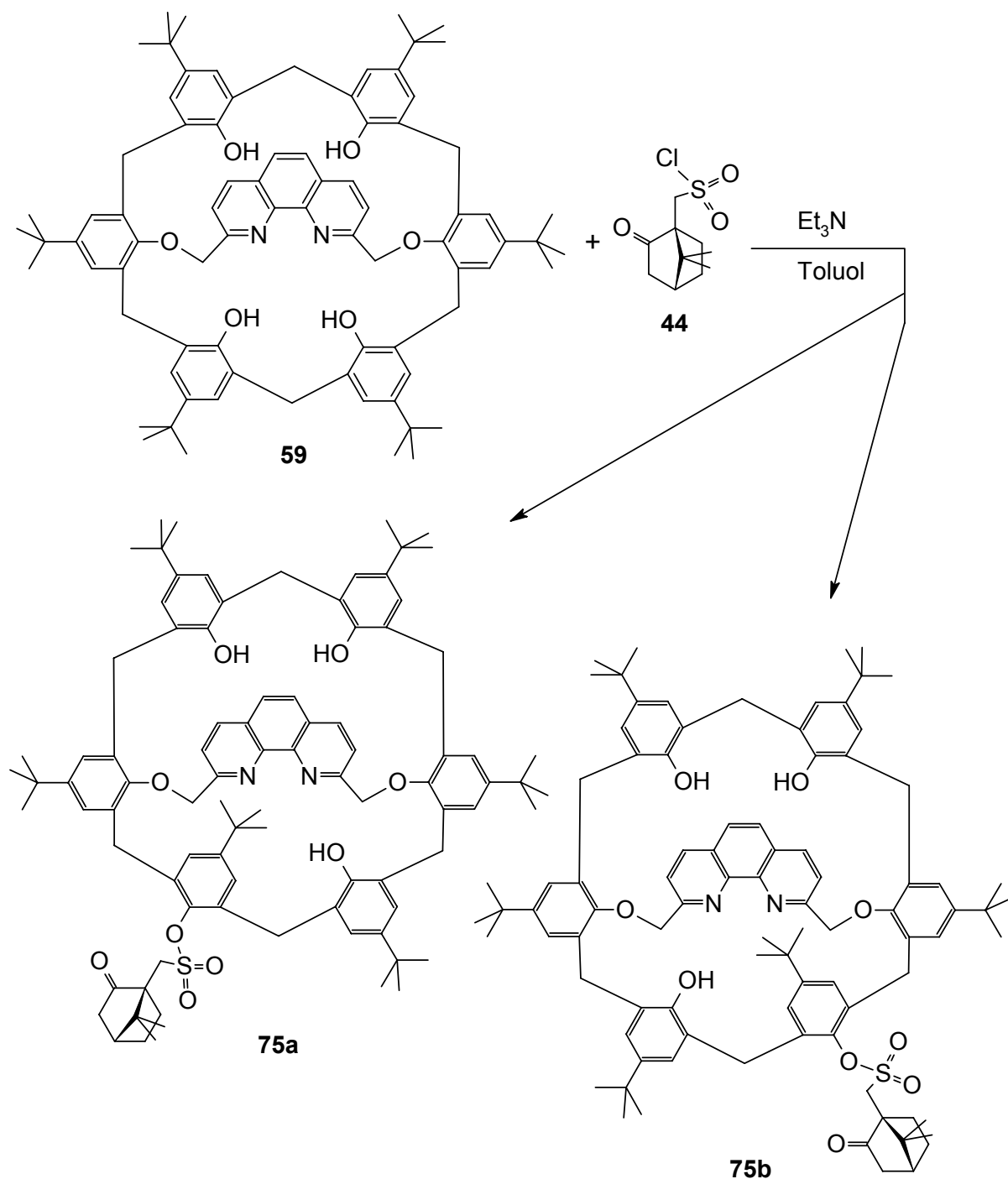


**Abb. 3-93:** Ansicht von unten auf die Phenanthrolinbrücke des Bimakrocyclus **74**. Gezeigt sind von unsubstituierten Hydroxylgruppen ausgehende Wasserstoffbrückenbindungen.

Ein Hydroxyproton bildet eine Bindung zum Sauerstoffatom der benachbarten Phenanthrolin-substituierten Phenoleinheit, die zweite Hydroxylgruppe bildet eine Bindung zu einem Stickstoffatom der Phenanthrolinbrücke aus.

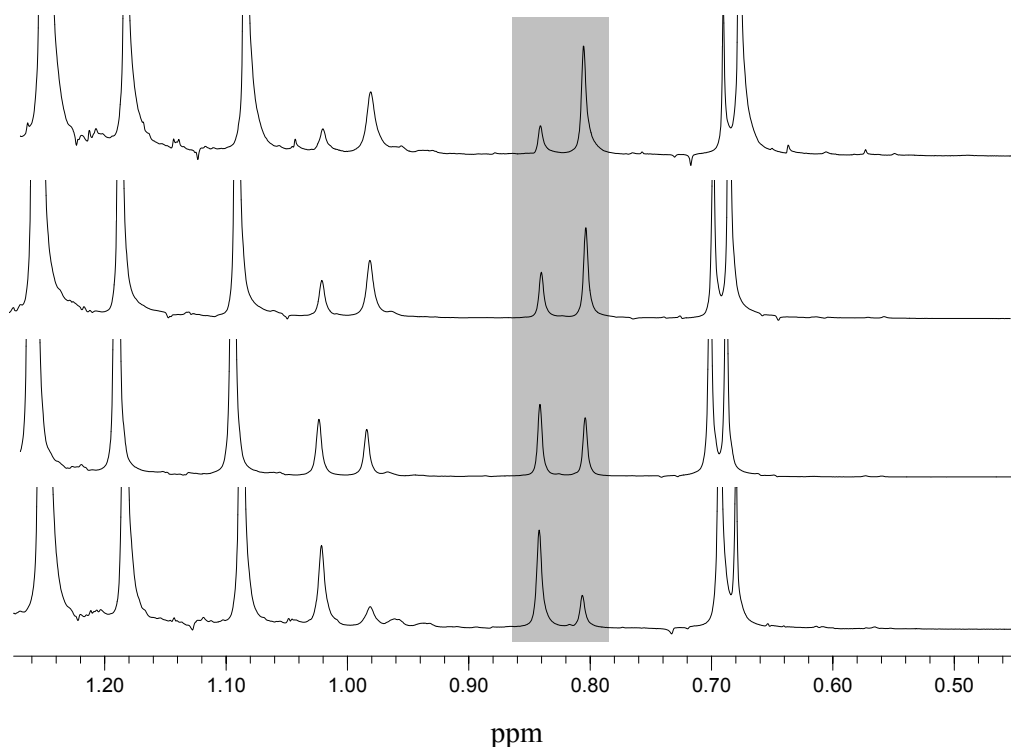
### 3.11.2 Monosulfonierung von **59** mit (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**)

Da drei Äquivalente Camper-10-sulfonylchlorid **44** für die Monosulfonierung offensichtlich zu viel sind, wurde der in Kap. 3.11.1 beschriebene Ansatz unter sonst identischen Bedingungen mit 1.3 Äquivalenten wiederholt. Das bei der Synthese entstandene Diastereomergemisch aus **75a** und **75b** konnte durch Säulenchromatographie als farblose kristalline Substanz erhalten werden.



**Abb. 3-94:** Aus der Reaktion des Bimakrocyclus **59** mit 1.3 Äquivalenten Campher-10-sulfonylchlorid **44** gehen zwei zueinander diastereomere Bimakrocyclen **75a** und **75b** hervor.

Die anschließende Trennung der Diastereomere gestaltete sich schwierig. Obwohl schon bei der ersten Chromatographie das Gemisch als eine einzelne, über einen weiten R<sub>F</sub>-Bereich verteilte Fraktion erhalten wurde, deutete sich an, daß beide Diastereomere ein unterschiedliches Laufverhalten haben. NMR-spektroskopische Untersuchungen von mehreren geschnittenen Fraktionen zeigten, daß der Anteil der Diastereomere mit der Retentionszeit variierte.



**Abb. 3-95:** Zur quantitativen Bestimmung des Diastereomenverhältnisses von **75a** und **75b** wurden signifikante Signale (grau hinterlegt) aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren gewählt. Die vier Spektren repräsentieren unterschiedliche Retentionszeiten bei der chromatographischen Trennung.

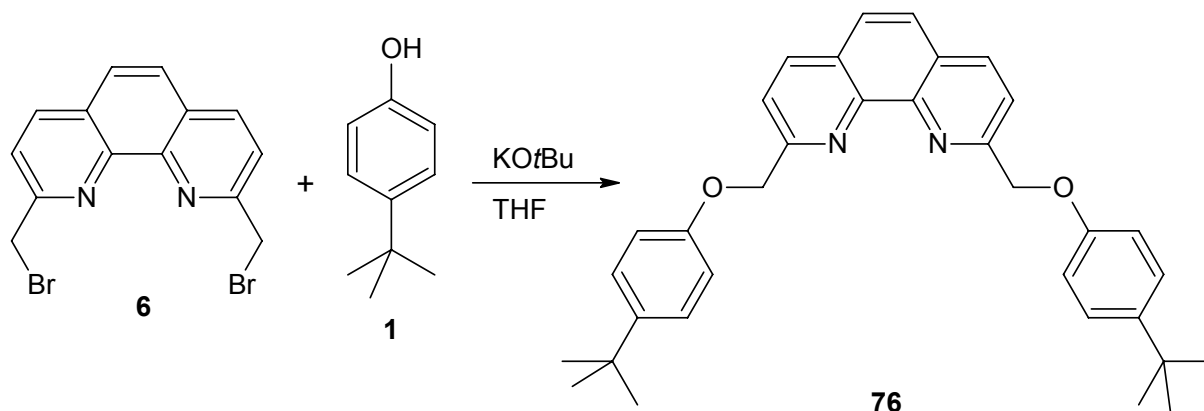
Die in Abb. 3-95 grau hinterlegten Signale repräsentieren jeweils ein Methylsignal der Camphersulfonylgruppe der Bimakrocyclen **75a** und **75b**. Sie eignen sich zur quantitativen Bestimmung des Diastereomenverhältnisses, da sie ausreichend weit auseinander liegen und getrennt integriert werden können. Da während der Chromatographie sehr viele Fraktionen geschnitten wurden, sollte HPLC-Analytik die Bestimmung des Diastereomenverhältnisses erleichtern. Starkes Tailing verhinderte jedoch sowohl auf einer Si-60 Säule, als auch auf einer RP-18 Säule eine Basislinientrennung der beiden Diastereomere. Auch eine Variation des verwendeten Laufmittelgemisches änderte nichts an diesem Umstand.

Zur präparativen Trennung wurde das Diastereomergemisch auf Aluminiumoxid und Kieselgel, mit einem Chromatotron und per Flash-Chromatographie chromatographiert. Weder Variation der Laufmittel, noch der Zusatz kleiner Volumina Säure oder Base reduzierte das starke Tailing der Substanzen. Durch dreimalige Chromatographie auf einem Chromatotron konnte das Diastereomer mit dem größeren  $R_F$ -Wert auf fünffachen Überschuß gegenüber dem anderen Diastereomer angereichert werden. Beim Umkristallisieren wurde die Überschußkomponente zwar nicht rein erhalten, dennoch wurde bei einer Ausbeute von 3 % das

Verhältnis auf 9:1 gesteigert, da die Unterschlußkomponente eine etwas geringere Löslichkeit besitzt und nach teilweiser Kristallisation entfernt werden konnte.

### 3.12 Vergleichsverb. 2,9-Bis(*p*-*tert*-butylphenoxyethyl)-1,10-phenanthrolin (**76**)

Das mit zwei Calix[5]arenen substituierte Phenanthrolinderivat **62** bewirkt als Ligand in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol eine gegenüber der Katalyse ohne Ligand leicht vermehrte Bildung des *cis*-Produktes (siehe Kap. 11), obwohl es sich nicht um einen Bimakrocyclus handelt. Um diese Stereoselektivität besser bewerten zu können, wurde ein strukturell ähnlicher, aber einfacherer Ligand **76** auf Phenanthrolinbasis synthetisiert. 2,9-Bis(*p*-*tert*-butylphenoxyethyl)-1,10-phenanthrolin (**76**) stellt eine auf das wesentliche reduzierte Version des Phenanthrolinliganden **62** dar. Die Synthese erfolgte durch Reaktion von 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) mit *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) in Tetrahydrofuran mit 88 % Ausbeute.



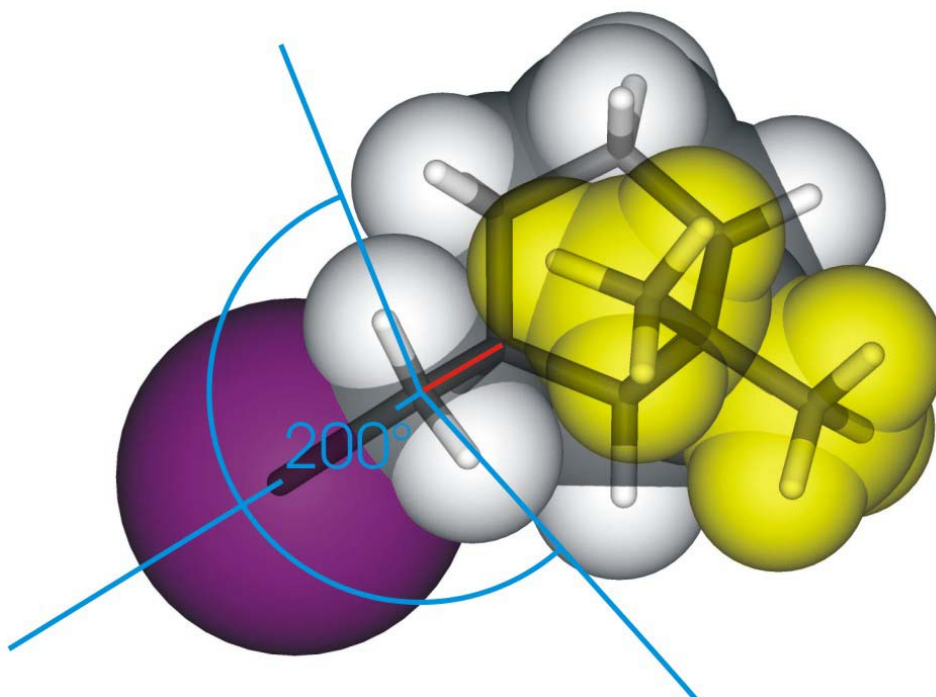
**Abb. 3-96:** Synthese von 2,9-Bis(*p*-*tert*-butylphenoxyethyl)-1,10-phenanthrolin (**76**).

#### 4 BERECHNUNGEN ZU *CIS*-MYRTANYLHALOGENIDEN ALS ALKYLIERUNGSMITTEL

Im Experiment zeigte sich, daß *cis*-Myrtanylhalogenide als Alkylierungsmittel ungeeignet sind. WHITTAKER et al. haben in kinetischen Untersuchungen bewiesen, daß *cis*-Myrtanylsylat **28** zu einem Großteil nach  $S_N1$  reagiert, doch sie liefern keine befriedigende Erklärung für dieses Verhalten.<sup>[85, 86]</sup>

Offensichtlich hängt es mit der Abschirmung durch die Isopropylidengruppe (in den folgenden Abbildungen gelb) zusammen, daß *cis*-Myrtanylhalogenide im Gegensatz zu *trans*-Myrtanylhalogeniden nicht streng nach  $S_N2$  reagieren. Am Beispiel des *cis*-Myrtanyliodids **26** sollen die Zusammenhänge näher betrachtet werden.

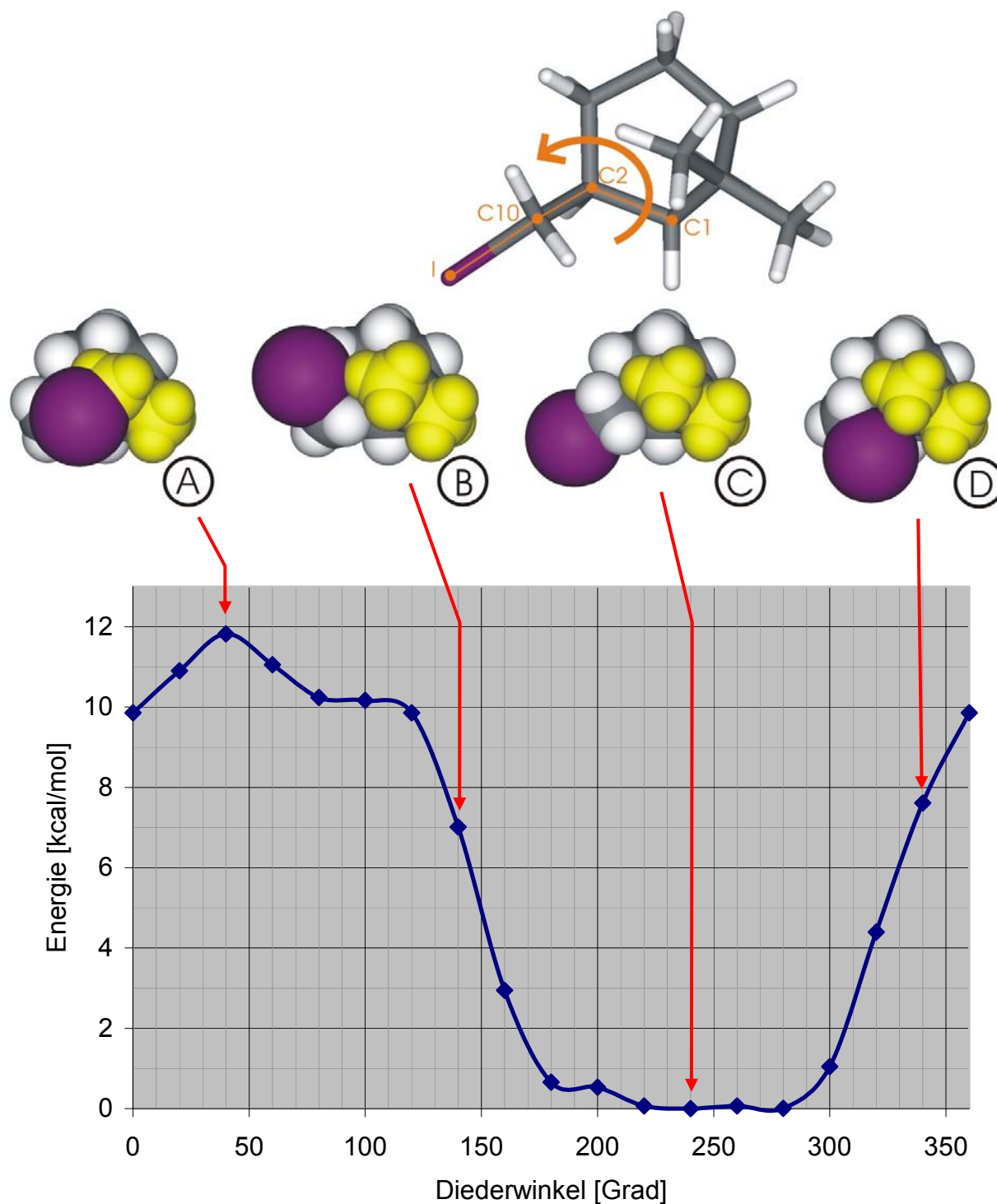
Obwohl es sich bei *cis*-Myrtanyliodid **26** um ein primäres Halogenid handelt, erfolgt die Substitution des Iodids größtenteils in einer  $S_N1$ -Reaktion. Dies kann nur dadurch erklärt werden, daß der Rückseitenangriff für die erwartete  $S_N2$ -Reaktion gehindert ist. Für eine grobe Abschätzung wurde mit der semi-empirischen Rechenmethode PM3 die Größe und Lage der Rotationsbarriere berechnet, die zu überwinden ist, wenn sich die iodsubstituierte Methylgruppe einmal um  $360^\circ$  dreht.<sup>[115]</sup> Abb. 4-1 zeigt als Ergebnis den Winkelbereich, in dem diese Rotation nahezu barrierefrei möglich ist.



26

**Abb. 4-1:** Innerhalb des abgebildeten Winkels von ca.  $200^\circ$  ist die Rotation um die C2-C10-Achse (rot) bei *cis*-Myrtanyliodid **26** nahezu ungehemmt.

Für die Berechnungen wurde zunächst von *cis*-Myrtanyliodid **26** auf PM3-Niveau eine Strukturoptimierung durchgeführt. Dann wurde der Diederwinkel C1-C2-C10-I auf 0 ° festgesetzt, eine Strukturoptimierung durchgeführt und die potentielle Energie bestimmt. Eine Wiederholung dieses Verfahrens für Diederwinkel zwischen 0 ° und 360 ° in 10 °-Schritten führt zu dem in Diagramm 4-1 gezeigten Ergebnis.



**Diagramm 4-1:** Potentielle Energie von *cis*-Myrtanyliodid **28** in Abhängigkeit vom Diederwinkel C1-C2-C10-I.



In dem Diagramm sind vier charakteristische Konformationen dargestellt. A ist mit einem Diederwinkel von  $40^\circ$  ca. 12 kcal/mol instabiler als die günstigste Konformation C. Bezogen auf die Energie befinden sich die Konformere B und C am Rand des Potentialtopfes. Sie nehmen diejenige Diederwinkel ein, bei denen die potentielle Energie durch Wechselwirkung des Iodatoms mit der Isopropylidengruppe in die Höhe schnellte. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Energiemaximum (ca. 10 kcal/mol  $\approx$  42 kJ/mol) kann näherungsweise durch das BOLTZMANN'sche Verteilungsgesetz berechnet werden:

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{\frac{-\Delta E}{RT}}$$

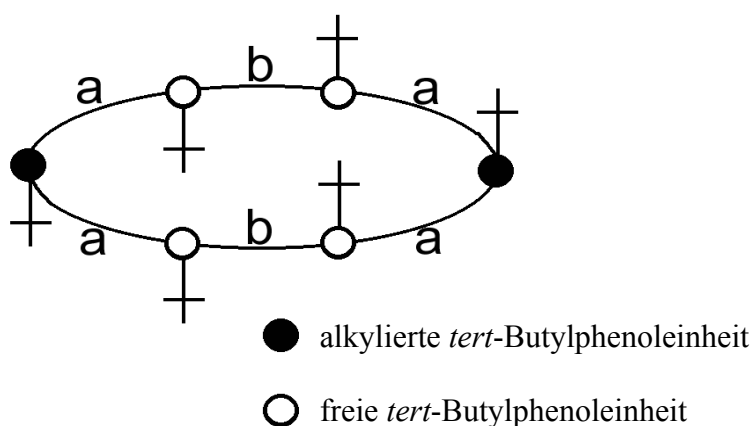
mit  $\Delta E$ : Energiedifferenz in J  
R: Gaskonstante (8.314 J/mol·K)  
T: Temperatur in K

Bei Raumtemperatur ergibt sich als Besetzungsverhältnis:  $N_1/N_0 = 4 \cdot 10^{-8}$ . Demnach nimmt das Iodid **26** mit einer  $10^8$  mal größeren Wahrscheinlichkeit eine Konformation ein, deren Energie in der Nähe des Minimums liegt. Das Iodatombefindet sich also fast ausschließlich innerhalb des in Abb. 4-1 angegebenen Winkelbereichs. In dieser Konformation ist der für eine  $S_N2$ -Reaktion nötige Rückseitenangriff durch die Abschirmung der Isopropylidengruppe stark gehindert. Nur in den mit B und D gekennzeichneten Randlagen kann der rückseitige Angriff erfolgen. Durch die sehr erschwerte  $S_N2$ -Reaktion gewinnt die Konkurrenzreaktion nach  $S_N1$  an Bedeutung. Bei dieser geht jedoch das intermediär entstehende Carbokation eine Vielzahl von Nebenreaktionen ein, die zu unterschiedlichsten und meist unerwünschten Nebenprodukten führen (Kap. 3.3.5). Bei *trans*-Myrtanylhalogeniden dagegen ist ein Rückseitenangriff nicht durch eine Isopropylidengruppe gehindert. Sie sind als Alkylierungsmittel deswegen wesentlich besser geeignet.

## 5 KONFORMATIONSAUFKLÄRUNG VON CALIXARENEN

Um die Regioselektivität der Überbrückung eines A,D-diveretherten Calix[6]arens vorherzusagen bzw. erklären zu können, ist es hilfreich, die Stellung der einzelnen Phenolringe zueinander zu kennen. Dabei ist außerdem von Bedeutung, ob es eine Gleichgewichtskonformation gibt, die gegenüber allen weiteren Konformationen bevorzugt ist, z. B. dadurch, daß sterisch anspruchsvolle Alkylreste an den Hydroxylgruppen eine Rotation durch den Calixarenring verhindern. Die Temperatur ist dabei von entscheidender Bedeutung. Liegt der Wert eines globalen Energieminimums nur wenig unterhalb der Werte anderer lokaler Energieminima und sind die Energiebarrieren zwischen den Minima klein, so können diese Energiebarrieren bei Raumtemperatur leicht überwunden werden. Die Folge ist, daß viele Konformere im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen.

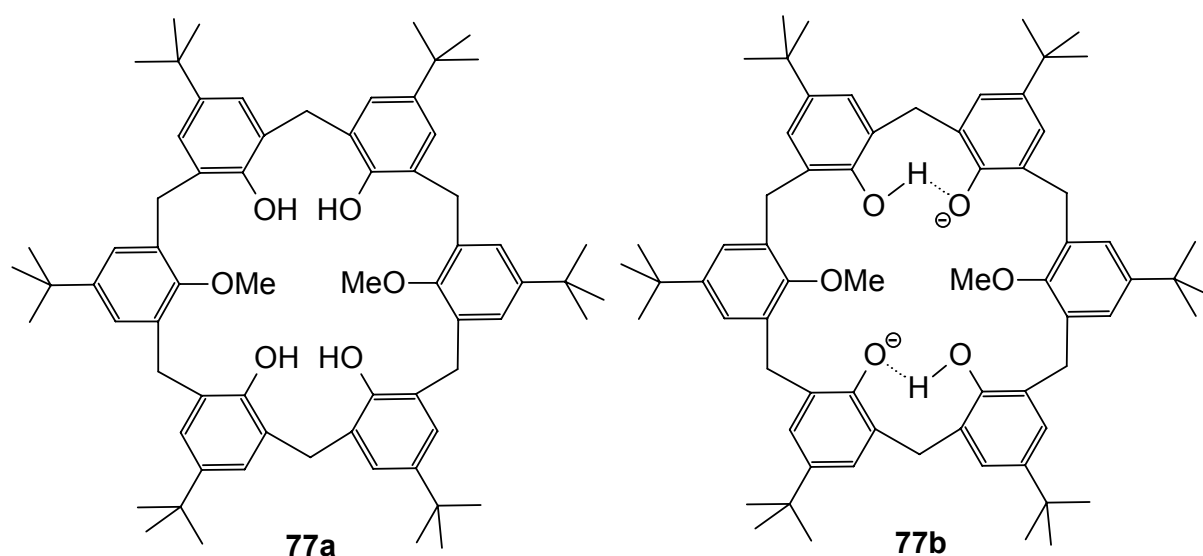
Liegt eine Konformation stark bevorzugt vor, so sind die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen im Calixarenring eindeutige Indikatoren dafür, welche Struktur die Konformation besitzt. Betrachtet man ein A,D-diverethertes Calix[6]aren, so stellt man fest, daß es nur zwei Sorten von Methylenprotonen gibt, die sich in der Art ihrer Nachbarn unterscheiden. Die in Abb. 5-1 mit **a** gekennzeichneten Methylenprotonen besitzen als Nachbarn je eine an der Hydroxylgruppe alkylierte und eine nicht alkylierte Phenoleinheit. Die mit **b** gekennzeichneten Methylenprotonen besitzen als Nachbarn zwei nicht alkylierte Phenoleinheiten.



**Abb. 5-1:** Einteilung der Methylengruppen in **a** (zwei unterschiedliche Phenoleinheiten) und **b** (zwei identische Phenoleinheiten als Nachbarn) bei einem in der *u,u,d,d,u*-Konformation vorliegenden A,D-Dialkoxycalix[6]aren.

Bei einem A,D-dialkylierten Calix[6]aren liegen also zwei Methylengruppen **a** und **b** mit unterschiedlicher Nachbarschaft vor. Wenn die Alkylgruppen nicht groß genug sind, um eine Konformation einzufrieren, liegen die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale in Form zweier breiter Singulets gemäß dem Verhältnis **a:b** im Verhältnis 2:1 vor.

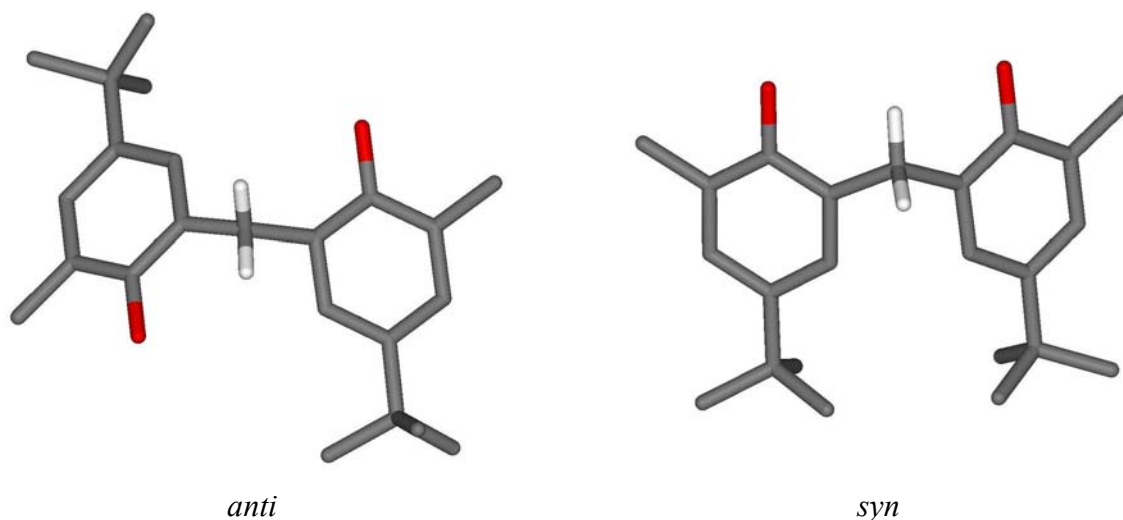
Um festzustellen, ob die Zwischenstufe des Dianions **77b** des in der eigenen Diplomarbeit synthetisierten A,D-dimethylierten Calix[6]arens **77a** bei dem Versuch der Überbrückung mit Phenanthrolin eventuell so vorliegt, daß die deprotonierten Hydroxylgruppen auf den unterschiedlichen Seiten des Calixarenringes liegen, wurde von dem Dianion **77b** ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.



**Abb. 5-2:** Von dem Dianion **77b** des dimethylierten Calix[6]arens **77a** wurde zur Konformationsanalyse ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen.

Die Struktur des Dianions ist nicht zwangsläufig mit der Struktur der wirklich relevanten Zwischenstufe identisch, bei der eine Seite des Brückenmoleküls bereits an eine Hydroxylgruppe des Dimethylethers **77a** alkyliert ist, dennoch ist die Struktur des Dianions von Interesse.

Um ein  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Dianions **77b** zu erhalten, wurde eine Lösung von **77a** in deuteriertem Chloroform mit zwei Äquivalenten Kalium-*tert*-butylat versetzt und vermessen. Dabei zeigte sich eine weitere Aufspaltung der Signale der Methylenprotonen. Die beiden Protonen einer  $\text{CH}_2$ -Gruppe sind diastereotop, sofern sich die chemischen Umgebungen der beiden jeweils an einer Methylengruppe befindlichen Protonen stark voneinander unterscheiden. Abb. 5-3 soll verdeutlichen, warum dies bei zwei *syn*-ständigen, identischen Phenoleinheiten der Fall ist und bei *anti*-ständigen nicht:

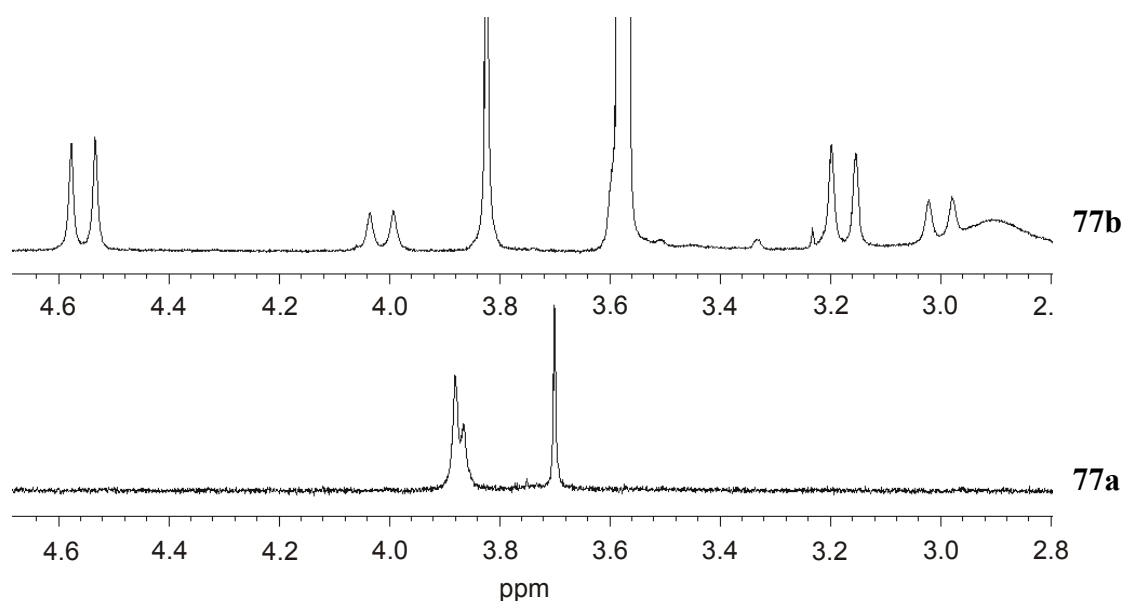


**Abb. 5-3:** *syn*- und *anti*-ständige Phenoleinheiten im Calixarenring.

Stehen zwei Phenoleinheiten *syn* zueinander, unterscheiden sich die Umgebungen der Methylenprotonen stark voneinander. Eines zeigt in Richtung der freien Hydroxylgruppen, das andere zeigt quasi äquatorial von dem Calixarenring nach außen und steht stärker unter dem Einfluß des diamagnetischen Ringstromes der Phenylringe. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum spalten die Signale in zwei Dubletts auf, die sich in ihrer chemischen Verschiebung  $> 0.2$  ppm unterscheiden.<sup>[116]</sup> Wenn zwei Phenoleinheiten *anti* zueinander stehen, so ähneln sich die Methylenprotonen stärker, so daß es zwar auch zu einer Aufspaltung in zwei Dubletts kommen kann, sich diese in ihren chemischen Verschiebungen jedoch kaum unterscheiden.

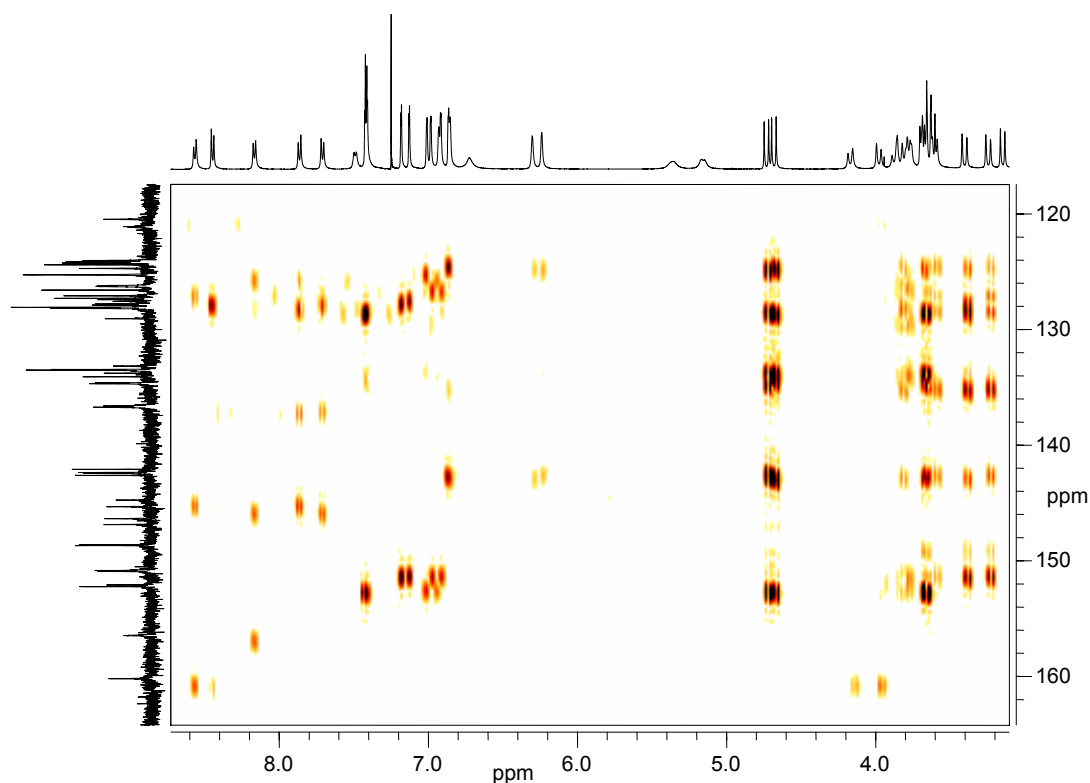
Ähnliche Überlegungen können auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie übertragen werden. Auch hier gibt es ein empirisch ermitteltes Kriterium, nach dem man entscheiden kann, ob die an ein Methylenkohlenstoffatom angrenzenden Phenoleinheiten *syn* oder *anti* zueinander stehen. Stehen die Phenoleinheiten *syn*, so liegt die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz bei 30 - 31 ppm. Stehen sie *anti*, liegt der Wert bei etwa 37 ppm.<sup>[116]</sup> Die genaue chemische Verschiebung ist von den Substituenten am Sauerstoffatom abhängig. Allgemein läßt sich aber sagen, daß bei zwei oder mehr Signalen für die Methylenkohlenstoffatome mit größter Wahrscheinlichkeit die *all-syn*-Konformation vorliegt, wenn  $\Delta\delta$  im  $^{13}\text{C}$ -NMR bei  $> 3$  ppm liegt.<sup>[116]</sup> Überlegt man, welche möglichen symmetrischen unterscheidbaren Konformere beim Dimethylether **77a** existieren können, so ergeben sich die *u,u,d,d,d,u-*, *u,d,d,u,d,d-*, *u,d,u,d,u,d-* und die *all-up*-Konformation. Aus Abb. 5-4 geht hervor, welche unterschiedlich starken Verschiebungen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwischen den Dublett-paaren für die einzelnen Konformationen ergeben. Abb. 5-5 zeigt den Vergleich zweier Ausschnitte aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Dimethyl-





**Abb. 5-5:** Vergleich zweier Ausschnitte der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Dimethylethers **77a** und seines Dianions **77b**. Zu sehen ist die Aufspaltung der Methylensignale von **77a** in zwei Dublett-paare beim Dianion **77b**.

Bei substituierten Calixarenen, egal ob einfach oder mehrfach, besteht häufig das Problem, daß die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR auch durch Zuhilfenahme zweidimensionaler NMR-Methoden nicht spezifisch einzelnen Atomen zugeordnet werden können.



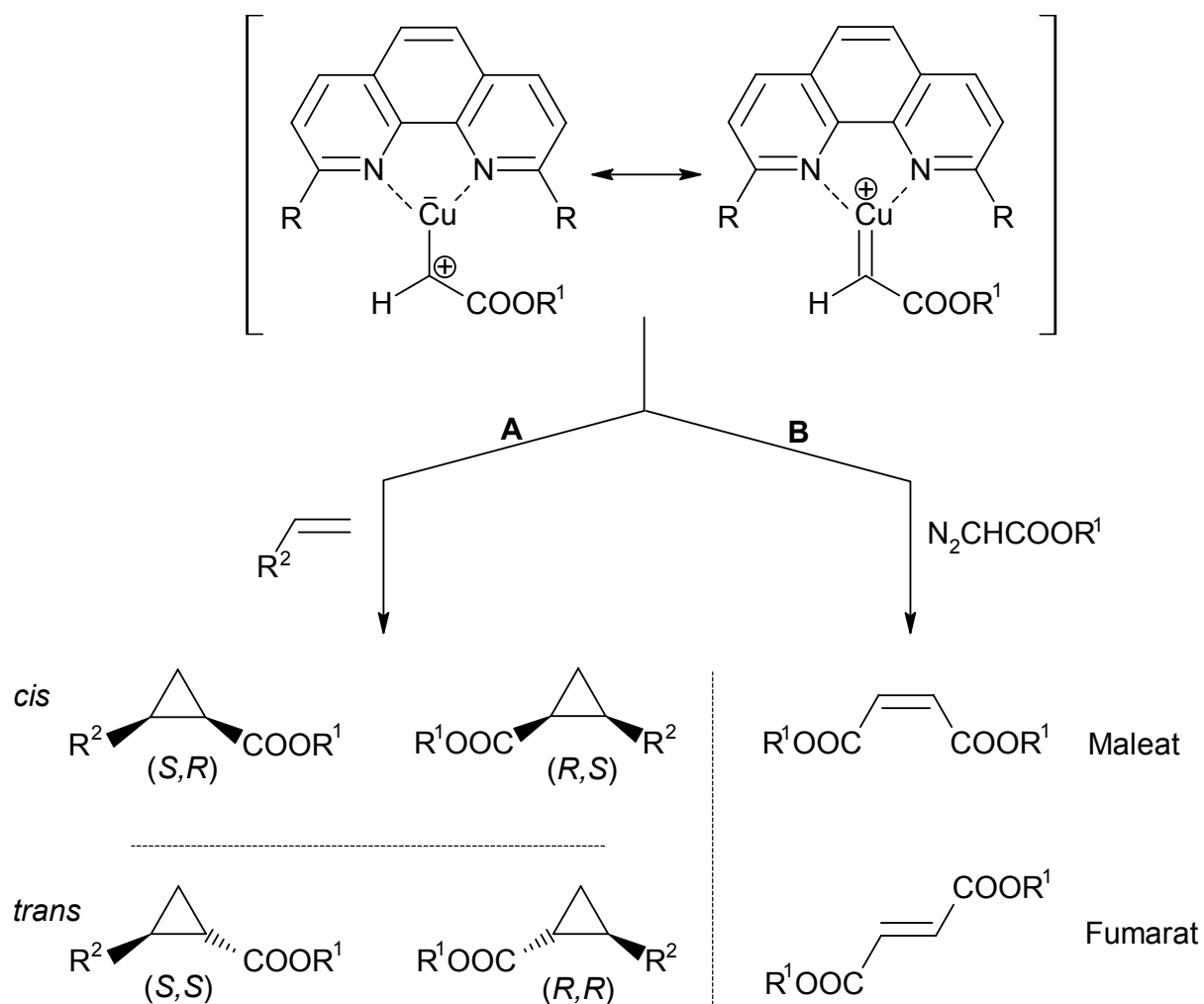
**Abb. 5-6:** Ausschnitt aus dem HMBC-Spektrum des mit zwei Camphersulfonylgruppen funktionalisierten, Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **74**.

Anhand von Abb. 5-6 ist ersichtlich, warum das der Fall ist. Den günstigen Umstand vorausgesetzt, daß die Resonanzsignale keine Verbreiterung aufweisen (wie oft beobachtet), können in den 2D-Spektren die Korrelationspeaks meist den Protonensignalen des  $^1\text{H}$ -NMR zugewiesen werden. Dagegen ist die Auflösung der t1-Achse (hier  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen) oft nicht ausreichend. Man kann nicht genau sagen, welches Proton mit welchem Kohlenstoffatom korreliert, da die Größe des Crosspeaks keine eindeutige Zuweisung zuläßt. Ein „Durchhangeln“ durch das Calixarengerüst wird dadurch unmöglich. Ohne eindeutige Zuweisung der Kernresonanzsignale fällt natürlich auch die Konformationsanalyse schwer.

## 6 CYCLOPROPANIERUNG

Prinzipiell ist jedes der synthetisierten Phenanthrolinderivate als Ligand in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung einsetzbar. Ob dieser Ligand dabei eine Diastereoselektivität und/oder Enantioselektivität bewirkt, ist nur bedingt vorhersagbar und muß experimentell ermittelt werden. Sämtliche synthetisierte Liganden wurden auf ihre Selektivitäten hin untersucht, auch dann, wenn keine oder nur schwache Selektivitäten erwartet wurden.

Bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung beruht die katalytische Wirksamkeit von Kupfer(I)-Ionen (und anderen Übergangsmetallionen) auf der Fähigkeit, mit Diazoessigsäurealkylestern ein Carbenoid zu bilden, bei dem das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom des Essigsäurealkylesters formal nur ein Elektronensextett besitzt und an das Kupferion koordiniert ist (Abb. 6-1).



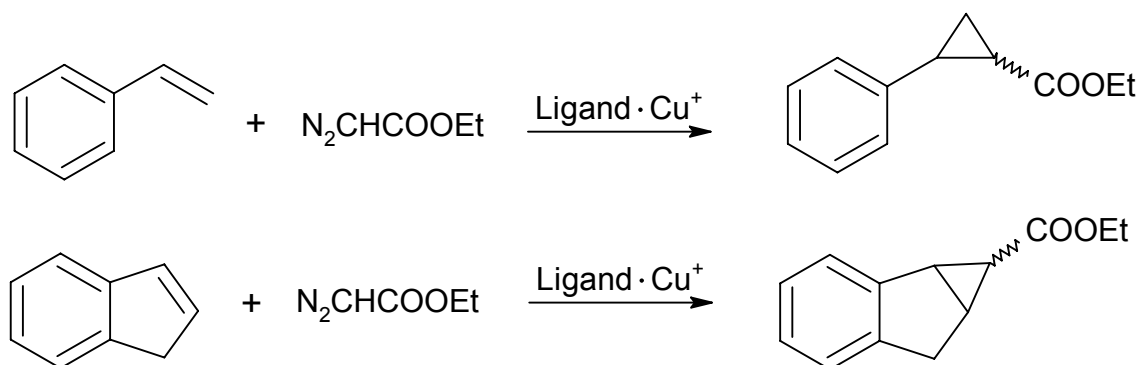
**Abb. 6-1:** Bildung von Hauptprodukten (Reaktionsweg A) und Nebenprodukten (Reaktionsweg B) bei der Cyclopropanierung.



Die Zwischenstufe des Carbenoids ist elektrophil und kann sowohl mit Olefinen zu einem Cyclopropan reagieren (Reaktionsweg A in Abb. 6-1) als auch sich mit einem unzersetzten Diazoessigsäurealkylestermolekül zum Malein- bzw. Fumarsäuredialkylester umsetzen (Reaktionsweg B). Letztere Reaktion ist eine unerwünschte Nebenreaktion, welche die Ausbeute verringert, jedoch durch die Reaktionsführung, zum Beispiel durch langsame Zugabe mit einer Spritzenpumpe, zurückgedrängt werden kann. Das Verhältnis, in dem *cis*- und *trans*-Produkt gebildet werden, ist durch Wahl des Liganden, an den das Kupferion koordiniert ist, beeinflussbar (Kap. 1.4).

### 6.1 Durchführung der Cyclopropanierung

Die zu cyclopropanierenden Olefine (Styrol und/oder Inden) wurden mit den synthetisierten Phenanthrolinliganden, Diazoessigsäureethylester (EDA) als Diazokomponente und Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplex als Katalysator in einem Batchansatz nach folgenden Reaktionsgleichungen umgesetzt:



**Abb. 6-2:** Cyclopropanierung von Styrol und Inden.

Die Durchführung der Reaktion im Batchansatz verringert zwar die Ausbeute, ermöglicht aber den Vergleich der einzelnen Ansätze miteinander. Die Konkurrenzreaktionen zu Diethylmaleat und Diethylfumarat werden hier nicht weiter diskutiert.

Weil das verwendete Kupfer(I)-Salz extrem oxidationsempfindlich ist, mußte sehr sorgfältig unter Schutzgas (Argon) gearbeitet werden. Das Kupfersalz wurde in einem 10 mL Schraubdeckelgläschen mit Septum und Magnetührstab unter Argon eingewogen und das Olefin in großem Überschuß (1 mL) zugegeben, was die Konkurrenzreaktion der Dimerisierung zu Maleat und Fumarat vermindert. Durch Zugabe von 1.2 Äquivalenten (bezogen auf die Kupfersalzmenge) Ligand in 2 mL 1,2-Dichlorethan wurde der katalytisch aktive Komplex

gebildet, was sich zum Teil in einer Farbänderung von gelb nach grün äußerte. Der leichte Überschuß an Ligand stellt sicher, daß keine freien Kupferionen vorhanden sind, welche die Selektivitäten verfälschen könnten. Die Bildung des Carbenoids konnte anhand der sofortigen Zersetzung des Diazoessigesters unter Stickstofffreisetzung bei Zugabe der Diazoverbindung aus einer Mikroliterspritze beobachtet werden. Nach mehrstündigem Rühren wurde der Ansatz mit Diethylether durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert und die Säule mit ca. 200 mL Diethylether nachgewaschen. Die Analyse der Cyclopropanierungsprodukte erfolgte mittels GC (zur genauen Auswertung siehe Kap. 11).

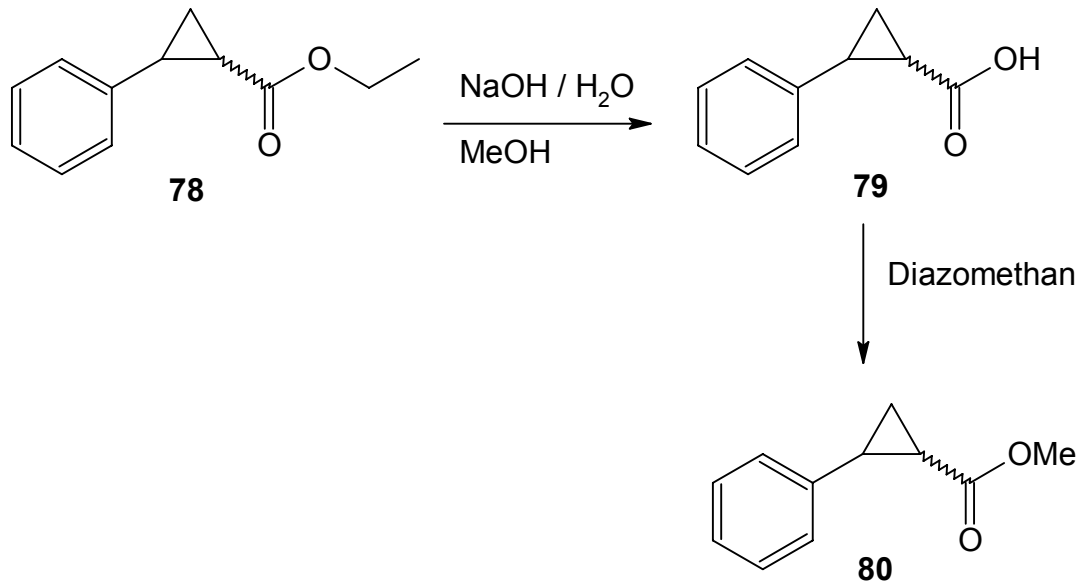
Bei der qualitativen Auswertung der Cyclopropanierungsprodukte wurde hauptsächlich auf Erkenntnisse von LÖFFLER<sup>[17]</sup> zurückgegriffen. Die Zuordnung der Signale im GC erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen der von LÖFFLER und HAGEN<sup>[32]</sup> mittels GC-MS und <sup>1</sup>H-NMR eindeutig charakterisierten Reaktionsprodukte. Die Produktgemische der Cyclopropanierungen mit dem dibenzylierten, Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **60** als Ligand wurden mit demselben Gaschromatographen (Varian) und derselben Chromatographiesäule (Optima 1) wie von LÖFFLER verwendet analysiert. Alle übrigen Messungen zum Diastereomerenverhältnis der aus der Cyclopropanierung hervorgehenden Produkte wurden an einem Agilent Gaschromatographen auf einer HP-5 Säule vorgenommen. Die dabei ermittelten Retentionszeiten unterscheiden sich leicht von denen der Optima 1 Säule, doch wegen der Ähnlichkeit der beiden Säulen ist keine Änderung in der Elutionsreihenfolge zu erwarten. Dennoch wurde eine Testmischung (Cyclopropanierungsproduktgemisch) auf beiden Chromatographiesäulen bei identischem Temperaturprogramm eluiert. Durch Vergleich der Integrale der signifikanten Signale konnte sichergestellt werden, daß die Elutionsreihenfolge identisch ist.

