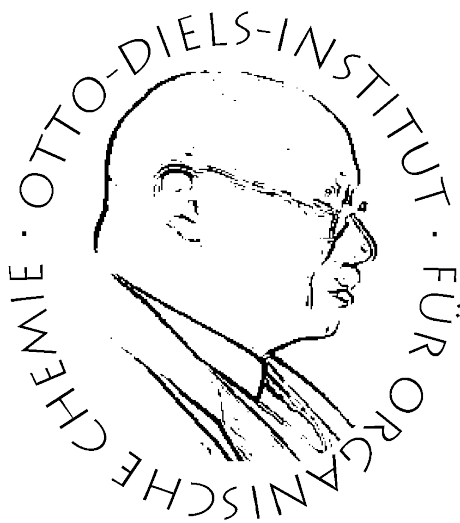


Synthese von schaltbaren [3]Rotaxanen für die Entwicklung eines verknoteten [1]Rotaxans



Dissertation

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

vorgelegt von

Torben Duden

Kiel 2019

Erster Gutachter: Prof. Dr. Ulrich Lüning

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Frank Sönnichsen

Tag der mündlichen Prüfung: 04.12.2019

Zum Druck genehmigt: 04.12.2019

gez. Prof. Dr. Frank Kempken, Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von
Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning
am Otto-Diels-Institut für Organische Chemie
der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
in der Zeit von September 2016 bis Oktober 2019 angefertigt.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, **Torben Duden**, geboren am 24.11.1991 in Buxtehude, an Eides statt, dass ich die vorliegende Promotionsarbeit selbstständig und nur mit Hilfe der angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt habe. Inhalt und Form dieser Arbeit sind, abgesehen durch die Betreuung durch meinen Doktorvater Prof. Dr. Ulrich Lüning, durch mich eigenständig erarbeitet und verfasst worden. Die Arbeit entstand unter Einhaltung der Regel guter wissenschaftlicher Praxis der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Zusätzlich erkläre ich, dass ich noch keinen Promotionsversuch, weder an dieser oder an einer anderen Hochschule unternommen habe und dass mir noch kein akademischer Grad entzogen wurde.

Kiel, den 17.10.2019

.....
Torben Duden

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Ulrich Lüning danke ich für die Bereitstellung des interessanten Themas meiner Dissertation, die gute Betreuung in den letzten drei Jahren und für die stets interessanten Diskussionen bei der Anfertigung dieser Arbeit. Ich danke dem Zweitgutachter für die Übernahme der Gutachten.

Bei allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die nette Atmosphäre in den nun mehr letzten vier Jahren danken. Es hat immer Spaß mit Euch gemacht. Besonderen Dank gilt meiner Laborkollegin Anne Schmidt. Labor 318 for life. Meinen Bachelorstudenten und Forschungspraktikanten Dennis Stöter, Vanessa Nowatschin und Artjom Businski möchte ich für die engagierte Zusammenarbeit danken. Ich hoffe, dass ihr etwas lernen konntet und ich nicht allzu fordernd war. Ebenso bedanke ich mich bei den zahlreichen Studenten aus den Praktika, die Synthesen unter meiner Anleitung gemacht haben.

Ein weiterer Dank geht an Prof. Dr. Frank Sönnichsen und seine Mitarbeiter der analytischen Abteilung, Holger Franzen, Marion Höftmann, Gitta Kohlmeyer-Yilmaz, Dirk Meyer, Silke Rühl und Rolf Schmied, für die schnelle Aufnahme der zahlreichen Spektren. In diesem Zusammenhang möchte ich auch Dr. Claus Bier danken, der einige Massenspektren für mich aufgenommen hat, mich bei der Bedienung der HPLC unterstützt hat und immer für einen kleinen Plausch vorbeigeschaut hat. Der spektroskopischen Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie danke ich für die Messung der Elementaranalysen.

Meinen Freunden Niklas Helle, Christopher Witt, Carsten Schröder, Michael Braun und Sven Froitzheim möchte ich für die unvergessliche Studienzeit danken. Es war nicht immer einfach, aber wir haben es geschafft. Meiner Kollegin und guten Freundin Katrin Bamberg möchte ich für das letzte Jahr danken. Danke für die tolle Zeit und für jeden lockeren Spruch. Ich danke Kai Uwe Clausen dafür, dass ich immer sein Co-Pilot sein durfte. Ich danke meinen Teamkollegen für die letzten fünf Jahre. Jede Trainingseinheit, jedes Spiel oder Turnier hat Spaß gemacht.

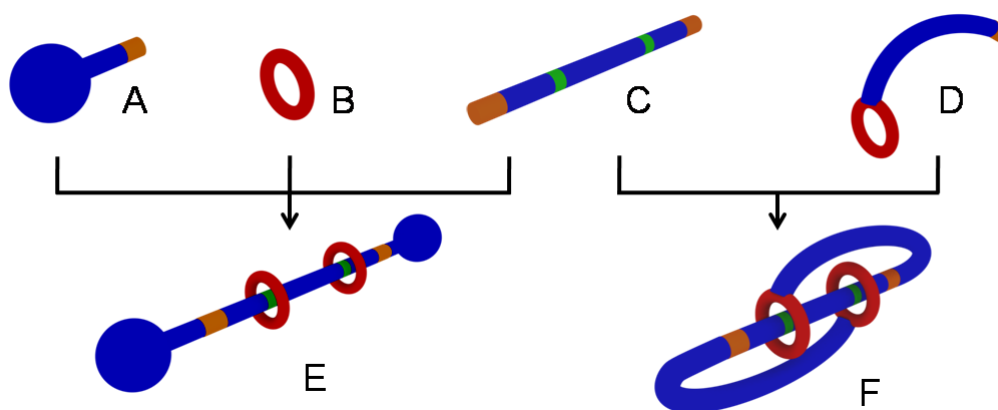
Meiner Freundin Leonie Fitschen möchte ich für die schöne Zeit danken. Du hast dafür gesorgt, dass ich immer mit einem Lachen zur Uni gegangen bin. Auch danke ich ihr für das Korrekturlesen meiner Arbeit. Ein besonderer Dank gebührt meinen Eltern und meinem Bruder, die mich stets unterstützt haben und immer für mich da waren.

Kurzdarstellung

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche [3]Rotaxane **E** mit je zwei unterschiedlichen Bindestellen synthetisiert. Als primäre Bindestellen wurden Ammoniumionen und als sekundäre Bindestellen *N*-Methyltriazoliumionen verwendet. Eine anschließende Schaltung mittels einer Base bzw. Säure und eine Wanderung der Makrozyklen **B** konnte NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Für die Synthese der [3]Rotaxane **E** wurden zunächst alkinterminierte diammoniumhaltige Achsen **C** hergestellt. Dabei wurde sowohl die Position der Alkinfunktion am aromatischen System als auch die Länge des zentralen Achsenbausteins variiert. Weiterhin wurde auch die Umgebung der primären Ammoniumbindestelle variiert. Insgesamt konnten sieben Hexafluorophosphat-Salze der Ammoniumverbindungen erhalten werden.

Als zweiter Baustein für die [3]Rotaxane wurde ein literaturbekannter azidfunktionalisierter Stopper **A** synthetisiert und die Reaktionen für den Multigramm-Maßstab erfolgreich optimiert.



Die Synthese der [3]Rotaxane **E** erfolgte über eine kupferkatalysierte "Click"-Reaktion. Die sekundären Bindestellen wurden durch eine Methylierung der Triazolfunktionen erhalten. Eine anschließende Schaltung mit Base bzw. Säure und die Wanderung der Makrozyklen **B** konnte NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Für die Synthese eines [1]Rotaxans **F** wurde zunächst ein Dibenzo-24-krone-8-Makrozyklus durch eine Brommethyl-Gruppe in 4-Position an einem Aromaten funktionalisiert. Der Bromid-Precursor konnte anschließend mit sieben unterschiedlich azidfunktionalisierten Phenolen zu den azidfunktionalisierten Makrozyklen **D** umgesetzt werden.

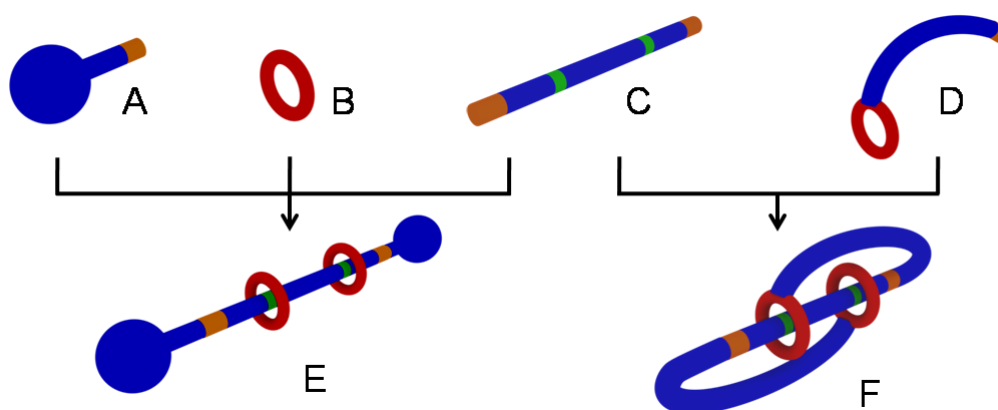
In Vorversuchen wurden die modifizierten Kronenether **D** und die alkinhaltigen Achsen **C** umgesetzt. Es konnten Massensignale detektiert werden, die für eine zweifach erfolgreiche "Click"-Reaktion von zwei modifizierten Makrozyklen **D** mit einer Achse **C** hindeuten. Ob es gelang, ein verknotetes [1]Rotaxan **F** herzustellen, konnte bisher nicht geklärt werden.

Abstract

In this thesis, [3]rotaxanes **E** with two different binding sites were synthesized. Ammonium ions were used as primary binding sites and *N*-methyltriazolium ions as secondary binding sites. A following switching with base or acid and a resulting movement of the macrocycles **B** could be followed by NMR spectroscopy.

For the synthesis of the [3]rotaxanes **E**, alkyne terminated diammonium containing axes **C** were synthesized. Both the position of the alkyne function on the aromatic system and the length of the central axis unit were varied. Furthermore, the environment of the primary ammonium binding site was also varied. A total of seven hexafluorophosphate salts of the ammonium compounds were obtained.

As the second building block for the [3]rotaxanes **E**, a literature known, azide functionalized stopper **A** was synthesized and the reactions were successfully optimized for multi-gram scales.



The [3]rotaxanes **E** were synthesized by a copper catalyzed "click" reaction. The secondary binding sites were obtained by methylation of the triazole functions. A following switching with base or acid and the migration of the macrocycles **B** could be followed by NMR spectroscopy.

For the synthesis of a [1]rotaxane **F**, a dibenzo-24-crown-8 macrocycle was first functionalized by a bromomethyl group in 4-position of one aromatic system. Seven azide functionalized phenols were then used to convert the bromide precursor into azide functionalized macrocycles **D**.

In preliminary experiments, the modified crown ethers **D** and the alkyne axes **C** were reacted. Mass signals indicating a double click reaction of two modified macrocycles **D** with one axis **C** could be detected. Whether it was possible to produce a knotted [1]rotaxan **F** could not be determined so far.

Abkürzungsverzeichnis

Ar	Aromat
BArF ⁻	Tetrakis(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)borat
ber.	berechnet
bipy	Bipyridin
br.	breit
COSY	Correlated Spectroscopy
CuAAC	Copper-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition
DBPO	Dibenzoylperoxid
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DB24C8	Dibenzo-24-krone-8
DIAD	Azodicarbonsäurediisopropylester
DMAP	Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
EI	Elektronen-Ionisation
<i>et al.</i>	lat.: et alii
ESI	Elektrospray-Ionisation
gef.	gefunden
ges.	gesättigt
HMBC	Hetero Nuclear Multiple Bond Correlation
HR	High Resolution
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
HSQC	Hetero Single Quantum Coherence
IR	Infrarot
i. Vak.	im Vakuum
konz.	konzentrierte
Lit.	Literatur
MALDI	Matrix-Assistierte Laser-Desorption-Ionisierung
MC	Makrozyklus
MIMs	mechanically interlocked molecular systems
MS	Massenspektrometrie
Ms	Mesyl
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
org.	organische
Raumtemp.	Raumtemperatur

R_f	Retentionsfaktor
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMSA	Trimethylsilylacetylen
Tri	Triazol
trock.	trocken
Ts	Tosyl
wässr.	wässrig

Inhaltsverzeichnis

1	Wissenschaftlicher Hintergrund	1
1.1	Supramolekulare Chemie	1
1.1.1	Geschichte der supramolekularen Chemie	1
1.1.2	Arten der nicht-kovalenten Wechselwirkung	2
1.1.3	Präorganisation und Molekulare Erkennung	3
1.2	Mechanisch verriegelte Moleküle (MIMs)	4
1.2.1	Rotaxane	4
1.2.2	Catenane und Knoten	7
1.2.3	Molekulare Shuttleprozesse und Maschinen	10
1.3	Mechanochemie	13
2	Motivation und Zielsetzung	15
3	Synthese- bzw. Designkonzept der benötigten Bausteine	20
3.1	Auswahl des Makrozyklus	20
3.2	Auswahl der Achse	20
3.3	Auswahl des Stoppers	22
4	Synthese der modifizierten Dibenzo-24-krone-8-Makrozyklen	23
4.1	Konvergente Syntheseroute	23
4.1.1	Schützung der beiden Hydroxyfunktionen	25
4.1.2	Synthese der Bromidvorstufe 7	26
4.1.3	Verknüpfung mit einem azidfunktionalisierten Phenol	28
4.1.4	Entschützung der Acetalschutzgruppe	29
4.2	Lineare Syntheseroute	30
4.2.1	Synthese des Bromides 18 über den methylsubstituierten Kronenether 17	30
4.2.2	Synthese des Bromids 18 über den hydroxymethylsubstituierten Kronenether 20	32
4.2.3	Synthese des DB24C8-Makrozyklus 21	34
5	Synthese azidhaltiger Phenole	35
5.1	4-(2-Azidoethyl)phenol (12)	35
5.2	Azidbausteine mit zwei Aromaten	36
5.2.1	Azid auf Basis von Bisphenol A (27)	37
5.3	Synthese von verlängerten Azidbausteinen auf Basis eines Hydrochinonderivates	38
5.3.1	Syntheseroute ausgehend von Hydrochinon (29)	39

5.3.2	Syntheseroute ausgehend vom benzylgeschützten Derivat	40
6	Synthese der azidfunktionalisierten Makrozyklen	46
6.1	Makrozyklus 50	46
6.2	Makrozyklus 51	47
6.3	Makrozyklen 52 und 53	48
6.4	Makrozyklen 54 - 57	48
6.5	Makrozyklus 58	49
7	Synthese der ammoniumhaltigen alkinterminierten Achsen	50
7.1	Achsen der ersten Generation	50
7.1.1	[3]Pseudorotaxane der ersten Generation	54
7.2	Achse der zweiten Generation	58
7.2.1	[3]Pseudorotaxan der zweiten Generation	64
7.3	Achsen der dritten Generation	66
7.3.1	[3]Pseudorotaxane der dritten Generation	72
8	Synthese einer azidfunktionalisierten Endgruppe	76
9	Synthese und pH-abhängige NMR-Untersuchung der [3]Rotaxane	79
9.1	Synthese der [3]Rotaxane mit den <i>p</i> -substituierten Achsen der ersten Generation	79
9.1.1	Synthese des [3]Rotaxans 113	79
9.1.2	Methylierung von 113	81
9.1.3	pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von 114	84
9.1.4	Synthese des [3]Rotaxans 115	86
9.1.5	Methylierung von 115	87
9.1.6	pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von 116	88
9.2	Synthese der [3]Rotaxane mit den <i>m</i> -substituierten Achsen der ersten Generation	91
9.2.1	Synthese des [3]Rotaxans 118	91
9.2.2	pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von 118	92
9.2.3	Synthese des [3]Rotaxans 120	93
9.2.4	pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von 120	94
9.3	Synthese des [3]Rotaxans mit der Achse der zweiten Generation	96
9.3.1	Synthese des [3]Rotaxans 121	96
9.3.2	Methylierung von 121	97
9.3.3	pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von 122	98
9.4	Synthese der [3]Rotaxane mit den Achsen der dritten Generation	100
9.4.1	Synthese und Methylierung des [3]Rotaxans 123	100
9.4.2	pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von 124	101

9.4.3	Synthese und Methylierung von 125	102
9.4.4	pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von 126	103
10	Click-Reaktion für die Bildung verknoteter [1]Rotaxane	106
10.1	Untersuchung der [3]Pseudorotaxane mit den azidfunktionalisierten Makrozyklen	106
10.2	Syntheseansätze mit dem Makrozyklus 51 mit der starreren Verbindungseinheit	108
10.3	Syntheseansätze mit den Makrozyklen 54 - 58 mit der flexiblen Verbindungseinheit	111
11	Zusammenfassung und Ausblick	117
11.1	Synthese der Bausteine für die Rotaxane	117
11.2	Synthese der Rotaxane	121
11.3	Ausblick	123
12	Experimenteller Teil	125
12.1	Allgemeine Arbeitstechniken	125
12.2	Chemikalien und Lösungsmittel	125
12.3	Geräte und Methoden	128
12.3.1	NMR-Spektroskopie	128
12.3.2	Massenspektrometrie	129
12.3.3	IR-Spektroskopie	129
12.3.4	Schmelzpunktbestimmung	130
12.3.5	Elementaranalyse	130
12.3.6	Analytische HPLC	130
12.4	Nomenklatur	130
13	Synthesen	131
13.1	Synthese der Kronenetherbausteine	131
13.2	Synthese der azidfunktionalisierten Phenole	144
13.2.1	Allgemeine Synthesevorschrift für die Veretherung von 4-Benzoyloxyphenol (30)	148
13.2.2	Allgemeine Synthesevorschrift für die reduktive Entschützung	151
13.2.3	Allgemeine Synthesevorschrift für die nukleophile Substitution	153
13.3	Synthese der modifizierten Kronenether	161
13.3.1	Allgemeine Synthesevorschrift für die Veretherung des DB24C8-CH ₂ Br-Makrozyklus 18	161
13.4	Synthese der Achsenbausteine	168
13.4.1	Achsen der erste Generation	168

13.4.2 Allgemeine Synthesevorschrift der reduktiven Aminierung der Aldehyde 60 und 62 mit den Diaminen 1,8-Diaminooctan und 1,10-Diaminodecan	170
13.4.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die Protonierung der sekundären Amine 63 , 65 , 64 und 66	173
13.4.4 Allgemeine Synthesevorschrift des Ionenaustausches der Hydrochloride 67 , 68 , 71 und 72 zu den Hexafluorophosphaten 69 , 70 , 73 , 74	177
13.4.5 Achsen der zweiten Generation	181
13.4.6 Achsen der dritten Generation	189
13.5 Synthese der Stopperbausteine	198
13.6 Synthese der [3]Rotaxane	203
13.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese der [3]Rotaxane	203
13.6.2 Allgemeine Synthesevorschrift für die Methylierung der Triazol-Einheit der [3]Rotaxane	210
13.6.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die Deprotonierung und Protonierung der Ammonium-Einheit der [3]Rotaxane	216
14 Spektren	217
15 Literaturverzeichnis	269

1 Wissenschaftlicher Hintergrund

1.1 Supramolekulare Chemie

1.1.1 Geschichte der supramolekularen Chemie

Der Nobelpreisträger LEHN definierte die supramolekulare Chemie 1987 im Rahmen seines Nobelpreis-Vortrages wie folgt:

"Supramolecular chemistry may be defined as "chemistry beyond the molecule", bearing on the organized entities of higher complexity that result from the association of two or more chemical species held together by intermolecular forces."^[1]

Mit dieser Aussage setzte er eine Grenze zur *"molecular chemistry"*, die sich mit der Synthese und Charakterisierung von Molekülen beschäftigt, die nur kovalente Bindungen aufweisen.^{[1], [2]} Den Preis teilte er sich mit zwei anderen Pionieren auf dem Bereich der supramolekularen Chemie - CRAM und PETERSEN. Der zuletzt genannte war maßgeblich an der Entdeckung der Kronenether im Jahr 1967 beteiligt.^[3] Doch knapp ein Jahrhundert bevor diese drei Wissenschaftler den Nobelpreis gewannen, war das Prinzip der reversiblen Wechselwirkung zwischen mehreren Molekülen bereits bekannt. So beschrieb FISCHER 1894 das Schlüssel-Schloss-Prinzip. Im gleichen Jahrzehnt wurde die Einlagerung von Gästen in Cyclodextrinen von VILLIERS und HERB entdeckt. In den nächsten knapp 60 Jahren war es relativ ruhig, ehe im Jahr 1953 die Struktur der DNA von WATSON und CRICK aufgeklärt wurde.^{[2], [4]}

Die supramolekulare Chemie, wie wir sie heute kennen, entstand aber erst in den 60er und 70er des zwanzigsten Jahrhunderts mit der Entdeckung der Kronenether (1967, PETERSEN) und Cryptanden (1969, LEHN). Im Jahr 1974 tauchte der Begriff *"Host-Guest Chemistry"* von CRAM^[5] erstmals auf. Mit diesem Begriff beschrieb er die Wechselwirkung zwischen einem Rezeptor und einem Substrat. Auch 50 Jahre später ist dieser noch gültig.^[2]

Nachdem der Nobelpreis 1987 im Bereich der supramolekularen Chemie verliehen worden war, ist dieser Bereich einer der am schnellsten wachsende Bereich der Chemie. Durch die Vernetzung der verschiedenen Fachgebiete der Chemie (z. B. der organischen Chemie mit der anorganischen, mit der physikalischen, mit der theoretischen und mit der biologischen Chemie) konnten viele Grundprinzipien und Systeme aus der Natur auf synthetische Systeme übertragen werden. Des Weiteren wuchs das Verständnis dieser durch die interdisziplinären Kooperationen, sodass die supramolekulare Chemie Einzug in die Nanotechnologie hielt - es entstand die Nanochemie.^[4]

1.1.2 Arten der nicht-kovalenten Wechselwirkung

Wie oben bereits beschrieben, befasst sich die supramolekulare Chemie mit Aggregaten, die auf Grund von nicht-kovalenten Wechselwirkungen entstehen und untereinander agieren. Es sind eine Vielzahl von intermolekularen Wechselwirkungen bekannt, welche im Folgenden eingeteilt und beschrieben werden.

Die stärkste nicht-kovalente Wechselwirkung ($100\text{-}350\text{ kJ/mol}^{-1}$) ist die Ion-Ion-Wechselwirkung.^[4] Wie der Name schon sagt, liegen hierbei Ionen (Kation und Anion) vor. Das bekannteste Beispiel kommt aus der anorganischen Chemie und ist der Natriumchlorid-Kristall. Aber auch in der supramolekularen Chemie sind Ionenpaare sehr bekannt. So beruhen die Wechselwirkungen im aktiven Zentrum von Enzymen in wässriger Umgebung häufig auf Ion-Ion-Wechselwirkungen.^[6]

Ebenso spielt die Ion-Dipol-Wechselwirkung ($50\text{-}200\text{ kJ/mol}^{-1}$) eine wichtige Rolle in der molekularen Erkennung.^[4] Dabei wird die Partialladung von Atomen, häufig Sauerstoff und Stickstoff, ausgenutzt, um z. B. Kationen zu binden. Die bekanntesten Beispiele sind die Kronenether von PETERSEN.^[3] Diese können je nach Ringgröße unterschiedlich stark und vor allem selektiv Alkalimetallionen binden.^{[4], [6], [7]} Aber auch anorganisch-organische Metallkomplexe (z. B. $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$) beruhen auf Ion-Dipol-Wechselwirkungen.^{[6], [8]}

Bei den bisherigen Wechselwirkungen war mindestens ein beteiligter Partner permanent geladen. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ($5\text{-}50\text{ kJ/mol}^{-1}$) beschreibt die Wechselwirkung zwischen ungeladenen Teilchen. Als Beispiel ist hier die intermolekulare Wechselwirkung zwischen zwei Acetonmolekülen zu nennen.^[4]

Eine in der Natur sehr wichtige nicht-kovalente Wechselwirkung ist die Wasserstoffbrücke ($<12\text{-}120\text{ kJ/mol}^{-1}$).^[4] Wie der Name schon vermuten lässt, handelt es sich um eine Wechselwirkung zwischen einem Wasserstoffatom und einem anderen oder mehreren Atomen. Typischerweise handelt es sich bei den Wechselwirkungspartnern um Stickstoff oder Sauerstoff bzw. um das freie Elektronenpaar dieser. Wasserstoffbrücken sind auch zu Kohlenstoffatomen bekannt. Die bekanntesten Beispiele aus der Natur sind die DNA-Doppelhelix und Proteine, die erst mit Hilfe der Wasserstoffbrücken ihre dreidimensionale Strukturen ausbilden können.^[4] Aus der organischen Chemie sind ebenfalls Wasserstoffbrücken-Konzepte bekannt. So werden Hamilton-Rezeptoren^[9] verwendet, um Isocyanursäure zu binden. Eins der einfachsten Systeme ist das Homodimer der Essigsäure (Abb. 1.1, links).^[10] Außerdem gibt es weitere komplexere synthetische Wasserstoffbrückenakzeptor- (A) und -donorsysteme (D) mit drei oder mehr parallel oder alternierend angeordneten Wasserstoffbrücken (Abb. 1.1, rechts).^[11]

Weitere nicht-kovalente Wechselwirkungen, die noch genannt werden müssen, sind die van-der-Waals-Kräfte, Kationen- bzw. Anionen- π -Wechselwirkung und die π - π -Wechselwirkungen zwischen aromatischen Systemen.^[4]

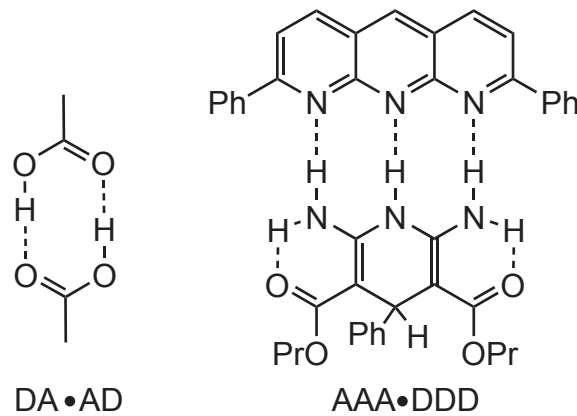


Abb. 1.1: Zwei Wasserstoffbrückensysteme. Links: Essigsäure-Dimer, rechts: dreifache parallele Wasserstoffbrücke.

1.1.3 Präorganisation und Molekulare Erkennung

Die oben genannten nicht-kovalenten Wechselwirkungen sind nicht nur für die Natur von wichtiger Bedeutung sondern spielen auch in der Wissenschaft eine wichtige Rolle. Nachdem die *"Host-Guest-Chemistry"* entstand, wurden eine Vielzahl von verschiedenen Systemen (Kronenether, Kryptanden, Spheranden, etc.) synthetisiert und untersucht. So wurde festgestellt, dass ein zyklischer Makrozyklus mit mehreren Bindestellen einen Gast stärker bindet, als es erwartet wurde.^{[4], [12]} Der Begriff makrozyklischer Effekt entstand und wurde erstmals von CABBINESS und MARGERUM im Jahr 1969 erwähnt.^[13] Dieser ist nicht nur auf den Chelat-Effekt zurückzuführen, sondern auch auf eine gewisse Vorordnung der Bindestellen im Wirtmolekül. Diese Ausrichtung wird häufig als Präorganisation bezeichnet und ist für das Verständnis von komplexen Vorgängen in der Natur elementar wichtig.

Neben der Präorganisation ist die Komplementarität der Gastmoleküle ebenfalls für eine passende Wechselwirkung wichtig. So hat CRAM^[12] mit seinen Untersuchungen der verschiedenen Kronenether, Kryptanden und Spheranden gezeigt, dass nicht alle gleich gut Alkalimetall- und Ammoniumionen binden. Es kommt auf den richtigen Ionenradius, den Durchmesser des Wirtes und die Anzahl der Bindestellen an. So schrieb CRAM im Jahr 1985:

"To complex, hosts must have binding sites which cooperatively contact and attract binding sites of guests without generating strong nonbonded repulsions."^[14]

Diese passende Wechselwirkung und damit selektive Erkennung spielt im biomolekularen Bereich eine entscheidende Rolle. Nur durch eine möglichst genaue Erkennung ist es den Organismen möglich, gezielte Prozesse durchführen zu können. Ein bekanntes Beispiel für eine solche selektive Erkennung ist das Makrolid-Antibiotika Valinomycin (Abb. 1.2). Dieses bindet selektiv Kaliumionen und ermöglicht somit einen Transport dieser durch die Zellmembran. So wird die Möglichkeit einer effektiven Bekämpfung von Bakterien an der richtigen Stellen geschaffen.^[4]

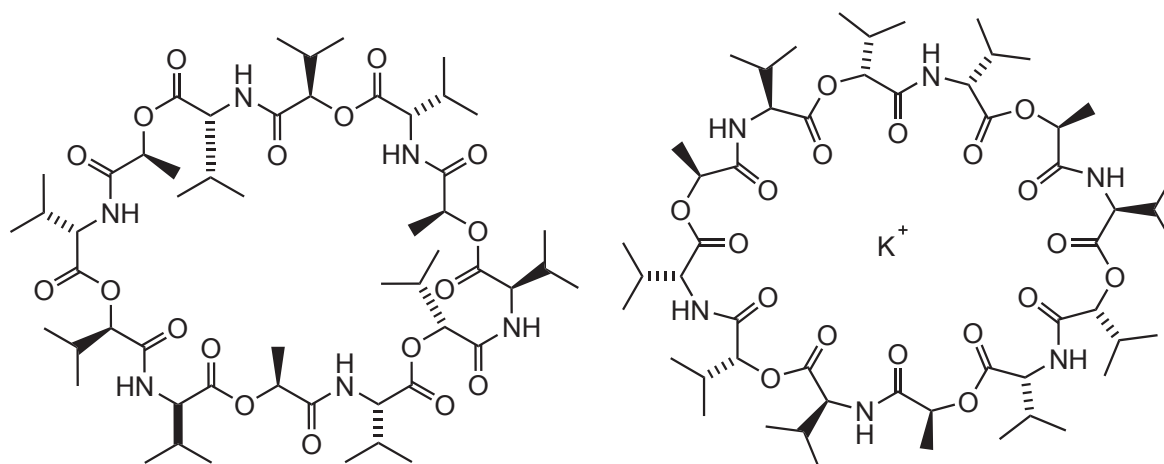


Abb. 1.2: Chemische Struktur des Makrolid-Antibiotika Valinomycin ohne eine erkennbare Präorganisation (links). Die selektive und starke Bindung wird erreicht, indem alle Carbonylsauerstoffatome nach innen zeigen und das Kaliumkation komplexieren (rechts).

1.2 Mechanisch verriegelte Moleküle (MIMs)

Mechanisch verriegelte oder verzahnte Moleküle sind Systeme, bei denen das Molekül aus zwei oder mehreren Einheiten besteht, die nicht durch eine kovalente Bindung sondern über nicht-kovalente Wechselwirkungen, der so genannten mechanischen Bindung, miteinander verbunden sind. Zu dieser Art gehören auch die sogenannten Rotaxane, Catenane und molekulare Knoten. Seit nun etwas mehr als sechzig Jahren untersuchen Chemiker, Physiker und Materialwissenschaftler diese Verbindungen auf ihre Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten. Im Jahr 2016 wurden die Chemiker FERINGA, SAUVAGE und STODDART mit dem Nobelpreis für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet geehrt.^{[15]. [16]}

Als vor etwa mehr als einem halben Jahrhundert SCHILL und LÜTTRINGHAUS^[17] eine gezielte Synthese eines [2]Catenans vorstellten, beruhten bis dahin die Hoffnung auf statistisch geführte Synthesen, um verzahnte Moleküle herzustellen. Nachdem eine gezielte - später templatgesteuerte - Synthese von mechanisch verriegelten Molekülen möglich war, ist das Forschungsgebiet in den Jahren danach bis heute stetig gewachsen: Von den Methoden, der Topologie, zur Erkennung, zum Schalten bis hin zur Anwendung.^[18]

1.2.1 Rotaxane

Das Wort "Rotaxan" ist aus dem lateinischen Wort für Rad (rota) und Achse (axis) abgeleitet und wurde erstmals 1969 von SCHILL^[19] vorgeschlagen. Rotaxane bestehen dabei meistens aus einer linearen Einheit (Achse), ein oder mehreren Makrozyklen (z. B. Kronenether, Cyclodextrine, Cucurbituril, Calixarene, etc.) und einer meistens großen, sterisch anspruchsvollen Endgruppe, auch Stopper genannt. Ohne diesen Stopper wären die Makrozyklen nicht verriegelt und könnten "herunterrutschen", es würde sich um ein Pseudoro-

taxan handeln. Im Laufe der letzten sechzig Jahre wurden eine Vielzahl von verschiedenen Rotaxanen synthetisiert und untersucht. Nicht nur weil diese Moleküle einen ästhetischen Wert haben, sondern zusätzlich wegen der Vielzahl an möglichen Anwendungen.^{[20], [21]}

Die erste erfolgreiche Synthese eines [2]Rotaxans wurde 1967 von HARRISON *et al.*^[22] veröffentlicht. Das Präfix [n] gibt dabei die Anzahl an beteiligten Komponenten an. Das synthetisierte Rotaxan, welches aus einem statistischen Ansatz entstanden ist, ist in Abb. 1.3 gezeigt. Für die Synthese wurden also keine vorher initiierten Wechselwirkungen, die für eine Präorganisation zwischen dem Makrozyklus und der Achse sorgten, verwendet. Dies ist einer der Gründe, wieso nur eine Ausbeute von 6 % erhalten wurde.^[22] Modernere Synthesen verwenden hingegen supramolekulare Wechselwirkungen, um eine Präorganisation der einzelnen Bausteine und damit bessere Ausbeuten zu erhalten.

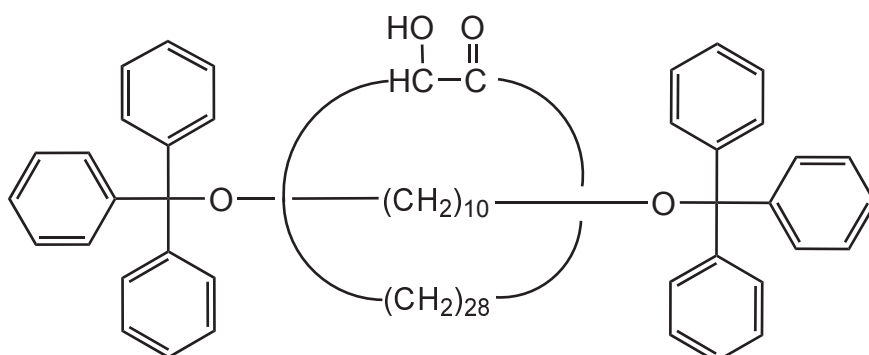


Abb. 1.3: Das von HARRISON *et al.*^[22] erste synthetisierte Rotaxan.

Methoden für die gezielte Synthese von mechanisch verriegelten Molekülen

Im Zuge der Weiterentwicklung der gezielten Synthesen von Rotaxanen, Catenanen und Knoten über kovalente-, koordinative- und π - π -Wechselwirkungen durch SCHILL, SAUVAGE und STODDART haben sich fünf Methoden etabliert. Zwei Weitere sind in den letzten Jahren hinzugekommen. Diese werden bisher aber nur vereinzelt verwendet. Die sieben Methoden (Abb. 1.4) sollen im folgenden Abschnitt beschrieben und diskutiert werden.^[21]

Die Methode I ist das "Threading/Capping". Dabei wird zunächst der Makrozyklus (rot) auf die Achse (blau) durch nicht-kovalente Wechselwirkungen aufgefädelt. Dies passiert in der Regel in einem aprotisch-unpolaren Lösungsmittel, da es dort zu keiner Konkurrenz mit den supramolekularen Wechselwirkungen kommt. Zunächst wird der Makrozyklus auf die Achse aufgefädelt ("Threading") und es entsteht ein Pseudorotaxan. Im zweiten Schritt wird dieses mit zwei sterisch anspruchsvollen Stoppnern (schwarz) kovalent verknüpft, sodass der Makrozyklus nicht mehr von der Achse herunterrutschen bzw. die Achse nicht aus dem Makrozyklus herausrutschen kann ("Capping"). Diese Methode wird häufig bei symmetrischen Rotaxanen verwendet.^[21]

Die Methode II ähnelt der Ersten. Zunächst wird ein Halbrotaxan gebildet, um den Makrozyklus auf der Achse zu binden. Diese besitzt jedoch schon einen kovalent gebundenen Stopper. Im verriegelnden Schritt wird der zweite Stopper kovalent gebunden. Diese Syntheseart nennt sich "Snapping/Trapping" und eignet sich für die Synthese unsymmetrischer Rotaxane.^[21]

Die dritte Möglichkeit (Methode III) der Synthese ist ein Spezialfall des "Trapping". In der Literatur wird diese immer als "active metal templat"-Methode bezeichnet. Wie der Name es schon vermuten lässt, spielt das Metallion (grün) eine entscheidende Rolle, da durch die Wechselwirkung des Metallions sowohl mit dem Makrozyklus, als auch mit der Achse, die Bausteine in räumliche Nähe zueinander gebracht werden und somit eine Präorganisation vorliegt. In den meisten Fällen hat das Metallion neben der Positionierung auch noch die Funktion der Katalyse und somit der Bindungsbildung. Im abschließenden Schritt wird das Metallion herausgewaschen und das Rotaxan wird freigesetzt. Diese Methode wird sowohl bei symmetrischen als auch unsymmetrischen Rotaxanen verwendet.^{[21], [23]}

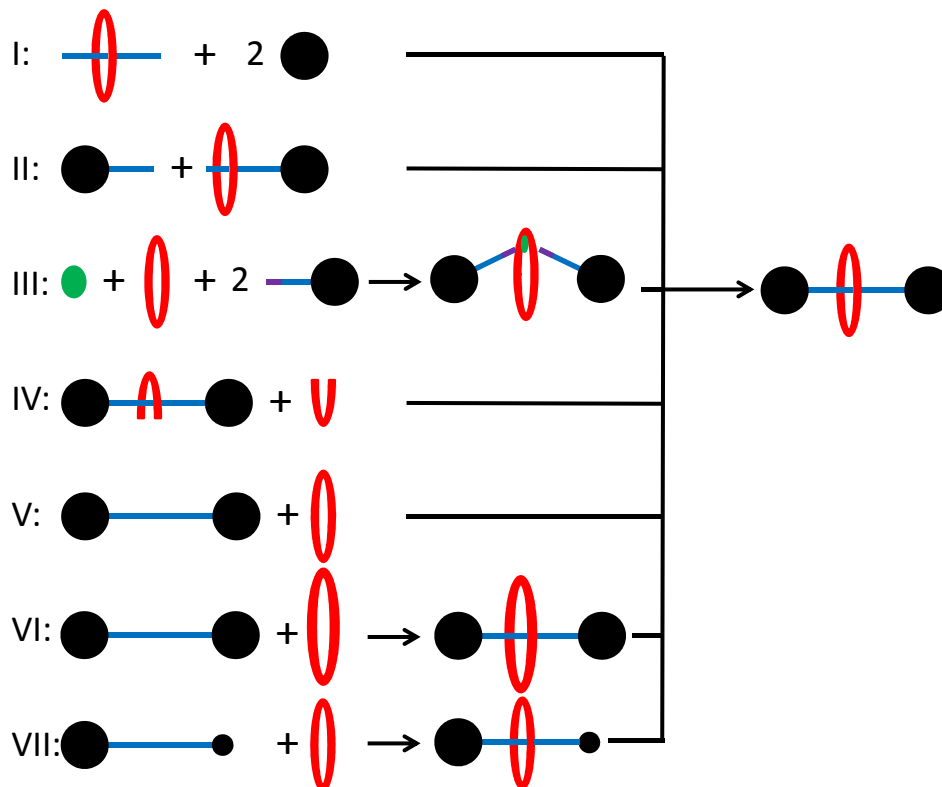


Abb. 1.4: Übersicht der Synthesestrategien für die Rotaxansynthese. I Capping; II: Snapping; III: Active metal template; IV: Clipping; V: Slipping; VI: Threading-followed-by-shrinking; VII: Threading-followed-by-swelling.

Bei den ersten drei Methoden wird der Makrozyklus als bereits synthetisiertes Molekül eingesetzt. In der Methode IV wird dieser erst im Zuge der Rotaxansynthese aufgebaut. Die Achse ist bereits mit den beiden Stoppermolekülen versetzt und ein Teil des Makrozyklus ist durch nicht-kovalente Wechselwirkungen ebenfalls an die Achse gebunden. Abschlie-

Bend wird nun der zweite Teil des Makrozyklus eingesetzt, der Makrozyklus geschlossen und das Rotaxan gebildet. Die Methode wird "Clipping" genannt. Ein Spezialfall des "Clipping" ist, wenn bereits alle Atome im ersten Teil des Makrozyklus enthalten sind und nur eine Bindung ausgebildet wird, z. B. durch eine Ringschluss-Metathese.^[21]

Für die vier bereits genannten Vorgehensweisen ist es notwendig, dass eine nicht-kovalente Wechselwirkung (Ion-Ion, Ion-Dipol, Dipol-Dipol, π - π -Wechselwirkung oder Wasserstoffbrücken) zwischen Makrozyklus und Achse herrscht, um eine erfolgreiche Synthese der Rotaxane hervorzurufen. Bei Methode V ("Slipping") ist keine dieser Wechselwirkungen erforderlich, da bereits alle kovalenten Bindungen vorliegen. Das Auffädeln des Makrozyklus geschieht mit Hilfe von thermischer Energie. Durch diesen Energiebeitrag ändern sich die Bindungs- und Torsionswinkel der einzelnen Bausteine. Des Weiteren werden die Bindungslängen vergrößert. Durch die Vergrößerung des Ringdurchmessers und bei gleichzeitiger Verformung der Stoppermoleküle ist es möglich, dass der Ring über die Stopper auf die Achse rutscht. Durch Abkühlen verkürzen sich die Bindungen und die Bindungs- sowie die Torsionswinkel weisen wieder ihren ursprünglichen Wert auf. Der Makrozyklus ist verriegelt und das Rotaxan gebildet.^[21]

Neben den fünf etablierten Methoden (I-V) gibt es seit ein paar Jahren noch zwei weitere, jedoch nicht so häufig, verwendete Prinzipien. Bei der ersten Variante (Methode VI) wird der Makrozyklendurchmesser nach dem Auffädeln durch Koordination an die Achse verkleinert. Es wird von der "threading-followed-by-shrinking"-Methode gesprochen.^{[21], [24]} Bei der zweiten Variante (Methode VII) wird das Stoppermolekül nach dem Auffädeln vergrößert. Es wird von der "threading-followed-by-swelling"-Methode gesprochen.^{[21], [25]}

Im Zuge der Entwicklung der Rotaxane wurden eine Vielzahl von unterschiedlichen Makrozyklen z. B. große Kronenether, Cyclodextrine, vierfach positiv geladene Cyclophane, Calix- und Pilararene, Cucurbiturile, amidbasierte Makrozyklen und metal-ligandbasierte Makrozyklen für die Synthese von Rotaxanen und Pseudorotaxanen verwendet.^[21]

1.2.2 Catenane und Knoten

Catenane

Neben den Rotaxanen gehören auch die Catenane zur Klasse der mechanisch verriegelten Moleküle und bestehen aus mindestens zwei verschlungenen Ringen. Das Wort *catena* stammt aus dem Lateinischen und bedeutet Kette. Anders als die Rotaxane sind Catenane nur durch einen kovalenten Bindungsbruch zu trennen, da diese aus mathematischer Sicht unter die nicht-triviale Topologie von Knoten fallen. Rotaxane hingegen sind topologisch trivial und lassen sich durch eine Deformierung bzw. Vergrößerung der Makrozyklen oder durch eine Verringerung des Stopperdurchmessers trennen (vgl. Abb. 1.4, Methoden V-VII).^{[8], [16]}

Das erste synthetische Catenan stammt aus dem Jahr 1960 von WASSERMANN^[26] und erfolgte nach einem statistischen Ansatz, weshalb eine Ausbeute von unter 1 % erhalten wurde. Fast gleichzeitig veröffentlichten SCHILL und LÜTTRINGHAUS^[17] eine gezielte Synthese eines Catenans. Anders als bei dem statistischen Ansatz verfolgten SCHILL und LÜTTRINGHAUS zunächst den Ansatz die beiden Ringe kovalent miteinander zu verbinden und anschließend durch mehrere Bindungsbrüche das [2]Catenan freizusetzen (Abb. 1.5). Wie bei der Rotaxannomenklatur beziffert das Präfix [n] die Anzahl der beteiligten Einheiten.^{[16], [17]}

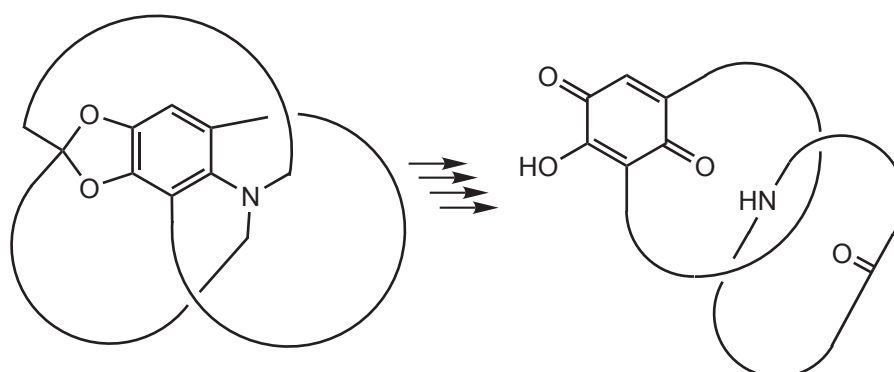


Abb. 1.5: Schematische Übersicht der letzten Schritte der gezielten Catenansynthese von SCHILL und LÜTTRINGHAUS.^[17]

Obwohl eine gezielte Catenansynthese möglich war, dauerte es weitere 20 Jahre, bis SAUVAGE *et al.*^[27] 1983 eine templatunterstützte Catenansynthese veröffentlichten. Sie nutzten Kupfer(I)-Ionen, um eine Präorganisation zweier Phenanthroline zu erzielen. Anschließend konnte eine gezielte Ethersynthese an den funktionellen Gruppen erfolgen. Dabei wurden Ausbeuten von 27 % bzw. 42 % erreicht (Abb. 1.6). Nach anschließender Demetallisierung konnte das [2]Catenan erhalten werden. Diese templat- oder metallunterstützten Methoden waren auf dem Gebiet der MIMs grundlegend. Neben den kationischen Templaten sind im Laufe der Entwicklung in den darauffolgenden Jahren eine Vielzahl von unterschiedlichen Templaten entwickelt und untersucht worden. So werden anionische, hydrophobe, Wasserstoffbrücken-, π -Donor- und π -Akzeptor-, Ionenpaar-, Radikalpaar-, Halogen- und Cyclophan-Wechselwirkungen ausgenutzt. Durch diese Ansätze konnten in den folgenden Jahren eine Vielzahl von Catenanen und Rotaxanen synthetisiert werden.^{[8], [16]}

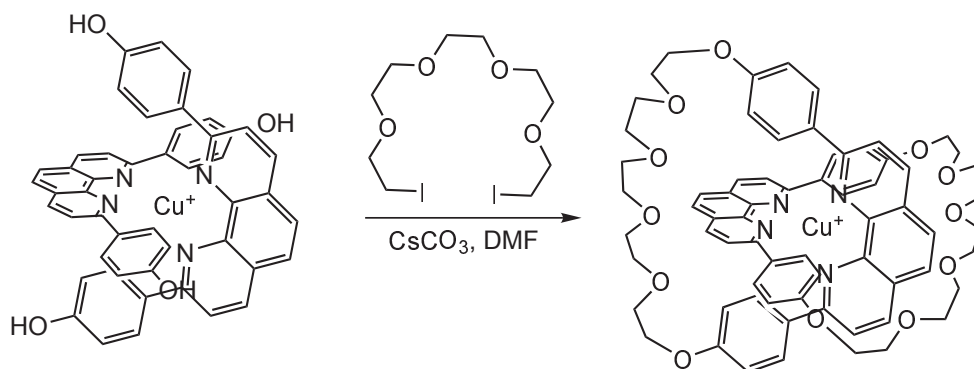


Abb. 1.6: Zweifache Makrozyklisierung zum [2]Catenan von SAUVAGE *et al.* aus dem Jahr 1983.^[27]

Knoten

Knoten sind mathematisch als ein im dreidimensionalen Raum eingebetteter Kreis definiert.^[28] Da eine geschlossene Schleife vorliegen muss, ist der bekannte "Knoten im Schnürsenkel" aus topologischer Sicht kein Knoten, da dieser an zwei Enden "offen" ist und durch Verformung gelöst werden kann. Die minimale Zahl an Kreuzungen, die ein Knoten, z. B. der Kleeblattknoten, haben muss, ist drei (Abb. 1.7). Der Kleeblattknoten weist eine topologische Chiralität auf, d. h. er kann nicht in sein Spiegelbild durch kontinuierliche Verformung überführt werden. Aus den mehr als 1.7 Millionen berechneten Primknoten sind weniger als 200 achiral.^[28]

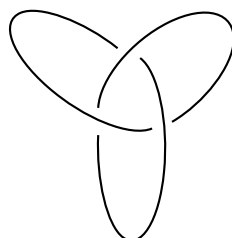


Abb. 1.7: Schematische Darstellung eines einfachen Kleeblattknotens. Zu sehen sind die drei Kreuzungen, die dieser Knoten aufweist.

Nachdem in den 1980er Jahren die Templat-Synthese die Reaktionen vieler MIMs ermöglicht hat, wurden viele verschiedene molekulare Knoten synthetisiert und untersucht.^{[28]-[31]} Der erste gut charakterisierte Knoten (Kleeblattknoten, 3_1) stammt aus dem Jahr 1989 von SAUVAGE *et al.*^[32] und ist eine Weiterentwicklung des oben besprochenen [2]Catenans.

Anschließende Arbeiten haben eine Vielzahl von verschiedenen Knoten hervorgebracht. So wurden unter anderen der Achterknoten (4_1), der David-Stern (5_1) und viele weitere Knoten auf molekularer Ebene synthetisiert und charakterisiert. Eine Kombination aus Knoten und Catenan ist der salomonische Knoten, welcher ein verknotetes Catenan ist. Ein weiteres Beispiel für einen Spezialfall sind die boromäischen Ringe. Diese sind weder ein Catenan noch ein klassischer Knoten, sondern etwas dazwischen. All diese wurden auf unterschied-

lichen Syntheserouten mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen und mit unterschiedlichen Templatstrategien erfolgreich hergestellt.^{[28]-[31]}

1.2.3 Molekulare Shuttleprozesse und Maschinen

Durch die Evolution des Menschen in den letzten Jahrtausenden sind immer neuere Maschinen und Geräte entwickelt worden, um den Wissensdurst der Menschheit zu löschen und die steigenden Bedürfnisse der immer weiter anwachsenden Bevölkerung zu befriedigen. Der Mensch hat sich bei der Entwicklung schon immer an der Natur orientiert, denn diese hat über die Milliarden Jahre Systeme entwickelt und perfektioniert. Von solchen biologischen Systemen sind Naturwissenschaftler auf der ganzen Welt fasziniert und versuchen diese zu verstehen und auf molekularer Ebene nachzustellen. Da in Maschinen häufig Teile in Bewegung gesetzt werden müssen, war zunächst eine wichtige Aufgabe, eine willkürliche Bewegung und dann eine gezielte Bewegung auf molekularer Ebene durch äußere Stimuli zu erzielen.^[8]

Auf Grund der nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen der Achse und dem Makrozyklus bilden Rotaxane, Catenane, aber auch Knoten ideale Strukturen für eine gezielte Bewegung innerhalb eines Molekülverbandes und damit für molekulare Maschinen und Shuttleprozesse.

Den ersten synthetischen molekularen Shuttleprozess beschrieben STODDART *et al.*^[33] im Jahr 1991 (Abb. 1.8). Auf Grundlage eines [2]Rotaxan, welches über die Clipping-Methode hergestellt wurde, konnte eine freie Bewegung - wenn auch unkontrolliert - mittels ¹H-NMR-Spektroskopie beobachtet werden. Der Makrozyklus (Paraquat-Derivat, elektronarm) bewegte sich ca. 1000 Mal pro Sekunde^[16] zwischen den beiden identischen Bindestellen (Hydrochinon-Einheiten, elektronreich). Da es sich um zwei identische Bindestellen handelt, wurde ein Gleichgewicht von 1 : 1 beobachtet. Es wurde also keine Bindestelle bevorzugt.^{[16], [33]}

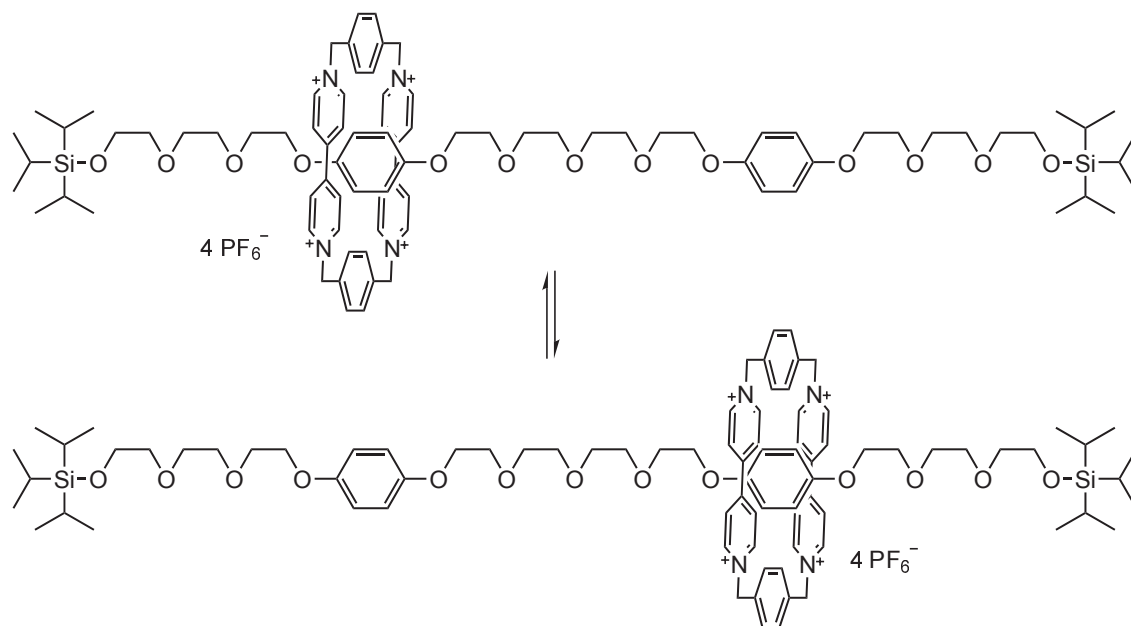


Abb. 1.8: Der erste publizierte Shuttle auf Basis eines [2]Rotaxans von STODDART *et al.*^[33] aus dem Jahr 1991. Da zwei gleiche Bindestellen vorliegen, wurde eine 1 : 1 Verteilung des Makrozyklus beobachtet.

Da bei diesem Shuttle eine ungerichtete Bewegung beobachtet wurde, wurde drei Jahre später ebenfalls von STODDART *et al.*^[34] ein System veröffentlicht, welches auf dem System von 1991 aufbaute und zwei verschiedene Bindestellen aufwies (Abb. 1.9). Anstelle der elektronenreichen Hydrochinon-Einheit wurde eine ebenfalls elektronenreiche und neutral geladene Bisphenol-Einheit verwendet. Als zweite Bindestelle wurde eine protonierbare Benzidin-Einheit verwendet. Im "Grundzustand", also neutraler Achse, bindet der Makrozyklus mit einem Verhältnis von 84 : 16 an der neutralen Benzidin-Einheit, da diese elektronenreicher ist als die Bisphenol-Einheit. Durch Protonierung der Benzidin-Einheit mittels einer Säure konnte eine Wanderung des Makrozyklus beobachtet werden. Diese Wanderung ist auf eine Abstoßung der beiden positiv geladenen Bausteine (Ammoniumfunktion und Paraquat-Derivat) zurückzuführen. Der Makrozyklus wandert zur zweiten - nun besseren Bindestelle. Es wurde ein Verhältnis von 2 : 98 erreicht. Durch die Deprotonierung (z. B. mit Pyridin) konnte eine Reversibilität dieser Bewegung festgestellt werden. Dies war der erste beschriebene pH-abhängige molekulare Shuttleprozess. Durch einen Redoxprozess, also durch das Einführen und Entziehen von Elektronen, ist diese Bewegung ebenfalls möglich.^{[15], [16], [34]}

Gleichzeitig veröffentlichten SAUVAGE *et al.*^[35] ein bewegliches [2]Catenan, welches auf Grund eines Redoxprozesses [Kupfer(I)/Kupfer(II)] in der Lage war, einen Ring durch den Anderen rotieren zu lassen. Dies wurde als "schwingendes Catenan" bezeichnet.

Seither wurden eine Vielzahl von unterschiedlichen Shuttleprozessen veröffentlicht. So wurden neben den äußeren Stimuli Redoxpotential^[34] und pH-Änderung^[34] ebenso Licht^[36],

Kationen^[37] und Anionen^[38], Lösungsmittel^[39], kovalente Bindung^[40], molekulare Erkennung^[41], Temperatur^[42], Druck^[43] und mechanische Kraft^[44] verwendet.

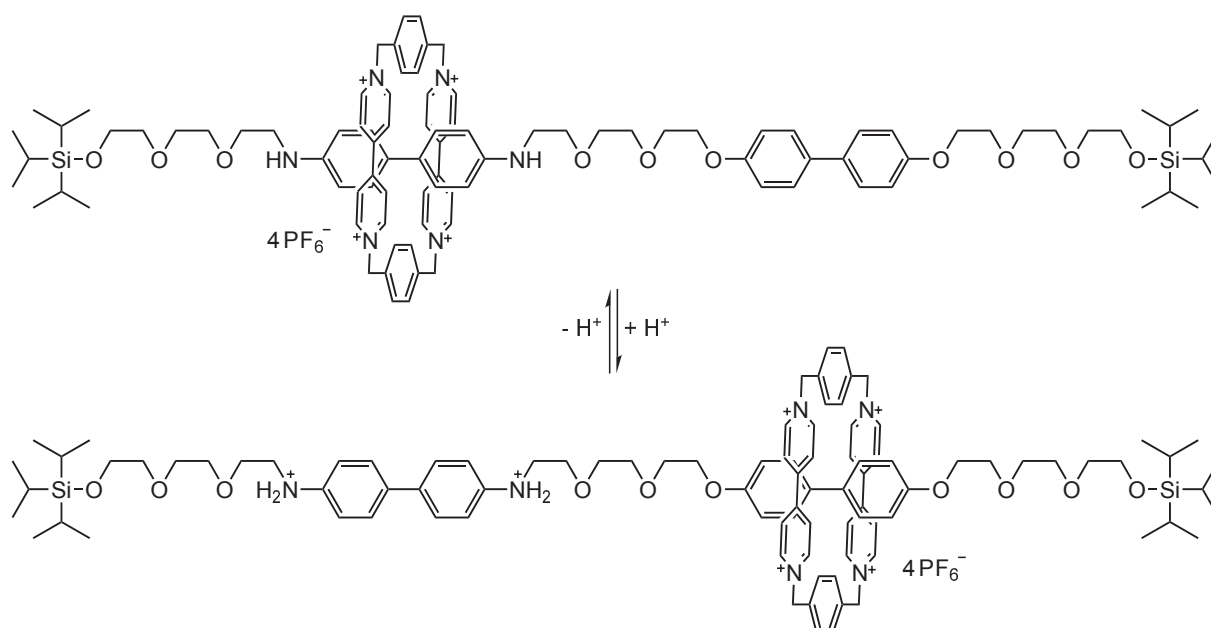


Abb. 1.9: Der erste pH-abhängige Shuttle auf Basis eines [2]Rotaxans mit zwei unterschiedlichen Bindestellen von STODDART *et al.*^[34] aus dem Jahr 1994. Durch die Zugabe von Säure bzw. Base kann der Makrozyklus zwischen den Bindestellen "hin und her gefahren" werden.

Auf Grundlage von diesen Möglichkeiten der Bewegung wurden in den darauf folgenden Jahren viele verschiedene Systeme mit unterschiedlichen Bindestellen und Makrozyklen entwickelt und untersucht.^{[8], [20], [21]} So sind neben den sekundären Ammoniumionen, elektronenreiche und -arme Aromaten, Wasserstoffbrückendonoren und -akzeptorsysteme, seit 2008 auch Triazoliumionen^{[45], [46]} als Bindestellen für Makrozyklen bekannt. Diese Bindestelle lässt sich aus dem Triazol durch z. B. Methylierung erhalten und erhält damit eine permanente positive Ladung. Das Triazol wiederum kann mittels einer kupferkatalysierten "Click"-Reaktion (CuAAC) hergestellt werden.^{[47], [48]} Diese neue Bindestelle dient z. B. als Bindestelle für den Dibenzo-24-krone-8-Makrozyklus (DB24C8). Die Entwicklung dieser neuen Bindestelle ermöglichte ein erneutes Wachstum verschiedener mechanisch verriegelter Moleküle, da nun eine Verriegelung mit Hilfe einer kupferkatalysierten "Click"-Reaktion durchgeführt werden konnte.

Ein einfaches [2]Rotaxan stammt von COUTROT *et al.*^[45] aus dem Jahr 2008 (Abb. 1.10). In diesem sind die oben genannten Bindestellen vereinigt. So wurde als primäre Bindestelle ein Ammoniumion und als sekundäre das permanent positiv geladene *N*-Methyltriazoliumion verwendet. Als Makrozyklus wurde DB24C8 verwendet. Durch die Ion-Dipol-Wechselwirkungen und den Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Ammoniumion und dem Kronenether bindet der Makrozyklus im dikationischen "Grundzustand" an der primären Bindestelle, da er eine höhere Bindekonstante zum Ammoniumion als zur Triazolium-Gruppe besitzt. Durch die Deprotonierung, also durch den Verlust der positiven Ladung an der

Ammoniumfunktion, ist dieses Verhältnis umgedreht und der Ring wandert zur Triazolium-Bindestelle. Diese Bewegung ist durch Zugabe von Säure reversibel.

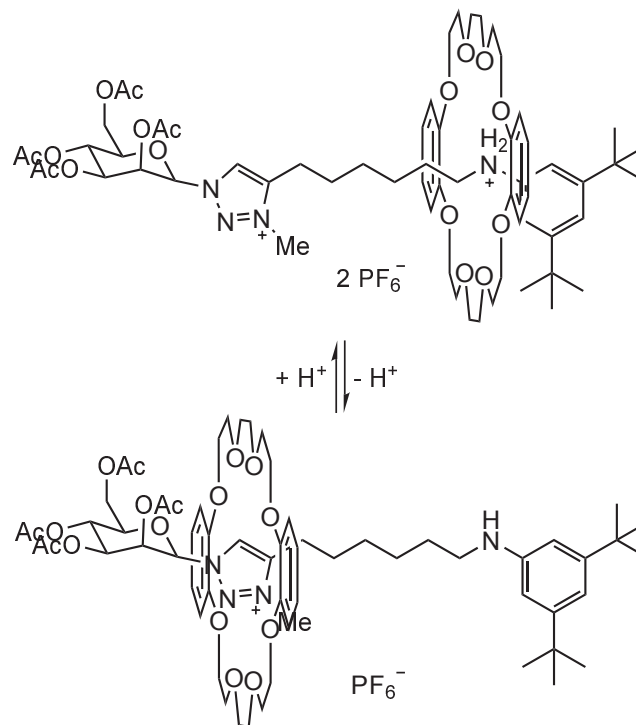


Abb. 1.10: [2]Rotaxan mit zwei unterschiedlichen Bindestellen (Ammonium- und Triazoliumion) von COUTROT *et al.*^[45] aus dem Jahr 2008. Durch Base bzw. Säure ist eine Bewegung des Ringes zwischen den Bindestellen möglich.

Nachdem die Grundlagen in den Synthesen von mechanisch verriegelten Molekülen gelegt wurden, wurden die veröffentlichten Systeme immer komplexer. So wurden Polyrotaxane und -catenane, Nanomotoren^[49], molekulare Aufzüge^[50], molekulare Muskeln (Daisy-Chain)^[51], MIMs auf Oberflächen^[52], MIMs in metal-organic-frameworks (MOFs)^[53] und molekulare Pumpen^[54] synthetisiert und untersucht. Die Anwendungen sind genau so vielfältig wie die Möglichkeiten in der Synthese. So sind Anwendungen im Bereich der Sensorik, Speichertechnik^[55], Schalter, Polymertechnik^[56], sowie im biologischen, biomedizinischen und pharmazeutischen Bereich vorstellbar.^{[8], [20], [21]}

1.3 Mechanochemie

Der Begriff Mechanochemie hat in der Chemie zwei unterschiedliche Bedeutungen. So kann er die Reaktion zweier Festkörper durch den Einfluss von mechanischen Einflüssen beschreiben.^[57] Aber mechanische Kräfte können auch dazu verwendet werden, um gezielt kovalente Bindungen zerreißen bzw. bilden zu können. Diese sogenannten Mechanophore (z. B. Peroxid-, Disulfid, Spiropyran-, Cyclopropanverbindungen, etc.) konnten bereits in Polymere eingebaut und mittels von außen angelegten Kräften zerrissen werden. Ebenfalls konnten durch die mechanischen Kräfte Reaktionen in Polymeren hervorgerufen werden.^[58]

In den Arbeitsgruppen von LÜNING und BEYER wurde eine Methode entwickelt, einzelne Moleküle mit Hilfe eines Rasterkraftmikroskops zu untersuchen. Dabei wird das Mechanophor, z. B. Triazol^[59] und Cyclobutan^[60], zwischen dem Cantilever und der Oberfläche kovalent gebunden und mittels der Bewegung des Cantilevers ein Bindungsbruch hervorgerufen. Da der genaue Ort des Bindungsbruches zunächst nicht bestimmt werden konnte, wurde das Konzept der Sicherheitsleine eingeführt.^[61] Diese Sicherheitsleine sollte nun dafür sorgen, dass im Falle eines Bindungsbruches innerhalb des Mechanophors eine Längenänderung gemessen werden konnte. Sollte es anschließend zu einem weiteren Bruch einer Bindung kommen, kann dieser ebenfalls beobachtet werden. Es wird von einem "Doppelabriss" gesprochen. Wird hingegen nur ein Bindungsbruch während der Messung beobachtet, so wird davon ausgegangen, dass irgendeine Bindung zwischen Cantilever und Mechanophor oder irgendeine Bindung zwischen Mechanophor und Oberfläche gerissen ist. Es ist somit zu keinem Bruch innerhalb des Mechanophors gekommen.

Zwei der untersuchten Moleküle sind in Abb. 1.11 gezeigt. Anhand dieser beiden Verbindungen kann schön das Konzept der Sicherheitsleine beschrieben werden. Im Triazolsystem kann es zu Bindungsbrüchen an drei unterschiedlichen Stellen kommen. So kann es im Triazolsystem zur Cycloreversion kommen oder die beiden Einfachbindungen zu den Aromaten reißen. Die Verbindung mit dem Cyclobutan als Mechanophor wurde dahingegen weiterentwickelt, dass - falls ein Bindungsbruch beobachtet wird - dieser nur an einer Position im Cyclobutan stattfinden kann. Mit Hilfe dieser Methode konnte im Falle des Moleküls mit dem Triazol-Mechanophor nur sehr wenige Doppelabrisse bei mehreren Tausend Messungen und damit verbundene Längenänderungen im Mechanophor beobachtet werden.^[59] Bei dem anderen System wurden ebenfalls nur sehr wenige Risse im Mechanophor beobachtet.^[60] In beiden Fällen traten vermehrt andere Bindungsbrüche auf, da die eingesetzten Mechanophore eine zu hohe Stabilität aufwiesen.

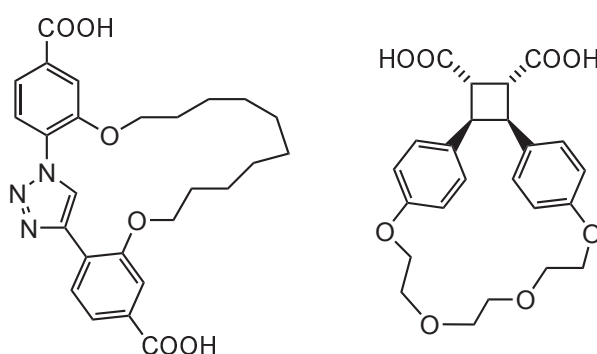


Abb. 1.11: Die von HOLZ^[59] - ^[61] entwickelte und untersuchte Moleküle mit den Mechanophoren Triazol (links) und Cyclobutan (rechts) und der Sicherheitsleine.

2 Motivation und Zielsetzung

Im Jahr 2015 wurde von CHEN und MENG^[62] ein schaltbares dreifach verriegeltes [2]Rota-xan veröffentlicht, welches als *pulley*, also zu deutsch Flaschenzug, bezeichnet wurde. Da die Struktur jedoch nicht der eines Flaschenzugs entspricht, sondern einer Umlenkrolle, ist die Übersetzung irreführend. Eine schematische Darstellung der publizierten Umlenkrolle ist in Abb. 2.1 gezeigt. Dort ist zu sehen, dass die Achse durch drei Makrozyklen (DB24C8, rot) durchgefädelt und am Ende mit zwei Stopper (blau) verriegelt ist. Das System besitzt zwei unterschiedliche Bindestellen (Ammonium- und Triazolium-Kationen) je drei Mal. Somit ist die Achse ein Hexakation. Als Gegenionen fungieren Hexafluorophosphate, die in der Abbildung nicht gezeigt sind. Durch den Einsatz von Base, z. B. DBU, konnten die Ammoniumionen (grün) deprotoniert werden. Dieser Verlust der primären Bindestelle sorgte dafür, dass die Makrozyklen an der sekundären Bindestelle (Triazolium-Einheiten, orange) banden. Das "Seil" wurde bewegt. Durch Säure konnte der Ausgangszustand wieder erreicht werden. Aus dieser Struktur und aus der Bezeichnung *pulley* stammt die Idee für die Synthese eines molekularen Flaschenzugs bzw. einer Feder, um im Bereich der Mechanochemie eine kraftreduzierend bzw. kanalisierende Wirkung zu haben.

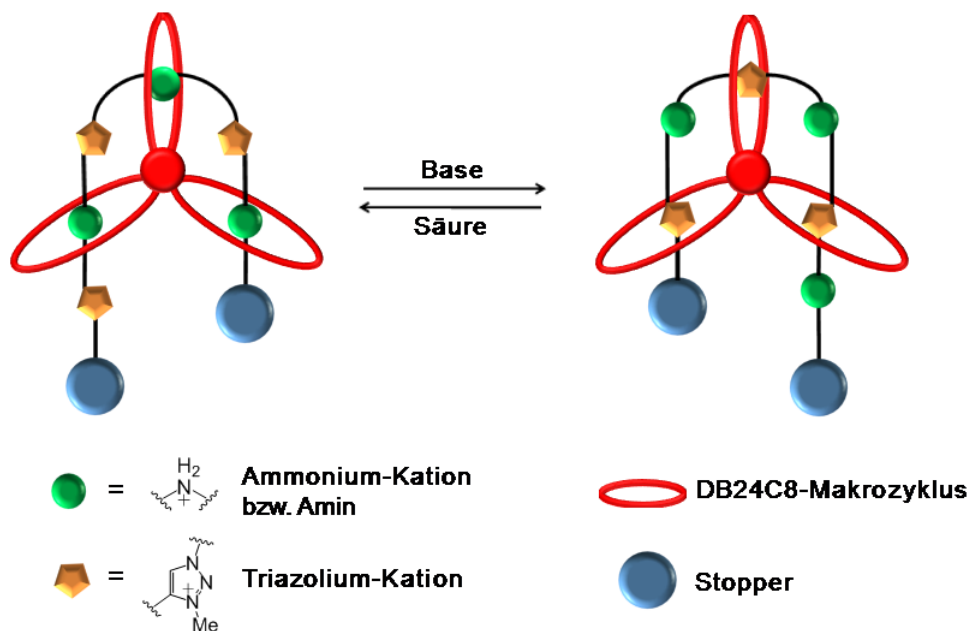


Abb. 2.1: Schematische Darstellung der von CHEN und MENG^[62] veröffentlichten schaltbaren Umlenkrolle.

Wie in Kapitel 1.3 bereits beschrieben, gelang es, einzelne Bindungen in Mechanophoren mittels eines Rasterkraftmikroskop zu zerreißen und diese Bindungsbrüche zu lokalisieren. Das Problem bei den bisherigen Messungen war immer, dass sehr wenige Brüche im Mechanophor lokalisiert wurden. Stattdessen wurde viele andere Bindungsbrüche detektiert.^{[59]. [60]} Flaschenzugsysteme werden in der makroskopischen Welt dazu verwendet, um Kräfte zu verringern bzw. zu kanalisieren.

Dieses Konzept sollte auf molekularer Ebene nachempfunden und mittels eines verknoteten [1]Rotaxans könnte dieses realisiert werden. Dazu sollte im Rahmen dieser Arbeit Bausteine synthetisiert und ein Baukasten-System entwickelt werden, um ein verknotetes [1]Rotaxan zu synthetisieren. Wie ein solches verknotetes [1]Rotaxan aussehen könnte, ist links in Abb. 2.2 skizziert. Rechts ist eine genauere Skizze, mit zwei unterschiedlichen Bindestellen (Ammonium- und Triazolium-Kation), gezeigt. Dieses System könnte anschließend mittels eines Rasterkraftmikroskops vermessen und untersucht werden. Durch das Anlegen einer Kraft, also der Zug am Makrozyklus (rot), könnte der Ring auf die andere Bindestelle rutschen. Diese Längenänderung könnte mit Hilfe des Rasterkraftmikroskops untersucht werden. Alternativ könnte das System an den Cantilever und an eine Oberfläche gebunden werden und eine konstante Kraft an das System angelegt werden. Anschließend könnte durch den Einsatz einer Base eine Schaltung des [1]Rotaxan durchgeführt werden. Die damit verbundene Längenänderung könnte ebenfalls mittels Rasterkraftmikroskopie vermessen werden.

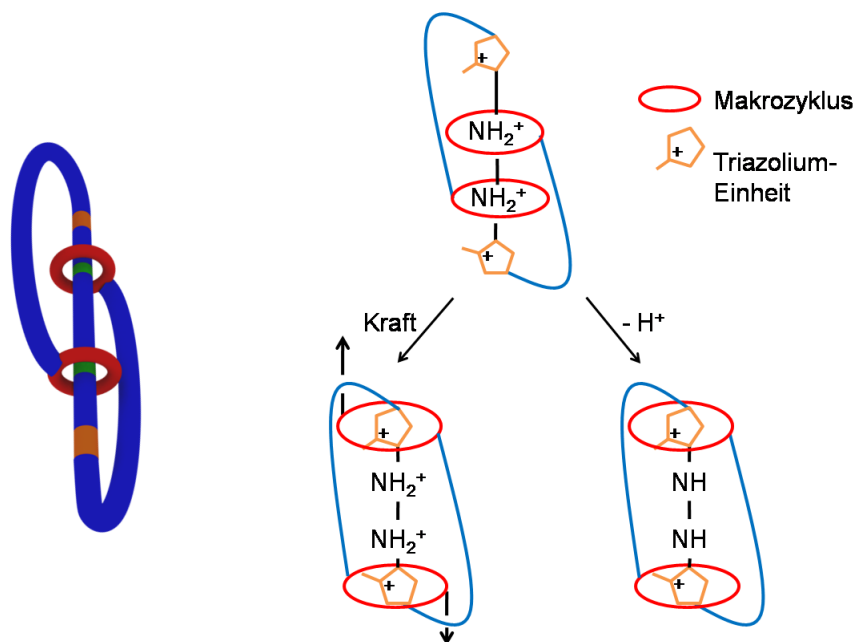


Abb. 2.2: Links: allgemeines Konzept eines verknoteten [1]Rotaxans mit je zwei unterschiedlichen Bindestellen (grün/orange). Rechts: Schematisches Konzept mit zwei konkreten Bindestellen Ammonium- und Triazolium-Kationen und eine mögliche Schaltung durch Anlegen einer Kraft (linker Weg) und durch Base (rechter Weg).

Nach erfolgreicher Synthese und Untersuchung könnte dieses System an einem Mechano-phor gebaut werden. Anschließend könnte erneut eine Kraft mittels eines Rasterkraftmikroskops angelegt werden und die Wirkung des Flaschenzuges auf das untersuchte Mechano-phor bzw. auf die erhaltenen Messergebnisse untersucht werden. Auch die Untersuchung unter basischen Bedingungen, wie oben bereits diskutiert, könnte durchgeführt werden.

Um dieses Konzept umsetzen zu können, sollten im Rahmen dieser Arbeit zunächst ein Design- und Synthesekonzept für ein verknotetes [1]Rotaxan entwickelt werden. Dazu sollten zunächst unterschiedliche Bausteine synthetisiert werden. Eine ausführliche Diskussion über das Designkonzept der einzelnen Bausteine wird in Kapitel 3 durchgeführt. Die verwendeten Bindestellen Ammonium- und Triazolium-Kation und der Makrozyklus (DB24C8) sollten dieselben sein, wie bei der vorherig diskutierten "Umlenkrolle". Für die Verriegelung sollte ebenfalls die kupferkatalysierte "Click"-Reaktion verwendet werden. Dabei wird aus einem Azid und einem Alkin ein 1,4-substituiertes Triazol. Dieses wiederum kann methyliert werden und das erhaltene *N*-Methyltriazoliumion kann als sekundäre Bindestelle verwendet werden. Als primäre Bindestelle sollten zwei Ammoniumfunktionen verwendet werden, da diese eine gute Bindeeigenschaft zum verwendeten Makrozyklus besitzen (vgl. Kapitel 3).

Der verwendete modifizierte Makrozyklus (DB24C8) sollte zunächst synthetisiert werden. Um eine Modifizierung am Grundgerüst durchführen zu können, ist es denkbar, dass der Makrozyklus am Aromaten substituiert wird. Durch eine Verknüpfungsreaktion sollte anschließend eine Azidfunktion eingeführt werden. Da am Anfang nicht klar war, wie das Azid bzw. wie der ganze azidhaltige Makrozyklus auszusehen hat, sollten unterschiedlich funktionalisierte Makrozyklen synthetisiert und untersucht werden. Dabei sollten sowohl die Länge als auch die Starrheit/Flexibilität der Verbindungseinheit variiert werden.

Neben der Synthese der modifizierten Makrozyklen ist es notwendig, eine passende Achse für das [1]Rotaxan zu synthetisieren. Da der Makrozyklus azidfunktionalisiert werden sollte, sollte die Achse alkinfunktionalisiert werden. Des Weiteren sollte sie zwei primäre Ammoniumbindestellen besitzen, um eine primäre Bindestelle für den Makrozyklus zu haben. Da auch bei diesem Baustein nicht klar war, wie die Achse auszusehen hat bzw. wie lang sie sein muss, sollten verschieden lange und verschieden substituierte Achsen synthetisiert und untersucht werden. Die Achse sollte mit den Makrozyklen zum [3]Pseudorotaxan umgesetzt und anschließend mittels "Click"-Reaktion zum [1]Rotaxan verriegelt werden (Abb. 2.3). Eine genaue Vorhersage der richtigen Geometrie der Kombination aus Achse und azidfunktionalisierten Makrozyklus ist nicht ohne Weiteres möglich, da das System eine gewisse Dynamik hat. Diese lässt sich gut an den komplexierten Makrozyklen auf der Achse beschreiben. Diese können sich auf der Achse ein wenig bewegen und verformen, sodass unterschiedliche Ausrichtungen möglich sind. Aus diesem Grund sollte ein Baukasten-System aus unterschiedlichen Achsen und Makrozyklen synthetisiert werden.

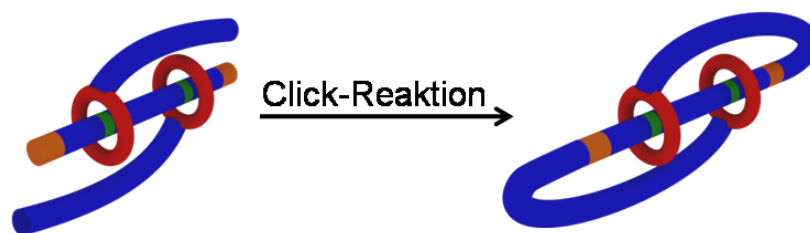


Abb. 2.3: Übersicht der Verriegelung des [3]Pseudorotaxans zum [1]Rotaxan.

Bevor die Verriegelung durchgeführt werden sollte, sollte zunächst die Verriegelungsreaktion, die Methylierung und die Schaltung anhand einiger Testsysteme untersucht und optimiert werden. Dazu sollten zunächst die jeweiligen Reaktionsbedingungen und Aufarbeitungsmethoden für die einzelnen Syntheseschritte gefunden und optimiert werden. Hierfür sollten aus den Achsen zunächst unterschiedliche [3]Rotaxane synthetisiert und untersucht werden. Nach der Verriegelung mit einem azidfunktionalisierten Stopper sollte die sekundäre Bindestelle des [3]Rotaxans durch Methylierung der Triazolfunktion erhalten werden. Abschließend sollte eine Schaltung der Rotaxane mit Hilfe von Base bzw. Säure durchgeführt werden. Die Wanderung der Makrozyklen sollte mittels NMR-Spektroskopie verfolgt und untersucht werden (Abb. 2.4).

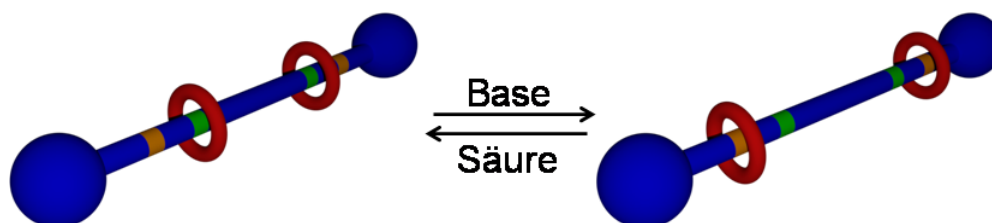


Abb. 2.4: Schematische Abbildung der gewünschten Bewegung der Makrozyklen zwischen zwei unterschiedliche Bindestellen durch Base bzw. Säure. Grün: Ammonium- bzw. Aminfunktion; Orange: Triazolium-Einheit.

Sollten die Reaktionen, die Reinigungen und die Schaltung der [3]Rotaxane gelingen, sollte aus den azidfunktionalisierten Makrozyklen und den synthetisierten alkinfunktionalisierten ammoniumhaltigen Achsen das verknotete [1]Rotaxan gebildet werden. Die Verriegelung sollte ebenfalls über eine Click-Reaktion durchgeführt werden. Für diese Reaktion ist es notwendig, dass die beteiligten funktionellen Gruppen (Azid und Alkin) räumlich nahe beieinander liegen, um eine Reaktion zu erreichen. Aus diesem Grund sollten auch unterschiedliche Achsen und Makrozyklen synthetisiert werden, da unter anderem eine optimale Ausrichtung und die Beweglichkeit des Systems nicht bekannt war. Diese Bausteine sollten abschließend zum [3]Pseudorotaxan umgesetzt und mittels "Click"-Reaktion verriegelt werden (vgl. Abb. 2.3). Die azidfunktionalisierten Makrozyklen dienen nicht nur als Komplex-

partner für die Ammoniumionen der Achse, sondern auch als Hindernis für ein Herunterrutschen des jeweils anderen Makrozyklus. Sie sollen also die Funktion der Stopper-Einheit übernehmen. Wie bereits erwähnt, ist es bei der Verriegelung zum gewünschten [1]Rotaxan (Abb. 2.5, oben rechts) erforderlich, dass die beteiligten funktionellen Gruppen (a und b' bzw. a' und b) nahe beieinander liegen. Eine Abschätzung der richtigen Geometrie ist jedoch nicht so einfach möglich, da das System eine gewisse Flexibilität aufweist. Nur durch passenden Bausteine kann das verknotete [1]Rotaxan gebildet werden. Sollten jedoch die funktionellen Gruppen a und b und a' und b' in Nachbarschaft liegen und mit einander reagieren, so kann es zu einer "Kurzschluss"-Reaktion kommen und anstelle eines verknoteten [1]Rotaxans wird ein Molekül mit zwei Schlaufen gebildet (Abb. 2.5, unten rechts). Auf Grund ihres Aussehens können solche Strukturen auch als "Handschellen"-Moleküle angesehen werden.

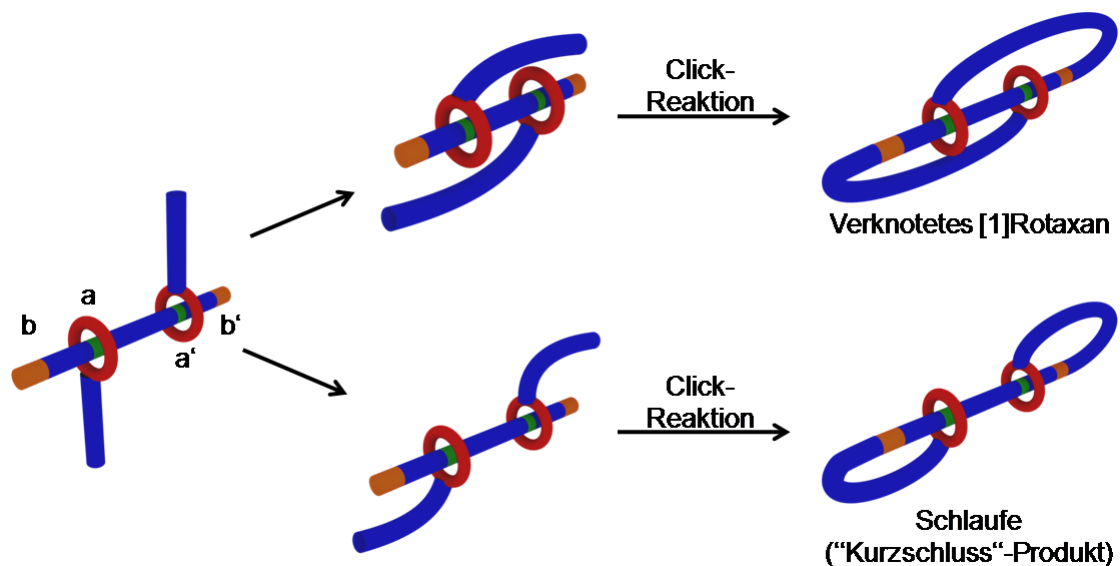


Abb. 2.5: Schematische Abbildung der beiden möglichen Reaktionswege der Azidfunktionen (a und a') und der Alkinfunktionen (b und b') zum gewünschten verknoteten [1]Rotaxan (oben) und zum nicht erwünschten Nebenprodukt (unten).

3 Synthese- bzw. Designkonzept der benötigten Bausteine

Bausteine

Da Rotaxane aus unterschiedlichen Bestandteilen (Makrozyklus, Achse und Stopper) bestehen, sollte vor Beginn der Synthesen ein geeignetes Synthesekonzept bzw. Designkonzept entwickelt werden. In diesen Überlegungen sollten sowohl die Synthetisierbarkeit als auch die unterschiedlichen funktionellen Gruppen, die benötigt werden, um die Zielverbindungen zu erhalten, betrachtet werden.

3.1 Auswahl des Makrozyklus

In der Literatur^[8] sind schon sehr viele Systeme bekannt, in denen Dibenzo-24-krone-8 (DB24C8) als Makrozyklus für Rotaxane verwendet wurde. Aus diesem Grund wurde dieser Makrozyklus in dieser Arbeit verwendet. Er ist kommerziell erhältlich bzw. einfach herzustellen und sollte für die Synthese der [3]Rotaxane verwendet werden. Für die Synthese eines [1]Rotaxans ist es jedoch notwendig, den Makrozyklus zu modifizieren. Für die Position der Substitutionsstelle (Abb. 3.1) bietet sich das aromatische System an. Aus synthetischer Sicht ist es deutlich einfacher an der 4-Position einer Benzol-Einheit zu substituieren als zwischen den Ethylenglykol-Einheiten. Aus geometrischer Sicht ist die 4-Position besser als die 3-Position. Die genaue Synthesestrategie wird im späteren Verlauf (Kapitel 4) erläutert.

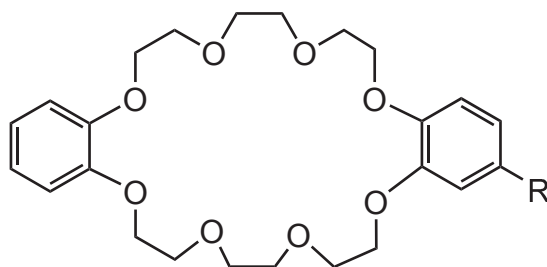


Abb. 3.1: Der Makrozyklus (DB24C8) für die Synthese der [3]Rotaxane und die Position der Modifizierung an 4-Position für das [1]Rotaxan.

3.2 Auswahl der Achse

Die Anforderungen an die Achse waren hingegen anspruchsvoller als die an den Ring. Zu einem sollte sie zwei unterschiedliche Bindestellen aufweisen und zum anderen sollte der Ring sich durch Säure bzw. Base zwischen diesen beiden Bindestellen bewegen lassen. Auch hier wurden in der Literatur^[8] eine Vielzahl von Systemen gefunden, die DB24C8

und unterschiedliche Bindestellen benutzen. So wurden Amin/Ammoniumfunktionen, *N*-Methyltriazoliumkationen, *N*-Alkylpyridiumkationen und Paraquatderivate verwendet, um schaltbare Rotaxane und Catenane aufzubauen.

Da eine Säure- bzw. Basenabhängigkeit der Assoziationskonstanten erforderlich ist, sollte eine Ammonium- bzw. Aminfunktion als primäre Bindestelle verwendet werden. In der Literatur wird eine Assoziationskonstante von 27000 M^{-1} in CDCl_3 für das Dibenzylammoniumhexafluorophosphat und Dibenzo-24-krone-8 angegeben.^[63] Als sekundäre Bindestelle sollte das permanent positiv geladene *N*-Methyltriazoliumkation fungieren. Dies ist synthetisch relativ einfach aus Triazol herzustellen, welches wiederum in einer kupferkatalysierten "Click"-Reaktion (CuAAC) aufgebaut werden kann.^[47] Diese Reaktion kann gleichzeitig auch als Verriegelungsreaktion benutzt werden, um die Kronenether auf der Achse zu fixieren. Für die Bildung eines Triazols über die CuAAC-Reaktion sind wiederum zwei funktionelle Gruppen (Alkin und Azid) vonnöten. Das Konzept der "Click"-Reaktion stammt aus dem Jahr 2001 und wurde erstmals von SHARPLESS *et al.*^[48] beschrieben. Es beschreibt Reaktionen, die selektiv sind, eine hohe Ausbeute haben und bei denen gar keine Nebenprodukte gebildet werden. Andere "Click"-Reaktionen sind beispielsweise die Diels-Alder-Reaktion und die Michael-Reaktion.^[47]

Als Letztes musste noch entschieden werden, ob die Alkine oder die Azide die Achse terminieren sollten. Da manche Azide dazu neigen, an der Luft und bei Raumtemperatur zu zerfallen, wurde entschieden, lieber zwei Alkinfunktion in die Achse einzubauen als zwei Azide. Aus synthetischer Sicht sollte die Achse symmetrisch aufgebaut sein, da dies einfacher zu realisieren ist und es auch keinen Grund gab, unsymmetrische Achsen zu synthetisieren (Kapitel 7). Des Weiteren wird dadurch die NMR-spektroskopische Auswertung der Achse und der Rotaxane vereinfacht (Abb. 3.2).

Auch über die Auswahl des Gegenions (X^-) für die Ammonium- bzw. *N*-Methyltriazoliumionen wurde zu Beginn der Synthese nachgedacht. So sind eine Vielzahl von Gegenionen bekannt. Die Literatur^[8] zeigt, dass die häufigsten verwendeten Gegenionen für MIMs Tetraphenylborat (BPh_4^-), Tetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat (BARF^-) und Hexafluorophosphat (PF_6^-) sind. All diese Gegenionen sind schwach koordinierend und besitzen eine schwache bis gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Mit allen drei Gegenionen wurde im Rahmen dieser Arbeit gearbeitet.

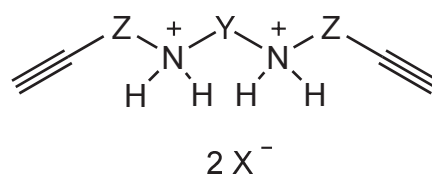


Abb. 3.2: Schema der zu synthetisierenden symmetrischen Achse mit zwei endständigen Alkinfunktionen. Die Auswahl der Einheiten Y und Z wird in Kapitel 7 diskutiert.

3.3 Auswahl des Stoppers

Da die Achse alkinterminiert ist, muss sowohl der Stopper für die Synthese der [3]Rotaxane als auch der Makrozyklus, welcher für das verknotete [1]Rotaxan benötigt wird, dementsprechend azidterminiert sein. Die Literatur^{[20], [21]} zeigt eine Vielzahl von möglichen Stoppnern für Rotaxane. In dieser Arbeit wurde ein System von LEIGH *et al.*^[64] aus dem Jahr 2006 verwendet (Abb. 3.3). Dieser Stopper besitzt alle Charakteristika, die gefordert sind. Er ist groß, relativ einfach herzustellen und azidterminiert. Prinzipiell gibt es neben der Triazolbildung auch andere Reaktionen, Stopper einzuführen. So können Stopper über die Thiol-En-Click-Reaktion^[65], über eine Harnstoffbildung^[66], über die Wittig-Reaktion^[67], über eine Alken-Metathese^[68], über die Sonogashira-Reaktion^[69] und noch über einige weitere Reaktionstypen^{[20], [21]} eingeführt werden.

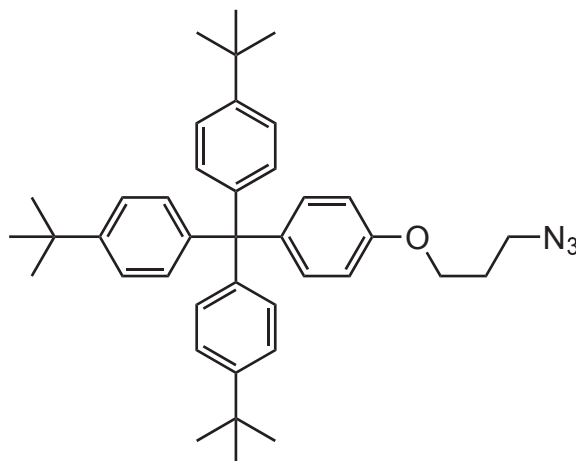


Abb. 3.3: Der herzustellende Stopper mit einer sterisch anspruchsvollen Tetraphenylmethan-Einheit (links) und einer Azidfunktion (rechts).

Da für die Synthese des [1]Rotaxans ebenfalls die "Click"-Reaktion und anschließend die Methylierung verwendet werden sollte, sollten die entsprechenden Kronenether, die für die Bildung benötigt werden, ebenfalls mit einem Azid funktionalisiert werden. Dieses sollte sich aus Stabilitätsgründen^[70] am Ende einer oder mehreren CH₂-Einheiten befinden und einen gewissen Abstand zum Zentrum des Kronenethers haben. Genauere synthetische Überlegungen werden in Kapitel 5 diskutiert.

