

Rotaxankomponenten für den Einsatz in einer lichtgetriebenen Protonenpumpe



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Britta Hartkopf

Kiel 2008

Referent: Prof. Dr. U. Lüning

Korreferent: Prof. Dr. R. Herges

Tag der mündlichen Prüfung: 01.12.2008

Zum Druck genehmigt: 01.12.2008

gez. Prof. Dr. L. Kipp, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter Anleitung von
Prof. Dr. Ulrich Lüning
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
im Zeitraum von September 2005 bis Oktober 2008 angefertigt.

Teile der eigenen Diplomarbeit wurden übernommen.

Diese Arbeit entstand im Rahmen des SFB 677:
„Funktion durch Schalten“.

Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „*Rotaxankomponenten für den Einsatz in einer lichtgetriebenen Protonenpumpe*“ selbständig - abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer - und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Zusätzlich erkläre ich, dass ich noch keinen Promotionsversuch, weder an dieser oder an einer anderen Hochschule, unternommen habe.

Kiel, 01. Dezember 2008

Britta Hartkopf

Schwierige Dinge sollte man sofort erledigen, unmögliche Dinge ein wenig später.

Fridtjof Nansen

Danksagung

Mein allererster Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Lüning, der mir bei meinen Forschungen immer mit gutem Rat zur Seite gestanden und mir dabei trotzdem alle Freiräume gelassen hat.

Bei meinem Arbeitskreis in jetziger Form und bei allen ehemaligen Arbeitskreismitgliedern möchte ich mich ganz herzlich für die stets nette Arbeitsatmosphäre und die nicht immer wissenschaftlichen Diskussionen bedanken. Die vielen Aktivitäten auch außerhalb der Uni haben sie zu guten Freunden gemacht.

Den Mitarbeitern der spektroskopischen Abteilung bin ich für die Durchführung zahlreicher Messungen zu großem Dank verpflichtet.

Ohne meine lieben Kommilitonen wäre das gesamte Studium nicht halb so lustig gewesen. Ich danke Claudia Bornholdt, Catrin Goeschen, Kristina Klatt, Ole Sander und Ole Winkelmann für die schöne Zeit.

Meinem Freund Jörn Kleinert möchte ich meinen größten Dank für seine Geduld und Liebe aussprechen.

Mein ganz besonderer Dank gilt natürlich meiner gesamten Familie. Sie haben mich die ganze Zeit über auf meinem Weg unterstützt und immer an mich geglaubt.

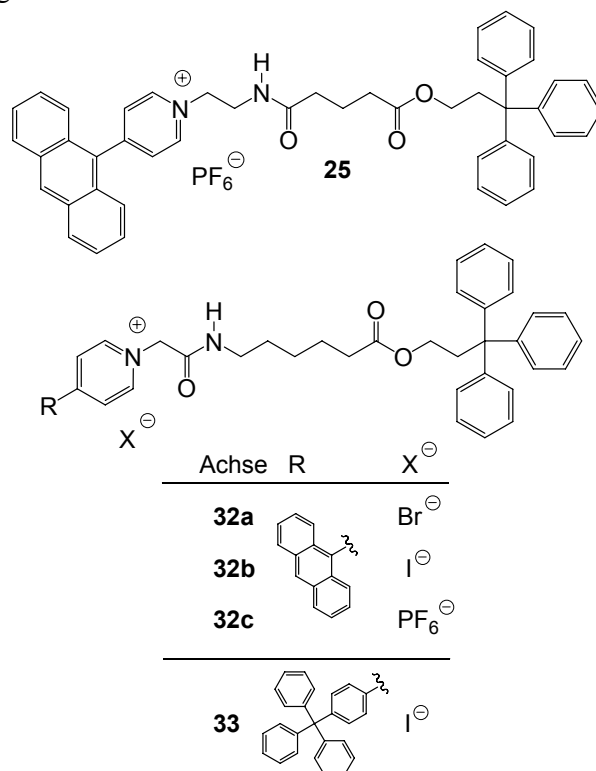
Allen namentlich nicht erwähnten Institutsangehörigen danke ich dafür, dass sie immer ein nettes Wort übrig hatten und somit ihren Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

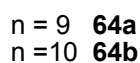
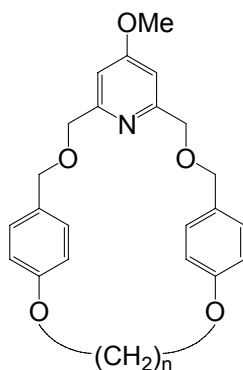
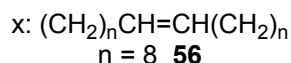
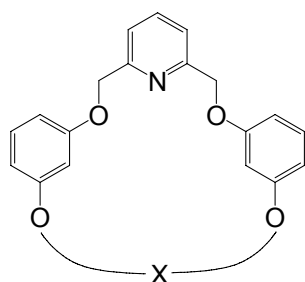
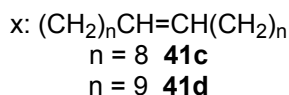
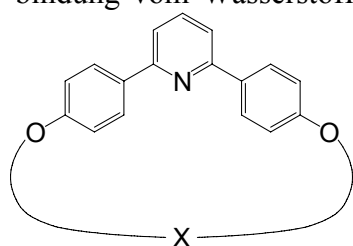
Rotaxane sind molekulare Strukturen, bei denen ein ringförmiges System auf einer linearen Einheit aufgefädelt ist. Das Faszinierende dieser Stoffklasse ergibt sich dadurch, dass die beiden Komponenten nicht kovalent miteinander verbunden, sondern aufgrund ihrer Struktur über eine mechanische Bindung miteinander verknüpft sind. Diese Besonderheit macht die Rotaxane zu beliebten Bausteinen in molekularen Schaltern und Shuttle-Systemen.

Im Rahmen dieser Arbeit sind verschiedene Achsen und Makrocyclen synthetisiert und ihre Eignung für den Aufbau eines [2]Rotaxans getestet worden. Dieses Rotaxan soll seine Anwendung in einer lichtgetriebenen Protonenpumpe finden. Die hantelförmige Rotaxan-Komponente soll neben einer permanenten positiven Ladung zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen enthalten. Auf der einen Seite, benachbart zur positiven Ladung, soll sich eine Amideinheit befinden und auf der anderen Seite der Achse eine Estergruppe. Der Rotaxanreif soll ein tertiäres protonierbares Amin beinhalten und in unprotonierter Form über eine Wasserstoffbrückenbindung an die Amidgruppe binden. Wird der Ring protoniert, kann zu dieser Bindestelle keine Wasserstoffbrückenbindung mehr ausgebildet werden, da am Stickstoffatom desamins kein freies Elektronenpaar mehr vorhanden ist. Zusätzlich führt die elektrostatische Abstoßung zwischen der positiven Ladung auf der Rotaxanachse und der neu gebildeten Ladung am protonierten Stickstoffatom des Makrocyclus zu einer Bewegung des Rings entlang der Achse zur gegenüberliegenden Bindestelle. Hier wird der Rotaxanreif über eine umgedrehte Wasserstoffbrückenbindung vom Wasserstoffatom des protonierten



Amin im Ring zur Carbonylfunktion der Achse gebunden.

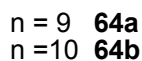
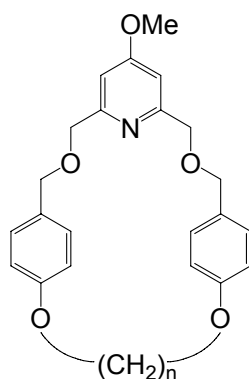
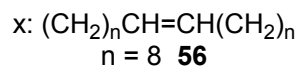
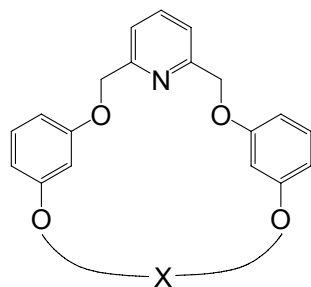
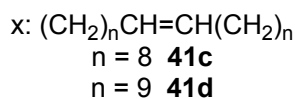
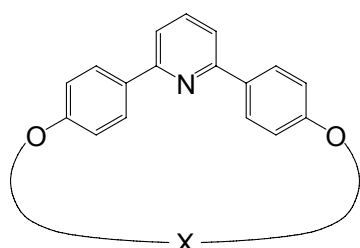
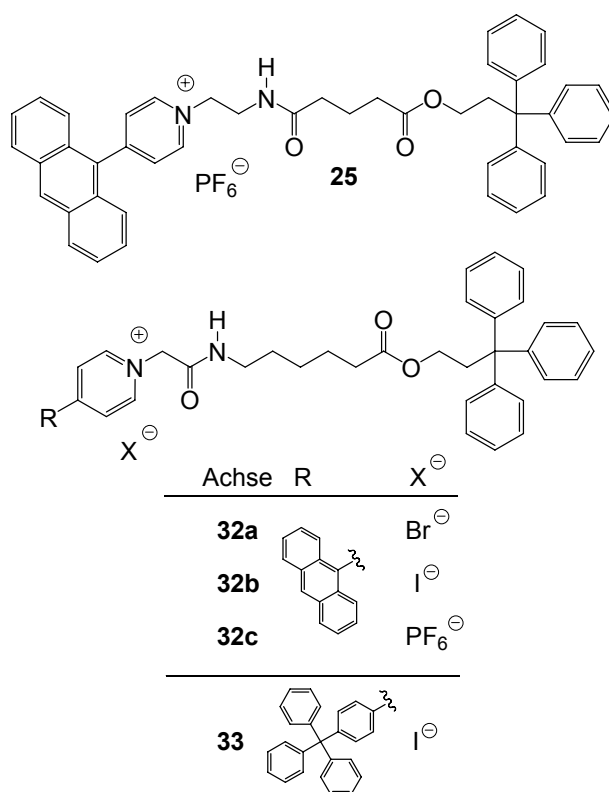
Als Rotaxanachsen wurden neben einer Verbindung **25** mit Glutarsäure-Grundkörper auch vier Verbindungen **32a-c** und **33** synthetisiert, die auf Amino-hexansäure aufbauen. Gleichzeitig wurden Makrocyclen mit drei unterschiedlichen Pyridin-Grundgerüsten und verschiedenen Ringgrößen dargestellt: zum einen die Makrocyclen **41c** und **41d** mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundkörper, andererseits der Makrocyclus **56** mit 2,6-Bis(phenoxymethyl)-pyridin-Einheit und die Makrocyclen **64a+b** mit 2,6-Bis(benzyl-oxymethyl)-pyridin-Gerüst. Versuche zur Rotaxanbildung wurden im *slipping*-Prozess mit den Achsen **32b** und **33** und den Makrocyclen **41d**, **56** und **64b** und über einen *clipping*-Prozess mit der Achse **32b** und Verbindung **55** durchgeführt. Der Erfolg der Experimente wurde mit MALDI- und ESI-Massenspektrometrie untersucht.



Abstract

Rotaxanes are molecular structures, which consist of a macrocycle that is threaded by a linear unit. The fascination of this class of compounds is, that two components are not connected covalently, but are mechanically interlocked as a result of their molecular topology. This characteristic turns rotaxanes into appealing building blocks for the construction of molecular switches and shuttle systems

Several axles and macrocycles have been synthesized and tested for their ability to build a [2]rotaxane. The function of the rotaxane is to act as a light driven proton pump. Two different binding sites in addition to a permanent positive charge are located within the dumbbell-shaped molecule. On one side, next to the positive charge, the binding unit consists of an amide. On the other side, the second recognition site contains an ester group. The rotaxane ring has to contain an tertiary protonable amine. In unprotonated form this amine can bind to the amide via a hydrogen bond. As a result of the protonation of the amine, the macrocycle cannot interact with the amide anymore, because there is no free electron pair and a binding via a hydrogen bond is not possible. In addition to that, an electrostatic repulsion between the positive charge within the axle and the new charge of the protonated amine leads the ring move to the other binding site. Here, the macrocycle is bound via a reversed hydrogenbond, from the



hydrogen atom of the protonated ring to the carbonyl function of the rotaxane axle.

In addition to an axle containing an glutaric acid unit, four compounds based on aminohexanoic acid were synthesized. In addition, several macrocycles containing three different pyridine structures were synthesized: on one hand macrocycles **41c+d** with a 2,6-diphenylpyridine unit on the other hand macrocycle **56** with a 2,6-bis(phenoxy)methyl-pyridine core and the macrocycles **64a+b** with a 2,6-bis(benzyl-oxy)methyl-pyridine structure. Rotaxane formation experiments were carried out via a *slipping*-process with the axles **32b** and **33** and the macrocycles **41d**, **56** and **64b** and via a *clipping*-procedure with the axle **32b** and compound **55**. The success of these experiments was controlled by MALDI- and ESI-massspectrometry.

Abkürzungsverzeichnis

AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift	HR-MS	High Resolution Mass Spectrometry
aliph.	aliphatisch	IR	Infrarot
Alox	Aluminiumoxid	i. Vak.	im Vakuum
anorg.	anorganisch	konz.	konzentriert
Äq.	Äquivalent, Äquivalente	Lit.	Literatur
Ar	Aryl-	MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
arom.	aromatisch	m (NMR)	Multipllett
Ausb.	Ausbeute	m _c (NMR)	zentriertes Multipllett
bas.	basisch	MS	Massenspektrum
ber.	berechnet	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
br.	breit	n. b.	nicht bestimmt
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium	org.	organisch
CCA	α -Cyano-4-hydroxycimtsäure	proz.	prozentig
CI	Chemische Ionisation	Raumtemp.	Raumtemperatur
cHex	Cyclohexan	<i>R</i> _f	Retentionsfaktor
COSY	Correlated Spectroscopy	Rohausb.	Rohausbeute
Cy	Cyclohexyl-	s (NMR)	Singulett
d (NMR)	Dublett	Schmp.	Schmelzpunkt
DC	Dünnschichtchromatographie	Sdp.	Siedepunkt
DIAD	Diisopropylazodicarboxylat	t (NMR)	Tripllett
DME	1,2-Dimethoxyethan	THF	Tetrahydrofuran
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	TIPS	Triisopropylsilyl-
DMSO	Dimethylsulfoxid	Tr	Trityl-, Triphenylmethyl-
DSC	Differential Scanning Calorimetry	Ts	Tosyl-, <i>p</i> -Toluolsulfonyl-
EE	Essigsäureethylester	<i>p</i> TsOH	<i>p</i> -Toluolsulfonsäure
EI	Elektronenstoß Ionisation	wässr.	wässrig
ESI	Elektrospray-Ionisation	UV	Ultraviolette Strahlung
FT	Fourier-Transformation	Vis	Sichtbare Strahlung
gef.	gefunden	Δ	Wärme (Reaktionsbedingung)
ges.	gesättigt	Δ (HR-MS.)	Differenz
HMBC	Hetero Nuclear Multiple Bond Correlation		
HSQC	Hetero Single Quantum Coherence		

Inhaltsverzeichnis

THEORETISCHER TEIL	1
1. EINLEITUNG.....	3
1.1. Von der Natur inspiriert.....	3
1.2. Eine natürliche molekulare Maschine: Bakteriorhodopsin.....	5
1.3. Mechanisch verknüpfte Moleküle	7
1.4. Rotaxane als molekulare Shuttle	11
1.5. Ein Rotaxan als Protonenpumpe.....	20
2. AUFGABENSTELLUNG	23
3. SYNTHESEN	26
3.1. Synthesen der Achsen.....	26
3.1.1. Synthesen der Achse mit Glutarsäure-Einheit.....	27
3.1.2. Synthesen der Achsen ausgehend von 6-Aminohexansäure	36
3.2. Synthesen der Makrocyclen.....	43
3.2.1. Vorüberlegungen zur Basizität und Geometrie von Stickstoffverbindungen.....	43
3.2.2. Vorüberlegungen zur Ringgröße der Makrocyclen.....	44
3.2.3. Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst	46
3.2.4. Synthese des Makrocyclen mit 2,6-Bis(phenoxymethyl)-pyridin-Grundgerüst.....	58
3.2.5. Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-pyridin-Grundgerüst.....	63
3.3. Untersuchungen zur Bildung der Rotaxane	71
3.3.1. Untersuchung zur Rotaxanbildung mit dem <i>clipping</i> -Verfahren	71
3.3.2. Untersuchungen zur Rotaxanbildung mit dem <i>slipping</i> -Verfahren.....	73
4. AUSWERTUNG VON ¹ H-NMR-SPEKTREN VOM AA'XX'-TYP	80
5. ZUSAMMENFASSUNG	91
5.1. Synthesen der Achsen.....	91
5.2. Synthesen der Makrocyclen.....	94
5.2.1. Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst	95
5.2.2. Synthese des Makrocyclen mit 2,6-Bis(phenoxymethyl)-Einheit	97

5.2.3. Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-Grundkörper.....	98
5.3. Untersuchungen zur Bildung der Rotaxane.....	99
6. AUSBLICK.....	101
EXPERIMENTELLER TEIL.....	103
7. HINWEISE ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL.....	105
7.1. Geräte.....	105
7.1.1. Geräte zur Schmelzpunktbestimmung.....	105
7.1.2. IR-Spektrometer.....	105
7.1.3. NMR-Spektrometer.....	105
7.1.4. Massenspektrometer.....	106
7.1.5. Elementaranalysen.....	107
7.1.6. DSC-Messungen.....	107
7.2. Weitere Geräte und Computerprogramme.....	107
7.2.1. Synthesen im Mikrowellenreaktor.....	107
7.2.2. Computerprogramme.....	107
7.3. Chemikalien.....	108
7.4. Lösungsmittel.....	111
7.5. Absorbentien für die Säulenchromatographie, Filtration und Trockenmittel.....	112
8. SYNTHESEN.....	113
8.1. Synthesen der Achsen.....	113
8.1.1. 9-Bromanthracen (2).....	113
8.1.2. 9-Anthracenylboronsäure (3).....	113
8.1.3. 4-Iodpyridin (5).....	114
8.1.4. 2-(4-Pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (6).....	115
8.1.5. 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (7).....	116
8.1.6. 1-(2-Aminoethyl)-4-(anthracen-9-yl)-pyridinium-bromid-Hydrobromid (8).....	117
8.1.7. 4-(Triphenylmethyl)-anilin (29).....	118
8.1.8. 1-Iod-4-(triphenylmethyl)-benzol (30).....	119
8.1.9. 4-[4-(Triphenylmethyl)-phenyl]-pyridin (31).....	120
8.1.10. 4-(Triphenylmethyl)-phenol (11).....	122
8.1.11. 4-Methoxycarbonylbutansäure (17).....	123

8.1.12.	4-Methoxycarbonylbutansäurechlorid (18)	123
8.1.13.	4-[(4-Triphenylmethyl)-phenoxy-carbonyl]-butansäuremethylester (19).....	124
8.1.14.	3,3,3-Triphenylpropionsäure (22)	125
8.1.15.	3,3,3-Triphenylpropanol (23)	126
8.1.16.	4-[(3,3,3-Triphenylpropoxy)-carbonyl]-butansäure (24)	127
8.1.17.	4-(Anthracen-9-yl)-1-{2-[4-(3,3,3-triphenyl-propoxycarbonyl)-butyrylamino]-ethyl}-pyridiniumhexafluorosphat (25).....	128
8.1.18.	5-(3,3,3-Triphenylpropoxycarbonyl)-pentylammonium- <i>p</i> -toluolsulfonat (26).....	130
8.1.19.	6-(2-Bromacetyl-amino)-hexansäure-3,3,3-triphenylpropylester (27a)	131
8.1.20.	6-(2-Iodacetyl-amino)-hexansäure-3,3,3-triphenylpropylester (27b).....	133
8.1.21.	4-(Anthracen-9-yl)-1-{[5-(3,3,3-triphenyl-propoxycarbonyl)-pentylamino-carbonyl]-methyl}-pyridinium-bromid (32a).....	134
8.1.22.	4-(Anthracen-9-yl)-1-{[5-(3,3,3-triphenyl-propoxycarbonyl)-pentylamino-carbonyl]-methyl}-pyridinium-iodid (32b)	136
8.1.23.	4-(Anthracen-9-yl)-1-{[5-(3,3,3-triphenyl-propoxycarbonyl)-pentylamino-carbonyl]-methyl}-pyridinium-hexafluorosphat (32c).....	137
8.1.24.	4-[4-(Triphenylmethyl)-phenyl]-1-{[5-(3,3,3-triphenyl-propoxycarbonyl)-pentylaminocarbonyl]-methyl}-pyridinium-iodid (33)	139
8.2.	Synthesen der Makrocyclen.....	141
8.2.1.	Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst	141
8.2.1.1.	AAV 1: Allgemeine Synthesevorschrift zur Mitsunobu-Veretherung an 4-Bromphenol (35).....	141
8.2.1.2.	AAV 2: Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Phenylboronsäuren 38a-d	141
8.2.1.3.	AAV 3: Allgemeine Synthesevorschrift zur Suzuki-Kupplung der Phenylboronsäuren 38a-d mit 2,6-Dibrompyridin (39)	142
8.2.1.4.	1-Brom-4-(hex-5-enyloxy)-benzol (37a)	142
8.2.1.5.	1-Brom-4-(oct-7-enyloxy)-benzol (37b).....	143
8.2.1.6.	1-Brom-4-(dec-9-enyloxy)-benzol (37c).....	144
8.2.1.7.	1-Brom-4-(undec-10-enyloxy)-benzol (37d)	145
8.2.1.8.	4-(Hex-5-enyloxy)-phenylboronsäure (38a)	146
8.2.1.9.	4-(Oct-7-enyloxy)-phenylboronsäure (38b).....	147
8.2.1.10.	4-(Dec-9-enyloxy)-phenylboronsäure (38c)	148
8.2.1.11.	4-(Undec-10-enyloxy)-phenylboronsäure (38d)	149

8.2.1.12.	2,6-Bis[4-(hex-5-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40a)	150
8.2.1.13.	2,6-Bis[4-(oct-7-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40b).....	151
8.2.1.14.	2,6-Bis[4-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40c).....	153
8.2.1.15.	4-Methoxyphenylboronsäure (44)	154
8.2.1.16.	2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (45)	155
8.2.1.17.	5-Hydroxy-2-[6-(4-hydroxyphenyl)pyridin-2-yl]-phenylboronsäure (47)	156
8.2.1.18.	2,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-pyridin (46)	157
8.2.1.19.	2,6-Bis[4-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40c).....	157
8.2.1.20.	2,6-Bis[4-(undec-10-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40d)	158
8.2.1.21.	4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,6)-pyridina-cyclotricosa- phan-13-en (41c).....	159
8.2.1.22.	4,25-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,6)-pyridina-cyclopentacosa- phan-14-en (41d)	161
8.2.2.	Synthesen des Makrocyclus mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-pyridin-Grundgerüst .	162
8.2.2.1.	Benzoessäure-(3-hydroxyphenyl)-ester (49)	162
8.2.2.2.	Benzoessäure-[3-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-ester (50)	163
8.2.2.3.	3-(Dec-9-enyloxy)-phenol (51).....	164
8.2.2.4.	2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester (53).....	165
8.2.2.5.	2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin (54).....	166
8.2.2.6.	2,6-Bis-[3-(dec-9-enyloxy)-phenoxyethyl]-pyridin (55).....	167
8.2.2.7.	2,6,8,27-Tetraoxa-1,7(1,3)-dibenzena-4(2,6)-pyridina-cycloheptacosa- phan-17-en (56).....	168
8.2.3.	Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Bis(benzyloxyethyl)-pyridin- Grundgerüst.....	169
8.2.3.1.	AAV 4: Allgemeine Synthesevorschrift für zur Darstellung der 1, ω -Bis[(4-formyl)-phenoxy]-alkane 59a-c	169
8.2.3.2.	AAV 5: Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der 1, ω -Bis(4-hydroxymethyl-phenoxy)-alkane 60a-c	170
8.2.3.3.	AAV 6: Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Makrocyclen 64a+b	170
8.2.3.4.	1,9-Bis(4-formylphenoxy)-nonan (59a)	171
8.2.3.5.	1,10-Bis(4-formylphenoxy)-decan (59b).....	172
8.2.3.6.	1,12-Bis(4-formylphenoxy)-dodecan (59c)	173
8.2.3.7.	1,9-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-nonan (60a)	174

8.2.3.8.	1,10-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-decan (60b)	175
8.2.3.9.	1,12-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-dodecan (60c).....	176
8.2.3.10.	2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (62)	176
8.2.3.11.	2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (63).....	177
8.2.3.12.	5 ⁴ -Methoxy-3,7,10,20-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina- eicosaphan (64a)	178
8.2.3.13.	5 ⁴ -Methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina- heneicosaphan (64b)	179
9.	LITERATUR	181

THEORETISCHER TEIL

1. EINLEITUNG

1.1. Von der Natur inspiriert

Die Natur verblüfft uns immer wieder: nicht nur mit ihrem unglaublichen Formen- und Farbenreichtum, nein auch mit ihren ausgefeilten Funktionen. Dadurch, dass man sich heutzutage verstärkt auf die Vorbilder der Natur besinnt, ist ein neues und interessantes Fachgebiet entstanden: die Bionik. Sie beschäftigt sich damit, die Komplexität biologischer Strukturen zu begreifen und die Prinzipien für den Menschen nutzbar zu machen. Die Bionik geht bereits auf Leonardo da Vinci zurück. Er stellte genaueste Beobachtungen und Dokumentationen zum Vogelflug an, um daraus Hinweise zum Bau einer Flugmaschine zu gewinnen.^[1] Etwa 400 Jahre später gelang es Otto Lilienthal tatsächlich mit seinem „Flugapparat“ zu fliegen. Seine wichtigste Erkenntnis erlangte er durch genaues Studium eines Storchflügels. Hierbei entdeckte er, dass gewölbte Tragflächen einen größeren Auftrieb liefern als ebene. Durch ihre herausragenden Arbeiten gelten da Vinci und Lilienthal bei den heutigen Bionikern als Begründer ihrer Wissenschaft.

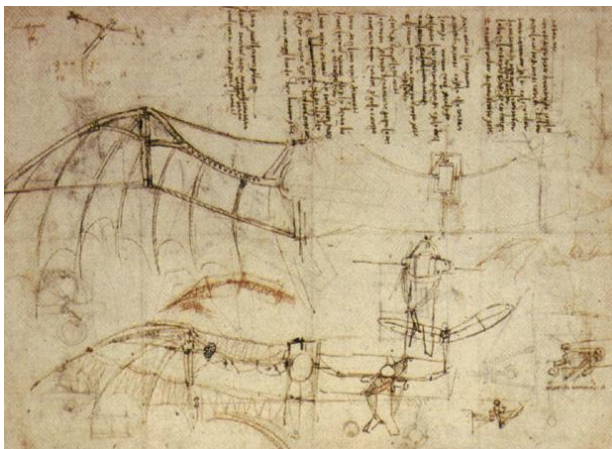


Abbildung 1.1: links: Leonardo da Vincis Entwurf einer Flugmaschine^[2]; rechts: Otto Lilienthals Flug mit seinem Flugapparat^[3].

Bereits 1920 wurde das erste deutsche Patent im Bereich Bionik für Raoul Heinrich Francé erteilt, der nach dem Vorbild einer Mohnkapsel einen „Neuen Streuer für Salz, Puder und medizinische Zwecke“ entwickelte.^[4] Aufgrund neuer und verbesserter Rechnerleistung und Produktionsprozesse hat sich die Bionik aber erst in den letzten Jahrzehnten zu einem anerkannten Wissenschaftszweig entwickelt.

Das Wort Bionik ist ein Kunstwort und setzt sich aus den Begriffen **Biologie** und **Technik** zusammen.^[5] Mit dem Klettverschluss, der Wandfarbe mit Lotuseffekt oder Anti-Fouling-Farbe für Schiffe mit dem Vorbild der Delphinhaut seien nur einige Produkte genannt, mit denen die Bioniker unseren Alltag inzwischen erleichtert haben.

Auch für die Chemiker ist das Lernen von der Natur und das Umsetzen der Funktionsprinzipien unabdingbar. Unter dem Stichwort „Biomimetische Chemie“ werden Themen der Bionik und der Chemie zusammengefasst. Chemische Systeme werden schrittweise entsprechend den biologischen Vorbildern so aufgebaut, dass sie bestimmte Eigenschaften aufweisen. Die steigende Nachfrage nach zunehmend ausgeklügelteren und verfeinerten Materialien inspiriert die Wissenschaftler zu immer neuen Ideen im Nanometerbereich.^[6] Die Miniaturisierung führte zur Entwicklung und Konstruktion von Maschinen und Motoren auf molekularer Ebene. Viele dieser künstlichen molekularen Einheiten wurden durch die herausragenden Fähigkeiten biologischer Systeme beeinflusst und wurden entwickelt, um die Geheimnisse und Funktionsprinzipien der Natur aufzudecken.^[7]

Der Begriff „molekulare Maschine“ wird für Systeme verwendet, bei denen die molekularen Komponenten auf einen externen Reiz hin (input) eine mechanische oder andere ähnliche Reaktion (output) mit messbarer Bewegungsamplitude ausführen.^[8] Eine molekulare Maschine ist ebenso wie ihr makroskopisches Gegenstück durch verschiedene Merkmale charakterisiert, die eine Aussage darüber machen, mit welcher Energieform sie angetrieben wird, was für eine Funktion sie ausführt, welchen Zweck diese Funktion hat und wie die Funktion verfolgt und gesteuert werden kann. Außerdem muss die Maschine mehrere Arbeitszyklen durchlaufen können.

Natürliche molekulare Maschinen sind äußerst komplexe Systeme. Ein solches System vollständig nachzubauen, ist nahezu unmöglich. Die natürlichen Maschinen auf molekularer Ebene bestehen aus zusammengesetzten Proteinen.^[9] Ihre Hauptaufgabe besteht darin, Energie von einer Form in eine andere umzuwandeln oder an einen bestimmten Ort zu transportieren.^[10]

Jede biologische Zelle benötigt Energie, damit sie ihre Funktionen erfüllen kann. Als Energiequelle aller Lebewesen dient **Adenosintri**phosphat (ATP). Hierdurch können energieverbrauchende Prozesse, wie die Synthese organischer Moleküle, der aktive Stofftransport durch Biomembranen in oder aus Zellen und Bewegungen durch Muskelkontraktion ablaufen. ATP wird durch das Enzym ATP-Synthase aus **Adosin**diphosphat (ADP) erzeugt. Die ATP-Synthase ist ein Transmembranprotein und stellt selbst auch eine molekulare Maschine dar. Sie nutzt den energetisch begünstigten Transport von Protonen, um ATP zu erzeugen. Andererseits

kann aber auch ATP hydrolysiert werden, die ATP-Synthase transportiert dann Protonen entgegen einen Konzentrationsgradienten und fungiert als Protonenpumpe. Die ATP-Synthase ist also ein Energiewandler, der eine Energieform in eine andere umformt.^[11]

Eine andere natürliche molekulare Maschine, das Bakteriorhodopsin, dient ebenfalls dem Aufbau eines Protonengradienten. Es gehört zu den wenigen Membrantransportproteinen, dessen dreidimensionale Struktur bekannt ist. Sein Aufbau und seine Funktionsweise werden im nächsten Kapitel näher beleuchtet.

1.2. Eine natürliche molekulare Maschine: Bakteriorhodopsin

Bakteriorhodopsin ist ein Transmembranprotein, das in der Zellmembran des Bakteriums *Halobacterium salinarum* vorkommt. Dieses Bakterium kann unter extremen Umweltbedingungen, wie hohem Druck, hohen Temperaturen und starkem Salzgehalt, z.B. im Toten Meer, existieren. Das Bakteriorhodopsin kann als lichtgetriebene Protonenpumpe betrachtet werden. Es nutzt Photonen als Energiequelle für den Transmembrantransport der Protonen. Dies dient dem Aufbau eines Protonengradienten, der die Energiequelle für die ATP-Synthase darstellt.

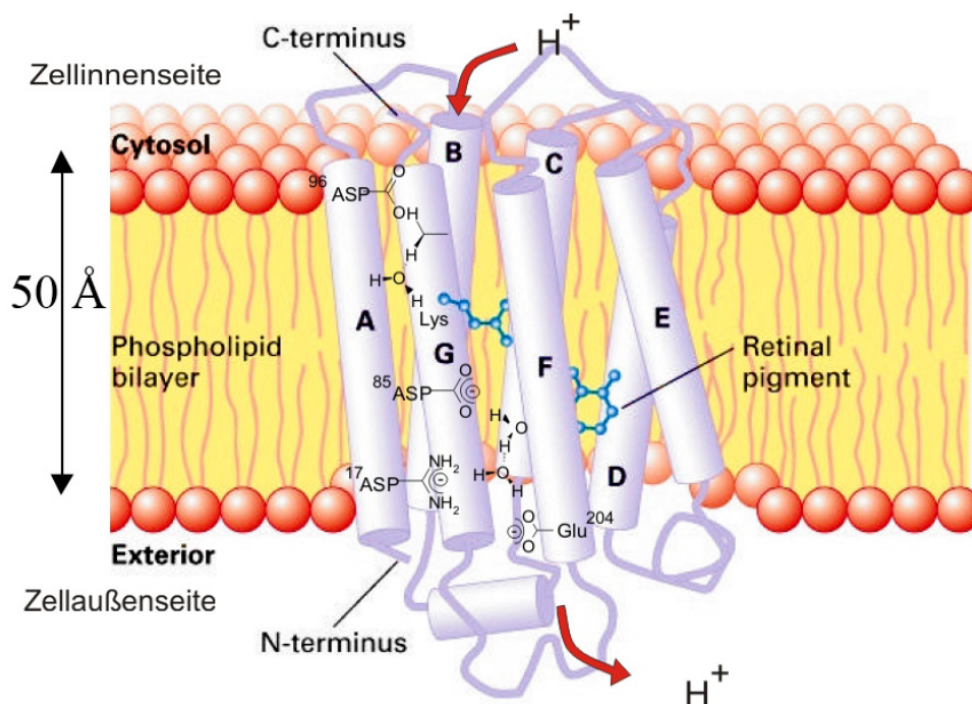


Abbildung 1.2: Bakteriorhodopsin: eine lichtgetriebene Protonenpumpe.^[12]

Das Protein befindet sich in der Cytoplasmamembran, die das salzärmere Innere des Bakteriums gegen die sauerstoffarme Umgebung abschirmt, in der das Bakterium vorkommt. Aufgrund der violetten Farbe des Bakteriorhodopsins bezeichnet man die Membran als Purpurmembran.^[13] Dieses System ist eng verwandt mit dem Sehpurpur in den Zellen der menschlichen Netzhaut.

Das Membranprotein des Bakteriorhodopsins ist aus 248 Aminosäuren zusammengesetzt. Seine Polypeptidkette durchquert die Lipiddoppelschicht des Bakteriums siebenmal in nahezu parallel angeordneten α -Helices. Diese Helices bilden einen ringförmigen Kanal in dem sich ein an das Protein gebundenes Retinalmolekül befindet.

Das Retinal stellt die chromophore Gruppe des Moleküls dar und ist ein vom β -Carotin abgeleitetes Isoprenoid. Es ist als Schiffsbasis über den Lysinrest 216 an das Protein gebunden und liegt im inaktiven Zustand in der *all-trans*-Konformation vor. In diesem Zustand erscheint das Bakteriorhodopsin violett. Durch

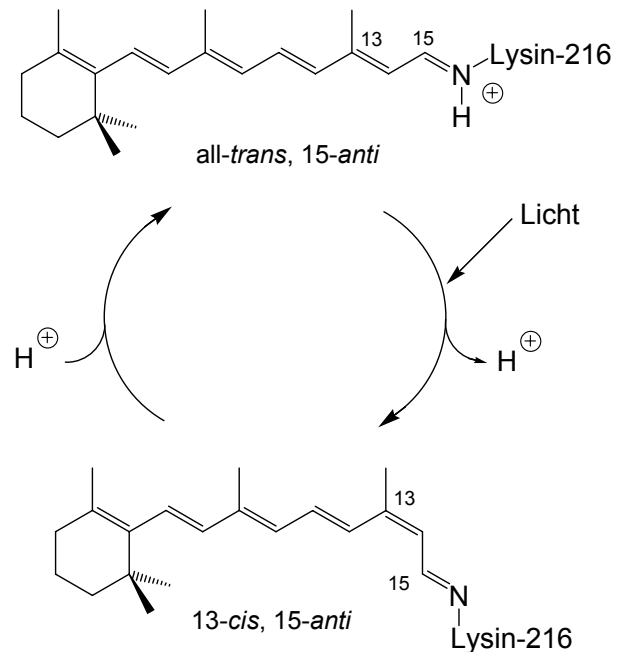


Abbildung 1.3: Photoisomerisierung des Retinals im Bakteriorhodopsin.

Absorption von Strahlung im Wellenlängenbereich von 570 nm isomerisiert das Retinal zum gelben 13-*cis*-Isomer. Dies führt zu einer Bewegung der Schiffsbasis. Die Bewegung bringt das Protein in eine optimale Anordnung zum Retinal. Der pK_S -Wert der Schiffsbasis ändert sich von $pK_S = 10$ zu $pK_S = 6$, so dass die Carboxylgruppe des Aspartatrestes 85 das Proton der Schiffsbasis aufnehmen kann.^[14] Dieses wird über ein Netz von Wassermolekülen an den Glutamatrest 204 weitergeleitet, bis es schließlich an die Zellaußenfläche gelangt (vgl. Abbildung 1.2). Das Retinal reisoimerisiert zum violetten *all-trans*-Retinal durch Aufnahme eines Protons aus dem Zellinneren und steht anschließend für einen weiteren Transportzyklus wieder zur Verfügung.^[15, 16]

Der gesamte Prozess der Lichtabsorption, De- und Reprotonierung des Stickstoffatoms der Schiffsbasis wird Photocyclus genannt, wobei ein Nettoprotonentransport über 50 Å entsteht. Bei optimalen Lichtverhältnissen transportiert jedes Bakteriorhodopsin etwa 50 Protonen pro Sekunde. Pro absorbiertem Photon werden zwei Protonen vom Cytosol in den extrazellulären Raum gepumpt. Dies führt zu einer protonenmotorischen Kraft, mit dessen Hilfe

die ATP-Synthase Adenosin**tr**iphosphat (ATP) aus Adenosin**d**iphosphat (ADP) herstellt und dabei Protonen zurück in das Innere der Zelle transportiert.^[17]

Aufgrund seiner außergewöhnlichen Funktionalität stellt das Bakteriorhodopsin eine Inspiration für alle Wissenschaftler dar, seine erstmalige Anwendung erfolgte als multifunktionales photochromes Farbpigment für Sicherheitsdruckfarben.^[18] So können zum Beispiel Dokumente fälschungssicher gemacht werden, indem biologische Farbpigmente, wie das Bakteriorhodopsin, verwendet werden. Bei einem Kopier- oder Scanvorgang resultiert ein lichtinduzierter, kontrastreicher, reversibler Farbwechsel zwischen violett und gelb.

1.3. Mechanisch verknüpfte Moleküle

Eine molekulare Maschine kann als supramolekulare Struktur aufgefasst werden, die dafür entwickelt wurde, eine Funktion auszuführen. Dies kann zum Beispiel eine mechanische Bewegung ihrer Einzelkomponenten sein, die als Antwort auf einen externen Reiz auftritt.^[19] In der Literatur sind viele solcher Maschinen und Motoren beschrieben, deren Struktur auf Rotaxanen oder Catenanen aufbaut.^[20, 21]

Catenane und Rotaxane bestehen aus zwei oder mehr chemisch völlig selbständigen Untereinheiten, die mechanisch miteinander verknüpft sind. Sie stellen zusammen ein einziges Supramolekül dar. Charakteristisch für diese Verbindungsklassen ist, dass eine kovalente Bindung gebrochen werden muss, um das Gesamtmolekül in seine beiden Komponenten zu trennen.^[22] Dies gilt allerdings nicht für Pseudorotaxane und Rotaxane, die über einen *slipping*-Prozess gebildet wurden. Die Bedeutung von Rotaxanen und Catenanen als topologisch hochinteressante Systeme wurde erstmals in den sechziger Jahren von Frisch und Wassermann beschrieben.^[23]

Catenane sind ineinander verschlungene Makrocyclen. *Catena* kommt aus dem lateinischen und bedeutet Kette. Die Arbeitsgruppe des Biochemikers Vinograd entdeckte 1967, dass Catenane auch natürliche Vorkommen haben.^[24]

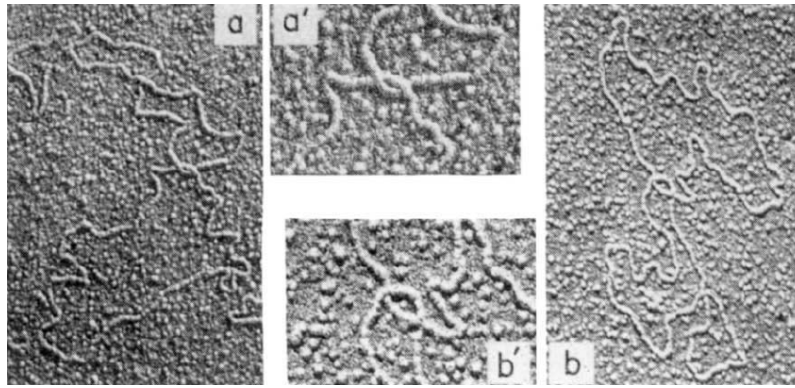


Abbildung 1.4: Elektronenmikroskopische Aufnahmen von catenanartigen DNS-Strukturen.^[24]

In den Mitochondrien von HeLa-Zellen, das sind menschliche Epithelzellen eines Zervixkarzinoms (Gebärmutterhalskrebs), und in leukämischen Zellen konnten catenanartige DNS-Strukturen nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen zeigten, dass catenanartige DNS-Strukturen in der Natur nicht selten auftreten.^[25] Vermutlich entstehen sie im Verlauf der Replikation oder Rekombination der DNS.

Rotaxane bestehen aus einer hantelförmigen Komponente und einem oder mehreren makrocyclischen Ringen. Die Enden der hantelförmigen Verbindung enthalten die sogenannten Stopper. Sie sollten groß genug sein, um die makrocyclischen Ringe am Verlassen des Systems zu hindern. Der Begriff Rotaxan wurde erstmals 1967 von Schill erwähnt.^[26] Er setzt sich aus den lateinischen Wörtern *rota* und *axis* zusammen, die übersetzt Rad und Achse bedeuten. Ein [n]Rotaxan ist eine Verbindung, die aus einer hantelförmigen Rotaxanachse und n-1 makrocyclischen Komponenten aufgebaut ist. Fehlt einer oder fehlen beide Stopper oder sind die Stopper nicht voluminös genug, so dass der Ring das System verlassen kann, so spricht man von einem Pseudorotaxan.^[27]

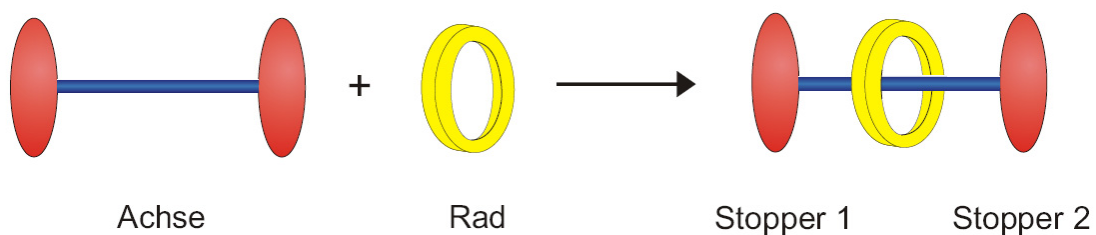


Abbildung 1.5: Schematischer Aufbau eines Rotaxans.

In der 9. Ausgabe des Römpp Chemie Lexikons von 1995 konnte man immer noch folgende Aussage lesen: „Die lediglich theoretisch interessanten Rotaxane sind [...] zu den exotischeren und zum Teil bizarren Ringsystemen [...] zu rechnen.“ Heute weiß man, dass diese Aussage längst überholt ist, da Rotaxane in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen haben. Waren es im Jahr 1995 noch 47 Publikationen zu diesem Thema, so sind im Jahr 2007 bereits 408 Publikationen mit dem Stichwort Rotaxan erschienen.^[28]

Die erste Rotaxansynthese wurde 1967 von Harrison und Harrison^[29] nach einer statistischen Methode durchgeführt. Sie vermischten eine Lösung des Rings mit einer Lösung, die die Achse enthielt, hierbei bildete sich zu einem gewissen Teil das aufgefädelt Produkt. Die Direktsynthese eines Rotaxans gelang Schill und Zollenkopf zwei Jahre später.^[30] Die Darstellung erfolgte hierbei über eine mehrstufige, aufwändige Synthese mit geringen Ausbeuten. Dabei wurden zunächst ein Makrocyclus und eine Achse kovalent miteinander verbunden und anschließend die Rotaxan­komponenten durch Spaltung der Verbindungsstelle voneinander gelöst.

Grundsätzlich lassen Rotaxane sich über mehrere Möglichkeiten darstellen, die sich im Laufe der Zeit entwickelt haben. Die drei geläufigsten Methoden werden als *threading*, *slipping* und *clipping* bezeichnet. Gelegentlich findet man auch die Bezeichnung *trapping*.

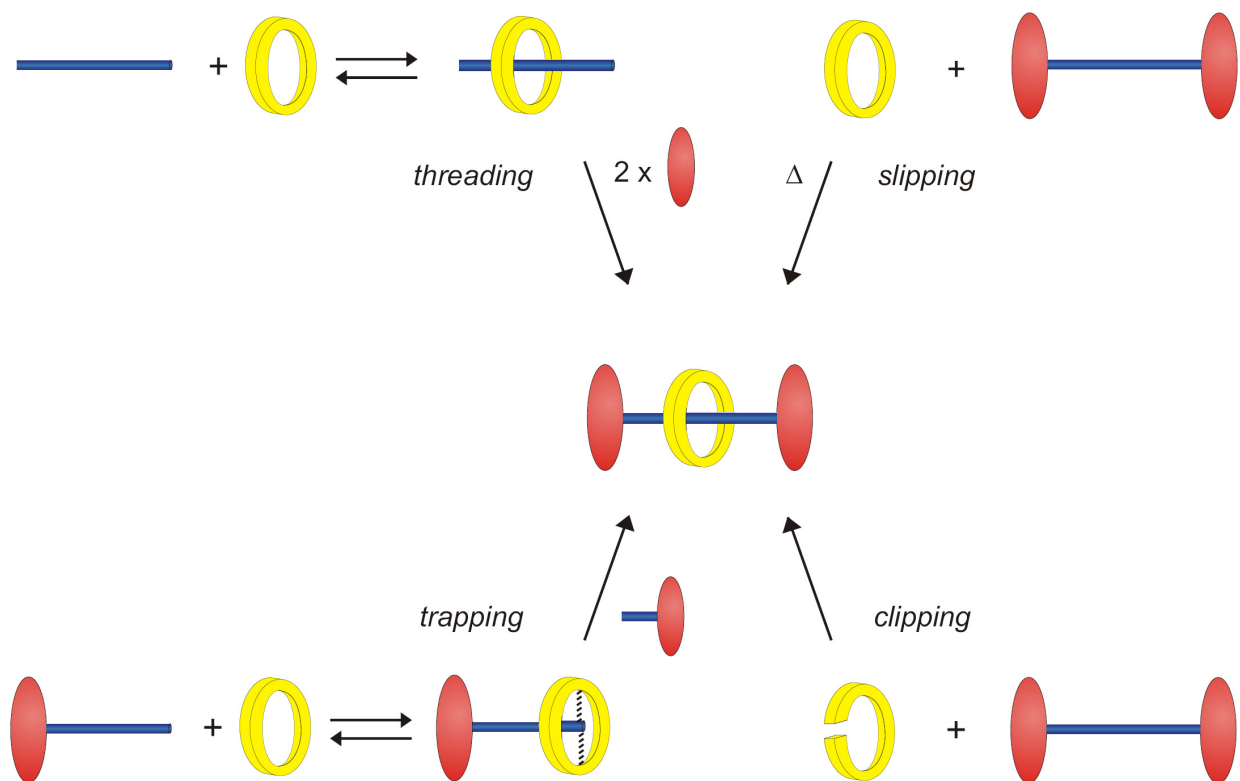


Abbildung 1.6: Schematische Darstellung der vier Möglichkeiten zur Rotaxansynthese.

Bei der *threading*-Methode (*threading* = Einfädeln) bildet sich zunächst ein Gleichgewicht zwischen den Einzelkomponenten (Achse und Makrocyclus) und dem Wirt-Gast-Komplex aus. Durch kovalente Bindungen werden die Stopper mit der linearen Komponente verknüpft und ein auf der Achse befindlicher Ring kann das System nicht mehr verlassen. Die Rotaxanachse kann bereits mit einem Stopper verbunden sein, so dass nur ein weiterer Stopper angebracht werden muss. Sie kann aber auch ohne Stopper im *threading*-Prozess eingesetzt werden, wobei anschließend zwei Stopper in einem Schritt angebracht werden müssen. Das Verknüpfen der Stopper mit der Achse wird auch als *stoppering* bezeichnet.^[31]

Im Falle der *slipping*-Methode (*slipping* = Überstreifen) sind sterisch komplementäre makrocyclische Komponenten und Stopper wichtig. Die Umgebungstemperatur reicht nicht aus, um ein Einfädeln zu ermöglichen. Durch dosiertes Zufügen von thermischer Energie kann die makrocyclische Komponente über den Stopper gleiten und befindet sich nach Abkühlen in einer thermodynamischen Falle, da die Energie für ein Ausfädeln nicht mehr ausreicht.

Bei Verwendung der *clipping*-Methode (*clipping* = Klammern) wird die makrocyclische Verbindung in Gegenwart der hantelförmigen Komponente gebildet. Es erfolgt die Vororientierung zum Rotaxan durch Wechselwirkung zwischen dem noch geöffneten Ring und der Achse. Ein Schließen des Makrocyclus führt zum gewünschten Produkt.^[32]

Der entscheidende Schritt bei der Synthese nach dem *trapping*-Verfahren ist, dass eine Halbachse durch eine geeignete Bindestelle an ihrem freien Ende eine starke Wechselwirkung zum Makrocyclus ausbildet. Die Bindestelle der hantelförmigen Komponente muss derart beschaffen sein, dass durch Reaktion mit einer weiteren Halbachse, die eine dementsprechende funktionelle Gruppe trägt, die Achse aufgebaut werden kann. Dies veranlasst die nicht-koordinierte andere Halbachse zu einer Reaktion durch den Hohlraum des Makrocyclus hindurch, infolgedessen das Rotaxan gebildet wird.^[33]

Rotaxane und Catenane sind durch ihre besondere Bindungsart, die die Einzelkomponenten zusammenhält, attraktive Systeme zum Aufbau von molekularen Maschinen. Diese mechanische Bindung erlaubt eine relative Bewegung der Komponenten zueinander. Bei Rotaxanen und Catenanen treten interessante Bewegungen auf, die für molekulare Motoren genutzt werden können. Dies sind, wie in Abbildung 1.7 dargestellt, zum einen eine Rotationsbewegung des Makrocyclus um die Rotaxanachse (b) bzw. des einen Catenanrings durch den anderen (c). Zum anderen tritt bei den Rotaxanen eine weitere Bewegung auf. Dies ist eine Shuttle-Bewegung des Rotaxanreifs entlang der Achse (a). Diese Wanderung des Rings von einer Seite des Rotaxans auf die andere kann in molekularen Shuttle-Systemen nutzbar gemacht werden.^[34]

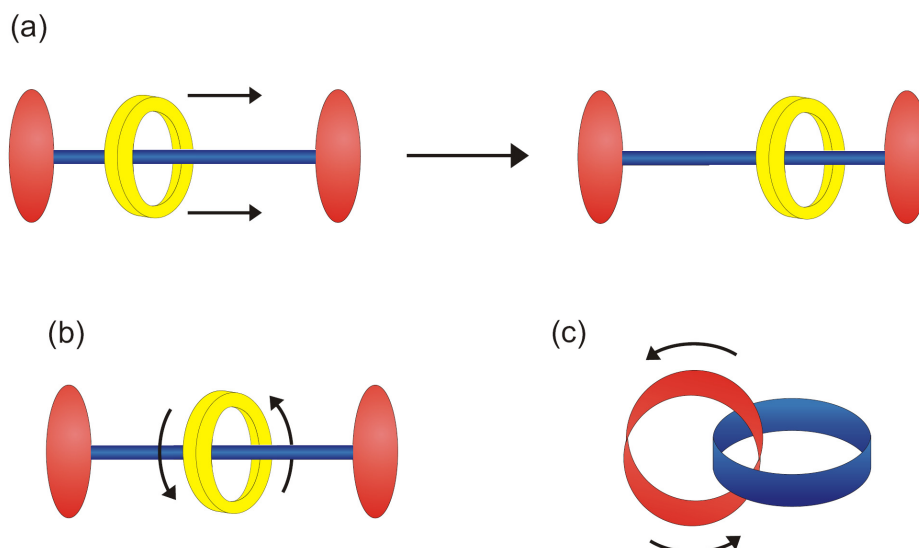


Abbildung 1.7: Bewegungen der Komponenten, die im Rotaxan und Catenan beobachtet werden können: Shuttle-Bewegung (a), Rotation des Rings in einem Rotaxan (b) und einem Catenan (c).

1.4. Rotaxane als molekulare Shuttle

Befinden sich auf der hantelförmigen Rotaxankomponente zwei strukturell identische Bindestellen, so kann jede von ihnen eine Wechselwirkung zum makrocyclischen System ausüben. Hieraus ergibt sich ein entarteter, cokonformativer*^[35] Gleichgewichtszustand. Der Makrocyclus kann dann zwischen beiden Bindestellen hin- und herpendeln und als molekularer Shuttle agieren.^[36] Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit auf den beiden Bindestellen ist gleich groß. Um eine gezielte Bewegung des Makrocyclus von einer Seite der Achse zur anderen zu erreichen, müssen zwei unterschiedliche Bindestellen in die Achse eingebaut werden. Hieraus resultieren zwei miteinander im Gleichgewicht stehende Cokonformere. Welches dieser beiden Cokonformere vorliegt, wird überwiegend durch die Stärke der nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Bindestellen der Achse und des Makrocyclus bestimmt (vgl. Abbildung 1.8).

* Der Begriff Konformation beschreibt die geometrische Struktur eines Moleküls, die zum Beispiel durch die Drehung um eine C-C-Einfachbindung entsteht. Bei mechanisch miteinander verknüpften Molekülen beruht die Veränderung der Gestalt auf Veränderungen der relativen Anordnung und der Orientierung der Einzelkomponenten zueinander und wird als Cokonformation bezeichnet.

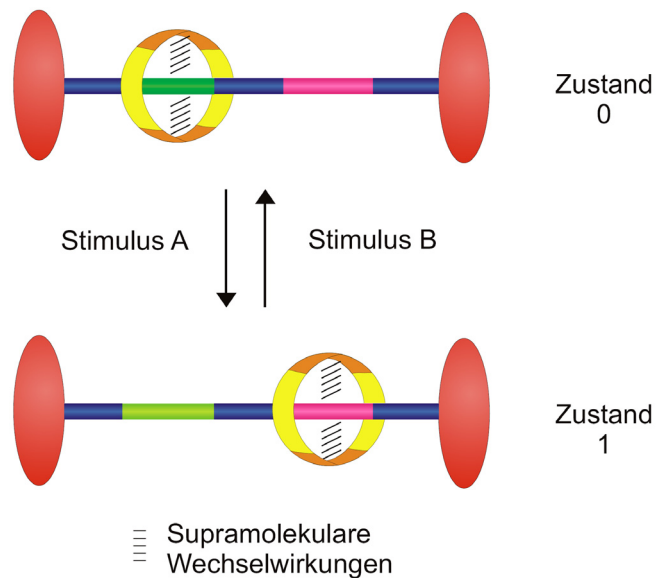


Abbildung 1.8: Schematischer Aufbau eines molekularen Shuttles.

Wie in Abbildung 1.8 gezeigt, befindet sich der Makrocyclus zunächst im Zustand 0 in seiner Ruheposition auf der linken Bindestelle. Diese Position ist für den Ring energetisch begünstigt. Auf einen externen Stimulus hin verändert sich die Wechselwirkung zur ersten Bindestelle derart, dass der Makrocyclus hier schlechter gebunden wird oder sogar eine Abstoßung erfährt. Es kommt zu einer Bewegung des Rings zur zweiten Bindestelle, zu der er jetzt eine höhere Bindungsaffinität aufweist. Das System befindet sich nun im Zustand 1, in dem der Ring auf der rechten Station gebunden wird. Auf einen weiteren äußeren Reiz hin rutscht der Makrocyclus zur ersten Bindestelle zurück und befindet sich so wieder in der Ausgangsposition.

Die erste molekulare Maschine wurde 1994 von Stoddart und seinen Mitarbeitern entwickelt und ist in Abbildung 1.9 gezeigt.^[20] Dieses Rotaxan enthält in seiner Achse zwei Bindestellen, die aus einer Benzidin-Einheit bzw. aus einer Biphenol-Struktur aufgebaut sind. Diese Bindestellen können über π - π -Wechselwirkungen mit dem Makrocyclus interagieren. Dieser besteht aus einem Cyclophan mit zwei Paraquat-Einheiten (Paraquat = *para*-substituiertes quartäres Bipyridin).

Bei Raumtemperatur bewegt sich der Makrocyclus rasch von einem Haltepunkt zum anderen, da der Bindungsenergieunterschied zwischen den beiden Stationen recht klein ist und bei Raumtemperatur die Energie ausreicht, um die Bindung zwischen einer Bindestelle der Achse und dem Makrocyclus zu brechen. Kühlt man dieses System auf 229 K ab, so sind beide

Translationsisomere nachweisbar. NMR- und UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen zeigten, dass der Makrocyclus sich bevorzugt auf der elektronenreicheren Benzidiningruppe aufhält. Durch Protonierung dieser Funktion oder durch einen Redoxprozess, bei dem sich aus der Benziden-Einheit ein Radikalkation bildet, kann die Bindung zu dieser Station geschwächt werden, wodurch der Reif sich zur Biphenol-Einheit bewegt. Durch Neutralisation bzw. Reduktion kann der Ausgangszustand wieder hergestellt werden.

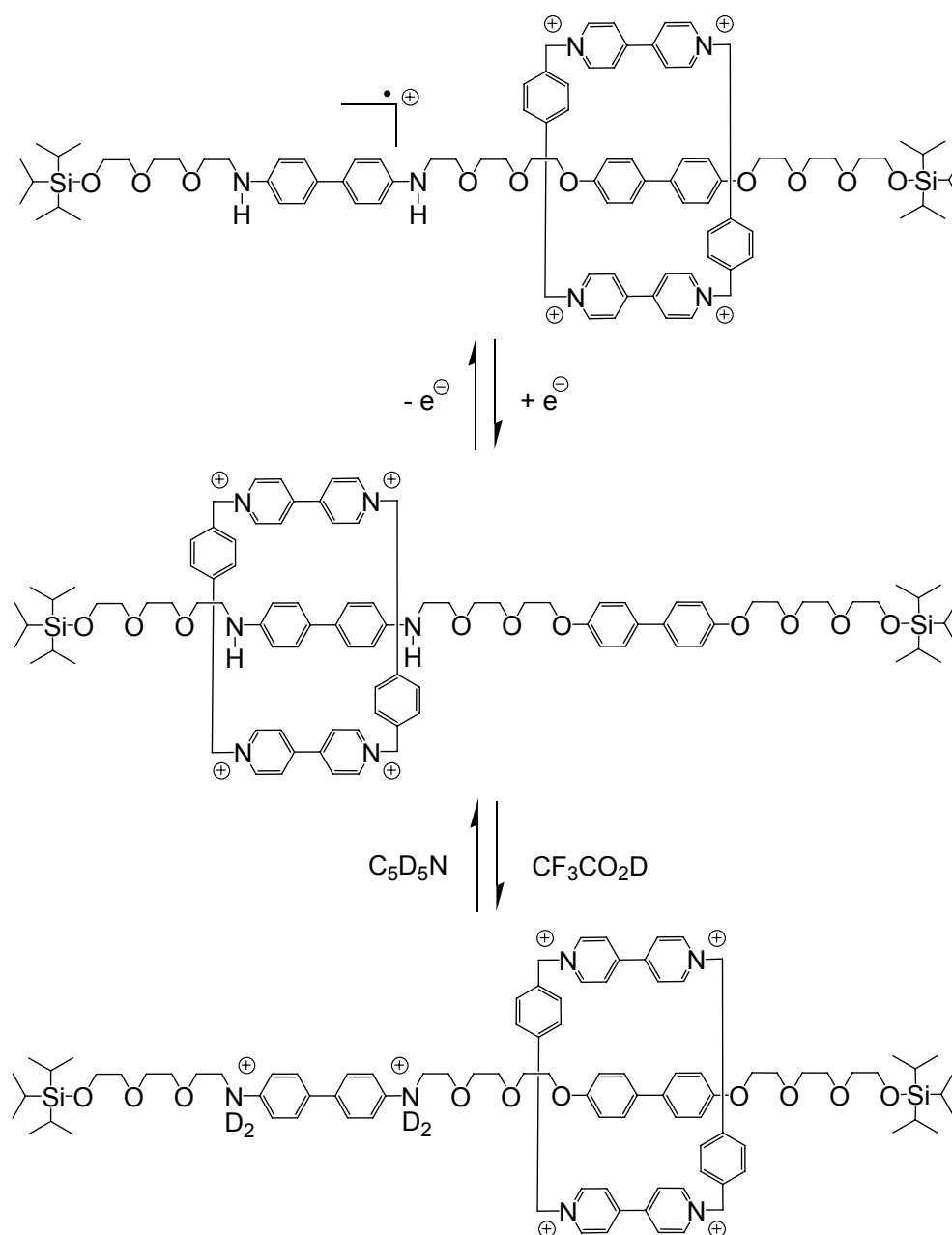


Abbildung 1.9: Das von Stoddart et al. entwickelte erste molekulare Shuttle.^[20]

Im Lauf der Zeit wurde dieses erste System weiterentwickelt,^[37, 38] und heute sind viele Beispiele in der Literatur vorhanden, bei denen Makrocyclen auch bei Raumtemperatur eine deutlich größere Positionstreue auf der Achse zeigen. Zudem lassen sich Entwicklungen finden, die so wundersame Namen wie „molekularer Aufzug“^[39] oder „molekulare Muskeln“^[40] tragen.

Die Steuerung der Shuttle-Bewegung lässt sich durch verschiedene externe Reize hervorrufen. So kann zum Beispiel eine *pH*-Wert-Änderung, ein Redox-Prozess oder eine Photoisomerisierung einer Rotaxan-Komponente eine Verschiebung des Makrocyclus bewirken. Ein Beispiel für eine durch *pH*-Wert-Änderung angetriebene Shuttle-Bewegung findet sich in der von Coutrot entwickelten molekularen Maschine wieder.^[41] Bei diesem Rotaxan besteht der Stopper der hantelförmigen Komponente selbst aus einem Makrocyclus, und die Achse enthält eine Bindestelle für diesen Ring. Auf diese Weise entsteht ein Janus-Molekül,^[42] das ist ein Molekül, in dem zwei Einheiten kombiniert sind. Sind die Bindestellen gleich, so bezeichnet man das als homotop, sind sie verschieden, so findet man hierfür den Begriff heterotop. Ist eine gegenseitige Erkennung der Bindestellen möglich, so ist das Molekül selbstkomplementär und wird als *plerotop* bezeichnet. Der Wortteil *plero* stammt von dem griechischen Wort *pleroma* und bedeutet komplementär.^[42] Durch diese Anordnung können die beiden selbstkomplementären Stellen des Monomers intramolekular, wie ein Hund, der sich selbst in den Schwanz beißt, oder intermolekular reagieren, so dass zum Beispiel eine Gänseblümchenkette entsteht.^[43] Die kleinstmögliche „Kette“ ist ein cyclisches Rotaxandimer. Es besteht aus zwei Monomeren und wird auch als [c2]Gänseblümchenkette oder auch [c2]daisy chain bezeichnet.

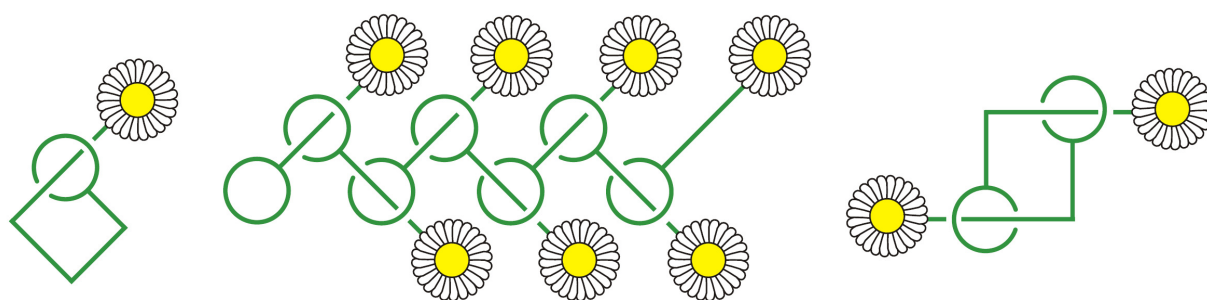


Abbildung 1.10: Möglichkeiten der Erkennung bei plerotopen Molekülen.

Coutrot et al. entwickelten eine solche [c2]daisy chain, deren Makrocyclus eine Dibenzo-[24]krone-8-Struktur enthält. Hier ist die Achse angeknüpft, die eine *N*-Benzylammoniumion-Erkennungseinheit und eine Triazolgruppe trägt. Als Stopper für dieses System wurde ein peracetyliertes Mannosederivat verwendet.^[41]

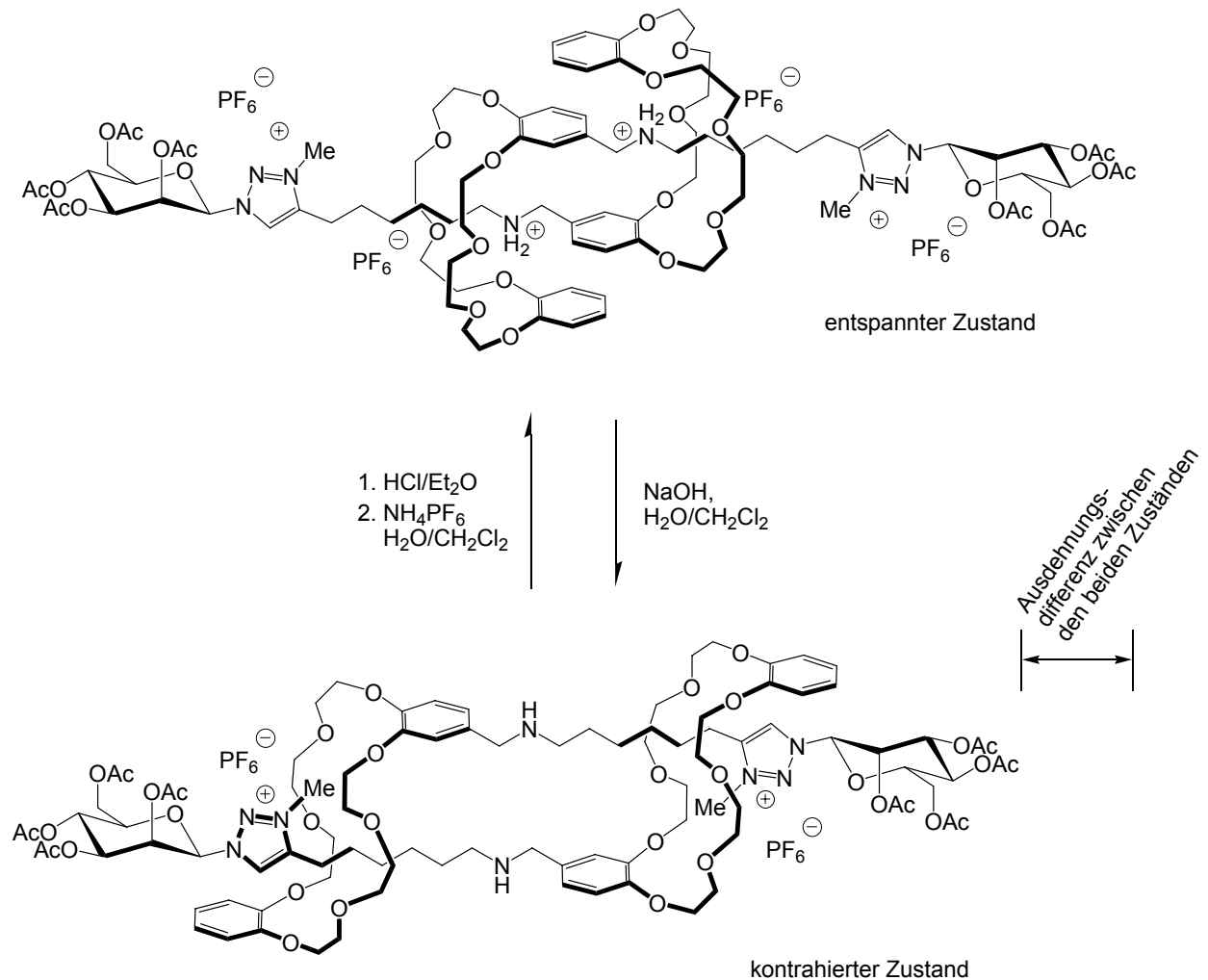


Abbildung 1.11: Molekulares Shuttle von Coutrot.^[41]

Kronenether können Metallkationen und Ammoniumionen sehr gut komplexieren. Diese Komplexierung beruht auf Ionen-Dipol-Wechselwirkungen. Dibenzo-[24]krone-8 zeigt daher eine sehr starke Affinität zu der *N*-Benzylammoniumion-Erkennungseinheit. Durch Behandlung des Systems mit Methyljodid konnte die Triazolgruppe methyliert werden, wodurch die für eine Shuttle-Bewegung benötigte zweite Bindestelle gebildet wurde. Die Deprotonierung der *N*-Benzylammoniumion-Erkennungseinheit mit Natronlauge führte zu einer Verschiebung des Makrocyclus auf die Triazoliumgruppe, da die neutrale Aminbindestelle durch den Kronenether nicht komplexiert werden kann. Die Verschiebung des Rings bewirkt ein Zusammenziehen des

gesamten Systems. Durch eine Reprotonierung der *N*-Benzylammonium-Einheit mit Salzsäure bewegte sich der Makrocyclus zurück zum Ammoniumion, da die Bindestärke zu dieser Einheit größer ist als zu der Triazoliumgruppe. Diese Bewegung führt zu einer Dehnung des Shuttles. Dieses System ist vergleichbar mit den von Sauvage entwickelten „molekularen Muskeln“,^[40] eine *pH*-Wertänderung bewirkt eine Shuttle-Bewegung, die wie die Kontraktion und Relaxation eines Muskels erscheint.

Die Bewegung eines molekularen Shuttles kann auch über Redox-Prozesse gesteuert werden. Ein Beispiel dafür ist das in Abbildung 1.12 gezeigte von einer irischen Arbeitsgruppe entwickelte Shuttle-System.^[44]

Dieses Rotaxan enthält in seiner Achse zwei verschiedene quartäre 4,4'-Bipyridin-Bindestellen. Eine dieser Bindestellen ist ein unsubstituiertes 4,4'-Bipyridin, für den zweiten Haltepunkt wurde das Bipyridin zusätzlich in 3- und 3'-Position mit Methylgruppen substituiert. Der Rotaxanring besteht aus Bis(1,4-phenylen)-[34]krone-10 und wird über in der 4-Position substituierte Triarylmethylstopper auf der Achse gehalten.

Untersuchungen zeigten, dass der Ring sich im Ausgangszustand bevorzugt auf der unsubstituierten Bipyridin-Bindestelle aufhält. Diese Bindestelle konnte durch ein Reduktionsmittel wie zum Beispiel Zink oder durch Anlegen eines negativen Potentials reduziert werden. Die methylsubstituierte Bipyridin-Bindestelle wurde unter diesen Bedingungen nicht reduziert. Nach erfolgter Reduktion konnte der Makrocyclus von der Bipyridin-Station aufgrund der fehlenden Ladung nicht mehr gebunden werden. Dies führte zu einer Wanderung des Rings zur methylierten Bipyridin-Station. Durch Anlegen eines positiven Potentials konnte das System wieder oxidiert werden und der Reif wieder in seine Ausgangsposition auf die unsubstituierte Bipyridin-Einheit zurückverschoben werden.