Zur quantitativen Auswertung wurde dem Cyclopropanierungsproduktgemisch als interner Standard eine definierte Menge *n*-Hexadecan zugesetzt. Durch Vergleich der Integrale der Cyclopropanierungsprodukte im GC mit der Fläche des zugesetzten Standards unter Einbeziehung von Flächenkorrekturfaktoren konnten die quantitativen Verhältnisse der Diastereomere bestimmt werden. Zur Durchführung der Berechnungen siehe Kap. 11.

Wenn bei einer Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung ein Ligand verwendet wird, der keine Enantioselektivität bewirkt, so entstehen die zueinander diastereomeren *cis*- und *trans*-Produkte als racemisches Gemisch, das heißt jedes Diastereomer besteht aus zwei Enantiomeren, die in gleichen Teilen vorliegen. Verwendet man einen Liganden, der eine Enantioselektivität bewirkt, so gibt es mehrere Möglichkeiten, die Enantiomere quantitativ zu erfassen. Bei

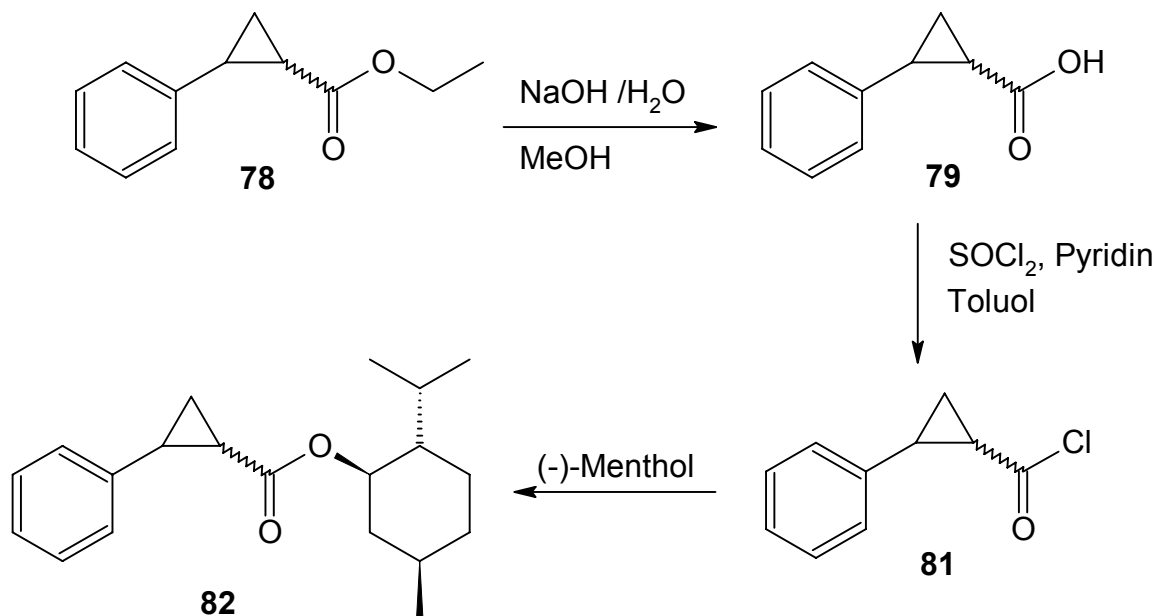
Diazoessigsäureethylester als Cyclopropanierungsmittel wird zur Analyse der Produkte in der Literatur von folgenden Möglichkeiten Gebrauch gemacht:

- Umwandlung der Ethylester **78** in die Methylester **80** und  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse des Methoxysignals nach Zusatz von chiralem Shiftreagenz wie Tris(3-trifluoracetylcampherato)europium(III)  $[\text{Eu}(\text{tfc})_3]$ .<sup>[44]</sup>



**Abb. 6-3:** Umwandlung der Cyclopropanierungsprodukte in die Methylester **80**.

- Umwandlung der Ethylester **78** in die Mentylester **82** und gaschromatographische Analyse der vier diastereomeren Produkte mit normaler GC-Säule.<sup>[44]</sup>



**Abb. 6-4:** Umwandlung der Cyclopropanierungsprodukte **78** in die Mentylester **82**.

- Direkte Analyse der Cyclopropanierungsprodukte auf chiraler GC-Säule.<sup>[117]</sup> Dies ist die am häufigsten angewandte Methode zur Analyse der Produkte.
- Direkte Analyse der Cyclopropanierungsprodukte auf chiraler HPLC-Säule.<sup>[118]</sup>

Von der Methode der Umwandlung in die Mentylester **82** (Kap. 11.3) und der direkten Analyse auf chiraler GC-Säule wurde in dieser Arbeit Gebrauch gemacht.

Von dem einfach sulfonierten, Phenanthrolin-überbrückte Liganden **75** wurde aufgrund seiner Geometrie neben der Diastereoselektivität auch eine gewisse Enantioselectivität erwartet, von dem zweifach sulfonierten Phenanthrolin-überbrückten Liganden **74** dagegen nicht. Dennoch wurden die Cyclopropanierungsprodukte dieses Liganden in die Mentylester überführt, um die Derivatisierung zu üben, denn von dem Liganden **75** stand lediglich genug Material für einen einzigen Cyclopropanierungsansatz zur Verfügung.

## 6.2 Cyclopropanierungsergebnisse

Sämtliche synthetisierten Phenanthrolinderivate wurden als Liganden in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol und Inden eingesetzt. Tab. 6-1 gibt die ermittelten Diastereoselektivitäten wieder.

**Tab. 6-1:** Diastereoselektivitäten der Liganden bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol und Inden mit Diazoessigsäureethylester.

Ligand*	Styrol		Inden	
	<i>cis</i> : <i>trans</i>	Mal : Fum	<i>cis</i> : <i>trans</i>	Mal : Fum
ohne	36 : 64	48 : 52	-	-
C[6]-phen-PMB <sub>2</sub> <b>60</b>	60 : 40	66 : 34	58 : 42	78 : 22
C[8]-phen <b>71</b>	53 : 47	64 : 36	54 : 46	62 : 38
(C[5]) <sub>2</sub> -phen <b>62</b>	50 : 50	58 : 42	35 : 65	57 : 43
C[6]-phen-cam <sub>2</sub> <b>74</b>	50 : 50	65 : 35	33 : 67	53 : 47
Phen-( <i>pt</i> BuPhO) <sub>2</sub> <b>76</b>	41 : 59	46 : 54	20 : 80	47 : 53
C[6]-phen-cam <sub>1</sub> <b>75</b>	42 : 58	53 : 47	-	-

\* Zu den Abkürzungen der Liganden siehe Kap. 11.

Verglichen mit der Cyclopropanierung ohne Ligand bewirken alle Calixarenliganden, wenn auch nur leicht, eine vermehrte Bildung des *cis*-Produktes.

Für die Enantiomerenüberschüsse der Cyclopropanierungen mit C[6]-phen-cam<sub>1</sub> **75** und C[6]-phen-cam<sub>2</sub> **74** als Liganden ergeben sich folgende Werte:

C[6]-phen-cam<sub>1</sub> **75**: 4 % ee (1*S*,2*S*)

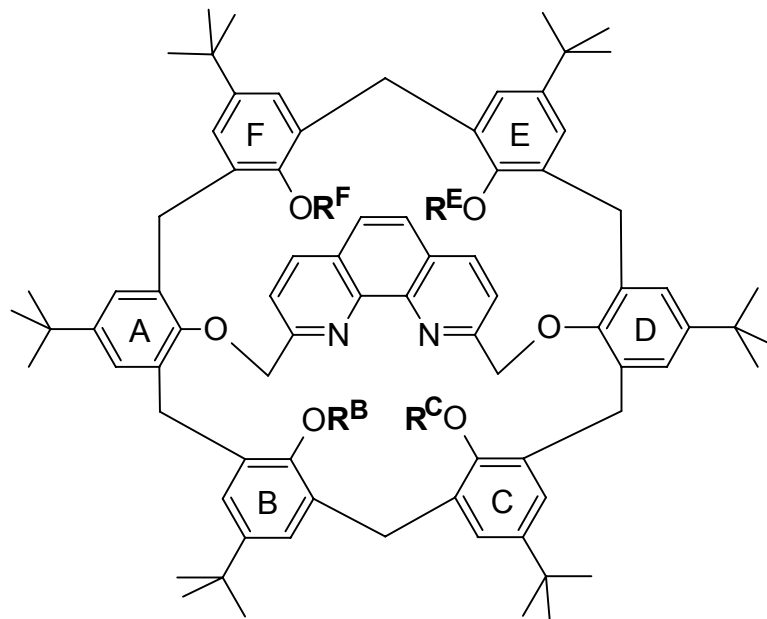
C[6]-phen-cam<sub>2</sub> **74**: 2 % ee (1*S*,2*S*)

Die absoluten Konfigurationen wurden durch Vergleich mit den von PFALTZ et al. angegebenen Retentionszeiten bestimmt.<sup>[44]</sup> Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann man sagen, daß keiner der beiden Liganden bei der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung eine Enantioselectivität aufweist.

Die nicht derivatisierten Cyclopropanierungsprodukte aus den Reaktionen mit **74** und **75** als Ligand wurden auch auf einer chiralen GC-Säule auf Enantiomerenüberschüsse hin untersucht. Mit der zur Verfügung stehenden Säule ( $\gamma$ -Dex 120 von Supelco) war jedoch keine Trennung der Enantiomere möglich. In der Literatur wird stets eine  $\beta$ -Dex GC-Säule von Supelco verwendet.

## 7 ZUSAMMENFASSUNG

In der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol mit Diazoessigsäureethylester zeigte sich, daß der aus dem A,D-dibenzilylierten Calix[6]aren **51** und dem Phenanthrolinbrückenbaustein **6** synthetisierte Ligand **60** ( $R^B = R^E = p$ -Methylbenzyl,  $R^C = R^F = H$ ), katalytisch aktiv ist und *cis*-Selektivität aufweist.<sup>[96]</sup> Die für eine Enantioselektivität in der Cyclopropanierung notwendige Trennung des als Racemat entstehenden Bimakrocyclus **60** gelang nicht. Durch Einführung chiraler anstelle achiraler Substituenten vor der Überbrückung sollte der Bimakrocyclus als leichter trennbares Diastereomerenpaar entstehen.



**Abb. 7-1:** Derivate von Phenanthrolin-überbrücktem Calix[6]aren.

Da sich ein regioselektiv einheitliches, A,D-dialkyliertes Calix[6]aren nur in einer WILLIAMSON'schen Ethersynthese darstellen läßt, wurde zunächst auf literaturbekannte *cis*-Myrtanyl-derivate als chirale Bausteine zurückgegriffen. Schnell stellte sich heraus, daß sich diese nicht als Alkylierungsmittel eignen. Daher wurden neue Funktionalisierungsmittel auf Myrtanolbasis entwickelt (**27**, **34**, **37**) und als solche an *p-tert*-Butylphenol (**1**) und Calix[6]aren **3** getestet, woraus zahlreiche neue Myrtanyl-derivate hervorgingen (**31**, **39** bis **41**). Jedoch nur *trans*-Myrtanyl-bromid **36** als Alkylierungsmittel führte zum A,D-difunktionalisierten Calix[6]aren **50**. Das gewünschte chirale, B,E-dialkylierte, A,D-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren ( $R^B = R^E = trans$ -Myrtanyl,  $R^C = R^F = H$ ) ging aus der Reaktion zwischen dem dialkylierten Calix[6]aren **50** und dem Phenanthrolinbrückenbaustein **6** leider nur in Spuren hervor. Das nachträgliche Einführen von zwei chiralen Substituenten an

Phenanthrolin-überbrücktem Calix[6]aren wurde mit Campher-10-sulfonylchlorid **44** versucht; bei dem einzigen isolierten Produkt **74** ( $R^B = R^F = \text{Campher-10-sulfonyl}$ ,  $R^C = R^E = \text{H}$ ) befanden sich die eingeführten Camphergruppen jedoch nicht wie gewünscht am B- und E-Ring.

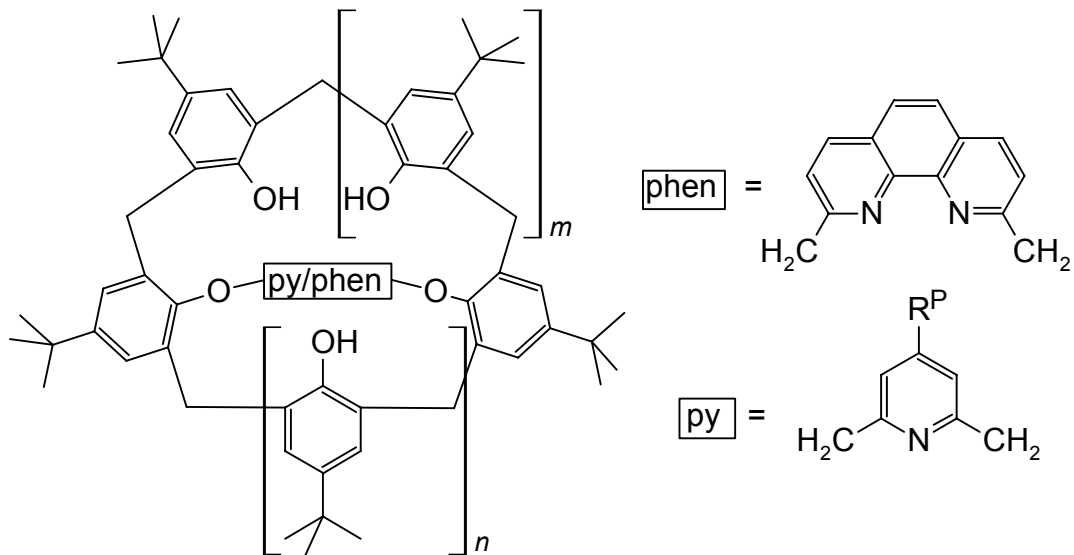
Prinzipiell sollten auch monofunktionalisierte, chirale, Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]arene ( $R^B = \text{Alkyl}^*$ ,  $R^C = R^E = R^F = \text{H}$ ) in der Cyclopropanierung Enantioselektivität bewirken (Kap 3.5). Zu deren Synthese wurden zwei Strategien verfolgt.

- A. Überbrückung chiraler, monofunktionalisierter Calix[6]arene mit dem Phenanthrolinbrückenbaustein **6**.
- B. Funktionalisierung des Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **59** mit einem chiralen Substrat.

Während die Synthese der chiralen, monofunktionalisierten Calix[6]arene **45**, **47** und **49** gelang, konnten aus den Überbrückungsreaktionen dieser Calixarene mit dem Phenanthrolinbrückenbaustein **6** keine analysierbaren Mengen isoliert werden.

Ein chirales, monofunktionalisiertes, Phenanthrolin-überbrücktes Calix[6]aren konnte letztlich nach der Synthesestrategie B aus dem Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren **59** ( $R^B = R^C = R^E = R^F = \text{H}$ ) und Campher-10-sulfonylchlorid **44** gewonnen werden. Die Einführung des Camphersulfonylsubstituenten in **59** führte zu zwei Diastereomeren **75a** und **b** ( $R^B = \text{Campher-10-sulfonyl}$ ,  $R^C = R^E = R^F = \text{H}$  bzw.  $R^C = \text{Campher-10-sulfonyl}$ ,  $R^B = R^E = R^F = \text{H}$ ), von denen eines durch Chromatographie und Kristallisation auf ca. 90 % angereichert werden konnte. In der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung bewies der Kupferkatalysator mit **75** als Ligand katalytische Aktivität, die *cis*-Selektivität war jedoch nur schwach ausgeprägt. Durch Umwandlung der Cyclopropanierungsprodukte (Ethylester) in die Mentylester konnte GC-analytisch der Enantiomerenüberschuß bestimmt werden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit besitzt der Ligand **75** keine Enantioselektivität.

Um zu testen, ob prinzipiell andere überbrückte Calixarene als Konkave Reagenzien für katalytische Reaktionen zugänglich sind, wurden Calix[5]aren **2** und Calix[8]aren **4** mit den Phenanthrolin- und Pyridinbrückenbausteinen **6**, **7** und **8** zur Reaktion gebracht. Aus diesen Reaktionen gingen eine Vielzahl neuartiger Calixarenderivate hervor (**62**, **64**, **66** bis **73**). Dabei zeigte sich, daß es entscheidend von der Art des Brückenbausteines abhängt, ob ein Bimakrocyclus ([1+1]-Produkt), ein [2+1]-Produkt oder gar ein [2+2]-Produkt entsteht.



**Abb. 7-2:** Mit Pyridin- und Phenanthrolinbrückenbausteinen überbrückte Calix[5]arene ( $m = n = 1$ ) und Calix[8]arene ( $m = 1, n = 4$  und  $m = 2, n = 3$ ).

Während sich Calix[4]aren weder mit dem Phenanthrolin- noch mit dem Pyridinbrückenbaustein überbrücken läßt,<sup>[24]</sup> entsteht beim Calix[5]aren zumindest mit dem kleineren Pyridinbrückenbaustein ein [1+1]-Produkt (Py als Brücke,  $R^P = \text{Br}$ ,  $m = 1, n = 1$ ). Dagegen entstehen mit beiden Brückenbausteinen (Phen und Py) die [2+1]-Produkte. Calix[6]aren bildet mit beiden Brückenbausteinen A,D-[1+1]-Produkte. Auch aus Calix[8]aren gehen mit beiden Brückenbausteinen [1+1]-Produkte hervor, wobei bei der Überbrückung mit dem kleineren Pyridinbrückenbaustein zwei überbrückte Regioisomere **72** und **73** isoliert werden konnten [A,E ( $m = 2, n = 3$ ) und A,D ( $m = 1, n = 4$ )], während aus der Reaktion mit dem Phenanthrolinbrückenbaustein mit 60 % Ausbeute ausschließlich das A,D-überbrückte [1+1]-Produkt **71** ( $m = 1, n = 4$ ) hervorging.

Sämtliche synthetisierten Phenanthrolinderivate wurden in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung von Styrol auf ihre Diastereoselektivitäten hin untersucht (Kap. 11). Dabei zeigten alle Liganden eine mehr oder weniger stark ausgeprägte *cis*-Selektivität. Insbesondere mit der Synthese des Phenanthrolin-überbrückten Calix[8]arens **71** wurde ein Zugang zu potentiell diastereo- und enantioselektiven Liganden für die Cyclopropanierung eröffnet.

Von einer Vielzahl der in dieser Arbeit synthetisierten Calixarenderivate konnten Einkristalle gewonnen werden. Die daraus erhaltenen Einkristallröntgenstrukturen gaben Einblick in die Struktur der Calixarene im Festkörper, erlaubten aber auch den Vergleich mit den Konformationen in Lösung und damit Spekulationen darüber, warum weder die Überbrückung der



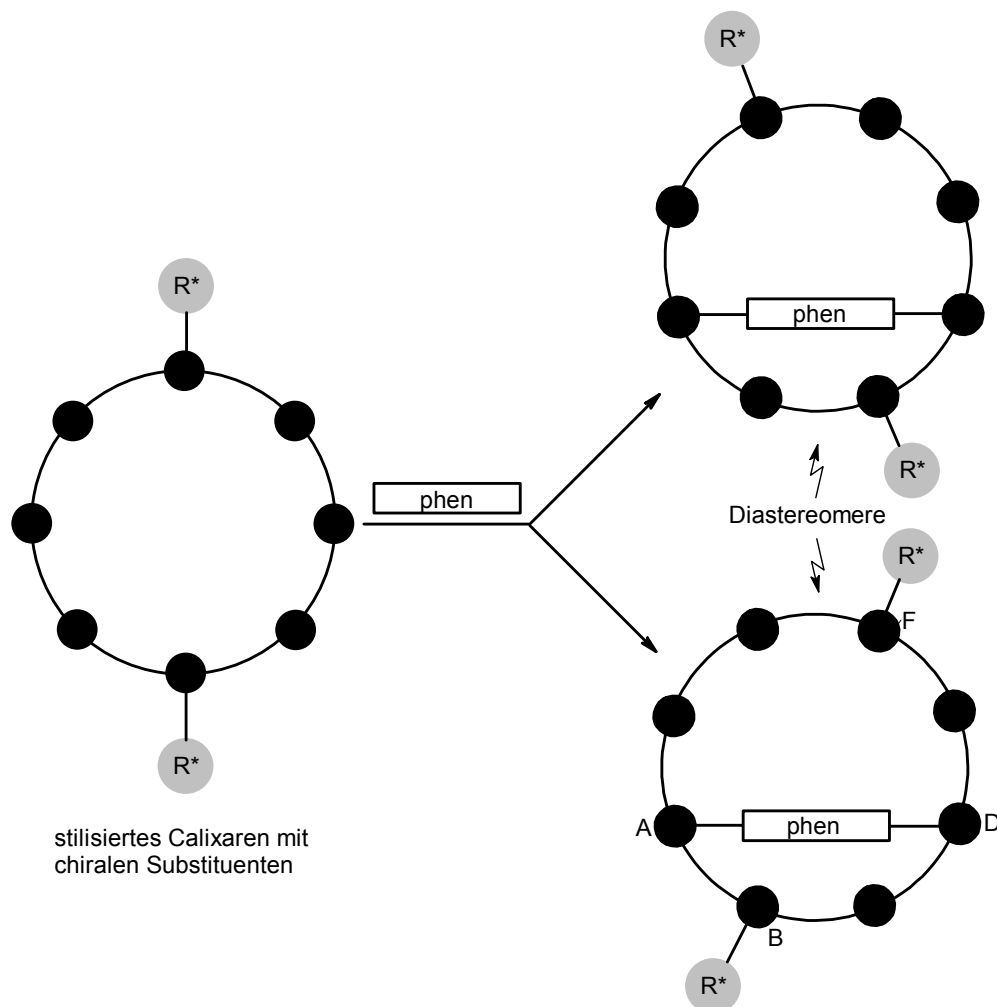
monofunktionalisierten, noch die Überbrückung der meisten difunktionalisierten Calix[6]-arene mit dem Phenanthrolinbrückenbaustein **6** in verwertbarer Menge gelingt.

## 8 AUSBLICK

Das Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]aren **75** mit einem Campher-10-sulfonylsubstituenten zeigte in der Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierung keine Enantioselektivität. Dieser Sachverhalt läßt sich nur dadurch erklären, daß bei der reaktiven Zwischenstufe der Cyclopropanierung, dem Kupfercarbenoid, keine Seitendifferenzierung besteht. Möglicherweise nimmt die Phenanthrolinbrücke, entgegen den Erwartungen, eine abgewinkelte Stellung zur Seite des Camphersubstituenten ein. Das hätte zur Folge, daß die Cyclopropanierungsreaktion auf der Seite des Calixarens stattfände, an der sich kein sterisch anspruchsvoller Substituent befindet, der die Annäherung eines Olefins behinderte. Ursache für das Abknicken der Brücke auf die falsche Seite könnten  $\pi$ - $\pi$ -Stapelwechselwirkungen zwischen der Phenanthrolinbrücke und einer invertierten Phenoleinheit sein. Derartige Inversionen sind im benzylsubstituierten Bimakrocyclus **60** zu beobachten (Abb. 3-62 bis 3-64), und auch EGGERT konnte aus zwei unterschiedlichen Lösungsmitteln Kristallstrukturen des Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **59** erhalten, bei denen jeweils eine Phenoleinheit invertiert ist.<sup>[70a, 99]</sup> Bei B,E-disubstituierten, Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arenen kann ausgeschlossen werden, daß keine Seitendifferenzierung bei der Carbenoidzwischenstufe besteht, weil sich auf beiden Seiten der Phenanthrolinbrücke ein Substituent befindet, der eine Seite des Carbenoids abschirmt. Doch das einzige synthetisierte Calix[6]aren dieser Art ist der Bimakrocyclus **60**, der zwei achirale Substituenten trägt. Da sich ein A,D-dibenzyl-substituiertes Calix[6]aren mit einem Phenanthrolinbaustein überbrücken läßt, besteht die Möglichkeit, anstelle der achiralen Benzylgruppen chirale Benzylsubstituenten vor der Überbrückung einzuführen. Die Chiralitätszentren befänden sich dann jedoch in relativ großem Abstand vom Calixarenring und es ist fraglich, ob die chemischen Unterschiede der aus der Überbrückung mit einem Phenanthrolinbrückenbaustein resultierenden Diastereomere für eine Trennung durch Kristallisation oder Chromatographie noch ausreichend ist. Möglicherweise läßt sich der dibenzylierte Bimakrocyclus **60** aber auf einer chiralen HPLC-Säule in seine Enantiomere trennen.

Durch die Überbrückung von Calix[8]aren **4** mit dem Phenanthrolinbrückenbaustein **6** konnte ein Ligand **71** synthetisiert werden, der in der Cyclopropanierung katalytisch wirksam ist. Will man mit diesem Calix[8]aren Enantioselektivität herbeiführen, muß man, wie auch beim Calix[6]aren, eine Seitendifferenzierung auf der Stufe des Kupfercarbenoids bewirken. Aus

einer Überbrückung von A,E-substituiertem Calix[8]aren mit Phenanthrolin **6** würde wahrscheinlich ausschließlich das B,F-funktionalisierte, Phenanthrolin-überbrückte Calix[8]aren entstehen, da, wie der Bimakrocyclus **71** beweist, die Phenanthrolinbrücke das Calix[8]aren nur in A,D-Position überspannt.



**Abb. 8-1:** Schematische Darstellung der Überbrückung eines chiralen Calix[8]arens mit einem Phenanthrolinbrückenbaustein.

Die zueinander diastereomeren Produkte sollten sich durch Kristallisation oder Chromatographie voneinander trennen lassen. Im Gegensatz zum Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]aren mit zwei weiteren Substituenten sind beim Calix[8]aren die durch die Brücke erzeugten Seiten des Calixarenringes nicht identisch. Ob die Phenanthrolinbrücke derart abwinkelt, daß sich das Carbenoid auf der Seite des B- und C-Ringes oder auf der gegenüber liegenden Seite befindet, läßt sich ebensowenig vorhersagen, wie der Einfluß durch die erhöhte konformative Flexibilität aufgrund des größeren Makrocyclus.

Auch für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Pyridinderivate gibt potentielle Anwendungsmöglichkeiten. So könnten die Pyridin-überbrückten Calix[5]- und Calix[8]arene **66**, **72** und **73**, wie die in Kap. 1.2 erwähnten Konkaven Reagenzien mit Pyridinbrücken, zum Beispiel in der Addition von Alkoholen an Ketene eingesetzt werden.

Phenanthrolinderivate sind sehr vielseitig einsetzbar und noch immer Gegenstand aktueller Forschung. Auch in der homogenen asymmetrischen Katalyse haben sie sich etabliert, ihre Anwendungen dort sind sehr vielfältig. Neben der Cyclopropanierung werden sie als Katalysatorliganden zum Beispiel in der Palladium-katalysierten, allylischen Substitution, in der Übergangsmetall-katalysierten Hydrosilylierung, in Wasserstofftransfer-Reaktionen oder in Kupfer(I)-katalysierten, allylischen Oxidationen eingesetzt.<sup>[40]</sup> Chirale, Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]- und [8]arene könnten in diesen Reaktionen ebenfalls auf ihre Selektivitäten getestet werden.

## **EXPERIMENTELLER TEIL**

## 9 HINWEISE ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL

### 9.1 Geräte

#### Schmelzpunkte

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

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

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

#### IR-Spektren

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

#### Massenspektren

Massenspektrometer MAT 8230, Fa. Finnigan.

Massenspektrometer MAT 8200, Fa. Finnigan.

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III, Fa. Bruker-Daltonics (Beschleunigungsspannung: 19 kV, Matrix: Dihydroxybenzoesäure in Wasser, Wellenlänge des Ionisationslasers: 337 nm).

#### NMR-Spektren

FT-NMR-Spektrometer AC 200 ( $^1\text{H}$ : 200 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 50 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer ARX 300 ( $^1\text{H}$ : 300 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 75 MHz), Fa. Bruker.

FT-NMR-Spektrometer DRX 500 ( $^1\text{H}$ : 500 MHz,  $^{13}\text{C}$ : 125 MHz), Fa. Bruker.

Bei Messungen in Deuteriochloroform diene Tetramethylsilan als interner Standard. Bei Messungen in Dimethylsulfoxid- $d_6$ , Dichlormethan- $d_2$  und Tetrachlorethan- $d_2$  diene das Signal des nicht vollständig deuterierten Lösungsmittels als Referenz.

#### Elementaranalysen

EuroEA3000, Elemental Analyzer, Fa. EuroVector.

Die Elementaranalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel gemessen.

#### Chromatotron

Chromatotron Modell 7924T, Fa. Harrison Research.

**HPLC**

Pumpen: Waters 510 mit Waters U6K Injektor, 1.00 mL Probenschleife,  
Waters 600E mit Rheodyne 7725i Injektor, 500 µL Probenschleife.

UV-Detektor: Waters 486; Waters 2487.

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

Säulen: LiChrospher 250-4, RP-18e, 5 µm, Fa. Merck, Darmstadt.

LiChrosorb 250-4, Si-60, 5 µm, Fa. Merck, Darmstadt.

LiChrospher 250-4, Si-100/II, 5 µm, Fa. Merck, Darmstadt.

Nucleosil ET500/10, 50-7, Macherey-Nagel.

**Gaschromatographie (GC)**

Gaschromatograph: Varian 3400CX, Fa. Varian Associates, Palo Alto, USA.

Säule: Optima 1 / 25 m (unpolar), Ø 0.32 mm, Fa. Macheray-Nagel, Düren.

Flow (N<sub>2</sub>): 2 mL/min, Split: 20:1, Injektortemperatur: 250 °C, Detektor: FID, 250 °C.

Integrator: HP 3394 A, Fa. Hewlett-Packard, Palo Alto, USA.

Gaschromatograph: Agilent 6890N.

Säule: HP-5 (5 % Phenylmethylsiloxan), 30.0 m × 320 µm × 0.25 µm, Fa. Hewlett-Packard.

**Gekoppelte Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC-MS)**

Gaschromatograph: Varian 3400CX, Fa. Varian Associates, Palo Alto, USA.

Säule: Optima 1 / 25 m (unpolar), Ø 0.32 mm, Fa. Macheray-Nagel, Düren.

Massenspektrometer: Varian Saturn 3 GC-MS, Fa. Varian Associates, Palo Alto, USA.

Datenaufnahme: Varian Saturn 4.0, Fa. Varian Associates, Palo Alto, USA.

Trägergas: He.

**Röntgenstrukturanalyse:**

a) STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS). Die Strukturverfeinerung führte Herr Dr. C. Näther vom Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel durch.

b) STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)-II. Die Strukturverfeinerung führte Herr Dr. M. Bolte vom Institut für Anorganische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität Frankfurt/Main durch.

## 9.2 Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden kommerziell erworben und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt:

Aluminiumchlorid	Fa. Aldrich, 99.99 %
Brom	Fa. Aldrich, > 99 %
Bromwasserstoffsäure	Fa. Fluka, 48 proz. in H <sub>2</sub> O
Brucin	Fa. Fluka, > 97 %
<i>p</i> - <i>tert</i> -Butylphenol	Fa. Fluka, > 97 %
(+)-Campher-10-sulfonylchlorid	Fa. Fluka, > 99 %
Cäsiumcarbonat	Fa. Aldrich, 99 %
Cäsiumfluorid	Fa. Fluka, purum, 98 %
Diazoessigsäureethylester	Fa. Fluka, purum
Dibromtetrafluorethan	Fa. ABCR, 98 %
Dimethylsulfat	Fa. Merck, > 99 %
Eisessig	Fa. Merck, > 99 %
Europiumtris[3-(heptafluorpropyl- hydroxymethylen)-(+)-camphorat]	Fa. Fluka, 99 %
Formalin	Hochschullieferung, 37 proz. in H <sub>2</sub> O
<i>n</i> -Hexadecan	Fa. Sigma, > 99 %
Imidazol	Fa. Fluka, purum, > 99.5 %
Inden	Fa. Fluka, > 99 %
Iod	Fa. Fluka, purum p.a., ≥ 99.5 %.
Kaliumcarbonat	Fa. Solvay, techn.
Kaliumhydroxid	Fa. Solvay, techn.
Kaliumiodid	Fa. Merck, reinst
Kalium- <i>tert</i> -butylat	Fa. Fluka, > 97 %
Kaliumtrimethylsilanolat	Fa. Aldrich, > 90 %
Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat-Hemi- benzol-Komplex	Fa. Aldrich, techn., 90 %
Lithiumaluminiumhydrid	Fa. Merck, 97 %
Lithiumdiisopropylamid	Fa. Fluka, ~ 2 M Lösung in THF/Heptan- /Ethylbenzol
Magnesiumsulfat	Fa. Riedel-de Haën, reinst

---

(-)-Menthol	Fa. Fluka, purum p.a.
<i>p</i> -Methylbenzylbromid	Fa. Aldrich, > 97 %
Methyliodid	Fa. Merck, > 97 %
Natrium	Fa. Merck
Natriumborhydrid	Fa. Fluka, > 97 %
Natriumcarbonat	Fa. Solvay, techn.
Natriumchlorid	Fa. Riedel-de Haën, > 99 %
Natriumhydrid	Fa. Aldrich, 60 proz. Dispersion in Mineralöl
Natriumhydrogencarbonat	Fa. Merck, techn.
Natriumhydroxid	Fa. Merck, reinst
Natrium- <i>tert</i> -butanolat	Fa. Acros, 98 %
Neocuproin	Fa. Chempur, 99 %
Paraformaldehyd	Laborbestand
Phosphorpentachlorid	Fa. Fluka, purum p.a., > 98 %
Phosphortribromid	Fa. Merck, > 98 %
$\beta$ -Pinen	Fa. Aldrich, 99 %
Selendioxid	Fa. Fluka, > 97 %
Styrol	Fa. Fluka, > 99 %
Sulfurylchlorid	Fa. Merck, 99 %
Tetrabutylammoniumfluorid-Trihydrat	Fa. Fluka, pract., ~ 95 %
Tetrahydronaphthalin	Fa. Merck, reinst
Tetrakis(acetonitrilo)kupfer(I)- hexafluorophosphat	Fa. Aldrich
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	Fa. Merck, 99 %
Triethylamin	Fa. Fluka, > 97 %
Triethylsilylchlorid	Fa. Acros, 99 %
Trifluormethansulfonsäureanhydrid	Fa. Acros, > 98 %
Triphenylphosphin	Fa. Fluka, purum, > 95 %
Wasserstoffperoxid, 30 %	Fa. Merck



### 9.3 Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel wurden durch mehrstündiges Erhitzen über dem angegebenen Trocknungsmittel getrocknet, abdestilliert und über Molekularsieb gelagert. Bei fehlender Angabe eines Trocknungsmittels wurde das Lösungsmittel wie vom Hersteller bezogen eingesetzt.

Aceton	Phosphorpentoxid	Fa. Biesterfeld, techn.
Acetonitril		Fa. Acros, > 99 %
Chloroform	Calciumchlorid	Fa. Biesterfeld, reinst
Cyclohexan	nur destilliert	Fa. Biesterfeld, reinst
Dichlormethan	Calciumchlorid	Fa. Biesterfeld, reinst
Diethylenglycoldimethylether	Calciumhydrid	Fa. Lancaster, 99 %
Diethylether	Natrium	Fa. Biesterfeld, 99 %
Dimethylformamid	getrocknet vom Hersteller	Fa. Fluka
Dimethylsulfoxid		Fa. Merck, > 99 %
1,4-Dioxan	Natrium	Fa. Baker, reinst
Essigsäureethylester	nur destilliert	Fa. Biesterfeld, techn.
Ethanol	Natrium	Fa. Walther, reinst
Methanol	Magnesium	Fa. Merck, p.a.
<i>n</i> -Pentan	Calciumchlorid	Fa. Biesterfeld, techn.
Pyridin		Fa. Riedel-de Haën, > 99.8 %
Tetrachlormethan		Hochschullieferung
Tetrahydrofuran	Lithiumaluminiumhydrid	Fa. Merck, reinst
Tetralin		Fa. Riedel-de Haën, 98 %
Toluol	Natrium	Biesterfeld, techn.
Triethylamin	Kaliumhydroxid	Fa. Fluka, > 97 %
Xylol	nur destilliert	Fa. Biesterfeld, techn.

## 9.4 Absorbentien für Chromatographie und Filtration

Celite Fa. Acros

Kieselgur Fa. Fluka

Kieselgel für Säulenchromatographie: Fa. Macherey-Nagel, Korngröße 0.04 - 0.063 mm.

Aluminiumoxid für Säulenchromatographie: Fa. Fluka, Korngröße 0.05 - 0.15 mm, pH = 9.5.

Kieselgel für Chromatotron: Fa. Aldrich, Merck Typ 7749, TLC-Qualität mit Gipszusatz und Fluoreszenzindikator.

Aluminiumoxid für Chromatotron: Fa. Merck, neutral, F254 mit Gipszusatz und Fluoreszenzindikator.

DC-Aluminiumfolien: Fa. Merck, Kieselgel 60 F254.

DC-Aluminiumfolien: Fa. Merck, Aluminiumoxid, neutral, F254.

## 9.5 Trockenmittel

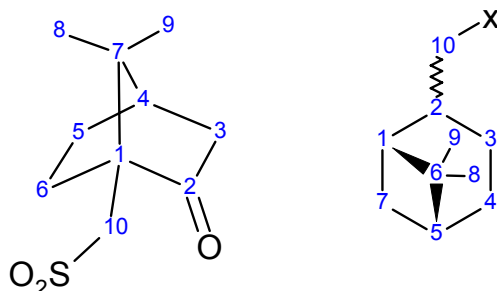
Calciumchlorid Fa. Merck, reinst

Natriumsulfat Fa. Merck, reinst

Magnesiumsulfat Fa. Riedel-de Haën, reinst

## 9.6 Numerierung von Terpengerüsten

Die verwendeten Terpenderivate Camphersulfonyl und Myrtanyl werden folgendermaßen numeriert:



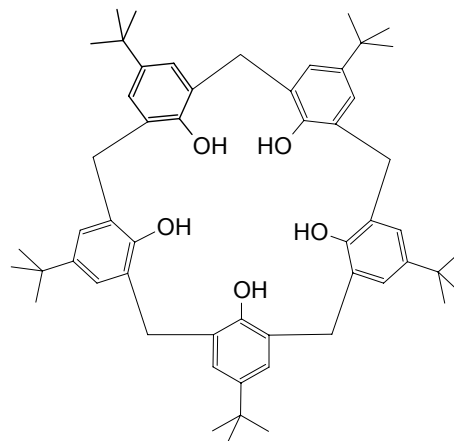
Bei sämtlichen Terpenderivaten wurden die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Daten anhand von zweidimensionalen Meßmethoden (COSY, NOESY, HSQC, HMBC) eindeutig den jeweiligen Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen zugeordnet.

## 10 SYNTHESEN

### 10.1 Calixarene

#### 10.1.1 *p*-tert-Butylcalix[5]aren (2)

Eine Aufschlammung von 75.0 g (499 mmol) *p*-tert-Butylphenol (1), 50.0 g (1.67 mol) Paraformaldehyd und 9.00 g (138 mmol) Kaliumhydroxid in 33 mL Wasser und 1 L Tetralin wurde in einem 2 L Dreihalskolben mit Wasserabscheider für leichte Lösungsmittel, Rückflußkühler, KPG-Rührer, Innenthermometer und Argoneinlaß mit mittlerer Drehzahl gerührt. Dann wurde unter Einleiten eines leichten Argonstromes die Mischung 1.5 h auf 80–85 °C erwärmt. Anschließend



wurde die Temp. so rasch wie möglich auf 180 °C erhöht, 10 min gehalten und auf 160 °C abgekühlt. Nach 3 h ließ man den Ansatz auf Raumtemp. abkühlen. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert und mit 100 mL Tetralin gewaschen. Das Filtrat wurde dann am Rotationsverdampfer bei 90 °C Wasserbadtemp. und ca. 1 mbar Druck bis zur Trockne eingengt. Der dunkelbraune, gummiartige Rückstand wurde mit einem KPG-Rührer 15 min in 250 mL Chloroform und 130 mL 1 M Salzsäure gerührt. Anschließend wurde vom Unlöslichen abfiltriert und das Filtrat in org. und wäßr. Phase getrennt. Die Chloroformphase wurde einmal mit ca. 50 mL Wasser gewaschen und dann über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen i. Vak. wurde der Rückstand mit 260 mL Aceton aufgenommen und 30 min zum Rückfluß erhitzt. Die Suspension wurde dann heiß filtriert und das Filtrat auf ca. 200 mL eingengt. Aus dieser Lösung fiel nach 15 h bei Raumtemp. etwas farbloser Feststoff aus, welcher abfiltriert und verworfen wurde. Die Mutterlauge wurde dann 6 h bei –25 °C stengelassen, wobei das gewünschte Produkt in Form farbloser Kristalle ausfiel.

**Ausb.:** 7.58 g (9 %)

Lit.<sup>[61]</sup>: 10–15 %.

**Smp.:** 305–308 °C

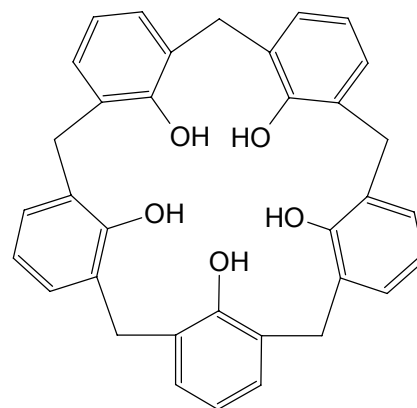
Lit.<sup>[119]</sup>: 310 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 1.25 [s, 45 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], ca. 3.8 (br. s, 10 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 7.20 (s, 10 H, arom. CH), 8.66 (s, 5 H, OH) ppm.

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z = 812 [M + H]^+$ ,  $834 [M + Na]^+$ ,  $850 [M + K]^+$ .

### 10.1.2 Calix[5]aren (5)

3.00 g (3.70 mmol) *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren (2) und 4.92 g (37.0 mmol) Aluminiumchlorid wurden in 35 mL tr. Toluol 48 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden langsam ca. 50 mL 1 M Salzsäure zugetropft und dem Ansatz anschließend 100 mL Dichlormethan zugegeben. Das Gemisch wurde durch ein Celite-Polster filtriert und mit Dichlormethan nachgespült, bis das Filtrat farblos war. Die org. Phase des Filtrates wurde dann einmal mit 60 mL



1 M Salzsäure und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit 30 mL Chloroform aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von wenig Methanol ausgefällt. Das Rohprodukt wurde abfiltriert und durch zweimaliges Umkristallisieren aus Toluol konnte das farblose, amorphe Produkt rein erhalten werden.

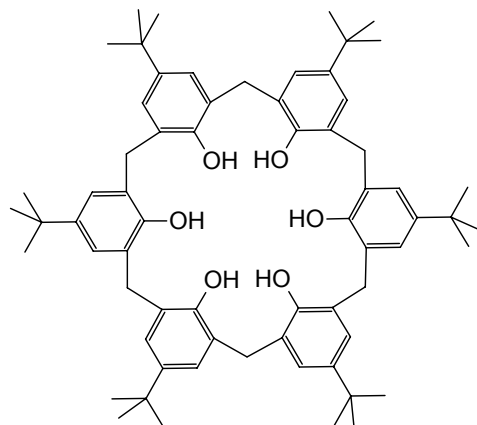
**Ausb.:** 825 mg (42 %)

Lit.<sup>[64]</sup>: 80 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta = 3.85$  (br. s, 10 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar),  $6.84$  (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 5 H, arom. CH),  $7.21$  (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 10 H, arom. CH),  $8.93$  (s, 5 H, OH) ppm.

### 10.1.3 *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (3)

30.0 g (200 mmol) *p*-*tert*-Butylphenol (1), 40.5 mL (540 mmol) 37 proz. Formaldehydlösung und 4.50 g (68.0 mmol) Kaliumhydroxid wurden unter starkem Rühren durch einen KPG-Rührer an einem Wasserabscheider für leichte Lösungsmittel zum Rückfluß erhitzt. Auf die leicht gelbe Suspension wurde nach 15 min Stickstoff geleitet. Zu der immer zäher werdenden Mischung mußten ca. 30 mL trockenes Xylol gegeben werden. Nach 2 h erfolgte die Zugabe von 300 mL



trockenem Xylol und rasches Erhitzen zum Rückfluß. Nach 3 h wurde auf Raumtemp. abgekühlt und der leicht braune Niederschlag abgesaugt, mit Xylol gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit 600 mL Chloroform und 240 mL 0.1 M Salzsäure aufgenommen, wobei eine Farbänderung von braun nach gelborange eintrat. Nach 25 min Rühren wurde die Wasserphase abgetrennt und einmal mit ca. 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen wurden mit ca. 50 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen i. Vak. auf ca. 300 mL wurden 300 mL heißes Aceton zugegeben, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der Niederschlag abgesaugt und getrocknet. Es wurde ein farbloses, amorphes Pulver erhalten.

**Ausb.:** 32.4 g (68 %)

Lit.<sup>[62]</sup>: 83 – 88 %.

**Smp.:** 372 °C

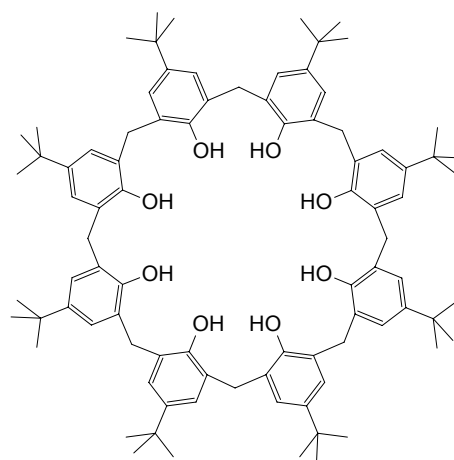
Lit.<sup>[62]</sup>: 372 – 374 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 1.25 [s, 54 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.87 (br. s, 12 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 7.14 (s, 12 H, arom. CH), 10.53 (s, 6 H, OH) ppm.

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 648.5 (28), 916.7 (22) [M<sup>+</sup> - (C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)], 972.8 (100) [M<sup>+</sup>].

#### 10.1.4 *p*-tert-Butylcalix[8]aren (4)

Unter Argonatmosphäre wurden 50.0 g (338 mmol) *p*-tert-Butylphenol (1), 17.5 g (550 mmol) Paraformaldehyd und 1.0 mL (10 mmol) einer 10 M Natriumhydroxidlösung unter starkem Rühren durch einen KPG-Rührer an einem Wasserabscheider für leichte Lösungsmittel in 300 mL Xylol zum Rückfluß erhitzt. Nach 30 min wurde der Ansatz klar und nach 1 h fiel ein farbloser Niederschlag aus. Nach 4 h wurde die Suspension auf Raumtemp. abgekühlt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wurde dann mit je ca. 200 mL Toluol, Diethylether, Aceton und Wasser gewaschen. Nach Trocknen i. Vak. wurde das Rohprodukt



Nach Trocknen i. Vak. wurde das Rohprodukt

in 800 mL Chloroform zum Rückfluß erhitzt und die Lösung dabei auf ca. 600 mL eingengt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert und i. Vak. getrocknet.

**Ausb.:** 31.2 g (57 %)

Lit.<sup>[63]</sup>: 62 – 65 %.

**Smp.:** > 290 °C

Lit.<sup>[63]</sup>: 418 – 420 °C.

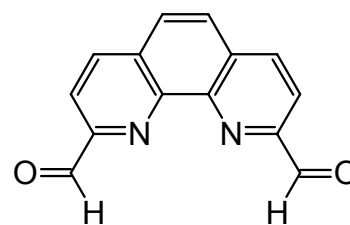
**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 1.25 [s, 72 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.50 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.0 Hz, 8 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.36 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.0 Hz, 8 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 7.18 (s, 16 H, arom. CH), 9.64 (s, 8 H, OH) ppm.

## 10.2 Brückenbausteine

### 10.2.1 Phenanthrolinbrückenbaustein

#### 10.2.1.1 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (11)

3.74 g (18.0 mmol) 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (**10**) in 100 mL Dioxan/Wasser (96:4) wurden unter langsamer Erwärmung auf 40 °C innerhalb von 30 min in eine Lösung aus 8.50 g (76.6 mmol) Selendioxid in 200 mL Dioxan/Wasser (96:4) getropft. Der Ansatz wurde 90 min zum Rückfluß erhitzt, wobei



eine Farbänderung der Mischung von orange über rot nach schwarz erfolgte. Die noch heiße Mischung wurde durch ein Kieselgurpolster filtriert, welches aus vier je 1 cm dicke, durch Filterpapier getrennten Schichten bestand. Das Polster wurde mit ca. 300 mL heißem Dioxan gewaschen. Der nach Abkühlen auf Raumtemp. ausgefallene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und getrocknet.

**Ausb.:** 2.08 g (49 %)

Lit.<sup>[67, 120]</sup>: 72 %.

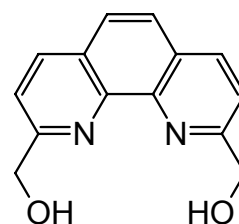
**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):**  $\delta$  = 8.28 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 8.30 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, 3-H, 8-H), 8.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.2 Hz, 2 H, 4-H, 7-H), 10.36 (s, 2 H, CHO) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 764, 865 ( $\gamma$  C-H arom.), 1555, 1596 ( $\nu$  C=C arom.), 1702 ( $\nu$  C=O), 2856 ( $\nu$  C-H aliph.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 180 (95)  $[\text{M} - 2 \text{CHO}]^+$ , 208 (67)  $[\text{M} - \text{CHO}]^+$ , 236 (100)  $[\text{M}^+]$ .