4 Synthese der modifizierten Dibenzo-24-krone-8-Makrozyklen

Wie oben bereits beschrieben, galt es, einen modifizierten Kronenether herzustellen. Prinzipiell ist die Synthese eines Makrozyklus auf zwei Wegen vorstellbar. Der erste Weg ist eine konvergente Synthesestrategie. Dazu wurde der Makrozyklus in zwei Teile unterteilt, hier in eine linke und eine rechte Hälfte. Beide Bausteine sollten auf zwei nebeneinander laufenden, linearen Route synthetisiert werden und erst im letzten Schritt sollte die Zyklisierung, wie in Abb. 4.1 gezeigt, durchgeführt werden. Die zweite Möglichkeit ist die Synthese nach einem linear verlaufenden Syntheseweg. Dazu sollte zunächst der Makrozyklus aufgebaut werden und der Makrozyklus anschließend modifiziert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Ansätze verfolgt und im folgenden werden die durchgeführten Synthesen diskutiert.

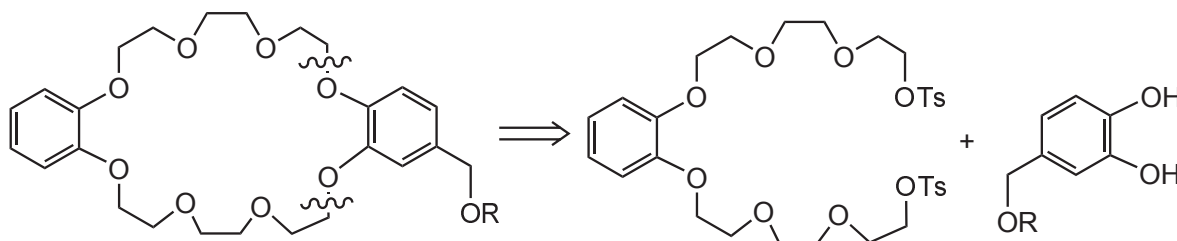


Abb. 4.1: Retrosynthetische Zerlegung des Kronenethers in eine "linke" und "rechte" Hälfte.

4.1 Konvergente Syntheseroute

Zunächst soll die Synthese des modifizierten Methylcatechols **9**, rechte Hälfte, diskutiert. Dazu wurden zwei unterschiedliche Syntheseansätze entwickelt (Abb. 4.2 und Abb. 4.3). Die Synthese des linken Bausteines wird in Kapitel 4.2.1 diskutiert.

Der erste Syntheseweg sollte zunächst über eine dreistufige Synthese ausgehend von der Säure **1** bis zum Alkohol **4** verlaufen. Diese Benzylalkoholfunktion sollte anschließend in eine gute Abgangsgruppe (OTs, OMs, Br) umgewandelt werden. Der zweite Syntheseweg sollte über eine einstufige Synthese zum Methylendiohol **11** verlaufen. Anschließend sollte ebenfalls eine gute Abgangsgruppe generiert werden. Dies sollte mit Hilfe einer radikalischen Bromierung in Benzylposition erfolgen.

Die letzten beiden Schritte sind in beiden Strategien gleich. Sie beginnen mit dem Bromid **7**. So sollte zunächst eine basische Ethersynthese mittels eines azidfunktionalisierten Phenols zur Verbindung **8** durchgeführt werden. Abschließend sollten die geschützten Hydroxyfunktionen entschützt und aus dem Diol **9** der Makrozyklus aufgebaut werden.

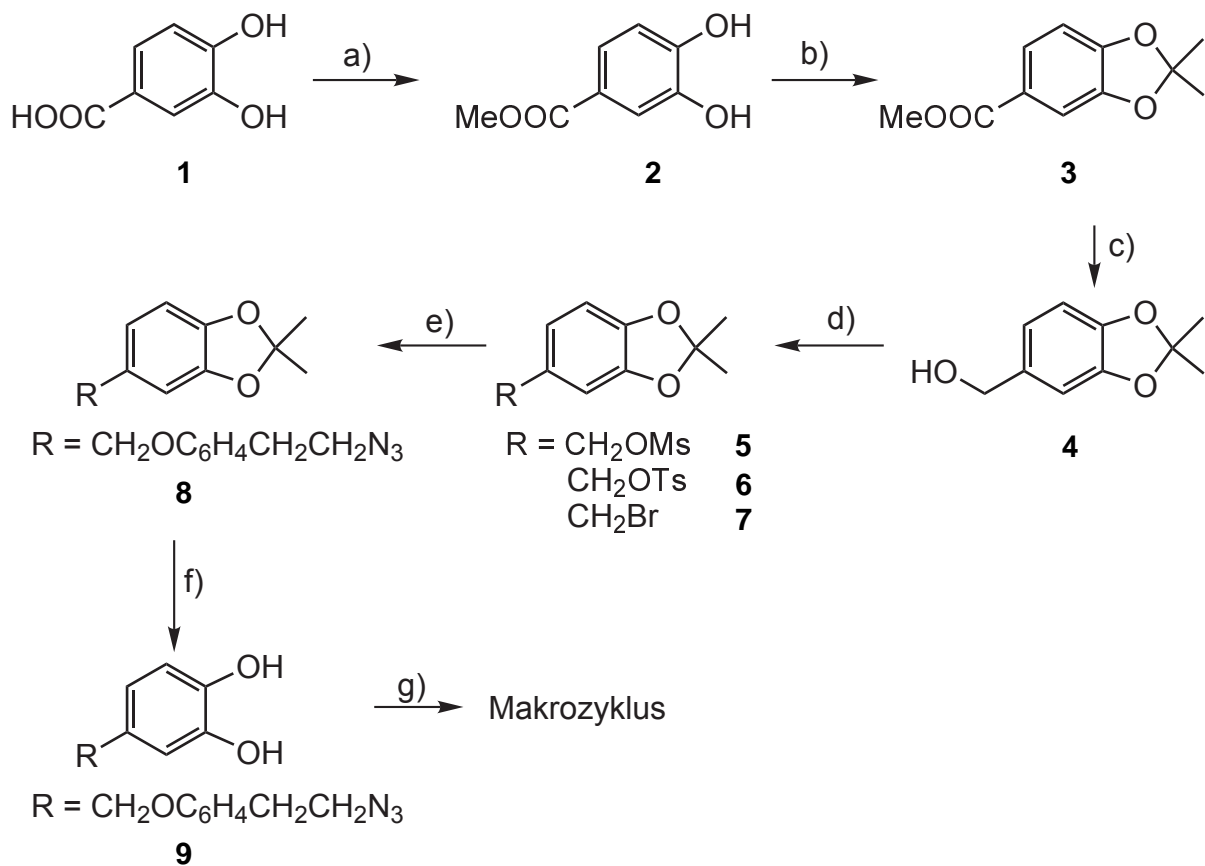


Abb. 4.2: Syntheseübersicht des ersten Syntheseweges für den Aufbau eines azidsubstituierten Catechols für den Aufbau eines Makrozyklus mittels einer konvergenten Synthese. a) Veresterung; b) Schützung; c) Reduktion; d) Generierung einer Abgangsgruppe; e) Ethersynthese; f) Entschützung; g) Makrozyklisierung.

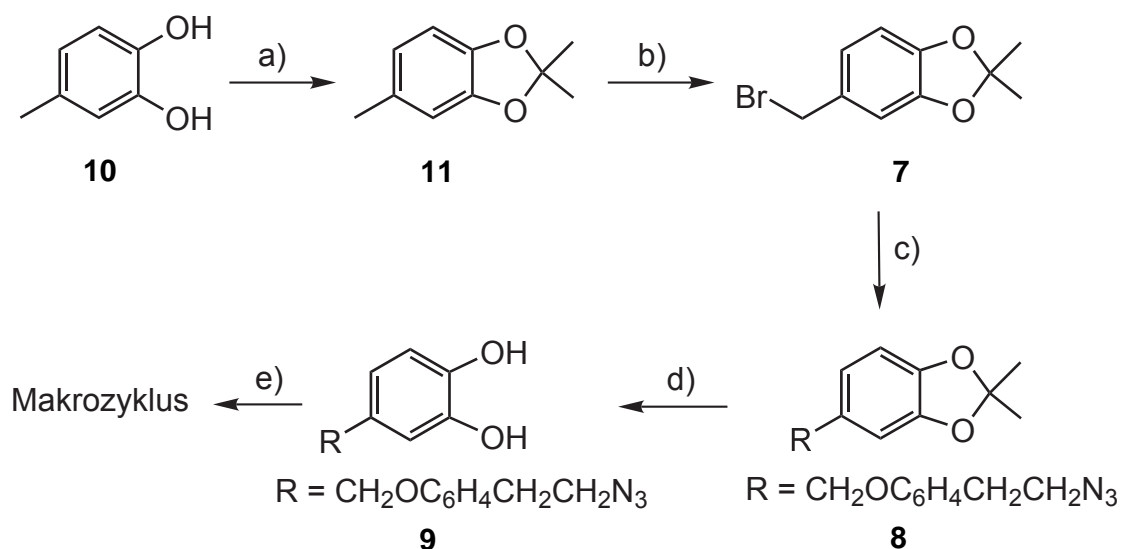


Abb. 4.3: Syntheseübersicht des zweiten Syntheseweges für den Aufbau eines azidsubstituierten Catechols für den Aufbau eines Makrozyklus mittels einer konvergenten Synthese. a) Schützung; b) radikalische Bromierung; c) Ethersynthese; d) Entschützung; e) Makrozyklisierung.

4.1.1 Schützung der beiden Hydroxyfunktionen

Begonnen wurde der zuerst genannten Weg (Abb. 4.4) mit der Veresterung der Säurefunktion. Diese erfolgte auf zwei unterschiedliche Wegen. Zunächst wurde nach einer Vorschrift von HUANG *et al.*^[71], in der Thionylchlorid in Methanol verwendet wurde, vorgegangen. Da jedoch die Aufarbeitung, welche laut der Vorschrift verwendet wurde, nicht funktionierte, wurde diese abgeändert und nach Extraktion der Ester **2** in einer Ausbeute von 61 % erhalten. Die zweite Methode wurde nach einer Vorschrift von ZHU *et al.*^[72] durchgeführt. In dieser Vorschrift wurde Schwefelsäure als katalytische Säure verwendet. Auch hier wurde die Reaktion in Methanol durchgeführt und der Ester **2** konnte in einer guten Ausbeute von 94 % erhalten werden. Durch die Veresterung wurde eine verbesserte Löslichkeit in organischen unpolaren Lösungsmitteln erreicht. Dies konnte einfach überprüft werden. Der Methylester **2** löste sich in Chloroform bzw. Dichlormethan, wohingegen die freie Säure nicht löslich war. Diese verbesserte Löslichkeit wurde benötigt, um die folgenden Synthesen durchführen zu können.

Die anschließende Acetalbildung sowie die Reduktion der Estergruppe wurden nach einer Vorschrift von TAKADA *et al.*^[73] durchgeführt. Die Schützung erfolgte mit Aceton und Phosphorpentoxid. Das Dioxol **3** konnte mit einer Ausbeute von 42 % erhalten werden. Neben der Verwendung von Aceton als Schützungsreagenz wäre auch Dimethoxypropan möglich gewesen, um evtl. die Ausbeute zu erhöhen. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt. Für die anschließende Reduktion wurde Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran unter Rückfluss verwendet. Der Benzylalkohol **4** konnte in einer quantitativen Ausbeute erhalten werden.

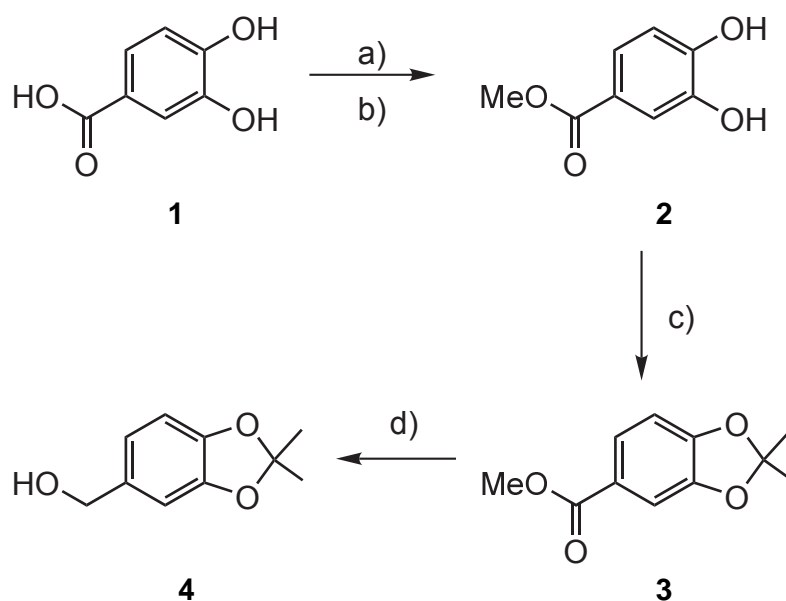


Abb. 4.4: Vierstufige Synthese zum geschützten Benzylalkohol **4**. a) SOCl_2 , MeOH, 16 h, Rückfluss, 61 %; b) H_2SO_4 , MeOH, 16 h, Rückfluss, 94 %; c) P_4O_{10} , Aceton, Toluol, 1 h, 80 °C, 42 %; d) LiAlH_4 , THF, 2 h, Rückfluss, quant.

In der zweiten Route (Abb. 4.5) wurden die beiden Hydroxidgruppen des Methylcatechols **10** ebenfalls geschützt, da eine radikalische Bromierung ansonsten nicht möglich war, weil das System zu elektronenreich wäre und es zu einer elektrophilen Aromatensubstitution käme. Zunächst wurde versucht, die Hydroxygruppen mit Aceton und *p*-Toluolsulfonsäure zu schützen. Dazu wurde nach einer Vorschrift von NAKAYAMA *et al.*^[74] vorgegangen. Die Synthese erbrachte jedoch nicht das gewünschte Acetal **11**. Im zweiten Versuch wurde, im Gegensatz zur ersten Route und zum ersten Schützungsversuch, nicht Aceton sondern Dimethoxypropan als Schutzreagenz verwendet. Die Reaktion wurde nach einer Vorschrift von BATESON *et al.*^[75] durchgeführt. Das Acetal **11** wurde in einer Ausbeute von 67 % erhalten.

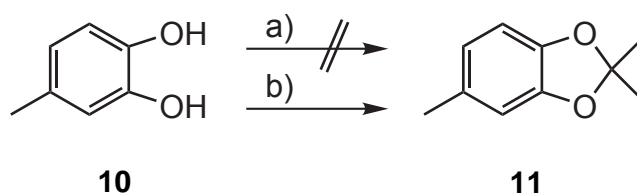


Abb. 4.5: Synthese des acetalgeschützten Methylcatechols **11**. a) Aceton, TsOH, Toluol, 16 h, 75 °C; b) P₄O₁₀, Dimethoxypropan, Toluol, 16 h, Rückfluss, 67 %.

4.1.2 Synthese der Bromidvorstufe 7

Da nun sowohl der Benzylalkohol **4** als auch das Methylderivat **11** zur Verfügung stand, konnte versucht werden, eine Abgangsgruppe einzufügen, um die anschließende Veretherung zu vereinfachen. Als gängige Abgangsgruppen werden häufig Sulfonsäureester, wie Mesylat oder Tosylat, eingesetzt. Diese lassen sich meist direkt aus dem Alkohol mit dem jeweiligen Sulfonylchloriden herstellen. Andere gute Abgangsgruppen, die häufig verwendet werden, sind die Halogenide. Dort sind Iodid gefolgt von Bromid und Chlorid die besten Abgangsgruppen für eine anschließende nukleophile Substitution (basische Ethersynthese). Diese ist nach ihrem Entdecker, Alexander W. WILLIAMSON, benannt.^[76]

Zunächst wurde versucht, aus dem Benzylalkohol **4** durch Veresterung bzw. Substitution eine Abgangsgruppe zu erzeugen (Abb. 4.6). Begonnen wurde der Versuch mit Methansulfonsäurechlorid in Dichlormethan, um das Mesylat **5** herzustellen. Jedoch konnte das Produkt nicht isoliert werden, was wahrscheinlich an der Instabilität des Produktes **5** lag. Nach chromatographischer Reinigung konnte kein Produkt isoliert werden. Im Rohprodukt konnte noch die Methylgruppe der Abgangsgruppe beobachtet werden. Dies ist entweder auf nicht umgesetztes Methansulfonsäurechlorid oder auf die Methylgruppe des gewünschten Produktes **5** zurückzuführen.

Auch der zweite Versuch, einen Sulfonsäureester, in Form eines Tosylats, herzustellen, scheiterte an der Reinigung des Rohproduktes. Da die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung,

durch den Ester, schwach ist, scheint diese sehr leicht zu brechen und das gewünschte Tosylat **6** konnte nicht aufgereinigt werden. Somit schieden die Sulfonsäureester als Abgangsgruppen aus, da diese durch Chromatographie nicht gereinigt werden konnten.

Als Drittes wurde versucht, ein Halogen als Abgangsgruppe einzufügen. Da Bromide eine bessere Abgangsgruppe sind als Chloride, wurde entschieden, den Benzylalkohol in ein Benzylbromid zu überführen. Es wurde nach einer Vorschrift von HEYDUK *et al.*^[77] vorgegangen. Als Bromierungsmittel wurde Phosphortribromid in Diethylether verwendet. Anzumerken ist, das Pyridin hinzugegeben wurde, um die entstehende Säure abzufangen, damit die Schutzgruppe (Acetal) nicht abgespalten wird. Auch musste die Zugabe des Phosphortribromids unter Eiskühlung erfolgen, da in den ersten Versuchen zunächst der Dibenzylether entstand und isoliert wurde. Dieses trat auf, da das erhaltende Bromid **7** mit dem eingesetzten Benzylalkohol **4** reagiert hat. Nach Optimierung der Reaktionsbedingungen konnte das Benzylbromid **7** nach Chromatographie in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Jedoch war das Produkt nicht lange stabil, sodass dieses sofort umgesetzt werden musste. Nach zwei bzw. drei Tagen Lagerung bei 0 °C konnte ein schwarzes Polymer beobachtet werden, welches nur schwer löslich war. So ist höchstwahrscheinlich, die Kohlenstoff-Brom gebrochen und das Benzylkation hat den Aromaten, welcher durch den +I-Effekt der Acetalschutzgruppe, sehr elektronenreich ist, elektrophil angegriffen, wodurch ein Polymer entstand. Auch das spricht für eine sehr labile Brom-Kohlenstoff-Bindung und für eine gute Abgangsgruppe.

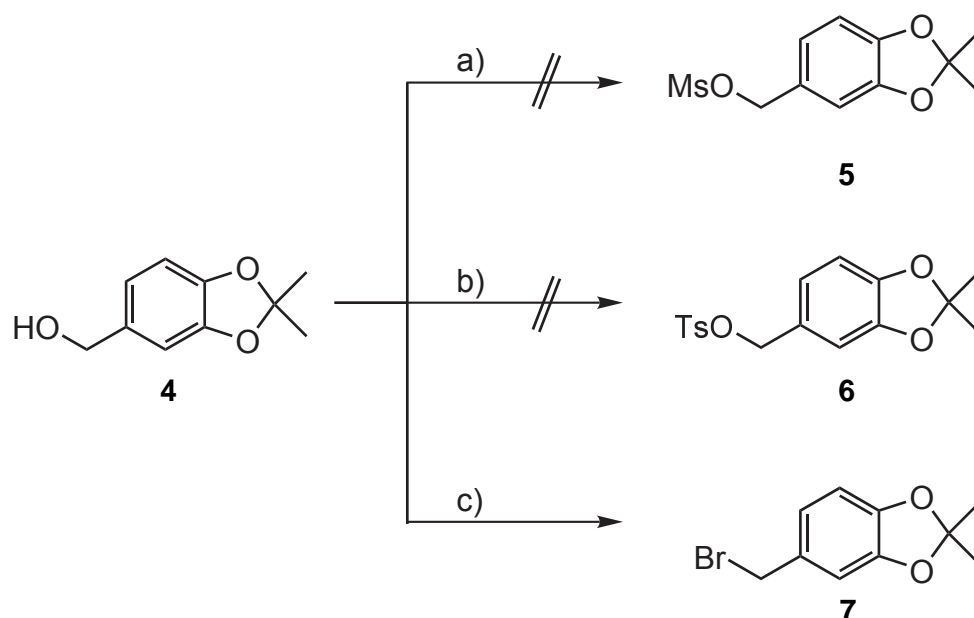


Abb. 4.6: Syntheseübersicht der drei Synthese ausgehend vom Benzylalkohol **4**. a) MsCl, Et₃N, CH₂Cl₂, 16 h, Raumtemp.; b) TsCl, NaOH, THF/H₂O, 16 h, Raumtemp.; c) PBr₃, Pyridin, Et₂O, 3 h, Raumtemp., quant.

Da vier Synthesestufen bis zum Bromid **7** durchlaufen werden mussten, wurde auch noch versucht, das Bromid, anstatt über eine nukleophile Substitution, über eine radikalische Bromierung (Abb. 4.7) herzustellen. Dazu wurde das Methylderivat **11**, welches aus vorherigen Synthesen erhalten wurde, in Tetrachlormethan gelöst und mit *N*-Bromsuccinimid (NBS) versetzt. Als Radikalstarter wurde Dibenzoylperoxid (DBPO) verwendet. Das Bromid konnte in einer Ausbeute von 67 % erhalten werden. Auf Grund der Instabilität musste auch hier eine sofortige Umsetzung zum anschließenden Ether erfolgen. Der Versuch, das Tetrachlormethan durch Chloroform zu substituieren, misslang. Es konnte keine Produktbildung beobachtet werden.

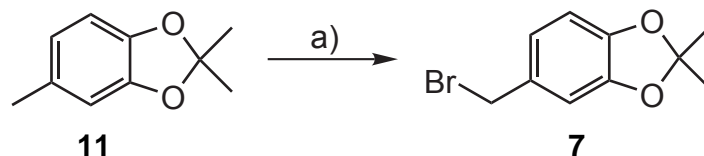


Abb. 4.7: Radikalische Bromierung der Benzylposition durch NBS. a) NBS, DBPO, CCl_4 , 18 h, Rückfluss, 67 %.

4.1.3 Verknüpfung mit einem azidfunktionalisierten Phenol

Die anschließende Verknüpfung (Abb. 4.8) mit einem azidfunktionalisierten Phenol **12** sollte unter basischen Bedingungen durchgeführt werden. Die Synthese der azidfunktionalisierten Phenole wird in Kapitel 5 besprochen. Als Base wurde Kaliumcarbonat verwendet. Um die Etherbildung zu beschleunigen, wurde Kaliumiodid hinzugegeben. Die Reaktion wurden jeweils in Acetonitril, Methanol und Aceton durchgeführt. In den beiden Erstgenannten konnte keine Produktbildung beobachtet werden. Stattdessen wurde ein gummiartiger nicht genauer bestimmbarer Rückstand erhalten. In Aceton wurde eine Ausbeute von 56 % erzielt.

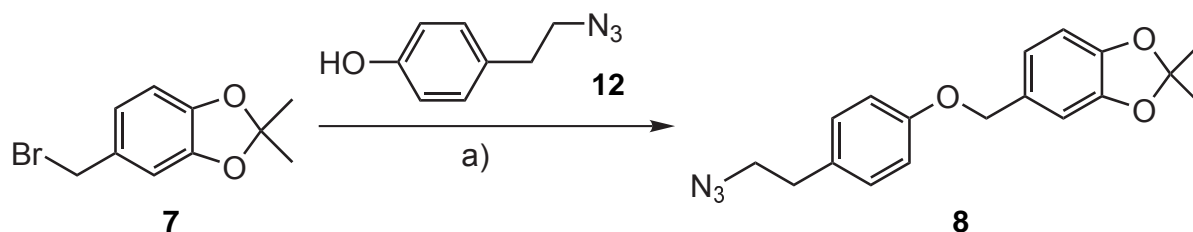


Abb. 4.8: Basische Verknüpfungsreaktion des Benzylbromids **7** mit einem azidfunktionalisierten Phenol **12**. a) K_2CO_3 , KI, Aceton, 1 d, Rückfluss, 56 %.

4.1.4 Entschützung der Acetalschutzgruppe

Die abschließende Entschützung der Acetalschutzgruppe von **8** sollte unter sauren Bedingungen verlaufen (Abb. 4.9). Dazu wurde das Acetal **8** in Tetrahydrofuran bzw. Acetonitril gelöst, mit 2 N bzw. 6 N Salzsäure versetzt und zunächst bei Raumtemperatur gerührt. Nach spektroskopischer Auswertung und nachdem das Produkt **9** nicht beobachtet werden konnte, wurde die Reaktionszeit auf 16 Stunden erhöht. Des Weiteren wurde die Reaktionstemperatur auf 50 °C erhöht. Es konnte jedoch keine Produktbildung, weder in der NMR-Spektroskopie noch in der Massenspektrometrie, beobachtet werden. Als Nächstes wurde versucht, das Acetal mittels Amberlyst[®]15 zu spalten. Dazu wurde das Edukt **8** in einer Mischung aus Methanol und Wasser gelöst und mit Amberlyst[®]15 drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Auch hier konnte das Produkt nicht beobachtet werden. Als Letztes wurde noch versucht, das Diol **9** mittels Trifluoressigsäure in Chloroform herzustellen. Leider konnte auch hier nur ein braun gummiartiger Feststoff isoliert werden, welcher nicht das Produkt war. An dieser Stelle wurde die konvergente Synthesestrategie abgebrochen, da die lineare Strategie zu diesem Zeitpunkt bessere Ergebnisse lieferte.

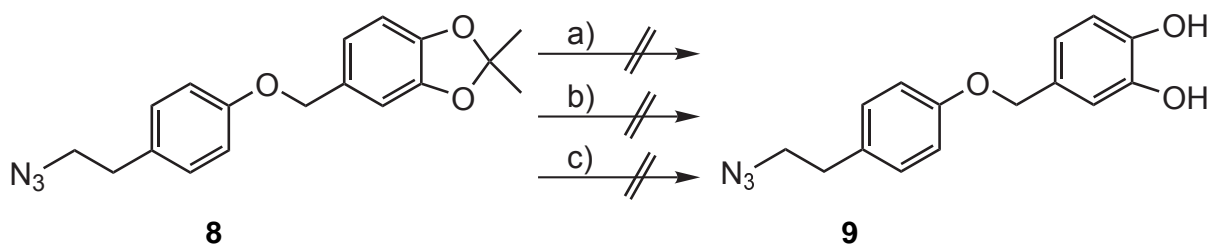


Abb. 4.9: Versuch der sauren Entschützung der Acetalschutzgruppe. a) 2 N bzw. 6 N HCl, THF bzw. MeCN, 16 h, 50 °C bzw. 16 h, Raumtemp.; b) Amberlyst[®]15, MeOH/H₂O, 3 h, Rückfluss; c) TFA, CHCl₃, 3 h, Raumtemp.

4.2 Lineare Syntheseroute

Auch in der linearen Syntheseroute wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, um einen modifizierten Dibenzo-24-krone-8-ether zu synthetisieren. Die beiden Ansätze lassen sich mit der konvergenten Synthese vergleichen, da auch hier versucht wurde, über die Zwischenstufe des Bromides zu gehen. Es sollte ebenfalls, wie bei der konvergenten Strategie, durch eine Substitution bzw. durch eine radikalische Bromierung die Abgangsgruppe generiert werden. Die durchgeführten Synthesen werden im folgenden diskutiert.

4.2.1 Synthese des Bromides 18 über den methylsubstituierten Kronenether 17

Die Synthese zum unsymmetrischen Kronenether, welcher an einem Benzolring in 4-Position durch eine Methylgruppe substituiert ist, beginnt mit drei literaturbekannt^[78] Schritten (Abb. 4.10).

Begonnen wurde die Synthesesequenz mit einer Tosylierungsreaktion einer Alkoholfunktion des Triethylglykols (**13**). Diese ist notwendig, um im anschließenden Schritt die Veretherung vereinfacht durchführen zu können. Dazu wurde eine Zweiphasen-Mischung, bestehend aus Triethylglykol, Natriumhydroxid, Tetrahydrofuran und Wasser, verwendet und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, gelöst in Tetrahydrofuran, über einen Zeitraum von drei Stunden zugegeben. Dabei wurde nur ein Äquivalent *p*-Toluolsulfonsäure hinzugegeben, um vorwiegend das monotosylierte Triethylglykol **14** zu erhalten. Das Produkt konnte in einer Ausbeute von 50 % erhalten werden. Jedoch konnte auch ein hoher Anteil des zweifach tosylierten Oligoglykols isoliert werden. Durch eine deutliche Erhöhung der Äquivalente des Triethylglykols (**13**) konnte die Ausbeute auf 91 % gesteigert werden. Das überschüssige Glykol **13** konnte mit Wasser herausgewaschen werden.

Im zweiten Schritt wurde unter basischen Bedingungen eine zweifache Veretherung der Hydroxyfunktionen von 1,2-Dihydroxybenzol zum Dialkohol **15** durchgeführt. Als Base wurde Kaliumcarbonat in Acetonitril verwendet. Um die Ausbeute zu maximieren, wurde die Reaktionsmischung 60 Stunden unter Rückfluss gerührt. Es wurde eine Ausbeute von 98 % nach Chromatographie erhalten. Es wurde in einem Verhältnis von 2 : 1, tosyliertes Glykol **14** zu 1,2-Dihydroxybenzol, und mit einem deutlichen Überschuss an Kaliumcarbonat gearbeitet.

Im dritten Schritt wurde erneut eine gute Abgangsgruppe durch eine Tosylierung generiert. Es wurden die gleichen Synthesebedingungen wie beim ersten Schritt gewählt. Das Ditosylat **16** wurde in einer Ausbeute von 90 % erhalten.

Da es für spätere Reaktionen notwendig war, dass eine gewisse Menge Kronenether vorhanden war, musste viel von den Vorstufen hergestellt werden. Die ersten drei Stufen konn-

ten in guten und reproduzierbaren Ausbeuten im Multigramm-Maßstab durchgeführt werden.

Im letzten Schritt wurde der Makrozyklus geschlossen. Hierfür wurde ebenfalls unter basischen Bedingungen eine Ethersynthese durchgeführt. Als Base wurde erneut Kaliumcarbonat verwendet. Um zu verhindern, dass sich Polymere aus den Bausteinen **16** und 1,2-Dihydroxy-4-methylbenzol bilden, wurde in hoher Verdünnung gearbeitet. Des Weiteren wurde das Ditosylat **16** verdünnt über einen Zeitraum von mehreren Stunden langsam zu der Suspension getropft. Es wurde ein farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 70 % erhalten. Um die Ausbeute noch weiter zu erhöhen, könnte das Diol auch zusammen mit dem Tosylat **16** gelöst werden und diese Mischung langsam zu der Base getropft werden. Insgesamt konnte der Makrozyklus **17** über die vierstufige Sequenz mit einer guten Ausbeute von 56 % erhalten werden.

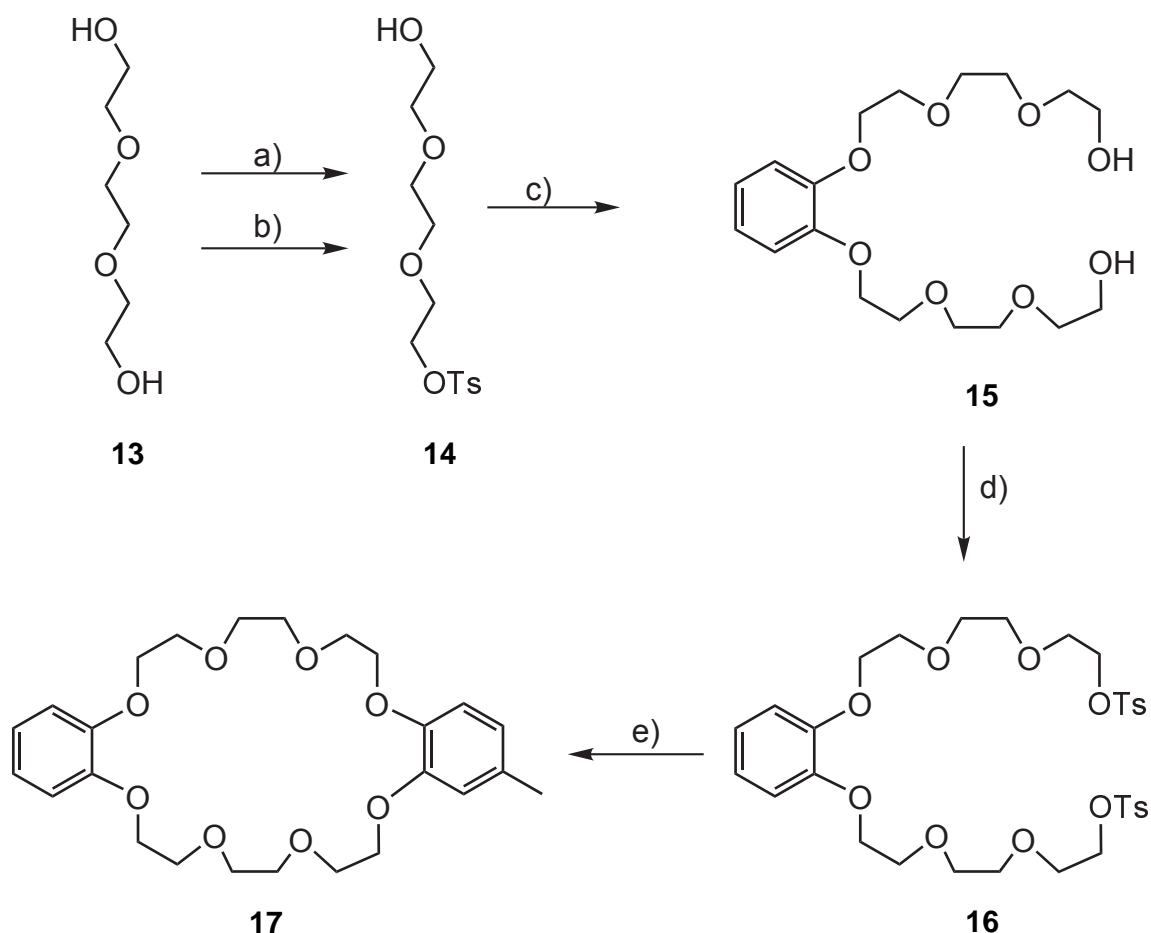


Abb. 4.10: Vierstufige Synthese zum methylsubstituierten Dibenzo[24]-krone-8-ether **17**. a) TsCl, NaOH, THF/H₂O, 3 h, 0 °C, 18 h, Raumtemp., 50 %; b) TsCl, NaOH, THF/H₂O, 3 h, 0 °C, 18 h, Raumtemp., 91 %; c) 1,2-Dihydroxybenzol, K₂CO₃, MeCN, 60 h, Rückfluss, 98 %; d) TsCl, NaOH, THF/H₂O, 3 h, 0 °C, 18 h, Raumtemp., 90 %; e) 1,2-Dihydroxy-4-methylbenzol, K₂CO₃, 60 h, MeCN, Rückfluss, 70 %.

Nachdem der Kronenether **17** erfolgreich erhalten worden war, sollte anschließend eine Abgangsgruppe an der Methylgruppe an 4-Position generiert werden. Als Abgangsgruppe sollte, wie schon bei der konvergenten Route, ein Bromid eingeführt werden. Dazu sollte, wie bereits in der konvergenten Route, eine radikalische Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid in Tetrachlormethan durchgeführt werden (Abb. 4.11). Nach der Abtrennung (Filtration) des Succinimids wurde das Produktgemisch (Edukt **17**, Produkt **18** und Reste vom NBS) an Kieselgel gereinigt werden. Dies misslang jedoch, sodass nur ein Gemisch aus Produkt **18** und Edukt **17**, sowie NBS-Resten erhalten wurde.

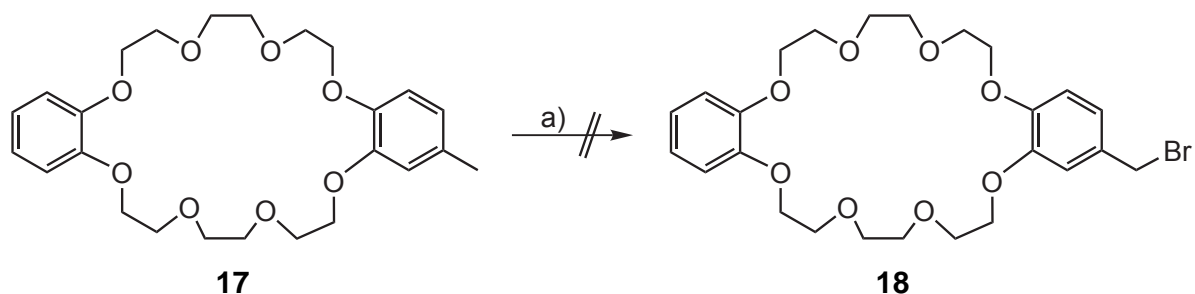


Abb. 4.11: Radikalische Bromierung des methylsubstituierten Dibenzo[24]-krone-8 mittels NBS. a) NBS, DBPO, CCl₄, 18 h, Rückfluss.

Auf Grund dieser Probleme bei der Reinigung des bromierten Kronenethers **18** wurde nach einer Möglichkeit gesucht, das Bromid auf einem anderen Weg einzuführen. Ein wichtiges Merkmal der Reaktionen sollte die einfache Reinigung der Rohprodukte sein. Im folgenden wird nun die Reaktionsroute zum Bromid **18** über den hydroxymethylsubstituierten Kronenether beschrieben.

4.2.2 Synthese des Bromids **18** über den hydroxymethylsubstituierten Kronenether **20**

Die ersten drei Synthesestufen verliefen analog zur vorherigen Route, sodass das Tosylat **16** erneut zur Zyklisierung verwendet werden konnte (Abb. 4.12). Als Dihydroxyderivat wurde 3,4-Dihydroxybenzoesäuremethylester **2**, welcher aus der konvergenten Syntheseroute entnommen werden konnte, eingesetzt. Es wurde erneut nach einer Vorschrift von *WU et al.*^[79] und *GIBSON et al.*^[80] vorgegangen. Auch hier wurde wieder in einer hohen Verdünnung gearbeitet, sowie das Tosylat **16** über mehrere Stunden hinzugegeben. Der Makrozyklus **19** wurde in einer Ausbeute von 86 % erhalten.

Die anschließende Reduktion des Esters erfolgte mittels Lithiumaluminiumhydrid in trockenem Tetrahydrofuran. Der Benzylalkohol **20** wurde in einer Ausbeute von 99 % erhalten. Das Rohprodukt konnte ohne weitere Aufreinigung weiter verwendet werden.

Abschließend sollte auch hier, wie in der konvergenten Syntheseroute, eine Substitutionsreaktion durchgeführt werden, um die Alkoholfunktion in eine Bromidfunktion umzuwandeln. Zunächst wurde versucht den Austausch mittels einer Appel-Reaktion zu erzielen. Dazu wurde der Alkohol **20**, Tetrabrommethan und Triphenylphosphin in Dichlormethan gelöst und einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel gereinigt. Leider ließ sich das eingesetzte Triphenylphosphin bzw. das entstandene Triphenylphosphinoxid nicht vollständig entfernen. Der Brommethyl-Makrozyklus **18** konnte NMR-spektroskopisch aber identifiziert werden.

Da die Chromatographie des Bromids **18** sehr schwierig zu sein schien, wurde nach einer Methode gesucht, dies zu umgehen. Durch den Einsatz von Phosphortribromid als Bromierungsmittel konnte eine quantitative Ausbeute erhalten werden, ohne das eine säulenchromatographische Reinigung durchgeführt werden musste. Anzumerken ist hierbei, dass die Zugabe des Phosphortribromids langsam und unter Eiskühlung stattfinden musste, da ansonsten sich das Dimer (vgl. Kapitel 4.1.2) ausbilden kann. Eine Lagerung des Bromids **18** erfolgte bei 0 - 4 °C, da eine Zersetzung des Produktes durch eine Farbveränderung beobachtet werden konnte. Des Weiteren wurde versucht, eine rasche Umsetzung zum Benzylether, welcher anschließend erhalten werden sollte, zu erzielen, um eine lange Lagerung zu vermeiden. Die Umsetzung zu den azidfunktionalisierten Kronenethern wird in Kapitel 6 besprochen.

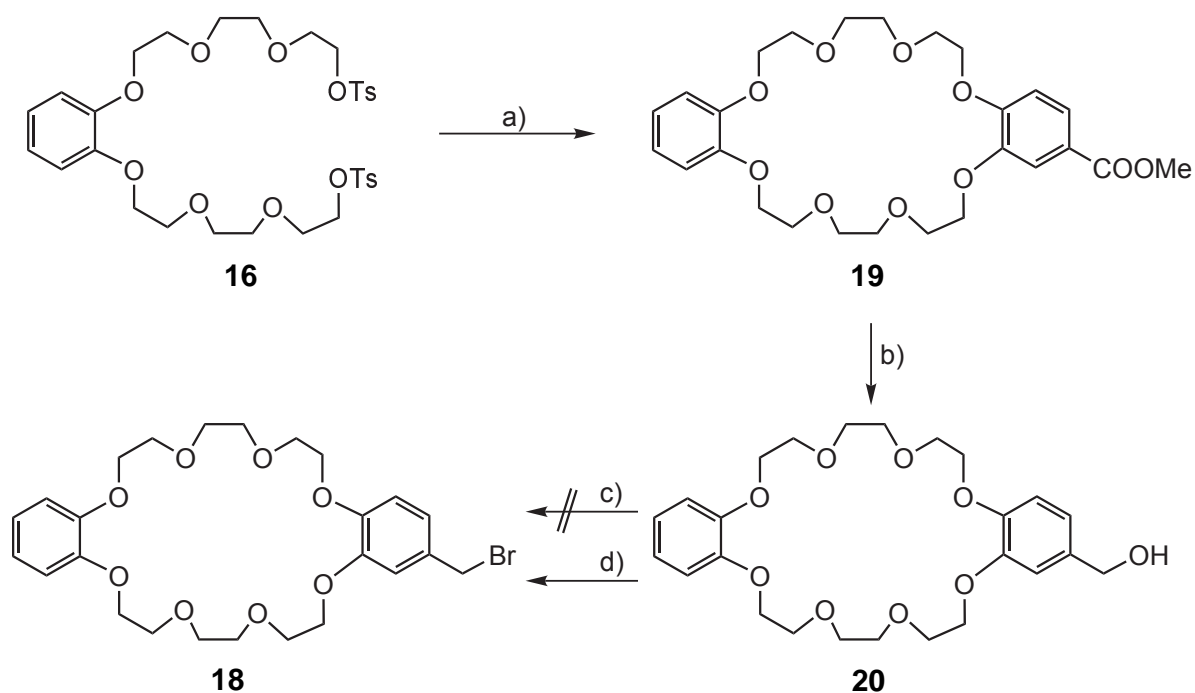


Abb. 4.12: Syntheseübersicht der Makrozyklisierung mit anschließender Reduktion und Substitution zum Bromid **18**. a) 3,4-Dihydroxybenzoesäuremethylester (**2**), K₂CO₃, MeCN, 60 h, Rückfluss, 86 %; b) LiAlH₄, THF, 2 h, Rückfluss, 99 %; c) CBr₄, PPh₃, CH₂Cl₂, 16 h, Raumtemp.; d) PBr₃, CH₂Cl₂, 2 h, Raumtemp., quant.

4.2.3 Synthese des DB24C8-Makrozyklus **21**

Da der Makrozyklus DB24C8 **21**, welcher für die Synthese der [3]Rotaxane benötigt wird, zwar kommerziell erhältlich ist, aber nicht ganz billig ist, wurde dieser ebenfalls synthetisiert (Abb. 4.13). Die Reaktionsbedingungen wurden aus der vorherigen Makrozyklisierung übernommen. Das Dihydroxybenzol wurde zusammen mit Kaliumcarbonat zunächst deprotoniert und anschließend das Tosylat **16** langsam hinzugegeben. Die Mischung wurde 48 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach Aufarbeitung und nach Chromatographie wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Ein Vergleich mit der kommerziell erhältlichen Verbindung zeigte, dass die gewünschte Reinheit noch nicht erreicht wurde. Das Rohprodukt wurde deshalb aus Ethylacetat umkristallisiert. Dabei wurde eine Ausbeute von 34 % erreicht. Die Ausbeute lag nur bei 30 %, da bei der Umkristallisation mehr Lösungsmittel als notwendig verwendet wurde. Dies wurde gemacht, da sichergestellt werden musste, dass nur der reine Kronenether **21** auskristallisiert, um entsprechend eine gute Reinheit zu erhalten. Die Ausbeute könnte durch Verwendung von weniger Ethylacetat gesteigert werden.

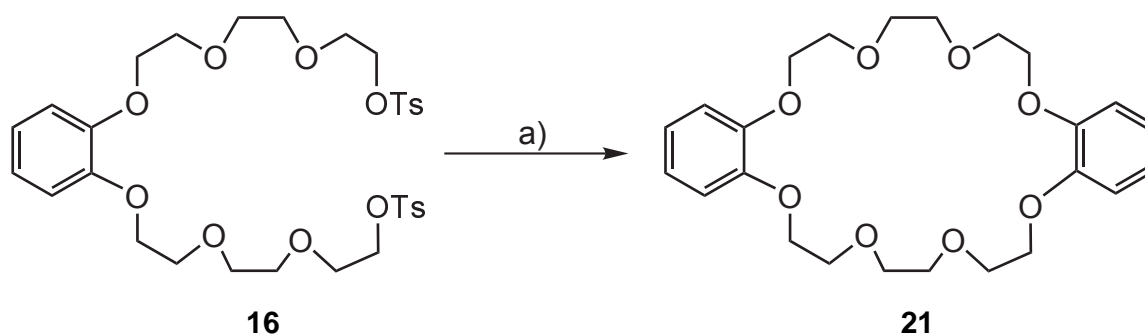


Abb. 4.13: Synthese des unfunktionalisierten DB24C8-Makrozyklus **21**. a) 1,2-Dihydroxybenzol, K_2CO_3 , MeCN, 48 h, Rückfluss, 34 %.

5 Synthese azidhaltiger Phenole

Da die Kronenether anschließend mittels einer Ethersynthese in die modifizierten azidfunktionalisierten Makrozyklen umgewandelt werden sollten (vgl. Kapitel 6), war ein weiteres Ziel dieser Arbeit, diverse azidfunktionalisierte Phenole herzustellen und zu charakterisieren. In vorangegangenen Arbeiten^[70] wurde ein Azid synthetisiert, welches sich direkt am Aromaten befand (Abb. 5.1, links). Dieses war jedoch nur in Lösung stabil, sodass es sich nicht so leicht handhaben ließ. Auf Grundlage dieser Beobachtung wurde nach Aziden gesucht, die nicht nur in Lösung stabil sind oder unter inerter Atmosphäre gelagert werden müssen. Die Literatur^[81] zeigt, dass Alkylazide stabiler als Arylazide sind. Deswegen wurden Azide ausgewählt, die sich am Ende einer oder mehrerer CH₂-Einheiten befinden (Abb. 5.1, rechts). Durch die Variation der Anzahl an Methyleneinheiten sollte es möglich gemacht werden Phenole verschiedener Länge herzustellen. Dies ist notwendig, da nicht genau bekannt war, wie lang diese Einheit sein muss, um schlussendlich das [1]Rotaxan herstellen zu können. Die in diesem Abschnitt besprochenen Azide haben gemeinsam, dass sie sich am Ende einer Alkylkette befinden. Aus synthetischer Sicht gesehen lassen sich die Azide in den meisten Fällen durch eine Substitutionsreaktion aus den entsprechenden Alkylhalogeniden und einer Azidquelle, in diesem Fall Natriumazid, herstellen. Im Folgenden werden nun die Synthesen der Alkylazide diskutiert.

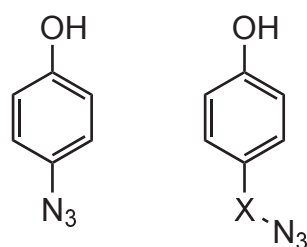


Abb. 5.1: Instabiles Arylazid (links) und eine allgemeine Struktur der herzustellenden Azide (rechts). X ist dabei in den meisten Fällen eine reine Alkylkette.

5.1 4-(2-Azidoethyl)phenol (12)

Das erste Azid, welches ausgewählt wurde, besitzt eine Ethylengruppe zwischen dem Aromaten und der Azidfunktion und sollte laut Literatur^[81] auch außerhalb der Lösung stabil vorliegen. Es wurde nach einer Vorschrift von ROSARIO-AMORIN *et al.*^[81] vorgegangen. Die Syntheseübersicht ist in Abb. 5.2 gezeigt.

Ausgehend vom Alkohol **22** wurde zunächst durch eine Substitutionsreaktion mit Trimethylsilylchlorid und Natriumiodid in Acetonitril das Iodid eingeführt. Dies gelang nach wässriger Aufarbeitung mit einer quantitativen Ausbeute. Eine weitere Reinigung war in diesem Fall nicht notwendig.

Im zweiten Schritt wurde, in einer erneuten Substitutionsreaktion, das Azid **12** mit Hilfe von Natriumazid in Dimethylformamid als farbloses Öl in einer Ausbeute von 85 % erhalten. Dieses Azid war im Vergleich zu dem aromatischen Azid aus vorherigen Arbeiten^[70] auch ohne Lösungsmittel stabil.

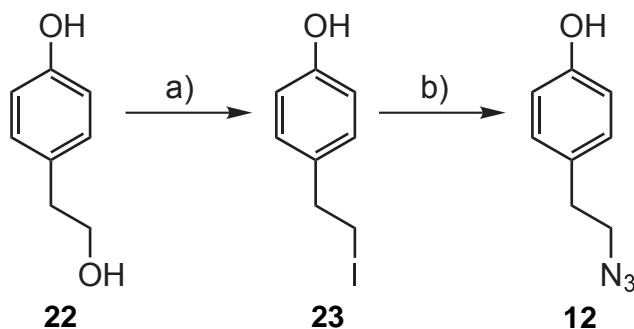


Abb. 5.2: Zweistufige Synthese des Azides **12** über die Iodvorstufe **23**. a) NaI, Me₃SiCl, MeCN, 24 h, 70 °C, quant.; b) NaN₃, DMF, 12 h, Raumtemp., 85 %.

5.2 Azidbausteine mit zwei Aromaten

Um die Länge und die Flexibilität der Azid-Einheiten zu verändern, wurden drei weitere azidfunktionalisierte Phenole **24**, **25** und **26** synthetisiert. Gemeinsam haben die drei Verbindungen, dass sie zwei Aromaten besitzen. Durch diese beiden Aromaten sind die Einheiten starrer und nicht so flexibel wie reine Oligomethylen-Einheiten. Auch sind die Verbindungen **24**, **25** und **26** länger als das vorherige Azid **12**. Diese drei Azide sind in Abb. 5.3 gezeigt und wurden erstmal von Vanessa Nowatschin^[82] im Rahmen ihrer Bachelorarbeit synthetisiert. Das Grundgerüst der linken Verbindung **24** wurde mit Hilfe einer nukleophilen Aromatensubstitution aufgebaut. Das Grundgerüst der mittleren Verbindung **25** wurde durch eine Suzuki-Kreuzkupplung erzeugt. Das Grundgerüst des rechten Moleküls **26** konnte kommerziell erhalten werden.

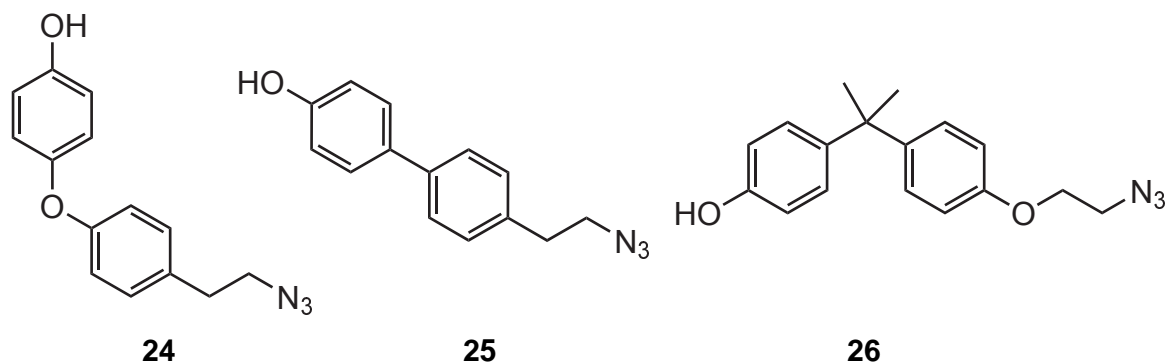


Abb. 5.3: Übersicht der drei Azide **24**, **25** und **26**, die im Rahmen der Bachelorarbeit von Vanessa Nowatschin^[82] synthetisiert wurden.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Azid **26** mit der Bisphenol A-Einheit erneut synthetisiert, da sich gezeigt hat, dass die Synthese der anderen beiden Azide **24** und **25** mit synthetischen Problemen behaftet war. So verliefen die Reaktionen nicht immer zuverlässig und die Ansatzgrößen waren bei einigen Reaktionen auch limitiert. Jedoch konnten diese beiden Azide in geringen Mengen erhalten werden.^[82]

5.2.1 Azid auf Basis von Bisphenol A (27)

Begonnen wurde die zweistufige Synthese des Azides **26** (Abb. 5.4) mit einer einfachen Veretherung von Bisphenol A (**27**). Dazu wurden Bisphenol A (**27**) und Kaliumhydroxid in einem Gemisch von Ethanol und Wasser gelöst und mit 1,2-Dibromethan versetzt. Es wurde darauf geachtet, dass die Reaktanten in einem Verhältnis von 1 : 1 : 1 eingesetzt wurden. Dies sollte dazu führen, dass möglichst viel von dem einfach anstelle des zweifach veretherten Produkt gebildet wird. Dennoch konnte das Nebenprodukt beobachtet und isoliert werden. Das Alkylbromid **28** wurde in einer Ausbeute von 18 % erhalten.

Im Gegensatz zu der vorherigen Substitution sollte diesmal Bromid als Abgangsgruppe dienen. Da ein Alkylbromid etwas weniger reaktiv ist als ein Iodid, wurde die Reaktion bei 80 °C durchgeführt. Natriumazid wurde erneut als Azidquelle verwendet. Auch als Lösungsmittel wurde erneut Dimethylformamid genutzt. Das Azid wurde nach chromatographischer Reinigung in einer Ausbeute von 91 % erhalten. Ein Upscaling der Reaktion war ebenfalls möglich. Somit waren zu diesem Zeitpunkt zwei azidfunktionalisierte Bausteine **12** und **26** in zunächst ausreichender Menge erhalten.

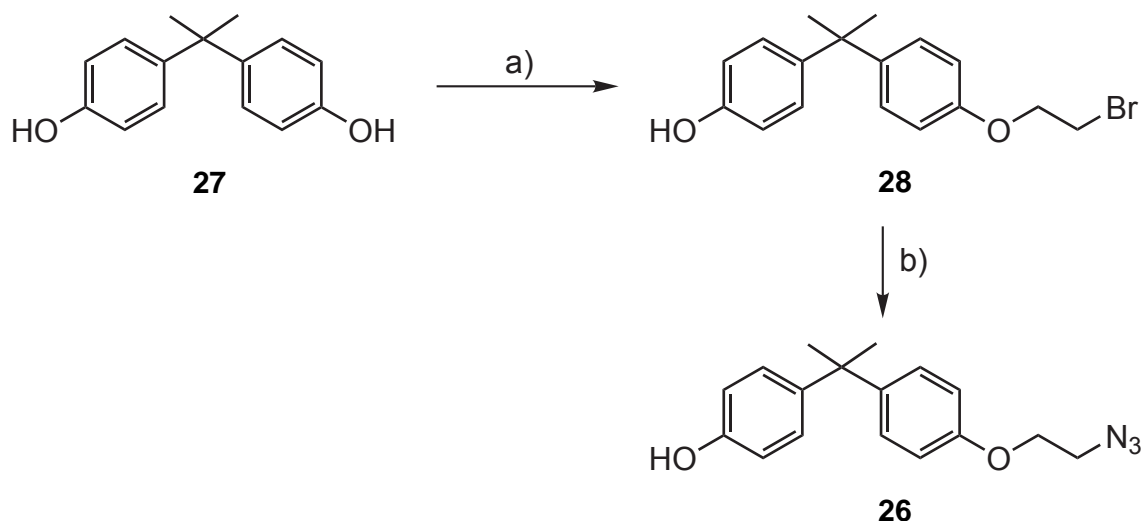


Abb. 5.4: Zweistufige Synthese des Azides **26** ausgehend von Bisphenol A (**27**). a) 1,2-Dibromethan, KOH, EtOH/H₂O, 16 h, Rückfluss, 18 %; b) NaN₃, DMF, 18 h, 80 °C, 91 %.

5.3 Synthese von verlängerten Azidbausteinen auf Basis eines Hydrochinonderivates

Um die Flexibilität der Alkylenkette, an der sich das Azid befindet, zu erhöhen, sollte die Länge der Alkylenkette variiert werden. Da es jedoch nicht möglich war, kommerziell längere Alkohole zu kaufen, um die Substitutionsroute, wie beim ersten Azid **12**, durchlaufen zu können, wurde nach einer alternativen Route gesucht. Am erfolgversprechendsten sah die Route, den Azidbaustein auf Basis eines Hydrochinonderivates aufzubauen, aus. In diesem Abschnitt werden die zwei Syntheserouten (Abb. 5.5), die in Rahmen dieser Arbeit durchgeführt wurden, diskutiert.

Die erste Route (Abb. 5.5, links) startet beim Hydrochinon (**29**) und sollte nach zwei Stufen zum Azid führen. Dazu sollte zunächst Hydrochinon (**29**) einfach, mittels einer Ethersynthese mit einem Dibromid, alkyliert werden und anschließend das Bromid durch ein Azid substituiert werden. Die andere Route (Abb. 5.5, rechts) ist dreistufig und sollte mit dem benzylgeschützten Derivat 4-Benzyloxyphenol (**30**) starten. Zunächst sollte ebenfalls durch eine Ethersynthese alkyliert werden und anschließend das Bromid substituiert bzw. der Benzylether reductiv abgespalten werden. In Anbetracht der Materialkosten und der Stufenanzahl sollte zunächst mit Hydrochinon (**29**) als Startmaterial gearbeitet werden. Ein Teil der Synthesen wurden von Tobias Paschelke und Sven Schultzke im Rahmen ihres Fortgeschritten-Praktika erstmals durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Synthesebedingungen optimiert und dadurch die Ausbeuten erhöht.

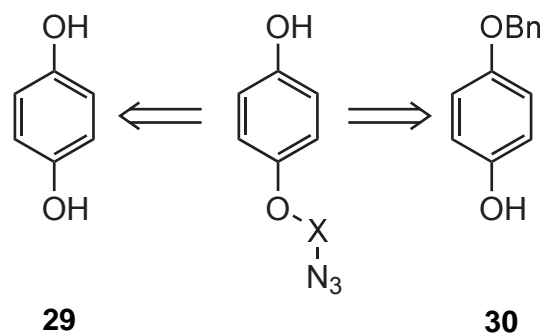


Abb. 5.5: Retrosynthetische Zerlegung des azidhaltigen Hydrochinonderivates (Mitte) zu den zwei käuflich Ausgangsverbindungen.

5.3.1 Syntheseroute ausgehend von Hydrochinon (29)

Für die einfache Alkylierung bzw. Veretherung von Hydrochinon (**29**) wurde nach einer Vorschrift von LIM *et al.*^[83] vorgegangen (Abb. 5.6). Dazu wurde Hydrochinon (**29**) unter Stickstoffatmosphäre in Methanol gelöst und mit Kaliumhydroxid versetzt. Anschließend wurden jeweils die Dihalogenalkane 1,2-Dibromethan, 1,4-Dibrombutan und 1,6-Dibromhexan im Überschuss hinzugegeben und die Lösung 20 Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Rohprodukt analysiert und es zeigte sich, dass sowohl die gewünschten Produkte als auch die zweifach verethereten Produkte sowie noch unreactiertes Edukt erhalten wurde. Um das Gemisch von einander zu trennen, wurde zunächst versucht, die Ansätze aus einem Gemisch aus Toluol und *n*-Pentan (1 : 5) umzukristallisieren. Dies erbrachte jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Nach säulenchromatographischer Trennung konnte ein Gemisch aus dem einfach und dem zweifach verethereten Produkt erhalten werden. Das Edukt **29** wurde in allen Fällen abgetrennt.

Obwohl keine reinen Produkte erhalten werden konnte, wurde gehofft, dass die Azide besser zu trennen wären, sodass die Gemische mit Natriumazid in Dimethylsulfoxid umgesetzt wurden. Es wurde erneut nach LIM *et al.*^[83] vorgegangen. Nach wässriger Aufarbeitung und anschließenden säulenchromatographischer Reinigung wurde in allen Fällen jedoch erneut Gemische aus den jeweiligen gewünschten Aziden **34**, **35**, **36** und den zweifach substituierten Nebenprodukten erhalten. Da kein Erfolg bei der Reinigung erzielt werden konnte und die zweite Route zu diesem Zeitpunkt bessere Ergebnisse lieferte, wurde die erste Syntheseroute an dieser Stelle abgebrochen.

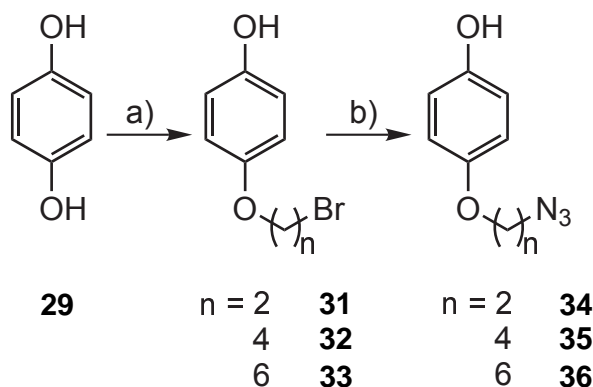


Abb. 5.6: Syntheseübersicht der zweistufigen Synthesen der drei verlängerten Azide **34**, **35**, **36**, ausgehend von Hydrochinon **29**. a) 1,2-Dibromethan/1,4-Dibrombutan/1,6-Dibromhexan, KOH, MeOH, 18 h, Rückfluss; b) NaN₃, DMSO, 18 h, Raumtemp.

5.3.2 Syntheseroute ausgehend vom benzylgeschützten Derivat

Die zweite Route beginnt ähnlich wie die erste Route. So wurde zunächst das 4-(Benzyloxy)phenol (**30**) verethert (Abb. 5.7). Dazu wurden die Bedingungen aus dem Patent von DAVIDSON *et al.*^[84] verwendet. Unter Stickstoffatmosphäre wurden Kaliumcarbonat und 4-(Benzyloxy)phenol (**30**) in Acetonitril suspendiert und jeweils zusammen mit einem Überschuss (3 Äquivalente) der Dibromide (1,2-Dibromethan, 1,4-Dibrombutan, 1,6-Dibromhexan, 1,8-Dibromoctan) einen Tag unter Rückfluss gerührt. Nach Aufarbeitung wurde der Rückstand mit Natriumhydroxid-Lösung mehrfach gewaschen, um unreaktiertes Phenol **30** heraus zu waschen. Abschließend wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Die Ausbeuten lagen dabei zwischen 14 %, bei Verbindung **37**, und 75 % bei Verbindung **40**. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf drei Tage brachte keine Verbesserungen. Des Weiteren ist kein Muster bei den Ausbeuten zu erkennen, denn die Ausbeuten schwankten, nicht nur zwischen den Reaktionen, sondern auch innerhalb derselben Reaktionen, sehr stark. Gründe hierfür konnten nicht gefunden werden.

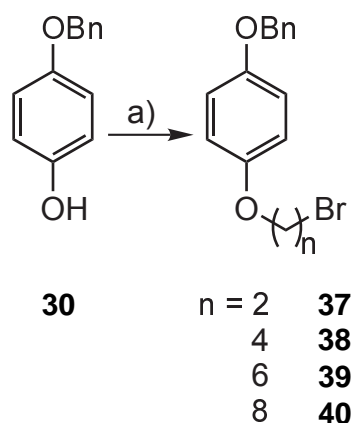


Abb. 5.7: Syntheseübersicht der Veretherung von 4-(Benzyloxy)phenol (**30**) mit vier verschiedenen Dibromiden. a) 1,2-Dibromethan/1,4-Dibrombutan/1,6-Dibromhexan/1,8-Dibromoctan, K_2CO_3 , MeCN, 20 h, Rückfluss, 14 % (**37**), 46 % (**38**), 36 % (**39**), 75 % (**40**).

Für die nächsten zwei folgenden Schritte (Substitution und Entschützung) gibt es zwei verschiedene Reaktionsreihenfolgen. So kann erst die Substitution zum Azid und anschließend die Entschützung stattfinden oder umgekehrt. Zunächst sollte in einer nukleophilen Substitution das Bromid durch Azid ausgetauscht werden. Dies sollte erneut in Dimethylformamid und mit Natriumazid erfolgen. Anschließend sollte die Schutzgruppe reaktiv entfernt werden. Diese Synthese wurde mit der Verbindung **39** mit dem Hexamethylenrest durchgeführt, da diese Verbindung zuerst erhalten wurde (Abb. 5.8).

Die Substitution gelang mit einer Ausbeute von 82 %. Die anschließende Reduktion mit Palladium auf Aktivkohle und Wasserstoff in Chloroform erbrachte jedoch nicht das Phenol **36**. Ferner wurde nur das Edukt **41** zurückerhalten. Auch durch eine Erhöhung der Katalysa-

tormenge, Reaktionszeit und Temperatur auf 50 °C konnte das Phenol **36** nicht beobachtet werden. Auch eine Veränderung des Lösungsmittels auf Tetrahydrofuran brachte nicht das Phenol **36**. Eine Erklärung konnte bisher nicht gefunden werden.

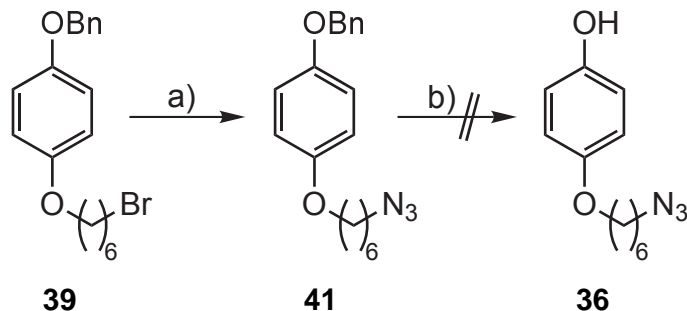


Abb. 5.8: Syntheseübersicht der nukleophilen Substitution und der reduktiven Entschützung. a) NaN_3 , DMF, 16 h, 80 °C, 85 %; b) Pd/C, H_2 , CHCl_3 , 18 h, Raumtemp.

Da diese Reihenfolge der Schritte nicht das erwünschte Produkt brachte, wurde die Reaktionsreihenfolge umgedreht. Die reduktive Entschützung sollte vor der nukleophilen Substitution durchgeführt werden. Da reduktive Entschützungen häufig in Methanol durchgeführt werden, sollten diese zunächst auch in Methanol durchgeführt werden, da die Edukte jedoch nicht in Methanol löslich waren, wurde Chloroform verwendet. Im Folgenden werden die vier jeweils zweistufigen Synthesen diskutiert.

Die Reduktion des Benzylethers **37** sollte nach einer Vorschrift von EDWARDS *et al.*^[85] durchgeführt werden (Abb. 5.9). Das Ethylbromid **37** wurde in Chloroform gelöst, mit Palladium auf Aktivkohle versetzt und 18 Stunden unter Wasserstoffatmosphäre stark gerührt. Das Phenol **31** wurde in einer Ausbeute von 94 % erhalten. Ein großer Vorteil dieser Reaktion war, dass die Suspension nur über Celite[®] filtriert werden musste und das Produkt ohne weitere Reinigung erhalten werden konnte. Die darauf folgende Substitution sollte wie bereits bei den Aziden **12** und **26** in Dimethylformamid durchgeführt werden. Da das Produkt zwar NMR-spektroskopisch beobachtet wurde, jedoch nicht sauber isoliert werden konnte, wurde anschließend die Reaktionsbedingungen geändert und nach einer Vorschrift von BEER *et al.*^[86] vorgegangen. Das Phenol **31** wurde in Dimethylsulfoxid gelöst und mit Natriumazid versetzt. Die Lösung wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach chromatographischer Reinigung wurde das Azid **34** in einer Ausbeute von 93 % erhalten. Die chromatographische Reinigung war notwendig, um das zurückgebliebene Dimethylsulfoxid zu entfernen, da dieses nicht vollständig bei der wässrigen Aufarbeitung entfernt werden konnte.

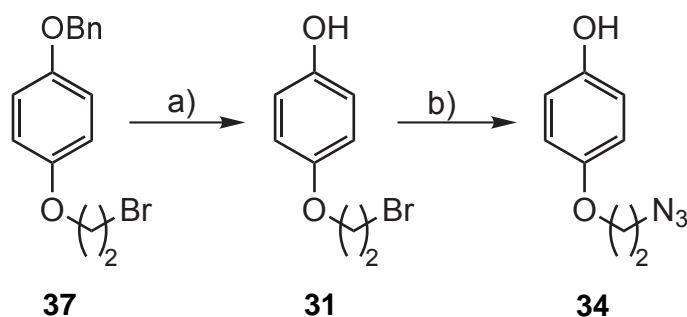


Abb. 5.9: Zweistufige Synthese des Azids **34**. a) Pd/C, H₂, CHCl₃, 18 h, Raumtemp., 94 %; b) NaN₃, DMSO, 18 h, Raumtemp., 93 %.

Da der Syntheseweg zu funktionieren schien, wurden für die anderen drei Azide **35**, **36** und **43** analoge Synthesebedingungen gewählt (Abb. 5.10, Abb. 5.11, Abb. 5.12). Für das Butylbromid **38** erfolgte die Entschützung der Benzylschutzgruppe mit einer Ausbeute von 98 %. Auch hier war eine weitere Reinigung nicht notwendig. Die anschließende Substitution gelang mit 69 %. Damit lag die Ausbeute unter der des Ethylenderivates **34**, bei dem eine Ausbeute von 93 % erzielt wurde.

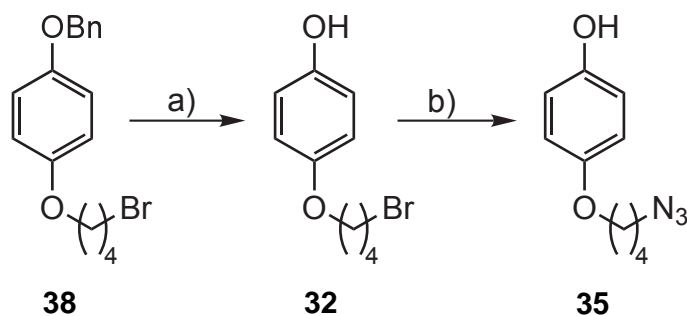


Abb. 5.10: Zweistufige Synthese des Azids **35**. a) Pd/C, H₂, CHCl₃, 16 h, Raumtemp., 98 %; b) NaN₃, DMSO, 18 h, Raumtemp., 69 %.

Bei dem Hexamethylenderivat erfolgte sowohl die Entschützung als auch die Substitution mit einer Ausbeute von 65 %. Eine Erhöhung der Ausbeute durch Verlängerung beider Reaktionszeiten konnte nicht beobachtet werden.

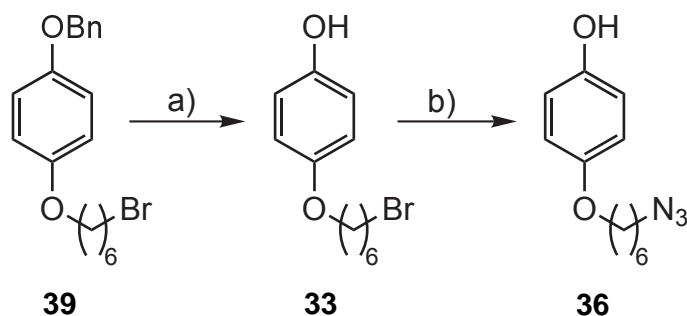


Abb. 5.11: Zweistufige Synthese des Azids **36**. a) Pd/C, H₂, CHCl₃, 16 h, Raumtemp., 65 %; b) NaN₃, DMSO, 18 h, Raumtemp., 65 %.

Bei den Octamethylenderivat hingegen konnte bei der Entschützung eine quantitative Umsetzung erzielt werden. Die Substitution erfolgte mit einer Ausbeute von 90 %. Insgesamt konnten bei diesen drei der vier Syntheserouten sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Einzig bei dem Hexamethylenderivaten lagen die Ausbeuten im 60 %-Bereich.

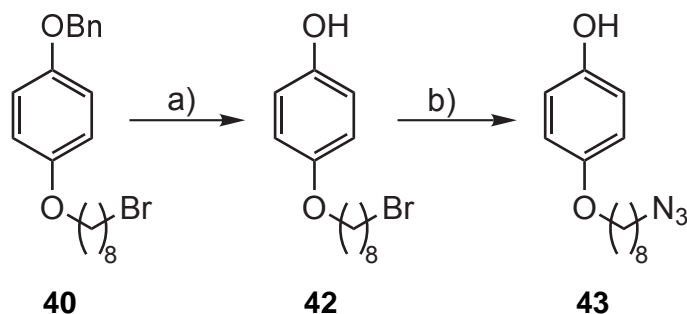


Abb. 5.12: Zweistufige Synthese des Azids **43**. a) Pd/C, H₂, CHCl₃, 16 h, Raumtemp., quant.; b) NaN₃, DMSO, 18 h, Raumtemp., 90 %.

Um die Beweglichkeit der Alkylkette zu variieren, wurde noch ein weiteres Azid **49** synthetisiert. Die Azidfunktion sollte sich am Ende einer Triethylenglykol-Kette befinden. Damit ist die Länge der Verbindung **49** ähnlich zu der vorherigen Octamethylenverbindung **43**. Die Syntheseroute soll im Folgenden diskutiert werden.

Um eine Verbindung zwischen der Oligoglykol-Einheit und dem Hydrochinonderivat zu erreichen, wurden zwei verschiedene Triethylenglykol-Bausteine verwendet. Zum Einem wurde das monotosylierte Triethylenglykol **14**, welches schon bei der Synthese der Kronenether hergestellt wurde (Kapitel 4), verwendet und zum anderen wurde das kommerziell erhältliche monochlorierte Triethylenglykol **44** verwendet. Insgesamt wurden drei verschiedene literaturbekannte Bedingungen gewählt (Abb. 5.13).

Für die erste Reaktion wurde eine Vorschrift von WAINWRIGHT *et al.*^[87] verwendet. Dazu wurde 4-(Benzyloxy)phenol (**30**) zusammen mit Kaliumcarbonat als Base in Dimethylformamid vorgelegt und für zwei Stunden unter Rückfluss gerührt, um das Phenol zu deprotonieren. Anschließend wurde das monotosylierte Oligoglykol **14** hinzugegeben. Das Produkt **45** wurde in einer Ausbeute von 61 % erhalten.

Für die zweite und die dritte Reaktion wurde das monochlorierte Oligoglykol **44** verwendet. Dieses wurde, nachdem das Phenol **30** mit der Base Kaliumcarbonat umgesetzt wurde, hinzugegeben. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Es wurde eine Vorschrift von STODDART *et al.*^[88] verwendet. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 94 %, welche NMR-spektroskopisch bestimmt wurde, erhalten. Jedoch konnten in der NMR-spektroskopischen Untersuchung noch Reste vom eingesetzten Oligoglykol beobachtet werden. Eine Trennung mittels Chromatographie war nicht möglich.

Die dritten Reaktionsbedingungen stammen aus einem Patent von GUO *et al.*^[89] und ähneln der zweiten Reaktion. Jedoch wurde als Lösungsmittel Ethanol und als Base Kali-

umhydroxid verwendet. Das Produkt wurde in einer Ausbeute von 78 %, welche ebenfalls über die NMR-Spektroskopie bestimmt wurde, erhalten. Leider konnte auch hier noch das eingesetzte Oligoglykol beobachtet und nicht abgetrennt werden.

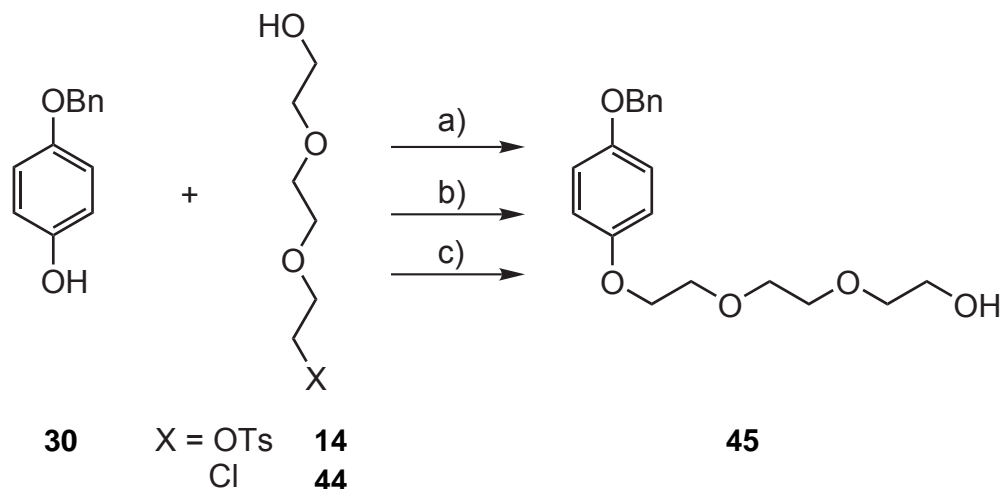


Abb. 5.13: Synthese des substituierten Hydrochinonderivates **45**. a) **14**, K_2CO_3 , DMF, 90°C , 24 h, 61 %; b) K_2CO_3 , **44**, MeCN, 24 h, Rückfluss, 94 %; c) KOH, **44**, EtOH, 16 h, Rückfluss, 78 %.

Da die Synthese des Alkohols **45** erfolgreich verlief, sollte im nächsten Schritt die Alkoholfunktion tosyliert werden, um eine geeignete Abgangsgruppe für das Azid zu generieren (Abb. 5.14). Dazu wurde erneut eine Vorschrift von STODDART *et al.*^[88] verwendet. Das Tosylat wurde mit einer Ausbeute von 86 % erhalten.

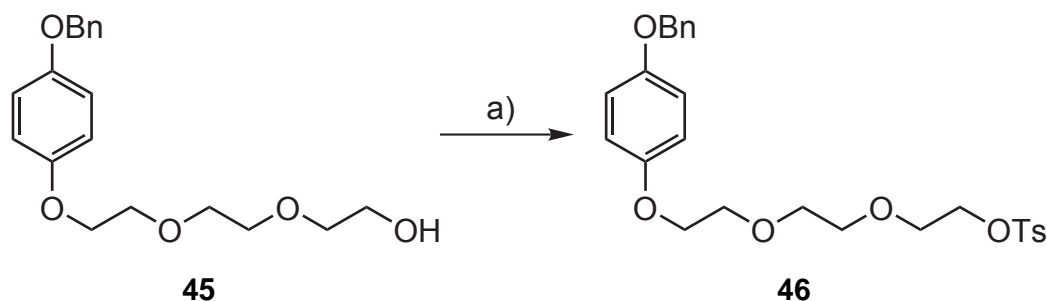


Abb. 5.14: Synthese einer guten Abgangsgruppe durch Tosylierung der Alkoholfunktion. a) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, Et_3N , DMAP, CH_2Cl_2 , 24 h, Raumtemp., 86 %.

Anschließend sollte das Tosylat **46** zum Azid **49** umgesetzt werden. Auch hier sind wieder prinzipiell zwei Wege möglich. Die beiden Wege orientieren sich dabei an den Wegen, die im vorherigen Abschnitt bereits durchgeführt wurden. So ist erst eine Substitution mit anschließender Entschützung oder erst eine Entschützung mit anschließender Substitution möglich (Abb. 5.15).

Im ersten Weg sollte das Tosylat **46** zum Azid **47** umgesetzt werden und anschließend die Benzylschutzgruppe reaktiv entfernt werden. Das Azid wurde in einer Ausbeute von 84 % erhalten. Dabei wurde erneut Natriumazid in Dimethylformamid verwendet. Die anschlie-

Bende reduktive Entschützung sollte wieder mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle erfolgen. Jedoch konnte ebenfalls, wie bei der anderen vorherigen Syntheseroute, welche das Azid bereits beinhaltet, keine Umsetzung beobachtet werden. Auch hier konnten keine Gründe gefunden werden.

Bei der alternativen Route sollten die gleichen Reaktionsschritte nur in anderer Reihenfolge durchlaufen werden. Zunächst wurde die Benzylschutzgruppe reaktiv abgespalten. Dies erfolgte nach einer Vorschrift von LIU *et al.*^[90] und das Phenol **48** wurde in einer Ausbeute von 97 % erhalten. Die Substitution erfolgte erneut mit Natriumazid in Dimethylformamid. Nach chromatographischer Reinigung konnte das Azid **49** in einer Ausbeute von 84 % erhalten werden.

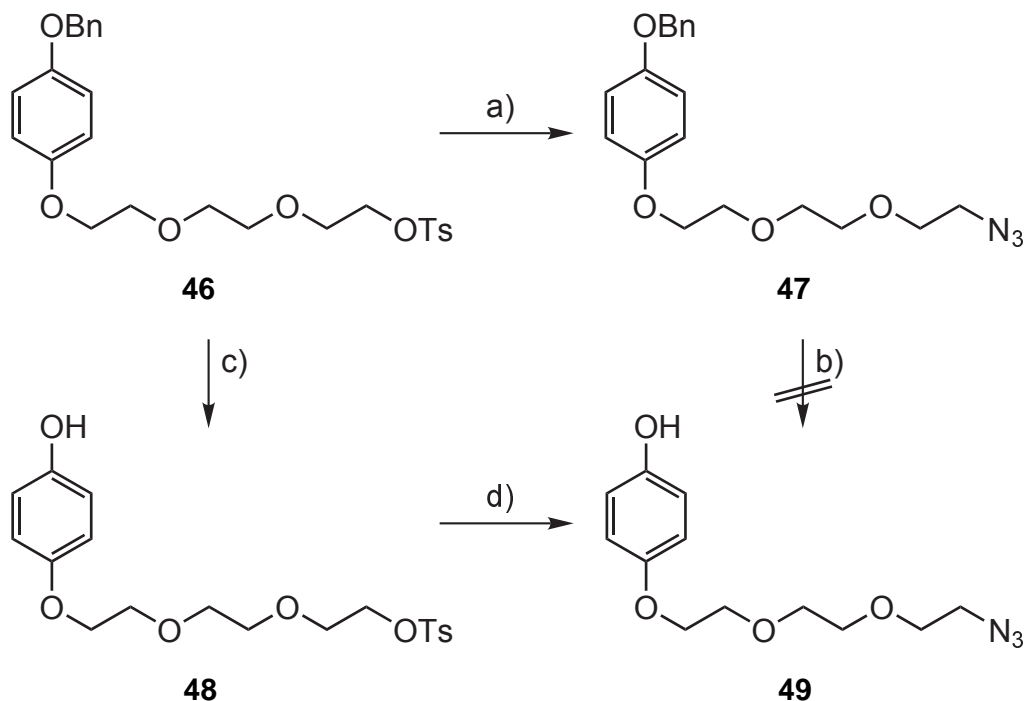


Abb. 5.15: Zweistufige Synthese des Azides **49** über zwei Routen. a) NaN_3 , DMF, 12 h, 50°C , 84 %; b) Pd/C, H_2 , CHCl_3 , 16 h, Raumtemp.; c) Pd/C, H_2 , CHCl_3 , 16 h, Raumtemp., 97 %; d) NaN_3 , DMF, 2 d, 70°C , 84 %.

6 Synthese der azidfunktionalisierten Makrozyklen

Da es galt, modifizierte Kronenether zu synthetisieren, sollten die azidfunktionalisierten Phenole zusammen mit Kronenetherbaustein **18** (Abb. 6.1) verknüpft werden. Dies sollte mittels einer basischen Ethersynthese durchgeführt werden. Die Synthesen werden im Folgenden diskutiert.

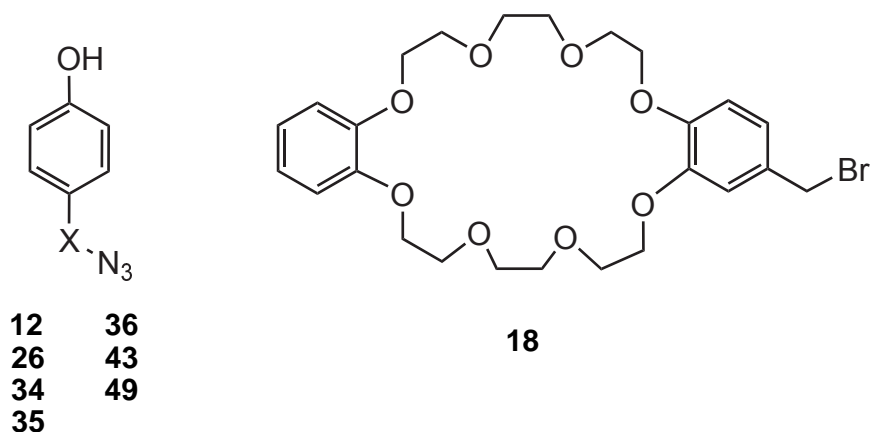


Abb. 6.1: Übersicht der verwendeten Azidbausteine **12**, **26**, **34**, **35**, **36**, **43**, **49** und der Kronenetherbaustein **18** für die anschließenden Ethersynthesen.

6.1 Makrozyklus 50

Als Erstes wurde versucht, das Phenol **12** mit dem Kronenether **18** zu verknüpfen (Abb. 6.2). Dazu wurde zunächst das Phenol **12** mit Kaliumcarbonat zwei Stunden unter Rückfluss gerührt und anschließend das Bromid **18** und Kaliumiodid hinzugegeben und die Suspension weitere 16 Stunden gerührt. Nach chromatographischer Reinigung wurde der Makrozyklus **50** in einer 31%igen Ausbeute erhalten. Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 36 Stunden brachte keine verbesserte Ausbeute.

Um eine höhere Ausbeute zu erzielen, wurde Kaliumcarbonat durch Cäsiumcarbonat ersetzt. Dieses besitzt eine vergleichbare Basenstärke wie Kaliumcarbonat. Des Weiteren lösen sich häufig die Cäsiumsalze besser in organischen Lösungsmitteln. Auch ist das entstehende Ionenpaar nicht sehr eng miteinander verbunden, wodurch ein besserer Angriff des Phenolates erfolgt. Der azidfunktionalisierte Makrozyklus **50** wurde in einer Ausbeute von 64 % erhalten und somit konnte die Ausbeute erhöht werden.

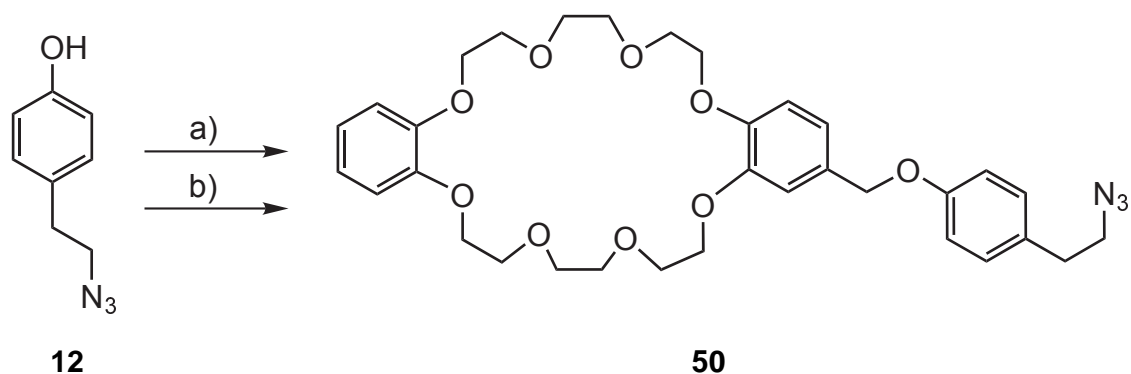


Abb. 6.2: Veretherung von 4-(2-Azidoethyl)phenol (**12**). a) DB24C8CH₂Br **18**, K₂CO₃, KI, Aceton, 18 h, 31 %; b) DB24C8CH₂Br **18**, Cs₂CO₃, KI, Aceton, 16 h, Rückfluss, 64 %.

6.2 Makrozyklus 51

Auf Grund der Beobachtung in der vorherigen Reaktion, dass Cäsiumcarbonat eine bessere Ausbeute lieferte als Kaliumcarbonat, wurde für die weiteren Verknüpfungen Cäsiumcarbonat als Base verwendet. Das Phenol **26** wurde unter den gleichen Bedingungen umgesetzt wie in der Reaktion von **12**. Der Makrozyklus **51** wurde als farbloses Öl in einer Ausbeute von 67 % erhalten.

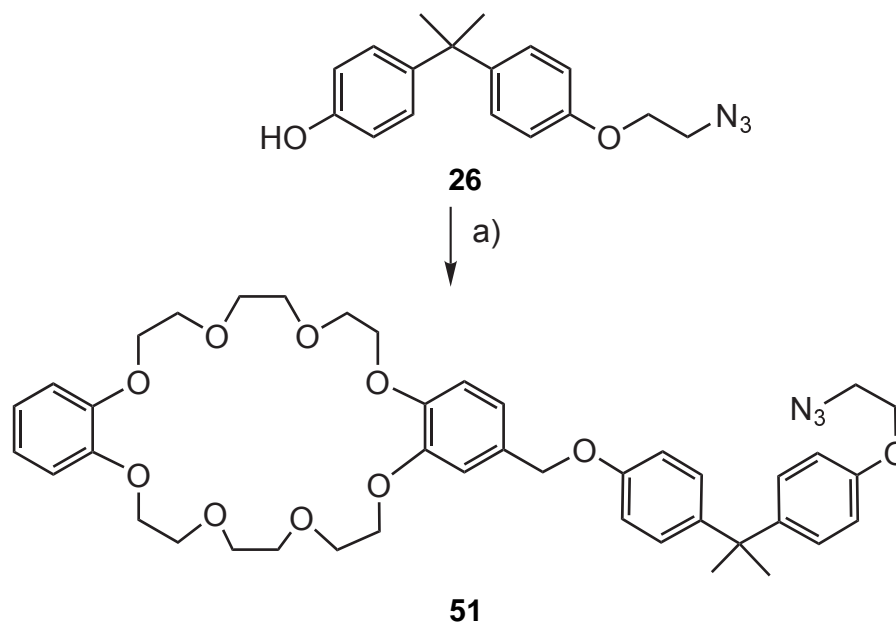


Abb. 6.3: Verknüpfung von **26** zum Makrozyklus **51** über einer Veretherung. a) DB24C8CH₂Br **18**, Cs₂CO₃, KI, Aceton, 16 h, Rückfluss, 67 %.

6.3 Makrozyklen **52** und **53**

Zwei weitere Makrozyklen (Abb. 6.4) wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Vanessa Nowatschin^[82] synthetisiert. Dazu wurden die Azide **24** und **25** (Kapitel 5.2) verwendet. Während der Synthese dieser beiden Makrozyklen kam es zu synthetischen Problemen, wodurch nur sehr wenig sauberer Makrozyklus erhalten wurde. Da eine Reproduzierung nicht möglich war, wurde im Rahmen dieser Arbeit auf diese beiden Makrozyklen und die weiterführenden Reaktionen verzichtet. Dennoch soll kurz erwähnt werden, dass der Makrozyklus **52** in einer Ausbeute von 47 % erhalten wurde. Der andere Makrozyklus **53** wurde nicht rein erhalten und konnte nur NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht werden.^[82]

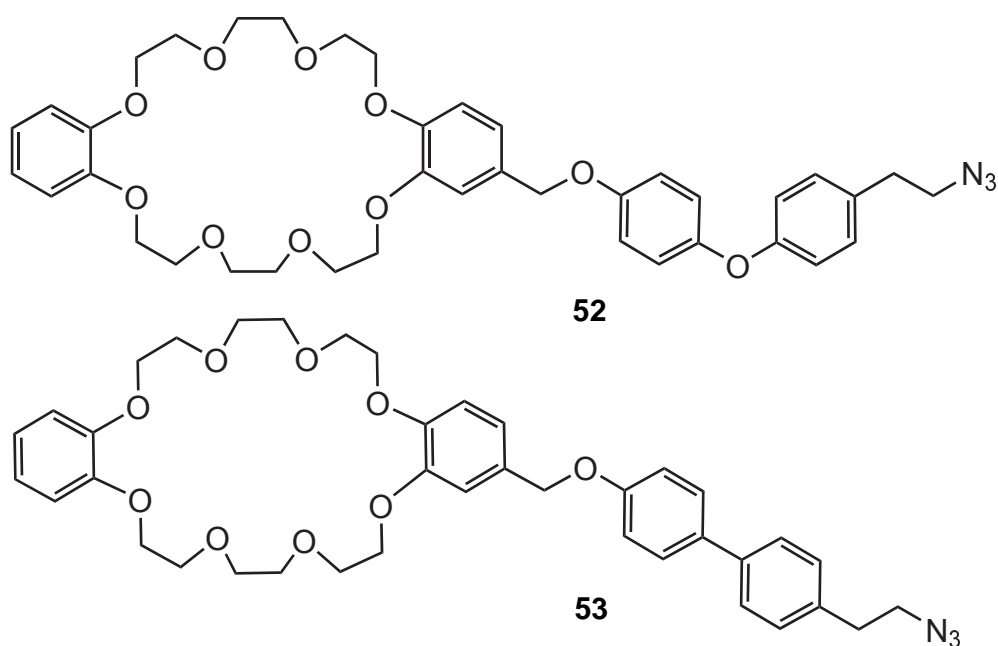


Abb. 6.4: Die beiden von Vanessa Nowatschin^[82] hergestellten Makrozyklen **52** und **53**.

6.4 Makrozyklen **54** - **57**

Die analogen Azide **34**, **35**, **36** und **43** wurden ebenfalls in Aceton gelöst und mit dem Bromid **18** verknüpft (Abb. 6.5). Die Ausbeuten variierten jedoch stark. So lag bei dem Ethanderivat **54** die Ausbeute nach dem Umkristallisieren bei 57 %. Bei dem Butanderivat **55** hingegen lag die Ausbeute bei nur 34 %. Bei dem Hexamethylderivat **56** lag die Ausbeute wiederum bei 75 %. Für das Octamethylderivat **57** konnte nur eine Ausbeute von 26 % erzielt werden. Anzumerken ist, dass bei allen vier Reaktionen eine zweifache Reinigung durchgeführt werden musste, um die Kronenether in kristalliner Form zu erhalten. Zunächst wurde mit einem Gemisch aus Dichlormethan und Acetonitril chromatographiert und anschließend aus einer Mischung von *n*-Hexan und Chloroform umkristallisiert.

Alle vier Reaktionen wurden mehrfach wiederholt, die Ausbeuten schwankten untereinander und innerhalb dergleichen Reaktion stark. Gründe dafür konnten nicht gefunden werden, da dieselbe Base und dasselbe Kaliumiodid verwendet wurden. Einzig die Acetonchargen wurden zwischen zeitig erneuert und frisch über Molsieb getrocknet und das Bromid **18** wurde für jede Reaktion frisch hergestellt, da eine lange Lagerung nicht möglich war.