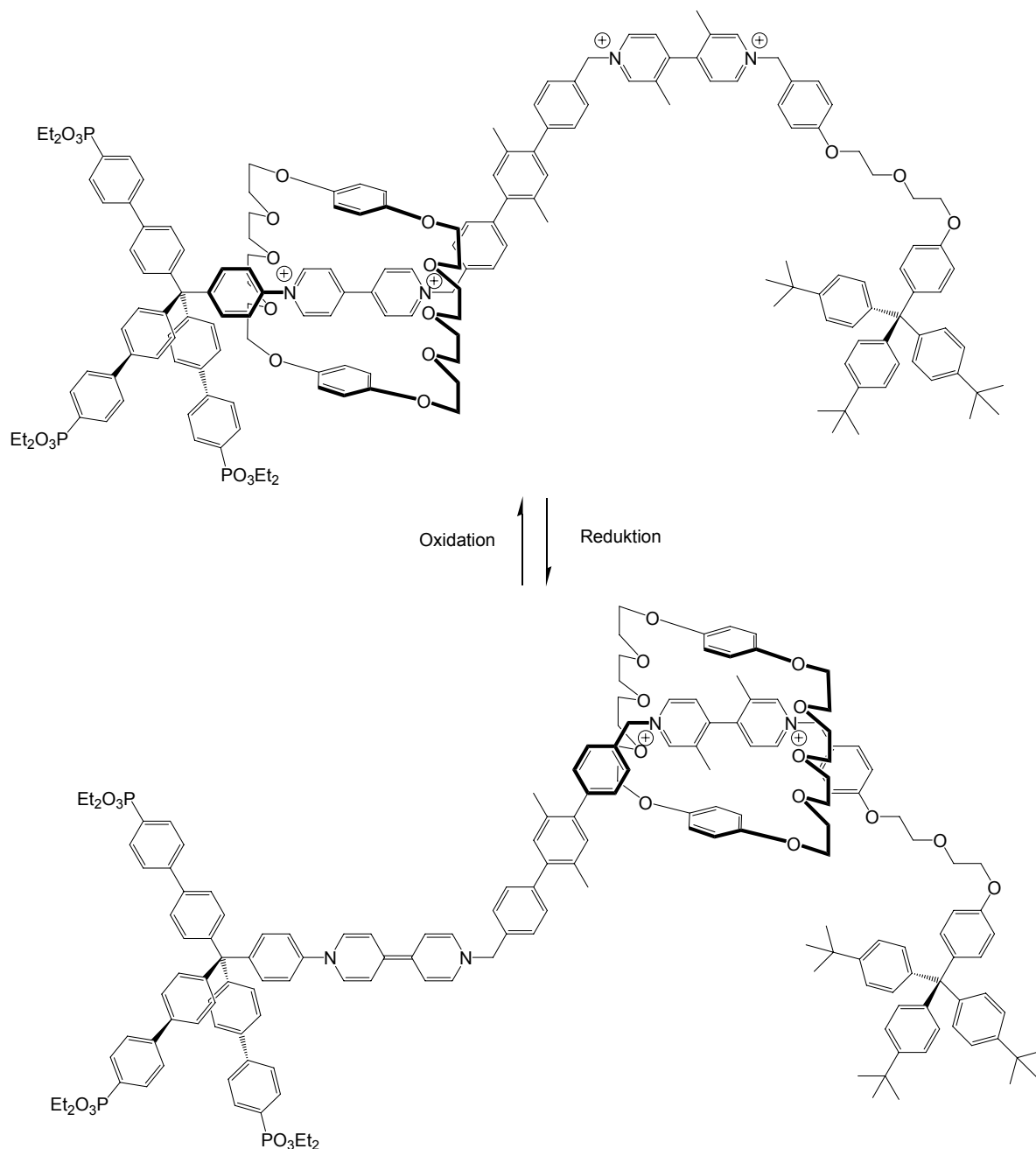


Abbildung 1.12: Steuerbares molekulares Shuttle. Im Redoxprozess werden $2 e^-$ aufgenommen bzw. abgegeben.^[44]

Li et al. entwickelten ein molekulares Shuttle, das mit Hilfe der Photoisomerisierung von Spiropyran betrieben wird.^[45] Spiropyran lässt sich durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in ein Merocyanin umwandeln. Bei Belichtung mit sichtbarem Licht oder im Dunkeln isomerisiert das Merocyanin wieder zum Spiropyran zurück. Das von Li publizierte Rotaxan enthält eine kurze Peptidkette und eine Esterfunktion in der Achse, einen Triphenylmethylstopper und einen Stopper, der auf Spiropyran basiert (siehe Abbildung 1.13).

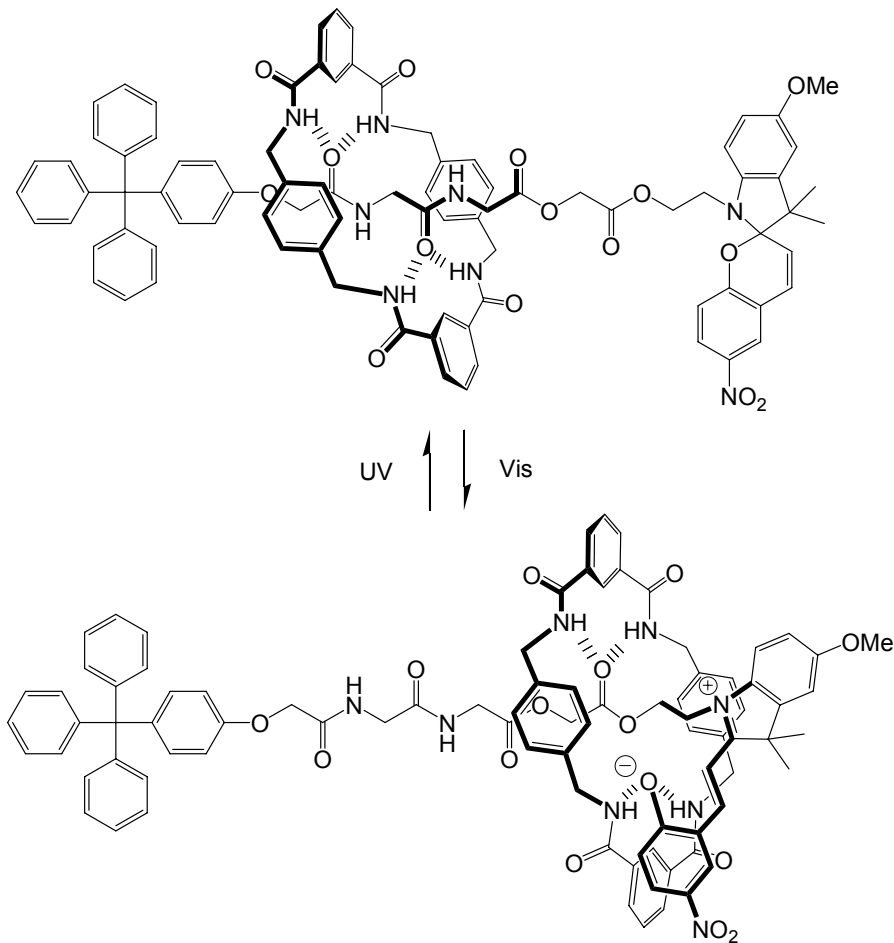


Abbildung 1.13: Von Li entwickeltes photoschaltbares Shuttle.^[45]

Der Rotaxanring wurde durch Amidbildung aus zwei Isophthalsäure-Einheiten und zwei 1,4-Bis(aminomethyl)-benzol-Einheiten cyclisiert. Eine Bindestelle der Achse stellt die Peptidstruktur dar, hier wird der Makrocyclus über Wasserstoffbrückenbindungen von den Isophthalsäureamid-Einheiten zu den Carbonylsauerstoffatomen der Peptidstruktur gebunden. Die andere Bindestelle besteht aus der Esterfunktion, die dem Spiropyran benachbart ist. Durch die Photoisomerisierung des Spiropyrans wird im Merocyanin ein Phenolation gebildet, welches den Makrocyclus über Anion-Wasserstoffbrückenbindungen binden kann.

Kürzlich durchgeführte Untersuchungen von Leigh über die Bindungsstärke von Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindung zwischen Isophthalamid-Makrocyclen und Peptidketten mit benachbarten Anionen zeigten, dass die Anionen eine sehr starke Anion-Wasserstoffbrückenbindung zu den Makrocyclen ausbilden und den Ring dadurch von der neutralen Bindestelle wegziehen.^[46] Liegt im Shuttle also das Spiropyran vor, so wird der Makrocyclus an der Peptid-Bindestelle gebunden. Die Photoisomerisierung zum Merocyanin führt zu einer Shuttle-Bewegung des Rings

zur Estergruppe. Eine Reisoomerisierung des Merocyans zum Spiropyran durch Belichtung mit sichtbarem Licht lässt den Makrocyclus wieder in seine Ausgangsposition zurückwandern.

Ein weiteres interessantes molekulares Shuttle ist in Abbildung 1.14 gezeigt. Es wurde von einer japanischen Arbeitsgruppe entwickelt.^[47] Bei diesem Shuttle wurde ein anderer Aspekt der Bewegungssteuerung ausgenutzt. Hier wurde die Bewegung des Shuttles nicht durch eine Veränderung der Bindungseigenschaften der Stationen in der Achse dirigiert, sondern sie wurde kinetisch gelenkt. Ein kinetisch kontrollierbares Shuttle kann wie in diesem Beispiel durch Schaltung der Größe des Makrocyclus gesteuert werden.

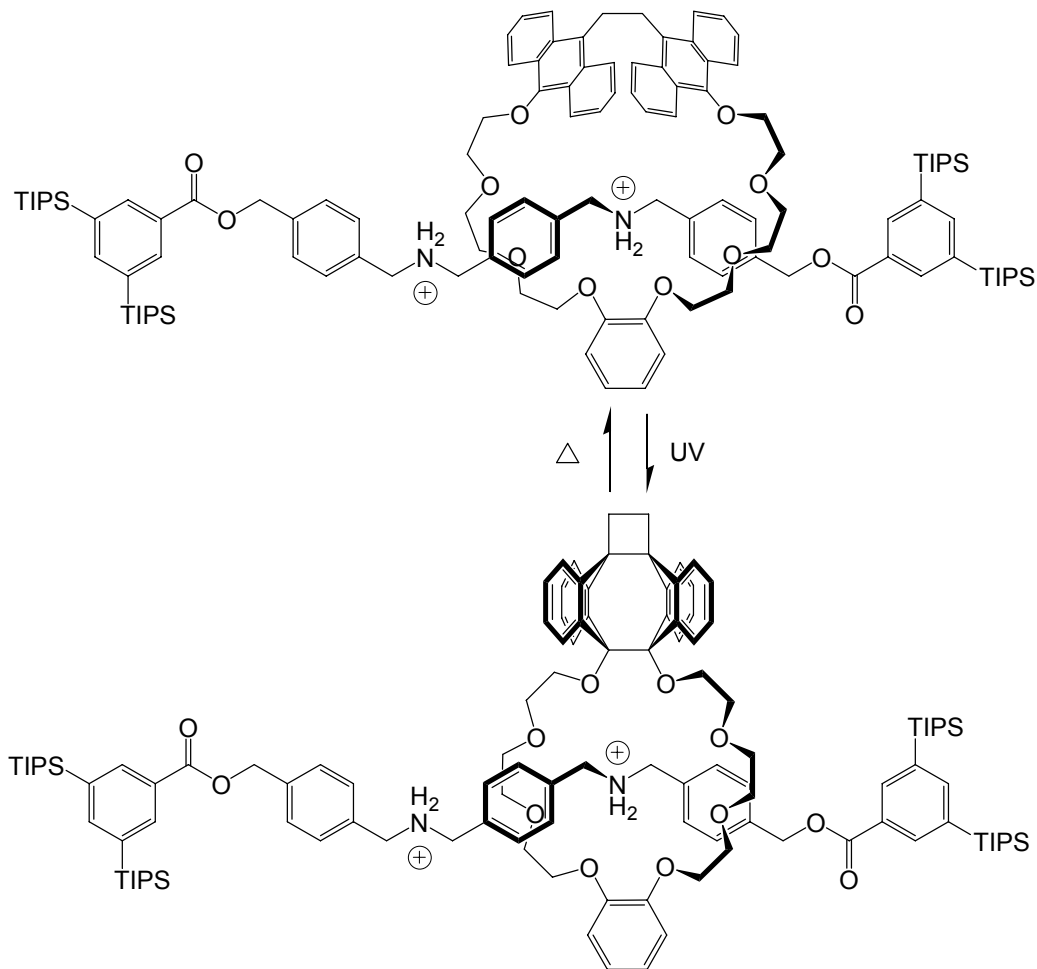


Abbildung 1.14: Molekulares Shuttle mit veränderbarer Ringgröße.^[47]

Dieses Rotaxan enthält zwei gleiche sekundäre Ammoniumion-Bindestellen, die durch einen Phenylring voneinander getrennt sind. Die Stopper bestehen aus 3,5-Bis(triisopropylsilyl)-phenylgruppen. Der Makrocyclus ist aus einem Kronenether aufgebaut, der eine Dianthrylethan-Einheit im Ring enthält. Die beiden Anthraceneinheiten des Dianthrylethans reagieren auf Belichten mit UV-Licht mit einer photochemischen [4+4]-Cycloaddition zum Dianthracen,

wodurch der Makrocyclus im Durchmesser kleiner wird. Durch Wärmeeinwirkung kann das Dianthracen wieder in zwei einzelne Anthraceneinheiten zurückgeschaltet werden. Der Makrocyclus in der Anthracenform kann über den Phenylring hinweg gleiten und mit beiden Bindestellen der Achse wechselwirken. Dies ermöglicht eine rasche Pendelbewegung des Rings zwischen beiden Ammoniumion-Stationen. Wird die Ringgröße durch Belichten verändert, so kann sich der Makrocyclus nicht mehr über den Phenylring hinweg bewegen und wird auf einer Station festgehalten.

Dies ist nur eine von vielen Möglichkeiten der kinetischen Steuerung eines molekularen Shuttles. In der Literatur sind auch Systeme beschrieben, die zum Beispiel auf der Komplexierung eines Metallions an einer Stelle in der Achse beruhen.^[48] Nach der Komplexierung des Ions ist der Durchmesser der Achse so groß geworden, dass der Makrocyclus nicht mehr hinübergleiten kann und auf einer der Bindestellen verweilen muss.

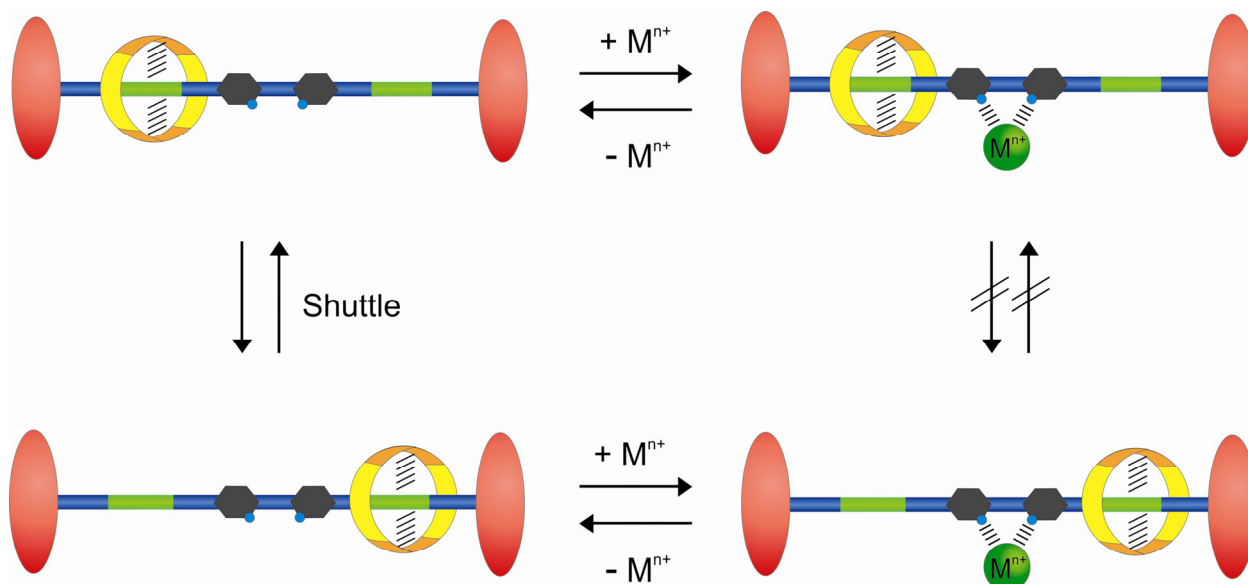


Abbildung 1.15: Schematische Darstellung zur Einschränkung der Shuttle-Bewegung durch Metallionenkomplexierung.

1.5. Ein Rotaxan als Protonenpumpe

In der Literatur sind viele interessante molekulare Shuttlesysteme beschrieben, die über die verschiedensten äußeren Einflüsse gesteuert werden können. Die Bewegungen können, wie in Kapitel 1.4 beschrieben, über pH -Wert-Änderungen, Redoxprozesse oder Isomerisierung der Rotaxanteile hervorgerufen werden. Im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 677 „Funktion durch Schalten“ ist die Entwicklung einer lichtgetriebenen Protonenpumpe auf Rotaxanbasis

geplant. Hierzu wäre es denkbar, die Aspekte eines molekularen Shuttles mit denen eines photoschaltbaren Protonentransfers zu vereinigen. Dies ließe sich über ein geeignet modifiziertes [2]Rotaxan verwirklichen, das mit einer photoschaltbaren Säurefunktion verknüpft ist. Durch photoinduzierte Isomerisierung der Säurefunktion soll die Acidität dieser Einheit verändert werden können. Zunächst soll eine sehr schwache Säure vorliegen, die sich durch Belichten reversibel in eine starke Säure umlagert. Um einen Protonentransport zu bewerkstelligen, muss ein geeignetes Transportsystem vorhanden sein. Dies muss das Proton an einen anderen Ort transportieren und es dort gezielt wieder abgeben können. Im Falle eines geeignet funktionalisierten Rotaxanrings könnte dieser das Proton der photoschaltbaren Säurefunktion aufnehmen und es auf die andere Seite der Achse transportieren. An dieser Seite gibt er es ab und bewegt sich wieder zurück zur Ausgangsposition. Hierdurch sollte es möglich sein, Protonen entgegen eines Konzentrationsgradienten zu transportieren.

Ein möglicher schematischer Aufbau des Rotaxans ist in Abbildung 1.16 dargestellt. Es sollte auf seiner Achse neben einer permanenten positiven Ladung zwei unterschiedliche Bindestellen tragen, an die der Makrocyclus über Wasserstoffbrücken gebunden werden kann. Die Achse enthält auf der einen Seite eine Amidgruppe (Station 1) und auf der anderen Seite eine Carbonylfunktion (Station 2). Der Ring trägt ein tertiäres protonierbares Amin und kann auf verschiedene Weise an die zwei Stationen binden. An Station 1 erfolgt die Bindung über eine Wasserstoffbrücke vom N-H des Amids zum freien Elektronenpaar des tertiärenamins im Makrocyclus, und an Station 2 entsteht eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem R_3N^{\oplus} -H des protonierten Rings zum Carbonylsauerstoffatom auf der Achse. Im Ruhezustand, d.h. in unprotonierter Form, ist der Makrocyclus an die Station 1 gebunden. Die Verknüpfung des Rotaxans mit der photoschaltbaren Einheit erfolgt über den Stopper auf der Seite von Station 1. Hier wäre die Verwendung von *o*-Nitrotoluol denkbar. Dieses System ist bereits eingehend untersucht worden. Es lässt sich durch Belichten von einer photoaktiven nicht-aciden Verbindung in eine chinoide *aci*-Nitroverbindung umlagern, bei der ein Proton der Methylgruppe auf eine Akzeptorgruppe, hier eine Nitrogruppe, übertragen wird.^[49] Befindet sich diese neu gebildete Säure in der Nähe des Rotaxanrings, kann dieser dadurch protoniert werden. Aufgrund der permanenten, positiven Ladung auf der Achse wird der Ring elektrostatisch abgestoßen und rutscht zur Station 2 hinüber. Hier kann der Ring das Proton abgeben. Im ungeladenen Zustand kehrt der Makrocyclus wieder zur Station 1 zurück. Durch Aufnahme eines Protons aus der Umgebung geht die photoaktive Gruppe in ihren Ausgangszustand zurück und das System steht für einen weiteren Protonentransfer zur Verfügung.

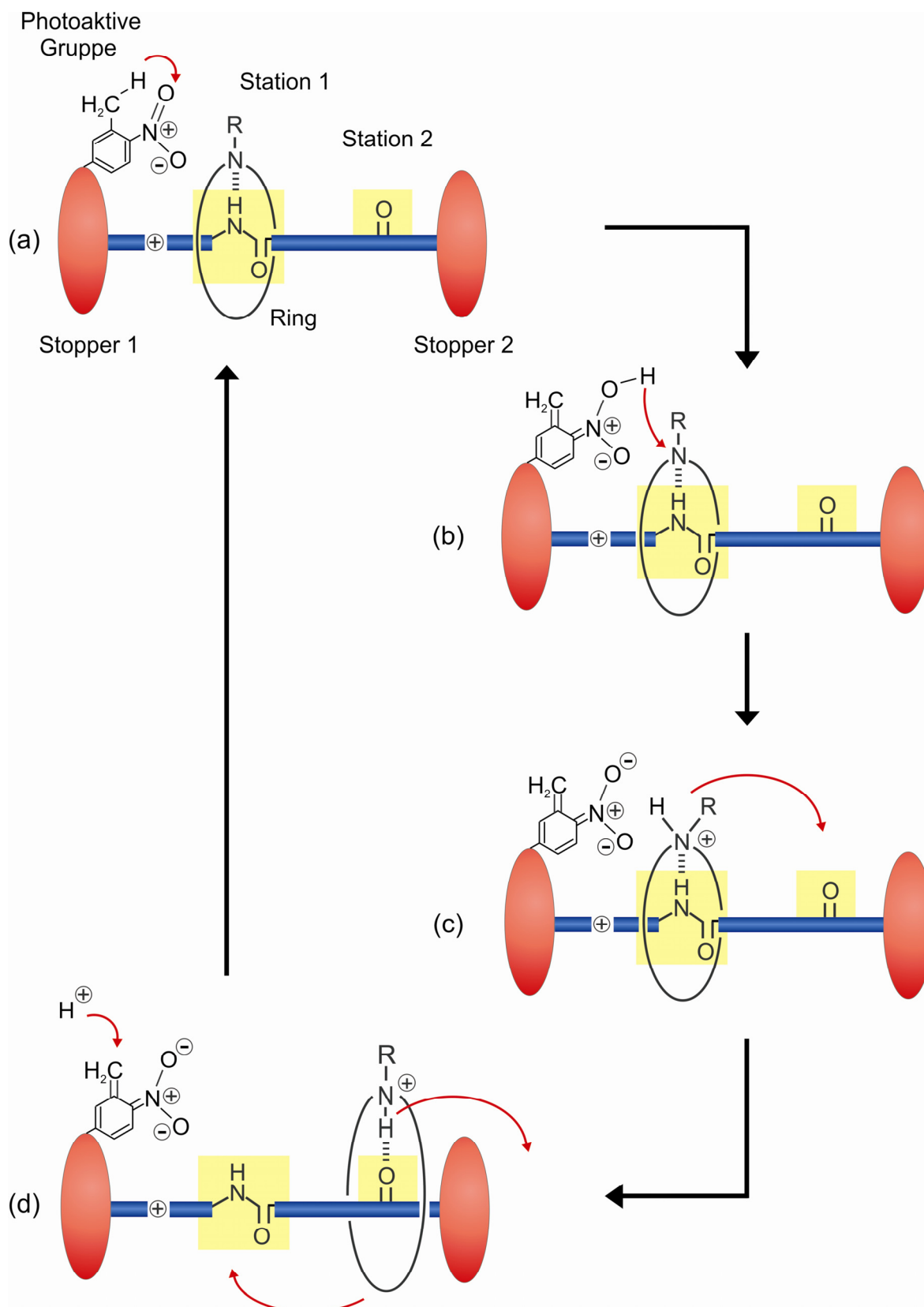


Abbildung 1.16: Schematisch dargestellter Aufbau und Funktionsweise der lichtgetriebenen Protonenpumpe auf Rotaxanbasis. (a) Bildung der *aci*-Nitroverbindung durch Übertragung eines Protons auf die Nitrogruppe, (b) Protonierung des Rotaxanrings, (c) Shuttle-Bewegung des Makrocyclus von der Amidbindestelle zur Carbonylfunktion, (d) Abgabe des Protons und Rückkehr des Rings in seine Ausgangsposition.

2. AUFGABENSTELLUNG

Natürliche molekulare Maschinen faszinieren uns durch ihre beeindruckenden Strukturen und Funktionsweisen. Sie inspirieren Wissenschaftler zu immer neuen Ideen im Bereich der Nanotechnologie. Das Bakteriorhodopsin zum Beispiel ist eine lichtgetriebene Protonenpumpe und befindet sich in der Zellmembran des *Halobacterium salinarum*. Es nutzt Lichtenergie zum Aufbau eines Protonengradienten zwischen dem Innenraum (Cytoplasma) und dem Außenraum der Zelle. Inspiriert durch die Funktionsweise des Bakteriorhodopsins stellt die Entwicklung einer künstlichen lichtgetriebenen Protonenpumpe damit eine willkommene Herausforderung dar. Dies soll auf der Basis eines [2]Rotaxans durch Ausnutzung der Shuttle-Bewegung des Rotaxanrings verwirklicht werden. Dieses System beruht auf einer photoinduzierten Protonenübertragung von einer Säurefunktion auf den Ring eines Rotaxans. Dieses Rotaxan besitzt neben einer permanenten positiven Ladung auf der hantelförmigen Komponente zwei unterschiedliche Bindestellen, an die die makrocyclische Komponente über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden werden kann (siehe Abbildung 1.16). Im Ruhezustand, d.h. in unprotonierter Form, befindet sich der Reif auf der Amidbindestelle. Erfolgt eine Protonenübertragung von der photoschaltbaren Säure auf den Ring, resultiert daraus eine elektrostatische Abstoßung zwischen der positiven Ladung der Achse und der neugebildeten Ladung des Rotaxanreifs. Der protonierte Makrocyclus bewegt sich zur anderen Seite der Achse, auf der er an die Carbonylfunktion wiederum über eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden wird. Auf dieser Seite findet die Abgabe des Protons statt. Liegt der Ring wieder in unprotonierter Form vor, so wandert er zurück zur Amidfunktion, von wo aus ein neuer Transportcyclus beginnen kann.

Basierend auf dem obigen Konzept soll im Rahmen dieser Arbeit der Syntheszugang für ein [2]Rotaxan erarbeitet werden. Dieses Rotaxan ist in Abbildung 2.1 gezeigt. Es enthält auf seiner Achse neben einer permanenten positiven Ladung benachbart hierzu eine Amidgruppe. Auf der anderen Seite befindet sich eine Estergruppe als Bindestelle für den Makrocyclus. Der Ring soll ein tertiäres protonierbares Amin enthalten. So kann der Rotaxanreif im unprotonierten Fall mit dem freien Elektronenpaar des Amin-Stickstoffatoms eine Wasserstoffbrückenbindung zu der NH-Gruppe des Amids auf der Achse ausbilden. In der protonierten Form steht das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms für die Bindung zur Amidgruppe nicht mehr zur Verfügung. Eine Wasserstoffbrückenbindung wird in diesem Fall zwischen dem Wasserstoffatom des protoniertenamins im Makrocyclus und dem freien Elektronenpaar am Sauerstoffatom der Estergruppe ausgebildet.

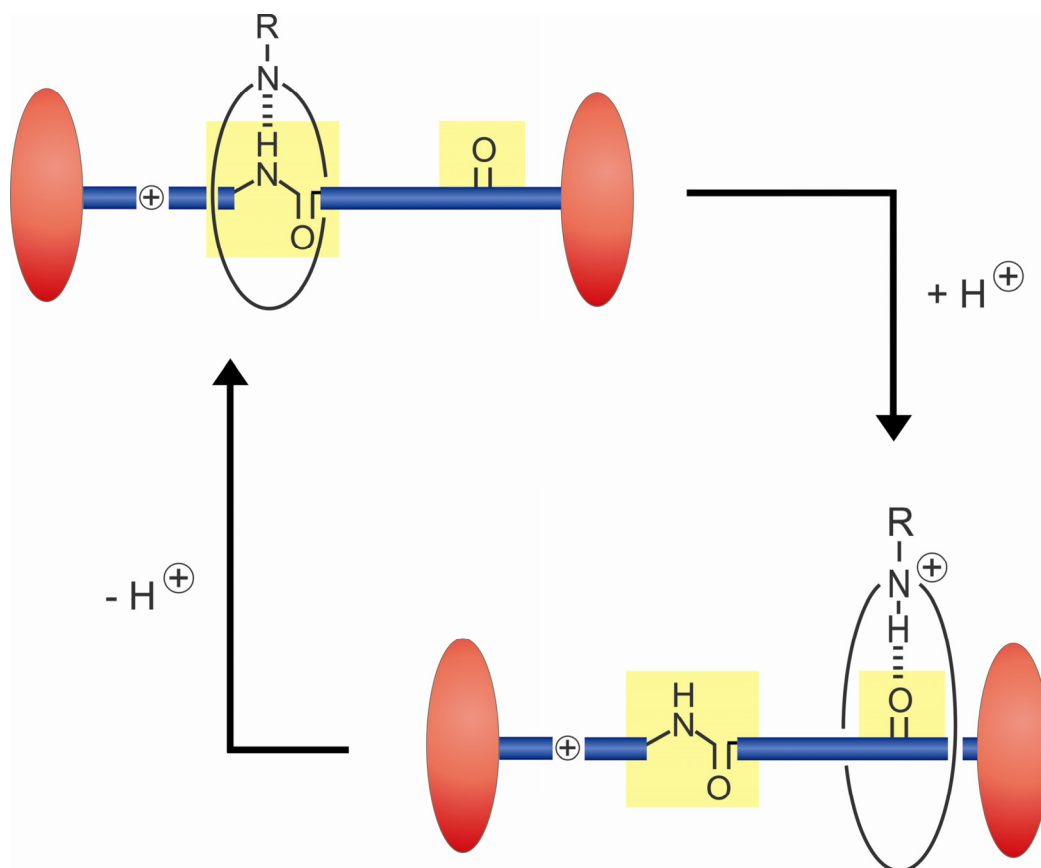


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau des Rotaxans mit den gewünschten Bindestellen.

Zur Syntheseplanung des Rotaxans müssen vorab zunächst Überlegungen hinsichtlich der einzelnen Komponenten gemacht werden. Die photoinduzierte Protonenübertragung von einer Säurefunktion auf den Rotaxanreif soll auf der Seite des Rotaxans stattfinden, an der sich der Makrocyclus in unprotonierter Form aufhält. In der Ruheposition ist er über eine Wasserstoffbrückenbindung an die Amidbindestelle gebunden. Daher liegt es nahe, die photoschaltbare Säurefunktion im späteren Syntheseverlauf mit dem Stopper auf dieser Seite des Rotaxans zu verankern.

Des Weiteren muss bedacht werden, wie eine positive Ladung in der Achse generiert werden kann. Vor allem ist zu bedenken, dass Verbindungen mit einer positiven Ladung, wie zum Beispiel Ammonium- oder Pyridiniumsalze je nach verwendeten Substituenten eine sehr gute Wasserlöslichkeit zeigen, wodurch die Aufarbeitung und Reinigung möglicherweise erschwert wird. Außerdem ist eine Folgereaktion mit diesen Verbindungen schwierig, da sie in den üblicherweise verwendeten organischen Lösungsmitteln oft nicht löslich sind. Weiterhin stellt sich die Frage, auf welche Weise die Amidbindestelle und die Estergruppe im Molekül eingebracht werden können. Außerdem kann der Abstand zwischen den beiden Bindestellen

variiert werden. Hier kann nach erfolgreicher Rotaxansynthese geprüft werden, ob die Distanz zwischen den Bindestellen einen Einfluss auf die Bindung zwischen den Bindestellen und dem unprotonierten bzw. protonierten Makrocyclus hat.

Die nächste Überlegung gilt dem Makrocyclus selbst. Welch ein tertiäres Amin eignet sich besonders für den Protonentransport? Hier kann ein Vergleich der pK_s -Werte verschiedener Amine und Pyridine hilfreich sein. Des Weiteren muss der Makrocyclus groß genug sein, dass er sich entlang der Achse optimal hin und her bewegen kann, allerdings darf er nicht zu groß sein, damit er nicht über einen der Stopper hinweg das System verlassen kann. Die Größe des benötigten Makrocyclus wird hierbei durch die Auswahl der Stopper entscheidend beeinflusst.

Nach erfolgreicher Synthese der beiden Rotaxankomponenten, muss untersucht werden, wie sich aus diesen Einzelbausteinen ein [2]Rotaxan darstellen lässt. Hierfür stehen Möglichkeiten wie das *clipping*-, *threading*- oder *slipping*-Verfahren zur Verfügung.

3. SYNTHESSEN

3.1. Synthesen der Achsen

Auf der Achse des Rotaxans sollen sich neben einer permanenten positiven Ladung zwei verschiedene Bindestellen befinden, die den Makrocyclus einmal in unprotonierter Form und zum anderen in der protonierten Form über eine Wasserstoffbrücke binden können. Die Bindestelle auf der einen Seite der Achse benachbart zu positiven Ladung soll eine Amidfunktion sein. Hier soll der Makrocyclus in unprotonierter Form gebunden sein. Die Wasserstoffbrücke bildet sich hierbei zwischen dem Wasserstoffatom der Amidbindestelle und dem freien Elektronenpaar des tertiären Amins im Makrocyclus aus. Auf der anderen Seite der Achse soll sich eine Estergruppe befinden. Liegt der Makrocyclus protoniert vor, so soll er sich an dieser Bindestelle aufhalten. In diesem Fall verläuft die Wasserstoffbrückenbindung vom Wasserstoffatom des protonierten Makrocyclus zur Carbonylfunktion der Achse.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Rotaxanachsen dargestellt. Zunächst wird der Syntheseweg beschrieben, um eine Achse darzustellen, in der sich ein Glutarsäure-Grundgerüst befindet. Anschließend werden Achsensysteme behandelt, die auf Aminohexansäure aufbauen. Bei diesen Molekülen ist die Abfolge der NH- und der C=O-Einheit der Amidbindestelle „umgedreht“. Zudem befinden sich zwischen den beiden Bindestellen zwei Kohlenstoffatome mehr.

3.1.1. Synthesen der Achse mit Glutarsäure-Einheit

Im Folgenden wird zunächst die Darstellung der Achse mit Glutarsäure-Einheit vorgestellt. Zuerst muss eine Pyridin-Stopper-Einheit dargestellt werden. Als Stoppermolekül wäre zum Beispiel die Verwendung von Anthracen (**1**) möglich. Für die Verknüpfung des Anthracens mit dem Pyridin sind zwei Synthesewege denkbar. Entweder können 9-Anthracenylboronsäure (**3**) und 4-Iodpyridin (**5**) oder es können Pyridinboronsäurepinakolester **6** und 9-Bromanthracen (**2**) in einer Suzuki-Kupplung miteinander zum Anthracenylpyridin **7** umgesetzt werden. Bereits in der Diplomarbeit konnten Achsenteilstücke synthetisiert werden. Hierbei stellte sich heraus, dass die positive Ladung leicht über ein am Stickstoffatom alkyliertes Pyridin in die Achse eingebracht werden kann.^[50] Durch Alkylierung des Stickstoffatoms im Pyridin **7** mit Bromethylamin-Hydrobromid kann eine positive Ladung im Molekül generiert werden (vgl. Abbildung 3.1).

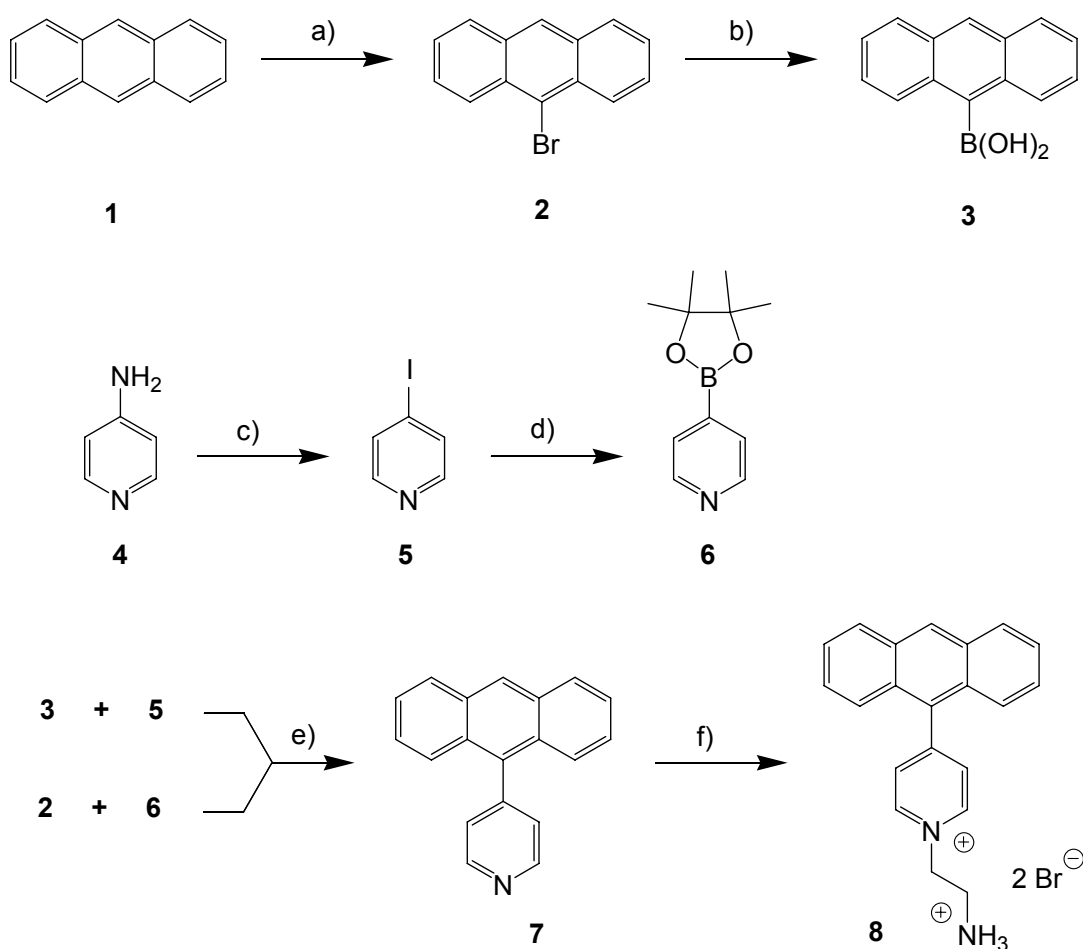


Abbildung 3.1: Syntheseweg zum Pyridiniumsalz **8**: a) Bromierung, b) Darstellung der Boronsäure, c) Sandmeyer-analoge Reaktion, d) Darstellung des Boronsäurepinakolesters, e) Suzuki-Kupplung, f) Alkylierung am Pyridin-Stickstoffatom.

Die Aminofunktion im Pyridiniumsalz **8** soll anschließend mit einem Carbonsäurederivat zu einem Amid umgesetzt werden. Die Säurekomponente soll aus Glutarsäure und einer Triphenylmethyl-Stopper-Einheit bestehen. Hierzu kann Phenol (**10**) zunächst in der *para*-Position mit einem sperrigen Triphenylmethyl-Substituenten versehen werden. Die phenolische Hydroxyfunktion der Verbindung **11** soll dann im Folgeschritt mit Glutarsäureanhydrid (**15**) verestert werden. Die Carbonsäure **12** kann anschließend in das Säurechlorid **13** überführt werden und dieses mit dem Pyridiniumsalz **8** zur Rotaxanachse **14** umgesetzt werden.

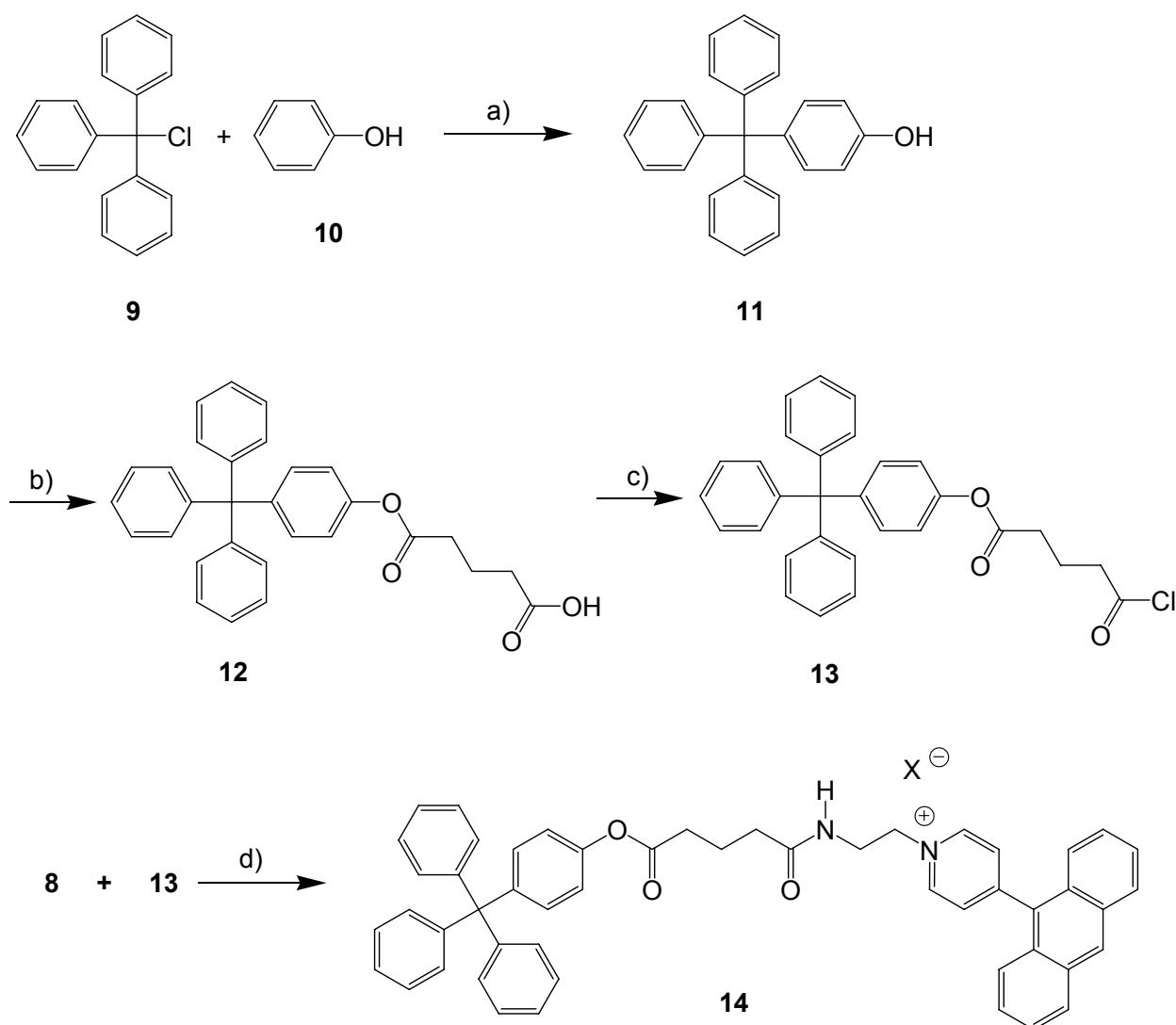


Abbildung 3.2: Syntheseweg zur Rotaxanachse **14**: a) Substitution am Aromaten, b) Veresterung, c) Synthese des Säurechlorids, d) Amidbildung.

Die Darstellung der Pyridin-Stoppereinheit 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (**7**) erfolgt über eine Suzuki-Kupplung. Um das gewünschte System aufbauen zu können, müssen die entsprechenden aromatischen Halogenverbindungen bzw. Boronsäuren hergestellt werden. Hierfür wurde zunächst Anthracen (**1**) mit *N*-Bromsuccinimid zum 9-Bromanthracen (**2**) umgesetzt.^[51] Die Synthese der Boronsäure **3** wurde nach einer in der Literatur beschriebenen Methode durchgeführt, bei der die Halogenverbindung **2** mit *n*-Butyllithium umgesetzt wurde.^[52] Nach Reaktion der lithiumorganischen Verbindung mit Trimethylborat wurde im wässrig sauren Milieu aufgearbeitet. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser erhielt man 9-Anthracenylboronsäure (**3**) in einer Ausbeute von 41 %.

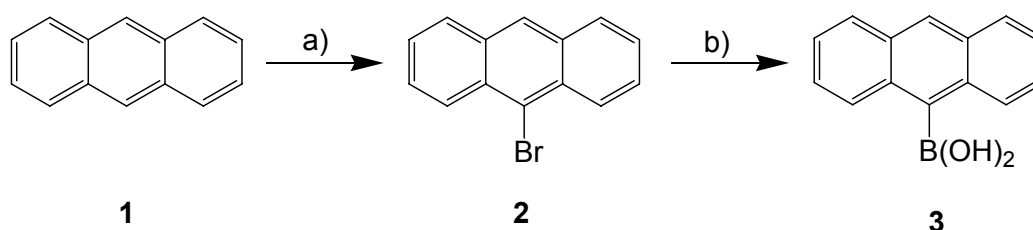


Abbildung 3.3: Bromierung von Anthracen (**1**) und Darstellung der Boronsäure **3**: a) NBS, CCl_4 , I_2 , 16 h Rückfluss, 64 %; b) i. *n*-BuLi, THF, 1 h -78°C , ii. $\text{B}(\text{OMe})_3$, 2 h Raumtemp., iii. aq. HCl, 41 %.

Die Darstellung des 4-Pyridylboronsäurepinakolesters (**6**) erfolgte über eine zweistufige Synthesevorschrift von Coudret,^[53] bei der ausgehend von 4-Aminopyridin (**4**) über eine Sandmeyer-analoge Reaktion 4-Iodpyridin (**5**) synthetisiert wurde (siehe Abbildung 3.4). Bei dieser Reaktion ist es nicht notwendig, Kupferpulver oder Kupfer(I)-Salze als Sandmeyer-Katalysatoren einzusetzen, da es sich bei Iodidionen um ein leicht oxidierbares System handelt und sie somit für diese Reaktion ein eigenes Katalysator-System darstellen. Das bei dieser Reaktion intermediär entstehenden 4-Pyridyldiazoniumtetrafluoroborat (**4a**) erforderte eine Reaktionstemperatur von -10°C , da es sich bei Temperaturen zwischen 0 und $+10^\circ\text{C}$ rasch zersetzt.^[54]

Analog zur Darstellung der Anthracenylboronsäure **3** wurde die Synthese des Pyridinboronsäurepinakolesters **6** durchgeführt. Hierfür wurde die Halogenverbindung **5** bei einer Temperatur von -78°C mit *n*-Butyllithium umgesetzt. Die dabei entstandene Pyridyllithiumverbindung wurde durch Zugabe von Trimethylborat abgefangen und mit Pinakol umgesetzt. Nach Aufarbeitung im wässrig sauren Milieu konnte der 4-Pyridylboronsäurepinakolester (**6**) mit einer Ausbeute von 57 % erhalten werden.^[53]

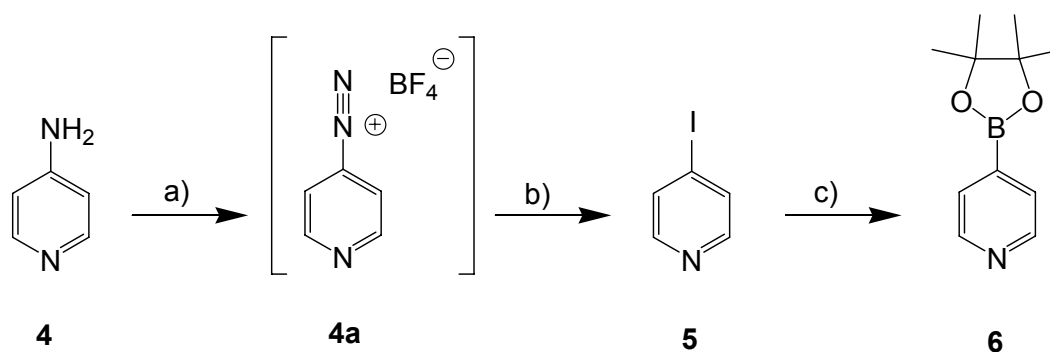


Abbildung 3.4: Synthese von 4-Iodpyridin (5) aus 4-Aminopyridin (4) mit anschließender Umsetzung zum Boronsäurepinakolester 6: a) NaNO_2 , 48proz. aq. HBF_4 , 30 min -10°C ; b) KI , Aceton/Wasser 2 : 3, 0°C , 73 %; c) i. *n*-BuLi, Et_2O , 20 min -78°C , ii. $\text{B}(\text{OMe})_3$, 2 h Raumtemp., iii. Pinakol, iv. aq. HOAc , 57 %.

Die Darstellung von 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (7) kann über zwei verschiedene Synthesewege erfolgen. Die Suzuki-Kupplung zwischen 9-Bromanthracen (2) und 4-Pyridylboronsäurepinakolester (6) wurde 1997 von Coudret und Mazenc in der Literatur beschrieben.^[55] Sie führten die Reaktion mit 1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen-palladium(II)dichlorid-Dichlormethankomplex als Katalysator und Kaliumphosphat als Base in Dioxan als Lösungsmittel durch und erhielten das Kupplungsprodukt in 63 % Ausbeute. Unter Verwendung anderer Palladiumkatalysatoren konnte die Kupplung der beiden Bausteine allerdings nicht erreicht werden.^[50] Die Kupplung zwischen 9-Anthracenylboronsäure (3) und 4-Iodpyridin (5) dagegen verlief zufriedenstellend mit einer Ausbeute von 95 %.

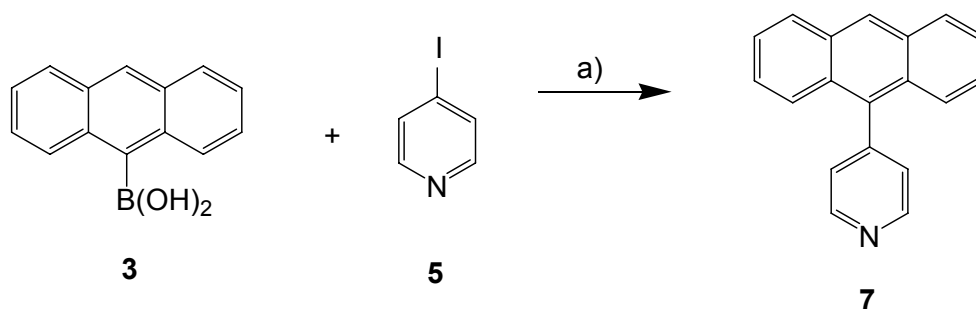


Abbildung 3.5: Suzuki-Kupplung von 9-Anthracenylboronsäure (3) und 4-Iodpyridin (5) zu 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (7): a) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, DME/Wasser 4 : 1, 20 h Rückfluss, 95 %.

Für den weiteren Aufbau der Rotaxanachse war es notwendig, das Pyridin-Stickstoffatom des 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (**7**) zu alkylieren. Hierdurch wird die positive Ladung auf der Achse generiert. Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Pyridine recht leicht am Stickstoffatom alkylieren lassen.^[56] Diese Reaktion wird als Menshutkin-Reaktion bezeichnet.^[57] Weiterhin ist bekannt, dass Pyridine mit ungeschützten Bromalkylaminen umgesetzt werden können.^[58] Diese Alkylierung liefert nicht nur die gewünschte positive Ladung, die Aminogruppe bietet auch die Möglichkeit der Amidbildung mit einem entsprechenden Säurederivat zur Bindestelle für den Makrocyclus. Die Alkylierung des Pyridinderivats **7** erfolgte mit 2-Bromethylamin-Hydrobromid in 1,4-Dioxan.

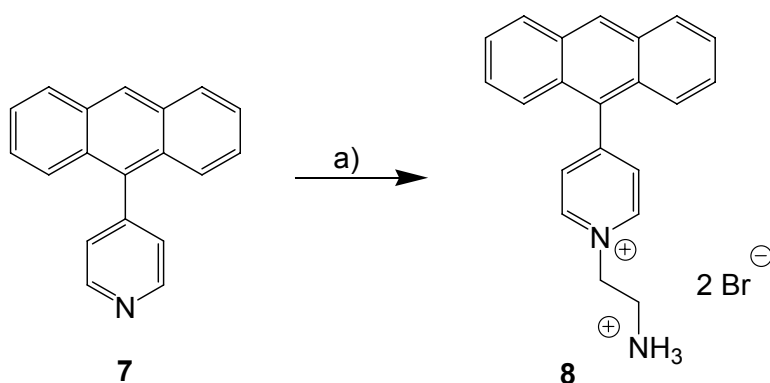


Abbildung 3.6: Alkylierung von 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (**7**): a) 2-Bromethylamin-Hydrobromid, 1,4-Dioxan, 18 h Rückfluss, 79 %.

Für das entsprechende Säurederivat, das mit dem obigen Amin **8** zur Amid-Bindestelle verknüpft werden soll, sind mehrere Verbindungen denkbar. Zum einen muss sich auch in dieser Verbindung eine voluminöse Stoppergruppe befinden, zum anderen muss sie eine Estergruppe enthalten und eine freie Säurefunktion, die mit dem Amin verbunden werden kann.

Als Stopperereinheit wurde hierfür die Triphenylmethyl-Einheit ausgewählt. MacKenzie und Chuchani beschrieben die Reaktion von Triphenylmethylchlorid (**9**) mit aromatischen Verbindungen wie Phenol (**10**), Anilin (**28**) oder *N*-Alkyl-Anilinen. Hierbei wurde festgestellt, dass fast ausschließlich die *para*-substituierten Reaktionsprodukte entstehen.^[59] Analog zu dieser literaturbekannten Vorschrift wurde Triphenylmethylchlorid (**9**) mit Phenol (**10**) umgesetzt. Das Reaktionsprodukt 4-(Triphenylmethyl)-phenol (**11**) konnte in 79 % Ausbeute erhalten werden.

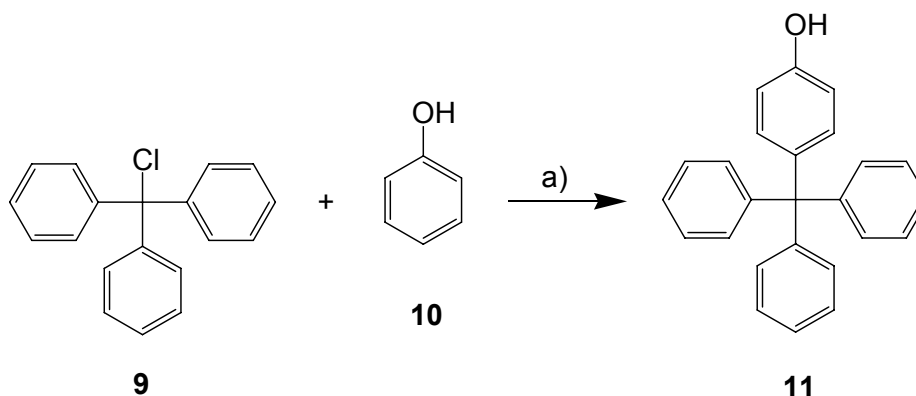


Abbildung 3.7: Reaktion von Triphenylmethylchlorid (**9**) und Phenol (**10**) zu 4-Triphenylmethylphenol (**11**):
a) 20 h 110 °C, 79 %.

Im Anschluss sollte die Umsetzung des Phenols **11** mit Glutarsäureanhydrid (**15**) stattfinden (siehe Abbildung 3.8). Aus der Literatur sind Reaktionen bekannt, nach denen die Reaktion eines Phenols mit Glutarsäureanhydrid (**15**) in guten Ausbeuten zum entsprechenden Glutarsäureester führt.^[60] Die Reaktion von Glutarsäureanhydrid (**15**) mit dem Phenolderivat **11** unter Zugabe von *N,N*-Dimethylaminopyridin wurde mehrfach durchgeführt. In allen Fällen konnte der Glutarsäurephenylester **12** massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Die Reinigung der Verbindung **12** erwies sich allerdings als schwierig. Das Produkt **12** konnte nicht in reiner Form erhalten werden, es war immer durch das Phenol **11** und Glutarsäure verunreinigt.

In einer weiteren Reaktion wurde 4-Triphenylmethylphenol (**11**) mit Glutarsäuredichlorid (**16**) umgesetzt. Obwohl das Phenol **11** über mehrere Stunden hinweg zu einer verdünnten Lösung des Säurechlorids **16** in trockenem Tetrahydrofuran zugetropft wurde, ließ sich die Verbindung **12** nicht isolieren. Das Produktgemisch enthielt neben der Ausgangsverbindung **11** zusätzlich auch das zweifach veresterte Produkt.

Daraufhin wurde nach einer literaturbekannten Vorschrift das halbseitig geschützte Glutarsäurederivat **17** dargestellt.^[61] Dies ließ sich in guten Ausbeuten aus Glutarsäureanhydrid (**15**) und Methanol synthetisieren. Im Anschluss wurde die freie Säurefunktion der Verbindung **17** analog zu einer Vorschrift von Taylor und McKillop^[61] mit Thionylchlorid ins Säurechlorid **18** überführen. Die darauf folgende Reaktion mit 4-(Triphenylmethyl)-phenol (**11**) zum Diester **19** verlief mit guter Ausbeute.

Bei der Verseifung des Methylesters mit Lithiumhydroxid wurde nicht die Spaltung der Methyl ester- sondern der Phenylesterbindung beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass die Esterbindung zwischen dem Phenylrest und der Glutarsäure relativ labil ist und bei den

verwendeten Reaktions- und Reinigungsbedingungen gespalten wird. Aufgrund der mangelnden Stabilität des Glutarsäureesters **12** wurde auf weitere Versuche zur Esterspaltung verzichtet.

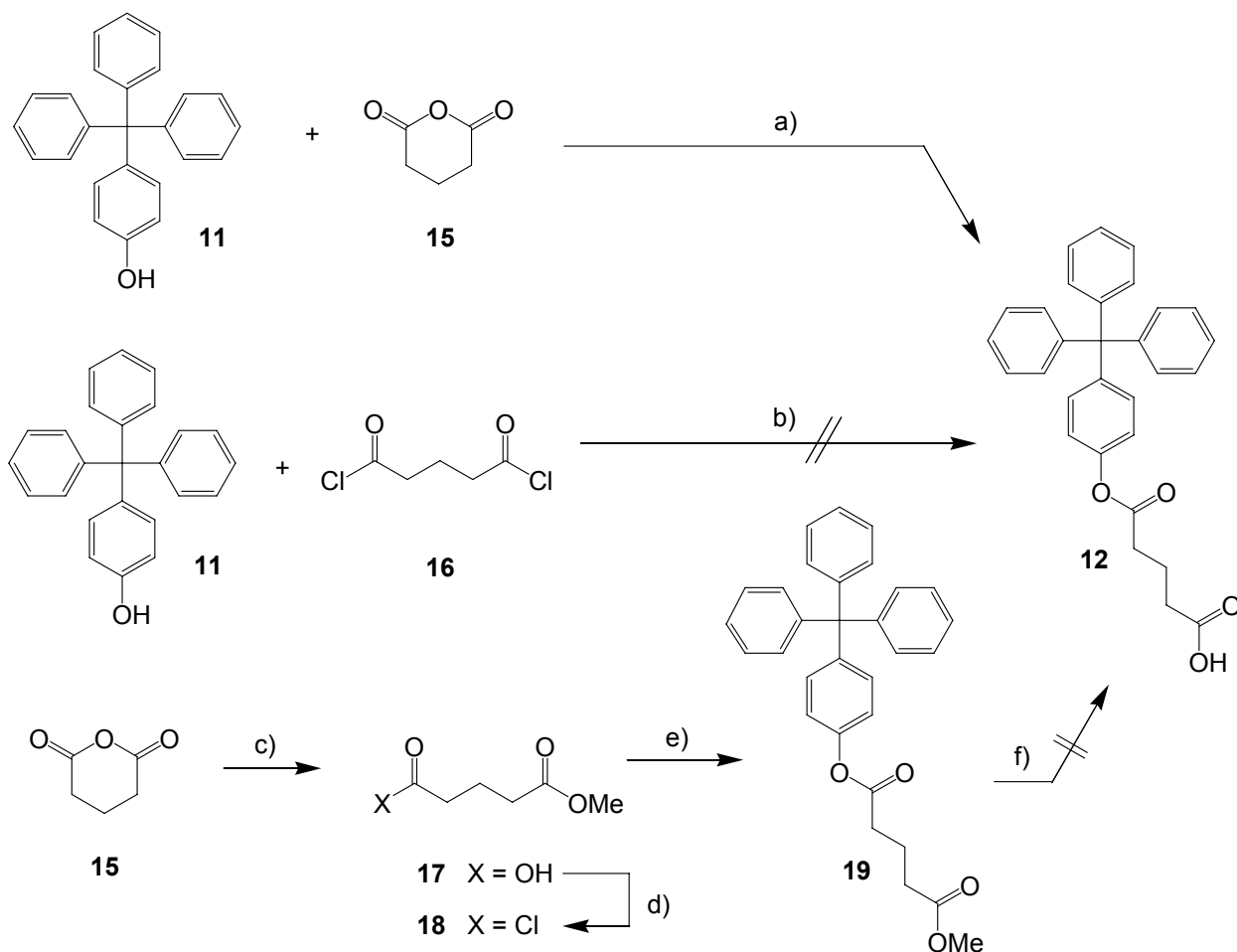


Abbildung 3.8: Darstellung des Glutarsäurephenylesters **16**: a) THF, DMAP, 24 h - 4 d Rückfluss; b) i. THF, Pyridin, 24 h Raumtemp., ii. aq. HCl; c) MeOH, 2 h Rückfluss, 80 %; d) SOCl₂, DMF, 2 h Rückfluss, 90 %; e) **11**, THF, Pyridin, 20 h Rückfluss, 76 %; f) THF, LiOH · H₂O, Wasser, 2 d Raumtemp.

Die Synthese der Säurekomponente **12** für die Umsetzung mit dem Amin-Hydrobromid **8** zur Rotaxanachse **14** erwies sich als nicht erfolgreich. Deshalb wurde anstelle des 4-Triphenylmethylphenols (**11**) eine andere Hydroxykomponente für die Veresterung mit Glutarsäureanhydrid (**15**) verwendet. Zunächst wurde 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) in einer zweistufigen Synthesesequenz dargestellt. Ausgehend von Triphenylmethanol (**20**) erfolgte nach einer Vorschrift von Eistert und Witzmann^[62] die Umsetzung mit einem großen Überschuss Malonsäure (**21**), wobei durch Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Essigsäure 3,3,3-Triphenylpropionsäure (**22**) entstand. Die Säure **22** wurde anschließend analog zu einer literaturbekannten Vorschrift von Wilt und Lundquist^[63] mit Thionylchlorid ins entsprechende

Säurechlorid überführt, das ohne Isolierung direkt zum Alkohol **23** reduziert wurde. Die direkte Reduktion zum Alkohol **23** aus der Säure **22** konnte ebenfalls mit sehr guter Ausbeute durchgeführt werden.

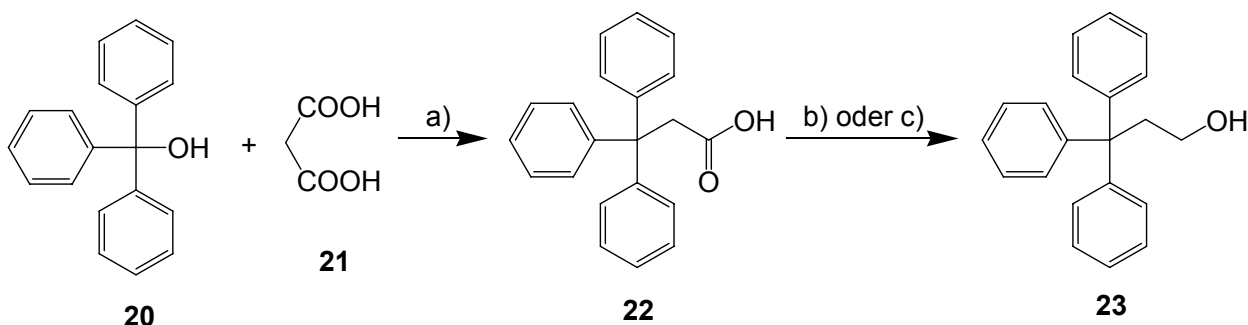


Abbildung 3.9: Darstellung von 3,3,3-Triphenylpropionsäure (**22**) und anschließende Reduktion zum Alkohol **23**: a) Malonsäure (**21**), 4 h 140 °C, 73 %; b) i. SOCl₂, 2.5 h Rückfluss, ii. LiAlH₄, Et₂O, 1 h Raumtemp., dann 2 h Rückfluss, iii. aq. HCl, 82 %; c) i. LiAlH₄, Et₂O, 1 h Raumtemp., dann 2 h Rückfluss, ii. aq. HCl, 85 %.

Die Umsetzung des Alkohols **23** mit Glutarsäureanhydrid (**15**) erfolgte unter Zusatz von *N,N*-Dimethylaminopyridin und trockenem Pyridin in Dichlormethan. Allerdings konnte das Säurederivat **24** nur mit 37 % Ausbeute erhalten werden.

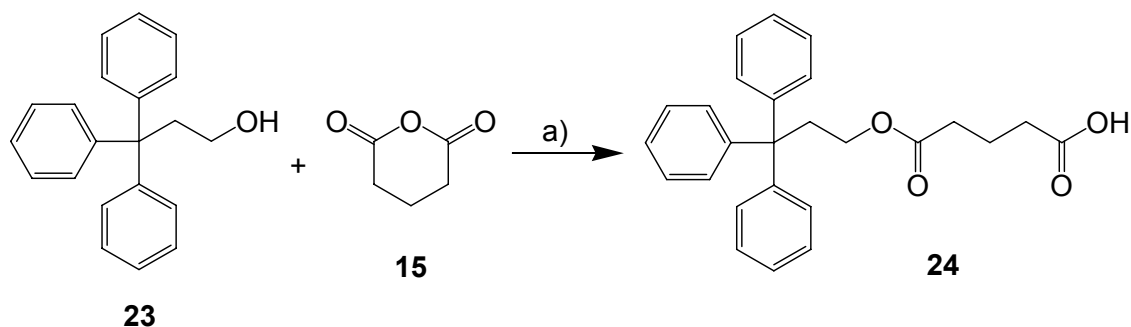


Abbildung 3.10: Darstellung des Glutarsäurederivats **24** aus 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) und Glutarsäureanhydrid (**15**): a) DMAP, Pyridin, CH₂Cl₂, 18 h Rückfluss, 37 %.

Die Darstellung der Rotaxanachse **25** aus dem Glutarsäurederivat **24** und dem oben vorgestellten Amin **8** erfolgte über zwei verschiedene Wege direkt aus dem Amin **8** und der Säure (**24**). Hierzu wurde im ersten Fall auf eine Vorschrift von Nayler zurückgegriffen.^[64] Demnach bilden sich aus Carbonsäuren und Chlorameisensäureisobutylester gemischte Anhydride. Diese ergeben die entsprechenden Amide, wenn man sie unter Basenzusatz mit einem Amin bzw. Ammoniumsalz umsetzt. Bei der zweiten Synthesemöglichkeit erfolgte die Darstellung über das

Carbonsäurechlorid. Hierzu wurde zunächst die Säure **24** mit Oxalylchlorid ins Säurechlorid überführt. Dieses wurde ohne Isolierung direkt mit dem Ammoniumbromid **8** zum Amid **25** umgesetzt. Zum Freisetzen des Amins aus dem Hydrobromid **8** und zum Abfangen der entstehenden Salzsäure während der Reaktion wurde *N,N*-Dimethylaminopyridin zugesetzt. Das Rohprodukt wurde anschließend mit einer Lösung aus Silberhexafluorphosphat in Dichlormethan behandelt und das Produkt **25** als Pyridinium-Hexafluorphosphat erhalten. Beide Methoden ergaben die gewünschte Verbindung **25** in 43 % bzw. 33 % Ausbeute. Die Analytik stimmte für beide Verbindungen überein.

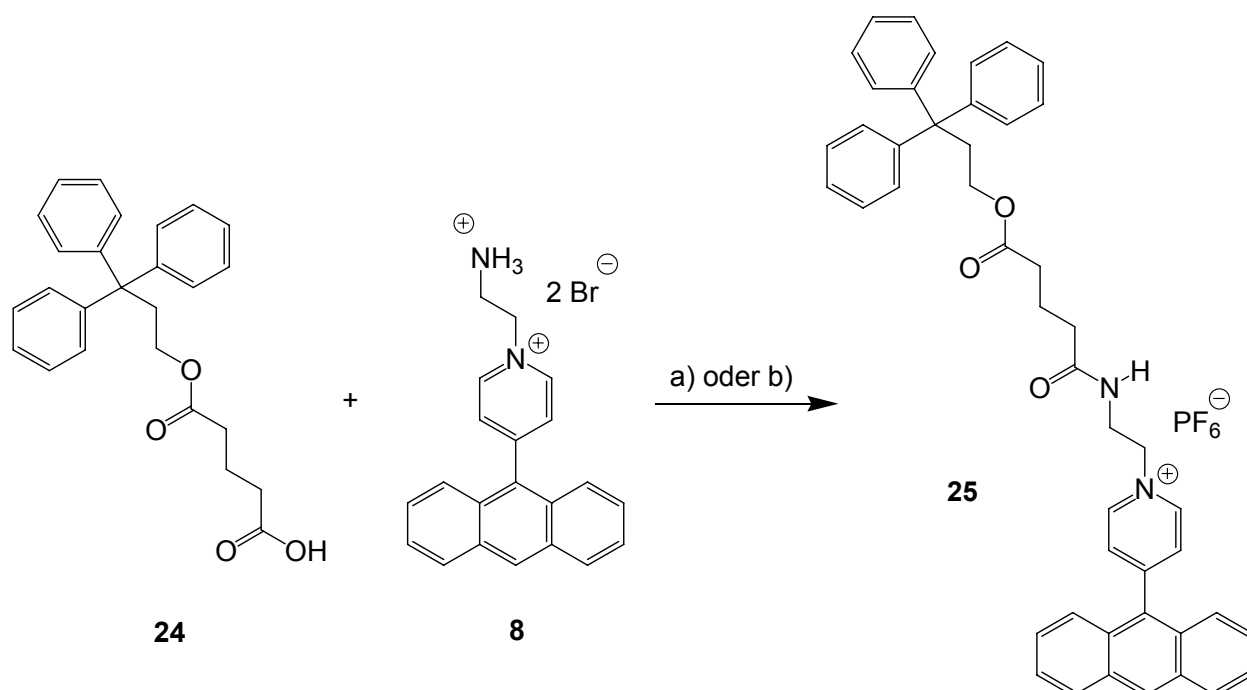


Abbildung 3.11: Darstellung der Rotaxanachse **25**: a) i. Carbonsäure **24**, Chlorameisensäureisobutylester, *N*-Methylmorpholin, CH₂Cl₂, -5 °C, ii. Ammoniumbromid **8**, *N*-Methylmorpholin, CH₂Cl₂, 30 min -5 °C, dann 30 min Raumtemp., iii. AgPF₆, CH₂Cl₂, 43 %; b) i. Oxalylchlorid, CH₂Cl₂, DMF, 30 min Raumtemp., ii. Ammoniumbromid **8**, DMAP, CH₂Cl₂, 18 h Raumtemp., iii. AgPF₆, CH₂Cl₂, 33 %.

3.1.2. Synthesen der Achsen ausgehend von 6-Aminohexansäure

Als weitere Rotaxanachsen wurden Systeme synthetisiert, die auf 6-Aminohexansäure aufbauen. Hierfür wurde das oben vorgestellte 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) mit 6-Aminohexansäure unter Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure umgesetzt. Der entstehende Ester wurde als Ammonium-*p*-toluolsulfonat **26** isoliert. Anschließend können hieraus durch Umsetzen mit Brom- bzw. Iodessigsäure **34a+b** die Amide **27a+b** erhalten werden. Als Pyridin-Stopper-Einheit wurde neben dem zuvor schon erwähnten 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (**7**) eine weitere Verbindung **31** mit einem Triphenylmethyl-Stopper aufgebaut. 1-Iod-4-(triphenylmethyl)-benzol (**30**) konnte in zwei Stufen aus Anilin (**28**) und Triphenylmethylchlorid (**9**) und durch anschließende Sandmeyer-analoge-Reaktion aufgebaut werden. Für die Synthese des Pyridin-Stoppers **31** standen zwei mögliche Reaktionswege zur Verfügung. Für den ersten Weg wurde aus dem Iodbenzol **30** die Boronsäure **30a** dargestellt und diese in einer Suzuki-Reaktion mit 4-Iodpyridin (**5**) gekuppelt. Auf dem zweiten Weg wurde der oben vorgestellte Pyridinboronsäurepinakolester **6** mit 1-Iod-4-(triphenylmethyl)-benzol (**30**) gekuppelt. Aus den Halogenverbindungen **27a+b** und den Pyridinderivaten **7** und **31** konnten daraufhin Pyridiniumsalze als Rotaxanachsen **32a-c** und **33** erhalten werden.

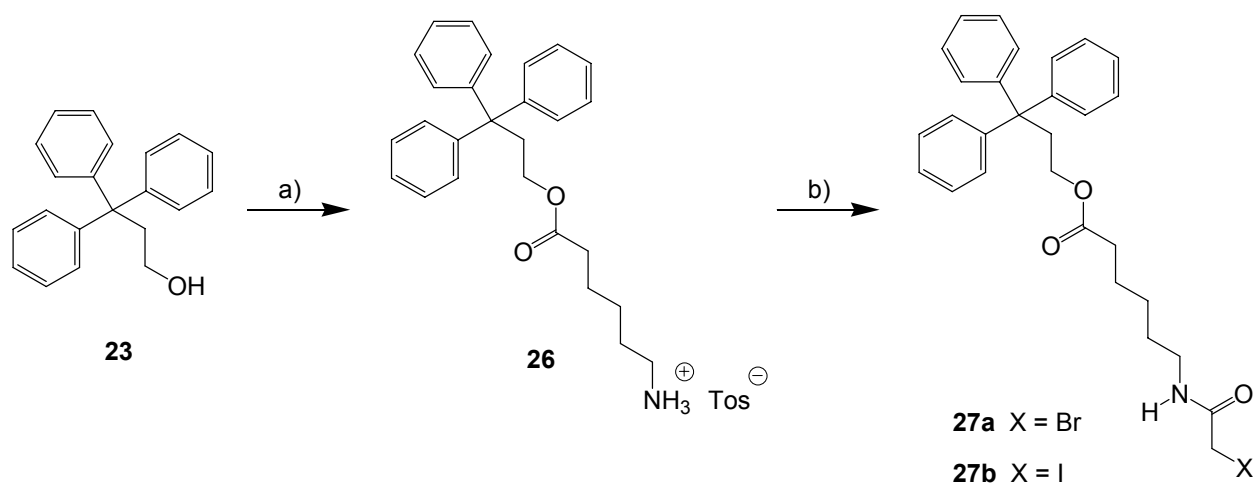


Abbildung 3.12: Syntheseroute zu den Achsenteilstücken **27a+b**: a) Veresterung mit 6-Aminohexansäure, b) Amidbildung mit Halogenessigsäure.