### 10.2.1.2 2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (12)

Unter Eiskühlung wurden 300 mg (7.92 mmol) Natriumborhydrid zu einer Suspension aus 1.00 g (4.23 mmol) 1,10-Phenanthrolin-2,9-dicarbaldehyd (**11**) in 100 mL trockenem Ethanol gegeben. Nach 90 min Rückfluß wurden dem Ansatz 5 mL Aceton zugesetzt. Erneutes Erhitzen zum Rückfluß für 5 min beendete die Reaktion. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 100 mL Wasser aufgenommen und die Suspension erneut zum Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde dann heiß filtriert und das Filtrat 18 h stehengelassen. Das Produkt, welches aus bräunlichen Kristallen von bis zu 5 mm Größe bestand, wurde durch Aufschlänmen und Abdekantieren von dem ebenfalls ausgefallenen feinen Selenschlamm abgetrennt.



**Ausb.:** 0.62 g (61 %)

Lit.<sup>[68, 69]</sup>: 68 %.

**Smp.:** 194 °C

Lit.<sup>[67, 68]</sup>: 194 – 196 °C.

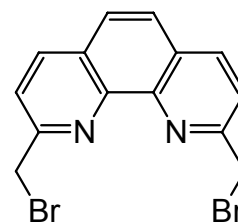
**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):**  $\delta$  = 4.89 (br. d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = ca. 5.2 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 5.70 (br. t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = ca. 5.9 Hz, 2 H, OH), 7.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 8-H), 7.93 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 8.48 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.3 Hz, 2 H, 4-H, 7-H) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 735, 854 ( $\gamma$  C-H arom.), 1059 ( $\nu$  C-O-C), 1556, 1593, 1619 ( $\nu$  C=C arom.), 2838 ( $\nu$  C-H aliph.), 3330 (br.,  $\nu$  O-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 210 (67)  $[\text{M} - \text{CH}_2\text{O}]^+$ , 221 (44)  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$ , 239 (100)  $[\text{M} - \text{H}]^+$ , 240 (100)  $[\text{M}^+]$ .

### 10.2.1.3 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (6)

400 mg (1.67 mmol) 2,9-Bis(hydroxymethyl)-1,10-phenanthrolin (**12**) wurden unter starkem Rühren in kleinen Portionen in 20 mL 48 proz. Bromwasserstoffsäure gegeben und 2 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurde der Ansatz mit festem Natriumcarbonat neutralisiert. Der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert und der Filterkuchen mit viel Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Das Rohprodukt wurde dann säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 0.04 – 0.063 mm, Dichlormethan/Essigester/Ethanol 20:4:1,  $R_f = 0.70$ ).



**Ausb.:** 366 mg (60 %)

Lit.<sup>[68, 69]</sup>: 70 %.

**Smp.:** 173 °C (Zers.)

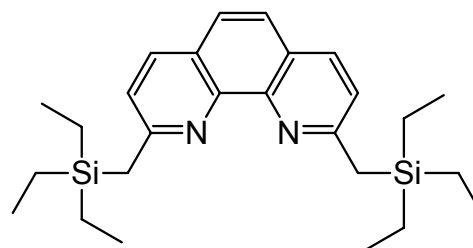
Lit.<sup>[68, 69]</sup>: 175 – 176 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta = 4.97$  (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.82 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 7.91 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, 3-H, 8-H), 8.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, 4-H, 7-H) ppm.

## 10.2.2 Phenanthrolinbrückenbaustein nach EGGERT

### 10.2.2.1 2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (15)

In eine Lösung aus 5.20 g (25.0 mmol) 2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin (**10**) in 100 mL tr. Tetrahydrofuran wurden bei 0 °C zügig 75.0 mL (150 mmol) Lithiumdiisopropylamid (2 M Lösung in Tetrahydrofuran/Heptan/Ethylbenzol) getropft. Nach vollendeter



Zugabe wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt, und anschließend wurden 8.6 mL (51 mmol) Triethylsilylchlorid zugegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. erfolgte dann unter Eiskühlung die Zugabe von 50 mL Wasser. Die org. Phase wurde abgetrennt, die wäbr. Phase zweimal mit je 50 mL Tetrahydrofuran extrahiert und die vereinigten org. Phasen einmal mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das als braunes Öl vorliegende Rohprodukt wurde dann säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 0.04 – 0.063 mm). Vor dem Eluieren mit Cyclo-



hexan/Essigsäureethylester/Triethylamin (100:10:1) wurde das Säulenmaterial mit Cyclohexan/Triethylamin (5:1) deaktiviert. Das Produkt war ein braungelbes Öl.

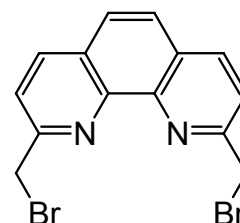
**Ausb.:** 9.83 g (90 %)

Lit.<sup>[70]</sup>: 85 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.61 (q, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 12 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 18 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.77 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.27 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2 H, 3-H, 8-H), 7.59 (s, 2 H, 5-H, 6-H), 7.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 2 H, 4-H, 7-H) ppm.

#### 10.2.2.2 2,9-Bis(bromomethyl)-1,10-phenanthrolin (6)

9.83 g (22.6 mmol) 2,9-Bis[(triethylsilyl)methyl]-1,10-phenanthrolin (**15**) wurden in 100 mL tr. Dimethylformamid vorgelegt und rasch mit 29.4 g (113 mmol) Dibromtetrafluorethan und 13.7 g (90.4 mmol) Cäsiumfluorid versetzt. Nach 4 h Rühren im Ultraschallbad wurde vom Unlöslichen abfiltriert. Zu dem auf 0 °C gekühlten Filtrat wurden dann unter Rühren langsam ca. 200 mL Wasser gegeben. Filtration des entstandenen Niederschlages und Trocknen i. Vak. führte zum gelben amorphen Produkt.



**Ausb.:** (35 %)

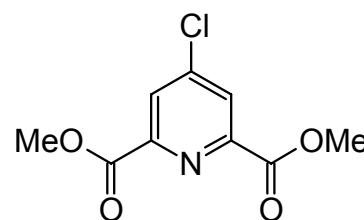
Lit.<sup>[70]</sup>: 71 %.

**Spektroskopische Daten:** siehe 10.2.1.3.

### 10.2.3 Pyridinbrückenbausteine

#### 10.2.3.1 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (18)

In einer Suspension aus 95.9 g (460 mmol) Phosphorpentachlorid in 100 mL tr. Tetrachlormethan wurden 27.5 g (150 mmol) Chelidamsäure (**17**) 15 h zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wurden langsam 150 mL tr. Methanol zugegeben. Auf erneutes Erhitzen zum Rückfluß für 3 h folgte Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. Zu dem öligen Rückstand wur-



den 100 mL tr. Methanol gegeben und erneut 2 h zum Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde dann auf 500 mL Eis gegeben und der braune Feststoff abfiltriert. Nach Waschen des Filterkuchens mit 100 mL Methanol/Wasser 1:1 wurde der Rückstand i. Vak. getrocknet.

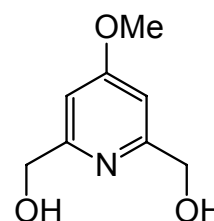
**Ausb.:** 22.2 g (64 %)

Lit.<sup>[73]</sup>: 69 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 4.03 (s, 6 H, CH<sub>3</sub>), 8.30 (s, 2 H, arom. CH) ppm.

### 10.2.3.2 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (20)

In eine Lösung aus 1.04 g (45.2 mmol) Natrium in 200 mL tr. Methanol wurden 9.40 g (41.0 mmol) 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (**18**) 3 h zum Rückfluß erhitzt. In die auf 0 °C gekühlte Reaktionslösung wurden dann portionsweise 8.84 g (233 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Nach 1.5 h Rühren bei Raumtemp. wurde der Ansatz 15 h zum Rückfluß erhitzt. Durch die Zugabe von 30 mL Aceton wurde überschüssiges Natriumborhydrid zerstört. Der nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. zurückgebliebene gelatinöse Rückstand wurde in 60 mL Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen und in einen Extraktor überführt, in welchem er 3 d mit Chloroform extrahiert wurde. Durch Einengen der Chloroformphase i. Vak. bis zur Trockne wurde eine farblose kristalline Substanz erhalten.



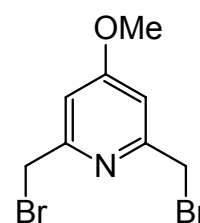
**Ausb.:** 5.30 g (77 %)

Lit.<sup>[75]</sup>: 83 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 3.83 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>), 5.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.7 Hz, OH), 6.86 (s, 2 H, arom. CH) ppm.

### 10.2.3.3 2,6-Bis(bromomethyl)-4-methoxypyridin (7)

In eine Suspension aus 5.30 g (31.4 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (**20**) in 200 mL Chloroform wurden innerhalb von 30 min 4.7 mL (50 mmol) Phosphortribromid in 100 mL Chloroform getropft. Dann wurde der Ansatz 2.5 h zum Rückfluß erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemp. durch Zugabe von ca. 30 mL ges. Natriumcarbonatlösung neutralisiert. Nach einmaliger Extraktion der wäßr. Phase mit 70 mL Chloroform wurden die



vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, wobei eine braunrote, glasartige Substanz zurückblieb. Diese wurde in 10 mL Chloroform zum Rückfluß erhitzt, mit 5 mL Cyclohexan versetzt und die Lösung dann heiß filtriert. Nach dem Abkühlen fiel das Produkt als rosafarbene kristalline Substanz aus.

**Ausb.:** 3.92 g (42 %)

Lit.<sup>[76]</sup>: k.A.

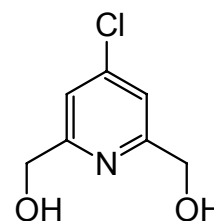
**Smp.:** 96 °C

Lit.<sup>[76]</sup>: k. A.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 3.88 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.49 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 6.89 (s, 2 H, arom. CH) ppm.

#### 10.2.3.4 4-Chlor-2,6-bis(hydroxymethyl)pyridin (19)

Bei 0 °C wurden 10.8 g (285 mmol) Natriumborhydrid zu einer Suspension aus 13.8 g (60 mmol) 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbon säuredimethylester (**18**) in 400 mL tr. Methanol gegeben. Nach 1 h Rühren bei 0 °C und 5 h bei Raumtemp. wurde der Ansatz 15 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 mL Aceton bei Raumtemp. wurde der Ansatz erneut 1 h zum Rückfluß erhitzt. Die Lösungsmittel wurden dann i. Vak. entfernt und der gelatinöse Rückstand nach Zugabe von 200 mL ges. Natriumcarbonatlösung 1 h zum Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. wurde die Suspension mit 150 mL Wasser verdünnt und vom Unlöslichen abfiltriert. Das Filtrat wurde dann 3 d mit Chloroform extrahiert. Aus der Chloroformphase kristallisierte beim Abkühlen das farblose kristalline Produkt aus.



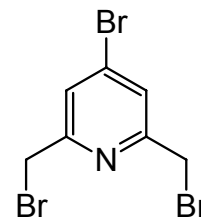
**Ausb.:** 9.1 g (87 %)

Lit.<sup>[74]</sup>: 95 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 2.68 (br. s, 2 H, OH), 4.78 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.28 (s, 2 H, arom. CH) ppm.

### 10.2.3.5 4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (**8**)

1.69 g (9.74 mmol) 4-Chlor-2,6-bis(hydroxymethyl)pyridin (**19**) wurden in 80 mL konz. Bromwasserstoffsäure 8 h zum Rückfluß erhitzt. Durch Zugabe von Natriumcarbonat wurde der Ansatz unter starker Kohlendioxidentwicklung neutralisiert. Die wäßr. Suspension wurde filtriert und der Rückstand i. Vak. getrocknet. Das  $^1\text{H-NMR}$  zeigte, daß das Chloratom nicht vollständig gegen Brom ausgetauscht war, daher wurde das Rohprodukt erneut mit 50 mL konz. Bromwasserstoffsäure 48 h zum Rückfluß erhitzt. Nach Neutralisation mit Natriumcarbonat wurde der Feststoff abfiltriert und i. Vak. getrocknet. Der Feststoff wurde dann in 30 mL Dichlormethan aufgenommen und durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Einengen des Filtrates bis zur Trockne führte zum farblosen kristallinen Produkt.



**Ausb.:** 1.81 g (54 %)

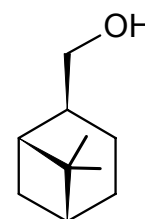
Lit.<sup>[76]</sup>: k. A.

$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 4.49$  (s, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 7.56 (s, 2 H, arom. C-H).

## 10.3 Chirale Alkylierungsmittel auf Basis von Myrntanol

### 10.3.1 (1R, 2S, 5R)-cis-Myrntanol (**22**)

Unter Eiskühlung und Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus 40.4 g (300 mmol)  $\beta$ -Pinen (**21**) und 4.16 g (110 mmol) Natriumborhydrid in 400 mL tr. Tetrahydrofuran vorgelegt. Dann wurden 6.61 g (110 mmol) konz. Essigsäure in 100 mL tr. Tetrahydrofuran so zugetropft, daß die Temp. zwischen 10 und 20 °C blieb. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wurden 12.0 g (300 mmol) Natriumhydroxid in 60 mL Wasser rasch zugegeben und anschließend 42 mL 30 proz. Wasserstoffperoxidlösung so zugetropft, daß die Temp. unter 30 °C blieb. Nach 5 h Rühren wurden ca. 100 mL Tetrahydrofuran am Rotationsverdampfer abdestilliert, woraufhin eine Phasentrennung einsetzte. Die org. Phase wurde abgetrennt und je einmal mit 50 mL Wasser und 50 mL ges. Kochsalzlösung gewaschen. Anschließende fraktionierende Destillation führte zu einer hochviskosen farblosen Flüssigkeit.



**Ausb.:** 37.0 g (81 %)

Lit.<sup>[121]</sup>: 81 %.

**Sdp.:** 83 °C (0.06 mbar)

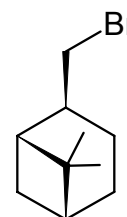
Lit.<sup>[121]</sup>: 70 - 72 °C (1 torr).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 0.97 (s, 3 H, 9-*H*), 1.19 (s, 3 H, 8-*H*), 1.40 – 1.50 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.66 (br. s, 1 H, OH), 1.83 – 1.98 (m, 4 H, 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>a,b</sub>, 5-*H*), 2.00 – 2.04 (m, 1 H, 1-*H*), 2.20 – 2.29 (m, 1 H, 2-*H*), 2.34 – 2.40 (m, 1 H, 7-*H*<sub>b</sub>), 3.54 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.6 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>a</sub>), 3.58 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>b</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 18.8 (C-3), 23.3 (C-8), 26.0 (C-4), 28.0 (C-9), 33.1 (C-7), 38.6 (C-6), 41.4 (C-5), 42.8 (C-1), 44.4 (C-2), 67.7 (C-10) ppm.

### 10.3.2 (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanyl bromid (25)

10.0 g (65.0 mmol) (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanol (**22**), 8.85 g (130 mmol) Imidazol und 34.1 g (130 mmol) Triphenylphosphin wurden in 200 mL tr. Tetrahydrofuran vorgelegt und anschließend langsam unter Eiskühlung mit 6.7 mL (21 g, 0.13 mol) Brom versetzt. Nach 2 d Rühren bei Raumtemp. wurde der Ansatz durch ein Celite-Polster filtriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, welcher mit *n*-Pentan behandelt wurde. Nach dem Abfiltrieren vom Unlöslichen wurde die *n*-Pentan-Phase i. Vak. eingengt und das zurückbleibende Öl durch Destillation i. Vak. gereinigt.



**Ausb.:** 9.91 g (71 %)

Lit.<sup>[122]</sup>: 66 %.

**Sdp.:** 59 °C (0.07 mbar)

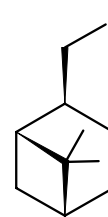
Lit.<sup>[122]</sup>: 75 – 77 °C (5 torr).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.8 Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 0.98 (s, 3 H, 8-*H*), 1.20 (s, 3 H, 9-*H*), 1.48 – 1.58 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.84 – 2.11 (m, 5 H, 1-*H*, 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>a,b</sub>, 5-*H*), 2.34 – 2.41 (m, 1 H, 2-*H*), 2.41 – 2.50 (m, 1 H, 7-*H*<sub>b</sub>), 3.41 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>a</sub>), 3.44 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>b</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 21.5 (C-3), 23.2 (C-9), 25.8 (C-4), 27.8 (C-8), 33.0 (C-7), 38.5 (C-6), 40.0 (C-10), 41.1 (C-5), 43.9 (C-1), 45.1 (C-2) ppm.

### 10.3.3 (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanyliodid (26)

2.00 g (13.0 mmol) (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanol (**22**), 1.77 g (26.0 mmol) Imidazol, 6.81 g (26.0 mmol) Triphenylphosphin und 6.60 g (26.0 mmol) Iod wurden in 100 mL tr. Tetrahydrofuran 3 h bei Raumtemp. gerührt. Der Ansatz wurde durch ein Celite-Polster filtriert, das Filtrat mit etwas Wasser versetzt und anschließend i. Vak. eingengt. Nach Aufnahme in 100 mL Dichlormethan wurde die org. Phase abgetrennt und mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (2 × 30 mL) und Wasser (30 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde dann über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, welcher mit *n*-Pentan behandelt wurde. Nach dem Abfiltrieren vom Unlöslichen wurde die *n*-Pentan-Phase i. Vak. eingengt und das zurückbleibende Öl durch Destillation i. Vak. gereinigt.



**Ausb.:** 3.07 g (90 %)

Lit.<sup>[82]</sup>: 72 %.

**Sdp.:** 54 °C (0.15 mbar)

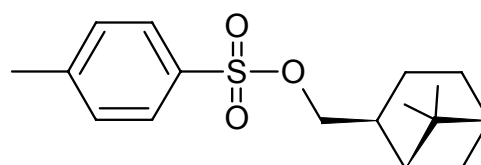
**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 0.89 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 0.97 (s, 3 H, 8-*H*), 1.20 (s, 3 H, 9-*H*), 1.40 – 1.56 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.77 – 2.14 (m, 5 H, 1-*H*, 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>a,b</sub>, 5-*H*), 2.29 – 2.51 (m, 2 H, 2-*H*, 7-*H*<sub>b</sub>), 3.23 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>a</sub>), 3.26 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>b</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 15.5 (C-10), 23.1 (C-3), 23.4 (C-9), 25.9 (C-4), 27.4 (C-8), 33.2 (C-7), 38.6 (C-6), 41.2 (C-5), 44.3 (C-1), 46.8 (C-2) ppm.

**MS (GC-MS, EI 70 eV):** *m/z* (%) = 63 (61), 79 (89), 95 (100), 137 (58) [M – I]<sup>+</sup>, 207 (21), 221 (6), 262 (14) [M – 2H]<sup>+</sup>.

### 10.3.4 (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanyltosylat (28)

Zu 1.86 g (9.74 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 20 mL tr. Pyridin wurden 1.00 g (6.49 mmol) (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanol (**22**) in 10 mL tr. Pyridin getropft. Nach 18 h Rühren bei Raumtemp. wurde



der Ansatz auf Eis gegeben, die org. Phase abgetrennt und mit 50 mL Diethylether versetzt. Nach Waschen der org. Phase mit 20 mL Wasser und 20 mL ges. Natriumchloridlösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt, welches als gelbes Öl vorlag, wurde mehrere Stunden bei - 40 °C gelagert, bis es vollständig erstarrt war. Dann wurde warmer Diethylether zugegeben, bis sich der Feststoff vollständig löste. Nach 15 h bei - 40 °C war ein farbloser kristalliner Feststoff ausgefallen, welcher abfiltriert und mit auf - 40 °C gekühltem Diethylether gewaschen wurde. Das Filtrat wurde erneut i. Vak. eingengt und die Kristallisationsprozedur erneut durchgeführt. Das Produkt bestand aus einer farblosen kristallinen Substanz.

**Ausb.:** 890 mg (44 %)

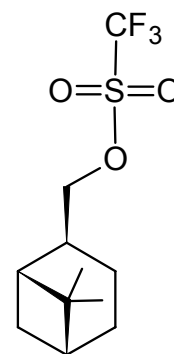
Lit.<sup>[84]</sup>: 90 %.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.79 (s, 3 H, 8-*H*), 0.88 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 9.8 Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 1.09 (s, 3 H, 9-*H*), 1.25 – 1.45 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.75 – 1.95 (m, 5 H, 1-*H*, 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>a,b</sub>, 5-*H*), 2.26 – 2.44 (m, 2 H, 2-*H*, 7-*H*<sub>b</sub>), 2.45 (s, 3 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.93 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 2 H, 10-*H*<sub>a,b</sub>), 7.35 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, arom. CH), 7.79 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, arom. CH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 17.9 (*C*-3), 21.7 (Ar-CH<sub>3</sub>), 23.0 (*C*-9), 25.6 (*C*-4), 27.6 (*C*-8), 32.6 (*C*-7), 38.3 (*C*-6), 40.0 (*C*-5), 41.0 (*C*-1), 42.2 (*C*-2), 74.3 (*C*-10), 127.9 (arom. CH), 129.8 (arom. CH), 133.1 (arom. C-CH<sub>3</sub>), 144.6 (arom. C-SO<sub>3</sub>) ppm.

### 10.3.5 (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanyltriflat (27)

Bei 0 °C wurden 2.82 g (10.0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 10 mL tr. Dichlormethan langsam zu 1.54 g (10.0 mmol) (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanol (22) und 791 mg (10.0 mmol) tr. Pyridin in 20 mL tr. Dichlormethan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch 30 min gerührt. Die leicht rosafarbene Lösung wurde durch ein kurzes Kieselgelpolster filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Aus dem eisgekühlten Filtrat wurde das Lösungsmittel dann i. Vak. in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben überkondensiert. Der verbliebene, leicht rosafarbene Rückstand enthielt zu ca. 90 % (GC) das gewünschte Produkt.



**Ausb.:** 2.57 g (90 %, korrigiert).

**$^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz, 1 H, 7- $H_a$ ), 1.00 (s, 3 H, 8- $H$ ), 1.22 (s, 3 H, 9- $H$ ), 1.40 – 1.55 (m, 1 H, 3- $H_a$ ), 1.90 – 2.08 (m, 5 H, 1- $H$ , 3- $H_b$ , 4- $H_{a,b}$ , 5- $H$ ), 2.38 – 2.48 (m, 1 H, 2- $H$ ), 2.52 – 2.66 (m, 1 H, 7- $H_b$ ), 4.44 (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 9.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} \approx 7$  Hz, 1 H, 10- $H_a$ ), 4.50 (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 9.4$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} \approx 8$  Hz, 1 H, 10- $H_b$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 17.6 (C-3), 23.1 (C-9), 25.4 (C-4), 27.6 (C-8), 32.5 (C-7), 38.4 (C-6), 40.4 (C-5), 40.9 (C-1), 42.1 (C-2), 81.0 (C-10), 118.7 (q,  $^1J_{\text{C,F}} = 318$  Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**MS (GC-MS, EI 70 eV):**  $m/z$  (%) = 67 (30), 81 (100), 93 (38), 95 (38), 107 (10), 121 (23), 123 (12), 285 (2)  $[\text{M} - \text{H}]^+$ .

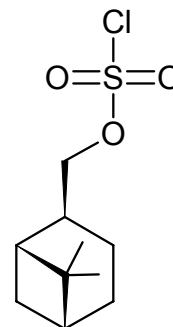
**IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 612, 930 ( $\nu$  C-O), 1146 ( $\delta$  S-O), 1207 ( $\nu$  C-F), 1246, 1412 ( $\nu$  S-O), 1470 ( $\delta$  C-H), 2921 ( $\nu$  C-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Drehwert:**  $\alpha_{\text{D}}^{20} = -10.6^\circ$  (Dichlormethan,  $c = 20$  mg/mL).

Der Drehwert wurde anhand des ca. 90 proz. Produktes bestimmt. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die verbliebenen 10 % Verunreinigung aus chiralen Substanzen bestehen, die evtl. den Drehwert verfälschen. Ein hochauflösendes Massenspektrum wurde ebenfalls nicht erhalten.

### 10.3.6 (1R, 2S, 5R)-*cis*-Myrtanylschwefelsäurechlorid (34)

Zu einer auf -45 °C gekühlten Lösung aus 3.55 g (26.3 mmol) Sulfurylchlorid in 20 mL tr. Acetonitril wurde unter Argonatmosphäre langsam eine Lösung aus 2.00 g (13.0 mmol) (1R, 2S, 5R)-*cis*-Myrtanol (**22**) in 5 mL tr. Acetonitril getropft. Nach vollendeter Zugabe wurde der Ansatz noch 30 min bei -45 °C gerührt. Durch Entfernen der Kühlung wurde die Lösung langsam auf 0 °C erwärmt und nach 15 min auf ca. 100 mL Eis gegeben. Die abgetrennte org. Phase wurde dann mit 30 mL -10 °C kalten Diethylethers verdünnt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde bei 0 °C durch Überkon-





densieren in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben entfernt. Wegen der thermischen Instabilität konnte das Rohprodukt nicht weiter gereinigt werden. Sämtliche verwendeten Glasgeräte wurden vor der Benutzung auf  $-18\text{ °C}$  gekühlt.

**Ausb.:** 1.50 g (46 %).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ °C}$ ):**  $\delta = 0.99$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.9$  Hz, 1 H, 7- $H_a$ ), 1.03 (s, 3 H, 9- $H$ ), 1.22 (s, 3 H, 8- $H$ ), 1.46 – 1.57 (m, 1 H, 3- $H_a$ ), 1.89 – 2.07 (m, 5 H, 1- $H$ , 3- $H_b$ , 4- $H_{a,b}$ , 5- $H$ ), 2.39 – 2.46 (m, 1 H, 7- $H_b$ ), 2.56 – 2.64 (m, 1 H, 2- $H$ ), 4.43 (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 9.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$  Hz, 1 H, 10- $H_a$ ), 4.48 (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 9.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 1 H, 10- $H_b$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ °C}$ ):**  $\delta = 17.8$  (C-3), 23.2 (C-9), 25.5 (C-4), 27.6 (C-8), 32.5 (C-7), 38.5 (C-6), 39.6 (C-2), 41.0 (C-5), 42.3 (C-1), 80.7 (C-10) ppm.

**MS (GC-MS, EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 41 (57), 73 (21), 91 (22), 133 (15), 165 (11), 181 (23), 207 (24), 223 (12), 251 (100) [ $\text{M}^+$ ].

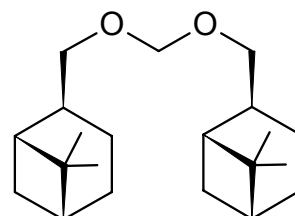
**IR (Film):**  $\tilde{\nu} = 595$  ( $\nu$  S-Cl), 933 ( $\nu$  C-O), 1189 ( $\delta$  S-O), 1408 ( $\nu$  S-O), 1469 ( $\delta$  C-H), 2920 ( $\nu$  C-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Drehwert:**  $\alpha_D^{20} = -0.08\text{ °}$  (Dichlormethan,  $c = 13\text{ mg/mL}$ ).

Eine Elementaranalyse konnte wegen thermischer Instabilität nicht angefertigt werden, doch die Reaktion zum Schwefelsäureester **41** ist ein weiterer Strukturbeweis.

### 10.3.7 (1*R*, 2*S*, 5*R*)-Formaldehyd-di-*cis*-myrtanylacetal (**31**)

Zu einer Lösung aus 3.00 g (19.5 mmol) (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanol (**22**) in 10 mL tr. Dichlormethan wurden 0.58 g (20 mmol) Paraformaldehyd gegeben. Durch die Suspension wurde anschließend 5 h Bromwasserstoff geleitet, welcher durch Hydrolyse von Phosphortribromid und Wasser erzeugt und mit konz. Schwefel-



säure getrocknet wurde. Nach Beendigung der Gaseinleitung wurde die entstandene klare Lösung durch Zugabe von 50 mL Dichlormethan verdünnt. Die Lösung wurde dann mit je 30 mL Wasser und 30 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat

getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. konnte das Rohprodukt chromatographisch gereinigt werden (Kieselgel, 0.04 – 0.063 mm, Cyclohexan/Essigsäureethylester 15:1).

**Ausb.:** 1.20 g (31 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 0.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.6 Hz, 2 H, 7-*H<sub>a</sub>*), 0.98 (s, 6 H, 8-*H*), 1.18 (s, 6 H, 9-*H*), 1.40 – 1.52 (m, 2 H, 3-*H<sub>a</sub>*), 1.82 – 1.97 (m, 8 H, 3-*H<sub>b</sub>*, 4-*H<sub>a,b</sub>*, 5-*H<sub>a</sub>*), 1.98 – 2.02 (m, 2 H, 1-*H*), 2.30 – 2.40 (m, 4 H, 2-*H*, 7-*H<sub>b</sub>*), 3.45 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.8 Hz, 2 H, 10-*H<sub>a</sub>*), 3.50 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2 H, 10-*H<sub>b</sub>*), 4.65 (s, 2 H, O-CH<sub>2</sub>-O) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 19.2 (C-3), 23.4 (C-8), 26.1 (C-4), 28.0 (C-9), 33.2 (C-7), 38.6 (C-6), 41.4 (C-2, C-5), 43.5 (C-1), 72.9 (C-10), 95.4 (O-CH<sub>2</sub>-O) ppm.

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 69.1 (52), 81 (100), 95 (45), 135 (40), 167 (17), 197 (5), 320 (2) [M<sup>+</sup>].

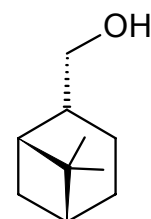
**IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 1053 (ν C-O), 1111, 1365, 1382 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 1468 (δ C-H), 2908 (ν C-H) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:**<sup>[d]</sup> C<sub>21</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> · 0.2 CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> · 0.9 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>      Ber.: C 78.75, H 12.00.  
Gef.: C 78.87, H 11.73.

**Drehwert:** α<sub>D</sub><sup>20</sup> = - 20.8 ° (Dichlormethan, c = 17 mg/mL).

### 10.3.8 (1*R*, 2*R*, 5*R*)-*trans*-Myrtanol (23)

Unter Eiskühlung und Argonatmosphäre wurde eine Mischung aus 54.4 g (62.8 mL, 400 mmol) β-Pinen (21) und 5.60 g (128 mmol) Natriumborhydrid in 400 mL tr. Diethylenglycoldiethylether vorgelegt. Dann wurden 8.88 g (128 mmol) konz. Essigsäure in 50 mL tr. Diethylenglycoldiethylether so zuge-  
tropft, daß die Temp. zwischen 10 und 20 °C blieb. Nach 2 h Rühren bei Raum-



[d] Die angegebenen Lösemittelmengen sind auch nach mehreren Tagen i. Ölpumpenvak. im NMR sichtbar.

temp. wurde 6 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden 16.0 g (400 mmol) Natriumhydroxid in 60 mL Wasser rasch zugegeben und dann 60 mL 30 proz. Wasserstoffperoxidlösung so zugetropft, daß die Temp. unter 30 °C blieb. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wurden ca. 400 mL Wasser zugegeben, woraufhin eine Phasentrennung einsetzte. Die org. Phase wurde abgetrennt und einmal mit 20 mL Wasser und 20 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Anschließende fraktionierende Destillation führte zu einer hochviskosen farblosen Flüssigkeit.

**Ausb.:** 38.3 g (62 %)

Lit.<sup>[89]</sup>: 71 %.

**Sdp.:** 79 °C (0.05 mbar)

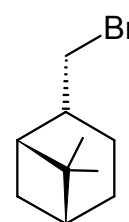
Lit.<sup>[86]</sup>: 81 – 83 °C (0.6 torr).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.85 (s, 3 H, 9-*H*), 1.14 – 1.28 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.22 (s, 3 H, 8-*H*), 1.31 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 10.0 Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 1.54 – 1.93 (m, 5 H, 1-*H*, 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>a,b</sub>, 5-*H*), 1.99 – 2.11 (m, 1 H, 7-*H*<sub>b</sub>), 2.14 – 2.23 (m, 1 H, 2-*H*), 3.25 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 10.3 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>a</sub>), 3.44 (dd, <sup>2</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 10.3 Hz, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>b</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 18.1 (C-3), 20.2 (C-9), 23.4 (C-7), 24.1 (C-4), 26.6 (C-8), 37.6 (C-2), 39.2 (C-6), 40.9 (C-5), 42.1 (C-1), 66.8 (C-10) ppm.

### 10.3.9 (1*R*, 2*R*, 5*R*)-*trans*-Myrtanyl bromid (36)

15.3 g (99.0 mmol) (1*R*, 2*R*, 5*R*)-*trans*-Myrtanol (**23**), 13.5 g (198 mmol) Imidazol und 51.9 g (198 mmol) Triphenylphosphin wurden in 200 mL tr. Tetrahydrofuran vorgelegt. Dann wurden langsam unter Eiskühlung 10.2 mL (31.7 g, 198 mmol) Brom zugetropft und anschließend 15 h bei Raumtemp. gerührt. Der Ansatz wurde durch ein Celite-Polster filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeengt.



Dabei fiel ein farbloser Feststoff aus, welcher mit *n*-Pentan behandelt wurde. Nach dem Abfiltrieren vom Unlöslichen wurde die *n*-Pentan-Phase i. Vak. eingeengt und das zurückbleibende Öl durch Destillation i. Vak. gereinigt.

**Ausb.:** 15.7 g (73 %)

Lit.<sup>[123]</sup>: 29 %.

**Sdp.:** 58 °C (0.07 mbar)

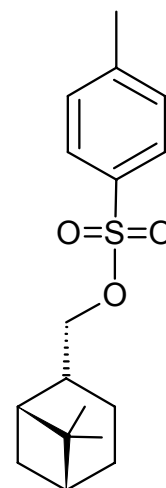
Lit.<sup>[123]</sup>: 100 °C (8 torr).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.83 (s, 3 H, 9-*H*), 1.23 (s, 3 H, 8-*H*), 1.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 10.2 Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 1.25 – 1.36 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.73 – 1.84 (m, 3 H, 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>a,b</sub>), 1.86 - 1.90 (m, 1 H, 5-*H*), 1.93 – 1.97 (m, 1 H, 1-*H*), 2.04 - 2.10 (m, 1 H, 7-*H*<sub>b</sub>), 2.28 – 2.38 (m, 1 H, 2-*H*), 3.25 (dd,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 9.5 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.3 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>a</sub>), 3.27 (dd,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 9.5 Hz,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.4 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>b</sub>) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 20.1 (C-9), 21.6 (C-3), 23.3 (C-7), 24.0 (C-4), 26.6 (C-8), 37.9 (C-2), 39.4 (C-10), 39.6 (C-6), 40.9 (C-5), 44.1 (C-1) ppm.

### 10.3.10 (1*R*, 2*R*, 5*R*)-*trans*-Myrtanyltosylat (38)

Zu 19.2 g (101 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 150 mL tr. Pyridin wurden 14.0 g (90.9 mmol) (1*R*, 2*R*, 5*R*)-*trans*-Myrtanol (**23**) in 50 mL tr. Pyridin getropft. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wurde der Ansatz auf Eis gegeben, die org. Phase abgetrennt und mit 100 mL Diethylether versetzt. Nach Waschen der org. Phase mit 20 mL Wasser und 20 mL ges. Natriumchloridlösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt, welches als gelbes Öl vorlag, wurde mehrere Stunden bei - 40 °C gelagert, bis es vollständig erstarrt war. Dann wurde warmer Diethylether zugegeben, bis der Feststoff vollständig gelöst war. Nach 15 h bei - 40 °C war ein farbloser kristalliner Feststoff ausgefallen, welcher abfiltriert und mit auf - 40 °C gekühltem Diethylether gewaschen wurde. Das Filtrat wurde erneut i. Vak. eingeeengt und die Kristallisationsprozedur erneut durchgeführt. Das Produkt bestand aus einer farblosen kristallinen Substanz.



**Ausb.:** 18.0 g (64 %)

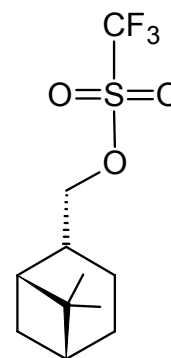
Lit.<sup>[86]</sup>: k. A.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.78 (s, 3 H, 9-*H*), 1.12 – 1.22 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.17 (s, 3 H, 8-*H*), 1.19 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 10.3 Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 1.55 – 1.62 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.67 – 1.80 (m, 3 H, 1-*H*, 4-*H*<sub>a,b</sub>), 1.82 – 1.87 (m, 1 H, 5-*H*), 1.96 - 2.02 (m, 1 H, 7-*H*<sub>b</sub>), 2.25 – 2.34 (m, 1 H, 2-*H*), 2.45 (s, 3 H, Ar-*CH*<sub>3</sub>), 3.80 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.2 Hz, 2 H, 10-*H*<sub>a,b</sub>), 7.34 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.3 Hz, 2 H, arom. *CH*), 7.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.3 Hz, 2 H, arom. *CH*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 17.7$  (C-3), 20.0 (C-9), 21.6 (Ar- $\text{CH}_3$ ), 23.2 (C-7), 23.7 (C-4), 26.5 (C-8), 34.5 (C-2), 39.1 (C-6), 40.6 (C-5), 41.8 (C-1), 73.8 (C-10), 127.8 (arom. CH), 129.8 (arom. CH), 133.3 (arom. C- $\text{CH}_3$ ), 144.6 (arom. C- $\text{SO}_3$ ) ppm.

### 10.3.11 (1R, 2R, 5R)-*trans*-Myrtanyltriflat (37)

Bei 0 °C wurden 2.82 g (10.0 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 10 mL tr. Dichlormethan langsam zu 1.54 g (10.0 mmol) (1R, 2R, 5R)-*trans*-Myrtanol (23) und 791 mg (10.0 mmol) tr. Pyridin in 20 mL tr. Dichlormethan getropft. Nach Erwärmen auf Raumtemp. wurde noch 45 min gerührt. Die leicht rosafarbene Lösung wurde durch ein kurzes Kieselgelpolster filtriert und mit Dichlormethan nachgewaschen. Aus dem eisgekühlten Filtrat wurde das Lösungsmittel dann i. Vak. in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Schlenkkolben überkondensiert. Der verbliebene, leicht rosafarbene Rückstand enthielt zu ca. 88 % (GC) das gewünschte Produkt.



**Ausb.:** 2.50 g (88 %, korrigiert).

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0.87$  (s, 3 H, 9-*H*), 1.24 (s, 3 H, 8-*H*), 1.24 – 1.38 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.32 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.5$  Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 1.66 – 1.75 (m, 1 H, 3-*H*<sub>b</sub>), 1.77 – 1.90 (m, 3 H, 1-*H*, 4-*H*<sub>a,b</sub>), 1.91 – 1.95 (m, 1 H, 5-*H*), 2.10 – 2.16 (m, 1 H, 7-*H*<sub>b</sub>), 2.43 – 2.52 (m, 1 H, 2-*H*), 4.31 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2 H, 10-*H*<sub>a,b</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 17.4$  (C-3), 20.1 (C-9), 23.2 (C-7), 23.6 (C-4), 26.5 (C-8), 35.0 (C-2), 39.3 (C-6), 40.6 (C-5), 41.6 (C-1), 80.4 (C-10), 118.7 (q,  $^1J_{\text{C,F}} = 319$  Hz,  $\text{CF}_3$ ) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 65 (23), 81 (100), 95 (33), 107 (12), 121 (24), 123 (18)  $[\text{M} - \text{H}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3]^+$ , 136 (30)  $[\text{M} - \text{OSO}_2\text{CF}_3 - \text{H}]^+$ , 271 (1)  $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$ , 286 (3)  $[\text{M}^+]$ .

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 616, 931$  (v C-O), 1147 ( $\delta$  S-O), 1207 (v C-F), 1246, 1412 (v S-O), 1470 ( $\delta$  C-H), 2921 (v C-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

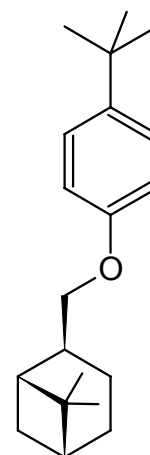
**Drehwert:**  $\alpha_D^{20} = -14.8^\circ$  (Dichlormethan,  $c = 13 \text{ mg/mL}$ ).

Es wurde der Drehwert des ca. 88 proz. Produktes gemessen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß die verbliebenen 12 % Verunreinigung aus chiralen Substanzen bestehen, die den Drehwert verfälschen. Wegen der Instabilität des Produktes konnte keine Elementaranalyse angefertigt werden. Eine hochauflösende Masse wurde ebenfalls nicht erhalten, doch die Reaktionen zu den *cis*-Myrtanylderivaten **39** und **45** sind ein weiterer Strukturbeweis.

## 10.4 Kontrollreaktionen zur Eignung der Funktionalisierungsmittel

### 10.4.1 (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*p*-*tert*-Butylphenyl-*cis*-myrtanylether (**39**)

380 mg (2.53 mmol) *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) und 648 mg (5.06 mmol) Kaliumtrimethylsilanolat wurden in 20 mL tr. Tetrahydrofuran 30 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden bei 0 °C rasch ca. 5 mmol (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanyltriflat (**27**) in 30 mL tr. Tetrahydrofuran zugegeben und durch Entfernen der Eiskühlung langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach 3 h wurde der Ansatz mit 0.1 M Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je ca. 15 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mit einem Chromatotron chromatographiert (Kieselgel, 4 mm, Cyclohexan/Dichlormethan 10:1). Das Produkt bestand aus einem farblosen, hochviskosen Öl.



**Ausb.:** 260 mg (36 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta = 0.97$  (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5 \text{ Hz}$ , 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 1.01 (s, 3 H, 8-*H*), 1.20 (s, 3 H, 9-*H*), 1.30 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.48 – 1.63 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.86 – 2.15 (m, 5 H, 1-*H*, 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>a,b</sub>, 5-*H*), 2.32 – 2.44 (m, 1 H, 2-*H*), 2.46 – 2.61 (m, 1 H, 7-*H*<sub>b</sub>), 3.84 (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4 \text{ Hz}$ , 1 H, 10-*H*<sub>a</sub>), 3.91 (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$ ,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.7 \text{ Hz}$ , 1 H, 10-*H*<sub>b</sub>), 6.83 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$ , 2 H, arom. CH), 7.29 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.0 \text{ Hz}$ , 2 H, arom. CH) ppm.<sup>[124]</sup>

$^{13}\text{C-NMR}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 19.0$  (C-3), 23.4 (C-8), 26.0 (C-4), 28.0 (C-9), 31.6 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.2 (C-7), 34.1 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 38.6 (C-6), 40.9 (C-5), 41.4 (C-1), 43.2 (C-2), 72.6 (C-10), 113.9 (arom. CH), 126.2 (arom. CH), 143.0 [ $\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 156.9 (arom. C-O) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 55 (10), 67 (17), 69 (19), 81 (44), 95 (22), 107 (16), 135 (100), 150 (17), 229 (15) [ $\text{M} - t\text{Bu}]^+$ , 271 (14) [ $\text{M} - \text{CH}_3$ ] $^+$ , 286 (14) [ $\text{M}$ ] $^+$ .

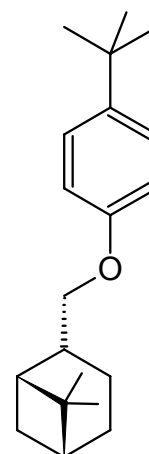
**IR (Film):**  $\tilde{\nu} = 827$  ( $\gamma$  C-H arom.), 1044 ( $\nu$  C-O aliph.), 1183 ( $\nu$  C-O arom.), 1363, 1381 [ $\delta$   $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1592, 1612 ( $\nu$  C=C arom.), 2962 ( $\nu$  C-H aliph.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse**<sup>[el]</sup>:  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O} \cdot 0.2 \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot 0.9 \text{C}_6\text{H}_{12}$  Ber.: C 82.85, H 11.25.  
Gef.: C 83.07, H 11.16.

**Drehwert:**  $\alpha_{\text{D}}^{20} = -9.2^\circ$  (Dichlormethan,  $c = 10 \text{ mg/mL}$ ).

#### 10.4.2 (1R, 2R, 5R)-*p*-tert-Butylphenyl-*trans*-myrtanylether (40)

70 mg (0.47 mmol) *p*-tert-Butylphenol (**1**) und 57 mg (0.47 mmol) Kalium-*tert*-butylat wurden in 20 mL tr. Tetrahydrofuran 10 min bei Raumtemp. gerührt. Nach der Zugabe von 216 mg (700  $\mu\text{mol}$ ) (1R, 2R, 5R)-*trans*-Myrtanyltosylat (**38**) wurde 17 h zum Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde mit 0.1 M Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der feste Rückstand wurde mit 50 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je ca. 15 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mit einem Chromatotron chromatographiert (Kieselgel, 1 mm, Cyclohexan/Essigsäureethylester 15:1). Die erste Fraktion bestand aus dem gewünschten Produkt, die zweite aus nicht umgesetztem *p*-tert-Butylphenol. Das Produkt bestand aus einem farblosen, hochviskosen Öl.



**Ausb.:** 112 mg (84 %).

[e] Die angegebenen Lösemittelmengen sind auch nach mehreren Tagen i. Ölpumpenvak. im NMR sichtbar.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 0.86 (s, 3 H, 9-*H*), 1.23 (s, 3 H, 8-*H*), 1.29 [s, 9 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.36 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 10.0 Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 1.32 – 1.40 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.68 – 1.92 (m, 4 H, 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>a,b</sub>, 5-*H*), 1.98 – 2.02 (m, 1 H, 1-*H*), 2.03 – 2.10 (m, 1 H, 7-*H*<sub>b</sub>), 2.43 – 2.51 (m, 1 H, 2-*H*), 3.72 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.0 Hz, 2 H, 10-*H*<sub>a,b</sub>), 6.82 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.8 Hz, 2 H, arom. *CH*), 7.27 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 8.8 Hz, 2 H, arom. *CH*) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 18.4 (*C*-3), 20.2 (*C*-9), 23.6 (*C*-7), 24.2 (*C*-4), 26.7 (*C*-8), 31.6 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.0 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.9 (*C*-2), 39.2 (*C*-6), 41.0 (*C*-5), 42.6 (*C*-1), 71.8 (*C*-10), 113.9, 126.1 (arom. *CH*), 143.0 [*C*- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 157.1 (arom. *C*-O) ppm.

**MS (EI, 70 eV):**  $m/z$  (%) = 67 (21), 69 (44), 81 (48), 95 (28), 135 (100), 150 (29), 229 (10) [ $\text{M} - t\text{Bu}$ ]<sup>+</sup>, 271 (6) [ $\text{M} - \text{CH}_3$ ]<sup>+</sup>, 286 (12) [ $\text{M}$ ]<sup>+</sup>.

**IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 827 ( $\gamma$  C-H arom.), 1031 ( $\nu$  C-O aliph.), 1183 ( $\nu$  C-O arom.), 1363, 1381, [ $\delta$   $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1462 ( $\delta$  C-H aliph.), 1592, 1612 ( $\nu$  C=C arom.), 2962 ( $\nu$  C-H aliph.)  $\text{cm}^{-1}$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O} \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$

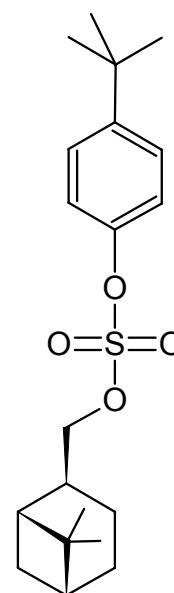
Ber.: C 81.30, H 10.58.

Gef.: C 81.23, H 10.62.

**Drehwert:**  $\alpha_{\text{D}}^{20} = -11.8^\circ$  (Dichlormethan,  $c = 6 \text{ mg/mL}$ ).

#### 10.4.3 (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*p*-*tert*-Butylphenyl-*cis*-myrtanylsulfat (41)

Zu einer Lösung aus 60 mg (0.40 mmol) *p*-*tert*-Butylphenol (**1**) in 2 mL tr. Tetrahydrofuran wurden 60 mg (47 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde dem Ansatz bei 0 °C eine auf -18 °C gekühlte Lösung aus 0.10 g (0.40 mmol) (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanylschwefelsäurechlorid (**34**) in 2 mL tr. Tetrahydrofuran zugefügt. Die Mischung wurde 90 min bei 0 °C gerührt und anschließend dreimal mit je 3 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt konnte durch Chromatographie mit einem Chromatotron (Kieselgel 1mm, Cyclohexan/Essigsäureethylester 16:1) gereinigt werden. Die einzige isolierte Fraktion bestand aus einem farblosen Öl.





**Ausb.:** 82 mg (56 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.8 Hz, 1 H, 7-*H*<sub>a</sub>), 0.97 (s, 3 H, 9-*H*), 1.18 (s, 3 H, 8-*H*), 1.41 – 1.52 (m, 1 H, 3-*H*<sub>a</sub>), 1.83 – 2.04 (m, 5 H, 1-*H*, 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>a,b</sub>, 5-*H*), 2.34 – 2.42 (m, 1 H, 7-*H*<sub>b</sub>), 2.49 – 2.59 (m, 1 H, 2-*H*), 4.32 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>a</sub>), 4.36 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1 H, 10-*H*<sub>b</sub>), 7.20 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0 Hz, 2 H, arom. CH), 7.41 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0 Hz, 2 H, arom. CH) ppm.<sup>[124]</sup>

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 17.9 (C-3), 23.2 (C-9), 25.6 (C-4), 27.7 (C-8), 31.4 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.6 (C-7), 34.6 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.4 (C-6), 40.1 (C-2), 41.1 (C-5), 42.4 (C-1), 78.4 (C-10), 120.4 (arom. CH), 126.8 (arom. CH), 148.0 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 150.3 (arom. C-O) ppm.

**MS (EI, 70 eV):** *m/z* (%) = 69 (53), 81 (69), 95 (45), 135 (100), 150 (65), 215 (15), 230 (5), 286 (6), 366 (4) [M<sup>+</sup>].

**IR (Film):**  $\tilde{\nu}$  = 855, 883 ( $\gamma$  C-H arom.), 1157, 1186, ( $\nu$  S=O), 1363, 1381 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1402 ( $\nu$  S-O), 1506, 1592 ( $\nu$  C=C arom.), 2920, 2952 ( $\nu$  C-H aliph.) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:**<sup>[f]</sup> C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>S · 0.2 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>      Ber.: C 66.42, H 8.52, S 8.36.  
Gef.: C 66.66, H 8.43, S 8.12.

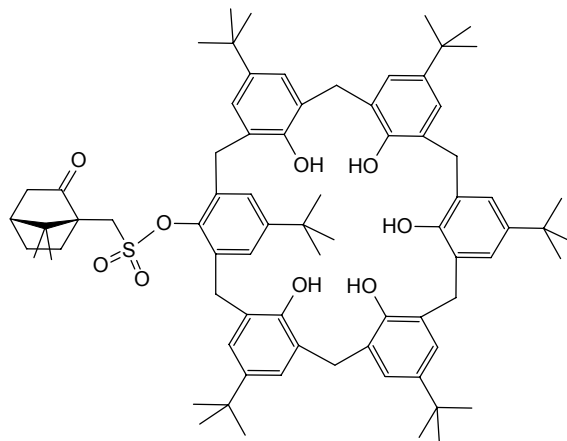
**Drehwert:**  $\alpha_D^{20}$  = - 0.2 ° (Dichlormethan, *c* = 11 mg/mL).