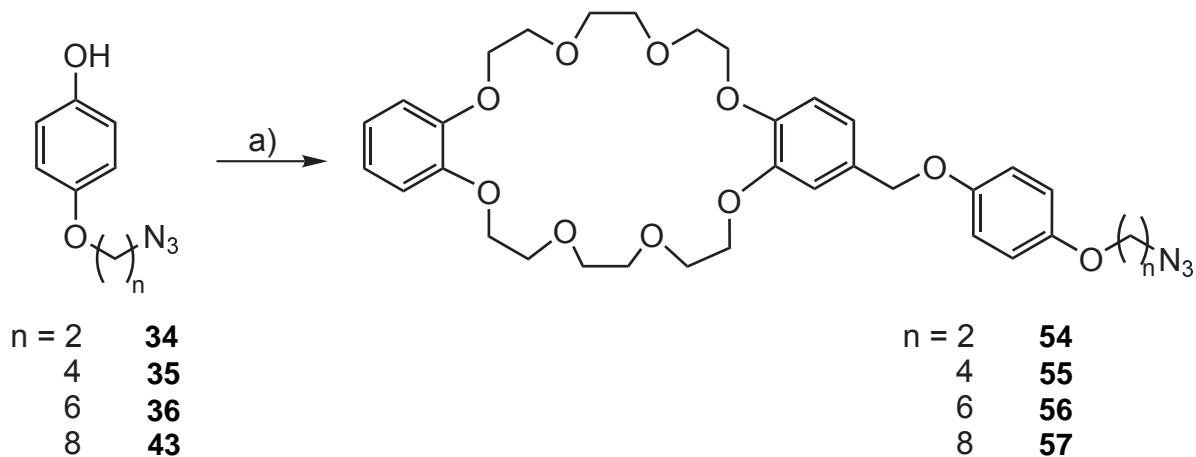


Abb. 6.5: Synthese der vier analogen Makrozyklen **54** - **57**. a) DB24C8CH₂Br **18**, Cs₂CO₃, KI, Aceton, 16 h, Rückfluss, 57 % (**54**), 34 % (**55**), 75 % (**56**), 26 % (**57**).

6.5 Makrozyklus 58

Neben dem Makrozyklus mit den acht Methylen-Einheiten wurde noch ein weiterer Makrozyklus synthetisiert. Dieser besitzt genau so viele Atome wie der Makrozyklus mit der Octamethylenkette, jedoch anstelle einer reinen Oligomethylenkette besteht die Kette aus einem Triethylenglykolderivat. Es wurden die bewährten Reaktionsbedingungen gewählt. Der Makrozyklus wurde nach dem Umkristallisieren in einer Ausbeute von nur 37 % erhalten (Abb. 6.6).

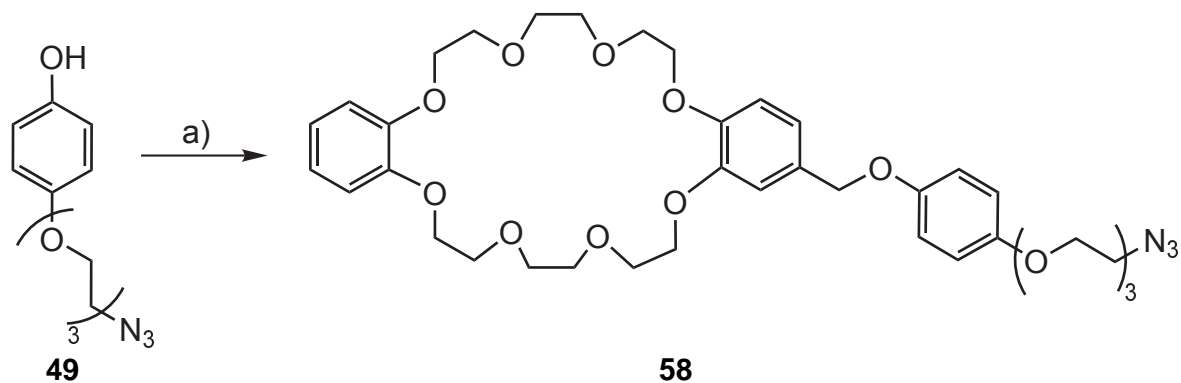


Abb. 6.6: Synthese des Makrozyklus mit einer azidfunktionalisierter Triethylglykolkette. a) DB24C8CH₂Br, **18**, Cs₂CO₃, KI, Aceton, 16 h, Rückfluss, 37 %.

7 Synthese der ammoniumhaltigen alkinterminierten Achsen

Für die Achsen wurde vor Synthesebeginn ebenfalls ein geeignetes Synthesekonzept entwickelt. Auch hier war es vorstellbar, wie bei den Kronenethern, eine lineare bzw. konvergente Synthesestrategie zu verfolgen. Da das Ziel war, zwei sekundäre Amin- bzw. Ammoniumfunktionen zu erhalten, bot sich die reduktive Aminierung als Synthese an. Dazu wird zunächst aus einem Aldehyd und einem primären Amin das Imin gebildet und anschließend unter reduktiven Bedingungen das sekundäre Amin erzeugt. Da für diese Reaktion zwei Bausteine notwendig sind, bot sich die konvergente Strategie an, sodass der innere und äußere Teil separat von einander synthetisiert werden konnten.

Aus vorherigen Arbeiten^[70] ist bekannt, dass eine Achse, welche auf Ethylenglykol-Einheiten basiert, eine gute Wasserlöslichkeit und eine schlechte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweist. Aus diesem Grund sollten verschiedene Achsen entwickelt und synthetisiert werden, welche eine höhere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln besitzen. Dafür sollte der innere Baustein einen hohen organischen Anteil aufweisen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei verschiedene Generationen von Achsen entwickelt und synthetisiert. Im Folgenden werden zunächst die einzelnen Synthesen der Achsen, anschließend die Umsetzung mit dem DB24C8-Makrozyklus **21** zu den Pseudorotaxanen diskutiert und diese abschließend spektroskopisch ausgewertet.

7.1 Achsen der ersten Generation

Die Achsen der ersten Generation (Abb. 7.1) sollten ausgehend von den kommerziell erhältlichen Diaminen (1,8-Diaminooctan und 1,10-Diaminodecan) aufgebaut werden. Da die sekundären Amine über eine reduktive Aminierung erzeugt werden sollten, mussten als Partner alkinsubstituierte Aldehyde synthetisiert werden. Als Aldehyde eignen sich z. B. die 3- bzw. 4-Hydroxybenzaldehyde. Diese sind kommerziell erhältlich und relativ günstig. Des Weiteren sind die kommerziell erhältlichen 3- bzw. 5-Brompropine gängige Reagenzien, um Alkine mittels Ethersynthese einzuführen. Diese Reaktionen verlaufen häufig über eine Ethersynthese mit einer Phenol-Einheit und sind im Fall von 3- bzw. 4-Hydroxybenzaldehyd literaturbekannt. Ein weiterer Vorteil der 3- bzw. 4-Position der Hydroxyfunktion ist, dass dadurch der Winkel, in der sich die Endgruppe (Alkin) befindet, zum Aromaten unterschiedlich ist.

Als letzter Schritt musste noch über die Reihenfolge der einzelnen Syntheseschritte entschieden werden. Da die reduktive Aminierung in der Regel hohe Ausbeuten zeigt und auch sehr zuverlässig bei zwei- bzw. dreifacher Reaktion abläuft, sollte diese Reaktion als zweiter Reaktionsschritt durchgeführt werden. Die Hydroxybenzaldehyde sollten somit vorher mit

dem Alkin funktionalisiert werden. Nach der reduktiven Aminierung sollte die Protonierung mit anschließendem Ionentausch stattfinden. Abschließend sollte eine Umsetzung mit dem Makrozyklus DB24C8 **21** zu den Pseudorotaxanen und eine spektroskopische Untersuchung dieser stattfinden. Die konvergente Strategie und die Synthesen werden im Folgenden diskutiert. Die Achsen der ersten Generation (*m*- und *p*-substituiert) wurden erstmals von Dennis Stöter im Rahmen seiner Bachelorarbeit synthetisiert und charakterisiert.^[91] Nach Optimierungen wurden die - in dieser Arbeit angegeben - Ausbeuten erzielt.

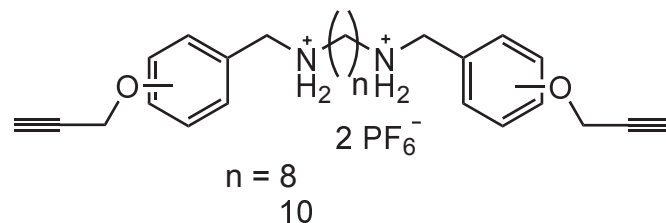


Abb. 7.1: Chemische Struktur der Achsen der ersten Generation. Die Aromaten sollten zunächst *m*- und *p*-substituiert werden und es sollten zwei unterschiedlich lange Alkylketten verwendet werden.

Begonnen wurde die Synthesesequenz mit der Veretherung (Abb. 7.2) von 3- bzw. 4-Hydroxybenzaldehyd (**61**) bzw. (**59**). Dazu wurden zwei literaturbekannte Reaktionen^{[92], [93]} verwendet. Beide Reaktionen wurden in Aceton und mit Kaliumcarbonat als Base durchgeführt. Als Alkinderivat wurde jeweils 3-Brompropin verwendet. Die alkinhaltigen Aldehyde **60** und **62** wurden in hohen Ausbeuten von 82 % bzw. 79 % erhalten. Ein Versuch, den Ether über eine Mitsunobu-Reaktion aufzubauen, wurde mit dem *para*-substituierten Benzaldehyd **59** durchgeführt. Die Reaktion misslang jedoch.

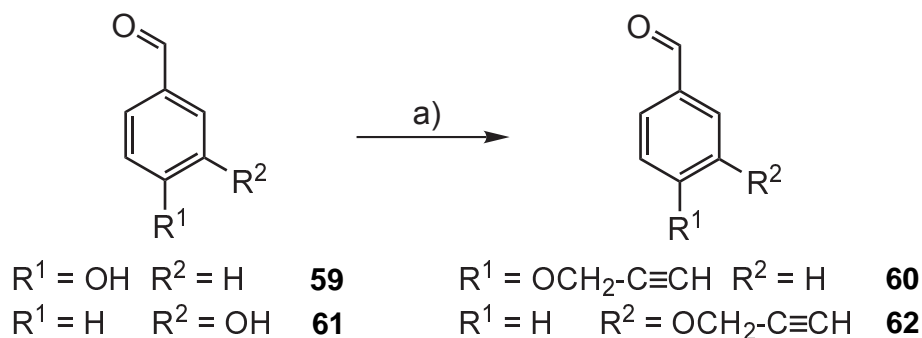


Abb. 7.2: Syntheseübersicht der Etherbildung der Hydroxybenzaldehyde mit 3-Brompropin. a) K_2CO_3 , Aceton, 3-Brompropin, 16 h, Rückfluss, 82 % (**60**), 79 % (**62**).

Die erhaltenen Alkine **60** und **62** wurden anschließend unter reduktiven Bedingungen mit den kommerziell erhältlichen Aminen (1,8-Diaminooctan und 1,10-Diaminododecan) umgesetzt (Abb. 7.3). Dazu wurden jeweils die Amine und die Aldehyde **60** und **62** im Verhältnis von 1 : 2 in Methanol gelöst. Nach kurzer Zeit fiel das Diimin bei allen vier Reaktionen in Form eines farblosen Feststoffes aus. Die Imine wurden jedoch nicht isoliert, sondern

direkt mit einem Überschuss an Natriumborhydrid unter Kühlung umgesetzt, um die sekundären Amine **63** - **66** zu erhalten. Die Reaktionen verliefen alle stark exotherm, sodass die Reaktionsmischungen nur langsam auf Raumtemperatur erwärmt werden durften. Die sekundären Amine **63** - **66** wurden nach wässriger Aufarbeitung und ohne weitere Reinigung in sehr guten Ausbeuten erhalten. Eine Reinigung war insofern nicht notwendig, da im nächsten Schritt eine einfachere Aufreinigung durchgeführt werden konnte.

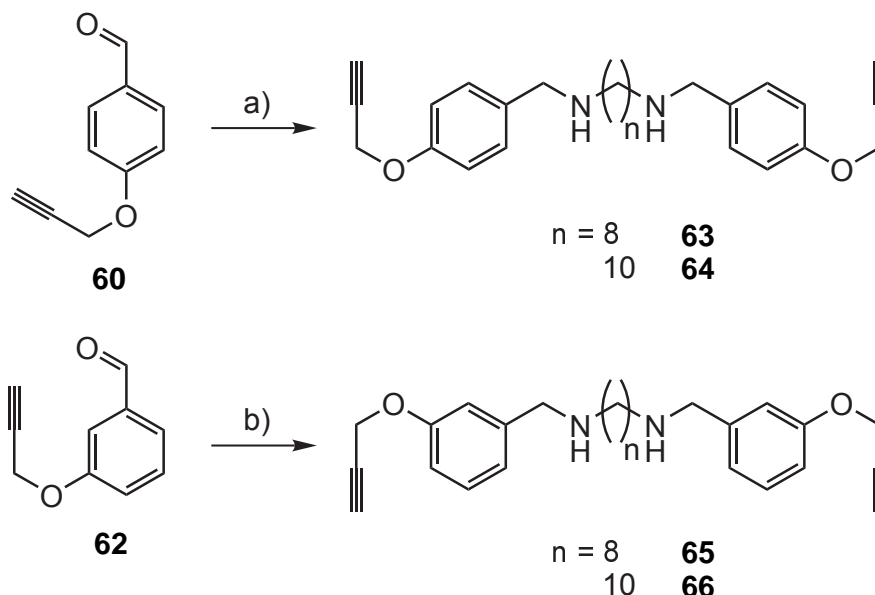


Abb. 7.3: Synthese der vier sekundären Amine **63** - **66** unter Verwendung von reduktiven Bedingungen. a) 1. 1,8-Diaminooctan bzw. 1,10-Diaminodecan, MeOH, Raumtemp., 2 h, 2. NaBH₄, 0 °C, 4 h, Raumtemp., 16 h, 95 % (**63**), 90 % (**64**); b) 1. 1,8-Diaminooctan bzw. 1,10-Diaminodecan, MeOH, Raumtemp., 2 h, 2. NaBH₄, 0 °C, 4 h, Raumtemp., 16 h, 92 % (**65**), 89 % (**66**).

Da die sekundären Amine **63** und **64** noch nicht in der Lage sind, Kronenether zu binden, sollten diese in ihre Hydrochloride und anschließend in die Hexafluorophosphatsalze umgewandelt werden. Die sekundären Amine wurden in Ethanol gelöst und mit konzentrierter Salzsäure versetzt. Es fielen direkt die Hydrochloride **67** und **68** als farblose Feststoffe aus. Zunächst wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und die Hydrochloride ohne Reinigung weiter umgesetzt.^[91] Durch Filtration der Suspension wurde, wie oben bereits erwähnt, jedoch eine höhere Reinheit erzielt, sodass diese Methode für die weiteren Reaktionen und für die Reproduktionen verwendet wurde. Im Falle der Achse mit acht CH₂-Einheiten **63** gelang die Synthese nach Trocknung im Vakuum mit einer Ausbeute von 86 %. Das Hydrochlorid **68** konnte jedoch nicht mittels Filtration gewonnen werden, da es ölig war und nicht durch die oben beschriebene Filtration isolierbar war. Dieses Hydrochlorid wurde durch destillatives Entfernen des Lösungsmittels erhalten.

Anschließend wurden die Gegenionen (Chloride) gegen die Hexafluorophosphate ausgetauscht. Dieser Austausch ist notwendig, da das später verwendete Kupfersalz ebenfalls Hexafluorophosphat als Gegenion besitzt und es somit bei der späteren Click-Reaktion zu keinen Mischsalzen kommen sollte. Der Austausch erfolgte mit einer wässrigen Ammonium-

hexafluorophosphat-Lösung, welche zu einer Suspension aus Hydrochlorid **67** bzw. **68** und Aceton solange hinzugegeben wurde, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und der Rückstand in Wasser resuspendiert und filtriert. Die Hexafluorophosphat Achsen **69** und **70** wurden in guten Ausbeuten von 96 % bzw. 86 % erhalten (Abb. 7.4).

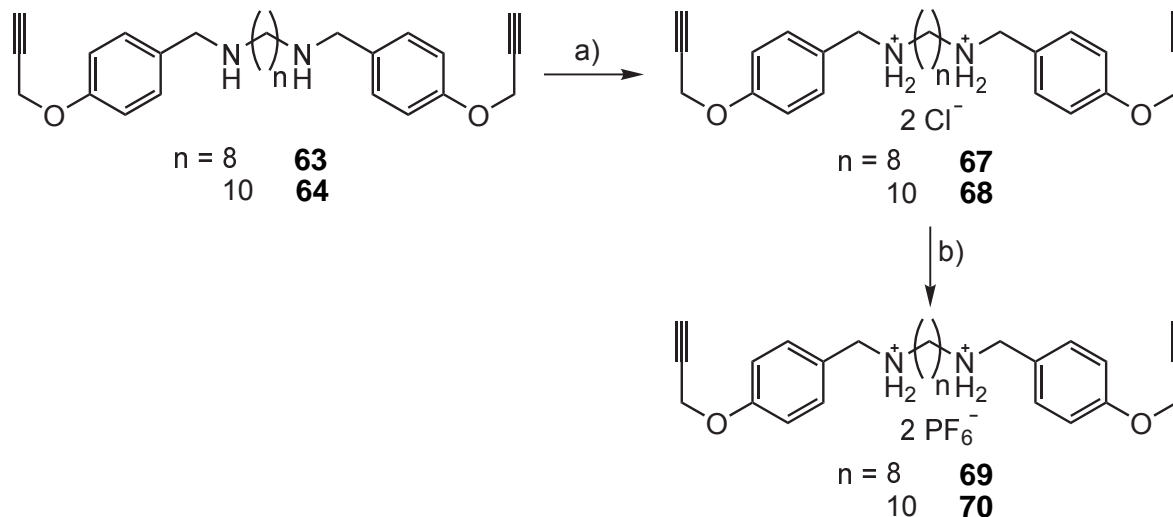


Abb. 7.4: Übersicht der Protonierungsreaktion der sekundären Amine **63** und **64** zum Hydrochlorid mit anschließendem Gegenionenaustausch. a) HCl, EtOH, Raumtemp., 2 h, 79 % (**67**), quant. (**68**); b) NH_4PF_6 , Aceton/ H_2O , Raumtemp., 2 h, 96 % (**69**), 86 % (**70**).

Analog zu den eben diskutierten Synthesen wurde das Vorgehen auch auf die Amine **65** und **66** angewendet (Abb. 7.5). Das Hydrochlorid **71** wurde nach Filtration in einer Ausbeute von 49 % erhalten. Das Hydrochlorid **72** konnte, im Gegensatz zum in *para*-Stellung substituierte Analogon **68**, durch Filtration erhalten werden. Eine Ausbeute von 52 % wurde erreicht. Die Hexafluorophosphatsalze **73** und **74** wurden ebenfalls in guten Ausbeuten nach dem Umsalzen erhalten.

Alle acht Salze konnten NMR-spektroskopisch untersucht werden. Da eine Löslichkeit in deuteriertem Chloroform, sowie in anderen unpolaren Lösungsmittel, nicht gegeben war, wurden die Salze in deuteriertem Methanol gelöst. Durch die positive Ladung der Ammoniumfunktion konnte ein Protonenshift der in Nachbarschaft befindlichen Protonen beobachtet werden. Des Weiteren konnten auch Elementaranalysen erhalten werden, die mit den Berechneten übereinstimmten. Dies ist insofern verwunderlich, da im Falle der Hexafluorophosphatsalze, Fluoratome enthalten sind (vgl. Kapitel 12.3.5). Auch wurde versucht, Massenspektren der Salze aufzunehmen. Dies gelang, aber es konnten keine Molekülpeaks erhalten werden. Stattdessen wurden Fragmente erhalten, in denen in den meisten Fällen die Gegenionen nicht zu sehen waren. Als Ionisierungsmethode wurde ESI ausgewählt. MALDI-Messungen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Dennis Stöter^[91] ebenfalls mit den erhalten Salzen durchgeführt. Doch auch hier konnten keine Molekülpeaks identifiziert werden.

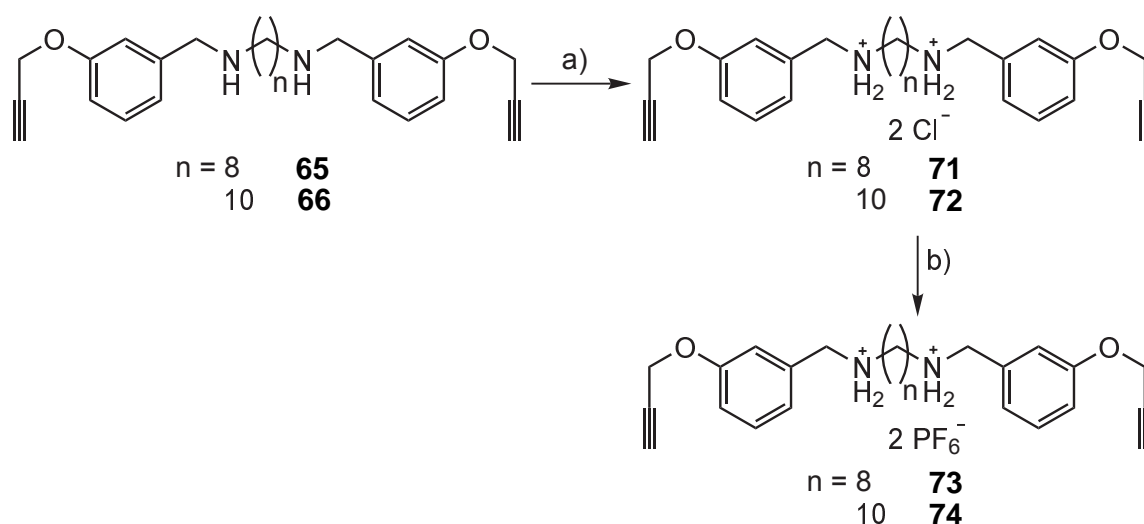


Abb. 7.5: Übersicht der Protonierungsreaktion der sekundären Amine **65** und **66** zum Hydrochlorid mit anschließendem Gegenionenaustausch. a) HCl, EtOH, Raumtemp., 2 h, 49 % (**71**), 52 % (**72**); b) NH_4PF_6 , Aceton/ H_2O , Raumtemp., 2 h, 93 % (**73**), 96 % (**74**).

Unter meiner Anleitung wurde von Dennis Stöter^[91] versucht, auch die Tetraphenylborat-Salze der *m*- und *p*-substituierten Achsen herzustellen. Dort wurden die Chloride mit Natriumtetraphenylborat umgesetzt. Es wurden jedoch keine auswertbare ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren erhalten. Da das Gegenion aromatische Signale enthielt und mit den anderen aromatischen Signalen überlagerte, konnten die Spektren nicht gut ausgewertet werden. Des Weiteren wurden bei einigen Ansätzen noch große Menge der Edukte beobachtet, welches auf eine unzureichende Reaktion und/oder auf ein unzureichendes Waschen des Reaktionsproduktes zurückzuführen war. Aus diesem Grund wurden für die Synthesen der Pseudorotaxane und der verriegelten [3]Rotaxane die Hexafluorophosphat-Salze verwendet.^[91]

7.1.1 [3]Pseudorotaxane der ersten Generation

Nachdem die Hexafluorophosphate **69**, **70**, **73** und **74** der ersten Generation erhalten worden waren, sollten durch Reaktionen mit zwei DB24C8-Makrozyklen (MC, **21**) die Pseudorotaxane **69** • 2 MC, **73** • 2 MC, **70** • 2 MC und **74** • 2 MC hergestellt, NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht werden. Um eine erfolgreiche Synthese der [3]Pseudorotaxane zu erzielen, sollte zunächst die Löslichkeit der Mischungen aus den Achsen und dem Makrozyklus **21** in unpolaren Lösungsmitteln (wie z. B. Dichlormethan und Chloroform) untersucht werden. Des Weiteren sollten die Pseudorotaxane untersucht werden, um herauszufinden, wie sich die chemische Verschiebung der Protonen der Achsen und der zwei Makrozyklen bei erfolgreicher Komplexbildung verändert. In diesem Abschnitt werden nun nacheinander die verschiedenen Pseudorotaxane diskutiert. Die Synthesen der mit dem Stopper verriegelten [3]Rotaxane werden in Kapitel 9 diskutiert.

Für die [3]Pseudorotaxane wurde der Makrozyklus **21** mit den jeweiligen Achsen in einem Verhältnis 2 : 1 in deuteriertem Chloroform suspendiert. Die Mischungen sollten anschließend NMR-spektroskopisch untersucht werden. Da aber nach mehrtägigen Rühren der Proben weiterhin eine Suspension vorlag und keine klare Lösung erhalten wurde, wurde entschieden, dass die beiden Komponenten in Dichlormethan suspendiert werden sollten. Diese Bedingungen wurden gewählt, da die anschließende Clickreaktion ebenfalls in Dichlormethan durchgeführt werden sollte. Nach mehrstündigen Rühren wurden klare Lösungen beobachtet. Da klare Lösungen beobachtet wurden, ist davon auszugehen, dass die Makrozyklen an den zwei Ammoniumionen binden. Diese Bindung sorgt für eine Abschirmung der positiven Ladung, wodurch eine Löslichkeit in Dichlormethan hervorgerufen wurde. Diese Beobachtung gibt einen ersten Hinweis auf eine erfolgreiche Bildung der [3]Pseudorotaxane **69 • 2 MC**, **73 • 2 MC**, **70 • 2 MC** und **74 • 2 MC**.

Nachdem klare Lösungen erhalten worden waren, wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand mit deuteriertem Chloroform aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Die Messungen wurden schnell durchgeführt, da aus Vorversuchen beobachtet wurde, dass eine Unlöslichkeit der Mischung aus Achsen **69**, **70**, **73** und **74** und Makrozyklen **21** in Chloroform beobachtet wurde. Eine Dekomplexierung der Makrozyklen wäre dementsprechend in Chloroform möglich. Dennoch wurden die Messungen in Chloroform durchgeführt, da die späteren NMR-Spektren der [3]Rotaxane und die Schaltversuche ebenfalls in Chloroform gemessen werden sollten und somit eine bessere Vergleichbarkeit gegeben wurde. Somit sollten aus den gemessenen Spektren der [3]Pseudorotaxane erste Anhaltspunkte hinsichtlich der chemischen Verschiebung der Achsen- und Makrozyklensignale gesammelt werden. Eine Dekomplexierung ist in den [3]Rotaxanen nicht mehr möglich, da eine Verriegelung durch einen Stopper erfolgen sollte. Die erhaltenen ¹H-NMR-Spektren sind in Abb. 7.6 gezeigt.

Dort sind sowohl die vier ¹H-NMR-Spektren der Pseudorotaxane **69 • 2 MC**, **73 • 2 MC**, **70 • 2 MC** und **74 • 2 MC** als auch das Spektrum des reinen Makrozyklus (MC, **21**) gezeigt. Zu sehen ist deutlich, dass der freie Ring (orange Signale) in allen vier Spektren zu erkennen ist. Dies kann darauf hindeuten, dass eine nicht vollständige Auffädung stattfand, ein Einwaagefehler vorlag oder es fand eine Dekoordination des Ringes statt. Letzteres ist durchaus möglich, da nach der Messung (ca. drei bis vier Stunden später) in allen NMR-Röhrchen ein farbloser Niederschlag beobachtet werden konnte. Dies waren höchstwahrscheinlich die reinen Achsen. Dennoch konnten auch Signale (hellblau) beobachtet werden, die dem komplexierten Makrozyklus zugeordnet werden konnten. Diese beiden Signalsätze bei ca. 3.50 bzw. 4.15 ppm konnten jeweils den am Aromaten benachbarten Methylengruppen und den folgenden Methylengruppen des Makrozyklus zugeordnet werden. Bemerkenswert ist es auch, dass jeweils zwei Signale pro Methylengruppe, anders als bei dem reinen Ring **21**, erhalten wurden. Dies tritt auf, da eine Komplexierung der Ammoniumfunktion dazu führt, dass die Protonen der jeweiligen Methylengruppen nicht mehr

chemisch äquivalent sind. Des Weiteren ist ein Dacheffekt bei diesen Signalen zu beobachten. Auch die Signalform ist deutlich anders als im Spektrum des Makrozyklus **21**. Wurden im Spektrum des Makrozyklus **21** nur zwei Multipletts beobachtet, konnte im komplexierten Zustand eine komplexe Struktur beobachtet werden. Der Grund für all diese Beobachtungen liegt an der Komplexierung. Da die Umgebung der Ammoniumfunktion nicht symmetrisch ist, gibt es nach der Komplexierung des Makrozyklus eine Vorder- und Rückseite des Makrozyklus. Dadurch kommt es, dass die Protonen der Methylengruppen nicht mehr chemisch äquivalent sind und ein komplexeres Spektrum erhalten wurde. Für die Protonen der beiden mittleren Methylengruppen konnte keine signifikante Veränderung des chemischen Shiftes (3.8 ppm) festgestellt werden. Die violett eingefärbten Signale konnten den Achsen zugeordnet werden.

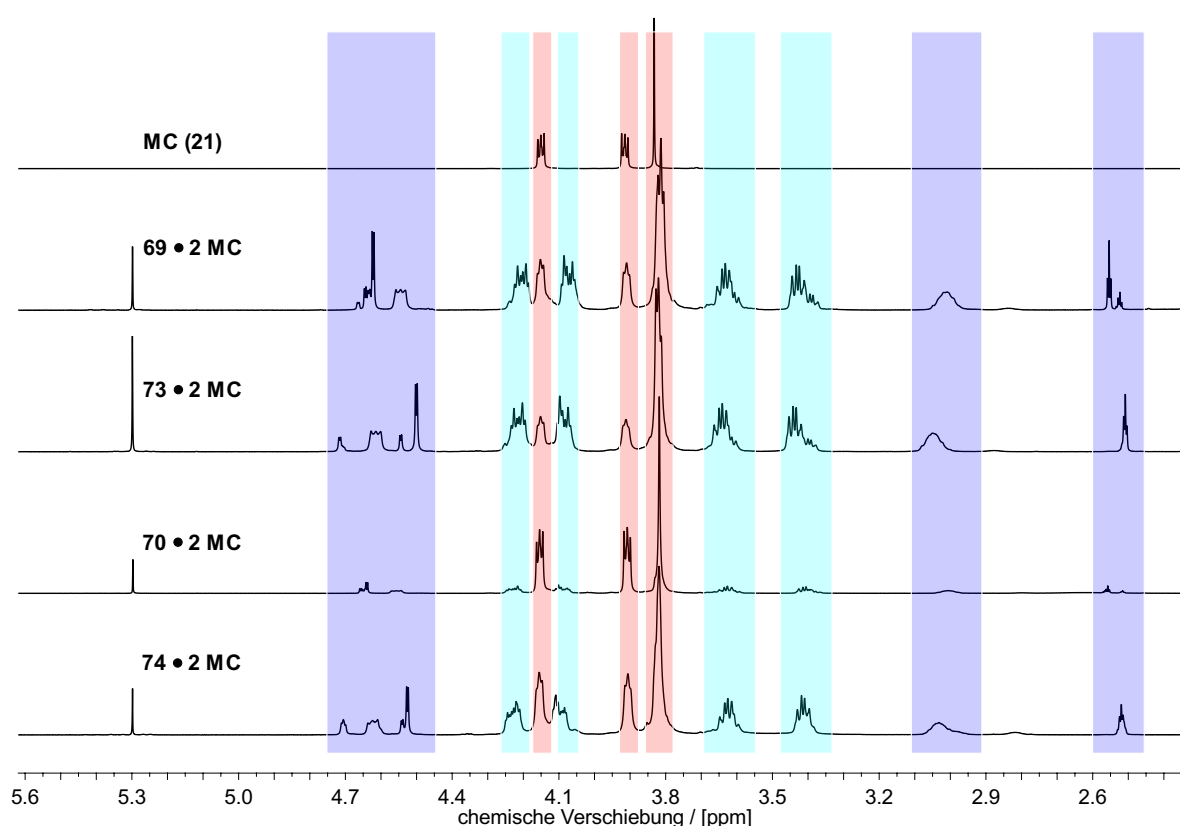


Abb. 7.6: Ausschnitt (5.6 ppm - 2.4 ppm) der ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, CDCl₃) der Pseudorotaxane **69 • 2 MC**, **73 • 2 MC**, **70 • 2 MC** und **74 • 2 MC** und des DB24C8-Makrozyklus (MC, **21**). Violett: Signale der Achse; orange: Signale des freien Ringes; hellblau: Signal des komplexierten Ringes.

Im Vergleich der Pseudorotaxane **69 • 2 MC** (*p*-substituiert) und **73 • 2 MC** (*m*-substituiert), die acht Methylen-Einheiten als Kernstück besitzen, ist kein großer Unterschied zu erkennen. Einzig die Achsensignale bei 4.6 ppm und bei 2.5 ppm weisen einen kleinen Unterschied auf. Durch Integration der Signale des komplexierten Makrozyklus und der Achse im Spektrum des Pseudorotaxans **69 • 2 MC** konnte festgestellt werden, dass ein Verhältnis

von 2 : 1 vorlag. So ist das Integral der Signale des komplexierten Ringes jeweils 8 und das Signal bei 3.0 ppm besitzt ein Integral von etwa 4. Auch das Signal der Alkingruppe (2.5 ppm, linkes Signal) besitzt ein passendes Integral von 2. Eine genauere Auswertung des Signals bei 4.6 ppm konnte nicht erfolgen. Ein Grund für die Form der Signale der Achse konnte nicht gefunden werden. Eine Integration des Spektrums des Pseudorotaxans **73** • 2 MC erbrachte ein ähnliches Ergebnis. Hier wurde ebenfalls ein Verhältnis von 2 : 1 beobachtet. Der einzige Unterschied zwischen diesen beiden Ansätzen war die Tatsache, dass eine *p*- bzw. *m*-Substitution des Aromaten vorlag. Da das Signal bei 4.5 ppm der Methylengruppe nahe des Alkins zugeordnet werden konnte, liegt die unterschiedliche Signalform vermutlich am Substitutionsmuster des aromatischen Systems.

Die anderen beiden [3]Pseudorotaxane **70** • 2 MC (*p*-substituiert) und **74** • 2 MC (*m*-substituiert), die zehn Methylen-Einheiten besitzen, wurden ebenfalls miteinander verglichen. Hier ist ein deutlicher Unterschied in den NMR-Spektren zu sehen. Die Signale des [3]Pseudorotaxans **70** • 2 MC, die dem komplexierten Makrozyklus zugeordnet werden konnten, sind im Vergleich zu dem freien Ring **21** um ein Vielfaches schwächer. Dies deutet auf eine unvollständigere Auffädung hin. Die Signale der Achse sind schwächer als bei den anderen Spektren. Dennoch konnte auch hier ebenfalls durch Integration in beiden Fällen ein Verhältnis von 2 : 1 bestimmt werden. Die Signalform der Achsensignale ist erneut unterschiedlich. Werden die Signalformen der *p*-substituierten Pseudorotaxane **69** • 2 MC und **70** • 2 MC verglichen, so fällt auf, dass die Signalform ähnlich ist. Das gleiche Phänomen ist auch bei einem Vergleich der *m*-substituierten Pseudorotaxane **73** • 2 MC und **74** • 2 MC zu beobachten. Die Schlussfolgerung daraus ist, dass - wie oben bereits erwähnt - das Substitutionsmuster des Aromaten einen Einfluss auf die Signalform des Alkinsignals und des Methylensignals bei 4.5 ppm hat.

Massenspektrometrisch (MALDI) konnten die Pseudorotaxane ebenfalls untersucht werden. So wurden bei allen vier Ansätzen Signale beobachtet, die auf eine zumindest partielle Komplexierung des Makrozyklus mit den Ammoniumionen hindeuten. Die Signale konnten den Monokationen mit nur einem Makrozyklus zugeordnet werden (Tab. 7.1). Ein Signal, das auf zwei aufgefädelt Makrozyklen hindeutet, konnte bei allen Messungen nicht beobachtet werden. Ein Molekülmassenpeak mit Gegenionen konnten nicht beobachtet werden.

Tab. 7.1: Übersicht der bestimmten Fragmente aus den vier MALDI-Spektren.

Spektrum	Molekül	<i>m/z</i>
69 • 2 MC	69 - 2 PF ₆ ⁻ - H ⁺ + DB24C8	881.4
73 • 2 MC	73 - 2 PF ₆ ⁻ - H ⁺ + DB24C8	881.4
70 • 2 MC	70 - 2 PF ₆ ⁻ - H ⁺ + DB24C8	909.5
74 • 2 MC	74 - 2 PF ₆ ⁻ - H ⁺ + DB24C8	909.5

Durch spektroskopische und spektrometrische Auswertung der Pseudorotaxane der ersten Generation konnte gezeigt werden, dass alle vier synthetisierten Achsen **69**, **69**, **70** und

74 in der Lage sind, den Makrozyklus DB24C8 **21** zu binden und somit Pseudorotaxane ausgebildet werden konnten. So konnten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser aufgenommen werden, die zeigen, dass eine Auffädung der Makrozyklen auf die Achsen erfolgte. Durch Integration der Signale der Achsen und des komplexierten Ringes konnte ein Verhältnis von 2 : 1 bestimmt werden. Dies spricht für eine erfolgreiche Bildung der [3]Pseudorotaxane. Des Weiteren konnten zusätzlich MALDI-Massenspektren der Pseudorotaxane aufgenommen werden. Diese zeigten in allen vier Messungen dieselben Fragmente. So konnten Massensignale ohne Gegenionen aber mit nur einem Ring beobachtet werden.

7.2 Achse der zweiten Generation

Die Achsen der ersten Generation zeigten die Fähigkeit, den Kronenether (DB24C8, **21**) zu binden, sodass eine Löslichkeit der ansonsten unlöslichen Hexafluorophosphat-Salze in organischen unpolaren Lösungsmitteln erreicht wurde. In der Literatur^{[20], [21]} sind neben den Ammoniumionen, die eine Benzyl-Einheit in Nachbarschaft besitzen, auch Verbindungen bekannt, die zwei Benzyl-Einheiten haben. Solche Verbindungen werden ebenso dazu genutzt, Achsen für Rotaxane aufzubauen. Auf Grundlage dieser Idee sollte eine Achse synthetisiert werden, die ebenfalls zwei terminierende Alkinfunktionen und zwei zentrale Ammoniumionenfunktionen besitzt (Abb. 7.7). Diese sollte ebenfalls anschließend zum [3]Pseudorotaxan umgesetzt und NMR-spektroskopisch untersucht werden. Abschließend sollte ebenso ein [3]Rotaxan synthetisiert werden, welches durch Base bzw. Säure geschaltet werden kann.

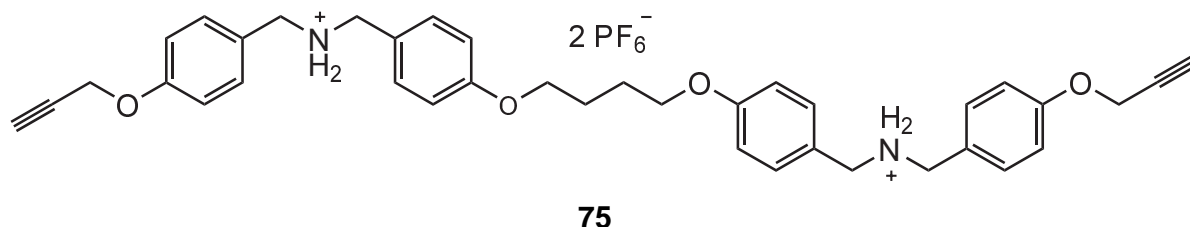


Abb. 7.7: Die Achse der zweiten Generation **75** mit jeweils zwei benzylic Systemen in Nachbarschaft zur Ammoniumfunktion.

Bei dieser Synthese sollte die reduktive Aminierung ausgenutzt werden, um das sekundäre Amin aufzubauen. Dazu ist es auch hier notwendig, dass eine Komponente eine Benzaldehyd-Einheit beinhaltet. Diese konnte aus den Synthesen der ersten Generation übernommen werden. Die andere, zentrale Komponente musste, damit eine reduktive Aminierung möglich war, zwei Aminobenzyl-Einheiten aufweisen. In der Literatur^[94] ist eine solche Verbindung bekannt, die durch wenige Schritte angeblich relativ einfach aus 4-Hydroxybenzonnitril (**76**) herzustellen sein sollte. Die Synthese dieser Verbindung und der Achse **75** wird in diesem Abschnitt beschrieben und diskutiert werden. Für diese Achse sollte nur das *para*-substituierte Alkinderivat verwendet werden. Dies war notwendig, da

beobachtet wurde, dass die Signale der *meta*-substituierten Achsen der ersten Generation deutlich schwerer im fertigen Rotaxan auszuwerten waren. Die Signalstärke der aromatischen Systeme im ^{13}C -NMR war sehr schwach und die Signale waren nicht immer vollständig auswertbar.

Ausgehend von zwei Äquivalenten 4-Hydroxybenzonnitril (**76**) wurde zunächst nach einer literaturbekannten Vorschrift von CHAN *et al.*^[95] mit 1,4-Dibrombutan doppelt verethert. Als Base wurde Kaliumcarbonat verwendet und das Dinitril **77** in einer Ausbeute von 46 % erhalten (Abb. 7.8). Die Literaturausbeute von 92 % konnte trotz einer längeren Reaktionszeit (72 h) nicht erreicht werden. Es konnten bisher keine Gründe für die geringere Ausbeute gefunden werden. Durch Verwendung einer anderen Base, z. B. Kaliumhydroxid, könnte die Ausbeute eventuell gesteigert werden. Dies wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt.

Die doppelte Reduktion des Nitrils **77** erfolgte unter Verwendung einer Vorschrift von NERI *et al.*^[94] mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid. Dazu wurde das Dinitril **77** in Tetrahydrofuran gelöst und unter Rückfluss mit Lithiumaluminiumhydrid gerührt. Die Diaminoverbindung **78** wurde im kleinen Ansatz mit einer Ausbeute von 89 % erhalten. Diese Ausbeute wurde jedoch nur einmal erreicht. Alle anderen Syntheseveruche erbrachten nicht das gewünschte Produkt. So lagen bei diesen Versuchen noch unreduziertes Nitril und andere nicht identifizierte Verbindungen vor. Eine Verlängerung der Reaktionszeit sowie eine Temperatursenkung auf Raumtemperatur brachten keine Verbesserung.

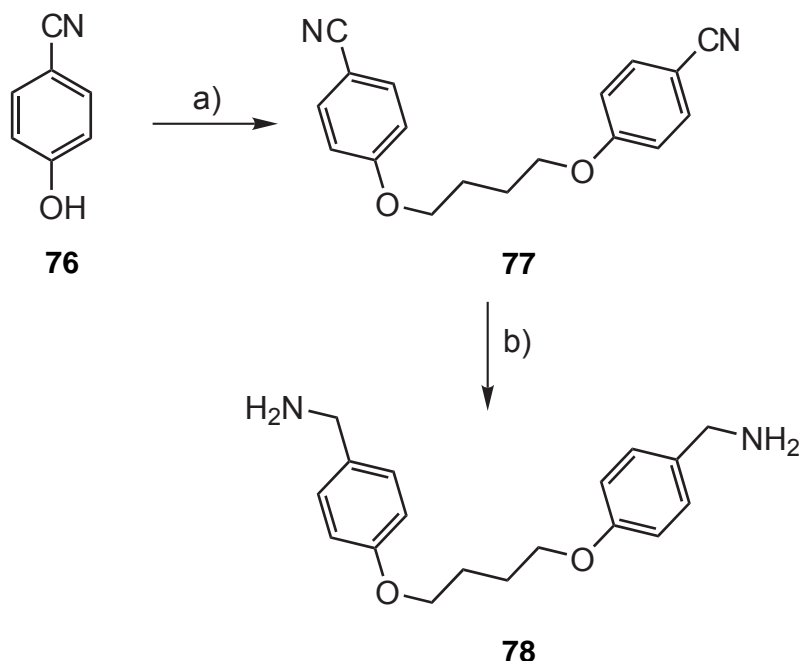


Abb. 7.8: Zweifache Veretherung von **76** mit 1,4-Dibrombutan und anschließender Reduktion zum diaminomethylfunktionalisierten Mittelstück **78**. a) 1,4-Dibrombutan, K_2CO_3 , KI, MeCN, Rückfluss, 48 h, 46 %; b) LiAlH_4 , THF, Rückfluss, 3 h, 89 %.

Die anschließende reduktive Aminierung erfolgte wie bei den Diaminen der ersten Generation **63** - **66** in Methanol und unter Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel (Abb. 7.9). Anders als bei den Diaminen der ersten Generation wurden die beiden Komponenten Aldehyd **60** und Diamin **78** zunächst drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Dies war notwendig, da das Diamin **78** eine begrenzte Löslichkeit in Methanol bei Raumtemperatur aufwies. Auch hier fiel das Imin nach kurzer Zeit aus und wurde nicht isoliert. Durch Umsetzung mit Natriumborhydrid bei Raumtemperatur und nach wässriger Aufarbeitung wurde das sekundäre Amin **79** ohne weitere Reinigung in quantitativer Ausbeute erhalten.

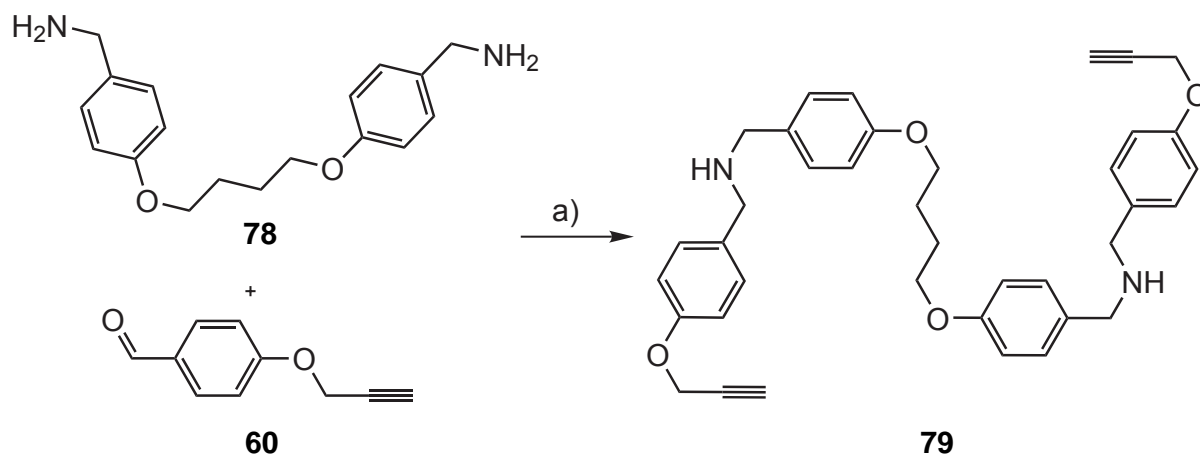


Abb. 7.9: Reduktive Aminierung zur neutralen Achse der zweiten Generation. a) 1. MeOH, Rückfluss, 3 h, 2. NaBH₄, 0 °C, 3 h, Raumtemp., 16 h, quant.

Da die Synthese der Diaminoverbindung **78** nicht reproduzierbar war, musste nach einer alternativen Route gesucht werden, die neutrale Achse **79** zu synthetisieren. Die Idee, die letztendlich umgesetzt werden konnte, war die Vertauschung der Funktionalitäten (Amin und Aldehyd). So wurde die Alkinverbindung aminofunktionalisiert und das Kernstück aldehydfunktionalisiert. Beide Verbindungen, die synthetisiert werden sollten, waren literaturbekannt^{[96]-[98]} und die Synthesen werden im Folgenden diskutiert.

Der Dialdehyd **80** wurde nach Vorschriften von SCHALLEY *et al.*^[96] und LIUA *et al.*^[97] in zwei Varianten hergestellt (Abb. 7.10). Bei der ersten Variante wurde Kaliumcarbonat in Acetonitril verwendet und zwei Äquivalente Phenol **59** mit 1,4-Dibrombutan umgesetzt. Der Dialdehyd **80** wurde nach dem Umkristallisieren in einer Ausbeute von 69 % erhalten. Bei der zweiten Variante wurde Natriumhydroxid als Base und ein Gemisch aus Ethanol und Wasser als Lösungsmittel verwendet. Das Produkt **80** wurde in einer Ausbeute von 77 % erhalten.

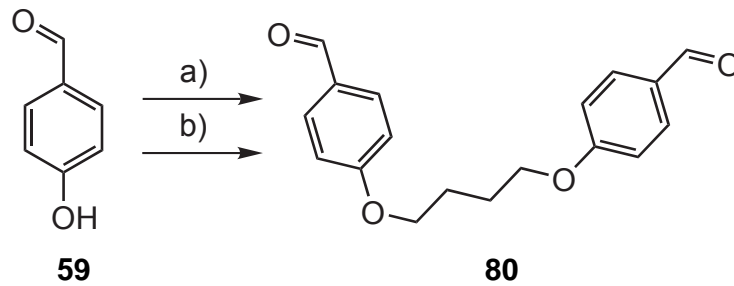


Abb. 7.10: Veretherung von 4-Hydroxybenzaldehyd (**59**) mit 1,4-Dibrombutan. a) 1,4-Dibrombutan, K_2CO_3 , MeCN, Rückfluss, 48 h, 69 %; b) 1,4-Dibrombutan, NaOH, EtOH/H₂O, Rückfluss, 20 h, 77 %.

Die Synthese des aminfunktionalisierten Alkins **83** erfolgte über eine zweistufige Synthese (Abb. 7.11) beginnend von 4-Hydroxybenzonitril (**81**). Bei beiden Stufen wurde nach einer Vorschrift von LIU *et al.*^[98] vorgegangen. Zunächst wurde wie schon bei den Achsen der ersten Generation das Alkin mittels einer Ethersynthese eingeführt. Dafür wurden ebenfalls 3-Brompropin, Kaliumcarbonat und Aceton verwendet. Das Produkt **82** wurde in einer Ausbeute von 82 % erhalten. Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid erbrachte das Amin **83** in einer Ausbeute von 64 %.

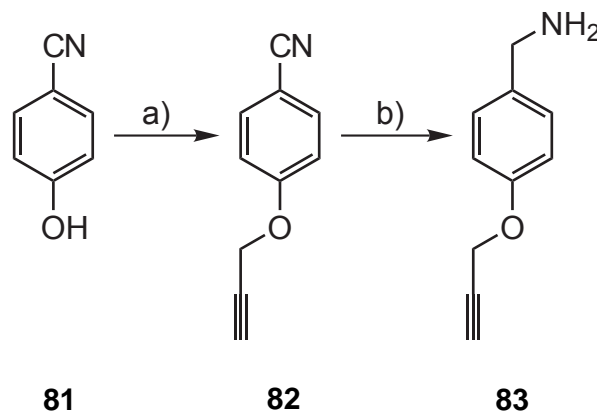


Abb. 7.11: Zweistufige Synthese des aminfunktionalisierten Alkins **83**. a) 3-Brompropin, K_2CO_3 , Aceton, Rückfluss, 16 h, 82 %; b) $LiAlH_4$, THF, Rückfluss, 24 h, 64 %.

Die abschließende reduktive Aminierung von Dialdehyd **80** und Amin **83** wurde wie bei den vorherigen reduktiven Aminierungen mit Natriumborhydrid in Methanol durchgeführt (Abb. 7.12). Auch hier wurde wegen der schlechten Löslichkeit des Dialdehyds **80** die Iminbildung unter Rückfluss durchgeführt. Das sekundäre Amin **79** wurde nach wässriger Aufarbeitung in einer Ausbeute von 89 % erhalten. Eine weitere Reinigung wurde nicht durchgeführt, da ein sehr schlechtes chromatographisches Laufverhalten festgestellt wurde und bei Reinigungsversuchen ein Großteil der Produktmenge am verwendeten Kieselgel adsorbierte und nicht mehr von diesem getrennt werden konnte. Des Weiteren sollte anschließend eine Protonierung und Filtration durchgeführt werden, sodass dort ein weiterer Reinigungsschritt erfolgen sollte.

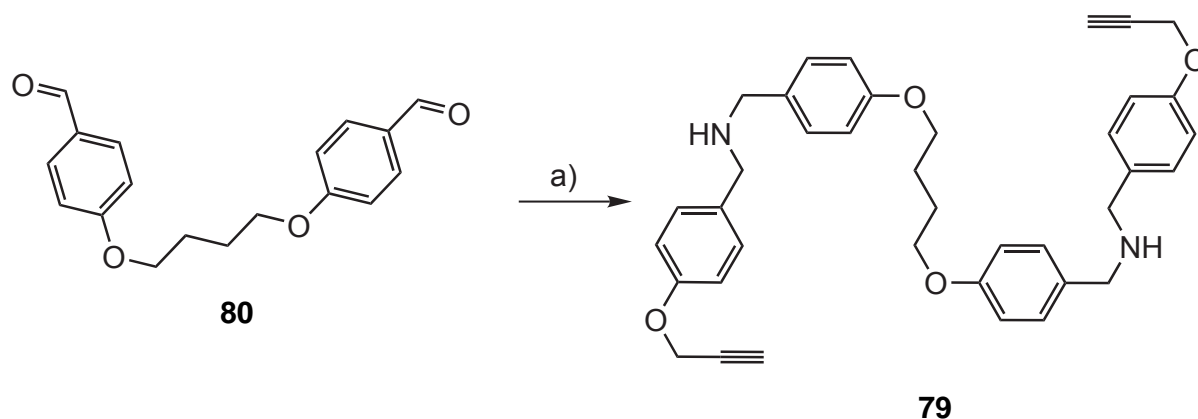


Abb. 7.12: Reduktiven Aminierung ausgehend vom Dialdehyd **80** zur neutralen Achse **79** der zweiten Generation. a) 1. **83**, MeOH, Rückfluss, 3 h, 2. NaBH₄, 0 °C, 1 h, Raumtemp., 16 h, 89 %.

Wie in Kapitel 7.1 wurde auch dieses Diamin **79** anschließend mittels Salzsäure zum Ammoniumsalz protoniert (Abb. 7.13). Das Dihydrochlorid **84** wurde nach Fällung aus Ethanol in einer Ausbeute von 87 % erhalten. Der anschließende Ionenaustausch erfolgte erneut in einem Lösungsmittelgemisch aus Aceton und Wasser mit Ammoniumhexafluorophosphat. Das Bishexafluorophosphat-Salz **75** wurde mit einer Ausbeute von 99 % erhalten.

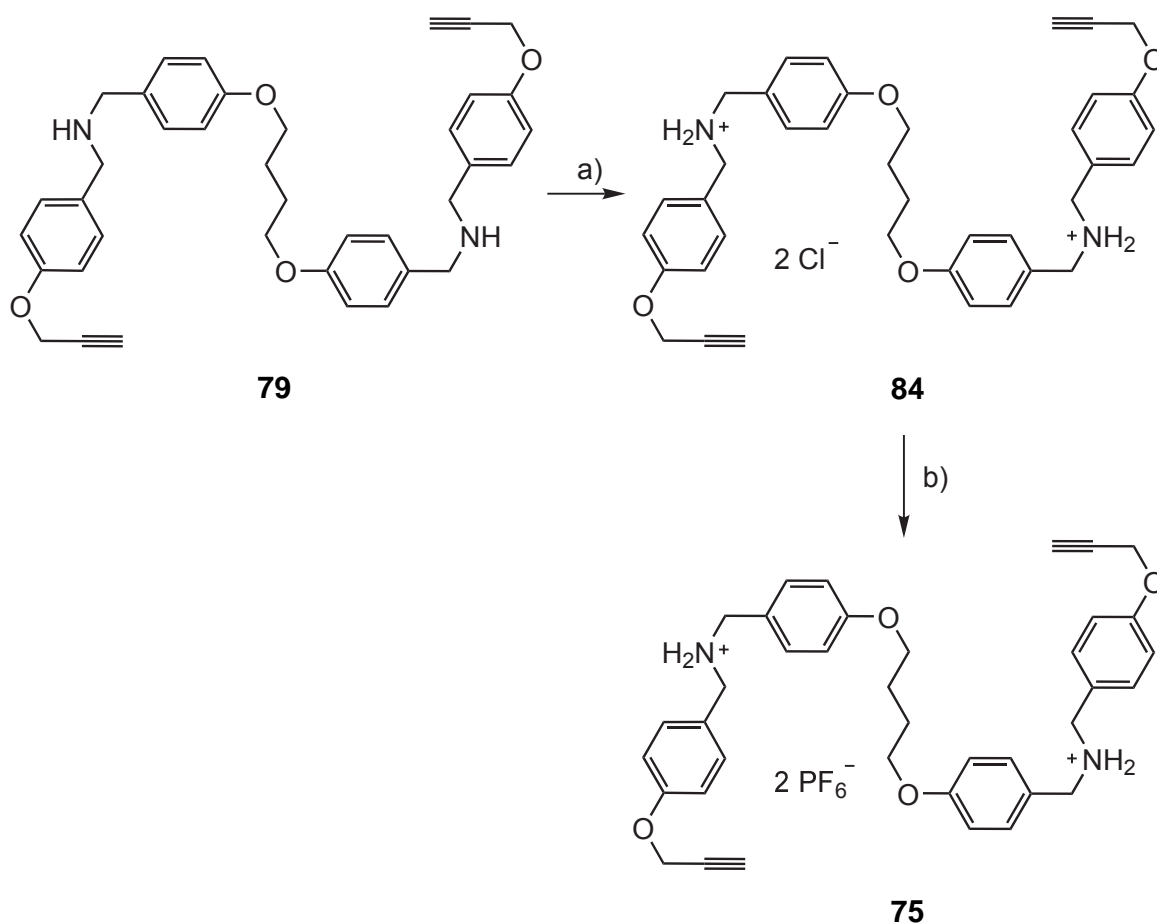


Abb. 7.13: Protonierung der sekundären Amine **79** und anschließender Ionenaustausch. a) HCl, EtOH, Raumtemp., 2 h, 87 %; b) NH₄PF₆, Aceton/H₂O, Raumtemp., 2 h, 93 %.

In den letzten Jahren wurde von einigen Arbeitsgruppen eine neue Art von Gegenionen für die Synthese von Rotaxanen eingesetzt. Es handelt sich um die sogenannten BArF-Gegenionen. Diese wurden unter anderem von SCHALLEY *et al.*^[99] verwendet und bestehen aus einem Boratom, welches vier 3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl-Einheiten besitzt und einfach negativ geladen ist. Da das Gegenion einen höheren organischen Anteil als z. B. PF_6^- hat, besitzen deren Ammoniumsalze eine erhöhte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Des Weiteren gehören die BArF-Gegenionen, wie die Hexafluorophosphate und die Tetrafluoroborate, auch zu den nicht koordinierenden Ionen. Sie sind sogar noch stärker nicht koordinierend.^[100] Erstmals wurden die BArF-Gegenionen im Jahr 1992 von VOLPE *et al.*^[100] veröffentlicht.

Da das BArF-Natriumsalz kommerziell erhältlich aber relativ teuer ist und die Synthese bekannt war, wurde zunächst die Synthese des Natriumsalzes nach einer Vorschrift von SÖNCKSEN^[101] durchgeführt. Dazu wurde elementares Magnesium zusammen mit Dibrommethan und Natriumtetrafluoroborat in Diethylether suspendiert. Nach Zugabe von **85** wurde die Mischung 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung und nach Ausfällung wurde das Produkt **86** als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 58 % erhalten.

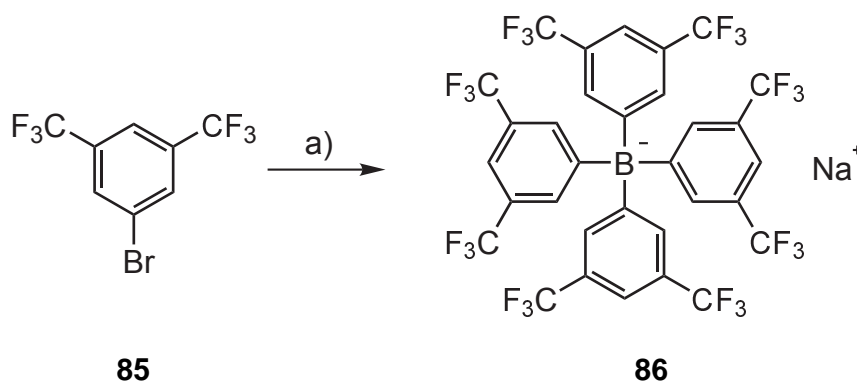


Abb. 7.14: Synthese des Natriumsalzes des BArF-Gegenions. a) Mg, CH_2Br_2 , NaBF_4 , Et_2O , 12 h, Raumtemp., 58 %.

Anschließend sollten die Chlorid-Ionen im Hydrochlorid **84** durch BArF-Ionen ausgetauscht werden (Abb. 7.15). Das Chlorid **84** wurde in Methanol gelöst und mit dem Natriumsalz **86**, ebenfalls in Methanol gelöst, versetzt. Nach 16 Stunden Rühren unter Lichtausschluss wurde nach wässriger Aufarbeitung ein gelbes gummiartiges Öl erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung zeigte, dass es sich nicht um das Produkt **87** handelte. Eine verlängerte Reaktionszeit und eine Erhöhung der Temperatur brachten keine Verbesserungen. Das Salz **87** konnte nicht erhalten werden.

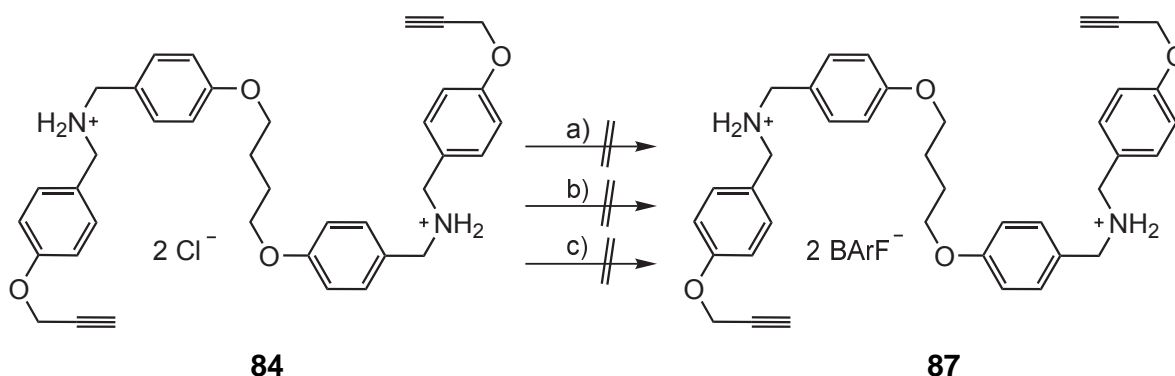


Abb. 7.15: Ionenaustauschversuche des Dichlorids **84** mit dem Natriumsalz **86**. a) NaBARF, MeOH, 16 h, Raumtemp.; b) NaBARF, MeOH, 48 h, Raumtemp.; c) NaBARF, MeOH, 16 h, Rückfluss.

Da es nicht möglich war, die Achse mit dem BARF-Gegenion zu synthetisieren, sollte das Hexafluorophosphat **75** für die weiteren Untersuchungen und für die weiteren Synthesen verwendet werden.

7.2.1 [3]Pseudorotaxan der zweiten Generation

Mit dieser Achse **75** und dem Kronenether **21** sollte das Pseudorotaxan **75** • 2 MC hergestellt und eine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt werden. Wie bei den [3]Pseudorotaxanen der ersten Generation **69** • 2 MC, **73** • 2 MC, **70** • 2 MC und **74** • 2 MC wurde hier ebenso zunächst überprüft, ob eine Löslichkeit der Achse durch Anwesenheit des Makrozyklus in unpolare Lösungsmittel erreicht werden könnte. Dazu wurde die Achse **75** und der Makrozyklus **21** in einem Verhältnis von 1 : 2 in Dichlormethan suspendiert und einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein erster Hinweis für eine erfolgreiche Komplexierung war die vollständige Lösung der Achse. Nachdem eine klare Lösung erhalten worden war, wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und der Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen und vermessen. Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 7.16 zu sehen.

Dort ist der Vergleich zwischen dem reinem DB24C8-Makrozyklus **21** und dem Pseudorotaxan **75** • 2 MC abgebildet. Zu sehen ist, dass wie bei den anderen Pseudorotaxanen noch freier Ring vorhanden ist (orange Signale). Dies deutet auf eine nicht vollständige Komplexierung hin. Nach der Messung konnte wieder ein farbloser Feststoff im Röhrchen beobachtet werden. Dieser ist vermutlich erneut die Achse. Somit kommt es bei diesem [3]Pseudorotaxan **75** • 2 MC ebenfalls zu Dekomplexierung des Makrozyklus in Chloroform. Dieses Phänomen wurde analog zu den Pseudorotaxanen der ersten Generation beobachtet.

Des Weiteren ist zu sehen, dass auch hier eine Komplexierung des Makrozyklus stattfand (hellblau). Die zugehörigen Signale liegen bei 4.10, 3.75 und 3.45 ppm. Auffällig, im Vergleich zu den Pseudorotaxanen der ersten Generation, ist jedoch bei diesen Signa-

len, dass die Protonen der von jeweils zwei der vier äußeren Methylengruppen der Makrozyklen ein breites Multiplett bilden. Bei den $[3]P$ pseudorotaxanen der ersten Generation waren vier Multipletts zu beobachten. Genauso wenig ist die chemische Verschiebung dieser Multipletts identisch. Ein Grund für diese beiden Beobachtungen könnte die Umgebung der Ammoniumfunktionen sein. Diese haben im Vergleich zur ersten Generation jeweils zwei benzyliche Systeme in Nachbarschaft und nicht nur eine. Durch die Komplexierung des Makrozyklus besitzt dieser eine Vorder- und eine Rückseite. Die Protonen der Ethylenglykol-Einheiten des Makrozyklus sind damit nicht mehr chemisch äquivalent und somit kann eine andere chemische Verschiebung beobachtet werden. Da der Unterschied der beiden Ammoniumnachbarschaften nicht mehr so groß ist wie bei denen der ersten Generation (vgl. Kapitel 7.1.1), ist auch keine große Aufspaltung der Signale zu beobachten. Für die Methylengruppen wurden jeweils Multipletts erhalten. Die anderen Signale (violett), die beobachtet werden konnten, sind der Achse zuzuordnen. Durch Integration der beobachteten Signale und den Vergleich dieser konnte ein Verhältnis von ebenfalls 2 : 1 ermittelt werden. Somit wurde erfolgreich ein $[3]P$ pseudorotaxan **75 • 2 MC** gebildet.

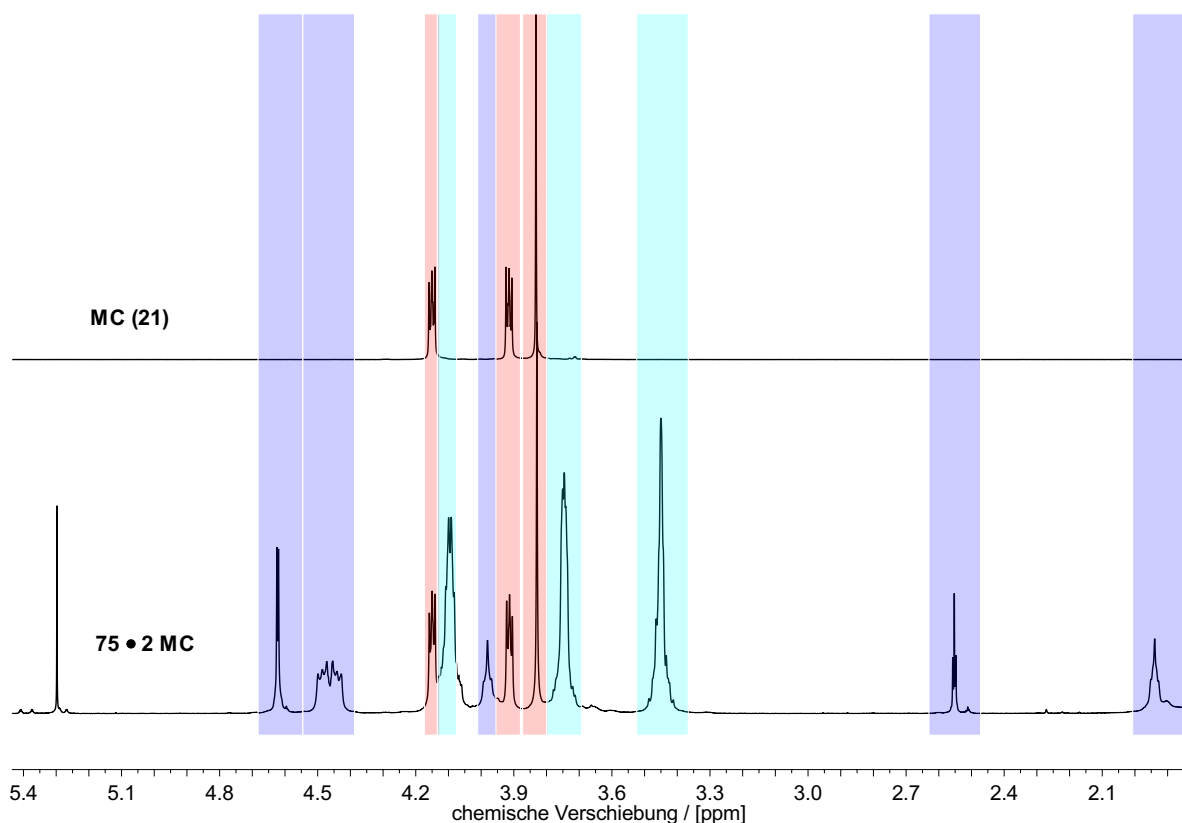


Abb. 7.16: Ausschnitt (5.4 ppm - 1.9 ppm) der 1H -NMR-Spektren (500 MHz, $CDCl_3$) des Pseudorotaxans (**75 • 2 MC**) sowie des DB24C8-Makrozyklus (**21**). Violett: Signale der Achse; orange: Signale des freien Ringes; hellblau: Signal des komplexierten Ringes.

Die anschließende massenspektrometrische Untersuchung dieser Mischung erfolgte erneut mittels MALDI-Messungen. Ähnlich wie bei den Pseudorotaxanen der ersten Gene-

ration wurde das Fragment (**75** - 2 PF₆⁻ - H⁺ + DB24C8) mit einem *m/z*-Wert von 1037.4 beobachtet. Ein Molekülpeak bzw. ein Signal mit zwei aufgefädelten Makrozyklen konnte nicht beobachtet werden. Somit blieb einzig die Integration der NMR-Signale als stöchiometrischer Beweis für ein 2 : 1 Verhältnis.

7.3 Achsen der dritten Generation

Da der Unterschied zwischen den Achsen der ersten und zweiten Generation darin lag, dass das Mittelstück variiert wurde, sollte in der dritten Generation am Ende der Achse etwas verändert werden. Bisher wurden die Alkine über eine Etherbindung mit den Aromaten verbunden, dadurch lag ein gewisser Abstand zwischen dem Alkin und dem Aromaten. In den Achsen der dritten Generation sollte das Alkin nun direkt am Aromaten liegen und somit nicht beweglich sein. Des Weiteren sollten die beiden Mittelstücke (1,8-Diaminooctan und Dialdehyd **80**) aus der ersten und zweiten Generation verwendet werden. Auch hier sollte wieder die reduktive Aminierung zur Generierung der sekundären Aminfunktionen ausgenutzt werden.

Ein Teil dieser Synthesen wurden im Rahmen der Bachelorarbeit von Artjom Businski^[102] durchgeführt. Zunächst sollten die einzelnen Bausteine, alkylsubstituierte Aldehyde und Nitrile, synthetisiert werden. Auch hier sollten unterschiedliche Substitutionsmuster (*ortho*-, *meta*- und *para*-Position, Abb. 7.17) verwendet werden. Eine gängige Methode Alkine an einen Aromaten zu binden ist die palladiumkatalysierte Sonogashira-Kreuzkupplung. Diese sollte zu Beginn einer jeden Synthesesequenz durchgeführt werden. Als Alkinquelle sollte das kommerziell erhältliche Trimethylsilylacetylen (TMSA) dienen. Anschließend sollte die TMS-Schutzgruppe jeweils entschützt werden. Im Falle der Nitrile sollte anschließend eine Reduktion durchgeführt werden, um die Aminomethyl-Funktion zu erhalten. Die anschließende reduktive Aminierung und Protonierung sollte analog zu den Synthesen der ersten beiden Generationen durchgeführt werden.

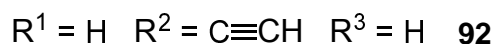
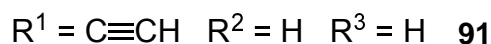
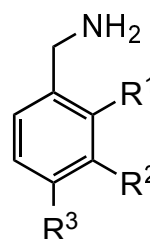
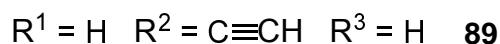
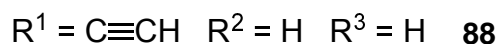
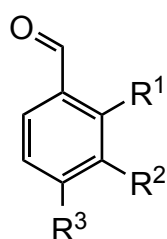


Abb. 7.17: Übersicht der sechs alkylsubstituierten Bausteine, die für die Achsen der dritten Generation **88** - **93** verwendet werden sollten.

Die Synthesen des *para*-substituierten Aldehydes **90** und Amins **93** wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt. Die anderen vier *ortho*- und *meta*-substituierten Aldehyde **88** und **89** und Amine **91** und **92** sollten von Artjom Businski^[102] während seiner Bachelorarbeit synthetisiert werden und werden unten diskutiert.

Begonnen wurde die Synthese ausgehend von 4-Brombenzaldehyd (**94**) mit einer Sonogashira-Kreuzkupplung (Abb. 7.18), die nach einer literaturbekannten Vorschrift von RUTLEDGE *et al.*^[103] durchgeführt wurde. Dazu wurde das Bromid **94** in Tetrahydrofuran gelöst und mit Triethylamin, Kupfer(I)iodid, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) und Trimethylsilylacetilen versetzt und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel wurde das TMS-geschützte Produkt **95** in einer Ausbeute von 87 % erhalten. Die anschließende Entschützung wurde nach einer Vorschrift von BOYKIN *et al.*^[104] durchgeführt. Zunächst wurde mit Kaliumcarbonat gearbeitet. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das freie Alkin **90** in einer Ausbeute von 49 % isoliert. Da dies nicht zufriedenstellend war, wurde eine alternative Entschützungsmethode gesucht. Durch den Wechsel der Base zu Kaliumhydroxid konnte eine quantitative Ausbeute erzielt werden.

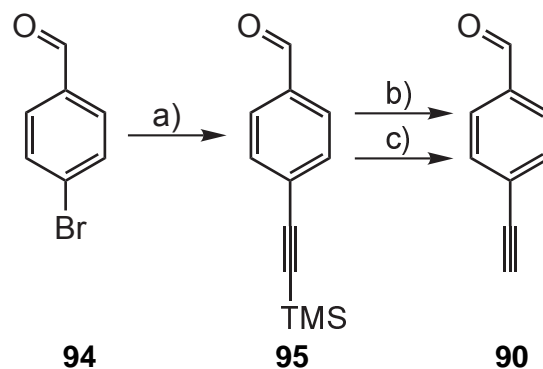


Abb. 7.18: Zweistufige Synthese zum alkylsubstituierten Aldehyd **90**. a) $Pd(PPh_3)_4$, Et_3N , CuI , TMSA, 18 h, Raumtemp., 87 %; b) K_2CO_3 , MeOH, 2 h, Raumtemp., 49 %; c) KOH, MeOH, 1 h, Raumtemp., quant.

Nachdem der Aldehyd **90** erhalten worden war, sollte dieser, wie auch bei den Achsen der ersten Generation, mit dem Diamin 1,8-Diaminooctan umgesetzt werden (Abb. 7.19). Dies erfolgte erneut in Methanol und mit Natriumborhydrid als Reduktionsmittel. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das Diamin **96** in einer Ausbeute von 47 % erhalten. Zunächst scheiterte die Reaktion, da anfänglich die Dreifachbindung ebenfalls reduziert wurde und ein Gemisch aus Alken und Alkin erhalten wurde. Dies konnte chromatographisch nicht getrennt werden. Gründe für das plötzliche Auftreten dieser Nebenreaktion konnten nicht gefunden werden. Im dritten Ansatz konnte schließlich das Produkt **96** sauber erhalten werden.

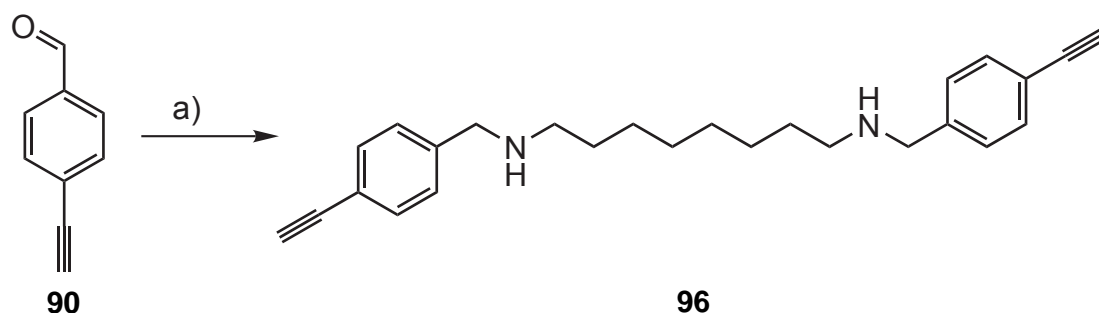


Abb. 7.19: Syntheseübersicht der reduktiven Aminierung. a) 1. 1,8-Diaminooctan, MeOH, 3 h, Raumtemp., 2. NaBH₄, Raumtemp., 12 h, 47 %.

Die Protonierung der sekundären Amine wurde erneut mit konzentrierter Salzsäure in Ethanol durchgeführt (Abb. 7.20). Nach Filtration wurde das Dichlorid **97** in einer guten Ausbeute von 92 % erhalten. Eine NMR-spektroskopische Auswertung war nicht möglich, da sich der Stoff nicht ausreichend in Lösung bringen ließ. Auch das Umsalzen erfolgte nach dem üblichen Prozedur (vgl. Kapitel 7.1). So wurde das Hexafluorophosphat-Salz **98** in einer Ausbeute von 94 % nach Trocknung isoliert. Das Bishexafluorophosphat-Salz konnte, im Gegensatz zum Dichlorid **97**, charakterisiert werden.

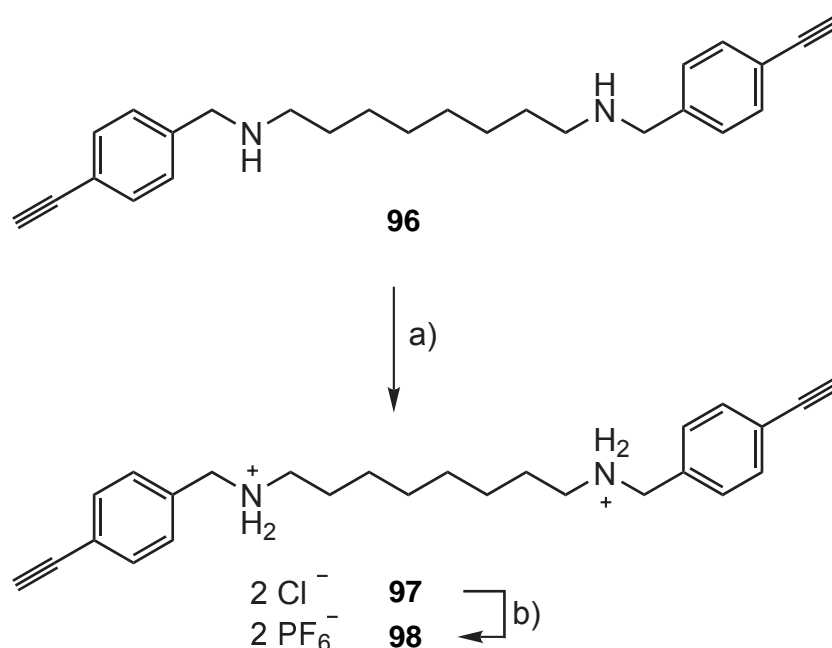


Abb. 7.20: Protonierung von **96** und das Umsalzen zu **98**. a) HCl, EtOH, Raumtemp., 16 h, 92 %; b) Aceton/H₂O, NH₄PF₆, Raumtemp., 24 h, 94 %.

Als Zweites sollte das primäre Amin **93** ausgehend von 4-Brombenzonitril (**99**) synthetisiert werden (Abb. 7.21). Begonnen wurde ebenfalls mit einer Sonogashira-Kreuzkupplung. Es wurden dieselben Bedingungen^[105] gewählt wie bei der Synthesesequenz mit dem Aldehyd **95**. Die einzige Änderung war der Katalysator. Anstelle von Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) wurde Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid verwendet. Das TMS-ge-

geschützte Benzonitril **100** wurde in einer Ausbeute von 90 % erhalten. Die anschließende Entschützung wurde nach einer Vorschrift von MOORE *et al.*^[106] in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol mit Kaliumcarbonat durchgeführt. Das freie Alkin **101** wurde in einer Ausbeute von 94 % erhalten. Die Reduktion des Nitrils **101** zum Amin **93** sollte, wie schon bei der Achse der zweiten Generation, mit Lithiumaluminiumhydrid in Tetrahydrofuran durchgeführt werden. Nach wässriger Aufarbeitung und Chromatographie konnte das Produkt zwar identifiziert werden, aber es wurde eine zweite Spezies beobachtet. Diese auftretenden Signale ähneln den Nebenproduktsignalen aus der vorherigen reduktiven Aminierung zum Diamin **96**. Die Dreifachbindung wurde also erneut angegriffen und zum Alken reduziert. Es lag ungefähr eine Verunreinigung von 20 % vor. Diese konnte chromatographisch an Kieselgel nicht abgetrennt werden. Auch eine langsamere Zugabe des Reduktionsmittels und eine bessere Temperaturkontrolle brachten nicht das saubere Produkt **93**.

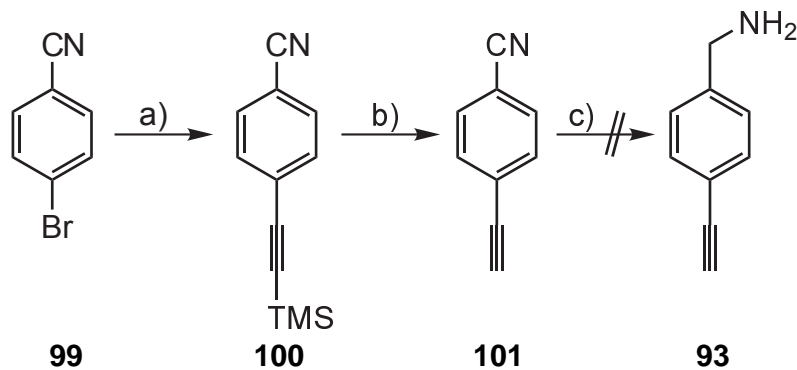


Abb. 7.21: Zweistufige Synthese zum alkylsubstituierten Nitril **101** mit der anschließenden Reduktion zum Amin **93**. a) Pd(PPh₃)₂Cl₂, Et₃N, CuI, TMSA, 24 h, Raumtemp., 90 %; b) K₂CO₃, CH₂Cl₂/MeOH, 2 h, Raumtemp., 94 %; c) 1. LiAlH₄, THF, 3 h, 0 °C, 2. 24 h, Raumtemp.

Da nun schon bei zwei unterschiedlichen Reduktionsmitteln (NaBH₄ und LiAlH₄) beobachtet wurde, dass die freie Dreifachbindung reduziert wurde, sollte versucht werden, das Nitril **100** mit der geschützten Dreifachbindung zu reduzieren und anschließend die TMS-Schutzgruppe abzuspalten (Abb. 7.22). Nach Zugabe des Reduktionsmittels und nach wässriger Aufarbeitung wurde das erwartete Amin **102** jedoch nicht erhalten. Vielmehr wurde beobachtet, dass neben der Reduktion zusätzlich eine Entschützung erfolgte. Dies ist vermutlich auf die wässrige Aufarbeitung zurückzuführen. Da diese unter basischen Bedingungen durchgeführt wurde, wurde die basenlabile TMS-Schutzgruppe vermutlich abgespalten. Die eigentlich darauffolgende Entschützung musste deswegen nicht durchgeführt werden. Das Amin **93** wurde in einer Ausbeute von 76 % nach Chromatographie erhalten. Leider war bei dieser Synthese kein Upscaling möglich, da die Entfernung der Lithium- und Aluminiumrückstände nicht immer gelang und so eine Extraktion extrem schwierig war. Eine kontinuierliche Extraktion des wässrigen Rückstandes könnte womöglich das Problem lösen.

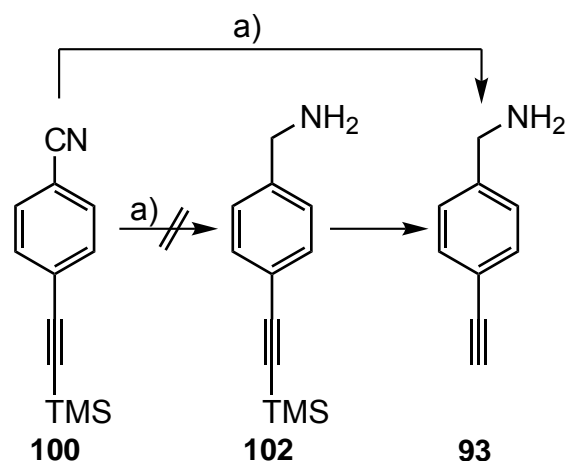


Abb. 7.22: Reduktion des Nitrils **100** mit Lithiumaluminiumhydrid. a) LiAlH₄, THF, 24 h, Raumtemp., 76 %.

Nachdem das Amin **93** erhalten worden war, sollte auch dieses mit dem Dialdehyd **80** in einer reduktiven Aminierung umgesetzt, anschließend protoniert und umgesalzt werden (Abb. 7.23). Die reduktive Aminierung wurde erneut in Methanol unter Rückfluss und unter Verwendung von Natriumborhydrid als Reduktionsmittel durchgeführt. Nach wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt **103** in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Das Diamin **103** enthielt jedoch etwa 10 % einer zweiten Spezies. Auch bei dieser Reaktion wurde beobachtet, dass die Dreifachbindung erneut angegriffen und ein Teil zum Alken reduziert wurde. Dies konnte chromatographisch nicht abgetrennt werden. Auch mehrfache Wiederholungen der Reaktion brachte keine Verbesserung, sodass mit der kleinen Verunreinigung weiter gearbeitet wurde.

Die Protonierung von **103** erfolgte erneut mit Salzsäure in Ethanol. Das Chlorid **104** wurde in einer Ausbeute von 78 % erhalten. Leider ließ sich das Hydrochlorid **104** nicht vollständig charakterisieren, da eine Unlöslichkeit in den gängigen organischen Lösungsmitteln, unter anderen auch in Dimethylsulfoxid, beobachtet wurde. In Wasser war ebenfalls keine Löslichkeit zu beobachten. Deshalb konnten auch keine ESI- bzw. MALDI-Massenspektren aufgenommen werden. Einzig ein Schmelzpunkt und ein IR-Spektrum konnte aufgenommen werden.

Das Umsalzen mit dem Ammoniumhexafluorophosphat-Salz gelang in einer Ausbeute von 82 %. Die Analytik zeigte, dass die Verunreinigung weiterhin vorlag, sodass keine sauberen Elementaranalysen erhalten werden konnten. Obwohl die Achse nicht vollständig rein erhalten wurde, eignete sich die Achse trotzdem für weitere Experimente. Die anschließende "Click"-Reaktion erfolgt nur zwischen der Dreifachbindung und einer Azidfunktion. Die Verunreinigungen in Form eines Alkens sollten die folgende Reaktion nicht beeinflussen.

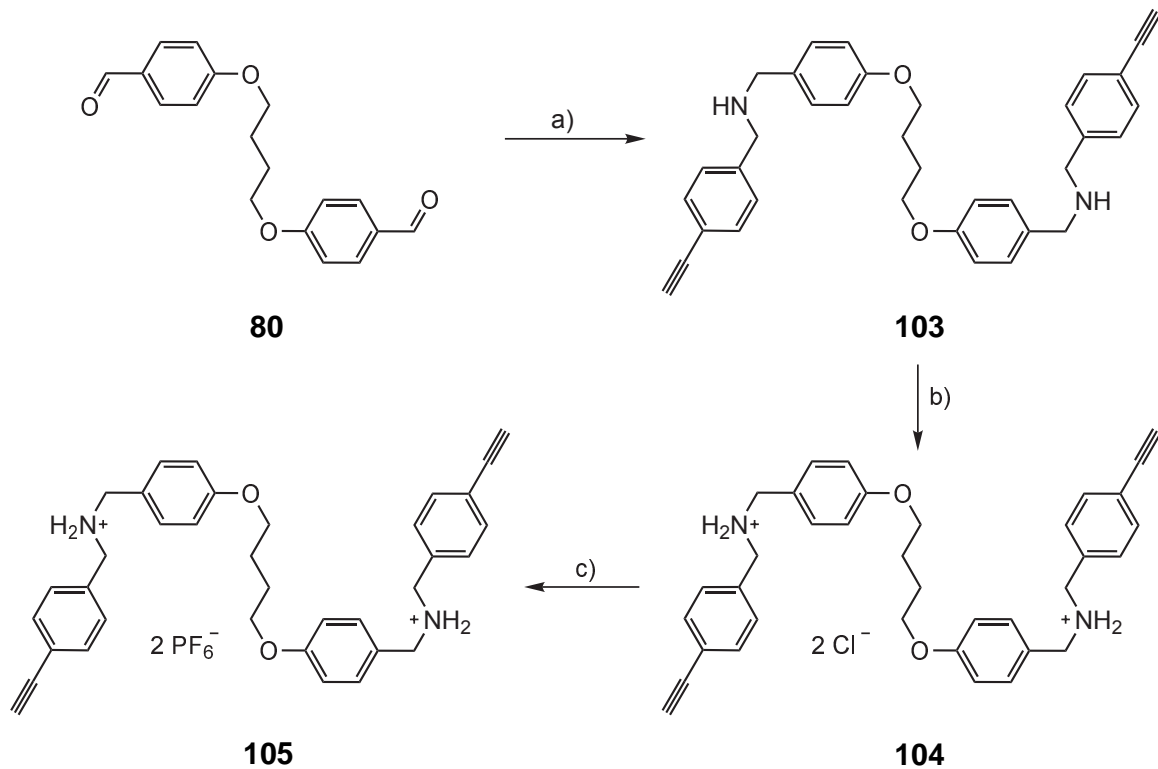


Abb. 7.23: Syntheseübersicht der reduktiven Aminierung von **80** mit dem Amin **93** sowie die Protonierung und das Umsalzen zum Hexafluorophosphat **105**. a) 1. **93**, MeOH, 3 h, Rückfluss, 2. NaBH₄, 16 h, Raumtemp., quant.; b) HCl, EtOH, 24 h, Raumtemp., 78 %; c) Aceton/H₂O, NH₄PF₆, 24 h, Raumtemp., 82 %.

In der Bachelorarbeit von Artjom Businski^[102] sollten zunächst die *m*- und *p*-substituierten Achsenbausteine und anschließend die Achsen synthetisiert und untersucht werden. Die TMS-geschützten Bausteine konnten erfolgreich aus den Iodidvorstufen synthetisiert werden. Die anschließende Reduktion der Nitrilgruppe bzw. Entschützung der TMS-Schutzgruppe bereitete Problem, sodass am Ende nur das *m*-substituierte Aminomethylderivat **92** erhalten wurde. Die anschließende Synthese des Diamins, das Protonieren und der Ionenaustausch verliefen ebenfalls erfolgreich (Abb. 7.24). Das Hexafluorophosphat **106** wurde vollständig charakterisiert und stand für weitere Synthesen zur Verfügung. Die anschließende Synthese des daraus aufgebauten Rotaxans, die Methylierung und die Schaltung wurden ebenfalls erfolgreich durchgeführt. Die Achse **106** wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht. Auch das gebildete [3]Rotaxan wurde nicht weiter untersucht.

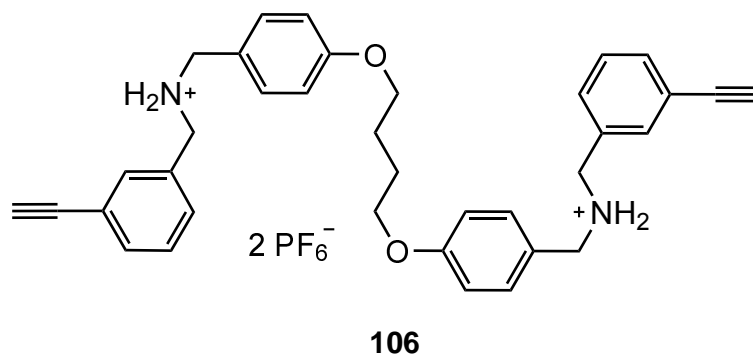


Abb. 7.24: Die von Artjom Businski im Rahmen seiner Bachelorarbeit synthetisierte Achse **106**.^[102]

7.3.1 [3]Pseudorotaxane der dritten Generation

Die beiden Achsen **98** und **105** wurden zunächst mit dem Makrozyklus (MC, **21**) umgesetzt und zunächst nur mittels NMR-Spektroskopie untersucht, ob die [3]Pseudorotaxane **98** • 2 MC und **105** • 2 MC gebildet wurden. Die Achsen und der Makrozyklus wurden jeweils in einem Verhältnis von 1 : 2 in Dichlormethan suspendiert und anschließend einige Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein erster Hinweis auf eine erfolgreiche Komplexierung war, dass fast klare Lösungen erhalten wurden, da die reinen Achsen **98** und **105** in Dichlormethan unlöslich sind. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen und vermessen. Die aufgenommenen Spektren der beiden Experimente sind in Abb. 7.25 und Abb. 7.26 zu sehen.

Das Pseudorotaxan **98** • 2 MC wurde zuerst untersucht. Zu sehen ist auch, wie bei den Achsen der ersten und zweiten Generation, dass der freie Makrozyklus **21** auch im Spektrum des Pseudorotaxans **98** • 2 MC zu beobachten ist. Dies kann ebenfalls auf eine unvollständige Komplexierung oder eine beginnende Dekomplexierung hindeuten. Dies wurde geschlussfolgert, da nach Beendigung der Messung ein farbloser Feststoff im NMR-Röhrchen beobachtet wurde. Dennoch konnten auch Signale des gebundenen Makrozyklus (hellblau) identifiziert werden. Diese sind erneut in zwei Signale unterteilt und deutet auf einen Einfluss der Umgebung der Ammoniumionen auf die chemische Verschiebung. Durch die Komplexierung besitzt der Ring eine Vorder- und Rückseite. Da die Umgebung der Ammoniumfunktion unsymmetrisch ist, kommt es zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit dem Makrozyklus. Die Protonen der Methylengruppen sind nicht mehr chemisch äquivalent und besitzen deswegen unterschiedliche chemische Verschiebungen. Die Protonen der beiden mittleren Methylengruppen erfahren keine Änderung des chemischen Shifts im Vergleich zur Reinsubstanz und liegen weiterhin bei ca. 3.8 ppm. Die Signale der Achse (violett) sind bei 4.65, 3.10 und 3.00 ppm zu beobachten und sind den beiden Methylengruppen (4.65 und 3.00 ppm) neben der Ammoniumfunktion sowie der Alkinfunktion (3.10 ppm) zu zuordnen. Durch Integration der Signale und der Vergleich der Signale des komplexierten Makrozyklus **21** mit den Signalen der Achse zeigte, dass ein Verhältnis von 2 : 1 vorliegt.