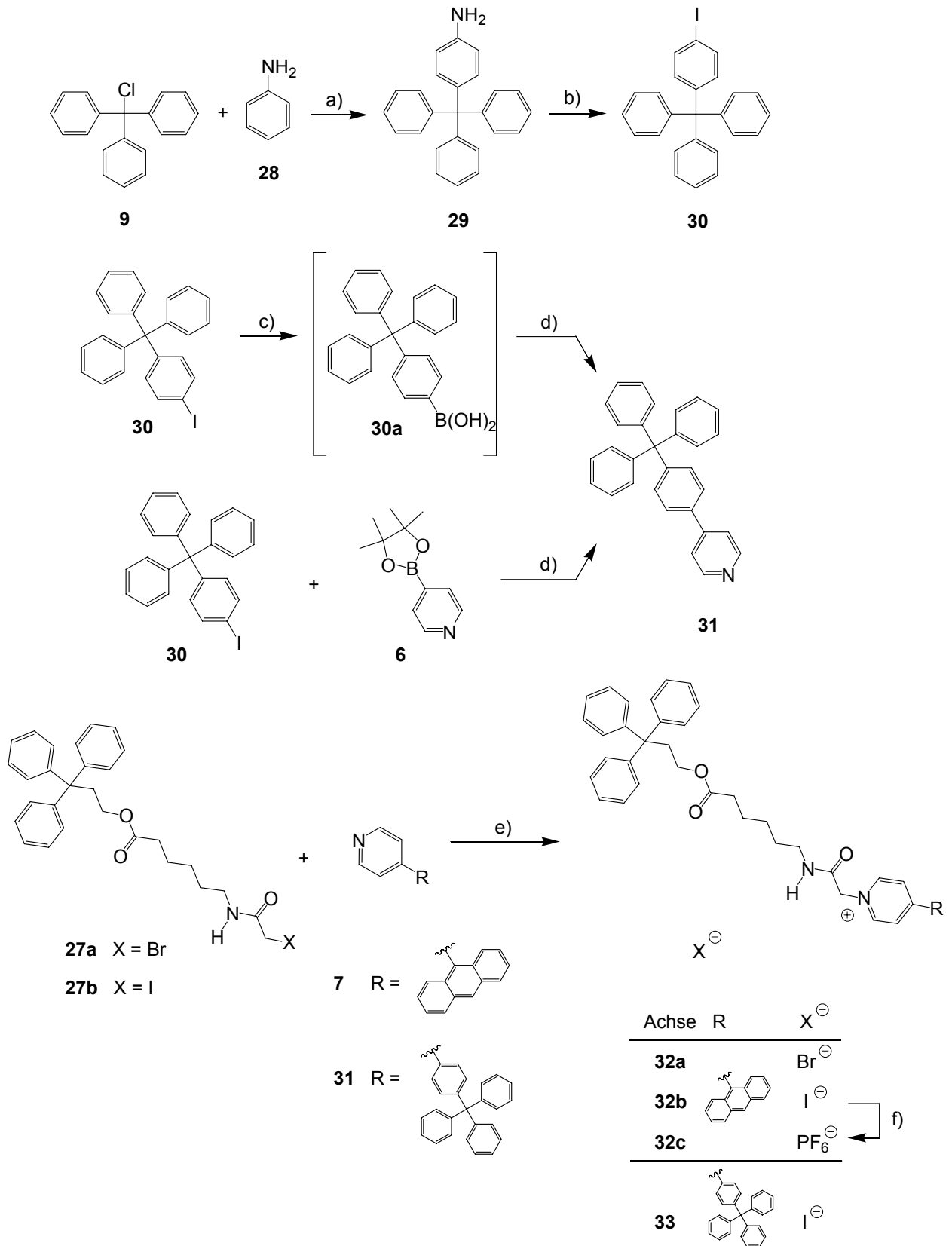


Abbildung 3.13: Syntheseroute zu den Rotaxanachsen **32a-c** und **33**: a) Substitution am Aromaten, b) Sandmeyer-analoge-Reaktion, c) Darstellung der Boronsäure, d) Suzuki-Kupplung, e) Alkylierung am Pyridin-Stickstoffatom, f) Austausch des Gegenions.

3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) wurde mit 6-Aminohexansäure in einer azeotropen Veresterung unter Zugabe von *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol als Lösungsmittel zum Ammonium-*p*-toluolsulfonat **26** umgesetzt. Sowohl das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als auch die Elementaranalyse wiesen darauf hin, dass sich in der Verbindung **26** weniger *p*-Toluolsulfonat befindet als theoretisch sein sollte. Dies kann daran liegen, dass die Verbindung nur teilweise protoniert vorliegt oder sich anstelle des *p*-Toluolsulfonats ein anderes Gegenion in der Verbindung befindet. Auch das Waschen der organischen Phase mit einer wässrigen Lösung aus *p*-Toluolsulfonsäure brachte keine Steigerung des *p*-Toluolsulfonat-Anteils. Als Strukturbeweis wurde deshalb ein hochaufgelöstes Massenspektrum der Verbindung angefertigt. Dies wies eindeutig darauf hin, dass es sich um die Verbindung **26** handelt.

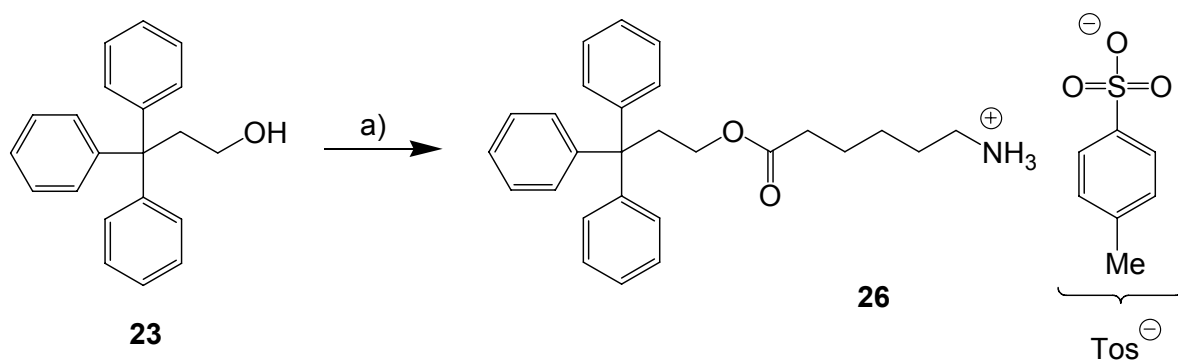
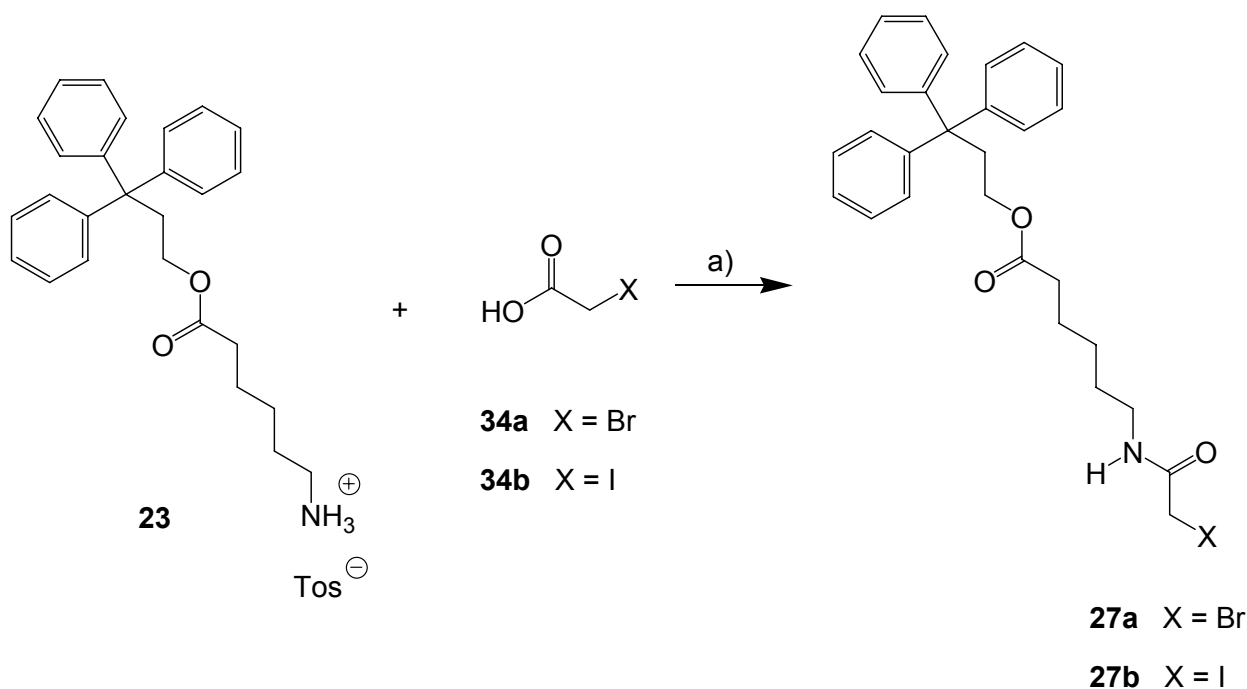


Abbildung 3.14: Azeotrope Veresterung von 3,3,3-Triphenylpropanol **23** mit 6-Aminohexansäure:
a) 6-Aminohexansäure, *p*-Toluolsulfonsäure, Benzol, 20 h Rückfluss, 76 %.

Das Ammoniumtosylat **26** wurde analog einer Vorschrift von Nayler mit Bromessigsäure (**34a**) bzw. Iodessigsäure (**34b**) unter Einwirkung von Chlorameisensäureisobutylester und *N*-Methylmorpholin zum den Amiden **27a** und **27b** umgesetzt.^[64] Es stellte sich heraus, dass bei dieser Reaktion die Reaktionsbedingungen genau eingehalten werden müssen, da sonst die Gefahr besteht, dass es zu einem Halogenaustausch in der Verbindung kommt. Bei einer Reaktion zwischen Bromessigsäure (**34a**) und dem Amin **26** wurde ein Austausch des Bromatoms durch ein Chloratom beobachtet, denn es konnte neben dem Bromessigsäureamid **27a** auch das Chloressigsäureamid massenspektrometrisch nachgewiesen werden. Alle anderen Reaktionen verliefen mit hohen Ausbeuten zu den gewünschten Produkten **27a** und **27b**.



Halogenessigsäure	Amid	Ausbeute
Bromessigsäure 34a	27a	75 %
Iodessigsäure 34b	27b	84 %

Abbildung 3.15: Darstellung der Amide **27a** und **27b** aus den entsprechenden Halogenessigsäuren **34a+b** und dem Ammoniumtosylat **26**: a) i. Halogenessigsäure **34a** bzw. **34b**, Chlorameisensäureisobutylester, *N*-Methylmorpholin, CH_2Cl_2 , $-5\text{ }^\circ\text{C}$; ii. Ammoniumtosylat **26**, *N*-Methylmorpholin, CH_2Cl_2 , 30 min $-5\text{ }^\circ\text{C}$, dann 30 min Raumtemp.

Für die Synthesen der Achsen **32a+b** und **33** wurden anschließend die Halogenessigsäureester **27a+b** mit einem Pyridin-Baustein umgesetzt, wobei die Verbindungen **27a** und **27b** im Sinne einer Menshutkin-Reaktion das Pyridin-Stickstoffatom alkylieren.^[57] Als Pyridin-Stopper-einheit wurde neben dem oben angeführten 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (**7**) eine weitere Stopper-einheit **31** synthetisiert. Diese enthält eine Triphenylmethylgruppe als voluminöse Endgruppe.

Analog einer Vorschrift von MacKenzie und Chuchani wurde Triphenylmethylchlorid (**9**) mit Anilin (**28**) umgesetzt.^[59] Bei dieser Reaktion entstehen Triphenylmethanfarbstoffe als Nebenprodukte, die die Substanzen violett anfärben und sich durch Umkristallisieren nur schwer oder gar nicht und unter Ausbeuteverlust entfernen lassen. Diese Substanzen besitzen schon in geringen Mengen eine tiefe Farbigeit, auch wenn sie durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie

nicht nachweisbar sind. Anstelle des Umkristallisierens wurde das Rohprodukt nach Aufarbeitung mit Dichlormethan über wenig Kieselgel filtriert. Durch diese Variation in der Reinigung konnte das entsprechende substituierte Anilin **29** als farbloser Feststoff in guter Ausbeute erhalten werden. Im folgenden Reaktionsschritt wurde das Anilinderivat **29** analog der literaturbekannten Synthese in einer Sandmeyer-ähnlichen Reaktion zum Iodbenzol **30** umgesetzt.^[65]

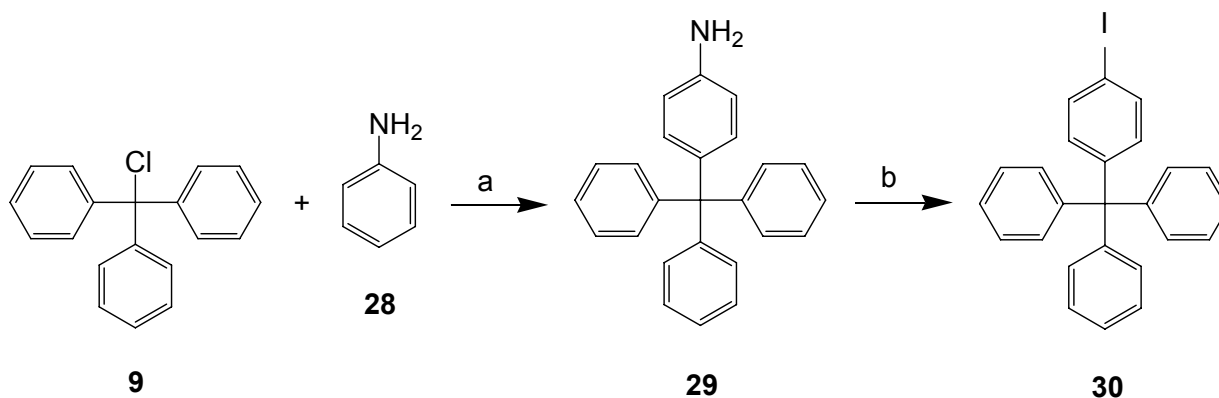


Abbildung 3.16: Reaktion von Triphenylmethylchlorid (**9**) mit Anilin (**28**) zum *para*-substituierten Anilinderivat **29** mit anschließender Sandmeyer-analogen Reaktion zum Iodbenzol **30**: a) 3 h 200 °C, 87 %; b) i. NaNO₂, Aceton, 5 M HCl, Wasser, 30 min 0 °C, ii. KI, Wasser, 1 h 0 °C, dann 1 h Raumtemp., dann 2 h 60 °C, 68 %.

Die Umsetzung zum triphenylmethylsubstituierten Pyridinderivat **31** erfolgte über eine Suzuki-Kupplung. Hierbei wurden zwei verschiedene Reaktionswege getestet (siehe Abbildung 3.17). Zum einen geschah die Darstellung des Pyridinderivats **31** über die intermediär aus dem 1-Iod-4-(triphenylmethyl)-benzol (**30**) synthetisierte Boronsäure **30a** und Kupplung mit 4-Iodpyridin (**5**). Alternativ wurde die Kupplung des bereits vorgestellten Pyridinboronsäurepinakol-Bausteins **6** mit dem Iodbenzol-Derivat **30** durchgeführt. Beide Reaktionswege führten zum gewünschten Kupplungsprodukt **31**, wobei der zweite Reaktionsweg deutlich höhere Ausbeuten ergab. Zurückzuführen ist dies wohl darauf, dass bei dieser Reaktion gereinigte Ausgangssubstanzen eingesetzt wurden. Im ersten Reaktionsweg wurde die Boronsäure **30a** nicht isoliert. Es kann also nicht mit Sicherheit gesagt werden, dass sie sich vollständig gebildet hat.

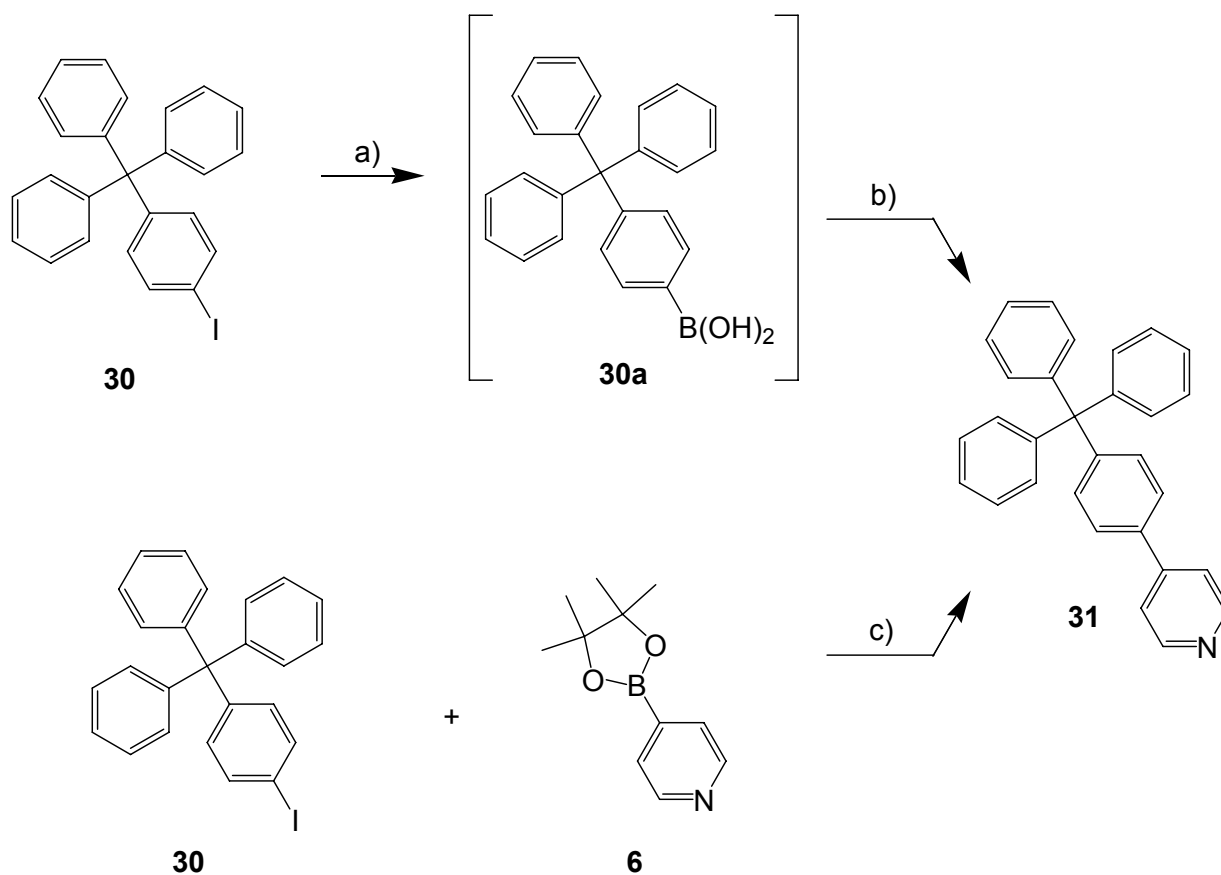


Abbildung 3.17: Darstellung des Pyridin-Stoppers **31** über zwei verschiedene Reaktionswege aus 1-Iod-4-(triphenylmethyl)-benzol (**30**): a) i. *n*-BuLi, THF, 30 min $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, ii. $\text{B}(\text{OBu})_3$, 1 h Raumtemp., iii. aq. HCl; b) 4-Iod-pyridin (**5**), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{ H}_2\text{O}$, DME/Wasser 4 : 1, 20 h Rückfluss, 23 %; c) $\text{Pd}(\text{dppf})_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{ H}_2\text{O}$, DME/Wasser 4 : 1, 20 h Rückfluss, 64 %.

Im letzten Syntheseschritt wurden die Pyridin-Stopper **7** und **31** mit den Halogenessigsäureamiden **27a** und **27b** umgesetzt. Die Synthesen wurden in 1,4-Dioxan durchgeführt und ergaben die Achsen **32a**, **32b**, und **33** in guten Ausbeuten. Im Fall der Achse **32b** wurde das Anion Iodid zusätzlich noch gegen Hexafluorosphat als Gegenion ausgetauscht. Von dieser Verbindung **32c** wurde erhofft, dass sie besser kristallisiert als die übrigen Verbindungen. Sämtliche Versuche, die Substanz **32c** zur Kristallisation zu bringen, blieben allerdings erfolglos.

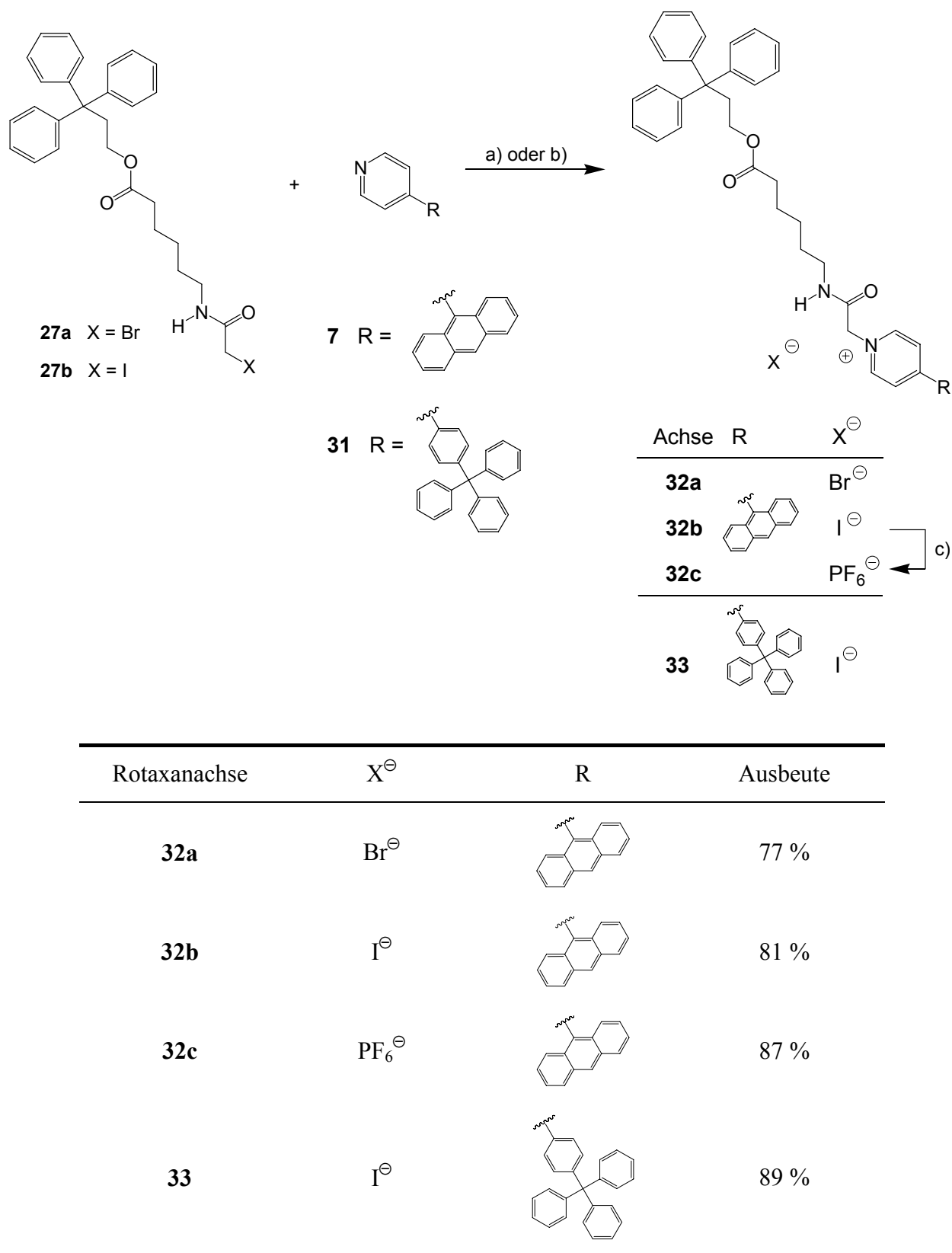


Abbildung 3.18: Umsetzung der Pyridin-Stopper-Einheiten **7** und **31** mit den Halogensäureamiden **27a** und **27b** zu den verschiedenen Achsen **32a-c** und **33**: a) 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (**7**), 1,4-Dioxan, 2 d Rückfluss; X[⊖] = Br[⊖], 77 %; X[⊖] = I[⊖], 81 %; b) 4-[4-(Triphenylmethyl)-phenyl]-pyridin (**31**), 1,4-Dioxan, 20 h Rückfluss, X[⊖] = I[⊖], 89 %; c) AgPF₆, CH₂Cl₂, X[⊖] = PF₆[⊖], 87 %.

3.2. Synthesen der Makrocyclen

Als Makrocyclus für das geplante Rotaxan sind viele verschiedene Ringsysteme denkbar. Einzige Anforderung an das System ist, dass es ein tertiäres protonierbares Stickstoffatom beinhaltet, aber selbst keine weiteren Wasserstoffbrückendonor- oder -akzeptor-Eigenschaften besitzt. Dies bedeutet, dass neben dem protonierbaren Stickstoffatom möglichst keine oder nur wenige andere Heteroatome im Makrocyclus vorhanden sein sollten. So soll gewährleistet sein, dass das Stickstoffatom im unprotonierten Fall über eine Wasserstoffbrücke an die Amid-Bindestelle auf der einen Seite der Achse gebunden wird. Liegt es dagegen protoniert vor, so soll eine Wasserstoffbrücke zur Estergruppe auf der anderen Seite der Achse ausgebildet werden. Welche Verbindungen sich für die Makrocyclussynthese eignen, und welche Ringgröße sinnvoll erscheinen, wird im Folgenden erörtert.

3.2.1. Vorüberlegungen zur Basizität und Geometrie von Stickstoffverbindungen

Die in dieser Arbeit angestrebten Makrocyclen bauen alle auf 2,6-disubstituierten Pyridinen auf. Als protonierbares Stickstoffatom wäre ein tertiäres Amin ebenso denkbar wie ein 2,6-disubstituiertes Pyridin. Die Basizität tertiärer aliphatischer Amine ist sogar größer als die von Pyridinen, so liegt der pK_S -Wert des protonierten Triethylamins beispielsweise bei 10.75, der von Pyridin dagegen bei 5.06.^[66] Alkylsubstituenten in 2- und 6-Position des Pyridins bewirken aber durch ihren +I-Effekt eine Veränderung des pK_S -Wertes zu größeren Werten. 2,6-Dimethylpyridin hat einen pK_S -Wert von 6.96,^[67] diese Verbindung ist somit etwas basischer als das unsubstituierte Pyridin. Zusätzlich kann die Basizität durch die Einführung elektronenschiebender Substituenten in der 4-Position des Pyridinrings, wie zum Beispiel Methoxygruppen, gesteigert werden. Der pK_S -Wert von 4-Methoxy-2,6-dimethylpyridin beträgt 8.04.^[67] Die Substitution mit einer *N,N*-Dimethylaminogruppe würde sogar zu einer noch größeren Steigerung des pK_S -Wertes führen. Die Aminogruppe ist allerdings ebenfalls protonierbar und dies würde zu einer Konkurrenz zwischen den beiden Gruppen führen.

Schaut man sich vergleichend dagegen die Struktur von tertiären Aminen und 2,6-disubstituierten Pyridinen an, so erkennt man hier einen deutlichen Geometrieunterschied. Das Stickstoffatom des Amins ist sp^3 -hybridisiert, das freie Elektronenpaar sitzt in einem sp^3 -Hybridorbital. Im Pyridin dagegen handelt es sich um ein sp^2 -hybridisiertes Stickstoffatom, das freie Elektronenpaar befindet sich in einem sp^2 -Hybridorbital und ist nicht im π -System des Aromaten

integriert. Aufgrund ihrer Geometrie besteht in 2,6-disubstituierten Pyridinen eine gute Vororientierung zur Makrocyclenbildung, das freie Elektronenpaar zeigt dann in den Ring hinein. Bei tertiären Aminen hingegen ist die tetraedrische Geometrie nicht starr, bei Raumtemperatur findet eine rasche Inversion am Stickstoffatom statt. Tertiäre Amine zeigen deshalb keine wohldefinierte *endo*-Anordnung des freien Elektronenpaares im Makrocyclus. Als Teil eines Makrocyclus wird das freie Elektronenpaar bevorzugt eine *exo*-Anordnung einnehmen.

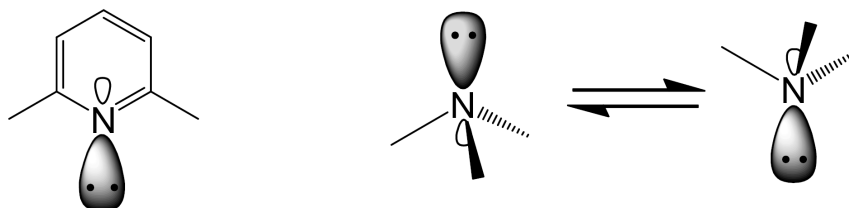


Abbildung 3.20: Vergleich der Strukturen eines 2,6-disubstituierten Pyridins und eines tertiären Amins.

3.2.2. Vorüberlegungen zur Ringgröße der Makrocyclen

Harrison führte Versuche durch, bei denen er die Bildung von Rotaxanen mit verschiedenen Größen von Makrocyclen untersuchte. Er versuchte, Cycloalkane mit Ringgrößen zwischen 14 und 42 Methyleneinheiten auf Achsen aufzufädeln, die aus 1,10-Bis(triphenylmethoxy)-decan bestanden (siehe Abbildung 3.21). Hierbei stellte er fest, dass im *slipping*-Prozess bei 120 °C lediglich Ringe mit 29 Methyleneinheiten aufgefädelt werden. Kleinere Makrocyclen mit 28 oder weniger Methyleneinheiten konnten bei 120 °C nicht über die Triphenylmethylstopper gleiten, während größere Ringe mit 30 oder mehr CH₂-Einheiten auch bei Raumtemperatur wieder über die Stoppergruppen ausfädeln konnten. Durch Zugabe einer kleinen Menge Trichloressigsäure zu der dynamischen Mischung beobachtete er zusätzlich die Bildung von Rotaxanen mit Ringen, die 25 bis 29 Methyleneinheiten enthielten. Die Säurekatalyse führte zu einer reversiblen Spaltung der Triphenylmethyl-Alkyl-Etherbindung, wodurch auch kleinere Makrocyclen aufgefädelt werden können. Durch Betrachtung von Molekülmodellen[†] kam er zusätzlich zu dem Schluss, dass Cycloalkane mit weniger als 22 Methyleneinheiten nicht auf

[†] Molekülmodelle basierend auf Corey-Pauling-Koltum-Atommodellen (CPK).

Alkylenketten aufgefädelt werden können und Ringe mit mehr als 29 CH₂-Einheiten das Ausfädeln über die Triphenylmethylstopper bei Raumtemperatur erlauben.^[68]

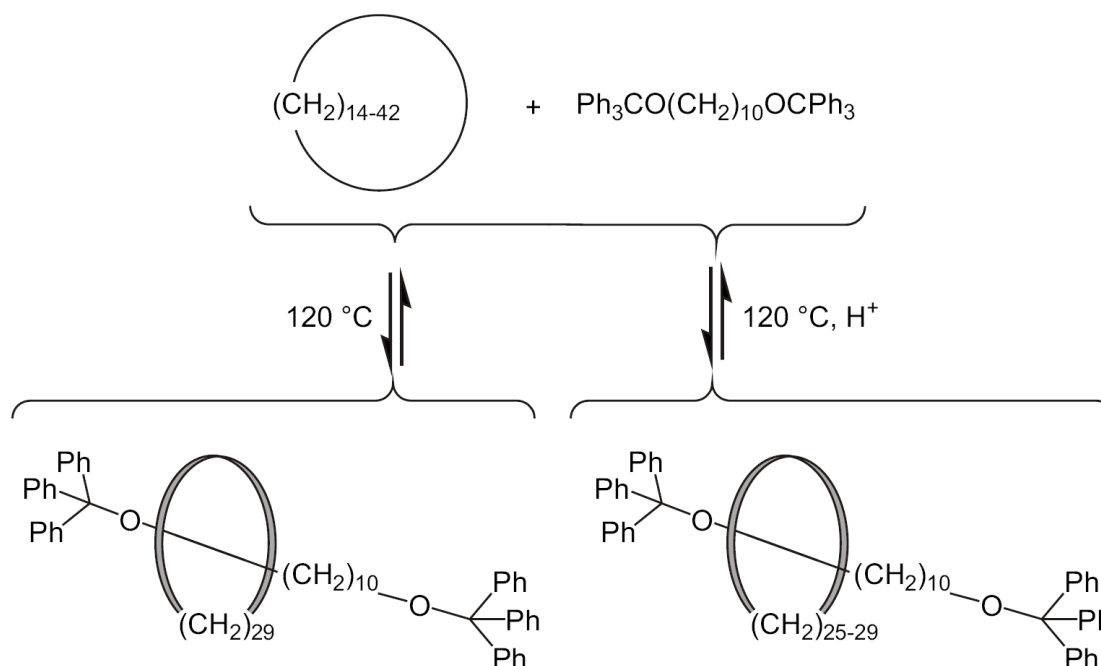


Abbildung 3.21: Reaktionsschema zur Untersuchung der benötigten Ringgröße für die Rotaxanbildung über einen *slipping*-Prozess zwischen Cycloalkanringen und Achsen mit Triphenylmethylstoppern nach Harrison.

In dieser Arbeit wurden als Makrocyclen wurden verschiedene 2,6-disubstituierte Pyridine ausgesucht. Die erste Gruppe beinhaltet ein 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst, die zweite Gruppe baut auf einem 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-pyridin-Grundkörper auf und als dritte Gruppe werden die Makrocyclen mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-pyridin-Gerüst behandelt (siehe Abbildung 3.22). Diese einzelnen Gruppen werden in den nächsten Abschnitten besprochen.

Die Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Gerüst enthalten zwei Sauerstoffatome, die anderen beiden Gruppen, mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-pyridin- bzw. mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-pyridin-Gerüst, enthalten synthesebedingt vier Sauerstoffatome. Es handelt sich dabei um Ether-Sauerstoffatome. Diese zeigen im Vergleich zu Pyridin-Stickstoffatomen weniger gute Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Ihre Anwesenheit im Ring sollte sich daher auf die Bindung zwischen dem Pyridin-Stickstoffatom und den Bindestellen auf der Achse nur wenig auswirken.

Weiterhin wurde versucht, die Makrocyclen in der Größe darzustellen, dass sie etwa dem Durchmesser eines Cycloalkan mit 29 Methyleneinheiten entsprechen. Da die hier verwendeten

Makrocyclen zusätzlich Phenyleinheiten besitzen, die den Ring versteifen, lässt sich deren effektive Größe nur grob abschätzen.

Harrison hat seine Untersuchungen an Rotaxanen mit Triphenylmethyl-Stoppfern durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Achsen synthetisiert, die Anthracen als Stopper enthalten. Dies kann möglicherweise die benötigte Ringgröße zur Rotaxanbildung über einen *slipping*-Prozess beeinflussen. Zum einen besitzt Anthracen eine andere Größe, und es weist im Vergleich zum Triphenylmethyl-Stopper eine planare Struktur auf.

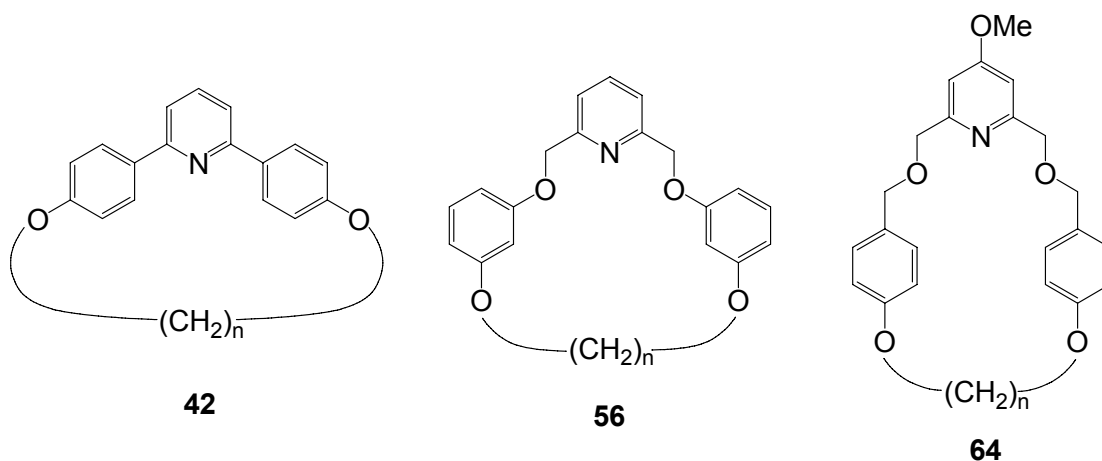


Abbildung 3.22: Schema der verschiedenen Makrocyclen: mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst **42**, mit 2,6-Bis(phenoxy)methyl-pyridin-Gerüst **56**, mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-pyridin-Grundkörper **64**.

3.2.3. Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst

2,6-Diphenylpyridine sind bereits aus mehreren Arbeiten des Arbeitskreises Lüning bekannt.^[69, 70, 71] So werden zum Beispiel bimakrocyclische Pyridine mit Arylbrückenköpfen als Katalysatoren in basenkatalysierten Addition von Alkoholen an Ketene oder als konkav abgeschirmte Liganden in Kupfer(I)-katalysierten Cyclopropanierungen eingesetzt. Durch umfangreiche Vorarbeiten in diesem Bereich erschienen die Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst als einfach synthetisierbare Verbindungsklasse. Im Folgenden wird die Darstellung unterschiedlich *para*-substituierter Phenylboronsäuren **38a-d** vorgestellt, die im späteren Reaktionsverlauf in einer Suzuki-Kupplung mit 2,6-Dibrompyridin (**39**) umgesetzt werden sollten. Im Anschluss an die Suzuki-Kupplung sollten die endständigen Doppelbindungen der Kupplungsprodukte **40a-d** mittels einer Ringschlussmetathese zu den Makrocyclen **41a-d** geschlossen werden. Die verbleibenden Doppelbindungen können danach gegebenenfalls hydriert werden.

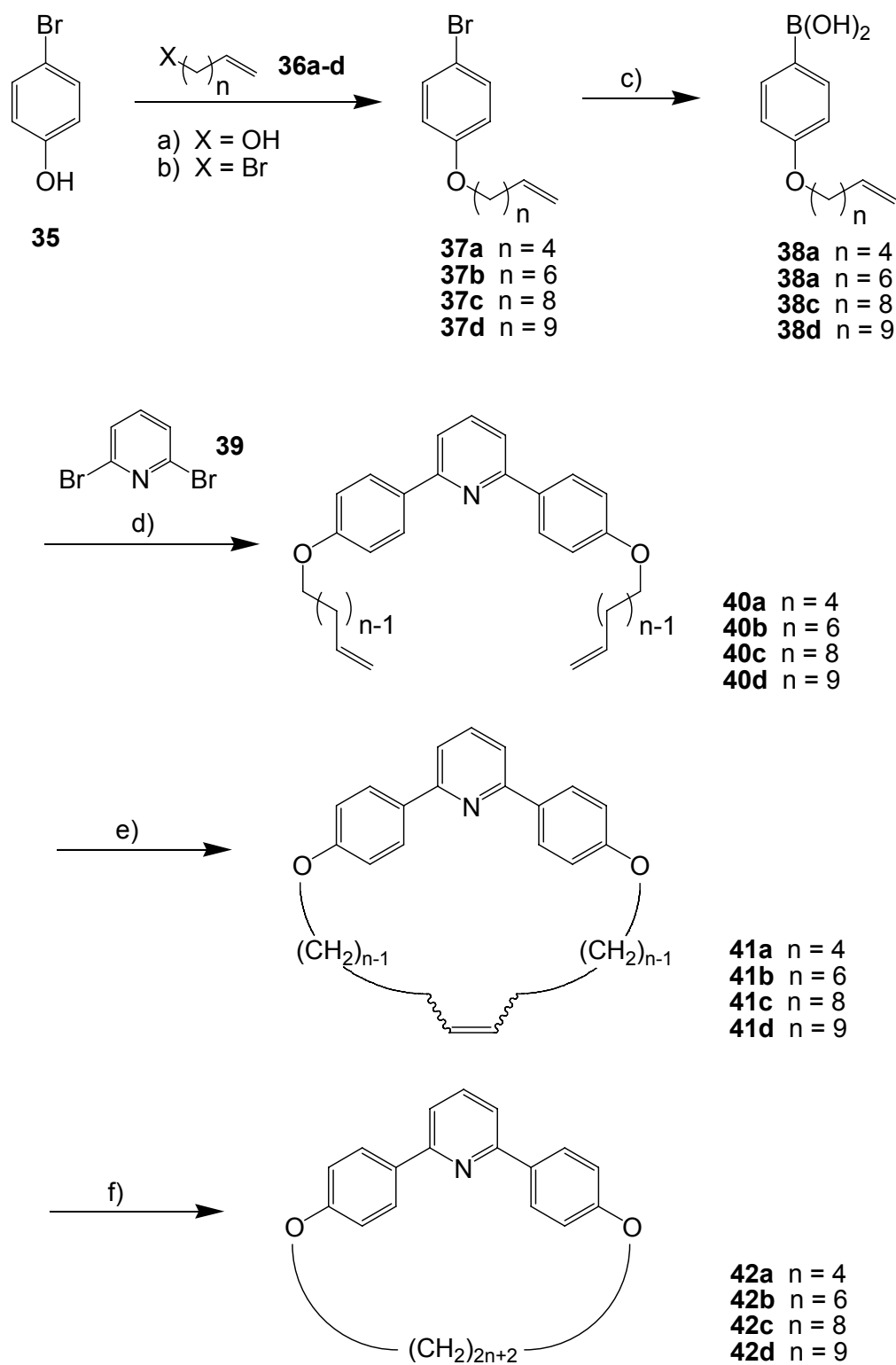
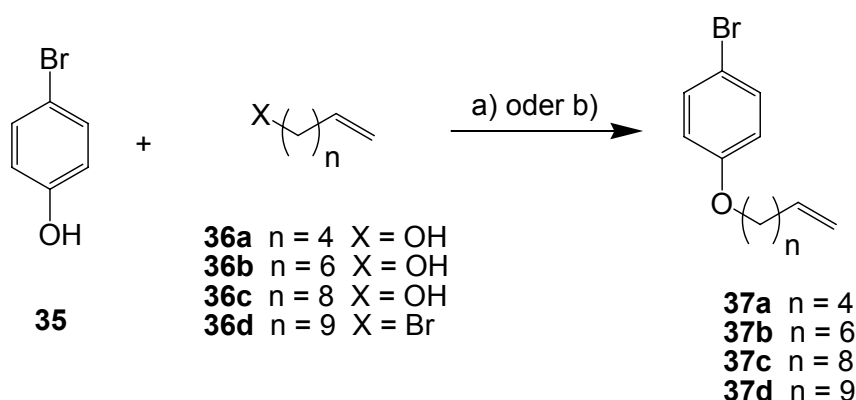


Abbildung 3.24: Syntheseübersicht zur Darstellung der 2,6-Diphenylpyridin-Makrocyclen **42a-d**: a) Mitsunobu-Veretherung, b) Williamson-Ethersynthese, c) Darstellung der Boronsäuren, d) Suzuki-Kupplung, e) Ringschlussmetathese, f) Hydrierung.

Die Darstellung der *para*-substituierten Phenylboronsäuren **38a-d** erfolgte nach einer im Arbeitskreis etablierten Methode.^[72] Ausgehend von 4-Bromphenol (**35**) konnten durch Mitsunobu-Reaktion mit 5-Hexen-1-ol (**36a**), 7-Octen-1-ol (**36b**) und 9-Decen-1-ol (**36c**), sowie durch Williamson-Ethersynthese mit 1-Bromundec-11-en (**36d**) die entsprechenden 4-(Alkenyloxy)-brombenzole **37a-d** dargestellt werden.

Die Mitsunobu-Reaktion wurde mit Triphenylphosphin und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) in Tetrahydrofuran durchgeführt. Die Williamson-Ethersynthese erfolgte mit Kaliumcarbonat als Base und einer katalytischen Menge Natriumiodid in Ethylmethylketon. Beide Reaktionswege lieferten die verethereten Brombenzole **37a-d** mit guten Ausbeuten von 71 - 91 %.



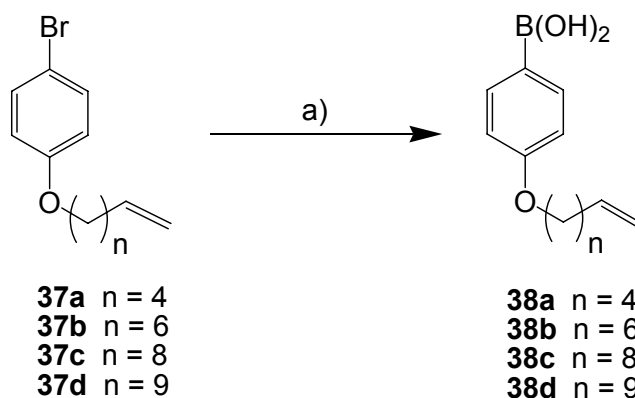
Alkenylverbindung	n	X	Reaktionstyp	Produkt	Ausbeute
36a	4	OH	a) Mitsunobu	37a	91 %
36b	6	OH	a) Mitsunobu	37b	80 %
36c	8	OH	a) Mitsunobu	37c	78 %
36d	9	Br	b) Williamson	37d	71 %

Abbildung 3.25: Veretherung von 4-Bromphenol (**35**) zu den 4-(Alkenyloxy)-brombenzolen **37a-d**: a) (ω -1)-Alken-1-ol **36a-c**, PPh₃, Diisopropylazodicarboxylat (DIAD), THF, 18 - 20 h Raumtemp.; b) 1-Bromundec-11-en (**36d**), K₂CO₃, NaI, Ethylmethylketon, 18 h Rückfluss.

Die Arylbromide **37a-d** wurde anschließend mit *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran in die entsprechenden lithiumorganischen Verbindungen überführt und durch Behandlung mit Trimethylborat und wässriger Aufarbeitung in die Boronsäuren **38a-d** umgewandelt. Versuche, die Boronsäuren **38a-d** säulenchromatographisch zu reinigen, misslangen. Zur Durchführung der

Analytik wurden kleine Mengen der Rohprodukte durch Umkristallisieren aus Cyclohexan gereinigt. Für die weitere Umsetzung in der Suzuki-Kupplung wurde auf die Reinigung verzichtet, und die Boronsäuren **38a-d** wurden als Rohprodukte eingesetzt, da der Ausbeuteverlust durch das Umkristallisieren recht hoch ist.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Eggers konnte die Bildung von Boronsäure-Dimeren und Trimeren beobachtet werden.^[72] Sowohl die NMR-spektroskopischen als auch die massenspektrometrischen Daten wiesen darauf hin.



Arylbromid	n	Phenylboronsäure	Ausbeute
37a	4	38a	Rohprodukt
37b	6	38b	Rohprodukt
37c	8	38c	Rohprodukt
37d	9	38d	Rohprodukt

Abbildung 3.26: Darstellung der 4-Alkenyloxyphenylboronsäuren **38a-d** aus den entsprechenden 4-Alkenyloxybrombenzolen **37a-d**: a) i. *n*-BuLi, THF, 1 h -78 °C, ii. B(OMe)₃, 2 h Raumtemp., iii. aq. HCl.

Die Suzuki-Kupplung der Boronsäuren **38a**, **38c** und **38d** mit 2,6-Dibrompyridin (**39**) wurde in 1,2-Dimethoxyethan/Wasser (4 : 1), mit Bariumhydroxid als Base und Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator durchgeführt. Diese Reaktionsbedingungen wurden gewählt, da sie sich für viele Suzuki-Reaktionen bewährt haben. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte im Fall der Kupplung mit der Boronsäure **38a** 66 % 2,6-Bis[4-(hex-5-enyloxy)-phenyl]-pyridin (**40a**) erhalten werden. Im Falle der Boronsäure **38c** konnte ebenfalls das gewünschte Produkt **40c** isoliert werden. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum

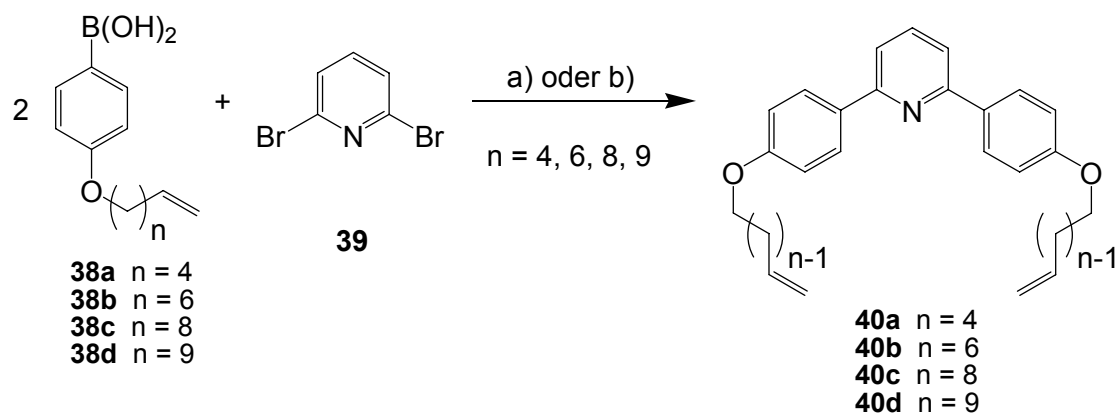
konnte allerdings eine Isomerisierung von bis zu 44 % der endständigen Doppelbindung beobachtet werden. Die Protonen der endständigen Doppelbindung liefern charakteristische Signale bei ~ 5.0 ppm für die $=\text{CH}_2$ -Gruppe und ~ 5.8 ppm für die $=\text{CH}$ -Gruppe. Kommt es zu einer Isomerisierung der Doppelbindung in der Kette, so erscheint ein Signal bei ~ 5.4 ppm. Die Verbindungen lassen sich säulenchromatographisch leider nicht voneinander trennen.

Es ist bekannt, dass es zu einer Isomerisierung von Doppelbindungen kommt, wenn reaktive Palladium-Katalysatoren eingesetzt werden.^[73] Zunächst wurde vermutet, dass die Isomerisierung durch die Suzuki-Kupplung und den dabei verwendeten Palladium-Katalysator zustande gekommen ist. Da die Isomerisierung aber auch schon bei anderen Reaktionen aufgetreten ist,^[72, 74] und auch bei diesen Reaktionen 9-Decen-1-ol (**36c**) verwendet wurde, wurde ein $^1\text{H-NMR}$ der käuflich erworbenen Verbindung angefertigt. Daraus ist erkennbar, dass bereits hier etwa 12 % der Doppelbindungen isomerisiert sind. Auch bei den damit veretherten Bromphenolen **37c** und den daraus synthetisierten Phenylboronsäuren **38c** lässt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren erkennen, dass ein geringer Anteil der terminalen Doppelbindungen isomerisiert ist. Der hohe Anteil an isomerisierter Doppelbindung im Fall der Suzuki-Kupplung von 2,6-Dibrompyridin (**39**) und der Boronsäure **38c** zum Kupplungsprodukt **40c** lässt sich dadurch allerdings nicht erklären. Hier muss es tatsächlich zu einer palladium-katalysierten Isomerisierung der terminalen Doppelbindung zur thermodynamisch stabileren inneren Doppelbindung gekommen sein.

Bei der Suzuki-Kupplung zwischen der Boronsäure **38d** und 2,6-Dibrompyridin (**39**) wurde ein Gemisch aus einfach und doppelt gekuppeltem Produkt erhalten. Diese beiden Substanzen konnten auch durch mehrmalige säulenchromatographische Reinigung nicht voneinander getrennt werden. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein Verhältnis von 23 % einfach und 47 % doppelt gekuppelter Verbindung ermittelt werden.

Aufgrund der Schwierigkeiten, die sich bei diesen Kupplungsreaktionen ergeben haben, wurden für die Suzuki-Kupplung mit der Boronsäure **38b** andere Reaktionsbedingungen gewählt. Als Base wurde eine 2 M Natrium-carbonat-Lösung verwendet, und als Lösungsmittel diente Benzol. Diese Reaktionsbedingungen wurden ebenfalls für eine literaturbekannte Suzuki-Kupplung mit 2,6-Dibrompyridin (**39**) angewendet.^[75] Als Phenylboronsäure wurde 4-(Decyloxy)-phenylboronsäure eingesetzt. Die in dieser Arbeit genutzte Boronsäure **38b** enthält eine Oct-7-enyloxy-Kette. Die Kette ist also lediglich um zwei Kohlenstoffatome kürzer und beinhaltet eine Doppelbindung. In der Literatur ist eine Ausbeute von 76 % für diese Kupplung angegeben. Unter Verwendung gleicher Reaktionsbedingungen konnte das Produkt **40b** nur in 16 %

Ausbeute erhalten werden. Zusätzlich konnten 46 % einfach umgesetztes Produkt **40b'** erhalten werden.



Boronsäure	n	Bedingungen	Produkt	Ausbeute	Bemerkung
38a	4	a)	40a	66 %	
38b	6	b)	40b	16 %	46 % einfach gekuppeltes Produkt 40b' , trennbar
38c	8	a)	40c	60 %	Isomerisierung der DB
38d	9	a)	40d	47 %	23 % einfach gekuppeltes Produkt, nicht trennbar

Abbildung 3.27: Suzuki-Kupplung zwischen den Alkenyloxyphenylboronsäuren **38a-d** und 2,6-Dibrompyridin (**39**) zu den Kupplungsprodukten **40a-d**: a) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, DME/ H_2O (4 : 1), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 12 - 18 h Rückfluss; b) 2 M aq. Na_2CO_3 -Lösung, Benzol, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 16 h Rückfluss.

Lediglich das Kupplungsprodukt **40a** mit den Hexenyloxy-Ketten konnte mit guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden. Diese Verbindung wurde für die Ringschlussmetathese eingesetzt. Dabei wurde 2,6-Bis[4-(hex-5-enyloxy)-phenyl]-pyridin (**40a**) zusammen mit Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) in trockenem Dichlormethan bei Raumtemperatur gerührt. Der Reaktionsfortschritt wurde mittels ESI-MS untersucht. Allerdings konnte auch nach sieben Tagen Reaktionsdauer kein Umsatz zum gewünschten Makrocyclus **41a** festgestellt werden.

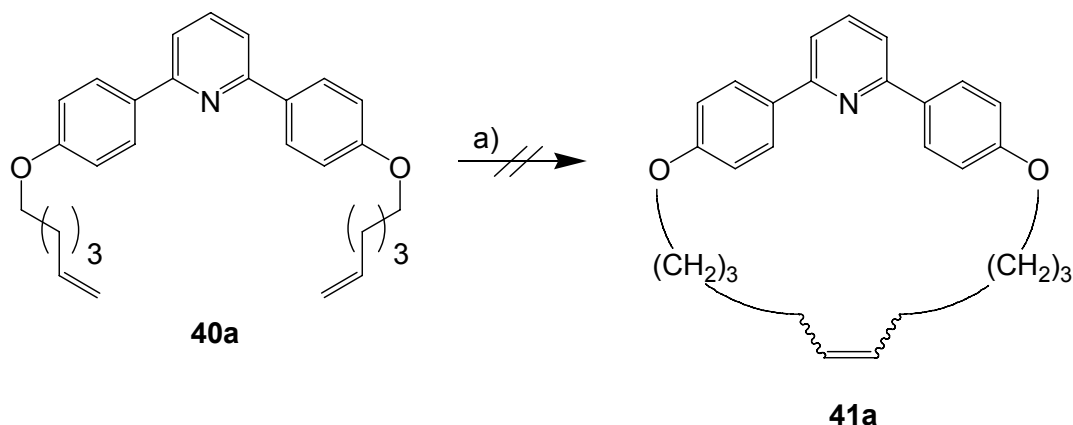


Abbildung 3.28: Ringschlussmetathese von 2,6-Bis[4-(hex-5-enyloxy)-phenyl]-pyridin (**40a**) zum Makrocyclus **41a**: a) $c = 1$ mM, Grubbs-I-Katalysator, CH_2Cl_2 , 7 d Raumtemp.

Die Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundkörper lassen sich ebenfalls über eine alternative Syntheseroute aufbauen. Dieser Syntheseweg führt über 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (**45**). Aus der Literatur ist bekannt, dass sich Ether mit Bortribromid spalten lassen.^[76] Dabei entstehen zunächst Orthoborsäureester und Alkylbromide, nach Hydrolyse der Borsäureester erhält man den entsprechenden Alkohol und Borsäure. Benton und Dillon stellten fest, dass die Spaltung aller Phenylether zu den entsprechenden Phenolen und Alkylbromiden führt.^[76] Behandelt man 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (**45**) mit Bortribromid, sollte daraus 2,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-pyridin (**46**) entstehen. In dieser Verbindung stehen die Hydroxygruppen für eine anschließende Veretherung mit Alkenyl-Ketten zur Verfügung. Die erhaltenen 2,6-Bis(4-alkenyloxyphenyl)-pyridine **40c+d** können dann, wie oben angestrebt, mittels einer Ringschlussmetathese zu den Makrocyclen **41c+d** geschlossen werden.

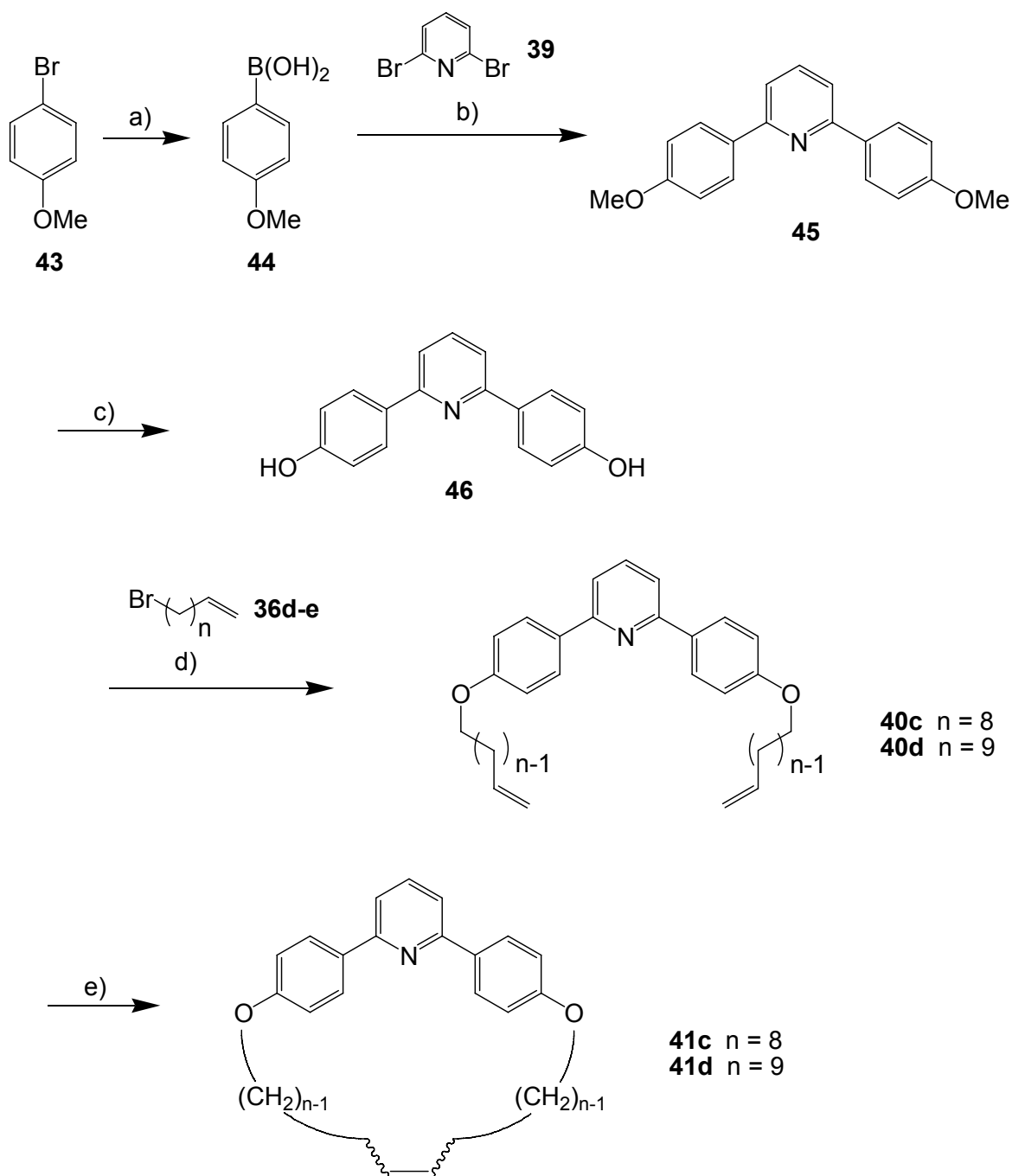


Abbildung 3.29: Syntheseübersicht zur Darstellung der 2,6-Diphenylpyridin-Makrocyclen **41**: a) Darstellung der Boronsäure, b) Suzuki-Kupplung, c) Etherspaltung, d) Williamson-Ethersynthese, e) Ringschlussmetathese.

Für die Synthese wurde zunächst 4-Bromanisol (**43**) in 4-Methoxyphenylboronsäure (**44**) überführt. Nach einer literaturbekannten Synthese^[77] konnte die Boronsäure **44** in einer Ausbeute von 56 % dargestellt werden. Erstaunlicherweise wurde hier nicht die Bildung von Dimeren oder Trimeren beobachtet.

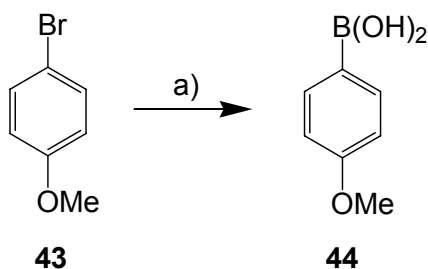


Abbildung 3.30: Darstellung der 4-Methoxyphenylboronsäure (**44**) aus 4-Bromanisol (**43**): a) i. *n*-BuLi, THF, 3 h -78 °C, ii. B(OMe)₃, 20 h Raumtemp., iii. aq. HCl, 56 %.

Die anschließende Suzuki-Kupplung von 2,6-Dibrompyridin (**39**) mit 4-Methoxyphenylboronsäure (**44**) zu 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (**45**) konnte ebenfalls mit sehr guten Ergebnissen durchgeführt werden. Bei dieser Reaktion wurde, wie in der Literatur beschrieben, gesättigte, wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung als Base, Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) als Katalysator und ein Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Ethanol im Verhältnis 5 : 3 verwendet.^[78]

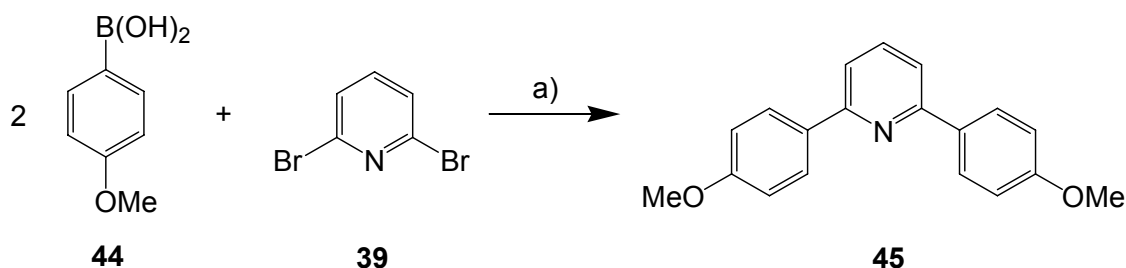


Abbildung 3.31: Suzuki-Kupplung zwischen 4-Methoxyphenylboronsäure (**44**) und 2,6-Dibrompyridin (**39**) zu 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (**45**): a) ges., aq. NaHCO₃-Lösung, Pd(PPh₃)₄, Toluol/EtOH (5 : 3), 14 h Rückfluss, 96 %.

Für die Etherspaltung mit Bortribromid wurde 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (**45**) in trockenem Dichlormethan gelöst und eine 1 M Lösung aus Bortribromid in Dichlormethan bei 0 °C langsam zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde mit Eiswasser hydrolysiert und das Rohprodukt anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Die Analytik zeigte, dass nicht die gewünschte Verbindung 2,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-pyridin (**45**) entstanden ist, sondern eine unsymmetrische Verbindung. Die analytischen Daten aus NMR- und IR-Spektroskopie wiesen auf 5-Hydroxy-2-[6-(4-hydroxyphenyl)-pyridin-2-yl]-phenylboronsäure (**47**) hin. Mit Hilfe der massenspektrometrischen Daten (EI, CI, MALDI) konnte leider keine Aussage getroffen werden, ob es sich tatsächlich um diese Verbindung

handelt, da weder ein Molekülpeak noch Fragmentensignale dieser Verbindung gefunden werden konnten.

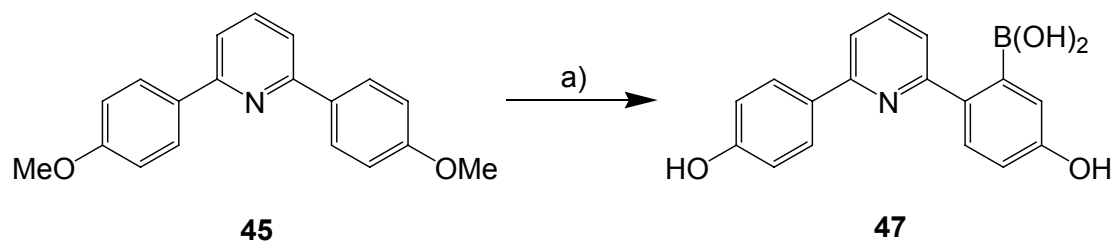
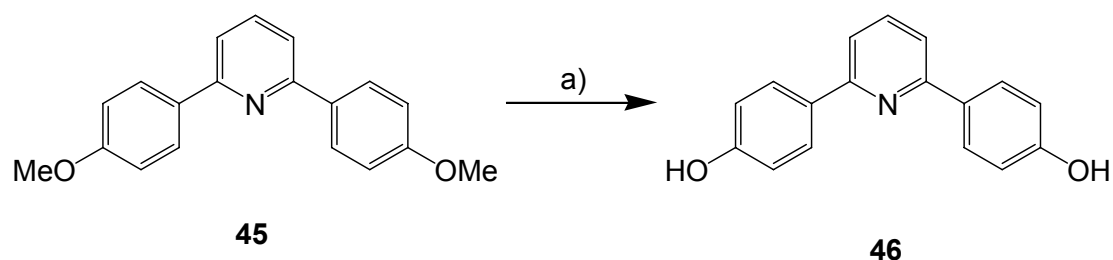


Abbildung 3.32: Vermutlich entstandene Verbindung **47** bei der Etherspaltung von 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (**45**) mit Bortribromid: a) BBr_3 , CH_2Cl_2 , $0\text{ }^\circ\text{C}$, dann 1 h Raumtemp.

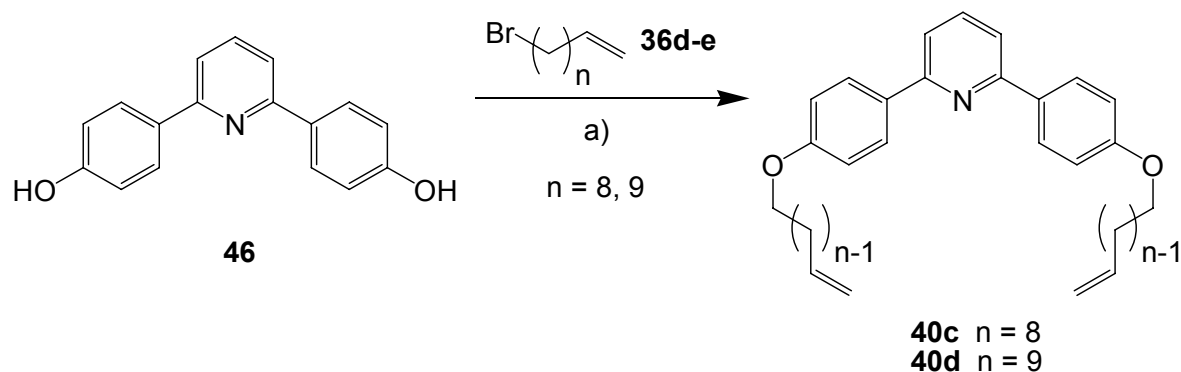
Die Etherspaltung wurde anschließend in verschiedenen Lösungsmitteln bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Durch DC-Kontrolle war erkennbar, dass sich bei diesen Versuchen neben der gewünschten Verbindung **46** auch das obige Produkt **47** gebildet hat. Beide Verbindungen ließen sich säulenchromatographisch nicht voneinander trennen. Lediglich die Reaktion in trockenem Benzol führte ausschließlich zum gewünschten Produkt **46**.



Lösungsmittel	Zugabe- temperatur	Reaktions- dauer	Reaktions- temperatur	47	46	Ausbeute
CH_2Cl_2	$0\text{ }^\circ\text{C}$	1 h	Raumtemp.	X		65 %
CH_2Cl_2	$-70\text{ }^\circ\text{C}$	3 h	$-70\text{ }^\circ\text{C}$	X	X	n. b.
CH_2Cl_2	Raumtemp.	2 h	Rückfluss	X	X	n. b.
Benzol	Raumtemp.	2 h	Rückfluss		X	97 %

Abbildung 3.33: Etherspaltung von 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (**45**) mit Bortribromid: a) Reaktionsbedingungen siehe Tabelle, n. b. = nicht bestimmt.

Die folgende Veretherung der phenolischen Hydroxyfunktionen in der Verbindung **46** wurde nach Williamson durchgeführt. 10-Bromdec-1-en (**36e**) und 11-Bromundec-1-en (**36d**) wurden als terminale Bromalkene eingesetzt, da die anschließende Ringschlussmetathese mit diesen Kettenlängen am erfolgreichsten erschien. Die zweifach verethereten Produkte **40c** und **40d** konnten in Ausbeuten von 72 bzw. 61 % erhalten werden.



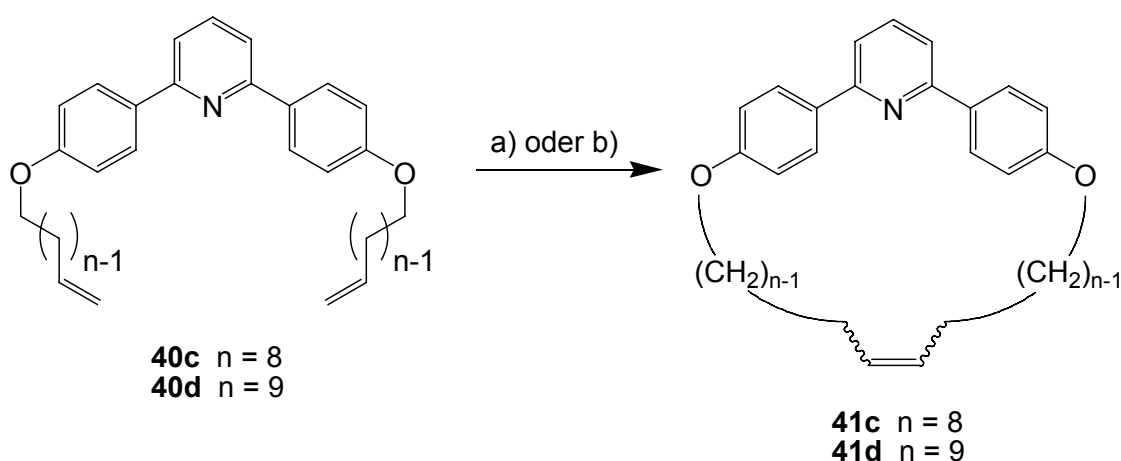
Alkenol	n	Produkt	Ausbeute
10-Bromdec-1-en (36e)	8	40c	72 %
11-Bromundec-1-en (36d)	9	40d	61 %

Abbildung 3.34: Williamson-Ethersynthese von 2,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-pyridin (**46**) mit terminalen Bromalkenen **36d+e**: a) K_2CO_3 , NaI, Ethylmethylketon, 18 h Rückfluss.

Beide Verbindungen **40c** und **40d** wurden für die Ringschlussmetathese zu den Makrocyclen **41c** und **41d** eingesetzt. Die Reaktionen wurden in trockenem Dichlormethan mit Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) durchgeführt. Die Lösungen wurden jeweils mehrere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Jeden Tag wurde der Reaktionsfortschritt mittels MALDI-MS untersucht. Da nach drei Tagen noch kein vollständiger Umsatz zu beobachten war, wurde weiterer Katalysator hinzugefügt und die Lösungen wurden vier weitere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Im Fall von 2,6-Bis[4-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-pyridin (**40c**) war auch nach sieben Tagen kein vollständiger Umsatz beobachtbar. Die Reaktionslösung wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert, um Katalysatorreste abzutrennen. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde in trockenem Dichlormethan gelöst und mit frischem Grubbs-I-Katalysator versetzt. Nach sieben Tagen Rühren bei Raumtemperatur war noch immer kein kompletter Umsatz zum Makrocyclen **41c** zu beobachten. Die offenkettige und die cyclisierte Verbindung ließen sich

säulenchromatographisch nicht voneinander trennen. Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte ein Verhältnis von Edukt zu Produkt von 1 : 1.5 berechnet werden. Auch die analog durchgeführte Reaktion von 2,6-Bis[4-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-pyridin (**40c**) mit [1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylen]-dichlor-(*o*-isopropoxyphenylmethyl)-ruthenium (Hoveyda-Grubbs-Katalysator 2. Generation) zeigte nach zehn Tagen keinen vollständigen Ringschluss. Auch hier wurden die Katalysatorreste durch Filtration über basisches Aluminiumoxid entfernt und die Substanz erneut mit frischem Katalysator versetzt. Zusätzlich wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Reaktionslösung geleitet, um evtl. gelöstes Ethen aus der Lösung auszutreiben. Nach einer Gesamtreaktionszeit von drei Wochen wurde die Reaktionsmischung aufgearbeitet. Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ein Verhältnis von Edukt zu Produkt von 3 : 2 berechnet werden.

Bei der Ringschlussmetathese von 2,6-Bis[4-(undec-10-enyloxy)-phenyl]-pyridin (**40d**) mit Grubbs-I-Katalysator ergab sich das Produkt 4,25-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,6)-pyridinacyclopentacosaphan-14-en (**41d**) in 59 % Ausbeute.



Edukt	n	Reaktions- bedingungen	Reaktions- zeit	Produkt	Ausbeute
40c	8	a)	7 d + 7 d	41c	10 % verunreinigt mit Edukt
40c	8	b)	10 d + 11 d	41c	57 % verunreinigt mit Edukt
40d	9	a)	7 d	41d	59 %

Abbildung 3.35: Ringschlussmetathese der Verbindungen **40c+d** zu den Makrocyclen **41c+d**: a) $c = 1$ mM, Grubbs-I-Katalysator, CH_2Cl_2 , 7 d Raumtemp.; b) $c = 1$ mM, Hoveyda-Grubbs-Katalysator 2. Generation, CH_2Cl_2 , 10 d Raumtemp.