[f] Das angegebene Lösemittel ist auch nach mehreren Tagen i. Ölpumpenvak. im NMR sichtbar.

## 10.5 Monosubstituierte Calix[6]arene

### 10.5.1 (1'S, 4'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37-(campher-10-sulfonyloxy)-38,39,40,41,42-pentahydroxycalix[6]aren (45)

Unter Argonatmosphäre wurden bei 90 °C 929 mg (3.70 mmol) (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) und 20.0 mL (144 mmol) Triethylamin in eine Lösung aus 3.00 g (3.08 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) in 150 mL tr. Toluol gegeben. Die Mischung wurde 3 h bei 90 °C gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan



aufgenommen und nacheinander mit je ca. 30 mL 1 M Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 0.04 - 0.063 mm). Anfangs wurde als Laufmittel reines Dichlormethan verwendet, bevor kleine Mengen Essigsäureethylester zugesetzt wurden. Die erste und einzige Fraktion bestand aus dem farblosen kristallinen Produkt.

**Ausb.:** 1.99 g (54 %).

**Smp.:** 225 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C):**  $\delta$  = 1.05 (s, 3 H, cam CH<sub>3</sub>), 1.08 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.27 (s, 3 H, cam CH<sub>3</sub>), 1.30 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.35 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.37 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.50 – 1.70 (m, 1 H, cam CH<sub>2</sub>), 1.90 – 2.30 (m, 4 H, cam CH<sub>2</sub>), 2.45 – 2.75 (m, 2 H, cam CH<sub>2</sub>), 3.50 – 3.80 (m, 7 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 3.93 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.8 Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.94 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.13 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.17 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.0 Hz, 1 H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.66 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.3 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 6.96 (s, 2 H, arom. CH), 7.10 – 7.30 (m, 12 H, arom. CH, OH), 9.32 (br. s, 2 H, OH), 9.59 (br. s, 1 H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C):**  $\delta$  = 19.6, 19.7 (cam CH<sub>3</sub>), 25.6, 27.0 (cam CH<sub>2</sub>), 30.8, 31.3, 31.4 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.5, 32.6, 32.7, 33.0 (Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 33.7, 33.8, 34.0 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 42.5

(CO-CH<sub>2</sub>), 43.1 (cam CH), 48.1 [cam C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.3 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 58.3 (cam C<sub>q</sub>-CO), 125.8, 125.9, 125.9, 126.3, 126.4, 126.5 (arom. CH), 126.7, 126.7, 126.8, 126.9, 127.1, 127.2, 127.4, 127.4, 128.4, 128.6, 133.5, 133.6 (arom. C<sub>q</sub>), 141.9, 143.9, 144.0, 144.5 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 146.6, 147.7, 147.8, 148.5, 148.6 (C-OH), 150.0 (C-O-cam), 213.3 (cam CO) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 853, 873 ( $\gamma$  C-H arom.), 1204 ( $\nu$  S-O), 1292, 1362 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1485 ( $\delta$  C-H aliph.), 1602 ( $\delta$  C-H arom.), 1749 ( $\nu$  C=O), 2960 ( $\nu$  C-H aliph.), 3386 ( $\nu$  O-H) cm<sup>-1</sup>.

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z$  = 1211 [M + Na]<sup>+</sup>, 1227 [M + K]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>76</sub>H<sub>98</sub>O<sub>9</sub>S

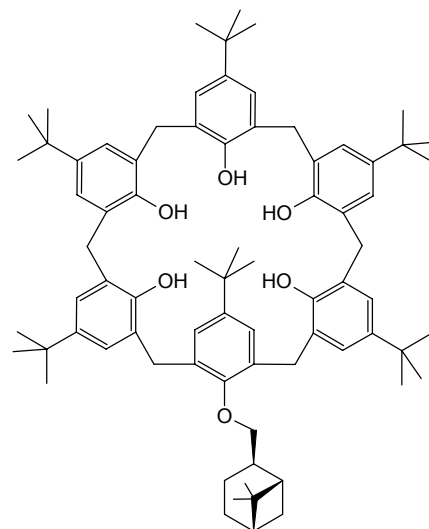
Ber.: C 76.86, H 8.32, S 2.70.

Gef.: C 76.95, H 8.56, S 2.43.

**Drehwert:**  $\alpha_D^{20}$  = + 9.1 ° (Chloroform, c = 14.8 mg/mL).

### 10.5.2 (1'R, 2'S, 5'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,40,41,42-pentahydroxy-37-(*cis*-myrtanyloxy)calix[6]aren (47)

2.92 g (3.00 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) und 960 mg (7.50 mmol) Kaliumtrimethylsilanolat wurden bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre in 50 mL tr. Tetrahydrofuran und 5 mL tr. Dimethylformamid 30 min gerührt. Nach rascher Zugabe von ca. 9 mmol (1*R*, 2*S*, 5*R*)-*cis*-Myrtanyltriflat (**27**) in 30 mL tr. Tetrahydrofuran bei 0 °C wurde 15 h gerührt, wobei sich die Lösung auf Raumtemp. erwärmte. Durch Zugabe von verd. Salzsäure wurde der Ansatz neutralisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 100 mL



Dichlormethan aufgenommen und gewaschen (50 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, 50 mL Wasser, 50 mL ges. Natriumchloridlösung). Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Der feste Rückstand mit öligem Anteil wurde mit Methanol behandelt und die entstandene Suspension filtriert. Der i. Vak. getrocknete Filterkuchen wurde dann seinerseits mit 200 mL *n*-Pentan behandelt und die Suspension filtriert. Nach

Einengen des Filtrates bis zur Trockne konnte das Rohprodukt mit einem Chromatotron chromatographisch gereinigt werden (AlOx, 2 mm, Cyclohexan). Das Produkt wurde aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert. Man erhielt eine farblose kristalline Substanz.

**Ausb.:** 85 mg (3 %).

**Smp.:** 195 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C):**  $\delta$  = 0.95 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.7 Hz, 1 H, myr H), 1.22 (s, 3 H, myr CH<sub>3</sub>), 1.24 (s, 3 H, myr CH<sub>3</sub>), 1.31 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.33 – 1.37 [s, 45 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.57 – 3.20 (m, 8 H, myr H), 3.37 – 3.71 (m, 5 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar, O-CH<sub>2</sub>), 3.90 – 4.54 (m, 9 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 7.08 (br. s, 1 H, Ar-H), 7.12 (br. s, 1 H, Ar-H), 7.15 – 7.26 (m, 10 H, Ar-H), 8.88 (br. s, 1 H, OH), 9.12 (br. s, 1 H, OH), 9.95 – 10.34 (m, 3 H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C, ausgewählte Signale<sup>[g]</sup>):**  $\delta$  = 19.37 (myr C-3), 23.61 (myr C-8), 26.29 (myr C-7), 26.35 (myr C-4), 28.33 (myr C-9), 31.39, 31.58, 31.71, [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.91, 33.03, 33.48, 33.96, 34.02, 34.07, 34.25 [Ar-CH<sub>2</sub>-Ar, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 38.85 (myr C-6), 42.03 (myr C-5), 42.47 (myr C-1), 43.96 (myr C-2), 81.20 (myr C-10), 126.04, 126.11, 126.33, 126.61, 126.72, 126.93, 127.12, 127.23, 127.36, 127.73, 128.05, 128.13, 132.55, 132.61 (arom. CH, arom. C-CH<sub>2</sub>), 143.12, 143.21, 143.94, 143.99, 144.59, 144.69, 146.94, 147.60, 147.81, 148.81, 149.47, 149.62, 149.67, 149.72, 149.78, 149.96, 149.99, 150.12, 150.20 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C-OH, C-O-CH<sub>2</sub>] ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 870 ( $\gamma$  C-H arom.), 1203 ( $\nu$  C-OH), 1291, 1362 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1484 ( $\delta$  C-H aliph.), 2960 ( $\nu$  C-H aliph.), 3315 ( $\nu$  O-H) cm<sup>-1</sup>.

**MS (MALDI-TOF):** m/z = 1132 [M + Na]<sup>+</sup>, 1148 [M + K]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>76</sub>H<sub>100</sub>O<sub>6</sub> · 0.2 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>                      Ber.: C 82.46, H 9.40.

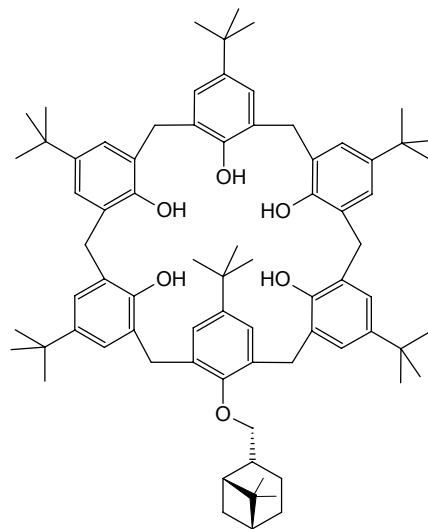
Gef.: C 82.69, H 9.53.

**Drehwert:**  $\alpha_D^{20}$  = - 0.2 ° (Dichlormethan, c = 13 mg/mL).

[g] Wegen des hohen Signal/Rausch-Verhältnisses konnte nur eine Auswahl von Signalen ausgewertet werden. Die Zuordnung der Myrtanylsignale erfolgte durch Vergleich mit **39**.

### 10.5.3 (1'R, 2'R, 5'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,40,41,42-pentahydroxy-37-(*trans*-myrtanyloxy)calix[6]aren (49)

1.26 g (1.30 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) und 792 mg (6.49 mmol) Kalium-*tert*-butylat wurden bei Raumtemp. unter Argonatmosphäre in 50 mL tr. Tetrahydrofuran und 5 mL tr. Dimethylformamid 10 min gerührt. Nach langsamer Zugabe von 1.00 g (3.25 mmol) (1*R*, 2*R*, 5*R*)-*trans*-Myrtanylitosylat (**38**) in 30 mL tr. Tetrahydrofuran wurde 15 h gerührt. Durch Zugabe von verd. Salzsäure wurde der Ansatz neutralisiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit ca. 50 mL Dichlormethan aufgenommen und gewaschen (30 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung, 30 mL Wasser, 30 mL ges. Natriumchloridlösung). Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 0.04 – 0.063 mm, Cyclohexan/Dichlormethan 1:1). Die erste Fraktion enthielt das Produkt, welches aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert wurde. Man erhielt eine farblose kristalline Substanz.



**Ausb.:** 269 mg (19 %).

**Smp.:** 208 – 215 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)<sup>[h]</sup>:** δ = 1.03 (s, 3 H, myr 9-*H*), 1.15 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.21 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.27 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.282 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.286 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.33 (s, 3 H, myr 8-*H*), 1.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.9 Hz, 1 H, myr 7-*H*<sub>a</sub>), 1.76 – 1.88 (m, 1 H, myr 3-*H*<sub>a</sub>), 1.90 – 1.96 (m, 1 H, myr 4-*H*<sub>a</sub>), 1.97 – 2.10 (m, 3 H, myr 3-*H*<sub>b</sub>, 4-*H*<sub>b</sub>, 5-*H*), 2.18 – 2.22 (m, 1 H, myr 1-*H*), 2.10 – 2.28 (m, 1 H, myr 7-*H*<sub>b</sub>), 2.76 – 2.85 (m, 1 H, myr 2-*H*), 3.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz, 1 H, Ar-C<sup>a</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.41 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.7 Hz, 1 H, Ar-C<sup>b</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.5 Hz, 1 H, Ar-C<sup>c</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.49 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.4 Hz, 1 H, Ar-C<sup>d</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.54 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.3 Hz, 1 H, Ar-C<sup>e</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.56 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.0 Hz, 1 H, Ar-C<sup>f</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.91 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 9.0

[h] Die Calixaren-CH<sub>2</sub>-Gruppen sind mit den Buchstaben a-f gekennzeichnet, damit schneller erkannt wird, welche Dubletts zusammengehören und welches das entsprechende C-Atom ist. Diese Bezeichnung ist nicht identisch mit der Kennzeichnung der Phenoleinheiten mit A-F.

Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 1 H, myr 10- $H_a$ ), 3.94 (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 9.0$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 1 H, myr 10- $H_b$ ), 4.02 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.7$  Hz, 1 H, Ar- $C^bH_2$ -Ar), 4.04 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.9$  Hz, 1 H, Ar- $C^aH_2$ -Ar), 4.24 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.0$  Hz, 1 H, Ar- $C^fH_2$ -Ar), 4.26 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.3$  Hz, 1 H, Ar- $C^eH_2$ -Ar), 4.32 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.5$  Hz, 1 H, Ar- $C^cH_2$ -Ar), 4.41 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.4$  Hz, 1 H, Ar- $C^dH_2$ -Ar), 7.00 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1 H, arom. CH), 7.02 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1 H, arom. CH), 7.09 (s, 2 H, arom. CH), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1 H, arom. CH), 7.12 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1 H, arom. CH), 7.13 – 7.16 (m, 6 H, arom. CH), 8.96 (s, 1 H, OH), 9.19 (s, 1 H, OH), 9.95 (br. s, 1 H, OH), 10.04 (br. s, 1 H, OH), 10.18 (br. s, 1 H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 18.9$  (myr C-3), 20.2 (myr C-9), 24.1 (myr C-7), 24.3 (myr C-4), 26.8 (myr C-8), 31.3, 31.4, 31.6, 31.6, 31.7, 31.7 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.5 (Ar- $C^dH_2$ -Ar), 32.6 (Ar- $C^cH_2$ -Ar), 32.7 (Ar- $C^eH_2$ -Ar), 32.7 (Ar- $C^fH_2$ -Ar), 33.3 (Ar- $C^bH_2$ -Ar), 33.4 (Ar- $C^aH_2$ -Ar), 33.9, 33.9, 34.0, 34.0, 34.1, 34.3 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 36.1 (myr C-2), 39.6 (myr C-6), 41.1 (myr C-5), 43.0 (myr C-1), 81.0 (myr C-10), 125.5, 125.6, 125.7, 125.8, 125.9, 125.95, 125.95, 126.0, 126.05, 126.1, 126.2, 126.3 (arom. CH), 126.7, 126.7, 126.8, 126.8, 126.9, 127.1, 127.5, 127.6, 127.7, 127.9, 132.3, 132.5 (arom. C- $\text{CH}_2$ ), 142.9, 143.0, 143.6, 143.7, 144.4 [ $\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 146.6 (C-OH), 147.7 [ $\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 148.2, 148.3, 149.5, 149.6, 149.6 (C-OH, C-O- $\text{CH}_2$ ) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 871$  ( $\gamma$  C-H arom.), 1203 ( $\nu$  C-OH), 1292, 1362 [ $\delta$   $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1484 ( $\delta$  C-H aliph.), 2959 ( $\nu$  C-H aliph.), 3318 ( $\nu$  O-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z = 1132$  [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ , 1148 [ $\text{M} + \text{K}$ ] $^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{76}\text{H}_{100}\text{O}_6 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_{12}$  Ber.: C 82.39, H 9.28.

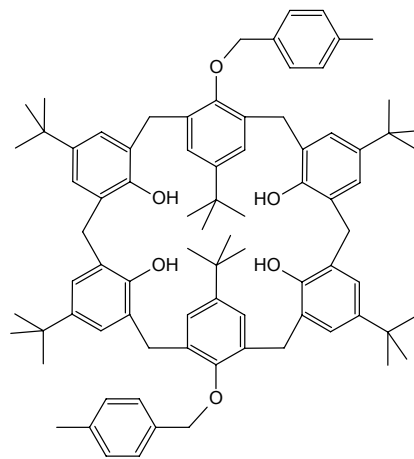
Gef.: C 82.25, H 9.43.

**Drehwert:**  $\alpha_D^{20} = -3.2^\circ$  (Dichlormethan,  $c = 14.5$  mg/mL).

## 10.6 A,D-Disubstituierte Calix[6]arene

### 10.6.1 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis(*p*-methylbenzyloxy)calix[6]aren (51)

Zu einer Suspension aus 3.00 g (3.08 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) in 150 mL tr. Tetrahydrofuran und 15 mL trockenem Dimethylformamid wurden bei 0 °C unter Argonatmosphäre 2.07 g (18.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat gegeben. Die Mischung wurde 30 min bei Raumtemp. gerührt, wobei sich der Feststoff vollständig löste. Zu der schwarzen Lösung wurden langsam 1.70 g (9.24 mmol) *p*-Methylbenzylbromid in 50 mL tr. Tetrahydrofuran getropft. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wurde 5 h unter Rückfluß erhitzt. Zu dem Ansatz wurden dann 20 mL 1 M Salzsäure gegeben. Nach weitgehender Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand abfiltriert und der Filterkuchen mit ca. 50 mL Methanol gewaschen und getrocknet. Umkristallisieren aus Chloroform/Methanol ergab das farblose, kristalline Produkt.



**Ausb.:** 1.81 g (50 %)

Lit.<sup>[98]</sup>: 83 %.

**Smp.:** 280 °C

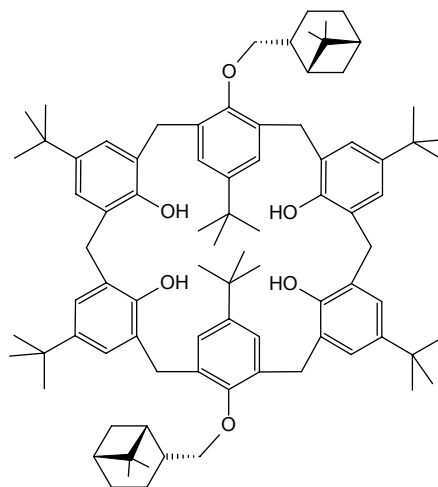
Lit.<sup>[98]</sup>: 280 - 281 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 0.98 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.24 [s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.33 (s, 6 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.53 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.8 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.58 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.2 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.92 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.2 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.25 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.8 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.05 (s, 4 H, Ar-O-CH<sub>2</sub>-Ar), 6.82 (s, 4 H, arom. CH), 7.04 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, 4 H, arom. CH), 7.08 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, 4 H, arom. CH), 7.18 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 4 H, arom. CH'), 7.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 4 H, arom. CH'), 7.91 (br. s, 4 H, OH) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 803, 872 (γ C-H arom.), 1118 (ν C-O), 1204 (ν C-OH), 1362 [δ C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1483 (δ C-H aliph.), 1654 (ν C=C arom.), 2867, 2958 (ν C-H aliph.), 3421 (ν O-H) cm<sup>-1</sup>.

### 10.6.2 (1'R, 2'R, 5'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis(*trans*-myrtanyloxy)calix[6]aren (50)

Unter Argonatmosphäre wurden 4.87 g (5.00 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) und 3.78 g (30.0 mmol) Kaliumtrimethylsilanolat in 80 mL tr. Tetrahydrofuran und 8 mL tr. Dimethylformamid bei Raumtemp. gerührt. Nach 15 min wurden 4.34 g (20.0 mmol) (1*R*, 2*R*, 5*R*)-*trans*-Myrtanyl bromid (**36**) zugegeben und zum Rückfluß erhitzt. Der Fortlauf der Reaktion wurde per HPLC kontrolliert (RP-18, Dichlormethan/Methanol 1:4). Nach 3 d wurden dem Ansatz erneut 3.00 g (23.8 mmol) Kaliumtrimethylsilanolat hinzugefügt. Nach 5 d war laut



HPLC kein Calixarenedukt mehr vorhanden. Der Ansatz wurde durch Zugabe von 1 M Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der feste Rückstand wurde mit 150 mL Methanol behandelt und der dabei nicht in Lösung gehende Teil durch Filtration abgetrennt. Der Filterkuchen wurde nach Trocknen mit ca. 150 mL *n*-Pentan aufgenommen und erneut vom Unlöslichen abfiltriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingeeengt und das Rohprodukt durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, 0.04 – 0.063 mm, Cyclohexan/Dichlormethan 3:1) gereinigt. Die erste Fraktion bestand aus nicht umgesetztem *trans*-Myrtanyl bromid, die zweite Fraktion aus dem farblosen kristallinen Produkt.

**Ausb.:** 498 mg (8 %).

**Smp.:** ab 160 °C Sintern, ab 250 °C Zers.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.60 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 10.1 Hz, 2 H, myr 7-*H*<sub>a</sub>), 0.70 - 0.80 (m, 2 H, myr 4-*H*<sub>a</sub>), 0.75 (s, 6 H, myr 9-*H*), 0.83 – 0.95 (m, 2 H, myr 3-*H*<sub>a</sub>), 1.02 (s, 6 H, myr 8-*H*), 1.10 – 1.20 (m, 2 H, myr 4-*H*<sub>b</sub>), 1.21 [s, 18 H, 5-*C*(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 23-*C*(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.22 [s, 18 H, 17-*C*(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 35-*C*(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.26 [s, 18 H, 11-*C*(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 29-*C*(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.45 – 1.52 (m, 2 H, myr 5-*H*), 1.55 – 1.68 (m, 4 H, myr 3-*H*<sub>b</sub>, 7-*H*<sub>b</sub>), 1.80 – 1.85 (m, 2 H, 1-*H*), 2.52 – 2.61 (m, 2 H, myr 2-*H*), 3.59 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 15.4 Hz, 2 H, 14-*H*, 32-*H*), 3.62 – 3.75 (m, 4 H, myr 10-*H*<sub>a,b</sub>), 3.86 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 4.4 Hz, 4 H, 2-*H*, 20-*H*), 3.90 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.8 Hz, 4 H, 8-*H*, 26-*H*), 4.06 (d, <sup>2</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 15.4 Hz, 2 H, 14-*H*, 32-*H*), 6.90 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2 H, 4-*H*, 22-*H*), 7.02 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2 H, 12-*H*, 30-*H*), 7.05 (d, <sup>4</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2 H, 16-*H*, 34-*H*), 7.08 (d,



$^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 2 H, 6-*H*, 24-*H*), 7.09 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 2 H, 18-*H*, 36-*H*), 7.15 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 2 H, 10-*H*, 28-*H*), 9.09 (s, 2 H, 38-*OH*, 41-*OH*), 9.41 (s, 2 H, 39-*OH*, 42-*OH*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 17.52$  (myr C-3), 20.30 (myr C-9), 22.81 (myr C-7), 23.10 (myr C-4), 26.55 (myr C-8), 31.44 [17-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 35-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.53 [5-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 23-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.63 [11-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 29-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.46 (C-8, C-26), 32.75 (C-2, C-20), 33.29 (C-14, C-32), 33.95 [5-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 11-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 23-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 29-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.30 [17-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 35-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.95 (myr C-2), 39.09 (C-6), 40.96 (myr C-5), 41.66 (myr C-1), 78.92 (myr C-10), 124.97 (C-4, C-22), 125.60 (C-6, C-24), 125.74 (C-16, C-34), 125.90 (C-10, C-28), 126.25 (C-13, C-31), 126.34 (C-12, C-30), 126.59 (C-18, C-36), 126.74 (C-7, C-25), 127.05 (C-3, C-21), 127.29 (C-9, C-27), 131.93 (C-1, C-19), 132.64 (C-15, C-33), 142.18 (C-5, C-23), 142.62 (C-11, C-29), 147.77 (C-17, C-35), 149.29 (C-39, C-42), 149.52 (C-38, C-41), 150.56 (C-37, C-40) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 871$  ( $\gamma$  C-H arom.), 1202 ( $\nu$  C-OH), 1362 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1483 ( $\delta$  C-H aliph.), 1601 ( $\nu$  C=C arom.), 2953 ( $\nu$  C-H aliph.), 3321 ( $\nu$  O-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z = 1268$  [M + Na]<sup>+</sup>, 1284 [M + K]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>86</sub>H<sub>116</sub>O<sub>6</sub> · 2.5 H<sub>2</sub>O

Ber.: C 80.19, H 9.60.

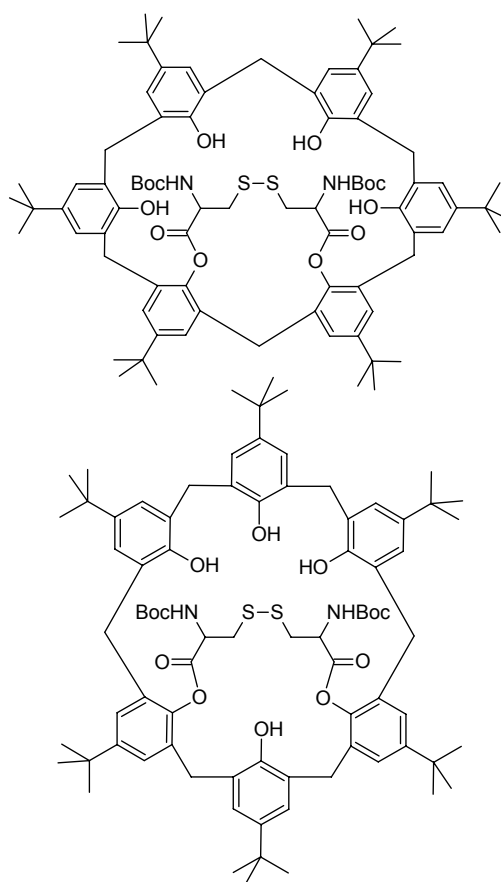
Gef.: C 80.19, H 9.61.

**Drehwert:**  $\alpha_{\text{D}}^{20} = +38.4$  ° (Dichlormethan,  $c = 22$  mg/mL).

## 10.7 Mit Cystin zum chiralen A,D-dialkylierten Calix[6]aren

### 10.7.1 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,40,41,42-tetrahydroxy-37,38-(*N,N'*-di-*tert*-butoxycarbonyl-L-cystinyloxy)calix[6]aren (**55**) und 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,40,41,42-tetrahydroxy-37,39-(*N,N'*-di-*tert*-butoxycarbonyl-L-cystinyloxy)calix[6]aren (**54**)

Zu 1.10 g (1.13 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) in 25 mL tr. Dichlormethan wurden nacheinander 501 mg (1.13 mmol) *N*-Boc-geschütztes Cystin **9**, 516 mg (2.49 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid und 31 mg (0.25 mmol) 4-Dimethylaminopyridin, gelöst in jeweils 5 mL tr. Dichlormethan, gegeben. Nach 15 h Rühren bei Raumtemp. wurde der entstandene farblose Feststoff abfiltriert und der Filterkuchen mit 30 mL Dichlormethan gewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand mit *n*-Pentan behandelt und vom Unlöslichen abfiltriert. Nach Einengen des Filtrates bis zur Trockne wurde der Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und die Lösung über eine kurze Kieselgelsäule mit Dichlormethan/Methanol 10:1 filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mit einem Chromatotron chromatographiert (Kieselgel, 2 mm, Eluens nacheinander Cyclohexan/Essigsäureethylester 15:1, 10:1 und 3:1). Es wurden vier Fraktionen isoliert, von denen die ersten beiden durch eine weitere Chromatographie mit Cyclohexan/Essigsäureethylester/Ethanol 400:20:1, 400:40:1 und 400:50:1 gereinigt wurden. Die zwei daraus hervorgehenden Produkte bestanden aus den Cystin-überbrückten Calix[6]arenen **54** und **55**, wobei nicht ermittelt werden konnte, um welche von beiden es sich bei Komponente a oder b handelt.



Komponente a:

**Ausb.:** 86 mg (6 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C):** δ = 0.99 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.30 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.32 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.34 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.35 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.37 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.41 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.50 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.13 – 3.69 (m, 9 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar, S-CH<sub>2</sub>), 3.82 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.8 Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.19 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.7 Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.23 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.8 Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.42 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.6 Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.3 Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.99 – 5.22 (m, 2 H, cys CH), 5.38 (br. d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> ≈ 7 Hz, 1 H, NH), 5.92 (br. s, 1 H, NH), 6.67 (br. s, 1 H, arom. CH), 6.96 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, arom. CH), 7.10 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, arom. CH), 7.12 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, arom. CH), 7.15 – 7.20 (m, 4 H, arom. CH, OH), 7.23 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2 H, arom. CH), 7.26 – 7.38 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 4 H, arom. CH, OH), 8.57 (br. s, 1 H, OH), 9.41 (br. s, 1 H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C, ausgewählte Signale<sup>[125]</sup>):** δ = 28.20, 28.22 [O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.88, 31.12, 31.39, 31.43 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.36 (Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 33.71, 33.76, 33.80, 33.91, 34.23 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 41.91 (S-CH<sub>2</sub>), 52.71, 54.16 (cys CH), 74.06, 80.08 [O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 120.23, 124.52, 125.16, 125.65, 125.74, 125.79, 125.89, 126.36, 126.84 (arom. CH), 131.49, 132.18, 133.00, 143.68, 144.19, 147.46, 148.02, 148.13, 148.79, 149.15 (arom. C<sub>q</sub>), 151.48, 151.80, 154.53, 156.08 (C=O, arom. C-O), 169.46, 170.52 (CH-C=O) ppm.

**MS (MALDI-TOF):** m/z = 1378 [M + H]<sup>+</sup>, 1400 [M + Na]<sup>+</sup>, 1416 [M + K]<sup>+</sup>.

Komponente b:

**Ausb.:** 178 mg (11 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C):** 1.15 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.20 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.31 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.40 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.41 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.48 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.53 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.56 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.58 – 2.80 (m, 2 H, S-CH<sub>2</sub>), 3.18 – 3.92 (m, 10 H, S-CH<sub>2</sub>, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.10 – 4.48 (m, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.85 – 5.55 (m, 3 H, OH, cys CH), 5.93 (br. d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> ≈ 7 Hz, 1 H, NH), 6.18 (br. s, 1 H, NH), 6.46 (br. s, 1 H, OH), 6.69 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, arom. CH), 7.02 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, arom. CH), 7.09 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, arom. CH), 7.17 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, arom. CH), 7.19 – 7.25 (m, 2 H, arom. CH), 7.26 – 7.33 (m, 5 H, arom. CH), 7.49 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 1 H, arom. CH), 7.93 (br. s, 1 H, OH), 8.10 (br. s, 1 H, OH) ppm.

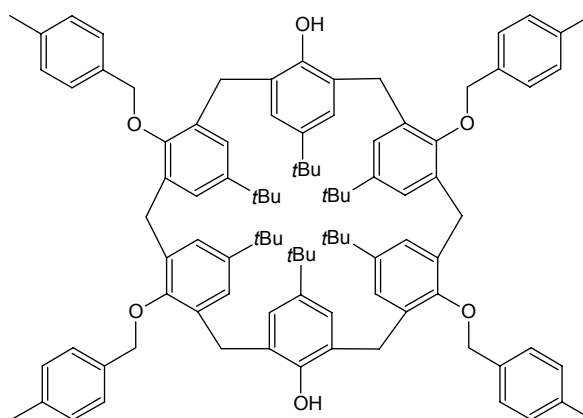
$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 75 °C, ausgewählte Signale<sup>[125]</sup>): 28.25, 28.35 [O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.16, 31.08, 31.23, 31.27, 31.47 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.75, 33.78, 33.84, 34.24 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 53.58 (cys CH), 81.40 [O-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 120.23, 124.50, 125.16, 126.48, 126.71 (arom. CH), 142.17, 142.53, 142.88, 143.08, 143.16, 145.09, 147.79, 147.99, 149.68, 149.90 (arom. C<sub>q</sub>), 154.97, 156.01, 156.26 (C=O, arom. C-O), 170.28 (CH-C=O) ppm.

MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1378$  [M + H]<sup>+</sup>, 1400 [M + Na]<sup>+</sup>, 1416 [M + K]<sup>+</sup>.

## 10.8 Mehrfach substituierte Calix[6]arene

### 10.8.1 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-39,42-dihydroxy-37,38,40,41-tetrakis-(*p*-methylbenzyloxy)calix[6]aren (56)

Zu einer Suspension aus 480 mg (12.0 mmol) Natriumhydrid (60 proz. Natriumhydrid in Öl Dispersion, dreimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen) in 100 mL tr. Tetrahydrofuran und 10 mL tr. Dimethylformamid wurden 970 mg (1.00 mmol) *p*-*tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) gegeben. Nach 40 min Rühren bei Raumtemp. wurden zu der schwach gelben Suspension



1.11 g (6.00 mmol) *p*-Methylbenzylbromid in 30 mL tr. Tetrahydrofuran langsam getropft. Der Ansatz wurde 7 h bei Raumtemp. gerührt und die Reaktion anschließend durch Zugabe von 50 mL 0.2 M Salzsäure gestoppt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit ca. 100 mL Wasser aufgenommen und vom Unlöslichen abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit 30 mL Methanol gewaschen und getrocknet. Nach Umkristallisieren aus Dichlormethan/ Methanol wurde ein farbloses, kristallines Produkt erhalten.

**Ausb.:** 851 mg (61 %)

Lit.<sup>[95]</sup>: 79 %.

**Smp.:** 261 °C

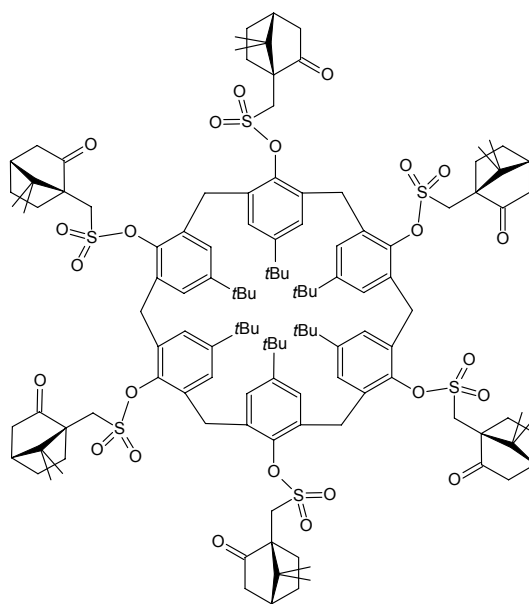
Lit.<sup>[95]</sup>: 268 – 269 °C.

$^1\text{H}$ -NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta = 0.60$  [s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.23 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 2.36 (s, 12 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.66 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.0$  Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.99 (s, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.17 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$  Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.0 – 5.1 (m, 8 H, O-CH<sub>2</sub>-Ar), 6.23 (br. s, 4 H,

arom. *CH*), 7.01 (s, 2 H, *OH*), 7.02 (s, 4 H, arom. *CH*), 7.21 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 8 H, arom. *CH*), 7.31 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 4 H, arom. *CH*), 7.51 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 8 H, arom. *CH*) ppm. Singulets geringer Intensität bei 1.34, 1.28, 1.25, 1.00, 0.90 und 0.75 ppm weisen auf die Existenz anderer Konformere hin, die auch in der Literatur nicht weiter untersucht wurden.

### 10.8.2 (1'S, 4'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37,38,39,40,41,42-hexakis(campher-10-sulfonyloxy)calix[6]aren (46)

Unter Argonatmosphäre wurden bei 90 °C 2.32 g (9.25 mmol) (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) und 4.0 mL (29 mmol) Triethylamin in eine Lösung aus 500 mg (514  $\mu\text{mol}$ ) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (**3**) in 40 mL tr. Toluol gegeben. Nach 2 h Rühren bei 90 °C und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand in 50 mL Dichlormethan aufgenommen und nacheinander mit je ca. 30 mL 1 M Salzsäure, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über



Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 0.04 – 0.063 mm). Anfangs wurde als Laufmittel reines Dichlormethan verwendet, bevor kleine Mengen Essigsäureethylester zugesetzt wurden. Die erste Fraktion bestand aus dem sechsfach sulfonierten Calix[6]aren **46**, welches noch aus Dichlormethan/Methanol umkristallisiert wurde. Nachfolgende Fraktionen bestanden laut MALDI-MS aus Isomeren mehrfach sulfonierter Calix[6]arene, welche wegen zu geringer Ausbeute nicht weiter analysiert wurden.

**Ausb.:** 859 mg (74 %).

**Smp.:** > 290 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 75 °C):**  $\delta = 1.01$  (s, 18 H, cam  $\text{CH}_3$ ), 1.04 [br. s, 54 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.23 (s, 18 H, cam  $\text{CH}_3$ ), 1.35 – 2.69 (m, 42 H, cam *H*), 3.53 (br. d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.6$  Hz,

6 H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.00 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.6 Hz, 6 H, SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 4.33 (br. s, 12 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 7.07 (br. s, 12 H, arom. CH) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C): δ = 19.5, 19.7 (cam CH<sub>3</sub>), 25.4, 26.8 (cam CH<sub>2</sub>), 31.1 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], ca. 32 (br., Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 33.9 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 42.3 (CO-CH<sub>2</sub>), 43.1 (cam CH), 47.8 [cam C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 49.1 (SO<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 58.2 (cam C<sub>q</sub>-CO), 127.2 (arom. CH), 134.1 (arom. C<sub>q</sub>), 142.9 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 149.6 (C-OSO<sub>2</sub>), 212.6 (cam CO) ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 838 ( $\gamma$  C-H arom.), 1154 ( $\nu$  C-O), 1189 ( $\nu$  S-O), 1358 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1675 ( $\delta$  C-H arom.), 1749 ( $\nu$  C=O), 2960 ( $\nu$  C-H aliph.) cm<sup>-1</sup>.

MS (MALDI-TOF): m/z = 2280 [M + Na]<sup>+</sup>, 2296 [M + K]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse: C<sub>126</sub>H<sub>168</sub>O<sub>24</sub>S<sub>6</sub> · 2 (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NCHO · 2 H<sub>2</sub>O

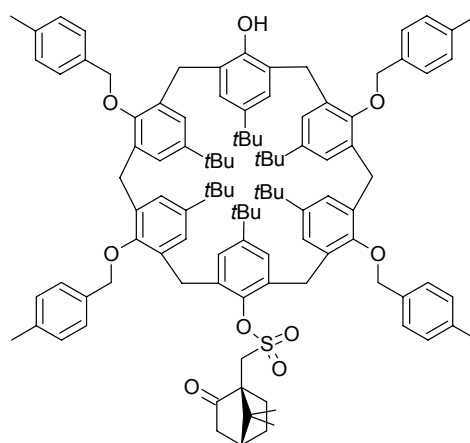
Ber.: C 64.94, H 7.68, N 1.15, S 7.88.

Gef.: C 65.00, H 7.54, N 1.06, S 7.67.

Drehwert:  $\alpha_D^{20}$  = +19.4 ° (Chloroform, c = 14.8 mg/mL).

### 10.8.3 (1'S, 4'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-tert-butyl-39-(campher-10-sulfonyloxy)-42-hydroxy-37,38,40,41-tetrakis(p-methylbenzyloxy)calix[6]aren (58)

Unter Argonatmosphäre wurden bei 90 °C 1.29 g (5.14 mmol) (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (44) und 4.0 mL Triethylamin in eine Lösung aus 595 mg (428  $\mu$ mol) des vierfach benzylierten Calix[6]arens 56 in 30 mL tr. Toluol gegeben. Die Mischung wurde 15 h bei 90 °C gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in 100 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Nach Trocknen der



org. Phase über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt mit Dichlormethan/Methanol 10:1 über eine kurze Kieselgelsäule filtriert und anschließend mit einem Chromatotron (Kieselgel, 4 mm, Dichlormethan/Cyclohexan 1:1)

chromatographiert. Die erste Fraktion bestand aus nicht umgesetztem Calixaren und die zweite aus dem farblosen kristallinen Produkt.

**Ausb.:** 210 mg (31 %).

**Smp.:** 154 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 0.35 – 1.48 [m, 61 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, cam-CH<sub>3</sub>, cam-H], 1.57 – 1.68 (m, 1 H, cam-H), 2.30 – 2.65 (m, 17 H, PMB-CH<sub>3</sub>, cam-H), 3.02 – 5.17 (m, 22 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar, CH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, OCH<sub>2</sub>), 5.75 – 7.82 (m, 29 H, arom. CH, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, ausgewählte Signale<sup>[125]</sup>):**  $\delta$  = 19.70, 19.96 (cam CH<sub>3</sub>), 21.33, 25.89, 26.85 (cam CH<sub>2</sub>), 31.16, 31.34, 31.68, 31.78 [PMB CH<sub>3</sub>, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.94, 34.06, 34.22, 34.49 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 42.47, 43.51, 47.70 [cam CH, cam C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 126.54, 127.66, 128.06, 128.57, 128.79, 129.04, 129.13 (arom. CH), 133.03, 133.99, 141.78, 148.55, 151.02 (arom.) ppm.

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z$  = 1626 [M + Na]<sup>+</sup>, 1642 [M + K]<sup>+</sup>.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 802, 842 ( $\gamma$  C-H arom.), 1191 ( $\nu$  S-O), 1361 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1480 ( $\delta$  C-H aliph.), 1750 ( $\nu$  C=O), 2956 ( $\nu$  C-H aliph.), 3410 ( $\nu$  O-H) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>108</sub>H<sub>130</sub>O<sub>9</sub>S · 1.5 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>      Ber.: C 81.18, H 8.59, S 1.86.

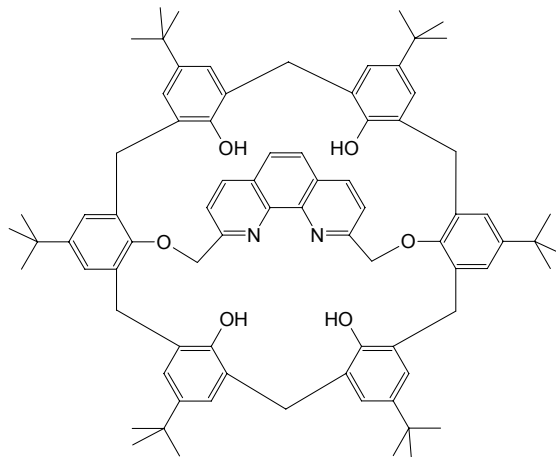
Gef.: C 81.31, H 8.27, S 1.54.

**Drehwert:**  $\alpha_D^{20}$  = + 0.6 ° (Dichlormethan, c = 10 mg/mL).

## 10.9 Überbrückungsreaktionen

### 10.9.1 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (59)

Unter Argonatmosphäre wurden zu einer Suspension aus 2.42 g (2.49 mmol) *p-tert*-Butylcalix[6]aren (3) in 250 mL tr. Tetrahydrofuran und 25 mL tr. Dimethylformamid 8.00 g (58.0 mmol) Kaliumcarbonat gegeben und 30 min zum Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden 1.00 g (2.74 mmol) 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (6) in 50 mL tr. Tetrahydrofuran langsam zutropft und der Ansatz 15 h gerührt. Durch Zugabe von 0.5 M Salzsäure wurde die Mischung neutralisiert. Nach weitgehender Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit 200 mL Dichlormethan aufgenommen, die org. Phase mit 50 mL Wasser und 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. führte zum Rohprodukt, welches säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel 0.04 – 0.063 mm, Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1). Umkristallisieren aus Dichlormethan/Acetonitril führte zum farblosen, amorphen Produkt.



**Ausb.:** 1.82 g (62 %)

Lit.<sup>[69, 104]</sup>: 38 %.

**Smp.:** 260 °C (Zers.)

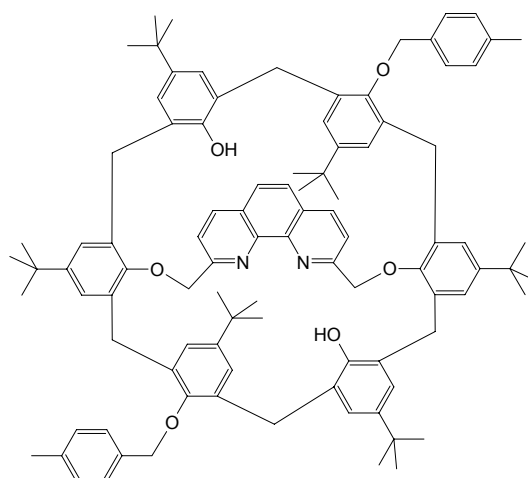
Lit.<sup>[69, 104]</sup>: 259 - 262 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):**  $\delta$  = 1.10 [s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.15 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.55 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.3 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.57 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.8 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.84 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.8 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.2 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.53 (s, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.87 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 4 H, arom. CH), 6.96 (s, 4 H, arom. CH), 6.98 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, 4 H, arom. CH), 7.69 (br. s, 4 H, OH), 7.74 (s, 2 H, phen 5-H, 6-H), 7.81 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, phen 3-H, 8-H), 8.23 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, phen 4-H, 7-H) ppm.



**10.9.2 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-39,42-dihydroxy-38,41-bis(*p*-methylbenzyl-oxy)-37,40-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (60)**

Zu einer Suspension aus 314 mg (7.86 mmol) Natriumhydrid (60 proz. Natriumhydrid in Öl-Dispersion, dreimal mit 5 mL *n*-Pentan gewaschen) in 130 mL tr. Tetrahydrofuran und 13 mL tr. Dimethylformamid wurden 1.16 g (982  $\mu$ mol) des Calix[6]arens **51** gegeben. Nach 45 min Rühren bei Raumtemp. wurden zu der schwach gelben Suspension innerhalb von 50 min 539 mg (1.47 mmol) 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) in 50 mL tr. Tetrahydrofuran getropft.



Nach 18 h Rühren wurden 20 mL 0.2 M Salzsäure zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde mit 100 mL Chloroform aufgenommen und die Lösung zweimal mit ca. 30 mL Wasser gewaschen, wobei die org. Phase jedesmal durch Zentrifugieren abgetrennt werden mußte. Die wäßr. Phasen wurden mit ca. 50 mL Chloroform extrahiert und die vereinigte Chloroformphase über Magnesiumsulfat getrocknet. Das nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. erhaltene braune Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 0.04 – 0.063 mm, Cyclohexan/Essigsäureethylester 8:1,  $R_f = 0.24$ ). Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol führte zum farblosen, kristallinen Produkt.

**Ausb.:** 448 mg (33 %).

**Smp.:** 252 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 60 °C):**  $\delta = 0.56$  [s, 18 H, 17- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 35- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 0.94 [s, 18 H, 5- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 23- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.35 [s, 18 H, 11- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ , 29- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 2.22 (s, 6 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.28 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.9$  Hz, 2 H, 8-*H*, 26-*H*), 3.38 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 16.1$  Hz, 2 H, 14-*H*, 32-*H*), 3.70 (br. d,  $^2J_{\text{H,H}} \approx 12$  Hz, 2 H, O- $\text{CH}_2$ -Ar), 4.12 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.6$  Hz, 2 H, 2-*H*, 20-*H*), 4.18 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.7$  Hz, 2 H, 2-*H*, 20-*H*), 4.32 (br. d,  $^2J_{\text{H,H}} = 16.0$  Hz, 2 H, 14-*H*, 32-*H*), 4.39 (br. s, 2 H, 8-*H*, 26-*H*), 4.55 (br. s, 2 H, \*), 5.00 (br. d,  $^2J_{\text{H,H}} \approx 12$  Hz, 2 H, O- $\text{CH}_2$ -Ar), 5.79 (br. d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$  Hz, 2 H, \*), 6.35 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 2 H, 16-*H*, 34-*H*), 6.78 (m<sub>c</sub>, 6 H, 6-*H*, 24-*H*, PMB 3-*H*, 5-*H*), 6.93 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 4 H, PMB 2-*H*, 6-*H*), 7.07 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 2 H, 10-*H*, 28-*H*), 7.09 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 2 H, 12-*H*, 30-*H*), 7.12 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 2 H, 4-*H*,

22-*H*), 7.19 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 2 H, 18-*H*, 36-*H*), 7.74 (br. d,  $^3J_{\text{H,H}} \approx 8$  Hz, 2 H, phen 3-*H*, 8-*H*), 7.83 (br. s, 2 H, phen 5-*H*, 6-*H*), 8.25 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 2 H, phen 4-*H*, 7-*H*) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 60 °C)<sup>[i]</sup>**:  $\delta = 20.8$  (Ar- $\text{CH}_3$ ), 30.5 [17-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>, 35-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 30.7 (C-8, C-26), 30.8 [5-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>, 23-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 31.5 [11-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>, 29-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 31.6 (C-14, C-32), 33.2 [17-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>, 35-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 33.5 [11-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>, 29-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 33.7 [5-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>, 23-C( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>], 38.9 (C-2, C-20), 72.7 (O- $\text{CH}_2$ -Ar), 72.8 (O- $\text{CH}_2$ -phen), 119.7 (phen C-3, C-8), 124.4 (C-16, C-34), 125.0 (C-6, C-24), 125.6 (phen C-5, C-6), 125.7 (C-18, C-36), 125.8 (PMB C-2, C-6), 125.9 (C-4, C-22), 127.1 (C-12, C-30), 127.2 (C-10, C-28), 127.7 (\*), 127.8 (phen C-4a, C-6a), 128.1 (PMB C-3, C-5), 133.5 (C-7, C-25 #), 133.7 (C-9, C-27 #), 134.3 (C-15, C-33 #), 135.1 (PMB C-4), 136.0 (phen C-2, C-9), 136.5 (phen C-4, C-7), 141.3 (C-11, C-29), 144.7 (phen C-10a, C-10b), 145.1 (C-17, C-35), 146.5 (C-5, C-23), 150.6 (C-38, C-41), 152.3 (C-39, C-42), 153.4 (C-37, C-40) ppm.

**$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , - 30 °C)<sup>[j]</sup>**:  $\delta = 0.31$  [s, 9 H,  $\text{C}_k(\text{CH}_3)_3$ ], 0.54 [s, 9 H,  $\text{C}_k(\text{CH}_3)_3$ ], 0.90 [s, 9 H,  $\text{C}_j(\text{CH}_3)_3$ ], 0.93 [s, 9 H,  $\text{C}_j(\text{CH}_3)_3$ ], 1.26 [s, 9 H,  $\text{C}_i(\text{CH}_3)_3$ ], 1.27 [s, 9 H,  $\text{C}_i(\text{CH}_3)_3$ ], 2.21 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 2.23 (s, 3 H, Ar- $\text{CH}_3$ ), 3.11 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.9$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_z\text{HH-Ar}$ ), 3.16 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 17.0$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_q\text{HH-Ar}$ ), 3.27 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_v\text{HH-Ar}$ ), 3.33 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.9$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_t\text{HH-Ar}$ ), 3.40 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 16.8$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_w\text{HH-Ar}$ ), 3.73 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.5$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_u\text{HH-Ar}$ ), 3.81 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.9$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_z\text{HH-Ar}$ ), 3.86 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = \text{ca. } 12$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_s\text{HH-Ar}$ ), 3.99 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.4$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_y\text{HH-Ar}$ ), 4.01 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.6$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_x\text{HH-Ar}$ ), 4.06 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.4$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_y\text{HH-Ar}$ ), 4.08 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.6$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_x\text{HH-Ar}$ ), 4.16 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 16.7$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_w\text{HH-Ar}$ ), 4.33 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.4$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_v\text{HH-Ar}$ ), 4.67 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.1$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_u\text{HH-Ar}$ ), 4.73 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 16.2$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_t\text{HH-Ar}$ ), 5.04 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.9$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_s\text{HH-Ar}$ ), 5.12 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.5$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_r\text{HH-Ar}$ ), 5.63 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.8$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_r\text{HH-Ar}$ ), 5.82 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 16.2$  Hz, 1 H, Ar- $\text{C}_q\text{HH-Ar}$ ), 6.20 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1 H, Ar<sub>b</sub>-*H*), 6.28 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1 H, Ar<sub>a</sub>-*H*), 6.62 (s, 1 H, OH), 6.71 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 1 H, Ar<sub>e</sub>-*H*), 6.78 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$  Hz, 1 H, Ar<sub>d</sub>-*H*), 6.86 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 2 H, PMB Ar<sub>g</sub>-*H*), 6.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, 2 H, PMB Ar<sub>h</sub>-*H*), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 2 H, PMB Ar<sub>h</sub>-*H*), 7.00 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$  Hz, 2 H, PMB Ar<sub>g</sub>-*H*), 7.01 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 1 H, Ar<sub>f</sub>-*H*), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1 H,

[i] \* = kann nicht genau zugeordnet werden, # = können vertauscht sein. Die C-Atome 1, 3, 13, 19, 21 und 31 konnten nicht gefunden werden, überlagern sich wahrscheinlich mit anderen Signalen.