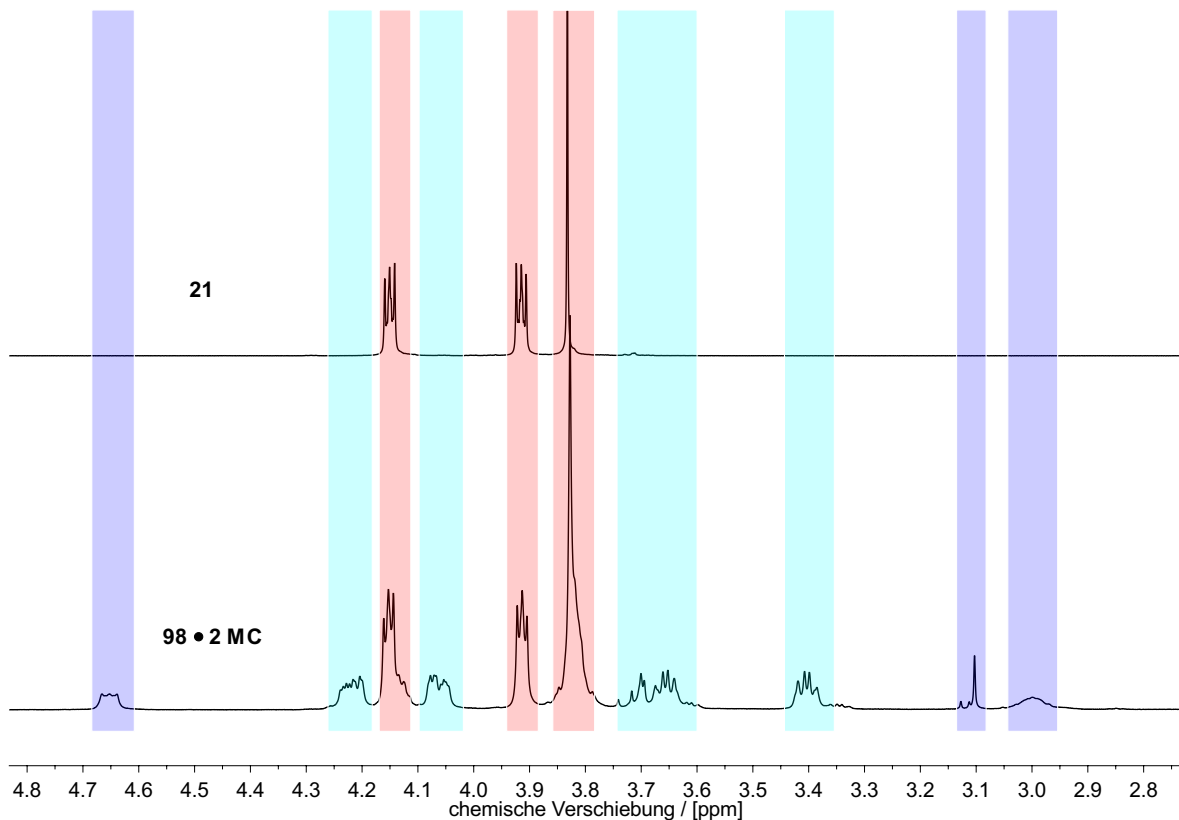


Abb. 7.25: Ausschnitt (4.8 ppm - 2.8 ppm) der ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, CDCl₃) des Pseudorotaxans **98 • 2 MC** sowie des DB24C8-Makrozyklus **21**. Violett: Signale der Achse; orange: Signale des freien Ringes; hellblau: Signal des komplexierten Ringes.

Eine massenspektrometrische Untersuchung wurde ebenfalls durchgeführt. Im Spektrum (MALDI) konnte das Signal des einfach geladenen Moleküls ($m/z = 821.5$) ohne Gegenionen und mit nur einem Ring beobachtet werden. Diese Beobachtung passt zu den vorherigen massenspektrometrischen Untersuchungen der [3]Pseudorotaxane der ersten und zweiten Generation, wo auch nur dieses Signal beobachtet werden konnte. Ein Signal des [3]Pseudorotaxans mit zwei Ringen konnte nicht beobachtet werden.

Die zweite Achse **105** wurde unter den gleichen Bedingungen untersucht (Abb. 7.26). Auch hier konnte, durch einen Vergleich der Signale des Reinsubstanzspektrums des Makrozyklus **21** mit den Signalen des Pseudorotaxans **105 • 2 MC**, beobachtet werden, dass noch freier Ring (orange) vorlag. Dennoch konnte auch der komplexierte Makrozyklus (hellblau) beobachtet werden. Die chemische Verschiebung ist im Vergleich zu dem vorherigen Pseudorotaxan **98 • 2 MC** dennoch unterschiedlich. Dies ist vermutlich auf die andere Achsenumgebung zurückzuführen. Denn anders als zu der vorherigen Achse **98** besitzt diese Achse **105** zwei Phenyl-Einheiten in der Nähe der Ammoniumfunktion und somit in Nachbarschaft zum gebundenen Makrozyklus. Die Umgebung der Ammoniumfunktion ist somit symmetrischer. Die Protonen der beiden Methylen-Einheiten in der Nähe der Ammo-

niumfunktion liegen bei 4.6 und 4.4 ppm. Dieser ähnliche Shift zeigt ebenfalls wie ähnlich die Umgebung der Ammoniumfunktion ist. Die Protonen der anderen beiden Methylen-Einheiten der Achsen (violett) liegen bei 4.0 und 1.9 ppm. Die Alkinfunktion liegt wie bei dem Pseudorotaxan **98** • 2 MC bei ca. 3.1 ppm. Durch Integration konnte auch ein Verhältnis von 2 : 1 komplexierter Makrozyklus zu Achse ermittelt werden.

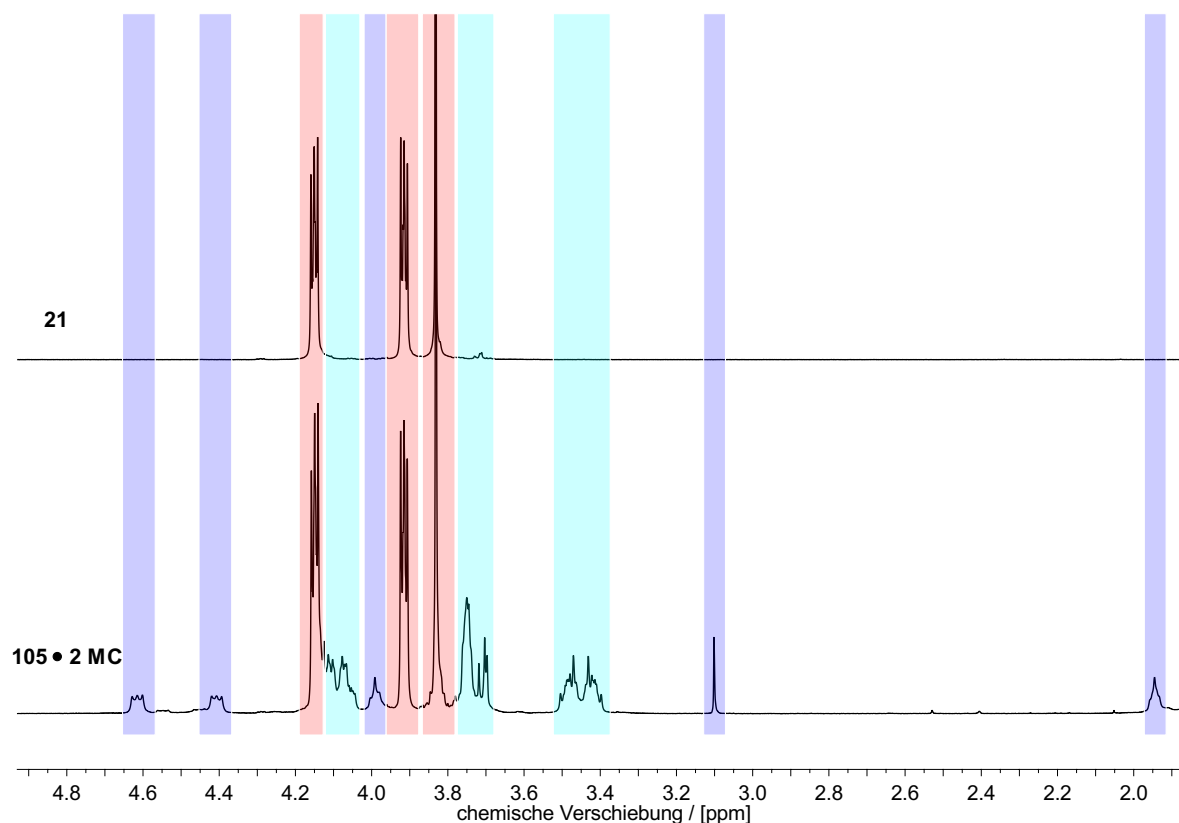


Abb. 7.26: Ausschnitt (4.8 ppm - 1.9 ppm) der ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) des Pseudorotaxans **105** • 2 MC sowie des DB24C8-Makrozyklus **21**. Violett: Signale der Achse; orange: Signale des freien Ringes; hellblau: Signal des komplexierten Ringes.

Durch die Aufnahme eines Massenspektrums (MALDI) konnte das Signal des einfach positiv geladene Moleküls ($m/z = 977.5$) ohne Gegenionen und mit nur einem Ring beobachtet werden. Ein Signal für das Molekül mit zwei Ringen konnte nicht beobachtet werden.

Für die beiden Achsen der drei Generationen konnte beobachtet werden, dass eine Komplexierung des Makrozyklus stattfindet und jeweils [3]Pseudorotaxane gebildet wurden. Dies konnte mittels Integration der Signale des komplexierten Makrozyklus und der Achse bestimmt werden. Des Weiteren konnte in allen Spektren noch überschüssiger Makrozyklus beobachtet werden. Dies ist insofern verwunderlich, da ein Verhältnis von 2 : 1 eingewogen wurde. Nach der NMR-Messung konnte in allen NMR-Röhrchen ein farbloser Niederschlag beobachtet werden. Dieser spricht für eine Dekomplexierung des Makrozyklus in Chloroform. Da ebenfalls beobachtet wurde, dass eine Komplexierung in Chloroform nicht

möglich war, ist es wahrscheinlich, dass der farblose Niederschlag die jeweils eingesetzten Achsen waren. Somit wäre überschüssiger Makrozyklus in Lösung und dieser konnte beobachtet werden. Dieser beobachtete Effekt ist für die Verriegelung der Achsen mit dem Stopper nicht relevant, da erstens die "Click"-Reaktion in Dichlormethan durchgeführt werden sollte und zweitens ein Abfädeln der Makrozyklen durch die Stopper verhindert wird.

8 Synthese einer azidfunktionalisierten Endgruppe

Neben den Achsen und den Makrozyklen benötigen Rotaxane Stopper, sofern sie sich nicht selbst verriegeln können. Diese Stopper sind notwendig, da ein Herunterrutschen der Ringe verhindert werden muss. In der Literatur^{[20], [21]} sind eine Vielzahl an Stopper beschrieben. Jede Gruppe ist anders. So gibt es kleine und große, flexible und starre, aliphatische und aromatische Stoppergruppen. Aber alle haben eines gemeinsam: Sie müssen größer sein als der Hohlraum der verwendeten Makrozyklen.

Der in dieser Arbeit verwendete Stopper **107** wurde erstmals von LEIGH *et al.*^[64] im Jahre 2006 veröffentlicht und besteht aus vier Phenyl-Einheiten, die über ein zentrales Kohlenstoffatom miteinander verbunden sind. Drei der Phenylreste besitzen in *para*-Position eine *tert*-Butyl-Einheit, die sterisch sehr anspruchsvoll ist. Der andere Phenylring ist in *para*-Position über eine Etherbindung mit einem Azidopropylrest verbunden. Der darzustellende Stopper **107** ist in Abb. 8.1 gezeigt.

Die ersten Synthesen wurden von Dennis Stöter während seiner Bachelorarbeit durchgeführt.^[91] Das Upscaling-Problem wurde zum Teil von Vanessa Nowatschin im Rahmen ihres Forschungspraktikums durchgeführt und gelöst. Aufbauend auf diesen Ergebnissen konnten die folgenden Reaktionen optimiert werden.

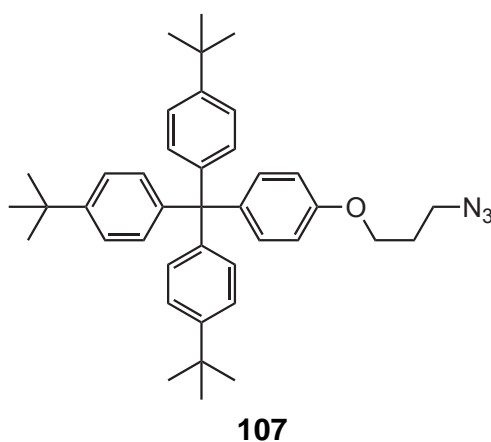


Abb. 8.1: Der in dieser Arbeit darzustellende Stopper **107** mit drei sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylphenyl-Resten und der Azidfunktion für die 1,3-dipolaren Cycloaddition.

Die Synthese beginnt mit einer dreifachen Verknüpfung von 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol (**108**) mit Diethylcarbonat (Abb. 8.2). Dazu wurde nach einer Vorschrift von HESSELER^[107] vorgegangen und zunächst die lithiierte Spezies mit Hilfe von *n*-Butyllithium bei -78 °C hergestellt. Nach der Reaktion mit Diethylcarbonat und wässriger Aufarbeitung konnte das Produkt **109** nach Umkristallisierung in einer Ausbeute von 58 % erhalten werden.

Die zweite Stufe wurde nach einer literaturbekannten Festphasenreaktion von LEIGH *et al.*^[108] durchgeführt. Der Alkohol **109** wurde mit Phenol vermengt und auf 60 °C erhitzt,

sodass eine klare orange Schmelze erhalten wurde. Nach Zugabe von wenigen Millilitern konz. Salzsäure wurde eine dunkelrote Schmelze erhalten. Die Temperatur wurde auf 160 °C erhöht und die Schmelze 24 Stunden gerührt. Nach Entfernen des Phenols durch basische Aufarbeitung wurde das Produkt **110** in einer Ausbeute von 63 % erhalten. Hervorzuheben ist, dass ein Upscaling des Reaktionsansatzes (mehr als zwei Gramm Edukt) dazu führte, dass während der Reaktionsdauer ein Feststoff ausfiel und das Rühren eingeschränkt wurde. Dies hatte zur Folge, dass eine verringerte Ausbeute erhalten wurde. So wurde bei einer Verdopplung des Ansatzes nur ca. 50 % der Literatursausbeute erhalten. Dieses Problem konnte sowohl durch eine Erhöhung der Phenolmenge (doppelte bzw. vierfache Menge) als auch durch Verdopplung der Reaktionszeit nicht verhindert werden.^[91]

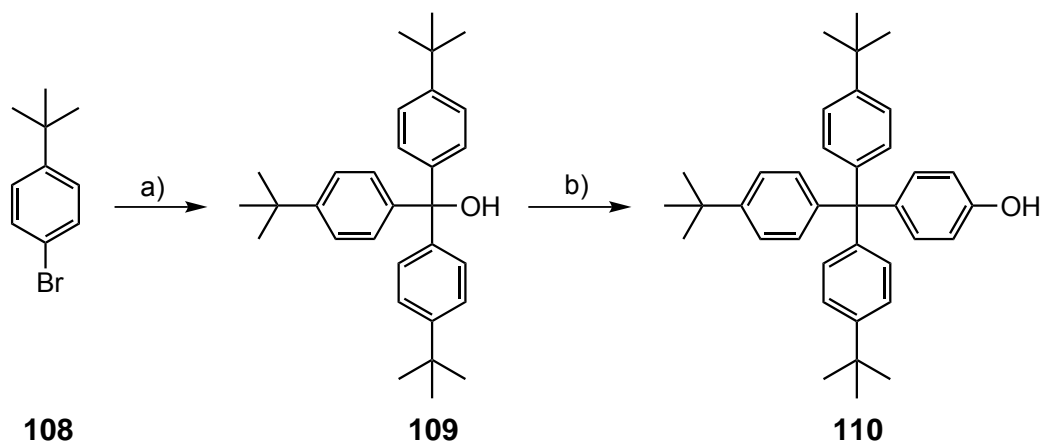


Abb. 8.2: Synthese des Tetraphenylmethan-Derivates **110** über den Alkohol **109**. a) 1. *n*BuLi, THF, 1 h, -78 °C, 2. Diethylcarbonat, 20 h, Raumtemp., 58 %; b) Phenol, HCl, 24 h, 160 °C, 63 %.

Um das Problem zu umgehen, wurde zunächst das Chlorid **111** synthetisiert (Abb. 8.3). Dieses war ebenfalls literaturbekannt und die Synthese wurde nach einer Vorschrift von STODDART *et al.*^[109] durchgeführt. Das Chlorid **111** wurde durch Chlorierung des Alkohols **109** mittels Acetylchlorid in Toluol und anschließender Fällung mittels *n*-Hexan bei -18 °C in einer Ausbeute von 92 % erhalten.

Anschließend wurde erneut eine Festphasenreaktion durchgeführt. Dazu wurde das Chlorid **111** zusammen mit Phenol vermengt und geschmolzen. Das Phenol **110** wurde nach basischer Aufarbeitung in einer Ausbeute von 98 % erhalten. Anzumerken ist, dass auch bei dieser Reaktion, im Multigramm-Maßstab, nach kurzer Zeit ein Feststoff ausfiel. Durch Erhöhung der Phenolmenge und der Reaktionszeit auf vier Tage sowie die Zugabe von konz. Salzsäure (0.5 mL) nach drei Stunden konnte das Problem umgangen werden. Die Ausbeute betrug 98 %. Somit konnte das anfängliche Problem des Upscaling durch einen kleinen Umweg umgangen werden.

Das erhaltene Phenol **110** wurde anschließend in einer Mitsunobu-Reaktion, ebenfalls nach LEIGH *et al.*^[108], mit 3-Brompropanol verethert. Für diese Synthese wurden Diisopropylazodicarboxylat (DIAD) und Triphenylphosphin verwendet. Das Bromid **112** konnte nach einer

Umkristallisierung in einer Ausbeute von 73 % erhalten werden.

Im abschließenden Schritt wurde eine nukleophile Substitution durchgeführt. Es wurde nach einer Vorschrift von Li *et al.*^[110] vorgegangen. Dazu wurde das Bromid **112** und Natriumazid in Dimethylformamid suspendiert und 20 Stunden bei 80 °C gerührt. Der Austausch erfolgte mit einer Ausbeute von 90 %. Somit konnte das Azid **107** über fünf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 35 % im Multigramm-Maßstab synthetisiert werden.

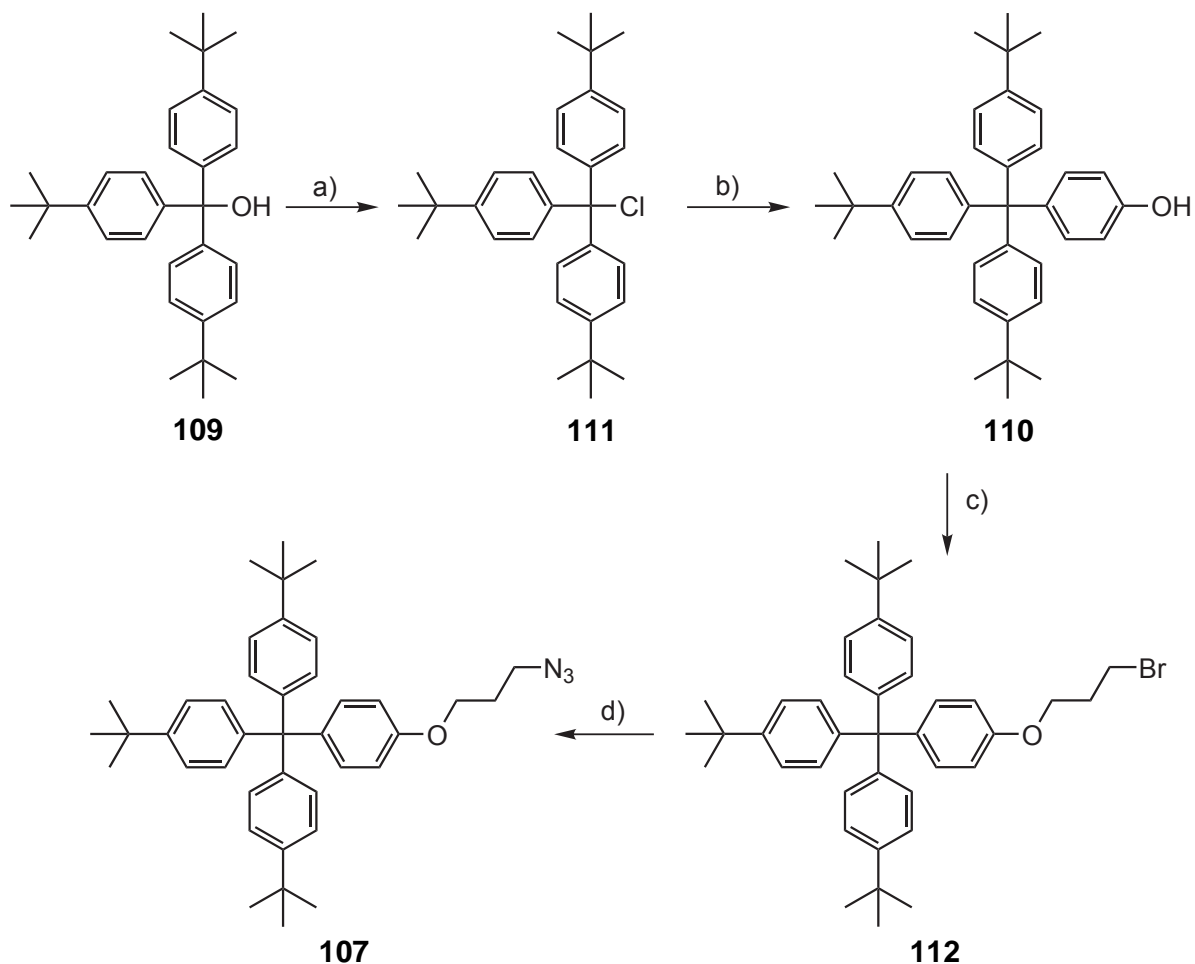


Abb. 8.3: Synthese des Tetraphenylmethan-Stoppers **107** über das Chlorid **111**. a) Acetylchlorid, Toluol, 1 h, Rückfluss, 92 %; b) Phenol, HCl, 4 d, 120 °C, 98 %; c) 3-Brompropanol, PPh₃, DIAD, THF, 17 h, Raumtemp., 73 %; d) NaN₃, DMF, 20 h, 80 °C, 90 %.

9 Synthese und pH-abhängige NMR-Untersuchung der [3]Rotaxane

Bevor die Synthese eines verknoteten [1]Rotaxans stattfinden sollte, sollten zunächst Bedingungen für die Verriegelungsreaktion gefunden werden. Dazu sollten zunächst die [3]Rotaxane aus den drei Bausteinen (Achse, Stopper und Makrozyklus) mittels einer kupferkatalysierten "Click"-Reaktion (Cycloaddition) synthetisiert werden. Dazu wurde zunächst in der Literatur nach geeigneten Bedingungen für die Synthese der [3]Rotaxane und der anschließenden Methylierung gesucht. Für eine erfolgreiche Synthese der [3]Rotaxane ist es notwendig, dass zunächst das Pseudorotaxan gebildet wird und anschließend die Verriegelung stattfindet. Es sollte also die "Threading/Capping"-Methode verwendet werden. Dazu wurden zunächst die Achse und der Makrozyklus zusammen gegeben und nach einer gewissen Zeit wurden die übrigen Komponenten (Stopper, Kupfer(I)-Salz und 2,6-Dimethylpyridin (2,6-Lutidin)) hinzugegeben. Die Reaktionen sollten in einem unpolaren Lösungsmittel erfolgen, damit die Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Ammoniumionen der Achse und den Makrozyklen nicht gestört werden. Für sämtliche Synthesen der [3]Rotaxane wurde Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Auch sollte ein Verhältnis von 1 : 2 : 2 für die Achse, den Makrozyklus und den Stopper eingehalten werden, damit möglichst viel des [3]Pseudorotaxans und möglichst wenig des [2]Pseudorotaxans gebildet werden konnte. Sodass schlussendlich die Synthese des [3]Rotaxans ermöglicht wird. Des Weiteren wurde in der Literatur beschrieben, dass häufig - aber nicht immer - 2,6-Lutidin in katalytischer Menge hinzugegeben wurde. Um eine bessere Auswertung und Zuordnung der NMR-Spektren zu ermöglichen, wurden zuerst die *para*-substituierten Achsen **69** und **70** für die Rotaxansynthesen verwendet.

9.1 Synthese der [3]Rotaxane mit den *p*-substituierten Achsen der ersten Generation

9.1.1 Synthese des [3]Rotaxans 113

Wie oben schon angedeutet, wurde zunächst die Achse **69** mit dem Octamethylen-Kernstück zusammen mit dem Kronenether **21** in Dichlormethan suspendiert. Aus der NMR-spektroskopischen Auswertung der Signale der Achsen zusammen mit dem Makrozyklus **21** (Kapitel 7.1.1) ist bekannt, dass sich die Ringe nach einer gewissen Zeit auf die Achse auffädeln und ein [3]Pseudorotaxan gebildet wird. Die Suspension wurde solange gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Diese klare Lösung ist ein Zeichen für eine abgeschirmte Ladung, da die Achse **69** in Dichlormethan absolut unlöslich ist. Diese Abschirmung ist durch eine koordinierende Bindung des Makrozyklus und somit einer erfolgreichen Auffädung zu erklären.

Nachdem der Stopper **107** und Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat hinzugegeben wurden und alles ordentlich durchmischt war, wurde 2,6-Lutidin hinzugegropft (Abb. 9.1). Nach kurzer Zeit war eine gelb/grün-Färbung zu erkennen. Die Suspension wurde weitere 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend Wasser hinzugegeben. Nach der Extraktion und dem Entfernen des Kupfersalzes durch Filtration über Kieselgel wurde an Kieselgel chromatographiert. Durch die erste chromatographische Reinigung wurde der überschüssige Stopper entfernt. Das noch Stopper vorhanden war, sprach für eine nicht vollständige Umsetzung während der Cycloaddition. Nichtsdestotrotz wurde das [3]Rotaxan **113** isoliert. Jedoch stimmten laut NMR-spektroskopischer Analyse das Verhältnis der Integrale der Kronenetherprotonen im Vergleich zu den Signalen der Achse und des Stoppers nicht überein. Die Integrale der Kronenetherprotonen waren zu groß. Da aus einigen Testversuchen und der Synthese des Makrozyklus bekannt war, dass der Dibenzokronenether **21** schlecht in Ethylacetat löslich war, wurde der Feststoff in Ethylacetat aufgenommen und der ausfallende Kronenether abfiltriert. Dieser Vorgang wurde einige Male wiederholt, bis kein Feststoff mehr ausfiel. Abschließend wurde der Rückstand erneut an Kieselgel gereinigt. Das [3]Rotaxan **113** wurde als blass-gelber Feststoff in einer Ausbeute von 34 % isoliert.

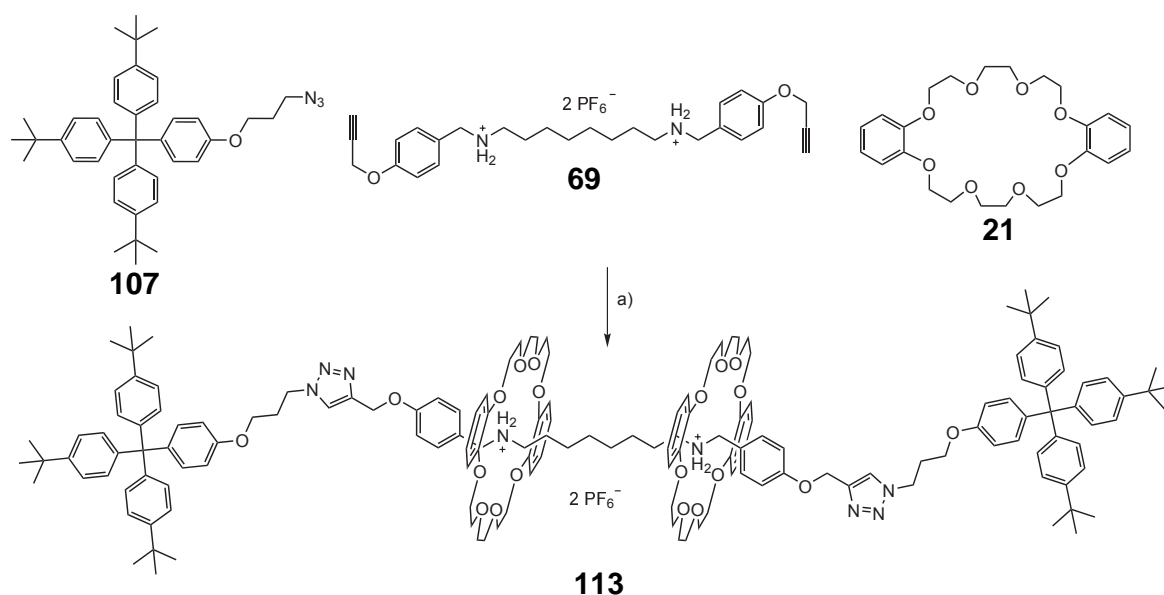


Abb. 9.1: Synthese des [3]Rotaxans **113** über die Threading-Methode. a) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, 2,6-Lutidin, CH_2Cl_2 , 16 h, Raumtemp., 34 %.

Die massenspektrometrische Analytik (HR-ESI) zeigte, dass das Produkt **113** erhalten wurde, auch wenn leider kein Massenpeak für **113** gefunden werden konnte. Da schon zwei positive Ladungen im Molekül vorlagen, wurde das Rotaxanmolekül **113** ohne Gegenionen bei $z = 2$ beobachtet. Überraschenderweise wurde der freie Makrozyklus **21** ebenfalls beobachtet. Dies könnte zwei Gründe haben. Der erste Grund könnte sein, dass während des Ionisierungsprozesses ein Teil des Rotaxans zerstört wurde und somit der Ring von der Achse rutschen konnte. Ein zweiter Grund könnte sein, dass während der Aufreinigung

nicht der ganze überschüssige Kronenether abgetrennt werden konnte. Hinweise im NMR konnten darauf jedoch nicht gefunden werden. Auszuschließen ist dies aber nicht, da die Integrale nicht optimal auswertbar waren, weil der Untergrund verrauscht und die Signale breit waren.

Leider war es bei allen Rotaxanen nicht möglich, eine passende Elementaranalyse zu erhalten. In diversen Ansätzen wichen die Kohlenstoffwerte jeweils um mehrere Prozentpunkte ab. Der Grund für diese hohe Abweichung liegt höchst wahrscheinlich daran, dass die Proben fluorhaltig waren (vgl. Kapitel 12.3.5).

9.1.2 Methylierung von **113**

Das [3]Rotaxan **113** besitzt durch die beiden positiven Ladungen an der Ammoniumfunktion zunächst nur jeweils eine Bindestelle für die beiden Makrozyklen. Da das Rotaxan durch eine Base bzw. Säure geschaltet werden sollte, musste eine weitere Bindestelle synthetisiert werden. Dies sollte durch die Methylierung der Triazolfunktion geschehen. Die daraus erhaltene Triazolium-Gruppe ist permanent positiv geladen und kann als zweite Bindestelle nach der Deprotonierung fungieren.

Die anschließende Methylierung erfolgte in Methyljodid bei Raumtemperatur. Da bei Raumtemperatur gearbeitet wurde, dauerte die Reaktion mehrere Tage. So wurde zunächst ein Versuch im NMR-Maßstab durchgeführt, um den Reaktionsfortschritt zu beobachten. Dazu wurde das Rotaxan **113** mit Methyljodid und 5 % deuteriertem Chloroform versetzt und alle 24 Stunden ein ^1H -NMR aufgenommen. Die aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren sind in Abb. 9.2 gezeigt.

In diesen ^1H -NMR-Spektren ist zu beobachten, dass das Protonensignal des Triazolringes einen Tieffeldshift im Laufe der Reaktion aufweist. Nach einem Tag waren noch mehrere Spezies (rot) zu sehen. Auch nach zwei Tagen sind noch mehrere Spezies zu beobachten (grün). Nach drei Tagen schien die Reaktion fast vollständig abgeschlossen zu sein, da aber noch eine leichte "Schulter" auf der Tieffeldseite des Signales zu sehen war (türkis), wurde die Reaktionszeit um 24 Stunden verlängert. Nach vier Tagen ist auch diese kleine "Schulter" verschwunden und die Reaktion war abgeschlossen (violett).

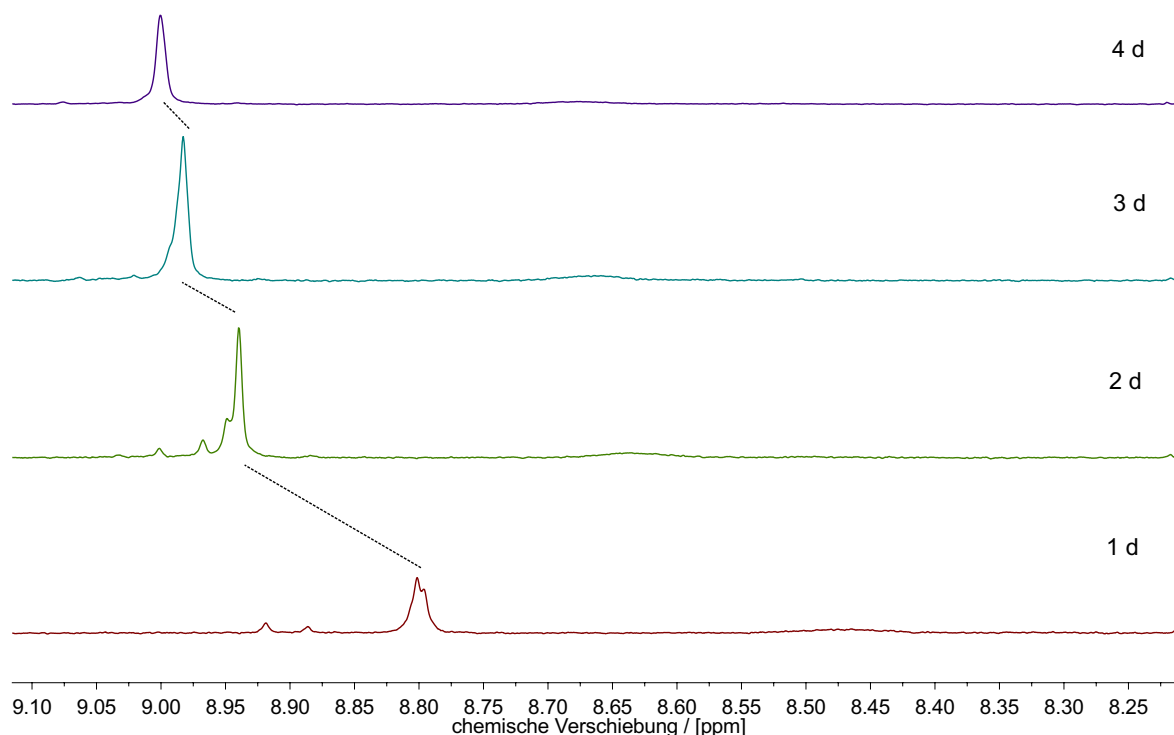


Abb. 9.2: Zeitlicher Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Methylierungsreaktion von **113**. Die NMR-Spektren (500 MHz) wurden in einem Gemisch aus Methyljodid und CDCl_3 (95 : 5) aufgenommen. Rot: 1 d; grün: 2 d, türkis: 3 d, violett: 4 d.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde die anschließende Methylierung des [3]Rotaxans **113** durchgeführt (Abb. 9.3). Dafür wurde das [3]Rotaxan **113** in Methyljodid gelöst und die gelbe Lösung vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel entfernt worden war, wurde das Gegenion getauscht. Dies war notwendig, da ansonsten ein Mischsalz aus dem Iodid und dem Hexafluorophosphat erhalten worden wäre. Das Umsalzen erfolgte erneut durch eine gesättigte Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung. Dazu wurde das unaufgereinigte Rotaxan **114** in Dichlormethan gelöst und mit wässriger Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung versetzt und über mehrere Stunden stark gerührt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das methylierte [3]Rotaxan **114** als gelber Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten. Neben der üblichen NMR-spektroskopischen Auswertung konnten ebenso HR-ESI-Massenspektren aufgenommen werden. Auch hier konnte der Molekülpeak ohne Gegenionen beobachtet werden ($z = 4$). Des Weiteren konnten das Monohexafluorophosphat-Salz bei $z = 3$ und das Dihexafluorophosphat-Salz bei $z = 2$ beobachtet werden.

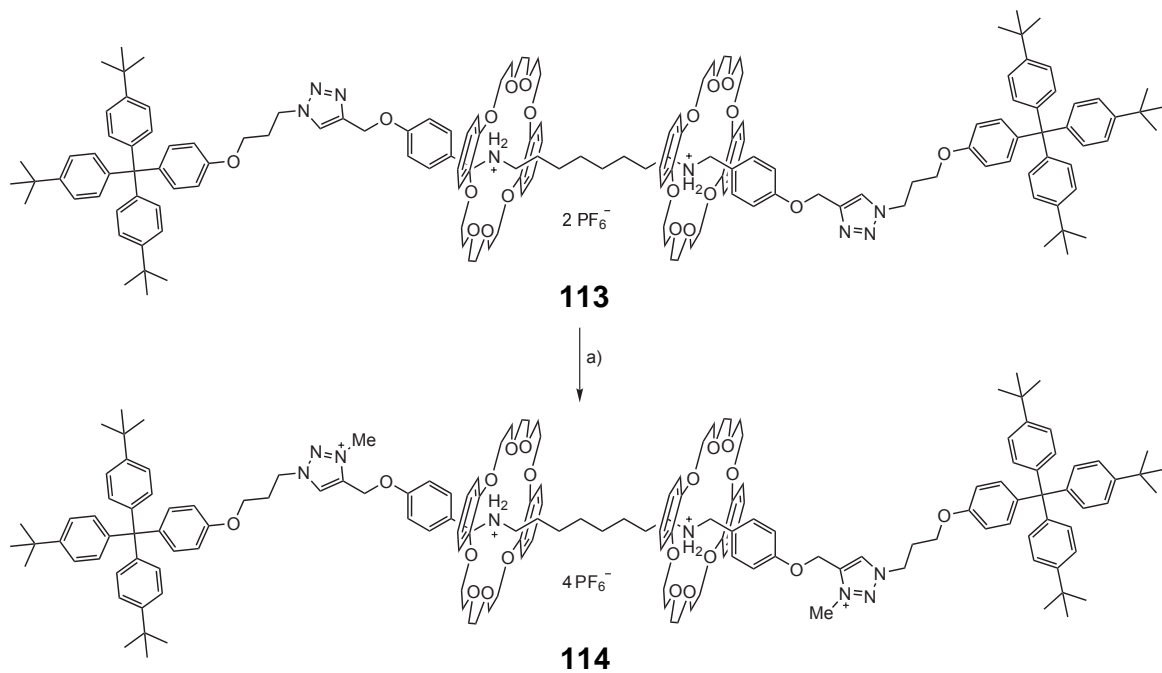


Abb. 9.3: Methylierung des [3]Rotaxans **113** durch Methyljodid. a) MeI, 4 d, Raumtemp., quant.

Um zu überprüfen, ob die Methylierung einen Einfluss auf die chemische Verschiebung der Protonen hat und um eine genaue Zuordnung der Signale zu treffen, wurden das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des methylierten [3]Rotaxans **114** (unten) mit dem Spektrum des unmethylierten [3]Rotaxans **113** (oben) verglichen. Die beiden Spektren sind in Abb. 9.4 gezeigt. Zu sehen ist, dass fast alle Signale, sowohl im aromatischen als auch im aliphatischen Bereich, einen leicht anderen chemischen Shift aufweisen. Jedoch ist die Reihenfolge der Signale gleich geblieben. Die dritte und vierte positive Ladung im Molekül haben scheinbar keinen allzu großen Einfluss auf die einzelnen Protonen. Nur das Signal des Triazol- bzw. Triazoliumprotons weist einen deutlichen Tieffeldshift von ca. 8.0 zu 8.5 ppm auf. Dies ist auch nachvollziehbar, da die Methylierung in fast direkter Nachbarschaft stattfindet. Auch ist die Signalschärfe deutlich verbessert. Im unmethylierten Zustand ist das Signal sehr breit und fast gar nicht erkennbar. Hingegen ist im methylierten Zustand ein deutliches Singulett zu erkennen. Diese Veränderung der Signalschärfe ist auch noch bei zwei anderen Signalen zu beobachten. So sind die Signale (5.20 ppm und 4.80 ppm) der beiden Methylengruppen, die sich am nächsten zum Triazoliumion befinden, deutlich schärfer als im unmethylierten Zustand. Eine mögliche Ursache dieser schärferen Signale könnte sein, dass durch die dritte und vierte positive Ladung eine Rotation in der Achse eingeschränkt wird, da es zu einer Abstoßung zwischen den positiven Ladungen kommen kann. Diese Abstoßung hat zur Folge, dass die Achse "gestreckter" vorliegt. Des Weiteren ist ein neues Signal (Singulett) bei ca. 4.2 ppm zu beobachten. Dies ist das Signal, der durch die Methylierung eingeführten Methylgruppen.

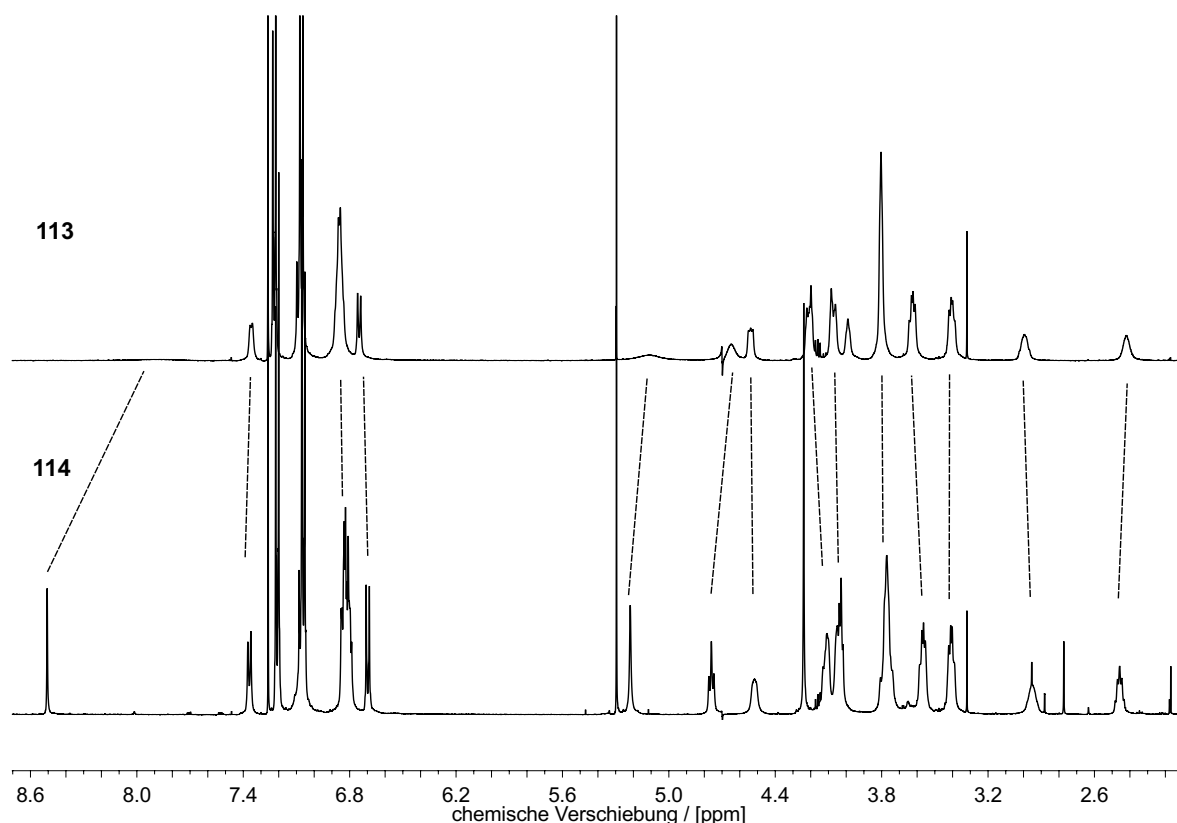


Abb. 9.4: Vergleich der beiden ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) des unmethylierten [3]Rotaxans **113** (oben) und des methylierten [3]Rotaxans **114** (unten).

9.1.3 pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von **114**

In der Literatur^[8] gibt es eine Vielzahl von Systemen, bei denen durch einen äußeren Einfluss eine Bewegung der Makrozyklen erzielt wird. Mit dem erhaltenen methylierten [3]Rotaxan **114** sollte diese Schaltung durch die Zugabe von Base bzw. Säure durchgeführt werden. So sollten zunächst die beiden Ammoniumfunktionen deprotoniert werden, damit die beiden DB24C8-Makrozyklen an die Triazolium-Bindestelle binden. Dazu wurde das [3]Rotaxan **114** in Chloroform gelöst und kräftig mit einer 1 N Natriumhydroxid-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die NMR-Spektroskopie durchgeführt. Anschließend sollten die Ammoniumfunktionen wieder durch Protonierung hergestellt werden. Dazu wurde das deprotonierte [3]Rotaxan erneut in Chloroform gelöst und mit einer 0.2 N Trifluoressigsäure-Lösung in Chloroform versetzt und ebenfalls kräftig geschüttelt. Da nun noch das Gegenion wieder ausgetauscht werden sollte, wurde anschließend noch mit einer Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung mehrfach gewaschen. Dieses Waschen war notwendig, da der Ausgangszustand und somit das Tetrahexafluorophosphat-Salz wieder erhalten werden sollte (vgl. Kapitel 13.6.3). All dies sollte mittels NMR-Spektroskopie verfolgt und untersucht werden. Vergrößerungen der drei ^1H -NMR-Spektren (blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert) sind in Abb. 9.5 und in Abb. 9.6 gezeigt.

Im aromatischen Bereich (Abb. 9.5) ist deutlich zu erkennen, dass das Triazoliumproton (8.5 ppm) nach der Deprotonierung (grün) einen Tieffeldshift im Vergleich zum Tetrakation **114** von fast 0.6 ppm aufweist. Dies ist damit zu erklären, dass die Makrozyklen an die Triazolium-Einheit binden und damit die Protonen, die sich in der Nähe befinden, abgeschirmt werden. Alle anderen aromatischen Signale weisen eine deutlich kleinere Shiftveränderung auf, jedoch besitzt kein Signal eine identische chemische Verschiebung im Vergleich zum vorherigen Spektrum. Auch sind aus dem Multipllett bei 6.8 ppm drei einzelne Signale geworden. Nach der Protonierung (rot) ist die chemische Verschiebung wieder dieselbe wie vorher. Nur die Form der Signale ist anders. Die Signale sind nicht mehr so gut aufgelöst wie im Ausgangsspektrum. Ein Grund hierfür konnte nicht gefunden werden. Eine Wiederholung der Messungen erbrachte die gleichen Resultate.

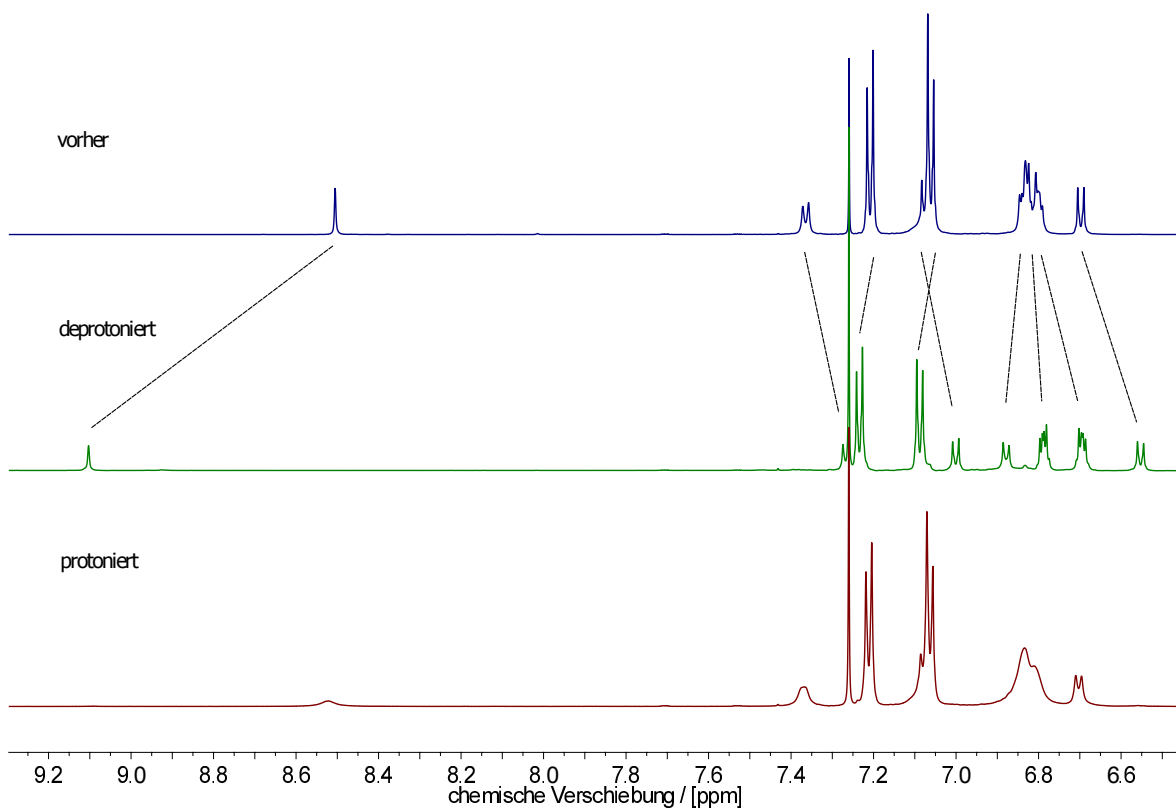


Abb. 9.5: Vergrößerung des aromatischen Bereichs der drei erhaltenen ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) des geschalteten Rotaxans **114**. Blau: vorher; grün: deprotoniert; rot: protoniert.

Im aliphatischen Bereich (Abb. 9.6) hingegen ist deutlich mehr Bewegung der Signale zu beobachten. So tauschen die beiden Methylengruppen (5.2 ppm und 4.7 ppm) nahe der Triazolium-Einheit ihre Positionen. Auch die anderen beiden Methylengruppen bei 3.0 ppm und 2.5 ppm tauschen die Positionen. Ansonsten erfahren die meisten Signale einen Hochfeldshift nach der Deprotonierung, ausgenommen das Signal bei 3.4 ppm, welches einen Tieffeldshift aufweist. Die Signale bei 1.3, 0.9 und 0.8 ppm weisen alle einen Tieffeldshift auf. Dies ist mit dem Verlust der positiven Ladung zu erklären, da die betroffenen Proto-

nen alle in der unmittelbaren Nachbarschaft sind. Der Verlust der Makrozyklen in der Nähe der Ammonium- bzw. Aminfunktionen hat ebenso zur Folge, dass eine Shiftveränderung eintritt. Die chemische Verschiebung war nach dem Protonieren wieder dieselbe wie im Ausgangsspektrum. Die Signalauflösung war nach dem Re-Protonieren schlechter als im Ausgangsspektrum.

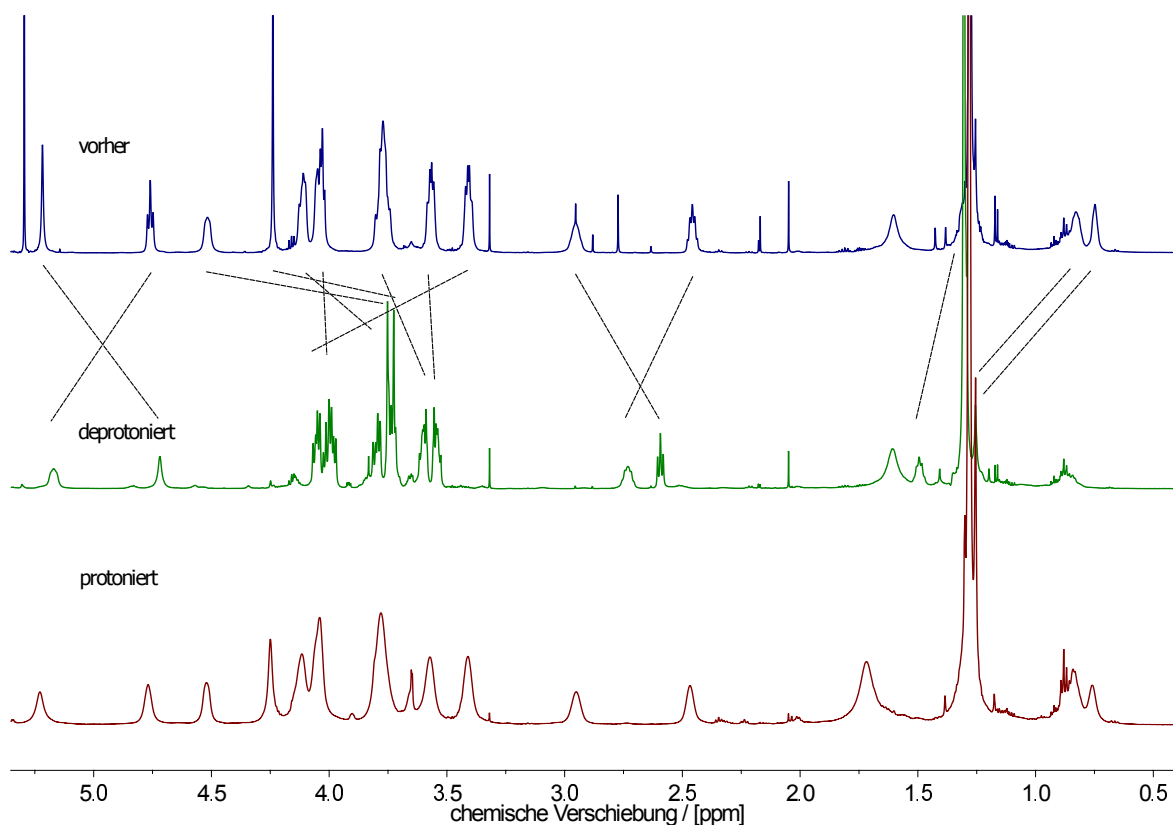


Abb. 9.6: Vergrößerung des aliphatischen Bereichs der drei erhaltenden ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) des geschalteten Rotaxans **114**. Blau: vorher; grün: deprotoniert; rot: protoniert.

9.1.4 Synthese des [3]Rotaxans **115**

Da die Synthese des [3]Rotaxans **114** erfolgreich verlief, sollte auf dem gleichen Weg das [3]Rotaxan mit der um zwei Methylen-Einheiten verlängerten und ebenfalls *para*-substituierten Achse **70** der ersten Generation hergestellt werden (Abb. 9.7). Es wurden die gleichen Bedingungen gewählt wie in der Synthese von **113**. Das Rotaxan **115** wurde in einer Ausbeute von 44 % erhalten. Leider konnten noch Reste vom eingesetzten Kronenether **21** beobachtet werden. Auch durch diverse säulenchromatographischen Versuche mit verschiedenen Lösungsmittelgemischen, verschiedenen Gradienten und stationären Phasen, konnte der Makrozyklus **21** nicht vollständig entfernt werden. Versuche, das Rotaxan **115** in der deprotonierten Form zu chromatographieren, blieben erfolglos. Da der überschüssige Makrozyklus nicht dieselbe chemische Verschiebung aufwies, wie als der Makrozyklus

Reinsubstanz wurde dieses Problem auf den ersten Blick übersehen. Durch den Vergleich der Integrale der Kronenethersignale konnte jedoch bestimmt werden, dass ungefähr ein Molekül DB24C8 **21** zu viel im Feststoff vorlag. Da die chemische Verschiebung des überschüssigen Makrozyklus mit der Verschiebung des komplexierten Makrozyklus übereinstimmte, wäre es möglich, dass es sich um ein [4]Rotaxan handelt. Durch massenspektrometrische Untersuchungen konnte ein [4]Rotaxan jedoch ausgeschlossen werden, da keine passenden Signale beobachtet werden konnten. Eine andere, wahrscheinlichere Möglichkeit ist, dass ein Makrozyklus außen an dem [3]Rotaxan **115**, genauer in der Nähe einer Ammonium- bzw. Triazolfunktion, "festhaftet". Diese Möglichkeit wurde in Betracht gezogen, da zu einem späteren Zeitpunkt festgestellt wurde, dass nach der Deprotonierung bzw. zum Teil auch nach dem Methylieren freier Makrozyklus beobachtet wurde.

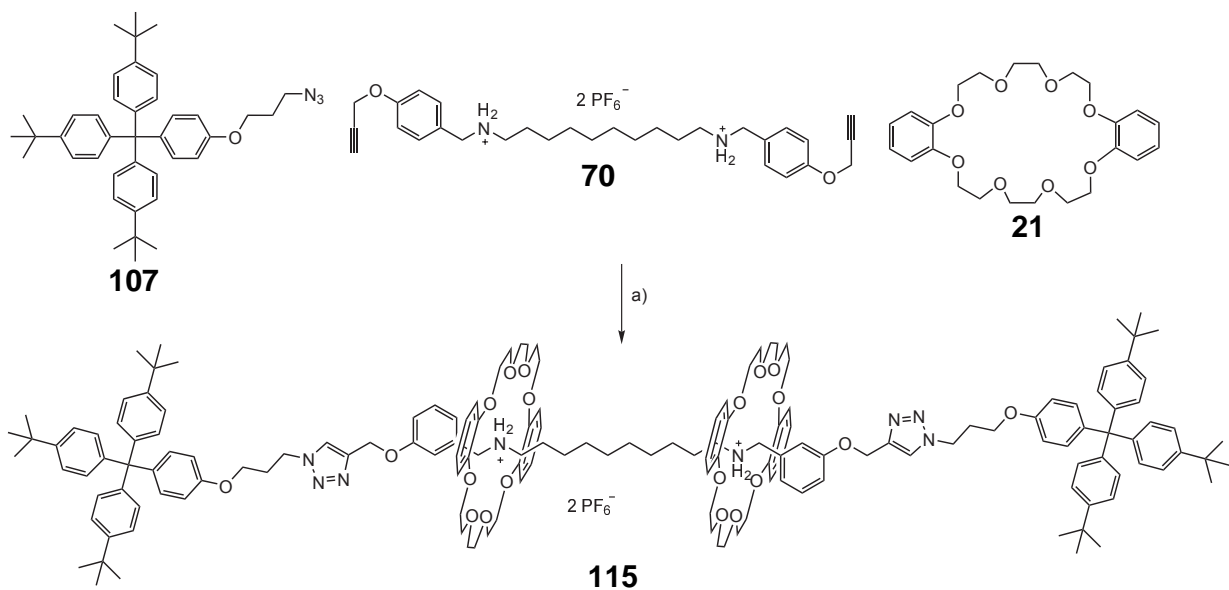


Abb. 9.7: Synthese des [3]Rotaxans **115** über die Threading-Methode. a) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, 2,6-Lutidin, CH_2Cl_2 , 16 h, Raumtemp., 44 %.

9.1.5 Methylierung von **115**

Obwohl das [3]Rotaxan **115** nicht ganz sauber war, wurde dieses trotzdem mit Methyljodid umgesetzt. Die Synthese wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wie die Methylierung von **113**. Die Reaktion wurde in Methyljodid und für vier Tage durchgeführt (Abb. 9.8). Das methylierte Produkt **116** wurde in einer Ausbeute von 97 % erhalten. Auch hier wurde erneut versucht, den noch enthaltenen Kronenether **21** zu entfernen. Die Versuche, diesen durch Kristallisation bzw. Säulenchromatographie zu entfernen, misslangen alle. Bei den chromatographischen Versuchen konnte keinerlei Bewegung der erhaltenen Rohsubstanz auf der stationären Phase (Kieselgel) beobachtet werden. Ein anschließendes Herauslösen des Rotaxans scheiterte. Eine weitere Möglichkeit der Reinigung wäre, noch einmal eine *reverse*-Phase anstelle von Kieselgel als stationäre Phase zu nehmen.

Da dies aber schon bei dem [3]Rotaxan **115** keinen Erfolg brachte, wurde dies nicht durchgeführt.

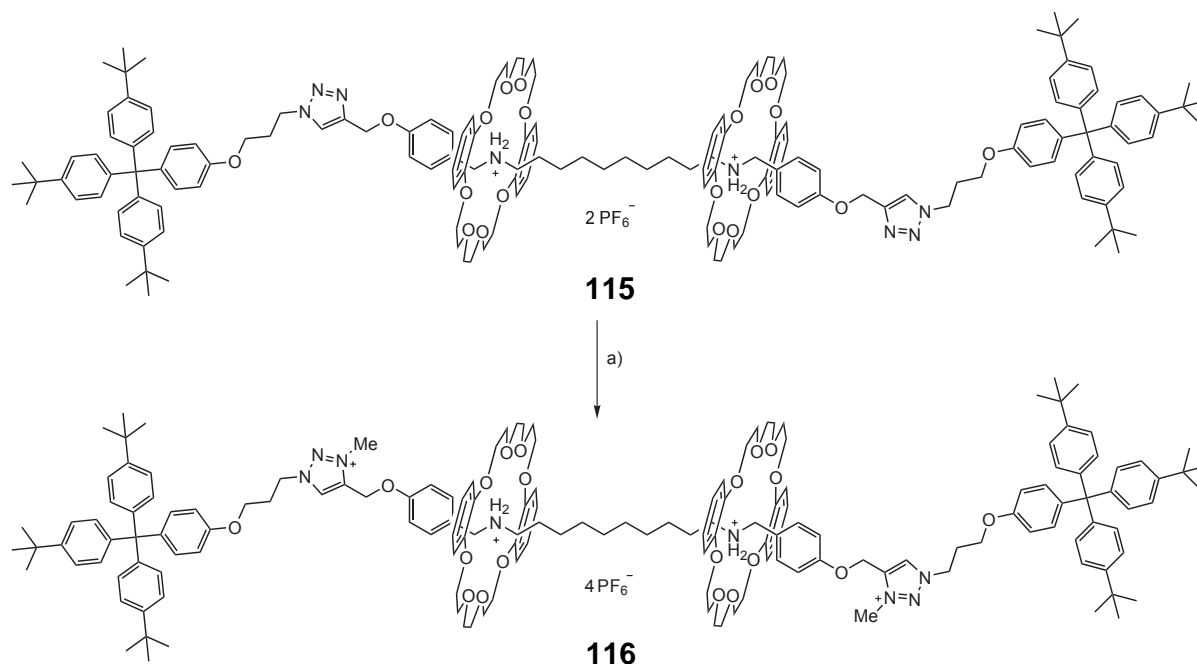


Abb. 9.8: Methylierung des [3]Rotaxans **115** in Methyljodid zu **116**. a) MeI, 4 d, Raumtemp., 97 %.

9.1.6 pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von **116**

Mit dem Rotaxan **116** wurde analog zum vorherigen Vorgehen bei **114** ebenso eine pH-abhängige NMR-Untersuchung durchgeführt, um eine Bewegung des Makrozyklus durch Zugabe von Base bzw. Säure zu erzeugen und zu verfolgen. Es wurde erneut zunächst mit Natriumhydroxid deprotoniert und anschließend mit Trifluoressigsäure protoniert. Die drei erhaltenen ¹H-NMR-Spektren (blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert) sind in Abb. 9.9 und Abb. 9.10 gezeigt.

Im aromatischen Bereich (Abb. 9.9) ist deutlich zu erkennen, dass das Triazoliumproton (8.7 ppm) nach der Deprotonierung ein Tieffeldshift von fast 0.4 ppm aufweist. Dies ist damit zu erklären, dass die Makrozyklen an die Triazolium-Einheit binden und damit die Protonen, die sich in der Nähe befinden, abgeschirmt werden. Im Vergleich zur Schaltung des analogen Rotaxans **114** ist diese Verschiebung um 0.2 ppm kleiner. Gründe für diese Änderung konnten nicht ermittelt werden. Auch ist diese Änderung verwunderlich, da auf der Triazolseite keine Änderungen im Molekül vorlagen. Alle anderen aromatischen Signale weisen eine deutlich kleinere Shiftverschiebung auf. Nach Protonierung ist die chemische Verschiebung wieder dieselbe wie vorher. Die Auflösung der Signale entspricht ebenso der Form der Signale des Ausgangsspektrums. Eine Verbreiterung der Signale nach dem Protonieren konnte, anders als bei dem vorherigen Rotaxan **114**, nicht beobachtet werden.

Insgesamt ist im aromatischen Bereich derselbe Trend zu beobachten wie bei dem analogen Rotaxan **114**.

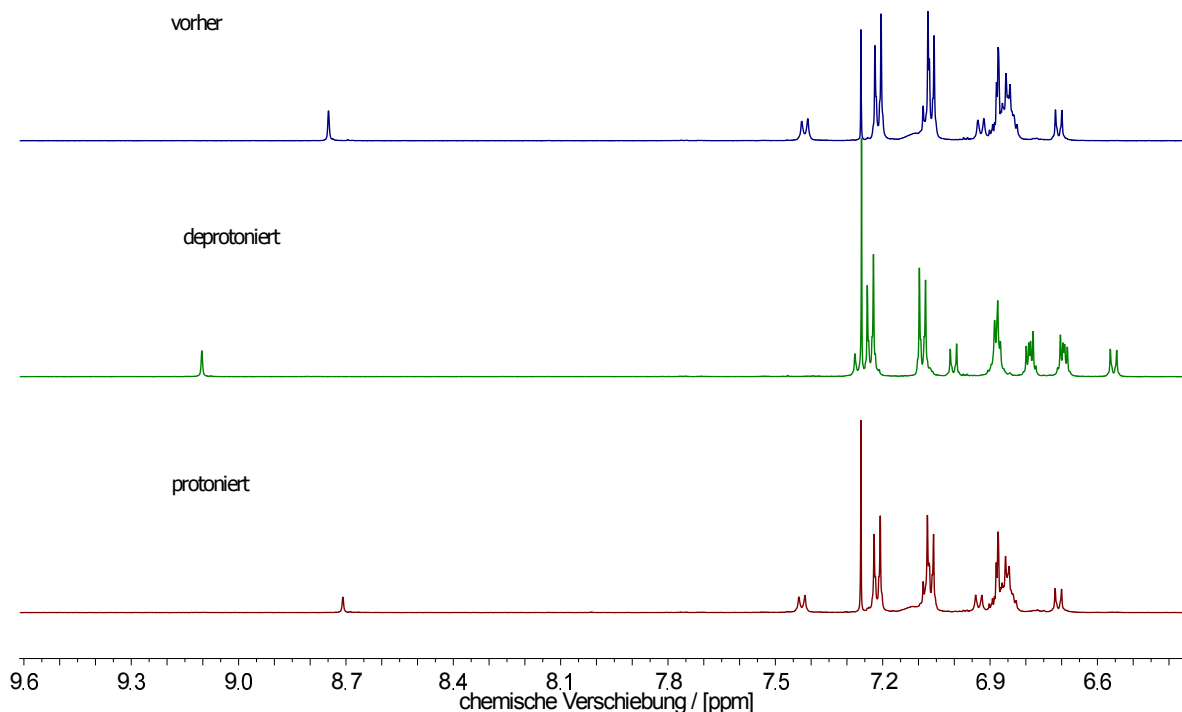


Abb. 9.9: Vergrößerung des aromatischen Bereichs der drei erhaltenen ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) der Schaltung von **116**. Blau: vorher; grün: deprotoniert; rot: protoniert.

Im aliphatischen Bereich (Abb. 9.10) ist ein ähnlicher Trend wie bei dem Rotaxan **114** mit den acht Methylen-Einheiten als Kernbaustein zu beobachten. Die beiden Signale der Methylengruppen nahe der Triazolium-Gruppe tauschen auch hier die Positionen. Auffällig ist aber, dass während der Deprotonierung Signale vom freien Makrozyklus **21** auftauchen. Dies lässt sich vermutlich auf einen Sandwichkomplex zurückführen, der während der Synthese des Rotaxans entstand. Durch die Deprotonierung wurde dieser aufgelöst und der freie Ring liegt vor. Diese Beobachtung wurde auch in einer Wiederholung des Experiments beobachtet. Eine Vergrößerung und ein Vergleich mit dem Spektrum des Makrozyklus als Reinsubstanz ist in Abb. 9.10 gezeigt. Zusehen ist deutlich, dass nach dem Deprotonieren zwei Triplettsstrukturen bei 4.14 und 3.92 ppm auftauchen. Des Weiteren tauchte ein Singulett bei 3.84 ppm neu auf. Ein Vergleich mit dem Spektrum der Reinsubstanz **21** bestätigte die oben genannte Vermutung. Nach dem Protonieren sind diese Signale wieder verschwunden. Auch dies unterstützt die These, dass der freie Makrozyklus an das [3]Rotaxan **116** in der protonierten Form anhaftet. Die anderen Signale sind auch wieder an ihren ursprünglichen Positionen.

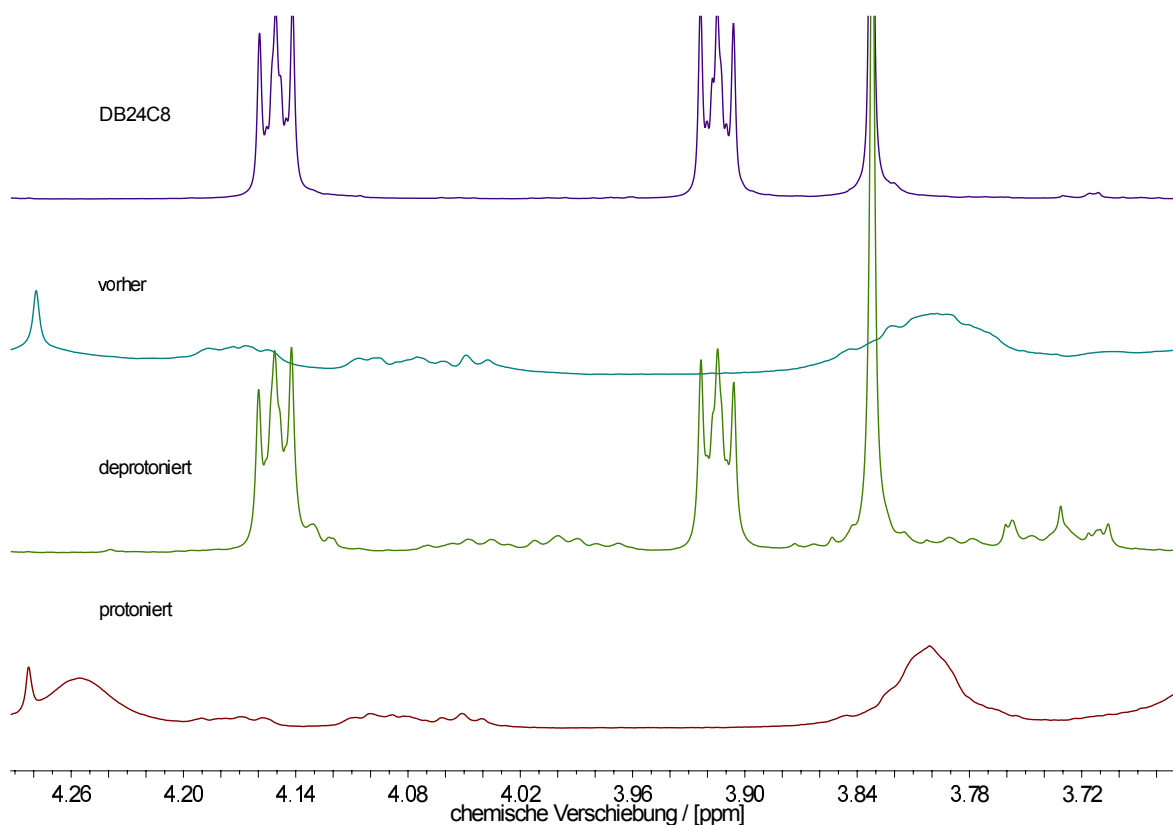


Abb. 9.10: Vergrößerung des aliphatischen Bereichs der drei erhaltenen ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, CDCl₃) der Schaltung von **116** und dem Spektrum des eingesetzten Kronenethers **21**. Violett: DB24C8-Makrozyklus; blau: vorher; grün: deprotoniert; rot: protoniert.

Die massenspektrometrische Untersuchung (HR-ESI) zeigte, dass die gewünschten un- und methylierten Rotaxane **113** bzw. **115** und **114** bzw. **116** erhalten wurden. In den un-methylierten Fällen waren Signale bei einer Ladung von $z = 2$, also ohne Gegenionen, zu erkennen. Im Falle der methylierten Verbindungen konnten sowohl Signale mit einem bzw. zwei Gegenionen als auch ohne Gegenion beobachtet werden.

Insgesamt konnten die beiden [3]Rotaxane **113** und **115** synthetisiert, methyliert und geschaltet werden. Das Rotaxan **114** konnte sauber erhalten werden. Das Rotaxan **116** mit dem längeren Kernstück wurde hingegen nicht sauber erhalten. Dieses enthielt noch Reste des eingesetzten Kronenethers **21**, welcher sich am Molekül angelagert hatte. Trotz aufwendiger Reinigungsversuche konnte der eingesetzte Kronenether nicht entfernt werden, sodass eine Schaltung des verunreinigten Rotaxans **116** durchgeführt wurde. Nach der Deprotonierung wies der überschüssige Kronenether eine ähnliche Verschiebung auf wie die Reinsubstanz, wodurch die These des angelagerten Ringes verstärkt wurde. Nach der Protonierung konnte eine Reversibilität festgestellt werden. Eine Schaltung sowie eine Zuordnung der NMR-Signale dieser beiden [3]Rotaxane **114** und **116** war erfolgreich.

9.2 Synthese der [3]Rotaxane mit den *m*-substituierten Achsen der ersten Generation

Mit den *meta*-substituierten Achsen **73** und **74** wurden auch Rotaxansynthesen und anschließend die Methylierung durchgeführt. Da schon bei der Synthese der *m*-substituierten Achsen aufgefallen war, dass die Signalstärke der aromatischen Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum schwach war, war zu Beginn der Synthesesequenz klar, dass die NMR-spektroskopische Auswertung und die Zuordnung der Kohlenstoffatome schwierig werden könnte. Im Folgenden werden nun die Synthesen und die Schaltung diskutiert.

9.2.1 Synthese des [3]Rotaxans **118**

Die Rotaxansynthese mit der *meta*-substituierten Achse **73** (Abb. 9.11) erfolgte unter den gleichen Bedingungen wie bei den ersten beiden [3]Rotaxanen **113** und **115**. Nach mehrfacher Aufreinigung konnte das Produkt **117**, ein gelber Feststoff, NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht werden. Wie bei dem Rotaxan **115** lag auch bei dieser Verbindung **117** noch überschüssiger Kronenether **21** nach der aufwendigen Reinigung vor. Dies konnte mittels Integration bestimmt werden. Des Weiteren trat das ein, was oben schon befürchtet wurde. Die Signalstärke vor allem im ^{13}C -NMR war sehr schwach, sodass eine genaue Zuordnung nicht getroffen werden konnte. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine Vielzahl von neuen Signalen im Vergleich zu den ersten beiden *p*-substituierten Verbindungen **113** und **115**. Im Protonenspektrum konnte ebenso keine eindeutige Zuordnung getroffen werden, da breite Signale erhalten wurden und diese eine genauere Zuordnung mittels 2D-NMR-Technik erschwerten. Die üblichen Signale, z. B. Stopper und Alkylkette, konnten zwar beobachtet und zugeordnet werden, jedoch konnten vor allem die Signale der Protonen des *m*-substituierten Aromaten nicht zugeordnet werden. Jedoch wurde ein Massensignal bei 1253 beobachtet. Dieses Signal entspricht der Molekülmasse ohne die beiden Gegenionen, also bei $z = 2$.

Trotzdem wurde eine Methylierung von **117** durchgeführt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde die methylierte Verbindung **118** erhalten. In der NMR-spektroskopischen Auswertung war auch hier eine Vielzahl von nicht genauer bestimmbareren Signalen zu beobachten. Eine Reinigung war an dieser Stelle wie bei den anderen [3]Rotaxanen nicht möglich. Massenspektrometrisch konnte das methylierte Produkt **118** identifiziert werden. So wurde sowohl das zweifach geladene Kationen ohne zwei Gegenionen ($m/z = 1413.1$) als auch das dreifache Kation mit einem Gegenion ($m/z = 893.8$) und das vierfach geladene Kation ohne irgendein Gegenion ($m/z = 634.1$) gefunden.

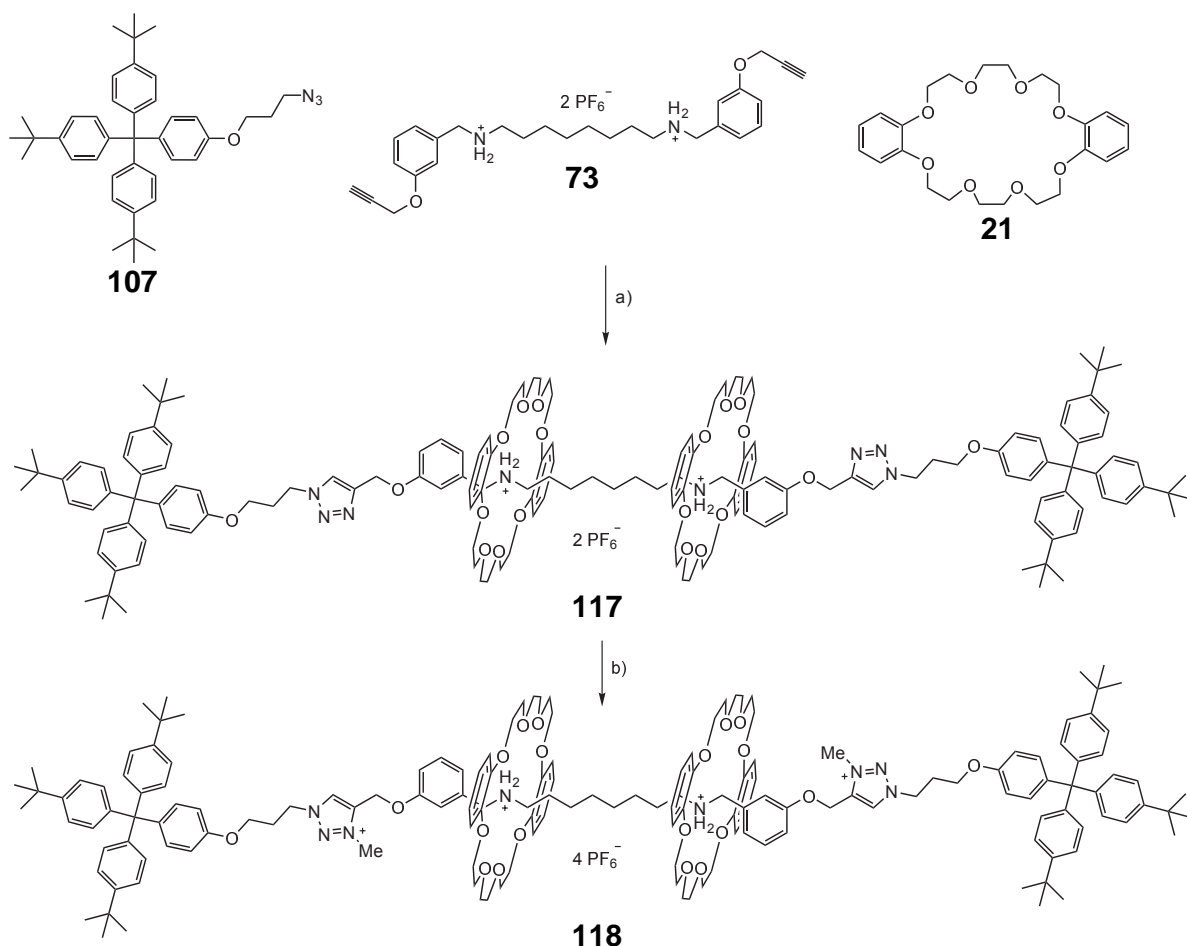


Abb. 9.11: Synthese des [3]Rotaxans **117** über die Threading-Methode und die anschließende Methylierung zu **118**. a) [Cu(MeCN)₄]PF₆, 2,6-Lutidin, CH₂Cl₂, 16 h, Raumtemp.; b) MeI, 4 d, Raumtemp.

9.2.2 pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von **118**

Eine Schaltung des [3]Rotaxans **118** wurde dennoch durchgeführt, obwohl keine genaue Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale gemacht werden konnte. Die Verbindung **118** war ebenso wenig sauber wie die anderen beiden Rotaxane **114** und **116**. Das Ergebnis der Schaltung ist in Abb. 9.12 gezeigt. Dort sind die drei erhaltenen ¹H-NMR-Spektren (blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert) gezeigt. Die Deprotonierung und Protonierung erfolgte nach der üblichen Prozedur (vgl. Kapitel 13.6.3). Zu sehen ist eine Wanderung des Signals des Protons der Triazolium-Gruppe von 8.5 zu 9.1 ppm. Nach Protonierung wandert das Signal zurück. Dies stimmt mit der Beobachtung bei der analogen Verbindung **114** überein. Der Makrozyklus wanderte und somit wurde eine erfolgreiche Schaltung erreicht. Im aromatischen Bereich fällt auch auf, dass einige Signale nach dem Protonieren im Vergleich zum Ausgangsspektrum nicht wieder auftauchen. Ein Grund für diese Beobachtung konnte nicht gefunden werden. Eine Möglichkeit könnte sein, dass noch Reste des bei der Rotaxansynthese eingesetzten 2,6-Lutidins diese Verunreinigung ist. Jedoch konnten durch einen direkten Vergleich des 2,6-Lutidin-Spektrums mit den erhaltenen Spektren

keine Übereinstimmung beobachtet werden. Ansonsten sind im aromatischen Bereich die gleichen chemischen Verschiebungen wie bei dem analogen [3]Rotaxan **114** zu beobachten. Im aliphatischen Bereich ist auch der gleiche Trend zu beobachten. Da keine genaue Zuordnung gemacht werden konnte, wurde bei der Zuordnung das Spektrum des Rotaxans **114** zu Hilfe genommen. Die Signale der beiden Methylengruppen nahe der Triazolium-Gruppe tauschen erneut die Positionen. Es tauchen erneut Signale des freien Ringes nach dem Deprotonieren auf, die nach dem Protonieren wieder verschwinden. Somit befindet sich vermutlich auch hier ein dritter Ring außen am [3]Rotaxan **118**.

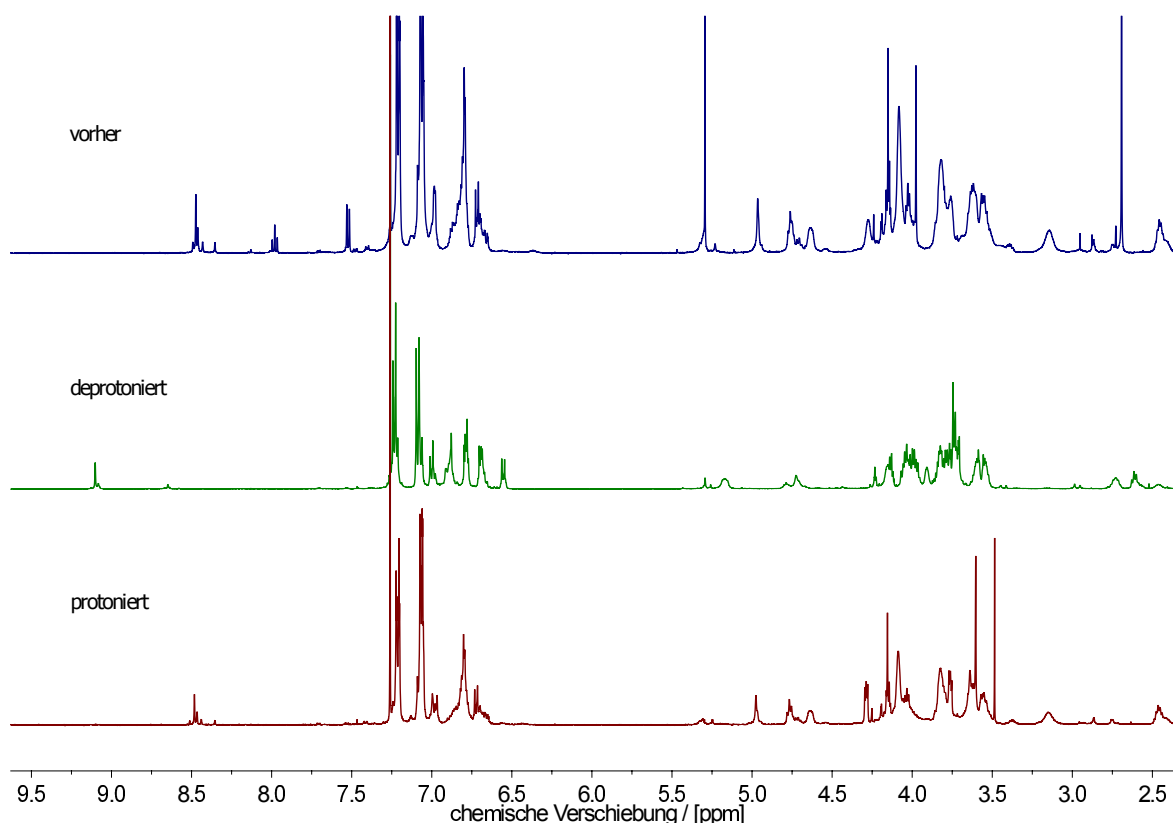


Abb. 9.12: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) der Schaltung des Rotaxans **118** durch Deprotonierung mit Natriumhydroxid und anschließender Protonierung mit Trifluoressigsäure. Blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert.

9.2.3 Synthese des [3]Rotaxans **120**

Mit der *m*-substituierten Achse **74** mit zehn Methylen-Einheiten sollte ebenfalls das analoge [3]Rotaxan **119** synthetisiert, methyliert und geschaltet werden. Die beiden Synthesen wurden unter den üblichen Bedingungen (vgl. Kapitel 13.6.1 und Kapitel 13.6.2) gemacht (Abb. 9.13). Nach Chromatographie wurde das unmethylierte Rotaxan **119** erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung zeigte auch hier ein leider nicht vollständig auswertbares Spektrum. Der eingesetzte Kronenether konnte auch in dieser Verbindung nicht vollständig abgetrennt werden. Dies konnte erneut über die Integration bestimmt werden. Mas-

senspektrometrisch konnte das zweifach geladene Fragment ohne Gegenionen bei einem m/z -Wert von 1267.3 beobachtet werden.

Obwohl noch Verunreinigungen enthalten waren und das Spektrum nicht vollständig zugeordnet werden konnte, wurde das Rotaxan **119** methyliert. Nach wässriger Aufarbeitung wurde ein gelber Feststoff isoliert. In diesem Spektrum waren auch weiterhin Signale zu beobachten, die nicht zugeordnet werden konnten. Ebenso konnte der überschüssige Kronenether erneut beobachtet werden. Massenspektrometrisch (HR-ESI) konnte das Produkt identifiziert werden. So wurde sowohl das zweifach geladene Kation mit zwei Gegenionen ($m/z = 1427.3$) als auch das dreifache Kation mit einem Gegenion ($m/z = 903.2$) gefunden.

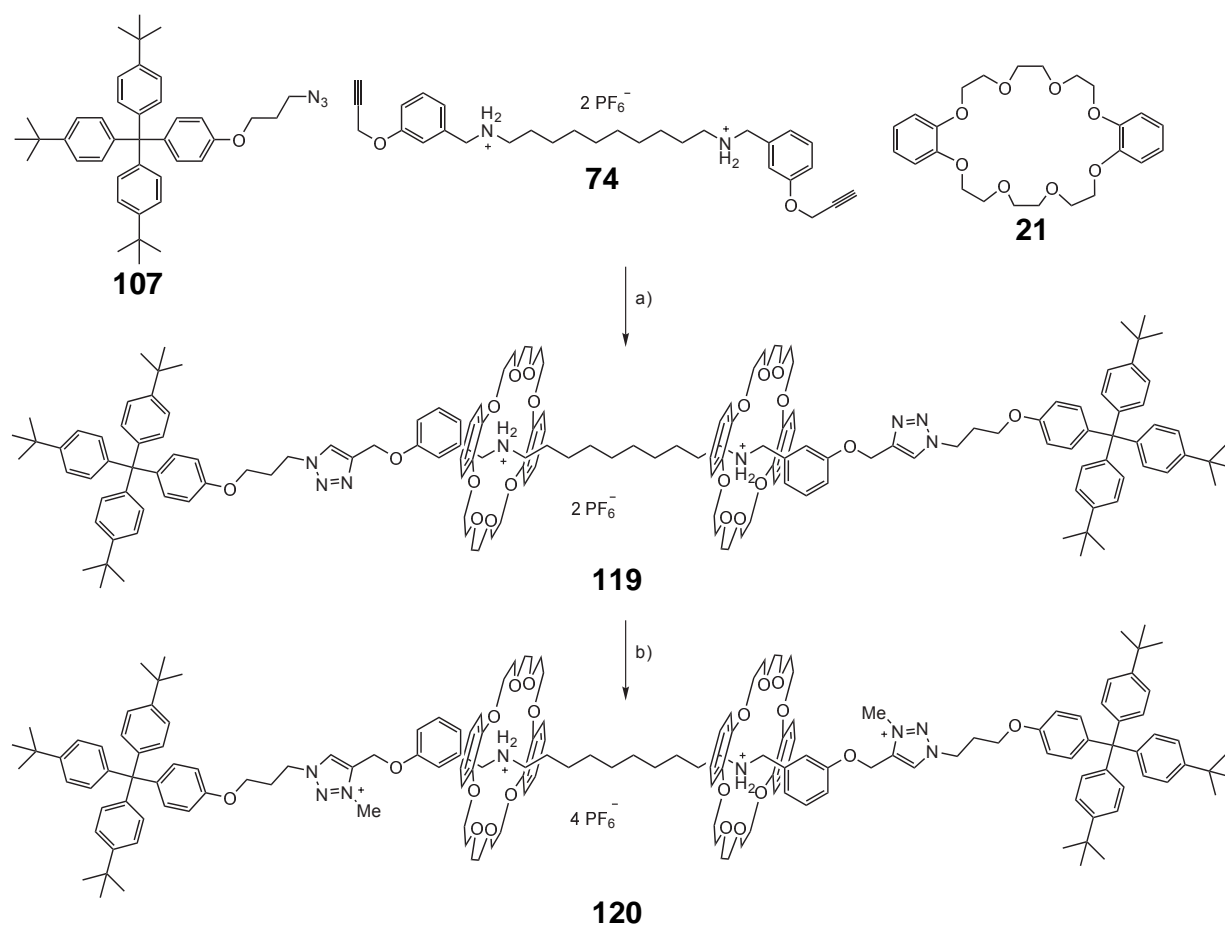


Abb. 9.13: Synthese des [3]Rotaxans **119** über die Threading-Methode und die anschließende Methylierung zu **120**. a) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, 2,6-Lutidin, CH_2Cl_2 , 16 h, Raumtemp.; b) MeI, 4 d, Raumtemp.

9.2.4 pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von **120**

Nach der Methylierung wurde das [3]Rotaxan **120** mit Natriumhydroxid deprotoniert und anschließend mit Trifluoressigsäure wieder protoniert. Die drei erhaltenen Spektren sind in Abb. 9.14 gezeigt (blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert). Wie bei den anderen

Rotaxanen ist auch bei **120** eine Wanderung des Ringes nach Deprotonierung zu beobachten. Dies ist durch die Verschiebung des Signals des Protons der Triazolium-Gruppe von ca. 8.5 zu 9.1 ppm zu erkennen. Ansonsten ähnelt das Verhalten sowohl der aromatischen als auch der aliphatischen Signale dem Verhalten der bereits oben diskutierten [3]Rotaxanen **114**, **116** und **118**.

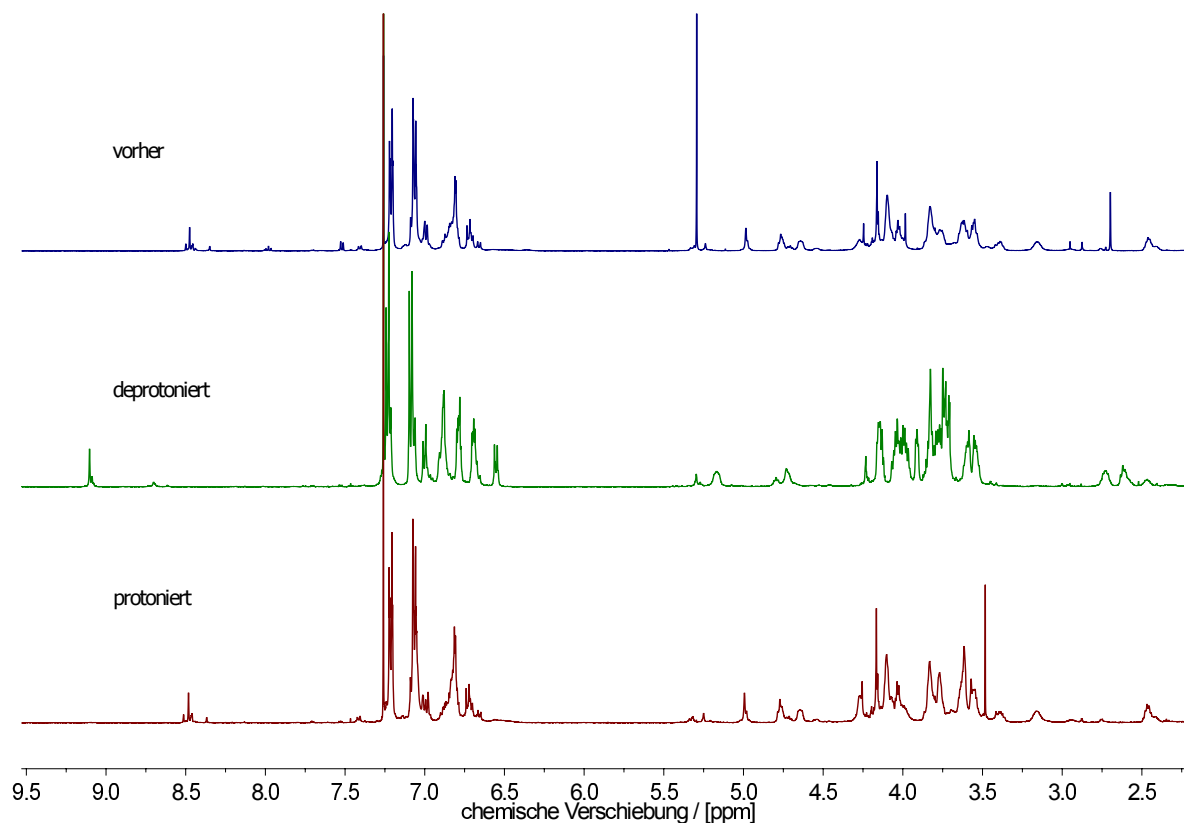


Abb. 9.14: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) der Schaltung des Rotaxans **120** durch Deprotonierung mit Natriumhydroxid und anschließender Protonierung mit Trifluoressigsäure. Blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert.

Die *m*-substituierten [3]Rotaxane **118** und **120** konnten ebenfalls hergestellt werden, jedoch wurden diese nicht sauber erhalten. So lag unter anderem erneut der eingesetzte Kronenether **21** vor. Eine Auswertung und eine genaue Zuordnung waren auf Grund des Substitutionsmusters des Aromaten nicht vollständig möglich, da die Signalstärke sehr schwach war. Eine Verlängerung der Messzeit brachte bei diesen Verbindungen keine Verbesserung. Die Signale waren auch sehr breit, wodurch eine genaue Zuordnung in der zweidimensionalen NMR-Technik erschwert wurde. Dennoch konnte eine Methylierung und anschließende Schaltung durchgeführt werden. Bei der Schaltung wurde beobachtet, dass der Makrozyklus nach Deprotonierung wanderte, aber auf Grund der Signalstärke und -form konnte keine genaue Zuordnung aller Signale durchgeführt werden.

Eine massenspektrometrische Untersuchung konnte ebenfalls durchgeführt werden und zeigte, dass die gewünschten Rotaxane erhalten wurden. So konnten HR-ESI-Spektren aller vier Verbindungen aufgenommen werden. Im Falle der methylierten Verbindungen konnten sowohl drei- als auch vierfach geladene Kationen beobachtet werden.