3.2.4. Synthese des Makrocyclus mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-pyridin-Grundgerüst

Die Darstellung der Makrocyclen mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-pyridin-Grundkörper verlief über eine konvergente Synthesestrategie. Hierfür musste zunächst Resorcin (**48**) über drei Stufen mit einem terminalen Alkenol in geeigneter Weise derivatisiert werden. Als zweiter Baustein wurde 2,6-Bis(hydroxymethyl)-pyridin (**54**) aus 2,6-Pyridindicarbonsäure (**52**) über zwei Stufen dargestellt, und dieser anschließend mit zwei Resorcinmonoalkylethern **51** in einer Mitsunobu-Reaktion umgesetzt. Die endständigen Doppelbindungen wurden abschließend über eine Ringschlussmetathese miteinander verknüpft. Die Durchführung der einzelnen Syntheseschritte wird im Folgenden erläutert.

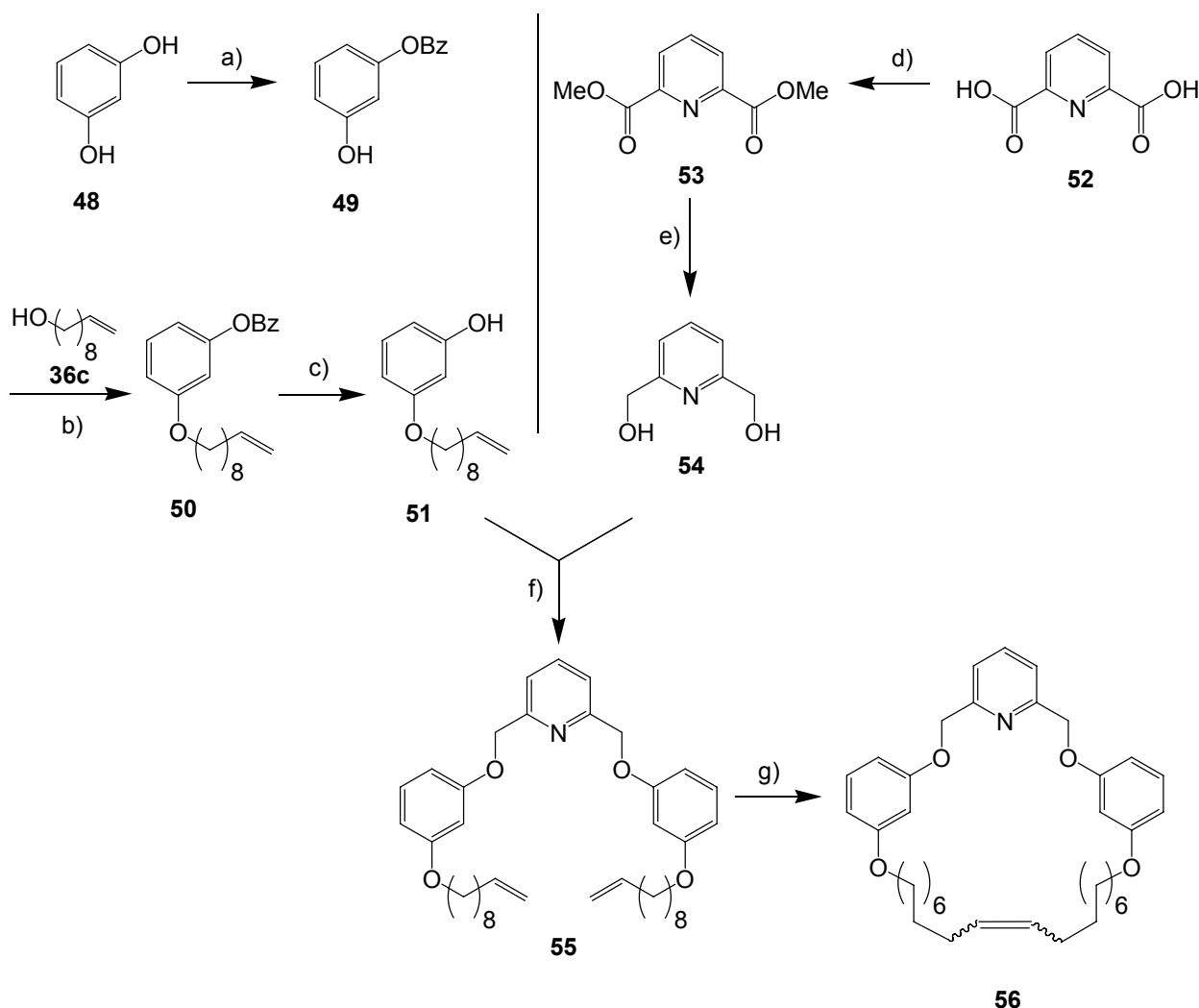


Abbildung 3.36: Syntheseübersicht zur Darstellung des Makrocyclus mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-pyridin-Gerüst **56**: a) Monobenzoylierung von Resorcin (**48**), b) Mitsunobu-Reaktion, c) Entschützen der Hydroxyfunktion, d) Veresterung, e) Reduktion, f) Mitsunobu-Reaktion, g) Ringschlussmetathese.

Die Synthese des Resorcinbausteins **51** verläuft über eine dreistufige Synthesesequenz. Hoarau und Pettus stellten fest, dass die Umsetzung nur einer Hydroxyfunktion im Resorcin (**48**), um ein unsymmetrisches Resorcinderivat zu erhalten, ein Problem darstellt.^[79] So wird zum Beispiel bei der Veretherung von Resorcin (**48**) mit Alkylhalogeniden das gewünschte monoveretherte Produkt nur in äußerst geringer Ausbeute erhalten,^[80] oder man muss Resorcin (**48**) mindestens im zehnfachen Überschuss einsetzen.^[81] Eine geeignetere Synthese zu Resorcinmonoalkylethern verläuft daher über eine von Boxhall et al. entwickelten Sequenz. Hierbei wird das monobenzoylgeschützte Resorcin (**49**) in einer Mitsunobu-Reaktion verethert und anschließend die Hydroxyfunktion durch Abspalten der Benzoylschutzgruppe wieder freigesetzt.^[82]

Resorcin (**48**) wurde nach einer literaturbekannten Synthesevorschrift in Resorcinmonobenzoat (**49**) überführt.^[83] Bredereck und Heckh beschäftigten sich mit der partiellen Benzoylierung von Di- und Trihydroxybenzolen und entwickelten eine Methode, die Produkte direkt aus der Reaktionslösung in reiner Form zu erhalten. Dies ist möglich, wenn der *pH*-Wert der Lösung so gewählt wurde, dass das zu benzoylierende Phenol als Phenolat vorliegt. Für die Wahl des Lösungsmittels ist entscheidend, dass das Edukt im Lösungsmittel gelöst ist und im Fall der partiellen Benzoylierung die partiell benzoylierten Verbindungen darin unlöslich sind und kristallin ausfallen.^[83] Die partielle Benzoylierung von Resorcin (**48**) wurde in Wasser durchgeführt, wobei mit 10 proz. Natronlauge ein *pH*-Wert von 8 eingestellt wurde und durch gleichzeitiges Eintropfen von Benzoylchlorid und 10 proz. Natronlauge dieser *pH*-Wert gehalten wurde. So konnte das monobenzoylierte Produkt **49**, analog zu der in der Literatur^[83] angegebenen Daten, in guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden.

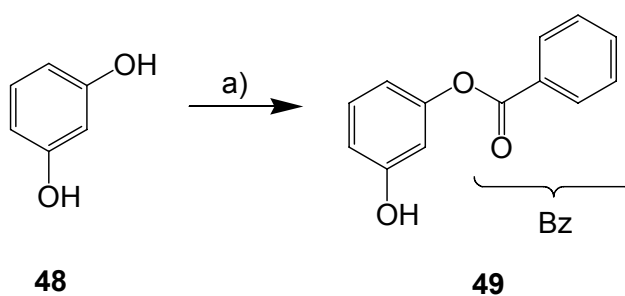


Abbildung 3.37: Partielle Benzoylierung von Resorcin (**48**): a) Benzoylchlorid, Wasser, 10 proz. aq. NaOH, *pH* = 8, 30 min Raumtemp., 85 %.

Die freie Hydroxyfunktion des Monobenzoats **49** wurde anschließend analog zu den von Boxhall angegebenen Reaktionsbedingungen in einer Mitsunobu-Reaktion mit 9-Decen-1-ol (**36c**) umgesetzt. Die Reaktion wurde mit Triphenylphosphin und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) in Tetrahydrofuran durchgeführt. Um entstandenes Triphenylphosphinoxid zu entfernen, wurde das Rohprodukt mit einer Mischung aus Diethylether und Hexan behandelt. Das Triphenylphosphinoxid konnte anschließend abfiltriert werden.

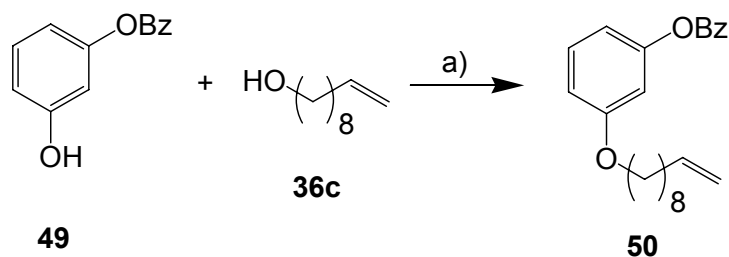


Abbildung 3.38: Mitsunobu-Veretherung der freien Hydroxyfunktion des partiell geschützten Resorcins **49** mit 9-Decen-1-ol (**36c**): a) PPh₃, Diisopropylazodicarboxylat (DIAD), THF, 15 min 0 °C, dann 18 h Raumtemp., 48 %.

Im nächsten Reaktionsschritt wurde die Benzoylschutzgruppe abgespalten und das monoveretherte Resorcin **51** erhalten. Der Ester **50** wurde mit 1 M wässriger Natronlauge in Ethanol verseift. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Verbindung **50** im Lösungsmittel musste mit der 15-fachen Menge Ethanol gearbeitet werden als für die anloge Reaktion von Boxhall^[82] angegeben war. Dennoch konnte 3-(Dec-9-enyloxy)-phenol (**51**) in sehr guter Ausbeute erhalten werden.

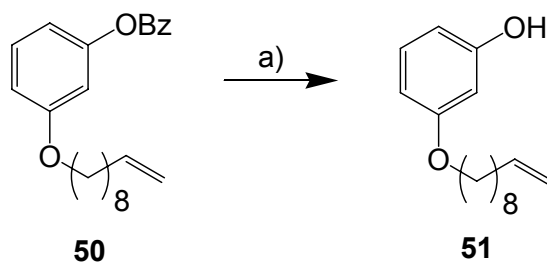


Abbildung 3.39: Entschützung des Benzoats **50** zu 3-(Dec-9-enyloxy)-phenol (**51**): a) 1 M aq. NaOH, Ethanol, 4 h Raumtemp., 87 %.

Der benötigte Dihydroxypyridin-Baustein **54** wurde aus 2,6-Pyridindicarbonsäure (**52**) erhalten. Bei der direkten Reduktion von 2,6-Pyridindicarbonsäure (**52**) mit Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether zum 2,6-Bis(hydroxymethyl-)pyridin (**54**) konnte das gewünschte Produkt nicht isoliert werden. Nach wasserfreier Aufarbeitung mit Natriumsulfat-Decahydrat konnte 95 % des Edukts **52** zurückerhalten werden. 2,6-Pyridindicarbonsäure (**52**) wurde deshalb zunächst mit Thionylchlorid versetzt und das intermediär entstandene Säurechlorid ohne Aufarbeitung mit Methanol in den 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester (**53**) überführt. Der Methylester **53** konnte anschließend durch Reduktion mit Natriumborhydrid in Ethanol zum entsprechenden Alkohol **54** umgewandelt werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von 2,6-Bis(hydroxymethyl-)pyridin (**54**) in organischen Lösungsmitteln musste nach der Aufarbeitung der Reaktionsmischung die wässrige Phase fünf Tage kontinuierlich mit Chloroform extrahiert werden, um das Produkt **54** zu erhalten.^[84]

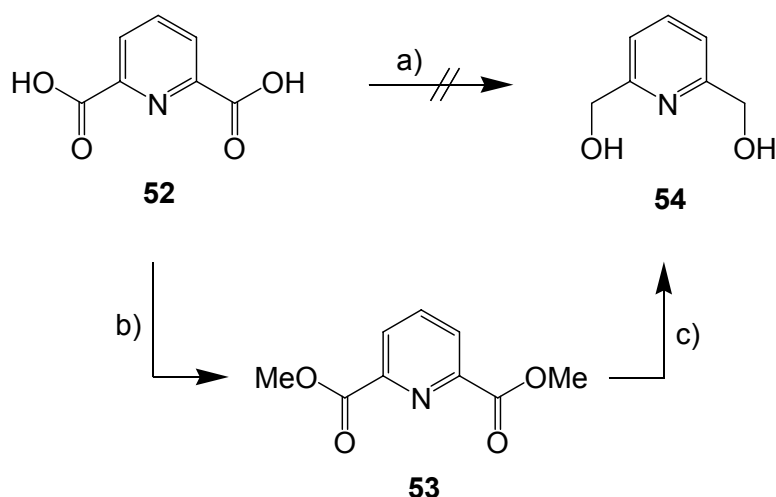


Abbildung 3.40: Synthese von 2,6-Bis(hydroxymethyl-)pyridin (**54**) aus 2,6-Pyridindicarbonsäure (**52**) über 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester (**53**) als Zwischenprodukt: a) LiAlH_4 , Et_2O , 3 d Raumtemp.; b) i. SOCl_2 , 24 h Raumtemp., ii. MeOH , $0\text{ }^\circ\text{C}$, dann 2 h Rückfluss, 98 %; c) NaBH_4 , EtOH , 1 h $0\text{ }^\circ\text{C}$, dann 3 h Raumtemp., dann 10 h Rückfluss, 75 %.

2,6-Bis(hydroxymethyl-)pyridin (**54**) und zwei Äquivalente des oben dargestellten Resorcinbausteins **51** wurden daraufhin miteinander in einer Mitsunobu-Reaktion umgesetzt. Die Reaktion wurde analog zu den zuvor erwähnten Reaktionsbedingungen mit Triphenylphosphin und Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) durchgeführt. Das Produkt **55** konnte in einer Ausbeute von 19 % dargestellt werden.

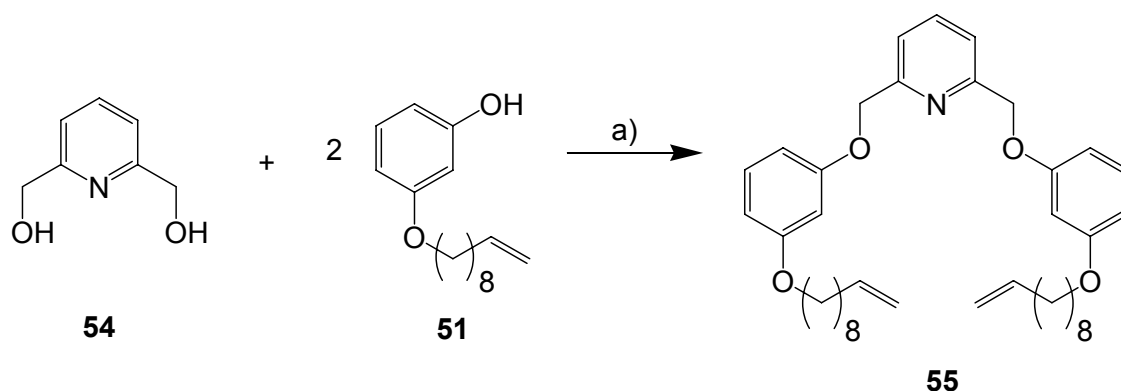


Abbildung 3.41: Mitsunobu-Reaktion von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-pyridin (**54**) und 3-(Dec-9-enyloxy)-phenol (**51**) zu 2,6-Bis-[3-(dec-9-enyloxy)-phenoxy]methylpyridin (**55**): a) PPh_3 , Diisopropylazodicarboxylat (DIAD), THF, 15 min 0 °C, dann 20 h Raumtemp., 19 %.

Die endständigen Doppelbindungen des Makrocyclenvorläufers **55** wurden im nächsten Reaktionsschritt durch eine Ringschlussmetathese miteinander verknüpft. Hierzu wurde **55** in trockenem Dichlormethan und Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionskontrolle mittels MALDI-MS zeigte, dass noch nicht umgesetztes Edukt **55** vorhanden war, deshalb wurden eine kleine Menge zusätzlicher Grubbs-I-Katalysator zugefügt, und die Reaktionsmischung wurde nochmals einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Der Makrocyclus **56** konnte mit 69 % Ausbeute erhalten werden.

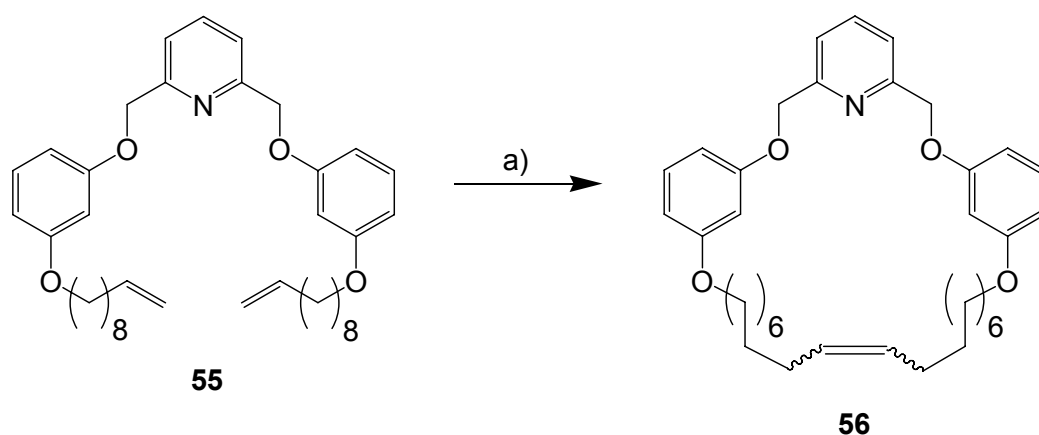


Abbildung 3.42: Ringschlussmetathese von 2,6-Bis-[3-(dec-9-enyloxy)-phenoxy]methylpyridin (**55**) zu 2,6,8,27-Tetraoxa-1,7(1,3)-dibenzena-4(2,6)-pyridina-cycloheptacosaphan-17-en (**56**): a) $c = 1 \text{ mM}$, Grubbs-I-Katalysator, CH_2Cl_2 , 2 d Raumtemp., 69 %.

3.2.5. Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-pyridin-Grundgerüst

Die Darstellung der Makrocyclen mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-pyridin-Grundgerüst **64** verlief über eine fünfstufige Syntheseroute. Hierfür wurden zunächst drei verschiedene 1, ω -Dibromalkane **58a-c** mit 4-Hydroxybenzaldehyd (**57**) in einer Williamson-Ethersynthese umgesetzt. Die Aldehydfunktion wurde im anschließenden Schritt zum Alkohol reduziert. Als zweiter Baustein wurde 2,6-Bis(bromomethyl)-4-methoxypyridin (**63**) aus 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (**61**) über zwei Stufen dargestellt. Dieser wurde anschließend mit den Alkoholkomponenten **60a-c** in einer Williamson-Ethersynthese zu den Makrocyclen **64a-c** umgesetzt.

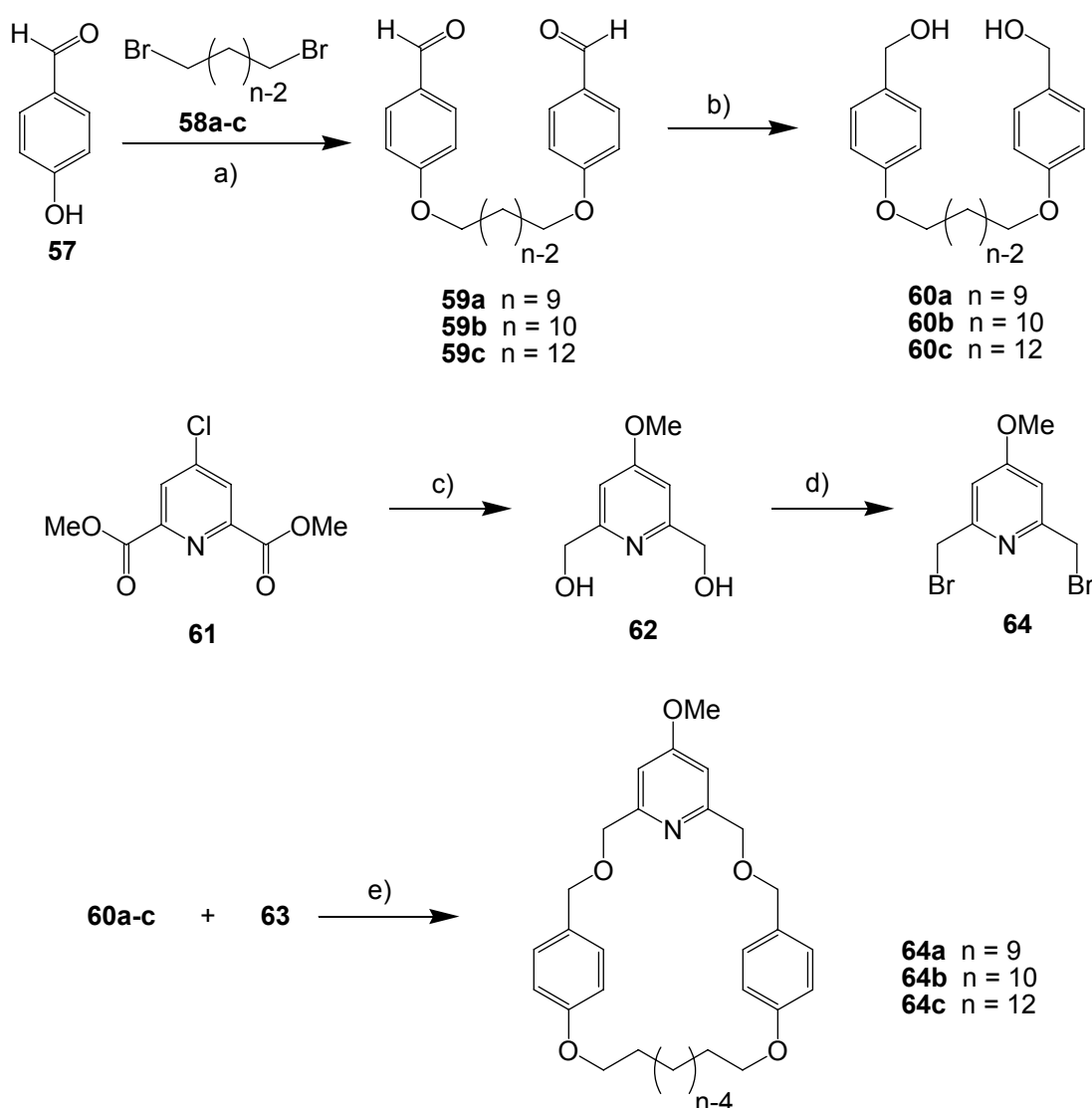
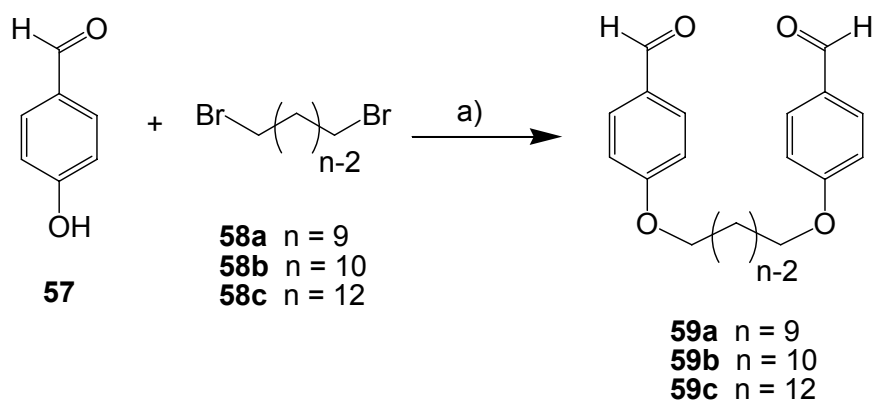


Abbildung 3.43: Syntheseübersicht zur Darstellung der 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-pyridin-Makrocyclen **64a-c**: a) Williamson-Ethersynthese, b) Reduktion, c) *ipso*-Substitution am Aromaten, anschließend Reduktion der Estergruppen, d) nucleophile Substitution, e) Williamson-Ethersynthese.

Die Synthese eines Makrocyclus mit dieser Grundstruktur ist literaturbekannt. Leigh et al. verwenden diesen Makrocyclus für die Synthese von Catenanen^[85] und Rotaxanen mit isopropylsubstituierten Triphenylmethylstoppern.^[86] Der in der Literatur beschriebene Makrocyclus enthält eine Decamethylen-Kette, besitzt aber keine Methoxy-Gruppe am Pyridinring. Von diesem Makrocyclus ist bekannt, dass er nicht über die Triphenylmethylstopper das Rotaxan verlassen kann. Analog zu dieser Synthesevorschrift sollten die Makrocyclen **64a-c** dargestellt werden. Neben einem Ring mit der gleichen Ringgröße wie in der Literatur beschrieben, sollte auch ein kleinerer und ein größerer Ring synthetisiert werden. Durch die Auswahl verschiedener Ringgrößen und durch die zusätzliche Verwendung von Anthracen als Stoppereinheit schien die Rotaxanbildung im *slipping*-Prozess recht erfolgversprechend zu sein.

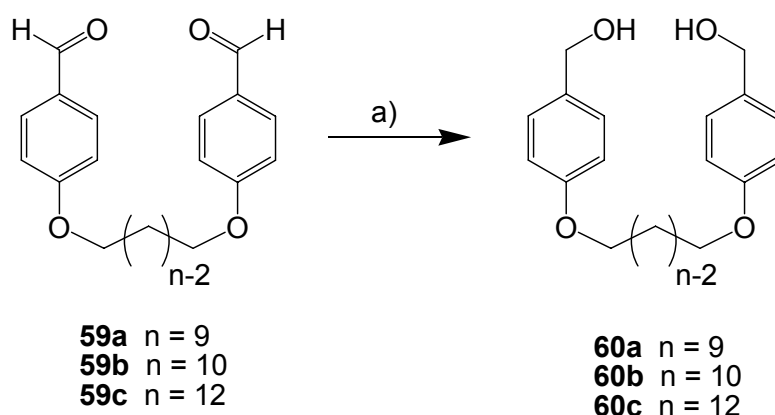
Zunächst wurden 1,9-Dibromnonan (**58a**), 1,10-Dibromdecan (**58b**) und 1,12-Dibromdodecan (**58c**) mit 4-Hydroxybenzaldehyd (**57**) in einer Williamson-Ethersynthese zu den entsprechenden 1, ω -Bis(4-formylphenoxy)-alkanen **59a-c** umgesetzt. Die zweifache Veretherung mit Kaliumcarbonat als Base, einer katalytischen Menge Natriumiodid und Ethylmethylketon als Lösungsmittel lieferte die Produkte **59a-c** in guter Ausbeute von 72 - 81%.



1, ω -Dibromalkane	n	Produkt	Ausbeute
1,9-Dibromnonan (58a)	9	59a	72 %
1,10-Dibromdecan (58b)	10	59b	73 %
1,12-Dibromdodecan (58c)	12	59c	81 %

Abbildung 3.44: Synthese der 1, ω -Bis(4-formylphenoxy)-alkane **59a-c** aus 4-Hydroxybenzaldehyd (**57**) und 1, ω -Dibromalkanen **58a-c**: a) K₂CO₃, NaI, Ethylmethylketon, 18-20 h Rückfluss.

Im Anschluss an die Ethersynthese wurden die Aldehydfunktionen mit Natriumborhydrid in einem Lösungsmittelgemisch aus Chloroform und Methanol zu den Alkoholen reduziert. Die Reaktion der 1, ω -Bis(4-formylphenoxy)-alkane **59a-c** zu den 1, ω -Bis[(4-hydroxymethyl)phenoxy]-alkanen **60a-c** verlief mit Ausbeuten zwischen 41 - 71%. Da sich die Alkohole **60a-c** in organischen Lösungsmitteln recht schlecht lösten, musste deutlich mehr Lösungsmittel zur Extraktion verwendet werden, als in der Literatur angegeben war.^[85] Hierdurch lässt sich vermutlich auch die niedrige Ausbeute von 41 % im Fall der Reduktion zu 1,12-Bis[(4-hydroxymethyl)phenoxy]-dodecan **60c** erklären. Im Gegensatz dazu konnten die Alkohole **60a+b** in deutlich besseren Ausbeuten von 62 bzw. 71 % erhalten werden, da die wässrigen Phasen bei diesen Versuchen häufiger mit Dichlormethan extrahiert wurden.



Dialdehyd	n	Dialkohol	Ausbeute
59a	9	60a	62 %
59b	10	60b	71 %
59c	12	60c	41 %

Abbildung 3.45: Reduktion der 1, ω -Bis(4-formylphenoxy)-alkane **59a-c** zu den 1, ω -Bis[(4-hydroxymethyl)phenoxy]-alkanen **60a-c**: a) NaBH_4 , CHCl_3 , MeOH , 4 h, Rückfluss.

Der benötigte Pyridin-Baustein **63** konnte über eine zweistufige Syntheseroute erhalten werden. Zunächst wurde 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (**62**) nach einer literaturbekannten Vorschrift von Lünig und Baumstark aus 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester (**61**) dargestellt.^[87] Der Diester **61** wurde mit Natriummethanolat-Lösung versetzt und der entstandene 4-methoxysubstituierte Diester **61a** ohne Isolierung mit Natriumborhydrid zum Dialkohol **62**

reduziert. Da 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (**62**) eine sehr gute Löslichkeit in Wasser besitzt, konnte das Produkt nur durch mehrtägiges Extrahieren mit Chloroform am Perforator in die organische Phase überführt werden.

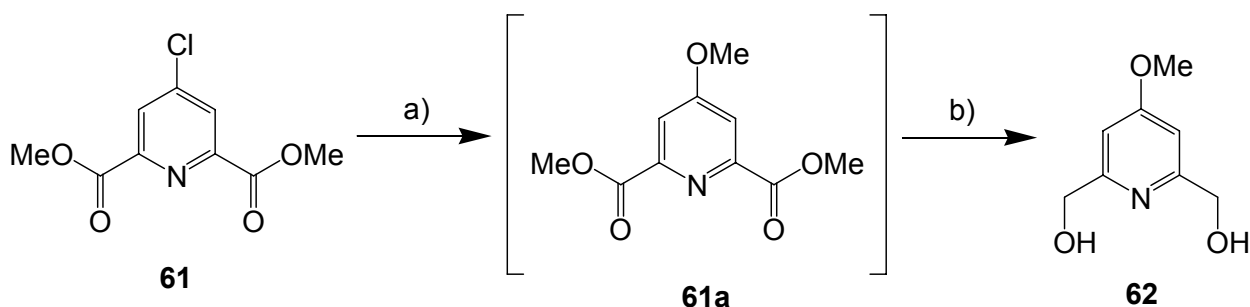


Abbildung 3.46: Synthese von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (**62**) aus 4-Chlorpyridin-2,6-dimethyl ester (**61**): a) Na, MeOH, 3 h Rückfluss; b) NaBH₄, 15 min 0 °C, dann 1.5 h Raumtemp., dann 16 h Rückfluss, 35 %.

Anschließend wurde der Dialkohol **62** in 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**63**) überführt. Die Reaktion wurde nach einer Vorschrift von Vögtle, Brodesser und Nieger durchgeführt.^[88] 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (**62**) wurde in Chloroform mit Phosphortribromid versetzt und ergab das Dibromid **63** in einer Ausbeute von 58 %. Die farblosen Nadeln waren leicht haut- und tränenreizend.

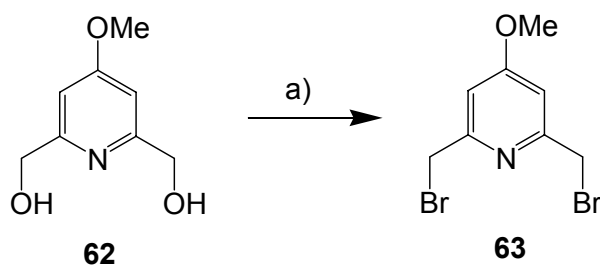


Abbildung 3.47: Reaktion von 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (**62**) zu 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**63**): a) PBr₃, CHCl₃, -10 °C, dann 2 h Rückfluss, 58 %.

Die Synthese der Makrocyclen aus dem Dibromid **63** und den verschiedenen Dialkoholen **60a-c** sollte mittels einer Williamson-Ethersynthese durchgeführt werden. Fuller und Leigh publizierten, dass durch achtzehnstündiges Erhitzen einer Lösung des Dibromids und des Dialkohols in trockenem Tetrahydrofuran unter Zusatz von Natriumhydrid der Makrocyclus in einer Ausbeute von 60 % erhalten werden kann.^[85]

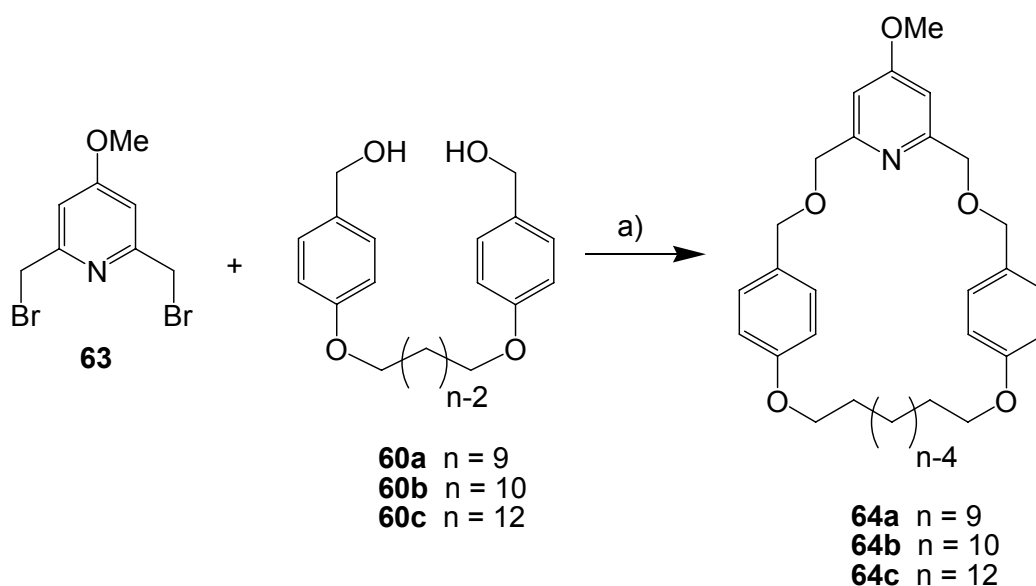


Abbildung 3.48: Synthese der Makrocyclen **64a-c** aus 2,6-Bis(bromomethyl)-4-methoxypyridin (**63**) und den 1,ω-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-alkanen **60a-c**: a) Reaktionsbedingungen siehe Tabellen 3.4 und 3.5.

Die Makrocyclensynthese mit 2,6-Bis(bromomethyl)-4-methoxypyridin (**63**) und den Dialkoholen **60b+c** wurde analog zu diesen Reaktionsbedingungen durchgeführt, da Fuller und Leigh auf diesem Wege den Makrocyclus in erstaunlich hoher Ausbeute erhalten haben. Nach Durchführung der Versuch konnte das gewünschte Produkt allerdings nicht isoliert werden. Aus den Reaktionsmischungen wurden Proben für massenspektrometrische Untersuchungen entnommen. Aus den Spektren war ersichtlich, dass das Dibromid **63** reagiert haben musste, allerdings konnte kein Signal gefunden werden, das dem Produkt **64b** oder **64c** zugeordnet werden konnte. Nach Aufarbeitung der Reaktionsansätze konnte lediglich eine zähe, braune Substanz erhalten werden. Vermutlich hat hier eine Polymerisation stattgefunden.

Um einen gezielten Ringschluss aus nur zwei Einzelkomponenten zu erreichen, lag es nahe, sich hinsichtlich der Reaktionsdurchführung und Konzentration der Reaktionspartner in der Lösung Gedanken zu machen. Für eine solche Cyclisierung scheint die Anwendung des Verdünnungsprinzips sinnvoll. Vögtle fasste 1972 die Methoden und Varianten von Reaktionen nach dem Verdünnungsprinzip zusammen.^[89] Es beruht darauf, dass die Wahrscheinlichkeit, dass die Enden eines Moleküls zueinander finden (intramolekulare Reaktion) unabhängig von der Konzentration der Moleküle ist. Die Wahrscheinlichkeit, dass zwei verschiedene Moleküle aufeinander treffen (intermolekulare Reaktion), nimmt jedoch mit der Verdünnung ab. Bei einer Reaktion mit zwei bifunktionellen Verbindungen, wie es in der obigen Cyclisierungsreaktion geplant ist, werden die Verknüpfungsstellen vermutlich nicht gleichzeitig, sondern nacheinander

in zwei Schritten gebildet (siehe Abbildung 3.49). Das bedeutet, dass der zweite Reaktionsschritt, die intramolekulare Reaktion zum Makrocyclus, wahrscheinlicher ist als eine Reaktion mit einem weiteren Molekül Dialkohol oder Dibromid, wenn die Konzentration der Komponenten geringer ist. Dies kann einerseits dadurch realisiert werden, dass eine verdünnte Lösung eines Reaktionspartners vorgelegt wird und eine Lösung der anderen Reaktionskomponente langsam und unter kräftigem Rühren hinzuge tropft wird, sodass die lokale Konzentration nicht zu hoch ist. Andererseits können Lösungen beider Reaktionspartner gleichzeitig synchron über einen längeren Zeitraum in das verwendete Lösungsmittel eingetropft werden, sodass immer nur eine sehr geringe Konzentration der Verbindungen in der Lösung vorhanden ist. Beide Varianten gehören zu den Verdünnungsprinzip-Reaktionen, wobei zusätzlich noch eine Grobeinteilung, je nach der Anzahl der zugetropften Komponenten vorgenommen werden kann. Variante 1 gehört demnach zu den Einkomponenten-Verdünnungsprinzip-Reaktionen und Variante 2 zu den Zweikomponenten-Verdünnungsprinzip-Reaktionen.

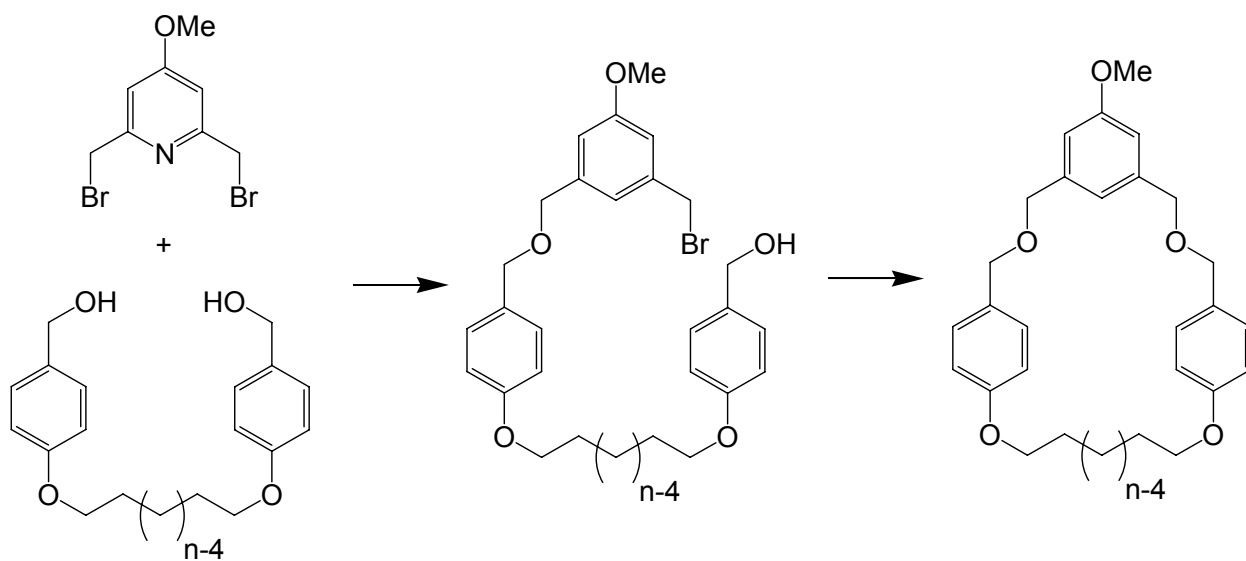


Abbildung 3.49: Zweistufiger Reaktionsablauf der Cyclisierung eines Dibromids mit einem Dialkohol.

Bei der literaturbekannten Cyclisierung betragen die Konzentrationen des Dialkohols bzw. des Dibromids 3.34 mmol/L.^[85] Hier kann nicht von einer hochverdünnten Lösung gesprochen werden. Die Makrocyclensynthese von 2,6-Bis(bromomethyl)-4-methoxypyridin (**63**) und den Dialkoholen **60b+c** wurde zunächst nach dem Einkomponenten-Verdünnungsprinzip in einer geringer konzentrierten Lösung durchgeführt als von Fuller und Leigh vorgeschlagen wurde. Für die Durchführung der Versuche wurde jeweils eine Lösung des betreffenden Dialkohols **60b**

bzw. **60c** in Tetrahydrofuran hergestellt, die eine Konzentration von 1.7 mmol/L enthielt. Die Alkohole wurden zunächst zusammen mit Natriumhydrid dreißig Minuten unter Rückfluss erhitzt. Zu der siedenden Mischung wurde eine Lösung des Dibromids **63** der gleichen Konzentration in Tetrahydrofuran über drei Stunden hinweg langsam zugetropft. Analog zu diesen Bedingungen wurde die Reaktion des Dialkohol **60a** mit dem Dibromid **63** in *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel durchgeführt, wobei hier die Konzentration der Lösung des Dialkohols 0.7 mmol/L betrug und die des Dibromids 1.1 mmol/L. Bei allen Reaktionsversuchen konnten jedoch keine Makrocyclen **64a-c** isoliert werden. Die DC-Kontrolle zeigte, dass die Edukte reagiert haben mussten, massenspektrometrisch konnte aber kein Produktsignal gefunden werden.

Tabelle 3.4: Reaktionsbedingungen der erfolglosen Makrocyclensynthese aus 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxy-pyridin (**63**) und den Dialkoholen **60a-c**.

Dialkohol	n	Makrocyclus	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
60b	10	64b	60b , 63 und NaH in THF, 18 h Rückfluss c = 3.3 mM	—
60c	12	64c	60c , 63 und NaH in THF, 18 h Rückfluss c = 3.3 mM	—
60a	9	64a	60a und NaH in DMF vorlegen, 63 in die siedende Lösung über 3 h zutropfen, dann 20 h Rückfluss c(Dialkohol) = 0.7 mM, c(Dibromid) = 1.1 mM	—
60b	10	64b	60b und NaH in THF vorlegen, 63 in die siedende Lösung über 3 h zutropfen, dann 16 h Rückfluss c(Dialkohol) = 1.7 mM, c(Dibromid) = 1.7 mM	—
60c	12	64c	60c und NaH in THF vorlegen, 63 in die siedende Lösung über 6 h zutropfen, dann 18 h Rückfluss c(Dialkohol) = 1.7 mM, c(Dibromid) = 1.7 mM	—

Die Reaktion der Alkohole **60a+b** mit 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**63**) wurde anschließend unter Zuhilfenahme einer Spritzenpumpe nach dem Zweikomponenten-Verdünnungsprinzip durchgeführt. Hierbei wurde Natriumhydrid in trockenem Tetrahydrofuran vorgelegt, und Lösungen der Alkohol- und der Halogenkomponente in Tetrahydrofuran gleichzeitig über mehrere Stunden hinweg zutropft. Zunächst wurde 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**63**) mit 1,10-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-decan (**60b**) umgesetzt. Die Mischung aus Natriumhydrid in Tetrahydrofuran wurde unter Rückfluss erhitzt und die beiden Komponenten über sechs Stunden hinweg zutropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung fünfzehn Stunden unter Rückfluss erhitzt. Da die Reagenzlösungen durch Gummisepten zutropft wurden, ist während des Zutropfens ein Teil des Lösungsmittels aus der Reaktionsmischung verdampft. Die Konzentration der Reaktionsmischung kann deshalb nicht genau angegeben werden. Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte der Makrocyclus **64b** in einer Ausbeute von 14 % erhalten werden. Zusätzlich wurde etwa 850 mg einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die als Weichmacher für Kunststoffe identifiziert werden konnte.

Bei der Reaktion von 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**63**) mit 1,9-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-nonan (**60a**) wurde die Natriumhydrid-THF-Mischung auf 60 °C erwärmt, während die beiden Reagenzlösungen über fünfzig Stunden hinweg zutropft wurden. Anschließend wurde der Ansatz zwanzig Stunden unter Rückfluss erhitzt. Obwohl die Reaktionslösung verdünnter war, da kaum Lösungsmittel verdampft ist und die Komponenten über einen längeren Zeitraum zutropft wurden als im ersten Cyclisierungsversuch, konnte der Makrocyclus **64a** nur in einer Ausbeute von 8 % erhalten werden.

Tabelle 3.5: Reaktionsbedingungen der erfolgreichen Makrocyclussynthese aus 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**63**) und den Dialkoholen **60a+b**.

Dialkohol	n	Makrocyclus	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
60a	9	64a	NaH in THF vorlegen, Lösungen aus 60a und 63 in die 60 °C warme Lösung über 50 h zutropfen, dann 20 h Rückfluss	8 %
60b	10	64b	NaH in THF vorlegen, Lösungen aus 60b und 63 in die siedende Lösung über 6 h zutropfen, dann 15 h Rückfluss	14 %

3.3. Untersuchungen zur Bildung der Rotaxane

Für die Synthese eines [2]Rotaxans stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung (siehe Kapitel 1.3). Im Rahmen dieser Arbeit wurde das *slipping*-Verfahren für die Rotaxanbildung bei Kombinationen aus zwei Achsen **32b** und **33** und drei verschiedenen Makrocyclen **41d**, **56** und **64b** angewendet. Durch die Verwendung verschiedenartiger Stoppereinheiten gibt es für die Makrocyclen unterschiedlich große Barrieren, über die sie hinweggleiten müssen. Hierdurch ergibt sich eine große Anzahl an Kombinationsmöglichkeiten für die *slipping*-Experimente. Zusätzlich wurde mit dem Makrocyclenvorläufer **55** die Bildung eines Rotaxans im *clipping*-Verfahren untersucht.

Zunächst war das erste Ziel, generell einen Synthesezugang zu einem [2]Rotaxan zu entwickeln. Als Achsen für die Rotaxansynthesen wurden die Systeme **32b** und **33** auf Aminohexansäurebasis verwendet. Die Achse **32b** enthält einen Anthracenyl- und einen Triphenylmethyl-Stopper, **33** dagegen enthält zwei Triphenylmethyl-Stopper. Sollten die Makrocyclen sich mit den beiden Verfahren auf die Achsen aufbringen und halten lassen, so sollte anschließend auch die Achse **25** auf Glutarsäurebasis für die Rotaxansynthese eingesetzt werden. Der Unterschied zwischen den beiden Achsensystemen besteht in der anderen Abfolge der Amidbindestelle in der linearen Rotaxankomponente und nicht bei den Stoppersystemen. Mit den aus dem *clipping*- und *slipping*-Prozess resultierenden Rotaxanen kann dann untersucht werden, inwiefern die Bindung des unprotonierten und des protonierten Makrocyclus und eine Pendelbewegung zwischen den beiden Bindestellen von der Struktur der Achsen abhängt.

3.3.1. Untersuchung zur Rotaxanbildung mit dem *clipping*-Verfahren

Der Makrocyclus **56** wurde über eine Ringschlussmetathese aus der offenen Verbindung **55** dargestellt. Bei dieser Reaktion bot es sich an, die Rotaxansynthese nach dem *clipping*-Verfahren durchzuführen. Hierfür wurde die Achse **32b** und der Makrocyclenvorläufer **55** in trockenem Dichlormethan gelöst und mit Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) zwei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Gemisch massenspektrometrisch mittels MALDI-MS untersucht. Aus dem Massenspektrum konnte entnommen werden, dass die Verbindung **55** noch nicht vollständig cyclisiert werden konnte, deshalb wurde eine kleine Menge des verwendeten Grubbs-I-Katalysators zugefügt und die Mischung einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die daraufhin durchgeführten

massenspektrometrischen Untersuchungen mit MALDI-MS und ESI-MS zeigten keinen Umsatz zum gewünschten Rotaxan **65**. Die Spektren zeigten, dass lediglich die Verbindung **55** zum Makrocyclus **56** umgesetzt wurde. Die Achse **32b** lag unverändert vor.

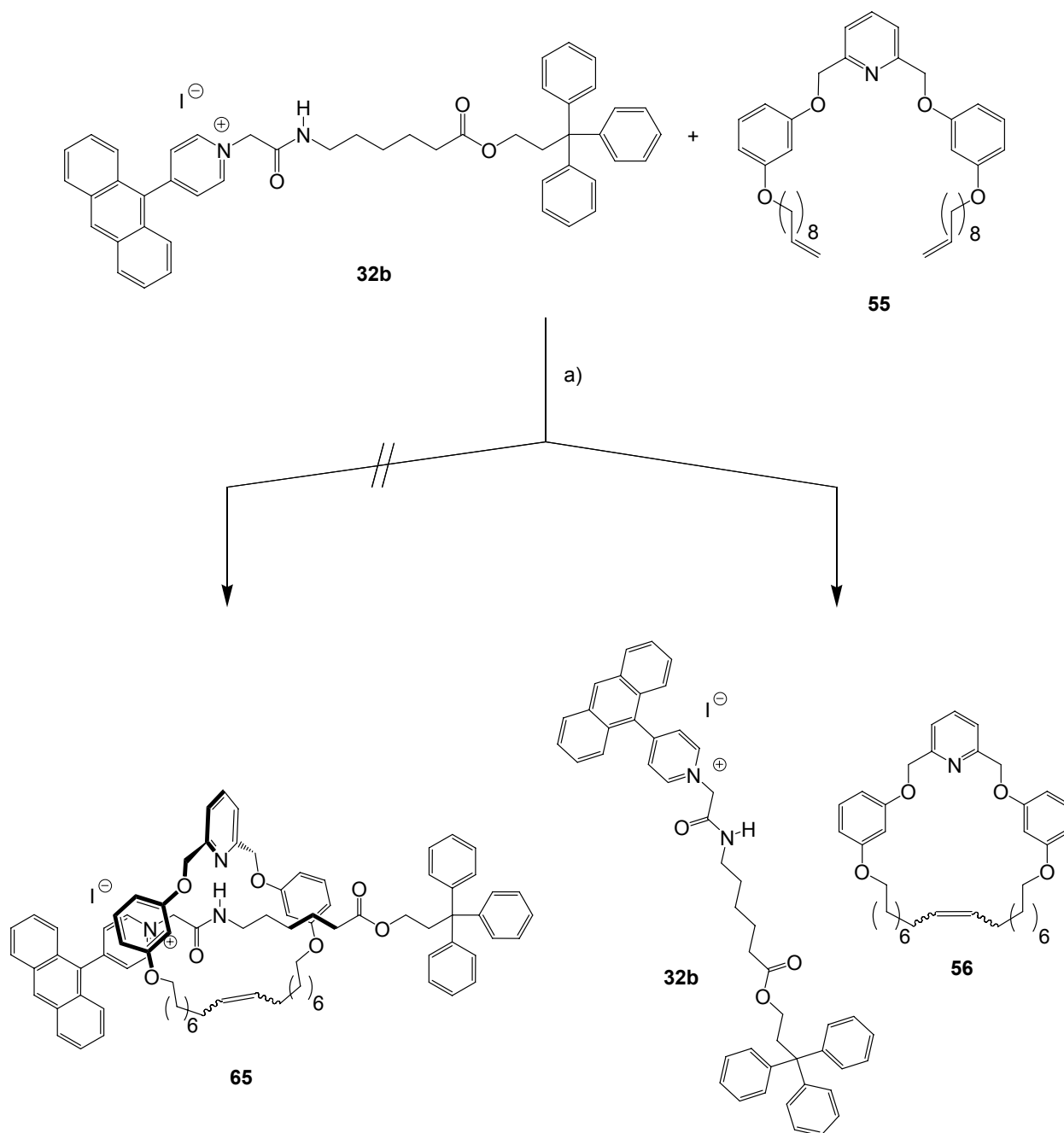


Abbildung 3.50: Versuchte Synthese des [2]Rotaxans **65** über eine Ringschlussmetathese des Makrocyclenvorläufers **55** in Gegenwart der Rotaxanachse **32b**: a) $c = 1 \text{ mM}$, Grubbs-I-Katalysator, CH_2Cl_2 , 3 d Raumtemp.

3.3.2. Untersuchungen zur Rotaxanbildung mit dem *slipping*-Verfahren

Parallel zu der Rotaxansynthese über einen *clipping*-Prozess wurde die Synthese ebenfalls mit dem *slipping*-Verfahren getestet. Hierfür musste zunächst ein geeignetes Lösungsmittel für die Versuche gewählt werden. Dieses Solvens sollte für beide Rotaxankomponenten gute Lösungseigenschaften aufweisen. Weiterhin sollte es eher unpolar sein, da sonst die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Pyridinstickstoffatom des Makrocyclus und der Amidbindestelle der Achse gestört ist. Außerdem sollte über den Siedepunkt des Lösungsmittels eine genaue Temperaturkontrolle möglich sein. Ein Erhitzen der Reaktionsmischungen unter Rückfluss bei Verwendung hochsiedender Lösungsmittel kann möglicherweise zu einer Zersetzung der Achsen führen. Thermische Untersuchungen der Achsen **32a-c** und **33** zeigten bei allen Verbindungen eine deutliche optische Veränderung im Temperaturbereich zwischen 75 - 115 °C. Um das thermische Verhalten der Moleküle genauer einschätzen zu können, wurden Messungen mit der Differential Scanning Calorimetry (DSC) durchgeführt.

Die dynamisch Differenzkalorimetrie (DDK) oder Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist eine Verfahren der Messung von abgegebener oder aufgenommener Wärme bei gleichmäßigem Erwärmen oder Abkühlen der Probe und einer Referenzsubstanz. Hierbei kommt es auf Grund der Wärmekapazität der Probe und exo- oder endothermen Prozessen, wie Schmelzen oder Verdampfen, zu Temperaturänderungen im Vergleich zu der Referenz. Allerdings dient bei diesem Analysenverfahren nicht die Temperaturdifferenz als Messsignal, sondern der Wärmestrom, der aus der Temperaturdifferenz berechnet werden kann.

Für die DSC-Messungen stehen zwei Messprinzipien zur Verfügung. Dies ist zum einen die Dynamische Wärmestromdifferenzkalorimetrie oder auch Heat flux DSC. Hierbei befinden sich Probe und Referenz auf einer Stellfläche im Ofen. Diese Fläche besitzt eine gute Wärmeleitfähigkeit und darunter sind Temperaturfühler angebracht. Wird der Ofen erhitzt, so fließt die Wärme durch die Probe und die Referenz in die Scheibe und wird dort über die Temperaturfühler abgenommen. Erwärmen sich Probe und Referenz gleich, fließen gleich große Wärmeströme durch die Scheibe. Die Wärmestromdifferenz ist damit null. Verändert sich während der Messung eine Probe, z.B. durch Umwandlung, Schmelzen, Verdampfen, entsteht eine Differenz im Wärmestrom, welche proportional zur Temperaturdifferenz ist.

Ein anderes Messprinzip wird bei der Dynamischen Leistungsdifferenzkalorimetrie oder Power compensation DSC verwendet. Hierbei werden die Probe und der Referenztiegel in thermisch isolierten Öfen untergebracht und diese so geregelt, dass auf beiden Seiten stets die gleiche

Temperatur herrscht. Die dafür notwendige elektrische Leistung wird als Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Die DSC wird überwiegend zur Charakterisierung des Phasenverhaltens der Analysensubstanz verwendet, sie dient aber auch der kinetischen Betrachtung chemischer Reaktionen oder der Bestimmung der spezifischen Wärmekapazität.^[90] Exemplarisch sind die DSC-Kurven für die Achsen **32b** und **33** gezeigt und werden im Folgenden erklärt.

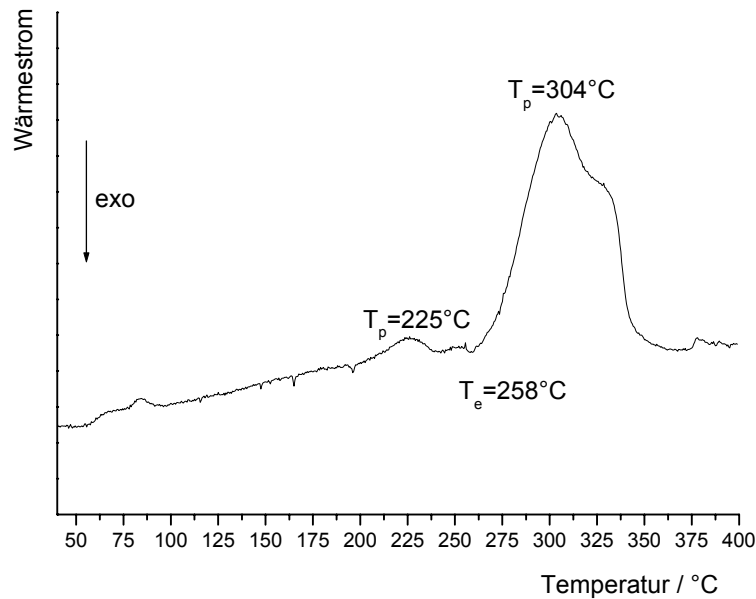


Abbildung 3.51: DSC-Messung der Achse **32b**.

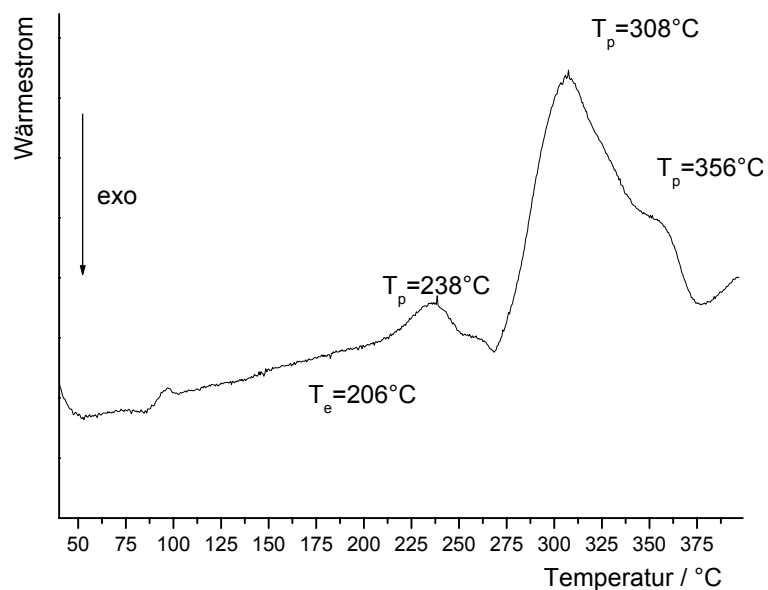


Abbildung 3.52: DSC-Messung der Achse **33**.

In den Spektren ist der Wärmestrom über der Ofentemperatur aufgetragen. Die Bezeichnung *exo* gibt an, in welche Richtung ein Signal bei einem exothermen Umwandlungsprozess zeigt. Die mittels DSC gemessenen *endo*- oder *exo*-Effekte können physikalische oder chemische Ursachen haben.

Physikalische Ursachen, wie Schmelzen, Verdampfen oder Sublimieren sind endotherme Vorgänge, hier zeigen die Signale in *endo*-Richtung. Eine Kristallisation dagegen ist ein exothermer Prozess, bei dem ein Signal in *exo*-Richtung erscheint. Chemische Ursachen, wie der Verlust von Kristallwasser oder eine Zersetzung sind endotherme Effekte, eine Verbrennung der Probe oder eine Polymerisation dagegen sind exotherme Prozesse. Redoxreaktionen können sowohl einen endothermen als auch einen exothermen Effekt zeigen. Die Richtung der Peaks verläuft ebenso, wie bei den physikalischen Ursachen. Die Signale zeichnen sich durch charakteristische Temperaturen aus. T_p ist die Bezeichnung der Temperatur des Peakmaximums. T_e wird als extrapolierte Onset-Temperatur oder Anfangstemperatur des Umwandlungsprozesses bezeichnet und wird durch Extrapolation der Wendetangente auf die Basislinie bestimmt.

Die vermessenen Substanzen **32b** und **33** zeigten nur schwache Signale im Bereich von 75 - 115 °C und bei 225 bzw. 238 °C. Zusätzlich hierzu zeigten sich starke Signale bei 304 bzw. 308 °C mit einer deutlichen Schulter bei höherer Temperatur. Bei einer Zersetzung oder einer Phasenumwandlung der Substanzen erwartet man einen *endo*-Effekt. Alle Peaks, die in den Spektren auftreten, zeigen ebenfalls in *endo*-Richtung. Ob im Temperaturbereich um 100 °C aber tatsächlich eine Zersetzung eintritt, konnte mit dieser Methode nicht genau geklärt werden, da der beobachtete Effekt minimal ist. Hierfür wären weitere thermoanalytische Messungen notwendig. Die beobachtete Verfärbung bei Schmelzpunktbestimmung könnten möglicherweise von geringen Spuren einer Verunreinigung herrühren. Aus den DSC-Messungen wird aber ersichtlich, dass die Hauptkomponenten, die Rotaxanachsen **32b** und **33** im betrachteten Temperaturbereich thermisch stabil zu sein scheinen. Dennoch wurde aufgrund des eigenartigen thermischen Verhaltens der Achsen **32b** und **33** als Lösungsmittel zunächst Dichlormethan gewählt. Dichlormethan hat einen Siedepunkt von 40 °C, das liegt deutlich unter der Temperatur, bei der eine mögliche Zersetzung der Achsen auftritt.

Für die Untersuchungen zur Rotaxanbildung wurden jeweils ein Äquivalent der Achse **32b** bzw. **33** zusammen mit 1.5 Äquivalenten des betreffenden Makrocyclus **41d**, **56** oder **64b** in Dichlormethan gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsfortschritt wurde nach einem, zwei, drei und fünf Tagen jeweils massenspektrometrisch mittels MALDI-MS untersucht. Hier zeigte sich, dass das Auftreten der Massensignale der entsprechenden Rotaxane stark von der gewählten

Laserintensität bei der Messung abhängt. Vergleichsproben, bei denen die betreffende Achse mit dem verwendeten Makrocyclus in Dichlormethan gelöst wurde, und diese Lösung ohne Erwärmen mittels MALDI-MS untersucht wurden, zeigten das gleiche Verhalten. Das Erscheinen der Molekülpeaks der Rotaxane in den MALDI-Massenspektren ist vermutlich nicht auf einen *slipping*-Prozess zurückzuführen, sondern eher auf die Bildung von Addukten zwischen Ring und Achse im Massenspektrometer. Möglicherweise hat aber auch die Energie des Laserpulses einen *slipping*-Prozess ermöglicht.

Daraufhin wurden die Reaktionsansätze zusätzlich mittels ESI-MS untersucht. Hier konnten die entsprechenden Molekülpeaks der [2]Rotaxane **66**, **67**, **68**, **69**, **70** und **71** allerdings nicht beobachtet werden. Die Ausgangssubstanzen lagen unverändert vor.

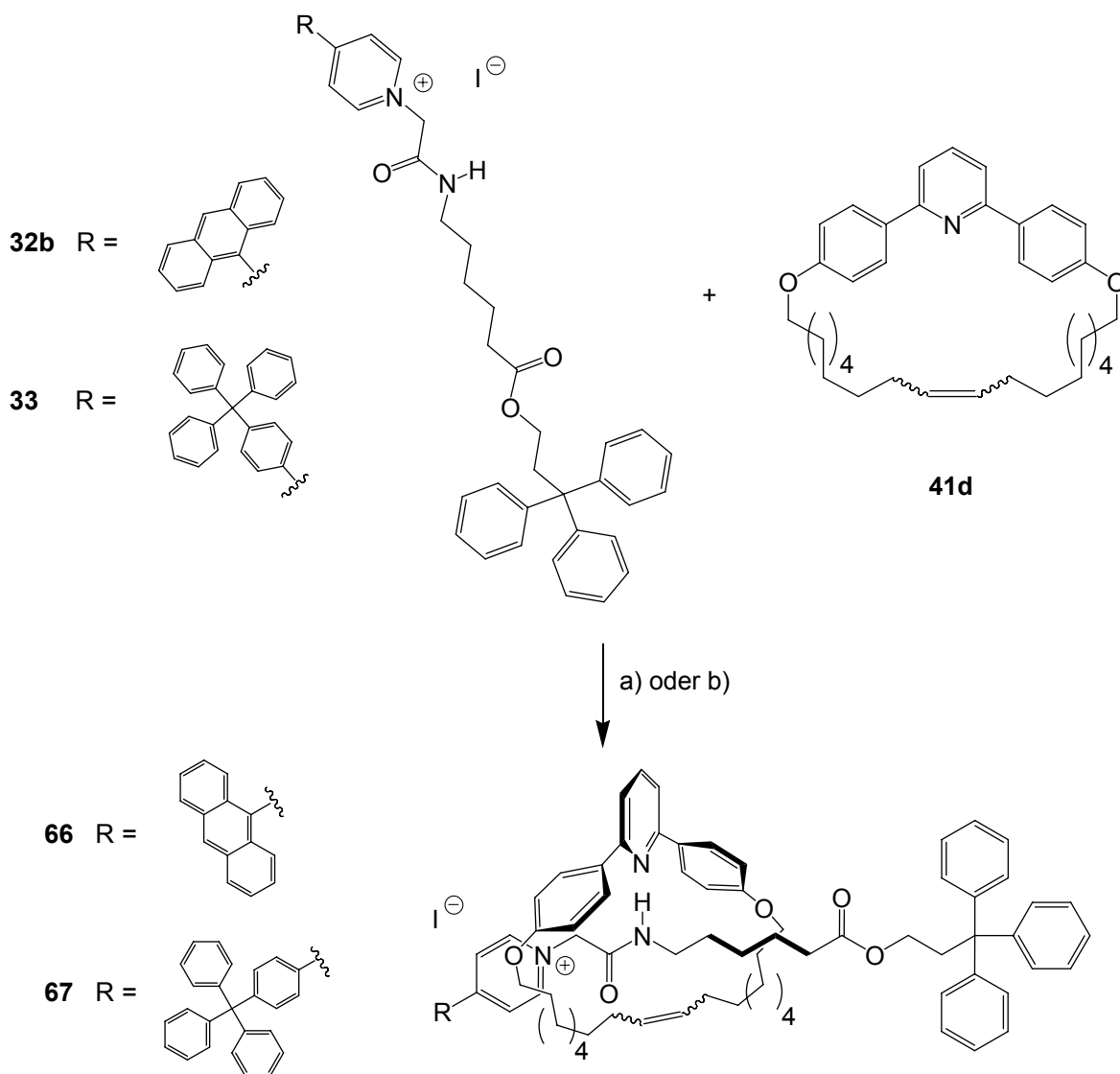


Abbildung 3.53: Untersuchungen zur Bildung der Rotaxane **66** und **67** nach der *slipping*-Methode: a) CH_2Cl_2 , 5 d Rückfluss; b) 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Mikrowellenreaktor, Bedingungen siehe Tabelle 3.6.

Die Bildung des Rotaxans **68** aus der Achse **32b** und dem Makrocyclus **56** wurde daraufhin im höhersiedenden Chloroform als Lösungsmittel durchgeführt. Auch hier wurden beide Komponenten im Lösungsmittel gelöst und fünf Tage unter Rückfluss erhitzt. Die Untersuchung der Reaktionslösung mittels ESI-MS zeigte jedoch ebenfalls nicht das erwartete Signal des Rotaxans **66**. Auch hier lagen lediglich die Ausgangssubstanzen **32b** und **56** unverändert vor.

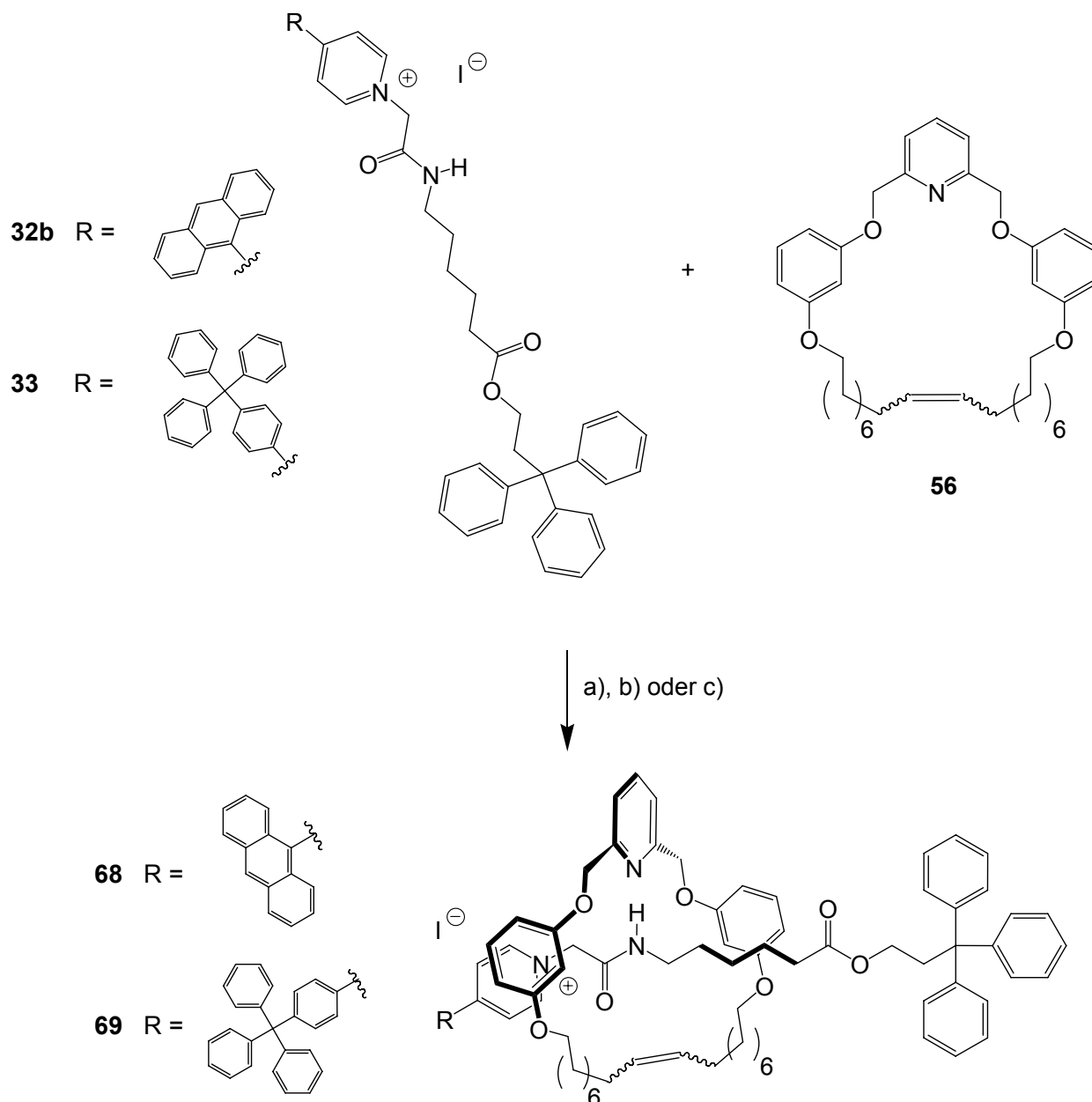


Abbildung 3.54: Untersuchungen zur Bildung der Rotaxane **68** und **69** über einen *slipping*-Prozess: a) CH_2Cl_2 , 5 d Rückfluss; b) CHCl_3 , 5 d Rückfluss; c) 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Mikrowellenreaktor, Bedingungen siehe Tabelle 3.6.

Anschließend wurde die Rotaxanbildung der beiden Achsen **32b** und **33** mit den drei unterschiedlichen Makrocyclen **41d**, **56** und **64b** in 1,1,2,2-Tetrachlorethan als Lösungsmittel in einem Mikrowellenreaktor untersucht. Tetrachlorethan hat einen Siedepunkt von 147 °C. Eine mögliche Zersetzung der Rotaxanachse wurde also aufgrund des hochsiedenden Lösungsmittels und der Verwendung der Mikrowelle in Kauf genommen. Die Versuche zur Bildung der Rotaxane **66**, **67**, **68**, **69**, **70** und **71** wurden unter vier verschiedenen Reaktionsbedingungen durchgeführt.

Tabelle 3.6: Bedingungen für den *slipping*-Prozess im Mikrowellenreaktor.

Programm	Temperatur	Leistung	Dauer	Kühlung
1	125 °C	100 W	10 min	nein
2	150 °C	100 W	10 min	nein
3	150 °C	200 W	10 min	ja
4	150 °C	300 W	10 min	ja

Bei der verwendeten Mikrowelle lässt sich sowohl die Temperatur als auch die Leistung variieren. Zusätzlich kann eine Luftkühlung mit eingeschaltet werden. Hierbei ist zu beachten, dass die Kühlung die gewählte Temperatur bzw. Leistung stark beeinflusst. Durch eine abgeschaltete Kühlung wird die gewählte Temperatur eingehalten. Die Kühlung springt nur bei Überschreiten der gewählten Temperatur an. Nach Erreichen dieser Temperatur sinkt die Mikrowellenleistung, da weniger Energie benötigt wird, um diese Temperatur einzuhalten. Die Leistung bei Verwendung von Programm 1 lag bei 60 Watt, bei Verwendung von Programm 2 wurde eine Mikrowellenleistung von 80 Watt erreicht. Eine zugeschaltete Kühlung bewirkt das Einhalten der gewählten Leistung, allerdings wird die gewählte Temperatur nicht erreicht. Bei der Verwendung des Programm 3 wurde eine Temperatur von etwa 100 °C erreicht, bei Programm 4 lag die erreichte Temperatur bei etwa 115 °C.