[j] Signale von Protonen mit gleichen Buchstabenindizes befinden sich am selben Aromaten, bzw. gehören der selben Methylengruppe an. Signale der *tert*-Butylgruppen mit gleichen Buchstabenindizes geben bei hoher Temperatur (60 °C) ein gemeinsames Signal.

Ar<sub>f</sub>-H), 7.06 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 1 H, Ar<sub>e</sub>-H), 7.09 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 1 H, Ar<sub>d</sub>-H), 7.10 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1 H, Ar<sub>c</sub>-H), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1 H, Ar<sub>c</sub>-H), 7.13 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1 H, Ar<sub>b</sub>-H), 7.20 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 1 H, Ar<sub>a</sub>-H), 7.47 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1 H, phen 8-H), 7.72 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 1 H, phen 6-H), 7.76 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Hz, 1 H, phen 5-H), 8.14 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1 H, phen 3-H), 8.14 (s, 1 H, OH), 8.22 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 1 H, phen 7-H), 8.32 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 1 H, phen 4-H) ppm.

**32·Kupfer-(I)-trifluormethansulfonat:**  $^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4/\text{CD}_3\text{CN}$  10:1, 60 °C)<sup>[k]</sup>:

$\delta = 0.40$  [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.90 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.23 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.93 (s, CH<sub>3</sub>CN), 2.26 (s, 6 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 3.40 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.7$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 3.63 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = \text{ca. } 16$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 3.95 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.8$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 4.07 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 16.6$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 4.09 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.2$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 4.12 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 15.3$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 4.66 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = \text{ca. } 11$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 4.67 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 16.2$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 4.75 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 11.1$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 5.76 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 16.2$  Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-x), 6.59 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 2 H, arom. CH), 6.84 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.01 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 4 H, arom. CH), 7.03 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.04 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.05 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.06 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 4 H, PMB arom. CH), 7.14 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.96 (s, 2 H, phen 5-H, 6-H), 8.07 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 2 H, phen 3-H, 8-H), 8.55 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 2 H, phen 4-H, 7-H) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 792, 854, 874$  ( $\delta$  C-H arom.), 1120 ( $\nu$  C-O), 1194 ( $\nu$  C-OH), 1361 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1458, 1478 ( $\delta$  C-H aliph.), 1557, 1595 ( $\nu$  C=C arom.), 2865, 2901, 2960 ( $\nu$  C-H aliph.), 3504 ( $\nu$  O-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z = 1281$  [M - PMB + H]<sup>+</sup>, 1386 [M + H]<sup>+</sup>, 1408 [M + Na], 1424 [M + K]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>96</sub>H<sub>108</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> · H<sub>2</sub>O

Ber.: C 82.13, H 7.90, N 2.00.

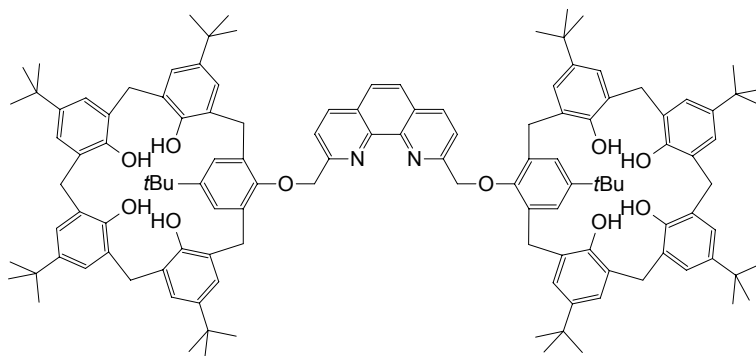
Gef.: C 82.48, H 8.15, N 2.01.

[k] Bei der Zuordnung der Signale der Methylenprotonen konnte nicht zwischen denen des Calixarenringes und denen der benzyliischen Methylenprotonen unterschieden werden, daher x = O, Ar.

## 10.10 Überbrückungsreaktionen mit Calix[5]- und Calix[8]aren

### 10.10.1 2,9-Bis(5,11,17,23,29-penta-*tert*-butyl-32,33,34,35-tetrahydrocalix[5]aren-31-yloxymethyl)-1,10-phenanthrolin (62)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 2.20 g (2.71 mmol) *p-tert*-Butylcalix[5]aren (2) und 2.65 g (8.15 mmol) Cäsiumcarbonat als Base in 300 mL tr. Aceton 1 h zum Rückfluß erhitzt. Dann wurden 490 mg (1.34 mmol) 2,9-



Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (6) in 100 mL tr. Aceton innerhalb von 30 min zuge-  
tropft und weitere 4 h zum Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. wurde der Ansatz mit 1 M Salz-  
säure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 200 mL  
Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 80 mL Wasser gewaschen. Dann wurde die  
wäßr. Phase einmal mit 50 mL Dichlormethan extrahiert und die vereinigten org. Phasen über  
Magnesiumsulfat getrocknet. Das i. Vak. zur Trockne eingeeengte Rohprodukt wurde mit  
Dichlormethan/Methanol (10:1) durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Anschließend er-  
folgte Chromatographie auf einem Chromatotron (Kieselgel, 4 mm). Anfangs bestand das  
Laufmittel aus Dichlormethan/Cyclohexan (1:1) bevor die Polarität durch Zugabe kleiner  
Mengen Essigsäureethylester erhöht wurde. Die einzige isolierte Fraktion bestand aus dem  
farblosen kristallinen Produkt.

**Ausb.:** 852 mg (34 %).

**Smp.:** 221 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 1.08 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.24 [s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.27 [s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.41 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.46 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.49 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.10 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.11 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.55 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.62 (s, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.12 (s, 4 H, arom. CH), 7.17 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 4 H, arom. CH), 7.18 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 4 H, arom. CH), 7.20 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 4 H, arom. CH), 7.21 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 4 H, arom. CH), 7.95 (s, 2 H, phen 5-*H*, 6-*H*), 8.06 (br. s, 8 H, OH), 8.58 (s, 4 H, phen 3-*H*, 4-*H*, 7-*H*, 8-*H*) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 30.5 (Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 31.2 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.4 (Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 31.5, 31.6 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 33.8, 33.9, 34.2 [ $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 77.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 121.4 (phen C-3, C-8), 125.3, 125.4, 125.7, 126.0, 126.3 (arom. C-H), 126.4 (arom.  $\text{C}_q$ ), 126.6 (phen C-5, C-6), 126.8, 127.0 (arom.  $\text{C}_q$ ), 128.6 (phen C-4a, C-6a), 132.1 (arom.  $\text{C}_q$ ), 137.8 (phen C-4, C-7), 142.7, 143.9 (arom.  $\text{C}_q$ ), 145.1 (phen C-10a, C-10b), 147.3, 147.5 (arom.  $\text{C}_q$ ), 147.6, 149.1 (C-OH), 150.2 (C- $\text{OCH}_2$ ), 157.9 (phen C-2, C-9) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 1203 ( $\nu$  C-OH), 1362 [ $\delta$   $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1484 ( $\delta$  C-H aliph.), 2960 ( $\nu$  C-H aliph.), 3423 ( $\nu$  O-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z$  = 1827 [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , 1849 [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ , 1865 [ $\text{M} + \text{K}$ ] $^+$ .

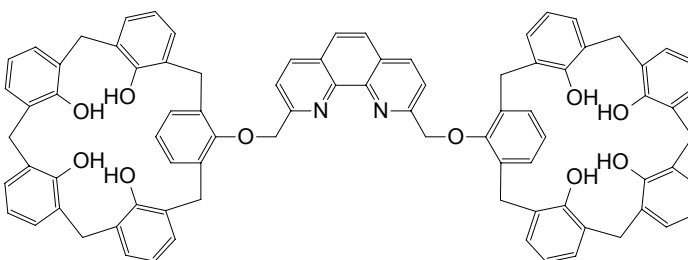
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{124}\text{H}_{148}\text{N}_2\text{O}_{10}$

Ber.: C 81.54, H 8.17, N 1.53.

Gef.: C 81.40, H 8.28, N 1.56.

### 10.10.2 2,9-Bis(32,33,34,35-tetrahydroxycalix[5]aren-31-yloxymethyl)-1,10-phenanthrolin (64)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 211 mg (398  $\mu\text{mol}$ ) Calix[5]aren (**5**) und 1.30 g (398 mmol) Cäsiumcarbonat als Base in 100 mL tr. Aceton 2 h zum Rückfluß erhitzt.



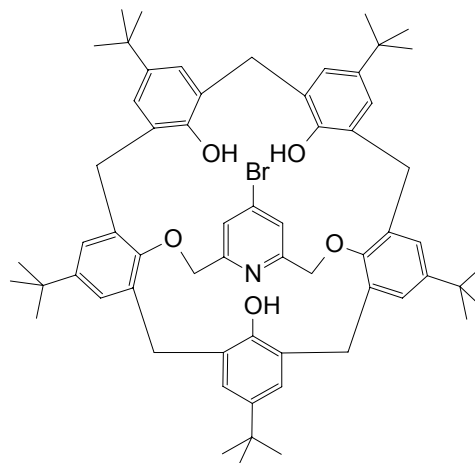
Dann wurden 160 mg (438  $\mu\text{mol}$ ) 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) in 50 mL tr. Aceton innerhalb von 30 min zugetropft und weitere 4 h zum Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. wurde der Ansatz mit 1 M Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 100 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Nach einmaliger Extraktion der wäßr. Phase mit 30 mL Dichlormethan wurden die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das i. Vak. zur Trockne eingegangene Rohprodukt wurde mit Dichlormethan/Methanol (10:1) durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Anschließend erfolgte Chromatographie auf einem Chromatron (Kieselgel, 2 mm) mit Dichlormethan aus Laufmittel. Die einzige isolierte Fraktion bestand aus dem farblosen kristallinen Produkt.

**Ausb.:** 6 mg (2 %).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 3.44 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.51 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.3 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.53 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.4 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.93 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.4 Hz, 2 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.07 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.61 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.3 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.42 (br. s, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 6.75 - 7.20 (m, 30 H, arom. CH), 7.91 (br. s, 2 H, phen 5-*H*, 6-*H*), 8.21 (br. d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, phen 3-*H*, 8-*H*), 8.48 (br. d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, phen 4-*H*, 7-*H*) ppm.

### 10.10.3 5,11,17,23,29-Penta-*tert*-butyl-32,34,35-trihydroxy-31,33-[4-bromopyridin-2,6-diylbis(methylenoxy)]calix[5]aren (66)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 466 mg (575 μmol) *p-tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) und 1.31 g (4.03 mmol) Cäsiumcarbonat als Base in 150 mL tr. Aceton 1.5 h zum Rückfluß erhitzt. Dann wurden 217 mg (632 μmol) 4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (**8**) in 30 mL tr. Aceton langsam zugetropft und weitere 6 h zum Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde i. Vak. zur Trockne eingeeengt und der schwach gelbe Rückstand in 40 mL 0.2 M Salzsäure aufgeschlämmt.



Die wäbr. Lösung wurde dreimal mit je 40 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen zweimal mit je 40 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das i. Vak. zur Trockne eingeeengte Rohprodukt wurde mit Dichlormethan/Methanol (10:1) als Laufmittel durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Die Isolierung der Einzelkomponenten erfolgte durch Chromatographie auf einem Chromatotron (Kieselgel, 2 mm). Mit Dichlormethan/Cyclohexan (1:1) als Laufmittel konnten zwei Fraktionen erhalten werden, von denen die unpolare Fraktion aus dem [2+1]-Produkt **67**, die polarere aus dem [1+1]-Produkt **66** bestand. Um die Reinheit zu erhöhen, wurde jede Fraktion erneut chromatographiert.

**Ausb.:** 65 mg (12 %).

**Smp.:** 190 – 210 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 0.99 [s, 9 H, 23-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.16 [s, 18 H, 5-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 11-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.40 [s, 18 H, 17-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 29-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.25 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz, 1 H, 8-*H*), 3.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.8 Hz, 2 H, 20-*H*, 26-*H*), 3.43 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.6 Hz, 2 H, 2-*H*, 14-*H*), 3.75 (br. s, 1 H, 8-*H*), 4.27 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz, 2 H, 2-*H*, 14-*H*), 5.00 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.6 Hz, 2 H, 20-*H*, 26-*H*), 5.04 (br. d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> ≈ 10 Hz, 2 H, O-CH<sub>2</sub>-Py), 5.75 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.6 Hz, 2 H, O-CH<sub>2</sub>-Py), 6.33 (br. s, 2 H, OH), 6.87 (br. s, 2 H, 22-*H*, 24-*H*), 6.98 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2 H, 6-*H*, 10-*H*), 7.09 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2 H, 4-*H*, 12-*H*), 7.38 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, 2 H, 18-*H*, 28-*H*), 7.40 (br. s, 2 H, 16-*H*, 30-*H*), 7.83 (br. s, 2 H, Py-*H*), 9.78 (br. s, 1 H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 30.4 (C-2, C-14), 31.0 [23-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.1 (C-8), 31.2 (C-20, C-26), 31.4 [17-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 29-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.5 [5-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 11-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.8 [5-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 11-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.9 [23-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.3 [17-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 29-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 73.3 (O-CH<sub>2</sub>-Py), 124.1 (C-22, C-24), 125.3 (C-4, C-12), 125.5 (C-6, C-10), 126.4 (C-16, C-30), 126.6 (Py C-3, C-5), 127.2 (C-7, C-9), 127.8 (C-3, C-13, C-18, C-28), 131.6 (C-21, C-25), 134.2 (C-1, C-15), 134.7 (Py C-4), 135.5 (C-19, C-27), 143.4 (C-5, C-11), 143.8 (C-23), 148.0 (C-17, C-29), 148.2 (C-32), 148.3 (C-34, C-35), 151.1 (C-31, C-33), 157.0 (Py C-2, C-6) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 873 (δ C-H arom.), 1200 (ν C-OH), 1362 [δ C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1482 (δ C-H aliph.), 1578 (ν C=C arom.), 2959 (ν C-H aliph.), 3421 (ν O-H) cm<sup>-1</sup>.

**MS (MALDI-TOF):** m/z = 994 [M + H]<sup>+</sup>, 1016 [M + Na]<sup>+</sup>, 1032 [M + K]<sup>+</sup>.

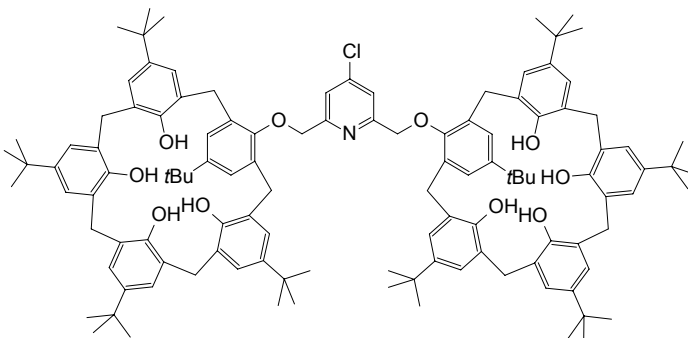
**Elementaranalyse:** C<sub>62</sub>H<sub>74</sub>BrNO<sub>5</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O

Ber.: C 74.30, H 7.54, N 1.40.

Gef.: C 74.12, H 7.68, N 1.40.

### 10.10.4 4-Chlor-2,6-bis(5,11,17,23,29-penta-*tert*-butyl-32,33,34,35-tetrahydrocalix[5]-aren-31-yloxymethyl)pyridin (67)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 1.01 g (1.25 mmol) *p-tert*-Butylcalix[5]aren (2) und 2.44 g (7.49 mmol) Cäsiumcarbonat als Base in einer Mischung aus 100 mL tr. Tetrahydrofuran und 10 mL tr. Dimethylformamid 1 h zum Rückfluß erhitzt. Dann wurden 516 mg



(1.50 mmol) 4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (8) in 70 mL tr. Tetrahydrofuran innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 3 h Rühren unter Rückfluß wurde der Ansatz bei Raumtemp. mit 1 M Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 80 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Nach einmaliger Extraktion der wäßr. Phase mit 30 mL Dichlormethan wurden die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das i. Vak. zur Trockne eingeeengte Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit Kieselgel (0.04 – 0.063 mm) und Chloroform als Laufmittel gereinigt. Es wurden zwei Fraktionen erhalten. Die unpolare Fraktion enthielt Ausgangsmaterial, die polarere hingegen das farblose kristalline Produkt.

**Ausb.:** 417 mg (34 %).

**Smp.:** 197 – 212 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 1.08 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.23 [s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.28 [s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.35 – 3.50 (m, 10 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.00 – 4.20 (m, 6 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.43 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.7 Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.34 (br. s, 4 H, OCH<sub>2</sub>), 7.14 (br. s, 4 H, arom. CH), 7.17 (br. s, 8 H, arom. CH), 7.19 (br. s, 8 H, arom. CH), 7.87 (br. s, 8 H, OH), 8.20 (s, 2 H, Py-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C)<sup>[1]</sup>:** δ = 29.9, 30.2, 30.3 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.6, 32.6, 32.9 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 73.0 (O-CH<sub>2</sub>), 124.3, 124.4, 124.4, 124.6, 124.6, 124.9 (arom. C-H), 125.2, 125.3,

[1] Einige Ar-CH<sub>2</sub>-Ar Signale wurden nicht gefunden, überlagern sich wahrscheinlich mit anderen Signalen.



125.5, 125.5, 125.8 (arom.  $C_q$ ), 131.2 (Py C-4), 141.9, 142.7 (arom.  $C_q$ ), 146.4 (C-OH), 146.8 (arom.  $C_q$ ), 147.7 (C-OH), 149.3 (C-OCH<sub>2</sub>), 156.9 (Py C-2,6) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 872 ( $\delta$  C-H arom.), 1203 ( $\nu$  C-OH), 1362 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1485 ( $\delta$  C-H aliph.), 1579 ( $\nu$  C=C arom.), 2960 ( $\nu$  C-H aliph.), 3384 ( $\nu$  O-H) cm<sup>-1</sup>.

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z$  = 1761 [M + H]<sup>+</sup>, 1784 [M + Na]<sup>+</sup>, 1799 [M + K]<sup>+</sup>.

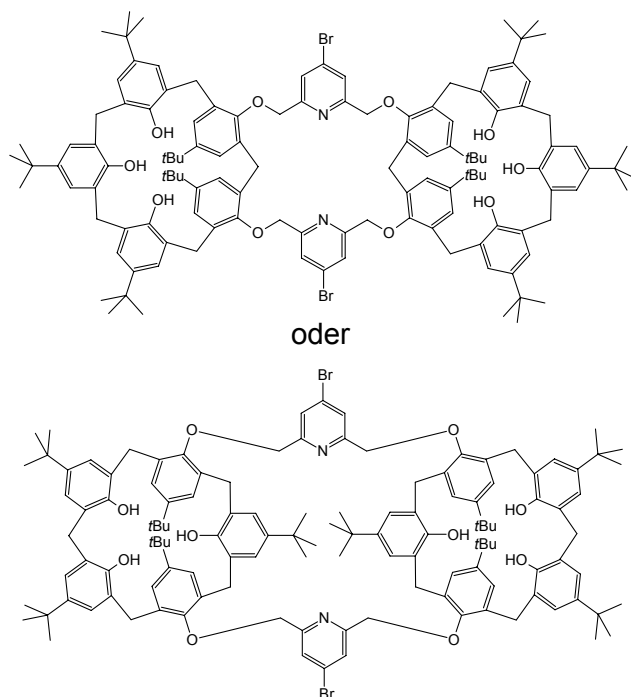
**Elementaranalyse:** C<sub>117</sub>H<sub>144</sub>ClNO<sub>10</sub> · C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> · H<sub>2</sub>O

Ber.: C 79.33, H 8.50, N 0.83.

Gef.: C 79.34, H 8.55, N 0.75.

### 10.10.5 1,5(31,32)-Di(*p*-*tert*-butylcalix[5]arena)-3,7(2,6)-di(4-brompyridina)octaphan 69 oder 1,5(31,33)-Di(*p*-*tert*-butylcalix[5]arena)-3,7(2,6)-di(4-brompyridina)- octaphan 70

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 400 mg (493  $\mu$ mol) *p*-*tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) und 221 mg (1.97 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 150 mL tr. Tetrahydrofuran 20 min gerührt. Dann wurden 186 mg (542  $\mu$ mol) 4-Brom-2,6-bis(brommethyl)pyridin (**8**) in 80 mL tr. Tetrahydrofuran innerhalb von 2 h zugetropft und 48 h bei Raumtemp. gerührt. Die trübe Lösung wurde dann mit 1 M Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 80 mL Chloroform aufgenommen und mit 30 mL



Wasser und 30 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das i. Vak. zur Trockne eingedampfte Rohprodukt durch Säulenchromatographie mit Kieselgel (0.04 – 0.063 mm) und Dichlormethan als Laufmittel gereinigt. Umkristallisieren aus Dichlormethan/Methanol führte zu einem farblosen kristallinen Produkt, welches laut <sup>1</sup>H-NMR aus mehreren Substanzen bestand. Nur das [2+2]-Produkt **70** oder

**70** konnte durch HPLC an einer RP-18 Säule mit Dichlormethan/Methanol als Laufmittel abgetrennt werden.

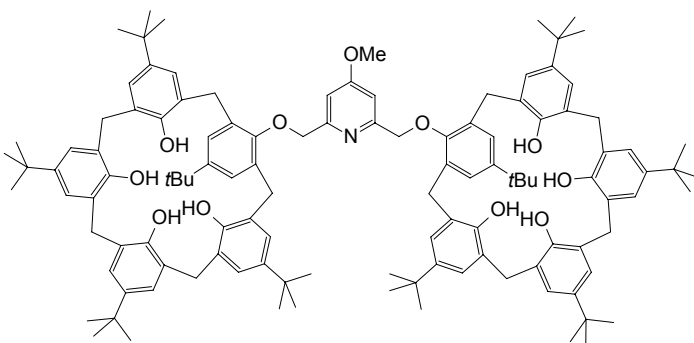
**Ausb.:** 6 mg (1 %, isoliert).

**$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta$  = 1.19 [s, 36 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.27 [s, 36 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.35 [s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.40 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 14.0 Hz, 2 H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 3.46 – 3.54 (m, 8 H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 4.13 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 14.0 Hz, 2 H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 4.40 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 13.5 Hz, 4 H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 4.52 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 13.5 Hz, 4 H, Ar- $\text{CH}_2$ -Ar), 5.31 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 13.7 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 5.42 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 13.7 Hz, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.18 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 2.4 Hz, 4 H, arom. CH), 7.25 (d,  $^2J_{\text{H,H}}$  = 2.4 Hz, 4 H, arom. CH), 7.31 (s, 4 H, arom. CH), 7.34 (s, 8 H, arom. CH), 7.74 (br. s, 4 H, OH), 7.89 (s, 2 H, OH), 9.16 (s, 4 H, Py-H) ppm.

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z$  = 1987  $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 2009  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ , 2025  $[\text{M} + \text{K}]^+$ .

#### 10.10.6 4-Methoxy-2,6-bis(5,11,17,23,29-penta-*tert*-butyl-32,33,34,35-tetrahydroxycalix[5]aren-31-yloxymethyl)pyridin (68)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 466 mg (575  $\mu\text{mol}$ ) *p-tert*-Butylcalix[5]aren (**2**) und 1.31 g (4.03 mmol) Cäsiumcarbonat als Base in 100 mL tr. Aceton 30 min gerührt. Dann wurden 186 mg (632  $\mu\text{mol}$ ) 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**7**) in 30 mL tr.



Aceton innerhalb von 10 min zugetropft und 5 h zum Rückfluß erhitzt. Bei Raumtemp. wurde der Ansatz mit 1 M Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 80 mL Chloroform aufgenommen und dreimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Dann wurde die wäßr. Phase einmal mit 30 mL Chloroform extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat und Filtration des i. Vak. zur Trockne eingengten Rohproduktes wurde der Rückstand mit Dichlormethan/Methanol (10:1) durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Anschließend erfolgte Chromatographie auf einem Chromato-

tron (Kieselgel, 2 mm). Anfangs bestand das Laufmittel aus Dichlormethan/ Cyclohexan (1:2), bevor die Polarität durch Zugabe kleiner Mengen Essigsäureethylesters erhöht wurde. Die einzige isolierte Fraktion bestand aus dem farblosen kristallinen Produkt.

**Ausb.:** 119 mg (20 %).

**Smp.:** 198 °C (Zers.).

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 54 °C):**  $\delta$  = 1.17 [s, 18 H, 29-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 29'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.31 [s, 36 H, 11-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 17-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 11'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 17'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.33 [s, 36 H, 5-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 23-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 5'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 23'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.45 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 4 H, 8-H, 20-H, 8'-H, 20'-H), 3.49 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz, 4 H, 2-H, 26-H, 2'-H, 26'-H), 3.50 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 2 H, 14-H, 14'-H), 4.12 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.0 Hz, 2 H, 14-H, 14'-H), 4.16 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.9 Hz, 4 H, 8-H, 20-H, 8'-H, 20'-H), 4.34 (s, 3 H, O-CH<sub>3</sub>), 4.52 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.7 Hz, 4 H, 2-H, 26-H, 2'-H, 26'-H), 5.44 (s, 4 H, O-CH<sub>2</sub>), 7.24 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, 8 H, 4-H, 12-H, 16-H, 24-H, 4'-H, 12'-H, 16'-H, 24'-H), 7.25 (s, 4 H, 28-H, 30-H, 28'-H, 30'-H), 7.27 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.5 Hz, 8 H, 6-H, 10-H, 18-H, 22-H, 6'-H, 10'-H, 18'-H, 22'-H), 7.71 (s, 2 H, Py-H), 7.8 - 8.3 (br. s, 8 H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 54 °C):**  $\delta$  = 31.0 [29-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 29'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 30.3 (C-2, C-26, C-2', C-26'), 31.1 (C-8, C-14, C-20, C-8', C-14', C-20'), 31.4 [5-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 23-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 5'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 23'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.3 [11-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 17-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 11'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 17'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.6 [5-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 11-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 17-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 23-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 5'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 11'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 17'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 23'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 33.9 [29-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 29'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 55.8 (O-CH<sub>3</sub>), 77.1 (O-CH<sub>2</sub>-Py), 107.5 (Py C-3, C-5), 125.5 (C-12, C-16, C-12', C-16'), 125.6 (C-28, C-30, C-28', C-30'), 125.2, 125.9 (C-4, C-6, C-22, C-24, C-4', C-6', C-22', C-24'), 126.1 (C-10, C-18, C-10', C-18'), 126.2 (C-3, C-25, C-3', C-25'), 126.3, 126.7, 127.1 (C-7, C-9, C-13, C-15, C-19, C-21, C-7', C-9', C-13', C-15', C-19', C-21'), 132.2 (C-1, C-27, C-1', C-27'), 142.8 (C-5, C-23, C-5', C-23'), 143.8 (C-11, C-17, C-11', C-17'), 147.3 (C-33, C-34, C-33', C-34'), 147.4 (C-29, C-29'), 148.6 (C-32, C-35, C-32', C-35'), 150.3 (C-31, C-31'), 158.0 (Py C-2, C-6), 168.0 (Py C-4) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 1203 (ν C-OH), 1362 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1486 ( $\delta$  C-H aliph.), 1604 (ν C=C arom.), 2960 (ν C-H aliph.), 3356 (ν O-H) cm<sup>-1</sup>.

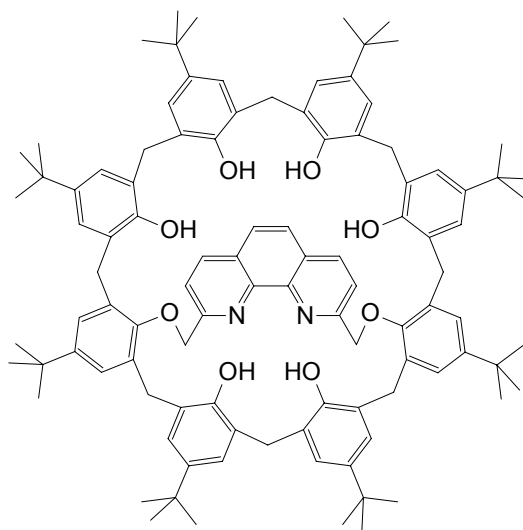
**MS (MALDI-TOF):**  $m/z = 1756 [M + H]^+$ ,  $1778 [M + Na]^+$ ,  $1794 [M + K]^+$ .

**Elementaranalyse:**  $C_{118}H_{147}NO_{11} \cdot H_2O$  Ber.: C 79.91, H 8.47, N 0.79.

Gef.: C 79.83, H 8.56, N 0.82.

**10.10.7 5,11,17,23,29,35,41,47-Octa-*tert*-butyl-50,51,53,54,55,56-hexahydroxy-49,52-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[8]aren (71)**

Unter Argonatmosphäre wurden 648 mg (500  $\mu$ mol) *p-tert*-Butylcalix[8]aren (**4**) und 2.00 g (15.5 mmol) Kaliumcarbonat als Base in einer Mischung aus 100 mL tr. Tetrahydrofuran und 10 mL tr. Dimethylformamid 30 min zum Rückfluß erhitzt. Dann wurden bei Raumtemp. 220 mg (600  $\mu$ mol) 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (**6**) in 50 mL tr. Tetrahydrofuran innerhalb von 30 min zugetropft. Nach 15 h Rühren wurde die gelbe, trübe Lösung mit 1 M Salzsäure neutralisiert und



das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 100 mL Dichlormethan aufgenommen und viermal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Nach Extraktion der wäßr. Phase mit 30 mL Dichlormethan wurden die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das i. Vak. zur Trockne eingeeengte Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie mit Kieselgel (0.04 - 0.063 mm) und Dichlormethan/Essigsäureethylester (20:1) als Laufmittel gereinigt. Die einzige isolierte Fraktion bestand aus dem farblosen kristallinen Produkt. Für die Elementaranalyse wurde eine analytische Menge aus Cyclohexan umkristallisiert. Einkristalle konnten hingegen aus Dichlormethan/Acetonitril gewonnen werden.

**Ausb.:** 447 mg (60 %).

**Smp.:** 254 °C (Zers.).

**$^1H$ -NMR (500 MHz,  $C_2D_2Cl_4$ , 75 °C):**  $\delta = 1.27$  [s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ],  $1.28$  [s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ],  $1.32$  [s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ],  $1.33$  [s, 18 H,  $C(CH_3)_3$ ],  $2.67$  (br. s, 1 H, Ar- $CH_2$ -Ar),  $3.13$  (br. d,

$^2J_{\text{H,H}} = 14.9$  Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.51 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.5$  Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.67 (br. s, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.82 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.5$  Hz, 1 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.1 – 4.4 (m, 8 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.31 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.1$  Hz, 2 H, phen-CH<sub>2</sub>-O), 5.43 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 12.1$  Hz, 2 H, phen-CH<sub>2</sub>-O), 6.83 (br. s, 2 H, arom. CH), 7.09 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.11 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.13 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.15 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.16 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.22 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.29 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$  Hz, 2 H, arom. CH), 7.49 (br. s, 2 H, phen 3-*H*, 8-*H*), 7.87 (s, 2 H, phen 5-*H*, 6-*H*), 8.09 (br. s, 2 H, phen 4-*H*, 7-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, 75 °C):  $\delta = 30.1, 32.1, 32.7$  (Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 31.2, 31.3, 31.3, 31.5, [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 32.1, 32.7 (Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 33.6, 33.7, 33.8, 34.0 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 74.7 (OCH<sub>2</sub>), 121.9 (phen C-3, C-8), 125.0, 125.0, 125.2, 125.2 (arom. CH), 125.3 (arom. C<sub>q</sub>), 125.5, 125.6, 126.1 (arom. CH), 126.3 (phen C-5, C-6), 127.0 (arom. CH), 127.1, 127.3, 127.8, 127.8, 127.9 (arom. C<sub>q</sub>), 128.2 (phen C-4a, C-6a), 132.7, 133.1 (arom. C<sub>q</sub>), 136.8 (phen C-4, C-7), 142.6, 143.4, 143.6 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 145.1 (phen C-10a, C-10b), 147.1 [C-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 147.9, 148.1, 148.7 (C-OH), 150.9 (C-OCH<sub>2</sub>), 157.4 (phen C-2, C-9) ppm.

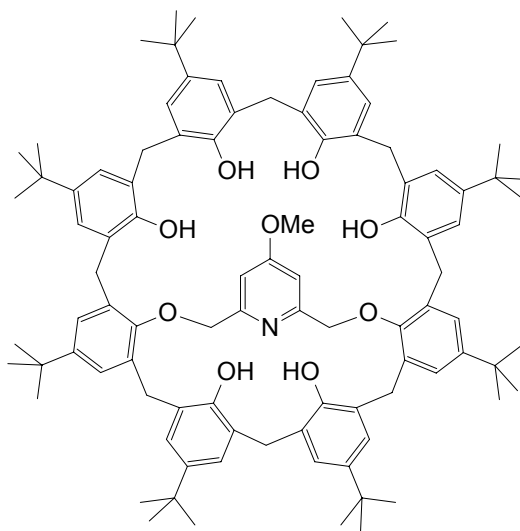
**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 1203$  (ν C-OH), 1362 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1483 ( $\delta$  C-H aliph.), 2959 (ν C-H aliph.), 3385 (ν O-H) cm<sup>-1</sup>.

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z = 1502$  [M + H]<sup>+</sup>, 1524 [M + Na]<sup>+</sup>, 1540 [M + K]<sup>+</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>102</sub>H<sub>120</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> · H<sub>2</sub>O · C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>    Ber.: C 80.86, H 8.42, N 1.75.  
Gef.: C 80.95, H 8.60, N 1.85.

**10.10.8 5,11,17,23,29,35,41,47-Octa-*tert*-butyl-50,51,53,54,55,56-hexahydroxy-49,52-[4-methoxy-2,6-bis(methylenoxy)]calix[8]aren (73)**

Unter Argonatmosphäre wurden 1.02 g (786  $\mu\text{mol}$ ) *p-tert*-Butylcalix[8]aren (4) und 805 mg (6.29 mmol) Kaliumtrimethylsilanolat als Base in einer Mischung aus 200 mL tr. Tetrahydrofuran und 20 mL tr. Dimethylformamid 45 min gerührt. Dann wurden 278 mg (942  $\mu\text{mol}$ ) 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxy-4-methoxy-2,6-bis(methylenoxy)pyridin (7) in 70 mL tr. Tetrahydrofuran innerhalb von 30 min zugetropft und anschließend 18 h gerührt. Die gelbe, trübe Lösung wurde dann mit 1 M Salzsäure neutralisiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 100 mL Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit je 30 mL Wasser gewaschen. Nach Extraktion der wäbr. Phase mit 30 mL Dichlormethan wurden die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das i. Vak. zur Trockne eingeeugte Rohprodukt wurde mit Dichlormethan/Methanol (10:1) durch eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Dünnschichtchromatographie zeigte, daß die Rohsubstanz aus mindestens vier Einzelkomponenten bestand, einschließlich Edukt. Chromatographie mit einem Chromatotron (Kieselgel, 4 mm) und Dichlormethan als Laufmittel führte zu zwei Fraktionen, von denen die unpolare Fraktion aus dem A,D-verbrückten Calixaren 73 und dem A,E-verbrückten Calixaren 72 bestand, welche durch erneute Chromatographie mit Chloroform/Cyclohexan (1:2) getrennt werden konnten. Die polare Fraktion bestand laut MALDI-MS aus Isomeren doppelt-überbrückten Calix[8]arens, welche nicht voneinander getrennt werden konnten.



**Ausb.:** 131 mg (12 %).

**Smp.:** > 290 °C.

**$^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 75 °C):**  $\delta$  = 1.28 [s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.30 [s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.34 [s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1.35 [s, 18 H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 3.53 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 4.00 – 4.56 (m, 8 H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.03 (br. s, 4 H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$ ), 4.11 (br. s, 4 H,  $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$ ), 5.10 (br. s, 4 H,  $\text{OCH}_2$ ), 7.07 – 7.12 (m, 4 H, arom. CH), 7.15 (br. d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 4 H, arom. CH), 7.20 (br.

s, 6 H, arom. *CH*), 7.27 (br. d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 2 H, arom. *CH*), 7.38 (br. d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 2 H, arom. *CH*) ppm.

$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 75 °C, ausgewählte Signale<sup>[125]</sup>):  $\delta = 30.2, 30.3, 30.4, 32.6, 32.7, 32.8, 33.0, 73.0, 124.0, 124.1, 124.5, 124.7, 125.5, 125.8, 126.3, 126.6, 127.3, 131.6, 132.2, 142.0, 142.8, 143.0, 146.7, 147.0, 147.6, 149.9, 156.9$  ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 873$  ( $\delta$  C-H arom.), 1203 ( $\nu$  C-OH), 1362 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1483 ( $\delta$  C-H aliph.), 1605 ( $\nu$  C=C arom.), 2956 ( $\nu$  C-H aliph.), 3316 ( $\nu$  O-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1432$  [M + H]<sup>+</sup>, 1454 [M + Na]<sup>+</sup>, 1470 [M + K]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{96}\text{H}_{119}\text{NO}_9 \cdot 2 \text{CH}_2\text{Cl}_2$

Ber.: C 73.53, H 7.75, N 0.88.

Gef.: C 73.42, H 7.92, N 0.98.

### 10.10.9 5,11,17,23,29,35,41,47-Octa-*tert*-butyl-50,51,52,54,55,56-hexahydroxy-49,53-[4-methoxypyridin-2,6-diylbis(methylenoxy)]calix[8]aren (72)

Synthese siehe Kap. 10.10.8.

Ausb.: 107 mg (10 %).

Smp.: 222 °C.

$^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 75 °C):  $\delta = 1.29$

[s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.34 [s, 36 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.49

[s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 3.75 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.9$  Hz, 4 H,

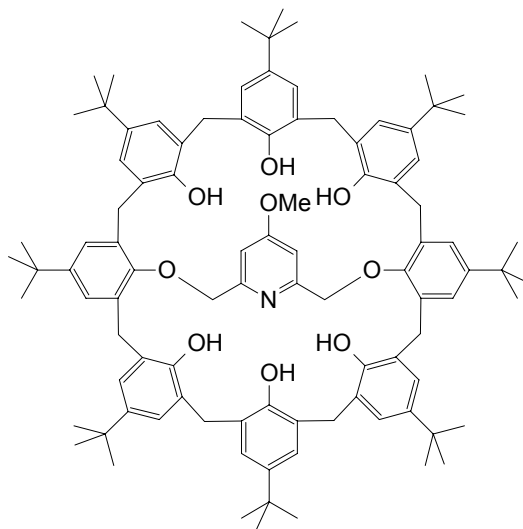
Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 3.94 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 13.9$  Hz, 4 H,

Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.01 (s, 3 H, OCH<sub>3</sub>), 4.05 (d,

$^2J_{\text{H,H}} = 14.5$  Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 4.13 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.5$  Hz, 4 H, Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.50 (br. s, 4 H,

OCH<sub>2</sub>), 7.16 (br. s, 2 H, Py-*H*), 7.18 – 7.22 (m, 8 H, arom. *CH*), 7.25 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$  Hz, 4 H,

arom. *CH*), 7.28 (br. s, 4 H, arom. *CH*) ppm.



$^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ , 75 °C, ausgewählte Signale  $^{[125]}$ ):  $\delta = 30.1, 30.2, 30.3, 30.4, 31.5, 32.7, 33.1, 33.2, 73.0, 124.5, 125.0, 125.1, 126.1, 126.2, 126.3, 126.9, 132.2, 142.4, 147.3, 149.3$  ppm.

IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 873$  ( $\delta$  C-H arom.), 1119 ( $\nu$  C-O), 1202 ( $\nu$  C-OH), 1362 [ $\delta$  C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1483 ( $\delta$  C-H aliph.), 1604 ( $\nu$  C=C arom.), 2960 ( $\nu$  C-H aliph.), 3404 ( $\nu$  O-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1432$  [M + H]<sup>+</sup>, 1454 [M + Na]<sup>+</sup>, 1470 [M + K]<sup>+</sup>.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{96}\text{H}_{119}\text{NO}_9 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_{12}$

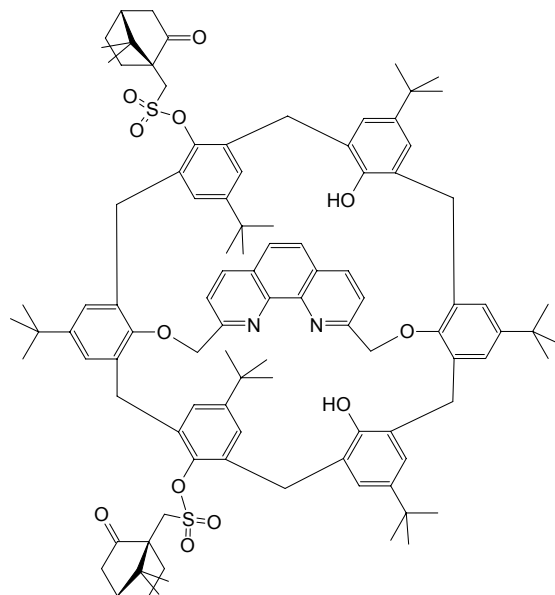
Ber.: C 79.44, H 8.76, N 0.91.

Gef.: C 79.58, H 8.77, N 1.04.

## 10.11 Funktionalisierung von Phenanthrolin-überbrücktem Calix[6]aren 59

### 10.11.1 (1'S, 4'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-tert-butyl-37,39-bis(campher-10-sulfonyloxy)-40,42-dihydroxy-38,41-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (74)

Unter Argonatmosphäre wurden 2.54 g (2.16 mmol) des Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **59** und 1.62 g (6.47 mmol) (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) in 50 mL tr. Toluol und 5 mL Triethylamin 18 h bei 90 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 mL Dichlormethan aufgenommen. Die org. Phase wurde dann zweimal mit je 30 mL Wasser und einmal mit 30 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels



i. Vak. wurde das Rohprodukt durch Flashchromatographie gereinigt (Kieselgel 0.04 - 0.063 mm, Cyclohexan/Essigsäureethylester 1:1). Das Rohprodukt wurde auf die Säule in Dichlormethan aufgetragen. Aus der einzigen isolierten Fraktion konnte nach Umkristalli-



sieren aus Dichlormethan/Methanol das Produkt als farblose, kristalline Substanz erhalten werden. Einkristalle konnten aus Dichlormethan/Acetonitril gewonnen werden.

**Ausb.:** 2.62 g (76 %).

**Smp.:** ab 260 °C (Zers.)

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C)<sup>[m]</sup>:** δ = 0.76 [s, 18 H, C<sup>a</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sup>b</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.80 (s, 3 H, cam 8-*H*), 0.84 (s, 3 H, cam 8-*H*), 1.00 (s, 3 H, cam 9-*H*), 1.04 (s, 3 H, cam 9-*H*), 1.09 [s, 9 H, C<sup>c</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.15 – 1.23 (m, 1 H, cam 6-*H*<sub>a</sub>), 1.25 [s, 9 H, C<sup>d</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.28 [s, 9 H, C<sup>e</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.30 – 1.38 (m, 1 H, cam 6-*H*<sub>b</sub>), 1.45 [s, 9 H, C<sup>f</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.47 – 1.56 (m, 1 H, cam 5-*H*<sub>a</sub>), 1.58 – 1.67 (m, 1 H, cam 5-*H*<sub>b</sub>), 1.74 – 1.83 (m, 1 H, cam 6-*H*<sub>b</sub>), 1.84 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 18.4 Hz, 1 H, cam 3-*H*<sub>a</sub>), 1.89 – 2.01 (m, 2 H, cam 4-*H*, 6-*H*<sub>b</sub>), 1.91 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 18.4 Hz, 1 H, cam 3-*H*<sub>a</sub>), 2.03 – 2.07 (m, 1 H, cam 4-*H*), 2.30 – 2.48 (m, 4 H, cam 3-*H*<sub>b</sub>, 5-*H*<sub>b</sub>), 2.87 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.8 Hz, 1 H, C<sup>a</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 3.15 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.9 Hz, 1 H, C<sup>b</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 3.24 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.9 Hz, 1 H, Ar-C<sup>c</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.40 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.2 Hz, 1 H, Ar-C<sup>d</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.56 – 3.72 (m, 6 H, C<sup>a</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, C<sup>b</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, Ar-C<sup>c</sup>H<sub>2</sub>-Ar, Ar-C<sup>e</sup>H<sub>2</sub>-Ar, Ar-C<sup>f</sup>H<sub>2</sub>-Ar, Ar-C<sup>g</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.74 – 3.90 (m, 4 H, Ar-C<sup>d</sup>H<sub>2</sub>-Ar, Ar-C<sup>g</sup>H<sub>2</sub>-Ar, Ar-C<sup>h</sup>H<sub>2</sub>-Ar, Ar-C<sup>i</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.98 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.4 Hz, 1 H, OC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>-phen), 4.17 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.4 Hz, 1 H, OC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>-phen), 4.68 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.2 Hz, 1 H, Ar-C<sup>e</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 4.75 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.0 Hz, 1 H, Ar-C<sup>f</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 5.16 (br. s, 1 H, OC<sup>k</sup>H<sub>2</sub>-phen), 5.36 (br. s, 1 H, OC<sup>k</sup>H<sub>2</sub>-phen), 6.24 (br. s, 1 H, Ar<sup>u</sup>-*H*), 6.30 (br. s, 1 H, Ar<sup>v</sup>-*H*), 6.72 (br. s, 1 H, OH), 6.85 (br. s, 1 H, Ar<sup>v</sup>-*H*), 6.86 (br. s, 1 H, Ar<sup>u</sup>-*H*), 6.92 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>w</sup>-*H*), 6.93 (br. s, 1 H, Ar<sup>x</sup>-*H*), 6.98 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>y</sup>-*H*), 7.01 (br. s, 1 H, Ar<sup>x</sup>-*H*), 7.13 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>w</sup>-*H*), 7.18 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>y</sup>-*H*), 7.41 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>z</sup>-*H*), 7.43 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>z</sup>-*H*), 7.45 (br. s, 1 H, OH), 7.49 (br. d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 1 H, phen 8-*H*), 7.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1 H, phen 6-*H*), 7.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1 H, phen 5-*H*), 8.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 1 H, phen 7-*H*), 8.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1 H, phen 3-*H*), 8.57 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1 H, phen 4-*H*) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 19.71 (2 × cam C-8), 19.92, 20.00 (cam C-9), 25.02, 25.12 (cam C-5), 26.72, 26.83 (cam C-6), 30.65 (Ar-C<sup>c</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 30.78 (Ar-C<sup>f</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 30.97 [C<sup>a</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, C<sup>b</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.39 [C<sup>c</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.64 [C<sup>d</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.69 [C<sup>e</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.70 [C<sup>f</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 31.85 (Ar-C<sup>c</sup>H<sub>2</sub>-Ar, Ar-C<sup>d</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 31.92 (Ar-C<sup>g</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 32.33 (Ar-C<sup>h</sup>H<sub>2</sub>-Ar),

[m] Gleiche Buchstabenindizes bedeuten gleiche Aromaten bzw. gleiche CH<sub>2</sub>-Gruppen. Zwei arom. C-O konnten nicht gefunden werden, überlagern sich wahrscheinlich mit anderen Signalen.

33.95, 33.99, 34.05, 34.07, 34.14 [ $C^{a,b,c,d,e}(\text{CH}_3)_3$ ], 34.37 [ $C^f(\text{CH}_3)_3$ ], 42.38, 42.39 (cam C-3), 42.90, 42.91 (cam C-4), 47.70 (2 × cam C-7), 48.34 ( $C^a\text{H}_2\text{SO}_3$ ), 48.56 ( $C^b\text{H}_2\text{SO}_3$ ), 58.10, 58.14 (cam C-1), 73.04 ( $\text{OC}^i\text{H}_2\text{-phen}$ ), 76.92 ( $\text{OC}^k\text{H}_2\text{-phen}$ ), 120.50 (phen C-3), 121.14 (phen C-8), 124.04, 124.16, 124.27, 124.41, 124.70, 125.26 (arom. CH), 125.28 (phen C-6), 126.24, 126.31 (arom. CH), 126.60 (phen C-5), 127.10, 127.32 (arom. CH), 127.44, 127.56, 127.81, 127.85 (phen C-4a, C-6a, C-10a, C-10b), 128.09, 128.19 (arom. CH), 133.14, 133.47, 133.52 (2 ×), 133.77, 134.08, 134.61, 134.68 (arom.  $C_q$ ), 136.64 (phen C-7), 136.73 (phen C-4), 142.10, 142.38 (arom.  $C_q$ ), 142.43, 142.62 [ $C\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 144.76, 145.33 (arom.  $C_q$ ), 146.37, 146.85, 148.62, 148.69 [ $C\text{-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 150.84, 150.91, 152.10, 152.25 (arom. CO), 156.50 (phen C-9), 160.17 (phen C-2), 213.92, 213.97 (C=O) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 853 ( $\gamma$  C-H arom.), 1193 ( $\nu$  S-O), 1362 [ $\delta$   $C(\text{CH}_3)_3$ ], 1482 ( $\delta$  C-H aliph.), 1747 ( $\nu$  C=O), 2958 ( $\nu$  C-H aliph.), 3388 (br.,  $\nu$  O-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

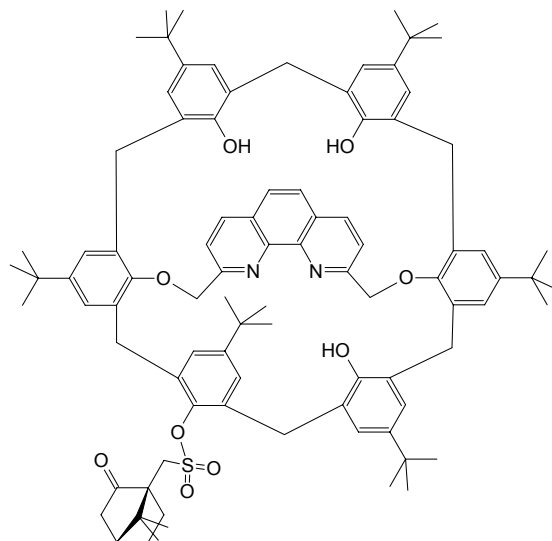
**MS (MALDI-TOF):**  $m/z$  = 1606 [ $M + H$ ] $^+$ , 1628 [ $M + Na$ ] $^+$ , 1644 [ $M + K$ ] $^+$ .

**Elementaranalyse:**  $C_{100}H_{120}N_2O_{12}S_2 \cdot 0.5 \text{ CH}_3\text{OH}$  Ber.: C 74.41, H 7.58, N 1.73, S 3.95.  
Gef.: C 74.40, H 7.76, N 1.74, S 3.76.