9.3 Synthese des [3]Rotaxans mit der Achse der zweiten Generation

Nachdem die [3]Rotaxane der ersten Generation synthetisiert, untersucht und geschaltet worden waren, sollte ein weiteres Rotaxan hergestellt werden. Dieses sollte als Grundgerüst die Achse der zweiten Generation **75** haben. Der Unterschied zu den Achsen der ersten Generation bestand darin, dass die Achse **75** zwei Benzyl-Einheiten in der direkten Nachbarschaft zur Ammoniumfunktion hat. Bei den Achsen der ersten Generation war es eine Benzyl-Einheit und eine aliphatische Einheit.

9.3.1 Synthese des [3]Rotaxans 121

Für diese Synthese wurden die gleichen Bedingungen wie für die [3]Rotaxane der ersten Generation verwendet. Nach einigen Reinigungsschritten wurde das [3]Rotaxan **121** in einer Ausbeute von 7 % erhalten (Abb. 9.15). Jedoch lag auch bei dem Rotaxan der zweiten Generation **121** noch eingesetzter Kronenether **21**, der nicht abgetrennt werden konnte, vor. Wie bei den vorherigen Rotaxansynthesen bereits diskutiert, wurden einige Reinigungsmethoden versucht, jedoch konnte der Makrozyklus nicht vollständig entfernt werden.

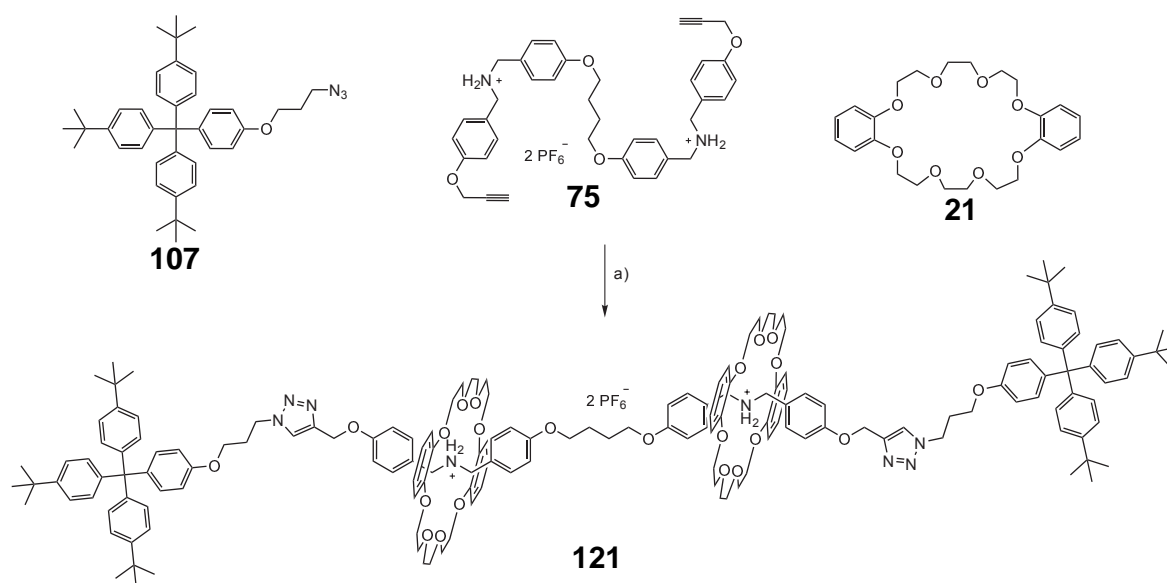


Abb. 9.15: Synthese des [3]Rotaxans **121** über die Threading-Methode. a) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, 2,6-Lutidin, CH_2Cl_2 , 16 h, Raumtemp., 7 %.

9.3.2 Methylierung von 121

Die Methylierung (Abb. 9.16) erfolgte wie üblich in Methyljodid und bei Raumtemperatur. Nach dem Ionentausch und wässriger Aufarbeitung wurde das methylierte [3]Rotaxan **122** in einer Ausbeute von 98 % als blass-gelber Feststoff erhalten. Auch hier wurde wieder versucht, den noch vorhandenen Kronenether chromatographisch zu entfernen. Leider konnte auch hier keine Reinigung erzielt werden.

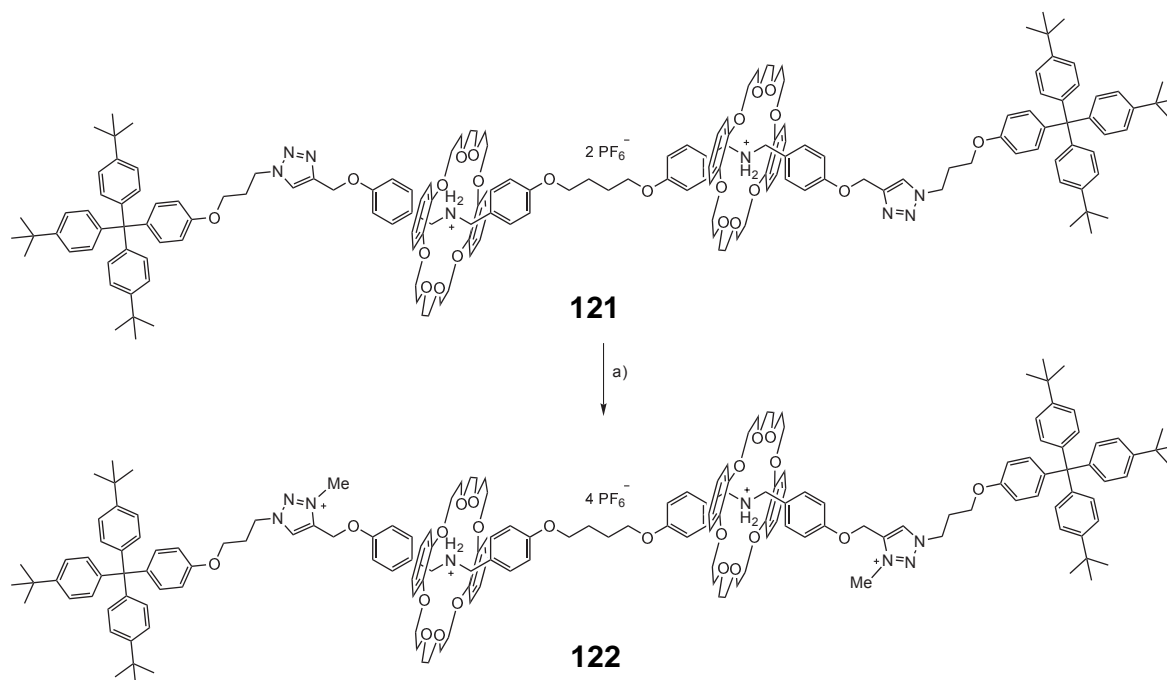


Abb. 9.16: Methylierung des [3]Rotaxans **121** durch Methyljodid. a) MeI, 4 d, Raumtemp., 98 %.

Um zu überprüfen, ob tatsächlich noch der eingesetzte Kronenether enthalten war, wurde eine analytische HPLC (Wasser : Acetonitril, 1 : 4) durchgeführt. An dieser Stelle wird nun exemplarisch ein solches HPLC-Profil besprochen. Diese Profile wurden für alle methylierten [3]Rotaxane aufgenommen und sahen nahezu identisch aus. Außer bei dem [3]Rotaxan **114**, da dort keine Verunreinigung durch den eingesetzten Kronenether vorlag. Im erhaltenen Chromatogramm (Abb. 9.17, links) der Verbindung **122** wurden zwei große Signale beobachtet. Die Signale hatten eine Retentionszeit von 1.95 und 2.97 min. Durch den Vergleich mit der Retentionszeit des reinen Kronenethers **21**, die bei 3.00 min lag (Abb. 9.17, rechts), konnte bestätigt werden, dass der eingesetzte Kronenether noch enthalten war. Auch ein Vergleich der erhaltenen UV-Spektren konnte die Aussage bestätigen.

Massenspektrometrisch konnte das [3]Rotaxan **122** ebenfalls untersucht werden. Die HR-ESI-Spektren zeigten Signale des zwei- ($m/z = 1490.7$), drei- ($m/z = 945.5$) und vierfach ($m/z = 672.9$) positiv geladenen Kations mit zwei, einem bzw. ohne Gegenionen. Ein Kation mit drei Gegenionen bei $z = 1$ wurde hingegen nicht beobachtet.

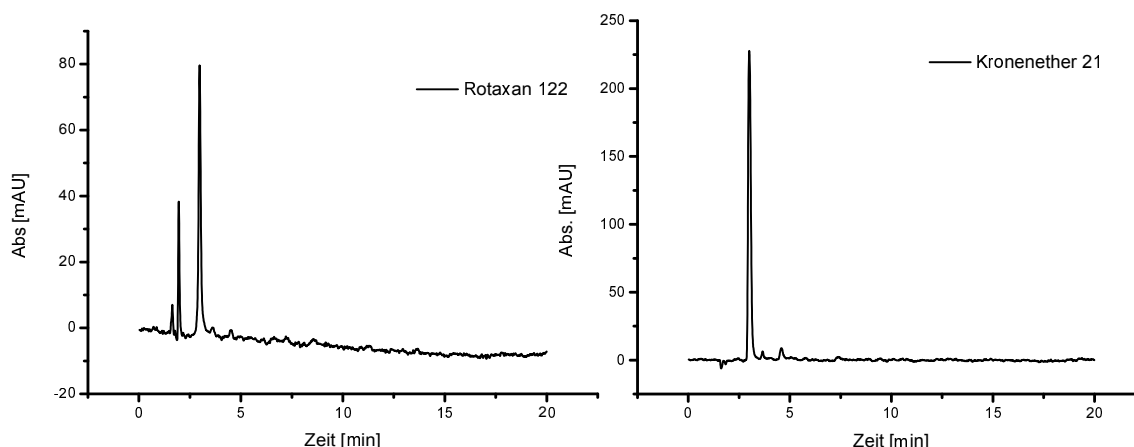


Abb. 9.17: HPLC-Profile des methylierten Rotaxans **122** (links) und des Kronenethers **21** (rechts).

9.3.3 pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von **122**

Das methylierte [3]Rotaxan **122** wurde zuerst mit einer Natriumhydroxid-Lösung gewaschen, um eine Deprotonierung und damit eine Wanderung der Makrozyklen zu erzielen. Anschließend wurde die Probe mit Trifluoressigsäure versetzt und die Wanderung rückgängig gemacht. Dies wurde mit Hilfe von ^1H -NMR-Spektren verfolgt (Abb. 9.18, blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert).

Zusehen ist dort, dass eine Wanderung der Makrozyklen nach Deprotonierung stattfindet. Da der Ring hin zur Trazolium-Einheit wandert, ist eine Tieffeldverschiebung des Signals des Protons der Triazolium-Gruppe von 8.5 zu 9.1 ppm zu beobachten. Diese Verschiebung tritt auf, da der Makrozyklus einen abschirmenden Effekt auf die Protonen in der Nachbarschaft hat. Im aromatischen Bereich ist, wie bei den bereits diskutierten Schaltversuchen, ebenfalls eine Aufspaltung einiger Signale zu beobachten. Im aliphatischen Bereich sind ebenfalls ähnliche Trends zu beobachten. So zeigen die Signale der Methylengruppen nahe der Triazolium-Gruppe einen deutlich anderen chemischen Shift als im protonierten Zustand. Sie wandern von 5.2 bzw. 4.75 ppm zu 4.73 bzw. 5.16 ppm und sie vertauschen ihre Reihenfolge. Ebenso ist dies auf den abschirmenden Effekt des Ringes zurückzuführen. Die Signale der Methylengruppen nahe der Ammoniumfunktion erfahren ebenfalls eine Shiftänderung. Sie erfahren eine Hochfeldverschiebung von 4.47 ppm zu 3.72 ppm. Dieser ist auf den Verlust der Ammoniumfunktion zurückzuführen.

Des Weiteren ist zu beobachten, dass nach der Deprotonierung die Signale des freien Makrozyklus auftauchen. Diese liegen bei 4.16, 3.90 und 3.83 ppm. Einzig die Protonen der Methylengruppe in der Mitte der Achse zeigt keine signifikante Veränderung ihres chemischen Shifts nach dem Deprotonieren. Nach der Protonierung und dem Umsalzen liegen alle Signale wieder auf ihrer ursprünglichen Position. Die Signale des freien Makrozyklus

verschwinden ebenfalls wieder. Auch hier ist es vorstellbar, dass der freie Ring außen am Rotaxan angelagert ist und durch Deprotonierung frei gesetzt und nach Protonierung wieder angelagert wird.

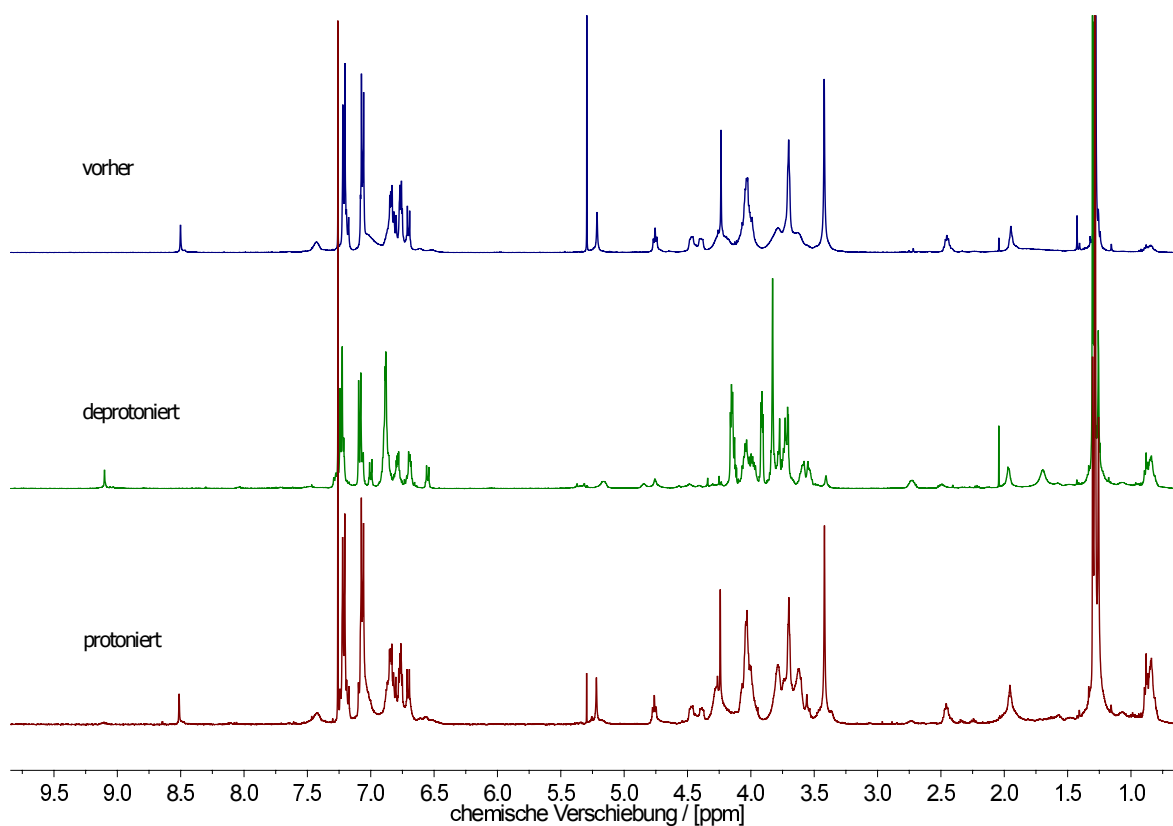


Abb. 9.18: ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, CDCl₃) der Schaltung des Rotaxans **122** durch Deprotonierung mit Natriumhydroxid und anschließender Protonierung mit Trifluoressigsäure. Blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert.

9.4 Synthese der [3]Rotaxane mit den Achsen der dritten Generation

Die beiden Achsen der dritten Generation **98** und **105** sollten ebenfalls zum [3]Rotaxan umgesetzt werden. Dabei sollte untersucht werden, ob die direkte Bindung der Alkinfunktion am aromatischen System einen Einfluss auf die stattfindende "Click"-Reaktion hat.

9.4.1 Synthese und Methylierung des [3]Rotaxans **123**

Die Reaktion wurde erneut in Dichlormethan und unter den allgemeinen Bedingungen (vgl. Kapitel 13.6.1) durchgeführt (Abb. 9.19). Das [3]Rotaxan **123** wurde nach aufwendiger Reinigung als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 29 % erhalten. Die NMR-spektroskopische Auswertung zeigte, dass, wie bei den vorherigen [3]Rotaxanen, die Integrale des Kronenethers nicht übereinstimmen. Sie sind zu groß und somit konnte auch hier der eingesetzte Makrozyklus **21** nicht vollständig abgetrennt werden. Massenspektrometrisch konnte das Dikation ohne Gegenionen beobachtet werden. Im MALDI-Spektrum konnte außerdem noch das Monokation mit einem Gegenion beobachtet werden. Andere Signale konnten nicht zugeordnet werden.

Die Methylierung wurde erneut in reinem Methyljodid durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug wie bei den anderen Methylierungen vier Tage. Nach wässriger Aufarbeitung und dem Umsalzen wurde das methylierte [3]Rotaxan **124** in einer Ausbeute von 91 % als gelber Feststoff erhalten. Auch hier konnte erneut durch Integration bestätigt werden, dass noch überschüssiger Kronenether enthalten war. Eine Reinigung an dieser Stelle war nicht möglich.

Vom methylierte Rotaxan **124** wurden erneut Massenspektren (HR-ESI) aufgenommen. Wie bei den anderen methylierten [3]Rotaxanen wurden auch an dieser Stelle die zwei-, drei- und vierfach positiv geladene Kationen mit zwei, einem bzw. ohne Gegenionen beobachtet. Anders als im MALDI-Spektrum der unmethylierten Verbindung **123** konnte das einfach positiv geladene Fragment nicht beobachtet werden.

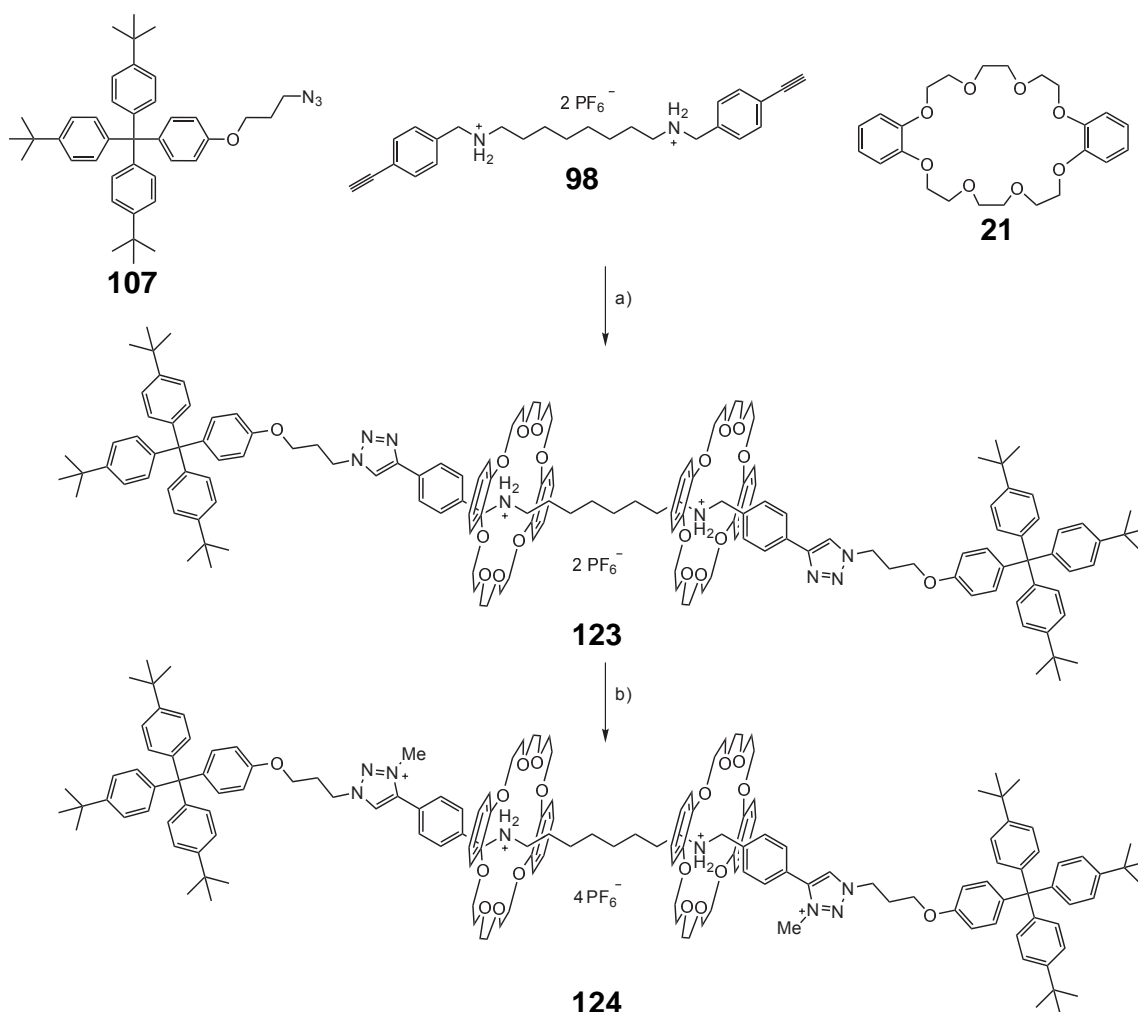


Abb. 9.19: Synthese des [3]Rotaxans **123** über die Threading-Methode mit anschließender Methylierung zum [3]Rotaxan **124**. a) $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{PF}_6$, 2,6-Lutidin, CH_2Cl_2 , 16 h, Raumtemp., 29 %; b) MeI, 4 d, Raumtemp., 91 %.

9.4.2 pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von **124**

Das Rotaxan **124** wurde ebenfalls durch die Zugabe von Base und Säure geschaltet (vgl. Kapitel 13.6.3). Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 9.20 gezeigt. Zu sehen ist eine Tieffeldverschiebung des Triazoliumprotons durch Wanderung der Makrozyklen von der Ammonium-Einheit auf die Triazolium-Einheit. Das Signal verschiebt sich von 8.4 zu 9.1 ppm. Des Weiteren sind weitere typische Signalverschiebungen zu beobachten. So erfahren die Protonen der Methylengruppen nahe der Triazolium-Einheit ebenfalls einen leichten Tieffeldshift. Die Protonen der Methylengruppen des Kernstückes weisen jedoch einen leichten Hochfeldshift auf. Dies ist einerseits mit dem Verlust der positiven Ladung der Ammoniumfunktion zu erklären, andererseits auch mit der Wanderung der Ringe. Denn durch die Wanderung der Ringe sind die Methylengruppen nicht mehr so stark abgeschirmt. Da die Integrale der Signale des Kronenethers im Rotaxan **124** zu groß waren, ist es nicht verwunderlich, dass auch nach der Deprotonierung erneut Signale des freien Ringes auftraten. Nach der Protonierung waren alle Signale wieder in der Ausgangslage.

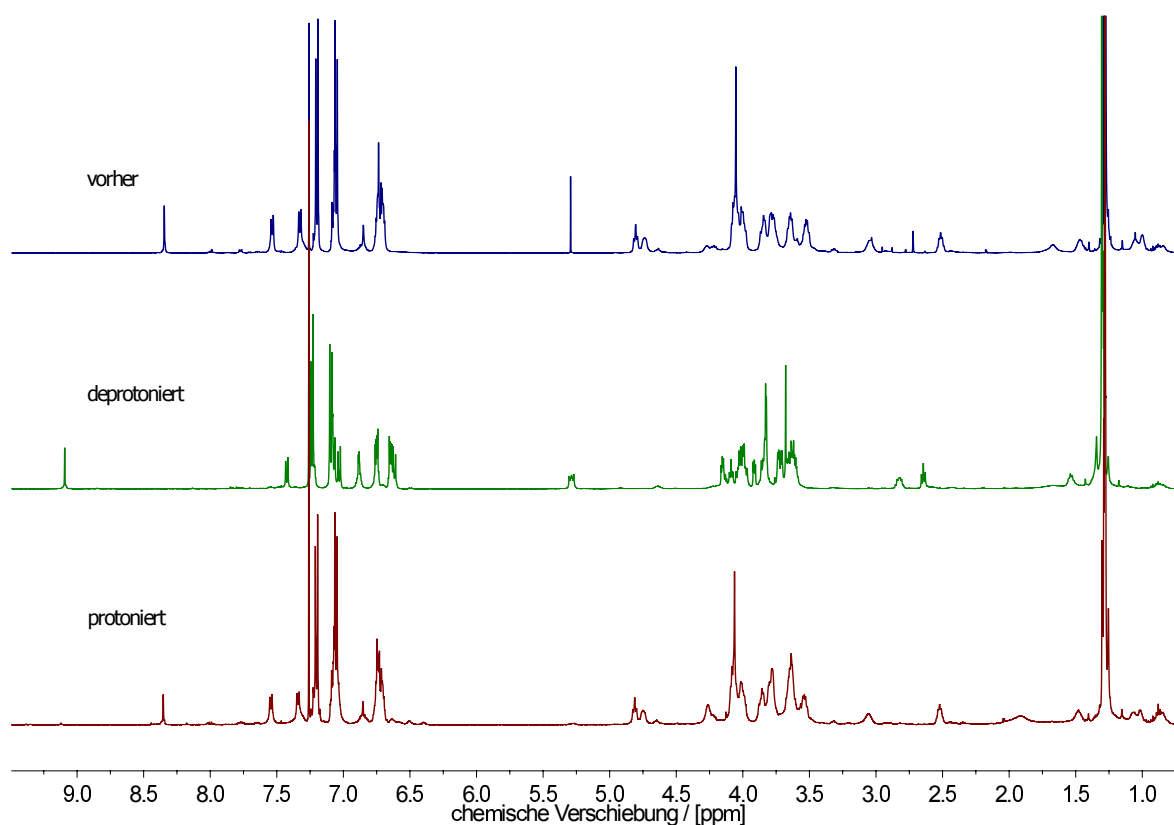


Abb. 9.20: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) der Schaltung des Rotaxans **124** durch Deprotonierung mit Natriumhydroxid und anschließender Protonierung mit Trifluoressigsäure. Blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert.

9.4.3 Synthese und Methylierung von **125**

Die Synthese verlief analog zu den bisher durchgeführten Rotaxansynthesen. Das [3]Rotaxan **125** mit den jeweils zwei Benzyl-Einheiten in der Nachbarschaft der Ammoniumionen wurde nach der Aufarbeitung in einer Ausbeute von 19 % erhalten (Abb. 9.21). Über die NMR-spektroskopische Auswertung konnte beobachtet werden, dass ebenfalls der eingesetzte Kronenether **21** nicht vollständig entfernt werden konnte. Massenspektrometrisch (HR-ESI) konnte das zweifach geladene Fragment ($m/z = 1300.7$) ohne die beiden Gegenionen gefunden werden. Die anschließende Methylierung wurde ebenfalls nach der etablierten Prozedur durchgeführt. Nach wässriger Aufarbeitung wurde das methylierte [3]Rotaxan **126** mit einer Ausbeute von 96 % erhalten. Auch hier war der überschüssige Kronenether zu detektieren und konnte nicht abgetrennt werden. Im ESI-Spektrum konnte sowohl das zweifach ($m/z = 1460.7$) als auch das dreifach ($m/z = 925.5$) und das vierfach ($m/z = 657.9$) geladene Kationen mit zwei, einem bzw. ohne Gegenionen beobachtet werden.

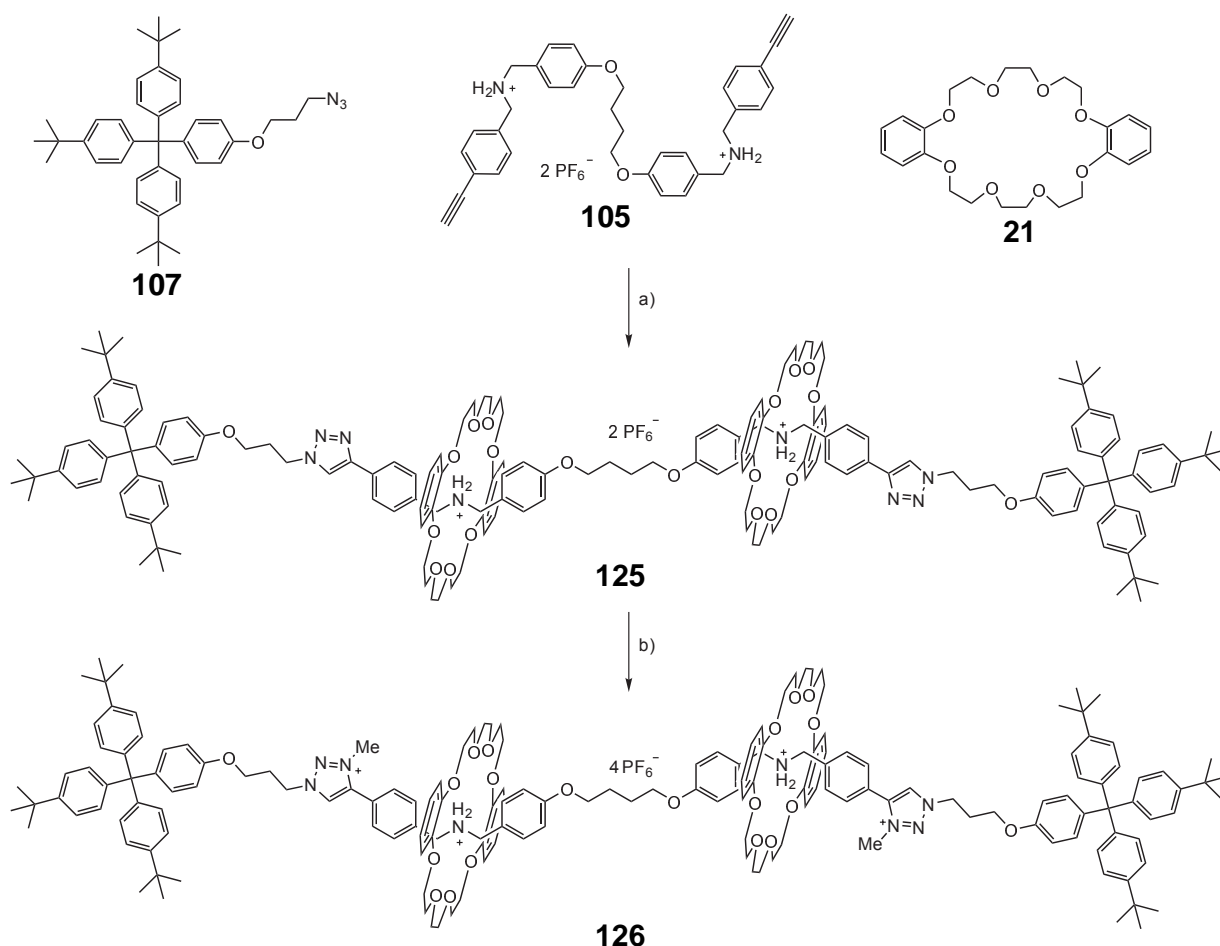


Abb. 9.21: Synthese des [3]Rotaxans **125** über die Threading-Methode mit anschließender Methylierung zum [3]Rotaxan **126**. a) [Cu(MeCN)₄][PF₆], 2,6-Lutidin, CH₂Cl₂, 16 h, Raumtemp., 19 %; b) MeI, 4 d, Raumtemp., 96 %.

9.4.4 pH-abhängige NMR-spektroskopische Untersuchung von **126**

Das Rotaxan **126** wurde mit Hilfe einer Base (Natriumhydroxid) deprotoniert und dadurch eine Bewegung der Makrozyklen hervorgerufen. Anschließend wurde erneut protoniert und die Ausgangslage des Spektrums wieder erreicht. Diese Bewegung wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Die aufgenommenen Spektren sind in Abb. 9.22 gezeigt.

Zu erkennen ist, dass durch den Verlust der positiven Ladung der Ammoniumfunktionen eine Wanderung der Makrozyklen erfolgte. Dies kann am chemischen Shift des Triazoliumprotons gut beobachtet werden. Durch die Wanderung des Makrozyklus auf die Triazolium-Einheit wird das Proton abgeschirmt und erfährt einen Tieffeldshift von ca. 8.4 auf 9.1 ppm. Durch die Protonierung wandern die Ringe zurück und das Signal liegt wieder bei 8.4 ppm. Des Weiteren ist ebenfalls, nach der Deprotonierung, eine Verschiebung des Signals der Methylengruppen nahe der Triazolium-Gruppe von 4.6 auf 5.4 ppm zu bemerken. Durch den Verlust der positiven Ladung der Ammoniumfunktion erhalten Protonen der Methylengruppen nahe dieser einen Hochfeldshift. Nach Protonierung wurde auch hier wieder die

Ausgangslage erreicht. Da, wie auch bei den anderen Rotaxanen, der Makrozyklus nicht vollständig abgetrennt werden konnte, tauchten nach der Deprotonierung Signale des freien Ringes auf. Auch dies lässt vermuten, dass, wie bereits mehrfach erwähnt, ein Ring am Rotaxan anhaftet und durch den Verlust der positiven Ladung oder durch die Bewegung der anderen Makrozyklen der Ring freigesetzt wird. Nach der Protonierung verschwinden diese Signale und liegen wieder unter den Signalen des komplexierten Ringes.

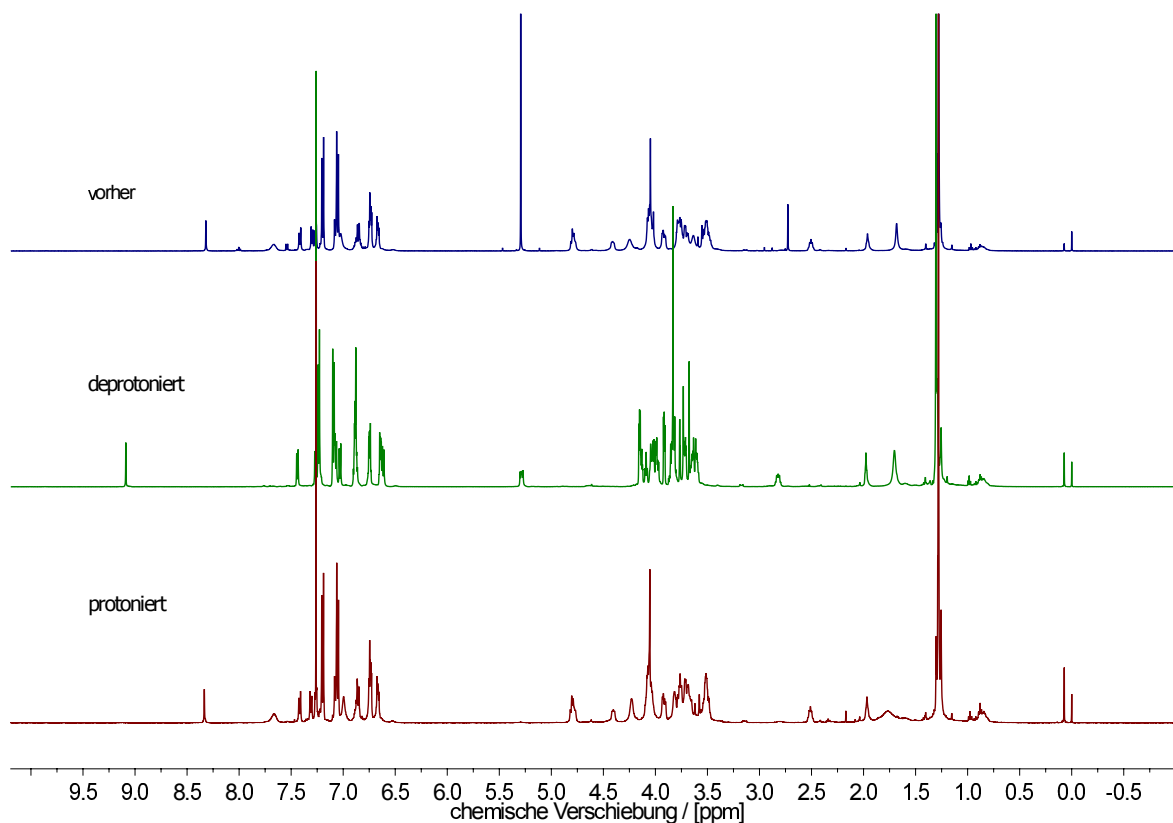


Abb. 9.22: ^1H -NMR-Spektren (500 MHz, CDCl_3) der Schaltung des Rotaxans **126** durch Deprotonierung mit Natriumhydroxid und anschließender Protonierung mit Trifluoressigsäure. Blau: vorher, grün: deprotoniert und rot: protoniert.

Mit den Achsen der dritten Generation konnten zwei [3]Rotaxane **124** und **126** synthetisiert und mittels einer Base bzw. Säure geschaltet werden. Wie auch bei den vorherigen Rotaxanen konnte der eingesetzte Kronenether **21** nicht vollständig abgetrennt werden. Durch die *para*-Substitution des Aromaten konnte eine ausreichende Signalstärke der NMR-Signale erreicht werden, um eine genaue Zuordnung sowohl der Protonen als auch der Kohlenstoffatome zu erzielen. Bei der Deprotonierung konnte eine Wanderung der aufgefädelten Makrozyklen beobachtet werden. Durch die Zugabe von Säure konnte die Ausgangslage des Spektrums wieder erreicht werden.

Eine massenspektrometrische Untersuchung wurde ebenfalls durchgeführt und zeigte die erwarteten Massensignale ohne Gegenionen im Falle der unmethylierten Verbindungen **123** und **125**. Im Fall der methylierten Verbindungen **124** und **126** konnten sowohl das dreifach geladene Kation mit nur einem Gegenion als auch das vierfach geladene Kation ohne Gegenion beobachtet werden.

10 Click-Reaktion für die Bildung verknoteter [1]Rotaxane

Nachdem unterschiedliche [3]Rotaxane synthetisiert, methyliert, untersucht, geschaltet und die einzelnen Schritte optimiert wurden, sollte mit den azidsubstituierten Makrozyklen versucht werden, ein verknotetes [1]Rotaxan zu synthetisieren (Abb. 10.1). Im Gegensatz zu den oben besprochenen [3]Rotaxanen (vgl. Kapitel 9) waren die eingesetzten Makrozyklen an einem der aromatischen Systeme mit einer Verbindungseinheit substituiert. Am Ende der Methylen-Einheiten befand sich eine Azidfunktion. Diese Funktion sollte wie bei den [3]Rotaxanen ebenfalls mit den Alkinen der Achse in einer "Click"-Reaktion umgesetzt werden. Für diese Verriegelung ist kein zusätzlicher Stopper notwendig, da die eingesetzten Makrozyklen diese Funktion übernehmen. Die Ansätze wurden mit den Achsen der ersten und zweiten Generation durchgeführt und werden nun im Folgenden beschrieben und anschließend diskutiert.

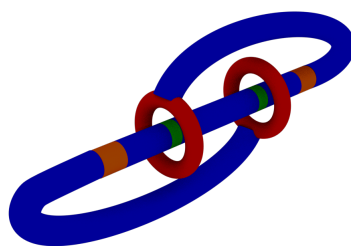


Abb. 10.1: Schematische Darstellung des gewünschten verknoteten [1]Rotaxans.

10.1 Untersuchung der [3]Pseudorotaxane mit den azidfunktionalisierten Makrozyklen

Bevor die ersten Synthesansätze durchgeführt werden sollten, sollten zunächst die unterschiedlichen modifizierten Makrozyklen **50**, **51**, **54** - **57** und **58** mit der Achse der ersten Generation **69**, die acht Methylen-Einheiten als Kernstück und einen *para*-substituierten Aromaten besitzt, zu den [3]Pseudorotaxanen umgesetzt werden und mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden (Abb. 10.2). Dazu wurden die Achse **69** und die Makrozyklen in einem Verhältnis von 1 : 2 in Dichlormethan gelöst. Nach kurzer Zeit wurden die angesetzten Suspensionen klar. Diese Auflösung der Achse **69** zeigte, dass eine erfolgreiche Auffädung stattgefunden hat, da die Achse **69** ohne Makrozyklus unlöslich in Dichlormethan ist.

Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und von den Rückständen ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Über diese konnte eine erfolgreiche Auffädung bestätigt werden. Es wurde das gleiche Verhalten dieser Pseudorotaxane beobachtet wie bei den Pseudorotaxanen mit der Achse **69** und den unmodifizierten DB24C8-Makrozyklus **21** (vgl. Kapitel 7). Neben den Signalen des erhaltenen [3]Pseudorotaxans wurden auch noch Signale der eingesetzten freien Makrozyklen beobachtet. Ein genaues Verhältnis von [3]Pseudorotaxan zu

überschüssigem Makrozyklus konnte auf Grund der überlagerten Signale bei keinem der Ansätze bestimmt werden.

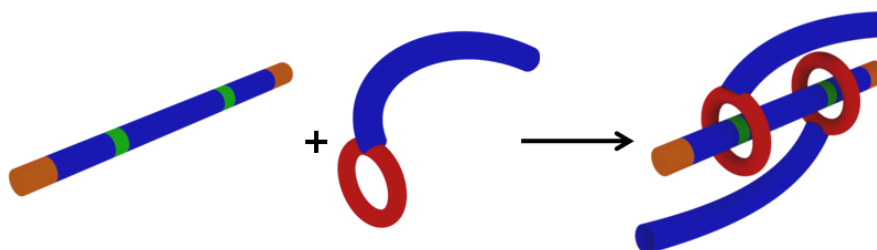


Abb. 10.2: Schematische Darstellung der Bildung der untersuchten [3]Pseudorotaxane.

Exemplarisch für die erhaltenen Spektren ist in Abb. 10.3 ein Vergleich des erhaltenen Spektrums des Makrozyklus **56** mit sechs Methylen-Einheiten im Verbindungsstück mit dem Spektrum der Mischung des [3]Pseudorotaxans **69** • 2 **56** gezeigt. Es ist zu sehen, dass Signale auftauchen, die der Achse **69** zuzuordnen sind (violett). Dieses Auftauchen ist ein indirekter Hinweis für eine erfolgreiche Auffädung, da die reine Achse in Chloroform unlöslich ist. Durch eine Abschirmung der positiven Ladung wird die Achse löslich. Die Signale bei 1.0 ppm sind den zentralen Methylen-Einheiten der Achse zuzuordnen. Bei 2.5 ppm liegt das Signal der Alkinfunktion und bei 4.6 ppm das Signal der Methylenoxy-Gruppe in der Nähe des Alkins und das Signal eine der beiden Methylen-Gruppen neben dem Ammoniumion.

Ein deutlich besserer Hinweis, der für eine erfolgreiche Auffädung sprach, waren die Signale des komplexierten Makrozyklus **56** (hellblau). Die Signale bei 3.4, 3.6, 4.1 und 4.2 ppm konnten den Ethylenoxy-Gruppen des komplexierten Makrozyklus **56** zugeordnet werden. Die komplexe Struktur der Signale ist auf die Vorder- und Rückseite der komplexierten Makrozyklen zurückzuführen (vgl. Kapitel 7). Da die Achse **69** in der Nähe der Ammonium-Einheit auf der einen Seite eine Alkylen- und auf der anderen Seite eine Phenyl-Einheit hat, besitzen die Protonen der äußeren beiden Methylen-Einheiten des Makrozyklus eine andere Umgebung. Dadurch sind die einzelnen Protonen einer Methylen-Gruppe nicht mehr chemisch äquivalent. Die Protonen der vier inneren Methylen-Gruppen hingegen zeigen keine signifikante Änderung des chemischen Shifts von 3.8 ppm im Vergleich zur Reinsubstanz. Wie bei den anderen untersuchten [3]Pseudorotaxanen (vgl. Kapitel 7) liegt auch hier noch der freie Makrozyklus **56** vor. So konnten Signale bei 4.9, 4.1 und 3.9 ppm beobachtet werden. Durch Integration der Signale des komplexierten Makrozyklus und der Achse **69** und den Vergleich der Integralwerte konnte eine 2 : 1-Stöchiometrie bestimmt werden. Es wurden [3]Pseudorotaxane erhalten. Dieser beschriebene Trend konnte bei allen Ansätzen beobachtet werden. Eine massenspektrometrische Untersuchung wie bei den [3]Pseudorotaxanen (vgl. Kapitel 7) wurde nicht durchgeführt.

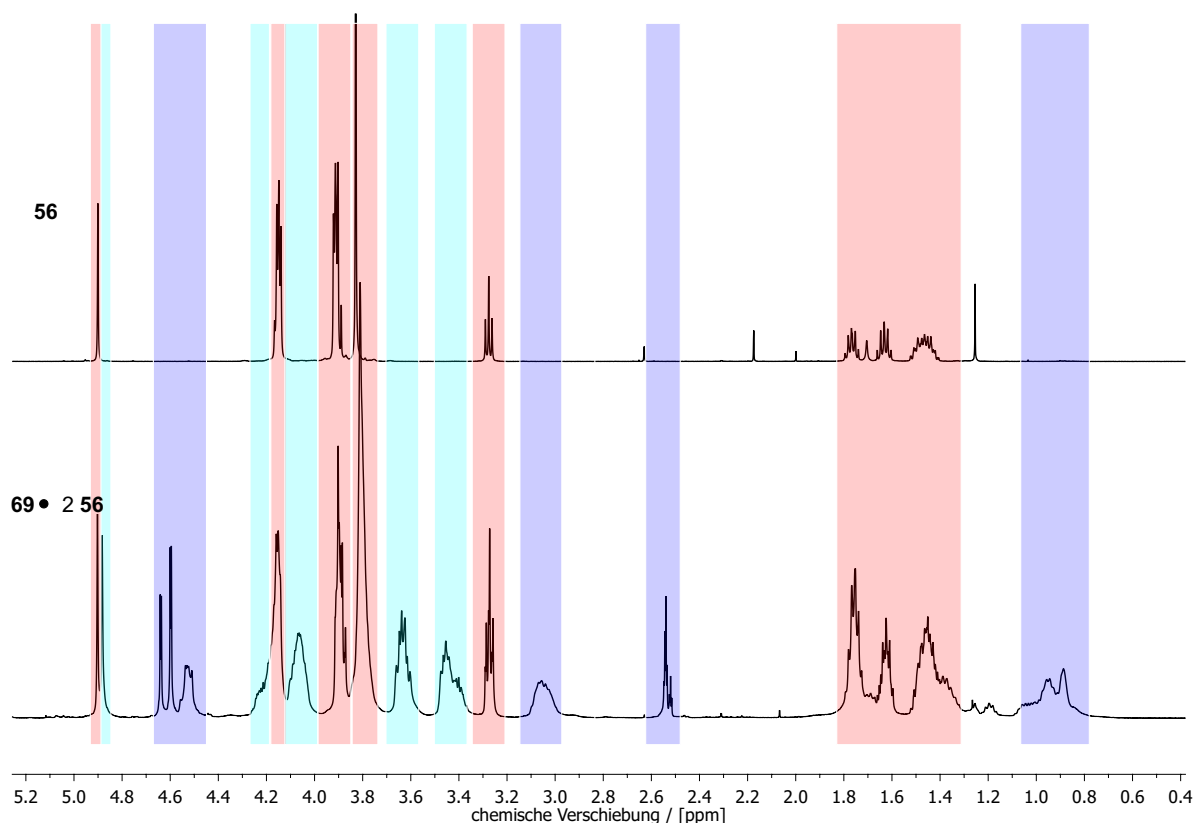


Abb. 10.3: Ausschnitt (5.2 ppm - 0.4 ppm) der ¹H-NMR-Spektren (500 MHz, CDCl₃) der Mischung des [3]Pseudorotaxans **69 • 2 56** (unten) und des Makrozyklus **56** mit sechs Methylen-Einheiten im Verbindungsstück (oben). Violett: Signale der Achse; orange: Signale des freien Ringes; hellblau: Signale des komplexierten Ringes.

Da die azidfunktionalisierten Makrozyklen **50**, **51**, **54 - 57** und **58** die Fähigkeit zeigten, die Ammoniumionen zu komplexieren und damit eine Löslichkeit der Achse in Dichlormethan erreicht wurde, wurden im Anschluss erste Syntheseansätze für das verknotete [1]Rotaxan durchgeführt. Zunächst sollten ebenfalls die [3]Pseudorotaxane aus den Achsen und den Makrozyklen gebildet werden. Dazu wurden die beiden Komponenten in einem Verhältnis von 1 : 2 zusammen in dem apotisch-unpolaren Lösungsmittel Dichlormethan suspendiert. Nach einiger Zeit wurde eine klare Lösung erhalten. Diese klaren Lösungen konnten nun in der "Click"-Reaktion umgesetzt werden.

10.2 Syntheseansätze mit dem Makrozyklus **51** mit der starreren Verbindungseinheit

In den ersten Ansätzen wurden die vier Achsen der ersten Generation **69**, **70**, **73** und **74** mit dem Makrozyklus **51** mit der Bisphenol A-Verbindungseinheit zu den [3]Pseudorotaxanen umgesetzt. Daraufhin wurde Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat und 2,6-Lutidin hinzugegeben. Die Lösungen verfärbten sich nach kurzer Zeit gelb/grün und ein

blausch-grüner Feststoff fiel aus. Die Reaktionslösung wurde einen Tag bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Zunächst wurde der entstandene Feststoff untersucht. Dieser ließ sich jedoch weder in Dichlormethan, Acetonitril, Methanol, Chloroform, Wasser noch in Dimethylsulfoxid lösen, sodass eine NMR-spektroskopische Analyse nicht möglich war. Eine IR-spektroskopische Auswertung wurde durchgeführt, um evtl. funktionelle Gruppen des enthaltenen Feststoffes zu erkennen und Schlussfolgerungen auf die Zusammensetzung machen zu können. Es konnten jedoch keine Banden eindeutig den beteiligten Reaktionspartnern noch dem erwarteten Produkt zugeordnet werden. Da der Feststoff unlöslich war, ist eine Möglichkeit, dass es sich um Oligo-/Polymer handelt. Dies ist möglich, da insgesamt vier funktionelle Gruppen an einem Molekül reagieren sollten. Passiert nun keine intramolekulare Reaktion, sondern eine intermolekulare Reaktion können unterschiedlich lange Oligomere/Polymere entstehen. Es wurden MALDI-Spektren von diesen Rückständen aufgenommen, jedoch konnten keine Hinweise auf Di- bzw. Oligomere gefunden werden. Des Weiteren war der erhaltene Feststoff schwach grün. Dies deutet auf noch vorhandenes Kupfer-Salz hin. Da das Produkt ohnehin eher in der organischen Phase vermutet wurde, da durch eine erfolgreiche Auffädung die positive Ladung abgeschirmt ist und somit eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erreicht wurde, wurde der Feststoff nicht weiter untersucht.

Das Lösungsmittel des Filtrats wurde entfernt und der Rückstand, da dieser noch Kupfer(I/II) enthielt, über Kieselgel filtriert. Es wurden wenige Milligramm eines Rückstandes nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhalten. Die anschließende NMR-spektroskopische Auswertung zeigte, dass nahe zu ausschließlich der verwendete Makrozyklus **51** isoliert wurde. Im Untergrund des Spektrums konnten noch breite Signale beobachtet werden. Diese waren jedoch nicht auswertbar. Massenspektren wurden ebenfalls aufgenommen. Dort waren keine Hinweise auf eine erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion zu beobachten. Nur der eingesetzte Makrozyklus **51** konnte im Massenspektrum identifiziert werden.

Nachdem in den ersten Ansätzen keine Bildung eines zweifach geklickten Moleküls beobachtet wurde, wurden diese in einer höheren Verdünnung (μM -Bereich) wiederholt. Das Resultat war, dass deutlich weniger Feststoff ausfiel. Dennoch war in der organischen Phase nur der eingesetzte Makrozyklus **51** zu detektieren. Und auch beim ausgefallenen Feststoff konnten keine weiteren Erkenntnisse gewonnen werden.

In weiteren Ansätzen wurde die Reihenfolge der Zugabe verändert, so wurden das Kupfersalz und 2,6-Lutidin vorgelegt und die vorher angesetzten Lösungen, bestehend aus Makrozyklus **51** und jeweiligen Achsen **69**, **70**, **73** und **74**, mit Hilfe einer Spritze über eine Stunde hinzugegeben. Auch hier bildete sich deutlich weniger Feststoff als bei den ersten Versuchen. Trotzdem konnte auch hier keine Produktbildung mittels Massenspektrometrie beobachtet werden.

Die Erkenntnis aus diesen Versuchen war, dass eine Auffädung des Makrozyklus mit der starren Verbindungseinheit **51** stattfand, da klare Lösungen erhalten wurden. Jedoch konnten keine Beobachtungen gemacht werden, dass eine zweifache "Click"-Reaktion stattfand. Durch eine höhere Verdünnung konnte weniger Feststoff beobachtet werden. Dennoch konnten nie vollständig klare Lösungen erhalten werden. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Reihenfolge der Zugabe und die Geschwindigkeit einen großen Einfluss auf das Reaktionsergebnis hatten. Aus diesen Gründen wurde das Kupfersalz und das 2,6-Lutidin nun immer vorgelegt. Des Weiteren wurden die darauf folgenden Ansätze mit einer Spritzenpumpe durchgeführt, um eine gleichmäßige und langsame Zugabe der Lösung, bestehend aus der jeweiligen Achse und des jeweiligen Makrozyklus, über mehrere Stunden zu gewährleisten. Eine Wiederholung der Ansätze mit dieser Durchführung brachte deutlich weniger ausfallenden Feststoff. In der organischen Phase konnte jedoch kein Hinweis auf eine erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion beobachtet werden. Dazu wurden Massenspektren aufgenommen. Einzig der eingesetzte Makrozyklus **51** konnte beobachtet werden.

Ein Versuch, den Makrozyklus **51** mit der Achse der zweiten Generation **75** zum [1]Rotaxan umzusetzen, scheiterte ebenfalls. Es konnten sowohl in der NMR-Spektroskopie als auch in den Massenspektren keine Hinweise auf eine erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion gefunden werden. Sollte es bei diesen Reaktionen zu Nebenreaktionen, wie z. B. zu der "Kurzschluss"-Reaktion kommen, müssten diese ebenfalls massenspektrometrisch detektierbar sein. Dieses Nebenprodukt besitzt die gleiche Masse wie das verknotete [1]Rotaxan (Abb. 10.4).

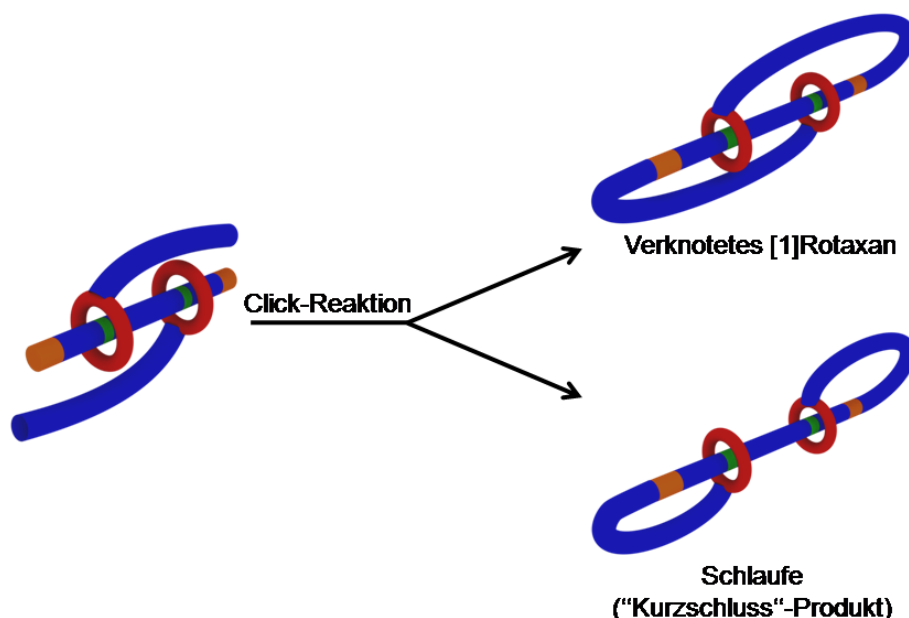


Abb. 10.4: Schematische Übersicht von zwei möglichen Produkten aus der "Click"-Reaktion des [3]Pseudorotaxans (links). Rechts oben: das gewünschte verknotete [1]Rotaxan, rechts unten: das "Kurzschluss"-Produkt.

10.3 Syntheseansätze mit den Makrozyklen **54 - 58** mit der flexiblen Verbindungseinheit

Da in den Ansätzen mit dem Makrozyklus mit der starren Verbindungseinheit **51** und den Achsen der ersten Generation **69, 70, 73, 74** und mit der Achse der zweiten Generation **75** keine Hinweise für eine erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion beobachtet werden konnten, sollten für die nächsten Ansätze anders funktionalisierte Makrozyklen verwendet werden. Da die analogen Makrozyklen **56** und **57** in einer größeren Menge erhalten wurden als ihre Analoga **54** und **55**, wurden diese zuerst untersucht. Diese Makrozyklen unterscheiden sich in der Art ihrer Verbindungseinheit von vorher eingesetzten Makrozyklus **51**. Die Makrozyklen **54 - 57** besitzen eine Verbindungseinheit, die aus einem Hydrochinonderivat besteht. Das Azid ist ebenfalls am Ende einer Oligomethylen-Einheit. Insgesamt sind die Makrozyklen bzw. die Verbindungseinheit flexibler als bei dem Makrozyklus **51** mit der Bisphenol A-Verbindungseinheit. Bei diesen Ansätzen wurde auch auf eine langsame Zugabe des Makrozyklus-Achsen-Gemisches geachtet und die [3]Pseudorotaxan-Lösung über mehrere Stunden hinzugegeben. Des Weiteren wurde ebenfalls in einer hohen Verdünnung gearbeitet, um die Bildung von Nebenprodukten zu minimieren. Die erhalten anorganischen und organischen Rückstände wurden über Kieselgel filtriert und die Rückstände zunächst massenspektrometrisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 10.1 gezeigt.

Zusehen ist, dass obwohl klare Lösungen mit den Achsen der ersten Generation **69, 70, 73** und **74** und dem Makrozyklus **56**, der sechs Methylen-Einheiten in der Verbindungseinheit besitzt, erhalten wurden, konnten keine Massensignale beobachtet werden, die für eine erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion sprechen würden. Mit der Achse der zweiten Generation **75** hingegen konnten zwei Signale beobachtet werden, die für eine erfolgreiche Synthese sprechen. Jedoch besitzen das gewünschte [1]Rotaxan und einige Nebenprodukte, welches z. B. durch die "Kurzschluss"-Reaktion entstehen kann, die gleiche molekulare Masse (vgl. Abb. 10.4). Eine Unterscheidung mittels Massenspektrometrie war deshalb nicht möglich. HR-ESI-Massenspektren wurden ebenfalls aufgenommen, jedoch konnten die beiden Signale mit dieser Ionisierungsmethode nicht beobachtet werden. Des Weiteren wurde noch ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Dort waren jedoch keine auswertbaren Signale zu beobachten, die für einen Erfolg der Reaktion sprachen. Einzig der eingesetzte Makrozyklus **56** konnte im Untergrund des Spektrums beobachtet werden.

Tab. 10.1: Signale aus den MALDI-Massenspektren für die Versuche mit dem Makrozyklus **56**.

Achse	Molekül	m/z
69	-	-
73	-	-
70	-	-
74	-	-
75	75 • 2 56 - PF₆⁻ und 75 • 2 56 - 2 PF₆⁻ - H⁺	2127.2 bzw. 1981.2

Als Nächstes wurde der Makrozyklus **57**, der acht Methylen-Einheiten in der Verbindungseinheit besitzt, untersucht. Die Ansätze mit dem Makrozyklus **57** und den Achsen der ersten und zweiten Generation **69, 73, 70, 74** und **75** erfolgten unter den gleichen optimierten Bedingungen wie für die bisherigen Ansätze. Nach Aufreinigung an Kieselgel wurden ebenfalls Massenspektren aufgenommen, um den erhaltenen Rückstand zu untersuchen. Mit den nach der Reinigung erhaltenen Rückständen war es, anders als bei den vorherigen Ansätzen, möglich die gewünschten Massensignale in den HR-ESI-Massenspektren zu beobachten. Die Ergebnisse sind in Tab. 10.2 gezeigt.

Zu sehen ist, dass bei allen Ansätzen ein zweifach geladener Molekülpeak ohne Gegenionen beobachtet werden konnte. Dieser könnte für eine erfolgreiche Reaktion und somit für den Erhalt eines [1]Rotaxans sprechen. Da aber die Möglichkeit einer "Kurzschluss"-Reaktion besteht und das daraus erhaltene Produkt ebenfalls die gleiche Masse aufweisen würde, sind weitere Untersuchungen notwendig. Ein Vergleich der Isotopen-Muster zeigte, dass es sich um eine zweifach geladene Struktur handelte. Größere Strukturen oder Oligomere konnten auf Grund des Isotopenmusters ausgeschlossen werden. Die erhaltenen ^1H -NMR-Spektren geben leider keinen Aufschluss über eine erfolgreiche Reaktion. Dort war fast ausschließlich der eingesetzte Makrozyklus **57** zu beobachten.

Tab. 10.2: Übersicht der erhaltenen Signale aus den HR-ESI-Massenspektren für die Ansätze mit dem Makrozyklus **57**.

Achse	Molekül	<i>m/z</i>
69	69 • 2 57 - 2 PF ₆ ⁻	940.5175
73	73 • 2 57 - 2 PF ₆ ⁻	940.5173
70	70 • 2 57 - 2 PF ₆ ⁻	955.0346
74	74 • 2 57 - 2 PF ₆ ⁻	955.0352
75	75 • 2 57 - 2 PF ₆ ⁻	1019.0300

Um dennoch eine bessere Aussage über die Struktur der Mischung treffen zu können, wurden HPLC-Profile aufgenommen. Dazu wurden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zunächst wurde eine rein analytische Methode gewählt, um zu überprüfen, wie viele Signale bzw. wie viele unterschiedliche Substanzen in den Gemischen vorliegen. Als stationäre Phase wurde eine *reverse*-Phase (C 18) genommen. Als mobile Phase wurde ein Gemisch aus Wasser und Acetonitril (1 : 4) verwendet. Es wurde zunächst kein Gradient verwendet. Die HPLC-Messungen der erhaltenen Mischungen, der Achsen **69, 70, 73, 74** und **75** und des Makrozyklus **57** wurden durchgeführt. Der Vergleich der unterschiedlichen Profile wurde für alle fünf Proben durchgeführt.

Exemplarisch sind in Abb. 10.5 die Profile der drei HPLC-Messungen für den Makrozyklus **57** (rechts oben), der Achse **69** (rechts unten) und der aufgearbeiteten Reaktionsmischung nach der "Click"-Reaktion mit dem Makrozyklus **57** und der Achse **69** gezeigt. Zusehen ist rechts oben, dass der Makrozyklus **57** eine Retentionszeit von knapp 14 min aufweist. Wird

dieser Wert mit dem Chromatogramm der Mischung verglichen, so fällt auf, dass auch in diesem ein Signal bei ca. 14 min auftaucht. Die Retentionszeit der reinen Achse **69** liegt bei ca. 1.4 min. Auch dieser Wert ist vergleichbar mit einem Signal der Mischung. Neben diesen beiden Signalen tauchen hingegen noch eine Vielzahl von anderen Signalen bei geringen Retentionszeiten auf. So werden unter anderem Retentionszeiten von 1.6, 2.5, 2.9, 3.3 und 4.3 min beobachtet. Zu erkennen sind eine Vielzahl von Signalen, die fast keine Trennung bei den gewählten Bedingungen aufwiesen. Einzig der eingesetzte Kronenether **57** weist eine eindeutig andere Retentionszeit auf.

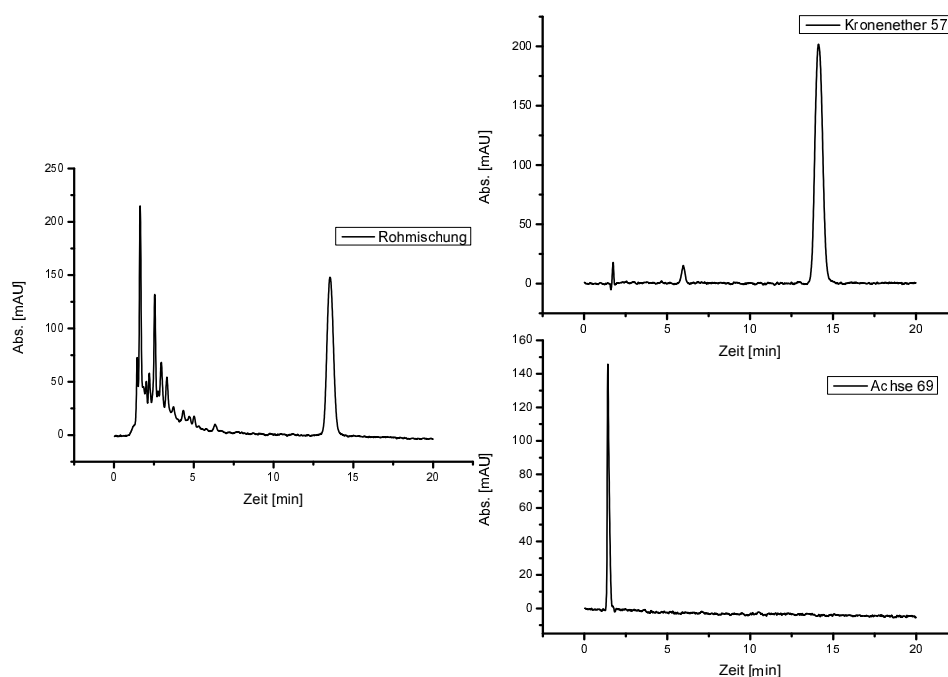


Abb. 10.5: Die drei aufgenommenen HPLC-Profile der Rohmischung (links) und des Kronenethers **57** (rechts oben) und der Achse **69** (rechts unten).

Um eine bessere Zuordnung der einzelnen Signale und Verbindungen treffen zu können, wurde die Methode optimiert. Dazu sollte zunächst eine bessere Trennung der einzelnen Signale, die bei geringeren Retentionszeiten auftauchen, erfolgen. Dazu wurden die einzelnen HPLC-Läufe wiederholt. Es wurde zu Beginn mit einem höheren Wasseranteil gearbeitet. Die Profile wurden mit einem Gradienten (Wasser : Acetonitril 4 : 1 \rightarrow 1 : 4) gefahren, damit die Verbindungen nicht alle bei ähnlichen Retentionszeiten auftauchen, sondern das Chromatogramm etwas gestreckt wird. An das HPLC-Gerät wurde dann ein Massendetektor gekoppelt, um die einzelnen Signale möglicherweise zuzuordnen zu können. Eine Auswertung der Profile zeigte, dass eine Vielzahl von unterschiedlichen Verbindungen erhalten wurde. Eine genauere Zuordnung der einzelnen Signale konnte trotz Massendetektion nur bedingt gemacht werden, da noch keine ausreichende Trennung aller Signale erfolgen konnte. In allen Fällen konnte der eingesetzte Makrozyklus **57** mit einer Retentionszeit von etwas über 30 Minuten beobachtet werden. Dies konnte massenspektrometrisch bestätigt

werden. Die Retentionszeit war nun deutlich größer, da die Messungen mit einem höheren Wasseranteil begonnen wurden.

Exemplarisch ist in Abb. 10.6 das erhaltene Chromatogramm (oben) für die bereits diskutierte Mischung und das Massenspektrum bei 17.5 - 17.7 min gezeigt (unten). Das Signal, welches dem Makrozyklus **57** zugeordnet werden konnte, ist deutlich bei knapp über 30 min zu sehen. Des Weiteren tauschten eine Vielzahl von Signalen im Bereich von 10 - 16 min auf. Eine Auswertung dieser Signale zeigte, dass unterschiedliche Massensignale zwar beobachtet aber nicht zugeordnet werden konnten. So wurde bei 10.1 min ein m/z -Wert von 353.5 beobachtet. Bei 12.4 min wurde ein m/z -Wert von 473.6 detektiert. Eine m/z -Wert von 501.6 wurde bei 13.1 min beobachtet. Bei 14.3 min wurde ein m/z -Wert von 499.6 und bei 15.3 min einer von 471.6 beobachtet. Der gewünschte m/z -Wert von 941.7 wurde bei einer Retentionszeit von 17.6 min beobachtet. Die anderen aufgenommenen Profile sahen ähnlich aus. Auffällig war, dass einige Massensignale bei allen untersuchten Proben auftraten. Dies deutet darauf hin, dass der eingesetzte Makrozyklus **57** für diese Signale sorgte, da dieser - ausgenommen von dem eingesetzten Kupfersalz und 2,6-Lutidin - die einzige Konstante bei den Reaktionen war. So könnte eine Fragmentierung bzw. ein Zerfall während der Reaktion auftreten. So traten die m/z -Wert 501.6 und 499.6 bei allen Messungen auf. Eine Massendetektor gekoppelte HPLC-Messung der Reinsubstanz **57** zeigte, dass diese beiden Signale auch dort schon zusehen waren. Somit lagen minimale Verunreinigungen schon zu Beginn vor, welche nicht abgetrennt werden konnten. Leider konnten keine Erklärungen für die erhaltenen Massen getätigt werden. Weder die eingesetzten Edukte noch logische Zerfallsprodukte besitzen m/z -Werte von 501.6 und 499.6.

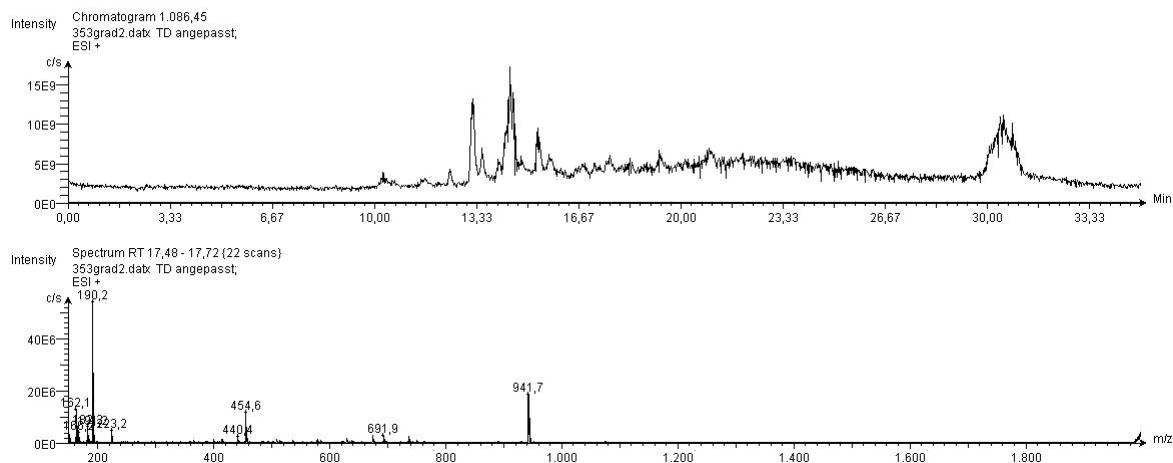


Abb. 10.6: Chromatogramm der Reaktionsmischung nach der "Click"-Reaktion von Makrozyklus **57** und der Achse **69** (oben) und das Massenspektrum bei 17.5 - 17.7 min, welches das gewünschte 2 : 1 Signal von $m/z = 941.7$ enthält (unten).

Diese HPLC-Messungen wurden für die oben diskutierten fünf Proben durchgeführt. Da die Ionisierungsmethode ESI war, wurde für alle fünf Proben ein Massensignal erwartet, da diese bereits in den HR-ESI-Massenspektren beobachtet werden konnten. Zusehen ist,

dass in vier der fünf untersuchten Proben jeweils ein Signal mit der gewünschten Masse beobachtet wurde (Tab. 10.3). Diese Massen konnten bereits im HR-ESI-Spektren beobachtet werden. Es wurde eine Retentionszeit bei den vier ausgewerteten Signalen von knapp 18 Minuten beobachtet. Nur für den Ansatz mit der Achse der ersten Generation **70** mit zehn Methylen-Einheiten im Kernstück und mit *p*-substituierten Aromaten konnten nach dem HPLC-Durchlauf kein Massensignal mit $m/z = 956.0$ beobachtet werden. Dies ist verwunderlich, da bereits in den HR-ESI-Spektren in allen fünf Proben die gewünschte Massen für $z = 2$ beobachtet werden konnten.

Tab. 10.3: Übersicht der Signale aus den massengekoppelten HPLC-Versuchen für die fünf Ansätze mit dem Makrozyklus **57** für $z = 2$.

Achse	Molekül	m/z	Retentionszeit in Minuten
69	69 • 2 57 - 2 PF ₆ ⁻	941.7	17.6
73	73 • 2 57 - 2 PF ₆ ⁻	941.8	17.5
70	-	-	-
74	74 • 2 57 - 2 PF ₆ ⁻	956.0	17.8
75	75 • 2 57 - 2 PF ₆ ⁻	1019.7	17.7

Mit den anderen beiden analogen Makrozyklen **54** und **55** wurden daraufhin keine Reaktionen durchgeführt, da die Synthesen mit den Makrozyklen, die eine längeren Oligomethylen-Einheit in der Verbindungseinheit besitzen, vielversprechender aussahen. Mit dem Makrozyklus **58**, der eine Triethylenglykol-Einheit in der Verbindungseinheit besitzt, wurden zunächst zwei Reaktionen durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen waren dieselben wie bei den anderen Reaktionen. Dazu wurde der Ring mit den beiden Achsen **69** und **73** in der "Click"-Reaktion umgesetzt und ebenfalls massenspektrometrisch untersucht. Bei diesen beiden Ansätzen konnte das Molekül (**69** bzw. **73** • 2 **58** - 2 PF₆⁻ - H⁺ = 1889.2) im MALDI beobachtet werden. Verwunderlich ist jedoch, dass im HR-ESI-Massenspektrum keinerlei Signale beobachtet werden konnten, die zugeordnet werden konnten. Die NMR-spektroskopische Auswertung konnte keine weitere Unterstützung geben, da das Signal-Rausch-Verhältnis sehr schlecht war. Um dennoch mehr über die erhaltenen Rückstände erfahren zu können, wurden auch diese Ansätze mittels analytischer HPLC untersucht. Auch hier konnten eine Vielzahl von unterschiedlichen Signalen bei beiden Messungen beobachtet werden. Eine anschließende Massendetektion zeigte, dass ebenfalls keine Massensignale beobachtet werden konnten, die für eine erfolgreiche Reaktion (zweifache "Click"-Reaktion) sprechen. Jedoch konnte der Makrozyklus **58**, der eine Triethylenglykol-Kette in der Verbindungseinheit besitzt, in beiden Fällen mit einer Retentionszeit von knapp 17.5 min beobachtet werden.

Mit den Makrozyklen **50**, der eine kurze Verbindungseinheit besitzt, und **51**, der eine starre Verbindungseinheit hat, konnten keine Hinweise für eine erfolgreiche Synthese beobachtet werden. Die Reaktionen mit dem Makrozyklus **56** zeigten nur in einem Fall das gewünschte Massensignal. Die erfolgversprechendsten Ansätze konnte mit dem Makrozyklus **57** ge-

macht werden. Die Makrozyklen **54** und **55** mit der kürzeren Verbindungseinheit wurden bisher nicht getestet. Der Makrozyklus **58** wurde bisher nur vereinzelt getestet. Aus allen Versuchen lässt sich aber sagen, dass die Makrozyklen, die eine längere Verbindungseinheit zwischen Makrozyklus und Azidfunktion haben, bisher bessere Ergebnisse zeigten.

Auf Grund der uneindeutigen Ergebnisse und der Probleme bei der Reinigung bzw. Trennung der unterschiedlichen Verbindungen wurden an dieser Stelle die Versuche, die Gemische weiter zu analysieren, eingestellt. Eine Möglichkeit, die weiter verfolgt werden sollte, ist die Trennung bzw. Reinigung mittels HPLC-Systemen. Dazu müssten die bisher verwendeten Methoden angepasst und die Reinigung optimiert werden. Anschließend könnten größere Ansätze durchgeführt werden und mittels präparativer HPLC-Läufe versucht werden, diese aufzureinigen, um zunächst eine Isolierung und anschließend eine NMR-spektroskopische Auswertung der erhaltenen Substanzen durchführen zu können.

11 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war es, schaltbare [3]Rotaxane zu synthetisieren, untersuchen und die Methoden zu optimieren, um aus diesen Erkenntnissen die Synthese eines verknoteten [1]Rotaxans durchführen zu können. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Bausteine (azidfunktionalisierte Makrozyklen, alkinfunktionalisierte Achsen und ein azidfunktionalisierter Stopper) synthetisiert. Diese Bausteine sollten anschließend wie in einem Baukasten-System mittels einer kupferkatalysierten "Click"-Reaktion zusammengesetzt und untersucht werden.

11.1 Synthese der Bausteine für die Rotaxane

Die Synthese der azidmodifizierten Makrozyklen wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen durchgeführt. Die Synthese, den Makrozyklus über eine konvergente Synthesestrategie herzustellen, scheiterte an der Entschützung der Acetalvorstufe **8**. Es wurden mehrere saure Entschützungsversuche unternommen, jedoch konnte das Diol **9** nicht isoliert werden. Dennoch konnten einige Vorstufen synthetisiert werden. Da die Synthese über den linearen Weg erfolgreich war, musste die konvergente Strategie an dieser Stelle nicht weiterverfolgt werden (vgl. Kapitel 4.1).

Über eine lineare Synthese konnte der Brommethyl-DB24C8-Makrozyklus **18** hergestellt werden (Abb. 11.1). Dabei konnte nach einer Optimierung eine Gesamtausbeute von 68 % über sechs Stufen erzielt werden. Des Weiteren war ein Upscaling in den Multigramm-Bereich ohne größere Ausbeuteverluste möglich, sodass die Bromidvorstufe **18** einfach für weitere Synthesen herzustellen war. Einzig die Lagerung stellte ein Problem dar, da das Bromid sehr leicht abspaltbar ist, sodass immer direkt vor der nächsten Synthese neuer Precursor **18** hergestellt werden musste, sobald weiterführende Synthesen durchgeführt werden sollten (vgl. Kapitel 4.2).

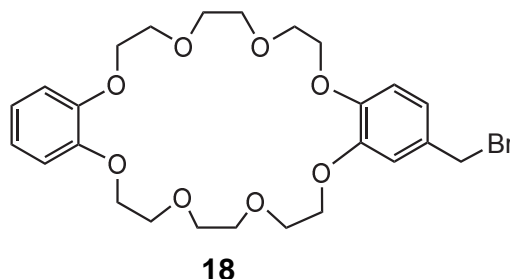


Abb. 11.1: Der brommethylsubstituierte Makrozyklus **18**.

Da für die Veretherung zwischen dem Brommethyl-Precursor **18** und einer azidfunktionalisierten Verbindungseinheit Phenole verwendet werden sollten, wurden neun verschiedene

azidfunktionalisierte Phenole synthetisiert (Abb. 11.2). Diese können in zwei unterschiedliche Gruppen sortiert werden, da sie aus zwei unterschiedlichen Grundgerüsten bestehen. So besitzen die drei Azide **24** - **26** zwei Aromaten, während die anderen Azide **12**, **34** - **36**, **43** und **49** nur einen Aromaten enthalten. Die Azide **24** - **26** wurden von Vanessa Nowatschin im Rahmen ihrer Bachelorarbeit hergestellt.^[82] Für weitere Untersuchungen wurden die ersten beiden Azide **24** und **25** jedoch nicht verwendet, da keine Reproduzierbarkeit der Synthesen erreicht werden konnte. Nur das Azid **26** konnte in ausreichender Menge und Reinheit synthetisiert werden. Die strukturell ähnlichen Azide **34** - **36** und **43** wurden über analoge dreistufige Synthesewege ausgehend von 4-(Benzyloxy)phenol (**30**) hergestellt. Dabei wurde zunächst verethert, dann reaktiv entschützt und abschließend nukleophil substituiert. Die Ausbeuten unterschieden sich untereinander stark und wichen innerhalb einer Synthese ebenfalls stark von einander ab, sodass nicht immer reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden konnten.

Eine Synthese der Azide **34** - **36** ausgehend von Hydrochinon (**29**) gelang ebenfalls, jedoch konnten die Azide nicht rein isoliert werden, da das zweifach substituierte Nebenprodukt nicht abgetrennt werden konnte. Das strukturell ebenfalls ähnliche Azid **49** konnte über eine vierstufige Synthese erhalten werden. Ein Upscaling aller Reaktionen war leider nicht möglich, sodass nur ein bis zwei Gramm an Phenol für die abschließenden Reaktionen erhalten wurden. Eine Optimierung an dieser Stelle sollte in weiterführenden Arbeiten stattfinden, damit die Menge an erhaltendem Azid gesteigert wird und die Synthesesequenz nicht so häufig wiederholt werden muss (vgl. Kapitel 5).

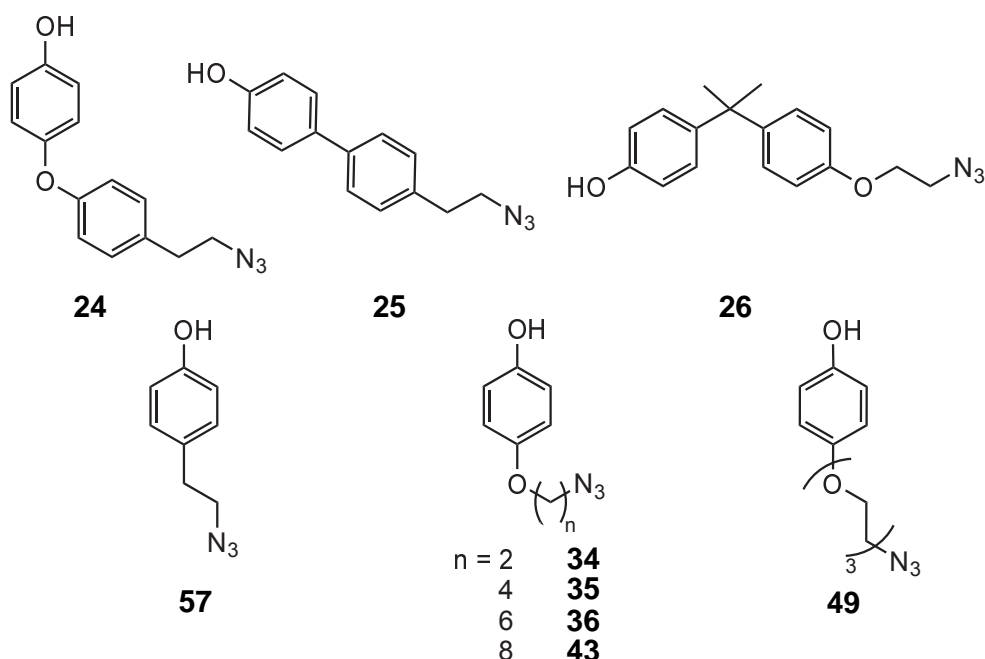


Abb. 11.2: Übersicht der neun hergestellten azidfunktionalisierten Phenole.

Die anschließenden Verknüpfungen mit dem Brommethyl-Precursor **18** konnten ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden. Es wurden insgesamt neun azidsubstituierte Makrozyklen auf Basis von DB24C8 hergestellt (Abb. 11.3). **52** und **53** wurden nur von Vanessa Nowatschin im Rahmen ihrer Bachelorarbeit hergestellt.^[82] Die anderen Makrozyklen konnten in passablen Ausbeuten erhalten werden. Einzig bei den Makrozyklen **55** und **57** lag die Ausbeute unter 40 % (vgl. Kapitel 6).

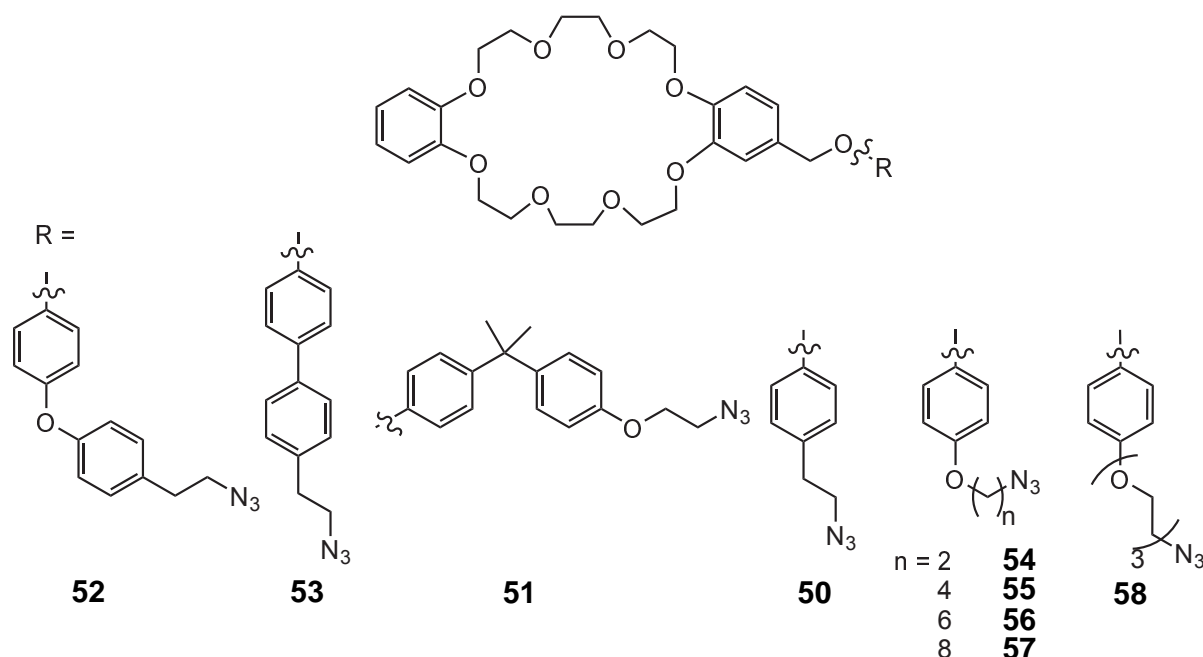


Abb. 11.3: Übersicht der neun synthetisierten azidfunktionalisierten Kronenether **52** - **58**.

Der zweite Teil dieser Arbeit befasste sich mit der Synthese alkinhaltiger Diammoniumverbindungen, die als Achsenbausteine für die Synthese von [3]- und [1]Rotaxanen fungieren sollten. Drei verschiedene Generationen von Achsen wurden synthetisiert. All diese Verbindungen wurden über eine Iminkondensation mit anschließender Reduktion als Schlüsselschritt aufgebaut.

Die Achsen der ersten Generation **69**, **70**, **73** und **74** wurden zusammen mit Dennis Stöter im Rahmen seiner Bachelorarbeit synthetisiert und das erste Mal charakterisiert.^[91] Es wurden zunächst die alkinsubstituierten Aldehyde **60** und **62** hergestellt. Dies erfolgte in guten Ausbeuten von ca. 80 %. Die anschließende reduktive Aminierung mit den Aminen 1,8-Diaminooctan und 1,10-Diaminodecan erfolgte mit Ausbeuten von ca. 90 %. Die daraus folgenden Ammonium-Salze **69**, **70**, **73** und **74** konnten trotz mäßiger Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln charakterisiert werden (Abb. 11.4). Alle Achsen der ersten Generation besaßen in der Nähe der Ammonium-Einheit einen aliphatischen und einen benzylichen Teil und zeigten die Fähigkeit, den DB24C8-Makrozyklus **21** zu binden. Dies zeigten NMR-spektroskopische Auswertungen der [3]Pseudorotaxane (vgl. Kapitel 7.1).

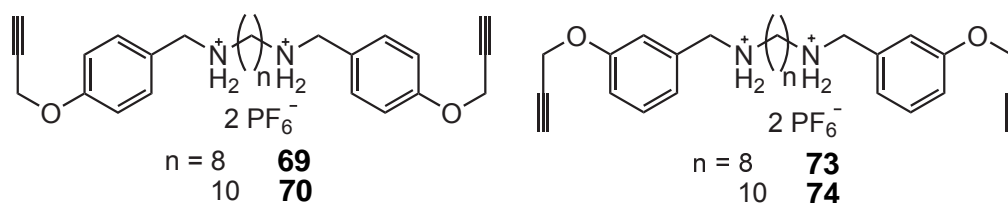


Abb. 11.4: Dialkylfunktionalisierte diammoniumhaltige Achse der ersten Generation **69**, **70**, **73** und **74**.

Die Achse der zweiten Generation **75** wurde ebenfalls über den Weg einer reduktiven Aminierung synthetisiert. Im Unterschied zur ersten Generation wurde ein neues Kernstück verwendet. Es befanden sich nun zwei Benzyl-Einheiten neben der Ammoniumfunktion. Nach reduktiver Aminierung, Protonierung der Aminfunktionen und Umsalzung wurde das Hexafluorophosphat-Salz **75** erhalten (Abb. 11.5). Dieses konnte mit dem DB24C8-Makrozyklus **21** erfolgreich zum [3]Pseudorotaxan umgesetzt werden (vgl. Kapitel 7.2).

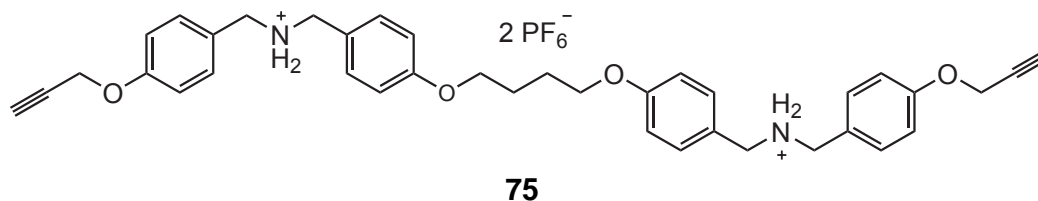


Abb. 11.5: Dialkylfunktionalisierte diammoniumhaltige Achse der zweiten Generation **75**.

Die Achsen der dritten Generation **98**, **105** und **106** wurden in Zusammenarbeit mit Artjom Businski^[102] im Rahmen seiner Bachelorarbeit entwickelt und synthetisiert. Diese unterschieden sich in der Art der Verknüpfung der Dreifachbindung. Bei der ersten und zweiten Generation waren die Alkine über eine Methylenoxy-Brücke mit dem Aromaten verbunden, im Gegensatz dazu sollte die Alkin-Einheit der Achsen der dritten Generation direkt am Aromaten gebunden sein. Es konnten erfolgreich drei Hexafluorophosphate **98**, **105** und **106** synthetisiert werden. Letzteres wurde von Artjom Businski^[102] während seiner Bachelorarbeit hergestellt. Die ersten beiden Achsen konnten erfolgreich zum [3]Pseudorotaxan umgesetzt und mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden (vgl. Kapitel 7.3).

Da für die Verriegelung-Reaktionen sowohl der [1]- als auch der [3]Rotaxane die kupferkatalysierte "Click"-Reaktion zwischen den Azid- und den Alkinfunktion ausgenutzt werden sollte, wurden zunächst einige Test-Reaktionen durchgeführt, um die optimalen Bedingungen für die Reaktion zu finden. Für den Test der "Click"-Reaktion und zur Untersuchung des Schaltens wurde der azidfunktionalisierte Stopper **107** synthetisiert (Abb. 11.6). Dieser ist literaturbekannt^[64] und konnte über vier Stufen (Grignard-analoge Reaktion, elektrophile Aromatensubstitution, Mitsunobu-Reaktion und nukleophile Substitution) reproduziert werden. Ein Upscaling über diesen Weg war jedoch nicht möglich, da es während des zweiten Reaktionsschrittes zu enormen Ausbeuteverlusten kam. Dieses Problem konnte über

den Umweg einer Chlorid-Zwischenstufe **111** umgangen werden. Die Gesamtausbeute im Multigramm-Maßstab über fünf Stufen lag nach der Optimierung bei 34 %. Am Ende war es möglich, mehrere Gramm des Stoppers **107** pro Synthesesequenz zu erhalten. Um die Ausbeute weiter zu verbessern, sollte der erste Schritt optimiert werden. Hier lag die Ausbeute bei nur 58 % (vgl. Kapitel 8).

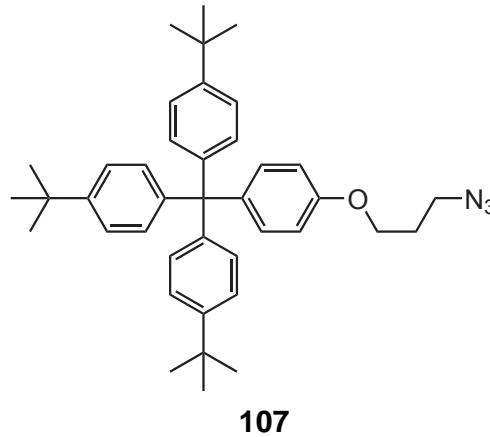


Abb. 11.6: Der azidfunktionalisierte Teträphenylmethan-Stopper **107**.

11.2 Synthese der Rotaxane

Nachdem die einzelnen Bausteine, die Achsen **69**, **70**, **73**, **74**, **75**, **98**, **105** und **106**, der Stopper **107** und der DB24C8-Makrozyklus **21**, erfolgreich synthetisiert worden waren, wurden diese mittels einer kupferkatalysierten "Click"-Reaktion miteinander verbunden. In diesem Zuge entstanden eine Reihe von [3]Rotaxanen, die in Methyljodid methyliert wurden, mittels einer Base bzw. Säure geschaltet und NMR-spektroskopisch untersucht wurden. Leider konnte nur das [3]Rotaxan **114** sauber erhalten werden. Die anderen [3]Rotaxane **116**, **118**, **120**, **122**, **124** und **126** enthielten noch Reste des eingesetzten Makrozyklus DB24C8 **21**, welcher trotz einiger säulenchromatographischer und anderen Reinigungsversuchen nicht abgetrennt werden konnte. Durch HPLC-Messungen konnte der eingesetzte Kronenether **21** eindeutig identifiziert werden. Andere Verunreinigungen konnten nicht beobachtet werden. Obwohl die [3]Rotaxane nicht rein waren, wurden diese dennoch mittels einer Base bzw. Säure geschaltet und NMR-spektroskopisch untersucht. Es zeigte sich, dass alle synthetisierten [3]Rotaxane schaltbar sind, das heißt, durch die Deprotonierung der Ammoniumfunktion bewegt sich der Makrozyklus auf die zweite Bindestelle (*N*-Methyltriazoliumkation). Diese Bewegung ist durch Protonierung der Aminfunktion reversibel.

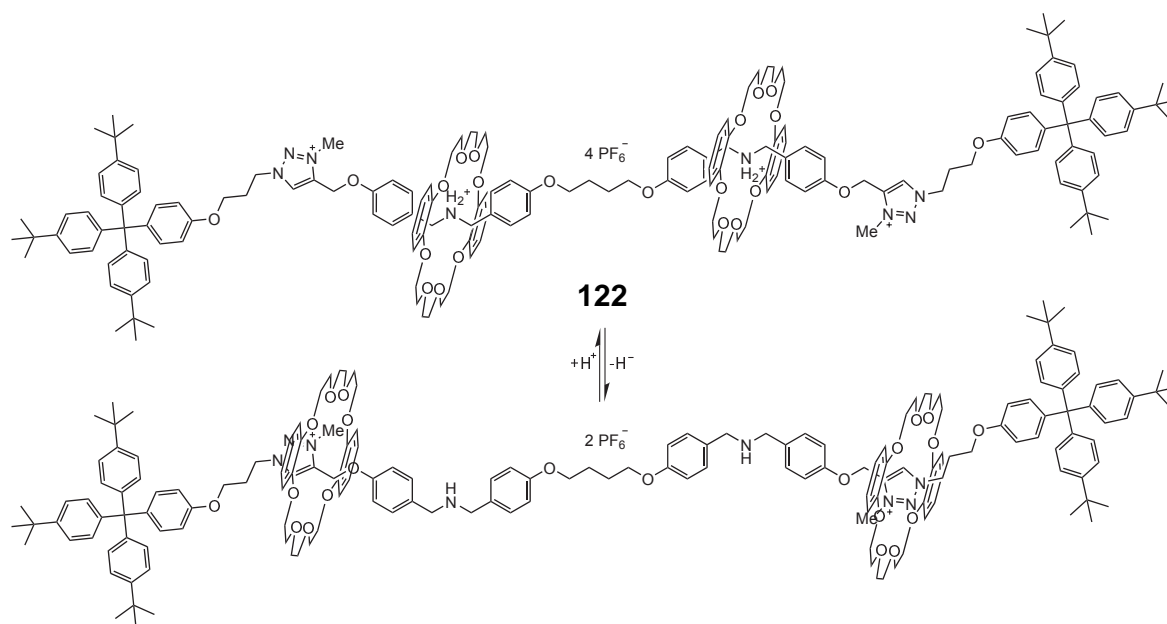


Abb. 11.7: Die Schaltung des methylierten [3]Rotaxans **122** mit der Achse der zweiten Generation durch Base bzw. Säure.