Für die Synthesversuche wurden jeweils 1 Äquivalent der betreffenden Achse **32b** bzw. **33** mit 1.5 Äquivalenten des verwendeten Makrocyclus **41d**, **56** bzw. **64b** in Tetrachlorethan gelöst und unter den oben angeführten Bedingungen zur Reaktion gebracht. Nach jedem Programmdurchlauf wurden die Proben mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Bei keinem der insgesamt 24 Experimente konnte ein [2]Rotaxan detektiert werden. Die Ausgangsverbindungen

hatten sich nicht umgesetzt und die Signale der Achsen **32b** bzw. **33** und der Makrocyclen **41d**, **56** bzw. **64b** konnten in den Spekten beobachtet werden. Zusätzlich trat bei höherer Temperatur und größerer Mikrowellenleistung eine Zersetzung der Achsen mit Bindungsbruch am alkylierten Pyridinstickstoffatom auf. Die Fragmente des protonierten 4-(Anthracen-9-yl)pyridin (**7**) mit $m/z = 256$ und des protonierten Triphenylmethylpyridin-Stoppers **31** mit $m/z = 398$ konnten im Spektrum eindeutig identifiziert werden.

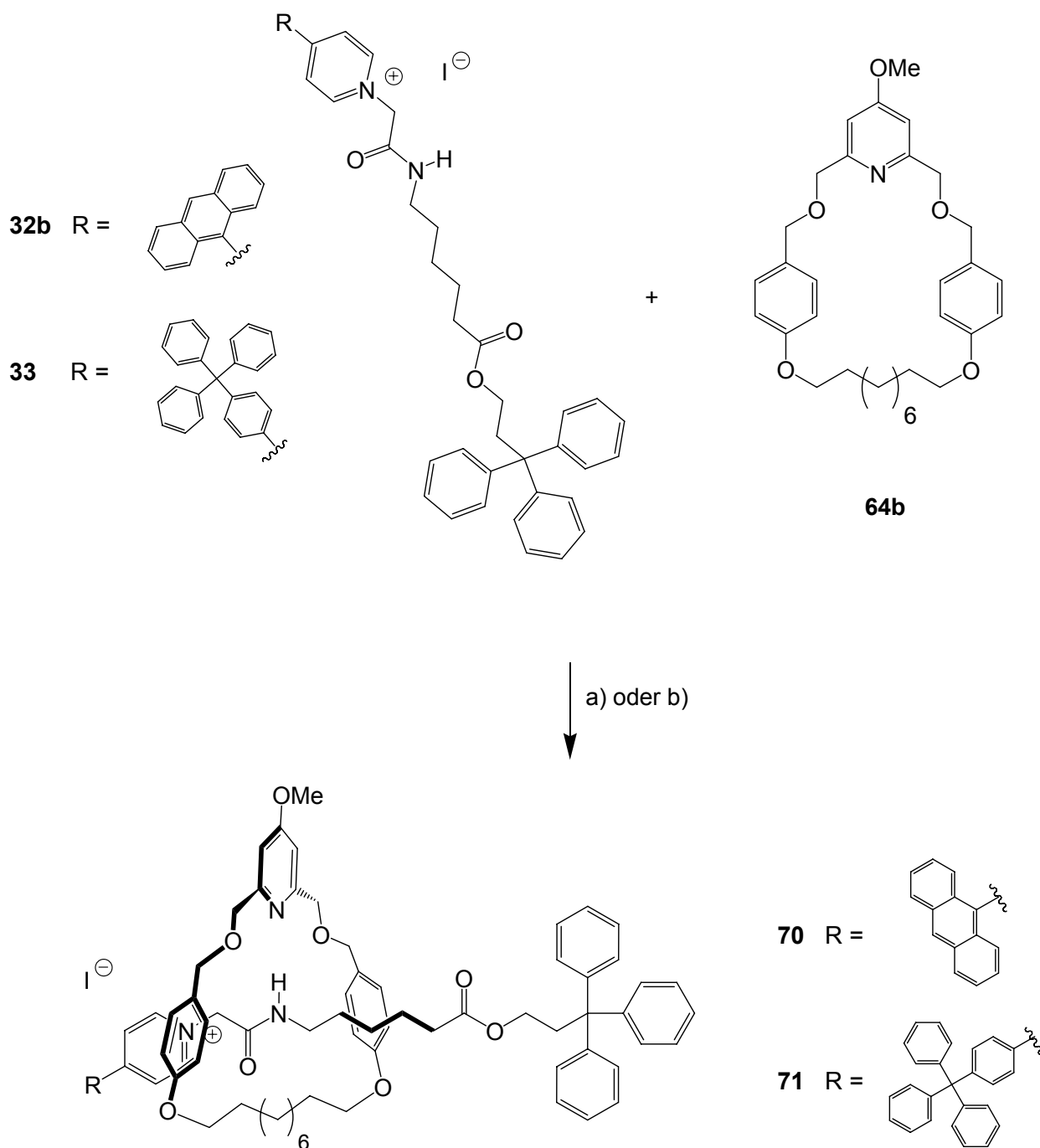


Abbildung 3.55: Untersuchungen zur Bildung der Rotaxane **70** und **71** nach der *slipping*-Methode: a) CH_2Cl_2 , 5 d Rückfluss; b) 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Mikrowellenreaktor, Bedingungen siehe Tabelle 3.6.

4. AUSWERTUNG VON ^1H -NMR-SPEKTREN VOM AA'XX'-TYP

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie, aus dem Englischen: nuclear magnetic resonance) gehört zu den wichtigsten spektroskopischen Methoden zur Strukturaufklärung von Molekülen. Nur Substanzen, die Atome mit einer ungeradzahigen Nucleonenzahl aufweisen, eignen sich für die NMR-Spektroskopie, da sie einen Kernspin $I > 0$ und ein magnetisches Moment $\mu \neq 0$ besitzen. Das Wasserstoffisotop ^1H oder das Kohlenstoffisotop ^{13}C besitzen einen ungeradzahigen Kernspin und damit auch ein kernmagnetisches Moment. Ohne ein äußeres angelegtes Magnetfeld ist die Orientierung der Kernspins völlig ungeordnet, und das resultierende magnetische Moment ist gleich null. Sobald jedoch ein magnetisches Feld B_0 angelegt wird, orientieren sich die Kernspins entsprechend dem angelegten Magnetfeld im Raum. Man sagt, die Kerndipole präzedieren um die z-Achse, die der Richtung des äußeren Magnetfeldes entspricht, das heißt, sie kreisen mit einer bestimmten Frequenz, der Larmorfrequenz ν_0 , in einem bestimmten Winkel um die z-Achse. Die Larmorfrequenz ist dabei proportional zur Stärke des angelegten Magnetfeldes B_0 . Die Kernspins können aufgrund der Quantelung nur bestimmte Zustände einnehmen, so existieren z.B. beim Wasserstoff nur die Spinzustände $+ \frac{1}{2}$ und $- \frac{1}{2}$, was einem Winkel von $54^\circ 44'$ entspricht.^[91]

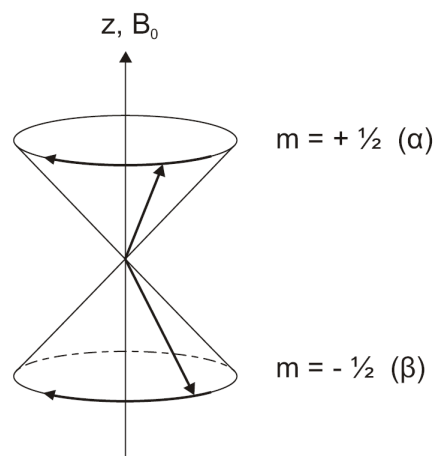


Abbildung 4.1: Doppelpräzessionskegel für Kerne mit einem Spin $m = \pm \frac{1}{2}$.

Orientieren sich die Kernspins in Richtung des angelegten Feldes, so befinden sich die Kerne auf einem niedrigeren Energieniveau. Ist die Orientierung der Kernspins dem äußerem Magnetfeld entgegengesetzt, so befinden sich die Kerne auf einem höheren Energieniveau. Durch Einstrahlen von Energie im Radiofrequenzbereich können Kerne aus dem niedrigeren Niveau in den höheren Energiezustand angeregt werden. Die Einstrahlungsfrequenz muss genauso groß sein wie der Energieunterschied ΔE der beiden Energieniveaus und wird Resonanzfrequenz genannt. Die Resonanzfrequenz ist nicht nur für die Art des Kerns charakteristisch, sondern hängt auch stark von der chemischen Umgebung im Molekül ab. Da die Größe der Kernresonanz-Absorption von der Magnetfeldstärke abhängig ist, hat man für die Bestimmung der Signallagen im Spektrum die chemische Verschiebung δ des Kerns definiert. Sie ist eine dimensionslose und von der Messfrequenz bzw. Magnetfeldstärke unabhängige Größe.

Die Symmetrie und Flexibilität eines Moleküls bestimmt die Anzahl der in einem ^1H -NMR-Spektrum auftretenden Signale. Man nennt zwei Kerne eines Moleküls chemisch äquivalent,

wenn sie durch eine auf das Molekül anwendbare Symmetrieoperation oder durch eine auf der NMR-Zeitskala schnelle intramolekulare Bewegung ineinander überführt werden können, wie z.B. durch eine Rotation um eine Einfachbindung. Sie besitzen dadurch dieselbe Resonanzfrequenz ν , man sagt auch, sie sind „isochron“. Magnetische Äquivalenz bedeutet, dass chemisch äquivalente Kerne auch noch gleiche Kopplungsverhältnisse zu allen anderen Kernen innerhalb des Spinsystems haben.

Man unterscheidet zwischen Spektren nullter, erster und höherer Ordnung. In einem Spektrum nullter Ordnung treten nur Singulets auf. In einem Spektrum erster Ordnung erscheinen übersichtliche Multipletts mit einer regelmäßigen Linienaufspaltung, deren Intensitäten der Binomialverteilung gehorchen. In einem Spektrum höherer Ordnung gilt dies nicht mehr, denn es treten mehr Linien auf als für das Multiplett erwartet werden und es verschwindet die regelmäßige, äquidistante Linienaufspaltung. Der Übergang von einem Spektrum erster Ordnung zu einem Spektrum höherer Ordnung ist fließend und macht sich als erstes bei den Intensitäten der einzelnen Linien eines Multipletts bemerkbar.

Die Protonen zweier benachbarter chemisch nicht äquivalenter Methylengruppen bilden ein Vier-Spin-System. Bei 1,2-disubstituierten Ethanen sollte man bei Raumtemperatur eine Drehung um die C-C-Einfachbindung annehmen. Hierdurch werden die beiden Protonen einer Methylengruppe chemisch und magnetisch äquivalent. Die Signale für jede CH_2 -Gruppe zeigen aufgrund von Spin-Spin-Kopplung eine deutliche Feinstruktur. Sie werden nach der Anzahl ihrer Teilbanden als Triplets bezeichnet.^[92]

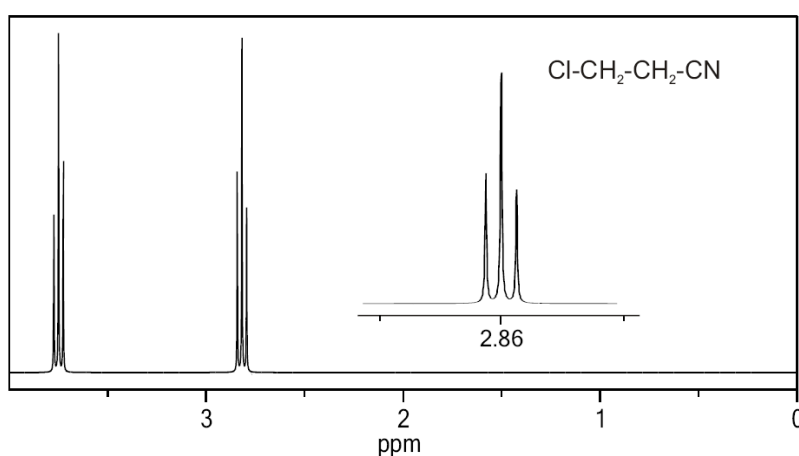


Abbildung 4.2: ^1H -NMR-Spektrum von 3-Chlorpropionitril.^[93]

Bei der Betrachtung der Signale der Methylengruppen im $^1\text{H-NMR-Spektren}$ von 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) und dessen Derivate erkennt man aber, dass als Signalformen keine Triplets mehr vorliegen.

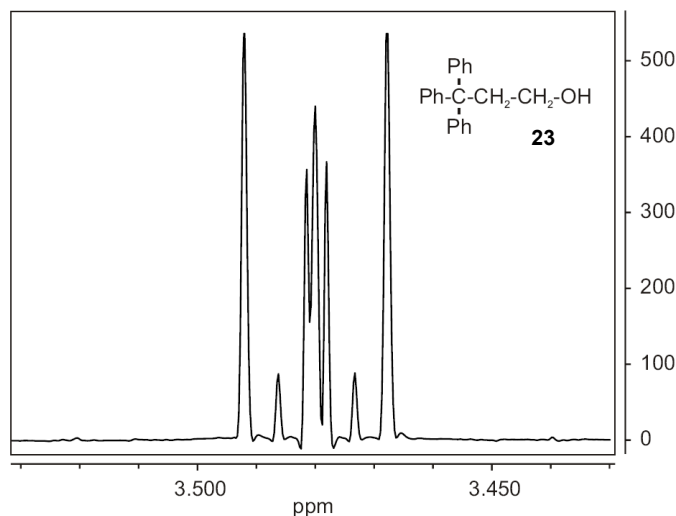
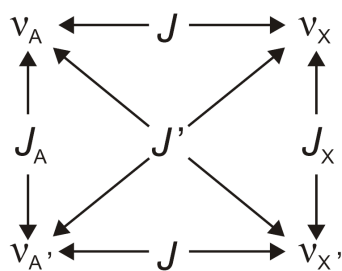


Abbildung 4.3: Signal einer Methylengruppe im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ von 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**).

Die sperrigen Substituenten in dieser Verbindung bewirken eine eingeschränkte Rotation um die zentrale C-C-Einfachbindung zwischen den Methylengruppen. Hierdurch sind die Protonen einer CH_2 -Einheit zwar chemisch, aber nicht mehr magnetisch äquivalent. Die Protonen der beiden benachbarten Methylengruppen bilden ein AA'XX' -Spinsystem mit zwei Resonanzfrequenzen ν_A und ν_X und vier Kopplungskonstanten J_A , $J_{A'}$, J_X und $J_{X'}$:



Günther beschrieb, wie sich Spektren höherer Ordnung mit AA'XX' -Spinsystemen dennoch analysieren lassen.^[94]

Das Rotationskonformerengleichgewicht in diesen Verbindungen ist durch die gehinderte Rotation um die C-C-Einfachbindung beeinflusst. Wie Abbildung 4.4 zeigt, gibt es ein Rotationskonformer, bei dem die Substituenten X und Y *anti* zueinander stehen und zwei *gauche*-Konformere. Aus dieser Darstellung wird auch ersichtlich, dass die Protonen einer Methylengruppe chemisch äquivalent sind, da sie durch eine Spiegelung ineinander überführt

werden können. Das Kriterium der magnetischen Äquivalenz ist aber nicht erfüllt, da die Kopplung von H_A zu H_B nicht so groß wie die von H_A' zu H_B . Dies wird z.B. aus der *anti*-Konformation deutlich. Der Diederwinkel, den H_A und H_B miteinander einschließen ist 60° , für H_A' und H_B beträgt dieser Winkel 180° . Man würde also für die Kopplung J_AB einen anderen Wert erwarten als für $J_\text{A'B}$. Man muss allerdings beachten, dass alle Rotationskonformere im Gleichgewicht miteinander vorliegen, und somit die gemessenen Kopplungsparameter zeitliche Mittelwerte sind. Die Parameter hängen vom Molenbruch des jeweiligen Rotationskonformers ab.

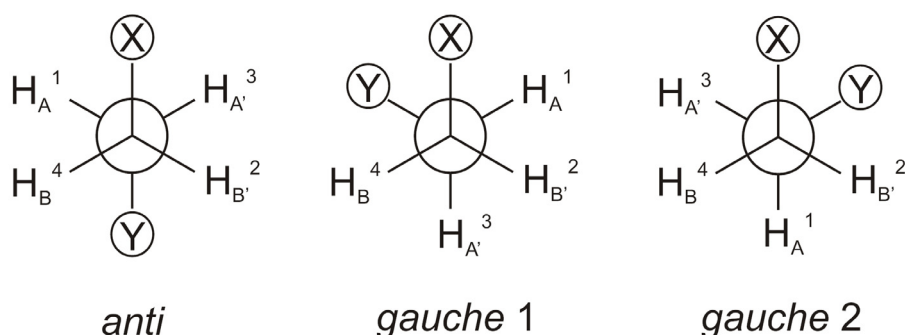


Abbildung 4.4: Rotationskonformere von 1,2-disubstituierten Ethanen.

Die Mittelwerte für die Kopplungskonstanten lauten:

$$J = p_a \cdot J_{1,4}(\text{anti}) + \frac{p_g \cdot [J_{1,4}(\text{gauche 1}) + J_{1,4}(\text{gauche 2})]}{2} \quad (1)$$

$$J' = p_a \cdot J_{1,2}(\text{anti}) + \frac{p_g \cdot [J_{1,2}(\text{gauche 1}) + J_{1,2}(\text{gauche 2})]}{2} \quad (2)$$

wobei p_a der Molenbruch der *anti*-Konformation und p_g der Molenbruch der *gauche*-Konformation ist.

Es gilt:

$$J_\text{A} = p_a \cdot J_{1,3}(\text{anti}) + p_g \cdot J_{1,3}(\text{gauche}) \quad (3)$$

$$J_\text{X} = p_a \cdot J_{2,4}(\text{anti}) + p_g \cdot J_{2,4}(\text{gauche}) \quad (4)$$

Für den allgemeinen Vierspin-Fall gibt es sechzehn Linearkombinationen der Spinfunktionen α ($m = +\frac{1}{2}$) und β ($m = -\frac{1}{2}$) als Basisfunktion. Sie charakterisieren die Spinzustände, m_T gibt den Totalspin an.

Tabelle 4.1: Mögliche Linearkombinationen der Spinfunktionen α und β in einem Vier-Spin-System.

$m_T = +2$	$m_T = +1$	$m_T = 0$	$m_T = -1$	$m_T = -2$
(1) $\alpha\alpha\alpha\alpha$	(2) $\beta\alpha\alpha\alpha$	(6) $\beta\beta\alpha\alpha$	(12) $\beta\beta\beta\alpha$	(16) $\beta\beta\beta\beta$
	(3) $\alpha\beta\alpha\alpha$	(7) $\beta\alpha\beta\alpha$	(13) $\beta\beta\alpha\beta$	
	(4) $\alpha\alpha\beta\alpha$	(8) $\beta\alpha\alpha\beta$	(14) $\beta\alpha\beta\beta$	
	(5) $\alpha\alpha\alpha\beta$	(9) $\alpha\beta\alpha\beta$	(15) $\alpha\beta\beta\beta$	
		(10) $\alpha\beta\beta\alpha$		
		(11) $\alpha\alpha\beta\beta$		

Aufgrund der Symmetrie der AA'XX'-Systeme lässt sich dieses Schema vereinfachen. Anstelle der üblichen Linearkombinationen kann man als Basis die Produkte der Symmetriefunktionen s_{+1} , s_0 , s_{-1} und a_0 verwenden. Durch Ordnung der so erhaltenen Basisfunktionen nach dem jeweiligen Totalspin $m_T(X)$ der XX'-Gruppe, erhält man das Schema, das in Tabelle 4.2 dargestellt ist. Hieraus erkennt man, dass sich die Basisfunktion in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil trennen lässt. Zwischen diesen beiden Teilen sind aufgrund des Symmetrieverbots keine Übergänge möglich.

Tabelle 4.2: Teilung der Basisfunktion in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil.

Symmetrische Produktfunktion				
m_T				
+2	(1) $s_{+1}(A) s_{+1}(X)$			
+1	(2) $s_0(A) s_{+1}(X)$	(4) $s_{+1}(A) s_0(X)$		
0	(3) $s_{-1}(A) s_{+1}(X)$	(5) $s_0(A) s_0(X)$	(6) $a_0(A) a_0(X)$	(8) $s_{+1}(A) s_{-1}(X)$
-1		(7) $s_{-1}(A) s_0(X)$		(9) $s_0(A) s_{-1}(X)$
-2				(10) $s_{-1}(A) s_{-1}(X)$
$m_T(X)$	+1	0		-1

Fortsetzung Tabelle 4.2: Teilung der Basisfunktion in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil.

Antisymmetrische Produktfunktion			
m_T			
+1	(11) $s_{+1}(\text{A}) s_{+1}(\text{X})$	(12) $s_0(\text{A}) s_0(\text{X})$	
0		(13) $a_0(\text{A}) a_0(\text{X})$	(14) $s_0(\text{A}) s_{-1}(\text{X})$
-1		(15) $s_{-1}(\text{A}) s_0(\text{X})$	(16) $s_{-1}(\text{A}) s_{-1}(\text{X})$
$m_T(\text{X})$	+1	0	-1

Besonders deutlich sieht man die Vereinfachung, wenn man die Produkte der Symmetriefunktionen in einem Energieniveau-Schema einzeichnet (siehe Abbildung 4.5). Die aufgrund der Auswahlregeln möglichen Übergänge deuten auf die Struktur einfacher Spinsysteme vom A_2 - und AB -Typ hin. Das scheinbar komplizierte $AA'XX'$ -System ist dadurch im AA' -Teil und im XX' -Teil auf je zwei a_2 - und ab -Teilsysteme reduziert worden, die sich direkt analysieren lassen. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die jeweiligen Übergänge zwischen den Energieniveaus, die gepunkteten Linien markieren Übergänge des gleichen Betrags.

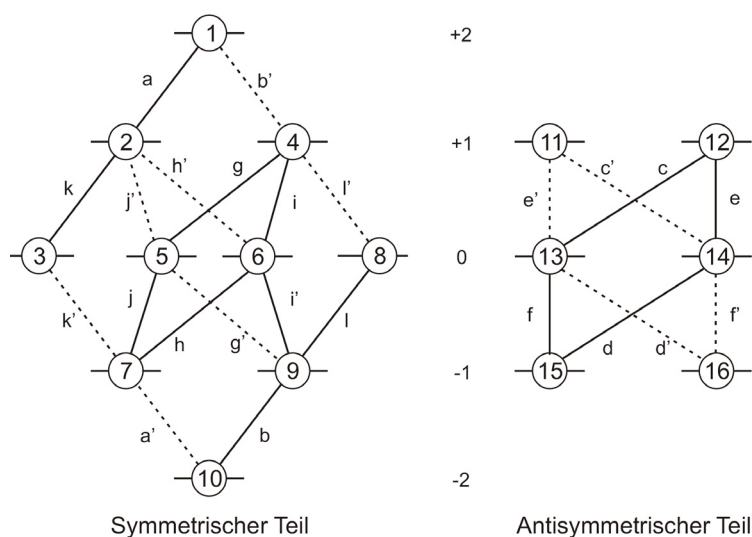


Abbildung 4.5: Energieniveau-Schemata des $AA'XX'$ -Systems mit Aufteilung in einen symmetrischen und einen antisymmetrischen Teil.

Abbildung 4.6 verknüpft die oben schematisch dargestellten Übergänge im Energieniveauschema der Abbildung 4.5 mit den Resonanzlinien eines konkreten Beispiels. Gezeigt ist das Halbspektrum eines AA'XX'-System mit den dazugehörigen Kopplungskonstanten $J = 8.0$ Hz, $J' = 2.0$ Hz, $J_A = 9.0$ Hz und $J_X = 4.0$ Hz. Zu sehen sind die Linienpaare a, k und b, l bzw. die Quartette g, h, i, j des symmetrischen und c, d, e, f des antisymmetrischen ab-Teilspektrum.

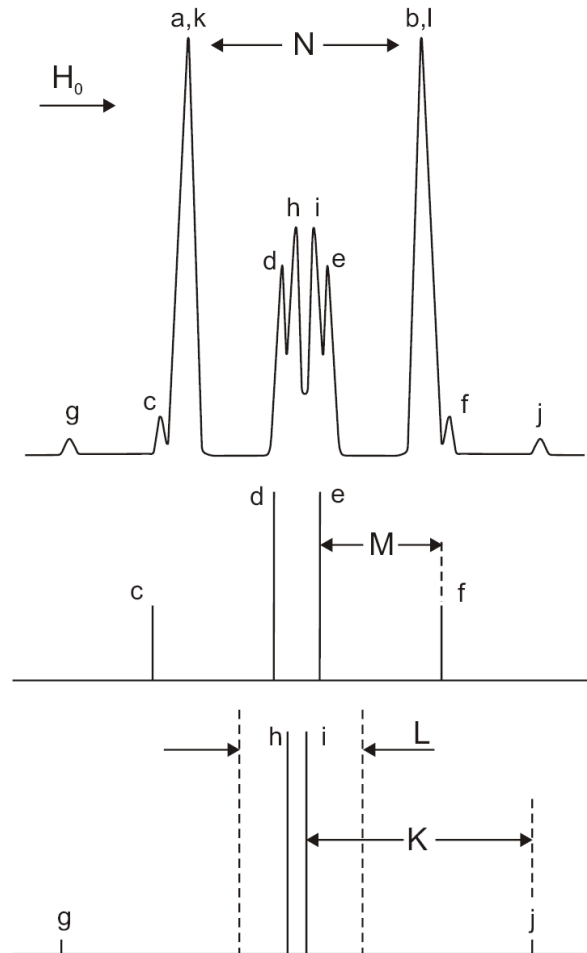


Abbildung 4.6: Halbspektrum eines AA'XX'-Systems mit antisymmetrischen und symmetrischen ab-Teilspektren.

Durch eine quantitative Behandlung lässt sich der Zusammenhang zwischen den effektiven spektralen Parametern der Teilsysteme, den Verschiebungsdifferenzen N und L sowie den Kopplungskonstanten K und M und den Daten des AA'XX'-System herstellen.

Mit Hilfe der folgenden Beziehungen, lassen sich die Parameter aus dem Spektrum ermitteln.

$$N = |J + J'| \quad (5)$$

$$L = |J - J'| \quad (6)$$

$$K = J_A + J_X \quad (7)$$

$$M = J_A - J_X \quad (8)$$

$$N = a - b \quad (9)$$

$$L = \sqrt{(c - f) \cdot (d - e)} = \sqrt{(g - j) \cdot (h - i)} \quad (10)$$

$$K = g - h = i - j \quad (11)$$

$$M = c - d = e - f \quad (12)$$

Dabei sind J_A und J_X die Kopplungen zwischen den geminalen Protonen und J und J' die Kopplungen zwischen den vicinalen Protonen.

Die ^1H -NMR-Signale einer Methylengruppe des 3,3,3-Triphenylpropanols (**23**) sollen hier exemplarisch ausgewertet werden. Bei der Betrachtung fällt auf, dass im Spektrum die Linien h und i zusammenfallen, sowie die Linien c und f einen geringeren Abstand aufweisen als im zuvor gezeigten Beispiel. Außerdem weisen die Linien g und j eine sehr geringe Intensität auf.

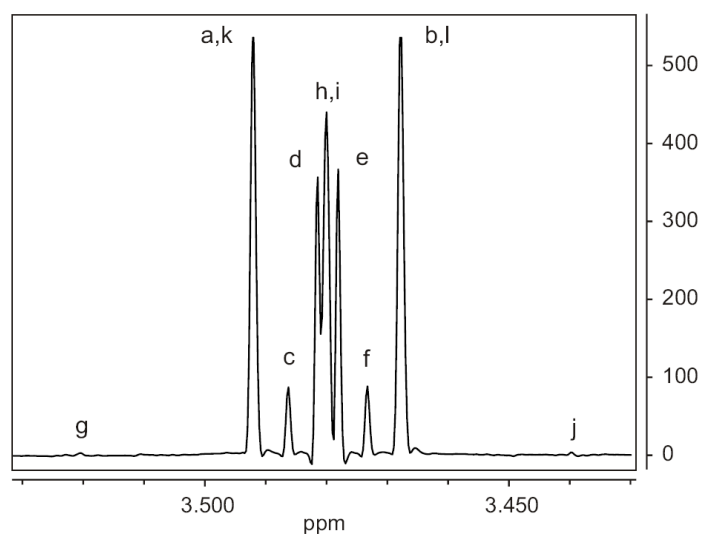


Abbildung 4.7: Signal im ^1H -NMR-Spektrum einer Methylengruppe des 3,3,3-Triphenylpropanols (**23**) und entsprechende Linienzuordnung.

Aus der Zuordnung der Linien lassen sich mit Hilfe der oben angegebenen Gleichungen die folgenden Werte für die spektralen Parameter K , L , M und N bestimmen:

$$N = 14.8 \text{ Hz}$$

$$L = 4.05 \text{ Hz}$$

$$K = 24.6 \text{ Hz}$$

$$M = 2.93 \text{ Hz}$$

Hieraus ergeben sich die vier Kopplungskonstanten, die geminalen Kopplungskonstanten J_A und J_X und die vicinalen Kopplungskonstanten J und J' , mit den folgenden Werten:

$$\begin{array}{ll} J_A = 13.8 \text{ Hz} & J = 9.4 \text{ Hz} \\ J_X = 10.8 \text{ Hz} & J' = 5.4 \text{ Hz} \end{array}$$

Aus Spektren höherer Ordnung lässt sich das Vorzeichen der Kopplungskonstanten nicht entnehmen, man erhält nur relative Werte. Die geminale Kopplung einer Methylengruppe ist meist negativ. Sie wächst mit dem s-Charakter der Hybridorbitale.^[92] Vermutlich haben die Kopplungskonstanten J_A und J_X ein negatives Vorzeichen, hier wird allerdings nur der Betrag angegeben.

Um die ermittelten Daten zu überprüfen, wurde ein Signal mit den gleichen Kopplungskonstanten für ein AA'XX'-Spinsystem simuliert.[‡] Wie aus der Grafik ersichtlich wird, stimmt das berechnete Spektrum sehr gut mit dem gemessenen überein. Es kann also davon ausgegangen werden, dass die Zuordnung der Linienbezeichnung und die berechneten Kopplungskonstanten korrekt sind.

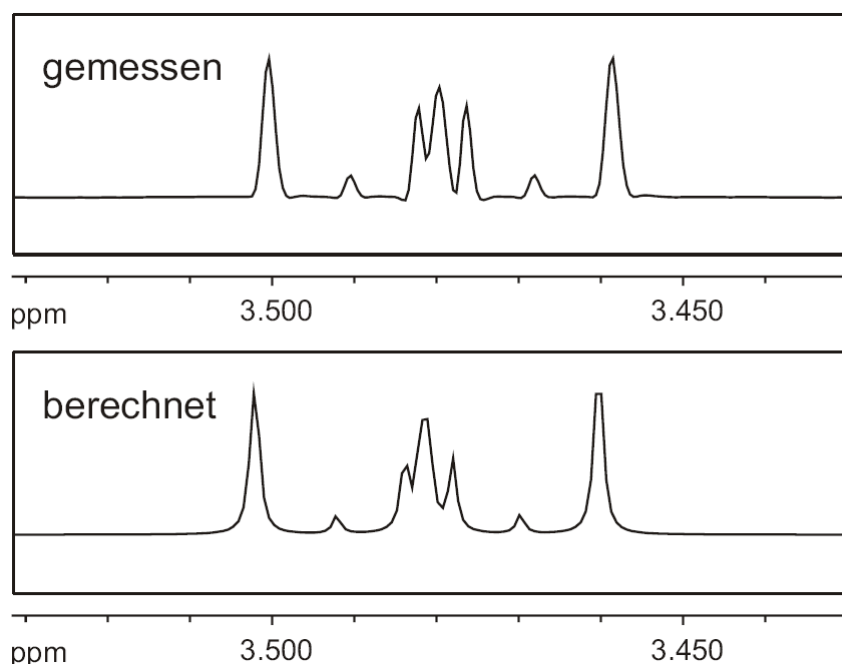


Abbildung 4.8: Vergleich des simulierten Spektrums einer CH_2 -Gruppe des 3,3,3-Triphenylpropanols (**23**) mit dem gemessenen Signal.

[‡] Berechnet mit der Spin Simulation von Mestrec 4.8.1.1.

Die Parameter K, L, M und N und die Kopplungskonstanten J_A , J_X , J und J' wurden für 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) und alle darauf aufbauenden Derivate berechnet. Der Übersichtlichkeit halber wurden nur die Kopplungskonstanten J_A , J_X , J und J' in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Tabelle 4.3: Berechnete Kopplungskonstanten J_A , J_X , J und J' für 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) und alle darauf aufbauenden Derivate.

Verbindung	J_A (Hz)	J_X (Hz)	J (Hz)	J' (Hz)
23	13.8	10.8	9.4	5.4
24	13.7	11.1	10.5	5.2
25	13.6	11.1	10.5	5.3
26	13.8	11.1	10.6	5.2
27a	13.7	11.1	10.5	5.2
27b	13.7	11.1	10.6	5.2
32a	13.8	11.2	10.6	5.2
32b	13.7	11.0	10.5	5.2
32c	13.6	11.0	10.6	5.2
33	13.8	11.2	10.5	5.2

Durch einen Vergleich der berechneten Kopplungskonstanten für die verschiedenen Verbindungen lässt sich, mit Ausnahme von Verbindung **23**, keine Veränderung zu größeren oder kleineren Werten ablesen. Eine Veränderung der Kopplungskonstanten würde bedeuten, dass die bereits gehinderte Rotation um die CH₂-CH₂-Bindung in irgendeiner weiteren Weise beeinflusst wird. Eine andere sterische Hinderung im Molekül würde zu anderen Kopplungskonstanten führen, die für diese Verbindung charakteristisch wären.

Zur Zeit lassen sich aus den oben angeführten Daten keine weiteren nützlichen Informationen entnehmen. Diese Vorarbeiten können aber einen großen Beitrag in Hinsicht auf die Aufklärung des Aufenthaltsorts des Makrocyclus im geplanten Rotaxan und die Untersuchung einer Shuttle-Bewegung leisten. Befindet sich der Ring auf der Amidbindestelle, so ist die Rotation um die

CH₂-CH₂-Bindung stärker beeinflusst als in dem Fall, bei dem der Makrocyclus an die Esterfunktion gebunden ist. Dies sollte sich signifikant in den Werten der berechneten Kopplungskonstanten niederschlagen. Bereits die Modifikation der Alkoholstruktur der Verbindung **23** zu einer Esterfunktion in den Verbindungen **24-27** und **32-33** führt zu einer deutlichen Veränderung der Kopplungskonstanten. Bereits hieraus lässt sich auf eine Beeinflussung der Rotation um die CH₂-CH₂-Bindung schließen. Durch einen Vergleich der berechneten Kopplungskonstanten könnte der bevorzugte Aufenthaltsort des Makrocyclus durch ^1H -NMR-Experimente einfach bestimmt werden und das Schalten des Systems durch *pH*-Wertänderungen bewiesen werden.

5. ZUSAMMENFASSUNG

Die Imitation natürlicher Systeme ist gerade in der heutigen Zeit, aufgrund der ständig wachsenden Verbesserung der Synthese- und Analytikmöglichkeiten, ein aktuelles Thema. Die Entwicklung synthetischer molekularer Transportsysteme stellt eine interessante und nicht nur in synthetischer Hinsicht vielseitige Herausforderung dar. Im Rahmen dieser Arbeit sind verschiedene Achsen und Makrocyclen synthetisiert und ihre Eignung für den Aufbau eines [2]Rotaxans untersucht worden. Dieses Rotaxan soll seine Anwendung in einer lichtgetriebenen Protonenpumpe finden. Die hantelförmige Rotaxan Komponente soll neben einer permanenten positiven Ladung zwei unterschiedliche funktionelle Gruppen enthalten, die als Bindestellen für den Rotaxanreif dienen sollen. Auf der einen Seite, benachbart zur positiven Ladung soll sich eine Amideinheit befinden und auf der anderen Seite der Achse eine Estergruppe. Der Rotaxanreif soll ein tertiäres protonierbares Amin beinhalten und in unprotonierter Form über eine Wasserstoffbrückenbindung an die Amidgruppe binden. Wird der Ring protoniert, kann zu dieser Bindestelle keine Wasserstoffbrückenbindung mehr ausgebildet werden. Zusätzlich führt die elektrostatische Abstoßung zwischen der positiven Ladung auf der Rotaxanachse und der neu gebildeten Ladung am protonierten Stickstoffatom des Makrocyclus zu einer Bewegung des Rings entlang der Achse zur gegenüberliegenden Bindestelle. Hier wird der Rotaxanreif erneut über eine Wasserstoffbrückenbindung gebunden.

5.1. Synthese der Achsen

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich verschiedene Achsen für den Einsatz im gewünschten [2]Rotaxan synthetisiert werden. Als Hydroxykomponente, die dem Aufbau der Estergruppe für die Bindestelle 2 dienen sollte, wurde zunächst 4-(Triphenylmethyl)-phenol (**11**) eingesetzt. Der daraus dargestellte Glutarsäureester **16** erwies sich allerdings als relativ instabil und zerfiel bei den verwendeten Reaktions- und Reinigungsbedingungen. Aus diesem Grund wurde 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) über zwei Synthesestufen dargestellt und als Hydroxykomponente für die Veresterung verwendet. Dieser Alkohol konnte erfolgreich mit Glutarsäure (**15**) umgesetzt werden. Aus dem Glutarsäureester **24** und dem bereits im Rahmen der Diplomarbeit entwickelten Anthracenylpyridiniumsalz **8** konnte die Achse **25** auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt werden. Zum einen wurde aus dem Glutarsäurederivat **24** ein gemischtes Anhydrid dargestellt, das mit der Aminogruppe des Pyridiniumsalzes **8** umgesetzt

wurde. Andererseits wurde die Säurefunktion der Verbindung **24** ins Säurechlorid überführt und anschließend mit der Komponente **8** zur Reaktion gebracht.

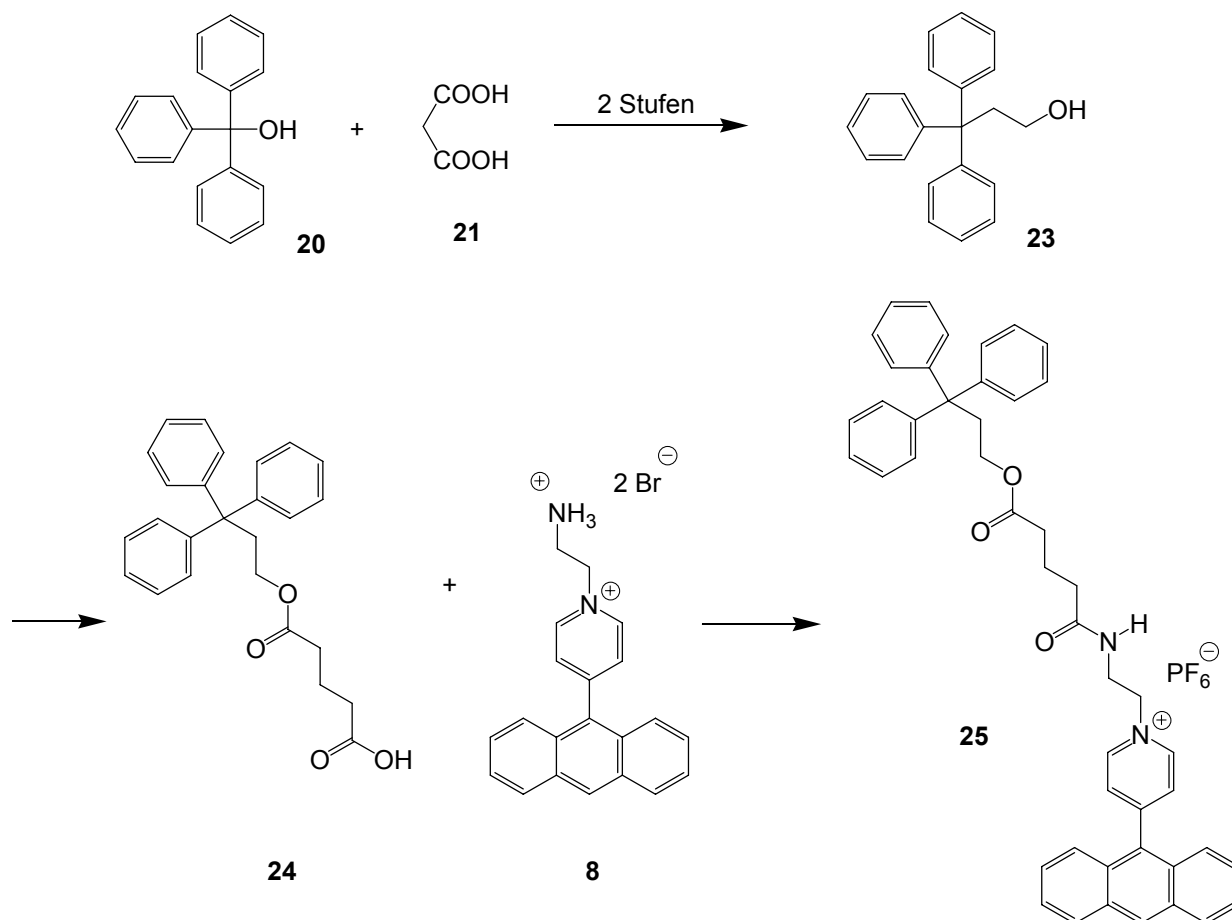


Abbildung 5.1: Synthese der Rotaxanachse mit Glutarsäureeinheit **25** aus dem Glutarsäurederivat **24** und dem Pyridiniumsalz **8**.

In dieser Arbeit wurden außerdem vier weitere Achsensysteme **32a-c** und **33** synthetisiert. 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) wurde mit 6-Aminohexansäure verestert und die Aminogruppe der Verbindung **26** anschließend mit Brom- bzw. Iodessigsäure **34a** bzw. **34b** zu den Halogenverbindungen **27a** bzw. **27b** umgesetzt. Neben der bereits in der Diplomarbeit entwickelten Anthracenyl-Stopper-Einheit **7**, die für den weiteren Aufbau der Achse mit einem Pyridin verbunden ist, konnte zusätzlich eine neue Tetraphenylmethyl-Stopper-Einheit **31** auf zwei verschiedenen Synthesewegen dargestellt werden. 4-Anthracenylpyridin (**7**) konnte erfolgreich mit den beiden Halogenverbindungen **27a+b** durch Alkylierung am Pyridin-Stickstoffatom zu den Achsen **32a** und **32b** umgesetzt werden. Zusätzlich wurde das Halogenid der Achse **32b** gegen Hexafluorphosphat als Gegenion ausgetauscht und so die Achse **32c** erhalten. Die Achsen **32** unterscheiden sich nur in der Art ihres Gegenions. Ebenso konnte

4-[4-(Triphenylmethyl)-phenyl]-pyridin (**31**) mit dem Iodessigsäureester **27b** mit Erfolg zur Achse **33** umgesetzt werden.

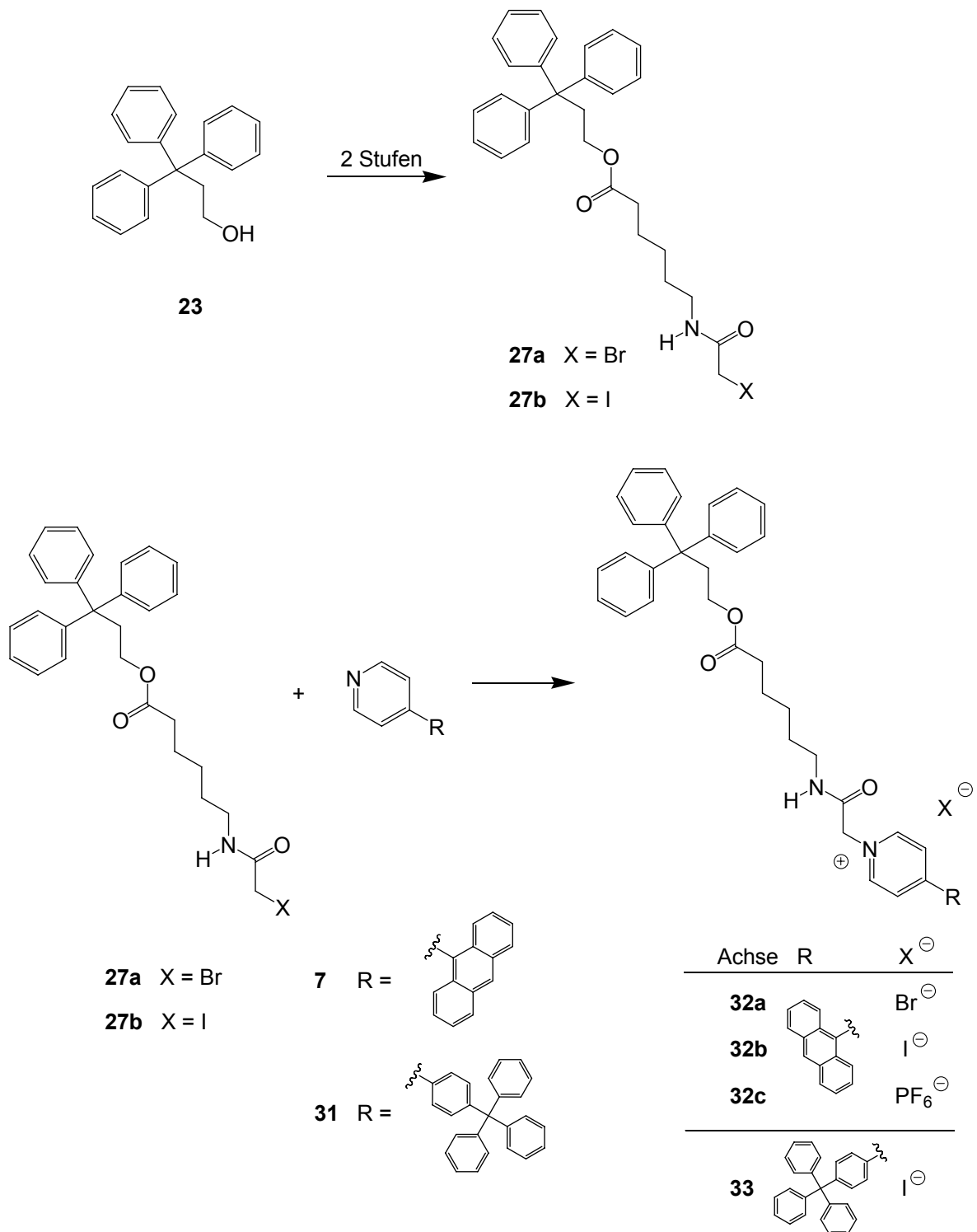


Abbildung 5.2: Synthese der Rotaxanachsen **32a-c** und **33** mit Aminohexansäure-Grundkörper durch Alkylierung am Pyridin-Stickstoffatom der Pyridinderivate **7** oder **31** mit den Halogenessigsäurederivaten **27a** oder **27b**.

5.2. Synthese der Makrocyclen

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Synthese verschiedener Makrocyclen als Reif für das Rotaxan. Die Synthesen von neuen Makrocyclen mit drei unterschiedlichen Grundstrukturen konnten erfolgreich durchgeführt werden. Die Makrocyclen basieren alle auf 2,6-disubstituierten Pyridinderivaten. Diese enthielten entweder ein 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst **41c+d**, eine 2,6-Bis(phenoxyethyl)-Einheit **56** oder einen 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-Grundkörper **64a+b**. Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst wurden bereits von Leigh et al. publiziert.^[86] Diese Ringe wurden allerdings über eine andere Synthesestrategie als der hier verwendeten Ringschlussmetathese aufgebaut und enthalten deshalb eine gesättigte Alkylenkette zwischen den Sauerstoffatomen. Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Makrocyclen **41c+d** enthalten noch die aus der Ringschlussmetathese resultierende Doppelbindung. Die Makrocyclen mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-pyridin-Grundkörper sind ebenfalls strukturell verwandt mit Makrocyclen, die von Leigh et al. entwickelt wurden.^[85] Diese Ringe unterscheiden sich jedoch durch die Methoxygruppe in der 4-Position des Pyridins.

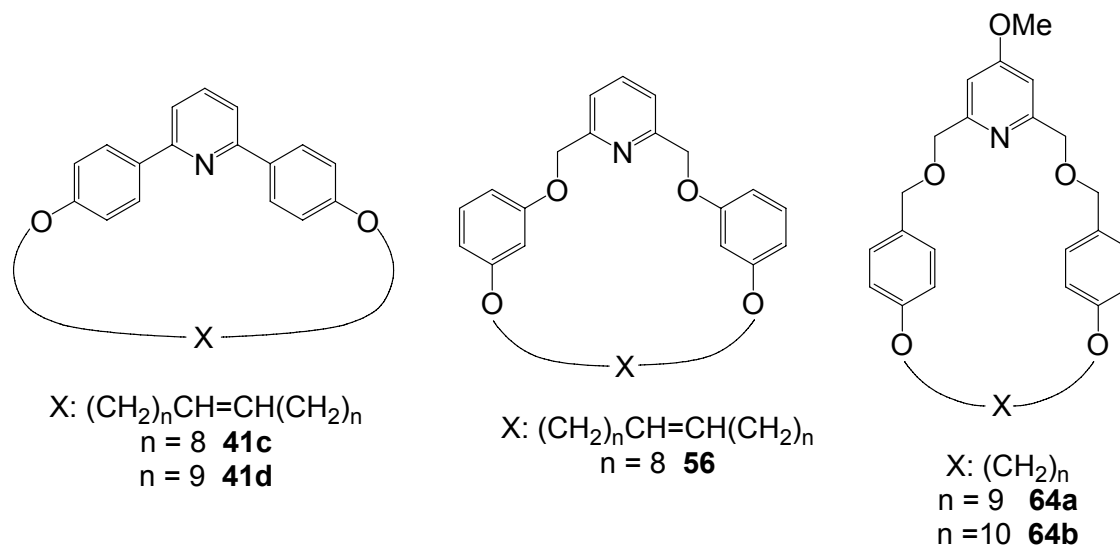


Abbildung 5.3: Strukturübersicht der dargestellten Makrocyclen: mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst **41c+d** (links), mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-Einheit **56** (Mitte) und 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-Grundkörper **64a+b** (rechts).

5.2.1. Synthese der Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst

Für die Synthese der Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Einheit **41** standen zwei Synthesewege zur Verfügung. Zunächst wurde versucht, die *para*-substituierten Phenylboronsäure **38a-d** mit 2,6-Dibrompyridin (**39**) in einer Suzuki-Kupplung miteinander umzusetzen. Die Reinigung der Boronsäuren erwies sich aufgrund der instabilen Kohlenstoff-Bor-Bindung als schwierig, daher wurden die Boronsäuren als Rohprodukte in der Kupplungsreaktion eingesetzt. Für analytische Zwecke konnten jedoch kleine Mengen der Verbindungen durch Umkristallisieren gereinigt werden. Hierbei zeigte sich, dass die Phenylboronsäuren zum größten Teil als Trimere vorlagen. Die Kupplung der Hexenyloxyphenylboronsäure **38a** mit 2,6-Dibrompyridin (**39**) führte in guter Ausbeute zum gewünschten Kupplungsprodukt **40a**. Bei der Suzuki-Kupplung der Boronsäuren **38b-d** mit 2,6-Dibrompyridin (**39**) traten unerwartete Schwierigkeiten auf. Die Kupplungsprodukte **40b** und **40d**, die aus der Kupplung der Octenyloxyphenylboronsäure **38b** bzw. Undecenyloxyphenylboronsäure **38d** hervorgehen sollten, konnten nur in schlechter Ausbeute und als Gemisch mit der einfach gekuppelten Verbindung erhalten werden. Die Produkte ließen sich im ersten Fall nur durch mehrmalige säulenchromatographische Reinigung bzw. im zweiten Fall gar nicht voneinander trennen. Bei der Suzuki-Kupplung der Decenyloxyphenylboronsäure **38c** mit 2,6-Dibrompyridin (**39**) konnte einer Isomerisierung der endständigen Doppelbindung beobachtet werden.

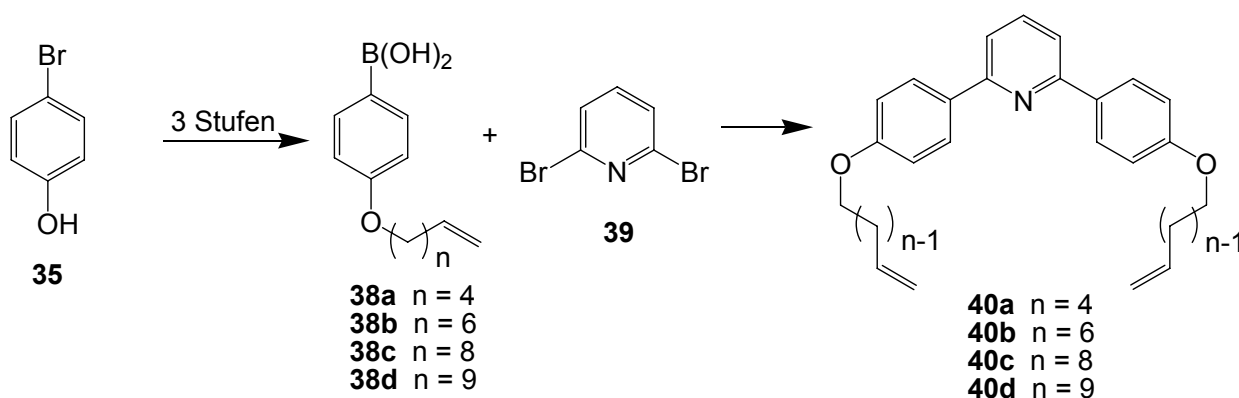


Abbildung 5.4: Synthese der Makrocyclenvorläufer **40a-d**.

Aufgrund der Widrigkeiten in dieser Syntheseroute wurde ein alternativer Syntheseweg erarbeitet und zunächst 4-Bromanisol (**43**) in 4-Methoxyphenylboronsäure (**44**) überführt. Diese konnte dann sehr erfolgreich in der Suzuki-Kupplung mit 2,6-Dibrompyridin (**39**) zum

Kupplungsprodukt **45** umgesetzt werden. Auch die anschließende Etherspaltung mit Bortribromid zu 2,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-pyridin (**46**) verlief nahezu quantitativ. Die Hydroxyfunktionen der Verbindung **46** wurde mit Bromdecen **36e** bzw. Bromundecen **36d** in einer Williamson-Synthese verethert. Anschließend wurde versucht, die daraus entstandenen zweifach veretherten Produkte **40c** und **40d** in einer Ringschlussmetathese zu cyclisieren. Der Ringschluss zum kleineren Makrocyclus **41c** konnte nur unter Schwierigkeiten und deutlich verlängerter Reaktionszeit beobachtet werden. Allerdings ließ sich auch nach drei Wochen Reaktionszeit, zweimaliger Zugabe frischen Katalysators und Einleiten eines leichten Stickstoffstroms in die Reaktionslösung die Verbindung **40c** nicht vollständig cyclisieren. Die Ringschlussmetathese zum größeren Makrocyclus **41d** verlief nach einer Reaktionsdauer von einer Woche in einer Ausbeute von 59 %.

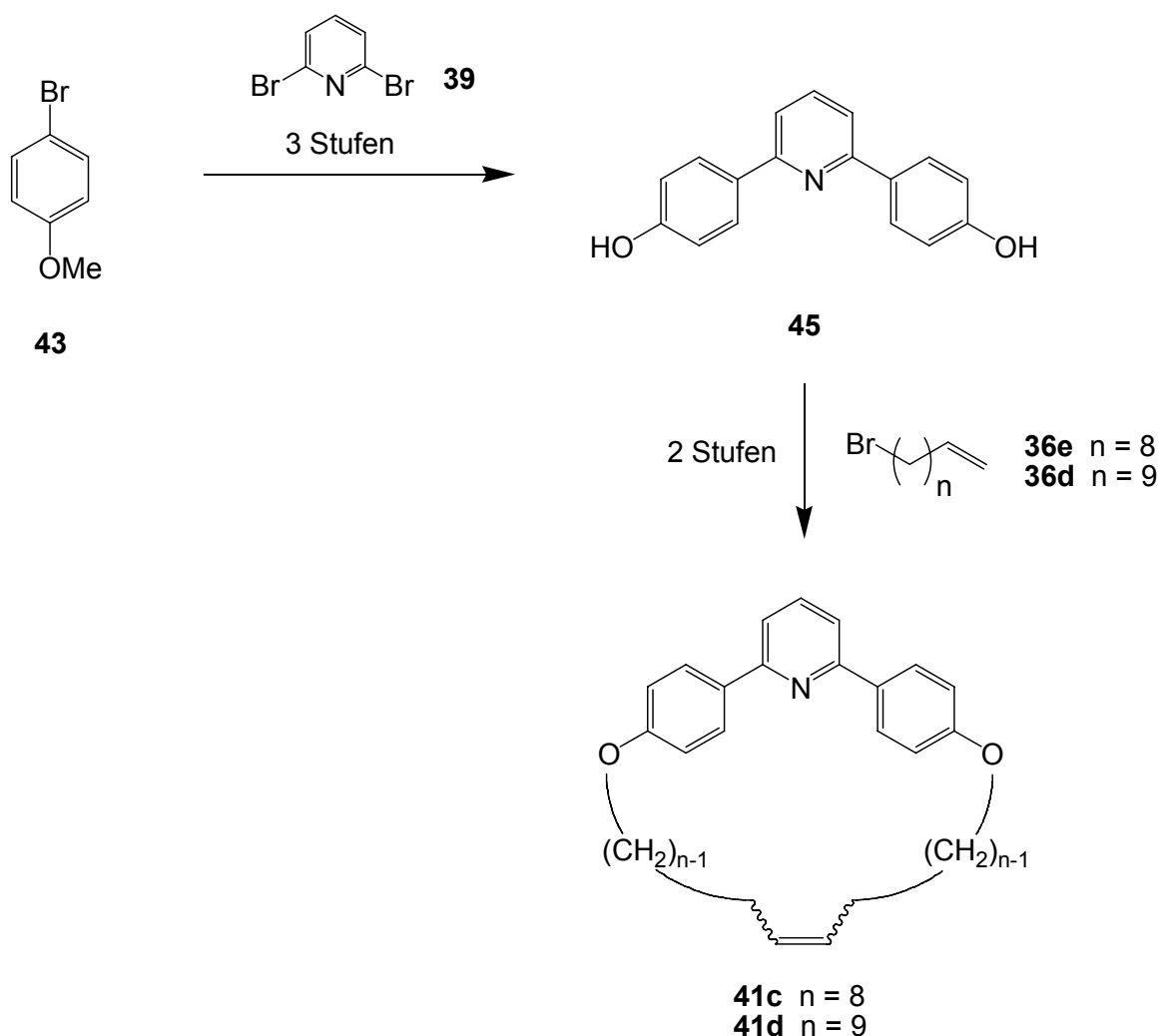


Abbildung 5.5: Synthese der Makrocyklen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst **41**.

5.2.2. Synthese des Makrocyclus mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-Einheit

Als ein weiterer Reif für ein Rotaxan wurde ein Makrocyclus mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-Einheit **56** synthetisiert. Im ersten Schritt wurde 2,6-Bis(hydroxymethyl)-pyridin (**54**) über zwei Stufen aus 2,6-Pyridindicarbonsäure (**52**) dargestellt. Bei dem zweiten Baustein wurde von Resorcin (**48**) ausgegangen, das zunächst an einer Hydroxyfunktion mit Benzoylchlorid geschützt wurde. Das monobenzoylierte Resorcin **49** wurde anschließend mit Decenol **36c** in einer Mitsunobu-Reaktion umgesetzt und danach die geschützte Hydroxyfunktion wieder freigesetzt. Der Pyridinbaustein **54** wurde dann mit zwei Resorcinmonoalkylethern **51** in einer Mitsunobu-Reaktion verethert. Die endständigen Doppelbindungen der Verbindung **55** konnten abschließend erfolgreich in einer Ringschlussmetathese miteinander zum Makrocyclus **56** verknüpft werden.

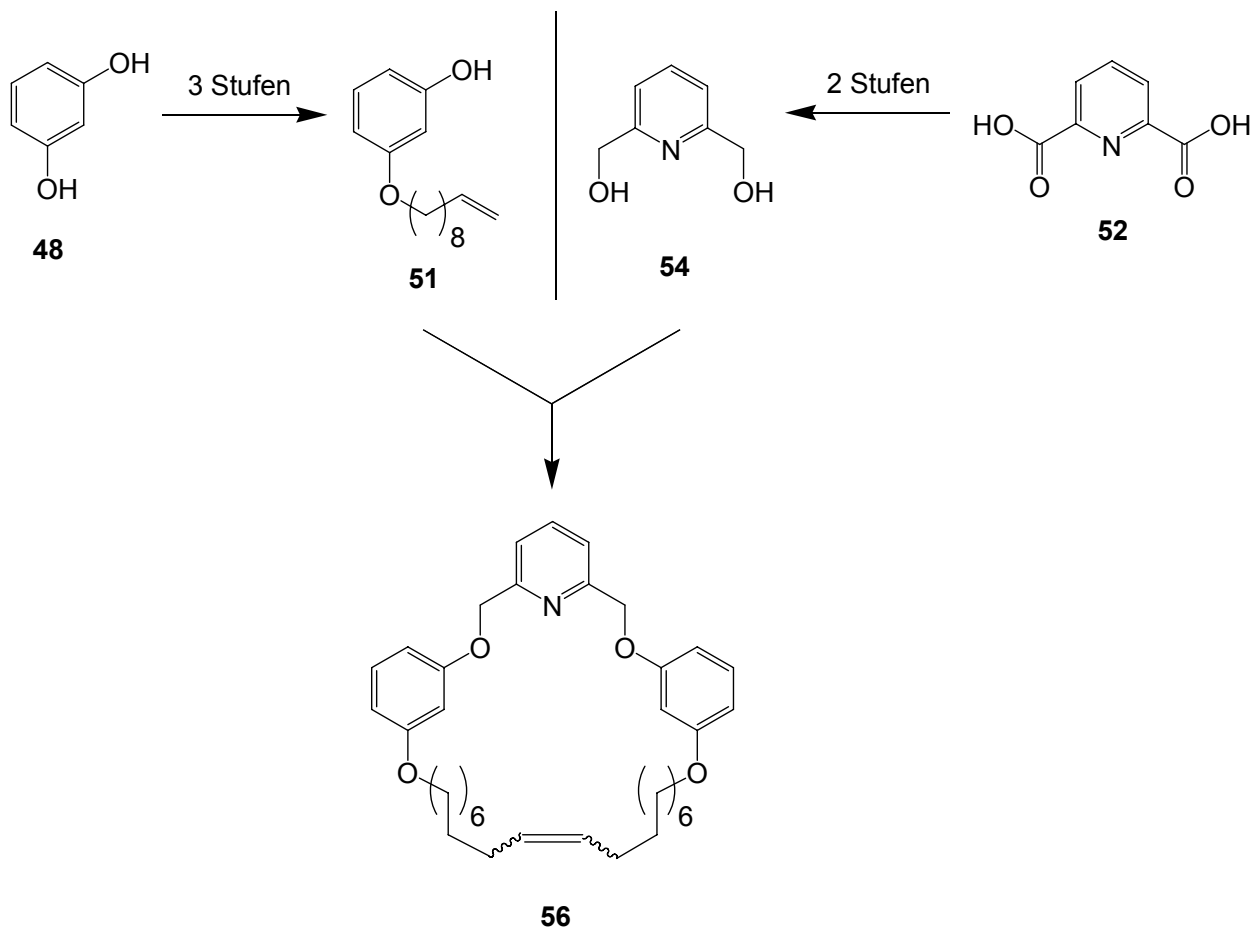


Abbildung 5.6: Synthese des Makrocyclus mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-Einheit **56**.

5.2.3. Synthese der Makrocyclen mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-Grundkörper 64

Parallel zu den oben vorgestellten Makrocyclen wurden Ringe mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-Grundkörper **64** dargestellt. Diese Makrocyclen wurden nicht über eine Ringschlussmetathese geschlossen, sondern durch Veretherung eines Dibromids mit einem Dialkohol cyclisiert.

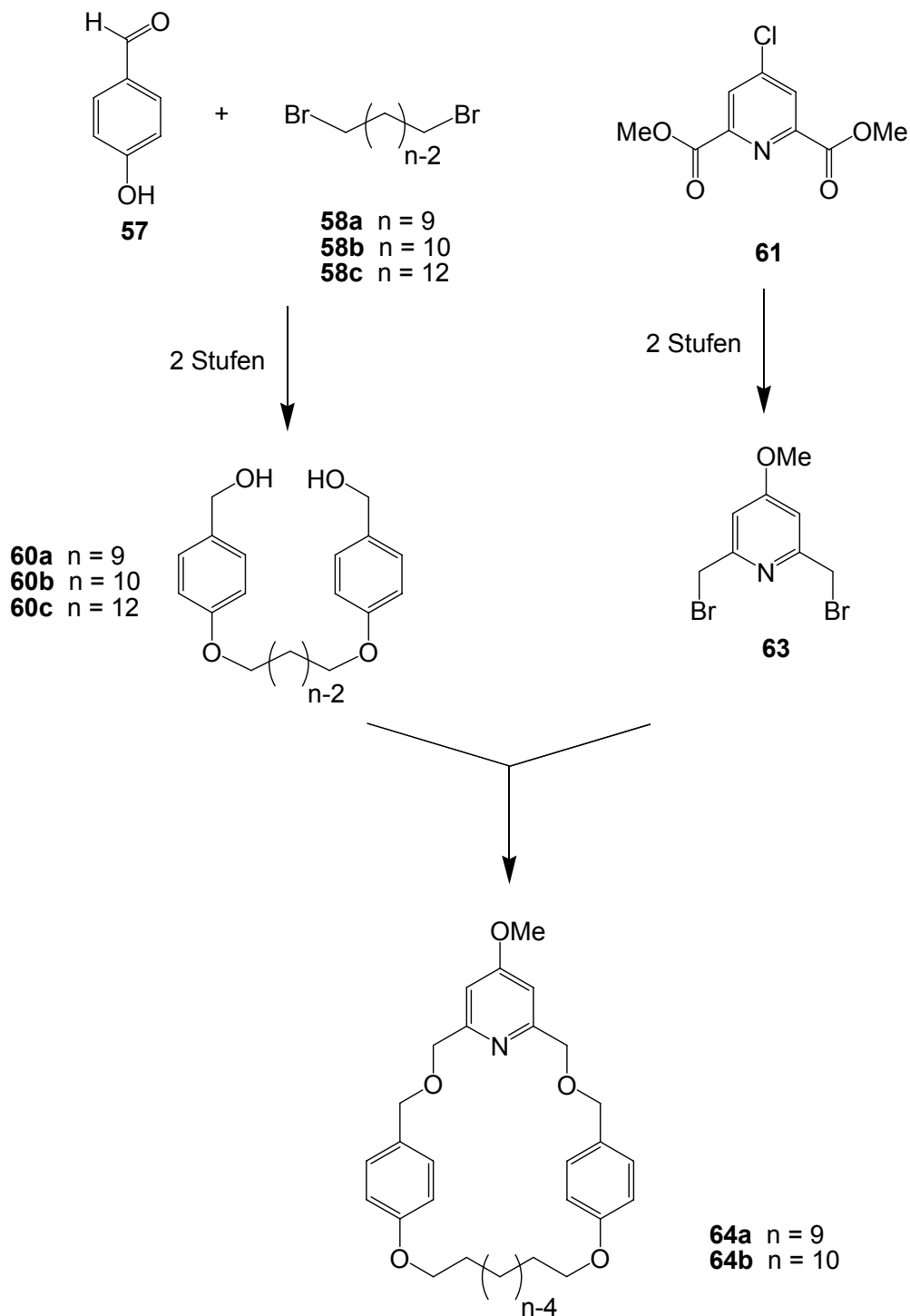


Abbildung 5.7: Synthese der Makrocyclen mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-Grundkörper **64**.

Als Dibromidkomponente wurde 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**63**) über zwei Stufen aus 4-Chlor-2,6-dicarbonensäuredimethylester (**61**) dargestellt. Für die Dialkoholkomponente wurde zunächst 4-Hydroxybenzaldehyd (**57**) mit drei verschiedenen langen 1, ω -Dibromalkanen **58a-c** verethert. Eine anschließende Reduktion der Aldehydfunktion lieferte die Alkoholkomponenten **60a-c**. Obwohl eine Cyclisierung eines solchen Dialkohol mit 2,6-Bis(brommethyl)-pyridin literaturbekannt ist,^[85] ließen sich die Verbindungen **60a-c** mit 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**63**) nicht zu den Makrocyclen **64a-c** umsetzen. Auch die Anwendung des Einkomponenten-Verdünnungsprinzips^[89] führte nicht zu den gewünschten Makrocyclen. Es wurde lediglich die Polymerisation der beiden eingesetzten Komponenten beobachtet. Erst durch die Reaktion der Alkohole **60a** und **60b** mit dem Dibromid **63** im Zweikomponenten-Verdünnungsprinzip-Experiment konnten die Makrocyclen **64a** und **64b** erfolgreich erhalten werden.

5.3. Untersuchungen zur Bildung der Rotaxane

Die Synthese der [2]Rotaxane aus den oben vorgestellten Achsen und Makrocyclen wurde über den *clipping*- und den *slipping*-Prozess getestet. Für die Synthese nach dem *clipping*-Verfahren wurde der Makrocyclenvorläufer **55** in Gegenwart der Rotaxanachse **32b** in einer Ringschlussmetathese cyclisiert. Die Analytik mittels ESI-MS zeigte, dass der Makrocyclus **56** zwar cyclisiert werden konnte, jedoch hat er sich nicht um die Achse **32b** herum geschlossen.

Die Syntheseveruche über das *slipping*-Verfahren wurden mit zwei strukturell unterschiedlichen Achsen **32b** und **33** und drei Makrocyclen **41d**, **56** und **64b** mit verschiedenen Pyridin-Grundgerüsten durchgeführt. Die Achsen **32b** und **33** unterscheiden sich in den verwendeten Stoppereinheiten. **32b** enthält einen Anthracen- und einen Triphenylmethyl-Stopper. **33** dagegen enthält zwei Triphenylmethyl-Stopper. Die Makrocyclen **41d**, **56** und **64b** weisen unterschiedliche 2,6-disubstituierte Pyridin-Gerüste auf. Neben 2,6-Diphenylpyridin wurde auch 2,6-Bis(phenoxyethyl)pyridin und 2,6-Bis(benzyloxyethyl)pyridin als Grundkörper verwendet. Diese Anzahl zur Verfügung stehender Achsen- und Ring-Systemen erlaubt eine große Vielfalt an Kombinationsmöglichkeiten für die *slipping*-Experimente. Die Untersuchungen zur Bildung der Rotaxane wurde in verschiedenen Lösungsmitteln und unter Zuhilfenahme einer Synthesemikrowelle durchgeführt. Für die Versuche im Mikrowellenreaktor wurden vier Programme mit unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Mikrowellenleistung ausgearbeitet. Die gewünschten [2]Rotaxane **66**, **67**, **68**, **69**, **70** und **71** konnten jedoch weder

durch klassisches Erhitzen unter Rückfluss noch unter Mikrowellenbedingungen erhalten werden. Die Reaktionsansätze wurden massenspektrometrisch mit ESI-MS untersucht. Es konnten lediglich die Signale der Ausgangsverbindungen beobachtet werden. Bei höherer Reaktionstemperatur und bei größerer Mikrowellenleistung konnte die Zersetzung der Rotaxanachsen **32b** und **33** beobachtet werden. Die Fragmente der Pyridinstoppereinheiten **7** und **31** konnten in den Massenspektren eindeutig identifiziert werden.

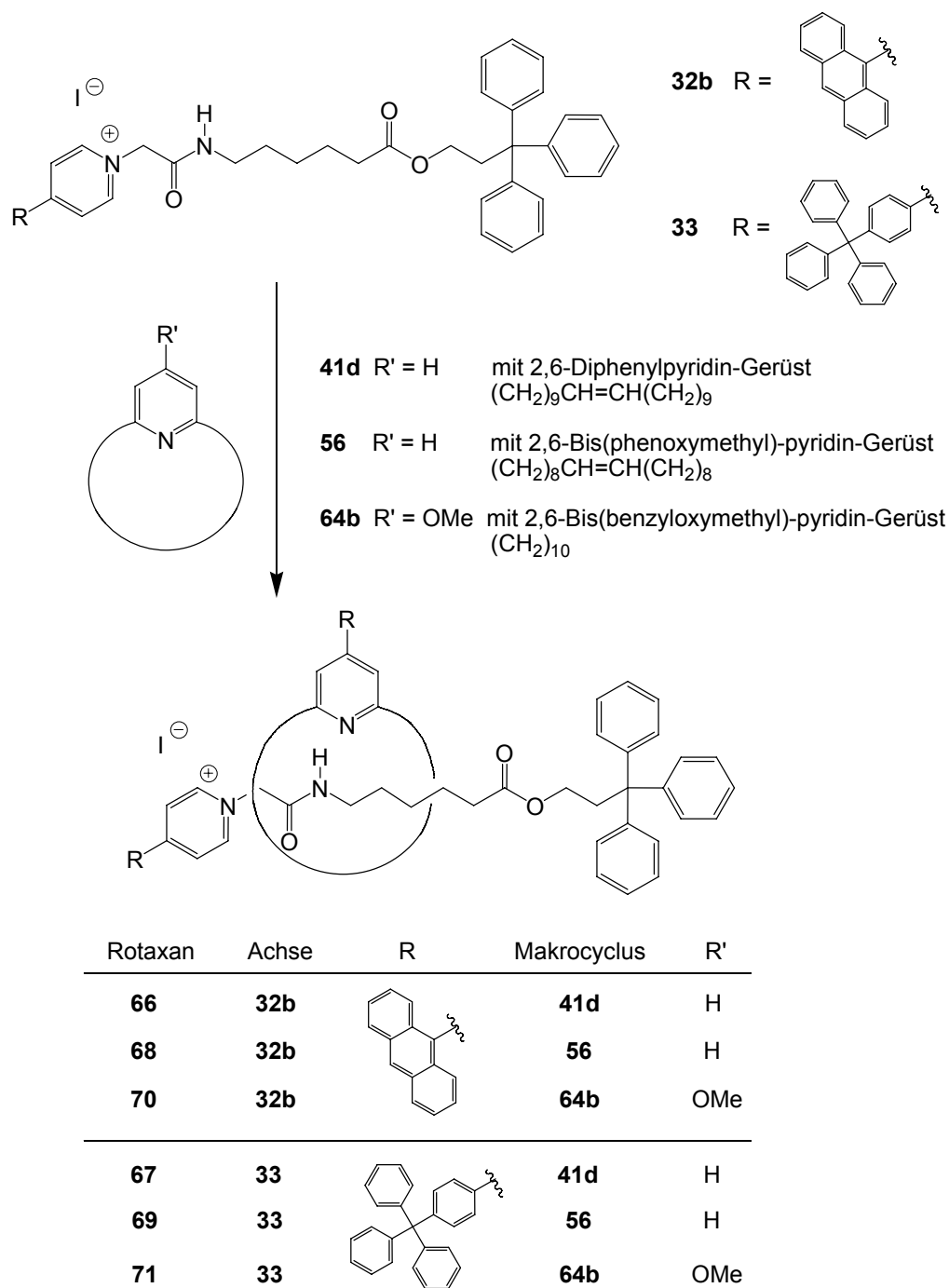


Abbildung 5.8: Übersicht über die *slipping*-Experimente.