**Drehwert:**  $\alpha_D^{20} = +7.48^\circ$  (Dichlormethan,  $c = 14 \text{ mg/mL}$ ).

### 10.11.2 (1'S, 4'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-tert-butyl-38-(campher-10-sulfonyloxy)-39,41,42-trihydroxy-37,40-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]-calix[6]aren (75)

Unter Argonatmosphäre wurden 1.37 g (1.16 mmol) des Phenanthrolin-überbrückten Calix[6]arens **59** und 379 mg (1.51 mmol) (+)-Campher-10-sulfonylchlorid (**44**) in 20 mL tr. Toluol und 3 mL Triethylamin 18 h bei 95 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 100 mL Dichlormethan aufgenommen. Die org. Phase wurde dann zweimal mit je 30 mL Wasser und einmal



mit 30 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen der org. Phase über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt durch Flashchromatographie gereinigt (Kieselgel 0.04 - 0.063 mm, Dichlormethan/Essigsäureethylester 50:1). Das Rohprodukt wurde auf die Säule in Dichlormethan aufgetragen. Die erste und einzige isolierte Fraktion bestand aus einem Gemisch der beiden möglichen diastereomeren Produkte **75a** und **75b** (790 mg, 49 %). Durch dreifache Chromatographie mit einem Chromatotron (Kieselgel, 2 mm, Cyclohexan/Essigsäureethylester 4:1 + 1 % Triethylamin) konnte das eine Diastereomer auf ca. 90 % angereichert werden.

**Ausb.:** 43 mg (3 %).<sup>[n]</sup>

**Smp.:** ab 230 °C Zers.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C) <sup>[o]</sup>:** δ = 0.69 [s, 9 H, C<sup>a</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 0.78 (s, 3 H, cam 8-*H*), 0.97 (s, 3 H, cam 9-*H*), 1.09 [s, 9 H, C<sup>b</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.18 [s, 9 H, C<sup>c</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.25 [s, 9 H, C<sup>d</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.26 [s, 9 H, C<sup>e</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.35 [s, 9 H, C<sup>f</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.45 – 1.55 (m, 1 H, cam 6-*H*<sub>a</sub>), 1.59 – 1.74 (m, 1 H, cam 5-*H*<sub>a</sub>), 1.78 – 1.88 (m, 1 H, cam 5-*H*<sub>b</sub>), 1.85 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 18.4 Hz, 1 H, cam 3-*H*<sub>a</sub>), 1.94 – 1.98 (m, 1 H, cam 4-*H*), 2.27 – 2.35 (m, 1 H, cam 3-*H*<sub>b</sub>), 2.38 – 2.50 (m, 1 H, cam 6-*H*<sub>b</sub>), 3.28 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.7 Hz, 1 H, Ar-C<sup>a</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.32 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.0 Hz, 1 H, C<sup>b</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 3.35 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.5 Hz, 1 H, Ar-C<sup>c</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.45 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.3 Hz, 1 H, Ar-C<sup>d</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.67 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 1 H, Ar-C<sup>e</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.79 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.5 Hz, 1 H, Ar-C<sup>f</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.85 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, Ar-C<sup>g</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 3.87 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 13.7 Hz, 1 H, Ar-C<sup>a</sup>H<sub>2</sub> Ar), 3.92 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.0 Hz, 1 H, C<sup>b</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>), 4.29 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 14.1 Hz, 1 H, Ar-C<sup>e</sup>H<sub>2</sub> Ar), 4.30 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.5 Hz, 1 H, Ar-C<sup>f</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 4.31 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.3 Hz, 1 H, Ar-C<sup>d</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 4.75 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.0 Hz, 1 H, Ar-C<sup>g</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 4.85 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.5 Hz, 1 H, Ar-C<sup>c</sup>H<sub>2</sub>-Ar), 4.87 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.6 Hz, 1 H, OC<sup>h</sup>H<sub>2</sub>-phen), 5.48 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.0 Hz, 1 H, OC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>-phen), 5.71 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 15.0 Hz, 1 H, OC<sup>i</sup>H<sub>2</sub>-phen), 5.81 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 16.6 Hz, 1 H, OC<sup>h</sup>H<sub>2</sub>-phen), 6.11 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>u</sup>-*H*), 6.52 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>v</sup>-*H*), 6.57 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>u</sup>-*H*), 6.81 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>w</sup>-*H*), 6.96 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>x</sup>-*H*), 7.04 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>y</sup>-*H*), 7.08 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>y</sup>-*H*), 7.12 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>z</sup>-*H*), 7.13 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>w</sup>-*H*), 7.20 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>x</sup>-*H*), 7.23 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>v</sup>-*H*), 7.32 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1 H, Ar<sup>z</sup>-*H*), 7.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1 H, phen 8-*H*), 7.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1 H, phen 6-*H*), 7.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7

[n] Dies ist die korrigierte Ausbeute eines auf ca. 90 proz. angereicherten Diastereomers.

[o] Gleiche Buchstabenindizes bedeuten gleiche Aromaten bzw. gleiche CH<sub>2</sub>-Gruppen.

Hz, 1 H, phen 5-*H*), 7.77 (br. s, 1 H, *OH*), 8.18 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 1 H, phen 7-*H*), 8.19 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 1 H, phen 3-*H*), 8.28 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 1 H, phen 4-*H*) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$  (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):**  $\delta = 19.67$  (cam C-8), 19.91 (cam C-9), 25.09 (cam C-6), 26.82 (cam C-5), 30.67 [ $\text{C}^{\text{a}}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.25 [ $\text{C}^{\text{b}}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.40 (Ar- $\text{C}^{\text{g}}\text{H}_2$ -Ar), 31.55 [ $\text{C}^{\text{c}}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{C}^{\text{d}}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.68 [ $\text{C}^{\text{e}}(\text{CH}_3)_3$ ], 31.72 [ $\text{C}^{\text{f}}(\text{CH}_3)_3$ ], 32.06 (Ar- $\text{C}^{\text{c}}\text{H}_2$ -Ar), 32.19 (Ar- $\text{C}^{\text{e}}\text{H}_2$ -Ar, Ar- $\text{C}^{\text{f}}\text{H}_2$ -Ar), 32.56 (Ar- $\text{C}^{\text{a}}\text{H}_2$ -Ar), 32.78 (Ar- $\text{C}^{\text{d}}\text{H}_2$ -Ar), 33.76, 33.83, 34.07, 34.15, 34.23, 34.26 [ $\text{C}^{\text{a,b,c,d,e,f}}(\text{CH}_3)_3$ ], 42.39 (cam C-3), 42.90 (cam C-4), 47.74 (cam C-7), 48.87 ( $\text{C}^{\text{b}}\text{H}_2\text{SO}_3$ ), 58.20 (cam C-1), 72.82 ( $\text{OC}^{\text{h}}\text{H}_2$ -phen), 73.92 ( $\text{OC}^{\text{i}}\text{H}_2$ -phen), 119.35 (phen C-8), 119.76 (phen C-3), 123.19 (arom.  $\text{C}_q$ ), 123.88, 124.28, 124.64, 124.87, 124.92 (arom. CH), 125.10 (arom.  $\text{C}_q$ ), 125.28 (phen C-6, arom. CH), 125.99, 126.16, 126.45 (arom. CH), 126.48 (phen C-5), 126.72, 126.92 (arom.  $\text{C}_q$ ), 127.35, 127.47 (arom. CH), 127.59, 127.63, 128.01, 128.25 (phen C-4a, C-6a, C-10a, C-10b), 128.33, (arom. CH), 131.21, 131.69, 132.69, 133.84, 134.79, 135.74 (arom.  $\text{C}_q$ ), 136.75 (phen C-7), 136.87 (phen C-4), 141.12, 142.15, 142.89 [ $\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 143.01 (arom. CO), 144.90, 145.35 (arom.  $\text{C}_q$ ), 146.09, 147.75 [ $\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 148.95 (arom. CO), 149.57 [ $\text{C-C}(\text{CH}_3)_3$ ], 149.62 (C-O- $\text{CH}_2$ ), 150.04, 150.88 (arom. CO), 151.73 (C-O- $\text{CH}_2$ ), 155.44 (phen C-9), 160.85 (phen C-2), 213.88 (C=O) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu} = 852$  ( $\gamma$  C-H arom.), 1193 ( $\nu$  S-O), 1362 [ $\delta$   $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ], 1454, 1482 ( $\delta$  C-H aliph.), 1749 ( $\nu$  C=O), 2956 ( $\nu$  C-H aliph.), 3382 (br.,  $\nu$  O-H)  $\text{cm}^{-1}$ .

**MS (MALDI-TOF):**  $m/z = 1392$  [ $\text{M} + \text{H}$ ] $^+$ , 1414 [ $\text{M} + \text{Na}$ ] $^+$ , 1430 [ $\text{M} + \text{K}$ ] $^+$ .

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{90}\text{H}_{106}\text{N}_2\text{O}_9\text{S} \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_{12} \cdot \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$

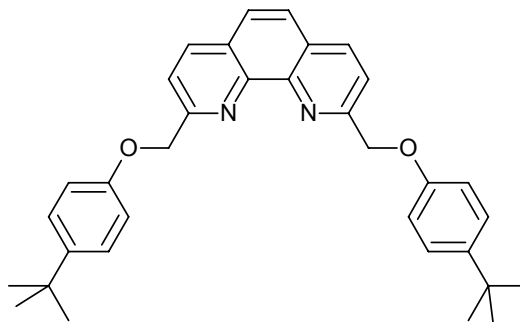
Ber.: C 76.54, H 7.95, N 1.84, S 2.11.

Gef.: C 76.48, H 7.94, N 1.94, S 2.03.

**Drehwert:**  $\alpha_{\text{D}}^{20} = +5.9^\circ$  (Dichlormethan,  $c = 16$  mg/mL).

### 10.11.3 Vergleichsverb. 2,9-Bis(*p*-*tert*-butylphenoxy)methyl)-1,10-phenanthrolin (76)

1.21 g (8.07 mmol) *p*-*tert*-Butylphenol (1) und 2.44 g (20.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat wurden in 30 mL tr. Tetrahydrofuran 30 min bei Raumtemp. gerührt. Dann wurden 1.31 g (3.60 mmol) 2,9-Bis(brommethyl)-1,10-phenanthrolin (6) in 30 mL tr. Tetrahydrofuran hinzugefügt. Nach 15 h Rühren erfolgte Neutralisation des Ansatzes durch



Zugabe von 0.1 M Salzsäure. Die Lösung wurde i. Vak. bis zur Trockne eingengt und der Rückstand mit ca. 150 mL Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde zunächst mit 50 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und dann mit 50 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der verbleibende amorphe Feststoff säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 0.04 - 0.063 mm, Cyclohexan/Essigsäureethylester 2:1). Weil die das Hauptprodukt enthaltende zweite Fraktion noch verunreinigt war, wurde diese mit einem Chromatotron erneut einer Chromatographie unterzogen (Kieselgel, 4 mm, Cyclohexan/Essigsäureethylester 4:1). Das reine Produkt lag als farblose kristalline Substanz vor.

**Ausb.:** 1.60 g (88 %).

**Smp.:** 151 °C.

**<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 1.31 [s, 18 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 5.65 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>), 7.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4 H, 2-*H'*, 6-*H'*), 7.34 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.9 Hz, 4 H, 3-*H'*, 5-*H'*), 7.78 (s, 2 H, 5-*H*, 6-*H*), 7.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, 3-*H*, 8-*H*), 8.29 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2 H, 4-*H*, 7-*H*) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):** δ = 31.5 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.1 [C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 71.3 (CH<sub>2</sub>), 114.2 (C'-2, C'-6), 120.8 (C-3, C-8), 126.3 (C-5, C-6), 126.4 (C'-3, C'-5), 128.2 (C-4a, C-6a), 137.1 (C-4, C-7), 143.8 (C'-4), 145.1 (C-10a, C-10b), 156.1 (C'-1), 158.7 (C-2, C-9) ppm.

**MS (EI, 70 eV):** m/z (%) = 135 (29), 207 (66), 237 (36), 299 (97), 355 (92), 487 (55), 505 (100) [M<sup>+</sup>].

---

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 824, 860 ( $\delta$  C-H arom.), 1043 ( $\nu$  C-O aliph.), 1183 ( $\nu$  C-O arom.), 1256, 1365 ( $\delta$  C-H aliph), 1512, 1608 ( $\nu$  C=C arom.), 2951 ( $\nu$  C-H aliph), 3421 (H<sub>2</sub>O) cm<sup>-1</sup>.

**Elementaranalyse:** C<sub>34</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> · 0.1 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> · 0.2 CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Ber.: C 80.11, H 7.37, N 5.28.

Gef.: C 80.17, H 7.47, N 5.50.

## 11 CYCLOPROPANIERUNGEN

Gemäß der in Kap. 6 beschriebenen Reaktionsführung wurden die Cyclopropanierungen von Styrol und Inden mit den in den Tabellen 11-1 und 11-2 angegebenen Substanzmengen durchgeführt und analysiert. Zur übersichtlicheren Darstellung werden folgende Abkürzungen verwendet:

C[6]-phen-PMB <sub>2</sub> <b>60</b> :	Phenanthrolin-überbrücktes Calix[6]aren mit zwei <i>p</i> -Methylbenzylgruppen in B- und E-Position
C[8]-phen <b>71</b> :	Phenanthrolin-überbrücktes Calix[8]aren
(C[5]) <sub>2</sub> -phen <b>62</b> :	[2+1]-Produkt aus Calix[5]aren und Phenanthrolin
C[6]-phen-cam <sub>2</sub> <b>74</b> :	Phenanthrolin-überbrücktes Calix[6]aren mit zwei Camphersulfonylgruppen in B- und F-Position
C[6]-phen-cam <sub>1</sub> <b>75</b> :	Phenanthrolin-überbrücktes Calix[6]aren mit einer Camphersulfonylgruppe
Phen-( <i>pt</i> BuPhO) <sub>2</sub> <b>76</b> :	2,9-Bis( <i>p-tert</i> -butylphenoxy)methyl)-1,10-phenanthrolin
EDA:	Ethyldiazoacetat

**Tab.: 11-1:** Verwendete Substanzmengen bei der Cyclopropanierung von Styrol.

Ligand		Ligand [mg (μmol)]	CuOTf [mg (μmol)] <sup>[p]</sup>	EDA [μL (mmol)]	C <sub>16</sub> [mg]
ohne		-	3.21 (12.4)	67 (0.65)	96
C[6]-phen-PMB	<b>60</b>	60.0 (43.4)	9.10 (36.1)	189 (1.82)	33
C[8]-phen	<b>71</b>	49.9 (33.2)	6.60 (25.5)	137 (1.32)	81
(C[5]) <sub>2</sub> -phen	<b>62</b>	64.8 (35.5)	7.64 (29.6)	159 (1.53)	67
C[6]-phen-cam <sub>2</sub>	<b>74</b>	62.1 (38.7)	8.33 (32.3)	173 (1.67)	83
C[6]-phen-cam <sub>1</sub>	<b>75</b>	43.0 (30.9)	7.50 (29.0)	156 (1.50)	44
Phen-( <i>pt</i> BuPhO) <sub>2</sub>	<b>76</b>	7.87 (15.6)	3.66 (14.2)	76 (0.73)	39

[p] Beim Kupfersalz handelt es sich um einen zweikernigen Komplex. Die angegebene Stoffmenge ist die Menge an Kupfer.

**Tab.: 11-2:** Verwendete Substanzmengen bei der Cyclopropanierung von Inden.

Ligand	Ligand [mg (μmol)]	CuOTf [mg (μmol)]	EDA [μL (mmol)]	C <sub>16</sub> [mg]
ohne	-	-	-	-
C[6]-phen-PMB <sub>2</sub>	<b>60</b> 37.9 (27.4)	5.74 (22.8)	119 (1.15)	33.5
C[8]-phen	<b>71</b> 37.8 (25.2)	5.01 (19.4)	104 (1.00)	66
(C[5]) <sub>2</sub> -phen	<b>62</b> 73.3 (40.1)	8.64 (33.4)	180 (1.73)	59
C[6]-phen-cam <sub>2</sub>	<b>74</b> 20.3 (12.6)	2.72 (10.5)	57 (0.55)	44
C[6]-phen-cam <sub>1</sub>	<b>75</b> -	-	-	-
Phen-( <i>pt</i> BuPhO) <sub>2</sub>	<b>76</b> 14.3 (28.3)	6.66 (25.8)	139 (1.34)	42

Die quantitative Analyse der Cyclopropanierungsproduktgemische erfolgte nach der Methode des inneren Standards. Nach dieser wird dem Analyten eine genau bekannte Menge einer Referenzsubstanz, in diesem Fall *n*-Hexadecan, zugesetzt. Über den Vergleich des Integrals des untersuchten Signals mit dem des Signals der Referenzsubstanz kann auf die Menge der untersuchten Substanz geschlossen werden. Dies ist möglich, da die Stärke des Signals, welches der verwendete Flammenionisationsdetektor (FID) liefert, nur vom Massenfluß abhängig ist. Allerdings muß noch dem Umstand Rechnung getragen werden, daß unterschiedliche Substanzen, selbst bei gleichen Mengen, unterschiedlich starke Signale liefern können, da die Zahl der Ionen, die bei der Verbrennung im FID entstehen, stark von den enthaltenen Atomsorten abhängig ist. Um zur eigentlichen „genormten“ Signalstärke und somit zur Substanzmenge zu kommen, muß neben dem Integral des untersuchten Peaks also noch ein Flächenkorrekturfaktor  $f_i$  einbezogen werden. Man erhält die Substanzmenge (in Gramm) der untersuchten Substanz durch folgende Gleichung:

$$m_i = f_i \cdot \frac{F_i}{F_{St}} \cdot m_{St} \quad (1)$$

- $m_i$  Masse der untersuchten Substanz
- $f_i$  Flächenkorrekturfaktor der untersuchten Substanz
- $F_i$  Integral der untersuchten Substanz
- $F_{St}$  Integral des Standards
- $m_{St}$  Masse des Standards



Der Flächenkorrekturfaktor läßt sich nach ECAN (Effective Carbon Number) abschätzen.<sup>[126]</sup> Nach diesem System wird jedem Atom ein ECAN-Inkrement zugeordnet. Die ECAN des Moleküls setzt sich additiv aus den ECAN-Inkrementen der Einzelatome zusammen. Für den Flächenkorrekturfaktor gilt:

$$f_i = \frac{\text{ECAN}_{\text{St}} \cdot M_i}{\text{ECAN}_i \cdot M_{\text{St}}} \quad (2)$$

$\text{ECAN}_{\text{St}}$  ECAN des Standards

$\text{ECAN}_i$  ECAN der untersuchten Substanz

$M_{\text{St}}$  Molmasse des Standards

$M_i$  Molmasse der untersuchten Substanz

Tab. 11-3 gibt die ECAN-Inkmente der Atome wieder, nach denen der Flächenkorrekturfaktor der Cyclopropanierungsprodukte von Inden berechnet wurde. Es ist anzunehmen, daß die beiden stereoisomeren Cyclopropanierungsprodukte von Inden die gleichen Flächenkorrekturfaktoren haben.

**Tab. 11-3:** ECAN-Inkmente.

Atom	Typ	ECAN-Inkrement
C	aromatisch	1.0
C	aliphatisch	1.0
C	Carbonyl	0.0
O	Carbonyl	0.0
O	Ester	- 0.25

Die Flächenkorrekturfaktoren von Diethylmaleat und Diethylfumarat sind nach HAGEN<sup>[127, 128]</sup> nicht unabhängig von der Konzentration dieser Substanzen. Zwischen dem Flächenkorrekturfaktor  $f_i$  und der Konzentration besteht folgender Zusammenhang:

$$f_i = 2.27 + 0.172 \cdot \frac{m_{\text{St}}}{m_i} \quad (3)$$

Die Menge des Diethylmaleats bzw. -fumarats war nicht bekannt und mußte aus Gleichung (1) bestimmt werden, in der ihrerseits jedoch der gesuchte Flächenkorrekturfaktor enthalten ist. Dieser ist jedoch dennoch zu erhalten, wenn man Gl. (1) nach  $m_{\text{St}}/m_i$  auflöst, in Gl. (3)

einsetzt und die resultierende quadratische Gleichung löst. Von den beiden Lösungen ist nur eine sinnvoll (d.h. liefert positive Flächenkorrekturfaktoren). Die Flächenkorrekturfaktoren konnten also nach folgender Gleichung berechnet werden:

$$f_i = 1.135 + \sqrt{1.288 + 0.172 \frac{F_{St}}{F_i}} \quad (4)$$

Die Tabellen 11-4 bis 11-15 geben die Auswertungen und Ergebnisse der Gaschromatogramme der Cyclopropanierungsprodukte wieder.

### Verwendete Temperaturprogramme:

Die angegebenen Temperaturprogramme der gaschromatographischen Analyse erklären sich wie folgt:

$$\text{GC: } 80_5 \xrightarrow{10} 140_1$$

Bedeutung: Beginn bei 80 °C, halten für 5 Minuten, dann mit einer Heizrate von 10 °C pro Minute auf 140 °C erhitzen, dort 1 Minute halten.

Styrol auf Optima 1 / 25 m:

$$80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_{20}$$

Inden auf Optima 1 / 25 m:

$$80_5 \xrightarrow{2} 140_1 \xrightarrow{1} 160_3 \xrightarrow{20} 240_{20}$$

Styrol auf HP-5 / 30 m:

$$80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_{20}$$

Inden auf HP-5 / 30 m:

$$80_5 \xrightarrow{10} 140_1 \xrightarrow{2} 160_1 \xrightarrow{20} 240_{20}$$

### 11.1 Cyclopropanierung von Styrol

**Tab. 11-4:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Styrol mit EDA ohne Liganden.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.04	80	4.95	11
2	Diethylfumarat	5.44	89	4.78	12
3	<i>cis</i> -Produkt	10.42	1391	1.38	24
4	<i>trans</i> -Produkt	11.22	2479	1.38	43
5	Hexadecan	13.35	6197	1	

**Tab. 11-5:** GC-Analyse auf Säule Optima 1 / 25m der Cyclopropanierung von Styrol mit EDA und C[6]-phen-PMB<sub>2</sub> **60** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	7.29	665	3.08	5
2	Diethylfumarat	7.76	338	3.08	9
3	<i>cis</i> -Produkt	12.51	15011	1.38	41
4	<i>trans</i> -Produkt	13.59	9518	1.38	26
5	Hexadecan	17.00	4884	1	

**Tab. 11-6:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Styrol mit EDA und C[8]-phen **71** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.05	234	3.60	9
2	Diethylfumarat	5.35	105	4.60	5
3	<i>cis</i> -Produkt	10.44	3565	1.38	24
4	<i>trans</i> -Produkt	11.23	3208	1.38	22
5	Hexadecan	13.35	6530	1	

**Tab. 11-7:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Styrol mit EDA und C[5]<sub>2</sub>-phen **62** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.05	518	2.92	14
2	Diethylfumarat	5.44	355	3.15	10
3	<i>cis</i> -Produkt	10.45	4178	1.38	23
4	<i>trans</i> -Produkt	11.24	4209	1.38	23
5	Hexadecan	13.34	5704	1	1

**Tab. 11-8:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Styrol mit EDA und C[6]-phen-cam<sub>2</sub> **74** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.06	24	3.08	12
2	Diethylfumarat	5.46	10	3.78	7
3	<i>cis</i> -Produkt	10.41	216	1.38	22
4	<i>trans</i> -Produkt	11.20	214	1.38	21
5	Hexadecan	13.28	364	1	1

**Tab. 11-9:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Styrol mit EDA und Phen-(*p*tBuPhO)<sub>2</sub> **76** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.04	93	4.35	7
2	Diethylfumarat	5.44	117	5.14	8
3	<i>cis</i> -Produkt	10.42	1904	1.38	23
4	<i>trans</i> -Produkt	11.23	2765	1.38	33
5	Hexadecan	13.32	3176	1	1

**Tab. 11-10:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Styrol mit EDA und C[6]-phen-cam<sub>1</sub> **75** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.05	87	4.94	4
2	Diethylfumarat	5.45	72	4.32	3
3	<i>cis</i> -Produkt	10.44	3714	1.38	25
4	<i>trans</i> -Produkt	11.25	5117	1.38	35
5	Hexadecan	13.31	2903	1	

## 11.2 Cyclopropanierung von Inden

**Tab. 11-11:** GC-Analyse auf Säule Optima 1 / 25m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und C[6]-phen-PMB<sub>2</sub> **60** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	8.17	47	3.93	12
2	Diethylfumarat	9.08	13	3.93	4
3	<i>cis</i> -Produkt	27.24	605	1.22	21
4	<i>trans</i> -Produkt	31.53	444	1.22	16
5	Hexadecan	32.51	505	1	

**Tab. 11-12:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und C[8]-phen **71** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.05	115	3.82	9
2	Diethylfumarat	5.35	57	4.76	5
3	<i>cis</i> -Produkt	12.34	1282	1.22	13
5	<i>trans</i> -Produkt	13.84	1079	1.22	11
4	Hexadecan	13.33	3926	1	

**Tab. 11-13:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA C[5]<sub>2</sub>-phen **62** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.05	285	2.94	10
2	Diethylfumarat	5.44	202	3.15	8
3	<i>cis</i> -Produkt	12.34	2139	1.22	14
5	<i>trans</i> -Produkt	13.89	3909	1.22	25
4	Hexadecan	13.33	3247	1	

**Tab. 11-14:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und C[6]-phen-cam<sub>2</sub> **74** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.04	105	3.66	12
2	Diethylfumarat	5.44	91	3.81	11
3	<i>cis</i> -Produkt	12.33	895	1.22	14
5	<i>trans</i> -Produkt	13.85	1778	1.22	28
4	Hexadecan	13.31	3104	1	

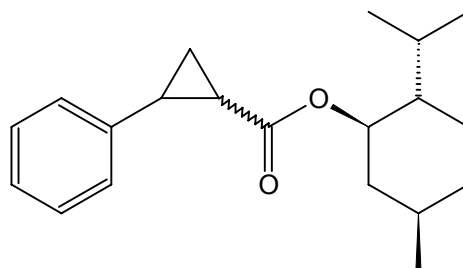
**Tab. 11-15:** GC-Analyse auf Säule HP-5 / 30 m der Cyclopropanierung von Inden mit EDA und Phen-(*pt*BuPhO)<sub>2</sub> **76** als Ligand.

Peak #	Substanz	t <sub>ret</sub> [min]	Peakfl.	Flächenkorr.	Ausb. [%]
1	Diethylmaleat	5.04	125	3.60	5
2	Diethylfumarat	5.44	150	3.43	5
3	<i>cis</i> -Produkt	12.34	1807	1.22	10
5	<i>trans</i> -Produkt	13.93	7164	1.22	39
4	Hexadecan	13.32	3473	1	

### 11.3 Bestimmung des Enantiomerenüberschusses bei der Cyclopropanierung mit C[6]-phen-cam<sub>2</sub> 74 und C[6]-phen-cam<sub>1</sub> 75 als Liganden

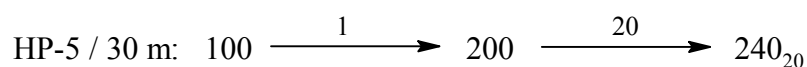
Wie im folgenden beschrieben, wurden die Produkte (Ethylester) aus den Cyclopropanierungen mit **74** und **75** als Liganden mit enantiomerenreinem (-)-Menthol in die Menthylester umgewandelt:

Das Cyclopropanierungsproduktgemisch, das neben den Ethylestern **78** auch Diethylmaleat und Diethylfumarat sowie nicht umgesetztes Styrol und *n*-Hexadecan enthielt, wurde in 10 mL Methanol gegeben und mit 3 mL 30 proz. Natronlauge versetzt. Nach 4 h Erhitzen zum Rückfluß wurde der Ansatz mit Wasser auf



30 mL aufgefüllt und dreimal mit je 10 mL Diethylether extrahiert. Die wäbr. Phase wurde dann mit etwas konz. Salzsäure stark angesäuert und erneut dreimal mit je 20 mL Diethylether extrahiert. Die Etherphase wurde dann einmal mit 20 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Einengen i. Vak. führte zu 120 mg einer leicht gelben, zähen Suspension. Diese wurde in 8 mL tr. Toluol gelöst und mit 64 mg (0.81 mmol) Pyridin versetzt. Dann wurden 270 mg (2.27 mmol) Thionylchlorid in 4 mL tr. Toluol und 700 mg (4.49 mmol) (-)-Menthol in ebenfalls 4 mL tr. Toluol hinzugegeben. Nach 1 h Rühren bei 100 °C wurden dem Ansatz 20 mL Wasser zugefügt. Die org. Phase wurde einmal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und dann i. Vak. eingengt. Das erhaltene Öl wurde durch Filtration durch eine kurze Kieselgelsäule für eine GC-Analytik aufbereitet.<sup>[44, 129]</sup>

Die hervorgehenden Produktgemische, die ausschließlich aus zueinander diastereomeren Substanzen bestanden, wurden Gaschromatographisch auf einer HP-5 Säule analysiert. PFALTZ et al. haben in die Menthylester umgewandelte Cyclopropanierungsprodukte gaschromatographisch auf einer SE-52 Säule analysiert und dies ausführlich dokumentiert.<sup>[44]</sup> Um zur besseren Vergleichbarkeit die Retentionszeiten in die Nähe der Literaturwerte zu rücken, wurde das von PFALTZ verwendete Temperaturprogramm benutzt.

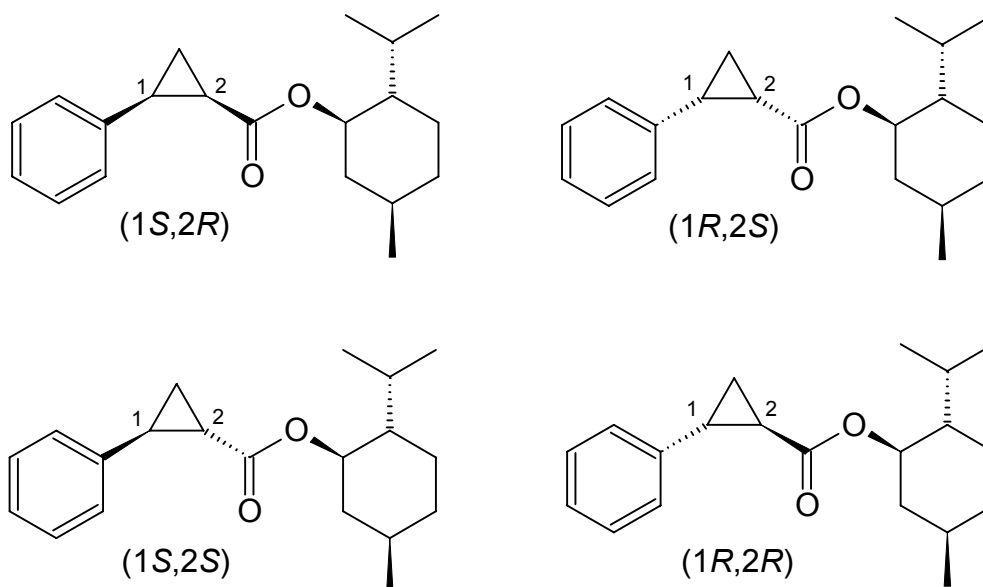


Dabei wurden folgende signifikante Peaks detektiert:

**Tab. 11-16:** Retentionszeiten und Elutionsreihenfolge der in die Mentylester umgewandelten Cyclopropanierungsprodukte.

$t_{\text{ret}}$ [min]	Substanz
59.4	(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ), (1 <i>S</i> ,2 <i>R</i> )
63.8	(1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> )
65.5	(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> )

Die Retentionszeiten der detektierten Peaks sind dabei um ca. ein Viertel kleiner als die Literaturwerte (60 statt 80 min), jedoch ist auch die verwendete Säule um ca. ein Viertel kürzer (30 statt 42 m). Leider hat die kleinere theoretische Bodenzahl der eigenen Säule zur Folge, daß die beiden sehr dicht aufeinanderfolgenden Peaks des (1*R*,2*S*)-Menthylesters (Lit.:  $t_{\text{R}}$  = 80.2 min) und des (1*S*,2*R*)-Menthylesters (Lit.:  $t_{\text{R}}$  = 80.56 min) nicht getrennt werden konnten. Dies gelang jedoch mit den *trans*-Isomeren: (1*S*,2*S*)-Menthylester (Lit.:  $t_{\text{R}}$  = 85.08), (1*R*,2*R*)-Menthylester (Lit.:  $t_{\text{R}}$  = 86.56).



**Abb. 11-1:** Abgebildet sind die nach der Derivatisierung zu Mentylestern zueinander diastereomeren Cyclopropanierungsprodukte.



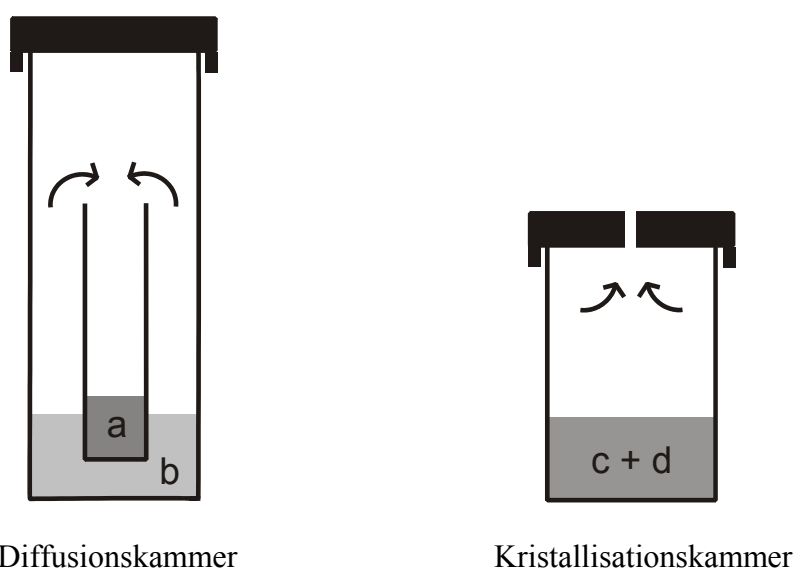
Aus dem Vergleich der Integrale der Peaks der *trans*-Produkte (1*S*,2*S*) und (1*R*,2*R*) ergeben sich folgende Enantiomerenüberschüsse:

**Tab. 11-17:** Durch Vergleich der Integrale (GC-Analytik) ermittelte Enantiomerenüberschüsse bei der Cyclopropanierung mit **74** und **75** als Liganden.

<b>Ligand</b>	<b>Peakfläche (1<i>S</i>,2<i>S</i>)</b>	<b>Peakfläche (1<i>R</i>,2<i>R</i>)</b>	<b>ee [%]</b>
C[6]-phen-cam <sub>2</sub> <b>74</b>	483	463	2
C[6]-phen-cam <sub>1</sub> <b>75</b>	919	837	4

## 12 EINKRISTALLGEWINNUNG

Um Einkristallstrukturen zu erhalten, bedarf es eines Einkristalls hoher Güte, das heißt der Kristall braucht eine gewisse Mindestgröße und er darf weder verzwillingt noch verwachsen sein. Und selbst ein äußerlich geeignet erscheinender Kristall kann sich in der Messung als unbrauchbar erweisen. Das ist insbesondere dann der Fall, wenn die Ordnung im Kristall durch hohe konformative Flexibilität des Substrates und ungeordnet eingeschlossenes Lösungsmittel niedrig ist. Im günstigsten Fall entstehen schon beim einfachen Umkristallisieren einer Substanz Kristalle ausreichender Qualität. Bei den im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Calix[6]arenen ist das aber praktisch nie der Fall. Durch die hohe konformative Freiheit ist die Kristallisation stets kinetisch gehemmt und wegen oft schlechter Löslichkeit ist die Wahl der Lösungsmittel stark eingeschränkt. Chloroform und Dichlormethan sind gute Lösungsmittel, aus denen die Calixarene aber, einmal in Lösung gebracht, nicht wieder ausfallen, sondern beim langsamen Abdampfen des Lösungsmittels glasartig oder amorph-pulvrig erstarren. Beim zu raschen Herabsetzen der Löslichkeit des Calixarens durch Zugabe polarer Solventien wie Methanol oder Acetonitril tritt die Kristallisation aus der übersättigten Lösung meist zu schnell ein und die Vielzahl an Kristallisationskeimen bewirkt ein zu schnelles Ausfallen unter Einschluß von Mutterlauge und Verunreinigungen. Um trotz dieser Schwierigkeiten geeignete Einkristalle zu erhalten, wurden zwei Methoden angewendet (Abb. 12-1):



**Abb. 12-1:** Zur Gewinnung von Einkristallen verwendete Kammern. a: Substrat gelöst in gutem, schwerflüchtigem Lösungsm., b: schlechtes, flüchtiges Lösungsm., c+d: Substrat gelöst in gutem, flüchtigem Lösungsm., vermischt mit schlechtem, schwerflüchtigem Lösungsm.

*Diffusionskammer:*

Mit Hilfe der Diffusionskammer konnten von dem Phenanthrolin-überbrückten, dibenzylierten Calix[6]aren **60** Einkristalle hoher Güte erhalten werden. 30 mg des Calixarenderivats **60** wurden in 1 mL Chloroform gelöst und in eine mit *n*-Pentan gefüllte Diffusionskammer, wie sie Abb. 12-1 zeigt, gestellt. Das leichter flüchtige *n*-Pentan diffundierte in die Chloroformlösung und setzte dabei die Löslichkeit von **60** herab. Nach zwei Tagen schieden sich bereits kleine Kristalle an der Glaswand ab. Beim ersten Versuch wurden die entstandenen Kristalle aus der Mutterlauge entfernt und getrocknet, wobei sich im Kristall enthaltene Mutterlauge verflüchtigte und die Kristalle unbrauchbar wurden. Daher wurden beim nächsten Versuch die Kristalle erst unmittelbar vor der Messung der Lösung entnommen. Bei den Calixarenderivaten **45**, **50**, **71** und **74**, von denen ebenfalls Kristallstrukturen ermittelt wurden, versagte diese Methode. Bei ihnen wurden die Kristalle in einer Kristallisationskammer gezüchtet.

*Kristallisationskammer:*

In einem mittelgroßen Präparateglas werden ca. 50 mg der zu kristallisierenden Substanz in 2 mL Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe des gleichen Volumens Acetonitril wird die Kammer mit einem Schnappdeckel verschlossen, in welchen ein kleines Loch (1 mm) gebohrt wurde. Die zugegebene Menge des polaren Lösungsmittels sollte zunächst nicht ausreichen, um die Kristallisation auszulösen. Durch langsames Abdampfen des Dichlormethans über Tage hinweg steigt die Polarität und die Kristallisation des Substrats setzt ein. Ist der Kristallisationsvorgang dennoch zu schnell, was sich darin zeigt, daß zu viele und zu kleine Kristalle gebildet werden, kann der Abdampfvorgang dadurch verlangsamt werden, daß anstelle des durchbohrten Schnappdeckels ein nicht präparierter Deckel verwendet wird. Das Verdampfen des Dichlormethans kann sich dadurch mehrere Wochen hinziehen. Auch hier müssen die Kristalle bis zur Messung in der Mutterlauge verbleiben.

**13 KRISTALLSTRUKTURDATEN****13.1 5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-39,42-dihydroxy-38,41-bis(*p*-methylbenzyloxy)-37,40-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[6]aren (60)****Tab. 13-1: Meßprotokoll****Kristalldaten:**

Verbindung:	$C_{96}H_{108}N_2O_6 \cdot H_2O$
Formel:	$C_{96}H_{108}N_2O_6 \cdot H_2O$
Kristall-Farbe, -Habitus:	transparenter, farbloser Block
Kristallformat:	0.5 mm · 0.3 mm · 0.03 mm
Molekulargewicht:	1403.86 g/mol
Raumgruppe:	monoklin P21/n; IT – Nr.: 14
Berechnete Dichte:	1.038 g · cm <sup>-3</sup>
F(000):	3024
Gitterparameter:	Least-Squares-Verfeinerung von 7997 Reflexlagen im Winkelbereich zwischen 27° ≤ 2θ ≤ 43°
	a = 21.370 (2) Å      α = 90.00°
	b = 20.973 (2) Å      β = 116.44 (1)°
	c = 22.378 (2) Å      γ = 90.00°
	V = 8980 (1) Å <sup>3</sup>
	Z = 4

**Datensammlung:**

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Meßtemperatur:	170 K
Meßbereich:	3° ≤ 2θ ≤ 52°
	-26 ≤ h ≤ 26
	-23 ≤ k ≤ 25
	-27 ≤ l ≤ 27
Meßbereich in Phi:	0-160.8° (201 Bilder a 0.8°)
Belichtungszeit/Bild:	16 min
Phi-Meßmodus:	oszillierend
Detektor-Abstand:	70 mm
Indizierung:	995 Reflexe
Mosaikbreite:	0.012
Integration:	dynamische Profile
Orientierungskontrolle:	min.: 80/ max.: 300

**Strukturlösung und Verfeinerung:**

Reflexe:	55915 gemessene Reflexe
	120 systematische ausgelöschte Reflexe
	16649 unabhängige Reflexe
	0 unterdrückte Reflexe
	16649 unabhängige Reflexe zu Verfeinerung verwendet
	13988 unabhängige Reflexe mit Fo > 4σ(Fo)

Durchschnittliches I/σ(I): 34.21

R<sub>int</sub>: Σ |Fo<sup>2</sup> - (Fo<sup>2</sup>)<sub>mean</sub>| / [ΣFo<sup>2</sup>] = 0.0388Absorptionskorrektur: keine; μ = 0.06 mm<sup>-1</sup>

Strukturlösung: direkte Methoden (SHELXS-97)

Strukturverfeinerung: Full-Matrix Least-Squares gegen F<sup>2</sup> (SHELXL-97)

Wasserstoffatome: Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert (d<sub>C-H</sub> (methyl) = 0.98 Å; d<sub>C-H</sub> (aromatisch) = 0.95 Å; d<sub>C-H</sub> (methylen) = 0.99 Å) und mit festen isotropen Auslenkungsparametern [U<sub>iso</sub> = 1.2 · U<sub>eq</sub>(C<sub>aromatisch</sub>(methylen)) = 1.5 · U<sub>eq</sub>(C<sub>methyl</sub>)] nach einem Reitermodell verfeinert. Die O-H-Wasserstoffpositionen wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, deren Bindungslängen idealisiert (d<sub>O-H</sub> =

0.84 Å) und mit festen isotropen Temperaturfaktoren nach einem Reitermodell verfeinert.

Atomformfaktoren: für Neutralatome

LP-Korrektur: ja

Extinktionskorrektur:  $F^* = F_c [k[1 + 0.001 \cdot x \cdot F_c^2 \cdot \lambda^3 / \sin(2\theta)]^{-0.25}]$   $x = 0.0050$  (4)

Gewichtung:  $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1169 \cdot P)^2 + 0.0694 \cdot P]$ ;  $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2) / 3$

Shift/Error:  $\leq 0.001$  im letzten Verfeinerungszyklus

Restelektronendichte: max.: 0.39 / min.: -0.27 e/Å<sup>3</sup>

R1 für 13988  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $R1 = \Sigma | |Fo| - |Fc| | / \Sigma |Fo|$  = 0.0579

R1 für alle 16649 Reflexe = 0.0649

wR2 für 13988  $F_o > 4\sigma(F_o)$   $wR2 = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / \Sigma[w(F_o^2)^2]]^{1/2}$  = 0.1673

wR2 für alle 16649 Reflexe = 0.1752

Goodness of fit (Alle R.)  $S = [\Sigma[w(F_o^2 - F_c^2)^2] / (n-p)]^{1/2}$  = 1.077

Restrained GoF (Alle R.) = 1.077

Restraints 0

Bemerkungen:

Datensammlung und Datenreduktion: STOE IPDS-Programmpaket; Graphik: SHELXTL PC XP;

Graphik: SHELXTL PC XP; Erstellung von Tabellen: SHELXL-97 CIFTAB. Es wurde darüber hinaus eine zusätzliche Messung durchgeführt und die beiden Datensätze aufeinander skaliert. 1: Bis  $\Phi = 63^\circ$  mit 0.3 min. pro Bild. Die Kohlenstoffatome einer *tert*-Butylgruppe sind in zwei Orientierungen ungeordnet und wurden mit einem Splitmodell verfeinert. Der Kristall enthielt darüber hinaus zwei extrem ungeordnete Chloroform-Moleküle, für die kein vernünftiges Splitmodell gefunden werden konnte. Die Daten wurde daher für ungeordnetes Lösungsmittel mit der Squeeze-Option in Platon korrigiert. Die Rechnung liefert ein Volumen von 1439 Å<sup>3</sup>, welches für Lösungsmittel zur Verfügung stehen würde, sowie 392 Elektronen pro Elementarzelle, welche annähernd zwei Chloroform-Moleküle pro Formeleinheit entsprechen.