Statt des Stoppers **107** sollte im letzten Projekt ein azidfunktionalisierter Makrozyklus eingesetzt werden, um ein verknotetes [1]Rotaxan herzustellen (Abb. 11.8, links). Dies sollte aus den Achsen und den azidfunktionalisierten Kronenethern, die für diese Reaktion synthetisiert wurden, hergestellt werden. Da die Verknüpfung ebenfalls durch eine kupferkatalysierte "Click"-Reaktion stattfinden sollte, wurden ähnliche Bedingungen gewählt wie bei den Synthesen der [3]Rotaxane. Bei den ersten Versuchen wurde anstelle des gewünschten Produktes jedoch nur ein unlöslicher Feststoff erhalten. Nach der Optimierung der Reaktionsbedingungen, konnten eine Vielzahl von Ansätzen durchgeführt werden. Die Ansätze wurden anschließend massenspektrometrisch untersucht, da eine NMR-spektroskopische Untersuchung der erhaltenen Gemische keine auswertbaren Ergebnisse brachten.

Die Kombinationen aus dem Makrozyklus **51** mit der starren Verbindungseinheit und den Achsen der ersten und zweiten Generation zeigten keine Hinweise für eine erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion zwischen zwei modifizierten Makrozyklen **51** und den unterschiedlichen Achsen der ersten und zweiten Generation. Der Makrozyklus **56** mit sechs Methylen-Gruppen in der Verbindungseinheit zeigte mit den Achsen der ersten Generation ebenfalls keine Hinweise für eine erfolgreiche Reaktion. Einzig mit der Achse der zweiten Generation **75** konnte ein Massensignal gefunden werden, welches für erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion sprechen würde. Eine genauere Auswertung, z. B. mittels NMR-Spektroskopie war nicht möglich, da keine Signale eindeutig zugeordnet werden konnten. Eine Kombination aus dem Makrozyklus **57** mit acht Methylen-Gruppen in der Verbindungseinheit mit den Achsen der ersten und zweiten Generation brachte in allen Fällen ein Massensignal, welches für eine erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion sprach.

Eine anschließende NMR-spektroskopische Auswertung erbrachte leider keine weiteren Erkenntnisse über einen Erfolg der Reaktionen. Mit dem Kronenether **58**, welcher eine Triethylglykol-Gruppe in der Verbindungseinheit besitzt, wurden zwei weitere Ansätze mit den beiden kürzeren Achsen der ersten Generation **69** und **73** durchgeführt. Die erhaltenen ESI-Massenspektren zeigten keine Hinweise für eine erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion. Einzig in den MALDI-Spektren konnten Signale beobachtet werden, die für eine erfolgreiche Reaktion sprechen würde. Auch hier konnte die NMR-Spektroskopie nicht helfen.

Die Ansätze wurden jeweils mittels HPLC-Messungen untersucht und die Methode optimiert. Die erhaltenen HPLC-Profile konnten jedoch nicht vollständig ausgewertet werden, da sowohl eine vollständige Trennung der Signale als auch eine Isolierung nicht möglich war. Es konnten jedoch Massensignale gefunden werden, die für eine erfolgreiche zweifache "Click"-Reaktion sprechen. Eine abschließende Aussage, ob die Reaktionen funktioniert haben, konnte jedoch nicht getätigt werden. Dies liegt an der Tatsache, dass das gewünschte [1]Rotaxan dieselbe Masse und auch dasselbe Isotopenmuster aufweist wie eins der erwarteten Nebenprodukte, die zweifache Schlaufe (Abb. 11.8, rechts). Eine vollständige Reinigung und Charakterisierung der Verbindung gelang im Rahmen dieser Arbeit nicht.

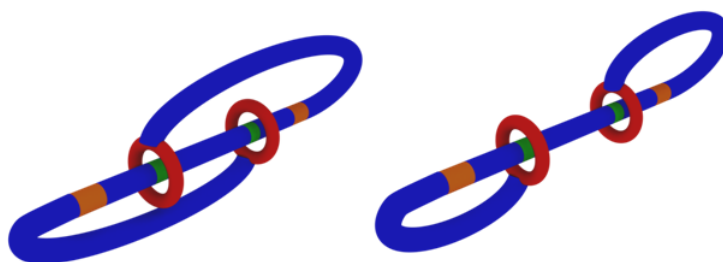


Abb. 11.8: Schematische Abbildung des gewünschten [1]Rotaxans (links) und der nicht erwünschten Schlaufe (rechts).

11.3 Ausblick

In weiteren Arbeiten sollte zum einen die konvergente Synthese der Makrozyklen weiter verfolgt werden. So sollte versucht werden, das Acetal zu spalten und somit einen funktionalisierten Makrozyklus auf dem konvergenten Weg herzustellen. Dieser Weg bietet weitere spannende Möglichkeiten, da dadurch ein bereits nahe zu beliebig modifiziertes aromatisches System in den gewählten Makrozyklus integriert werden könnte. Dies ist wiederum wichtig, sollte eine weitere Verbindung zu anderen Molekülen oder anderen Strukturen in Betracht gezogen werden.

Für die Reaktionen zum verknoteten [1]Rotaxan sollten die Achsen der dritten Generation **98**, **105** und **106** mit den unterschiedlich modifizierten Makrozyklen umgesetzt werden und überprüft werden, ob diese mit einem der azidfunktionalisierten Makrozyklen ein verknotetes [1]Rotaxan ausbilden. Des Weiteren sollten noch längere Oligomethylen-Einheiten oder -ethylenoxy-Einheiten zwischen dem Makrozyklus und der Azidfunktion verwendet werden, da die Ansätze zum verknoteten [1]Rotaxan gezeigt haben, dass die Makrozyklen mit der kürzeren Verbindungseinheit nicht die gewünschte Reaktion eingingen. Erst bei dem Octamethylen-Derivat **57** konnten reproduzierbar Massensignale mit der gewünschten Masse erhalten werden.

Des Weiteren sollte die Reaktion zum verknoteten [1]Rotaxan weiterverfolgt und optimiert werden, um die Anzahl der Nebenreaktionen zu minimieren. So könnten eine noch höhere Verdünnung sowohl der Pseudorotaxan- als auch der Kupfersalz-Lösung oder ein noch langsames Zugeben der Pseudorotaxan-Lösung ein verbessertes Ergebnis liefern. Weiterhin müssen die Reinigungsmethoden überdacht werden, da die bisherigen Reinigungen an Kieselgel nicht den erhofften Erfolg hatten. Nach chromatographischer Reinigung waren eine Vielzahl an unterschiedlichen Signalen in den HPLC-Profilen zu beobachten. Eine genaue Zuordnung dieser Signale zu möglichen Produkten und Nebenprodukten konnte nicht erfolgen. Für eine genauere Aussage sollten die HPLC-Läufe wiederholt, die Methode optimiert und erneut mit einer Massendetektion kombiniert werden. Sollte dies gelingen, könnten größere Ansätze und präparative HPLC-Läufe durchgeführt werden, um die erhaltenen Gemische zu trennen und schlussendlich das [1]Rotaxan zu erhalten. Nach Charakterisierung sollte das verknotete [1]Rotaxan noch methyliert und geschaltet werden, um dem finalen Ziel, einen molekularen Flaschenzug, ein kleines Stück näher zu kommen.

Das Problem mit der Reinigung der [3]Rotaxane sollte ebenfalls weiter bearbeitet werden, da die HPLC-Profile gezeigt haben, dass eine Abtrennung des Kronenethers möglich ist. So könnten z. B. präparative HPLC-Versuche durchgeführt werden, um eine Abtrennung des überschüssigen Kronenethers zu erreichen. Anschließend sollte eine Schaltung der sauberen [3]Rotaxane durchgeführt werden, um die bisherigen Ergebnisse zu bestätigen.

Sollte das allgemeine Konzept realisiert werden, könnte damit begonnen werden, den Makrozyklus weiter zu funktionalisieren, um eine Verbindung zu einer Oberfläche/Cantilever zu ermöglichen. Dazu könnten die bereits gesammelten Erkenntnisse aus der konvergenten Synthesestrategie verwendet werden und der Makrozyklus erneut - jedoch mit einer zweiten Verbindungsstelle - synthetisiert werden.

12 Experimenteller Teil

12.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Synthesen wurden, wenn nicht anders beschrieben, unter Raumtemperatur, Atmosphärendruck und unter Atmosphärenluft durchgeführt. Die Dünnschichtchromatographie wurde auf DC-Fertigfolien ALUGRAM® Xtra SIL GLUV₂₅₄ der Firma Machery-Nagel gemacht. UV-aktive Verbindungen wurden mit Hilfe einer UV-Lampe (245 nm) sichtbar gemacht. Nicht UV-aktive Verbindungen wurden mit Hilfe einer Iodkammer sichtbar gemacht. Die Säulenchromatographie wurde mit Kieselgel der Korngröße 0.04 - 0.063 mm der Firma Machery-Nagel durchgeführt. Für die Flash-Säulenchromatographie wurde das Flash-Chromatographie System Isolera™ One 3.0 der Firma. Biotage mit den Säulen Biotage SNAP Ultra 10, 25 und 50 verwendet.

12.2 Chemikalien und Lösungsmittel

Chemikalien

Die folgenden Chemikalien wurden käuflich von den angegebenen Firmen erworben und, wenn nicht anders angegeben, ohne weitere Behandlung verwendet.

Chemikalie, Reinheit	Hersteller
Acetylchlorid, 98 %	Sigma Aldrich
Ammoniumhexafluorophosphat, 99 %	abcr
4-Benzyloxyphenol, 97 %	Alfa Aesar
Bisphenol A, 99 %	Sigma Aldrich
Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid, 99 %	abcr
4-Brombenzaldehyd, 95 %	TCI
4-Brombenzonnitril, 97 %	TCI
1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol, 97 %	abcr
1-Brom-4- <i>tert</i> -butylbenzol, 97 %	TCI
3-Brom-1-propanol, 97 %	abcr
3-Brompropin, 80 %	abcr
<i>N</i> -Bromsuccinimid	Laborbestand
<i>n</i> -Butyllithium, 2.5 M in <i>n</i> -Hexan	Acros Organics
Cäsiumcarbonat, 99 %	Alfa Aesar
Celite	Sigma Aldrich
2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol, 96 %	TCI
1,8-Diaminooctan, 98 %	abcr
1,10-Diaminodecan, 97 %	Sigma Aldrich

Dibenzo-24-krone-8, 98 %	TCI und Laborbestand
Dibenzoylperoxid, 97 %	Fluka
1,2-Dibromethan, 99 %	Alfa Aesar
1,4-Dibrombutan, 99 %	Alfa Aesar
1,6-Dibromhexan, 96 %	TCI
1,8-Dibromoctan, 98 %	Alfa Aesar
Diethylcarbonat, 99 %	Merck
3,4-Dihydroxybenzoesäure, 97 %	Alfa Aesar
1,2-Dihydroxybenzol, 99 %	abcr
1,2-Dihydroxy-4-methylbenzol, 95 %	Sigma Aldrich
Diisopropylazodicarboxylat, 94 %	Alfa Aesar
2,2-Dimethoxypropan, 98 %	Sigma Aldrich
3-Hydroxybenzaldehyd, 98 %	Alfa Aesar
4-Hydroxybenzaldehyd, 98 %	Alfa Aesar
4-Hydroxybenzonnitril, 97 %	TCI
4-(2-Hydroxyethyl)phenol, 98 %	TCI
Kaliumcarbonat, 99 %	Grüssing
Kaliumhydroxid, 85 %	Grüssing
Kaliumiodid, 99 %	Sigma Aldrich
Kupfer(I)iodid, 98 %	abcr
Lithiumaluminiumhydrid, k. A.	Acros Organics
Lithiumbromid, k. A.	Laborbestand
2,6-Lutidin, 99 %	Sigma Aldrich
Magnesium, k. A.	Laborbestand
Magnesiumsulfat, 99 %	Grüssing
Methyliodid, 99 %	Sigma Aldrich
Natriumazid, 99 %	Merck
Natriumborhydrid, 97 %	abcr
Natriumcarbonat, 99.5 %	Grüssing
Natriumchlorid, 99 %	Grüssing
Natriumhydrogencarbonat, k. A.	Grüssing
Natriumhydroxid, 99 %	Grüssing
Natriumiodid, k. A.	Laborbestand
Natriumsulfat, 99 %	Grüssing
Natriumtetrafluoroborat, k. A.	abcr
Natriumthiosulfat, 97 %	Grüssing
Palladium auf Aktivkohle, 10 %	abcr
Phenol, 99 %	TCI
Phosphorpentoxid, 99 %	Sigma Aldrich
Phosphortribromid, 98 %	Merck

Pyridin, 99 %	Grüssing
Salzsäure, 37 %	Grüssing
Schwefelsäure, 95 %	VWR
Tetrabutylammoniumfluorid in Tetrahydrofuran, 1 M in THF	Sigma Aldrich
Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat, 97 %	TCI
Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0), 97 %	TCI
Thionylchlorid, k. A.	Merck
Triethylamin, 99 %	Grüssing
Triethylenglykol, 99 %	Grüssing
Trifluoressigsäure, 99 %	TCI
Trimethylsilylacetylen, 98 %	abcr
Trimethylsilylchlorid, 98 %	TCI
Triphenylphosphan, 95 %	Fluka
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid, 98 %	abcr

Lösungsmittel

Die folgenden Lösungsmittel wurden, mit Ausnahme von Acetonitril, *N,N*-Dimethylformamid, Tetrachlorkohlenstoff, Dimethylsulfoxid und den deuterierten Lösungsmitteln, vor Verwendung durch Destillation gereinigt und, wenn angegeben, über Molekularsieb getrocknet. Tetrahydrofuran, Diethylether und Dichlormethan wurden wasserfrei und unter Stickstoffatmosphäre aus einer Trocknungsanlage (PureSolv MD3 Solvent Purification System, Firma Inert) bezogen.

Lösungsmittel	Hersteller	Trocknungsmittel
Aceton	BCD/Walter CMP	Molsieb 3 Å
Acetonitril, Chromasolv for HPLC	Sigma-Aldrich	-
Chloroform	VWR/Walter CMP	-
Chloroform-d ₁	Deutero	-
Cyclohexan	BCD/Walter CMP	-
Dichlormethan	BCD/Walter CMP	Purification System, Firma Inert
Diethylether	VWR	Purification System, Firma Inert
Dimethylsulfoxid	Grüssing	-
Dimethylsulfoxid-d ₆	Deutero	-
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Acros Organics	Molsieb (AcroSeal®)
Essigsäureethylester	BCD/Walter CMP	-
Ethanol	Walter CMP	-
<i>n</i> -Hexan	Walter CMP	-
Methanol	BCD/Walter CMP	Molsieb 3 Å
Methanol-d ₄	Deutero	-
<i>n</i> -Pentan		-
Petrolether 40/65	Walter CMP	-
Tetrahydrofuran	VWR	Purification System, Firma Inert
Tetrachlormethan	Sigma Aldrich	-
Toluol	BCD	Molsieb 3 Å
Wasser, Chromasolv Plus for HPLC	Sigma Aldrich	-

12.3 Geräte und Methoden

12.3.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren in dieser Arbeit wurden auf folgenden Geräten aufgenommen:

200 MHz (¹H): FT-NMR-Spektrometer AC 200, Firma Bruker.

500 MHz (¹H) und 125 MHz (¹³C) und 471 MHz (¹⁹F): FT-NMR-Spektrometer DRX 500, Firma Bruker.

600 MHz (¹H) und 150 MHz (¹³C) F: FT-NMR-Spektrometer Avance 600, Firma Bruker.

Die Spektren wurden, wenn nicht anderes angegeben, bei 298 K gemessen. Für die chemischen Verschiebungen (ppm) im $^1\text{H-NMR}$ wurde als Referenz das zugesetzte TMS verwendet. Im $^{13}\text{C-NMR}$ wurde als Referenz das Lösungsmittelsignal verwendet.

Lösungsmittel	$^1\text{H-NMR}$ / ppm	$^{13}\text{C-NMR}$ / ppm
Aceton- d_6	2.05	29.84 und 206.26
Chloroform- d_1	7.26	77.16
Methanol- d_4	3.31	49.00
Dimethylsulfoxid- d_6	2.50	39.52

Zur genauen Strukturaufklärung, sowohl bekannter als auch unbekannter Substanzen, wurden zweidimensionale NMR-Spektren (COSY, HSQC, HMBC) aufgenommen, um die Wasserstoffatome den jeweiligen Kohlen- und Stickstoffatomen zuzuordnen. Aus diesen Spektren konnte ebenfalls die Multiplizität der Kohlenstoffatome bestimmt werden (s (quartär), d (tertiär), t (sekundär), q (primär)). Sehr nahe beieinander liegende Signale im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum könnten vertauscht worden sein. Im $^1\text{H-NMR}$ wurden die Signalformen mittels der Abkürzungen s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), p (Quintett) abgekürzt. Des Weiteren wurden einige NOESY-, DOSY- sowie ^{19}F -Spektren aufgenommen. Bei der Auswertung wurden folgende Abkürzungen verwendet: Ar = Aryl; Ts = Tosylat; Bn = Benzyl; Tri = Triazol.

12.3.2 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden mit den folgenden Geräten aufgenommen:

AccuTOF GCv 4G, Fa. Jeol (HR-MS, Elektronenionisation, 70 eV).

Q Exactive Plus Massenspektrometer, Fa. Thermo Scientific (HR-MS, Elektrospray-Ionisation).

Autoflex speed, Fa. Bruker (MALDI).

Die EI- und ESI-Massenspektren wurden immer im Positiv-Modus aufgenommen. Für die MALDI-Spektren wurde als Matrix 4-Chlor- α -cyanozimtsäure (CICCA) verwendet.

Im Falle der Rotaxane sind die angegebenen Massen zwischen der hoch aufgelösten Masse und einer nicht hoch aufgelösten Masse auf Grund der unterschiedlichen Isotopen verschieden, da der markierte Peak im normalen ESI-Spektrum dem 100 % Peak der Isotopenverteilung entspricht. Im hoch aufgelösten Spektrum hingegen wurde das exakte Massensignal bestimmt. In der Regel war dieser etwas kleiner.

12.3.3 IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden mit folgendem Gerät aufgenommen:

Spectrum100 FT-IR-Spektrometer, Firma Perkin-Elmer.

Die Spektren wurden unter Verwendung eines MKII Golden GateTM Single Reflection ATR A531-G Systems der Firma Specac im Reflexionsverfahren aufgenommen. Die Intensität der Banden wurde mit folgenden Abkürzungen benannt: w(weak), m(medium), s(strong).

12.3.4 Schmelzpunktbestimmung

Die Schmelzpunkte der Substanzen wurden mit dem Gerät Büchi 530 bestimmt.

12.3.5 Elementaranalyse

Die prozentualen Massenanteile von Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Schwefel eines Produktes wurden mit Hilfe des Gerätes CHNS-O-Elementaranalysator EURO EA 3000 Series der Firma Euro Vector und mit Hilfe des Geräts vario MICRO CUBE der Firma Elementar am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel gemessen. Hierfür wurden die Proben in Zinkbehältern in einem Sauerstoffstrom verbrannt.

Fluorhaltige Proben wurden immer am Ende eines Messzyklus einer Trennsäule vermessen, da Fluoratome der Trennsäule schaden. Auf Grund dieser Problematik und da immer am Lebensende einer Trennsäule gemessen wurden, wichen die Analysen häufig vom berechneten Wert ab.

12.3.6 Analytische HPLC

Für die analytischen HPLC-Profile wurde sowohl eine analytische HPLC 1100/1200 der Firma Agilent verwendet als auch das Gerät Elite LaChrom der Firma VWR-Hitachi. Als stationäre Phase wurde eine Kromasil C18 Säule (250 mm · 4.0 mm) mit einer Porengröße von 100 Å und einer Partikelgröße von 10 µm verwendet. Als mobile Phase wurde ein Gemisch aus Acetonitril und Wasser mit 0.1 % TFA (Gradient: 1 : 4 → 4 : 1) verwendet. Die Profile wurden mit einer Fließgeschwindigkeit von 1 mL pro Minute aufgenommen.

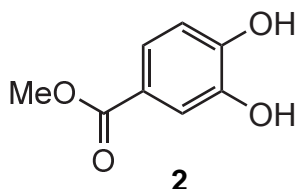
12.4 Nomenklatur

Die Benennung der Moleküle erfolgte nach den allgemeingültigen Regeln der IUPAC. Für die Benennung der Makrozyklen wurde die Phannomenklatur^[111] verwendet. Dafür wurden die beiden Benzol-Einheiten des Makrozyklus als Superatome festgelegt.

13 Synthesen

13.1 Synthese der Kronenetherbausteine

3,4-Dihydroxybenzoesäuremethylester



- **Variante A**

3,4-Dihydroxybenzoesäure (**1**, 5.13 g, 33.3 mmol) wurden in trock. Methanol (50 mL) gelöst und unter Eiskühlung mit Thionylchlorid (5.0 mL, 69.0 mmol) vorsichtig versetzt. Die Lösung wurde 16 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (ca. 200 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde zwei Mal mit ges. Natriumcarbonat-Lösung (je 50 mL) gewaschen. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein farbloser Feststoff wurde erhalten.

Ausbeute: 3.40 g (20.2 mmol, 61 %)

(Lit.^[71]: 90 %).

- **Variante B**

3,4-Dihydroxybenzoesäure (**1**, 4.71 g, 30.0 mmol) wurden in trock. Methanol (50 mL) gelöst und vorsichtig mit konz. Schwefelsäure (1.5 mL) versetzt. Die Lösung wurde 16 h unter Rückfluss gerührt und das Lösungsmittel anschließend i. Vak. entfernt. Zum Rückstand wurde ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung (100 mL) hinzugegeben und die wässr. Phase drei Mal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein farbloser Feststoff wurde erhalten.

Ausbeute: 4.75 g (28.2 mmol, 94 %)

(Lit.^[72]: 98 %).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.34 (d, ⁴*J* = 2.1 Hz, 1 H, Ar-*H*-2), 7.30 (dd, ⁴*J* = 2.1 Hz, ³*J* = 8.3 Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 6.80 (d, ³*J* = 8.3 Hz, 1 H, Ar-*H*-5), 3.76 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 166.2 (s, COOMe), 150.6 (s, Ar-*C*-4), 145.1 (s, Ar-*C*-3), 121.8 (d, Ar-*C*-6), 120.4 (s, Ar-*C*-1), 116.2 (d, Ar-*C*-2), 115.3 (d, Ar-*C*-5), 51.6 (q, CH₃) ppm.

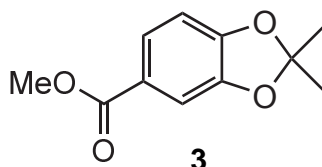
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3452, 3248 (m, OH-Valenz.), 1687 (s, C=O-Valenz.), 1522, 1436 (s, arom.), 1299, 1241 (s, CO-Valenz.), 761 (s, 1,3,4-Trisubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 168.0 (43) $[\text{M}]^+$, 137.0 (100) $[\text{M} - \text{OCH}_3]^+$.

Schmelzpunkt: 130 °C

(Lit.^[72]: 134 °C).

2,2-Dimethylbenzo[1,3]dioxol-5-carbonsäuremethylester



3,4-Dihydroxybenzoesäuremethylester (**2**, 1.00 g, 5.95 mmol) und Phosphorpentoxid (1.26 g, 8.92 mmol) wurden in trock. Toluol (25 mL) suspendiert und auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurde Aceton (700 mg, 11.9 mmol) hinzugegeben und die Lösung 1 h bei 75 °C gerührt. Darauffolgend wurde eine 20%ige Natriumhydroxidlösung (10 mL) hinzugegeben und die wässr. Phase fünf Mal mit Ethylacetat (je 20 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden einmal mit ges. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel [Cyclohexan : Ethylacetat (4 : 1), R_f = 0.6] gereinigt. Ein oranges Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 526 mg (2.53 mmol, 42 %)

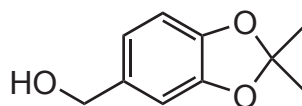
(Lit.^[73]: 75 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.61 (dd, 4J = 1.5 Hz, 3J = 8.2 Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 7.37 (d, 4J = 1.5 Hz, Ar-*H*-4), 6.74 (d, 3J = 8.2 Hz, Ar-*H*-7), 3.86 (s, 3 H, OCH_3), 1.69 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 166.8 (s, COOMe), 151.6 (s, Ar-*C*-7a), 147.7 (s, Ar-*C*-3a), 125.0 (d, Ar-*C*-6), 123.7 (s, Ar-*C*-5), 119.3 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 109.5 (d, Ar-*C*-4), 107.9 (d, Ar-*C*-7), 52.1 (q, OCH_3), 26.0 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2992, 2952 (w, aliph. CH-Valenz.), 1714 (s, C=O-Valenz.), 1494, 1445 (s, arom.), 1283, 1258, 1212 (s, CO-Valenz.), 760 (s, 1,2,4-Trisubstitution) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 209.10 (100) $[\text{M} + \text{H}]^+$.

5-(Hydroxymethyl)-2,2-Dimethylbenzo[1,3]dioxol**4**

Lithiumaluminiumhydrid (140 mg, 3.60 mmol) wurde unter N₂-Atmosphäre in trock. Tetrahydrofuran (10 mL) suspendiert. Unter Eiskühlung wurde 2,2-Dimethylbenzo[1,3]dioxol-5-carbonsäuremethylester (**3**, 500 mg, 2.40 mmol), gelöst in trock. Tetrahydrofuran (10 mL), hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zunächst 2 h bei Raumtemp. und anschließend weitere 2 h unter Rückfluss gerührt. Wasser (30 mL) wurde hinzugegeben und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die wässr. Phase wurde vier Mal mit Ethylacetat (je 40 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden einmal mit ges. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein farbloses Öl wurde erhalten.

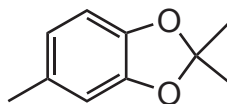
Ausbeute: 485 mg (2.40 mmol, quant.)(Lit.^[73]: 89 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.79-6.75 (m, 2 H, Ar-H-4,6), 6.69 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, Ar-H-7), 4.56 (s, 2 H, CH₂), 1.76 (s, 6 H, C(CH₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 147.9 (s, Ar-C-3a), 147.2 (s, Ar-C-7a), 134.4 (s, Ar-C-5), 120.2 (d, Ar-C-6), 118.1 (s, C(CH₃)₂), 108.1 (d, Ar-C-4), 107.9 (d, Ar-C-7), 65.6 (t, CH₂), 26.0 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3343 (w, OH-Valenz.), 2989, 2936 (w, aliph. CH-Valenz.), 1495, 1444 (s, arom.), 1252, 1232 (s, CO-Valenz.) cm⁻¹.

MS (CI): *m/z* (%) = 163.0 (100) [M -OH]⁺.

5-(Methyl)-2,2-Dimethylbenzo[1,3]dioxol**11**

1,2-Dihydroxy-4-methylbenzol (**10**, 5.00 g, 40.3 mmol), 2,2-Dimethoxypropan (25 mL, 200 mmol) und Phosphorpentoxid (100 mg, 352 μmol) wurden in Toluol (100 mL) gelöst und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wurde die Lösung zwei Mal mit wässr. ges.

Natriumhydrogencarbonat-Lösung (je 100 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel [Cyclohexan, $R_f = 0.1$] gereinigt. Ein gelbes Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 4.41 g (26.9 mmol, 67 %)

(Lit.^[75]: 92 %).

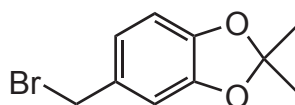
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.63$ -6.54 (m, 3 H, Ar-*H*-4,6,7), 2.26 (s, 3 H, Ar-*CH*₃), 1.65 (s, 6 H, C(*CH*₃)₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 147.5$ (s, Ar-*C*-3a), 154.3 (s, Ar-*C*-7a), 130.9 (s, Ar-*C*-5), 121.0 (d, Ar-*C*-6), 117.5 (s, C(*CH*₃)₂), 109.5 (d, Ar-*C*-4), 108.0 (d, Ar-*C*-7), 25.9 (q, C(*CH*₃)₂), 21.3 (q, Ar-*CH*₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2991$, 2936 (w, aliph. CH-Valenz.), 1494 (s, arom.), 1252, 1229 (s, CO-Valenz.) cm⁻¹.

MS (CI): m/z (%) = 164.9 (23) [M +H]⁺, 148.9 (100) [M -CH₃]⁺.

5-(Brommethyl)-2,2-dimethylbenzo[1,3]dioxol



7

• Variante A

Unter N₂-Atmosphäre wurden (2,2-Dimethylbenzo[1,3]dioxol-5-yl)methanol (**4**, 240 mg, 1.37 mmol) und Pyridin (143 mg, 529 μ mol) in trock. Diethylether (15 mL) gelöst. Unter Eiskühlung wurde Phosphortribromid (100 mg, 1.37 mmol), gelöst in trock. Diethylether (5 mL), vorsichtig hinzugegeben. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit Eiswasser (20 mL) versetzt und die Phasen wurden separiert. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel [Cyclohexan : Ethylacetat (4 : 1), $R_f = 0.56$] gereinigt und ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 330 mg (1.37 mmol, quant.)

(Lit.^[77]: 81 %).

• Variante B

(2,2-Dimethylbenzo[1,3]dioxol-5-yl)methan (**11**, 500 mg, 3.04 mmol) und *N*-Bromsuccinimid (596 mg, 3.35 mmol) wurden in Tetrachlormethan (20 mL) suspendiert und mit Dibenzoylperoxid (106 mg, 437 μ mol) versetzt. Die Suspension wurde 18 h unter Rückfluss gerührt,

filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel [Cyclohexan : Ethylacetat (9 : 1), $R_f = 0.70$] gereinigt und ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 492 mg (2.02 mmol, 67 %).

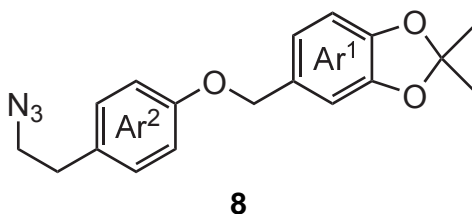
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.82$ (dd, $^4J = 1.8$ Hz, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, Ar-*H*-6), 6.78 (d, $^4J = 1.8$ Hz, 1 H, Ar-*H*-4), 6.65 (d, $^3J = 7.9$ Hz, 1 H, Ar-*H*-7), 4.46 (s, 2 H, CH_2), 1.67 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 147.91$ (s, Ar-*C*-7a), 147.87 (s, Ar-*C*-3a), 131.0 (s, Ar-*C*-5), 122.3 (d, Ar-*C*-6), 118.6 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 109.4 (d, Ar-*C*-4), 108.3 (d, Ar-*C*-7), 34.8 (t, CH_2), 26.0 (q, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2991$ (w, aliph. CH-Valenz.), 1493, 1448 (s, arom.), 1255, 1240, 1207 (CO-Valenz.), 644 (s, CBr-Gerüst.) cm^{-1} .

MS (CI): m/z (%) = 242.7 (49) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 162.9 (89) $[\text{M} - \text{Br}]^+$, 123.0 (100) $[\text{M} - \text{Br} - \text{C}(\text{CH}_3)_2]^+$.

5-[4-(2-Azidoethyl)phenoxy]methyl]-2,2-dimethylbenzo[1,3]dioxol



Unter N_2 -Atmosphäre wurden Kaliumcarbonat (260 mg, 1.88 mmol) und 4-(2-Azidoethyl)-phenol (**12**, 170 mg, 1.04 mmol) in trock. Aceton (20 mL) suspendiert und 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden 5-(Brommethyl)-2,2-dimethylbenzo[1,3]dioxol (**7**, 200 mg, 823 μmol), gelöst in trock. Aceton (10 mL), hinzugegeben, die Suspension weitere 16 h unter Rückfluss gerührt und filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Wasser (20 mL) und Dichlormethan (20 mL) aufgenommen. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Dichlormethan (je 20 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Cyclohexan : Ethylacetat (5 : 1), $R_f = 0.5$] gereinigt. Ein gelbes Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 150 mg (461 μmol , 56 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.18$ -7.09 (m, 2 H, Ar^2 -*H*-3,5), 6.97-6.80 (m, 4 H, Ar^2 -*H*-2,6, Ar^1 -*H*-4,6), 6.75-6.67 (m, 1 H, Ar^2 -*H*-7), 4.91 (s, 2 H, OCH_2), 3.47 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, CH_2N_3), 2.84 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 1.68 (s, 6 H, $\text{C}(\text{CH}_3)$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.9$ (s, Ar^2 -*C*-1), 147.9 (s, Ar^1 -*C*-7a), 147.5 (s, Ar^1 -*C*-

3a), 130.4 (s, Ar¹-C-5), 130.2 (s, Ar²-C-4), 129.9 (d, Ar²-C-3,5), 120.9 (d, Ar¹-C-6), 118.3 (s, C(CH₃)₂), 115.2 (s, Ar²-C-2,6), 108.4 (d, Ar¹-C-4), 108.2 (d, Ar¹-C-7), 70.4 (t, OCH₂), 52.8 (t, CH₂N₃), 34.67 (t, CH₂CH₂N₃), 26.0 (q, C(CH₃)₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2991, 2929, 2867 (w, aliph. CH-Valenz.), 2094 (s, Azid), 1497, 1447 (s, arom.), 1231, 1215, (CO-Valenz.) cm⁻¹.

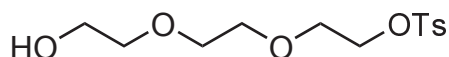
MS (EI): m/z (%) = 325.1 (16) [M]⁺, 267.1 (32) [M - C₃H₆O]⁺, 163.1 (100) [C₁₀H₁₁O₂]⁺.

MS (HR-EI): berechnet für C₁₈H₁₉N₃O₃ m/z = 325.1426, gefunden m/z = 325.1425 (Δ = -0.42 ppm).

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₁₈ H ₁₉ N ₃ O ₃ (325.36)	ber.	66.45	5.89	12.91
	gef.	65.90	5.66	12.20

2-{2-[2-(4-Methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethanol



14

• **Variante A**

Natriumhydroxid (8.00 g, 200 mmol) wurde in Wasser (100 mL) gelöst. Zur klaren Lösung wurde Triethylenglykol (**13**, 35 mL, 261 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran (100 mL), gegeben. Unter Eiskühlung wurde über einen Zeitraum von 3 h *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (24.0 g, 126 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran (100 mL), hinzugegeben. Anschließend wurde die blass-gelbe Lösung 18 h bei Raumtemp. gerührt. Tetrahydrofuran wurde i. Vak. entfernt und die wässr. Phase drei Mal mit Ethylacetat (je 100 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [Ethylacetat, R_f = 0.26] wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 19.6 g (64.2 mmol, 50 %)

(Lit.^[78]: 46 %).

• **Variante B**

Natriumhydroxid (5.47 g, 137 mmol) wurde in einem Gemisch aus Wasser und Tetrahydrofuran (je 25 mL) gelöst. Zum Gemisch wurde Triethylenglykol (**13**, 136 g, 904 mmol) gegeben. Unter Eiskühlung wurde über einen Zeitraum von 2 h *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (16.7 g, 87.6 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran (100 mL), hinzugegeben. Die Lösung wurde 18 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend auf Eiswasser (ca. 200 mL) gegeben. Die wässr. Phase wurde vier Mal mit Dichlormethan (je 100 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden einmal mit Wasser (100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein farbloses Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 24.2 g (79.6 mmol, 91 %).

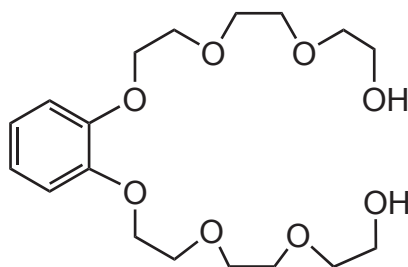
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.79 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, Ts-H-3,5), 7.34 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, Ts-H-2,6), 4.18-4.13 (m, 2 H, SOCH₂), 3.73-3.66 (m, 4 H, SOCH₂CH₂, CH₂OH), 3.60 (s, 4 H, OCH₂CH₂O), 3.58-3.54 (m, 2 H, CH₂CH₂OH), 2.44 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 145.0 (s, Ts-C-4), 133.1 (s, Ts-C-1), 130.0 (d, Ts-C-3,5), 128.1 (d, Ts-C-2,6), 72.6 (t, CH₂CH₂OH), 70.9 (t, SOCH₂CH₂OCH₂), 70.4 (t, CH₂OCH₂CH₂OH), 69.3 (t, SOCH₂), 68.8 (t, SOCH₂OCH₂), 61.9 (t, CH₂OH), 21.8 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3423 (w, OH-Valenz.), 2873 (w, aliph. CH-Valenz), 1351, 1174 (s, SO₂OR), 816 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 327.2 (43) [M +Na]⁺, 613.2 (100).

1,2-Bis{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}benzol



15

1,2-Dihydroxybenzol (7.27 g, 66.0 mmol), 2-[2-[2-(4-Methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy]ethanol (**14**, 40.2 g, 132 mmol) und Kaliumcarbonat (43.6 g, 330 mmol) wurden unter N₂-Atmosphäre in Acetonitril (500 mL) suspendiert und 72 h unter Rückfluss gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [Dichlormethan : Methanol (95 : 5), R_f = 0.6] wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 24.3 g (64.9 mmol, 98 %)

(Lit.^[78]: 78 %).

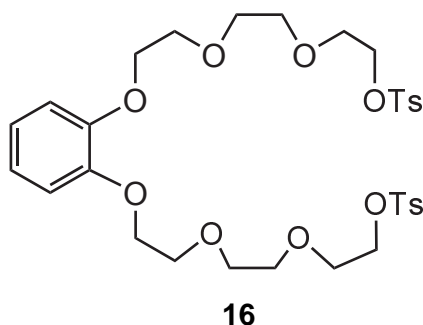
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.90 (s, 4 H, Ar-H), 4.19-4.13 (m, 4 H, Ar-OCH₂), 3.90-3.84 (m, 4 H, Ar-OCH₂CH₂), 3.77-3.72 (m, 4 H, Ar-OCH₂CH₂OCH₂), 3.72-3.69 (m, 4 H, CH₂OH), 3.68-3.65 (m, 4 H, CH₂OCH₂CH₂OH), 3.61-3.57 (m, 4 H, CH₂CH₂OH), 3.08 (br s, 2 H, OH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 148.9 (s, Ar-C-1,2), 121.8 (d, Ar-C-4,5), 114.6 (d, Ar-C-3,6), 72.8 (t, CH₂CH₂OH), 70.9 (t, Ar-OCH₂CH₂OCH₂), 70.5 (t, CH₂OCH₂CH₂OH), 69.9 (t, Ar-OCH₂CH₂), 68.8 (t, Ar-OCH₂), 61.8 (t, CH₂OH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3423 (m, OH-Valenz.), 2871 (s, aliph. CH-Valenz.), 1502 (s, arom.), 1254, 1116, 1053 (s, CO-Valenz.), 750 (s, 1,2-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 397.0 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

1,2-Bis(2-{2-[2-(4-methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy)benzol



1,2-Bis[2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy]benzol (**15**, 12.2 g, 32.5 mmol) und Natriumhydroxid (5.20, 130 mmol) wurden in einem Gemisch aus Wasser und Tetrahydrofuran (je 20 mL) gelöst. Unter Eiskühlung wurde über einen Zeitraum von 3 h *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (15.5 g, 81.2 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran (60 mL), zur Lösung hinzugegeben. Die gelbe Lösung wurde weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Das Tetrahydrofuran wurde i. Vak. entfernt und der wässr. Rückstand vier Mal mit Ethylacetat (je 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Reinigung an Kieselgel [Ethylacetat : Cyclohexan (4 : 1), R_f = 0.47] wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 19.9 g (29.1 mmol, 89 %)

(Lit.^[78]: 86 %).

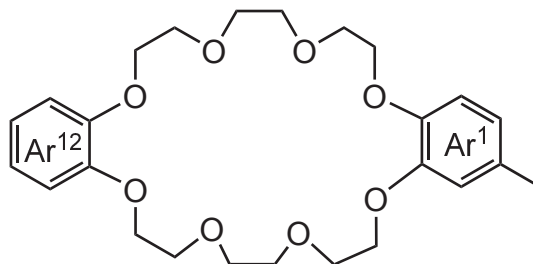
¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3) δ = 7.83-7.75 (m, 4 H, Ts-*H*-2,6), 7.37-7.28 (m, 4 H, Ts-*H*-3,5), 6.90 (s, 4 H, Ar-*H*-3,4,5,6), 4.15-4.11 (m, 8 H, CH_2), 3.82-3.79 (m, 4 H, CH_2), 3.71-3.64 (m, 8 H, CH_2), 3.61-3.57 (m, 4 H, CH_2), 2.41 (s, 6 H, CH_3) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3) δ = 149.1 (s, Ar-*C*-1,2), 144.9 (s, Ts-*C*-4), 133.1 (s, Ts-*C*-1), 129.9 (d, Ts-*C*-3,5), 128.0 (d, Ts-*C*-2,6), 121.8 (d, Ar-*C*-4,5), 115.0 (d, Ar-*C*-3,6), 70.9 (t, CH_2), 70.8 (t, CH_2), 69.9 (t, CH_2), 69.4 (t, CH_2), 68.9 (t, CH_2), 68.8 (t, CH_2CH_2), 21.7 (q, CH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2874 (m, aliph. CH-Valenz.), 1503 (m, arom.), 1352, 1174 (s, SO_2OR), 1122, 1096 (s, CO-Valenz.), 815 (s, 1,4-Disubstitution), 749 (1,2-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 705.2 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

1⁴-Methyl-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan



17

Kaliumcarbonat (2.85 g, 20.5 mmol), 1,2-Dihydroxy-4-methylbenzol (**10**, 636 mg, 5.13 mmol) und Lithiumbromid (100 mg, 1.15 mmol) wurden in Acetonitril (400 mL) suspendiert und 2 h unter Rückfluss gerührt. Zur Suspension wurde über einen Zeitraum von 9 h 1,2-Bis-(2-{2-[2-(4-methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy)benzol (**16**, 3.50 g, 5.13 mmol), gelöst in Acetonitril (300 mL), getropft. Die Suspension wurde 72 h unter Rückfluss gerührt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (200 mL) aufgenommen und jeweils einmal mit 0.1 M Salzsäure (100 mL) und mit ges. Natriumchlorid-Lösung (100 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel [Ethylacetat : Cyclohexan (9 : 1), $R_f = 0.22$] gereinigt. Ein farbloser Feststoff wurde erhalten.

Ausbeute: 1.65 g (3.57 mmol, 70 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): $\delta = 6.92\text{--}6.85$ (m, 4 H, Ar¹²-H-3,4,5,6), 6.76 (d, ³J = 7.8 Hz, 1 H, Ar¹-H-6), 6.70-6.66 (m, 2 H, Ar¹-H-3,5), 4.17-4.10 (m, 8 H, CH₂), 3.93-3.88 (m, 8 H, CH₂), 3.82 (m, 8 H, CH₂), 2.26 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): $\delta = 149.1$ (s, Ar¹²-C-1,2), 149.0 (s, Ar¹-C-1), 146.9 (s, Ar¹-C-2), 131.3 (s, Ar¹-C-4), 121.7 (d, Ar¹-C-5), 121.6 (d, Ar¹²-C-4,5), 115.3 (d, Ar¹-C-3), 114.6 (d, Ar¹-C-6), 114.3 (d, Ar¹²-C-3,6), 71.4 (t, CH₂), 71.3 (t, CH₂), 70.2 (t, CH₂), 70.10 (t, CH₂), 70.08 (t, CH₂), 69.9 (t, CH₂), 69.59 (t, CH₂), 69.57 (t, CH₂), 69.5 (t, CH₂), 21.1 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2928$ (m, aliph. CH-Valenz.), 1505 (s, arom.), 1125 (s, CO-Valenz.), 794 (s, 1,3,4-Trisubstitution), 733 (s, 1,2-Distubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 485.21 (100) [M + Na]⁺, 463.23 (16) [M]⁺.

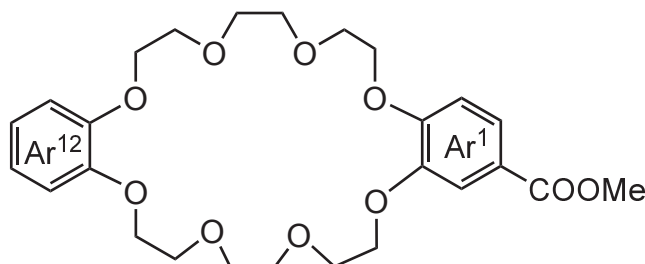
MS (HR-ESI): berechnet für C₂₅H₃₄NaO₈ bzw. C₂₅H₃₄O₈ $m/z = 485.2146$ bzw. 463.2326, gefunden $m/z = 485.2138$ bzw. 463.2329 ($\Delta = 1.66$ bzw. -1.52 ppm).

Schmelzpunkt: 66 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{25}H_{34}O_8$ (462.53)	ber.	64.92	7.41	0
	gef.	64.90	7.41	0

1⁴-Methoxycarbonyl-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan (DB24C8-COOMe)



19

3,4-Dihydroxybenzoesäuremethylester (**2**, 2.29 g, 13.6 mmol), Kaliumcarbonat (7.51 g, 54.5 mmol) und Lithiumbromid (100 mg, 1.15 mmol) wurden in Acetonitril (400 mL) unter N_2 -Atmosphäre suspendiert und 1 h unter Rückfluss gerührt. Zur Suspension wurde anschließend 1,2-Bis(2-{2-[2-(4-methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy)benzol (**16**, 9.30 g, 13.6 mmol), gelöst in Acetonitril (300 mL), über einen Zeitraum von 8 h getropft. Die Mischung wurde weitere 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen und zunächst mit 0.1 M Salzsäure (75 mL) und dann mit ges. Natriumchlorid-Lösung (40 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Reinigung an Kieselgel [Ethylacetat : Cyclohexan (9 : 1), $R_f = 0.17$] wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.93 g (11.7 mmol, 86 %)

(Lit.^[79]: 77 %).

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.64$ (dd, $^3J = 8.4$ Hz, $^4J = 2.0$ Hz, 1 H, Ar^1-H-5), 7.52 (d, $^4J = 2.0$ Hz, Ar^1-H-3), 6.92-6.86 (m, 4 H, $Ar^{12}-H-3,4,5,6$), 6.85 (d, $^3J = 8.4$ Hz, 1 H, Ar^1-H-6), 4.21-4.17 (m, 4 H, CH_2), 4.17-4.13 (m, 4 H, CH_2), 3.96-3.89 (m, 8 H, CH_2), 3.87 (s, 3 H, CH_3), 3.85-3.82 (m, 8 H, CH_2) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 166.9$ (s, COOMe), 153.0 (s, Ar^1-C-1), 149.09 (s, $Ar^{12}-C-1$), 149.07 (s, $Ar^{12}-C-2$), 148.40 (s, Ar^1-C-2), 124.0 (d, Ar^1-C-5), 123.0 (s, Ar^1-C-4), 121.56 (d, $Ar^{12}-C-4$), 121.55 (d, $Ar^{12}-C-5$), 114.4 (d, Ar^1-C-3), 114.2 (d, $Ar^{12}-C-3,6$), 112.2 (d, Ar^1-C-6), 71.6 (t, CH_2), 71.5 (t, CH_2), 71.4 (t, CH_2), 70.10 (t, CH_2), 70.09 (t, CH_2), 69.9 (t, CH_2), 69.8 (t, CH_2), 69.7 (t, CH_2), 69.6 (t, CH_2), 69.53 (t, CH_2), 69.46 (t, CH_2), 52.1 (q, CH_3) ppm.

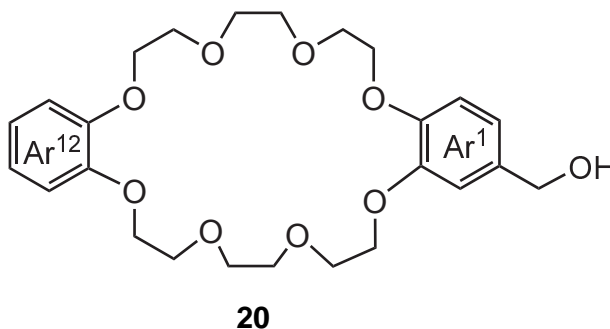
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2893$ (m, aliph. CH-Valenz.), 1706 (s, C=O-Valenz.), 1508 (s, arom.), 1212, 1127, 1101 (s, CO-Valenz.), 761 (s, 1,3,4-Trisubstitution), 731 (s, 1,2-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 529.4 (100) [M +Na]⁺.

Schmelzpunkt: 83 °C

(Lit.^[80]: 83-85 °C).

1⁴-(Hydroxymethyl)-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan (DB24C8-CH₂OH)



Unter N₂-Atmosphäre wurde Lithiumaluminiumhydrid (2.21 g, 58.3 mmol) in trock. Tetrahydrofuran (120 mL) suspendiert und unter Eiskühlung mit DB24C8-COOMe (**19**, 5.90 g, 11.7 mmol), gelöst in trock. Tetrahydrofuran (50 mL), portionsweise versetzt. Die Suspension wurde 2 h unter Rückfluss gerührt und anschließend mit Wasser (50 mL) versetzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (250 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde jeweils zwei Mal mit wässr. Salzsäure (je 50 mL) und mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein blass-grauer Feststoff wurde erhalten.

Ausbeute: 5.53 g (11.6 mmol, 99 %)

(Lit.^[79]: 92 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.93-6.82 (m, 7 H, Ar¹-H-3,4,6, Ar²-H-3,4,5,6), 4.59 (s, 2 H, CH₂OH), 4.20-4.09 (m, 8 H, CH₂), 3.94-3.88 (m, 8 H, CH₂), 3.82 (s, 8 H, CH₂) ppm.

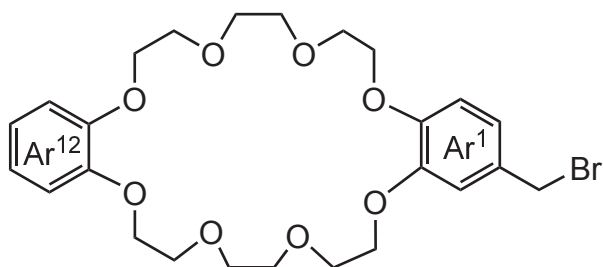
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 149.2 (s, Ar¹-C-2), 149.1 (s, Ar¹²-C-1,2), 148.6 (s, Ar¹-C-1), 134.4 (s, Ar¹-C-4), 121.6 (d, Ar¹²-C-4,5), 120.1 (d, Ar¹-C-5), 114.3 (d, Ar¹²-C-3,6), 114.1 (d, Ar¹-C-6), 113.2 (d, Ar¹-C-3), 71.4 (t, CH₂), 70.0 (t, CH₂), 69.7 (t, CH₂), 69.6 (t, CH₂), 65.4 (t, CH₂OH) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3430 (m, OH-Valenz.), 1928, 2870 (m, aliph. CH-Valenz.), 1515 (s, arom.), 1125, 1100 (s, CO-Valenz.), 727 (s, 1,2-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 501.4 (100) [M +Na]⁺.

Schmelzpunkt: 83 °C

(Lit.^[80]: 82-84 °C).

1⁴-(Brommethyl)-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan (DB24C8-CH₂Br)


18

Unter N₂-Atmosphäre wurde DB24C8-CH₂OH (**20**, 500 mg, 1.05 mmol) in trock. Dichlormethan (20 mL) gelöst und unter Eiskühlung mit Phosphortribromid (150 µL, 1.57 mmol), gelöst in trock. Dichlormethan (10 mL), versetzt. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend Wasser (15 mL) hinzugegeben. Die Phasen wurden separiert und die wässr. Phase drei Mal mit Dichlormethan (je 10 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein blass-gelber Feststoff wurde erhalten.

Ausbeute: 572 mg (1.05 mmol, quant).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 6.95-6.85 (m, 6 H, Ar¹-H-3,5, Ar¹²-H-3,4,5,6), 6.79 (d, ³J = 8.1 Hz, 1 H, Ar¹-H-6), 4.46 (s, 2 H, CH₂Br), 4.19-4.12 (m, 8 H, CH₂), 3.94-3.88 (m, 8 H, CH₂), 3.83-3.82 (m, 8 H, CH₂) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 149.3 (s, Ar¹-C-1), 149.1 (s, Ar¹²-C-1,2), 149.0 (s, Ar¹-C-2), 130.9 (s, Ar¹-C-4), 122.2 (d, Ar¹-C-5), 121.6 (d, Ar¹²-C-4,5), 114.8 (d, Ar¹-C-3), 114.2 (d, Ar¹²-C-3,6), 113.6 (d, Ar¹-C-6), 71.4 (t, CH₂), 70.1 (t, CH₂), 69.92 (t, CH₂), 69.91 (t, CH₂), 69.61 (t, CH₂), 69.58 (t, CH₂), 69.53 (t, CH₂), 69.51 (t, CH₂), 34.4 (t, CH₂Br) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2928, 2870 (m, aliph. CH-Valenz.), 1506 (s, arom.), 1124, 1102 (s. CO-Valenz.), 727 (s, 1,2-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 540.1 (4), 542.1 (4) [M]⁺, 460.2 (63) [M - Br]⁺, 149.1 (100).

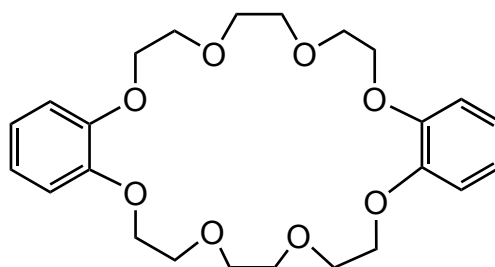
MS (HR-EI): berechnet für C₂₅H₃₃⁷⁹BrO₈ bzw. C₂₅H₃₃⁸¹BrO₈ *m/z* = 540.1359 bzw. 542.1338, gefunden *m/z* = 440.1351 bzw. 542.1335 (Δ = -1.51 bzw. -0.70 ppm).

Schmelzpunkt: 94 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₂₅ H ₃₃ BrO ₈ (541.43)	ber.	55.46	6.14	0
	gef.	55.84	6.65	0

1,12-[1,2]Dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan (DB24C8)



21

1,2-Dihydroxybenzol (9.17 g, 83.3 mmol), Kaliumcarbonat (45.5 g, 54.5 mmol) und Lithiumbromid (600 mg, 6.90 mmol) wurden in Acetonitril (500 mL) unter N_2 -Atmosphäre suspendiert und 2 h unter Rückfluss gerührt. Zur Suspension wurde anschließend 1,2-Bis(2-{2-[2-(4-methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy)benzol (**16**, 58.9 g, 83.3 mmol), gelöst in Acetonitril (340 mL), über einen Zeitraum von 8 h getropft. Die Mischung wurde weitere 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (200 mL) aufgenommen und zunächst mit 0.1 M Salzsäure (100 mL) und dann mit ges. Natriumchlorid-Lösung (100 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach der Reinigung an Kieselgel [Ethylacetat : Cyclohexan (9 : 1), $R_f = 0.17$] wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Dieser wurde aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 12.6 g (28.1 mmol, 34 %).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 6.92$ - 6.84 (m, 4 H, Ar-*H*-2,3), 4.18-4.11 (m, 4 H, Ar- OCH_2), 3.94-3.89 (m, 4 H, Ar- OCH_2CH_2), 3.83 (s, 4 H, Ar-O- $CH_2CH_2OCH_2$) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 149.1$ (s, Ar-*C*-1), 121.5 (s, Ar-*C*-3), 114.2 (s, Ar-*C*-2), 71.4 (t, Ar-O- $CH_2CH_2OCH_2$), 70.1 (t, Ar-O- CH_2CH_2), 69.6 (t, Ar-O- CH_2) ppm.

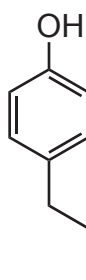
MS (ESI): m/z (%) = 471.20 [M + Na] $^+$.

Schmelzpunkt: 100 °C

(Lit.^[112]: 100 °C).

13.2 Synthese der azidfunktionalisierten Phenole

4-(2-Iodethyl)phenol

**23**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 4-(2-Hydroxyethyl)phenol (**22**, 1.00 g, 7.24 mmol), Natriumiodid (2.10 g, 14.5 mmol) und Trimethylsilylchlorid (1.9 mL, 14.5 mmol) in Acetonitril (25 mL) gelöst und 18 h bei 70 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt, der Rückstand wurde in Wasser (20 mL) gelöst und fünf Mal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit ges. Natriumthiosulfat-Lösung gewaschen, bis eine farblose org. Phase erhalten wurde. Diese wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein blass-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.80 g (7.24 mmol, quant.)

(Lit.^[81]: 95 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.09-7.04 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 6.80-6.76 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 4.74 (s, 1 H, OH), 3.31 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H, CH₂I), 3.10 (t, ³*J* = 7.8 Hz, 2 H, CH₂CH₂I) ppm.

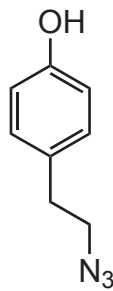
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 154.5 (s, Ar-*C*-1), 133.2 (s, Ar-*C*-4), 129.7 (d, Ar-*C*-3,5), 115.6 (d, Ar-*C*-2,6), 39.6 (t, CCH₂), 6.5 (t, CH₂I) ppm.

IR (ATR): 3790 (br. m, OH-Valenz.), 1608, 1508 (s, arom.), 834 (s, 1,4-Disubstitution), 516 (s, C-I-Gerüst.) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 248.0 (10) [M]⁺, 121.1 (100) [M - I]⁺.

Schmelzpunkt: 109 °C

(Lit.^[113]: 113 °C).

4-(2-Azidoethyl)phenol**12**

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 4-(2-Iodoethyl)phenol (**23**, 2.20 g, 8.87 mmol) und Natriumazid (2.80 g, 43.1 mmol) in trock. Dimethylformamid (10 mL) gelöst und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Wasser (20 mL) wurden hinzugegeben und die wässr. Phase vier Mal mit Diethylether (je 30 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Cyclohexan : Ethylacetat (1 : 1); $R_f = 0.6$] gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1.21 g (7.43 mmol, 85 %)

(Lit.^[81]: 95 %).

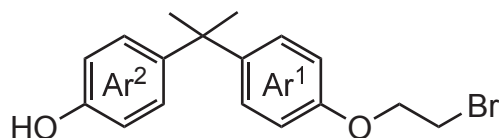
1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.09$ (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-H-3,5), 6.79 (d, $^3J = 8.5$ Hz, 2 H, Ar-H-2,6), 4.79 (s, 1 H, OH), 3.46 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, CH_2N_3), 2.82 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 2 H, CCH_2) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 154.6$ (s, Ar-C-1), 133.3 (s, Ar-C-4), 130.1 (d, Ar-C-3,5), 115.6 (d, Ar-C-2,6), 52.8 (t, CH_2N_3), 34.6 (t, CCH_2) ppm.

IR (ATR): 3351 (br. m, OH-Valenz.), 2092 (s, N_3 -Valenz.), 1613, 1597, 1513 (s, arom.), 827 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 163.1 (14) $[M]^+$, 107.1 (100) $[M - CH_2N_3]^+$.

4-{1-[4-(2-Bromethoxy)phenyl]-1-methylethyl}phenol



28

Bisphenol A (**27**, 3.00 g, 13.1 mmol) und Kaliumhydroxid (732 mg, 13.1 mmol) wurden in einem Gemisch aus Ethanol (100 mL) und Wasser (10 mL) gelöst. Die Lösung wurde 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde 1,2-Dibromethan (2.47 g, 13.1 mmol) hinzugegeben und die Lösung 16 h unter Rückfluss weiter gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Wasser (20 mL) und verdünnter Salzsäure (1 N, 5 mL) aufgenommen. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Ethylacetat (je 20 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden anschließend einmal mit Wasser (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Cyclohexan : Ethylacetat (85 : 15); $R_f = 0.36$] gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 805 mg (2.40 mmol, 18 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 9.15$ (s, 1 H, Ar²-OH), 7.13-7.08 (m, 2 H, Ar¹-H-3,5), 7.01-6.96 (m, 2 H, Ar²-H-3,5), 6.87-6.81 (m, 2 H, Ar¹-H-2,6), 6.67-6.62 (m, 2 H, Ar²-H-2,6), 4.26 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 2 H, OCH₂), 3.77 (t, $^3J = 5.5$ Hz, 2 H, CH₂Br), 1.55 (s, 6 H, CH₃) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 155.6$ (s, Ar¹-C-1), 155.0 (s, Ar²-C-1), 143.4 (s, Ar¹-C-4), 140.7 (s, Ar²-C-4), 127.5 (d, Ar¹-C-3,5), 127.3 (d, Ar²-C-3,5), 114.6 (d, Ar²-C-2,6), 113.9 (s, Ar¹-C-2,6), 67.7 (t, OCH₂), 41.1 (t, CH₂Br), s, CCH₃, 30.8 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): 2966, 2870 (w, CH-Valenz.), 1609, 1507 (m, arom.), 1228, 1177, 1013 (s, CO-Valenz.), 559 (s, C-Br-Valenz.) cm^{-1} .

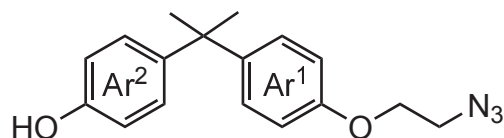
MS (EI): m/z (%) = 334.06 (19) [M]⁺, 319.02 (100) [M - CH₃]⁺.

MS (HR-EI): berechnet für C₁₈H₂₃⁷⁹BrO₂ $m/z = 334.0568$, gefunden $m/z = 334.0666$ ($\Delta = 0.60$ ppm).

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₁₈ H ₂₃ BrO ₂ (335.24)	ber.	60.91	5.71	0
	gef.	61.44	5.79	0

4-{1-[4-(2-Azidoethoxy)phenyl]-1-methylethyl}phenol



26

4-{1-[4-(2-Bromethoxy)phenyl]-1-methylethyl}phenol (**28**, 800 mg, 2.39 mmol) und Natriumazid (233 mg, 3.55 mmol) wurden in trock. Dimethylformamid (10 mL) suspendiert und 18 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde Wasser (10 mL) hinzugegeben und die wässr. Phase drei Mal mit Dichlormethan (je 20 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Cyclohexan: Ethylacetat (3 : 1); $R_f = 0.31$] gereinigt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 632 mg (2.12 mmol, 91 %).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 9.15$ (s, 1 H, Ar²-OH), 7.13-7.09 (m, 2 H, Ar¹-H-3,5), 7.00-6.97 (m, 2 H, Ar²-H-3,5), 6.85-6.82 (m, 2 H, Ar¹-H-2,6), 6.66-6.62 (m, 2 H, Ar²-H-2,6), 4.12 (t, $^3J = 4.8$ Hz, 2 H, OCH₂), 3.62 (t, $^3J = 4.8$ Hz, 2 H, CH₂N₃), 1.55 (s, 6 H, CH₃) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (150 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 155.7$ (s, Ar¹-C-1), 155.0 (s, Ar²-C-1), 143.4 (s, Ar¹-C-4), 140.7 (s, Ar²-C-4), 127.5 (d, Ar¹-C-3,5), 127.3 (d, Ar²-C-3,5), 114.6 (d, Ar²-C-2,6), 113.9 (s, Ar¹-C-2,6), 66.7 (t, OCH₂), 49.4 (t, CH₂N₃), 41.1 (s, CCH₃), 30.8 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): 3359 (w, OH-Valenz.), 2967, 2932, 2872 (w, CH-Valenz.), 2108 (s, C-N₃), 1609, 1508, 1460 (m, arom.), 1236, 1178, 1060 (s, CO-Valenz.), 828 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (%) = 297.15 (43) [M]⁺, 282.12 (100) [M - CH₃]⁺.

MS (HR-EI): berechnet für C₁₈H₂₃N₃O₂ $m/z = 297.1477$, gefunden $m/z = 297.1472$ ($\Delta = 0.55$ ppm).

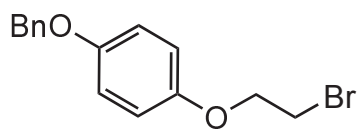
Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₁₈ H ₂₃ N ₃ O ₂ (297.35)	ber.	68.67	6.44	14.13
	gef.	69.53	6.62	13.21

13.2.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Veretherung von 4-Benzyloxyphenol (30)

Unter Stickstoffatmosphäre wurden 4-Benzyloxyphenol (**30**, 1 Äquivalent) und Kaliumcarbonat (2 Äquivalente) in Acetonitril (100 mL) suspendiert und mit dem Dibromid (3 Äquivalente) versetzt. Die Suspension wurde 20 h unter Rückfluss gerührt und anschließend filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan (200 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde vier Mal mit 10%iger Natriumhydroxid-Lösung (je 50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus *n*-Hexan umkristallisiert. Farblose Feststoffe wurden erhalten.

1-(Benzyloxy)-4-(2-bromethoxy)benzol



37

Ansatz: 4-Benzyloxyphenol (**30**, 8.00 g, 40.0 mmol), Kaliumcarbonat (13.3 g, 95.9 mmol), 1,2-Dibromethan (22.5 g, 120 mmol).

Ausbeute: 1.67 g (5.44 mmol, 14 %) (Lit.^[114]: 79 %).

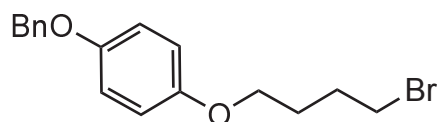
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.45-7.40 (m, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.40-7.35 (m, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.34-7.29 (m, 1 H, Bn-*H*-4), 6.93-6.88 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.88-6.83 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 5.02 (s, 2 H, PhCH₂O), 4.24 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 2 H, OCH₂CH₂Br), 3.61 (t, ³*J* = 6.3 Hz, 2 H, CH₂Br) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.7 (s, Ar-*C*-1), 152.5 (s, Ar-*C*-4), 137.3 (s, Bn-*C*-1), 128.7 (d, Bn-*C*-3,5), 128.1 (d, Bn-*C*-4), 127.6 (d, Bn-*C*-2,6), 116.2 (d, Ar-*C*-3,5), 116.0 (d, Ar-*C*-2,6), 70.8 (t, PhCH₂O), 68.9 (t, OCH₂CH₂Br), 29.5 (t, CH₂Br) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 1508, 1456 (s, arom.), 1226, 1023 (s, CO-Valenz.), 819 (s, 1,4-Disubstitution), 735 (s, Monosubstitution), 699 (s, Monosubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 306.02 (4), 308.05 (4) [M]⁺, 91.05 (100) [C₇H₇]⁺.

Schmelzpunkt: 77 °C (Lit.^[114]: 75-77 °C).

1-(Benzyloxy)-4-(4-brombutyloxy)benzol**38**

Ansatz: 4-Benzyloxyphenol (**30**, 8.00 g, 40.0 mmol), Kaliumcarbonat (11.0 g, 80.0 mmol), 1,4-Dibrombutan (34.5 g, 160 mmol).

Ausbeute: 6.14 g (18.3 mmol, 46 %) (Lit.^[115]: 57 %).

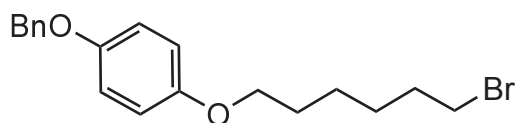
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 (d, ³J = 7.4 Hz, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.37 (t, ³J = 7.4 Hz, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.31 (t, ³J = 7.4 Hz, 1 H, Bn-*H*-4), 6.93-6.87 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.84-6.79 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 5.01 (s, 2 H, PhCH₂O), 3.94 (t, ³J = 6.1 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 3.48 (t, ³J = 6.7 Hz, 2 H, CH₂Br), 2.12-1.99 (m, 2 H, CH₂CH₂Br), 1.97-1.84 (m, 2 H, OCH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 153.4 (s, Ar-*C*-1), 153.2 (s, Ar-*C*-4), 137.4 (s, Bn-*C*-1), 128.7 (d, Bn-*C*-3,5), 128.0 (d, Bn-*C*-4), 127.6 (d, Bn-*C*-2,6), 116.0 (d, Ar-*C*-2,6), 115.5 (d, Ar-*C*-3,5), 70.8 (t, PhCH₂O), 68.9 (t, OCH₂CH₂), 33.7 (t, CH₂Br), 29.6 (t, CH₂CH₂Br), 28.1 (t, OCH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3035 (w, arom. CH-Valenz.), 2945, 2874 (w, aliph. CH-Valenz.), 1508, 1475, 1452 (s, arom.), 1234, 1224, 1211, 1018 (s, CO-Valenz.), 826 (s, 1,4-Disubstitution), 734 (s, Monosubstitution), 692 (s, Monosubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 334.05 (8), 336.05 (8) [M]⁺, 91.05 (100) [C₇H₇]⁺.

Schmelzpunkt: 71 °C (Lit.^[115]: 73-75 °C).

1-(Benzyloxy)-4-(6-bromhexyloxy)benzol**39**

Ansatz: 4-Benzyloxyphenol (**30**, 8.00 g, 40.0 mmol), Kaliumcarbonat (8.29 g, 60.0 mmol), 1,6-Dibromhexan (19.5 g, 80.0 mmol).

Ausbeute: 5.23 g (14.4 mmol, 36 %) (Lit.^[116]: 69 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.42 (d, ³J = 7.8 Hz, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.37 (t, ³J = 7.5 Hz, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.31 (t, ³J = 7.2 Hz, 1 H, Bn-*H*-4), 6.92-6.88 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.84-6.80 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 5.01 (s, 2 H, PhCH₂O), 3.90 (t, ³J = 6.4 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 3.42 (t, ³J = 6.8 Hz, 2 H, CH₂Br), 1.89 (p, ³J = 6.8 Hz, 2 H, CH₂CH₂Br), 1.77 (p, ³J = 6.4 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 1.55-1.44 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₂Br) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.6$ (s, Ar-C-1), 153.1 (s, Ar-C-4), 137.5 (s, Bn-C-1), 128.7 (d, Bn-C-3,5), 128.0 (d, Bn-C-4), 127.6 (d, Bn-C-2,6), 116.0 (d, Ar-C-2,6), 115.5 (d, Ar-C-3,5), 70.8 (t, PhCH_2O), 68.5 (t, OCH_2CH_2), 34.0 (t, CH_2Br), 32.8 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 29.3 (t, OCH_2CH_2), 28.1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 25.5 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

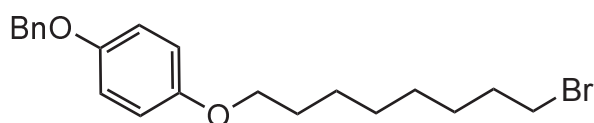
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3045$ (w, arom. CH-Valenz.), 2938, 2863 (w, aliph. CH-Valenz.), 1505, 1466 (s, arom.), 1220, 1029, 1012 (s, CO-Valenz.), 825 (s, 1,4-Disubstitution), 738 (s, Monosubstitution), 694 (s, Monosubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 362.08 (19), 364.08 (19) $[\text{M}]^+$, 91.06 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

Schmelzpunkt: 75 °C

(Lit.^[116]: 76 °C).

1-(Benzyloxy)-4-(8-bromooctyloxy)benzol



40

Ansatz: 4-Benzyloxyphenol (**30**, 8.00 g, 40.0 mmol), Kaliumcarbonat (11.0, 80.0 mmol), 1,8-Dibromooctan (32.6 g, 120 mmol).

Ausbeute: 11.8 g (30.1 mmol, 75 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.42$ (d, $^3J = 7.4$ Hz, 2 H, Bn-H-2,6), 7.40-7.35 (m, 2 H, Bn-H-3,5), 7.34-7.29 (m, 1 H, Bn-H-4), 6.92-6.87 (m, 2 H, Ar-H-2,6), 6.85-6.79 (m, 2 H, Ar-H-3,5), 5.01 (s, 2 H, PhCH_2O), 3.90 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 H, OCH_2CH_2), 3.41 (t, $^3J = 6.8$ Hz, 2 H, CH_2Br), 1.90-1.82 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.79-1.71 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 1.49-1.41 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 1.39-1.30 (m, 4 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.6$ (s, Ar-C-1), 153.0 (s, Ar-C-4), 137.5 (s, Bn-C-1), 128.7 (d, Bn-C-3,5), 128.0 (d, Bn-C-4), 127.6 (d, Bn-C-2,6), 116.0 (d, Ar-C-2,6), 115.5 (d, Ar-C-3,5), 70.8 (t, PhCH_2O), 68.6 (t, OCH_2CH_2), 34.1 (t, CH_2Br), 32.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 29.3 (t, OCH_2CH_2), 28.8 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.2 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 26.1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$), 25.5 (t, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2934$, 2859 (w, aliph. CH-Valenz.), 1507, 1464, 1454 (s, arom.), 1226, 1022 (s, CO-Valenz.), 824 (s, 1,4-Disubstitution), 737 (s, Monosubstitution), 694 (s, Monosubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 390.12 (13), 392.12 (13) $[\text{M}]^+$, 91.05 (100) $[\text{C}_7\text{H}_7]^+$.

MS (HR-EI): berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{27}^{79}\text{BrO}_2$ bzw. $\text{C}_{21}\text{H}_{27}^{81}\text{BrO}_2$ $m/z = 390.1194$ bzw. 392.1174 , gefunden $m/z = 390.1188$ bzw. 392.1170 ($\Delta = -1.59$ bzw. -0.93 ppm).

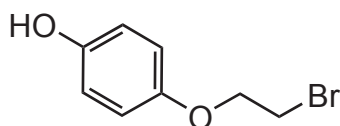
Schmelzpunkt: 78 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{21}H_{27}BrO_2$ (391.34)	ber.	64.45	6.95	0
	gef.	64.43	6.96	0

13.2.2 Allgemeine Synthesevorschrift für die reduktive Entschützung

Unter Wasserstoffatmosphäre wurde das benzylgeschützte Hydrochinonderivat (**37**, **38**, **39**, **40**, 1 Äquivalent) in Chloroform (60 mL) gelöst und mit Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd-Anteil, 0.1 Äquivalent) versetzt. Die Suspension wurde 16 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Bloss-graue Feststoffe wurden erhalten.

4-(2-Bromethoxy)phenol**31**

Ansatz: 1-(Benzyloxy)-4-(2-bromethoxy)benzol (**37**, 1.69 g, 5.44 mmol), Pd/C (200 mg).

Ausbeute: 1.11 g (5.11 mmol, 94 %) (Lit.^[85]: 99 %).

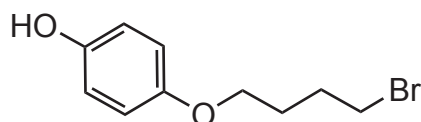
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.84-6.79 (m, 2 H, Ar-H-2,6), 6.79-6.75 (m, 2 H, Ar-H-3,5), 4.49 (s, 1 H, OH), 4.23 (t, ³J = 6.3 Hz, 2 H, OCH₂), 3.61 (t, ³J = 6.3 Hz, 2 H, CH₂Br) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.4 (s, Ar-C-4), 150.2 (s, Ar-C-1), 116.4 (d, Ar-C-2,6), 116.3 (d, Ar-C-3,5), 69.0 (t, OCH₂), 29.5 (t, CH₂Br) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3388 (br. s, OH-Valenz.), 1507, 1452, 1423, 1368 (s, arom.), 1232, 1211, 1014 (s, CO-Valenz), 825 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (%) = 215.97 (40), 217.97 (40) [M]⁺, 109.3 (100) [M - C₂H₄Br]⁺.

Schmelzpunkt: 104 °C (Lit.^[117]: 107 °C).

4-(4-Brombutyloxy)phenol**32**

Ansatz: 1-(Benzyloxy)-4-(4-brombutyloxy)benzol (**38**, 6.14 g, 18.3 mmol), Pd/C (400 mg).

Ausbeute: 4.39 g (17.9 mmol, 98 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.80-6.72 (m, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 4.56 (s, 1 H, OH), 3.93 (t, ³*J* = 6.1 Hz, 2 H, OCH₂), 3.48 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 2 H, CH₂Br), 2.10-2.01 (m, 2 H, CH₂CH₂Br), 1.95-1.87 (m, 2 H, OCH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.2 (s, Ar-*C*-4), 149.6 (s, Ar-*C*-1), 116.2 (d, Ar-*C*-2,6), 115.7 (d, Ar-*C*-3,5), 67.7 (t, OCH₂), 33.7 (t, CH₂Br), 29.6 (t, CH₂CH₂Br), 28.1 (t, OCH₂CH₂) ppm.

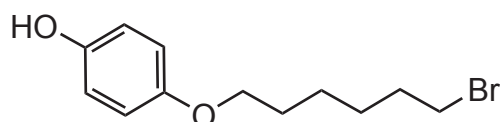
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3386 (br. s, OH-Valenz.), 2949, 2928, 2901 (w, aliph. CH-Valenz.), 1506, 1455, 1439, 1370 (s, arom.), 1224, 1050 (s, CO-Valenz.), 822 (s, 1,4-Disubstitution), 558 (s, C-Br-Gerüst.) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 244.01 (9), 246.01 (9) [M]⁺, 134.98 (47) [C₄H₈Br]⁺, 110.04 (100) [M - C₄H₈Br]⁺.

Schmelzpunkt: 60-61 °C

(Lit.^[118]: 68-70 °C).

4-(6-Bromhexyloxy)phenol



33

Ansatz: 1-(Benzyloxy)-4-(6-bromohexyloxy)benzol (**39**, 500 mg, 1.89 mmol), Pd/C (80.0 mg).

Ausbeute: 338 mg (1.24 mmol, 65 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.68-6.55 (m, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 3.80-3.73 (m, 2 H, OCH₂), 3.34-3.27 (m, 2 H, CH₂Br), 1.82-1.72 (m, 2 H, CH₂CH₂Br), 1.69-1.58 (m, 2 H, OCH₂CH₂), 1.43-1.31 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₂Br) ppm.

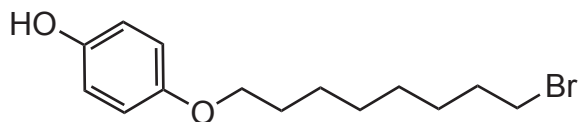
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 152.1 (s, Ar-*C*-4), 150.9 (s, Ar-*C*-1), 115.9 (d, Ar-*C*-2,6), 115.4 (d, Ar-*C*-3,5), 68.3 (t, OCH₂), 33.8 (t, CH₂Br), 32.5 (t, CH₂CH₂Br), 29.1 (t, OCH₂CH₂), 27.8 (t, CH₂CH₂CH₂Br), 25.1 (t, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3368 (br. w, OH-Valenz.), 2931, 2860 (m, aliph. CH-Valenz.), 1509, 1452, 1367 (s, arom.), 1236, 1039 (s, CO-Valenz.), 827 (s, 1,4-Disubstitution), 524 (s, C-Br-Gerüst.) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 272.03 (6), 274.03 (6) [M]⁺, 110.04 (100) [M - C₆H₁₂Br]⁺

Schmelzpunkt: 53 °C

(Lit.^[119]: 57 °C).

4-(8-Bromooctyloxy)phenol**42**

Ansatz: 1-(Benzyloxy)-4-(8-bromooctyloxy)benzol (**40**, 11.7 g, 30.0 mmol), Pd/C (600 mg).

Ausbeute: 9.10 g (30.0 mmol, quant.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.61-6.71 (m, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 4.53 (s, 1 H, OH), 3.89 (t, ³*J* = 6.5 Hz, 2 H, OCH₂), 3.41 (t, ³*J* = 6.8 Hz, 2 H, CH₂Br), 1.90-1.81 (m, 2 H, CH₂CH₂Br), 1.79-1.70 (m, 2 H, OCH₂CH₂), 1.49-1.40 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂Br), 1.40-1.29 (m, 4 H, OCH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂Br) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.4 (s, Ar-*C*-4), 149.5 (s, Ar-*C*-1), 116.1 (d, Ar-*C*-2,6), 115.7 (d, Ar-*C*-3,5), 68.8 (t, OCH₂), 34.2 (t, CH₂Br), 32.9 (t, CH₂CH₂Br), 29.5 (t, OCH₂CH₂), 29.3 (t, CH₂CH₂CH₂CH₂Br), 28.8 (t, OCH₂CH₂CH₂CH₂), 28.2 (t, CH₂CH₂CH₂Br), 26.1 (t, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

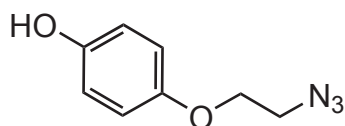
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3370 (br. w, OH-Valenz.), 2930, 2855 (m, aliph. CH-Valenz.), 1512, 1452, 1368 (s, arom.), 1234, 1029 (s, CO-Valenz.), 826 (s, 1,4-Disubstitution), 525 (s, C-Br-Gerüst.) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 300.07 (6), 302.06 (6) [M]⁺, 110.04 (100) [M - C₈H₁₆Br]⁺.

Schmelzpunkt: 64 °C (Lit.^[120]: 60 °C).

13.2.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die nukleophile Substitution

Das Bromid (**31**, **32**, **33**, **42**, 1 Äquivalent) wurde in Dimethylsulfoxid (20 mL) gelöst, mit Natriumazid (3 Äquivalente) versetzt und 18 h bei Raumtemp. gerührt. Wasser (20 mL) wurde hinzugegeben und die wässr. Phase drei Mal mit Diethylether (je 20 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Dichlormethan → Dichlormethan : Methanol (93 : 7); R_f = 0.3] gereinigt. Farblose Öle wurden erhalten.

4-(2-Azidoethoxy)phenol**34**

Ansatz: 4-(2-Bromethoxy)phenol (**31**, 1.10 g, 5.07 mmol), Natriumazid (1.00 g, 15.2 mmol).

Ausbeute: 845 mg (4.72 mmol, 93 %) (Lit.^[86]: 67 %).

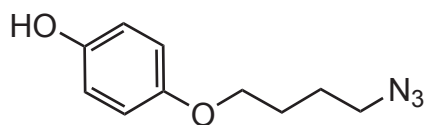
$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.84\text{--}6.79$ (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.79-6.75 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 4.59 (s, 1 H, OH), 4.09 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.56 (t, $^3J = 5.0$ Hz, 2 H, CH_2N_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.6$ (s, Ar-*C*-4), 150.1 (s, Ar-*C*-1), 116.3 (d, Ar-*C*-2,6), 116.0 (d, Ar-*C*-3,5), 67.9 (t, OCH_2), 50.4 (t, CH_2N_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3360$ (br. w, OH-Valenz.), 2936, 2875 (w, aliph. CH-Valenz.), 2102 (s, Azid), 1508, 1441 (s, arom.), 1206, 1060 (s, CO-Valenz.), 825 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 179.07 (100) $[\text{M}]^+$.

4-(4-Azidobutyloxy)phenol



35

Ansatz: 4-(4-Brombutyloxy)phenol (**32**, 4.38 g, 17.9 mmol), Natriumazid (3.49 g, 53.7 mmol).

Ausbeute: 2.56 g (12.3 mmol, 69 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.80\text{--}6.73$ (m, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 4.66 (s, 1 H, OH), 3.93 (t, $^3J = 5.9$ Hz, 2 H, OCH_2), 3.36 (t, $^3J = 6.6$ Hz, 2 H, CH_2N_3), 1.88-1.75 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$, OCH_2CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.2$ (s, Ar-*C*-4), 149.7 (s, Ar-*C*-1), 116.2 (d, Ar-*C*-2,6), 115.7 (d, Ar-*C*-3,5), 68.0 (t, OCH_2), 51.4 (t, CH_2N_3), 28.1 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 26.7 (t, OCH_2CH_2) ppm.

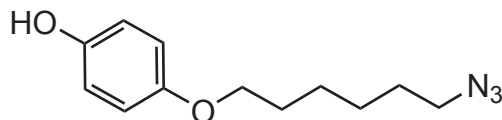
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3394$ (br. m, OH-Valenz.), 2955, 2928, 2904, 2869 (w, aliph. CH-Valenz.), 2102 (s, Azid), 1506, 1451 (s, arom.), 1223, 1058 (s, CO-Valenz.), 821 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 207.10 (20) $[\text{M}]^+$, 110.04 (100) $[\text{M} - \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_3]^+$.

MS (HR-EI): berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ $m/z = 207.1008$, gefunden $m/z = 207.1011$ ($\Delta = 1.30$ ppm).

Elementaranalyse:

		C	H	N
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (207.23)	ber.	57.96	6.32	20.28
$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$	ber.	56.73	6.43	19.85
	gef.	56.87	6.22	19.63

4-(6-Azidohexyloxy)phenol**36**

Ansatz: 4-(6-Bromhexyloxy)phenol (**33**, 1.61 g, 5.92 mmol), Natriumazid (1.54 g, 23.7 mmol).

Ausbeute: 845 mg (3.84 mmol, 65 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.80-6.72 (m, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 4.79 (s, 1 H, OH), 3.90 (t, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H, OCH₂), 3.28 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 2 H, CH₂N₃), 1.82-1.71 (m, 2 H, OCH₂CH₂), 1.67-1.59 (m, 2 H, CH₂CH₂N₃), 1.55-1.38 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₂N₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.3 (s, Ar-*C*-4), 149.7 (s, Ar-*C*-1), 116.2 (d, Ar-*C*-2,6), 115.7 (d, Ar-*C*-3,5), 68.6 (t, OCH₂), 51.5 (t, CH₂N₃), 29.4 (t, OCH₂CH₂), 28.9 (t, CH₂CH₂N₃), 26.7 (t, CH₂CH₂CH₂N₃), 25.8 (t, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

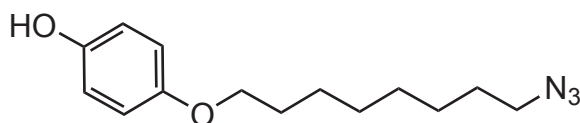
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3369 (br. m, OH-Valenz.), 2937, 2862 (m, aliph. CH-Valenz.), 2092 (s, Azid), 1508, 1446 (s, arom.), 1207, 1027 (CO-Valenz.), 825 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 235.13 (21) [M]⁺, 110.04 (100) [M - C₆H₁₂N₃]⁺.

MS (HR-EI): berechnet für C₁₂H₁₇N₃O₂ *m/z* = 235.1321, gefunden *m/z* = 235.1329 (Δ = 3.40 ppm).

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₂ (235.28)	ber.	61.26	7.28	17.86
	gef.	61.38	7.42	17.59

4-(8-Azido-octyloxy)phenol**43**

Ansatz: 4-(8-Bromooctyloxy)phenol (**42**, 5.00 g, 16.6 mmol), Natriumazid (3.23 g, 50.0 mmol).

Ausbeute: 3.91 g (14.9 mmol, 90 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.81-6.71 (m, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 5.04 (s, 1 H, OH), 3.89 (t, ³*J* = 6.6 Hz, 2 H, OCH₂), 3.25 (t, ³*J* = 7.0 Hz, 2 H, CH₂N₃), 1.79-1.70 (m, 2 H, OCH₂CH₂), 1.64-1.55 (m, 2 H, CH₂CH₂N₃), 1.49-1.41 (m, 2 H, OCH₂CH₂CH₂), 1.40-1.29 (m, 6 H, CH₂CH₂CH₂N₃, OCH₂CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂CH₂N₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.3 (s, Ar-*C*-4), 149.6 (s, Ar-*C*-1), 116.2 (d, Ar-*C*-2,6), 115.8 (d, Ar-*C*-3,5), 68.9 (t, OCH₂), 51.6 (t, CH₂N₃), 29.4 (t, OCH₂CH₂), 29.3 (t,

OCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.2 (t, CH₂CH₂CH₂CH₂N₃), 28.9 (t, CH₂CH₂N₃), 26.7 (t, CH₂CH₂CH₂N₃), 26.0 (t, OCH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3419 (br. s, OH-Valenz.), 2930, 2854 (s, aliph. CH-Valenz.), 2117 (s, Azid), 1510, 1453 (s, arom.), 1229, 1034 (CO-Valenz.), 822 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

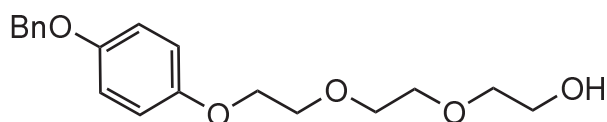
MS (EI): m/z (%) = 263.16 (24) [M]⁺, 110.04 (100) [M - C₈H₁₆N₃]⁺.

MS (HR-EI): berechnet für C₁₄H₂₁N₃O₂ m/z = 263.1634, gefunden m/z = 263.1647 (Δ = 4.84 ppm).

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₁₄ H ₂₁ N ₃ O ₂ (263.34)	ber.	63.85	8.04	15.96
	gef.	63.67	8.03	15.94

1-(Benzyloxy)-4-{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}benzol



45

• **Variante A**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 4-Benzyloxyphenol (**30**, 2.30 g, 11.7 mmol) und Kaliumcarbonat (4.04 g, 29.3 mmol) in trock. Dimethylformamid (20 mL) suspendiert und 2 h bei 90 °C gerührt. Anschließend wurde 2-{2-[2-(4-Methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethanol (**14**, 3.62 g, 11.9 mmol), gelöst in Dimethylformamid (10 mL), hinzugegeben und die Suspension 24 h bei 90 °C weiter gerührt. Nach dem Abkühlen wurde Wasser (50 mL) hinzugegeben und die wässr. Phase vier Mal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Dichlormethan : Ethylacetat (3 : 2); R_f = 0.29] gereinigt. Ein farbloses Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 2.38 g (7.17 mmol, 61 %)

(Lit.^[87]: 85 %).

• **Variante B**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 4-Benzyloxyphenol (**30**, 2.00 g, 10.0 mmol) und Kaliumcarbonat (4.04 g, 29.3 mmol) in Acetonitril (50 mL) suspendiert und 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde 2-[2-(2-Chlorethoxy)ethoxy]ethanol (3.40 g, 20.2 mmol), gelöst in Acetonitril (10 mL), hinzugegeben und die Suspension 24 h weiter unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (200 mL) aufgenommen und jeweils zwei Mal mit verdünnter Salzsäure und Wasser (je 50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat

getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Dichlormethan : Ethylacetat (3 : 2); $R_f = 0.29$] gereinigt. Ein farbloses Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 3.17 g (9.44 mmol, 94 %)

(Lit.^[88]: 84 %).

• **Variante C**

Kaliumhydroxid (660 mg, 10.0 mmol) und 4-Benzyloxyphenol (**30**, 2.00 g, 10.0 mmol) wurden in Ethanol (15 mL) gelöst und anschließend 2 h unter Rückfluss gerührt. 2-[2-(2-Chloroethoxy)ethoxy]ethanol (2.10 g, 12.5 mmol), gelöst in Ethanol (10 mL), wurde hinzugegeben und die Lösung 16 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde darauf i. Vak. entfernt und der Rückstand mit 1 N Natriumhydroxid-Lösung (20 mL) versetzt. Die wässr. Phase wurde vier Mal mit Dichlormethan (je 30 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Dichlormethan : Ethylacetat (3 : 2); $R_f = 0.29$] gereinigt. Ein farbloses Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 2.58 g (7.76 mmol, 78 %)

(Lit.^[89]: 38 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.45\text{-}7.40$ (m, 2 H, Bn-*H*-2,6), $7.40\text{-}7.35$ (m, 2 H, Bn-*H*-3,5), $7.34\text{-}7.29$ (m, 1 H, Bn-*H*-4), $6.93\text{-}6.82$ (m, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 5.01 (s, 2 H, PhCH_2O), 4.11-4.06 (m, 2 H, Ar- OCH_2), 3.86-3.81 (m, 2 H, Ar- OCH_2CH_2), 3.76-3.68 (m, 6 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.64-3.59 (m, 2 H, CH_2OH) ppm.

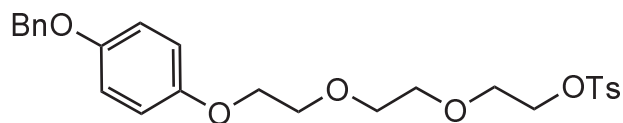
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 153.3$ (s, Ar-*C*-1), 153.2 (s, Ar-*C*-4), 137.4 (s, Bn-*C*-1), 128.7 (d, Bn-*C*-3,5), 128.0 (d, Bn-*C*-4), 127.6 (d, Bn-*C*-2,6), 115.9 (d, Ar-*C*-2,6), 115.8 (d, Ar-*C*-3,5), 72.6 (t, CH_2OH), 70.9 (t, Ar- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 70.8 (t, PhCH_2O), 70.5 (t, $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 70.0 (t, Ar- OCH_2CH_2), 68.1 (t, Ar- OCH_2), 61.9 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3268$ (br. s, OH-Valenz.), 2923, 2878 (s, aliph. CH-Valenz.), 1509, 1450 (s, arom.), 1234, 1105, 1049, 1027 (s, CO-Valenz.), 832 (s, 1,4-Disubstitution), 737 (s, Monosubstitution) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 355.15 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

MS (HR-ESI): berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{NaO}_5$ $m/z = 355.1516$, gefunden $m/z = 355.1514$ ($\Delta = -0.60$ ppm).

1-(Benzyloxy)-4-(2-{2-[2-(4'-methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy)benzol



46

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1-(Benzyloxy)-4-{2-[2-(2-hydroxyethoxy)ethoxy]ethoxy}benzol (**45**, 2.10 g, 6.32 mmol), Triethylamin (2.92 g, 4.00 mL, 29.2 mmol) und 4-(Dimethylamino)pyridin (50.0 mg, 409 μmol) in trock. Dichlormethan (100 mL) gelöst und unter Eiskühlung mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (2.30 g, 12.1 mmol), gelöst in trock. Dichlormethan (50 mL), Lösung versetzt. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit verdünnter Salzsäure und Wasser (je 100 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Petrolether : Ethylacetat (4 : 1); R_f = 0.2] gereinigt. Ein gelbes Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 2.65 g (5.44 mmol, 86 %)

(Lit.^[88]: 82 %).

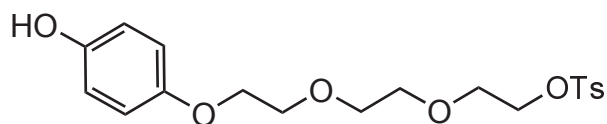
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.82-7.77 (m, 2 H, Ts-*H*-2,6), 7.45-7.40 (m, 2 H, Bn-*H*-2,6), 7.40-7.35 (m, 2 H, Bn-*H*-3,5), 7.34-7.28 (m, 1 H, Bn-*H*-4, Ts-*H*-3,5), 6.92-6.87 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 6.86-6.81 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 5.01 (s, 2 H, PhCH₂O), 4.18-4.14 (m, 2 H, CH₂OSO₂), 4.08-4.03 (m, 2 H, Ar-OCH₂), 3.81-3.77 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂), 3.71-3.67 (m, 2 H, CH₂CH₂OSO₂), 3.67-3.63 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂OCH₂), 3.63-3.58 (m, 2 H, CH₂OCH₂CH₂OSO₂), 2.42 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.3 (s, Ar-*C*-1), 153.2 (s, Ar-*C*-4), 144.9 (s, Ts-*C*-4), 137.4 (s, Bn-*C*-1), 133.2 (s, Ts-*C*-1), 130.0 (d, Ts-*C*-3,5), 128.7 (d, Bn-*C*-3,5), 128.1 (d, Ts-*C*-2,6), 128.0 (d, Bn-*C*-4), 127.6 (d, Bn-*C*-2,6), 115.9 (d, Ar-*C*-2,6), 115.7 (d, Ar-*C*-3,5), 70.93 (t, CH₂OCH₂CH₂OSO₂), 70.87 (t, Ar-OCH₂CH₂OCH₂), 70.8 (t, PhCH₂O), 70.0 (t, Ar-OCH₂CH₂), 69.4 (t, CH₂OSO₂), 68.9 (t, CH₂CH₂OSO₂), 68.2 (t, Ar-OCH₂), 21.8 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2870 (m, aliph. CH-Valenz.), 1505, 1453 (s, arom.), 1354, 1175 (s, SO₂OR), 1227, 1097, 1014 (s, CO-Valenz.), 817 (s, 1,4-Disubstitution), 740 (s, Monosubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 509.16 (100) [M + Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₂₆H₃₀NaO₇S *m/z* = 509.1605, gefunden *m/z* = 509.1606 (Δ = 0.34 ppm).