6. AUSBLICK

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Rotaxanachsen für den Einsatz in einer Protonenpumpe synthetisiert. Diese Achsen enthalten die permanente positive Ladung und die gewünschten Bindestellen: eine Amidgruppe und eine Esterfunktion. Eine der Achsen basiert auf einem Glutarsäuregrundgerüst, die weiteren Achsen bauen auf Aminohexansäure auf. Zusätzlich zum strukturellen Unterschied im Aufbau der Amidbindestelle unterscheiden sich die Achsen in ihren Stoppereinheiten. Neben den Rotaxanachsen wurden auch Makrocyclen mit drei unterschiedlichen Pyridineinheiten entwickelt. Diese Verbindungen wurden für die Synthese von [2]Rotaxanen eingesetzt. Hierbei konnten mit den getesteten Bedingungen allerdings keine Rotaxane erhalten werden. Der wichtigste nächste Arbeitsschritt auf dem Weg zur lichtgetriebenen Protonenpumpe ist also die Synthese eines [2]Rotaxans.

Ein möglicher Grund dafür, dass die Rotaxansynthese mit den hergestellten Rotaxankomponenten nicht gelungen ist, kann die unpassende Stoppergröße sein. Entweder sind sie zu groß, so dass die Makrocyclen sich in einem *slipping*-Prozess nicht auffädeln lassen. Oder sie sind zu klein, so dass die Makrocyclen auch bei Raumtemperatur die Rotaxanachsen wieder verlassen können. Es wurden zwar Achsen mit zwei verschiedenen Stoppereinheiten entwickelt und auch die für die Rotaxandarstellung eingesetzten Makrocyclen wiesen unterschiedliche Ringgrößen auf. Dennoch scheinen sie für den *slipping*-Prozess unter den gewählten Bedingungen nicht geeignet zu sein. Hier muss eine Optimierung der Ringgröße mit Hilfe von computergestützten Rechnungen durchgeführt werden.

Des Weiteren sollte der Weg der Kombinatorischen Chemie eingeschlagen werden. Hierbei muss eine Bibliothek von Makrocyclen mit nur einem Pyridingrundgerüst aber unterschiedlichsten Ringgrößen hergestellt werden. Diese Makrocyclen werden anschließend in einem statistischen Ansatz im *slipping*-Prozess für die Rotaxansynthese eingesetzt wie Harrison es 1972 bereits durchgeführt hat.^[68] Eine Analyse der Reaktionsmischung würde zeigen, welche Ringgröße sich über die Stopper auffädeln lässt. Ferner steht für die Rotaxansynthese darüber hinaus auch das *threading*-Verfahren zur Verfügung.

Nach erfolgreicher Rotaxansynthese sind zahlreiche Variationsmöglichkeiten bei dem Design der hantelförmigen Rotaxankomponente offen. Zum einen müssen die Stoppersysteme weiterentwickelt werden. Hierbei ist z.B. die Substitution der Triphenylmethylstopper in der 4-Position nur eine von vielen Möglichkeiten. Außerdem muss die Verknüpfung mit einer photoschaltbaren Säuregruppe durchgeführt werden. Weitere Veränderungen sind auch im

Bereich der Rotaxanachse denkbar. Hierbei sollte der Abstand zwischen der positiven Ladung und den beiden Bindestellen variiert werden, um ein für eine Shuttle-Bewegung optimiertes Rotaxan zu erhalten.

EXPERIMENTELLER TEIL

7. HINWEISE ZUM EXPERIMENTELLEN TEIL

7.1. Geräte

Die analytischen Daten der im Kapitel 8 beschriebenen Substanzen wurden mit folgenden Geräten ermittelt:

7.1.1. Geräte zur Schmelzpunktbestimmung

Electrothermal Melting Point Apparatus IA6301, Fa. Electrothermal Engineering Ltd. (bis 400 °C), Southend on Sea, Großbritannien.

Alle angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

7.1.2. IR-Spektrometer

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

Die Werte $\tilde{\nu}$ sind in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben.

Bei den mit KBr gekennzeichneten Messungen wurde von der Probe und Kaliumbromid ein Pressling angefertigt. Die Bezeichnung Film gibt an, dass flüssige Proben zwischen zwei KBr-Einkristallen vermessen wurden. Bei den Messungen mit diesen beiden Präparationsmethoden wurde die Transmission der IR-Strahlung gemessen. Die mit ATR gekennzeichneten Messungen wurden unter Verwendung einer Golden-Gate-Diamond-ATR-Einheit A531-G im Reflexionsverfahren gemessen.

7.1.3. NMR-Spektrometer

^1H -NMR-Spektren und ^{13}C -NMR-Spektren wurden bei 300 K in Deuteriochloroform (CDCl_3) mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard gemessen. Des Weiteren wurde als Lösungsmittel Dimethylsulfoxid (DMSO-d_6) und Methanol (CD_3OD) verwendet, wobei die nichtdeutერიerten Verbindungen als Referenz dienten. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Die Kopplungskonstanten J werden in Hertz (Hz) angegeben.

Für die Multiplizitäten im $^1\text{H-NMR}$ sind folgende Abkürzungen verwendet worden: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet) sowie Kombinationen daraus. Im $^{13}\text{C-NMR}$ bezieht sich diese Bezeichnung auf den Bindungstyp des Kohlenstoffatoms: s (quartär), d (tertiär), t (sekundär), s (primär).

Die Zuordnung der NH- und OH- Signale wurde durch D_2O -Austausch bestätigt.

Folgende Spektrometer wurden verwendet:

FT-NMR-Spektrometer AC 200: $^1\text{H-NMR}$ (200.1 MHz); $^{13}\text{C-NMR}$ (50.3 MHz).

FT-NMR-Spektrometer ARX 300: $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz).

FT-NMR-Spektrometer DRX 500: $^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz); $^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz).

FT-NMR-Spektrometer AV 600: $^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz); $^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz).

Alle Geräte stammen von der Fa. Bruker, Karlsruhe.

7.1.4. Massenspektrometer

Massenspektrometer MAT 8230 für Elektronenstoß und Chemische Ionisation: Fa. Finnigan, Bremen.

Massenspektrometer MAT 8200 für Elektronenstoß und Chemische Ionisation: Fa. Finnigan, Bremen.

ESI-TOF-Massenspektrometer Mariner Spectrometry Workstation: Fa. Applied Biosystems, Darmstadt.

MALDI-TOF-Massenspektrometer Biflex III: Fa. Bruker-Daltronics, Karlsruhe.

Zur Chemischen Ionisation (CI) wurde Isobutan verwendet. Die Elektronenstoß Ionisation (EI) erfolgte bei 70 eV. Als Lösungsmittel für ESI-MS-Messungen wurde Methanol bzw. ein Gemisch aus Methanol/Dichlormethan oder Methanol/Chloroform 1:1 verwendet. Als Matrix für MALDI-Messungen wurde α -Cyano-4-hydroxymizsäure verwendet, bei den Salzen **25**, **32a-c** und **33** war die Messung ohne Matrix möglich. Alle Signale sind in Masse pro Ladung m/z angegeben. In runden Klammern ist die Signalintensität in Prozent angegeben, die Molekülfragmente sind in eckigen Klammern angegeben.

7.1.5. Elementaranalysen

Euro-EA, Elemental Analyzer, Fa. EuroVector, Wegberg.

Die Werte des Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalts sind in Prozent angegeben.

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

7.1.6. DSC-Messungen

DSC 204 cell, Fa. Netzsch-Gerätebau GmbH, Selb.

Die DSC-Messungen wurden am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität Kiel durchgeführt.

7.2. Weitere Geräte und Computerprogramme

7.2.1. Synthesen im Mikrowellenreaktor

Discover System 908010, Fa. CEM, Matthews, North Carolina, USA.

7.2.2. Computerprogramme

MestRe-C 4.8.1.1, Departamento de Química Orgánica, Universidade de Santiago de Compostela.

Beilstein Crossfire, Fa. Beilstein Informationssystem GmbH, Frankfurt am Main.

SciFinder Scholar 2006, Chemical Abstracts Service, ACS, USA.

7.3. Chemikalien

Folgende Chemikalien wurden käuflich erworben oder dem Laborbestand entnommen und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt:

6-Aminohexansäure, Fa. Fluka, 98.5 %.

4-Aminopyridin, Fa. AlfaAesar, 98 %.

Anilin, Fa. Merck, 99 %.

Anthracen, Fa. AlfaAesar, 96 %.

Bariumhydroxid-Octahydrat, Fa. Merck, reinst.

Benzoylchlorid, Fa. Riedel-de-Haën, 98 %.

Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium, Grubbs-I-Katalysator, Fa. Aldrich.

[1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]-palladium(II)-dichlorid Dichlormethankomplex,

Fa. AlfaAesar.

[1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]-dichloro-(*o*-isopropoxyphenylmethyl)-ruthenium (Hoveyda-Grubbs-Katalysator 2. Generation), Fa. Aldrich.

Bortribromid, Fa. Fluka, 1 M Lösung in Dichlormethan.

4-Bromanisol, Fa. AlfaAesar, 99 %.

1-Bromdec-10-en, Laborbestand.

Bromessigsäure, Fa. Fluka, 99 %.

2-Bromethylamin Hydrobromid, Fa. AlfaAesar, 97 %.

1-Brom-5-hexen, Fa. Acros Organics, 90 %.

4-Bromphenol, Fa. AlfaAesar, 99 %.

N-Bromsuccinimid, Fa. AlfaAesar, 95 %.

1-Bromundec-11-en, Fa. AlfaAesar, 95 %.

n-Butyllithium, Fa. Aldrich, 2.5 M Lösung in Hexan-Fraktion.

Chlorameisensäureisobutylester, Fa. Fluka, 98 %.

4-Chlorpyridin-2,6-dicarbonsäuredimethylester, Laborbestand.

-
- 9-Decen-1-ol, Fa. Merck, ≥ 93 %.
- 1,10-Dibromdecan, Fa. Acros, 97 %.
- 1,12-Dibromdodecan, Fa. Fluka, 97 %.
- 1,9-Dibromnonan, Fa. AlfaAesar, 97 %.
- 2,6-Dibrompyridin, Fa. Lancaster, 98 %.
- Diisopropylazodicarboxylat (DIAD), Fa. Fluka, ≥ 94 %.
- 4-Dimethylaminopyridin, Fa. Fluka, 99 %.
- Essigsäure, konz., Fa. Merck, 100 %.
- Ethylvinylether, Fa. Aldrich, 99 %.
- Glutarsäureanhydrid, Fa. Aldrich, 95 %.
- 5-Hexen-1-ol, Fa. AlfaAesar, 97 %.
- 4-Hydroxybenzaldehyd, Fa. Fluka, 98 %.
- Iod, Laborbestand.
- Iodessigsäure, Fa. Fluka, 99 %.
- Kaliumcarbonat, Fa. Merck, reinst.
- Kaliumhydrogencarbonat, Fa. Merck, reinst.
- Kaliumiodid, Fa. Merck, reinst.
- Lithiumaluminiumhydrid, Fa. Merck, 99 %.
- N*-Methylmorpholin, Fa. Sigma, 99.5 %.
- Natriumborhydrid, Fa. AlfaAesar, 98 %.
- Natriumcarbonat, Fa. Merck, reinst.
- Natriumchlorid, Fa. Merck, reinst.
- Natriumhydrid, Fa. Aldrich, 60 proz. Dispersion in Mineralöl.
- Natriumhydrogencarbonat, Fa. Merck, reinst.
- Natriumhydrogensulfit, Fa. Acros Organics, reinst.
- Natriumhydroxid, Fa. Merck, techn.
- Natriumiodid, Fa. Fluka, ≥ 99 %.

Natriumthiosulfat-Pentahydrat, Fa. Fluka, $\geq 98\%$.

7-Octen-1-ol, Laborbestand.

Oxalylchlorid, Fa. AlfaAesar, 98 %.

Phenol, Laborbestand.

Phosphortribromid, Fa. Merck, 97 %.

Pinakol, Fa. AlfaAesar, 98 %.

2,6-Pyridindicarbonsäure, Fa. Aldrich, 99 %.

Resorcin, Fa. Riedel-de Haën, techn.

Salzsäure, Fa. Biesterfeld, techn.

Silberhexafluorphosphat, Fa. AlfaAesar, 98 %.

Tetrafluoroborsäure, Riedel-de Haën, 48 proz. wässrige Lösung.

Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), Fa. Merck, 99 %; Fa. Acros Organics, 99 %.

Thionylchlorid, Fa. Merck, 99 %.

Tributylborat, Fa. Fluka, 99 %.

Trimethylborat, Fa. Fluka, $\geq 99\%$.

Triphenylchlormethan, Fa. AlfaAesar, 98 %.

Triphenylmethanol, Fa. AlfaAesar, 98 %.

Triphenylphosphin, Fa. Fluka, $\geq 95\%$.

p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat, Fa. Merck, $\geq 98\%$.

10-Undecen-1-ol, Fa. AlfaAesar 99 %.

Zitronensäure, Fa. Merck, 99.5 %.

7.4. Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden bei Bedarf wie folgt gereinigt und getrocknet. Wasserfreie Lösungsmittel wurden über dem angegebenen Trockenmittel und unter Verwendung des angegebenen Indikators unter Rückfluss erhitzt und sofort nach der Destillation eingesetzt.

Aceton		Fa. Biesterfeld, techn.
Benzol	Natrium/Benzophenon	Fa. Fluka, 99 %.
Chloroform		Fa. Biesterfeld, reinst.
Cyclohexan		Fa. Biesterfeld, reinst.
Dichlormethan	Calciumhydrid	Fa. Biesterfeld, reinst.
Diethylether	Natrium/Benzophenon	Fa. Biesterfeld, > 99 %.
Diethylether	Kaliumhydroxid	Fa. Biesterfeld, > 99 %.
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	wasserfrei vom Hersteller	Fa. Fluka, puriss., > 99.8 %.
1,4-Dioxan	Natrium/Benzophenon	Fa. Baker, reinst.
Ethanol		Fa. Walther, reinst.
Essigsäureethylester		Fa. Biesterfeld, techn.
Ethylenglycoldimethylether		Fa. Acros, 99 %.
Ethylmethylketon		Fa. Merck, 99 %.
Methanol	Magnesium	Fa. Merck, p.a.
Pyridin		Fa. Fluka, > 99.8 %.
Tetrachlormethan		Laborbestand.
Tetrahydrofuran	Lithiumaluminiumhydrid/ Triphenylmethan	Fa. Merck, reinst.
Toluol		Fa. Biesterfeld, techn.

7.5. Adsorbentien für die Säulenchromatographie, Filtration und Trockenmittel

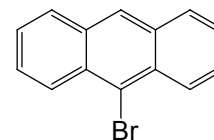
Calciumchlorid	Fa. Merck, 99.9 %.
Celite [®]	Fa. Acros.
Kieselgel für Säulenchromatographie:	
Korngröße 0.04 - 0.063 mm	Fa. Macherey-Nagel.
Aluminiumoxid für Säulenchromatographie:	
Korngröße 0.05 - 0.15 mm, pH = 9.5	Fa. Fluka.
DC-Plastikfolien: Kieselgel 60 F ₂₅₄	Fa. Merck.
Magnesiumsulfat	Fa. Riedel-de Haën, reinst.
Natriumsulfat	Fa. Merck, reinst.

8. SYNTHESSEN

8.1. Synthesen der Achsen

8.1.1. 9-Bromanthracen (2)

Zu einer Lösung aus 8.91 g (50.0 mmol) Anthracen (1) in 90 mL Tetrachlorkohlenstoff wurden 8.90 g (50.0 mmol) *N*-Bromsuccinimid und 50 mg Iod gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde heiß filtriert, um entstandenes Succinimid abzutrennen. Die org. Phase wurde mit ges., wässr. Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt aus Ethanol umkristallisiert. Man erhielt das Produkt als hellgelbe Nadeln.



Ausb.: 8.27 g (64 %).

Schmp.: 101 °C Lit.^[95]: 98 - 102 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3043 (arom. CH), 1620, 1522, 1436 (arom. C=C) cm^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.50 (dd, 2 H, ³*J* = 8.9 Hz, ⁵*J* = 0.9 Hz, *H*^{1,8}), 8.41 (s, 1 H, *H*¹⁰), 8.00 (d, 2 H, ³*J* = 8.5 Hz, *H*^{4,5}), 7.58 (ddd, 2 H, ³*J* = 8.9 Hz, ³*J* = 6.6 Hz, ⁴*J* = 1.2 Hz, *H*^{2,7}), 7.48 (ddd, 2 H, ³*J* = 8.5 Hz, ³*J* = 6.6 Hz, ⁵*J* = 1.2 Hz, *H*^{3,6}) ppm.

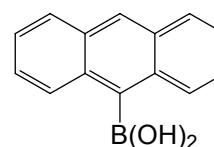
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 132.2 (s, *C*^{8a,9a}), 130.6 (s, *C*^{4a,10a}), 128.6 (d, *C*^{4,5}), 127.6 (d, *C*^{1,8}), 127.2 (d, *C*^{2,7}), 127.1 (d, *C*¹⁰), 125.6 (d, *C*^{3,6}), 122.3 (s, *C*⁹) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 258, 256 (100, 98) [*M*][⊕], 178 (53) [*M* - Br][⊕].

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 259, 257 (100, 95) [*M* + H][⊕], 179 (40) [(*M* + H) - Br][⊕].

8.1.2. 9-Anthracenylboronsäure (3)

1.29 g (5.00 mmol) 9-Bromanthracen (2) wurden in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Die Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt. Unter Argonatmosphäre wurden 2.4 mL (6.0 mmol, 1.2 Äq.) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) zugegeben, und die Reaktionsmischung wurde 1 h bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe von 0.70 mL (6.00 mmol 1.2 Äq.) Trimethylborat wurde weitere 2 h gerührt, wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. aufgewärmt wurde. Anschließend wurde die



Reaktion mit 20 mL 2 M Salzsäure versetzt, und die Phasen wurden getrennt. Nach dreimaliger Extraktion der wässr. Phase mit jeweils 30 mL Diethylether wurden die vereinigten org. Phasen mit 25 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Man erhielt einen hellgelben Feststoff.

Ausb.: 452 mg (41 %) Lit.^[52]: 17 %.

Schmp.: 183 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3430 (OH), 3048 (arom. C-H), 1605, 1501, 1455 (arom. C=C) cm^{-1} .

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.82 (s, 2 H, B(OH)₂), 8.53 (s, 1 H, H¹⁰), 8.1 - 8.0 (m, 2 H, H^{1,8}), 8.1 - 8.0 (m, 2 H, H^{4,5}), 7.6 - 7.5 (m, 4 H, H^{2,3,6,7}) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 132.8 (s, C^{8a,9a}), 130.8 (s, C^{4a,10a}), 129.1 (d, C^{1,8}), 128.5 (d, C^{4,5}), 126.0 (d, C¹⁰), 125.2* (d, C^{2,7}), 125.0* (d, C^{3,6}) ppm.

* Zuordnung kann vertauscht sein.

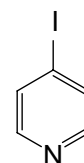
Das C⁹-Signal ist aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ¹¹Bor-Isotop sehr intensitätsschwach, so dass es im Spektrum nicht erkennbar ist.^[96]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 222 (15) [M][⊕], 205 (61) [M - OH][⊕], 177 (28) [M - B(OH)₂][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 222 (17) [M + H][⊕], 205 (7) [M - OH][⊕], 177 (3) [M - B(OH)₂][⊕].

8.1.3. 4-Iodpyridin (5)

2.80 g (30.0 mmol) 4-Aminopyridin (4) wurden in 25 mL 48 proz. wässr. Tetrafluorbor-säure gelöst und auf -10 °C abgekühlt. Zu dieser Mischung wurden unter kräftigem Rühren portionsweise 2.28 g (33.0 mmol) gepulvertes Natriumnitrit gegeben, so dass keine Nitrosen Gase entstanden. Nach 30 min wurde das entstandene Diazoniumsalz **4a** in der Kälte abfiltriert und ohne Verzögerung portionsweise in eine gekühlte Lösung aus 8.00 g (48.0 mmol) Kaliumiodid in 50 mL einer Mischung aus Aceton und Wasser (2 : 3) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde durch Zugabe von ges., wässr. Natriumthiosulfat-Lösung entfärbt und vorsichtig mit ges., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Die wässr. Mischung wurde dreimal mit jeweils 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges., wässr. Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausb.: 4.51 g (73 %) Lit.^[53]: 70 %.

Schmp.: 99.5 °C Lit.^[53]: 100 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3068, 3036 (arom. C-H), 1589, 1470 (arom. C=C), 1056 (Ar-I), 803 (arom. C-H) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.27 (d, 2 H, ³J = 6.0 Hz, H^{2,6}), 7.67 (d, 2 H, ³J = 6.0 Hz, H^{3,5}) ppm.

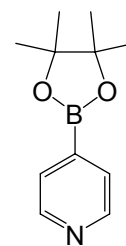
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 150.2 (d, C^{2,6}), 133.1 (d, C^{3,5}), 105.3 (d, C⁴) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 205 (100) [M][⊕], 127 (12) [I][⊕], 78 (94) [M - I][⊕].

Produkt ist licht- und wärmeempfindlich. Die Lagerung erfolgt bei -18 °C unter Lichtausschluss.

8.1.4. 2-(4-Pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (6)

Zu einer -78 °C kalten Mischung aus 3.93 g (19.2 mmol) 4-Iodpyridin (**6**) in 250 mL trockenem Diethylether wurden langsam 8.40 mL *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion, 24.0 mmol) zugetropft. Nach 20 min Rühren bei -78 °C wurden 4.80 mL (24.0 mmol) Trimethylborat zugefügt. Die Mischung wurde langsam über 2 h hinweg auf Raumtemp. erwärmt, dann wurden 3.10 g (26.0 mmol) Pinakol und 10 min später 1.14 mL (20.0 mmol) konz. Essigsäure zugesetzt. Die Mischung wurde über Celite filtriert, der Filter mit Diethylether gewaschen, und die vereinigten Filtrate wurden i. Vak. eingengt. Das Umkristallisieren des Rohprodukts aus Cyclohexan ergab einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 2.25 g (57 %) Lit.^[53]: 74 %.

Schmp.: 150 °C Lit.^[53]: 151 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3060 (arom. C-H), 2970, 2926 (aliph. C-H), 1618, 1530, 1424 (arom. C=C), 799 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.63 (d, 2 H, ³J = 5.8 Hz, H^{2,6}), 7.34 (d, 2 H, ³J = 5.8 Hz, H^{3,5}), 1.34 (s, 12 H, -CH₃) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 148.7 (d, C^{2,6}), 128.7 (d, C^{3,5}), 84.4 (s, CMe₂), 24.9 (s, -CH₃) ppm.

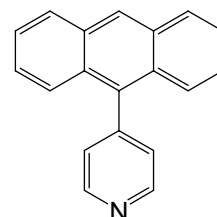
Das Py-C⁴-Signal ist aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ¹¹Bor-Isotop sehr intensitätsschwach, so dass es im Spektrum nicht erkennbar ist.^[96]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 205 (58) $[M]^{\oplus}$, 190 (63) $[M - CH_3]^{\oplus}$, 147 (12) $[M - C_4H_{12}]^{\oplus}$, 119 (100) $[M - C_5H_4NB]^{\oplus}$, 106 (65) $[M - C_6H_{12}O]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 206 (100) $[M + H]^{\oplus}$.

8.1.5. 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (7)

342 mg (1.67 mmol) 4-Iodpyridin (**5**) wurden in 100 mL eines Gemisches aus Ethylenglycoldimethylether und Wasser (4 : 1) gelöst. Nach Zugabe von 444 mg (2.00 mmol, 1.2 Äq, bezogen auf **5**) 9-Anthracenylboronsäure (**3**), 1.26 g (4.00 mmol, 1.5 Äq.) Bariumhydroxid-Octahydrat (bezogen auf **3**) und 96 mg (80 μ mol, 5 mol%) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) (bezogen



auf **5**) wurde die Reaktionsmischung unter Argon 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden jeweils 10 mL Wasser und Dichlormethan zugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase zweimal mit jeweils etwa 30 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinten org. Phasen wurden mit ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (cHex/EE, 1 : 1, $R_f = 0.28$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 404 mg (95 %).

Schmp.: 193 °C Lit.^[55]: 190 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3054, 3024 (arom. C-H), 1590, 1442 (arom. C=C), 838 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 8.85 (d, 2 H, $^3J = 5.9$ Hz, Py- $H^{2,6}$), 8.54 (s, 1 H, Anth- H^{10}), 8.06 (dd, 2 H, $^3J = 8.5$ Hz, $^5J = 0.7$ Hz, Anth- $H^{1,8}$), 7.76 (dd, 2 H, $^3J = 8.7$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, Anth- $H^{4,5}$), 7.48 (ddd, 2 H, $^3J = 8.5$ Hz, $^3J = 6.5$ Hz, $^4J = 1.2$ Hz, Anth- $H^{2,7}$), 7.4 - 7.3 (m, 4 H, Anth- $H^{3,6}$, Py- $H^{3,5}$) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$, TMS): δ = 150.0 (d, Py- $C^{2,6}$), 147.4 (s, Py- C^4), 133.5 (s, Anth- C^9), 131.2 (s, Anth- $C^{8a,9a}$), 129.4 (s, Anth- $C^{4a,10a}$), 128.5 (d, Anth- $C^{1,8}$), 127.6 (d, Anth- C^{10}), 126.5 (d, Py- $C^{3,5}$), 126.0* (d, Anth- $C^{4,5}$), 125.9* (d, Anth- $C^{3,6}$), 125.3 (d, Anth- $C^{2,7}$) ppm.

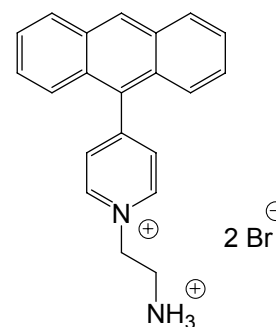
* Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 255 (100) $[M]^\oplus$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 256 (100) $[M + H]^\oplus$.

8.1.6. 1-(2-Aminoethyl)-4-(anthracen-9-yl)-pyridinium-bromid-Hydrobromid (8)

766 mg (3.00 mmol) 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (7) und 922 mg (4.50 mmol, 1.5 Äq.) 2-Bromethylamin-Hydrobromid wurden in 50 mL 1,4-Dioxan gelöst und 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der entstandene Niederschlag abgetrennt. Das Umkristallisieren aus Methanol/Diethylether ergab einen intensivgelben, kristallinen Feststoff.



Ausb.: 1.09 g (79 %).

Schmp.: 257 °C (Zers.).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3480, 3419 (N-H), 3043 (arom. C-H), 2940 (aliph. C-H), 1641 (N-H), 1596, 1493, 1444 (arom. C=C), 825 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CD_3OD): δ = 9.33 (d, 2 H, $^3J = 7.0$ Hz, Py- $H^{2,6}$), 8.73 (s, 1 H, Anth- H^{10}), 8.26 (d, 2 H, $^3J = 7.0$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 8.15 ($m_c \approx d$, 2 H, $^3J = 7.2$ Hz, Anth- $H^{1,8}$), 7.69 ($m_c \approx d$, 2 H, $^3J = 7.6$ Hz, Anth- $H^{4,5}$), 7.53 (m_c , 4 H, Anth- $H^{2,3,6,7}$), 5.23 (t, 2 H, $^3J = 5.7$ Hz, PyN $^\oplus$ CH $_2$), 3.93 (t, 2 H, $^3J = 5.7$ Hz, CH $_2$ NH $_3^\oplus$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CD_3OD): δ = 160.8 (s, Py- C^4), 147.2 (d, Py- $C^{2,6}$), 133.4 (d, Py- $C^{3,5}$), 133.0 (s, Anth- $C^{8a,9a}$), 131.6 (d, Anth- C^{10}), 131.1 (s, Anth- C^9), 130.7 (s, Anth- $C^{4a,5a}$), 130.5 (d, Anth- $C^{1,8}$), 129.1* (d, Anth- $C^{2,7}$), 127.3* (d, Anth- $C^{3,6}$), 126.3 (d, Anth- $C^{4,5}$), 59.7 (t, Py $^\oplus$ CH $_2$), 41.1 (t, CH $_2$ NH $_3^\oplus$) ppm.

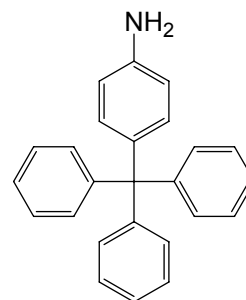
* Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): m/z (%) = 299 (100) $[M - \text{HBr}_2]^\oplus$.

HR-MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2$ (458.00); $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2 - \text{HBr}_2$, ber. 299.1543, gef. 299.1530 ($\Delta = -4.3$ ppm), $\text{C}_{20}^{13}\text{CH}_{20}\text{Br}_2\text{N}_2 - \text{HBr}_2$, ber. 300.1575, gef. 300.1571 ($\Delta = -1.3$ ppm).

8.1.7. 4-(Triphenylmethyl)-anilin (29)

Eine Mischung aus 11.2 g (40.0 mmol) Triphenylchlormethan (**9**) und 50 mL Anilin (**28**) wurde 3 h auf 200 °C erhitzt. Die dunkle Lösung wurde in 200 mL 10 proz. Salzsäure gegeben und der Niederschlag abfiltriert. Der Filterkuchen wurde mit Wasser, wässr. Kaliumcarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen und getrocknet. Der Feststoff wurde mit Dichlormethan über Kieselgel filtriert. Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 11.6 g (87 %).

Schmp.: 255 °C Lit.^[59]: 256 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3455, 3378 (N-H), 3026 (arom. C-H), 1618 1509, 1439 (arom. C=C), 824 (1,4-disub. Aromat), 747, 698 (monosub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.3 - 7.2 (m, 12 H, Tr-*H*^{2,3,5,6}), 7.17 (t, 3 H, ³*J* = 6.9 Hz, Tr-*H*⁴), 6.96 (d, 2 H, ³*J* = 8.8 Hz, An-*H*^{2,6}), 6.57 (d, 2 H, ³*J* = 8.8 Hz, An-*H*^{3,5}), 3.59 (br. s, 2 H, NH₂) ppm.

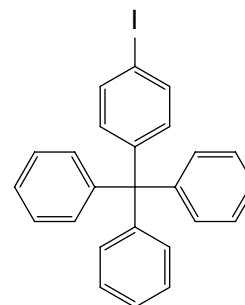
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 147.2 (s, Tr-*C*¹), 144.0 (s, An-*C*¹), 136.9 (s, An-*C*⁴), 132.1 (d, An-*C*^{3,5}), 131.1 (d, Tr-*C*^{2,6}), 127.3 (d, Tr-*C*^{3,5}), 125.7 (d, Tr-*C*⁴), 114.1 (d, An-*C*^{2,6}), 64.2 (Ph₃C) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 335 (46) [M][⊕], 258 (100) [M - C₆H₅][⊕], 243 (3) [Ph₃C][⊕], 77 (2) [C₆H₅][⊕].

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 336 (100) [M + H][⊕], 258 (47) [M - C₆H₅][⊕], 243 (20) [Ph₃C][⊕].

8.1.8. 1-Iod-4-(triphenylmethyl)-benzol (30)

2.50 g (7.47 mmol) 4-(Triphenylmethyl)-anilin (**29**) wurden in einer Mischung aus 70 mL Aceton und 17 mL halbkonz. Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wurde auf 0 °C abgekühlt und unter Rühren wurde eine Lösung aus 800 mg (11.6 mmol) Natriumnitrit in 5 mL Wasser zugetropft. Die Mischung wurde 30 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde tropfenweise eine Lösung aus 2.00 g (12.1 mmol) Kaliumiodid in 7 mL Wasser



zugefügt. Die Mischung wurde 1 h bei 0 °C, dann 1 h bei Raumtemp. und 2 h bei 60 °C gerührt. Es wurde 1 g Natriumhydrogensulfit zugesetzt, um entstandenes Iod zu zerstören, und es wurde mit ges., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Nach Extraktion der Mischung mit sehr viel Diethylether wurden die vereinigten org. Extrakte mit Wasser und zweimal mit ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (CH₂Cl₂/cHex, 1 : 1, R_f = 0.67) ergab das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausb.: 2.25 g (68 %) Lit.^[65]: 94 %.

Schmp.: 240 °C Lit.^[65]: 180 - 230 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3023, 3005 (arom. C-H), 1592, 1487, 1440 (arom. C=C), 816 (1,4-disub. Aromat) cm⁻¹.

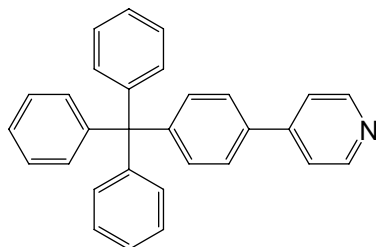
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.56 (d, 2 H, ³J = 8.6 Hz, Ar-H^{2,6}), 7.3 - 7.1 (m, 15 H, Tr-H^{2,3,4,5,6}), 6.97 (d, 2 H, ³J = 8.6 Hz, Ar-H^{3,5}) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 146.8 (s, Ar-C⁴), 146.3 (s, Tr-C¹), 136.6 (d, Ar-C^{2,6}), 133.2 (d, Ar-C^{3,5}), 131.0 (d, Tr-C^{2,6}), 127.6 (d, Tr-C^{3,5}), 126.1 (d, Tr-C⁴), 91.8 (s, Ar-C¹), 64.7 (s, Ph₃C) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 446 (60) [M][⊕], 369 (100) [M - C₆H₅][⊕], 319, (15) [M - I][⊕], 243 (60) [Ph₃C][⊕], 203 (6) [C₆H₄I][⊕], 77 (7) [C₆H₅][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 447 (29) [M][⊕], 369 (85) [M - C₆H₅][⊕], 243 (100) [Ph₃C][⊕].

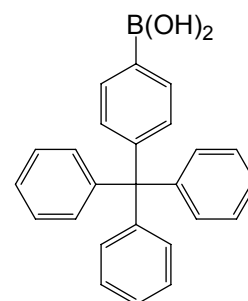
8.1.9. 4-[4-(Triphenylmethyl)-phenyl]-pyridin (**31**)



Variante 1: Suzuki-Kupplung von 4-(Triphenylmethyl)-phenylboronsäure (**30a**) mit 4-Iodpyridin (**5**) zu 4-[4-(Triphenylmethyl)-phenyl]-pyridin (**31**)

4-(Triphenylmethyl)-phenylboronsäure (**30a**)

Eine Lösung aus 2.25 g (5.04 mmol) 1-Iod-4-(triphenylmethyl)-benzol (**30**) in 200 mL trockenem Tetrahydrofuran wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Unter Inertgasatmosphäre wurden 4.06 mL (10.1 mmol, 2 Äq.) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 30 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Nach Zugabe von 2.02 mL (10.1 mmol, 2 Äq.) Tributylborat wurde 20 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und anschließend 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit 25 mL 1 M Salzsäure versetzt, und die Phasen wurden getrennt. Nach dreimaliger Extraktion der wässr. Phase mit jeweils 30 mL Essigsäureethylester wurden die vereinigten org. Phasen mit 25 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt für die folgende Synthese eingesetzt.



Rohausb.: 1.90 g.

826 mg (4.03 mmol) 4-Iodpyridin (**5**) wurden in 150 mL eines Gemisches aus Ethylenglycol-dimethylether und Wasser (4 : 1) gelöst. Nach Zugabe von 1.90 g (max. 5.04 mmol, 1.2 Äq. bezogen auf **5**) 4-(Triphenylmethyl)-phenylboronsäure (**30a**), 324 mg (280 μmol , 7 mol% bezogen auf **5**) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) und 3.16 g (10.0 mmol, 2 Äq. bezogen auf **30a**) Bariumhydroxid-Octahydrat wurde die Reaktionsmischung unter Argon 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 50 mL Wasser und 10 mL Dichlormethan zugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase zweimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden mit 30 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die

säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (cHex/EE, 3 : 1, $R_f = 0.15$) ergab das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausb.: 367 mg (23 %).

Variante 2: Suzuki-Kupplung von Pyridinboronsäurepinakolester **6** mit 1-Iod-4-(triphenylmethyl)-benzol (**30**):

1.12 g (2.50 mmol) 1-Iod-4-(triphenylmethyl)-benzol (**30**) wurden in 125 mL eines Gemisches aus Ethylenglycoldimethylether und Wasser (4 : 1) gelöst. Nach Zugabe von 615 mg (3.00 mmol, 1.2 Äq. bezogen auf **30**) 2-(4-Pyridyl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan (**6**), 204 mg (250 μmol , 10 mol% bezogen auf **30**) [1,1'-Bis(diphenylphosphino)-ferrocen]-palladium(II)-dichlorid (Komplex mit Dichlormethan) und 1.58 g (5.00 mmol, 2 Äq. bezogen auf **6**) Bariumhydroxid-Octahydrat wurde die Reaktionsmischung unter Argon 20 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden 50 mL Wasser und 10 mL Dichlormethan zugegeben. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase zweimal mit jeweils 30 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinigten org. Phasen wurden mit 30 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (cHex/EE, 3 : 1, $R_f = 0.17$) ergab das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausb.: 636 mg (64 %).

Schmp.: 270 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1592, 1486, 1440$ (arom. C=C), 806 (1,4-disub. Aromat) 743, 701 (monosub. Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.64$ (d, 2 H, $^3J = 6.2$ Hz, Py- $H^{2,6}$), 7.54 (d, 2 H, $^3J = 8.6$ Hz, Py-Ar $H^{3,5}$), 7.58 (d, 2 H, $^3J = 6.2$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 7.36 (d, 2 H, $^3J = 8.6$ Hz, Py-Ar $H^{2,6}$), 7.3 - 7.2 (m, 12 H, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.21 ($m_c \approx t$, 3 H, $^3J = 6.9$ Hz, Tr- H^4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 150.3$ (d, Py- $C^{2,6}$), 148.1 (s, Tr-Ar C^4 -Py), 147.7 (s, Py- C^4), 146.4 (s, Tr- C^1), 135.4 (s, Py-Ar C^1), 131.8 (d, Py-Ar $C^{2,6}$), 131.1 (d, Tr- $C^{2,6}$), 127.6 (d, Tr- $C^{3,5}$), 126.1 (d, Tr- C^4), 126.0 (d, Py-Ar $C^{3,5}$), 121.4 (d, Py- $C^{3,5}$), 64.8 (s, Ph_3C) ppm.

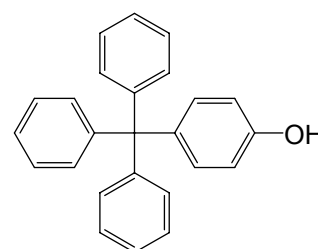
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 397 (52) $[\text{M}]^{\oplus}$, 320 (100) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5]^{\oplus}$, 319 (15) $[\text{M} - \text{C}_5\text{H}_4\text{N}]^{\oplus}$, 243 (25) $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}]^{\oplus}$, 77 (12) $[\text{C}_6\text{H}_5]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 398 (44) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$, 243 (15) $[\text{M} - \text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}]^{\oplus}$.

Elementaranalyse: C₃₀H₂₃N ber. C: 90.64; H: 5.83; N: 3.52.
gef. C: 90.70; H: 6.28; N: 3.65.

8.1.10. 4-(Triphenylmethyl)-phenol (11)

In 68.0 g (658 mmol) geschmolzenes Phenol (**10**) wurden portionsweise 26.2 g (94.0 mmol) Triphenylmethylchlorid (**9**) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 18 h auf 110 °C erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde mit 50 mL einer Mischung aus Wasser und Dichlormethan (2 : 1) aufgenommen. Der Niederschlag wurde abgetrennt und



mit wenig Wasser gewaschen und gründlich getrocknet. Das Rohprodukt wurde mit 300 mL Cyclohexan in einer Soxhlet-Apparatur 2 d kontinuierlich extrahiert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. auf etwa 100 mL reduziert und die Mischung zur weiteren Kristallisation stehengelassen. Der entstandene Niederschlag wurde abgetrennt und getrocknet. Das Produkt wurde als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

Ausb.: 25.1 g (79 %).

Schmp.: 289 °C Lit.^[59]: 284 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3549 (s, OH), 3082, 3009 (arom. C-H), 1610, 1592, 1507 (arom. C=C), 1261 (arom. OH), 828 (1,4-disub. Aromat), 751, 702 (monosub. Aromat) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.40 (s, 1 H, -OH), 7.28 (m_c, 6 H, Tr-H^{3,5}), 7.18 (m_c \approx t, 3 H, ³J = 7.2 Hz, Tr-H⁴), 7.12 (m_c \approx d, 6 H, ³J = 7.1 Hz, Tr-H^{2,6}), 6.90 (d, 2 H, ³J = 8.8 Hz, Phenol-H^{3,5}), 6.67 (d, 2 H, ³J = 8.8 Hz, Phenol-H^{2,6}) ppm.

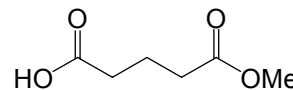
¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d₆): δ = 155.3 (s, Phenol-C¹), 146.9 (s, Tr-C¹), 136.6 (s, Phenol-C⁴), 131.6 (d, Phenol-C^{3,5}), 130.5 (d, Tr-C^{2,6}), 127.6 (d, Tr-C^{3,5}), 125.8 (d, Tr-C⁴), 114.4 (d, Phenol-C^{2,6}), 63.8 (s, Ph₃C) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 336 (44) [M][⊕], 259 (100) [M - C₆H₅][⊕], 165 (35) [M - C₁₂H₁₀O][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 337 (22) [M + H][⊕], 260 (100) [(M + H) - C₆H₅][⊕].

8.1.11. 4-Methoxycarbonylbutansäure (17)

Eine Mischung aus 57.1 g (114 mmol) Glutarsäureanhydrid (**15**) in 50.0 mL trockenem Methanol wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Methanol wurde i. Vak. entfernt. Die fraktionierende Destillation des Rückstands ergab eine farblose, ölige Flüssigkeit.



Ausb.: 58.2 g (80 %) Lit.^[61]: 84 %.

Sdp.: 133 °C/6 mbar Lit.^[61]: 120 - 122 °C/1.5 mmHg.

Brechungsindex: $n_D^{23} = 1.4370$ Lit.^[97]: $n_D^{23.5} = 1.4372$.

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3248$ (s, OH), 2955 (aliph. C-H), 1736 (C=O, Ester), 1709 (C=O, Säure) cm^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 11.21$ (br. s, 1 H, COOH), 3.69 (s, 3 H, COOCH₃), 2.43 (m, 4 H, CH₂COOH, CH₂COOCH₃), 1.97 (tt, 2 H, ³J = 7.3 Hz, ³J = 7.2 Hz, CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₂): $\delta = 179.1$ (s, COOH), 173.4 (s, COOCH₃), 51.7 (s, COOCH₃), 33.0* (t, CH₂COOH), 32.9* (t, CH₂COOCH₃), 19.8 (t, CH₂CH₂CH₂) ppm.

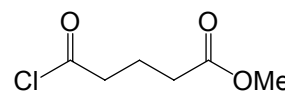
* Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 115 (100) [M - OCH₃][⊕], 100 (86) [C₅H₈O₂][⊕], 87 (85) [C₄H₇O₂][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 147 (51) [M + H][⊕], 129 (100) [M - OH][⊕], 115 (8) [M - OCH₃][⊕].

8.1.12. 4-Methoxycarbonylbutansäurechlorid (18)

Eine Mischung aus 14.6 g (100 mmol) 4-Methoxycarbonylbutansäure (**17**) und 23.8 g (200 mmol) Thionylchlorid wurde mit 100 μL *N,N*-Dimethylformamid versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Der Überschuss an Thionylchlorid wurde abdestilliert. Die fraktionierende Destillation des Rückstands ergab eine farblose Flüssigkeit.



Ausb.: 14.7 g (90 %) Lit.^[61]: 95 %.

Sdp.: 81 °C/6 mbar Lit.^[61]: 101 - 102 °C/16 mmHg.

Brechungsindex: $n_D^{23} = 1.4439$ Lit.^[98]: $n_D^{23} = 1.4438$.

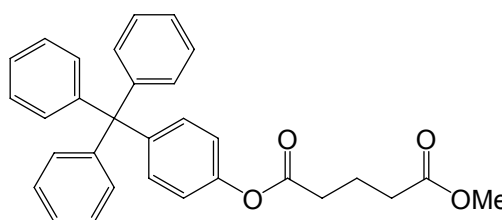
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 3.69 (s, 3 H, COOCH₃), 3.01 (t, 2 H, ³J = 7.2 Hz, CH₂COCl), 2.41 (t, 2 H, ³J = 7.2 Hz, CH₂COOCH₃), 1.97 (qu, 2 H, ³J = 7.2 Hz, CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₂): δ = 173.4 (s, COOCH₃), 172.7 (s, COOCl), 51.8 (s, COOCH₃), 46.0 (t, CH₂COOCl), 32.1 (t, CH₂COOCH₃), 20.2 (t, CH₂CH₂CH₂) ppm.

* Zuordnung kann vertauscht sein.

8.1.13. 4-[(4-Triphenylmethyl)-phenoxy-carbonyl]-butansäuremethylester (19)

Zu einer Lösung aus 10.1 g (30.0 mmol) 4-(Triphenylmethyl)-phenol (**11**) und 4.4 g (56 mmol) trockenem Pyridin in 120 mL trockenem Tetrahydrofuran wurde eine Lösung aus 4.12 g (25 mmol) 4-Methoxycarbonylbutansäure (**17**) in 5 mL



trockenem Tetrahydrofuran zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 20 h unter Feuchtigkeitsausschluss unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde aus 80 mL Eiswasser gegeben und die wässr. Phase mit 2 M Salzsäure auf $pH = 2$ gebracht. Die Phasen wurde getrennt und die wässr. Phase dreimal mit jeweils 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit jeweils 50 mL Wasser und ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (DCM, $R_f = 0.74$) gereinigt. Man erhielt einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 8.89 g (76 %).

Schmp.: 153 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3023 (arom. C-H), 2963, 2900, 2849 (aliph. C-H), 1707 (br, C=O), 1595, 1490 (arom. C=C) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.3 -7.1 (m, 17 H, Tr-*H*^{2,3,4,5,6}, Phenol-*H*^{3,5}), 6.97 (d, 2 H, ³J = 9.0 Hz, Phenol-*H*^{2,6}), 3.69 (s, 3 H, COOCH₃), 2.62 (t, 2 H, ³J = 7.3 Hz, CH₂COAr), 2.46 (t, 2 H, ³J = 7.3 Hz, CH₂COOCH₃), 2.06 (qu, 2 H, ³J = 7.3 Hz, CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₂): δ = 173.3 (s, COOCH₃), 171.4 (s, COOAr), 148.6 (s, Phenol-*C*¹), 146.6 (s, Tr-*C*¹), 144.3 (s, Phenol-*C*⁴), 132.1 (d, Phenol-*C*^{3,5}), 131.1 (d, Tr-*C*^{2,6}), 127.5 (d, Tr-*C*^{3,5}), 126.0 (d, Tr-*C*⁴), 120.3 (d, Phenol-*C*^{2,6}), 64.6 (s, Ph₃C), 51.7 (s, COOCH₃), 33.4 (t, CH₂COOCH₃), 32.9 (t, CH₂COOAr), 20.1 (t, CH₂CH₂CH₂) ppm.

* Zuordnung kann vertauscht sein.

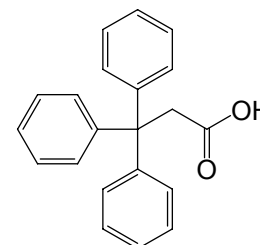
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 464 (5) $[M]^{\oplus}$, 433 (3) $[M - OCH_3]^{\oplus}$, 336 (45) $[C_{25}H_{20}O]^{\oplus}$, 259 (100) $[C_{19}H_{15}O]^{\oplus}$.

MS (ESI, CHCl₃): m/z (%) = 487 (100) $[M + Na]^{\oplus}$.

HR-MS (ESI, CHCl₃): C₃₁H₂₈O₄ (464.20), C₃₁H₂₈O₄ + Na[⊕] ber. 487.1880, gef. 487.1839 (Δ = -8.4 ppm), C₃₀¹³CH₂₈O₄ + Na[⊕] ber. 488.1914, gef. 488.1901 (Δ = -2.7 ppm).

8.1.14. 3,3,3-Triphenylpropionsäure (22)

Ein Gemisch aus 26.0 g (100 mmol) Triphenylmethanol (**20**) und 36.4 g (350 mmol) Malonsäure (**21**) wurde 4 h bei 135 - 140 °C Innentemperatur in einem Dreihalskolben mit absteigenden Kühler erwärmt, wobei Wasser und ein Teil der entstandenen Essigsäure überdestillieren. Die Schmelze wurde mit 750 mL 4 proz. wässr. Natronlauge aufgenommen und die Mischung kurz zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert. Nach dem Abkühlen wurden die abgeschiedenen Flocken abfiltriert und getrocknet. Man erhielt einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 22.2 g (73 %)

Lit.^[62]: 58 %.

Schmp.: 175 °C

Lit.^[62]: 178 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3055, 3024 (arom. C-H), 2952, 2714 (aliph. C-H, COOH), 1715 (C=O), 1596, 1492, 1444 (arom. C=C), 756, 700 (monosub. Aromat) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.3 - 7.1 (m, 15 H, Tr-H), 3.69 (s, 2 H, CH₂) ppm.

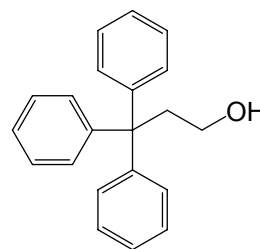
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 176.2 (s, CH₂COOH), 146.2 (s, Tr-C¹), 129.1 (d, Tr-C^{2,6}), 127.8 (d, Tr-C^{3,5}), 126.3 (d, Tr-C⁴), 55.3 (s, Ph₃C), 45.9 (t, CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 302 (6) $[M]^{\oplus}$, 243 (100) $[Ph_3C]^{\oplus}$, 77 (3) $[C_6H_5]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 303 (9) $[M + H]^{\oplus}$, 285 (10) $[M - OH]^{\oplus}$, 243 (100) $[Ph_3C]^{\oplus}$, 225 (50) $[M - C_6H_5]^{\oplus}$.

8.1.15. 3,3,3-Triphenylpropanol (23)

7.56 g (25.0 mmol) 3,3,3-Triphenylpropionsäure (**22**) wurden mit 25 mL Thionylchlorid 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Der Überschuss an Thionylchlorid wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit Toluol aufgenommen und i. Vak. zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in 100 mL trockenem Diethylether gelöst und unter Stickstoffatmosphäre langsam in eine Lösung aus 1.90 g (50.0 mmol) Lithiumaluminiumhydrid getropft. Anschließend wurde die Reaktionsmischung 2 h unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen vorsichtig mit Wasser und 1 M Salzsäure hydrolysiert. Nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit jeweils 30 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. und Umkristallisieren aus Cyclohexan ergab einen farblosen, kristallinen Feststoff.



Ausb.: 5.88 g (82 %)

Lit.^[63]: 92 %.

Schmp.: 108 °C

Lit.^[63]: 107.5 - 108 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3317 (OH), 3057, 3030 (arom. C-H), 2925, 2850 (aliph. C-H), 1596, 1493, 1448 (arom. C=C), 1030 (C-O), 748, 702 (monosub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.3 - 7.2 (m, 12 H, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.2 - 7.1 (m, 3 H, Tr- H^4), 3.48 (AA'XX', 2 H, $^3J = 9.4$ Hz, $^3J' = 5.4$ Hz, $^2J_A = 13.8$ Hz, $^2J_X = 10.8$ Hz, CH₂OH), 2.92 (AA'XX', 2 H, $^3J = 9.4$ Hz, $^3J' = 5.4$ Hz, $^2J_A = 13.8$ Hz, $^2J_X = 10.8$ Hz, Ph₃C-CH₂), 1.13 (br. s, 1 H, OH) ppm.

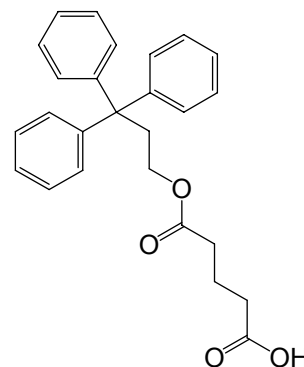
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 146.9 (s, Tr-C¹), 128.9 (d, Tr-C^{2,6}), 128.0 (d, Tr-C^{3,5}), 126.1 (d, Tr-C⁴), 60.6 (t, CH₂OH), 55.2 (s, Ph₃C), 43.0 (t, Ph₃C-CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 (1) [M]⁺, 243 (100) [Ph₃C]⁺, 77 (2) [C₆H₅]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 271 (23) [M - OH]⁺, 243 (33) [Ph₃C]⁺, 211 (100) [M - C₆H₅]⁺.

8.1.16. 4-[(3,3,3-Triphenylpropoxy)-carbonyl]-butansäure (24)

Eine Mischung aus 5.78 g (20.1 mmol) 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**), 1.53 g (13.4 mmol) Glutarsäureanhydrid (**15**), 2.46 g (20.1 mmol) *N,N*-Dimethylaminopyridin und 1.68 mL (20.1 mmol) trockenem Pyridin in 100 mL trockenem Dichlormethan wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die org. Phase dreimal mit jeweils 50 mL 2 M Salzsäure und 50 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (CH₂Cl₂/MeOH, 10 : 1, *R_f* = 0.21) gereinigt.



Ausb.: 2.00 g (37 %).

Schmp.: 102 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3023 (arom. C-H), 2963, 2900, 2849 (COOH, aliph. C-H), 1707 (br, C=O), 1595, 1490 (arom. C=C) cm⁻¹.

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 10.6 - 7.6 (br. s, 1 H, COOH), 7.3 - 7.1 (m, 15 H, Trityl-*H*^{2,3,4,5,6}), 3.83 (AA'XX', 2 H, ³*J* = 10.5 Hz, ³*J*' = 5.2 Hz, ²*J*_A = 13.7 Hz, ²*J*_X = 11.1 Hz, CH₂OCO), 2.87 (AA'XX', 2 H, ³*J* = 10.5 Hz, ³*J*' = 5.2 Hz, ²*J*_A = 13.7 Hz, ²*J*_X = 11.1 Hz, Ph₃-CH₂), 2.32 (t, 2 H, ³*J* = 7.3 Hz, CH₂C(O)O), 2.24 (t, 2 H, ³*J* = 6.9 Hz, CH₂COOH), 1.82 (tt, 2 H, ³*J* = 7.2 Hz, ³*J*' = 6.9 Hz, CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 178.8 (s, COOH), 172.8 (s, COOCH₂), 146.5 (s, Tr-C¹), 128.9 (d, Tr-C^{2,6}), 128.0 (d, Tr-C^{3,5}), 126.2 (d, Tr-C⁴), 62.7 (t, CH₂OCO), 55.1 (s, Ph₃C), 38.7 (t, Ph₃C-CH₂), 33.1* (t, CH₂C(O)O), 32.9* (t, CH₂COOH), 19.7 (t, CH₂CH₂CH₂) ppm.

* Zuordnung kann vertauscht sein.

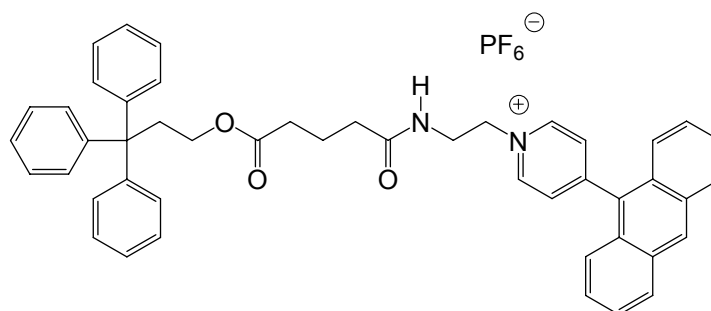
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 402 (2) [M][⊕], 243 (100) [Ph₃C][⊕].

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 403 (100) [M + H][⊕], 243 (32) [Ph₃C][⊕].

HR-MS (EI, 70 eV): C₂₆H₂₆O₄, ber. 402.18311, gef. 402.18303 (Δ = -0.2 ppm), C₂₅¹³CH₂₆O₄, ber. 403.18646, gef. 403.18630 (Δ = -0.4 ppm).

Elementaranalyse: C ₂₆ H ₂₆ O ₄	ber. C: 77.59; H: 6.51.
C ₂₆ H ₂₆ O ₄ · 1 H ₂ O · 0.1 MeOH	ber. C: 73.71; H: 6.80.
	gef. C: 73.77; H: 6.68.

8.1.17. 4-(Anthracen-9-yl)-1-{2-[4-(3,3,3-triphenyl-propoxycarbonyl)-butyrylamino]-ethyl}-pyridiniumhexafluorosphat (25)



Variante 1: Synthese aus Glutarsäureester **24** und Amin-Hydrochlorid **8** über ein gemischtes Anhydrid:

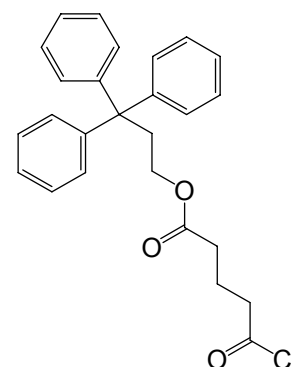
340 mg (840 µmol) Glutarsäuremonoester **24** und 92.0 µL (85.0 mg, 840 µmol) *N*-Methylmorpholin wurden in 50 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt und die Lösung auf -5 °C abgekühlt. 110 µL (115 mg, 840 µmol) Chlorameisensäureisobutylester wurden langsam zutropft. Anschließend wurden 390 mg (840 µmol) 1-(2-Aminoethyl)-4-(anthracen-9-yl)-pyridiniumbromid-Hydrobromid (**8**) und 92.0 µL (85.0 mg, 840 µmol) *N*-Methylmorpholin, gelöst in 50 mL trockenem Dichlormethan, portionsweise zugegeben. Der Ansatz wurde 30 min bei -5 °C gerührt und anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit CH₂Cl₂/MeOH, 10 : 1 über wenig Kieselgel filtriert. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und 380 mg (max. 499 µmol) des Rohprodukts in wenig trockenem Dichlormethan gelöst. Eine Lösung aus 126 mg (500 µmol) Silberhexafluorosphat in 2 mL trockenem Dichlormethan wurde tropfenweise zugefügt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockene eingeeengt. Durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (CH₂Cl₂/MeOH, 10 : 1, R_f = 0.20) wurde ein intensivgelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 296 mg (43 %).

Variante 2: Synthese aus Glutarsäureester **24** und Amin-Hydrochlorid **8** über das Säurechlorid:

4-[(3,3,3-Triphenylpropoxy)-carbonyl]-butansäurechlorid:

Eine Mischung aus 403 mg (1.00 mmol) 4-[(3,3,3-Triphenylpropoxy)-carbonyl]-butansäure (**24**) und 100 μ L (1.20 mmol) Oxalylechlorid in 50 mL trockenem Dichlormethan wurde mit 50 μ L *N,N*-Dimethylformamid versetzt und 30 min bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand ohne weitere Reinigung eingesetzt.



Rohausb.: 430 mg.

Eine Mischung aus 430 mg (max. 1.00 mmol) Glutarsäurechlorid, 460 mg (1.00 mmol) 1-(2-Aminoethyl)-4-(anthracen-9-yl)-pyridiniumbromid-Hydrobromid (**8**) und 244 mg (2.00 mmol) *N,N*-Dimethylaminopyridin in 70 mL trockenem Dichlormethan wurde 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 10 : 1 über wenig Kieselgel filtriert. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. entfernt und 573 mg (max. 750 μ mol) des Rohprodukts in wenig trockenem Dichlormethan gelöst. Eine Lösung aus 190 mg (750 μ mol) Silberhexafluorphosphat in 3 mL trockenem Dichlormethan wurde tropfenweise zugefügt und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockene eingengt. Durch säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 10 : 1, $R_f = 0.19$) wurde ein intensivgelber Feststoff erhalten.

Ausb.: 272 mg (33 %).

Schmp.: nicht bestimmbar, Verfärbung im Temperaturbereich zwischen 90 und 105 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3052$ (arom. C-H), 2961 (aliph. C-H), 1722 (C=O, Ester), 1637 (C=O, Amid), 1518, 1445 (arom. C=C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.68$ (d, 2 H, $^3J = 6.5$ Hz, Py- $H^{2,6}$), 8.35 (s, 1 H, Anth- H^{10}), 7.84 (m_c, 2 H, Anth- $H^{1,8}$), 7.68 (d, 2 H, $^3J = 6.4$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 7.4 - 7.3 (m, 6 H, Anth- $H^{2,3,4,5,6,7}$), 7.2 - 7.0 (m, 12 H, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.02 (m_c \approx t, 3 H, $^3J = 6.7$ Hz, Tr- H^4), 6.61 (t, 1 H, $^3J = 6.4$ Hz, NH), 4.70 (t, 2 H, $^3J = 5.2$ Hz, Py[⊕]- CH_2), 3.78 (m_c, 2 H, NHCH_2), 3.60 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J' = 5.3$ Hz, $^2J_A = 13.6$ Hz, $^2J_X = 11.1$ Hz, COOCH_2), 2.64 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J' = 5.3$ Hz, $^2J_A = 13.8$ Hz, $^2J_X = 11.1$ Hz, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 2.08 (t, 2 H, $^3J = 7.3$ Hz, CH_2COO), 2.04 (t, 2 H, $^3J = 7.5$ Hz, NHCOCH_2), 1.65 (tt, 2 H, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J' = 7.3$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 174.0$ (s, CONH), 172.9 (s, COO), 158.5 (s, Py- C^4), 146.5 (s, Tr- C^1), 144.6 (d, Py- $\text{C}^{2,6}$), 130.7 (d, Py- $\text{C}^{3,5}$), 129.8 (d, Anth- C^{10}), 128.9 (s, Anth- $\text{C}^{8a,9a}$), 128.84 (d, Tr- $\text{C}^{2,6}$), 128.75 (s, Anth- $\text{C}^{4a,10a}$), 128.7 (d, Anth- $\text{C}^{1,8}$), 128.1 (s, Anth- C^9), 128.0 (d, Tr- $\text{C}^{3,5}$), 127.6* (d, Anth- $\text{C}^{2,7}$), 126.1 (d, Tr- C^4), 125.8* (d, Anth- $\text{C}^{4,5}$), 124.5* (d, Anth- $\text{C}^{3,6}$), 62.4 (t, COOCH_2), 61.8 (t, $\text{Py}^\oplus\text{CH}_2$), 55.0 (s, Ph_3C), 40.0 (t, NHCH_2), 38.5 (t, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 34.3 (t, CH_2COO), 33.3 (t, NHCOCH_2), 20.2 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

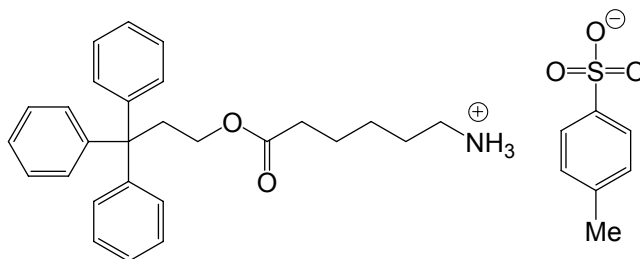
* Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (MALDI-TOF): $m/z = 683$ $[\text{M} - \text{PF}_6]^\oplus$.

HR-MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$): $\text{C}_{47}\text{H}_{43} \text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (828.29), $\text{C}_{47}\text{H}_{43} \text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P} - \text{PF}_6^\ominus$, ber. 683.3268, gef. 683.3221 ($\Delta = -0.8$ ppm), $\text{C}_{46}^{13}\text{CH}_{43}\text{N}_2\text{O}_3^\oplus - \text{PF}_6^\ominus$ ber. 684.3301, gef. 684.3251 ($\Delta = -7.3$ ppm).

8.1.18. 5-(3,3,3-Triphenylpropoxycarbonyl)-pentylammonium-*p*-toluolsulfonat (**26**)

1.31 g (10.0 mmol) 6-Aminohexansäure, 4.33 g (15.0 mmol) 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) und 2.28 g (12.0 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 100 mL Benzol suspendiert und 20 h am Wasserabscheider unter



Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Essigsäureethylester aufgenommen. Die org. Phase wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt. Zunächst wurde nicht umgesetztes 3,3,3-Triphenylpropanol (**23**) mit Cyclohexan/Essigsäureethylester 1 : 1 abgetrennt, anschließend wurde das Produkt mit Dichlormethan/Methanol (10 : 1, $R_f = 0.11$) eluiert, wodurch eine farblose Feststoff erhalten wurde.

Ausb.: 4.38 g (76 %).

Schmp.: 56 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3050$ (arom. C-H), 2925 (aliph. C-H), 1735 (C=O, Ester), 1597, 1493 1444 (arom. C=C), 788, 704 (monosub. Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.0 - 7.0$ (br. s, 3 H, NH_3^\oplus), 7.71 (d, 1.6 H, $^3J = 8.1$ Hz, Tos- $H^{2,6}$), 7.3 - 7.2 (m, 12 H, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.15 (m_c, 4.6 H, Tr- H^4 , Tos- $H^{3,5}$), 3.86 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.6$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.7$ Hz, $^2J_X = 11.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 2.92 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.6$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.8$ Hz, $^2J_X = 11.1$ Hz, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 2.81 (t, 2 H, $^3J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{NH}_3^\oplus$), 2.29 (s, 2.2 H, Tos- CH_3), 2.11 (t, 2 H, $^3J = 7.6$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 1.56 (tt, 2 H, $^3J = 7.7$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3^\oplus$), 1.44 (tt, 2 H, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.21 (m_c, 2 H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^\oplus$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 173.3$ (s, C=O), 146.6 (s, Tr- C^1), 141.2 (s, Tos- C^1), 140.9 (s, Tos- C^4), 129.1 (d, Tos- $\text{C}^{2,6}$), 128.9 (d, Tr- $\text{C}^{3,5}$), 128.1 (d, Tr- $\text{C}^{2,6}$), 126.1 (d, Tr- C^4), 125.9 (d, Tos- $\text{C}^{3,5}$), 62.5 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 55.1 (s, Ph_3C), 39.7 (t, $\text{CH}_2\text{NH}_3^\oplus$), 38.8 (t, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 33.8 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 27.1 (t, $\text{CHCH}_2\text{NH}_3^\oplus$), 25.9 (t, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^\oplus$), 24.2 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 21.3 (s, Tos- CH_3) ppm.

MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$): m/z (%) = 402 (100) $[\text{M} - \text{Tos}]^\oplus$.

HR-MS (ESI, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$): $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{NO}_5\text{S}$ (553.28); $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{NO}_5\text{S}^\oplus - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}^\ominus$, ber. 402.2428, gef. 402.2498 ($\Delta = 17.4$ ppm), $\text{C}_{33}^{13}\text{CH}_{39}\text{NO}_5\text{S} - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$, ber. 403.2461, gef. 403.2561 ($\Delta = 24.8$ ppm).

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{NO}_5\text{S}$ (553.28); $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{NO}_2^\oplus - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}^\ominus$, ber. 402.24332, gef. 402.24316 ($\Delta = -0.4$ ppm), $\text{C}_{26}^{13}\text{CH}_{32}\text{NO}_2^\oplus - \text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}^\ominus$, ber. 403.24667, gef. 403.246821 ($\Delta = 0.4$ ppm).

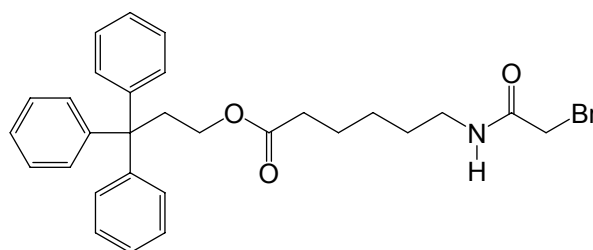
Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{NO}_2 \cdot 1.0 \text{ C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$ ber. C: 71.18; H: 6.85; N: 2.44; S: 5.59.

$\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{NO}_2 \cdot 0.6 \text{ C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{S}$ ber. C: 74.16; H: 7.22; N: 2.77; S: 3.81.

gef. C: 74.19; H: 7.69; N: 2.94; S: 3.11.

8.1.19. 6-(2-Bromacetylamino)-hexansäure-3,3,3-triphenylpropylester (27a)

139 mg (1.00 mmol) Bromessigsäure (**34a**) und 110 μL (101 mg, 1.00 mmol) *N*-Methylmorpholin wurden in 25 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt. Die Lösung wurde auf -5°C abgekühlt und 131 μL (137 mg, 1.00 mmol)



Chlorameisensäureisobutylester wurden langsam zutropft. Anschließend wurden 574 mg

(1.00 mmol) 5-(3,3,3-Triphenylpropoxycarbonyl)-pentylammonium-*p*-toluolsulfonat (**26**) und 110 μ L (101 mg, 1.00 mmol) *N*-Methylmorpholin, gelöst in 10 mL trockenem Dichlormethan, portionsweise zugegeben. Der Ansatz wurde 30 min bei $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt und anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Nach Waschen der org. Phase mit jeweils 10 mL 20 proz., wässr. Zitronensäure-Lösung und 3 proz., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (cHex/EE, 3 : 1, $R_f = 0.16$) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 393 mg (75 %).

Schmp.: $90\text{ }^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3260$ (NH-Valenz.), 3082 (arom. C-H), 2944, 2868 (aliph. C-H), 1723 (C=O, Ester) 1645 (C=O, Amid), 1560 (NH-Def.), 1594, 1494, 1446 (arom. C=C), 744, 704 (monosub. Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.3 - 7.2$ (m, 12 H, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.2 - 7.1 (m, 3 H, Tr- H^4), 6.48 (br. s, 1 H, NH), 3.89 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.6$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.6$ Hz, $^2J_X = 11.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 3.85 (s, 2 H, NHCOCH_2Br), 3.28 (td, 2 H, $^3J_{(0)\text{CH-CH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{(d)\text{CH-NH}} = 5.9$ Hz, CH_2NH), 2.94 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.7$ Hz, $^2J_X = 11.1$ Hz, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 2.24 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 1.61 (tt, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.54 (tt, 2 H, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.34 (m_c , 2 H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 173.4$ (s, COO), 165.2 (s, CONH), 146.6 (s, Tr- C^1), 128.9 (d, Tr- $C^{3,5}$), 128.0 (d, Tr- $C^{2,6}$), 126.2 (d, Tr- C^4), 62.6 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 55.1 (s, Ph_3C), 39.9 (t, CH_2NH), 38.8 (t, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 34.0 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 29.3 (t, NHCOCH_2Br), 28.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 26.3 (t, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$), 24.4 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2$) ppm.

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): m/z (%) = 546, 544 (98, 100) $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 278 (1) $[\text{M} - \text{Ph}_3\text{C}]^{\oplus}$, 243 (100) $[\text{Ph}_3\text{C}]^{\oplus}$.

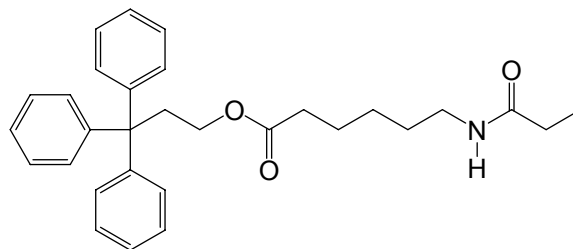
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 522, 524 (57, 51) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$, 444 (66) $[\text{M} - \text{Ph}]^{\oplus}$, 243 (100) $[\text{Ph}_3\text{C}]^{\oplus}$.

HR-MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{BrNO}_3$ (521.16); $\text{C}_{29}\text{H}_{32}^{79}\text{BrNO}_3 + \text{Na}^{\oplus}$, ber. 544.1458, gef. 544.1529 ($\Delta = 13.0$ ppm), $\text{C}_{29}\text{H}_{32}^{81}\text{BrNO}_3 + \text{Na}^{\oplus}$, ber. 546.1442, gef. 546.1488 ($\Delta = 8.4$ ppm).

Elementaranalyse: $C_{29}H_{32}BrNO_3$	ber. C: 66.67, H: 6.17, N: 2.68.
$C_{29}H_{32}BrNO_3 \cdot 0.2 H_2O \cdot CH_2Cl_2$	ber. C: 67.84, H: 6.53, N: 2.64.
	gef. C: 67.79, H: 6.42, N: 2.87.

8.1.20. 6-(2-Iodacetylamino)-hexansäure-3,3,3-triphenylpropylester (27b)

371 mg (2.00 mmol) Iodessigsäure (**34b**) und 220 μ L (202 mg, 2.00 mmol) *N*-Methylmorpholin wurden in 50 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt. Die Lösung wurde auf $-5\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und 260 μ L (273 mg, 2.00 mmol) Chlorameisensäureisobutylester wurden langsam zugetropft.



Anschließend wurden 1.15 g (2.00 mmol) 5-(3,3,3-Triphenylpropoxycarbonyl)-pentylammonium-*p*-toluolsulfonat (**26**) und 220 μ L (202 mg, 2.00 mmol) *N*-Methylmorpholin, gelöst in 20 mL trockenem Dichlormethan, portionsweise zugegeben. Der Ansatz wurde 30 min bei $-5\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt und anschließend auf Raumtemp. erwärmt. Nach Waschen der org. Phase mit jeweils 20 mL 20 proz., wässr. Zitronensäure-Lösung und 3 proz., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wurde die org. Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (cHex/EE, 3 : 1, $R_f = 0.13$) ergab einen farblosen Feststoff.

Ausb.: 960 mg (84 %).