**Tab. 13-2:** Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ]

	X	Y	Z	$U_{eq}$
N(1)	5425 (1)	5058 (1)	8029 (1)	28 (1)
N(2)	4776 (1)	5297 (1)	6662 (1)	31 (1)
C(1)	5730 (1)	4950 (1)	8681 (1)	28 (1)
C(2)	5886 (1)	5439 (1)	9157 (1)	37 (1)
C(3)	5719 (1)	6050 (1)	8941 (1)	43 (1)
C(4)	5393 (1)	6185 (1)	8253 (1)	37 (1)
C(5)	5195 (1)	6815 (1)	8002 (1)	46 (1)
C(6)	4862 (1)	6931 (1)	7342 (1)	45 (1)
C(7)	4706 (1)	6421 (1)	6876 (1)	36 (1)
C(8)	4358 (1)	6529 (1)	6185 (1)	42 (1)
C(9)	4225 (1)	6029 (1)	5752 (1)	39 (1)
C(10)	4450 (1)	5419 (1)	6017 (1)	32 (1)
C(11)	4902 (1)	5790 (1)	7094 (1)	30 (1)
C(12)	5249 (1)	5665 (1)	7806 (1)	31 (1)
O(1)	6102 (1)	4208 (1)	9590 (1)	31 (1)
O(2)	4449 (1)	3478 (1)	8124 (1)	38 (1)
(3)	3552 (1)	2634 (1)	6121 (1)	32 (1)
O(4)	4353 (1)	4286 (1)	5836 (1)	30 (1)
O(5)	6094 (1)	3334 (1)	7393 (1)	38 (1)
O(6)	6866 (1)	2479 (1)	9155 (1)	33 (1)
C(13)	5915 (1)	4267 (1)	8889 (1)	28 (1)
C(14)	5908 (1)	3637 (1)	9782 (1)	28 (1)
C(15)	5221 (1)	3540 (1)	9672 (1)	28 (1)
C(16)	5063 (1)	2978 (1)	9911 (1)	30 (1)
C(17)	5560 (1)	2517 (1)	10252 (1)	31 (1)
(18)	6242 (1)	2634 (1)	10349 (1)	32 (1)
C(19)	6427 (1)	3185 (1)	10121 (1)	29 (1)
C(20)	5386 (1)	1902 (1)	10520 (1)	36 (1)
C(21)	5589 (1)	1327 (1)	10227 (1)	58 (1)
C(22)	5811 (1)	1881 (1)	11282 (1)	57 (1)

---

C(23)	4620	(1)	1857	(1)	10359	(1)	57	(1)
C(24)	4653	(1)	4032	(1)	9326	(1)	31	(1)
C(25)	3965	(1)	3735	(1)	8857	(1)	29	(1)
C(26)	3879	(1)	3467	(1)	8256	(1)	29	(1)
C(27)	3259	(1)	3165	(1)	7832	(1)	31	(1)
C(28)	2717	(1)	3150	(1)	8016	(1)	36	(1)
C(29)	2774	(1)	3423	(1)	8605	(1)	38	(1)
C(30)	3408	(1)	3708	(1)	9017	(1)	34	(1)
C(31)	2167	(1)	3405	(1)	8793	(1)	63	(1)
C(32)	2080	(4)	2655	(3)	8928	(3)	105	(2)
C(33)	1506	(3)	3625	(5)	8227	(4)	127	(4)
C(34)	2304	(3)	3746	(3)	9415	(3)	76	(2)
C(32')	1543	(5)	3131	(7)	8301	(6)	109	(5)
C(33')	1981	(5)	4167	(5)	8838	(7)	114	(4)
C(34')	2419	(5)	3204	(8)	9490	(5)	124	(5)
C(35)	3175	(1)	2875	(1)	7186	(1)	34	(1)
C(36)	3077	(1)	3365	(1)	6649	(1)	30	(1)
C(37)	3254	(1)	3220	(1)	6133	(1)	28	(1)
C(38)	3085	(1)	3640	(1)	5598	(1)	30	(1)
C(39)	2756	(1)	4211	(1)	5601	(1)	33	(1)
C(40)	2597	(1)	4385	(1)	6120	(1)	33	(1)
C(41)	2761	(1)	3949	(1)	6635	(1)	33	(1)
C(42)	2279	(1)	5040	(1)	6120	(1)	40	(1)
C(43)	1682	(1)	5194	(1)	5437	(1)	62	(1)
C(44)	1970	(2)	5063	(1)	6616	(1)	71	(1)
C(45)	2844	(2)	5539	(1)	6294	(2)	91	(1)
C(46)	4290	(1)	2582	(1)	6549	(1)	32	(1)
C(47)	4504	(1)	1895	(1)	6630	(1)	32	(1)
C(48)	5206	(1)	1742	(1)	6861	(1)	41	(1)
C(49)	5423	(1)	1114	(1)	6962	(1)	50	(1)
C(50)	4953	(1)	621	(1)	6831	(1)	49	(1)
C(51)	4254	(1)	776	(1)	6601	(1)	48	(1)
C(52)	4031	(1)	1404	(1)	6503	(1)	40	(1)
C(53)	5188	(2)	-66	(1)	6934	(2)	74	(1)
C(54)	3223	(1)	3476	(1)	5008	(1)	32	(1)
C(55)	3974	(1)	3341	(1)	5167	(1)	29	(1)
C(56)	4513	(1)	3757	(1)	5551	(1)	28	(1)
C(57)	5206	(1)	3627	(1)	5715	(1)	28	(1)
C(58)	5357	(1)	3071	(1)	5461	(1)	30	(1)
C(59)	4838	(1)	2649	(1)	5061	(1)	30	(1)
C(60)	4150	(1)	2790	(1)	4928	(1)	31	(1)
C(61)	4998	(1)	2036	(1)	4782	(1)	35	(1)
C(62)	5777	(1)	1963	(1)	4978	(1)	43	(1)
C(63)	4764	(1)	1459	(1)	5051	(1)	46	(1)
C(64)	4592	(1)	2042	(1)	4017	(1)	45	(1)
C(65)	5784	(1)	4073	(1)	6168	(1)	31	(1)
C(66)	6461	(1)	3728	(1)	6575	(1)	30	(1)
C(67)	6568	(1)	3383	(1)	7142	(1)	30	(1)
C(68)	7192	(1)	3046	(1)	7491	(1)	31	(1)
C(69)	7687	(1)	3042	(1)	7250	(1)	35	(1)
C(70)	7593	(1)	3373	(1)	6675	(1)	37	(1)
C(71)	6981	(1)	3721	(1)	6358	(1)	35	(1)
C(72)	8133	(1)	3325	(1)	6401	(1)	50	(1)
C(73)	8867	(1)	3410	(1)	6950	(1)	67	(1)
C(74)	8086	(1)	2642	(2)	6117	(2)	81	(1)
C(75)	7991	(2)	3794	(2)	5845	(2)	127	(2)
C(76)	7323	(1)	2721	(1)	8139	(1)	34	(1)
C(77)	7419	(1)	3194	(1)	8689	(1)	31	(1)
C(78)	7204	(1)	3051	(1)	9177	(1)	29	(1)
C(79)	7350	(1)	3465	(1)	9711	(1)	30	(1)
C(80)	7689	(1)	4035	(1)	9733	(1)	32	(1)
C(81)	7884	(1)	4211	(1)	9237	(1)	33	(1)

C(82)	7751 (1)	3776 (1)	8726 (1)	32 (1)
C(83)	8199 (1)	4874 (1)	9259 (1)	42 (1)
C(84)	8765 (1)	5029 (1)	9957 (1)	50 (1)
C(85)	8529 (1)	4921 (1)	8777 (1)	64 (1)
C(86)	7611 (1)	5365 (1)	9069 (1)	65 (1)
C(87)	7184 (1)	3295 (1)	10281 (1)	34 (1)
C(88)	6129 (1)	2492 (1)	8716 (1)	32 (1)
C(89)	5828 (1)	1835 (1)	8666 (1)	31 (1)
C(90)	6237 (1)	1294 (1)	8847 (1)	39 (1)
C(91)	5933 (1)	694 (1)	8777 (1)	46 (1)
C(92)	5219 (1)	624 (1)	8527 (1)	46 (1)
C(93)	4811 (1)	1168 (1)	8340 (1)	46 (1)
C(94)	5108 (1)	1768 (1)	8414 (1)	40 (1)
C(95)	4894 (2)	-29 (1)	8473 (2)	70 (1)
C(96)	4330 (1)	4882 (1)	5530 (1)	37 (1)
O(7)	4882 (1)	3966 (1)	7205 (1)	36 (1)

**Tab. 13-3:** Wasserstoffatomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ].

	X	Y	Z	$U_{eq}$
H(2)	6103	5344	9620	45
H(3)	5824	6387	9255	51
H(5)	5299	7160	8307	55
H(6)	4732	7355	7186	53
H(8)	4215	6948	6019	50
H(9)	3985	6095	5284	47
H(102)	4339	3588	7729	57
H(105)	5735	3563	7213	56
H(13A)	5511	3988	8627	34
H(13B)	6312	4133	8803	34
H(16)	4594	2909	9838	37
H(18)	6593	2325	10579	38
H(21A)	6085	1356	10331	87
H(21B)	5306	1321	9742	87
H(21C)	5508	935	10420	87
H(22A)	6311	1903	11401	85
H(22B)	5712	1482	11453	85
H(22C)	5681	2244	11480	85
H(23A)	4490	2227	10547	86
H(23B)	4538	1465	10551	86
H(23C)	4337	1852	9873	86
H(24A)	4586	4284	9667	37
H(24B)	4805	4328	9071	37
H(28)	2292	2945	7728	43
H(30)	3462	3891	9426	41
H(32A)	2509	2502	9302	157
H(32B)	1991	2407	8527	157
H(32C)	1686	2604	9037	157
H(33A)	1433	3394	7820	190
H(33B)	1536	4083	8158	190
H(33C)	1113	3543	8330	190
H(34A)	2737	3586	9778	114
H(34B)	1914	3677	9526	114
H(34C)	2351	4204	9354	114
H(32D)	1466	3279	7858	163
H(32E)	1148	3260	8383	163
H(32F)	1584	2666	8321	163
H(33D)	2395	4385	9171	170
H(33E)	1600	4197	8968	170
H(33F)	1836	4369	8402	170
H(34D)	2856	3428	9769	186
H(34E)	2503	2743	9525	186

---

H(34F)	2067	3308	9644	186
H(35A)	2765	2586	7016	40
H(35B)	3593	2614	7273	40
H(39)	2633	4494	5234	39
H(41)	2651	4052	6991	39
H(43A)	1314	4872	5322	93
H(43B)	1858	5192	5101	93
H(43C)	1491	5615	5450	93
H(44A)	1602	4740	6495	106
H(44B)	1770	5487	6604	106
H(44C)	2337	4978	7066	106
H(45A)	3229	5443	6732	136
H(45B)	2652	5960	6305	136
H(45C)	3019	5536	5956	136
H(46A)	4400	2770	6990	39
H(46B)	4553	2821	6352	39
H(48)	5541	2072	6951	49
H(49)	5906	1020	7125	60
H(51)	3920	445	6510	58
H(52)	3549	1498	6347	47
H(53A)	4905	-309	7099	112
H(53B)	5681	-88	7261	112
H(53C)	5132	-248	6510	112
H(54A)	2940	3097	4782	39
H(54B)	3057	3835	4687	39
H(58)	5830	2979	5564	36
H(60)	3790	2501	4665	37
H(62A)	5937	2328	4810	64
H(62B)	5854	1569	4785	64
H(62C)	6039	1945	5465	64
H(63A)	4864	1066	4872	69
H(63B)	4261	1487	4914	69
H(63C)	5017	1453	5540	69
H(64A)	4738	2410	3840	68
H(64B)	4090	2071	3887	68
H(64C)	4689	1648	3837	68
H(65A)	5863	4403	5892	37
H(65B)	5632	4292	6474	37
H(69)	8106	2806	7485	42
H(71)	6912	3965	5976	41
H(73A)	8950	3105	7309	100
H(73B)	8923	3845	7127	100
H(73C)	9204	3336	6771	100
H(74A)	7615	2569	5759	122
H(74B)	8186	2329	6474	122
H(74C)	8428	2596	5939	122
H(75A)	7515	3732	5492	190
H(75B)	8325	3726	5662	190
H(75C)	8040	4230	6019	190
H(76A)	7747	2453	8287	41
H(76B)	6924	2438	8063	41
H(80)	7791	4316	10097	39
H(82)	7891	3878	8390	39
H(84A)	8957	5453	9957	75
H(84B)	9138	4710	10090	75
H(84C)	8562	5022	10273	75
H(85A)	8176	4822	8324	95
H(85B)	8916	4617	8911	95
H(85C)	8705	5355	8789	95
H(86A)	7243	5271	8621	97
H(86B)	7797	5793	9075	97
H(86C)	7415	5345	9391	97
H(87A)	7365	3641	10616	41
H(87B)	7448	2903	10494	41



H(88A)	6050	2640	8267	38
H(88B)	5893	2794	8890	38
H(90)	6730	1330	9021	46
H(91)	6223	326	8904	55
H(93)	4317	1130	8158	56
H(94)	4818	2135	8291	48
H(95A)	5238	-358	8519	105
H(95B)	4487	-70	8038	105
H(95C)	4748	-80	8828	105
H(96A)	3869	4936	5139	44
H(96B)	4694	4894	5370	44
H(107)	4654	4112	6818	54
H(207)	5017	4320	7395	54

### 13.2 (1'S, 4'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-37-(campher-10-sulfonyloxy)-38,39,40,41,42-pentahydroxycalix[6]aren (45)

**Tab. 13-4: Meßprotokoll**

**Kristalldaten:**

Verbindung:	C <sub>76</sub> H <sub>98</sub> O <sub>9</sub> S · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
Formel:	C <sub>76</sub> H <sub>98</sub> O <sub>9</sub> S · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		
Kristallformat:	0.5 · 0.5 · 0.4 mm <sup>3</sup>		
Molekulargewicht:	1357.46 g/mol		
Raumgruppe:	triklin, P-1		
Berechnete Dichte:	1.116 g/cm <sup>3</sup>		
F(000):	1452		
Gitterparameter:	a = 13.5523(13) Å	α = 112.704(10)°	
	b = 17.0685(17) Å	β = 90.474(11)°	
	c = 20.3168(18) Å	γ = 109.379(11)°	
	V = 4039.3(7) Å <sup>3</sup>		
	Z = 2		

**Datensammlung:**

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Meßtemperatur:	170(2) K
Meßbereich:	2.10 ° ≤ 2θ ≤ 25.86° -16 ≤ h ≤ 16 -20 ≤ k ≤ 20 -24 ≤ l ≤ 24
Absorptionskoeffizient:	0.223 mm <sup>-1</sup>
Reflexe:	33571 gemessen 28183 unabhängige Reflexe
R <sub>int</sub> :	0.0466
Vollständigkeit bis Theta = 25.86°:	94.8 %
Strukturverfeinerung:	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup> :	0.986
R (I > 2σ(I)):	R1 = 0.0655, wR2 = 0.1700
R (alle Werte):	R1 = 0.0876, wR2 = 0.1838
Extinktionskoeffizient:	0.0144(12)
Restelektronendichte:	max.: 0.836 / min. -0.508 e/Å <sup>3</sup>
Bemerkungen:	

Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden auf Basis von anisotropen Verschiebungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach einem Reitermodell verfeinert. Die O-H-Wasserstoffpositionen wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnom-

men, deren Bindungslängen idealisiert und mit festen isotropen Temperaturfaktoren nach einem Reitermodell verfeinert. Die Kohlenstoffatome einer *tert*-Butylgruppe und die Atome zweier Methylenchloridmoleküle sind extrem ungeordnet und wurden mit einem Splitmodell verfeinert.

**Tab. 13-5:** Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ].

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
C(1)	5494(3)	9067(2)	4283(2)	26(1)
C(2)	5626(3)	6817(3)	1787(2)	29(1)
C(3)	8230(3)	5497(3)	2352(2)	28(1)
C(4)	5221(3)	2942(3)	2624(2)	28(1)
C(5)	2461(3)	4092(3)	2026(2)	32(1)
C(6)	2809(3)	6373(2)	4596(2)	30(1)
O(1)	4937(2)	7658(2)	4835(1)	25(1)
C(11)	4105(3)	7820(2)	4539(2)	22(1)
C(12)	4368(3)	8543(2)	4318(2)	22(1)
C(13)	3526(3)	8696(2)	4068(2)	28(1)
C(14)	2476(3)	8171(2)	4017(2)	30(1)
C(15)	2258(3)	7425(2)	4190(2)	30(1)
C(16)	3066(3)	7235(2)	4451(2)	24(1)
C(17)	1581(3)	8435(3)	3787(3)	41(1)
C(18)	1787(4)	8653(5)	3126(4)	75(2)
C(19)	1575(4)	9281(4)	4424(4)	72(2)
C(20)	500(3)	7674(3)	3606(4)	57(2)
O(2)	5539(2)	7383(2)	3354(2)	37(1)
C(21)	5651(3)	7989(2)	3044(2)	25(1)
C(22)	5660(3)	8859(2)	3506(2)	24(1)
C(23)	5780(3)	9502(3)	3218(2)	31(1)
C(24)	5876(3)	9309(3)	2494(2)	35(1)
C(25)	5824(3)	8436(3)	2050(2)	31(1)
C(26)	5714(3)	7763(2)	2311(2)	27(1)
C(27)	6005(5)	10034(3)	2190(3)	57(1)
C(28)	6240(30)	9776(16)	1478(13)	131(12)
C(29)	6650(20)	10979(18)	2698(16)	94(10)
C(30)	4796(13)	10007(12)	2044(14)	90(6)
C(28')	7089(12)	10129(11)	1805(11)	82(5)
C(29')	6258(15)	10993(12)	2787(12)	57(4)
C(30')	5133(13)	9710(11)	1599(10)	86(4)
O(3)	6375(2)	6070(2)	2601(2)	39(1)
C(31)	6992(3)	6245(2)	2098(2)	28(1)
C(32)	6662(3)	6649(2)	1699(2)	28(1)
C(33)	7282(3)	6866(3)	1204(2)	35(1)
C(34)	8212(3)	6682(3)	1086(3)	37(1)
C(35)	8492(3)	6237(3)	1477(2)	31(1)
C(36)	7904(3)	6013(2)	1979(2)	28(1)
C(37)	8928(5)	6931(4)	555(3)	58(2)
C(38)	8858(10)	6049(6)	-79(5)	122(4)
C(39)	10097(5)	7434(6)	936(5)	89(2)
C(40)	8671(6)	7581(5)	311(4)	77(2)
O(4)	6610(2)	4845(2)	3085(1)	28(1)
C(41)	6724(3)	4203(2)	2453(2)	24(1)
C(42)	7508(3)	4503(2)	2074(2)	27(1)
C(43)	7639(3)	3861(3)	1431(2)	29(1)
C(44)	7000(3)	2937(3)	1155(2)	29(1)
C(45)	6235(3)	2668(3)	1560(2)	28(1)
C(46)	6075(3)	3281(3)	2200(2)	26(1)
C(47)	7190(4)	2248(3)	456(2)	38(1)
C(48)	6366(4)	1297(3)	226(3)	52(1)
C(49)	8287(4)	2216(3)	593(3)	47(1)
C(50)	7164(5)	2561(4)	-154(3)	52(1)

---

O(5)	4508(2)	4348(2)	2746(2)	38(1)
C(51)	3801(3)	3474(2)	2335(2)	27(1)
C(52)	4122(3)	2754(2)	2270(2)	25(1)
C(53)	3413(3)	1860(3)	1883(2)	32(1)
C(54)	2414(3)	1677(3)	1550(2)	32(1)
C(55)	2142(3)	2413(3)	1595(2)	31(1)
C(56)	2821(3)	3317(3)	1981(2)	29(1)
C(57)	1653(4)	684(3)	1101(3)	47(1)
C(58)	508(5)	590(4)	1149(6)	104(3)
C(59)	1875(5)	19(3)	1356(4)	66(2)
C(60)	1865(8)	433(4)	309(4)	94(2)
O(6)	3644(2)	5648(2)	3267(2)	38(1)
C(61)	2585(3)	5217(2)	3311(2)	28(1)
C(62)	1990(3)	4456(3)	2705(2)	30(1)
C(63)	930(3)	3986(3)	2723(2)	29(1)
C(64)	467(3)	4271(3)	3349(2)	28(1)
C(65)	1099(3)	5044(3)	3942(2)	29(1)
C(66)	2151(3)	5530(2)	3941(2)	27(1)
C(67)	-695(3)	3756(3)	3385(2)	34(1)
C(68)	-1252(3)	4429(3)	3740(3)	45(1)
C(69)	-695(3)	3205(3)	3837(3)	41(1)
C(70)	-1313(3)	3080(3)	2628(3)	45(1)
S(1)	5201(1)	8079(1)	5692(1)	28(1)
O(7)	5820(2)	9032(2)	5952(2)	39(1)
O(8)	4256(2)	7817(2)	5989(2)	38(1)
C(71)	5967(3)	7442(3)	5770(2)	30(1)
C(72)	6932(3)	7472(2)	5383(2)	25(1)
C(73)	6725(3)	6731(3)	4615(2)	34(1)
C(74)	7786(4)	6692(3)	4431(3)	45(1)
C(75)	8526(3)	7354(3)	5145(2)	36(1)
C(76)	8710(4)	8325(3)	5211(3)	44(1)
C(77)	7584(3)	8378(3)	5319(3)	38(1)
C(78)	7808(3)	7262(3)	5724(2)	34(1)
C(79)	8303(3)	7931(3)	6495(3)	45(1)
C(80)	7386(4)	6288(3)	5702(3)	51(1)
O(9)	5848(3)	6233(2)	4250(2)	49(1)
C(101)	4577(3)	984(2)	5886(2)	27(1)
C(102)	4433(3)	3305(2)	8351(2)	27(1)
C(103)	1804(3)	4442(2)	7563(2)	28(1)
C(104)	4741(3)	7047(2)	7293(2)	25(1)
C(105)	7543(3)	5897(3)	7801(2)	32(1)
C(106)	7239(3)	3469(3)	5303(2)	32(1)
O(11)	5114(2)	2390(2)	5329(1)	26(1)
C(111)	5957(3)	2163(2)	5544(2)	24(1)
C(112)	5705(3)	1499(2)	5813(2)	25(1)
C(113)	6539(3)	1314(2)	6042(2)	27(1)
C(114)	7603(3)	1787(3)	6021(2)	31(1)
C(115)	7786(3)	2465(2)	5761(2)	30(1)
C(116)	6980(3)	2681(2)	5530(2)	28(1)
C(117)	8498(3)	1530(3)	6237(3)	41(1)
C(118)	9517(4)	2361(4)	6590(4)	67(2)
C(119)	8698(5)	833(4)	5534(4)	67(2)
C(120)	8216(5)	1085(5)	6771(4)	72(2)
O(12)	4608(2)	2720(2)	6809(2)	38(1)
C(121)	4461(3)	2108(2)	7121(2)	23(1)
C(122)	4441(3)	1233(2)	6674(2)	26(1)
C(123)	4280(3)	600(2)	6969(2)	29(1)
C(124)	4145(3)	799(3)	7690(2)	32(1)
C(125)	4208(3)	1684(3)	8122(2)	29(1)
C(126)	4373(3)	2347(2)	7840(2)	25(1)
C(127)	3959(4)	80(3)	7993(3)	48(1)
C(128)	5021(7)	-91(5)	8045(4)	86(2)

---

C(129)	3133(7)	-807(4)	7512(4)	88(2)
C(130)	3629(8)	392(5)	8742(4)	103(3)
O(13)	3742(2)	4034(2)	7481(2)	36(1)
C(131)	3062(3)	3814(2)	7943(2)	25(1)
C(132)	3374(3)	3435(2)	8370(2)	27(1)
C(133)	2688(3)	3192(2)	8828(2)	28(1)
C(134)	1735(3)	3324(3)	8882(2)	31(1)
C(135)	1473(3)	3730(3)	8459(2)	29(1)
C(136)	2116(3)	3982(2)	8000(2)	26(1)
C(137)	980(3)	3070(3)	9395(2)	38(1)
C(138)	1242(5)	2461(5)	9688(4)	71(2)
C(139)	-165(4)	2537(5)	8972(4)	67(2)
C(140)	1012(6)	3940(4)	10014(4)	80(2)
O(14)	3447(2)	5123(2)	6850(2)	29(1)
C(141)	3291(3)	5769(2)	7473(2)	25(1)
C(142)	2497(3)	5454(2)	7845(2)	27(1)
C(143)	2349(3)	6090(3)	8479(2)	31(1)
C(144)	2973(3)	7028(3)	8756(2)	29(1)
C(145)	3736(3)	7313(3)	8360(2)	29(1)
C(146)	3909(3)	6699(2)	7715(2)	23(1)
C(147)	2756(4)	7697(3)	9450(2)	42(1)
C(148)	2726(5)	7354(4)	10050(3)	56(1)
C(149)	1675(5)	7761(4)	9284(3)	60(2)
C(150)	3626(5)	8659(3)	9727(3)	57(1)
O(15)	5533(2)	5651(2)	7081(2)	39(1)
C(151)	6212(3)	6523(2)	7516(2)	26(1)
C(152)	5857(3)	7240(2)	7610(2)	28(1)
C(153)	6536(3)	8125(2)	8021(2)	29(1)
C(154)	7566(3)	8332(3)	8352(2)	32(1)
C(155)	7852(3)	7588(3)	8273(2)	32(1)
C(156)	7193(3)	6684(2)	7862(2)	28(1)
C(157)	8293(4)	9305(3)	8806(3)	49(1)
C(158)	8070(8)	9552(4)	9606(4)	88(2)
C(159)	8083(5)	9980(3)	8561(4)	67(2)
C(160)	9457(5)	9396(4)	8777(6)	120(4)
O(16)	6358(2)	4316(2)	6553(2)	36(1)
C(161)	7415(3)	4738(2)	6530(2)	28(1)
C(162)	8010(3)	5527(2)	7125(2)	27(1)
C(163)	9077(3)	5966(3)	7101(2)	30(1)
C(164)	9558(3)	5648(2)	6500(2)	27(1)
C(165)	8933(3)	4839(2)	5922(2)	27(1)
C(166)	7869(3)	4363(2)	5916(2)	26(1)
C(167)	10708(3)	6173(3)	6461(2)	31(1)
C(168)	11323(3)	6847(3)	7191(3)	44(1)
C(169)	10686(3)	6687(3)	5986(3)	41(1)
C(170)	11284(3)	5501(3)	6108(3)	39(1)
S(11)	4552(1)	1842(1)	4507(1)	30(1)
O(17)	5088(2)	2320(2)	4097(2)	41(1)
O(18)	4423(2)	899(2)	4273(2)	38(1)
C(171)	3282(3)	1940(3)	4645(3)	47(1)
C(172)	3077(3)	2717(2)	4561(2)	26(1)
C(173)	3745(4)	3706(3)	5063(3)	49(1)
C(174)	3164(4)	4294(4)	4991(3)	58(1)
C(175)	2139(3)	3570(3)	4491(2)	38(1)
C(176)	2442(6)	3239(5)	3730(4)	77(2)
C(177)	3145(6)	2704(5)	3791(3)	70(2)
C(178)	1942(4)	2739(4)	4665(4)	59(2)
C(179)	1041(4)	1894(4)	4244(4)	72(2)
C(180)	1752(5)	2972(4)	5468(4)	66(2)
O(19)	4581(3)	3970(2)	5455(3)	67(1)
C(91)	1685(5)	11147(5)	7103(4)	71(2)
Cl(1)	1580(2)	10995(2)	6208(1)	121(1)

Cl(2)	659(2)	10366(2)	7270(2)	119(1)
C(92)	5175(7)	16387(6)	-843(4)	85(2)
Cl(3)	5586(6)	15688(3)	-649(4)	163(3)
Cl(3')	4736(10)	15704(4)	-381(3)	154(4)
Cl(4)	5793(2)	17534(1)	-232(2)	106(1)
C(93)	4993(5)	3813(4)	831(3)	58(1)
Cl(5)	4230(1)	2642(1)	307(1)	66(1)
Cl(6)	4455(2)	4495(1)	629(2)	93(1)
Cl(6')	5281(10)	4458(8)	402(7)	122(3)
C(94)	-1528(6)	-1091(5)	2845(4)	82(2)
Cl(7)	-1315(2)	-780(2)	3756(1)	123(1)
Cl(8)	-543(2)	-403(2)	2563(2)	126(1)

**Tab.13-6:** Wasserstoffatomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ].

	X	Y	Z	$U_{\text{eq}}$
H(1A)	5988	8901	4518	32
H(1B)	5650	9729	4549	32
H(2A)	5288	6698	1307	35
H(2B)	5148	6369	1948	35
H(3A)	8962	5530	2280	34
H(3B)	8230	5798	2877	34
H(4A)	5248	2377	2640	34
H(4B)	5364	3408	3126	34
H(5A)	3075	4597	2012	38
H(5B)	1926	3872	1598	38
H(6A)	3476	6310	4724	36
H(6B)	2416	6433	5011	36
H(13)	3676	9186	3924	33
H(15)	1544	7036	4130	36
H(18A)	1801	8112	2718	113
H(18B)	2470	9153	3237	113
H(18C)	1222	8832	2999	113
H(19A)	2273	9767	4547	108
H(19B)	1410	9134	4841	108
H(19C)	1037	9485	4293	108
H(20A)	510	7124	3207	85
H(20B)	-44	7864	3464	85
H(20C)	340	7544	4031	85
H(20)	5597	6922	3026	44
H(23)	5797	10091	3526	37
H(25)	5864	8288	1553	37
H(28A)	5769	9152	1177	196
H(28B)	6980	9807	1486	196
H(28C)	6150	10191	1280	196
H(29A)	6456	11090	3181	140
H(29B)	6517	11409	2533	140
H(29C)	7402	11063	2717	140
H(30A)	4524	10185	2503	134
H(30B)	4338	9389	1715	134
H(30C)	4807	10432	1827	134
H(28D)	7704	10336	2170	124
H(28E)	7189	10571	1593	124
H(28F)	7016	9535	1426	124
H(29D)	6831	11122	3155	86
H(29E)	5625	11025	3010	86
H(29F)	6477	11443	2579	86
H(30D)	5046	9092	1255	129

---

H(30E)	5298	10118	1351	129
H(30F)	4475	9703	1798	129
H(30)	6616	5829	2821	47
H(33)	7064	7148	938	42
H(35)	9107	6085	1393	37
H(38A)	9014	5643	105	183
H(38B)	9374	6191	-390	183
H(38C)	8143	5747	-358	183
H(39A)	10159	7995	1354	134
H(39B)	10550	7587	597	134
H(39C)	10318	7039	1099	134
H(40A)	8731	8136	734	116
H(40B)	7946	7292	47	116
H(40C)	9168	7739	-5	116
H(40)	6012	4865	3173	34
H(43)	8178	4061	1174	34
H(45)	5807	2040	1391	33
H(48A)	5660	1309	136	78
H(48B)	6390	1088	610	78
H(48C)	6515	880	-216	78
H(49A)	8826	2828	746	71
H(49B)	8433	1801	148	71
H(49C)	8305	1999	973	71
H(50A)	7699	3173	-10	78
H(50B)	6462	2575	-251	78
H(50C)	7315	2137	-591	78
H(50)	4237	4750	2863	45
H(53)	3620	1366	1847	39
H(55)	1471	2296	1355	37
H(58A)	45	-41	852	156
H(58B)	343	1000	974	156
H(58C)	394	750	1653	156
H(59A)	1383	-602	1061	99
H(59B)	1782	182	1864	99
H(59C)	2604	49	1308	99
H(60A)	1386	-189	4	141
H(60B)	2600	470	289	141
H(60C)	1741	859	135	141
H(60)	3929	6078	3672	45
H(63)	516	3466	2305	35
H(65)	800	5250	4368	35
H(68A)	-1987	4091	3759	67
H(68B)	-1245	4784	3458	67
H(68C)	-882	4841	4232	67
H(69A)	-1427	2875	3867	62
H(69B)	-311	3622	4325	62
H(69C)	-348	2769	3606	62
H(70A)	-2045	2766	2667	67
H(70B)	-978	2633	2407	67
H(70C)	-1309	3412	2326	67
H(71A)	6213	7652	6290	36
H(71B)	5488	6796	5592	36
H(74A)	7985	6896	4040	54
H(74B)	7790	6069	4283	54
H(75)	9191	7238	5202	43
H(76A)	8925	8397	4767	53
H(76B)	9253	8792	5631	53
H(77A)	7628	8913	5763	46
H(77B)	7259	8419	4901	46
H(79A)	8576	8552	6521	67
H(79B)	8886	7790	6649	67
H(79C)	7768	7882	6813	67

---

H(80A)	7062	5845	5207	76
H(80B)	6855	6249	6024	76
H(80C)	7974	6156	5860	76
H(10A)	4069	1132	5647	32
H(10B)	4418	320	5639	32
H(10C)	4725	3433	8846	33
H(10D)	4932	3755	8202	33
H(10E)	1054	4380	7586	34
H(10F)	1870	4130	7051	34
H(10G)	4582	6588	6787	30
H(10H)	4700	7613	7287	30
H(10I)	8076	6107	8228	38
H(10J)	6924	5395	7814	38
H(10K)	7649	3359	4897	38
H(10L)	6573	3499	5131	38
H(113)	6386	853	6218	32
H(115)	8496	2794	5742	36
H(11A)	9718	2667	6264	100
H(11B)	10084	2165	6687	100
H(11C)	9402	2783	7045	100
H(11D)	8043	301	5306	101
H(11E)	9253	640	5655	101
H(11F)	8924	1122	5199	101
H(12A)	7571	540	6558	108
H(12B)	8098	1518	7219	108
H(12C)	8800	913	6879	108
H(12O)	4382	3149	6978	46
H(123)	4262	8	6670	35
H(125)	4138	1844	8617	34
H(12D)	5582	479	8365	129
H(12E)	5221	-307	7563	129
H(12F)	4924	-551	8239	129
H(12G)	2456	-725	7470	132
H(12H)	3057	-1254	7717	132
H(12I)	3341	-1024	7033	132
H(13A)	4172	971	9068	155
H(13B)	3552	-70	8931	155
H(13C)	2953	476	8706	155
H(13O)	3426	4189	7224	43
H(133)	2886	2925	9114	33
H(135)	826	3836	8491	35
H(13D)	1210	1897	9286	106
H(13E)	730	2315	10000	106
H(13F)	1957	2776	9968	106
H(13G)	-191	1973	8573	100
H(13H)	-373	2913	8778	100
H(13I)	-651	2390	9297	100
H(14A)	1735	4282	10280	120
H(14B)	531	3787	10340	120
H(14C)	793	4312	9822	120
H(14O)	4047	5178	6725	35
H(143)	1809	5885	8733	37
H(145)	4154	7943	8530	35
H(14D)	2605	7791	10494	84
H(14E)	3402	7292	10139	84
H(14F)	2151	6761	9899	84
H(14G)	1528	8190	9720	90
H(14H)	1116	7158	9128	90
H(14I)	1698	7976	8899	90
H(15A)	3468	9064	10172	85
H(15B)	3646	8902	9359	85
H(15C)	4314	8622	9824	85

---

H(15O)	5808	5262	6878	47
H(153)	6301	8612	8084	35
H(155)	8525	7703	8509	39
H(15D)	7330	9500	9622	132
H(15E)	8536	10178	9913	132
H(15F)	8207	9131	9781	132
H(15G)	7330	9893	8543	100
H(15H)	8278	9879	8079	100
H(15I)	8507	10603	8902	100
H(16A)	9593	8954	8924	180
H(16B)	9918	10015	9104	180
H(16C)	9601	9278	8282	180
H(16O)	5998	4023	6138	43
H(163)	9489	6500	7510	36
H(165)	9248	4601	5511	32
H(16D)	12048	7165	7141	66
H(16E)	11341	6526	7498	66
H(16F)	10983	7291	7413	66
H(16G)	10278	6253	5509	62
H(16H)	11412	7000	5934	62
H(16I)	10355	7136	6214	62
H(17A)	10889	5055	5630	58
H(17B)	11327	5184	6414	58
H(17C)	12000	5840	6059	58
H(17D)	2735	1364	4303	56
H(17E)	3175	1988	5138	56
H(17F)	3566	4702	4769	69
H(17G)	3018	4664	5465	69
H(175)	1527	3780	4524	46
H(17H)	2844	3758	3614	92
H(17I)	1807	2837	3358	92
H(17J)	3884	3008	3742	84
H(17K)	2868	2072	3414	84
H(17L)	1015	1431	4423	108
H(17M)	1127	1672	3734	108
H(17N)	382	2015	4296	108
H(18D)	2327	3531	5789	99
H(18E)	1737	2469	5593	99
H(18F)	1075	3062	5523	99
H(91A)	2360	11101	7240	85
H(91B)	1709	11767	7411	85
H(92A)	4400	16204	-846	102
H(92B)	5309	16329	-1335	102
H(92A)	4568	16323	-1160	102
H(92B)	5683	16189	-1151	102
H(93A)	5009	3946	1351	70
H(93B)	5730	3949	730	70
H(93A)	4601	4059	1220	70
H(93B)	5663	3854	1065	70
H(94A)	-2216	-1063	2710	98
H(94B)	-1572	-1729	2590	98

---



### 13.3 5,11,17,23,29,35,41,47-Octa-*tert*-butyl-50,51,53,54,55,56-hexahydroxy-49,52-[1,10-phenanthrolin-2,9-diylbis(methylenoxy)]calix[8]aren (71)

**Tab. 13-7: Meßprotokoll**

**Kristalldaten:**

Verbindung:	C <sub>102</sub> H <sub>120</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
Formel:	C <sub>102</sub> H <sub>120</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
Kristallformat:	0.5 · 0.4 · 0.4 mm <sup>3</sup>	
Molekulargewicht:	1502.00 g/mol	
Raumgruppe:	triklin, P-1	
Berechnete Dichte:	0.842 g/cm <sup>3</sup>	
F(000):	1620	
Gitterparameter:	a = 17.4905(15) Å	α = 95.450(9)°.
	b = 18.6998(19) Å	β = 108.620(8)°.
	c = 20.502(2) Å	γ = 107.510(10)°.
	V = 5923.3(10) Å <sup>3</sup>	
	Z = 2	

**Datensammlung:**

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Meßtemperatur:	170(2) K
Meßbereich:	2.44 ≤ 2θ ≤ 28.00° -21 ≤ h ≤ 22 -24 ≤ k ≤ 18 -27 ≤ l ≤ 26
Absorptionskoeffizient:	0.052 mm <sup>-1</sup>
Reflexe:	33713 gemessen 23893 unabhängige Reflexe
R <sub>int</sub> :	0.0462
Vollständigkeit bis Theta = 28.00°:	83.5 %
Strukturverfeinerung:	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup>	1.114
R (I > 2σ(I)):	R1 = 0.1075, wR2 = 0.3086
R (alle Werte):	R1 = 0.1461, wR2 = 0.3310
Extinktionskoeffizient:	0.062(5)
Restelektronendichte:	max.: 1.084 / min.: -0.718 e/Å <sup>3</sup>

**Bemerkungen:**

Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden auf Basis von anisotropen Verschiebungsparametern verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden geometrisch ideal positioniert und mit festen isotropen Auslenkungsparametern nach einem Reitermodell verfeinert. Die O-H-Wasserstoffpositionen wurden einer Differenz-Fourier-Synthese entnommen, deren Bindungslängen idealisiert und mit festen isotropen Temperaturfaktoren nach dem Reitermodell verfeinert. Der Kristall enthielt darüber hinaus extrem ungeordnete Solvensmoleküle, für die kein vernünftiges Splitmodell gefunden werden konnte. Die Daten wurde daher für ungeordnetes Lösungsmittel mit der Squeeze-Option in Platon korrigiert.

**Tab. 13-8:** Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ].

	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
N(1)	3775(2)	9647(2)	3687(1)	30(1)
N(2)	3227(2)	8810(2)	4604(1)	26(1)
C(1)	4055(2)	10056(2)	3260(2)	30(1)
C(2)	4527(2)	10847(2)	3458(2)	35(1)
C(3)	4693(2)	11231(2)	4115(2)	35(1)
C(4)	4411(2)	10821(2)	4592(2)	29(1)

---

C(5)	4589(2)	11188(2)	5295(2)	33(1)
C(6)	4309(2)	10791(2)	5735(2)	34(1)
C(7)	3827(2)	9974(2)	5512(2)	29(1)
C(8)	3526(2)	9539(2)	5960(2)	32(1)
C(9)	3088(2)	8763(2)	5732(2)	28(1)
C(10)	2961(2)	8419(2)	5044(2)	26(1)
C(11)	3948(2)	10017(2)	4348(2)	27(1)
C(12)	3653(2)	9585(2)	4825(2)	27(1)
C(13)	3836(2)	9635(2)	2523(2)	33(1)
C(14)	2520(2)	7566(2)	4761(2)	29(1)
C(15)	2096(2)	7996(2)	1820(2)	29(1)
C(16)	732(2)	5256(2)	2018(2)	29(1)
C(17)	589(2)	5952(2)	4415(1)	26(1)
C(18)	3697(2)	7061(2)	6157(2)	31(1)
C(19)	6248(2)	6287(2)	6140(2)	33(1)
C(20)	7863(2)	8708(2)	5511(2)	32(1)
C(21)	7089(2)	7396(2)	2969(2)	33(1)
C(22)	5223(2)	8963(2)	2008(2)	32(1)
O(1)	3895(1)	8888(1)	2562(1)	28(1)
C(31)	3668(2)	8398(2)	1919(1)	26(1)
C(32)	2810(2)	7911(2)	1575(2)	27(1)
C(33)	2620(2)	7357(2)	979(2)	31(1)
C(34)	3263(2)	7290(2)	726(2)	33(1)
C(35)	4104(2)	7818(2)	1073(2)	31(1)
C(36)	4317(2)	8377(2)	1665(2)	26(1)
C(37)	3074(2)	6648(3)	109(2)	49(1)
C(38)	2101(3)	6262(3)	-312(2)	51(1)
C(39)	3504(3)	6967(4)	-385(2)	79(2)
C(40)	3433(4)	6046(4)	421(4)	92(2)
O(2)	2073(1)	6686(1)	2506(1)	31(1)
C(41)	1361(2)	6643(2)	1941(2)	27(1)
C(42)	1326(2)	7261(2)	1604(2)	29(1)
C(43)	582(2)	7168(2)	1035(2)	33(1)
C(44)	-118(2)	6482(2)	765(2)	33(1)
C(45)	-49(2)	5869(2)	1104(2)	33(1)
C(46)	672(2)	5939(2)	1687(2)	27(1)
C(47)	-919(2)	6374(3)	108(2)	45(1)
C(48)	-1746(3)	6046(4)	259(3)	64(1)
C(49)	-915(4)	7124(4)	-127(3)	76(2)
C(50)	-938(4)	5812(5)	-480(2)	86(2)
O(3)	1312(2)	6246(1)	3424(1)	34(1)
C(51)	604(2)	5599(2)	3207(2)	27(1)
C(52)	295(2)	5095(2)	2549(2)	26(1)
C(53)	-403(2)	4418(2)	2408(2)	28(1)
C(54)	-807(2)	4222(2)	2884(2)	28(1)
C(55)	-492(2)	4753(2)	3523(2)	27(1)
C(56)	204(2)	5425(2)	3697(1)	26(1)
C(57)	-1554(2)	3465(2)	2741(2)	36(1)
C(58)	-1318(3)	3047(3)	3355(2)	51(1)
C(59)	-2377(3)	3643(3)	2681(3)	59(1)
C(60)	-1730(3)	2924(2)	2060(2)	46(1)
O(4)	2170(1)	7219(1)	5245(1)	25(1)
C(61)	2166(2)	6475(2)	5267(1)	23(1)
C(62)	1414(2)	5848(2)	4884(1)	24(1)
C(63)	1422(2)	5114(2)	4946(2)	26(1)
C(64)	2140(2)	4977(2)	5385(2)	28(1)
C(65)	2881(2)	5630(2)	5771(2)	29(1)
C(66)	2903(2)	6368(2)	5715(2)	25(1)
C(67)	2141(2)	4176(2)	5504(2)	35(1)
C(68)	1402(3)	3541(2)	4930(3)	57(1)
C(69)	2023(4)	4105(3)	6208(3)	60(1)
C(70)	2980(3)	4071(2)	5529(3)	53(1)

O(5)	4893(2)	6857(2)	5516(1)	34(1)
C(71)	5000(2)	6704(2)	6186(2)	27(1)
C(72)	4475(2)	6845(2)	6530(2)	30(1)
C(73)	4623(2)	6711(2)	7212(2)	36(1)
C(74)	5268(2)	6413(2)	7544(2)	38(1)
C(75)	5770(2)	6280(2)	7175(2)	37(1)
C(76)	5659(2)	6419(2)	6504(2)	29(1)
C(77)	5392(3)	6211(4)	8272(2)	57(1)
C(78)	4873(4)	6480(5)	8629(3)	87(2)
C(79)	5109(8)	5323(6)	8162(4)	123(3)
C(80)	6354(4)	6589(6)	8746(3)	112(3)
O(6)	6362(2)	7441(2)	5271(1)	37(1)
C(81)	7072(2)	7521(2)	5860(2)	30(1)
C(82)	7045(2)	6990(2)	6296(2)	31(1)
C(83)	7780(2)	7107(2)	6887(2)	34(1)
C(84)	8542(2)	7734(2)	7051(2)	36(1)
C(85)	8546(2)	8245(2)	6598(2)	36(1)
C(86)	7820(2)	8153(2)	6000(2)	31(1)
C(87)	9338(3)	7869(3)	7730(2)	49(1)
C(88)	9181(6)	8240(6)	8354(3)	120(3)
C(89)	9433(3)	7108(4)	7881(3)	76(2)
C(90)	10154(3)	8332(4)	7654(4)	91(2)
O(7)	6626(1)	7816(2)	4115(1)	35(1)
C(91)	7504(2)	8034(2)	4247(2)	28(1)
C(92)	8122(2)	8454(2)	4909(2)	28(1)
C(93)	8988(2)	8613(2)	5010(2)	30(1)
C(94)	9268(2)	8388(2)	4483(2)	31(1)
C(95)	8631(2)	8005(2)	3819(2)	31(1)
C(96)	7748(2)	7832(2)	3694(2)	30(1)
C(97)	10236(2)	8545(2)	4649(2)	37(1)
C(98)	10596(2)	8211(3)	5293(2)	49(1)
C(99)	10390(3)	8150(3)	4033(3)	58(1)
C(100)	10719(2)	9418(2)	4818(2)	46(1)
O(8)	5683(2)	8013(2)	2878(1)	35(1)
C(101)	6155(2)	8181(2)	2458(2)	28(1)
C(102)	6817(2)	7899(2)	2466(2)	32(1)
C(103)	7232(2)	8085(3)	2000(2)	41(1)
C(104)	7023(2)	8560(3)	1520(2)	43(1)
C(105)	6358(2)	8827(2)	1535(2)	36(1)
C(106)	5928(2)	8657(2)	1991(2)	30(1)
C(107)	7460(4)	8741(4)	993(3)	70(2)
C(108)	8138(8)	8382(9)	1047(7)	175(7)
C(109)	7948(5)	9674(6)	1175(4)	104(3)
C(110)	6790(6)	8557(6)	257(3)	114(3)

**Tab.13-9:** Wasserstoffatomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ].

	X	Y	Z	$U_{eq}$
H(2)	4728	11111	3138	42
H(3)	4995	11769	4252	42
H(5)	4911	11721	5453	39
H(6)	4428	11047	6197	40
H(8)	3625	9784	6422	38
H(9)	2877	8465	6029	34
H(13A)	3246	9585	2222	40
H(13B)	4244	9921	2317	40
H(14A)	2052	7467	4299	35
H(14B)	2938	7339	4691	35
H(15A)	2332	8161	2340	35

---

H(15B)	1905	8402	1621	35
H(16A)	1350	5333	2255	35
H(16B)	481	4793	1635	35
H(17A)	161	5845	4647	32
H(17B)	724	6491	4360	32
H(18A)	3559	7340	6513	37
H(18B)	3846	7412	5848	37
H(19A)	5924	6135	5626	39
H(19B)	6428	5857	6293	39
H(20A)	8285	9218	5785	38
H(20B)	7293	8762	5311	38
H(21A)	7333	7068	2752	40
H(21B)	6570	7054	3026	40
H(22A)	5265	9400	1768	38
H(22B)	5324	9160	2505	38
H(33)	2042	7018	738	37
H(35)	4541	7793	899	37
H(38A)	1811	6044	-1	77
H(38B)	2003	5853	-697	77
H(38C)	1867	6644	-507	77
H(39A)	3263	7342	-587	119
H(39B)	3402	6549	-764	119
H(39C)	4125	7219	-125	119
H(40A)	3151	5843	741	138
H(40B)	4056	6287	681	138
H(40C)	3322	5627	39	138
H(2O)	2381	7137	2727	37
H(43)	551	7593	821	39
H(45)	-512	5390	929	39
H(48A)	-1757	6418	623	95
H(48B)	-1761	5568	422	95
H(48C)	-2248	5943	-173	95
H(49A)	-919	7484	250	114
H(49B)	-1428	7023	-549	114
H(49C)	-397	7346	-234	114
H(50A)	-1461	5709	-893	129
H(50B)	-934	5332	-327	129
H(50C)	-430	6028	-603	129
H(3O)	1532	6260	3114	41
H(53)	-611	4075	1966	33
H(55)	-769	4645	3851	33
H(58A)	-787	2950	3394	77
H(58B)	-1787	2558	3263	77
H(58C)	-1233	3369	3797	77
H(59A)	-2274	3989	3115	88
H(59B)	-2852	3165	2608	88
H(59C)	-2528	3889	2281	88
H(60A)	-1211	2808	2090	69
H(60B)	-1888	3169	1661	69
H(60C)	-2204	2447	1994	69
H(63)	917	4687	4679	31
H(65)	3378	5560	6077	34
H(68A)	1423	3041	5024	86
H(68B)	1452	3591	4473	86
H(68C)	853	3580	4923	86
H(69A)	2497	4509	6586	90
H(69B)	2020	3601	6305	90
H(69C)	1474	4160	6183	90
H(70A)	3467	4479	5893	80
H(70B)	3038	4095	5071	80
H(70C)	2975	3571	5639	80
H(5O)	4449	6492	5251	41

---

H(73)	4282	6823	7458	43
H(75)	6209	6084	7392	44
H(78A)	5033	7037	8685	131
H(78B)	4989	6347	9093	131
H(78C)	4259	6231	8342	131
H(79A)	5452	5143	7934	184
H(79B)	4497	5092	7862	184
H(79C)	5200	5175	8619	184
H(80A)	6524	7148	8811	167
H(80B)	6703	6413	8523	167
H(80C)	6447	6446	9205	167
H(6O)	5846	7253	5236	44
H(83)	7762	6749	7187	41
H(85)	9059	8671	6697	43
H(88A)	8642	7909	8380	179
H(88B)	9140	8742	8289	179
H(88C)	9660	8307	8793	179
H(89A)	8904	6778	7922	115
H(89B)	9920	7206	8322	115
H(89C)	9536	6852	7494	115
H(90A)	10124	8829	7561	136
H(90B)	10230	8057	7262	136
H(90C)	10643	8413	8090	136
H(7O)	6420	7670	4418	42
H(93)	9409	8888	5459	36
H(95)	8799	7859	3445	37
H(98A)	10513	8449	5699	74
H(98B)	11212	8316	5402	74
H(98C)	10291	7655	5185	74
H(99A)	10174	8348	3613	87
H(99B)	10086	7595	3937	87
H(99C)	11009	8255	4158	87
H(10A)	10493	9630	4409	70
H(10B)	11335	9521	4927	70
H(10C)	10637	9658	5224	70
H(8O)	5980	7955	3268	42
H(103)	7674	7888	2001	50
H(105)	6196	9139	1216	43
H(10D)	8544	8517	1536	263
H(10E)	8449	8572	741	263
H(10F)	7861	7822	900	263
H(10G)	8389	9835	1650	156
H(10H)	7525	9926	1150	156
H(10I)	8219	9818	833	156
H(10J)	6361	8792	263	171
H(10K)	6506	8000	97	171
H(10L)	7071	8762	-63	171

**13.4 (1'R, 2'R, 5'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-*tert*-butyl-38,39,41,42-tetrahydroxy-37,40-bis(*trans*-myrtanyloxy)calix[6]aren (50)**

**Tab. 13-10: Meßprotokoll**

**Kristalldaten:**

Verbindung:	C <sub>86</sub> H <sub>116</sub> O <sub>6</sub> · 2 CH <sub>3</sub> CN · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Formel:	C <sub>86</sub> H <sub>116</sub> O <sub>6</sub> · 2 CH <sub>3</sub> CN · 2 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Kristallformat:	0.42 · 0.28 · 0.24 mm <sup>3</sup>	
Molekulargewicht:	1497.75 g/mol	
Raumgruppe:	monoklin, P 21/n	
Berechnete Dichte:	1.107 g/cm <sup>3</sup>	
F(000):	1616	
Gitterparameter:	a = 12.9649(5) Å	α = 90°.
	b = 16.7786(6) Å	β = 103.544(3)°.
	c = 21.2513(9) Å	γ = 90°.
	V = 4494.3(3) Å <sup>3</sup>	
	Z = 2	

**Datensammlung:**

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Meßtemperatur:	173(2) K
Meßbereich:	3.58 ≤ 2θ ≤ 25.62°
	-15 ≤ h ≤ 15
	-19 ≤ k ≤ 20
	-25 ≤ l ≤ 25
Absorptionskoeffizient:	0.182 mm <sup>-1</sup>
Reflexe:	47490 gemessen
	8402 unabhängige Reflexe
R <sub>int</sub> :	0.0553
Vollständigkeit bis Theta = 25.00°:	99.5 %
Strukturverfeinerung:	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup> :	2.780
R (I > 2σ(I)):	R1 = 0.1761, wR2 = 0.5455
R (alle Werte):	R1 = 0.1820, wR2 = 0.5500
Restelektronendichte:	max.: 1.592 / min.: -1.884 e/Å <sup>3</sup>

**Tab. 13-11: Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ].**

	X	Y	Z	U <sub>eq</sub>
C(1)	6412(4)	6923(3)	4955(3)	31(1)
C(11)	7007(4)	6545(3)	5588(2)	23(1)
C(12)	6574(4)	6608(3)	6132(2)	21(1)
C(13)	7081(4)	6285(3)	6735(2)	23(1)
C(14)	8044(4)	5883(3)	6781(3)	29(1)
C(15)	8504(4)	5794(3)	6242(3)	30(1)
C(16)	7979(4)	6141(3)	5658(2)	28(1)
C(17)	9566(5)	5356(4)	6287(3)	42(1)
C(171)	9428(7)	4680(6)	5803(6)	71(2)
C(172)	10373(6)	5981(6)	6130(5)	70(3)
C(173)	10036(5)	5021(6)	6965(4)	62(2)
O(1)	5580(3)	6971(2)	6060(2)	23(1)
C(18)	5588(4)	7828(3)	6181(3)	33(1)
C(41')	4400(7)	8039(6)	6199(5)	27(3)
C(42')	3751(15)	8107(12)	5518(7)	65(5)
C(43')	3848(18)	8999(12)	5266(10)	78(6)
C(44')	2870(20)	9100(20)	5558(11)	81(10)

C(45')	3340(19)	9301(11)	6289(11)	72(6)
C(46')	4412(16)	8864(9)	6568(9)	65(5)
C(41)	4648(8)	8199(6)	5719(5)	27(3)
C(42)	3626(10)	7932(6)	5899(8)	36(3)
C(43)	3415(14)	8471(12)	6452(11)	68(5)
C(44)	2869(15)	9060(13)	5858(16)	64(6)
C(45)	3661(13)	9567(8)	5733(11)	63(5)
C(46)	4754(10)	9144(7)	5772(9)	48(4)
C(47)	2605(6)	8273(5)	5462(5)	69(3)
C(48)	1820(20)	7841(9)	5700(30)	320(30)
C(49)	2310(20)	8306(10)	4720(9)	159(9)
C(2)	6599(4)	6372(3)	7326(2)	24(1)
C(21)	5943(4)	5665(3)	7471(2)	21(1)
C(22)	4924(4)	5495(3)	7106(2)	20(1)
C(23)	4292(3)	4906(3)	7306(2)	22(1)
C(24)	4722(4)	4466(3)	7859(2)	24(1)
C(25)	5748(4)	4598(3)	8231(2)	26(1)
C(26)	6334(4)	5204(3)	8024(2)	24(1)
C(27)	6163(5)	4132(3)	8863(3)	38(1)
C(271)	6017(7)	3238(4)	8752(5)	62(2)
C(272)	7360(5)	4306(4)	9155(3)	48(2)
C(273)	5539(7)	4419(5)	9361(3)	54(2)
O(2)	4450(3)	5896(2)	6539(2)	26(1)
C(3)	3134(4)	4792(3)	6945(2)	24(1)
C(31)	2925(4)	4035(3)	6543(2)	24(1)
C(32)	3300(4)	3930(3)	5977(2)	25(1)
C(33)	3123(4)	3212(3)	5631(2)	30(1)
C(34)	2538(5)	2607(3)	5840(3)	32(1)
C(35)	2142(4)	2683(3)	6396(2)	27(1)
C(36)	2353(4)	3408(3)	6738(2)	23(1)
C(37)	1526(6)	2023(3)	6654(3)	42(2)
C(371)	1287(11)	1304(5)	6203(6)	85(3)
C(372)	2143(11)	1748(6)	7325(5)	92(4)
C(373)	469(8)	2362(5)	6755(6)	77(3)
O(3)	3854(3)	4515(2)	5739(2)	35(1)
C(1L)	3464(13)	6100(50)	4163(13)	560(70)
Cl(1)	2848(13)	6226(7)	3283(10)	402(13)
Cl(2)	3475(6)	6220(4)	4795(6)	225(5)
N(1L)	5440(20)	1105(12)	6285(11)	200(11)
C(2L)	5339(13)	1717(10)	6602(8)	108(4)
C(3L)	5147(8)	2301(6)	7062(5)	68(2)