4-(2-{2-[2-(4'-Methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy)phenol**48**

Unter H₂-Atmosphäre wurden 1-(Benzyloxy)-4-(2-{2-[2-(4'-methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy)benzol (**46**, 2.65 g, 5.45 mmol) und Palladium auf Aktivkohle (10 % Pd-Anteil, 100 mg) in Chloroform (70 mL) suspendiert und 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die Suspension wurde über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein blass-rotes Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 2.14 g (5.30 mmol, 97 %)

(Lit.^[90]: 91 %).

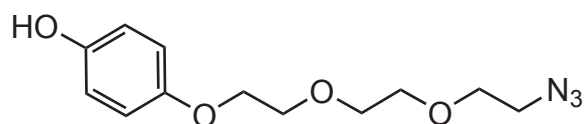
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.82-7.74 (m, 2 H, Ts-*H*-2,6), 7.35-7.28 (m, Ts-*H*-3,5), 6.81-6.70 (m, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 4.18-4.13 (m, 2 H, CH₂OSO₂), 4.06-4.01 (m, 2 H, Ar-OCH₂), 3.81-3.76 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂), 3.71-3.67 (m, 2 H, CH₂CH₂OSO₂), 3.67-3.63 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂OCH₂), 3.63-3.59 (m, 2 H, CH₂OCH₂CH₂OSO₂), 2.43 (s, 3 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.0 (s, Ar-*C*-4), 149.9 (s, Ar-*C*-1), 145.0 (s, Ts-*C*-4), 133.1 (s, Ts-*C*-1), 130.0 (d, Ts-*C*-3,5), 128.1 (d, Ts-*C*-2,6), 116.2 (d, Ar-*C*-2,6), 116.0 (d, Ar-*C*-3,5), 70.93 (t, CH₂OCH₂CH₂OSO₂), 70.85 (t, Ar-OCH₂CH₂OCH₂), 70.1 (t, Ar-OCH₂CH₂), 69.4 (t, CH₂OSO₂), 68.9 (t, CH₂CH₂OSO₂), 68.2 (t, Ar-OCH₂), 21.8 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3374 (br. m, OH-Valenz.), 2875 (m, aliph. CH-Valenz.), 1509, 1448 (s, arom.), 1351, 1174 (s, SO₂OR), 1232, 1096 (s, CO-Valenz.), 817 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 397.13 (47) [M +H]⁺, 419.11 (100) [M +Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₁₉H₂₅O₇S *m/z* = 397.1316, gefunden *m/z* = 379.1316 (Δ = 0.05 ppm).

4-{2-[2-(2-Azidoethoxy)ethoxy]ethoxy}phenol**49**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 4-(2-{2-[2-(4'-Methylbenzolsulfonyloxy)ethoxy]ethoxy}ethoxy)phenol (**48**, 2.10 g, 5.30 mmol) und Natriumazid (4.00 g, 61.5 mmol) in trock. Dimethylformamid (20 mL) suspendiert und 2 d bei 70 °C gerührt. Zur Suspension wurde Wasser

(50 mL) hinzugegeben und die wässr. Phase vier Mal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Cyclohexan : Ethylacetat (1 : 1); $R_f = 0.5$] gereinigt. Ein farbloses Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 1.16 g (4.35 mmol, 84 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.79\text{-}6.71$ (m, 4 H, Ar-*H*-2,3,5,6), 4.09-4.02 (m, 2 H, Ar-OCH₂), 3.87-3.82 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂), 3.77-3.72 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂OCH₂), 3.72-3.64 (m, CH₂OCH₂CH₂N₃), 3.41-3.35 (m, 2 H, CH₂N₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 152.9$ (s, Ar-*C*-4), 150.0 (s, Ar-*C*-1), 116.2 (d, Ar-*C*-2,6), 115.9 (d, Ar-*C*-3,5), 70.9 (t, Ar-OCH₂CH₂OCH₂), 70.8 (t, CH₂OCH₂CH₂N₃), 70.2 (t, CH₂CH₂N₃), 70.1 (t, Ar-OCH₂CH₂), 68.2 (t, Ar-OCH₂), 50.8 (t, CH₂N₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3366$ (br. m, OH-Valenz.), 2873 (m, aliph. CH-Valenz.), 2100 (s, Azid), 1509, 1444 (s, arom.), 1211, 1101, 1062 (s, CO-Valenz.), 826 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 290.11 (100) [M + Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₁₂H₁₇N₃NaO₃ $m/z = 290.1111$, gefunden $m/z = 290.1110$ ($\Delta = -0.53$ ppm).

Elementaranalyse:

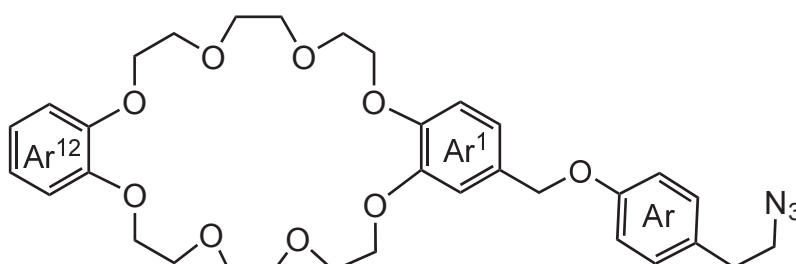
		C	H	N
C ₁₂ H ₁₇ N ₃ O ₃ (267.28)	ber.	53.92	6.41	15.72
	gef.	53.99	6.46	15.69

13.3 Synthese der modifizierten Kronenether

13.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Veretherung des DB24C8-CH₂Br-Makrozyklus **18**

Unter N₂-Atmosphäre wurden die Phenole (1.1 Äquivalente) und Cäsiumcarbonat (2.2 Äquivalente) in trock. Aceton suspendiert und 2 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden eine katalytische Menge Kaliumiodid sowie DB24C8-CH₂Br (**18**, 1 Äquivalent) hinzugegeben und weitere 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wurde Wasser hinzugegeben und die wässr. Phase drei Mal mit Dichlormethan extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an Kieselgel [Dichlormethan : Acetonitril (1 : 0) → (3 : 1)] gereinigt. Die farblosen Feststoffe wurden aus *n*-Hexan/Chloroform umkristallisiert. Ansonsten wurden farblose Öle erhalten.

1⁴-[4-(2-Azidoethyl)phenoxy]methyl]-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan



50

Ansatz: 4-(2-Azidoethyl)phenol (**12**, 516 mg, 3.16 mmol), Cäsiumcarbonat (2.06 g, 6.32 mmol), DB24C8-CH₂Br (**18**, 850 mg, 1.57 mmol), Kaliumiodid (40.0 mg, 241 μmol).

Ausbeute: 630 mg (1.01 mmol, 64 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.15-7.10 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 6.96-6.83 (m, 9 H, Ar¹-*H*-3,5,6, Ar¹²-*H*-3,4,5,6, Ar-*H*-2,6), 4.94 (s, 2 H, Ar¹-CH₂), 4.19-4.11 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂, Ar¹²-OCH₂), 3.95-3.87 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂CH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂), 3.83 (s, 8 H, Ar¹-OCH₂CH₂OCH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂OCH₂), 3.46 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂CH₂N₃), 2.83 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 2 H, CH₂N₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.8 (s, Ar-*C*-1), 149.2 (s, Ar¹-*C*-2), 149.1 (s, Ar¹²-*C*-1,2), 148.9 (s, Ar¹-*C*-1), 130.4 (s, Ar-*C*-4), 130.2 (s, Ar¹-*C*-4), 129.8 (d, Ar-*C*-3,5), 121.5 (d, Ar¹²-*C*-4,5), 120.8 (d, Ar¹-*C*-5), 115.2 (s, Ar-*C*-2,6), 114.3 (d, Ar¹²-*C*-3,6), 114.0 (d, Ar¹-*C*-6), 113.7 (d, Ar¹-*C*-3), 71.40 (t, CH₂), 71.38 (t, CH₂), 70.10 (t, CH₂), 70.05 (t, CH₂), 70.0 (t,

CH₂), 69.7 (t, CH₂), 69.6 (t, CH₂), 69.5 (Ar¹-CH₂), 52.8 (t, CH₂N₃), 34.6 (t, CH₂CH₂N₃) ppm.
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2927 (m, aliph. CH-Valenz.), 2105 (s, Azid), 1512, 1497, 1447 (s, arom.), 1255, 1227, 1118, 1053 (s, CO-Valenz.), 844 (s, 1,4-Disubstitution), 750 (s, 1,2-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 646.4 (100) [M +Na]⁺.

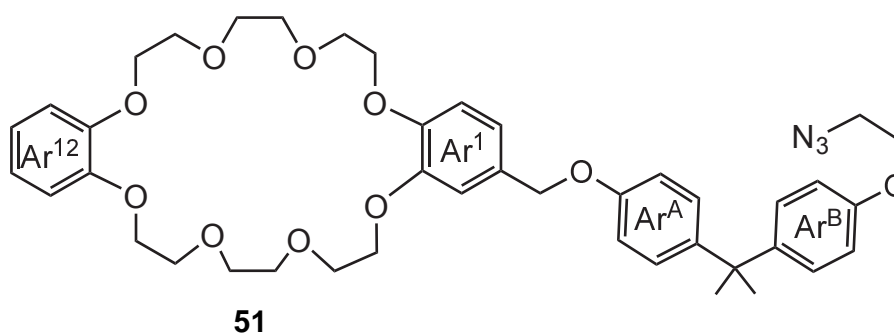
MS (HR-ESI): berechnet für C₃₃H₄₁N₃NaO₉ m/z = 646.2735, gefunden m/z = 646.2729 (Δ = -0.88 ppm).

Schmelzpunkt: 69 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₃₃ H ₄₁ N ₃ O ₁₀ (623.69)	ber.	63.55	6.63	6.74
	gef.	63.88	6.60	6.93

1⁴-[4-{1-[4-(2-Azidoethoxy)phenyl]-1-methylethyl}phenoxyethyl]-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan



Ansatz: 4-{1-[4-(2-Azidoethoxy)phenyl]-1-methylethyl}phenol (**26**, 610 mg, 2.05 mmol), Cäsiumcarbonat (1.37 g, 4.10 mmol), DB24C8-CH₂Br (**18**, 1.11 g, 2.05 mmol), Kaliumiodid (40.0 mg, 241 μ mol).

Ausbeute: 1.06 g (1.37 mmol, 67 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.17-7.11 (m, 4 H, Ar^A-H-3,5, Ar^B-H-2,6), 7.00-6.79 (m, 11 H, Ar¹-H-3,5,6, Ar¹²-H-3,4,5,6, Ar^A-H-2,6, Ar^B-H-3,5), 4.92 (s, 2 H, Ar¹-CH₂), 4.19-4.14 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂, Ar¹²-OCH₂), 4.12 (t, ³J = 5.0 Hz, 2 H, CH₂CH₂N₃), 3.96-3.87 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂CH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂), 3.82 (s, 8 H, Ar¹-OCH₂CH₂OCH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂OCH₂), 3.57 (t, ³J = 5.0 Hz, 2 H, CH₂N₃), 1.63 (s, 6 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 156.8 (s, Ar^A-C-1), 156.2 (s, Ar^B-C-4), 149.1 (s, Ar¹²-C-1,2), 149.0 (s, Ar¹-C-1,2), 144.0 (s, Ar^B-C-1), 143.4 (s, Ar^A-C-4), 131.0 (s, Ar¹-C-4), 128.0 (d, Ar^B-C-2,6), 127.9 (d, Ar^A-C-3,5), 121.5 (d, Ar¹²-C-4,5), 120.8 (d, Ar¹-C-5), 114.31 (d, Ar^A-C-2,6), 114.29 (d, Ar¹²-C-3,6), 114.1 (d, Ar¹-C-6, Ar^B-C-3,5), 113.7 (d, Ar¹-C-3), 71.3 (t, CH₂), 70.0 (Ar¹-CH₂), 69.6 (t, CH₂), 69.5 (t, CH₂), 67.1 (t, CH₂CH₂N₃), 50.3 (t, CH₂N₃), 41.9 (s, C(CH₃)₂), 31.2 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2925, 2869 (m, aliph. CH-Valenz.), 2108 (s, Azid), 1506, 1453 (s, arom.), 1240, 1124, 1053 (s, CO-Valenz.), 829 (s, 1,4-Disubstitution), 745 (s, 1,2-Disubstitution) cm^{-1} .

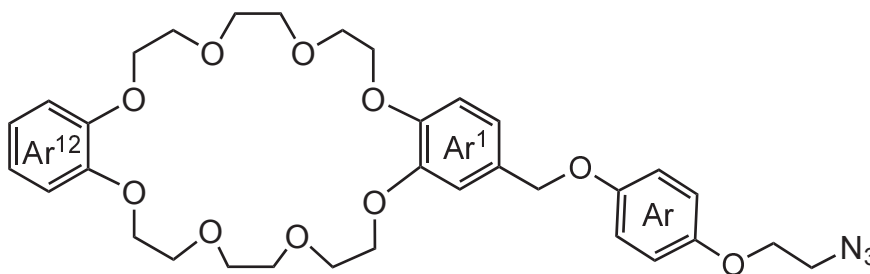
MS (ESI): m/z (%) = 780.34 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

MS (HR-ESI): berechnet für $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{NaO}_{10}$ m/z = 780.3440, gefunden m/z = 780.3445 (Δ = 0.72 ppm).

Elementaranalyse:

		C	H	N
$\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_{10}$ (757.9)	ber.	66.56	6.78	5.54
	gef.	65.49	6.62	5.39

1⁴-[4-(2-Azidoethoxy)phenoxy]methyl]-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan



54

Ansatz: 4-(2-Azidoethoxy)phenol (**34**, 200 mg, 1.11 mmol), Cäsiumcarbonat (723 mg, 2.22 mmol), DB24C8- CH_2Br (**18**, 604 mg, 1.11 mmol), Kaliumiodid (40.0 mg, 241 μmol).

Ausbeute: 404 mg (632 μmol , 57 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): δ = 6.95-6.82 (m, 11 H, $\text{Ar}^1\text{-H-3,5,6}$, $\text{Ar}^{12}\text{-H-3,4,5,6}$, Ar-H-2,3,5,6), 4.91 (s, 2 H, $\text{Ar}^1\text{-CH}_2$), 4.16-4.12 (m, 8 H, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2$, $\text{Ar}^{12}\text{-OCH}_2$), 4.10 (t, 3J = 5.3 Hz, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 3.94-3.88 (m, 8 H, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2\text{CH}_2$, $\text{Ar}^{12}\text{-OCH}_2\text{CH}_2$), 3.83 (s, 8 H, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$, $\text{Ar}^{12}\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$), 3.56 (t, 3J = 5.3 Hz, 2 H, CH_2N_3) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl_3): δ = 153.6 (s, Ar-C-1), 152.7 (s, Ar-C-4), 149.2 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-2}$), 149.1 (s, $\text{Ar}^{12}\text{-C-1,2}$), 148.8 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-1}$), 130.3 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-4}$), 121.6 (d, $\text{Ar}^{12}\text{-C-4,5}$), 120.8 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-5}$), 116.1 (d, Ar-C-2,6), 115.8 (s, Ar-C-3,5), 114.2 (d, $\text{Ar}^{12}\text{-C-3,6}$), 113.9 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-6}$), 113.6 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-3}$), 71.43 (t, CH_2), 71.41 (t, CH_2), 70.8 ($\text{Ar}^1\text{-CH}_2$), 70.1 (t, CH_2), 70.01 (t, CH_2), 70.00 (t, CH_2), 69.7 (t, CH_2), 69.6 (t, CH_2), 69.5 (t, CH_2), 67.8 (t, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}_3$), 50.4 (t, CH_2N_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2865 (m, aliph. CH-Valenz.), 2107 (s, Azid), 1506, 1452 (s, arom.), 1257, 1214, 1123, 1054 (s, CO-Valenz.), 821 (s, 1,4-Disubstitution), 736 (s, 1,2-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 662.27 (100) $[\text{M} + \text{Na}]^+$.

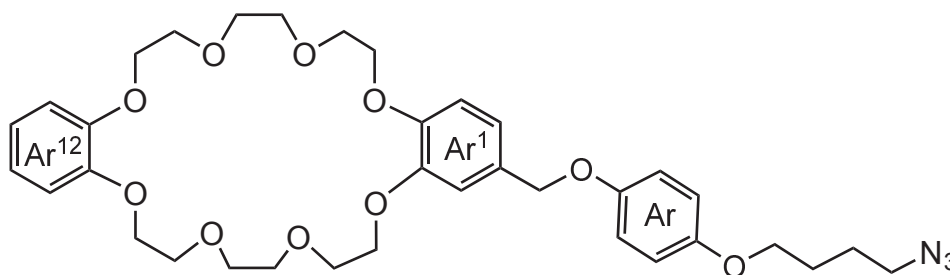
MS (HR-ESI): berechnet für $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{N}_3\text{NaO}_9$ m/z = 662.2684, gefunden m/z = 662.2670 (Δ = -1.42 ppm).

Schmelzpunkt: 84 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{33}H_{41}N_3O_{10}$ (639.69)	ber.	61.96	6.46	6.57
	gef.	61.89	6.47	6.88

1⁴-[4-(4-Azidobutyloxy)phenoxy]methyl]-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan



55

Ansatz: 4-(4-Azidobutyloxy)phenol (**35**, 842 mg, 4.07 mmol), Cäsiumcarbonat (3.97 g, 12.2 mmol), DB24C8-CH₂Br (**18**, 2.00 g, 3.70 mmol), Kaliumiodid (40.0 mg, 241 μmol).

Ausbeute: 832 mg (1.25 mmol, 34 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.96-6.76 (m, 11 H, Ar¹-H-3,5,6, Ar¹²-H-3,4,5,6, Ar-H-2,3,5,6), 4.90 (s, 2 H, Ar¹-CH₂), 4.18-4.12 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂, Ar¹²-OCH₂), 3.96-3.89 (m, 10 H, Ar-OCH₂CH₂, Ar¹-OCH₂CH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂), 3.83 (s, 8 H, Ar¹-OCH₂CH₂OCH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂OCH₂), 3.35 (t, ³J = 6.6 Hz, 2 H, CH₂N₃), 1.88-1.74 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂N₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.3 (s, Ar-C-1), 153.1 (s, Ar-C-4), 149.2 (s, Ar¹-C-2), 149.1 (s, Ar¹²-C-1,2), 148.8 (s, Ar¹-C-1), 130.5 (s, Ar¹-C-4), 121.6 (d, Ar¹²-C-4,5), 120.8 (d, Ar¹-C-5), 116.1 (d, Ar-C-2,6), 115.5 (s, Ar-C-3,5), 114.25 (d, Ar¹²-C-3,6), 114.0 (d, Ar¹-C-6), 113.7 (d, Ar¹-C-3), 71.41 (t, CH₂), 71.39 (t, CH₂), 70.8 (t, Ar¹-CH₂), 70.1 (t, CH₂), 70.01 (t, CH₂), 70.00 (t, CH₂), 69.7 (t, CH₂), 69.6 (t, CH₂), 69.5 (t, CH₂), 67.9 (t, Ar-OCH₂CH₂), 51.4 (t, CH₂N₃), 26.7 (t, CH₂CH₂CH₂N₃), 25.9 (t, CH₂CH₂N₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2928 (w, aliph. CH-Valenz.), 2102 (s, Azid), 1507, 1452 (s, arom.), 1219, 1123, 1101, 1052 (s, CO-Valenz.), 823 (s, 1,4-Disubstitution), 739 (s, 1,2-Disubstitution) cm⁻¹.

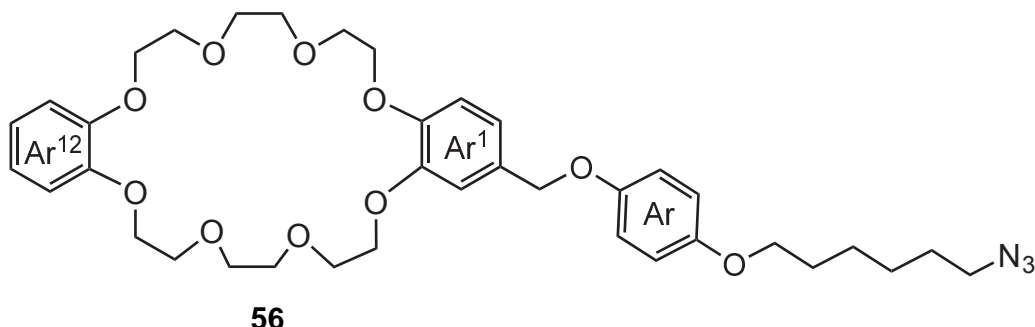
MS (ESI): m/z (%) = 690.30 (100) [M + Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₃₅H₄₅N₃NaO₁₀ m/z = 690.2997, gefunden m/z = 690.2988 (Δ = -1.30 ppm).

Schmelzpunkt: 86 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{35}H_{45}N_3O_{10}$ (667.75)	ber.	62.95	6.79	6.29
	gef.	62.84	6.96	6.36

1⁴-[4-(6-Azidohexyloxy)phenoxymethyl]-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan

Ansatz: 4-(6-Azidohexyloxy)phenol (**36**, 477 mg, 2.03 mmol), Cäsiumcarbonat (2.00 g, 6.09 mmol), DB24C8-CH₂Br (**18**, 1.00 g, 1.85 mmol), Kaliumiodid (40.0 mg, 241 μmol).

Ausbeute: 968 mg (1.39 mmol, 75 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.96-6.79 (m, 11 H, Ar¹-H-3,5,6, Ar¹²-H-3,4,5,6, Ar-H-2,3,5,6), 4.90 (s, 2 H, Ar¹-CH₂), 4.18-4.12 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂, Ar¹²-OCH₂), 3.94-3.88 (m, 10 H, Ar-OCH₂CH₂, Ar¹-OCH₂CH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂), 3.83 (s, 8 H, Ar¹-OCH₂CH₂OCH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂OCH₂), 3.28 (t, ³J = 6.9 Hz, 2 H, CH₂N₃), 1.81-1.73 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂), 1.66-1.60 (m, 2 H, CH₂CH₂N₃), 1.54-1.40 (m, 4 H, Ar-OCH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂N₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.5 (s, Ar-C-1), 153.0 (s, Ar-C-4), 149.14 (s, Ar¹-C-2), 149.08 (s, Ar¹²-C-1,2), 148.8 (s, Ar¹-C-1), 130.3 (s, Ar¹-C-4), 121.6 (d, Ar¹²-C-4,5), 120.8 (d, Ar¹-C-5), 116.0 (d, Ar-C-2,6), 115.5 (s, Ar-C-3,5), 114.2 (d, Ar¹²-C-3,6), 113.9 (d, Ar¹-C-6), 113.7 (d, Ar¹-C-3), 71.4 (t, CH₂), 70.8 (t, Ar¹-CH₂), 70.1 (t, CH₂), 70.0 (t, CH₂), 69.7 (t, CH₂), 69.6 (t, CH₂), 69.5 (t, CH₂), 68.4 (t, Ar-OCH₂CH₂), 51.5 (t, CH₂N₃), 29.4 (t, Ar-OCH₂CH₂), 28.9 (t, CH₂CH₂N₃), 26.6 (t, CH₂CH₂CH₂N₃), 25.8 (Ar-OCH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2900, 2864 (s, aliph. CH-Valenz.), 2097 (s, Azid), 1506, 1451 (s, arom.), 1258, 1221, 1123, 1105, 1055 (s, CO-Valenz.), 820 (m, 1,4-Disubstitution), 739 (m, 1,2-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 696.35 (31) [M +H]⁺, 718.33 (100) [M +Na]⁺.

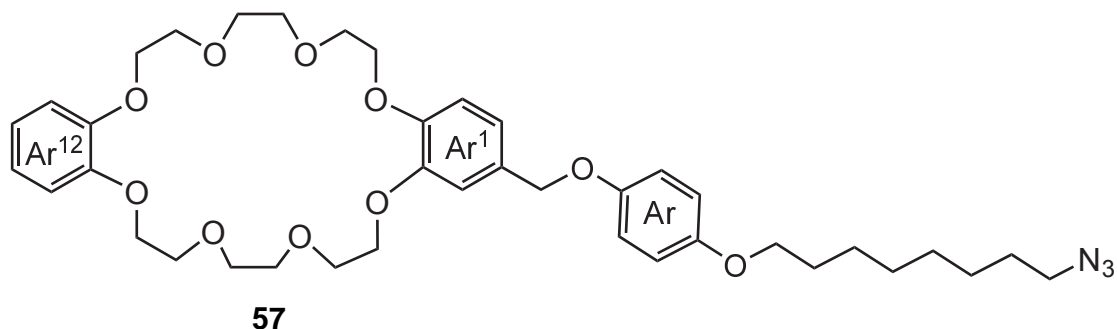
MS (HR-ESI): berechnet für C₃₇H₄₉N₃NaO₁₀ *m/z* = 718.3310, gefunden *m/z* = 718.3299 (Δ = -1.57 ppm).

Schmelzpunkt: 66 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₃₇ H ₄₉ N ₃ O ₁₀ (695.80)	ber.	63.87	7.10	6.04
	gef.	63.68	7.13	6.04

1⁴-[4-(8-Azidoctyloxy)phenoxyethyl]-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan



Ansatz: 4-(8-Azidoctyloxy)phenol (**43**, 1.07 g, 4.06 mmol), Cäsiumcarbonat (4.00 g, 12.2 mmol), DB24C8-CH₂Br (**18**, 2.00 g, 3.69 mmol), Kaliumiodid (40.0 mg, 241 μmol).

Ausbeute: 684 mg (946 μmol, 26 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.96-6.79 (m, 11 H, Ar¹-H-3,5,6, Ar¹²-H-3,4,5,6, Ar-H-2,3,5,6), 4.90 (s, 2 H, Ar¹-CH₂), 4.18-4.11 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂, Ar¹²-OCH₂), 3.94-3.87 (m, 10 H, Ar-OCH₂CH₂, Ar¹-OCH₂CH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂), 3.83 (s, 8 H, Ar¹-OCH₂CH₂OCH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂OCH₂), 3.26 (t, ³J = 7.0 Hz, 2 H, CH₂N₃), 1.79-1.71 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂), 1.64-1.56 (m, 2 H, CH₂CH₂N₃), 1.49-1.41 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂CH₂), 1.41-1.31 (m, 6 H, CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂N₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.6 (s, Ar-C-1), 153.0 (s, Ar-C-4), 149.11 (s, Ar¹-C-2), 149.06 (s, Ar¹²-C-1,2), 148.8 (s, Ar¹-C-1), 130.5 (s, Ar¹-C-4), 121.6 (d, Ar¹²-C-4,5), 120.8 (d, Ar¹-C-5), 116.0 (d, Ar-C-2,6), 115.5 (s, Ar-C-3,5), 114.2 (d, Ar¹²-C-3,6), 113.9 (d, Ar¹-C-6), 113.7 (d, Ar¹-C-3), 71.4 (t, CH₂), 70.8 (t, Ar¹-CH₂), 70.04 (t, CH₂), 69.98 (t, CH₂), 69.6 (t, CH₂), 69.54 (t, CH₂), 69.51 (t, CH₂), 68.6 (t, Ar-OCH₂CH₂), 51.6 (t, CH₂N₃), 29.5 (t, Ar-OCH₂CH₂), 29.4 (t, Ar-OCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.2 (CH₂CH₂CH₂CH₂N₃), 28.9 (t, CH₂CH₂N₃), 26.8 (t, CH₂CH₂CH₂N₃), 26.1 (t, Ar-OCH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2926, 2853 (m, aliph. CH-Valenz.), 2094 (s, Azid), 1507, 1451 (s, arom.), 1258, 1217, 1137, 1126, 1055 (s, CO-Valenz.), 821 (s, 1,4-Disubstitution), 739 (s, 1,2-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 746.36 (100) [M + Na]⁺.

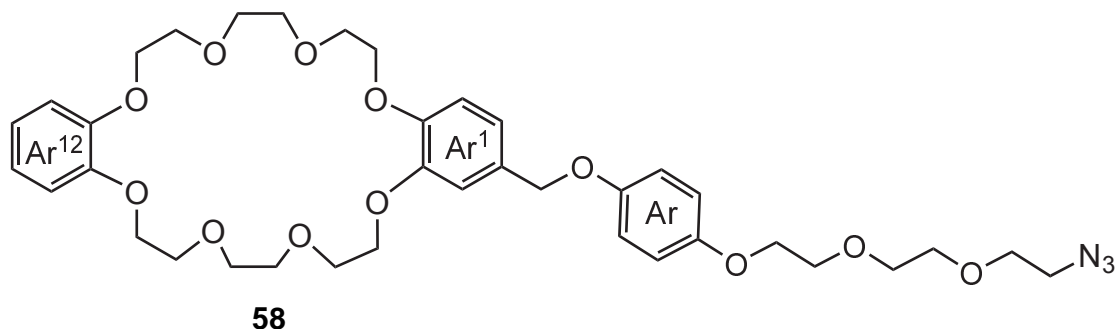
MS (HR-ESI): berechnet für C₃₉H₅₃N₃NaO₁₀ m/z = 746.3623, gefunden m/z = 746.3623 (Δ = -0.05 ppm).

Schmelzpunkt: 65 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₃₉ H ₅₃ N ₃ O ₁₀ (723.85)	ber.	64.71	7.38	5.81
	gef.	64.76	7.20	5.95

1⁴-(4-{2-[2-(2-Azidoethoxy)ethoxy]ethoxy}phenoxy)methyl)-1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan



Ansatz: 4-{2-[2-(2-Azidoethoxy)ethoxy]ethoxy}phenol (**49**, 1.26 g, 4.72 mmol), Cäsiumcarbonat (4.60 g, 14.0 mmol), DB24C8-CH₂Br (**18**, 2.43 g, 4.48 mmol), Kaliumiodid (40.0 mg, 241 μmol).

Ausbeute: 1.22 g (1.77 mmol, 37 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 6.96-6.81 (m, 11 H, Ar¹-H-3,5,6, Ar¹²-H-3,4,5,6, Ar-H-2,3,5,6), 4.90 (s, 2 H, Ar¹-CH₂), 4.17-4.13 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂, Ar¹²-OCH₂), 4.08 (t, ³J = 5.2 Hz, 2 H, Ar-OCH₂CH₂), 3.93-3.89 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂CH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂), 3.86-3.81 (m, 10 H, Ar¹-OCH₂CH₂OCH₂, Ar¹²-OCH₂CH₂OCH₂, Ar-OCH₂CH₂), 3.75-3.71 (m, 2 H, Ar-OCH₂CH₂OCH₂), 3.70-3.66 (m, 4 H, CH₂OCH₂CH₂N₃), 3.38 (t, ³J = 5.1 Hz, 2 H, CH₂N₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.24 (s, Ar-C-1), 153.21 (s, Ar-C-4), 149.12 (s, Ar¹-C-2), 149.07 (s, Ar¹²-C-1,2), 148.8 (s, Ar¹-C-1), 130.4 (s, Ar¹-C-4), 121.5 (d, Ar¹²-C-4,5), 120.8 (d, Ar¹-C-5), 116.0 (d, Ar-C-2,6), 115.7 (s, Ar-C-3,5), 114.2 (d, Ar¹²-C-3,6), 113.9 (d, Ar¹-C-6), 113.6 (d, Ar¹-C-3), 71.4 (t, CH₂), 71.0 (t, CH₂), 70.9 (t, CH₂), 70.7 (t, Ar¹-CH₂), 70.2 (t, CH₂), 70.08 (t, CH₂), 70.05 (t, CH₂), 70.00 (t, CH₂), 69.98 (t, CH₂), 69.7 (t, CH₂), 69.6 (t, CH₂), 69.5 (t, CH₂), 68.2 (t, Ar-OCH₂CH₂), 50.8 (t, CH₂N₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2875 (m, aliph. CH-Valenz.), 2101 (s, Azid), 1508, 1447 (s, arom.), 1229, 1104, 1062 (s, CO-Valenz.), 834 (s, 1,4-Disubstitution), 750 (s, 1,2-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 750.32 (100) [M + Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₃₇H₄₉N₃NaO₁₂ *m/z* = 750.3208, gefunden *m/z* = 750.3204 (Δ = -0.62 ppm).

Schmelzpunkt: 62 °C.

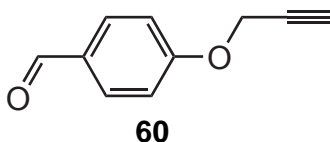
Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₃₇ H ₄₉ N ₃ O ₁₂ (727.80)	ber.	61.06	6.79	5.77
	gef.	60.70	6.76	5.73

13.4 Synthese der Achsenbausteine

13.4.1 Achsen der erste Generation

4-(Prop-2-inyloxy)benzaldehyd



4-Hydroxybenzaldehyd (**59**, 2.00 g, 16.4 mmol) und Kaliumcarbonat (7.00 g, 50.7 mmol) wurden unter N_2 -Atmosphäre in trock. Aceton (40 mL) suspendiert. Zur Suspension wurde eine 3-Brompropin-Lösung (80 % in Toluol, 2.0 mL, 18.6 mmol) gegeben und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt [Cyclohexan : Ethylacetat (2 : 1), $R_f = 0.38$]. Es wurde ein blass-gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.14 g (13.4 mmol, 82 %)

(Lit.^[92]: 99 %).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 9.90$ (s, 1 H, CHO), 7.87-7.83 (m, 2 H, Ar-H-2,6), 7.10-7.06 (m, 2 H, Ar-H-3,5), 4.77 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 2 H, CH_2), 2.57 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 1 H, CH) ppm.

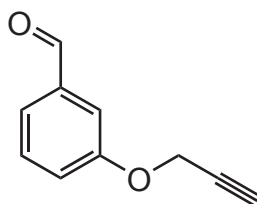
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 190.9$ (s, CHO), 162.5 (s, Ar-C-4), 132.0 (d, Ar-C-2,6), 130.7 (s, Ar-C-1), 115.3 (d, Ar-C-3,5), 77.6 (d, CH_2CCH), 76.5 (d, CH), 56.1 (t, CH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3207$ (s, $C\equiv CH$ -Valenz.), 2123 (w, $C\equiv C$ -Valenz.), 1679 (s, $C=O$ -Valenz.), 1601, 1575, 1505 (s, arom.), 1248, 1007 (s, CO-Valenz.), 826 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 160.05 (46) $[M]^+$, 131.05 (100) $[M - CHO]^+$.

Schmelzpunkt: 75 °C

(Lit.^[92]: 72 °C).

3-(Prop-2-inyloxy)benzaldehyd**62**

3-Hydroxybenzaldehyd (**61**, 2.00 g, 16.4 mmol) und Kaliumcarbonat (7.00 g, 50.7 mmol) wurden unter N₂-Atmosphäre in trock. Aceton (50 mL) suspendiert. Zur Suspension wurde eine 3-Brompropin-Lösung (80 % in Toluol, 2.0 mL, 18.6 mmol) gegeben und 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach Filtrieren wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt [Cyclohexan : Ethylacetat (3 : 1), R_f = 0.4]. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 2.06 g (12.9 mmol, 79 %)

(Lit.^[93]: quant.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 9.99 (s, 1 H, CHO), 7.49-7.46 (m, 3 H, Ar-H-2,5,6), 7.25-7.24 (m, 1 H, Ar-H-4), 4.76 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2 H, CH₂), 2.55 (t, ⁴J = 2.4 Hz, 1 H, CH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 192.0 (s, CHO), 158.2 (s, Ar-C-3), 137.9 (s, Ar-C-1), 130.3 (d, Ar-C-4), 124.2 (d, Ar-C-6), 122.2 (d, Ar-C-5), 113.7 (d, Ar-C-2), 78.0 (s, CH₂CCH), 76.2 (d, CH), 56.1 (t, CH₂) ppm.

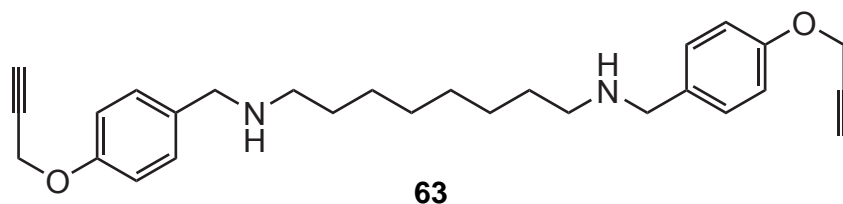
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3287 (m, C≡CH-Valenz.), 2123 (w, C≡C-Valenz.), 1695 (s, C=O-Valenz.), 1585, 1483, 1449 (s, arom.), 1240, 1033 (s, CO-Valenz.), 786 (s, 1,3-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 160.05 (19) [M]⁺, 159.04 (70) [M -H]⁺, 131.04 (100) [M -CHO]⁺.

13.4.2 Allgemeine Synthesevorschrift der reduktiven Aminierung der Aldehyde **60** und **62** mit den Diaminen 1,8-Diaminooctan und 1,10-Diaminodecan

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1,8-Diaminooctan bzw. 1,10-Diaminodecan und 4-(Prop-2-inyloxy)benzaldehyd (**60**) bzw. 3-(Prop-2-inyloxy)benzaldehyd (**62**) in trock. Methanol (80 mL) gelöst. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, währenddessen ein farbloser Feststoff ausfiel. Anschließend wurde unter Eiskühlung Natriumborhydrid (8 Äquivalente) portionsweise hinzugegeben. Die Mischung wurde 4 h bei 0 °C und anschließend weiter 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die klare Lösung wurde vorsichtig mit Wasser (30 mL) versetzt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein blass-gelber Feststoff erhalten.

N,N'-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diylidiamin



Ansatz: 1,8-Diaminooctan (900 mg, 6.25 mmol), 4-(Prop-2-inyloxy)benzaldehyd (**60**, 2.00 g, 12.5 mmol), Natriumborhydrid (3.91 g, 103 mmol).

Ausbeute: 2.58 g (5.91 mmol, 95 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.27-7.23 (m, 4 H, Ar-*H*-2,6), 6.95-6.91 (m, 4 H, Ar-*H*-3,5), 4.68 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 3.73 (s, 4 H, Ar-CH₂), 2.60 (t, ³*J* = 7.1 Hz, 4 H, Ar-CH₂NHCH₂), 2.51 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H, CH), 1.53-1.45 (m, 4 H, NHCH₂CH₂), 1.35-1.22 (m, 8 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 156.7 (s, Ar-*C*-4), 133.5 (s, Ar-*C*-1), 129.5 (d, Ar-*C*-2,6), 115.0 (d, Ar-*C*-3,5), 78.8 (s, CCH), 75.6 (d, CH), 56.0 (t, OCH₂), 53.6 (t, Ar-CH₂), 49.5 (t, Ar-CH₂NHCH₂), 30.1 (t, NHCH₂CH₂), 29.6 (t, NHCH₂CH₂CH₂CH₂), 27.4 (t, NHCH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3288 (w, C≡CH-Valenz.), 3260 (m, NH-Valenz.), 2921 (m, aliph. CH-Valenz.), 2162 (w, C≡C-Valenz.), 1507, 1451 (s, arom.), 1232, 1022 (s, CO-Valenz.), 809 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 433.28 (14) [M + H]⁺, 289.23 (77) [M - C₁₀H₉O]⁺, 145.06 (100) [C₁₀H₉O]⁺.

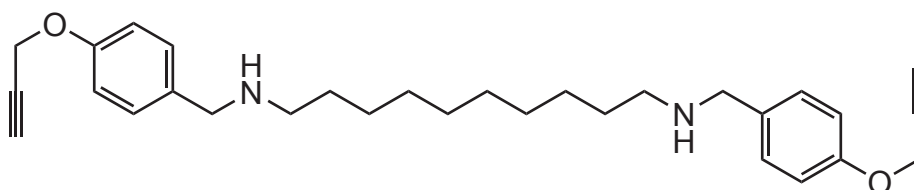
MS (HR-ESI): berechnet für $C_{28}H_{37}N_2O_2$ $m/z = 433.2850$, gefunden $m/z = 433.2847$ ($\Delta = -0.56$ ppm).

Schmelzpunkt: 63 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{28}H_{36}N_2O_2$ (432.60)	ber.	77.74	8.39	6.48
$C_{28}H_{36}N_2O_2 \cdot 0.2 H_2O$	ber.	76.94	8.42	6.41
	gef.	76.66	8.32	6.43

***N,N'*-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diylidiamin**



64

Ansatz: 1,10-Diaminodecan (1.08 g, 6.25 mmol), 4-(Prop-2-inyloxy)benzaldehyd (**60**, 2.00 g, 12.5 mmol), Natriumborhydrid (3.91 g, 103 mmol).

Ausbeute: 2.60 g (5.64 mmol, 90 %).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.29-7.20$ (m, 4 H, Ar-*H*-2,6), 6.98-6.89 (m, 4 H, Ar-*H*-3,5), 4.68 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 4 H, Ar- OCH_2), 3.72 (s, 4 H, Ar- CH_2), 2.60 (t, $^3J = 7.1$ Hz, 4 H, Ar- CH_2NHCH_2), 2.51 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 2 H, CH), 1.57-1.39 (m, 4 H, $NHCH_2CH_2$), 1.25-1.26 (m, 12 H, $NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 156.7$ (s, Ar-*C*-4), 133.5 (s, Ar-*C*-1), 129.4 (d, Ar-*C*-2,6), 114.9 (d, Ar-*C*-3,5), 78.8 (s, CCH), 75.6 (d, CH), 56.0 (t, OCH_2), 53.6 (t, Ar- CH_2), 49.6 (t, Ar- CH_2NHCH_2), 30.2 (t, $NHCH_2CH_2$), 29.67 (t, $NHCH_2CH_2CH_2CH_2$), 29.65 (t, $NHCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$), 27.5 (t, $NHCH_2CH_2CH_2$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3288$ (w, $C\equiv CH$ -Valenz.), 3260 (w, NH-Valenz.), 2919 (m, aliph. CH-Valenz.), 1509, 1454 (s, arom.), 1235, 1029 (s, CO-Valenz.) 812 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

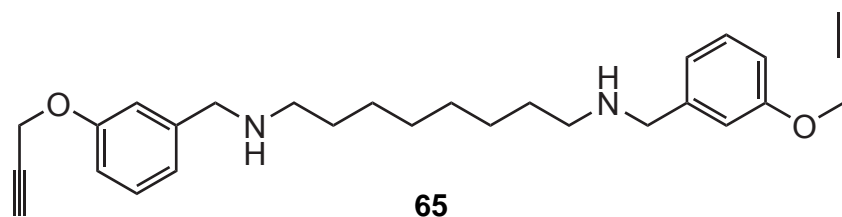
MS (ESI): m/z (%) = 461.32 (22) $[M + H]^+$, 317.26 (85) $[M - C_{10}H_9O]^+$, 145.06 (100) $[C_{10}H_9O]^+$.

MS (HR-ESI): berechnet für $C_{30}H_{41}N_2O_2$ $m/z = 461.3163$, gefunden $m/z = 461.3158$ ($\Delta = -1.06$ ppm).

Schmelzpunkt: 71 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{30}H_{40}N_2O_2$ (460.65)	ber.	78.22	8.75	6.08
$C_{30}H_{40}N_2O_2 \cdot 0.2 H_2O$	ber.	77.46	8.77	6.02
	gef.	77.66	8.78	6.02

***N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diylidiamin**

Ansatz: 1,8-Diaminooctan (900 mg, 6.25 mmol), 3-(Prop-2-inyloxy)benzaldehyd (**62**, 2.00 g, 12.5 mmol), Natriumborhydrid (3.91 g, 103 mmol).

Ausbeute: 2.49 g (5.75 mmol, 92 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 6.96-6.92 (m, 4 H, Ar-*H*-2,4), 6.88-6.84 (m, 2 H, Ar-*H*-6), 4.69 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 3.77 (s, 4 H, Ar-CH₂), 2.61 (t, ³*J* = 7.2 Hz, 4 H, Ar-CH₂NHCH₂), 2.51 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H, CH), 1.54-1.44 (m, 4 H, NHCH₂CH₂), 1.34-1.27 (m, 8 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.9 (s, Ar-C-3), 142.5 (s, Ar-C-1), 129.5 (d, Ar-C-5), 121.4 (d, Ar-C-6), 114.7 (d, Ar-C-4), 113.4 (d, Ar-C-2), 78.8 (s, CCH), 75.5 (d, CH), 55.9 (t, OCH₂), 54.0 (t, Ar-CH₂), 49.6 (t, Ar-CH₂NHCH₂), 30.2 (t, NHCH₂CH₂), 29.6 (t, NHCH₂CH₂CH₂CH₂), 27.4 (t, NHCH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3277 (s, C≡CH-Valenz.), 2922, 2851 (s, aliph. CH-Valenz.), 2120 (w, C≡C-Valenz.), 1581, 1485, 1450 (s, arom.), 1278, 1040 (s, CO-Valenz.), 887 (m, isoliertes H), 797 (s, 1,3-Disubstitution) cm⁻¹.

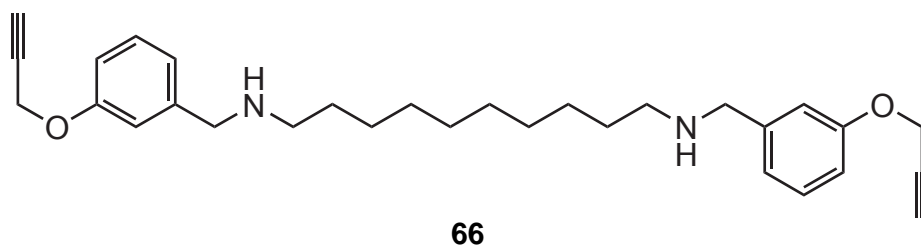
MS (ESI): *m/z* (%) = 433.28 (83) [M +H]⁺, 289.23 (100) [M -C₁₀H₉O]⁺, 145.06 (100).

MS (HR-ESI): berechnet für C₂₈H₃₇N₂O₂ *m/z* = 433.2850, gefunden *m/z* = 433.2844 (Δ = -1.35 ppm).

Schmelzpunkt: 44 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₂₈ H ₃₆ N ₂ O ₂ (432.60)	ber.	77.74	8.39	6.48
	gef.	78.04	8.73	6.88

***N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diylidiamin**

Ansatz: 1,10-Diaminodecan (1.08 g, 6.25 mmol), 3-(Prop-2-inyloxy)benzaldehyd (**62**, 2.00 g, 12.5 mmol), Natriumborhydrid (3.91 g, 103 mmol).

Ausbeute: 2.55 g (5.54 mmol, 89 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.24 (d, ³J = 8.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 6.97-6.92 (m, 4 H, Ar-*H*-2,4), 6.89-6.84 (m, 2 H, Ar-*H*-6), 4.69 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 3.77 (s, 4 H, Ar-CH₂), 2.61 (t, ³J = 7.1 Hz, 4 H, Ar-CH₂NHCH₂), 2.51 (t, ⁴J = 2.4 Hz, 2 H, CH), 1.54-1.46 (m, 4 H, NHCH₂CH₂), 1.25-1.26 (m, 12 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.9 (s, Ar-*C*-3), 142.4 (s, Ar-*C*-1), 129.5 (d, Ar-*C*-5), 121.5 (d, Ar-*C*-6), 114.7 (d, Ar-*C*-4), 113.4 (d, Ar-*C*-2), 78.8 (s, CCH), 75.5 (d, CH), 55.9 (t, OCH₂), 54.0 (t, Ar-CH₂), 49.5 (t, Ar-CH₂NHCH₂), 30.2 (t, NHCH₂CH₂), 29.66 (t, NHCH₂CH₂CH₂CH₂), 29.65 (t, NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 27.5 (t, NHCH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3277 (s, C≡CH-Valenz.), 2921, 2850 (s, aliph. CH-Valenz.), 2119 (w, C≡C-Valenz.), 1581, 1485, 1450 (s, arom.), 1283, 1040 (s, CO-Valenz.), 886 (m, isoliertes H), 788 (s, 1,3-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 461.32 (31) [M +H]⁺, 317.26 (100) [M -C₁₀H₉O]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₃₀H₄₁N₂O₂ m/z = 461.3163, gefunden m/z = 461.3163 (Δ = -0.01 ppm).

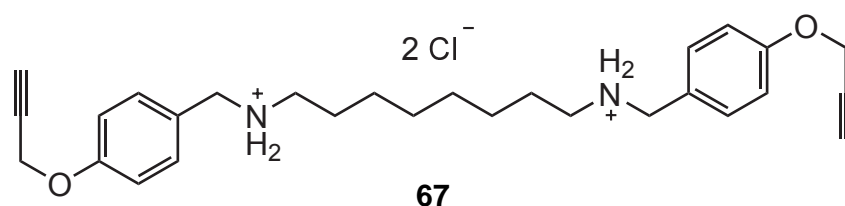
Schmelzpunkt: 42 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₃₀ H ₄₀ N ₂ O ₂ (460.65)	ber.	78.22	8.75	6.08
	gef.	78.01	9.02	6.45

13.4.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die Protonierung der sekundären Amine **63**, **65**, **64** und **66**

Die sekundären Amine **63**, **65**, **64** und **66** wurden jeweils in Ethanol (50 mL) gelöst und dann mit konz. Salzsäure (5 mL) versetzt. Die Suspension wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert. Der farblose Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

***N,N'*-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diyldiaminiumdichlorid**

Ansatz: *N,N'*-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diyldiamin (**63**, 2.47 g, 5.72 mmol).

Ausbeute: 2.29 g (4.57 mmol, 79 %).

¹H-NMR (500 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 7.48-7.44 (m, 4 H, Ar-*H*-2,6), 7.09-7.04 (m, 4 H, Ar-*H*-3,5), 4.77 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 4.14 (s, 4 H, Ar-CH₂), 3.04-2.99 (m, 4 H, Ar-CH₂NH₂CH₂), 2.97 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H, CH), 1.76-1.67 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 1.39 (s, 8 H, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 160.0 (s, Ar-C-4), 132.5 (d, Ar-C-2,6), 125.2 (s, Ar-C-1), 116.6 (d, Ar-C-3,5), 79.4 (s, CCH), 77.1 (d, CH), 56.7 (t, OCH₂), 51.8 (t, Ar-CH₂), 48.4 (t, Ar-CH₂NH₂CH₂), 29.8 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 27.5 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂), 27.1 (t, NH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3287 (m, C≡CH-Valenz.), 2926 (s, aliph. CH-Valenz.), 2777, 2436 (s, NH₂⁺-Valenz.), 1614 (s, NH-Deform.), 1515 (s, arom.), 1224, 1183 (s, CO-Valenz.), 816 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

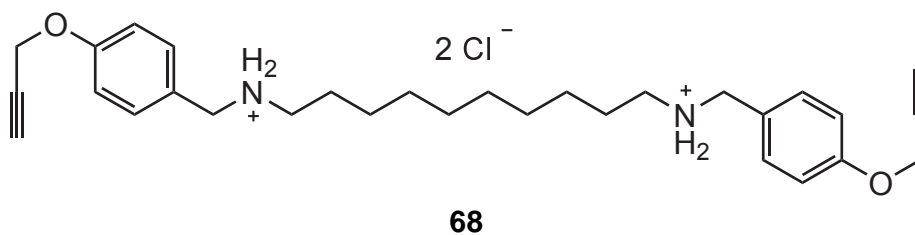
MS (ESI): *m/z* (%) = 469.26 (8) [M - Cl]⁺, 433.28 (25) [M - H⁺ - 2Cl]⁺, 289.23 (100) [M - C₁₀H₉O - 2Cl]⁺, 145.06 (91) [C₁₀H₉O]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₂₈H₃₇N₂O₂ *m/z* = 433.2850, gefunden *m/z* = 433.2845 (Δ = -1.06 ppm).

Schmelzpunkt: 233 °C.

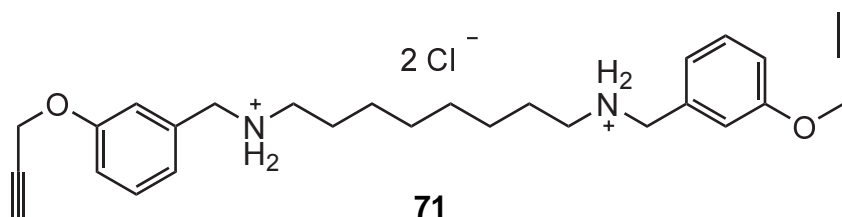
Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₂₈ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ (505.52)	ber.	66.53	7.58	5.54
C ₂₈ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ O ₂ · 0.4 H ₂ O	ber.	65.59	7.63	5.46
	gef.	65.42	7.69	5.41

***N,N'*-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diylldiaminiumdichlorid**

Ansatz: *N,N'*-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diylldiamin (**64**, 2.59 g, 5.62 mmol).

Ausbeute: nichtisolierbar. Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der zurückgebliebene Feststoff direkt umgesetzt.

***N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diylldiaminiumdichlorid**

Ansatz: *N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diylldiamin (**65**, 2.47 g, 5.71 mmol).

Ausbeute: 1.40 g (2.80 mmol, 49 %).

¹H-NMR (500 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 7.39 (t, ³*J* = 7.9 Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 7.14 (t, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H, Ar-*H*-2), 7.11 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H, Ar-*H*-6), 7.09 (dd, ³*J* = 8.4 Hz, ⁴*J* = 2.1 Hz, 2 H, Ar-*H*-4), 4.78 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 4.17 (s, 4 H, Ar-CH₂), 3.02 (t, ³*J* = 7.8 Hz, Ar-CH₂NH₂CH₂), 2.97 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H, CH), 1.78-1.58 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 1.39 (s, 8 H, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 159.6 (s, Ar-*C*-3), 134.0 (s, Ar-*C*-1), 131.4 (d, Ar-*C*-5), 123.7 (d, Ar-*C*-6), 117.7 (d, Ar-*C*-2), 116.9 (d, Ar-*C*-4), 79.5 (s, CCH), 77.1 (d, CH), 56.8 (t, OCH₂), 52.2 (t, Ar-CH₂), 48.6 (t, Ar-CH₂NH₂CH₂), 29.9 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 27.5 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂), 27.0 (t, NH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3274 (m, C≡CH-Valenz.), 2928, 2827 (s, aliph. CH-Valenz.), 2775, 2595 (s, NH₂⁺-Valenz.), 1617 (s, NH-Deform.), 1585, 1445 (s, arom.), 1260, 1060 (s, CO-Valenz.), 876 (s, isoliertes H), 781 (s, 1,3-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 469.26 (3) $[M - Cl]^+$, 433.28 (62) $[M - H^+ - 2Cl]^+$, 289.23 (100) $[M - C_{10}H_9O - 2Cl]^+$, 217.15 (61) $[M - 2Cl]^{2+}$.

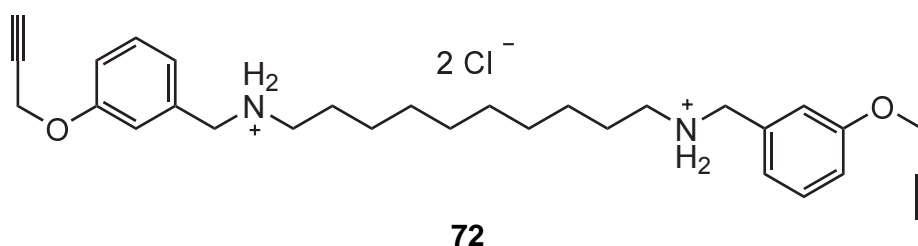
MS (HR-ESI): berechnet für $C_{28}H_{37}N_2O_2$ m/z = 433.2850, gefunden m/z = 433.2844 (Δ = -1.24 ppm).

Schmelzpunkt: 164 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{28}H_{38}Cl_2N_2O_2$ (505.52)	ber.	66.53	7.58	5.54
	gef.	66.09	7.89	5.57

***N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diylldiaminiumdichlorid**



Ansatz: *N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diylldiamin (**66**, 2.54 g, 5.52 mmol).

Ausbeute: 1.54 g (2.87 mmol, 52 %).

¹H-NMR (500 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 7.39 (t, ³*J* = 8.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-5), 7.15 (t, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-2), 7.12 (d, ³*J* = 7.7 Hz, 2 H, Ar-*H*-6), 7.08 (dd, ³*J* = 8.2 Hz, ⁴*J* = 2.0 Hz, 2 H, Ar-*H*-4), 4.78 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 4.17 (s, 4 H, Ar-CH₂), 3.02 (t, ³*J* = 8.0 Hz, Ar-CH₂NH₂CH₂), 2.97 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H, CH), 1.78-1.58 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 1.39 (s, 12 H, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 159.6 (s, Ar-*C*-3), 134.0 (s, Ar-*C*-1), 131.4 (d, Ar-*C*-5), 123.7 (d, Ar-*C*-6), 117.7 (d, Ar-*C*-2), 116.9 (d, Ar-*C*-4), 79.5 (s, CCH), 77.1 (d, CH), 56.8 (t, OCH₂), 52.1 (t, Ar-CH₂), 48.7 (t, Ar-CH₂NH₂CH₂), 30.3 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 30.1 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 27.6 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂), 27.1 (t, NH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3273 (m, C≡CH-Valenz.), 2926 (s, aliph. CH-Valenz.), 2794, 2430 (s, NH₂⁺-Valenz.), 1585, 1449 (s, arom.), 1260, 1061 (s, CO-Valenz.), 876 (s, isoliertes H), 782 (s, 1,3-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 497.29 (6) $[M - Cl]^+$, 461.32 (15) $[M - H^+ - 2Cl]^+$, 317.26 (33) $[M - C_{10}H_9O - 2Cl]^+$, 231.16 (100) $[M - 2Cl]^{2+}$.

MS (HR-ESI): berechnet für $C_{30}H_{41}N_2O_2$ m/z = 461.3163, gefunden m/z = 461.3156 (Δ = -1.48 ppm).

Schmelzpunkt: 155-157 °C.

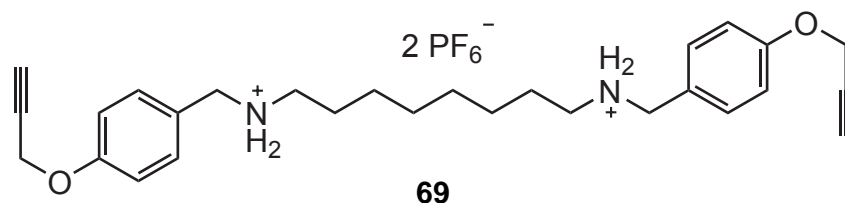
Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{30}H_{42}Cl_2N_2O_2$ (533.57)	ber.	67.53	7.93	5.25
$C_{30}H_{42}Cl_2N_2O_2 \cdot 0.17$ EtOH	ber.	67.27	8.02	5.16
	gef.	66.86	8.43	5.31

13.4.4 Allgemeine Synthesevorschrift des Ionenaustausches der Hydrochloride **67**, **68**, **71** und **72** zu den Hexafluorophosphaten **69**, **70**, **73**, **74**

Die Hydrochloride **67**, **68**, **71** und **72** wurden jeweils in Aceton (75 mL) suspendiert und mit einer wässr. ges. NH_4PF_6 -Lösung so lange versetzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand für 2 h im Wasser (200 mL) gerührt. Der farblose Feststoff wurde filtriert und i. Vak. getrocknet.

N,N'-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diyldiaminiumbis(hexafluorophosphat)



Ansatz: *N,N'*-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diyldiaminiumdichlorid (**67**, 2.24 g, 4.43 mmol).

Ausbeute: 3.07 g (4.24 mmol, 96 %).

1H -NMR (500 MHz, MeOD- d_4): δ = 7.42 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, Ar-*H*-2,6), 7.07 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, Ar-*H*-3,5), 4.77 (d, 4J = 2.4 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 4.13 (s, 4 H, Ar-CH₂), 3.05-2.98 (m, 4 H, Ar-CH₂NHCH₂), 2.95 (t, 4J = 2.4 Hz, 2 H, CH), 1.70 (s, 4 H, NHCH₂CH₂), 1.39 (s, 8 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD- d_4): δ = 160.1 (s, Ar-C-4), 132.5 (d, Ar-C-2,6), 125.2 (s, Ar-C-1), 116.6 (d, Ar-C-3,5), 79.4 (s, CCH), 77.0 (d, CH), 56.7 (t, OCH₂), 51.8 (t, Ar-CH₂), 48.4 (t, Ar-CH₂NHCH₂), 29.8 (t, NHCH₂CH₂CH₂CH₂), 27.4 (t, NHCH₂CH₂CH₂), 27.1 (t, NHCH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3287 (w, C \equiv CH-Valenz.), 2936 (w, aliph. CH-Valenz.), 2864 (w, NH₂⁺-Valenz.), 1517 (m, arom.), 1245, 1025 (m, CO-Valenz.), 829 (s, 1,4-Disubstitution), 556 (s, PF₆) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 579.26 (6) [M - PF₆]⁺, 433.28 (15) [M - H - 2PF₆]⁺, 289.23 (100) [M - C₁₀H₉O - 2PF₆]⁺, 145.06 (91) [C₁₀H₉O]⁺.

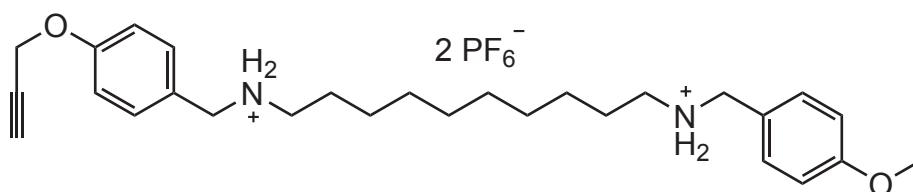
MS (HR-ESI): berechnet für $C_{28}H_{37}N_2O_2$ $m/z = 433.2850$, gefunden $m/z = 433.2843$ ($\Delta = -1.43$ ppm).

Schmelzpunkt: 185 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{28}H_{38}F_{12}N_2O_2P_2$ (724.54)	ber.	46.42	5.29	3.87
	gef.	46.35	5.27	3.98

***N,N'*-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diyldiaminium-bis(hexafluorophosphat)**



70

Ansatz: *N,N'*-Bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diyldiaminiumdichlorid (**68**, Rohprodukt).

Ausbeute: 3.64 g (4.84 mmol, 86 % über zwei Stufen).

1H -NMR (500 MHz, MeOD- d_4): $\delta = 7.45$ -7.40 (m, 4 H, Ar-*H*-2,6), 7.10-7.05 (m, 4 H, Ar-*H*-3,5), 4.77 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 4.13 (s, 4 H, Ar-CH₂), 3.05-2.99 (m, 4 H, Ar-CH₂NHCH₂), 2.95 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 2 H, CH), 1.73-1.65 (m, 4 H, NHCH₂CH₂), 1.42-1.33 (m, 12 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, MeOD- d_4): $\delta = 160.1$ (s, Ar-*C*-4), 132.4 (d, Ar-*C*-2,6), 125.2 (s, Ar-*C*-1), 116.6 (d, Ar-*C*-3,5), 79.4 (s, CCH), 77.0 (d, CH), 56.7 (t, OCH₂), 51.8 (t, Ar-CH₂), 48.5 (t, Ar-CH₂NHCH₂), 30.3 (t, NHCH₂CH₂CH₂), 30.1 (t, NHCH₂CH₂CH₂CH₂), 27.6 (t, NHCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 27.1 (t, NHCH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3288$ (w, C \equiv CH-Valenz.), 2925 (w, aliph. CH-Valenz.), 2856 (w, NH₂⁺-Valenz.), 1519 (m, arom.), 1226, 1029 (m, CO-Valenz.), 815 (s, 1,4-Disubstitution), 556 (s, PF₆) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 607.29 (5) [M - PF₆]⁺, 461.32 (6) [M - H - 2PF₆]⁺, 317.26 (100) [M - C₁₀H₉O - 2PF₆]⁺, 145.06 (95) [C₁₀H₉O]⁺.

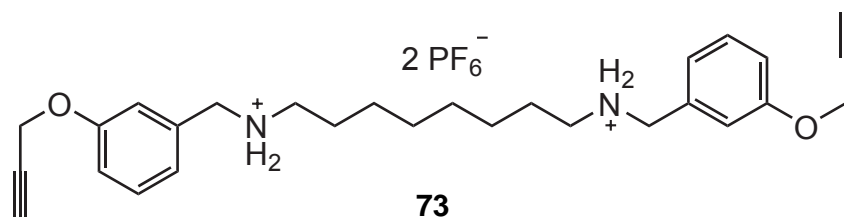
MS (HR-ESI): berechnet für $C_{30}H_{41}N_2O_2$ $m/z = 461.3163$, gefunden $m/z = 461.3156$ ($\Delta = -1.42$ ppm).

Schmelzpunkt: 202 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{30}H_{42}F_{12}N_2O_2P_2$ (752.59)	ber.	47.88	5.63	3.72
	gef.	48.16	5.73	3.81

***N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diylidiaminium-bis(hexafluorophosphat)**



Ansatz: *N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]octan-1,8-diylidiaminiumdichlorid (**71**, 1.38 g, 2.80 mmol).

Ausbeute : 1.88 g (2.59 mmol, 93 %).

¹H-NMR (500 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 7.43-7.36 (m, 2 H, Ar-*H*-5), 7.12-7.07 (m, 6 H, Ar-*H*-2,4,6), 4.77 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 4.16 (s, 4 H, Ar-CH₂), 3.07-3.01 (m, 4 H, Ar-CH₂NH₂CH₂), 2.96 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H, CH), 1.74-1.66 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 1.39 (s, 8 H, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 159.6 (s, Ar-*C*-3), 134.0 (s, Ar-*C*-1), 131.4 (d, Ar-*C*-5), 123.6 (d, Ar-*C*-6), 117.6 (d, Ar-*C*-2), 117.0 (d, Ar-*C*-4), 79.5 (s, CCH), 77.0 (d, CH), 56.7 (t, OCH₂), 52.2 (t, Ar-CH₂), 48.7 (t, Ar-CH₂NH₂CH₂), 29.8 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 27.4 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂), 27.0 (t, NH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3275 (m, C≡CH-Valenz.), 2940 (w, aliph. CH-Valenz.), 2865 (w, NH₂⁺-Valenz.), 1585 (m, arom.), 1263, 1048 (m, CO-Valenz.), 839 (s, isoliertes H), 784 (s, 1,3-Disubstitution), 557 (s, PF₆) cm⁻¹.

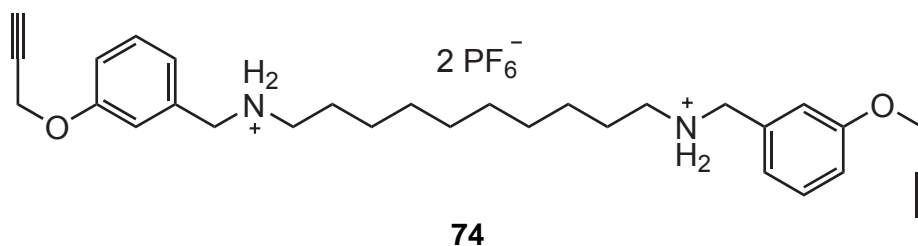
MS (ESI): *m/z* (%) = 579.26 (7) [M -PF₆]⁺, 433.28 (47) [M -H -2PF₆]⁺, 289.23 (100) [M -C₁₀H₉O -2PF₆]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₂₈H₃₇N₂O₂ *m/z* = 433.2842, gefunden *m/z* = 433.2843 (Δ = 0.25 ppm).

Schmelzpunkt: 159 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₂₈ H ₃₈ F ₁₂ N ₂ O ₂ P ₂ (724.54)	ber.	46.42	5.29	3.87
	gef.	46.41	5.58	3.91

***N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diylldiaminium-bis(hexafluorophosphat)**

Ansatz: *N,N'*-Bis[3-(prop-2-inyloxy)phenylmethyl]decan-1,10-diylldiaminiumdichlorid (**72**, 1.53 g, 2.87 mmol).

Ausbeute : 2.08 g (2.76 mmol, 96 %).

¹H-NMR (500 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 7.42-7.37 (m, 2 H, Ar-*H*-5), 7.12-7.07 (m, 6 H, Ar-*H*-2,4,6), 4.77 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 4 H, Ar-OCH₂), 4.16 (s, 4 H, Ar-CH₂), 3.08-3.00 (m, 4 H, Ar-CH₂NH₂CH₂), 2.96 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H, CH), 1.75-1.65 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 1.35 (s, 12 H, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, MeOD-*d*₄): δ = 159.6 (s, Ar-*C*-3), 134.0 (s, Ar-*C*-1), 131.5 (d, Ar-*C*-5), 123.6 (d, Ar-*C*-6), 117.6 (d, Ar-*C*-2), 116.9 (d, Ar-*C*-4), 79.5 (s, CCH), 77.0 (d, CH), 56.7 (t, OCH₂), 52.2 (t, Ar-CH₂), 48.7 (t, Ar-CH₂NH₂CH₂), 30.3 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 30.1 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 27.6 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂), 27.1 (t, NH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3275 (m, C≡CH-Valenz.), 2934 (w, aliph. CH-Valenz.), 2859 (w, NH₂⁺-Valenz.), 1586 (m, arom.), 1263, 1050 (m, CO-Valenz.), 840 (s, isoliertes H), 785 (s, 1,3-Disubstitution), 557 (s, PF₆) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 607.29 (13) [M - PF₆]⁺, 461.32 (25) [M - H - 2PF₆]⁺, 317.26 (77) [M - C₁₀H₉O - 2PF₆]⁺, 231.16 [M - 2PF₆]²⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₃₀H₄₂F₆N₂O₂P *m/z* = 607.2870, gefunden *m/z* = 607.2873 (Δ = 0.47 ppm).

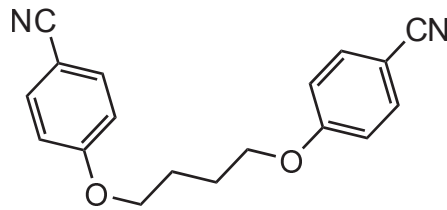
Schmelzpunkt: 153 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₃₀ H ₄₂ F ₁₂ N ₂ O ₂ P ₂ (752.59)	ber.	47.88	5.63	3.72
C ₃₀ H ₄₂ F ₁₂ N ₂ O ₂ P ₂ · 1 H ₂ O	ber.	46.76	5.76	3.64
	gef.	46.87	5.80	4.12

13.4.5 Achsen der zweiten Generation

1,4-Bis(4-cyanophenoxy)butan



77

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 4-Hydroxybenzonitril (**76**, 3.00 g, 25.2 mmol), 1,4-Dibrombutan (2.25 g, 10.5 mmol), Kaliumcarbonat (5.50 g, 39.9 mmol) und Kaliumiodid (250 mg, 1.51 mmol) in Acetonitril (ca. 50 mL) suspendiert und 48 h unter Rückfluss gerührt. Das Gemisch wurde anschließend filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Ethylacetat (250 mL) aufgenommen und jeweils zwei Mal mit 2 N Natriumhydroxid-Lösung und ges. Natriumchlorid-Lösung (je 50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.40 g (4.78 mmol, 46 %)

(Lit.^[95]: 92 %).

1H -NMR (500 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 7.87-7.69 (m, 4 H, Ar-H-3,5), 7.21-7.02 (m, 4 H, Ar-H-2,6), 4.13 (t, 3J = 5.6 Hz, 4 H, OCH_2), 1.99-1.80 (m, 4 H, OCH_2CH_2) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $DMSO-d_6$): δ = 162.1 (s, Ar-C-1), 134.2 (d, Ar-C-3,5), 119.1 (s, CN), 115.5 (d, Ar-C-2,6), 102.7 (s, Ar-C-4), 67.6 (t, OCH_2), 25.0 (t, OCH_2CH_2) ppm.

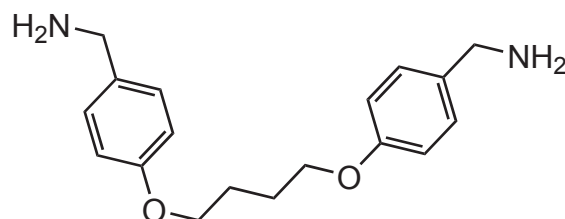
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2957 (w, aliph. CH-Valenz.), 2220 (s, $C\equiv N$ -Valenz.), 1604, 1507, 1471 (s, arom.), 1255, 1050 (s, CO-Valenz.), 826 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 292.11 (10) $[M]^+$, 174.09 (55) $[M - C_7H_4NO]^+$, 132.04 (100) $[M - C_{10}H_{10}NO]^+$.

Schmelzpunkt: 163 °C

(Lit.^[121]: 168-169 °C).

1,4-Bis[4-(aminomethyl)phenoxy]butan



78

Unter N_2 -Atmosphäre wurde Lithiumaluminiumhydrid (1.30 g, 34.2 mmol) in trock. Tetrahydrofuran (25 mL) suspendiert und unter Eiskühlung mit 1,4-Bis(4-cyanophenoxy)butan (**77**,

500 mg, 1.71 mmol), gelöst in wasserfreiem Tetrahydrofuran (30 mL), tropfenweise versetzt. Anschließend wurde 3 h unter Rückfluss gerührt und dann Wasser (30 mL) hinzugegeben. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Ethylacetat (je 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 487 mg (1.52 mmol, 89 %)

(Lit.^[94]: 71 %).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.21 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4 H, Ar-*H*-3,5), 6.85 (d, ³*J* = 8.7 Hz, 4 H, Ar-*H*-2,6), 3.99 (t, ³*J* = 5.8 Hz, 4 H, OCH₂), 3.62 (s, 4 H, CH₂NH₂), 1.86-1.80 (m, 4 H, OCH₂CH₂) ppm.

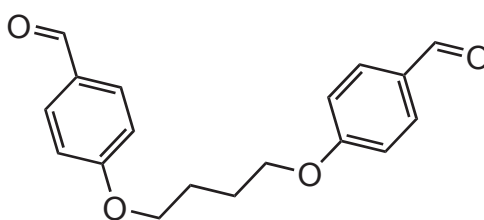
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 157.1 (s, Ar-*C*-1), 136.3 (s, *C*-4), 128.1 (d, Ar-*C*-3,5), 114.1 (d, Ar-*C*-2,6), 67.1 (t, OCH₂), 45.1 (t, CH₂NH₂), 25.5 (t, OCH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3303 (w, NH-Valenz.), 2931 (m, aliph. CH-Valenz.), 1608, 1508, 1471 (s, arom.), 1233, 1050 (s, CO-Valenz.), 834 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 284.1 (100) [M -NH₂]⁺.

Schmelzpunkt: 123-125 °C.

1,4-Bis(4-formylphenoxy)butan



80

Variante A

4-Hydroxybenzaldehyd (**59**, 3.00 g, 24.6 mmol) wurde in Acetonitril (100 mL) gelöst und mit Kaliumcarbonat (6.80 g, 49.2 mmol) versetzt. Anschließend wurde 1,4-Dibrombutan (2.65 g, 12.3 mmol) hinzugegeben und die Lösung 48 h unter Rückfluss gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) und Wasser (50 mL) aufgenommen. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert. Ein blass-gelber Feststoff wurde erhalten.

Ausbeute: 2.52 g (8.45 mmol, 69 %)

(Lit.^[96]: 86 %).

Variante B

4-Hydroxybenzaldehyd (**59**, 3.00 g, 24.6 mmol) wurde in Ethanol (10 mL) gelöst und mit Natriumhydroxid (1.00 g, 24.6 mmol), gelöst in Wasser (10 mL), versetzt. Anschließend wurde 1,4-Dibrombutan (2.65 g, 12.3 mmol) hinzugegeben und die Lösung 20 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde anschließend auf 0 °C heruntergekühlt und der ausgefallene Feststoff filtriert und der Feststoff mit kaltem Wasser gewaschen. Der Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert. Es wurde ein blass-brauner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.84 g (9.51 mmol, 77 %)

(Lit.^[97]: 90 %).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.86 (s, 2 H, CHO), 7.92-7.80 (m, 4 H, Ar-*H*-3,5), 7.1-7.07 (m, 4 H, Ar-*H*-2,6), 4.17 (t, ³*J* = 5.6 Hz, 4 H, OCH₂), 1.91 (t, ³*J* = 5.6 Hz, 4 H, OCH₂CH₂) ppm.

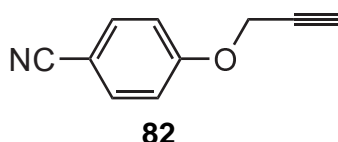
¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 191.3 (s, CHO), 163.6 (s, Ar-*C*-1), 131.8 (d, Ar-*C*-2,6), 129.6 (s, Ar-*C*-4), 114.9 (d, Ar-*C*-3,5), 67.7 (t, OCH₂), 25.1 (t, OCH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2938 (w, aliph. CH-Valenz.), 1679 (s, C=O-Valenz.), 1602, 1576, 1508 (s, arom.), 1249, 1159 (s, CO-Valenz.), 837 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 298.14 (24) [M]⁺, 177.10 (93) [M - C₇H₅O₂]⁺, 135.05 (100) [M - C₁₀H₁₁O₂]⁺.

Schmelzpunkt: 97 °C

(Lit.^[122]: 95-99 °C).

4-(Prop-2-inyloxy)benzonitril

Unter N₂-Atmosphäre wurden 4-Hydroxybenzonitril (**76**, 2.00 g, 16.8 mmol) und Kaliumcarbonat (4.63 g, 33.6 mmol) in trock. Aceton (70 mL) suspendiert. Anschließend wurde 3-Brompropin-Lösung (80 % in Toluol, 2.0 mL, 18.6 mmol) hinzugegeben und die Suspension 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und zwei Mal mit einer Lösung aus ges. Natriumchlorid-Lösung und einer 10%igen Natriumhydroxid-Lösung (3 : 1, je 50 mL) gewaschen. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde aus einer Mischung von *n*-Hexan und Chloroform umkristallisiert. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.18 g (13.9 mmol, 82 %)

(Lit.^[98]: 65 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.64-7.59 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.07-7.02 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 4.76 (d, ⁴*J* = 2.4 Hz, 2 H, CH₂), 2.57 (t, ⁴*J* = 2.4 Hz, 1 H, CH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 160.8 (s, Ar-*C*-4), 134.1 (d, Ar-*C*-2,6), 119.1 (s, CN), 115.8

(d, Ar-C-3,5), 105.1 (s, Ar-C-1), 77.4 (s, CCH), 76.7 (d, CH), 56.1 (t, CH₂) ppm.

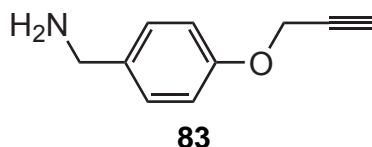
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3249 (m, C≡CH-Valenz.), 2220 (m, C≡N-Valenz.), 1604, 1505 (m, arom.), 1247, 1020 (s, CO-Valenz.), 840 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (%) = 157.06 (100) [M]⁺.

Schmelzpunkt: 110 °C

(Lit.^[123]: 112-114 °C).

4-(Prop-2-inyloxy)benzylamin



Unter N₂-Atmosphäre wurde 4-(Prop-2-inyloxy)benzonitril (**82**, 2.00 g, 12.7 mmol) in trock. Tetrahydrofuran (100 mL) gelöst und unter Eiskühlung mit Lithiumaluminumhydrid (2.45 g, 64.6 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 24 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurden Wasser (20 mL) und Dichlormethan (100 mL) hinzugegeben und filtriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und der Rückstand in Dichlormethan (100 mL) aufgenommen. Die org. Phase wurde mit Wasser (50 mL) gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Ein gelbes Öl wurde erhalten.

Ausbeute: 1.32 g (8.18 mmol, 64 %)

(Lit.^[98]: 85 %).

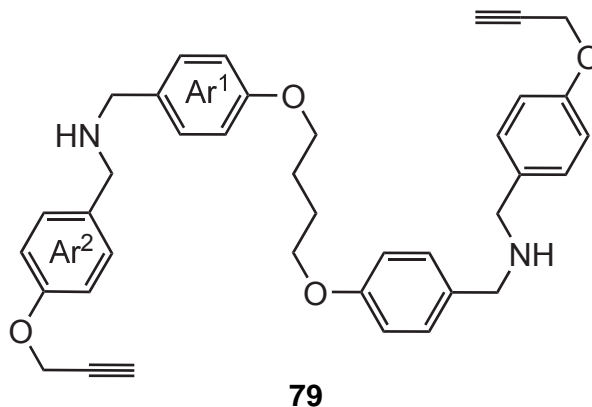
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.26-7.22 (m, 2 H, Ar-H-2,6), 6.97-6.92 (m, 2 H, Ar-H-3,5), 4.68 (d, ⁴J = 2.4 Hz, 2 H, CH₂CCH), 3.81 (s, 2 H, CH₂NH₂), 2.51 (t, ⁴J = 2.4 Hz, 1 H, CH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 156.6 (s, Ar-C-4), 136.6 (s, Ar-C-1), 128.4 (d, Ar-C-2,6), 115.1 (Ar-C-3,5), 78.8 (s, CCH), 75.6 (d, CH), 56.0 (t, CH₂CCH), 46.0 (t, CH₂NH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3285 (s, C≡CH-Valenz.), 2921 (w, aliph. CH-Valenz.), 2118 (w, C≡C-Valenz.), 1608, 1508 (s, arom.), 1214, 1024 (s, CO-Valenz.), 826 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (%) = 161.09 (100) [M]⁺.

***N,N'*-[4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)]bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethylamin]**



Variante A

Unter N₂-Atmosphäre wurden 1,4-Bis[4-(aminomethyl)phenoxy]butan (**78**, 300 mg, 1.00 mmol) und 4-(Prop-2-inyloxy)benzaldehyd (**60**, 320 mg, 2.00 mmol) in trock. Methanol (25 mL) gelöst und die Lösung 1 h bei Raumtemp. gerührt. Zur Lösung wurde anschließend unter Eiskühlung Natriumborhydrid (600 mg, 16.0 mmol) portionsweise hinzugegeben. Die Suspension wurde erst 3 h bei 0 °C und dann weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Wasser (20 mL) wurde hinzugegeben und das Methanol i. Vak. entfernt. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Anschließend wurden die ver. org. Phasen mit ges. Natriumchlorid-Lösung (30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein blass-gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 655 mg (1.00 mmol, quant.).

Variante B

Unter N₂-Atmosphäre wurden 4-(Prop-2-inyloxy)benzylamin (**83**, 1.30 g, 8.06 mmol) und 1,4-Bis(4-formylphenoxy)butan (**80**, 1.20 g, 4.03 mmol) in trock. Methanol (75 mL) gelöst und 3 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf 0 °C heruntergekühlt und portionsweise mit Natriumborhydrid (2.40 g, 63.0 mmol) versetzt. Die Suspension wurde zunächst 1 h bei 0 °C und anschließend 16 h bei Raumtemp. gerührt. Wasser (25 mL) wurde hinzugegeben und das Methanol i. Vak. entfernt. Die wässr. Phase wurde vier Mal mit Dichlormethan (je 75 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 2.10 g (3.57 mmol, 89 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32\text{--}7.17$ (m, 8 H, $\text{Ar}^1\text{-H-2,6}$, $\text{Ar}^2\text{-H-2,6}$), 6.96–6.91 (m, 4 H, $\text{Ar}^1\text{-H-3,5}$), 6.89–6.83 (m, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-H-3,5}$), 4.68 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 4 H, OCH_2CCH), 4.06–3.99 (m, 4 H, OCH_2CH_2), 3.74–3.71 (m, 8 H, CH_2NHCH_2), 2.51 (t, $^4J = 2.4$ Hz, 2 H, CCH), 1.99–1.95 (m, 4 H, OCH_2CH_2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 158.2$ (s, $\text{Ar}^1\text{-C-4}$), 156.7 (s, $\text{Ar}^2\text{-C-4}$), 133.6 (s, $\text{Ar}^2\text{-C-1}$), 132.5 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-1}$), 129.5 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-2,6}$, $\text{Ar}^2\text{-C-2,6}$), 114.9 (d, $\text{Ar}^2\text{-C-3,5}$), 114.5 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-3,5}$), 78.8 (s, CCH), 75.6 (d, CCH), 67.6 (t, OCH_2CH_2), 56.0 (t, OCH_2CCH), 52.6 (t, CH_2NHCH_2), 52.5 (t, CH_2NHCH_2), 26.2 (CH_2CH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3292$ (s, $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Valenz.), 2929, 2874, 2823 (m, aliph. CH-Valenz.), 2134 (w, $\text{C}\equiv\text{C}$ -Valenz.), 1609, 1508 (s, arom.), 1234, 1214, 1166, 1026 (s, CO-Valenz.), 820 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

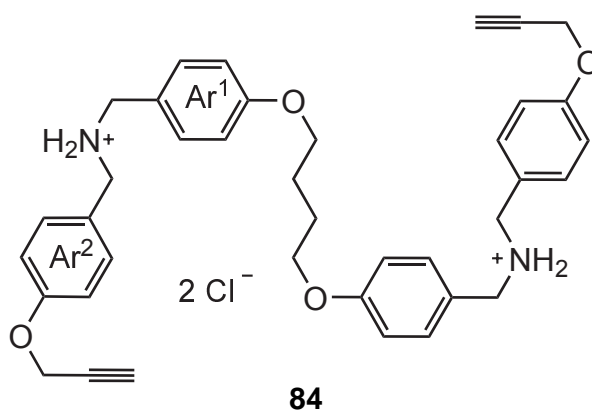
MS (ESI): m/z (%) = 589.31 (8) $[\text{M} + \text{H}]^+$, 295.16 (100) $[\text{M} + 2\text{H}]^{2+}$.

MS (HR-ESI): berechnet für $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{O}_4$ $m/z = 589.3061$, gefunden $m/z = 589.3061$ ($\Delta = -0.03$ ppm).

Elementaranalyse:

		C	H	N
$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ (588.74)	ber.	77.52	6.85	4.76
$\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4 \cdot 0.2 \text{H}_2\text{O}$	ber.	76.93	6.88	4.72
	gef.	76.80	6.94	4.42

N,N' -{4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)}bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethylaminium]dichlorid



N,N' -{4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)}bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethylamin (**79**, 1.54 g, 2.62 mmol) wurde in Ethanol (100 mL) gelöst und mit konz. Salzsäure (4 mL) versetzt. Die entstandene Suspension wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert. Der farblose Feststoff wurde i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.51 g (2.28 mmol, 87 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): $\delta = 9.57$ (s, 4 H, NH_2), 7.49 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-H-2,6}$), 7.46 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{Ar}^1\text{-H-2,6}$), 7.02 (d, $^3J = 8.7$ Hz, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-H-3,5}$), 6.97 (d,

$^3J = 8.7$ Hz, 4 H, Ar¹-H-3,5), 4.82 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 4 H, OCH₂CCH), 4.09-4.00 (m, 12 H, H₂CNH₂CH₂, OCH₂CH₂), 3.58 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 2 H, CCH), 1.87 (s, 4 H, OCH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 159.0$ (s, Ar¹-C-4), 157.5 (s, Ar²-C-4), 131.7 (d, Ar¹-C-2,6), 131.6 (d, Ar²-C-2,6), 124.5 (s, Ar²-C-1), 123.6 (s, Ar¹-C-1), 114.8 (d, Ar²-C-3,5), 114.4 (d, Ar¹-C-3,5), 79.1 (s, CCH), 78.3 (d, CCH), 67.2 (t, OCH₂CH₂), 55.4 (t, OCH₂CCH), 49.1 (t, Ar²-CH₂NH₂), 48.9 (t, Ar¹-CH₂NH₂), 25.3 (t, OCH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3288$ (w, C \equiv CH-Valenz.), 2932 (m, aliph. CH-Valenz.), 2789 (m, NH₂⁺-Valenz.), 1613, 1515, 1423 (s, arom.), 1253, 1179, 1027 (s, CO-Valenz.), 821 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

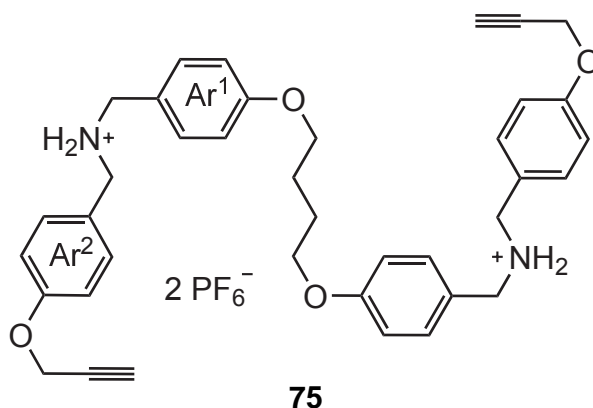
MS (MALDI): m/z (%) = 625.6 (100) [M - Cl]⁺.

Schmelzpunkt: > 245 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
C ₃₈ H ₄₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ (661.66)	ber.	68.98	6.40	4.23
C ₃₈ H ₄₂ Cl ₂ N ₂ O ₄ · 0.5 H ₂ O	ber.	68.05	6.46	4.18
	gef.	68.04	6.55	4.51

***N,N'*-{4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)}bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethylaminium]bis(hexafluorophosphat)**



N,N'-{4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)}bis[4-(prop-2-inyloxy)phenylmethylaminium]dichlorid (**84**, 220 mg, 332 μ mol) wurde in Aceton (30 mL) suspendiert und mit wässr. ges. NH₄PF₆⁻-Lösung so lange versetzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde anschließend i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (20 mL) suspendiert und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Feststoff wurde filtriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 290 mg (329 μ mol, 99 %).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆): $\delta = 8.97$ (s, 4 H, NH₂), 7.41 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4 H, Ar²-H-2,6), 7.39 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4 H, Ar¹-H-2,6), 7.05 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4 H, Ar²-H-3,5), 7.00 (d, $^3J = 8.8$ Hz, 4 H, Ar¹-H-3,5), 4.83 (d, $^4J = 2.3$ Hz, 4 H, OCH₂CCH), 4.11-4.03 (m, 12 H,

$H_2CNH_2CH_2$, OCH_2CH_2), 3.57 (t, $^4J = 2.3$ Hz, 2 H, CCH), 1.87 (s, 4 H, OCH_2CH_2) ppm.
 ^{13}C -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 159.1$ (s, Ar 1 -C-4), 157.6 (s, Ar 2 -C-4), 131.54 (d, Ar 1 -C-2,6), 131.47 (d, Ar 2 -C-2,6), 124.4 (s, Ar 2 -C-1), 123.5 (s, Ar 1 -C-1), 115.0 (d, Ar 2 -C-3,5), 114.5 (d, Ar 1 -C-3,5), 79.0 (s, CCH), 78.3 (d, CCH), 67.3 (t, OCH_2CH_2), 55.4 (t, OCH_2CCH), 49.5 (t, Ar 2 -CH $_2$ NH $_2$), 48.3 (t, Ar 1 -CH $_2$ NH $_2$), 25.4 (t, OCH_2CH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3259$ (w, C \equiv CH-Valenz.), 1613, 1516 (m, arom.), 1249, 1183, 1024 (s, CO-Valenz.), 826 (s, 1,4-Disubstitution), 557 (s, PF $_6$) cm^{-1} .

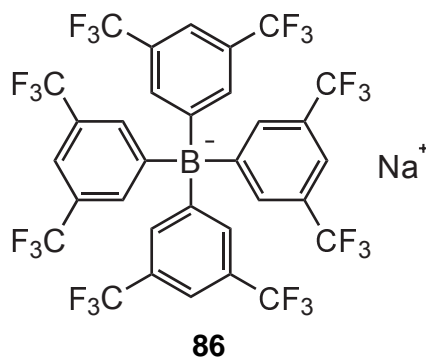
MS (MALDI): m/z (%) = 735.8 (5) [M -PF $_6$] $^+$, 613 (100), 589.8 (21) [M -2PF $_6$ -H $^+$] $^+$.

Schmelzpunkt: 200 °C.

Elementaranalyse:

		C	H	N
$C_{38}H_{42}F_{12}N_2O_4P_2$ (880.70)	ber.	51.82	4.81	3.18
	gef.	51.71	4.94	3.21

Natriumtetrakis[3,5-bis(trifluormethyl)phenyl]borat



Unter N $_2$ -Atmosphäre wurden Natriumtetrafluoroborat (700 mg, 6.38 mmol), Magnesiumspäne (1.00 g, 41.0 mmol) und Dibrommethan (1.11 g, 6.38 mmol) in trock. Diethylether (150 mL). Nach dem eine Trübung einsetzte, wurde 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (9.08 g, 31.0 mmol), gelöst in trock. Diethylether (50 mL), hinzugegeben. Anschließend wurde die Reaktion 30 min unter Rückfluss und weitere 12 h bei Raumtemp. gerührt. Nach der Beendigung wurde wässr. Natriumcarbonat-Lösung (16.0 g in 200 mL) hinzugegeben und der Niederschlag abfiltriert. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert. Zur org. Phase wurde Natriumsulfat und Aktivkohle gegeben und die Suspension filtriert. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand 2 h in Toluol refluxiert. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt (ca. 50 mL). Der gebildete farblose Feststoff wurde filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 3.29 g (3.71 mmol, 58 %)

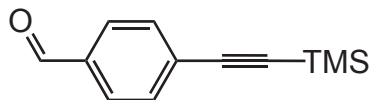
(Lit.^[101]: 58 %).

1H -NMR (500 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 7.81$ -7.77 (m, 8 H, Ar-H-2,6), 7.67 (s, 4 H, Ar-H-4) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, Aceton- d_6): $\delta = 162.7$ (q, $^1J = 50.2$ Hz, Ar-C-1), 135.6 (d, Ar-C-2,6), 130.1 (s, Ar-C-3), 125.5 (q, $^1J = 265.2$ Hz, CF $_3$), 118.5 (s, Ar-C-4) ppm.

13.4.6 Achsen der dritten Generation

4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]benzaldehyd



95

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 4-Brombenzaldehyd (**94**, 1.00 g, 5.40 mmol), Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) (250 mg, 216 μ mol), Kupfer(I)iodid (100 mg, 540 μ mol), Triethylamin (2.18 g, 21.0 mmol) in trock. Tetrahydrofuran (30 mL) suspendiert und anschließend mit Trimethylsilylacetylen (796 mg, 8.11 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt, danach über Celite[®] filtriert und mit Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel [Petrolether : Ethylacetat (4 : 1), $R_f = 0.78$] gereinigt. Ein blass-gelber Feststoff wurde isoliert.

Ausbeute: 936 mg (4.68 mmol, 87 %)

(Lit.^[103]: 96 %).

¹H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10.00$ (s, 1 H, CHO), 7.83-7.80 (m, 2 H, Ar-H-2,6), 7.62-7.59 (m, 2 H, Ar-H-3,5), 0.27 (s, 9 H, CH_3) ppm.

¹³H-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 191.6$ (d, CHO), 135.7 (s, Ar-C-1), 132.6 (d, Ar-C-3,5), 129.6 (d, Ar-C-2,6), 129.5 (s, Ar-C-4), 104.0 (s, CCTMS), 99.2 (s, CCTMS), 0.1 (q, CH_3) ppm.

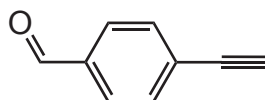
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2972$ (w, aliph. CH-Valenz.), 2156 (w, $C\equiv C$ -Valenz.), 1699 (s, CO-Valenz.), 1601 (m, arom.), 841 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 202.07 (18) $[M]^+$, 187.05 (100) $[M - CH_3]^+$.