Schmp.: $78\text{ }^\circ\text{C}$.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3261$ (NH-Valenz.), 3071 (arom. C-H), 2942, 2864 (aliph. C-H), 1725 (C=O, Ester) 1639 (C=O, Amid), 1556 (NH-Def.), 1594, 1494, 1446 (arom. C=C), 744, 704 (monosub. Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.3 - 7.2$ (m, 12 H, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.2 - 7.1 (m, 3 H, Tr- H^4), 6.13 (br. s, 1 H, NH), 3.89 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.6$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.7$ Hz, $^2J_X = 11.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 3.66 (s, 2 H, NHCOCH_2I), 3.26 (td, 2 H, $^3J_{(t)\text{CH-CH}} = 7.1$ Hz, $^3J_{(d)\text{CH-NH}} = 5.9$ Hz, CH_2NH), 2.94 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.6$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.7$ Hz, $^2J_X = 11.1$ Hz, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 2.25 (t, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 1.60 (tt, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.53 (tt, 2 H, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 7.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.34 (m_c , 2 H, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 173.5$ (s, COO), 166.7 (s, CONH), 146.5 (s, Tr-C¹), 128.7 (d, Tr-C^{3,5}), 127.8 (d, Tr-C^{2,6}), 126.4 (d, Tr-C⁴), 62.6 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 55.1 (s, Ph_3C), 40.1 (t, CH_2NH), 38.7 (t, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 34.0 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 28.8 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 26.2 (t, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$), 24.3 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), -0.3 (t, NHCOCH_2I) ppm.

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): m/z (%) = 592 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$.

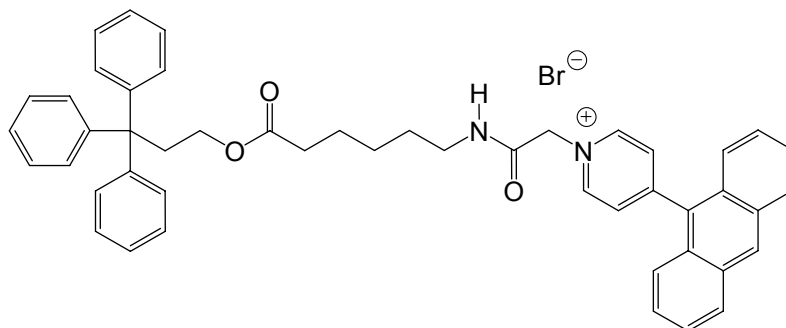
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 569 (1) $[\text{M}]^{\oplus}$, 422 (1) $[\text{M} - \text{I}]^{\oplus}$, 326 (2) $[\text{M} - \text{Ph}_3\text{C}]^{\oplus}$, 243 (100) $[\text{Ph}_3\text{C}]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 570 (100) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$, 243 (56) $[\text{Ph}_3\text{C}]^{\oplus}$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{INO}_3$ ber. C: 61.16, H: 5.66, N: 2.46.

gef. C: 61.17, H: 5.78, N: 2.55.

8.1.21. 4-(Anthracen-9-yl)-1- $\{5$ -(3,3,3-triphenyl-propoxycarbonyl)-pentylaminocarbonyl-methyl}-pyridinium-bromid (32a)



Eine Mischung aus 51.0 mg (200 μmol) 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (**7**) und 105 mg (120 μmol) 6-(2-Bromacetylamino)-hexansäure-3,3,3-triphenylpropylester (**27a**) in 15 mL 1,4-Dioxan wurde 2 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei zunächst nicht umgesetztes Material mit Dichlormethan abgetrennt wurde und anschließend das Produkt mit Dichlormethan/Methanol (15:1, $R_f = 0.11$) chromatographiert wurde. Dies ergab einen intensivgelben Feststoff.

Ausb.: 120 mg (77 %).

Schmp.: nicht bestimmbar, Verfärbung im Temperaturbereich zwischen 75 und 90 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3429 (NH-Valenz.), 3060 (arom. C-H), 2940, 2857 (aliph. C-H), 1729 (C=O, Ester), 1684 (C=O, Amid), 1609, 1499, 1446 (arom. C=C), 1553 (NH-Def.) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 9.45 (d, 2 H, 3J = 6.7 Hz, Py- $H^{2,6}$), 9.10 (t, 1 H, 3J = 5.6 Hz, NH), 8.65 (s, 1 H, Anth- H^{10}), 8.10 (d, 2 H, 3J = 8.2 Hz, Anth- $H^{1,8}$), 8.03 (d, 2 H, 3J = 6.7 Hz, Py- $H^{3,5}$), 7.53 (d, 2 H, 3J = 8.3 Hz, Anth- $H^{4,5}$), 7.55 (m_c, 4 H, Anth- $H^{2,3,6,7}$), 7.3 - 7.2 (m, 12 H, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.14 (t, 3 H, 3J = 6.9 Hz, Tr- H^4), 6.15 (s, 2 H, $\text{NHCOCH}_2\text{Py}^\oplus$), 3.85 (AA'XX', 2 H, 3J = 10.6 Hz, $^3J'$ = 5.2 Hz, 2J_A = 13.8 Hz, 2J_X = 11.2 Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 3.34 (td, 2 H, $^3J_{(\text{t})\text{CH-CH}}$ = 7.2 Hz, $^3J_{(\text{d})\text{CH-NH}}$ = 5.7 Hz, CH_2NH), 2.93 (AA'XX', 2 H, 3J = 10.5 Hz, $^3J'$ = 5.2 Hz, 2J_A = 13.7 Hz, 2J_X = 11.0 Hz, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 2.25 (t, 2 H, 3J = 7.5 Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 1.68 (tt, 2 H, 3J = 7.5 Hz, 3J = 7.3 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.61 (tt, 2 H, 3J = 7.8 Hz, 3J = 7.2 Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.42 (m_c, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 173.6 (s, COO), 163.7 (s, CONH), 158.7 (s, Py- C^4), 146.6 (s, Tr- C^1), 145.5 (d, Py- $C^{2,6}$), 131.0 (s, Anth- $C^{8a,9a}$), 130.6 (d, Py- $C^{3,5}$), 130.4 (d, Anth- C^{10}), 129.1 (d, Anth- $C^{1,8}$), 128.9* (d, Tr- $C^{2,6}$), 128.8 (s, Anth- $C^{4a,10a}$), 128.0* (d, Tr- $C^{3,5}$), 127.9# (d, Anth- $C^{2,7}$), 126.1 (d, Tr- C^4), 125.9 (d, Anth- $C^{4,5}$), 124.1# (d, Anth- $C^{3,6}$), 62.4 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 62.1 (t, $\text{NHCOCH}_2\text{Py}^\oplus$), 55.1 (s, Ph_3C), 40.1 (t, CH_2NH), 38.7 (t, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 34.1 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 28.6 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 26.5 (t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$), 24.4 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$) ppm.

*, # Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): m/z (%) = 697 (100) $[\text{M} - \text{Br}]^\oplus$.

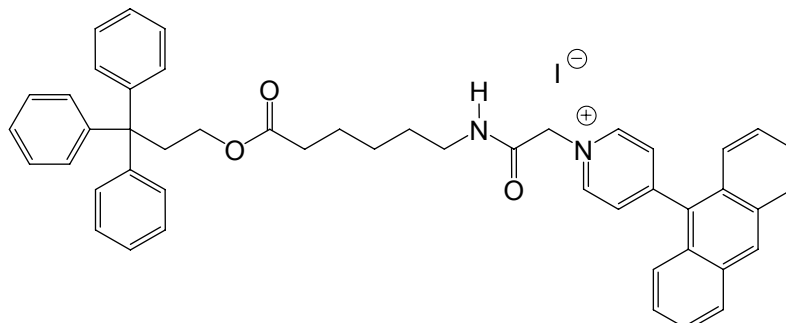
HR-MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{BrN}_2\text{O}_3$ (776.26); $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{BrN}_2\text{O}_3 - \text{Br}^\ominus$, ber. 697.3425, gef. 697.3566 (Δ = 20.2 ppm), $\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{45}\text{BrN}_2\text{O}_3 - \text{Br}^\ominus$, ber. 698.3458, gef. 698.3644 (Δ = 26.6 ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{BrN}_2\text{O}_3$ ber. C: 74.12, H: 5.83, N: 3.60.

$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{BrN}_2\text{O}_3 \cdot 0.9 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber. C: 70.21, H: 5.81, N: 3.38.

gef. C: 70.13, H: 5.81, N: 3.68.

8.1.22. 4-(Anthracen-9-yl)-1-{{5-(3,3,3-triphenyl-propoxycarbonyl)-pentylaminocarbonyl}-methyl}-pyridinium-iodid (32b)



Eine Mischung aus 45.0 mg (180 μmol) 4-(Anthracen-9-yl)-pyridin (**7**) und 100 mg (180 μmol) 6-(2-Iodacetyl-amino)-hexansäure-3,3,3-triphenylpropylester (**27b**) in 15 mL 1,4-Dioxan wurde 2 d unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei zunächst nicht umgesetztes Material mit Dichlormethan abgetrennt wurde und anschließend das Produkt mit Dichlormethan/Methanol (15 : 1, $R_f = 0.11$) chromatographiert wurde. Dies ergab einen intensivgelben Feststoff.

Ausb.: 120 mg (81 %).

Schmp.: nicht bestimmbar, Verfärbung im Temperaturbereich zwischen 85 und 100 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3446$ (NH-Valenz.), 3051 (arom. C-H), 2928, 2854 (aliph. C-H), 1724 (C=O, Ester), 1684 (C=O, Amid), 1607, 1491, 1445 (arom. C=C), 1560 (NH-Def.) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 9.35$ (d, 2 H, $^3J = 6.8$ Hz, Py- $H^{2,6}$), 8.65 (s, 1 H, Anth- H^{10}), 8.57 (t, 1 H, $^3J = 5.6$ Hz, NH), 8.10 (d, 2 H, $^3J = 8.5$ Hz, Anth- $H^{1,8}$), 8.02 (d, 2 H, $^3J = 6.8$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 7.53 (d, 2 H, $^3J = 8.3$ Hz, Anth- $H^{4,5}$), 7.55 (m_c , 4 H, Anth- $H^{2,3,6,7}$), 7.3 - 7.2 (m, 12 H, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.14 (t, 3 H, $^3J = 6.9$ Hz, Tr- H^4), 6.11 (s, 2 H, $\text{NHCOCH}_2\text{Py}^\oplus$), 3.86 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.7$ Hz, $^2J_X = 11.0$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 3.36 (td, 2 H, $^3J_{(t)\text{CH-CH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{(d)\text{CH-NH}} = 5.7$ Hz, CH_2NH), 2.93 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.9$ Hz, $^2J_X = 11.2$ Hz, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 2.25 (t, 2 H, $^3J = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 1.69 (tt, 2 H, $^3J = 7.5$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.61 (tt, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.42 (m_c , 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 173.6$ (s, COO), 163.4 (s, CONH), 158.9 (s, Py- C^4), 146.6 (s, Tr- C^1), 145.5 (d, Py- $C^{2,6}$), 131.0 (s, Anth- $C^{8a,9a}$), 130.6 (d, Py- $C^{3,5}$), 130.4 (d,

Anth- C^{10}), 129.0 (d, Anth- $C^{1,8}$), 128.9* (d, Tr- $C^{2,6}$), 128.8 (s, Anth- $C^{4a,10a}$), 128.0* (d, Tr- $C^{3,5}$), 127.9# (d, Anth- $C^{2,7}$), 126.1 (d, Tr- C^4), 125.9 (d, Anth- $C^{4,5}$), 124.3# (d, Anth- $C^{3,6}$), 62.4 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 62.3 (t, $\text{NHCOCH}_2\text{Py}^\oplus$), 55.1 (s, Ph_3C), 40.1 (t, CH_2NH), 38.7 (t, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 34.1 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 28.6 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 26.5 (t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$), 24.4 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$) ppm.

*, # Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): m/z (%) = 697 (100) $[\text{M} - \text{I}]^\oplus$.

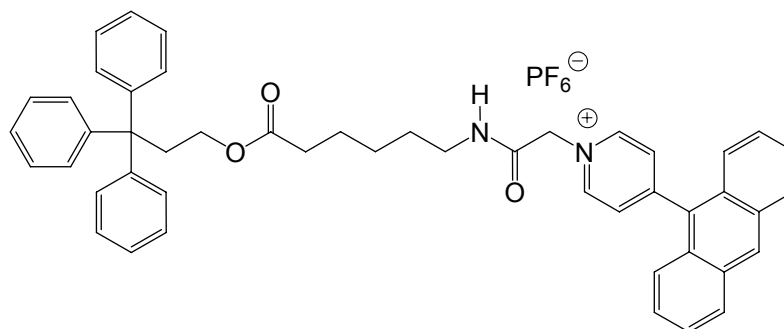
HR-MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{IN}_2\text{O}_3$ (824.25); $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{IN}_2\text{O}_3 - \text{I}^\ominus$, ber. 697.3425, gef. 697.3480 ($\Delta = 7.9$ ppm), $\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{45}\text{IN}_2\text{O}_3 - \text{I}^\ominus$, ber. 698.3458, gef. 698.3545 ($\Delta = 12.4$ ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{IN}_2\text{O}_3$ ber. C: 69.90, H: 5.50, N: 3.40.

$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{IN}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 0.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber. C: 67.86, H: 5.59, N: 3.29.

gef. C: 67.82, H: 5.55, N: 3.49.

8.1.23. 4-(Anthracen-9-yl)-1- $\{[5-(3,3,3\text{-triphenyl-propoxycarbonyl})\text{-pentylaminocarbonyl}]\text{-methyl}\}$ -pyridinium-hexafluorosphat (**32c**)



Eine Lösung aus 25 mg (30 μmol) 4-(Anthracen-9-yl)-1- $\{[5-(3,3,3\text{-triphenyl-propoxycarbonyl})\text{-pentylaminocarbonyl}]\text{-methyl}\}$ -pyridinium iodid (**32b**) in 5 mL trockenem Dichlormethan wurde mit einer Lösung aus 8.0 mg (30 μmol) Silberhexafluorosphat in 5 mL trockenem Dichlormethan versetzt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Filtration über wenig Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 15 : 1, $R_f = 0.13$) ergab einen gelben Feststoff.

Ausb.: 22 mg (87 %).

Schmp.: nicht bestimmbar, Verfärbung im Temperaturbereich zwischen 100 und 112 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3410 (NH-Valenz), 3049 (arom. C-H), 2933 (aliph. C-H), 1721 (C=O, Ester), 1686 (C=O, Amid), 1590, 1492, 1460 (arom. C=C), 1543 (NH-Def.) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 8.79 (d, 2 H, 3J = 6.8 Hz, Py- $H^{2,6}$), 8.57 (s, 1 H, Anth- H^{10}), 8.03 (m_c, 2 H, Anth- $H^{1,8}$), 7.90 (d, 2 H, 3J = 6.8 Hz, Py- $H^{3,5}$), 7.5 - 7.4 (m, 6 H, Anth- $H^{2,3,4,5,6,7}$), 7.3 - 7.2 (m, 12 H, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.12 (t, 3 H, 3J = 6.9 Hz, Tr- H^4), 6.98 (t, 1 H, 3J = 5.7 Hz, NH), 5.47 (s, 2 H, $\text{NHCOCH}_2\text{Py}^\oplus$), 3.84 (AA'XX', 2 H, 3J = 10.6 Hz, $^3J'$ = 5.2 Hz, 2J_A = 13.6 Hz, 2J_X = 11.0 Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 3.34 (m_c, 2 H, CH_2NH), 2.91 (AA'XX', 2 H, 3J = 10.6 Hz, $^3J'$ = 5.2 Hz, 2J_A = 13.8 Hz, 2J_X = 11.2 Hz, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 2.22 (t, 2 H, 3J = 7.5 Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 1.7 - 1.5 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.36 (m_c, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 173.6 (s, COO), 163.4 (s, CONH), 158.8 (s, Py- C^4), 146.5 (s, Tr- C^1), 145.4 (d, Py- $C^{2,6}$), 130.8 (s, Anth- $C^{8a,9a}$), 130.5 (d, Py- $C^{3,5}$), 130.1 (d, Anth- C^{10}), 128.9* (d, Tr- $C^{2,6}$), 128.82 (d, Anth- $C^{1,8}$), 128.77 (s, Anth- $C^{4a,10a}$), 128.6 (s, Anth- C^9), 128.0* (d, Tr- $C^{3,5}$), 127.8# (d, Anth- $C^{2,7}$), 126.1 (d, Tr- C^4), 125.8 (d, Anth- $C^{4,5}$), 124.3# (d, Anth- $C^{3,6}$), 62.4 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 62.2 (t, $\text{NHC(O)CH}_2\text{Py}^\oplus$), 55.0 (s, Ph_3C), 40.2 (t, CH_2NH), 38.6 (t, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 34.0 (t, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 28.5 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 26.2 (t, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$), 24.3 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$) ppm.

*, # Zuordnung kann vertauscht sein.

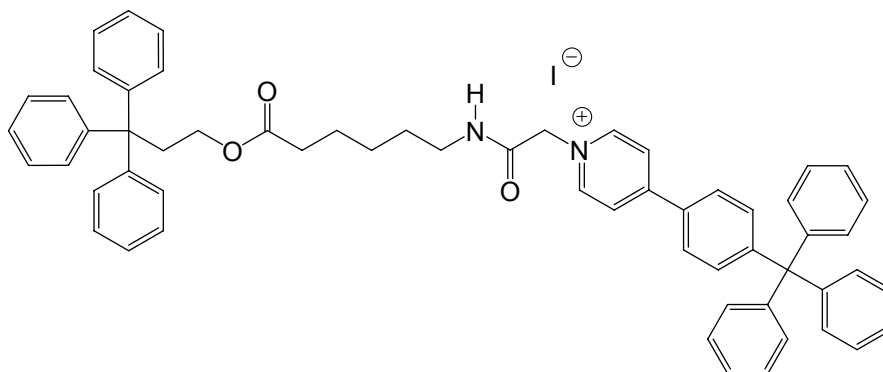
MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): m/z (%) = 697 (100) $[\text{M} - \text{PF}_6]^\oplus$.

HR-MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ (842.31); $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P} - \text{PF}_6^\ominus$, ber. 697.3425, gef. 697.3473 (Δ = 6.9 ppm), $\text{C}_{47}^{13}\text{CH}_{45}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P} - \text{PF}_6^\ominus$, ber. 698.3458, gef. 698.3617 (Δ = 22.8 ppm).

Elementaranalyse: $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}$ ber. C: 68.40; H: 5.38; N: 3.32.

gef. C: 68.63; H: 5.49; N: 3.41.

8.1.24. 4-[4-(Triphenylmethyl)-phenyl]-1-[5-(3,3,3-triphenyl-propoxycarbonyl)-pentylaminocarbonyl]-methyl}-pyridinium-iodid (33)



Eine Mischung aus 100 mg (250 μmol) 4-[4-(Triphenylmethyl)-phenyl]-pyridin (**31**) und 142 mg (250 μmol) 6-(2-Iodacetyl-amino)-hexansäure-3,3,3-triphenylpropylester (**27b**) in 15 mL 1,4-Dioxan wurde 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt, wobei zunächst nicht umgesetztes Material mit Dichlormethan abgetrennt wurde und anschließend das Produkt mit Dichlormethan/Methanol (10:1, $R_f = 0.46$) chromatographiert wurde. Dies ergab einen intensivgelben Feststoff.

Ausb.: 214 mg (89 %).

Schmp.: nicht bestimmbar, Verfärbung im Temperaturbereich zwischen 103 und 112 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3238$ (NH-Valenz.), 3047 (arom. C-H), 2930 (aliph. C-H), 1721 (C=O, Ester), 1681 (C=O, Amid), 1594, 1489, 1441 (arom. C=C), 1545 (NH-Def.) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 9.09$ (d, 2 H, $^3J = 5.3$ Hz, Py- $H^{2,6}$), 8.35 (t, 1 H, $^3J = 5.7$ Hz, NH), 8.06 (d, 2 H, $^3J = 5.3$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 7.64 (d, 2 H, $^3J = 6.7$ Hz, Ar- $H^{3,5}$), 7.49 (d, 2 H, $^3J = 6.7$ Hz, Ar- $H^{2,6}$), 7.3 - 7.2 (m, 27 H, ArTr- $H^{2,3,4,5,6}$, Tr- $H^{2,3,5,6}$), 7.15 (t, 3 H, $^3J = 6.9$ Hz, Tr- H^4), 8.87 (s, 2 H, $\text{NHCOCH}_2\text{Py}^\oplus$), 3.86 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.8$ Hz, $^2J_X = 11.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 3.28 (td, 2 H, $^3J_{(\text{t})\text{CH-CH}} = 7.2$ Hz, $^3J_{(\text{d})\text{CH-NH}} = 5.8$ Hz, CH_2NH), 2.93 (AA'XX', 2 H, $^3J = 10.5$ Hz, $^3J' = 5.2$ Hz, $^2J_A = 13.8$ Hz, $^2J_X = 11.1$ Hz, $\text{Ph}_3\text{C-CH}_2$), 2.23 (t, 2 H, $^3J = 7.5$ Hz, $\text{CH}_2\text{COOCH}_2$), 1.62 (tt, 2 H, $^3J = 7.6$ Hz, $^3J = 7.1$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 1.58 (tt, 2 H, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 7.2$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}$), 1.37 (mc, 2 H, $\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}$) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 173.6 (s, COO), 163.3 (s, CONH), 156.8 (s, Py-C⁴), 152.8 (s, Ar-C⁴), 146.6* (s, Tr-C¹), 145.7* (s, ArTr-C¹), 145.2 (d, Py-C^{2,6}), 132.8 (d, Ar-C^{2,6}), 130.9# (d, ArTr-C^{2,6}), 130.8 (s, Ar-C¹), 128.9# (d, Tr-C^{3,5}), 128.0# (d, Tr-C^{2,6}), 127.9# (d, ArTr-C^{3,5}), 127.1 (d, Ar-C^{3,5}), 126.4 (d, ArTr-C⁴), 126.1 (d, Tr-C⁴), 124.1 (d, Py-C^{3,5}), 130.4 (d, Anth-C¹⁰), 129.1 (d, Anth-C^{1,8}), 128.9* (d, Tr-C^{2,6}), 65.2 (s, Ph₃CAr), 62.4 (t, CH₂COOCH₂), 61.5 (t, NHCOCH₂Py[⊕]), 55.1 (s, Ph₃C), 40.0 (t, CH₂NH), 38.7 (t, Ph₃C-CH₂), 34.1 (t, CH₂COOCH₂), 28.5 (t, CH₂CH₂NH), 26.5 (t, CH₂(CH₂)₂NH), 24.4 (t, CH₂CH₂COO) ppm.

* , # Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): m/z (%) = 839 (100) [M - I][⊕].

HR-MS (ESI, CHCl₃/MeOH): C₅₉H₅₅IN₂O₃ (966.33); C₅₉H₅₅IN₂O₃ - I[⊖], ber. 839.4207, gef. 839.4240 (Δ = 3.9 ppm), C₅₈¹³CH₅₅IN₂O₃ - I[⊖], ber. 840.4240, gef. 840.4273 (Δ = 3.9 ppm).

Elementaranalyse: C₅₉H₅₅IN₂O₃ ber. C: 73.28; H: 5.73, N: 2.90.

C₅₉H₅₅IN₂O₃ · 0.7 MeOH ber. C: 72.47, H: 5.89, N: 2.83.

gef. C: 72.37, H: 5.94, N: 2.95.

8.2. Synthesen der Makrocyclen

8.2.1. Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Diphenylpyridin-Grundgerüst

8.2.1.1. AAV 1

Allgemeine Synthesevorschrift zur Mitsunobu-Veretherung an 4-Bromphenol (35)

4-Bromphenol (**35**), 1.5 Äquivalente des terminalen Alkenols **36a-c** und 1 Äquivalent Triphenylphosphin wurden in der angegebenen Menge trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Bei 0 °C wurden 1.5 Äquivalente Diisopropylazodicarboxylat (DIAD), gelöst in 5 mL Tetrahydrofuran, zugegeben. Anschließend wurde der Ansatz 18 - 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 20 mL Wasser wurden die Phasen getrennt und die wässr. Phase wurde dreimal mit jeweils 20 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden dreimal mit jeweils 20 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch an Kieselgel chromatographiert.

8.2.1.2. AAV 2

Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Phenylboronsäuren 38a-d

Das entsprechende Arylhalogenid **37a-d** wurde in der angegebenen Menge trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Bei -78 °C wurden 1.1 Äquivalente *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) zugegeben und die Reaktionsmischung wurde 1 h bei -78 °C gerührt. Nach Zugabe von 3.3 Äquivalenten Trimethylborat wurde weitere 2 h gerührt, wobei die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemp. aufgewärmt wurde. Anschließend wurde mit 20 mL Wasser hydrolysiert und die Phasen wurden getrennt. Nach dreimaliger Extraktion der wässr. Phase mit je 30 mL Diethylether wurden die vereinten org. Phasen mit 30 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und ein Teil des erhaltenen Rohprodukts wurde aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

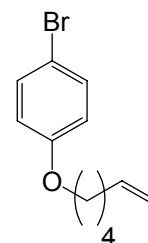
8.2.1.3. AAV 3

Allgemeine Synthesevorschrift zur Suzuki-Kupplung der Phenylboronsäuren 38a-d mit 2,6-Dibrompyridin (39)

2,6-Dibrompyridin (**39**) wurde mit 2.4 - 3 Äquivalenten der entsprechenden Phenylboronsäure **38a-d**, der angegebenen Menge Base und 10 mol% Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) [bezogen auf 2,6-Dibrompyridin (**39**)] versetzt und in dem angegebenen Lösungsmittel zwischen 12 h und 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden je 20 - 30 mL Wasser und Dichlormethan zugegeben, und die Phasen wurden getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit je 20 - 30 mL Dichlormethan extrahiert, die vereinten org. Phasen wurden mit 20 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das Rohprodukt mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch an Kieselgel chromatographiert.

8.2.1.4. 1-Brom-4-(hex-5-enyloxy)-benzol (**37a**)**Synthesevorschrift: AAV 1**

Ansatzgröße: 1.50 g (8.67 mmol) 4-Bromphenol (**35**), 1.55 mL (13.0 mmol) 5-Hexen-1-ol (**36a**), 2.27 g (8.67 mmol) Triphenylphosphin und 2.56 mL (13.0 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) in 50 mL Tetrahydrofuran.



Reaktionsdauer: 18 h

Reinigung: Kieselgel, cHex/EE, 6 : 1, $R_f = 0.74$

Ausb.: 2.01 g (91 %) farblose Flüssigkeit Lit.^[72]: 95 %.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3058$ (arom. C-H), 2933, 2867 (aliph. C-H), 1639 (aliph. C=C), 1589, 1486 (arom. C=C), 1238 (C-O-C), 1069 (arom. C-Br), 818 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.35$ (d, 2 H, $^3J = 9.1$ Hz, Ar- $H^{2,6}$), 6.76 (d, 2 H, $^3J = 9.1$ Hz, Ar- $H^{3,5}$), 5.82 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.0$ Hz, $^3J_d = 10.1$ Hz, $^3J_t = 6.6$ Hz, CH=CH₂), 5.03 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.0$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, CH=CHH_{trans}), 4.96 (ddt, 1 H, $^3J_d = 10.1$ Hz, $^2J_d = 2.1$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, CH=CHH_{cis}), 3.91 (t, 2 H, $^3J = 6.4$ Hz, OCH₂), 2.12 (m_c, 2 H, =CHCH₂), 1.79 (m_c, 2 H, OCH₂CH₂), 1.57 (m_c, 2 H, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 158.2$ (s, Ar- C^4), 138.4 (d, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.2 (d, Ar- $\text{C}^{2,6}$), 116.3 (d, Ar- $\text{C}^{3,5}$), 114.8 (t, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 112.6 (s, Ar- C^1), 68.0 (t, OCH_2), 33.4 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 28.6 (t, OCH_2CH_2), 25.3 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

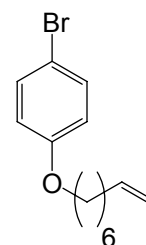
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 256, 254 (23, 22) $[\text{M}]^{\oplus}$, 174, 172 (99, 100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 257, 255 (98, 100) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$, 256, 254 (38, 23) $[\text{M}]^{\oplus}$.

8.2.1.5. 1-Brom-4-(oct-7-enyloxy)-benzol (37b)

Synthesevorschrift: AAV 1

Ansatzgröße: 1.60 g (9.25 mmol) 4-Bromphenol (**35**), 1.78 g (13.9 mmol) 7-Octen-1-ol (**36b**), 2.43 g (9.25 mmol) Triphenylphosphin und 2.73 mL (13.9 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) in 60 mL Tetrahydrofuran.



Reaktionsdauer: 20 h

Reinigung: Kieselgel, cHex/EE, 6 : 1, $R_f = 0.75$

Ausb.: 2.10 g (80 %) farblose Flüssigkeit

Lit.^[72]: 87 %.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3060$ (arom. C-H), 2923, 2852 (aliph. C-H), 1639 (aliph. C=C), 1589, 1584, 1486 (arom. C=C), 1239 (C-O-C), 1070 (arom. C-Br), 819 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.26$ (d, 2 H, $^3J = 9.1$ Hz, Ar- $\text{H}^{2,6}$), 6.67 (d, 2 H, $^3J = 9.1$ Hz, Ar- $\text{H}^{3,5}$), 5.73 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.0$ Hz, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^3J_t = 6.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.92 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.0$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 4.85 (ddt, 1 H, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.1$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 3.82 (t, 2 H, $^3J = 6.5$ Hz, OCH_2), 2.1 - 1.9 (m, 2 H, $=\text{CHCH}_2$), 1.68 (m_c, 2 H, OCH_2CH_2), 1.5 - 1.3 (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_4$) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 158.2$, (s, Ar- C^4), 138.9 (d, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 132.2 (d, Ar- $\text{C}^{2,6}$), 116.3 (d, Ar- $\text{C}^{3,5}$), 114.3 (t, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 112.6 (s, Ar- C^1), 68.2 (t, OCH_2), 33.7 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{}$), 29.1, 28.82, 28.81, 25.8 (4 t, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_4$) ppm.

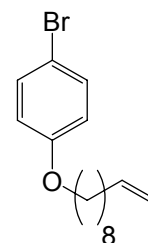
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 284, 282 (25, 25) $[\text{M}]^{\oplus}$, 174, 172 (96, 100) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 285, 283 (58, 53) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$, 284, 282 (26, 17) $[\text{M}]^{\oplus}$, 174, 172 (6, 6) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{BrO}]^{\oplus}$, 111 (100) $[\text{C}_8\text{H}_{15}]^{\oplus}$, 97 (49) $[\text{C}_7\text{H}_{13}]^{\oplus}$.

8.2.1.6. 1-Brom-4-(dec-9-enyloxy)-benzol (37c)

Synthesevorschrift: AAV 1

Ansatzgröße: 3.00 g (17.4 mmol) 4-Bromphenol (**35**), 4.83 mL (26.1 mmol) 9-Decen-1-ol (**36c**), 4.59 g (17.4 mmol) Triphenylphosphin und 5.13 mL (26.1 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) in 90 mL Tetrahydrofuran.



Reaktionsdauer: 18 h

Reinigung: Kieselgel, cHex/EE, 6 : 1, $R_f = 0.80$

Ausb.: 4.20 g (78 %) farblose Flüssigkeit

Lit.^[72]: 79 %.

Schmp.: < 18 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3090$ (arom. C-H), 2922, 2852 (aliph. C-H), 1639 (aliph. C=C), 1589, 1487 (arom. C=C), 1241 (C-O-C), 1070 (arom. C-Br), 818 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.37$ (d, 2 H, $^3J = 9.0$ Hz, Ar- $H^{2,6}$), 6.78 (d, 2 H, $^3J = 9.0$ Hz, Ar- $H^{3,5}$), 5.83 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.0$ Hz, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^3J_t = 6.7$ Hz, CH=CH₂), 5.01 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.0$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, CH=CH H_{trans}), 4.95 (ddt, 1 H, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.1$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, CH=CH H_{cis}), 3.92 (t, 2 H, $^3J = 6.6$ Hz, OCH₂), 2.06 (m_c, 2 H, =CHCH₂), 1.78 (m_c, 2 H, OCH₂CH₂), 1.5 - 1.3 (m, 10 H, OCH₂CH₂(CH₂)₅) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 158.3$, (s, Ar-C⁴), 139.1 (d, CH=CH₂), 132.2 (d, Ar-C^{2,6}), 116.3 (d, Ar-C^{3,5}), 114.2 (t, CH=CH₂), 112.6 (s, Ar-C¹), 68.2 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=), 29.4, 29.3, 29.2, 29.0, 28.9 (5 t, OCH₂(CH₂)₃CH₂(CH₂)₂), 26.0 (t, O(CH₂)₄CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 312, 310 (30, 30) [M]⁺, 174, 172 (99, 100) [C₆H₅BrO]⁺.

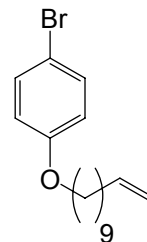
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 313, 311 (85, 89) [M + H]⁺, 312, 310 (100, 90) [M]⁺, 231 (6) [M - Br]⁺, 174, 172 (2, 2) [C₆H₅BrO]⁺, 111 (3) [C₈H₁₅]⁺, 97 (44) [C₇H₁₃]⁺.

Elementaranalyse: C₁₆H₂₃BrO ber. C: 61.74; H: 7.45.

gef. C: 61.71; H: 7.89.

8.2.1.7. 1-Brom-4-(undec-10-enyloxy)-benzol (37d)

Zu einer Lösung aus 1.73 g (10.0 mmol) 4-Bromphenol (**35**) und 3.29 mL (3.50 g, 15.0 mmol) 1-Bromundec-11-en (**36d**) in 80 mL Ethylmethylketon wurde 4.15 g (30.0 mmol) Kaliumcarbonat und eine katalytische Menge Natriumiodid gegeben. Die Suspension wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Kaliumcarbonat abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand mit 50 mL Dichlormethan aufgenommen. Anschließend wurde die org. Phase mit 25 mL Wasser und 25 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und das erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (cHex/EE, 6 : 1, $R_f = 0.80$) gereinigt, dies ergab eine farblose Flüssigkeit, die im Kühlschrank fest wurde.



Ausb.: 2.32 g (71 %).

Schmp.: < 18 °C

Lit.^[72]: < 18 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3100$ (arom. C-H), 2921, 2851 (aliph. C-H), 1639 (aliph. C=C), 1590, 1487 (arom. C=C), 1239 (C-O-C), 1070 (arom. C-Br), 819 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.35$ (d, 2 H, $^3J = 9.0$ Hz, Ar- $H^{2,6}$), 6.77 (d, 2 H, $^3J = 9.0$ Hz, Ar- $H^{3,5}$), 5.81 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.0$ Hz, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^3J_t = 6.7$ Hz, CH=CH₂), 4.99 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, CH=CH H_{trans}), 4.93 (ddt, 1 H, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, CH=CH H_{cis}), 3.91 (t, 2 H, $^3J = 6.6$ Hz, OCH₂), 2.04 (m_c, 2 H, =CHCH₂), 1.76 (m_c, 2 H, OCH₂CH₂), 1.5 - 1.2 (m, 12 H, OCH₂CH₂(CH₂)₆) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 158.3$ (s, Ar- C^4), 139.2 (d, CH=CH₂), 132.2 (d, Ar- $C^{2,6}$), 116.3 (d, Ar- $C^{3,5}$), 114.1 (t, CH=CH₂), 112.6 (s, Ar- C^1), 68.3 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=), 29.5, 29.4, 29.35, 29.2, 29.1, 28.9 (6 t, OCH₂(CH₂)₃CH₂(CH₂)₃), 26.0 (t, O(CH₂)₄CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 326, 324 (37, 38) [M][⊕], 174, 172 (97, 100) [C₆H₅BrO][⊕], 157, 155 (3, 3), [C₆H₄BrO][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 327, 325 (99, 100) [M + H][⊕], 326, 324 (81, 66) [M][⊕], 245 (5) [M - Br][⊕], 174, 172 (20, 20) [C₆H₅BrO][⊕], 153 (29) [C₁₁H₂₁][⊕], 139 (12) [C₁₀H₁₉][⊕], 125 (13) [C₉H₁₇][⊕], 111 (30) [C₈H₁₅][⊕], 97 (71) [C₇H₁₃][⊕].

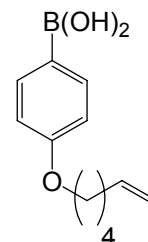
Elementaranalyse: C₁₇H₂₅BrO ber. C: 62.77; H: 7.75.

gef. C: 62.27; H: 8.13.

8.2.1.8. 4-(Hex-5-enyloxy)-phenylboronsäure (38a)

Synthesevorschrift: AAV 2

Ansatzgröße: 1.00 g (3.92 mmol) 1-Brom-4-(hex-5-enyloxy)-benzol (37a), 1.74 mL (4.35 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion), 1.29 mL (13.1 mmol) Trimethylborat in 25 mL Tetrahydrofuran.



Rohausb.: 938 mg, farbloser Feststoff.

Reinigung: Umkristallisieren aus cHex/CH₂Cl₂.

Aus den massenspektrometrischen Untersuchungen konnte bei dieser Verbindung auf die Bildung von Trimeren geschlossen werden. Das IR-Spektrum wies keine OH-Bande auf und im NMR-Spektrum war nur ein Signalsatz sichtbar.

Schmp.: 93 - 95 °C Lit.^[72]: 93 - 97 °C (Monomer/Trimer).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (arom. C-H), 2940, 2860 (aliph. C-H), 1639 (aliph. C=C), 1598, 1566, 1509 (arom. C=C), 1341 (B-O), 1239 (C-O-C), 827 (1,4-disub. Aromat) cm⁻¹.

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.69 (d, 2 H, ³J = 8.6 Hz, Ar-H^{2,6}), 6.84 (d, 2 H, ³J = 8.6 Hz, Ar-H^{3,5}), 5.79 (ddt, 1 H, ³J_d = 16.9 Hz, ³J_d = 10.2 Hz, ³J_t = 6.6 Hz, CH=CH₂), 5.00 (ddt, 1 H, ³J_d = 17.0 Hz, ²J_d = 2.2 Hz, ⁴J_t = 1.6 Hz, CH=CHH_{trans}), 4.93 (ddt, 1 H, ³J_d = 10.2 Hz, ²J_d = 2.2 Hz, ⁴J_t = 1.2 Hz, CH=CHH_{cis}), 3.94 (t, 2 H, ³J = 6.4 Hz, OCH₂), 2.05 (m_c, 2 H, =CHCH₂), 1.68 (m_c, 2 H, OCH₂CH₂), 1.48 (m_c, 2 H, O(CH₂)₂CH₂) ppm.

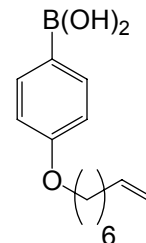
¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ = 160.4 (s, Ar-C⁴), 138.6 (d, CH=CH₂), 135.9 (d, Ar-C^{2,6}), 115.0 (t, CH=CH₂), 113.4 (d, Ar-C^{3,5}), 67.0 (t, OCH₂), 32.9 (t, CH₂CH=), 28.2 (t, OCH₂CH₂), 24.8 (t, O(CH₂)₂CH₂) ppm.

Das Ar-C¹-Signal ist aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ¹¹Bor-Isotop sehr intensitätsschwach, so dass es im Spektrum nicht erkennbar ist.^[96]

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 606 (194) [M_(Trimer)][⊕], 524 (4) [M_(Trimer) - C₆H₁₀][⊕], 360 (100) [M_(Trimer) - 3 C₆H₁₀][⊕], 176 (8) [C₁₂H₁₆O][⊕], 121 (6) [C₆H₆BO₂][⊕].

8.2.1.9. 4-(Oct-7-enyloxy)-phenylboronsäure (38b)**Synthesevorschrift: AAV 2**

Ansatzgröße: 1.00 g (3.53 mmol) 1-Brom-4-(oct-7-enyloxy)-benzol (**37b**), 1.55 mL (3.88 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion), 1.14 mL (11.6 mmol) Trimethylborat in 20 mL Tetrahydrofuran.



Rohausb.: 915 mg, farbloser Feststoff.

Reinigung: Umkristallisieren aus Cyclohexan.

Aus den massenspektrometrischen Untersuchungen konnte bei dieser Verbindung auf die Bildung von Trimeren geschlossen werden.

Schmp.: 70 °C, 135 °C Lit.^[72]: 76 °C, 148 °C (Monomer/Trimer).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3206 (O-H), 2922, 2852 (aliph. C-H), 1633 (aliph. C=C), 1599, 1567, 1509 (arom. C=C), 1342 (B-O), 1241 (C-O-C), 830 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.14 (d, 2 H, ³J = 8.7 Hz, Ar-H^{2,6}), 6.99 (d, 2 H, ³J = 8.7 Hz, Ar-H^{3,5}), 5.82 (ddt, 1 H, ³J_d = 16.9 Hz, ³J_d = 10.3 Hz, ³J_t = 6.6 Hz, CH=CH₂), 5.00 (ddt, 1 H, ³J_d = 17.1 Hz, ²J_d = 2.2 Hz, ⁴J_t = 1.6 Hz, CH=CHH_{trans}), 4.94 (ddt, 1 H, ³J_d = 10.2 Hz, ²J_d = 2.2 Hz, ⁴J_t = 1.2 Hz, CH=CHH_{cis}), 4.04 (t, 2 H, ³J = 6.5 Hz, OCH₂), 2.06 (m_c, 2 H, =CHCH₂), 1.80 (m_c, 2 H, OCH₂CH₂), 1.47 (m_c, 2 H, =CHCH₂CH₂), 1.7 - 1.2 (m, 4 H, OCH₂CH₂(CH₂)₂) ppm.

Neben den Signalen des Trimers der Boronsäure konnten weitere Signale nachgewiesen werden, die vermutlich zum Dimer und Monomer gehören. Da die Intensität jedoch im Verhältnis zu den Signalen des Trimers sehr schwach sind, werden sie hier nicht aufgeführt.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 162.8 (s, Ar-C⁴), 139.0 (d, Ar-C^{2,6}), 137.5 (d, CH=CH₂), 114.3 (t, CH=CH₂), 114.0 (d, Ar-C^{3,5}), 67.9 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=), 29.2, 28.9, 28.8, 25.9 (4 t, OCH₂(CH₂)₄) ppm.

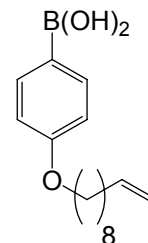
Das Ar-C¹-Signal ist aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ¹¹Bor-Isotop sehr intensitätsschwach, so dass es im Spektrum nicht erkennbar ist.^[96]

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 690 (25) [M_(Trimer)][⊕], 580 (8) [M_(Trimer) - C₈H₁₄][⊕], 470 (1) 360 [M_(Trimer) - 2 C₈H₁₄][⊕], 360 (100) [M_(Trimer) - 3 C₁₈H₁₄][⊕], 204 (8) [C₁₄H₂₀O][⊕].

8.2.1.10. 4-(Dec-9-enyloxy)-phenylboronsäure (38c)

Synthsevorschrift: AAV 2

Ansatzgröße: 1.50 g (4.82 mmol) 1-Brom-4-(dec-9-enyloxy)-benzol (37c), 2.12 mL (5.30 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion), 1.56 mL (15.9 mmol) Trimethylborat in 25 mL Tetrahydrofuran.



Rohausb.: 1.03 g, farbloser Feststoff.

Reinigung: Umkristallisieren aus Cyclohexan.

Schmp.: 59 - 63 °C, 135 °C Lit.^[72]: 58 - 60 °C, 130 °C (Monomer/Trimer).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3319 (O-H), 3058 (arom. C-H), 2920, 2852 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1603, 1568, 1468 (arom. C=C), 1345 (B-O), 1243 (C-O-C), 821 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.14 (d, 13.3 H, ³*J* = 8.6 Hz, Ar-*H*^{2,6}_(Trimer)) 7.75 (d, 1.5 H, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{2,6}_(Dimer)), 7.66 (d, 2 H, ³*J* = 8.6 Hz, Ar-*H*^{2,6}_(Monomer)), 6.99 (d, 13.3 H, ³*J* = 8.6 Hz, Ar-*H*^{3,5}_(Trimer)), 6.95 (m_c mit d, ³*J* = 8.6 Hz, Ar-*H*^{3,5}_(Dimer)), 6.91 (m_c mit d, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{3,5}_(Monomer)), 5.82 (ddt, 10.7 H, ³*J*_d = 16.9 Hz, ³*J*_d = 10.2 Hz, ³*J*_t = 6.6 Hz, CH=CH₂), 5.00 (ddt, 10.6 H, ³*J*_d = 17.0 Hz, ²*J*_d = 2.2 Hz, ⁴*J*_t = 1.6 Hz, CH=CH*H*_{trans}), 4.93 (ddt, 10.6 H, ³*J*_d = 10.2 Hz, ²*J*_d = 2.2 Hz, ⁴*J*_t = 1.2 Hz, CH=CH*H*_{cis}), 4.62 (br. s, 2 H, BOH_(Dimer)), 4.03 (t, 13.6 H, ³*J* = 6.6 Hz, OCH₂_(Trimer)), 3.94 (m_c mit t, ³*J* = 6.6 Hz, OCH₂_(Monomer)), 3.88 (t, 3.4 H, ³*J* = 6.6 Hz, OCH₂_(Dimer)), 2.05 (m_c, 22.9 H, =CHCH₂), 1.9 - 1.7 (m, 23.3 H, OCH₂CH₂), 1.48 (m_c, 22.9 H, =CHCH₂CH₂), 1.4 - 1.2 (m, 97 H, OCH₂CH₂(CH₂)₄) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 162.8, 161.7, 161.5 (s, Ar-C⁴), 139.2, 136.6, 135.3 (d, Ar-C^{2,6}), 137.5 (d, CH=CH₂), 114.5, 114.17, 114.0 (d, Ar-C^{3,5}), 114.18 (t, CH=CH₂), 67.9 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=), 29.42, 29.36, 29.2, 29.13, 28.9, 26.1 (6 t, OCH₂(CH₂)₆) ppm.

Das Ar-C¹-Signal ist aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ¹¹Bor-Isotop sehr intensitätsschwach, so dass es im Spektrum nicht erkennbar ist.^[96]

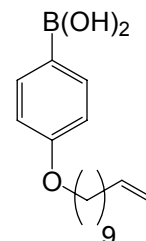
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 774 (44) [M_(Trimer)][⊕], 360 (100) [M_(Trimer) - 3 C₁₀H₁₉][⊕], 276 (3) [M_(Monomer)][⊕], 138 (4) [M_(Monomer) - C₁₀H₁₈][⊕], 110 (12) [C₈H₁₄][⊕], 97 (49) [C₇H₁₃][⊕].

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 357 (3), [M_(Trimer) - 3 C₁₀H₁₉ + H][⊕], 277 (1) [M_(Monomer)], 249 (29) [M_(Monomer) - C₂H₃][⊕], 233 (100) [C₁₃H₁₈BO₂][⊕], 155 (2) [C₁₀H₁₉O][⊕], 113 (25) [C₈H₁₇][⊕], 97 (46) [C₇H₁₃][⊕].

8.2.1.11. 4-(Undec-10-enyloxy)-phenylboronsäure (38d)

Synthsevorschrift: AAV 2

Ansatzgröße: 1.30 g (4.00 mmol) 1-Brom-4-(undec-10-enyloxy)-benzol (**37d**), 1.75 mL (4.40 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion), 1.43 mL (14.5 mmol) Trimethylborat in 25 mL Tetrahydrofuran.



Rohausb.: 1.21 g, farbloser Feststoff.

Reinigung: Umkristallisieren aus *c*Hex/CH₂Cl₂.

Bei dieser Verbindung wurde die Bildung von Oligomeren beobachtet. Aus dem ¹H-NMR konnte eine Produktverteilung von 15.15 % Monomer, 25.75 % Dimer und 59.10 % Trimer berechnet werden.

Schmp.: 81 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3315 (O-H), 3085 (arom. C-H), 2919, 2850 (aliph. C-H), 1615 (aliph. C=C), 1601, 1567, 1470 (arom. C=C), 1348 (B-O), 1243 (C-O-C), 822 (1,4-disub. Aromat) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.14 (d, 7.8 H, ³*J* = 8.6 Hz, Ar-*H*^{2,6}_(Trimer)) 7.75 (d, 3.4 H, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{2,6}_(Dimer)), 7.66 (d, 2 H, ³*J* = 8.6 Hz, Ar-*H*^{2,6}_(Monomer)), 6.99 (d, 7.8 H, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{3,5}_(Trimer)), 6.95 (d, 3.4 H, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{3,5}_(Dimer)), 6.91 (d, 2 H, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{3,5}_(Monomer)), 5.82 (ddt, 6.2 H, ³*J*_d = 16.9 Hz, ³*J*_d = 10.3 Hz, ³*J*_t = 6.6 Hz, CH=CH₂), 5.57 (s, 0.8 H, B(OH)₂(Monomer)) 5.00 (ddt, 6.4 H, ³*J*_d = 17.0 Hz, ²*J*_d = 2.2 Hz, ⁴*J*_t = 1.6 Hz, CH=CHH_{trans}), 4.93 (ddt, 6.4 H, ³*J*_d = 10.2 Hz, ²*J*_d = 2.2 Hz, ⁴*J*_t = 1.2 Hz, CH=CHH_{cis}), 4.51 (s, 1.8 H, BOH(Dimer)), 4.04 (t, 7.8 H, ³*J* = 6.6 Hz, OCH₂(Trimer)), 4.01 (t, 3.4 H, ³*J* = 6.6 Hz, OCH₂(Dimer)), 3.98 (t, 2 H, ³*J* = 6.6 Hz, OCH₂(Monomer)), 2.04 (m_c, 13.4 H, =CHCH₂), 1.81 (m_c, 13.6 H, OCH₂CH₂), 1.47 (m_c, 13.4 H, =CHCH₂CH₂), 1.4 - 1.3 (m, 66 H, OCH₂CH₂(CH₂)₅) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 162.9, 161.8, 161.6 (s, Ar-C⁴), 139.2, 136.6, 135.3 (d, Ar-C^{2,6}), 137.5 (d, CH=CH₂), 114.2, 114.07, 114.05 (d, Ar-C^{3,5}), 114.14 (t, CH=CH₂), 67.9 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=), 29.5, 29.43, 29.40, 29.3, 29.1, 29.0 (6 t, OCH₂(CH₂)₃CH₂(CH₂)₃), 26.1 (t, O(CH₂)₄CH₂) ppm.

Das Ar-C¹-Signal ist aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ¹¹Bor-Isotop sehr intensitätsschwach, so dass es im Spektrum nicht erkennbar ist.^[96]

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 816 (25) $[M_{(\text{Trimer})}]^{\oplus}$, 746 (23) $[M_{(\text{Trimer})} - C_5H_9]^{\oplus}$, 360 (100), $[M_{(\text{Trimer})} - 3 C_{11}H_{20}]^{\oplus}$, 246 (52) $[C_{17}H_{25}O]^{\oplus}$, 192 (12) $[M_{(\text{Monomer})} - C_7H_{14}]^{\oplus}$, 97 (48) $[C_7H_{13}]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 289 $[M - H]^{\oplus}$, 247 (100) $[C_{17}H_{26}O]^{\oplus}$, 153 (9) $[C_{11}H_{21}]^{\oplus}$, 97 (41) $[C_7H_{13}]^{\oplus}$.

Elementaranalyse: $C_{17}H_{27}BO_3$ ber. C: 70.36; H: 9.38.

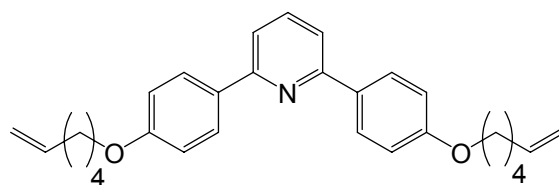
$C_{17}H_{27}BO_3 \cdot 0.4 H_2O \cdot 0.1 CH_2Cl_2$ ber. C: 67.14; H: 9.23.

gef. C: 67.09; H: 9.26.

8.2.1.12. 2,6-Bis[4-(hex-5-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40a)

Synthesevorschrift: AAV 3

Ansatzgröße: 84.3 mg (356 μmol) 2,6-Dibrompyridin (**39**), 220 mg (max. 1.07 mmol des Monomers) 4-(Hex-5-enyloxy)-phenylboronsäure (**38a**), 508 mg (1.61 mmol) Bariumhydroxid-Octahydrat und 41.1 mg (35.6 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in 24 mL 1,2-Dimethoxyethan und 6 mL Wasser.



Reaktionsdauer: 12 h

Reinigung: Kieselgel, CH_2Cl_2 , $R_f = 0.72$

Ausb.: 101 mg (66 %)

Schmp.: 137 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3089$ (arom. C-H), 2927 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1604, 1575, 1510 (arom. C=C), 1241 (C-O-C), 848 (1,4-disub. Aromat), 790 (2,6-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 8.09$ (d, 4 H, $^3J = 8.9$ Hz, Ar- $H^{2,6}$), 7.72 (t, 1 H, $^3J = 7.8$ Hz, Py- H^4), 7.56 (d, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 7.00 (d, 4 H, $^3J = 8.9$ Hz, Ar- $H^{3,5}$), 5.84 (ddt, 2 H, $^3J_d = 17.0$ Hz, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^3J_t = 6.7$ Hz, CH=CH₂), 5.05 (ddt, 2 H, $^3J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.0$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, CH=CH_{trans}), 4.98 (ddt, 2 H, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.1$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, CH=CH_{cis}), 4.03 (t, 4 H, $^3J = 6.5$ Hz, OCH₂), 2.15 (m_c, 4 H, =CHCH₂), 1.84 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 1.60 (m_c, 8 H, =CHCH₂CH₂) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 160.0 (s, Ar- C^4), 156.4 (s, Py- $\text{C}^{2,6}$), 138.5 (d, =CHCH $_2$), 137.3 (d, Py- C^4), 132.1 (s, Ar- C^1), 128.2 (d, Ar- $\text{C}^{2,6}$), 117.1 (d, Py- $\text{C}^{3,5}$), 114.8 (t, =CH $_2$), 114.6 (d, Ar- $\text{C}^{3,5}$), 67.9 (t, OCH $_2$), 33.5 (t, CH $_2$ CH=CH $_2$), 28.7 (t, OCH $_2$ CH $_2$), 25.4 (O(CH $_2$) $_2$ CH $_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 427 (100) $[\text{M}]^{\oplus}$, 345 (11) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_{10}]^{\oplus}$, 263 (92) $[\text{M} - 2 \text{C}_6\text{H}_{10}]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 428 (100) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$.

Elementaranalyse: $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NO}_2$ ber. C: 81.46; H: 7.78; N: 3.28.

$\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{NO}_2 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O} \cdot 0.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ber. C: 79.49; H: 7.70; N: 3.19.

gef. C: 79.48; H: 7.99; N: 3.42.

8.2.1.13. 2,6-Bis[4-(oct-7-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40b)

Synthesevorschrift: AAV 3

Ansatzgröße: 64.9 mg (274 μmol) 2,6-Dibrompyridin (**39**), 163 mg (max. 657 μmol des Monomers) 4-(Oct-7-enyloxy)-phenylboronsäure (**38b**), 1.37 mL 2 M wässr. Natriumcarbonat-Lösung und 32.0 mg (27.4 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in 5 mL Benzol.

Reaktionsdauer: 16 h

Reinigung: Kieselgel, CH_2Cl_2 , R_f (**40b'**) = 0.65, R_f (**40b**) = 0.77

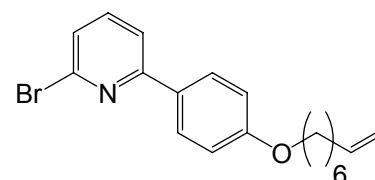
Ausb.: 45.9 mg (46 %) einfach gekuppeltes Produkt (**40b'**)

20.7 mg (16 %) zweifach gekuppeltes Produkt (**40b**)

Analytik zum einfach gekuppelten Produkt 2-Brom-6-[4-oct-7-enyloxy]-phenyl]-pyridin (**40b'**)

Ausb.: 45.9 mg (46 %).

Schmp.: 77 °C.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3090 (arom. C-H), 2931, 2853 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1603, 1573, 1510 (arom. C=C), 1249 (C-O-C), 1022 (arom. C-Br), 840 (1,4-disub. Aromat), 787 (2,6-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm^{-1} .

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 7.93 (d, 2 H, ³J = 8.8 Hz, Ar-*H*^{2,6}), 7.60 (dd, 1 H, ³J = 7.8 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, Py-*H*⁵), 7.53 (dd, 1 H, ³J = 7.7 Hz, ³J = 7.8 Hz, Py-*H*⁴), 7.33 (dd, 1 H, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 0.7 Hz, Py-*H*³), 6.96 (d, 2 H, ³J = 8.9 Hz, Ar-*H*^{3,5}), 5.82 (ddt, 1 H, ³J_d = 17.0 Hz, ³J_d = 10.2 Hz, ³J_t = 6.7 Hz, CH=CH₂), 5.00 (ddt, 1 H, ³J_d = 17.0 Hz, ²J_d = 2.1 Hz, ⁴J_t = 1.6 Hz, CH=CH*H*_{trans}), 4.94 (ddt, 1 H, ³J_d = 10.2 Hz, ²J_d = 2.2 Hz, ⁴J_t = 1.2 Hz, CH=CH*H*_{cis}), 4.01 (t, 2 H, ³J = 6.5 Hz, OCH₂), 2.07 (m_c, 2 H, =CHCH₂), 1.80 (m_c, 2 H, OCH₂CH₂), 1.5 - 1.3 (m, 6 H, O(CH₂)₂(CH₂)₃) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 160.6 (s, Ar-C⁴), 158.4 (s, Py-C⁶), 142.1 (s, Py-C²), 139.0 (d, =CHCH₂), 138.8 (d, Py-C⁴), 130.1 (s, Ar-C¹), 128.3 (d, Ar-C^{2,6}), 125.4 (d, Py-C³), 118.1 (d, Py-C⁵), 114.8 (d, Ar-C^{3,5}), 114.3 (t, =CH₂), 68.1 (t, OCH₂), 33.7 (t, CH₂CH=CH₂), 29.2, 28.88, 28.86, 25.9 (4 t, OCH₂(CH₂)₄) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 361, 359 (69, 67) [M][⊕], 251, 249 (99, 100) [M - C₈H₁₄][⊕].

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 362, 360 (100, 88) [M + H][⊕].

HR-MS (EI, 70 eV): C₁₉H₂₂⁷⁹BrNO ber. 359.08847, gef. 359.08843 (Δ = -0.1 ppm), C₁₈¹³CH₂₂⁷⁹BrNO, ber. 360.09183, gef. 360.09182 (Δ = 0.0 ppm).

Elementaranalyse: C₁₉H₂₂BrNO ber. C: 63.34; H: 6.15; N: 3.89.

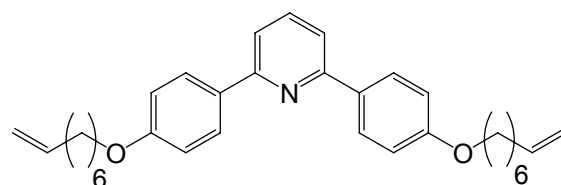
C₁₉H₂₂BrNO · 0.4 H₂O ber. C: 62.09; H: 6.25; N: 3.81.

gef. C: 62.18; H: 6.23; N: 3.91.

Analytik zum zweifach gekuppelten Produkt 2,6-Bis[4-(oct-7-enyloxy)-phenyl]-pyridin (**40b**)

Ausb.: 20.7 mg (16 %)

Schmp.: 114 °C.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3095 (arom. C-H), 2925, 2852 (aliph. C-H), 1640 (aliph. C=C), 1604, 1576, 1510 (arom. C=C), 1241 (C-O-C), 848 (1,4-disub. Aromat), 799 (2,6-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm⁻¹.

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.08 (d, 4 H, ³J = 8.9 Hz, Ar-*H*^{2,6}), 7.73 (t, 1 H, ³J = 7.8 Hz, Py-*H*⁴), 7.56 (d, 2 H, ³J = 7.8 Hz, Py-*H*^{3,5}), 7.00 (d, 4 H, ³J = 8.9 Hz, Ar-*H*^{3,5}), 5.82 (ddt, 2 H, ³J_d = 17.0 Hz, ³J_d = 10.2 Hz, ³J_t = 6.7 Hz, CH=CH₂), 5.01 (ddt, 2 H, ³J_d = 17.1 Hz, ²J_d = 2.1 Hz, ⁴J_t = 1.6 Hz, CH=CH*H*_{trans}), 4.95 (ddt, 2 H, ³J_d = 10.2 Hz, ²J_d = 2.2 Hz, ⁴J_t = 1.2 Hz,

CH=CHH_{cis}), 4.02 (t, 4 H, ³J = 6.5 Hz, OCH₂), 2.05 (m_c, 4 H, =CHCH₂), 1.80 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 1.5 - 1.3 (m, 12 H, O(CH₂)₂(CH₂)₃) ppm.

¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 160.0 (s, Ar-C⁴), 156.3 (s, Py-C^{2,6}), 139.0 (d, =CHCH₂), 137.3 (d, Py-C⁴), 132.0 (s, Ar-C¹), 128.3 (d, Ar-C^{2,6}), 117.1 (d, Py-C^{3,5}), 114.6 (d, Ar-C^{3,5}), 114.3 (t, =CH₂), 68.0 (t, OCH₂), 33.7 (t, CH₂CH=CH₂), 29.2, 28.9, 28.8, 25.9 (4 t, OCH₂(CH₂)₄) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 483 (100) [M][⊕], 373 (10) [M - C₈H₁₄][⊕], 263 (45) [M - 2 C₆H₁₀][⊕].

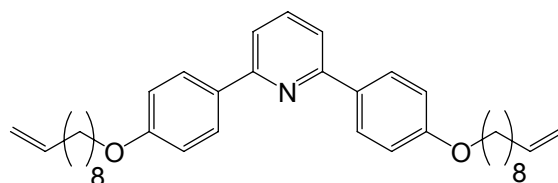
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 484 (5) [M + H][⊕].

HR-MS (EI, 70 eV): C₃₃H₄₁NO₂ ber. 483.31372, gef. 483.31480 (Δ = 2.2 ppm), C₃₂¹³CH₄₁NO₂, ber. 484.31708, gef. 484.31811 (Δ = -2.1 ppm).

8.2.1.14. 2,6-Bis[4-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40c)

Synthesevorschrift: AAV 3

Ansatzgröße: 141 mg (595 μmol) 2,6-Dibrompyridin (39), 416 mg (max. 1.51 mmol des Monomers) 4-(Dec-9-enyloxy)-phenylboronsäure (38c), 316 mg (1.00 mmol) Bariumhydroxid-



Octahydrat und 69.0 mg (59.7 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in 12 mL 1,2-Dimethoxyethan und 3 mL Wasser.

Reaktionsdauer: 18 h

Reinigung: Kieselgel, CH₂Cl₂, R_f = 0.67

Ausb.: 163 mg (60 %)

Schmp.: 119 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3085 (arom. C-H), 2920, 2850 (aliph. C-H), 1641 (aliph. C=C), 1604, 1578, 1510, (arom. C=C), 1241 (C-O-C), 849 (1,4-disub. Aromat), 800 (2,6-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm⁻¹.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.03 (d, 4 H, ³J = 8.9 Hz, Ar-H^{2,6}), 7.72 (t, 1 H, ³J = 7.8 Hz, Py-H⁴), 7.56 (d, 2 H, ³J = 7.8 Hz, Py-H^{3,5}), 6.99 (d, 4 H, ³J = 8.9 Hz, Ar-H^{3,5}), 5.82 (ddt, 2 H, ³J_d = 17.0 Hz, ³J_d = 10.3 Hz, ³J_t = 6.7 Hz, CH=CH₂), 5.00 (ddt, 2 H, ³J_d = 17.1 Hz,

$^2J_d = 2.1$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, CH=CHH_{trans}), 4.93 (ddt, 2 H, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, CH=CHH_{cis}), 4.02 (t, 4 H, $^3J = 6.6$ Hz, OCH₂), 2.05 (m_c, 4 H, =CHCH₂), 1.81 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 1.47 (m_c, 6.7 H, =CHCH₂CH₂), 1.4 - 1.3 (m, 8 H, O(CH₂)₂(CH₂)₄) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 160.0$ (s, Ar-C⁴), 156.4 (s, Py-C^{2,6}), 139.2 (d, =CHCH₂), 137.2 (d, Py-C⁴), 132.1 (s, Ar-C¹), 128.3 (d, Ar-C^{2,6}), 117.1 (d, Py-C^{3,5}), 114.6 (d, Ar-C^{3,5}), 114.2 (t, =CH₂), 68.1 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=CH₂), 29.43, 29.37, 29.29, 29.08, 28.93 (5 t, OCH₂(CH₂)₅(CH₂)₂CH=CH₂), 26.1 (t, CH₂CH₂CH=CH₂) ppm.

MS (ESI, CHCl₃/MeOH): m/z (%) = 540 (100) [M + H][⊕].

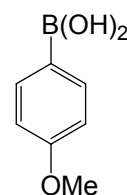
Elementaranalyse: C₃₇H₄₉NO₂ ber. C: 82.33; H: 9.15; N: 2.59.

C₃₇H₄₉NO₂ · 0.6 cHex ber. C: 81.64; H: 9.52; N: 2.34.

gef. C: 81.72; H: 9.51; N: 2.61.

8.2.1.15. 4-Methoxyphenylboronsäure (44)

6.26 mL (50.0 mmol) 4-Bromanisol (**43**) wurden in 100 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach tropfenweiser Zugabe von 24.0 mL (60.0 mmol) *n*-Butyllithium (2.5 M in Hexan-Fraktion) und Rühren über einen Zeitraum von 3 h bei dieser Temperatur wurden 6.68 mL (60.0 mmol) Trimethylborat hinzugegeben und 20 h gerührt, wobei sich der Ansatz langsam auf Raumtemp. erwärmte. Anschließend wurden 20 mL Wasser und 2 mL 1 M Salzsäure zugefügt, und nach Phasentrennung wurde die wässr. Phase dreimal mit je 60 mL Diethylether extrahiert. Die vereinten org. Phasen wurden mit jeweils 20 mL Wasser und ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde das Rohprodukt in 10 proz. wässr. Natronlauge gelöst und die wässrige Phase dreimal mit jeweils 25 mL Diethylether extrahiert. Die wässrige Phase wurde bei 0 °C tropfenweise mit 10 proz. Salzsäure angesäuert, der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.



Ausb.: 3.21 g (42 %) Lit.^[77]: 64 %.

Schmp.: 205 °C Lit.^[77]: 209 - 210 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3328$ (O-H), 2950 (aliph. C-H), 1600, 1580, 1515 (arom. C=C), 1309 (B-O), 1241 (C-O-C), 816 (1,4-disub. Aromat) cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 8.55$ (s, 2 H, $\text{B}(\text{OH})_2$), 7.77 (d, 2 H, $^3J = 8.7$ Hz, $\text{Ar-H}^{2,6}$), 6.99 (d, 2 H, $^3J = 8.7$ Hz, $\text{Ar-H}^{3,5}$), 3.80 (s, 3 H, OCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 162.6$ (s, Ar-C^4), 137.5 (d, $\text{Ar-C}^{2,6}$), 113.9 (d, $\text{Ar-C}^{3,5}$), 55.3 (t, OCH_3) ppm.

Das Ar-C^1 -Signal ist aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ^{11}B -Isotop sehr intensitätsschwach, so dass es im Spektrum nicht erkennbar ist.^[96]

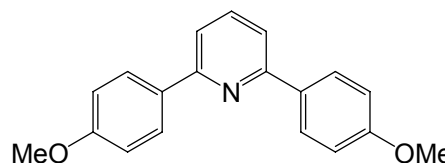
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 152 (4) $[\text{M}]^{\oplus}$, 135 (31) $[\text{M} - \text{OH}]^{\oplus}$, 108 (39) $[\text{C}_7\text{H}_8\text{O}]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 153 (14) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$.

8.2.1.16. 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (45)

Synthesevorschrift: AAV 3

Ansatzgröße: 474 mg (2.00 mmol) 2,6-Dibrompyridin (39), 760 mg (5.00 mmol, 2.5 Äq.) 4-Methoxyphenylboronsäure (44), 8.4 mL ges., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung und 231 mg (200 μmol) Tetrakis(triphenylphosphin)-palladium(0) in 20 mL Toluol und 12 mL Ethanol.



Reaktionsdauer: 14 h

Reinigung: Kieselgel, CH_2Cl_2 , $R_f = 0.37$

Ausb.: 555 mg (96 %) Lit.^[78]: quant.

Schmp.: 203 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3080$ (arom. C-H), 2969 (aliph. C-H), 1603, 1576, 1509 (arom. C=C), 1252 (C-O-C), 843 (1,4-disub. Aromat), 800 (2,6-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.10$ (d, 4 H, $^3J = 8.8$ Hz, $\text{Ar-H}^{2,6}$), 7.72 (t, 1 H, $^3J = 7.8$ Hz, Py-H^4), 7.56 (d, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, $\text{Py-H}^{3,5}$), 7.01 (d, 4 H, $^3J = 8.7$ Hz, $\text{Ar-H}^{3,5}$), 3.87 (s, 6 H, OCH_3) ppm.

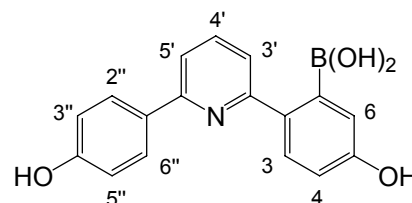
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 160.5$ (s, Ar-C^4), 156.4 (s, $\text{Py-C}^{2,6}$), 137.3 (d, Py-C^4), 132.4 (s, Ar-C^1), 128.2 (d, $\text{Ar-C}^{2,6}$), 117.2 (d, $\text{Py-C}^{3,5}$), 114.1 (d, $\text{Ar-C}^{3,5}$), 55.4 (t, OCH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292, 291 (21, 100) $[\text{M}]^{\oplus}$, 276 (10) $[\text{M} - \text{CH}_3]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 293, 292 (20, 100) $[M + H]^{\oplus}$.

8.2.1.17. 5-Hydroxy-2-[6-(4-hydroxyphenyl)pyridin-2-yl]-phenylboronsäure (47)

Eine Lösung aus 71.0 mg (240 μ mol) 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (**45**) in 10 mL trockenem Dichlormethan wurde auf 0 °C abgekühlt, und unter Rühren wurde tropfenweise 1.22 mL (1.22 mmol) Bortribromid (1 M Lösung in Dichlormethan) zugegeben. Nach 10 min Rühren bei 0 °C wurde die Mischung auf Raumtemp. erwärmt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Eiswasser gegeben, der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und säulenchromatographisch an Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 10 : 1, $R_f = 0.14$) gereinigt.



Ausb.: 48 mg (65 %).

Schmp.: > 265 °C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3400$ (O-H), 1606, 1559, 1519 (arom. C=C), 1337 (B-O), 879 (1,2,5-trisub. Aromat, isoliertes H), 805 (1,4-disub. Aromat, 1,2,5-trisub. Aromat, 2 benachbarte H) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 9.73$ (s, 1 H, $\text{Ar}''\text{-OH}$), 9.57 (s, 1 H, Ar-OH) 8.11 (d, 2 H, $^3J = 8.8$ Hz, $\text{Ar}''\text{-H}^{2,6}$), 7.78 (dd, 1 H, $^3J = 7.8$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, Py-H^4), 7.67 (d, 1 H, $^3J = 8.5$ Hz, Ar-H^3), 7.619, 7.615 (2 d, je 1 H, $^3J = 7.9$ Hz, $^3J = 7.8$ Hz, $\text{Py-H}^{3,5}$), 7.46 (s, 2 H, B(OH)_2), 6.86 ($m_c \approx 2$ d, 3 H, $^3J = 8.8$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, $\text{Ar}''\text{-H}^{3,5}$, Ar-H^6) 6.78 (dd, 1 H, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.6$ Hz, Ar-H^4) ppm.

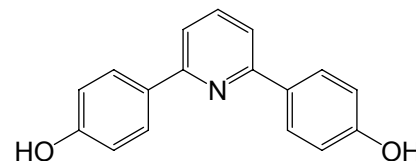
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 158.3$ (s, $\text{Ar}''\text{-C}^4$), 157.4 (s, Py-C^6), 157.3 (s, Ar-C^5), 155.6 (s, Py-C^2), 140.9 (s, Ar-C^1), 137.5 (d, Py-C^4), 132.6 (s, Ar-C^2), 129.7 (s, $\text{Ar}''\text{-C}^1$), 128.7 (d, $\text{Ar}''\text{-C}^{2,6}$), 127.7 (d, Ar-C^3), 118.8 (d, Ar-C^6), 117.0* (d, Py-C^5), 116.4* (d, Py-C^3), 115.2 (d, $\text{Ar}''\text{-C}^{3,5}$), 114.5 (d, Ar-C^4) ppm.

* Zuordnung kann vertauscht sein.

Das Ar-C^1 -Signal ist aufgrund von Relaxationseffekten mit dem ^{11}B -Isotop sehr intensitätsschwach, so dass es im Spektrum kaum erkennbar ist.^[96]

8.2.1.18. 2,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-pyridin (46)

Zu einer Lösung aus 50.0 mg (172 μmol) 2,6-Bis(4-methoxyphenyl)-pyridin (**45**) in 10 mL trockenem Benzol wurde bei Raumtemp. unter Rühren tropfenweise 516 μL (516 μmol) Bortribromid (1 M Lösung in Dichlormethan) zugegeben.



Anschließend wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde Eiswasser zur Reaktionsmischung zugefügt, der entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und säulenchromatographisch an Kieselgel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$, 5 : 1, $R_f = 0.55$) gereinigt.

Ausb.: 44 mg (97 %).

Schmp.: > 265 °C (Zers.) Lit.^[99]: > 265 °C (Zers.)

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3400$ (O-H), 3026 (arom. C-H), 1594, 1557, 1512 (arom. C=C), 845 (1,4-disub. Aromat), 796 (2,6-disub. Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 9.71$ (s, 2 H, -OH), 8.04 (d, 4 H, $^3J = 8.7$ Hz, Ar- $H^{2,6}$), 7.81 (t, 1 H, $^3J = 7.8$ Hz, Py- H^4), 7.68 (d, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 6.90 (d, 4 H, $^3J = 8.7$ Hz, Ar- $H^{3,5}$) ppm.

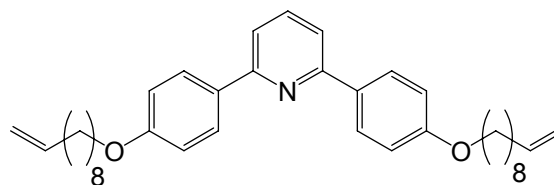
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 158.5$ (s, Ar- C^4), 155.4 (s, Py- $C^{2,6}$), 137.8 (d, Py- C^4), 129.8 (s, Ar- C^1), 127.9 (d, Ar- $C^{2,6}$), 116.4 (d, Py- $C^{3,5}$), 115.4 (d, Ar- $C^{3,5}$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 264, 263 (20, 100) $[\text{M}]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 265, 264 (19, 100) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$.