Symmetrieoperation, um zu äquivalenten Atomen zu gelangen:  $-x+1, -y+1, -z+1$

**Tab. 13-12:** Wasserstoffatomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ].

	X	Y	Z	$U_{eq}$
H(1A)	6372	7504	5024	37
H(1B)	5676	6715	4851	37
H(14)	8399	5663	7185	34
H(16)	8289	6103	5296	33
H(17A)	10110	4411	5837	107
H(17B)	9174	4893	5364	107
H(17C)	8910	4298	5894	107
H(17D)	11062	5724	6163	105
H(17E)	10452	6423	6440	105
H(17F)	10107	6185	5690	105
H(17G)	10717	4764	6971	93
H(17H)	9546	4629	7075	93
H(17I)	10145	5456	7281	93

---

H(18C)	5810	8125	5833	60(50)
H(18D)	6078	7958	6600	30(30)
H(18A)	6254	8065	6116	77
H(18B)	5547	7928	6634	77
H(41')	4103	7612	6433	32
H(42')	3894	7682	5219	78
H(43A)	4491	9293	5492	93
H(43B)	3706	9060	4790	93
H(44B)	2321	9484	5323	97
H(45C)	3453	9883	6338	86
H(45D)	2821	9145	6542	86
H(46C)	4500	8768	7037	78
H(46D)	5011	9196	6506	78
H(41)	4635	8028	5267	33
H(42)	3594	7348	5985	44
H(43C)	4062	8688	6746	82
H(43D)	2918	8243	6693	82
H(44A)	2229	9347	5928	76
H(45A)	3769	10012	6047	76
H(45B)	3410	9798	5295	76
H(46A)	5247	9284	6188	58
H(46B)	5063	9344	5418	58
H(48A)	1996	7859	6178	484
H(48B)	1800	7285	5559	484
H(48C)	1120	8085	5538	484
H(49A)	2843	8618	4567	239
H(49B)	1613	8557	4572	239
H(49C)	2286	7764	4545	239
H(2A)	6141	6852	7263	29
H(2B)	7184	6469	7711	29
H(24)	4304	4060	7988	28
H(26)	7032	5306	8271	29
H(27A)	6286	2955	9161	93
H(27B)	6409	3064	8434	93
H(27C)	5261	3119	8589	93
H(27D)	7600	4004	9557	72
H(27E)	7458	4877	9247	72
H(27F)	7775	4148	8845	72
H(27G)	5791	4132	9770	80
H(27H)	4781	4314	9193	80
H(27I)	5651	4992	9436	80
H(2)	4916	6145	6402	31
H(3A)	2687	4786	7264	28
H(3B)	2913	5255	6656	28
H(34)	2405	2129	5595	39
H(36)	2096	3476	7118	27
H(37A)	896	904	6390	128
H(37B)	1954	1073	6147	128
H(37C)	857	1473	5781	128
H(37D)	2287	2208	7617	137
H(37E)	2815	1507	7290	137
H(37F)	1722	1355	7497	137
H(37G)	612	2833	7035	115
H(37H)	110	1957	6958	115
H(37I)	15	2513	6335	115
H(3)	3758	4956	5904	42
H(1L1)	3538	5511	4173	677
H(1L2)	4186	6292	4167	677
H(3LA)	5349	2833	6929	102
H(3LB)	4387	2304	7072	102
H(3LC)	5582	2172	7498	102

---



**13.5 (1'S, 4'R)-5,11,17,23,29,35-Hexa-tert-butyl-37,39-bis(campher-10-sulfonyloxy)-40,42-dihydroxy-38,41-[2,9-(1,10-phenanthrolin)diylbis(methylenoxy)]calix[6]-aren (74)**

**Tab. 13-13: Meßprotokoll**

**Kristalldaten:**

Verbindung:	C <sub>100</sub> H <sub>120</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub> · 2.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Formel:	C <sub>100</sub> H <sub>120</sub> N <sub>2</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub> · 2.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
Kristallformat:	0.48 · 0.46 · 0.43 mm <sup>3</sup>	
Molekulargewicht:	1818.42 g/mol	
Raumgruppe:	triklin, P1	
Berechnete Dichte:	1.081 g/cm <sup>3</sup>	
F(000):	1934	
Gitterparameter:	a = 15.5926(7) Å	α = 69.976(4)°
	b = 17.7189(8) Å	β = 81.544(4)°
	c = 22.1072(11) Å	γ = 77.676(4)°
	V = 5588.2(5) Å <sup>3</sup>	
	Z = 2	

**Datensammlung:**

Gerät:	STOE Imaging Plate Diffraction System (IPDS)
Strahlung:	Mo-Kα; 71.073 pm; Graphit-Monochromator
Meßtemperatur:	173(2) K
Meßbereich:	3.71 ≤ 2θ ≤ 27.59°
	-20 ≤ h ≤ 20
	-23 ≤ k ≤ 23
	-28 ≤ l ≤ 28
Absorptionskoeffizient:	0.220 mm <sup>-1</sup>
Reflexe:	102508 gemessen
	48827 unabhängige Reflexe
R <sub>int</sub> :	0.1223
Vollständigkeit bis Theta = 25.00°:	99.7 %
Strukturverfeinerung:	Full-matrix least-squares gegen F <sup>2</sup>
Goodness-of-fit gegen F <sup>2</sup> :	1.489
R (I > 2σ(I)):	R1 = 0.1559, wR2 = 0.3816
R (alle Werte):	R1 = 0.1944, wR2 = 0.4177
Restelektronendichte:	max.: 3.526 / min.: -0.767 e/Å <sup>3</sup>

**Tab. 13-14: Atomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ].**

	x	y	z	U(eq)
C(1)	3165(5)	4930(4)	7763(4)	25(1)
C(11)	2785(5)	4167(4)	8177(3)	24(1)
C(12)	2350(4)	3767(5)	7885(4)	28(2)
C(13)	2137(4)	2988(5)	8201(4)	30(2)
C(14)	2247(5)	2672(5)	8863(4)	30(2)
C(15)	2597(5)	3052(5)	9198(4)	28(2)
C(16)	2896(5)	3799(5)	8824(4)	30(2)
C(17)	2759(6)	2696(6)	9909(4)	44(2)
C(171)	2189(10)	1996(11)	10251(6)	87(5)
C(172)	2550(13)	3304(9)	10254(6)	89(5)
C(173)	3769(9)	2277(8)	9957(5)	69(3)
O(1)	2223(3)	4144(3)	7217(2)	27(1)
S(1)	1299(1)	4667(1)	6993(1)	32(1)
O(11)	771(4)	4822(4)	7530(3)	54(2)
O(12)	976(4)	4262(4)	6639(3)	49(2)

---

C(2)	1823(5)	2531(5)	7876(5)	40(2)
C(21)	2404(5)	1709(5)	7906(4)	25(1)
C(22)	3113(5)	1644(4)	7451(4)	27(2)
C(23)	3666(6)	900(5)	7469(4)	32(2)
C(24)	3466(6)	196(5)	7998(4)	36(2)
C(25)	2795(6)	233(5)	8467(4)	34(2)
C(26)	2277(5)	992(4)	8411(4)	29(2)
C(27)	2614(9)	-550(6)	8972(5)	59(3)
C(271)	1885(9)	-424(7)	9470(6)	61(3)
C(272)	3523(12)	-981(9)	9367(6)	99(6)
C(273)	2383(9)	-1135(7)	8673(5)	58(3)
O(2)	3226(4)	2343(3)	6922(2)	34(1)
C(28)	3835(5)	2795(5)	7015(3)	28(2)
C(3)	4419(6)	861(6)	6984(5)	40(2)
C(31)	5264(4)	1039(4)	7151(3)	23(1)
C(32)	5880(5)	1401(4)	6665(3)	24(1)
C(33)	6613(5)	1633(4)	6777(3)	25(1)
C(34)	6745(5)	1476(5)	7429(4)	32(2)
C(35)	6139(5)	1130(5)	7946(4)	31(2)
C(36)	5420(5)	915(5)	7773(4)	31(2)
C(37)	6285(7)	1001(7)	8646(4)	45(2)
C(371)	5418(7)	1489(8)	8941(4)	54(3)
C(372)	7066(6)	1404(7)	8693(5)	50(2)
C(373)	6409(10)	109(6)	9023(5)	64(3)
O(3)	5723(4)	1586(3)	6002(2)	32(1)
S(3)	6013(1)	928(1)	5642(1)	35(1)
O(31)	6744(6)	384(4)	5944(3)	57(2)
O(32)	5268(6)	613(7)	5600(4)	81(3)
C(4)	7251(4)	2007(4)	6240(3)	23(1)
C(41)	8022(5)	2260(5)	6435(3)	30(2)
C(42)	7884(5)	3004(5)	6576(3)	30(2)
C(43)	8599(5)	3202(4)	6783(3)	26(1)
C(44)	9400(6)	2640(7)	6858(5)	46(2)
C(45)	9506(6)	1915(8)	6751(6)	67(4)
C(46)	8830(7)	1710(6)	6553(5)	51(3)
C(47)	10387(8)	1258(12)	6940(12)	128(9)
C(471)	10352(10)	496(10)	6810(9)	86(4)
C(472)	11173(8)	1706(17)	6569(14)	153(12)
C(473)	10320(20)	1035(13)	7700(20)	280(30)
O(4)	7093(4)	3485(4)	6474(3)	36(1)
C(5)	8533(6)	3977(5)	6927(3)	30(2)
C(51)	8190(5)	3871(4)	7634(3)	24(1)
C(52)	7301(5)	3956(4)	7831(4)	25(1)
C(53)	7015(4)	3687(4)	8494(3)	23(1)
C(54)	7639(4)	3405(4)	8941(4)	26(1)
C(55)	8553(5)	3359(5)	8778(4)	32(2)
C(56)	8800(5)	3585(5)	8105(4)	30(2)
C(57)	9241(6)	3034(6)	9257(4)	41(2)
C(571)	9721(7)	2192(7)	9249(6)	65(3)
C(572)	9887(7)	3640(8)	9100(6)	60(3)
C(573)	8800(7)	2874(9)	9957(5)	64(3)
O(5)	6692(4)	4283(3)	7372(2)	27(1)
C(58)	6493(6)	5171(4)	7166(4)	29(2)
C(6)	6064(4)	3607(5)	8706(4)	30(2)
C(61)	5321(5)	4326(5)	8532(4)	30(2)
C(62)	4688(5)	4397(4)	8133(4)	27(2)
C(63)	3926(5)	5004(4)	8058(4)	26(1)
C(64)	3894(5)	5612(4)	8336(3)	25(1)
C(65)	4582(5)	5625(5)	8697(4)	30(2)
C(66)	5258(5)	4987(5)	8789(4)	29(2)
C(67)	4491(6)	6351(5)	8949(4)	35(2)
C(671)	3646(7)	6413(7)	9372(5)	54(3)

---

C(672)	4470(7)	7131(5)	8371(5)	46(2)
C(673)	5259(8)	6265(6)	9346(5)	51(2)
O(6)	4741(3)	3765(3)	7870(2)	26(1)
C(7)	1682(4)	5558(5)	6459(4)	31(1)
C(71)	1051(4)	6170(4)	5945(3)	29(1)
C(72)	1465(5)	6926(4)	5618(4)	43(2)
O(72)	2255(4)	6972(4)	5616(3)	50(2)
C(73)	739(5)	7597(5)	5277(5)	51(2)
C(74)	-22(5)	7123(5)	5451(4)	51(2)
C(75)	199(6)	6559(5)	5042(4)	53(2)
C(76)	943(6)	5899(5)	5378(4)	44(2)
C(77)	118(4)	6546(4)	6146(4)	41(2)
C(78)	112(7)	6979(6)	6635(5)	64(3)
C(79)	-560(5)	5980(6)	6371(6)	57(3)
C(8)	6394(8)	1581(6)	4877(4)	50(2)
C(81)	6437(8)	1296(5)	4338(3)	92(6)
C(82)	5443(7)	1425(10)	4210(8)	660(100)
C(83)	5498(7)	1354(14)	3542(9)	510(70)
C(84)	6457(10)	1360(6)	3279(4)	710(100)
C(85)	6893(9)	465(6)	3639(5)	91(5)
C(86)	6753(7)	430(4)	4343(4)	58(3)
O(86)	7070(10)	-103(10)	4750(11)	168(8)
C(87)	6763(7)	1811(4)	3659(4)	63(3)
C(88)	7748(8)	1570(20)	3628(8)	420(50)
C(89)	6430(14)	2680(5)	3425(5)	112(7)
N(91)	4297(4)	4080(4)	6505(3)	28(1)
C(92)	3800(5)	3576(4)	6453(3)	22(1)
C(93)	3294(5)	3770(5)	5925(4)	28(2)
C(94)	3282(5)	4491(5)	5441(3)	26(1)
C(95)	3832(5)	5045(4)	5467(3)	24(1)
C(96)	4318(5)	4800(4)	6010(3)	23(1)
C(97)	3916(5)	5796(4)	4950(3)	28(2)
N(101)	5368(4)	5045(4)	6582(3)	25(1)
C(102)	5945(5)	5481(4)	6606(4)	25(1)
C(103)	6081(5)	6222(5)	6095(4)	31(2)
C(104)	5569(5)	6498(5)	5572(4)	32(2)
C(105)	4969(5)	6036(4)	5534(3)	24(1)
C(106)	4892(4)	5306(4)	6054(3)	21(1)
C(107)	4480(5)	6255(5)	5006(3)	30(2)
C(1A)	6854(5)	5036(6)	2224(4)	36(2)
C(11A)	7211(4)	5829(5)	1832(4)	25(1)
C(12A)	7641(5)	6209(4)	2108(4)	26(1)
C(13A)	7850(5)	6975(5)	1797(4)	29(2)
C(14A)	7664(5)	7362(5)	1143(4)	32(2)
C(15A)	7311(5)	6942(5)	815(4)	35(2)
C(16A)	7086(5)	6208(5)	1161(4)	30(2)
C(17A)	7164(7)	7381(6)	78(5)	43(2)
C(17B)	7767(16)	7964(12)	-258(6)	119(8)
C(17C)	7307(10)	6711(8)	-257(5)	68(3)
C(17D)	6240(8)	7787(12)	36(7)	89(5)
O(1A)	7817(3)	5807(4)	2764(3)	34(1)
S(1A)	8783(1)	5241(2)	2892(1)	47(1)
O(11A)	8964(6)	4762(8)	2461(5)	103(4)
O(12A)	9399(5)	5713(6)	2866(5)	85(3)
C(2A)	8190(5)	7470(5)	2157(4)	34(2)
C(21A)	7561(5)	8274(5)	2112(4)	32(2)
C(22A)	6866(5)	8336(5)	2575(4)	32(2)
C(23A)	6341(5)	9095(6)	2536(4)	32(2)
C(24A)	6534(5)	9781(5)	2063(3)	29(2)
C(25A)	7241(5)	9753(5)	1588(4)	29(2)
C(26A)	7752(5)	8985(6)	1618(4)	35(2)
C(27A)	7390(7)	10547(6)	1045(4)	46(2)

---

C(27B)	8198(12)	10330(10)	558(6)	93(5)
C(27C)	6560(9)	10963(6)	719(4)	57(3)
C(27D)	7633(12)	11081(7)	1374(6)	77(4)
O(2A)	6713(5)	7656(4)	3092(3)	46(2)
C(28A)	6158(5)	7182(5)	3006(4)	30(2)
C(3A)	5554(5)	9175(6)	3038(4)	34(2)
C(31A)	4745(5)	8942(5)	2902(4)	30(2)
C(32A)	4128(4)	8609(4)	3373(3)	20(1)
C(33A)	3393(5)	8391(4)	3239(3)	26(1)
C(34A)	3259(5)	8516(5)	2604(4)	28(2)
C(35A)	3839(5)	8882(5)	2099(3)	33(2)
C(36A)	4576(6)	9094(5)	2247(4)	34(2)
C(37A)	3718(7)	9039(7)	1389(4)	47(2)
C(37B)	4567(11)	8536(10)	1114(7)	82(4)
C(37C)	3070(20)	8646(12)	1301(5)	161(12)
C(37D)	3850(20)	9825(12)	970(7)	175(13)
O(3A)	4314(3)	8398(3)	4037(2)	21(1)
S(3A)	3998(1)	9066(1)	4397(1)	30(1)
O(31A)	3197(5)	9607(4)	4127(3)	51(2)
O(32A)	4695(5)	9451(4)	4367(3)	48(2)
C(4A)	2764(5)	7972(6)	3818(4)	37(2)
C(41A)	2022(5)	7747(5)	3561(4)	33(2)
C(42A)	2094(4)	7024(5)	3448(4)	30(2)
C(43A)	1402(5)	6818(6)	3229(4)	42(2)
C(44A)	641(6)	7391(7)	3109(5)	53(3)
C(45A)	491(6)	8155(6)	3241(6)	57(3)
C(46A)	1218(5)	8282(6)	3473(5)	41(2)
C(47A)	-295(11)	8747(10)	3074(13)	135(9)
C(47B)	-228(11)	9675(11)	3016(14)	136(9)
C(47C)	-1097(8)	8424(13)	3249(11)	106(6)
C(47D)	-306(12)	9066(11)	2216(8)	106(6)
O(4A)	2902(4)	6496(4)	3559(3)	38(1)
C(5A)	1496(5)	6033(6)	3060(4)	37(2)
C(51A)	1794(5)	6166(6)	2352(4)	34(2)
C(52A)	2687(5)	6051(5)	2148(3)	28(2)
C(53A)	3007(5)	6307(5)	1498(4)	32(2)
C(54A)	2362(5)	6611(6)	1036(4)	38(2)
C(55A)	1474(5)	6681(6)	1236(3)	35(2)
C(56A)	1183(5)	6470(6)	1879(4)	37(2)
C(57A)	758(6)	6990(8)	722(4)	58(3)
C(57B)	228(9)	7851(11)	766(8)	96(6)
C(57C)	109(7)	6436(9)	886(5)	63(3)
C(57D)	1159(8)	7049(13)	42(5)	91(6)
O(5A)	3315(3)	5721(3)	2614(3)	29(1)
C(58A)	3454(6)	4843(5)	2813(4)	36(2)
C(6A)	3962(5)	6397(5)	1271(4)	33(2)
C(61A)	4657(4)	5622(4)	1471(3)	22(1)
C(62A)	5309(4)	5615(4)	1851(3)	24(1)
C(63A)	6045(5)	4977(5)	1922(3)	24(1)
C(64A)	6093(5)	4351(5)	1665(4)	31(2)
C(65A)	5426(5)	4334(5)	1321(4)	30(2)
C(66A)	4709(5)	5013(5)	1213(4)	29(2)
C(67A)	5494(7)	3631(6)	1058(4)	41(2)
C(67B)	6366(8)	3547(6)	612(5)	54(3)
C(67C)	5470(12)	2824(8)	1646(6)	77(4)
C(67D)	4707(9)	3780(9)	653(7)	76(4)
O(6A)	5244(3)	6201(3)	2117(3)	30(1)
C(7A)	8517(6)	4626(6)	3664(6)	61(3)
C(71A)	9293(7)	3981(7)	4047(6)	84(4)
C(72A)	8919(13)	3289(12)	4566(10)	139(8)
O(72A)	8171(16)	3033(11)	4503(9)	171(8)
C(73A)	9536(12)	2723(9)	5055(13)	230(20)

C(74A)	10224(8)	3257(9)	4785(8)	184(15)
C(75A)	10776(11)	3284(15)	4165(7)	153(11)
C(76A)	10147(12)	3779(19)	3663(7)	230(20)
C(77A)	9681(8)	4110(8)	4588(5)	98(5)
C(78A)	10268(13)	4752(11)	4323(9)	125(7)
C(79A)	9007(13)	4280(20)	5097(7)	280(30)
C(8A)	3782(5)	8360(5)	5183(3)	30(2)
C(81A)	3766(4)	8712(4)	5749(3)	31(2)
C(82A)	4701(4)	8536(4)	5953(3)	30(1)
O(82A)	5390(4)	8312(4)	5697(3)	49(1)
C(83A)	4564(5)	8634(6)	6618(4)	47(2)
C(84A)	3564(5)	8803(5)	6729(3)	43(2)
C(85A)	3240(7)	9683(5)	6315(4)	47(2)
C(86A)	3438(6)	9621(4)	5634(4)	38(2)
C(87A)	3278(5)	8301(5)	6383(3)	47(2)
C(88A)	2282(5)	8431(7)	6344(5)	54(2)
C(89A)	3577(7)	7375(5)	6648(5)	55(2)
N(91A)	5709(4)	5894(4)	3494(3)	22(1)
C(92A)	6197(4)	6374(5)	3540(3)	27(2)
C(93A)	6708(5)	6203(6)	4074(4)	33(2)
C(94A)	6653(5)	5454(5)	4567(4)	33(2)
C(95A)	6155(5)	4941(5)	4530(4)	27(2)
C(96A)	5667(4)	5184(4)	3970(3)	24(1)
C(97A)	6059(5)	4173(5)	5030(4)	34(2)
N(10A)	4594(4)	4942(4)	3415(3)	26(1)
C(10A)	4006(5)	4515(4)	3404(3)	26(1)
C(10B)	3847(6)	3784(5)	3889(4)	33(2)
C(10C)	4344(5)	3496(4)	4413(4)	29(2)
C(10D)	4986(5)	3941(5)	4449(4)	28(2)
C(10E)	5069(4)	4672(5)	3937(3)	25(1)
C(10F)	5520(5)	3698(5)	5007(4)	30(2)
Cl(11)	3961(7)	1305(5)	12124(5)	197(4)
Cl(31)	6003(5)	8707(3)	-2027(3)	133(2)
Cl(12)	2147(8)	1232(16)	12232(7)	404(15)
Cl(32)	7872(7)	8736(9)	-2286(6)	241(6)
C(1L)	3091(12)	774(10)	12552(8)	94(5)
C(3L)	6860(20)	9187(11)	-2452(11)	193(16)
Cl(22)	10032(9)	4252(9)	10767(7)	243(5)
Cl(41)	160(20)	5850(20)	-713(13)	443(17)
Cl(42)	770(50)	6360(50)	-190(30)	910(70)
Cl(21)	8421(10)	4640(11)	10637(15)	530(20)
C(2L)	8890(60)	3790(80)	11300(50)	1300(200)
C(4L)	1047(10)	5270(13)	-1011(12)	116(7)
Cl(51)	2810(4)	1859(3)	4913(3)	137(2)
Cl(52)	2982(6)	2103(5)	3597(5)	182(3)
C(5L)	2961(19)	1504(11)	4302(12)	151(11)

**Tab. 13-15:** Wasserstoffatomkoordinaten [ $\cdot 10^4$ ] und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter [ $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ].

	x	y	z	U(eq)
H(1A)	3357	4896	7324	30
H(1B)	2704	5421	7723	30
H(14)	2069	2163	9098	36
H(16)	3184	4051	9032	36
H(17A)	2300	1607	10011	130
H(17B)	1562	2238	10259	130
H(17C)	2353	1712	10694	130
H(17D)	2658	3031	10710	134

---

H(17E)	1930	3563	10219	134
H(17F)	2924	3720	10061	134
H(17G)	3897	1860	9742	104
H(17H)	3890	2022	10412	104
H(17I)	4141	2691	9746	104
H(2A)	1772	2867	7417	48
H(2B)	1226	2436	8070	48
H(24)	3819	-320	8023	43
H(26)	1808	1028	8733	35
H(27A)	1812	-953	9792	92
H(27B)	1336	-167	9261	92
H(27C)	2031	-71	9684	92
H(27D)	4020	-1082	9061	148
H(27E)	3431	-1499	9696	148
H(27F)	3650	-614	9575	148
H(27G)	2855	-1231	8348	87
H(27H)	1829	-894	8467	87
H(27I)	2319	-1653	9011	87
H(28A)	4439	2473	7031	34
H(28B)	3668	2917	7425	34
H(3A)	4253	1258	6562	48
H(3B)	4545	310	6940	48
H(34)	7257	1607	7527	38
H(36)	5014	668	8109	37
H(37A)	5344	2070	8688	82
H(37B)	5489	1420	9391	82
H(37C)	4898	1273	8922	82
H(37D)	6963	1983	8435	76
H(37E)	7619	1130	8530	76
H(37F)	7102	1351	9145	76
H(37G)	5917	-121	8971	96
H(37H)	6430	36	9481	96
H(37I)	6963	-170	8864	96
H(4A)	6922	2496	5935	27
H(4B)	7495	1614	6004	27
H(44)	9885	2776	6989	55
H(46)	8900	1193	6493	61
H(47A)	10879	92	6956	128
H(47B)	10328	615	6346	128
H(47C)	9826	280	7043	128
H(47D)	11111	2222	6655	230
H(47E)	11167	1814	6104	230
H(47F)	11732	1359	6717	230
H(47G)	10345	1520	7811	417
H(47H)	10819	605	7874	417
H(47I)	9768	842	7885	417
H(4)	6989	3769	6732	43
H(5A)	8130	4417	6638	36
H(5B)	9121	4137	6845	36
H(54)	7439	3231	9386	32
H(56)	9410	3539	7966	36
H(57A)	9296	1820	9360	98
H(57B)	10165	1983	9566	98
H(57C)	10009	2231	8818	98
H(57D)	9562	4169	9122	89
H(57E)	10174	3705	8664	89
H(57F)	10334	3429	9414	89
H(57G)	8385	2499	10036	97
H(57H)	8483	3391	10010	97
H(57I)	9253	2631	10265	97
H(58A)	7048	5393	7043	35
H(58B)	6172	5352	7527	35

---

H(6A)	5938	3190	8543	36
H(6B)	6022	3376	9184	36
H(64)	3394	6036	8283	30
H(66)	5717	4972	9034	34
H(67A)	3146	6489	9123	81
H(67B)	3589	6878	9528	81
H(67C)	3653	5910	9742	81
H(67D)	5018	7093	8093	69
H(67E)	4410	7600	8523	69
H(67F)	3969	7200	8125	69
H(67G)	5816	6222	9079	77
H(67H)	5266	5773	9725	77
H(67I)	5184	6744	9486	77
H(6)	4605	3942	7469	31
H(7A)	1826	5860	6723	37
H(7B)	2239	5383	6224	37
H(73A)	885	7800	4804	62
H(73B)	614	8059	5450	62
H(74)	-618	7474	5397	61
H(75A)	399	6855	4593	64
H(75B)	-317	6320	5036	64
H(76A)	773	5352	5531	52
H(76B)	1490	5889	5088	52
H(78A)	374	7471	6426	95
H(78B)	454	6614	6994	95
H(78C)	-496	7132	6799	95
H(79A)	-545	5701	6055	86
H(79B)	-1148	6300	6411	86
H(79C)	-421	5575	6791	86
H(8A)	6001	2119	4784	60
H(8B)	6989	1665	4914	60
H(82A)	5144	1000	4534	796
H(82B)	5127	1969	4219	796
H(83A)	5108	1819	3261	608
H(83B)	5320	840	3564	608
H(84)	6576	1562	2799	847
H(85A)	6598	65	3565	109
H(85B)	7527	360	3499	109
H(88A)	7907	973	3776	625
H(88B)	7987	1789	3906	625
H(88C)	7994	1787	3182	625
H(89A)	6723	2920	2999	168
H(89B)	6548	2936	3726	168
H(89C)	5794	2772	3392	168
H(93)	2956	3391	5908	34
H(94)	2924	4631	5093	32
H(97)	3589	5964	4583	34
H(103)	6513	6516	6116	37
H(104)	5628	6999	5241	39
H(107)	4540	6749	4667	36
H(1AA)	7322	4558	2232	43
H(1BA)	6683	5030	2675	43
H(14A)	7774	7900	923	38
H(16A)	6835	5934	948	36
H(17J)	7693	8380	-45	179
H(17K)	7631	8227	-709	179
H(17L)	8377	7672	-241	179
H(17M)	7201	6970	-714	102
H(17N)	6896	6331	-47	102
H(17O)	7913	6412	-218	102
H(17P)	6126	8199	255	134
H(17Q)	5856	7382	244	134

---

H(17R)	6120	8050	-419	134
H(2AA)	8244	7138	2616	41
H(2BA)	8781	7585	1961	41
H(24A)	6183	10294	2052	35
H(26A)	8230	8945	1304	42
H(27J)	8314	10831	217	139
H(27K)	8050	9958	364	139
H(27L)	8724	10067	795	139
H(27M)	6082	11052	1042	85
H(27N)	6405	10620	500	85
H(27O)	6649	11489	401	85
H(27P)	7158	11175	1698	116
H(27Q)	7722	11605	1053	116
H(27R)	8178	10811	1587	116
H(28C)	6333	7085	2586	36
H(28D)	5545	7484	2994	36
H(3AA)	5727	8821	3473	41
H(3BA)	5411	9745	3041	41
H(34A)	2765	8351	2511	33
H(36A)	4974	9345	1906	41
H(37J)	4627	7958	1374	123
H(37K)	5093	8744	1136	123
H(37L)	4504	8597	665	123
H(37M)	3178	8068	1563	242
H(37N)	3090	8694	845	242
H(37O)	2485	8904	1437	242
H(37P)	4376	9958	1079	262
H(37Q)	3336	10232	1020	262
H(37R)	3935	9825	521	262
H(4AA)	3100	7474	4109	44
H(4BA)	2509	8348	4067	44
H(44A)	188	7276	2928	64
H(46A)	1159	8768	3579	50
H(47J)	-779	10041	2873	204
H(47K)	261	9854	2701	204
H(47L)	-125	9690	3438	204
H(47M)	-1011	7909	3156	160
H(47N)	-1566	8816	3000	160
H(47O)	-1261	8326	3711	160
H(47P)	-824	9488	2081	159
H(47Q)	-330	8598	2082	159
H(47R)	230	9287	2013	159
H(4C)	3025	6219	3295	46
H(5AA)	1930	5603	3329	44
H(5BA)	923	5843	3160	44
H(54A)	2545	6768	588	46
H(56A)	569	6530	2004	45
H(57J)	634	8239	657	144
H(57K)	-42	7782	1207	144
H(57L)	-232	8058	463	144
H(57M)	409	5897	870	94
H(57N)	-341	6658	575	94
H(57O)	-170	6387	1321	94
H(57P)	1592	7415	-86	137
H(57Q)	694	7264	-258	137
H(57R)	1451	6506	30	137
H(58C)	3770	4648	2458	43
H(58D)	2882	4651	2930	43
H(6AA)	4108	6805	1436	40
H(6BA)	4009	6623	793	40
H(64A)	6592	3926	1728	37
H(66A)	4259	5040	955	34



---

H(67J)	6873	3469	855	81
H(67K)	6361	4043	237	81
H(67L)	6408	3076	466	81
H(67M)	4918	2878	1915	116
H(67N)	5968	2725	1903	116
H(67O)	5511	2365	1485	116
H(67P)	4155	3822	926	115
H(67Q)	4757	3324	488	115
H(67R)	4712	4288	291	115
H(6C)	5040	6064	2513	36
H(7AA)	8241	4985	3924	73
H(7BA)	8066	4324	3638	73
H(73C)	9721	2173	5009	282
H(73D)	9314	2684	5506	282
H(74A)	10608	3193	5131	220
H(75C)	10988	2729	4135	183
H(75D)	11288	3551	4123	183
H(76C)	10069	3461	3390	273
H(76D)	10361	4283	3382	273
H(78D)	10713	4606	4001	188
H(78E)	10560	4780	4676	188
H(78F)	9909	5284	4121	188
H(79D)	8645	3856	5256	416
H(79E)	8632	4813	4914	416
H(79F)	9301	4299	5454	416
H(8AA)	3207	8198	5202	36
H(8BA)	4240	7863	5248	36
H(83C)	4824	8130	6948	56
H(83D)	4824	9096	6621	56
H(84A)	3340	8672	7195	52
H(85C)	2602	9855	6411	56
H(85D)	3569	10067	6377	56
H(86C)	2901	9815	5396	45
H(86D)	3896	9944	5387	45
H(88D)	2046	9017	6194	81
H(88E)	2001	8180	6773	81
H(88F)	2162	8180	6041	81
H(89D)	3265	7159	7072	83
H(89E)	4213	7252	6692	83
H(89F)	3446	7120	6351	83
H(93A)	7060	6569	4095	39
H(94A)	6976	5307	4935	39
H(97A)	6399	4002	5392	40
H(10A)	3412	3501	3855	39
H(10B)	4261	3004	4748	34
H(10C)	5478	3202	5349	36
H(1L1)	3231	207	12539	113
H(1L2)	3036	750	13010	113
H(3L1)	6818	9287	-2916	231
H(3L2)	6767	9727	-2390	231
H(2L1)	8747	3853	11736	1505
H(2L2)	8838	3240	11304	1505
H(4L1)	1270	5477	-1470	139
H(4L2)	1160	4671	-801	139
H(5L1)	3525	1113	4346	181
H(5L2)	2489	1186	4353	181

---

---

**14 LITERATUR**

- 
- [1] J. Falbe, M. Regitz (eds.), *Römpf Chemie Lexikon – Band 3 (H-L)*, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**.
- [2] R. M. Heck, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 443 – 458.
- [3] R. Schloegl, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2050 – 2055; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 2004 – 2008.
- [4] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 2985 – 2993.
- [5] L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl., Spektrum der Wissenschaft Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1996**.
- [6] D. E. Koshland Jr., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1958**, 44, 98 - 104.
- [7] S. J. Lippard, J. M. Berg, *Bioanorganische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [8] a) J. M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1995**.  
b) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Verlag, Stuttgart, **1989**.
- [9] U. Lüning, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 949 - 955.
- [10] U. Lüning, W. Schyja, S. Petersen, *Liebigs Ann.* **1996**, 2099 - 2105.
- [11] a) U. Lüning, W. Schyja, S. Petersen, W. Hacker, T. Marquardt, K. Wagner, M. Bolte, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1077 - 1084.  
b) S. Schröder, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1999**.  
c) H. Lengsfeld, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **1999**.
- [12] a) P. Schultz, *Dissertation*, Universität Kiel, **2001**.  
b) P. Schultz, U. Lüning, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, 961 - 967.
- [13] T. Liebig, *Dissertation in Vorbereitung*.
- [14] a) J.-M. Fang, S. Selvi, J.-H. Liao, Z. Slania, C.-T. Chen, P.-T. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 3559 – 3566.  
b) J.-H. Liao, C.-T. Chen, H.-C. Chou, C.-C. Cheng, P.-T. Chou, J.-M. Fang, Z. Slania, T. J. Chow, *Org. Lett.* **2002**, 18, 3107 – 3110.
- [15] U. Lüning, H. Baumgartner, C. Manthey, B. Meynhardt, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 7922 - 7926.
- [16] F. Löffler, U. Lüning, G. Gohar, *New J. Chem.* **2000**, 24, 935 - 938.
- [17] F. Löffler, *Dissertation*, Universität Kiel, **2001**.
- [18] a) B. Meynhardt, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.

- b) B. Meynhardt, U. Lüning, C. Wolff, C. Näther, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 2327 - 2335.
- [19] a) M. Gelbert, *Dissertation*, Universität Freiburg, **1995**.  
b) M. Gelbert, U. Lüning, *Supramolecular Chem.* **2001**, *12*, 435 - 444.
- [20] H.-L. Kwong, W. S. Lee, *Tetrahedron Asymm.* **2000**, *11*, 2299 - 2308.
- [21] A. Zinke, E. Ziegler, *Chem. Ber.* **1941**, *B74*, 1729 - 1805.
- [22] Scifinderrecherche vom 17.03.2005.
- [23] C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 4905 - 4906.
- [24] H. Ross, U. Lüning, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2723 - 2725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2555 - 2557.
- [25] J. W. Cornforth, E. D. Morgan, K. T. Potts, R. J. Rees, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1659 - 1667.
- [26] a) M. A. Molins, P. M. Nieto, C. Sanchez, P. Prados, J. de Mendoza, M. Pons, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 6924 - 6931.  
b) R. G. Janssen, J. P. M. van Duynhoven, W. Verboom, G. J. van Hummel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3666 - 3675.  
c) W. P. van Hoorn, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7180 - 7184.
- [27] D. R. Stewart, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4136 - 4146.
- [28] Z. Asfari, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens, (eds.), *Calixarenes 2001*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.
- [29] L. Mandolini, R. Ungaro (eds.), *Calixarenes in Action*, Imperial College Press, London, **2000**.
- [30] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1992**.
- [31] C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**.
- [32] F. Löffler, M. Hagen, U. Lüning, *Synlett* **1999**, 1826 - 1828.
- [33] W. A. Donaldson, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 8589 - 8627.
- [34] a) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 5323 - 5324.  
b) H. E. Simmons, R. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 4256 - 4264.
- [35] a) J. Furukawa, N. Hawabata, J. Nishimura, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 3353 - 3356.  
b) A. Charette, J.-F. Marcoux, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4539 - 4549.
- [36] R. Faust, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2312 - 2314; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2251 - 2253.

- 
- [37] M. S. Kuo, R. J. Zielinski, J. I. Cialdella, C. A. Marschke, M. J. Dupuis, G. P. Li, D. A. Kloostermann, C. H. Spilman, V. P. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10629 – 10634.
- [38] H. Staudinger, L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **1924**, *7*, 177 – 235.
- [39] R. Faust, G. Knaus, U. Siemeling, *World Records in Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [40] a) H. Lebel, J.-F. Marcoux, C. Molinaro, A. B. Charette, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 977 – 1050.  
b) E. Schoffers, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 1145 – 1152.  
c) G. Chelucci, R. P. Thummel, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3129 – 3170.
- [41] R. Verhé, N. de Kimpe in Kap. 9 von: S. Patai, Z. Rappoport, *The Chemistry of the Cyclopropyl Group*, Wiley & Sons, New York, **1987**.
- [42] a) D. Caine, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 2643 – 2684.  
b) J. Li, Y.-C. Liu, J.-G. Deng, *Tetrahedron Asymm.* **1999**, *10*, 4343 - 4347.
- [43] a) H. M. L. Davies, E. Antoulinakis, *Org. React.* **2001**, *57*, 1 – 326.  
b) T. Rovis, D. A. Evans, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *50*, 1 – 150.  
c) M. P. Doyle, D. C. Forbes, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 911 – 936.  
d) V. K. Singh, A. DattaGupta, G. Sekar, *Synthesis* **1997**, 137 - 149.
- [44] H. Fritschi, U. Leutenegger, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1553 – 1565.
- [45] a) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Minman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726 – 728.  
b) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 439 – 441; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1992**, *31*, 430 – 432.
- [46] Y. Uozumi, H. Kyota, E. Kishi, K. Kitayama, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymm.* **1996**, *7*, 1603 - 1606.
- [47] S. Kanemasa, S. Hamura, E. Harada, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7985 - 7988.
- [48] a) K. Ito, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2661 – 2664.  
b) K. Ito, T. Katsuki, *Synlett* **1993**, 638 – 640.
- [49] J. M. Brunel, O. Legrand, S. Reymond, G. Buono, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5807 - 5808.
- [50] M. M.-C. Lo, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10270 – 10271.
- [51] G. Chelucci, S. Gladiali, M. G. Sanna, H. Brunner, *Tetrahedron Asymm.* **2000**, *11*, 3419 – 3426.

- 
- [52] a) H. Nishiyama, S.-B. Park, M. Haga, K. Aoki, K. Itoh, *Chem. Lett.* **1994**, 1111 - 1114.  
b) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S.-B. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223 - 2224.  
c) H. Nishiyama, Y. Itoh, Y. Sugawara, H. Matsumoto, K. Aoki, K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1247 - 1262.
- [53] a) W.-C. Lo, C.-M. Che, K.-F. Cheng, T. C. W. Mak, *Chem. Commun.* **1997**, 1205 - 1206.  
b) J.-L. Zhang, C.-M. Che, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 1911 - 1914.  
c) C.-M. Che, J.-S. Huang, F.-W. Lee, Y. Li, T.-S. Lai, H.-L. Kwong, P.-F. Teng, W.-S. Lee, W.-C. Lo, S.-M. Peng, Z.-Y. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4119 - 4129.  
d) M. Frauenkron, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7175 - 7176.
- [54] a) R. M. Stoop, C. Bauer, P. Setz, M. Wörle, T. Y. H. Wong, A. Mezzetti, *Organometallics* **1999**, *18*, 5691 - 5700.  
b) S. Bachmann, M. Furler, A. Mezzetti, *Organometallics* **2001**, *20*, 2102 - 2108.  
c) S. Bachmann, A. Mezzetti, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 3063 - 3074.
- [55] a) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1793 - 1795.  
b) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Synlett* **1999**, 1163 - 1165.  
c) T. Uchida, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 3501 - 3509.
- [56] a) T. Fukuda, T. Katsuki, *Synlett* **1995**, 825 - 826.  
b) T. Fukuda, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7201.
- [57] W. Hu, D. J. Timmons, M. P. Doyle, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 901 - 904.
- [58] D. W. Graham, W. T. Ashton, L. Barash, J. E. Brown, R. D. Brown, L. F. Canning, A. Chen, J. P. Springer, *J. Med. Chem.* **1987**, 1074 - 1090.
- [59] M. Bühl, F. Terstegen, F. Löffler, B. Meynhardt, S. Kierse, M. Müller, C. Näther, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2151 - 2160.
- [60] C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 234 - 237.
- [61] D. R. Stewart, C. D. Gutsche, *Org. Prep. Proced. Int.* **1993**, *25*, 137 - 139.
- [62] C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. Stewart, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 238 - 242.
- [63] J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.* **1990**, *68*, 243 - 246.
- [64] S. E. J. Bell, J. K. Browne, V. McKee, M. A. McKerrey, J. F. Malone, M. O'Leary, A. Walter, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 489 - 501.
- [65] V.-M. Mukkala, C. Sund, M. Kwiatkowski, P. Pasanen, M. Högberg, J. Kankare, H. Takalo, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1621 - 1632.

- 
- [66] G. Newkome, G. Kiefer, W. Puckett, T. Vreeland, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 5112 – 5114.
- [67] C. Chandler, L. Deady, J. Reiss, *J. Heterocyclic Chem.* **1981**, *18*, 599 – 601.
- [68] M. Masood, D. Hodgson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4839 – 4844.
- [69] H. Ross, *Dissertation*, Universität Kiel, **1997**.
- [70] a) J. P. W. Eggert, *Dissertation*, Universität Kiel, **2004**.  
b) J. P. W. Eggert, U. Lüning, C. Näther, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1107 – 1112.
- [71] S. A. Savage, A. P. Smith, C. L. Fraser, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10048 - 10051.
- [72] a) E. R. Riegel, F. Zwiilmeyer, *Org. Synth.* **1950**, *Coll. Vol. 6*, 126 – 128.  
b) E. R. Riegel, F. Zwiilmeyer, M. C. Reinhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 1334 – 1345.
- [73] D. G. Markees, G. W. Kidder, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4130 – 4135.
- [74] U. Lüning, R. Baumstark, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 987 – 998.
- [75] U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 129 – 143.
- [76] E. Weber, F. Vögtle, H.-P. Josel, G. R. Newkome, W. E. Pucket, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 1906 – 1913. Einzige Angabe zum Produkt: „unpublished“.
- [77] a) W. F. Erman, P. G. Gassmann (eds.), *Chemistry of the Monoterpenes – an Encyclopedic Handbook, Part A + B*, Marcel Dekker, New York, Basel, **1985**.  
b) H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 22. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1991**.  
c) J. Falbe, M. Regitz (eds.), *Römpf Chemie Lexikon – Band 6 (T-Z)*, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**.
- [78] IUPAC-Regel A-74 (Bicyclische Terpene); *Nomenclature of Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1979**.
- [79] H. G. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, 20. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, Brisbane, Singapore, Toronto, **1999**.
- [80] a) H. C. Brown, B. C. Subba Rao, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 5694 - 5695.  
b) G. Zweifel, H. C. Brown, *Org. React.* **1963**, *13*, 1 - 54.
- [81] H. C. Brown, C. F. Lane, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2763 – 2772.
- [82] a) H. C. Brown, M. W. Rathke, M. M. Rogic, N. R. de Lue, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 2751 – 2762.

- b) N. R. de Lue, H. C. Brown, *Synthesis* **1976**, 114 – 116.
- [83] K. Kafuku, N. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1933**, 8, 371 – 384.
- [84] G. Giacomelli, L. Lardicci, F. Palla, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 310 - 313.
- [85] J. R. Salmon, D. Whittaker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1967**, 491 – 492.
- [86] P. I. Meikle, J. R. Salmon, D. Whittaker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 23 - 27.
- [87] E. Chong-Sen, R. A. Jones, T. C. Webb, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1974**, 38 – 42.
- [88] H. W. Lucien, C. T. Mason, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 258 – 260.
- [89] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 393 – 397.
- [90] F. Dallacker, *Liebigs Ann. Chem.* **1961**, 23 – 26.
- [91] N. J. Bunce, N. G. Murray, *Tetrahedron* **1971**, 27, 5323 – 5335.
- [92] L. Motta, J.-B. Regnouf-de-Vains, C. Bavoux, M. Perrin, *J. Chem. Crystallogr.* **1995**, 25, 401 – 406.
- [93] L. Motta-Viola, J.-B. Regnouf-de-Vains, M. Perrin, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 7023 – 7028.
- [94] R. Muthukrishnan, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3962 – 3964.
- [95] S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 3160 - 3166.
- [96] S. Konrad, *Diplomarbeit*, Universität Kiel, **2002**.
- [97] a) J. Falbe, M. Regitz (eds.), *Römpf Chemie Lexikon – Band 1 (A-Cl)*, 9. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**.
- b) H.-D. Jakubke, H. Jeschkeit, *Aminosäuren, Peptide, Proteine*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel, **1982**.
- [98] S. Kanamathareddy, C. D. Gutsche, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6572 – 6579.
- [99] J. Eggert, J. Harrowfield, U. Lüning, B. W. Skelton, A. H. White, F. Löffler, S. Konrad, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 1348 - 1353.
- [100] J. Vicens, V. Böhmer, *Calixarenes, A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic Press, Dordrecht **1991**.
- [101] Y. Chen, S. Gong, *J. Incl. Phenomena Macrocycl. Chem.* **2003**, 45, 165 – 184.
- [102] H. Ross, U. Lüning, *Liebigs Ann.* **1996**, 1367 – 1373.
- [103] H. Ross, U. Lüning, *Tetrahedron* **1996**, 52, 10879 - 10882.
- [104] H. Ross, U. Lüning, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 4539 - 4542.
- [105] U. Lüning, H. Ross, I. Thondorf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1998**, 1313 - 1317.

- 
- [106] P. Neri, G. M. L. Consoli, F. Cunsolo, C. Geraci, M. Piattelli, *Calixarenes 2001*, (eds. Z. Asfari, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.
- [107] J. L. Atwood, J. Steed (eds.), *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Marcel Dekker, **2004**.
- [108] U. Lüning, M. Hagen, F. Löffler, T. Marquardt, B. Meynhardt, *J. Incl. Phen. Mol. Recogn. Chem.* **1999**, *35*, 381 - 387.
- [109] D. Kraft, R. Arnecke, V. Böhmer, W. Vogt, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 6019 – 6024.
- [110] S. Pappalardo, M. F. Parisi, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 8724 – 8725.
- [111] A. Notti, M. F. Parisi, S. Pappalardo in *Calixarenes 2001*, (eds. Z. Asfari, V. Böhmer, J. M. Harrowfield, J. Vicens), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2001**.
- [112] W. H. Powell, *Pure Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1513 – 1545.
- [113] C. Gaeta, L. Gregoli, M. Martino, P. Neri, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 8875 - 8878.
- [114] A. Ikeda, K. Akao, T. Harada, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1621 – 1624.
- [115] a) Ich danke Felix Köhler für die Unterstützung bei den Rechnungen.  
b) Gaussian 98 (Revision A.6), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1998**.
- [116] S. Kanamathareddy, C. Gutsche, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3871 - 3879.
- [117] D. Lötscher, S. Rupprecht, H. Stöckli-Evans, A. von Zelewsky, *Tetrahedron Asymm.* **2000**, *11*, 4341 – 4357.
- [118] ein Beispiel von vielen: M. P. A. Lyle, P. D. Wilson, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 855 – 857.
- [119] A. Ninagawa, H. Matsuda, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, *3*, 65 - 67.
- [120] U. Lüning, M. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 367 – 374.
- [121] H. C. Brown, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2544 – 2551.



- 
- [122] R. K. Hill, J. W. Morgan, R. V. Shetty, M. E. Synerholm, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *92*, 4201 – 4206.
- [123] C. Agami, B. Prince, C. Puchot, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 3289 - 3294.
- [124] Da es sich um ein stark koppelndes System handelt, sind die Aromatensignale keine sauberen Dubletts (AA' MM').
- [125] Durch das sehr geringe Signal/Rausch-Verhältnis im <sup>13</sup>C-NMR selbst bei 75 °C (hervorgerufen durch eine sehr hohe Koaleszenztemperatur) ist das Spektrum nicht vollständig interpretierbar.
- [126] a) J. C. Sternberg, W. S. Gallaway, D. T. 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.
- [127] M. Hagen, *Dissertation*, Universität Kiel, **1999**.
- [128] M. Hagen, U. Lüning, *Chem. Ber./Receuil* **1997**, *130*, 231 - 234.
- [129] Verseifung der Ethylester beschrieben in: J. E. Baldwin, C. G. Carter, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1362 – 1368.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich des Eides statt, daß ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe. Es wurde bislang noch kein Promotionsversuch unternommen.

Serge Konrad

## Lebenslauf

### **Persönliche Daten:**

Vor- und Zuname: Serge Konrad

Anschrift: Trentrader Weg 5

24149 Kiel

Geburtsdatum: 20.08.1974

Geburtsort: Kiel

Staatsangehörigkeit: deutsch

### **Schulbildung:**

1981 - 1985            Grundschule (Adolf-Reichwein-Schule, Kiel-Dietrichsdorf)

1985 - 1994            Gymnasium-Wellingdorf (Kiel-Wellingdorf)

01.07.1994            Allgemeine Hochschulreife

### **Wehrdienst:**

Juli 1994 - Juni 1996 Grundwehrdienst Marinefernmeldeschool Eckernförde, Ausbildungszentrum U-Boote, dann Tastfunker auf Unterseeboot U14 (1. U-Bootgeschwader Kiel)

### **Studium:**

Wintersem. 1996/97    Immatrikulation an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, Studienfach Chemie Diplom

23.06.1999            Vordiplomsprüfung

Juni 2001             Hauptdiplomsprüfung

Juli 2001 – Mai 2002 Diplomarbeit mit dem Thema "Chirale 1,10-Phenanthrolin-überbrückte Calix[6]arene" unter Anleitung von Prof. Dr. U. Lüning

30.05.2002 Diplom

seit Juli 2002        Dissertation an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel unter Anleitung von Prof. Dr. U. Lüning

### **Sonstige Tätigkeiten:**

März 2002 – März 2003    Herstellung von Katalysatorstäbchen für die Firma MZ-Analysentechnik GmbH Berlin

Juni 2000 – Mai 2002    Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für die Pädagogik der Naturwissenschaften (Chemie-Olympiade)

seit Juli 2002        Wissenschaftlicher Angestellter im Fortgeschrittenenpraktikum der Organischen Chemie