8.2.1.19. 2,6-Bis[4-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40c)

Eine Mischung aus 52.7 mg (200 μmol) 2,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-pyridin (**46**), 132 mg (600 μmol) 1-Bromdec-10-en (**36e**), 166 mg (1.20 mmol) Kaliumcarbonat und 10 mg Natriumiodid in 15 mL



Ethylmethylketon wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 mL Dichlormethan gelöst. Die org. Phase wurde mit jeweils 20 mL Wasser und ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über

Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, CH_2Cl_2 , $R_f = 0.70$) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 78.2 mg (72 %).

Schmp.: 117 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3080$ (arom. C-H), 2919, 2849 (aliph. C-H), 1641 (aliph. C=C), 1604, 1578, 1510 (arom. C=C), 1242 (C-O-C), 848 (1,4-disub. Aromat), 799 (2,6-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.08$ (d, 4 H, $^3J = 8.9$ Hz, Ar- $H^{2,6}$), 7.70 (t, 1 H, $^3J = 8.0$ Hz, Py- H^4), 7.54 (d, 2 H, $^3J = 7.9$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 6.99 (d, 4 H, $^3J = 8.9$ Hz, Ar- $H^{3,5}$), 5.81 (ddt, 2 H, $^3J_d = 17.0$ Hz, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^3J_t = 6.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.00 (ddt, 2 H, $^3J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.1$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{\text{trans}}$), 4.93 (ddt, 2 H, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_{\text{cis}}$), 4.00 (t, 4 H, $^3J = 6.6$ Hz, OCH_2), 2.05 (m_c , 4 H, $=\text{CHCH}_2$), 1.80 (m_c , 4 H, OCH_2CH_2), 1.46 (m_c , 4 H, $=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.4 - 1.3 (m, 8 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_4$) ppm.

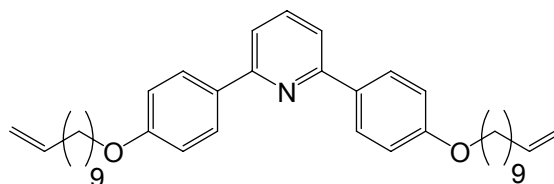
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 160.0$ (s, Ar- C^4), 156.3 (s, Py- $C^{2,6}$), 139.2 (d, $=\text{CHCH}_2$), 137.2 (d, Py- C^4), 132.0 (s, Ar- C^1), 128.2 (d, Ar- $C^{2,6}$), 117.0 (d, Py- $C^{3,5}$), 114.6 (d, Ar- $C^{3,5}$), 114.2 (t, $=\text{CH}_2$), 68.1 (t, OCH_2), 33.8 (t, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 29.41, 29.36, 29.27, 29.06, 28.91 (5 t, $\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 26.0 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 540, 539 (40, 100) $[\text{M}]^{\oplus}$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{37}\text{H}_{49}\text{NO}_2$ ber. 539.37634, gef. 539.37637 ($\Delta = 0.1$ ppm), $\text{C}_{36}^{13}\text{CH}_{49}\text{NO}_2$, ber. 540.37970, gef. 540.37873 ($\Delta = -1.8$ ppm).

8.2.1.20. 2,6-Bis[4-(undec-10-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40d)

Eine Mischung aus 52.7 mg (200 μmol) 2,6-Bis(4-hydroxyphenyl)-pyridin (**46**), 1-Bromundec-11-en (**36d**), Kaliumcarbonat und 12 mg Natriumiodid in 15 mL Ethylmethylketon wurde



18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 mL Dichlormethan gelöst. Die org. Phase wurde mit jeweils 20 mL Wasser und ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, CH_2Cl_2 , $R_f = 0.76$) wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausb.: 69.6 mg (61 %).

Schmp.: 124 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3080 (arom. C-H), 2919, 2849 (aliph. C-H), 1642 (aliph. C=C), 1604, 1578, 1510 (arom. C=C), 1242 (C-O-C), 850 (1,4-disub. Aromat), 799 (2,6-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): δ = 8.08 (d, 4 H, 3J = 9.0 Hz, Ar- $H^{2,6}$), 7.70 (t, 1 H, 3J = 8.7 Hz, Py- H^4), 7.54 (d, 2 H, 3J = 8.6 Hz, Py- $H^{3,5}$), 6.99 (d, 4 H, 3J = 8.9 Hz, Ar- $H^{3,5}$), 5.82 (ddt, 2 H, 3J_d = 16.9 Hz, 3J_d = 10.1 Hz, 3J_t = 6.6 Hz, CH=CH₂), 5.00 (ddt, 2 H, 3J_d = 16.8 Hz, 2J_d = 2.1 Hz, 4J_t = 1.6 Hz, CH=CHH_{trans}), 4.93 (ddt, 2 H, 3J_d = 10.1 Hz, 2J_d = 2.3 Hz, 4J_t = 1.2 Hz, CH=CHH_{cis}), 4.01 (t, 4 H, 3J = 6.5 Hz, OCH₂), 2.04 (m_c, 4 H, =CHCH₂), 1.80 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 1.6 - 1.2 (m, 12 H, O(CH₂)₂(CH₂)₆) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ = 160.0 (s, Ar- C^4), 156.4 (s, Py- $C^{2,6}$), 139.2 (d, =CHCH₂), 137.3 (d, Py- C^4), 132.0 (s, Ar- C^1), 128.2 (d, Ar- $C^{2,6}$), 117.1 (d, Py- $C^{3,5}$), 114.6 (d, Ar- $C^{3,5}$), 114.1 (t, =CH₂), 68.1 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=CH₂), 29.52, 29.43, 29.40, 29.29, 29.12, 28.94 (6 t, OCH₂(CH₂)₆(CH₂)₂CH=CH₂), 26.1 (t, CH₂CH₂CH=CH₂) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 568, 567 (42, 100) [M]⁺.

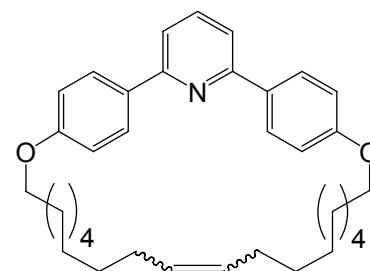
MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 568 (100) [M + H]⁺.

HR-MS (ESI, CHCl_3): C₃₉H₅₃NO₂ (567.41), C₃₉H₅₃NO₂ + H ber. 568.4149, gef. 568.4164 (Δ = 2.6 ppm), C₃₈¹³CH₅₃NO₂, ber. 569.4182, gef. 569.4222 (Δ = 7.0 ppm).

8.2.1.21. 4,23-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,6)-pyridina-cyclotricosaphan-13-en (41c)

Variante 1:

25.0 mg (83.4 μmol) 2,6-Bis[4-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-pyridin (40c) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 85 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 6.90 mg (8.34 μmol , 10 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde der Ansatz 3 d bei Raumtemp.



gerührt. Da MALDI-MS-Kontrolle keinen vollständigen Umsatz anzeigte, wurden erneut 2.0 mg (2.4 μmol , 5 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) zugegeben, und die Lösung wurde weitere 4 d bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung

wurde mit 0.5 mL Ethylvinylether versetzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde über bas. Aluminiumoxid filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH₂Cl₂, R_f = 73) ergab das Produkt als Mischfraktionen mit dem eingesetzten Edukt.

Ausb.: 4.2 mg (10 %).

Variante 2:

39.8 mg (73.7 μmol) 2,6-Bis[4-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-pyridin (**40c**) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 80 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 6.90 mg (11.0 μmol, 15 mol%) [1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]-dichloro-(*o*-isopropoxyphenylmethylen)-ruthenium (Hoveyda-Grubbs-Katalysator 2. Generation) wurde der Ansatz 3 d bei Raumtemp. gerührt. Da MALDI-MS-Kontrolle keinen vollständigen Umsatz anzeigte, wurden erneut 2.0 mg (2.4 μmol, 5 mol%) [1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]-dichloro-(*o*-isopropoxyphenylmethylen)-ruthenium (Hoveyda-Grubbs-Katalysator 2. Generation) zugegeben. Die Lösung wurde weitere 7 d bei Raumtemp. gerührt. Da MALDI-MS-Kontrolle keinen vollständigen Umsatz anzeigte, wurden die Katalysatorreste durch Filtration über bas. Alox entfernt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in 80 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 6.90 mg (11.0 μmol, 15 mol%) [1,3-Bis-(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]-dichloro-(*o*-isopropoxyphenylmethylen)-ruthenium (Hoveyda-Grubbs-Katalysator 2. Generation) wurde der Ansatz 12 d bei Raumtemp. gerührt und achtmal jeweils 3 h lang ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Es wurden 0.5 mL Ethylvinylether zugesetzt und abermals 1 h bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde über bas. Aluminiumoxid filtriert, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH₂Cl₂, R_f = 0.74) ergab das Produkt als Mischfraktionen mit dem eingesetzten Edukt.

Ausb.: 21.5 mg (57 %).

Schmp.: 95 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3049 (arom. C-H), 2920, 2849 (aliph. C-H), 1605, 1578, 1510 (arom. C=C), 1242 (C-O-C), 849 (1,4-disub. Aromat), 798 (2,6-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, ausgewählte Signale): δ = 8.04 (d, 4 H, ³J = 8.8 Hz, Ar-H^{2,6}), 7.75 (m_c mit t, 1 H, ³J = 7.8 Hz, Py-H⁴), 7.55 (d, 2 H, ³J = 7.8 Hz, Py-H^{3,5}), 7.01 (m_c mit d, 4 H, ³J = 8.7 Hz, Ar-H^{3,5}), 5.42 (m_c, 1.2 H, CH=CH_{trans}), 5.38 (m_c, 0.8 H, CH=CH_{cis}), 4.16 (t, 4 H,

$^3J = 6.7$ Hz, OCH₂), 2.05, 1.96 (2 m_c, 4 H, =CHCH₂), 1.76 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 1.5 - 1.2 (m, 20 H, O(CH₂)₂(CH₂)₅) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): $\delta = 159.5$ (s, Ar-C⁴), 156.7 (s, Py-C^{2,6}), 137.4 (d, Py-C⁴), 132.5 (s, Ar-C¹), 130.3, 130.0 (d, CH=CH), 128.4 (d, Ar-C^{2,6}), 117.2 (d, Py-C^{3,5}), 115.4 (d, Ar-C^{3,5}), 68.1 (t, OCH₂), 32.6 (t, CH₂CH=), 29.9 (t, OCH₂CH₂), 29.4, 29.1, 28.7, 28.1, 25.5 (5 t, OCH₂CH₂(CH₂)₅) ppm.

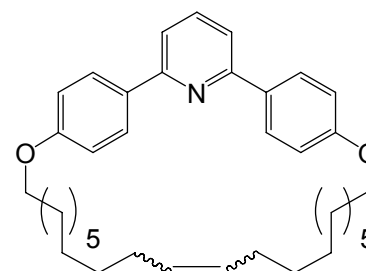
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 512, 511 (40, 100) [M][⊕].

MS (MALDI-TOF, CCA): $m/z = 512$ [M + H][⊕].

HR-MS (ESI, CH₂Cl₂/MeOH): C₃₅H₄₅NO₂ (511.35), C₃₅H₄₅NO₂ + H ber. 512.3523, gef. 512.3571 ($\Delta = -9.4$ ppm), C₃₄¹³CH₄₅NO₂, ber. 513.3556, gef. 513.3596 ($\Delta = 7.8$ ppm).

8.2.1.22. 4,25-Dioxa-1,3(1,4)-dibenzena-2(2,6)-pyridina-cyclopentacosaphan-14-en (41d)

28.4 mg (50.0 μ mol) 2,6-Bis[4-(undec-10-enyloxy)-phenyl]-pyridin (**40d**) wurden unter Stickstoff-Atmosphäre in 100 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 6.20 mg (7.50 μ mol, 15 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde der Ansatz 3 d bei Raumtemp. gerührt. Da MALDI-MS-Kontrolle keinen vollständigen Umsatz



anzeigte, wurden erneut 2.0 mg (2.4 μ mol, 5 mol%) Benzyliden-bis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) zugegeben, und die Lösung wurde weitere 4 d bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung wurde über bas. Aluminiumoxid filtriert, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Die säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel, CH₂Cl₂, $R_f = 0.72$) ergab das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausb.: 15.8 mg (59 %).

Schmp.: 75 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3065$ (arom. C-H), 2919, 2849 (aliph. C-H), 1605, 1582, 1511 (arom. C=C), 1242 (C-O-C), 840 (1,4-disub. Aromat), 794 (2,6-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm⁻¹.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): $\delta = 8.08$ (d, 4 H, $^3J = 8.9$ Hz, Ar-H^{2,6}), 7.74 (t, 1 H, $^3J = 7.7$ Hz, Py-H⁴), 7.54 (d, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, Py-H^{3,5}), 7.36 (d, 4 H, $^3J = 9.0$ Hz, Ar-H^{3,5}), 5.41 (m_c, 1.58 H, CH=CH_{trans}), 5.33 (m_c, 0.42 H, CH=CH_{cis}), 4.13 (t, 4 H, $^3J = 6.6$ Hz, OCH₂), 2.01, 1.97 (2 m_c,

4 H, =CHCH₂), 1.78 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 1.44 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.4 - 1.2 (m, 20 H, O(CH₂)₃(CH₂)₅) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 159.7 (s, Ar-C⁴), 156.5 (s, Py-C^{2,6}), 137.4 (d, Py-C⁴), 132.3 (s, Ar-C¹), 130.3, 129.9 (d, CH=CH), 128.3 (d, Ar-C^{2,6}), 117.0 (d, Py-C^{3,5}), 115.2 (d, Ar-C^{3,5}), 68.0 (t, OCH₂), 32.7 (t, CH₂CH=), 30.1 (t, OCH₂CH₂), 29.4, 29.2, 29.1, 28.7, 28.2, 25.5 (6 t, OCH₂CH₂(CH₂)₆) ppm.

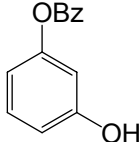
MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 540, 539 (41, 100) [M][⊕], 263 (41) [C₁₇H₁₃NO₂][⊕].

MS (MALDI-TOF, CCA): *m/z* = 540 [M + H][⊕].

HR-MS (EI, 70 eV): C₃₇H₄₉NO₂ ber. 539.37634, gef. 539.37637 (Δ = 0.1 ppm), C₃₆¹³CH₄₉NO₂, ber. 540.37970, gef. 540.37969 (Δ = 0.0 ppm).

8.2.2. Synthesen des Makrocyclus mit 2,6-Bis(phenoxyethyl)-pyridin-Grundgerüst

8.2.2.1. Benzoessäure-(3-hydroxyphenyl)-ester (49)

11.0 g (100 mmol) Resorcin (**48**) wurden in 200 mL Wasser gelöst, und mit 10 proz. wässr. Natronlauge wurde ein pH-Wert von 8 eingestellt. 12.8 mL (110 mmol) Benzoylchlorid und 40 mL 10 proz. wässr. Natronlauge wurden gleichzeitig zuge-  tropft, sodass der pH-Wert konstant blieb. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit heißem Wasser gewaschen, bis das Filtrat neutral durchlief. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (CH₂Cl₂/MeOH, R_f = 0.36) ergab einen leicht bräunlichen Feststoff.

Ausb.: 18.2 g (85 %) Lit.^[83]: 90 %.

Schmp.: 131 °C Lit.^[83]: 132 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3401 (O-H), 3100 (arom. C-H), 1699 (C=O), 1613, 1592, 1501 (arom. C=C), 868 (1,3-disub. Aromat, isoliertes H), 778 (1,3-disub. Aromat, 3 benachbarte H), 756, 706 (monosub. Aromat) cm⁻¹.

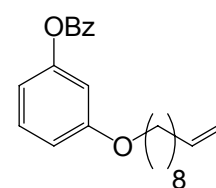
¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 8.20 (dd, 2 H, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, Bz-H^{2,6}), 7.64 (tt, 1 H, ³J = 7.4 Hz, ⁴J = 1.4 Hz, Bz-H⁴), 7.51 (dt, 2 H, ³J = 7.7 Hz, ³J = 7.4 Hz, Bz-H^{3,5}), 7.25 (m_c, 1 H, Ar-H⁴), 6.8 - 6.7 (m, 2 H, Ar-H^{3,5}), 6.69 (m_c, 1 H, Ar-H²), 5.65 (br. s, 1 H, OH) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 165.6$ (s, $\text{C}=\text{O}$), 156.8 (s, $\text{Ar}-\text{C}^3$), 151.7 (s, $\text{Ar}-\text{C}^1$), 133.8 (d, $\text{Bz}-\text{C}^4$), 130.3 (d, $\text{Bz}-\text{C}^{2,6}$), 130.2 (d, $\text{Ar}-\text{C}^5$), 129.4 (s, $\text{Bz}-\text{C}^1$), 128.6 (d, $\text{Bz}-\text{C}^{3,5}$), 113.7 (d, $\text{Ar}-\text{C}^6$), 113.4 (d, $\text{Ar}-\text{C}^4$), 109.4 (d, $\text{Ar}-\text{C}^2$) ppm.

MS (ESI, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$): m/z (%) = 237 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$.

8.2.2.2. Benzoessäure-[3-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-ester (50)

2.14 g (10.0 mmol) Benzoessäure-(3-hydroxyphenyl)-ester (**49**), 3.41 g (13.0 mmol) Triphenylphosphin und 1.78 mL (1.56 g, 10.0 mmol) 9-Decen-1-ol (**36c**) wurden in 50 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden bei 0 °C 2.17 mL (11.0 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 15 min bei 0 °C und anschließend 18 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit einer Mischung aus Diethylether und Hexan behandelt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockene eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (*n*-Pentan/EE, 20 : 1, $R_f = 0.40$) gereinigt, dies ergab einen leicht gelben Feststoff.



Ausb.: 1.68 g (48 %).

Schmp.: 38 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3095$ (arom. C-H), 2916, 2846 (aliph. C-H), 1731 ($\text{C}=\text{O}$), 1637 (aliph. $\text{C}=\text{C}$), 1594, 1489 (arom. $\text{C}=\text{C}$), 1242 (C-O-C), 872 (1,3-disub. Aromat, isoliertes H), 775 (1,3-disub. Aromat, 3 benachbarte H), 770, 704 (monosub. Aromat) cm^{-1} .

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.20$ ($m_c \approx d$, 2 H, $^3J = 8.4$ Hz, $\text{Bz}-\text{H}^{2,6}$), 7.64 (tt, 1 H, $^3J = 7.4$, $^4J = 1.3$ Hz, $\text{Bz}-\text{H}^4$), 7.51 ($m_c \approx dt$, 2 H, $^3J = 7.4$ Hz, $^3J = 8.4$ Hz, $\text{Bz}-\text{H}^{3,5}$), 7.31 (dd, 1 H, $^3J = 8.1$ Hz, $^3J = 8.3$ Hz, $\text{Ar}-\text{H}^5$), 6.81, 6.79 (2 $m_c \approx ddd$, 2 H, $^3J = 8.4$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, $^4J = 2.2$ Hz, $\text{Ar}-\text{H}^{4,6}$), 6.77 (dd, 1 H, $^4J = 2.2$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, $\text{Ar}-\text{H}^2$), 5.81 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.0$ Hz, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^3J_t = 6.7$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.99 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{trans}}$), 4.93 (ddt, 1 H, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.3$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CHH}_{\text{cis}}$), 3.96 (t, 2 H, $^3J = 6.6$ Hz, OCH_2), 2.04 (m_c , 2 H, $=\text{CHCH}_2$), 1.78 (m_c , 2 H, OCH_2CH_2), 1.45 (m_c , 2 H, $=\text{CHCH}_2\text{CH}_2$), 1.4 - 1.3 (m, 8 H, $\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_4$) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 165.1$ (s, $\text{C}=\text{O}$), 160.2 (s, $\text{Ar}-\text{C}^3$), 151.9 (s, $\text{Ar}-\text{C}^1$), 139.2 (d, $=\text{CHCH}_2$), 133.6 (d, $\text{Bz}-\text{C}^4$), 130.2 (d, $\text{Bz}-\text{C}^{2,6}$), 129.8 (d, $\text{Ar}-\text{C}^5$), 129.6 (s, $\text{Bz}-\text{C}^1$),

128.6 (d, Bz- $C^{3,5}$), 114.2 (t, =CH₂), 113.7, 112.4 (2 d, Ar- $C^{4,6}$), 108.2 (d, Ar- C^2), 68.2 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=CH₂), 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 26.0 (6 t, OCH₂(CH₂)₆) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 353, 352 (3, 12) [M][⊕], 105 (100) [C₇H₅O].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 354, 353 (25, 100) [M + H][⊕], 105 (9) [C₇H₅O].

HR-MS (EI, 70 eV): C₂₃H₂₈O₃ ber. 352.20386, gef. 352.20396 (Δ = 0.3 ppm), C₂₂¹³CH₂₈O₃, ber. 353.20721, gef. 353.20752 (Δ = 0.9 ppm).

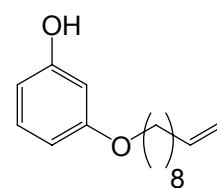
Elementaranalyse: C₂₃H₂₈O₃ ber. C: 78.38; H: 8.01.

C₂₃H₂₈O₃ · 0.2 H₂O · 0.1 EE ber. C: 77.02; H: 8.07.

gef. C: 77.00; H: 8.05.

8.2.2.3. 3-(Dec-9-enyloxy)-phenol (51)

Zu einer Lösung aus 1.66 g (4.71 mmol) Benzoesäure-[3-(dec-9-enyloxy)-phenyl]-ester (**50**) in 85 mL Ethanol wurde tropfenweise 10 mL einer 1 M Natronlauge gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei Raumtemp. gerührt. Es wurden 30 mL Wasser und 8 mL Diethylether zugefügt und mit



1 M Salzsäure auf $pH = 3$ gebracht. Die Phasen wurden getrennt und die wässr. Phase dreimal mit jeweils 45 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (cHex/EE, 3 : 1, $R_f = 0.44$) gereinigt. Dies ergab eine farblose, zähe Flüssigkeit.

Ausb.: 1.02 g (87 %).

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3400 (O-H), 3086 (arom. C-H), 2921, 2851 (aliph. C-H), 1635 (aliph. C=C), 1595, 1493 (arom. C=C), 1285 (C-O-C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 7.11$ (dd, 1 H, $^3J = 8.3$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, Ar- H^5), 6.48 ($m_c \approx$ ddd, 1 H, $^3J = 8.3$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, $^4J = 2.1$ Hz, Ar- H^4 *), 6.5 - 6.4 (m, 2 H, Ar- H^2 , Ar- H^6 *), 5.81 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.0$ Hz, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^3J_t = 6.7$ Hz, CH=CH₂), 5.00 (ddt, 1 H, $^3J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, CH=CHH_{trans}), 4.93 (ddt, 1 H, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, CH=CHH_{cis}), 4.90 (br. s, 1 H, OH), 3.92 (t, 2 H, $^3J = 6.6$ Hz, OCH₂), 2.04 (m_c , 2 H, =CHCH₂), 1.76 (m_c , 2 H, OCH₂CH₂), 1.5 - 1.3 (m, 10 H, O(CH₂)₂(CH₂)₅) ppm.

* Zuordnung kann vertauscht sein.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 160.5$ (s, Ar- C^3), 156.7 (s, Ar- C^1), 139.2 (d, =CHCH₂), 130.1 (d, Ar- C^5), 114.2 (t, =CH₂), 107.5, 107.1 (2 d, Ar- $C^{4,6}$), 102.0 (d, Ar- C^2), 68.0 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=CH₂), 29.4, 29.3, 29.2, 29.1, 28.9, 26.0 (6 t, OCH₂(CH₂)₆) ppm.

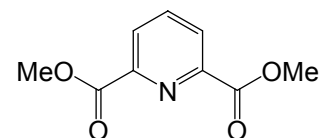
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 249, 248 (17, 3) [M]⁺, 110 (100) [C₆H₆O₂]⁺.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 249, 248 (17, 100) [M + H]⁺.

HR-MS (EI, 70 eV): C₁₆H₂₄O₂ ber. 248.17763, gef. 248.17771 ($\Delta = 0.3$ ppm), C₁₅¹³CH₂₄O₂, ber. 249.18098, gef. 249.18100 ($\Delta = 0.08$ ppm).

8.2.2.4. 2,6-Pyridindicarbonsäuredimethylester (53)

Eine Lösung aus 33.4 g (200 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäure (**52**) in 43.8 mL (300 mmol) Thionylchlorid wurde 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert und der Rückstand unter Eiskühlung mit 100 mL trockenem Methanol versetzt. Die Lösung wurde 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 70 mL Methanol abdestilliert, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit eiskaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Es ergab einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 38.0 g (98 %) Lit.^[84]: 95 %.

Schmp.: 124 °C Lit.^[84]: 119 - 120 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3047$ (arom. C-H), 2966, 2849 (aliph. C-H), 1728 (C=O), 1569, 1483 (arom. C=C) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 8.32$ (d, 2 H, $^3J = 7.3$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 8.03 (t, 1 H, $^3J = 7.3$ Hz, Py- H^4), 4.04 (s, 6 H, CH₃) ppm.

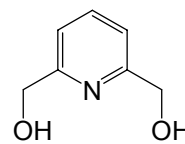
^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 164.9$ (s, $\text{C}=\text{O}$), 148.0 (s, Py- $\text{C}^{2,6}$), 138.3 (d, Py- C^4), 127.9 (d, Py- $\text{C}^{3,5}$), 33.0 (d, CH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 195 (7) $[\text{M}]^{\oplus}$, 165 (26) $[\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_3]^{\oplus}$, 137 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 196 (100) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$.

8.2.2.5. 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin (54)

Zu einer 0 °C kalten Lösung aus 19.5 g (100 mmol) 2,6-Pyridindicarbonsäure-dimethylester (**53**) in 270 mL trockenem Ethanol wurden unter Rühren portionsweise 17.7 g (467 mmol) Natriumborhydrid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 0 °C gerührt. Das Eisbad wurde entfernt woraufhin eine exotherme Reaktion einsetzte und die Mischung zu sieden begann. Anschließend wurde 10 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 70 mL Aceton aufgenommen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 70 mL ges., wässr. Kaliumcarbonat-Lösung versetzt und 1 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit 200 mL Wasser verdünnt und mit ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung versetzt, bis ein farbloser Feststoff ausfiel. Die Lösung wurde 5 d kontinuierlich mit Chloroform extrahiert. Nach Entfernen des Chloroforms i. Vak. wurde ein farbloser Feststoff erhalten.



Ausb.: 10.4 g (75 %)

Lit.^[84]: 91 %.

Schmp.: 115 °C

Lit.^[84]: 114 - 115 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3343$ (O-H), 3043 (arom. C-H), 2919, 2849 (aliph. C-H), 1597, 1574, 1463 (arom. C=C) cm^{-1} .

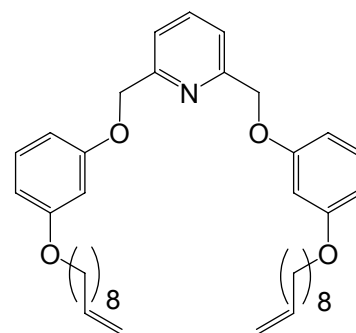
^1H -NMR (300 MHz, D_2O): $\delta = 7.78$ (t, 1 H, $^3J = 7.8$ Hz, Py- H^4), 7.31 (d, 2 H, $^3J = 7.8$ Hz, Py- $\text{H}^{3,5}$), 4.60 (s, 4 H, CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (75 MHz, D_2O): $\delta = 158.8$ (s, Py- $\text{C}^{2,6}$), 139.0 (d, Py- C^4), 120.1 (d, Py- $\text{C}^{3,5}$), 63.9 (t, CH_2) ppm.

MS (ESI, MeOH): m/z (%) = 140 (100) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$.

8.2.2.6. 2,6-Bis-[3-(dec-9-enyloxy)-phenoxy-methyl]-pyridin (55)

978 mg (3.94 mmol) 3-(Dec-9-enyloxy)-phenol (**51**), 1.34 g (5.12 mmol) Triphenylphosphin und 274 mg (1.97 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin (**54**) wurden in 25 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Unter Stickstoff-Atmosphäre wurden bei 0 °C 1.00 mL (880 mg, 5.12 mmol) Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) langsam zugetropft. Die Lösung wurde 15 min bei 0 °C und anschließend 18 h bei Raumtemp. gerührt.



Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mit einer Mischung aus Diethylether und *n*-Pentan behandelt. Die entstandene Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit Diethylether gewaschen. Das Filtrat wurde i. Vak. zur Trockene eingengt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (cHex/EE, 3 : 1, $R_f = 0.63$) gereinigt, dies ergab einen leicht gelben Feststoff.

Ausb.: 230 mg (19 %).

Schmp.: 66 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3070$ (arom. C-H), 2920, 2847 (aliph. C-H), 1613 (aliph. C=C), 1578, 1490 (arom. C=C), 1282 (C-O-C), 844 (1,3-disub. Aromat, isoliertes H), 786 (2,6-disub. Aromat, 1,3-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 7.73$ (t, 1 H $^3J = 7.7$ Hz, Py- H^4), 7.45 (d, 2 H, $^3J = 7.7$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 7.16 (m_c, 2 H, Ar- H^5), 6.57 (m_c, 4 H, Ar- H^4 , Ar- H^6), 6.52 (m_c, 2 H, Ar- H^2), 5.81 (ddt, 2 H, $^3J_d = 17.0$ Hz, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^3J_t = 6.7$ Hz, CH=CH₂), 5.19 (s, 4 H, Py(CH₂)₂), 4.99 (ddt, 2 H, $^3J_d = 17.1$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.6$ Hz, CH=CHH_{trans}), 4.93 (ddt, 2 H, $^3J_d = 10.2$ Hz, $^2J_d = 2.2$ Hz, $^4J_t = 1.2$ Hz, CH=CHH_{cis}), 3.93 (t, 4 H, $^3J = 6.6$ Hz, OCH₂), 2.04 (m_c, 4 H, =CHCH₂), 1.76 (m_c, 4 H, OCH₂CH₂), 1.5 - 1.3 (m, 20 H, O(CH₂)₂(CH₂)₅) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 160.5$ (s, Ar- C^3), 159.6 (s, Py- $C^{2,6}$), 156.8 (s, Ar- C^1), 139.2 (d, =CHCH₂), 137.8 (d, Py- C^4), 129.9 (d, Ar- C^5), 120.2 (d, Py- $C^{3,5}$), 114.1 (t, =CH₂), 107.6, 106.8 (2 d, Ar- $C^{4,6}$), 101.9 (d, Ar- C^2), 70.5 (t, Py(CH₂)₂), 68.1 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂CH=CH₂), 29.4, 29.34, 29.25, 29.1, 28.9, 26.0 (6 t, OCH₂(CH₂)₆) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 600, 599 (43, 100) [M][⊕], 474 (17) [M - C₉H₁₇][⊕], 352 (35) [M - C₁₆H₂₃O₂][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 601, 600 (34, 75) $[M + H]^{\oplus}$, 354 (343) $[M - C_{16}H_{21}O_2]^{\oplus}$, 249 (100) $[C_{16}H_{25}O_2]^{\oplus}$.

HR-MS (EI, 70 eV): $C_{39}H_{53}NO_4$ ber. 599.39746, gef. 599.39744 ($\Delta = -0.03$ ppm), $C_{38}^{13}CH_5NO_4$, ber. 600.40082, gef. 600.40073 ($\Delta = -0.1$ ppm).

Elementaranalyse: $C_{39}H_{53}NO_4$ ber. C: 78.09; H: 8.91; N: 2.34.

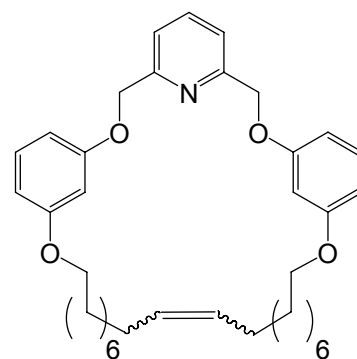
$C_{39}H_{53}NO_4 \cdot 0.5 H_2O \cdot 0.1 EE$ ber. C: 76.61; H: 9.02; N: 2.27.

gef. C: 76.57; H: 9.02; N: 2.28.

8.2.2.7. 2,6,8,27-Tetraoxa-1,7(1,3)-dibenzena-4(2,6)-pyridina-cycloheptacosaphan-17-en

(56)

60.0 mg (100 μ mol) 2,6-Bis-[3-(dec-9-enylox)-phenoxyethyl]-pyridin (55) wurden in 200 mL wasserfreiem Dichlormethan gelöst. Nach Zugabe von 10.0 mg (12.0 μ mol, 12 mol%) Benzylidenbis(tricyclohexylphosphin)-dichlorruthenium (Grubbs-I-Katalysator) wurde die Lösung 2 d unter Stickstoff-Atmosphäre bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 0.5 mL Ethylvinylether wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und



der Rückstand mit Dichlormethan über basisches Aluminiumoxid filtriert. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (cHex/EE, 10 : 1, $R_f = 0.21$) ergab eine farblose honigartige Substanz, die im Kühlschrank auskristallisierte.

Ausb.: 66.5 mg (69 %).

Schmp.: 42 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2920, 2850$ (aliph. C-H), 1589, 1490 (arom. C=C), 1260 (C-O-C), 832 (1,3-disub. Aromat, isoliertes H), 758 (2,6-disub. Aromat, 1,3-disub. Aromat, 3 benachbarte H) cm^{-1} .

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 7.64$ (t, 1 H $^3J = 7.7$ Hz, Py- H^4), 7.36 (d, 2 H, $^3J = 7.7$ Hz, Py- $H^{3,5}$), 7.09 ($m_c \approx t$, 2 H, $^3J = 8.2$ Hz, Ar- H^5), 6.55 (dd, 2 H, $^3J = 8.2$ Hz, $^4J = 2.4$ Hz, Ar- H^4 *), 6.45 ($m_c \approx t$, 2 H, $^4J = 2.3$ Hz, Ar- H^2), 6.43 (dd, 2 H, $^3J = 8.1$ Hz, $^4J = 2.3$ Hz, Ar- H^6 *), 5.30 (m_c , 1.53 H, CH=CH_{trans}), 5.27 (m_c , 0.47 H, CH=CH_{cis}), 5.13 (s, 4 H, Py(CH₂)₂), 3.83 (t, 4 H, $^3J = 6.5$ Hz, OCH₂), 1.90 (m_c , 4 H, =CHCH₂), 1.56 (m_c , 4 H, OCH₂CH₂), 1.4 - 1.2 (m, 20 H, O(CH₂)₂(CH₂)₅) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 159.9 (s, Ar- C^3), 159.1 (s, Py- $\text{C}^{2,6}$), 156.3 (s, Ar- C^1), 137.1 (d, Py- C^4), 129.9 (d, Ar- C^5), 129.4 (d, CH=CH), 119.8 (d, Py- $\text{C}^{3,5}$), 107.8, 106.8 (2 d, Ar- $\text{C}^{4,6}$), 101.6 (d, Ar- C^2), 70.1 (t, Py(CH_2)₂), 67.4 (t, OCH₂), 31.8 (t, CH₂CH=), 29.2, 28.8, 28.7, 28.5, 28.1 25.4 (6 t, OCH₂(CH₂)₆) ppm.

* Zuordnung kann vertauscht sein.

MS (MALDI-TOF, CCA): m/z = 611 [M + K][⊕], 595 [M + Na][⊕], 573 [M + H][⊕].

HR-MS (EI, 70 eV): C₃₇H₄₉NO₄ ber. 571.36615, gef. 571.36605 (Δ = -0.2 ppm), C₃₆¹³CH₄₉NO₄, ber. 572.36951, gef. 572.36958 (Δ = 0.1 ppm).

8.2.3. Synthesen der Makrocyclen mit 2,6-Bis(benzyloxymethyl)-pyridin-Grundgerüst

8.2.3.1. AAV 4

Allgemeine Synthesevorschrift für zur Darstellung der 1, ω -Bis[(4-formyl)-phenoxy]-alkane 59a-c

Zu einer Lösung aus 2 Äquivalenten 4-Hydroxybenzaldehyd (**57**) und 1 Äquivalent 1, ω -Dibromalkan **58a-c** in der angegebenen Menge Ethylmethylketon wurden 10 Äquivalente Kaliumcarbonat und 15 mg Natriumiodid gegeben. Die Suspension wurde 18-20 h unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Kaliumcarbonat abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Das zurückbleibende Öl wurde in 75 mL Dichlormethan gelöst. Die org. Phase wurde zweimal mit jeweils 25 mL Wasser und mit 25 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die wässr. Phase wurde nochmal mit 20 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten org. Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

8.2.3.2. AAV 5**Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der 1, ω -Bis(4-hydroxymethylphenoxy)-alkane 60a-c**

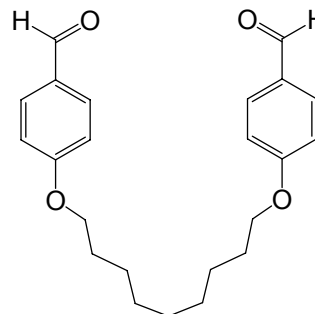
Zu einer Lösung aus 1 Äquivalent 1, ω -Bis(4-formylphenoxy)-alkan **59a-c** in der angegebenen Menge einer Mischung aus Chloroform und Methanol (5 : 1) wurden portionsweise 10 Äquivalente Natriumborhydrid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf 0 °C wurde die Reaktion mit 20 mL 1 M Salzsäure gequenchet. Die Lösung wurde sechsmal mit jeweils 80 mL Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus dem angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert.

8.2.3.3. AAV 6**Allgemeine Synthesevorschrift zur Darstellung der Makrocyclen 64a+b**

1 Äquivalent 1, ω -Bis(4-hydroxymethylphenoxy)-alkan **60a** bzw. **60b** und 1 Äquivalent 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**63**) wurden jeweils in 60 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Beide Lösungen wurden gleichzeitig über den angegebenen Zeitraum zu einer 60 °C warmen Mischung aus der angegebenen Menge Natriumhydrid in trockenem Tetrahydrofuran getropft. Nach Beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung 15 - 20 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 20 mL Dichlormethan aufgenommen. Die org. Phase wurde dreimal mit jeweils 20 mL ges., wässr. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde der Rückstand mit dem angegebenen Lösungsmittelgemisch an Kieselgel gereinigt.

8.2.3.4. 1,9-Bis(4-formylphenoxy)-nonan (59a)**Synthesevorschrift: AAV 4**

Ansatzgröße: 3.66 g (30.0 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**57**) und 3.05 mL (4.29 g, 15.0 mmol) 1,9-Dibromnonan (**58a**) in 170 mL Ethylmethylketon bei Verwendung von 20.7 g (150 mmol) Kaliumcarbonat.



Reinigung: Umkristallisieren aus Methanol.

Ausb.: 3.97 g (72 %).

Schmp.: 81 °C

Lit.^[100]: 82 - 83 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2926, 2849 (aliph. C-H), 1679 (C=O), 1593, 1506 (arom. C=C), 1258 (C-O-C), 824 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 9.88 (s, 2 H, CHO), 7.83 (d, 4 H, ³J = 8.8 Hz, Ar-H^{3,5}), 6.99 (d, 4 H, ³J = 8.7 Hz, Ar-H^{2,6}), 4.04 (t, 4 H, ³J = 6.5 Hz, CH₂^{1,9}), 1.82 (m_c, 4 H, CH₂^{2,8}), 1.48 (m_c, 4 H, CH₂^{3,7}), 1.4 - 1.3 (m, 6 H, CH₂^{4,5,6}) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 190.8 (s, C=O), 164.3 (s, Ar-C¹), 132.0 (d, Ar-C^{3,5}), 129.8 (s, Ar-C⁴), 114.8 (d, Ar-C^{2,6}), 68.4 (t, CH₂^{1,9}), 29.4, 29.3, 29.0 (3 t, CH₂^{2,4,5,6,8}), 26.0 (t, CH₂^{3,7}) ppm.

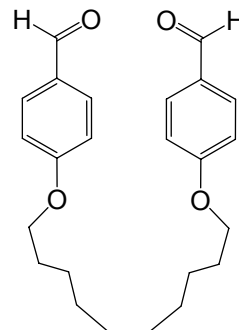
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 369, 368 (25, 100) [M][⊕], 340 (33) [M - CO][⊕], 247 (46) [M - C₇H₅O₂][⊕], 123 (88) [C₇H₇O₂][⊕], 121 (74) [C₇H₅O₂][⊕], 105 (26) [C₇H₅O][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 370, 369 (25, 100) [M + H][⊕].

8.2.3.5. 1,10-Bis(4-formylphenoxy)-decan (59b)

Synthsevorschrift: AAV 4

Ansatzgröße: 3.66 g (30.0 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**57**) und 4.50 mL (15.0 mmol) 1,10-Dibromdecan (**58b**) in 170 mL Ethylmethylketon bei Verwendung von 20.7 g (150 mmol) Kaliumcarbonat.



Reinigung: Umkristallisieren aus Methanol.

Ausb.: 4.21 g (73 %)

Lit.^[85]: 75 %.

Schmp.: 78 °C

Lit.^[85]: 78 - 79 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917, 2850 (aliph. C-H), 1684 (C=O), 1596, 1570, 1508 (arom. C=C), 1249 (C-O-C), 831 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 9.87 (s, 2 H, CHO), 7.81 (d, 4 H, ³J = 8.8 Hz, Ar-H^{3,5}), 6.98 (d, 4 H, ³J = 8.8 Hz, Ar-H^{2,6}), 4.04 (t, 4 H, ³J = 6.5 Hz, CH₂^{1,10}), 1.81 (m_c, 4 H, CH₂^{2,9}), 1.46 (m_c, 4 H, CH₂^{3,8}), 1.4 - 1.3 (m, 8 H, CH₂^{4,5,6,7}) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 190.7 (s, C=O), 164.2 (s, Ar-C¹), 131.9 (d, Ar-C^{3,5}), 129.8 (s, Ar-C⁴), 114.8 (d, Ar-C^{2,6}), 68.4 (t, CH₂^{1,10}), 29.4, 29.3, 29.0 (3 t, CH₂^{2,4,5,6,7,9}), 25.9 (t, CH₂^{3,8}) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 383, 382 (17, 63) [M][⊕], 354 (16) [M - CO][⊕], 261 (47) [M - C₇H₅O₂][⊕], 123 (100) [C₇H₇O₂][⊕], 121 (70) [C₇H₅O₂][⊕], 105 (22) [C₇H₅O][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 384, 383 (33, 100) [M + H][⊕], 123 (40) [C₇H₇O₂][⊕].

8.2.3.6. 1,12-Bis(4-formylphenoxy)-dodecan (59c)

Synthsevorschrift: AAV 4

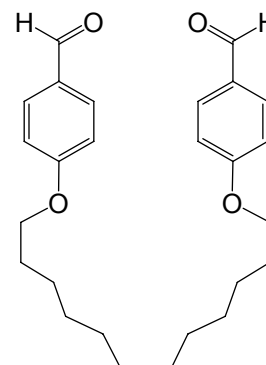
Ansatzgröße: 3.66 g (30.0 mmol) 4-Hydroxybenzaldehyd (**57**) und 4.92 g (15.0 mmol) 1,12-Dibromdodecan (**58c**) in 170 mL Ethylmethylketon bei Verwendung von 20.7 g (150 mmol) Kaliumcarbonat.

Reinigung: Umkristallisieren aus Ethanol.

Ausb.: 4.97 g (81 %).

Schmp.: 71 °C

Lit.^[101]: 70 - 72 °C.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2917, 2848 (aliph. C-H), 1684 (C=O), 1595, 1508 (arom. C=C), 1248 (C-O-C), 831 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 9.87 (s, 2 H, CHO), 7.82 (d, 4 H, ³J = 8.8 Hz, Ar-H^{3,5}), 6.98 (d, 4 H, ³J = 8.8 Hz, Ar-H^{2,6}), 4.04 (t, 4 H, ³J = 6.5 Hz, CH₂^{1,12}), 1.81 (m_c, 4 H, CH₂^{2,11}), 1.46 (m_c, 4 H, CH₂^{3,10}), 1.4 - 1.3 (m, 12 H, CH₂^{4,5,6,7,8,9}) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 190.7 (s, C=O), 164.3 (s, Ar-C¹), 132.0 (d, Ar-C^{3,5}), 129.8 (s, Ar-C⁴), 114.8 (d, Ar-C^{2,6}), 68.4 (t, CH₂^{1,12}), 29.54, 29.53, 29.3, 29.0 (4 t, CH₂^{2,4,5,6,7,8,9,11}), 25.9 (t, CH₂^{3,10}) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 411, 410 (12, 37) [M][⊕], 382 (8) [M - CO][⊕], 289 (64) [M - C₇H₅O₂][⊕], 123 (100) [C₇H₇O₂][⊕], 121 (61) [C₇H₅O₂][⊕], 105 (16) [C₇H₅O][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 412, 411 (32, 100) [M + H][⊕].

8.2.3.7. 1,9-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-nonan (60a)

Synthesevorschrift: AAV 5

Ansatzgröße: 2.05 g (5.56 mmol) 1,9-Bis(4-formylphenoxy)-nonan (**59a**) und 2.10 g (55.6 mmol) Natriumborhydrid in 60 mL Chloroform und 12 mL Methanol.

Reinigung: Umkristallisieren aus Aceton.

Ausb.: 1.28 g (62 %).

Schmp.: 119 °C

Lit. ^[102]: keine Angabe.

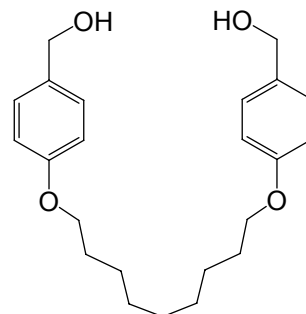
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3337 (O-H), 2928, 2846 (aliph. C-H), 1611, 1582, 1510 (arom. C=C), 1241 (C-O-C), 818 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.20 (d, 4 H, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{3,5}), 6.86 (d, 4 H, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{2,6}), 5.02 (t, 2 H, ³*J* = 5.7 Hz, OH), 4.40 (d, 4 H, ³*J* = 5.7 Hz, CH₂OH), 3.93 (t, 4 H, ³*J* = 6.5 Hz, CH₂^{1,9}), 1.69 (m_c, 4 H, CH₂^{2,8}), 1.41 (m_c, 4 H, CH₂^{3,7}), 1.4 - 1.3 (m, 6 H, CH₂^{4,5,6}) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 157.5 (s, Ar-*C*¹), 134.4 (s, Ar-*C*⁴), 127.9 (d, Ar-*C*^{3,5}), 114.0 (d, Ar-*C*^{2,6}), 67.3 (t, CH₂^{1,9}), 62.5 (t, CH₂OH), 28.9, 28.72, 28.71, (3 t, CH₂^{2,4,5,6,8}), 25.5 (t, CH₂^{3,7}) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 372 (3) [M][⊕], 354 (47) [M - H₂O][⊕], 123 (61) [C₇H₇O₂][⊕], 108 (100) [C₇H₈O][⊕].

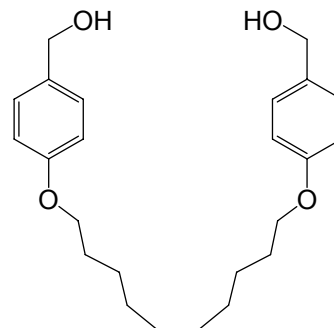
MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 355 (100) [M - OH][⊕].



8.2.3.8. 1,10-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-decan (60b)

Synthesevorschrift: AAV 5

Ansatzgröße: 2.00 g (5.23 mmol) 1,10-Bis(4-formylphenoxy)-decan (**59c**) und 1.97 g (52.3 mmol) Natriumborhydrid in 60 mL Chloroform und 12 mL Methanol.



Reinigung: Umkristallisieren aus Aceton.

Ausb.: 1.45 g (71 %) Lit.^[85]: 73 %.

Schmp.: 129 °C Lit.^[85]: 131-132 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3348 (O-H), 2918, 2850 (aliph. C-H), 1610, 1575, 1510 (arom. C=C), 1250 (C-O-C), 819 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃/MeOH-d₄, 2 : 1): δ = 7.26 (d, 4 H, ³J = 8.8 Hz, Ar-H^{3,5}), 6.87 (d, 4 H, ³J = 8.7 Hz, Ar-H^{2,6}), 4.55 (2, 2 H, OH), 4.34 (a, 4 H, CH₂OH), 3.96 (t, 4 H, ³J = 6.5 Hz, CH₂^{1,10}), 1.78 (m_c, 4 H, CH₂^{2,9}), 1.6 - 1.3 (m, 12 H, CH₂^{3,4,5,6,7,8}) ppm.

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃/MeOH-d₄, 2 : 1): δ = 162.4 (s, Ar-C¹), 137.0 (s, Ar-C⁴), 132.4 (d, Ar-C^{3,5}), 118.3 (d, Ar-C^{2,6}), 72.0 (t, CH₂OH), 68.0 (t, CH₂^{1,10}), 33.3, 33.2, 33.1 (3 t, CH₂^{2,4,5,6,7,9}), 29.8 (t, CH₂^{3,8}) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 386 (4) [M][⊕], 368 (35) [M - H₂O][⊕], 123 (41) [C₇H₇O₂][⊕], 108 (100) [C₇H₈O][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 369 (7) [M - OH][⊕], 123 (25) [C₇H₇O₂][⊕], 107 (100) [C₇H₇O][⊕].

8.2.3.9. 1,12-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-dodecan (60c)

Synthesevorschrift: AAV 5

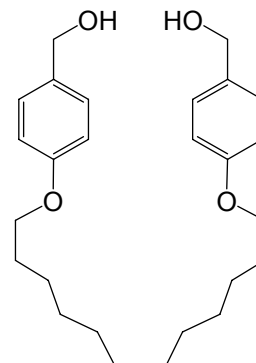
Ansatzgröße: 2.05 g (5.00 mmol) 1,12-Bis(4-formylphenoxy)-dodecan (59c) und 1.89 g (50.0 mmol) Natriumborhydrid in 50 mL Chloroform und 10 mL Methanol.

Reinigung: Umkristallisieren aus Aceton.

Ausb.: 842 mg (41 %).

Schmp.: 124 °C

Lit.^[102]: keine Angabe.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3295 (O-H), 2916, 2848 (aliph. C-H), 1610, 1583, 1510 (arom. C=C), 1249 (C-O-C), 815 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.20 (d, 4 H, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{3,5}), 6.87 (d, 4 H, ³*J* = 8.7 Hz, Ar-*H*^{2,6}), 4.99 (t, 2 H, ³*J* = 5.7 Hz, OH), 4.41 (d, 4 H, ³*J* = 5.7 Hz, CH₂OH), 3.92 (t, 4 H, ³*J* = 6.5 Hz, CH₂^{1,12}), 1.69 (m_c, 4 H, CH₂^{2,11}), 1.40 (m_c, 4 H, CH₂^{3,10}), 1.4 - 1.3 (m, 12 H, CH₂^{4,5,6,7,8,9}) ppm.

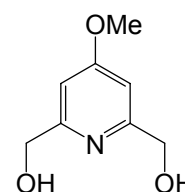
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 157.5 (s, Ar-*C*¹), 134.3 (s, Ar-*C*⁴), 127.8 (d, Ar-*C*^{3,5}), 114.0 (d, Ar-*C*^{2,6}), 67.3 (t, CH₂^{1,12}), 62.5 (t, CH₂OH), 28.92, 28.89, 28.70, 28.65 (4 t, CH₂^{2,4,5,6,7,8,9,11}), 25.5 (t, CH₂^{3,10}) ppm.

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 414 (4) [M][⊕], 396 (38) [M - H₂O][⊕], 123 (45) [C₇H₅O₂][⊕], 108 (100) [C₇H₈O][⊕].

MS (CI, Isobutan): *m/z* (%) = 397 (100) [M - OH][⊕], 123 (45) [C₇H₅O₂][⊕], 107 (97) [C₇H₇O][⊕].

8.2.3.10. 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (62)

1.01 g (44.0 mmol) Natrium wurden in 200 mL trockenem Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wurden 9.18 g (40.0 mmol) 4-Chlorpyridin-2,6-dicarbon-säuredimethylester (61) zugefügt und die Mischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter Reaktion (DC-Kontrolle, Kieselgel, EE) wurde die Reaktionsmischung auf 0 °C abgekühlt und 9.07 g (240 mmol) Natriumborhydrid portionsweise über 15 min hinweg zugefügt. Anschließend wurde die Mischung 1.5 h bei Raumtemp. gerührt und dann 16 h unter Rückfluss erhitzt. Es wurden 30 mL Aceton zugefügt



und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der gelatineartige Rückstand wurde zusammen mit 60 mL ges., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung erhitzt. Nach Verdünnen mit 80 mL Wasser wurde die Mischung 5 d kontinuierlich mit Chloroform extrahiert. Das Chloroform wurde i. Vak. entfernt, wodurch ein farbloser Feststoff erhalten wurde.

Ausb.: 5.03 g (35 %) Lit.^[87]: 83 %.

Schmp.: 120 °C Lit.^[87]: 121 - 122 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3301 (O-H), 3059 (arom. C-H), 2930 (aliph. C-H), 1605, 1574, 1467 (arom. C=C) cm^{-1} .

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 6.87 (s, 2 H, Py-H^{3,5}), 5.36 (t, 2 H, ³J = 5.8 Hz, OH), 4.47 (s, 4 H, ³J = 5.7 Hz, CH₂), 3.83 (s, 3 H, OCH₃) ppm.

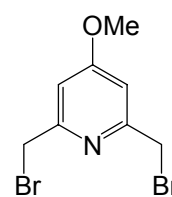
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 166.7 (s, Py-C⁴), 162.9 (s, Py-C^{2,6}), 104.0 (d, Py-C^{3,5}), 64.0 (t, CH₂), 55.1 (s, OCH₃) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 169 (50) [M][⊕], 168 (100) [M - H][⊕], 151 (20) [M - H₂O][⊕], 150 (41) [M - H₃O][⊕].

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 170 (100) [M + H][⊕].

8.2.3.11. 2,6-Bis(bromomethyl)-4-methoxypyridin (63)

Eine Lösung aus 2.58 g (15.3 mmol) 2,6-Bis(hydroxymethyl)-4-methoxypyridin (**62**) in 120 mL trockenem Chloroform wurde auf -10 °C abgekühlt. Unter Stickstoffatmosphäre wurden langsam 8.45 g (2.93 mL, 31.2 mmol) Phosphortribromid zugegeben, und die Mischung wurde anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde mit ges., wässr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung ein pH-Wert von 6 eingestellt und 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurden die Phasen getrennt. Die wässr. Phase wurde dreimal mit jeweils 20 mL Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Umkristallisieren aus Methanol ergab einen farblosen Feststoff.



Ausb.: 2.59 g (58 %) Lit.^[88]: 91 %.

Schmp.: 99 °C Lit.^[88]: 99 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3044 (arom. C-H), 2972, 2826 (aliph. C-H), 1591, 1567, 1466 (arom.C=C), 1220 (C-O-C), 568 (aliph. C-Br) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 6.90 (s, 2 H, Py- $H^{3,5}$), 4.49 (s, 4 H, CH_2), 3.89 (s, 3 H, OCH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , TMS): δ = 167.3 (s, Py- C^4), 158.2 (s, Py- $C^{2,6}$), 109.0 (d, Py- $C^{3,5}$), 55.5 (t, CH_2), 33.4 (s, OCH_3) ppm.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 297, 295, 293 (16, 33, 16) $[\text{M}]^{\oplus}$, 216, 214 (98, 100) $[\text{M} - \text{Br}]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 298, 296, 294 (48, 100, 51) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$.

8.2.3.12. 5⁴-Methoxy-3,7,10,20-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-eicosaphan

(64a)

Synthesevorschrift: AAV 6

Ansatzgröße: 123 mg (416 μmol) 2,6-Bis(bromomethyl)-4-methoxy-pyridin (**63**) in 60 mL Tetrahydrofuran, 155 mg (416 μmol) 1,9-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-nonan (**60a**) in 60 mL Tetrahydrofuran und 400 mg (10.0 mmol) Natriumhydrid in 380 mL Tetrahydrofuran.

Zugabedauer: 52 h

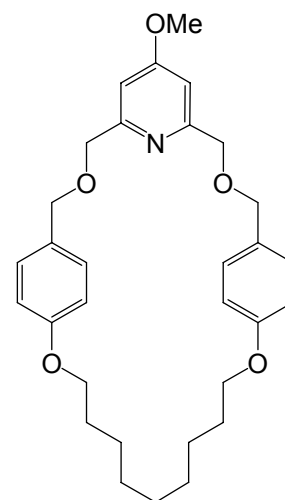
Reinigung: Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$, 15:1, $R_f = 0.07$

Ausb.: 16.4 mg (8 %).

Schmp.: 101 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2921, 2850 (aliph. C-H), 1598, 1574, 1509 (arom. C=C), 1242 (C-O-C), 829 (2,4,6-trisub. Aromat, isoliertes H), 800 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.22 (d, 4 H, $^3J = 8.6$ Hz, Bn- $H^{2,6}$), 6.89 (s, 2 H, Py- $H^{3,5}$), 6.81 (d, 4 H, $^3J = 8.6$ Hz, Bn- $H^{3,5}$), 4.58 (s, 4 H, Py- CH_2), 4.36 (s, 4 H, Bn- CH_2), 3.97 (t, 4 H, $^3J = 6.2$ Hz, $\text{CH}_2^{1,9}$), 3.88 (s, 3 H, OCH_3), 1.73 (m_c , 4 H, $\text{CH}_2^{2,8}$), 1.42 (m_c , 4 H, $\text{CH}_2^{3,7}$), 1.4 - 1.3 (m, 6 H, $\text{CH}_2^{4,5,6}$) ppm.



^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.1$ (s, Py- C^4), 159.6 (s, Py- $\text{C}^{2,6}$), 158.9 (s, Bn- C^4), 130.1 (d, Bn- $\text{C}^{2,6}$), 129.3 (s, Bn- C^1), 114.7 (d, Bn- $\text{C}^{3,5}$), 106.0 (d, Py- $\text{C}^{3,5}$), 72.1 (t, Bn- CH_2), 71.0 (t, Py- CH_2), 67.4 (t, $\text{CH}_2^{1,9}$), 55.2 (s, OCH_3), 29.4 (t, CH_2^5), 28.7, 28.6 (2 t, $\text{CH}_2^{2,4,6,8}$), 25.6 (t, $\text{CH}_2^{3,7}$) ppm.

MS (MALDI-TOF, CCA): m/z (%) = 545 [$\text{M} + \text{K}$] $^{\oplus}$, 529 [$\text{M} + \text{Na}$] $^{\oplus}$, 506 [$\text{M} + \text{H}$] $^{\oplus}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 505 (3) [M] $^{\oplus}$, 152 (100) [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2$] $^{\oplus}$, 137 (33) [$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$] $^{\oplus}$, 121 (20) [$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}$] $^{\oplus}$, 107 (83) [$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$] $^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 506 (100) [$\text{M} + \text{H}$] $^{\oplus}$, 152 (8) [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2$] $^{\oplus}$.

HR-MS (ESI, CHCl_3): $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{NO}_5$ (505.28), $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{NO}_5 + \text{H}$ ber. 506.2901, gef. 506.2882 ($\Delta = -3.8$ ppm), $\text{C}_{30}^{13}\text{CH}_{39}\text{NO}_5 + \text{H}$, ber. 507.2934, gef. 507.2966 ($\Delta = 6.3$ ppm).

8.2.3.13. 5⁴-Methoxy-3,7,10,21-tetraoxa-1,9(1,4)-dibenzena-5(2,6)-pyridina-heneicosaphan

(64b)

Synthesevorschrift: AAV 6

Ansatzgröße: 177 mg (600 μmol) 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxy-pyridin (**63**) in 60 mL Tetrahydrofuran, 232 mg (600 μmol) 1,10-Bis[(4-hydroxymethyl)-phenoxy]-decan (**60b**) in 60 mL Tetrahydrofuran und 400 mg (10.0 mmol) Natriumhydrid in 400 mL Tetrahydrofuran.

Zugabedauer: 6 h

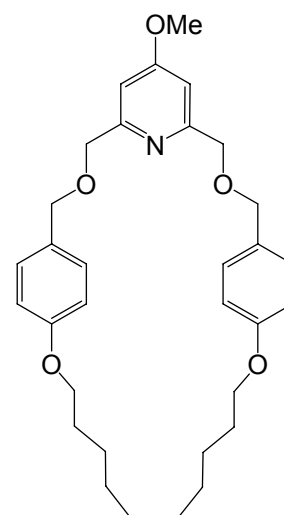
Reinigung: Kieselgel, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{EE}$, 19:1, $R_f = 0.14$

Ausb.: 42.5 mg (14 %).

Schmp.: 104 °C.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2925, 2852$ (aliph. C-H), 1597, 1580, 1509 (arom. C=C), 1238 (C-O-C), 835 (2,4,6-trisub. Aromat, isoliertes H), 795 (1,4-disub. Aromat) cm^{-1} .

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.22$ (d, 4 H, $^3J = 8.7$ Hz, Bn- $\text{H}^{2,6}$), 6.89 (s, 2 H, Py- $\text{H}^{3,5}$), 6.80 (d, 4 H, $^3J = 8.7$ Hz, Bn- $\text{H}^{3,5}$), 4.59 (s, 4 H, Py- CH_2), 4.35 (s, 4 H, Bn- CH_2), 3.96 (t, 4 H, $^3J = 6.4$ Hz, $\text{CH}_2^{1,10}$), 3.88 (s, 3 H, OCH_3), 1.72 (m_c, 4 H, $\text{CH}_2^{2,9}$), 1.41 (m_c, 4 H, $\text{CH}_2^{3,8}$), 1.3 - 1.2 (m, 8 H, $\text{CH}_2^{4,5,6,7}$) ppm.



^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 167.2$ (s, Py- C^4), 159.6 (s, Py- $\text{C}^{2,6}$), 158.8 (s, Bn- C^4), 130.1 (d, Bn- $\text{C}^{2,6}$), 129.3 (s, Bn- C^1), 114.6 (d, Bn- $\text{C}^{3,5}$), 105.8 (d, Py- $\text{C}^{3,5}$), 72.3 (t, Bn- CH_2), 70.9 (t, Py- CH_2), 67.4 (t, $\text{CH}_2^{1,10}$), 55.2 (s, OCH_3), 29.4, 28.7, 28.6 (3 t, $\text{CH}_2^{2,4,5,6,7,9}$), 25.6 (t, $\text{CH}_2^{3,8}$) ppm.

MS (MALDI-TOF, CCA): m/z (%) = 558 $[\text{M} + \text{K}]^{\oplus}$, 542 $[\text{M} + \text{Na}]^{\oplus}$, 520 $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$.

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 519 (4) $[\text{M}]^{\oplus}$, 152 (100) $[\text{C}_8\text{H}_{10}\text{NO}_2]^{\oplus}$, 137 (37) $[\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}]^{\oplus}$, 121 (22) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}]^{\oplus}$, 107 (95) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}]^{\oplus}$.

MS (CI, Isobutan): m/z (%) = 520 (56) $[\text{M} + \text{H}]^{\oplus}$, 97 (100) $[\text{C}_7\text{H}_{13}]^{\oplus}$.

HR-MS (EI, 70 eV): $\text{C}_{32}\text{H}_{41}\text{NO}_5$ ber. 519.29846, gef. 519.29596 ($\Delta = -4.8$ ppm), $\text{C}_{31}^{13}\text{CH}_{41}\text{NO}_5$, ber. 520.30182, gef. 520.30177 ($\Delta = -0.1$ ppm).

9. LITERATUR

- [1] L. da Vinci, **1505**, *Sul volo degli ucceli*, Florenz.
- [2] Design for a Flying Machine (1488), <http://www.drawingsofleonardo.org/>
- [3] http://www.kunstlinks.de/material/vtuempling/leonardo_flug/
- [4] W. Nachtigall, *Bionik - Lernen von der Natur*, Verlag C. H. Beck, München, **2008**, S. 19 - 20.
- [5] W. Nachtigall, *Bionik - Lernen von der Natur*, Verlag C. H. Beck, München, **2008**, S. 7 - 9.
- [6] V. Balzani, M. Gómez-López, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 405 - 414.
- [7] A. Credi, M. Venturi, *Cent. Eur. J. Chem.* **2008**, *6*, 325 - 339.
- [8] V. Balzani, A. Credi, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3484 - 3530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3348 - 3391.
- [9] J. Howard, *Nature* **1997**, *389*, 515 - 567.
- [10] D. W. Urry, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 859 - 883; *Angew. Chem Int. Ed.* **1993**, *32*, 819 - 841.
- [11] R. K. Nakamoto, J. A. Baylis Scanlon, M. K. Al-Shawi, *Arch. Biochem. Biophys.* **2008**, *476*, 43 - 50.
- [12] www.uni-tuebingen.de/uni/pki/skripten_jf/Biospek_5.pdf
- [13] J. Baudry, E. Tajkhorshid, F. Molnar, J. Phillips, K. Schulten, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 905 - 918.
- [14] W. R. Stoeckenius, R. H. Lozier, R. A. Bogomolni, *Biochim. Biophys. Acta.* **1979**, *505*, 215 - 278.
- [15] F. Hucho, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1600 - 1601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1518 - 1519.
- [16] J. Hofrichter, E. R. Henry, R. H. Lozier, *Biophys. J.* **1989**, *56*, 693 - 706.
- [17] L. Stryer, *Biochemie*, 4. Aufl., Spektrum Akad. Verl., Heidelberg **1996**, 288 - 289.
- [18] M. Neebe, *Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2003**.

- [19] A. Credi, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 1779 - 1795.
- [20] A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133 - 137.
- [21] M. Asakawa, P. R. Ashton, V. Balzani, A. Credi, C. Hamers, G. Mattersteig, M. Montalti, A. N. Shipway, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 357 - 361; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 333 - 337.
- [22] G. Schill, C. Züricher, *Naturwissenschaften*, **1971**, *58*, 40 - 45.
- [23] H. L. Frisch, E. Wassermann, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3789 - 3795.
- [24] B. Hudson, J. Vinograd, *Nature*, **1967**, *216*, 647 - 652.
- Der „Nature Publishing Group“ danke ich für die Erlaubnis zur Veröffentlichung der Grafik.
- [25] D. A. Clayton, J. Vinograd, *Nature*, **1967**, *216*, 652 - 657.
- [26] G. Schill, H. Zollenkopf, *Nachr. Chem. Techn.* **1967**, *15*, 149.
- [27] J.-P. Sauvage, *Molecular catenanes, rotaxanes, and knots: a journey through the world of molecular topology*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [28] Scifinderrecherche vom 30.09.2008
- [29] I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723 - 5724.
- [30] a) G. Schill, H. Zollenkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53 - 74. b) G. Schill, *Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Academic Press, New York, **1971**.
- [31] O. Molokanova, M. O. Vysotsky, Y. Cao, I. Thondorf, V. Böhmer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8220 - 8224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8051 - 8055.
- [32] D. B. Amabilino, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2725 - 2828.
- [33] C. Seel, F. Vögtle, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 21 - 24.
- [34] E. R. Kay, D. A. Leigh, F. Zerbetto, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 72 - 196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 72 - 191.
- [35] M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, S. Menzer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2158 - 2160; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2068 - 2070.

- [36] V. Balzani, M. Venturi, A. Credi, *Molecular Devices and Machines, A Journey into the Nanoworld*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [37] A. G. Kolchinski, D. H. Busch, N. W. Alcock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1289 - 1291.
- [38] M.-V. Martínez-Díaz, N. Spencer, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1991 - 1994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1904 - 1907.
- [39] J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, *303*, 1845 - 1849.
- [40] M. Consuelo Jiménez, C. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3422 - 3425; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3284 - 3287.
- [41] F. Coutrot, C. Roumuald, E. Busseron, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 3741 - 3744.
- [42] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 12, 161 - 165.
- [43] P. R. Ashton, I. Baxter, S. J. Cantrill, M. C. T. Fyfe, P. T. Glink, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1344 - 1347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1294 - 1297.
- [44] a) S. Altobello, K. Nikitin, J. K. Stolarczyk, E. Lestini, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1107 - 1116. b) K. Nikitin, E. Lestini, J. K. Stolarczyk, H. Müller-Bunz, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 1117 - 1128.
- [45] W. Zhou, D. Chen, J. Li, J. Xu, J. Lv, H. Liu, Y. Li, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3929 - 3932.
- [46] C. M. Keaveney, D. A. Leigh, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1242 - 1244; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1222 - 1224.
- [47] K. Hirose, Y. Shiba, K. Ishibashi, Y. Doi, Y. Tobe, *Chem. Eur. J.* **2008**, 3427 - 3433.
- [48] N.-C. Chen, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-H. Chiu, *Chem. Eur. J.* **2008**, 2904 - 2908.
- [49] J. Wirz, *Nachr.* **2003**, *51*, 113 - 119.
- [50] B. Hartkopf, *Diplomarbeit*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2005**.
- [51] A. Messmer, J. Várady, I. Pintér, *Acta Chim. Hung.* **1958**, *15*, 183 - 186.

- [52] a) Z. H. Li, M. S. Wong, Y. Tao, M. D'Iorio, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 921 - 927. b) M. Deichmann, *Dissertation*, Technische Universität Carolo-Wilhelmina Braunschweig, **2003**.
- [53] C. Coudret, *Synth. Comm.* **1996**, *26*, 3543 - 3547.
- [54] A. Roe, G. F. Hawkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2443 - 2444.
- [55] C. Coudret, V. Mazenc, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5293 - 5296.
- [56] H. C. Brown, A. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1715 - 1723.
- [57] N. A. Menshutkin, *J. Russ. Phys. Chem. Ges. (Zhurnal Russkago Fiziko-Khimicheskago Obshchestva)* **1902**, *34*, 411 - 422.
- [58] a) J. F. DeBernardis, P. Gifford, M. Rizk, R. Ertel, J. Abraham, J. F. Siuda, *J. Med. Chem.* **1988**, *31*, 117 - 121. b) L. A. Kelly, M. A. J. Rodgers, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 6386 - 6391.
- [59] C. A. MacKenzie, G. Chuchani, *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 335 - 345.
- [60] J. Heilmann, W. F. Maier, *Z. Naturforschung B* **1995**, *50*, 460 - 468.
- [61] E.C. Taylor, N. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1984 - 1990.
- [62] B. Eistert, H.-K. Witzmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *744*, 105 - 110.
- [63] J. W. Wilt, J. A. Lundquist, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 921 - 925.
- [64] J. Goodacre, L. Jeffries, J. H. C. Nayler, R. J. Ponsford, I. Stirling, *J. Med. Chem.* **1977**, *20*, 1445 - 1448.
- [65] Q. Li, A. V. Rukavishnikov, P. A. Petukhov, T. O. Zaikova, J. F. W. Keana, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3631 - 3634.
- [66] D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Aufl., Springer Verlag, **1967**.
- [67] U. Bips, H. Elias, M. Hauröder, G. Kleinhans, S. Pfeifer, K. J. Wannowius, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3862 - 3865.
- [68] I. T. Harrison, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 231 - 232.
- [69] U. Lüning, R. Baumstark, W. Schyja, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5063 - 5066.
- [70] T. Liebig, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2006**.
- [71] T. Liebig, M. Abbass, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 972 - 980.

- [72] F. Eggers, *Dissertation*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2007**.
- [73] U. Kazmaier, F. L. Zumpe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 805 - 807; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 802 - 804.
- [74] F. Fahrenkrug, *Dissertation*, Kiel, **2003**.
- [75] D. Sheng, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 661 - 672.
- [76] F. L. Benton, T. E. Dillon, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 1128 - 1129.
- [77] V. Perec, T. K. Bera, B. B. De, Y. Sanai, J. Smith, M. N. Holerca, B. Barboiu, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 2104 - 2117.
- [78] N. Dias, U. Jacquemard, B. Balseyrou, A. Lansiaux, J.-F. Goossens, C. Bailly, S. Routier, J.-Y. M  rour, *Eur. J. Med. Chem.* **2005**, *40*, 1206 - 1213.
- [79] C. Hoarau, T. R. R. Pettus, *Synlett* **2003**, 127 - 137.
- [80] E. Klarmann, L. W. Gatyas, V. A. Shternov, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 3397 - 3407.
- [81] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, S. E. Boyd, M. G  mez-L  pez, W. Hayes, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3062 - 3075.
- [82] J. Y. Boxhall, P. C. Bulman Page, Y. Chan, C. M. Hayman, H. Heaney, M. J. McGrath, *Synlett* **2003**, 997 - 1001.
- [83] H. Bredereck, H. Heckh, *Chem. Ber.* **1958**, *91*, 1314 - 1318.
- [84] C. Reichardt, A. Blum, K. Harms, G. Schäfer, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 707 - 720.
- [85] A.-M. L. Fuller, D. A. Leigh, P. J. Lusby, A. M. Z. Slawin, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12612 - 12619.
- [86] V. Aucagne, J. Bern  , J. D. Crowley, S. M. Goldup, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, V. E. Ronaldson, A. M. Z. Slawin, A. Viterisi, D. B. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 11950 - 11963.
- [87] U. Lüning, R. Baumstark, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 129 - 143.
- [88] F. Vögtle, G. Brodesser, M. Nieger, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas*, **1993**, *112*, 325 - 329.
- [89] F. Vögtle, *Chemiker-Zeitung* **1972**, *96*, 396 - 403.

- [90] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential scanning calorimetry*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **2003**.
- [91] N. E. Jacobsen, *NMR-Spectroscopy explained*, 1. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, New Jersey, **2007**.
- [92] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**.
- [93] <http://www.sigmaaldrich.com/spectra/fnmr/FNMR009788.PDF>
- [94] H. Günther, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 907 - 920; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1972**, *11*, 861 - 874.
- [95] a) E. B. Barnett, J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1924**, *125*, 1084 - 1087. b) P. D. Bartlett, S. G. Cohen, J. D. Cotman, N. Kornblum, J. R. Landry, E. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 1003 - 1004.
- [96] H. Günther, *NMR-Spektroskopie*, 3. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1992**.
- [97] B. Wladislaw, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4227 - 4228.
- [98] J. English, G. W. Barber, L. J. Lapidus, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 2859 - 2861.
- [99] D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 661 - 672.
- [100] N. S. Nesunts, S. A. Avetlsyan, I. A. Dzhagaespanyan, N. E. Akopyan, O. L. Mndzhoyan, *Pharm. Chem. J. (Engl. Transl.)* **1983**, *17*, 480 - 484.
- [101] R. W. Wagner, T. E. Johnson, J. S. Lindsey, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 6755 - 6790.
- [102] C. A. Schalley, G. Silva, C. F. Nising, P. Linnartz, *Helv. Chim. Acta.* **2002**, *85*, 1578 - 1596.