Schmelzpunkt: 66 °C

(Lit.^[103]: 66 °C).

4-Ethynylbenzaldehyd



90

Variante A

In Methanol (20 mL) wurden 4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]benzaldehyd (**95**, 940 mg, 4.68 mmol) und Kaliumcarbonat (180 mg, 1.30 mmol) suspendiert und 2 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus Wasser (10mL) und Dichlormethan (10 mL) aufgenommen. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Dichlormethan (je 10 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden mit wässr. Ammoniumchlorid-Lösung (30 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel [Petrolether :

Ethylacetat (4 : 1), $R_f = 0.70$] gereinigt. Ein gelber Feststoff wurde isoliert.

Ausbeute: 297 mg (2.28 mmol, 49 %)

(Lit.^[104]: 98 %).

Variante B

In Methanol (50 mL) wurden 4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]benzaldehyd (**95**, 1.01 g, 5.29 mmol) und Kaliumhydroxid (600 mg, 10.7 mmol) gelöst und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde ges. Natriumchlorid-Lösung (25 mL) hinzugegeben und die wässr. Phase drei Mal mit Ethylacetat (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel [Petrolether : Ethylacetat (4 : 1), $R_f = 0.70$] gereinigt. Ein gelber Feststoff wurde isoliert.

Ausbeute: 700 mg (5.29 mmol, quant.).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.02$ (s, 1 H, CHO), 7.87-7.82 (m, 2 H, Ar-H-2,6), 7.66-7.61 (m, 2 H, Ar-H-3,5), 3.30 (s, 1 H, CH) ppm.

¹³H-NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 191.5$ (d, CHO), 136.1 (s, Ar-C-1), 132.9 (d, Ar-C-3,5), 129.6 (d, Ar-C-2,6), 128.4 (s, Ar-C-4), 82.8 (s, CCH), 99.2 (s, CCH) ppm.

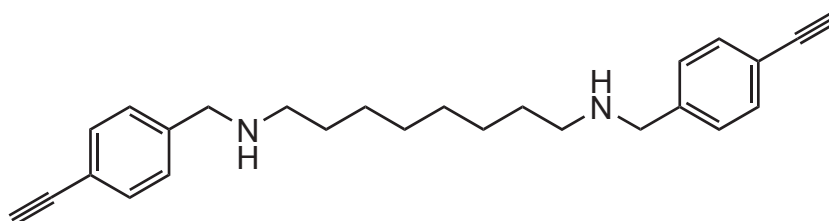
IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3234$ (m, $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Valenz.), 1695 (s, CO-Valenz.), 1601, 1561 (m, arom.), 829 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 130.04 (100) $[\text{M}]^+$.

Schmelzpunkt: 89 °C

(Lit.^[103]: 90 °C).

N,N'-Bis[1-(4-ethynyl)phenylmethyl]octan-1,8-diylldiamin



96

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 1,8-Diaminooctan (565 mg, 3.92 mmol) und 4-Ethynylbenzaldehyd (**90**, 1.02 g, 7.83 mmol) in trock. Methanol (60 mL) gelöst. Die Lösung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, währenddessen ein farbloser Feststoff ausfiel. Anschließend wurde unter Eiskühlung Natriumborhydrid (2.50 g, 66.1 mmol) portionsweise hinzugegeben. Die Mischung wurde 4 h bei 0 °C und anschließend weitere 16 h bei Raumtemp. gerührt. Die klare Lösung wurde vorsichtig mit Wasser (30 mL) versetzt und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die

org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.36 g (3.65 mmol, 47 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.47-7.41 (m, 4 H, Ar-*H*-3,5), 7.30-7.24 (m, 4 H, Ar-*H*-2,6), 3.78 (s, 4 H, Ar-CH₂), 3.05 (s, 2 H, CH), 2.59 (t, ³J = 7.4 Hz, 4 H, NHCH₂CH₂), 1.53-1.44 (m, 4 H, NHCH₂CH₂), 1.34-1.24 (m, 8 H, NHCH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³H-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 141.7 (s, Ar-*C*-1), 132.3 (d, Ar-*C*-3,5), 128.1 (d, Ar-*C*-2,6), 120.6 (s, Ar-*C*-4), 83.8 (s, CCH), 77.0 (d, CH), 53.9 (t, Ar-CH₂), 49.6 (t, NHCH₂CH₂), 30.2 (t, NHCH₂CH₂), 29.6 (t, NHCH₂CH₂CH₂CH₂), 27.4 (t, NHCH₂CH₂CH₂) ppm.

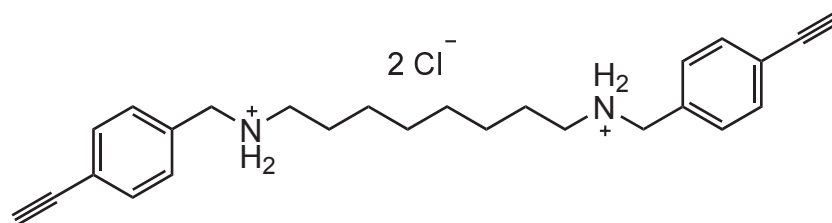
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3291 (m, C≡CH-Valenz.), 2923, 2856 (s, aliph. CH-Valenz.), 1505, 1446 (m, arom.), 816 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 373.26 (100) [M + H]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₂₆H₃₃N₂ m/z = 373.2638, gefunden m/z = 373.2637 (Δ = -0.33 ppm).

Schmelzpunkt: 42 °C.

***N,N'*-Bis[1-(4-ethinyl)phenylmethyl]octan-1,8-diyldiaminiumdichlorid**



97

N,N'-Bis[1-(4-ethinyl)phenylmethyl]octan-1,8-diyldiamin (**96**, 1.36 g, 3.65 mmol) wurde in Ethanol (50 mL) gelöst und mit konzentrierter Salzsäure (5 mL) versetzt. Die Suspension wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert. Das Produkt wurde als farb- loser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 1.50 g (3.37 mmol, 92 %).

Eine NMR-spektroskopische Auswertung war nicht möglich.

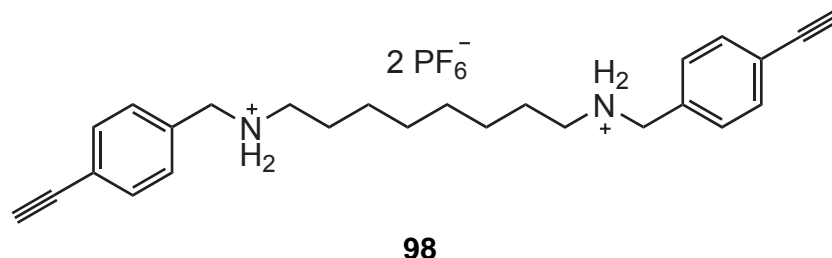
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3216 (m, C≡CH-Valenz.), 2939 (s, aliph. CH-Valenz.), 2779 (s, NH₂⁺-Valenz), 1452 (m, arom.), 818 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 373.26 (100) [M - H⁺ - 2Cl]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₂₆H₃₃N₂ m/z = 373.2638, gefunden m/z = 373.2635 (Δ = -0.74 ppm).

Schmelzpunkt: > 250 °C.

***N,N'*-Bis[1-(4-ethinyl)phenylmethyl]octan-1,8-diylidiaminium-bis(hexafluorophosphat)**



N,N'-Bis[1-(4-ethinyl)phenylmethyl]octan-1,8-diylidiaminiumdichlorid (**97**, 1.50 g, 3.37 mmol) wurde in Aceton (75 mL) suspendiert und mit einer wässr. ges. NH_4PF_6 -Lösung so lange versetzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel wurde anschließend i. Vak. entfernt und der Rückstand für 2 h in Wasser (200 mL) gerührt. Der farblose Feststoff wurde filtriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 2.10 g (3.16 mmol, 94 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 8.66 (s, 4 H, NH_2), 7.57 (d, 3J = 8.3 Hz, 4 H, Ar-*H*-3,5), 7.49 (d, 3J = 8.3 Hz, 4 H, Ar-*H*-2,6), 4.29 (s, 2 H, CH), 4.16 (s, 4 H, Ar- CH_2), 2.89 (t, 3J = 7.4 Hz, 4 H, NHCH_2CH_2), 1.65-1.52 (m, 4 H, NHCH_2CH_2), 1.35-1.20 (m, 8 H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

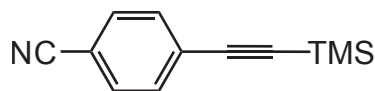
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ = 132.8 (s, Ar-*C*-1), 132.0 (d, Ar-*C*-3,5), 130.2 (d, Ar-*C*-2,6), 122.4 (s, Ar-*C*-4), 82.9 (s, CCH), 81.9 (d, CH), 49.7 (t, Ar- CH_2), 46.7 (t, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 28.4 (t, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 25.9 (t, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 27.4 (t, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3293 (m, $\text{C}\equiv\text{CH}$ -Valenz.), 2941 (s, aliph. CH-Valenz.), 2864 (s, NH_2^+ -Valenz.), 1579, 1452 (m, arom.), 825 (s, 1,4-Disubstitution), 558 (s, PF_6) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 373.26 (100) $[\text{M} - \text{H}^+ - 2\text{PF}_6]^+$.

MS (HR-ESI): berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_2$ m/z = 373.2638, gefunden m/z = 373.2638 (Δ = -0.17 ppm).

Schmelzpunkt: > 250 °C.

4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]benzonitril**100**

Unter N₂-Atmosphäre wurden 4-Brombenzonitril (**99**, 2.00 g, 11.0 mmol), Bis(triphenylphosphin)palladium(II)dichlorid (400 mg, 570 μmol), Kupfer(I)iodid (217 mg, 1.14 mmol), Triethylamin (5.00 g, 49.4 mmol) in trock. Tetrahydrofuran (50 mL) suspendiert und anschließend mit Trimethylsilylacetylen (2.16 g, 22.0 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt, danach über Celite[®] filtriert und mit Ethylacetat nachgewaschen. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel [Petrolether : Ethylacetat (4 : 1), R_f = 0.7] gereinigt. Ein blass-gelber Feststoff wurde isoliert.

Ausbeute: 1.96 g (9.55 mmol, 90 %)

(Lit.^[105]: 83 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.60-7.57 (m, 2 H, Ar-H-2,6), 7.54-7.51 (m, 2 H, Ar-H-3,5), 0.26 (s, 9 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 132.6 (d, Ar-C-3,5), 132.1 (d, Ar-C-2,6), 128.1 (s, Ar-C-4), 118.6 (s, CN), 111.9 (s, Ar-C-1), 103.1 (s, CCTMS), 99.7 (s, CTMS), 0.1 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3063 (w, arom. CH-Valenz.), 2956 (w, aliph. CH-Valenz.), 2234 (m, CN-Valenz.), 2156 (m, C≡C-Valenz.), 1601, 1498 (m, arom.), 834 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (%) = 199.06 (16) [M]⁺, 184.04 (100) [M - CH₃]⁺.

Schmelzpunkt: 108 °C

(Lit.^[105]: 109 °C).

4-Ethynylbenzonitril**101**

In einer Mischung aus Dichlormethan (15 mL) und Methanol (24 mL) wurde 4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]benzonitril (**100**, 1.90 g, 9.53 mmol) gelöst und mit Kaliumcarbonat (560 mg, 4.06 mmol) versetzt. Die Mischung wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde an Kieselgel [Dichlormethan, R_f = 0.8] gereinigt. Ein gelber Feststoff wurde isoliert.

Ausbeute: 1.14 g (9.00 mmol, 94 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.64-7.60 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 7.59-7.56 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 3.30 (s, 1 H, *CH*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 132.8 (d, Ar-*C*-3,5), 132.2 (d, Ar-*C*-2,6), 127.1 (s, Ar-*C*-4), 118.4 (s, CN), 112.5 (s, Ar-*C*-1), 82.0 (s, CCH), 81.7 (s, CH) ppm.

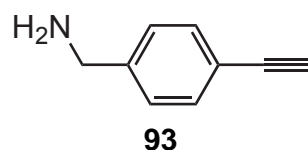
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3234 (m, C≡CH-Valenz.), 2226 (m, CN-Valenz.), 1601 (m, arom.), 837 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 127.03 (100) [M]⁺.

Schmelzpunkt: 155 °C

(Lit.^[105]: 156-158 °C).

4-Ethynylbenzylamine



Unter N₂-Atmosphäre wurde 4-[(Trimethylsilyl)ethynyl]benzonnitril (**100**, 1.29 g, 6.47 mmol) in trock. Tetrahydrofuran (100 mL) gelöst und unter Eiskühlung mit Lithiumaluminiumhydrid (1.04 g, 27.4 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurden Wasser (20 mL) und Dichlormethan (100 mL) hinzugegeben und filtriert. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Dichlormethan (je 50 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel [Dichlormethan : Methanol (5 : 1), R_f = 0.5] gereinigt. Ein blassgelber Feststoff wurde isoliert.

Ausbeute: 640 mg (4.92 mmol, 76 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.49-7.45 (m, 2 H, Ar-*H*-3,5), 7.30-7.26 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 3.88 (s, 2 H, CH₂), 3.05 (s, 1 H, CH) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 144.2 (s, Ar-*C*-1), 132.5 (d, Ar-*C*-3,5), 127.2 (d, Ar-*C*-2,6), 120.6 (s, Ar-*C*-4), 83.7 (s, CCH), 77.0 (s, CH), 46.4 (t, CH₂) ppm.

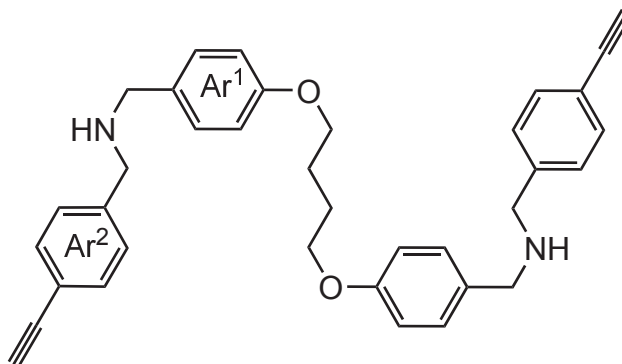
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3300 (m, NH₂-Valenz.), 3272 (s, C≡CH-Valenz.), 1488 (m, arom.), 816 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 132.08 (8) [M + H]⁺, 115.05 (100) [M - NH₂]⁺.

Schmelzpunkt: 66 °C

(Lit.^[104]: 64-66 °C).

***N,N'*-{4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)}bis[4-(ethynyl)phenylmethylamin]**



103

Unter N_2 -Atmosphäre wurden 4-Ethynylbenzylamine (**93**, 800 mg, 6.10 mmol) und 1,4-Bis-(4-formylphenoxy)butan (**80**, 909 mg, 3.05 mmol) in trock. Methanol (75 mL) gelöst und 3 h unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde die Suspension auf 0 °C heruntergekühlt und portionsweise mit Natriumborhydrid (922 mg, 24.4 mmol) versetzt. Die Suspension wurde zunächst 1 h bei 0 °C und anschließend 16 h bei Raumtemp. gerührt. Wasser (25 mL) wurde hinzugegeben und das Methanol i. Vak. entfernt. Die wässr. Phase wurde vier Mal mit Dichlormethan (je 75 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 1.67 g (3.05 mmol, quant.).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.47-7.43 (m, 4 H, Ar^2 -H-3,5), 7.29 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, Ar^2 -H-3,5), 7.23 (d, 3J = 8.7 Hz, 4 H, Ar^1 -H-2,6), 6.88-6.83 (m, 4 H, Ar^1 -H-3,5), 4.05-4.00 (m, 4 H, OCH_2), 3.78 (s, 4 H, Ar^2 - CH_2), 3.72 (s, 4 H, Ar^1 - CH_2), 3.05 (s, 2 H, CH), 1.99-1.94 (OCH_2CH_2) ppm.

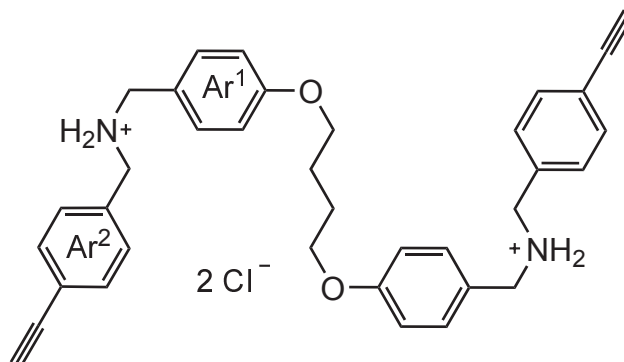
^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 158.2 (s, Ar^1 -C-4), 141.5 (s, Ar^2 -C-1), 132.4 (s, Ar^1 -C-1), 132.3 (d, Ar^2 -C-3,5), 129.5 (d, Ar^1 -C-2,6), 128.2 (d, Ar^2 -C-2,6), 120.7 (s, Ar^2 -C-4), 114.6 (d, Ar^1 -C-3,5), 83.8 (s, CCH), 77.0 (d, CCH), 67.6 (t, OCH_2), 52.8 (t, Ar^1 - CH_2), 52.7 (t, Ar^2 - CH_2), 26.2 (t, OCH_2CH_2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3281 (m, $C\equiv CH$ -Valenz.), 2929, 2867 (m, aliph. CH-Valenz.), 1507, 1443 (m, arom.), 1237 (s, CO-Valenz.), 819 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 529.23 (100) $[M + H]^+$.

MS (HR-ESI): berechnet für $C_{36}H_{37}N_2O_4$ m/z = 529.2850, gefunden m/z = 529.2842 (Δ = -0.33 ppm).

***N,N'*-{4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)}bis[4-(ethinyl)phenylmethylaminium]dichlorid**



104

In Ethanol wurde *N,N'*-4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)bis[4-(ethinyl)phenylmethylamin] (**103**, 1.49 g, 2.82 mmol) gelöst und mit konzentrierter Salzsäure (5 mL) versetzt. Die Suspension wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und anschließend filtriert. Das Produkt wurde als farbloser Feststoff erhalten.

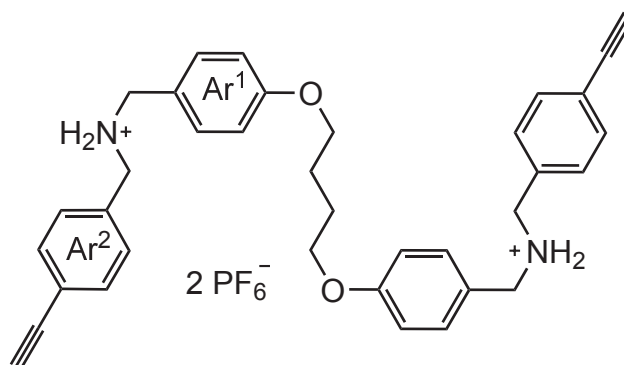
Ausbeute: 1.32 g (2.19 mmol, 78 %).

Eine NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Auswertung war nicht möglich.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3292 (w, C≡CH-Valenz.), 2928 (m, aliph. CH-Valenz.), 2783 (m, NH₂⁺-Valenz), 1513, 1420 (m, arom.), 1249, 1013 (s, CO-Valenz.) 819 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

Schmelzpunkt: > 250 °C.

***N,N'*-{4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)}bis[4-(ethinyl)phenylmethylaminium]bis(hexafluorophosphat)**



105

N,N'-4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy)]bis(4,1-phenylmethyl)bis[4-(ethinyl)phenylmethylaminium]-dichlorid (**104**, 1.32 g, 2.19 mmol) wurde in Aceton (30 mL) suspendiert und mit wässr. ges. NH₄PF₆-Lösung so lange versetzt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Das Lösungsmittel

wurde anschließend i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Wasser (20 mL) suspendiert und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Der farblose Feststoff wurde filtriert und i. Vak. getrocknet.

Ausbeute: 1.47 g (1.79 mmol, 82 %).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.04 (s, 4 H, NH₂), 7.56 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H, Ar²-H-3,5), 7.48 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H, Ar²-H-2,6), 7.39 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, Ar¹-H-2,6), 7.00 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, Ar¹-H-3,5), 4.29 (s, 2 H, CH), 4.16 (s, 4 H, Ar²-CH₂), 4.10 (s, 4 H, Ar¹-CH₂), 4.05 t, ³J = 7.0 Hz, 4 H, OCH₂), 1.92-1.83 (OCH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 159.2 (s, Ar¹-C-4), 132.6 (s, Ar²-C-1), 131.9 (d, Ar²-C-3,5), 131.6 (d, Ar¹-C-2,6), 130.3 (d, Ar²-C-2,6), 123.4 (s, Ar¹-C-1), 122.4 (s, Ar²-C-4), 114.6 (d, Ar¹-C-3,5), 82.9 (s, CCH), 81.8 (d, CCH), 67.3 (t, OCH₂), 49.7 (t, Ar¹-CH₂), 49.4 (t, Ar²-CH₂), 25.4 (t, OCH₂CH₂) ppm.

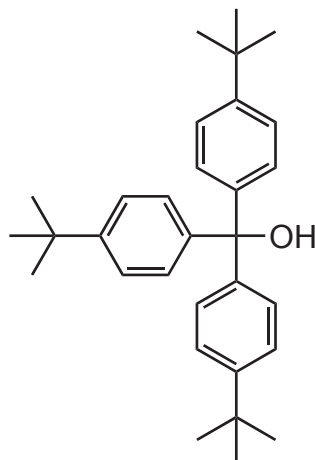
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3260 (w, C \equiv CH-Valenz.), 1515 (m, arom.), 1248 (s, CO-Valenz.), 826 (s, 1,4-Disubstitution), 557 (s, PF₆) cm⁻¹.

MS (MALDI) : m/z (%) = 529.0 (100) [M -2PF₆ -H]⁺.

Schmelzpunkt: 205 °C.

13.5 Synthese der Stopperbausteine

Tris[1,1-(dimethylethyl)phenyl]methanol



109

Unter N_2 -Atmosphäre wurde 1-Brom-4-*tert*-butylbenzol (**108**, 12.7 g, 60.0 mmol) in trock. Tetrahydrofuran (120 mL) gelöst und auf -78 °C gekühlt. Anschließend wurde *n*-Butyllithium (2.5 M in *n*-Hexan, 24.0 mL) hinzugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei -78 °C gerührt. Im Anschluss wurde Diethylcarbonat (2.37 g, 20.0 mmol) tropfenweise zu dem Reaktionsgemisch gegeben und die Lösung 20 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von Wasser (50 mL) und anschließender Phasentrennung wurde die wässr. Phase drei Mal mit Diethylether (je 50 mL) extrahiert. Die ver. org. Phasen wurden einmal mit einer ges. wässr. Natriumchlorid-Lösung (50 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach Umkristallisieren aus Cyclohexan wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 5.00 g (101 mmol, 58 %)

(Lit.^[107]: 48 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.33\text{--}7.28$ (m, 6 H, Ar-*H*-3,5), $7.21\text{--}7.16$ (m, 6 H, Ar-*H*-2,6), 2.72 (s, 1 H, OH), 1.31 (s, 27 H, CH_3) ppm.

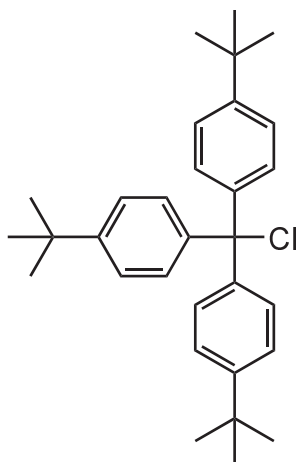
$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 150.0$ (s, Ar-*C*-4), 144.3 (s, Ar-*C*-1), 127.7 (d, Ar-*C*-2,6), 124.9 (d, Ar-*C*-3,5), 81.7 (s, COH), 34.6 (s, CCH_3), 31.5 (q, CH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2956$ (s, aliph. CH-Valenz.), 1508 , 1460 (m, arom.), 1401 , 1360 (m, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1267 (s, OH-Deform.), 1004 (s, CO-Valenz), 830 (s, 1,4-Disubstitution) cm^{-1} .

MS (EI): m/z (%) = 428.30 (7) $[\text{M}]^+$, 295.20 (41) $[\text{M} - \text{C}_6\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_3]^+$.

Schmelzpunkt: 199 °C

(Lit.^[124]: $199\text{--}200\text{ °C}$).

Tris[1,1-(dimethylethyl)phenyl]methylchlorid**111**

Tris[1,1-dimethylethyl]phenyl]methanol (**109**, 10.0 g, 23.3 mmol) wurde zusammen mit Acetylchlorid (5.0 mL, 70.0 mmol) in Toluol (40 mL) gelöst und für 1 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wurde *n*-Hexan (200 mL) hinzugegeben und die Mischung zum Auskristallisieren 16 h bei -18 °C gelagert. Der farblose Feststoff wurde abfiltriert.

Ausbeute: 9.55 g (21.4 mmol, 92 %)

(Lit.^[109]: 80 %).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.35-7.23 (m, 6 H, Ar-*H*-3,5), 7.21-7.10 (m, 6 H, Ar-*H*-2,6), 1.32 (s, 27 H, CH₃) ppm.

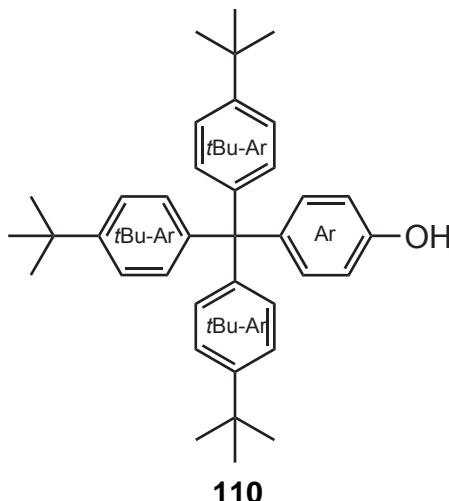
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 150.6 (s, Ar-*C*-4), 142.7 (s, Ar-*C*-1), 129.5 (d, Ar-*C*-2,6), 124.7 (d, Ar-*C*-3,5), 81.8 (s, CCl), 34.7 (s, CCH₃), 31.5 (q, CH₃) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (s, aliph. CH-Valenz.), 1508, 1459 (m, arom.), 1398, 1360 (m, C(CH₃)₃), 826 (s, 1,4-Disubstitution), 704 (s, C-Cl) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (%) = 411.3 (100) [M - Cl]⁺.

Schmelzpunkt: > 250 °C

(Lit. ^[124]: 267-270 °C).

4-(Tris{4-[1,1-(dimethylethyl)phenyl]}methyl)phenol

- **Variante A**

Tris[1,1-(dimethylethyl)phenyl]methanol (**109**, 2.50 g, 5.83 mmol) wurde zusammen mit Phenol (ca. 30 g, ca. 320 mmol) vermengt. Anschließend wurde das Gemisch auf 70 °C erhitzt und eine Schmelze erhalten. Zur Schmelze wurde konz. Salzsäure (2 mL) gegeben und weitere 24 h bei 160 °C gerührt. Nach Abkühlen wurde Toluol (100 mL) hinzugegeben und die org. Phase wurde sechs Mal mit einer 1 M NaOH-Lösung (je 40 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde 60 min unter Rückfluss in *n*-Hexan gerührt und nach Abkühlen filtriert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 2.38 g (4.71 mmol, 81 %)

(Lit.^[108]: 76 %).

- **Variante B**

Tris[1,1-(dimethylethyl)phenyl]methylchlorid (**111**, 9.54 g, 21.3 mmol) wurde bei 70 °C in Phenol (ca. 70 g, ca. 750 mmol) gelöst und unter starkem Rühren 4 d bei 120 °C gerührt. Die Mischung wurde in Toluol (200 mL) gelöst und die org. Phase sechs Mal mit einer 1 M Natriumhydroxid-Lösung (je 100 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde 2 h unter Rückfluss in *n*-Hexan gerührt und nach Abkühlen filtriert. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten.

Ausbeute: 10.5 g (20.9 mmol, 98 %)

(Lit.^[109]: 95 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.25-7.21 (m, 6 H, *tBuAr-H-3,5*), 7.10-7.07 (m, 6 H, *tBuAr-H-2,6*), 7.06-7.03 (m, 2 H, *Ar-H-3,5*), 6.72-6.68 (m, 2 H, *Ar-H-2,6*), 4.66 (s, 1 H, *OH*), 1.30 (s, 27 H, *CH₃*) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.4 (s, *Ar-C-1*), 148.5 (s, *tBuAr-C-4*), 144.3 (s, *tBuAr-C-1*), 140.0 (s, *Ar-C-4*), 132.6 (d, *Ar-C-3,5*), 130.9 (d, *tBuAr-C-2,6*), 124.2 (d, *tBuAr-C-3,5*),

114.1 (d, Ar-C-2,6), 63.2 (s, C(*t*BuAr)₃Ar), 34.4 (s, CCH₃), 31.5 (q, CH₃) ppm.

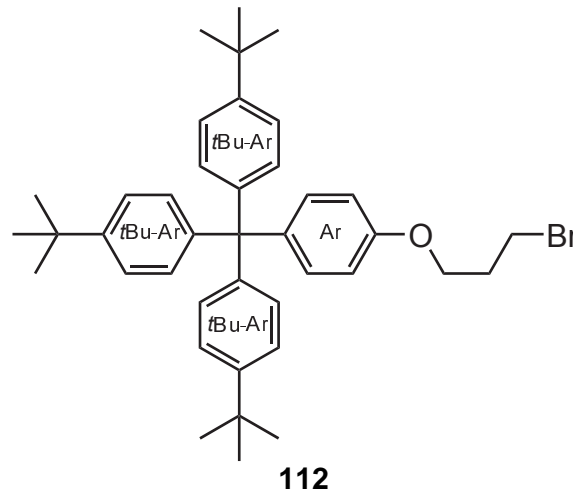
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3599, 3467 (w, OH-Valenz.), 2960 (s, aliph. CH-Valenz.), 1505, 1459 (s, arom.), 1401, 1362 (m, C(CH₃)₃), 1269 (m, OH-Deform.), 1018 (s, CO-Valenz.), 824 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (%) = 504.32 (13) [M]⁺, 371.23 (100) [M - C₆H₅C(CH₃)₃]⁺.

Schmelzpunkt: 235 °C

(Lit.^[125]: 235-237 °C).

3-Brompropyl-4-{tris[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]methyl}-phenylether



Unter N₂-Atmosphäre wurden 4-(Tris{4-[1,1-(dimethylethyl)phenyl]}methyl)phenol (**110**, 1.56 g, 3.09 mmol) und 3-Brom-1-propanol (860 mg, 6.18 mmol) in trock. Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst. Zur Lösung wurde Triphenylphosphin (1.62 g, 6.18 mmol) hinzugegeben. Nach Kühlung auf 0 °C wurde Diisopropylazodicarboxylat (1.25 g, 6.18 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung 17 h bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Feststoff wurde in Dichlormethan (10 mL) aufgenommen und mit Methanol (75 mL) ein farbloser Feststoff ausgefällt, welcher filtriert und i. Vak. getrocknet wurden.

Ausbeute: 1.49 g (2.39 mmol, 77 %)

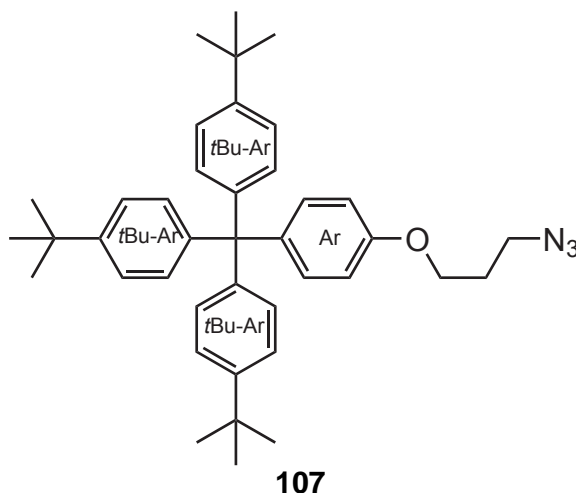
(Lit.^[108]: 89 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.25-7.20 (m, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.11-7.05 (m, 8 H, *t*BuAr-*H*-2,6 u. Ar-*C*-3,5), 6.80-6.74 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 4.07 (t, ³*J* = 5.8 Hz, 2 H, OCH₂), 3.60 (t, ³*J* = 5.8 Hz, 2 H, CH₂Br), 2.30 (p, ³*J* = 5.8 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 1.30 (s, 27 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 156.6 (s, Ar-*C*-1), 148.5 (s, *t*BuAr-*C*-4), 144.3 (s, *t*BuAr-*C*-1), 140.0 (s, Ar-*C*-4), 132.4 (d, Ar-*C*-3,5), 130.9 (d, *t*BuAr-*C*-2,6), 124.2 (d, *t*BuAr-*C*-3,5), 113.2 (d, Ar-*C*-2,6), 65.3 (t, OCH₂), 63.2 (s, C(*t*BuAr)₃Ar), 34.4 (s, CCH₃), 32.7 (t, OCH₂CH₂), 31.5 (q, CH₃), 30.3 (t, CH₂Br) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2954 (m, aliph. CH-Valenz.), 1505, 1467 (s, arom.), 1392, 1362 (m, C(CH₃)₃), 1183, 1017 (m, CO-Valenz.), 824 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): m/z (%) = 626.29 (12), 624.29 (12) [M]⁺, 491.19 (100), 493.19 (100) [M - C₆H₅

C(CH₃)₃]⁺.**Schmelzpunkt:** 225 °C(Lit.^[126]: 244-246 °C).**3-Azidopropyl-4-{tris[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]methyl}-phenylether**

Unter N₂-Atmosphäre wurde 3-Brompropyl-4-{tris[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]methyl}-phenylether (**112**, 1.00 g, 1.61 mmol) in trock. Dimethylformamid (40 mL) gelöst und mit Natriumazid (500 mg, 7.69 mmol) versetzt. Die Suspension wurde 20 h bei 80 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan (50 mL) aufgenommen und zwei Mal mit Wasser (je 25 mL) gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel [Petrolether : Dichlormethan (2 : 1), R_f = 0.4] blieb ein farbloser Feststoff zurück.

Ausbeute: 851 mg (1.45 mmol, 90 %)(Lit.^[110]: 95 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 7.25-7.21 (m, 6 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.11-7.06 (m, 8 H, *t*BuAr-*H*-2,6 u. Ar-*C*-3,5), 6.80-6.74 (m, 2 H, Ar-*H*-2,6), 4.03 (t, ³*J* = 5.9 Hz, 2 H, OCH₂), 3.51 (t, ³*J* = 6.7 Hz, 2 H, CH₂N₃), 2.04 (p, ³*J* = 6.4 Hz, 2 H, OCH₂CH₂), 1.30 (s, 27 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 156.6 (s, Ar-*C*-1), 148.5 (s, *t*BuAr-*C*-4), 144.3 (s, *t*BuAr-*C*-1), 140.0 (s, Ar-*C*-4), 132.5 (d, Ar-*C*-3,5), 130.9 (d, *t*BuAr-*C*-2,6), 124.2 (d, *t*BuAr-*C*-3,5), 113.1 (d, Ar-*C*-2,6), 64.5 (t, OCH₂), 63.2 (s, C(*t*BuAr)₃Ar), 48.8 (t, CH₂N₃), 34.4 (s, CCH₃), 31.5 (q, CH₃), 29.0 (t, OCH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (s, aliph. CH-Valenz.), 2098 (s, N₃), 1504, 1471 (s, arom.), 1183, 1017 (s, CO-Valenz.), 823 (s, 1,4-Disubstitution) cm⁻¹.

MS (EI): *m/z* (%) = 587.39 (4) [M]⁺, 504.32 (11) [M - C₃H₆N₃ + H]⁺, 371.22 (100) [M - C₃H₆N₃ - C₆H₅C(CH₃)₃ + H]⁺.

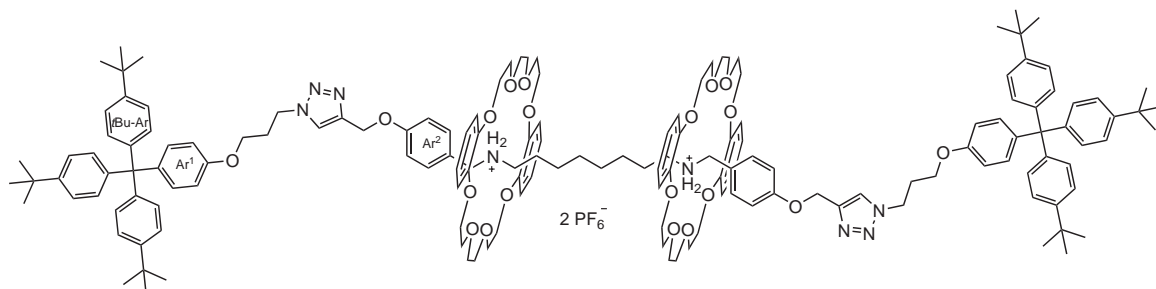
Schmelzpunkt: 215 °C(Lit.^[64]: 212-214 °C).

13.6 Synthese der [3]Rotaxane

13.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift für die Synthese der [3]Rotaxane

Unter N₂-Atmosphäre wurde die Achse (1 Äquivalent) zusammen mit DB24C8 **21** (2 Äquivalente) in trock. Dichlormethan suspendiert. Die Suspension wurde solange bei Raumtemp. gerührt, bis eine klare Lösung erhalten wurde. Anschließend wurde der Stopper **107** (1.1 Äquivalente), Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (2.5 Äquivalente) und 2,6-Dimethylpyridin (ca. 60 µL) hinzugegeben. Die nun gelbe Lösung wurde 1 d bei Raumtemp. gerührt und anschließend mit Wasser versetzt. Die wässr. Phase wurde drei Mal mit Dichlormethan extrahiert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde über Kieselgel filtriert [Dichlormethan : Methanol, (80 : 20)]. Das Lösungsmittel des Filtrates wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel [Dichlormethan : Methanol (1 : 0) → (24 : 1), R_f = 0.05] gereinigt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde in sehr wenig Ethylacetat gelöst und gewartet, bis DB24C8 ausfiel. Der Feststoff wurde abfiltriert und der Vorgang wiederholt. Abschließend wurde der Rückstand erneut an Kieselgel [Dichlormethan : Methanol (1 : 0) → (24 : 1), R_f = 0.05] gereinigt. Bloss-gelbe Feststoffe wurden erhalten.

[3]-N,N'-(Octan-1,8-diyl)-N,N'-bis{[4-({1-[3-(4-{tris[4-(dimethylethyl)phenyl]methyl]phenoxy)propyl]-1H-1,2,3-triazol-4-yl]methoxy)phenyl]methanaminium}-rotaxa-bis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan)bis(hexafluorophosphat)



113

Ansatz: Achse (**69**, 92.4 mg, 128 µmol), DB24C8 (**21**, 144 mg, 321 µmol), Stopper (**107**, 150 mg, 255 µmol), Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (95.1 mg, 255 µmol).

Ausbeute: 123 mg (43.9 µmol, 34 %).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 7.99 (br. s, 2 H, H_{Tri}), 7.36 (d, ³J = 7.8 Hz, 4 H, Ar²-H-2,6), 7.22 (d, ³J = 8.6 Hz, 12 H, tBuAr-H-3,5), 7.12-7.04 (m, 18 H, tBuAr-H-2,6, Ar¹-H-2,6), 6.92-6.81 (m, 20 H, Ar²-H-3,5, Ar_{Krone}-H-3,4,5,6), 6.75 (d, ³J = 8.8 Hz, 4 H, Ar¹-H-3,5), 5.12 (br. s, 4 H, Ar²O-CH₂), 4.63 (br. s, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 4.55-4.53 (m, 4 H, Ar²-CH₂), 4.25-4.18 (m, 8 H, CH₂-Krone), 4.10-4.05 (m, 8 H, CH₂-Krone), 3.99 (t, ³J = 5.2 Hz, 4 H,

Ar¹-OCH₂), 3.82-3.77 (m, 16 H, CH₂-Krone), 3.65-3.58 (m, 8 H, CH₂-Krone), 3.43-3.38 (m, 8 H, CH₂-Krone), 3.02-2.95 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 2.44-2.38 (m, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 1.34-1.26 (m, 58 H, CH₃, NH₂CH₂CH₂), 0.87-0.81 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂CH₂), 0.78-0.75 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 158.9 (s, Ar²-C-1), 156.4 (s, Ar¹-C-1), 148.5 (s, tBuAr-C-4), 147.6 (s, Ar_{Krone}-C-1,2), 144.2 (s, tBuAr-C-1), 140.2 (s, Ar¹-C-4), 132.5 (d, tBuAr-C-2,6), 131.5 (d, Ar²-C-3,5), 130.8 (d, Ar¹-C-3,5), 125.3 (s, Ar²-C-4), 124.2 (d, tBuAr-C-3,5), 121.9 (d, Ar_{Krone}-C-4,5), 114.9 (d, Ar²-C-2,6), 113.1 (d, Ar¹-C-2,6), 112.9 (d, Ar_{Krone}-C-3,6), 70.9 (t, CH₂-Krone), 70.3 (t, CH₂-Krone), 68.4 (t, CH₂-Krone), 64.2 (s, C(tBuAr)₃Ar₁), 63.2 (t, Ar¹-OCH₂), 61.7 (t, Ar²-OCH₂), 51.8 (t, Ar²-CH₂), 49.0 (t, NH₂CH₂CH₂), 47.4 (t, Tri-CH₂CH₂), 34.4 (s, CCH₃), 31.5 (q, CH₃), 30.1 (t, Ar¹-OCH₂CH₂), 28.7 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 26.7 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂), 26.4 (t, NH₂CH₂CH₂) ppm.

Die Signale Tri-C-4,5 konnten nicht zugeordnet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (w, aliph. CH-Valenz.), 2870 (w, NH₂⁺-Valenz.), 1504, 1454 (m, arom.), 1249, 1107, 1054 (m, CO-Valenz.), 837 (s, 1,4-Disubstitution), 745 (m, 1,2-Disubstitution), 557 (s, PF₆) cm⁻¹.

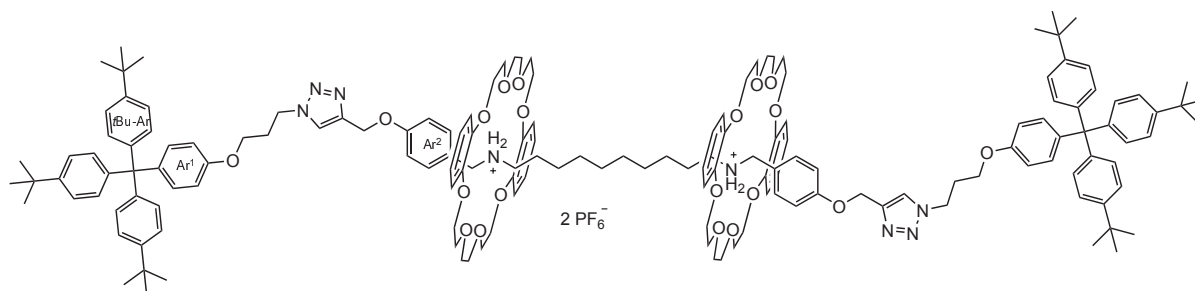
MS (MALDI): m/z (%) = 2650.8 (27) [M -PF₆]⁺, 2504.9 (100) [M -2PF₆ -H]⁺, 1252.9 [M -2PF₆]²⁺.

MS (ESI): m/z (%) = 1253.24 (100) [M -2PF₆]²⁺, 471.20 (32) [DB24C8 +Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₁₅₆H₂₀₀N₈O₂₀ m/z = 1252.7434, gefunden m/z = 1252.7434 (Δ = 0.02 ppm).

Schmelzpunkt: 199 °C.

[3]-*N,N'*-(Decan-1,10-diyl)-*N,N'*-bis{[4-({1-[3-(4-{tris[4-(dimethylethyl)phenyl]methyl}phenoxy)propyl]-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]methoxy)phenyl]methanaminium}-rotaxa-bis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan)bis(hexafluorophosphat)



115

Ansatz: Achse (**70**, 96.2 mg, 128 μmol), DB24C8 (**21**, 144 mg, 321 μmol), Stopper (**107**, 150 mg, 255 μmol), Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (95.1 mg, 255 μmol).

Ausbeute: 160 mg (56.6 μmol , 44 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.86 (br. s, 2 H, H_{Tri}), 7.37 (d, 3J = 8.4 Hz, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-}H\text{-}2,6$), 7.24-7.20 (m, 12 H, $t\text{BuAr-}H\text{-}3,5$), 7.12-7.04 (m, 24 H, $t\text{BuAr-}H\text{-}2,6$, $\text{Ar}^1\text{-}H\text{-}2,6$, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-}H\text{-}3,4,5,6$), 6.90-6.83 (m, 20 H, $\text{Ar}^2\text{-}H\text{-}3,5$, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-}H\text{-}3,4,5,6$), 6.74 (d, 3J = 8.9 Hz, 4 H, $\text{Ar}^1\text{-}H\text{-}3,5$), 5.12 (br. s, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-O-CH}_2$), 4.60 (t, 3J = 6.8 Hz, 4 H, $\text{Tri-CH}_2\text{CH}_2$), 4.56-4.52 (m, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-CH}_2$), 4.33-4.25 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 4.25-4.17 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 4.12-4.05 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 3.99 (t, 3J = 5.2 Hz, 4 H, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2$), 3.84-3.75 (m, 24 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 3.65-3.56 (m, 16 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 3.43-3.35 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 3.01-2.94 (m, 4 H, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.42-2.36 (m, 4 H, $\text{Tri-CH}_2\text{CH}_2$), 1.39-1.32 (m, 4 H, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.29 (s, 54 H, CH_3), 0.96-0.86 (m, 12 H, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 158.5 (s, $\text{Ar}^2\text{-C-}1$), 156.4 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-}1$), 148.4 (s, $t\text{BuAr-}C\text{-}4$), 147.6 (s, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-}1,2$), 144.2 (s, $t\text{BuAr-}C\text{-}1$), 140.1 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-}4$), 132.4 (d, $t\text{BuAr-}C\text{-}2,6$), 131.6 (d, $\text{Ar}^2\text{-C-}3,5$), 130.8 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-}3,5$), 125.3 (s, $\text{Ar}^2\text{-C-}4$), 124.2 (d, $t\text{BuAr-}C\text{-}3,5$), 121.9 (d, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-}4,5$), 114.7 (d, $\text{Ar}^2\text{-C-}2,6$), 113.1 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-}2,6$), 113.0 (d, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-}3,6$), 70.8 (t, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 70.3 (t, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 68.4 (t, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 64.1 (t, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2$), 63.2 (s, $\text{C}(t\text{BuAr})_3\text{Ar}_1$), 61.7 (t, $\text{Ar}^2\text{-OCH}_2$), 51.6 (t, $\text{Ar}^2\text{-CH}_2$), 48.8 (t, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 47.4 (t, $\text{Tri-CH}_2\text{CH}_2$), 34.4 (s, CCH_3), 31.5 (q, CH_3), 29.9 (t, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2\text{CH}_2$), 28.8 (t, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_2$), 26.4 (t, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.3 (t, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

Die Signale $\text{Tri-C-}4,5$ konnten nicht zugeordnet werden.

Es konnten noch Reste des eingesetzten Kronenethers beobachtet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w, aliph. CH-Valenz.), 2873 (w, $\text{NH}_2^+\text{-Valenz.}$), 1501, 1451 (m, arom.), 1249, 1121, 1053 (m, CO-Valenz.), 834 (s, 1,4-Disubstitution), 743 (m, 1,2-Disubstitution), 556 (s, PF_6) cm^{-1} .

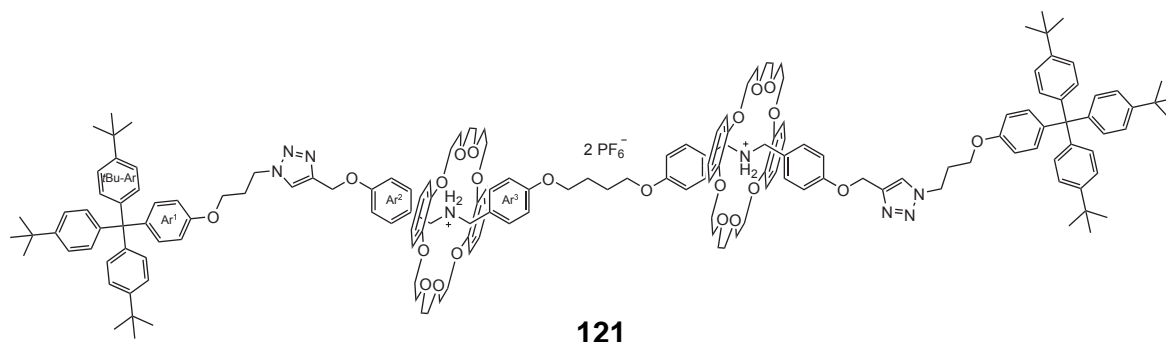
MS (MALDI): m/z (%) = 2532.5 (10) $[\text{M} - 2\text{PF}_6 - \text{H}]^+$, 2084.3 (16) $[\text{M} - 2\text{PF}_6 - \text{H} - \text{DB24C8}]^+$, 2056.3 (100).

MS (ESI): m/z (%) = 1267.30 (5) $[M - 2PF_6]^{2+}$, 471.20 (32) $[DB24C8 + Na]^+$.

MS (HR-ESI): berechnet für $C_{158}H_{204}N_8O_{20}$ m/z = 1266.7591, gefunden m/z = 1266.7589 (Δ = -0.08 ppm).

Schmelzpunkt: 175 °C.

[3]-*N,N'*-[Butan-1,4-diylbis(oxy-4,1-phenylenmethylen)]-*N,N'*-bis{[4-({1-[3-(4-{tris[4-(dimethylethyl)phenyl]methyl}phenoxy)propyl]-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl]methoxy)phenyl]methanaminium}-rotaxa-bis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan)bis(hexafluorophosphat)



Ansatz: Achse (**75**, 100 mg, 114 μ mol), DB24C8 (**21**, 102 mg, 227 μ mol), Stopper (**107**, 146 mg, 250 μ mol), Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (93.0 mg, 250 μ mol).

Ausbeute: 22.0 mg (7.45 μ mol, 7 %).

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.84 (br. s, 2 H, H_{Tri}), 7.46-7.40 (m, 4 H, $Ar^2-H-2,6$), 7.24-7.17 (m, 16 H, $tBuAr-H-3,5$, $Ar^3-H-2,6$), 7.10-7.04 (m, 20 H, $tBuAr-H-2,6$, $Ar^1-H-2,6$, $Ar_{Krone}-H-3,4,5,6$), 6.98-6.72 (m, 28 H, $Ar^2-H-3,5$, $Ar^3-H-3,5$, $Ar^1-H-3,5$, $Ar_{Krone}-H-3,4,5,6$), 5.11 (br. s, 4 H, Ar^2O-CH_2), 4.58 (t, 3J = 7.5 Hz, 4 H, $Tri-CH_2CH_2$), 4.48-4.42 (m, 8 H, Ar^2-CH_2 , Ar^3-CH_2), 4.13-4.06 (m, 16 H, $CH_2-Krone$), 4.02-3.96 (m, 8 H, Ar^1-OCH_2 , Ar^3-OCH_2), 3.76-3.69 (m, 16 H, $CH_2-Krone$), 3.47-3.36 (m, 16 H, $CH_2-Krone$), 3.84-3.75 (m, 24 H, $CH_2-Krone$), 3.43-3.35 (m, 8 H, $CH_2-Krone$), 2.41-2.34 (m, 4 H, $Tri-CH_2CH_2$), 1.96-1.92 (m, 4 H, $Ar^3-OCH_2CH_2$), 1.29 (s, 54 H, CH_3) ppm.

^{13}C -NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 159.7 (s, Ar^3-C-1), 158.7 (s, Ar^2-C-1), 156.4 (s, Ar^1-C-1), 148.4 (s, $tBuAr-C-4$), 147.6 (s, $Ar_{Krone}-C-1,2$), 144.2 (s, $tBuAr-C-1$), 140.1 (s, Ar^1-C-4), 132.4 (d, $tBuAr-C-2,6$), 130.94 (d, $Ar^2-C-3,5$), 130.90 (d, $Ar^3-C-3,5$), 130.8 (d, $Ar^1-C-3,5$), 124.3 (s, Ar^2-C-4), 124.2 (d, $tBuAr-C-3,5$), 123.6 (s, Ar^3-C-4), 121.8 (d, $Ar_{Krone}-C-4,5$), 115.0 (d, $Ar^3-C-2,6$), 114.7 (d, $Ar^2-C-2,6$), 113.1 (d, $Ar^1-C-2,6$), 112.9 (d, $Ar_{Krone}-C-3,6$), 70.8 (t, $CH_2-Krone$), 70.3 (t, $CH_2-Krone$), 68.4 (t, $CH_2-Krone$), 67.2 (t, Ar^3-OCH_2), 64.1 (t, Ar^1-OCH_2), 63.2 (s, $C(tBuAr)_3Ar_1$), 61.5 (t, Ar^2-OCH_2), 51.9 (t, Ar^2-CH_2 , Ar^3-CH_2), 47.4 (t, $Tri-CH_2CH_2$), 34.4 (s, CCH_3), 31.5 (q, CH_3), 30.2 (t, $Ar^1-OCH_2CH_2$), 25.7 (t, $Ar^3-OCH_2CH_2$) ppm.

Die Signale $Tri-C-4,5$ sowie $Ar^2-C-1,4$ konnten nicht zugeordnet werden.

Es konnten noch Reste des eingesetzten Kronenethers beobachtet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2963 (w, aliph. CH-Valenz.), 2879 (w, NH_2^+ -Valenz.), 1501, 1453 (m, arom.), 1252, 1124, 1050 (m, CO-Valenz.), 834 (s, 1,4-Disubstitution), 743 (m, 1,2-Disubstitution), 556 (s, PF_6) cm^{-1} .

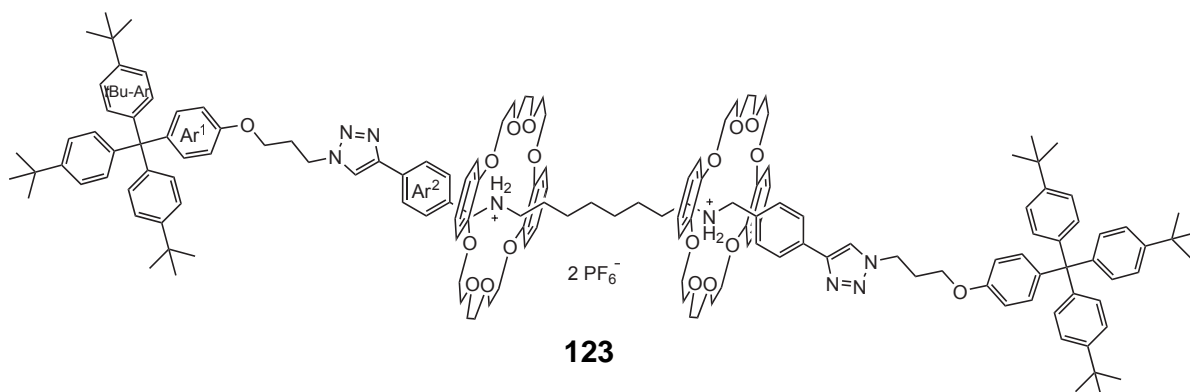
MS (MALDI): m/z (%) = 2662.5 (1) $[\text{M} - 2\text{PF}_6 - \text{H}]^+$, 2213.3 (1) $[\text{M} - 2\text{PF}_6 - \text{H} - \text{DB24C8}]^+$, 2057.3 (15) $[\text{M} - 2\text{DB24C8} + \text{H}]^+$, 411.3 (100).

MS (ESI): m/z (%) = 2808.50 (18) $[\text{M} - \text{PF}_6]^+$, 1331.26 (30) $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$, 471.20 (100) $[\text{DB24C8} + \text{Na}]^+$.

MS (HR-ESI): berechnet für $\text{C}_{166}\text{H}_{204}\text{N}_8\text{O}_{22}$ m/z = 1330.7540, gefunden m/z = 1330.7541 (Δ = -0.01 ppm).

Schmelzpunkt: 178 °C.

[3]-*N,N'*-(Octan-1,8-diyl)-*N,N'*-bis[(4-{1-[3-(4-{tris[4-(dimethylethyl)phenyl]methyl}phenoxy)propyl]-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl}phenyl)methanaminium]-rotaxa-bis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan)bis(hexafluorophosphat)



Ansatz: Achse (**98**, 170 mg, 255 μmol), DB24C8 (**21**, 228 mg, 255 μmol), Stopper (**107**, 300 mg, 510 μmol), Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (237 mg, 638 μmol).

Ausbeute: 200 mg (73.1 μmol , 29 %).

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 7.99 (br. s, 2 H, H_{Tri}), 7.77 (d, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-H-2,6}$), 7.52 (d, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-H-3,5}$), 7.24-7.20 (m, 12 H, $t\text{BuAr-H-3,5}$), 7.11-7.04 (m, 18 H, $t\text{BuAr-H-2,6}$, $\text{Ar}^1\text{-H-2,6}$), 6.90-6.82 (m, 16 H, $\text{Ar}^2\text{-H-3,5}$, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-H-3,4,5,6}$), 6.77 (d, 3J = 9.0 Hz, 4 H, $\text{Ar}^1\text{-H-3,5}$), 4.69-4.62 (m, 8 H, $\text{Tri-CH}_2\text{CH}_2$, $\text{Ar}^2\text{-CH}_2$), 4.34-4.15 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 4.15-3.91 (m, 12 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2$), 3.88-3.70 (m, 18 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 3.69-3.51 (m, 12 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 3.42-3.26 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 3.02-2.89 (m, 4 H, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.49-2.41 (m, 4 H, $\text{Tri-CH}_2\text{CH}_2$), 1.37-1.26 (m, 58 H, CH_3 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.90-0.71 (m, 8 H, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ = 156.5 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-1}$), 148.5 (s, $t\text{BuAr-C-4}$), 147.6 (s, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-1,2}$), 144.2 (s, $t\text{BuAr-C-1}$), 140.0 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-4}$), 132.5 (d, $t\text{BuAr-C-2,6}$), 130.8 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-}$

3,5), 130.5 (d, Ar²-C-2,6), 125.9 (d, Ar²-C-3,5), 124.2 (d, *t*BuAr-C-3,5), 122.0 (d, Ar_{Krone}-C-4,5), 113.1 (d, Ar¹-C-2,6), 113.0 (d, Ar_{Krone}-C-3,6), 70.8 (t, CH₂-Krone), 70.3 (t, CH₂-Krone), 68.8 (t, CH₂-Krone), 64.1 (t, Ar¹-OCH₂), 63.2 (s, C(*t*BuAr)₃Ar₁), 51.9 (t, Ar²-CH₂), 49.1 (t, NH₂CH₂CH₂), 47.4 (t, Tri-CH₂CH₂), 34.4 (s, CCH₃), 31.5 (q, CH₃), 30.0 (t, Ar¹-OCH₂CH₂), 28.5 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 26.5 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂), 26.2 (t, NH₂CH₂CH₂) ppm.

Die Signale Tri-C-4,5 sowie Ar²-C-1,4 konnten nicht zugeordnet werden.

Es konnten noch Reste des eingesetzten Kronenethers beobachtet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (w, aliph. CH-Valenz.), 2846 (w, NH₂⁺-Valenz.), 1502, 1452 (m, arom.), 1251, 1105, 1050 (m, CO-Valenz.), 838 (s, 1,4-Disubstitution), 740 (m, 1,2-Disubstitution), 556 (s, PF₆) cm⁻¹.

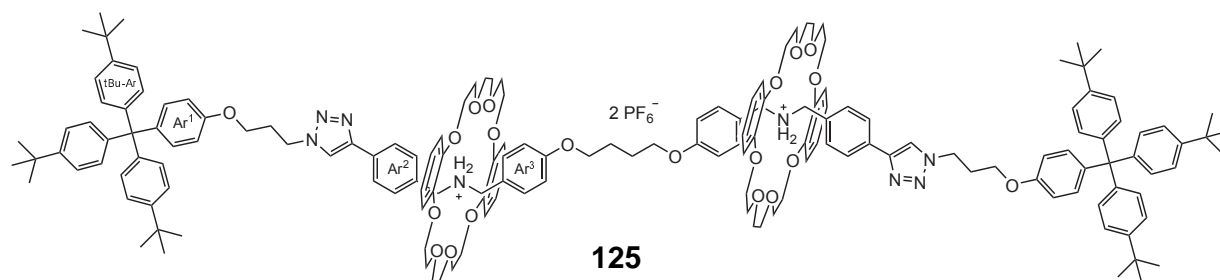
MS (MALDI): m/z (%) = 2591.2 (1) [M -PF₆]⁺, 2445.3 (100) [M -2PF₆ -H]⁺, 1997.1 (50) [M -2PF₆ -DB24C8 -H]⁺, 410.6 (50).

MS (ESI): m/z (%) = 1223.23 (33) [M -2PF₆]²⁺, 471.20 (100) [DB24C8 +Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₁₅₄H₁₉₆N₈O₁₈ m/z = 1222.7328, gefunden m/z = 1222.7320 (Δ = - 0.72 ppm).

Schmelzpunkt: 123 °C.

[3]-*N,N'*-[Butan-1,4-diylbis(oxy-4,1-phenylenmethylen)]-*N,N'*-bis[(4-{1-[3-(4-{tris[4-(dimethylethyl)phenyl]methyl}phenoxy)propyl]-1*H*-1,2,3-triazol-4-yl}phenyl)methanaminium]-rotaxa-bis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan)bis(hexafluorophosphat)



Ansatz: Achse (**105**, 209 mg, 255 μ mol), DB24C8 (**21**, 228 mg, 510 μ mol), Stopper (**107**, 300 mg, 510 μ mol), Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat (237 mg, 638 μ mol).

Ausbeute: 137 mg (47.4 μ mol, 19 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (br. s, 2 H, *H*_{Tri}), 7.75 (d, ³*J* = 5.6 Hz, 4 H, Ar²-*H*-2,6), 7.53 (d, ³*J* = 5.6 Hz, 4 H, Ar²-*H*-3,5), 7.24-7.16 (m, 16 H, *t*BuAr-*H*-3,5, Ar³-*H*-2,6), 7.10-7.03 (m, 24 H, *t*BuAr-*H*-2,6, Ar¹-*H*-2,6, Ar_{Krone}-*H*-3,4,5,6), 6.90-6.72 (m, 28 H, Ar³-*H*-3,5, Ar_{Krone}-*H*-3,4,5,6, Ar¹-*H*-3,5), 4.63 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 4.60-4.52 (m, 4 H, Ar²-CH₂), 4.46-4.38 (m, 4 H, Ar³-CH₂), 4.33-4.26 (m, 16 H, CH₂-Krone), 4.14-4.08 (m, 16 H, CH₂-Krone), 4.04-3.97 (m, 8 H, Ar¹-OCH₂, Ar³-OCH₂), 3.80-3.70 (m, 24 H, CH₂-Krone), 3.66-3.57 (m, 12 H, CH₂-Krone), 3.47-3.34 (m, 16 H, CH₂-Krone), 2.48-2.38 (m, 4 H, Tri-

CH_2CH_2), 1.95 (t, $^3J = 5.6$ Hz, 4 H, $\text{Ar}^3\text{-OCH}_2\text{CH}_2$), 1.29 (s, 54 H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta = 159.6$ (s, $\text{Ar}^3\text{-C-1}$), 156.4 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-1}$), 148.4 (s, $t\text{BuAr-C-4}$), 147.6 (s, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-1,2}$), 144.2 (s, $t\text{BuAr-C-1}$), 139.8 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-4}$), 132.4 (d, $t\text{BuAr-C-2,6}$), 130.9 (d, $\text{Ar}^3\text{-C-3,5}$), 130.8 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-3,5}$), 130.5 (d, $\text{Ar}^2\text{-C-2,6}$), 125.9 (d, $\text{Ar}^2\text{-C-3,5}$), 124.2 (d, $t\text{BuAr-C-3,5}$), 123.2 (s, $\text{Ar}^3\text{-C-4}$), 121.9 (d, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-4,5}$), 116.7 (d, $\text{Ar}^3\text{-C-2,6}$), 113.2 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-2,6}$), 113.0 (d, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-3,6}$), 70.8 (t, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 70.3 (t, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 68.9 (t, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 68.0 (t, $\text{Ar}^3\text{-OCH}_2$), 64.2 (t, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2$), 63.2 (s, $\text{C}(t\text{BuAr})_3\text{Ar}_1$), 52.2 (t, $\text{Ar}^2\text{-CH}_2$, $\text{Ar}^3\text{-CH}_2$), 47.6 (t, $\text{Tri-CH}_2\text{CH}_2$), 34.4 (s, CCH_3), 31.5 (q, CH_3), 30.0 (t, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2\text{CH}_2$), 25.4 (t, $\text{Ar}^3\text{-OCH}_2\text{CH}_2$) ppm.

Die Signale Tri-C-4,5 konnten nicht zugeordnet werden.

Es konnten noch Reste des eingesetzten Kronenethers beobachtet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2957$ (w, aliph. CH-Valenz.), 2872 (w, $\text{NH}_2^+\text{-Valenz.}$), 1502, 1454 (m, arom.), 1248, 1122, 1107, 1051 (m, CO-Valenz.), 834 (s, 1,4-Disubstitution), 741 (m, 1,2-Disubstitution), 556 (s, PF_6) cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 1301.24 (8) $[\text{M} - 2\text{PF}_6]^{2+}$, 471.20 (100) $[\text{DB24C8} + \text{Na}]^+$.

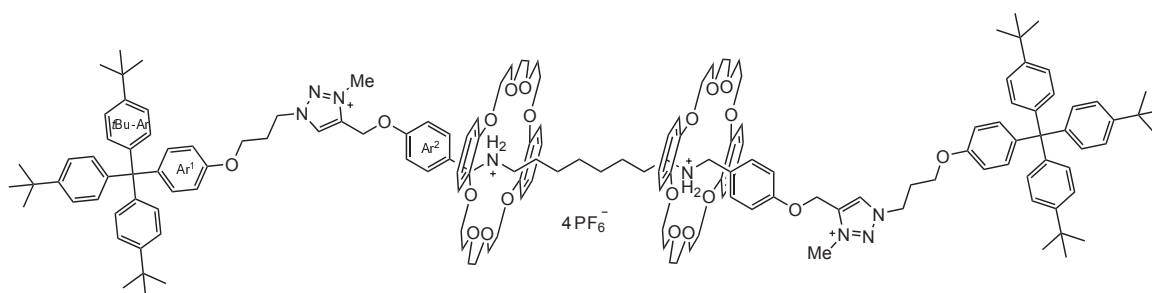
MS (HR-ESI): berechnet für $\text{C}_{164}\text{H}_{120}\text{N}_8\text{O}_{20}$ $m/z = 1300.7437$, gefunden $m/z = 1300.7415$ ($\Delta = + 1.65$ ppm).

Schmelzpunkt: 129 °C.

13.6.2 Allgemeine Synthesevorschrift für die Methylierung der Triazol-Einheit der [3]Rotaxane

Die Rotaxane wurden in Methyljodid gelöst und 4 d bei Raumtemp. gerührt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen. Anschließend wurde das gleiche Volumen an ges. wässr. Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung hinzugegeben und 3 h bei Raumtemp. kräftig gerührt. Die wässr. Phase wurde zwei Mal mit Dichlormethan (je 10 mL) extrahiert. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Bloss-gelbe Feststoffe wurden erhalten.

[3]-4,4'-[Octan-1,8-diylbis(azaniumdiylmethylene-4,1-phenylenoxymethylene)]-bis{3-methyl-1-[3-(4-{tris[4-(dimethylethyl)phenyl]methyl}phenoxy)propyl]-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium}-rotaxa-bis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaocadocosaphan)tetrakis(hexafluorophosphat)



114

Ansatz: [3]Rotaxan (**113**, 30.0 mg, 10.7 μmol), Methyljodid (2.0 mL).

Ausbeute: 33.6 mg (10.7 μmol , quant.).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.51 (s, 2 H, H_{Tri}), 7.37 (d, 3J = 8.2 Hz, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-H-2,6}$), 7.21 (d, 3J = 8.7 Hz, 12 H, $t\text{BuAr-H-3,5}$), 7.10-7.04 (m, 18 H, $t\text{BuAr-H-2,6}$, $\text{Ar}^1\text{-H-2,6}$), 6.86-6.78 (m, 20 H, $\text{Ar}^2\text{-H-3,5}$, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-H-3,4,5,6}$), 6.70 (d, 3J = 8.8 Hz, 4 H, $\text{Ar}^1\text{-H-3,5}$), 5.22 (s, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-O-CH}_2$), 4.76 (t, 3J = 7.0 Hz, 4 H, $\text{Tri-CH}_2\text{CH}_2$), 4.52 (br. s, 4 H, $\text{Ar}^2\text{-CH}_2$), 4.24 (s, 6 H, CH_3_{Tri}), 4.14-4.08 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 4.07-4.01 (m, 12 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$, Ar^1OCH_2), 3.82-3.72 (m, 16 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 3.60-3.53 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 3.44-3.37 (m, 8 H, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 2.99-2.92 (m, 4 H, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.49-2.43 (m, 4 H, $\text{Tri-CH}_2\text{CH}_2$), 1.32-1.25 (m, 58 H, $t\text{BuAr-C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.85-0.79 (m, 4 H, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0.77-0.73 (m, 4 H, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 157.6 (s, $\text{Ar}^2\text{-C-1}$), 156.1 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-1}$), 148.5 (s, $t\text{BuAr-C-4}$), 147.6 (s, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-1,2}$), 144.2 (s, $t\text{BuAr-C-1}$), 140.32 (s, $\text{Ar}^1\text{-C-4}$), 140.30 (s, Tri-C-4), 132.5 (d, $t\text{BuAr-C-2,6}$), 131.8 (d, $\text{Ar}^2\text{-C-3,5}$), 130.8 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-3,5}$), 129.7 (d, Tri-C-5), 126.5 (s, $\text{Ar}^2\text{-C-4}$), 124.2 (d, $t\text{BuAr-C-3,5}$), 121.8 (d, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-4,5}$), 115.0 (d, $\text{Ar}^2\text{-C-2,6}$), 113.1 (d, $\text{Ar}^1\text{-C-2,6}$), 112.9 (d, $\text{Ar}_{\text{Krone}}\text{-C-3,6}$), 70.8 (t, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 70.3 (t, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 68.4 (t, $\text{CH}_2\text{-Krone}$), 63.7 (s, $\text{C}(t\text{BuAr})_3\text{Ar}_1$), 63.2 (t, $\text{Ar}^1\text{-OCH}_2$), 58.3 (t, $\text{Ar}^2\text{-OCH}_2$), 51.8 (t, $\text{Ar}^2\text{-CH}_2$,

t, Tri-CH₂CH₂), 48.9 (t, NH₂CH₂CH₂), 38.7 (q, CH₃Tri), 34.4 (s, CCH₃), 31.5 (q, C(CH₃)₃), 29.2 (t, Ar¹-OCH₂CH₂), 28.7 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 26.7 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂) 26.4 (t, NH₂CH₂CH₂) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2961 (w, aliph. CH-Valenz.), 1504, 1456 (m, arom.), 1246, 1228, 1105, 1055 (m, CO-Valenz.), 835 (s, 1,4-Disubstitution), 742 (m, 1,2-Disubstitution), 557 (s, PF₆) cm⁻¹.

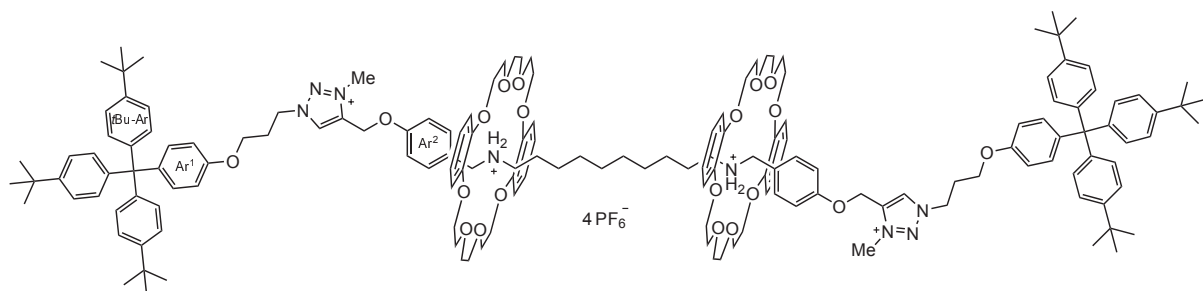
MS (MALDI): m/z (%) = 2824.9 (54) [M - 2PF₆ - H]⁺, 2679.0 (100) [M - 3PF₆ - 2H]⁺.

MS (ESI): m/z (%) = 893.83 (24) [M - 3PF₆]³⁺, 634.13 (100) [M - 4PF₆]⁴⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₁₅₈H₂₀₆N₈O₂₀ m/z = 633.8832, gefunden m/z = 633.8838 (Δ = + 1.00 ppm), berechnet für C₁₅₈H₂₀₆F₆N₈O₂₀P m/z = 893.4991, gefunden m/z = 893.4977 (Δ = - 0.61 ppm).

Schmelzpunkt: 235 °C.

[3]-4,4'-[Decan-1,10-diylbis(azaniumdiylmethylene-4,1-phenylenoxymethylene)]-bis{3-methyl-1-[3-(4-{tris[4-(dimethylethyl)phenyl]methyl}phenoxy)propyl]-1H-1,2,3-triazol-3-ium}-rotaxa-bis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxa-docosaphan)tetrakis(hexafluorophosphat)



116

Ansatz: [3]Rotaxan (**115**, 50.0 mg, 17.7 μ mol), Methyljodid (2.0 mL).

Ausbeute: 54.0 mg (17.7 μ mol, 97 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.51 (s, 2 H, H_{Tri}), 7.40 (d, ³J = 8.6 Hz, 4 H, Ar²-H-2,6), 7.21 (d, ³J = 8.7 Hz, 12 H, tBuAr-H-3,5), 7.10-7.04 (m, 26 H, tBuAr-H-2,6, Ar¹-H-2,6, Ar_{Krone}-H-3,4,5,6), 6.90-6.79 (m, 20 H, Ar²-H-3,5, Ar_{Krone}-H-3,4,5,6), 6.70 (d, ³J = 8.7 Hz, 4 H, Ar¹-H-3,5), 5.25 (s, 4 H, Ar²O-CH₂), 4.77 (t, ³J = 7.1 Hz, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 4.54 (br. s, 4 H, Ar²-CH₂), 4.26 (s, 6 H, CH₃Tri), 4.19-4.12 (m, 8 H, CH₂-Krone), 4.11-3.98 (m, 16 H, CH₂-Krone, Ar¹OCH₂), 3.86-3.74 (m, 24 H, CH₂-Krone), 3.60-3.53 (m, 8 H, CH₂-Krone), 3.44-3.36 (m, 8 H, CH₂-Krone), 3.00-2.91 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 2.52-2.43 (m, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 1.39-1.33 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 1.28 (m, 54 H, tBuAr-C(CH₃)₃), 0.95-0.89 (m, 12 H, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 157.5 (s, Ar²-C-1), 156.0 (s, Ar¹-C-1), 148.4 (s, tBuAr-C-4), 147.6 (s, Ar_{Krone}-C-1,2), 144.2 (s, tBuAr-C-1), 140.2 (s, Tri-C-4), 140.0 (s, Ar¹-C-4), 132.5 (d, tBuAr-C-2,6), 131.8 (d, Ar²-C-3,5), 130.8 (d, Ar¹-C-3,5), 129.5 (d, Tri-C-5),

126.3 (s, Ar²-C-4), 124.2 (d, tBuAr-C-3,5), 121.9 (d, Ar_{Krone}-C-4,5), 114.9 (d, Ar²-C-2,6), 113.1 (d, Ar¹-C-2,6), 112.8 (d, Ar_{Krone}-C-3,6), 70.8 (t, CH₂-Krone), 70.3 (t, CH₂-Krone), 68.4 (t, CH₂-Krone), 63.5 (t, Ar¹-OCH₂), 63.2 (s, C(tBuAr)₃Ar₁), 58.2 (t, Ar²-OCH₂), 51.7 (t, Ar²-CH₂, t, Tri-CH₂CH₂), 48.8 (t, NH₂CH₂CH₂), 38.4 (q, CH₃Tri), 34.4 (s, CCH₃), 31.5 (q, C(CH₃)₃), 29.4 (t, Ar¹-OCH₂CH₂), 28.8 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂), 26.6 (t, NH₂CH₂CH₂), 26.3 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂, t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

Es konnten noch Reste des eingesetzten Kronenethers beobachtet werden.

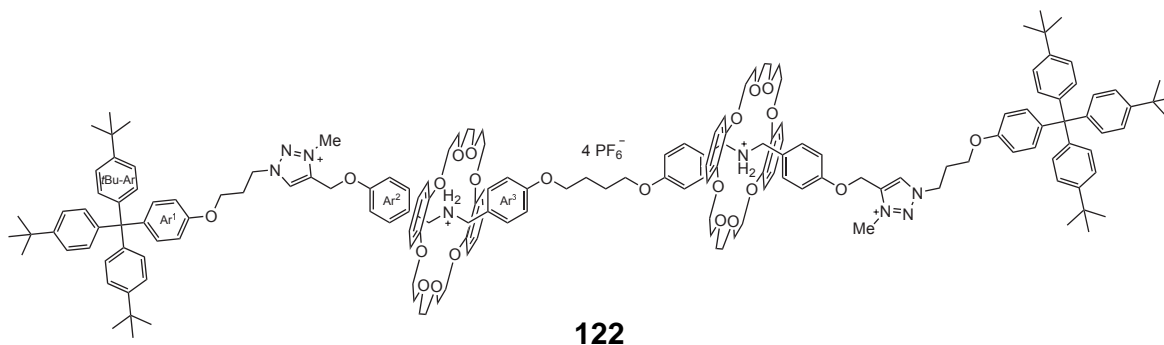
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2950 (w, aliph. CH-Valenz.), 1504, 1455 (m, arom.), 1247, 1106, 1055 (m, CO-Valenz.), 837 (s, 1,4-Disubstitution), 742 (m, 1,2-Disubstitution), 557 (s, PF₆) cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 1427.25 (2) [M - 2PF₆]²⁺, 903.18 (13) [M - 3PF₆]³⁺, 641.14 (31) [M - 4PF₆]⁴⁺, 487.17 (100).

MS (HR-ESI): berechnet für C₁₆₀H₂₁₀N₈O₂₀ m/z = 640.8910, gefunden m/z = 640.8900 (Δ = - 1.52 ppm), berechnet für C₁₆₀H₂₁₀F₆N₈O₂₀P m/z = 902.8429, gefunden m/z = 902.8410 (Δ = - 2.10 ppm), berechnet für C₁₆₀H₂₁₀F₁₂N₈O₂₀P₂ m/z = 1426.7467, gefunden m/z = 1426.7446 (Δ = - 1.47 ppm).

Schmelzpunkt: 204 °C.

[3]-4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy-4,1-phenylenmethylenazaniumdiylmethylene-4,1-phenyleneoxymethylene)]-bis{3-methyl-1-[3-(4-{tris[4-(dimethylethyl)phenyl]methyl}phenoxy)propyl]-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium}-rotaxabis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxidocosa)phat)tetrakis(hexafluorosphat)



Ansatz: [3]Rotaxan (**115**, 33.0 mg, 11.2 μ mol), Methyljodid (2.0 mL).

Ausbeute: 36.0 mg (11.0 μ mol, 98 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.49 (br. s, 2 H, H_{Tri}), 7.48-7.39 (m, 4 H, Ar²-H-2,6), 7.24-7.16 (m, 16 H, tBuAr-H-3,5, Ar³-H-2,6), 7.19-7.04 (m, 24 H, tBuAr-H-2,6, Ar¹-H-2,6, Ar_{Krone}-H-3,4,5,6), 6.98-6.74 (m, 28 H, Ar²-H-3,5, Ar³-H-3,5, Ar_{Krone}-H-3,4,5,6), 6.71-6.68 (m, 4 H, Ar¹-H-3,5), 5.21 (s, 4 H, Ar²O-CH₂), 4.75 (t, ³J = 7.0 Hz, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 4.49-4.47 (m, 8 H, Ar²-CH₂, Ar³-CH₂), 4.23 (s, 6 H, CH₃Tri), 4.11-3.96 (m, 24 H, CH₂-Krone, Ar¹-OCH₂, Ar³-OCH₂), 3.84-3.54 (m, 32 H, CH₂-Krone), 3.45-3.38 (m, 16 H, CH₂-Krone), 2.38-2.34

(m, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 1.96-1.92 (m, 4 H, Ar³-OCH₂CH₂), 1.29 (s, 54 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 159.5 (s, Ar³-C-1), 157.4 (s, Ar²-C-1), 156.0 (s, Ar¹-C-1), 148.4 (s, *t*BuAr-C-4), 147.6 (s, Ar_{Krone}-C-1,2), 144.2 (s, *t*BuAr-C-1), 140.04 (s, Tri-C-4) 140.03 (s, Ar¹-C-4), 132.3 (d, *t*BuAr-C-2,6), 131.7 (d, Ar²-C-3,5), 131.1 (d, Ar³-C-3,5), 130.8 (d, Ar¹-C-3,5), 129.5 (d, Tri-C-5), 125.5 (s, Ar²-C-4), 124.2 (d, *t*BuAr-C-3,5), 123.5 (s, Ar³-C-4), 121.8 (d, Ar_{Krone}-C-4,5), 114.8 (d, Ar²-C-2,6), 114.5 (d, Ar³-C-2,6), 113.1 (d, Ar¹-C-2,6), 112.8 (d, Ar_{Krone}-C-3,6), 70.8 (t, CH₂-Krone), 70.3 (t, CH₂-Krone), 68.3 (t, CH₂-Krone), 67.1 (t, Ar³-OCH₂), 63.5 (t, Ar¹-OCH₂), 63.2 (s, C(*t*BuAr)₃Ar₁), 58.1 (t, Ar²-OCH₂), 51.9 (t, Ar²-CH₂), 51.7 (t, Ar³-CH₂), 51.5 (t, Tri-CH₂CH₂), 38.4 (q, CH₃Tri), 34.4 (s, CCH₃), 31.5 (q, C(CH₃)₃), 29.0 (t, Ar¹-OCH₂CH₂), 25.4 (t, Ar³-OCH₂CH₂) ppm.

Es konnten noch Reste des eingesetzten Kronenethers beobachtet werden.

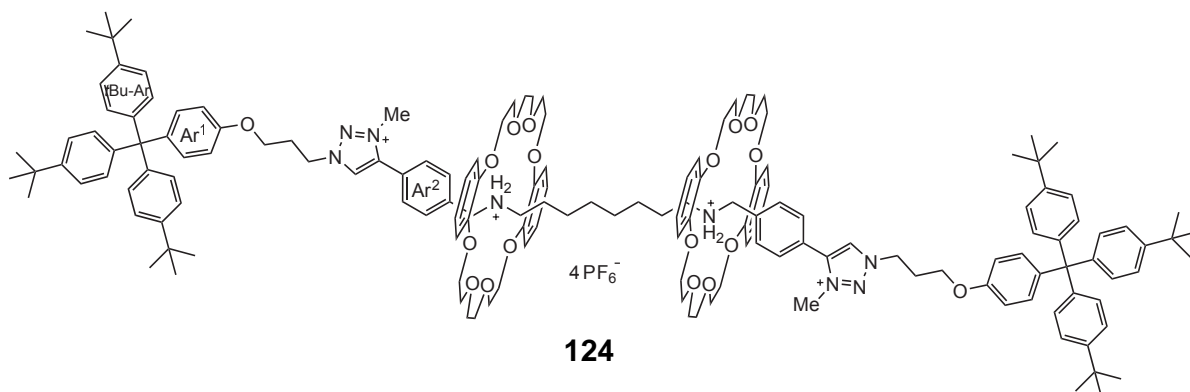
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2952 (w, aliph. CH-Valenz.), 1506, 1453 (m, arom.), 1246, 1102, 1053 (m, CO-Valenz.), 837 (s, 1,4-Disubstitution), 742 (m, 1,2-Disubstitution), 557 (s, PF₆) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 1490.74 (5) [M -2PF₆]²⁺, 945.84 (54) [M -3PF₆]³⁺, 673.14 (60) [M -4PF₆]⁴⁺, 471.20 (100) [DB24C8 +Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₁₆₈H₂₁₀N₈O₂₀ *m/z* = 672.8885, gefunden *m/z* = 640.8900 (Δ = - 1.4 ppm), berechnet für C₁₆₀H₂₁₀F₆N₈O₂₀P *m/z* = 945.5060, gefunden *m/z* = 945.5042 (Δ = - 1.89 ppm), berechnet für C₁₆₀H₂₁₀F₁₂N₈O₂₀P₂ *m/z* = 1490.7413, gefunden *m/z* = 1490.7394 (Δ = - 1.31 ppm).

Schmelzpunkt: 140 °C.

[3]-4,4'-[Octan-1,8-diylbis(azaniumdiylmethylen-4,1-phenylen)]-bis{3-methyl-1-[3-(4-{tris[4-(dimethylethyl)phenyl]methyl}phenoxy)propyl]-1*H*-1,2,3-triazol-3-ium]-rotaxabis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaocadocosaphan)tetrakis(hexafluorophosphat)



Ansatz: [3]Rotaxan (**123**, 100 mg, 36.5 μmol), Methyljodid (4.0 mL).

Ausbeute: 102 mg (33.4 μmol, 91 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.34 (s, 2 H, H_{Tri}), 7.53 (d, ³J = 8.0 Hz, 4 H, Ar²-H-2,6), 7.38-7.27 (m, 4 H, Ar²-H-3,5), 7.24-7.14 (m, 12 H, *t*BuAr-H-3,5), 7.11-6.98 (m, 18 H, *t*BuAr-H-

2,6, Ar¹-H-2,6), 6.92-6.79 (m, 4 H, Ar¹-H-3,5), 6.77-6.68 (m, 18 H, Ar_{Krone}-H-3,4,5,6), 4.86-4.61 (m, 8 H, Ar²-CH₂, Tri-CH₂CH₂), 4.13-3.93 (m, 24 H, CH₂-Krone, Ar¹OCH₂, CH₃Tri), 3.92-3.71 (m, 16 H, CH₂-Krone), 3.70-3.41 (m, 16 H, CH₂-Krone), 3.10-2.99 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 2.56-2.47 (m, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 1.54-1.42 (m, 4 H, NH₂CH₂CH₂), 1.28 (m, 54 H, *t*BuAr-C(CH₃)₃), 1.11-0.96 (m, 8 H, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 156.3 (s, Ar¹-C-1), 148.4 (s, *t*BuAr-C-4), 147.3 (s, Ar_{Krone}-C-1,2), 144.2 (s, *t*BuAr-C-1), 143.0 (s, Ar²-C-1), 140.0 (s, Tri-C-4, s, Ar¹-C-4), 132.5 (d, *t*BuAr-C-2,6), 130.9 (d, Ar²-C-2,6), 130.8 (d, Ar¹-C-3,5), 130.6 (s, Ar²-C-4), 129.2 (d, Ar²-C-3,5), 128.5 (d, Tri-C-5), 124.2 (d, *t*BuAr-C-3,5), 121.7 (d, Ar_{Krone}-C-4,5), 113.1 (d, Ar¹-C-2,6), 112.5 (d, Ar_{Krone}-C-3,6), 70.8 (t, CH₂-Krone), 70.3 (t, CH₂-Krone), 68.0 (t, CH₂-Krone), 63.7 (s, C(*t*BuAr)₃Ar₁), 63.6 (t, Ar¹-OCH₂), 51.5 (t, Tri-CH₂CH₂), 51.3 (t, Ar²-CH₂), 49.1 (t, NH₂CH₂CH₂), 38.7 (q, CH₃Tri), 34.4 (s, CCH₃), 31.5 (q, C(CH₃)₃), 29.0 (t, Ar¹-OCH₂CH₂), 28.7 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 26.7 (t, NH₂CH₂CH₂CH₂) 26.3 (t, NH₂CH₂CH₂) ppm.

Es konnten noch Reste des eingesetzten Kronenethers beobachtet werden.

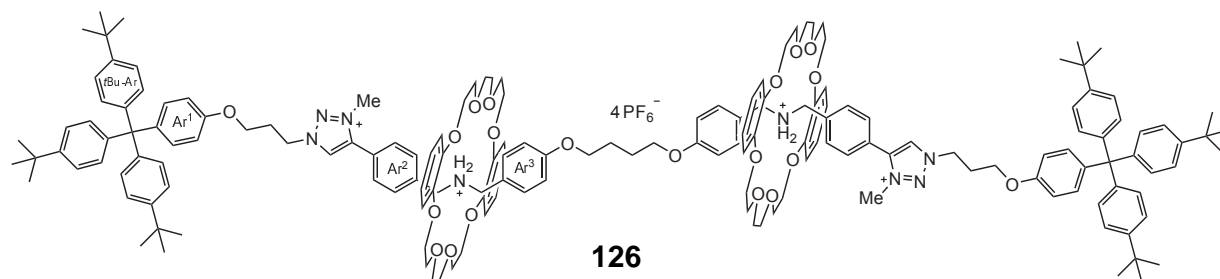
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w, aliph. CH-Valenz.), 2867 (w, NH₂⁺-Valenz.), 1503, 1456 (m, arom.), 1249, 1208, 1105, 1054 (m, CO-Valenz.), 832 (s, 1,4-Disubstitution), 742 (m, 1,2-Disubstitution), 554 (s, PF₆) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 1383.22 (10) [M -2PF₆]²⁺, 873.83 (23) [M -3PF₆]³⁺, 619.13 (12) [M -4PF₆]⁴⁺, 471.20 (100) [DB24C8 +Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₁₅₆H₂₀₂F₁₂N₈O₁₈P₂ *m/z* = 1382.7205, gefunden *m/z* = 1382.7199 (Δ = - 0.43 ppm).

Schmelzpunkt: 173 °C.

[3]-4,4'-[Butan-1,4-diylbis(oxy-4,1-phenylenmethylenazaniumdiylmethylene-4,1-phenylen)]-bis[3-methyl-1-(3-{4-[tris(4-dimethylethylphenyl)methyl]phenoxy}propyl)-1H-1,2,3-triazol-3-ium]-rotaxa-bis(1,12-[1,2]dibenzena-2,5,8,11,13,16,19,22-octaoxadocosaphan)tetrakis(hexafluorophosphat)



Ansatz: [3]Rotaxan (**125**, 107 mg, 37.0 μmol), Methyljodid (3.0 mL).

Ausbeute: 114 mg (35.5 μmol, 96 %).

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (s, 2 H, H_{Tri}), 7.42 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H, Ar²-H-2,6), 7.30 (d, ³J = 8.2 Hz, 4 H, Ar²-H-3,5), 7.27-7.25 (m, 4 H, Ar³-H-2,6), 7.23-7.16 (m,

12 H, *t*BuAr-*H*-3,5), 7.10-6.98 (m, 16 H, *t*BuAr-*H*-2,6, Ar¹-*H*-2,6), 6.91-6.81 (m, 8 H, Ar³-*H*-3,5, Ar_{Krone}-*H*-3,4,5,6), 6.78-6.70 (m, 12 H, Ar¹-*H*-3,5, Ar_{Krone}-*H*-3,4,5,6), 6.70-6.63 (m, 8 H, Ar_{Krone}-*H*-3,4,5,6), 4.84-4.72 (m, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 4.47-4.36 (m, 4 H, Ar²-CH₂), 4.27-4.19 (m, 4 H, Ar³-CH₂), 4.13-3.98 (m, 24 H, CH₃Tri, Ar¹-OCH₂, Ar³-OCH₂, CH₂-Krone), 3.99-3.86 (m, 8 H, CH₂-Krone), 3.83-3.42 (m, 48 H, CH₂-Krone), 2.56-2.46 (m, 4 H, Tri-CH₂CH₂), 1.96 (t, ³*J* = 5.4 Hz, 4 H, Ar³-OCH₂CH₂), 1.28 (s, 54 H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 159.9 (s, Ar³-C-1), 156.3 (s, Ar¹-C-1), 148.4 (s, *t*BuAr-C-4), 147.2 (s, Ar_{Krone}-C-1,2), 144.2 (s, *t*BuAr-C-1), 142.9 (s, Tri-C-4), 140.2 (s, Ar¹-C-4), 135.7 (s, Ar²-C-4), 132.5 (d, *t*BuAr-C-2,6), 130.8 (d, Ar³-C-3,5), 130.7 (d, Ar¹-C-3,5), 130.6 (d, Ar²-C-2,6), 129.3 (d, Ar²-C-3,5), 128.5 (d, Tri-C-5), 124.2 (d, *t*BuAr-C-3,5), 123.3 (s, Ar³-C-4), 122.0 (s, Ar²-C-1), 121.7 (d, Ar_{Krone}-C-4,5), 115.0 (d, Ar³-C-2,6), 113.1 (d, Ar¹-C-2,6), 112.5 (d, Ar_{Krone}-C-3,6), 70.7 (t, CH₂-Krone), 70.3 (t, CH₂-Krone), 68.8 (t, CH₂-Krone), 67.9 (t, Ar³-OCH₂), 63.7 (t, Ar¹-OCH₂), 63.2 (s, C(*t*BuAr)₃Ar₁), 52.3 (t, Ar²-CH₂, t, Ar³-CH₂), 51.4 (t, Tri-CH₂CH₂), 38.4 (q, CH₃Tri), 34.4 (s, CCH₃), 31.5 (q, CH₃), 29.2 (t, Ar¹-OCH₂CH₂), 25.6 (t, Ar³-OCH₂CH₂) ppm.

Es konnten noch Reste des eingesetzten Kronenethers beobachtet werden.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (w, aliph. CH-Valenz.), 1503, 1453 (m, arom.), 1248, 1121, 1104, 1053 (m, CO-Valenz.), 832 (s, 1,4-Disubstitution), 744 (m, 1,2-Disubstitution), 556 (s, PF₆) cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 1461.23 (20) [M - 2PF₆]²⁺, 925.83 (1) [M - 3PF₆]³⁺, 657.88 (1) [M - 4PF₆]⁴⁺, 471.20 (100) [DB24C8 + Na]⁺.

MS (HR-ESI): berechnet für C₁₆₆H₂₀₆F₁₂N₈O₂₀P₂ *m/z* = 1460.7319, gefunden *m/z* = 1460.7300 (Δ = - 1.31 ppm).

Schmelzpunkt: 155 °C.

13.6.3 Allgemeine Synthesevorschrift für die Deprotonierung und Protonierung der Ammonium-Einheit der [3]Rotaxane

Das Rotaxan wurde in Chloroform (5 mL) gelöst, mit 1 N Natriumhydroxid-Lösung (5 mL) versetzt und mehrfach kräftig geschüttelt. Die Phasen wurden anschließend separiert und die org. Phase über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Blass-gelbe Feststoffe wurden erhalten.

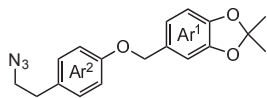
Der Rückstand wurde erneut in Chloroform (5 mL) gelöst und mit einer 0.2 N Lösung von Trifluoressigsäure in Chloroform (3 mL) versetzt. Die Lösung wurde mehrfach kräftig geschüttelt und anschließend mit einer ges. wässr. Ammoniumhexafluorophosphat-Lösung (3 mL) versetzt. Die Mischung wurde erneut mehrfach kräftig geschüttelt und anschließend wurden die Phasen voneinander getrennt. Die org. Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Blass-gelbe Feststoff wurden erhalten. Die Einwaagen und Auswaagen sind in folgender Tabelle gezeigt.

Rotaxan	Einwaage	nach Deprotonierung	nach Protonierung
114	15 mg	11 mg	13 mg
116	20 mg	13 mg	15 mg
118	17 mg	12 mg	10 mg
120	21 mg	10 mg	8 mg
122	18 mg	8 mg	6 mg
124	18 mg	14 mg	16 mg
126	18 mg	12 mg	14 mg

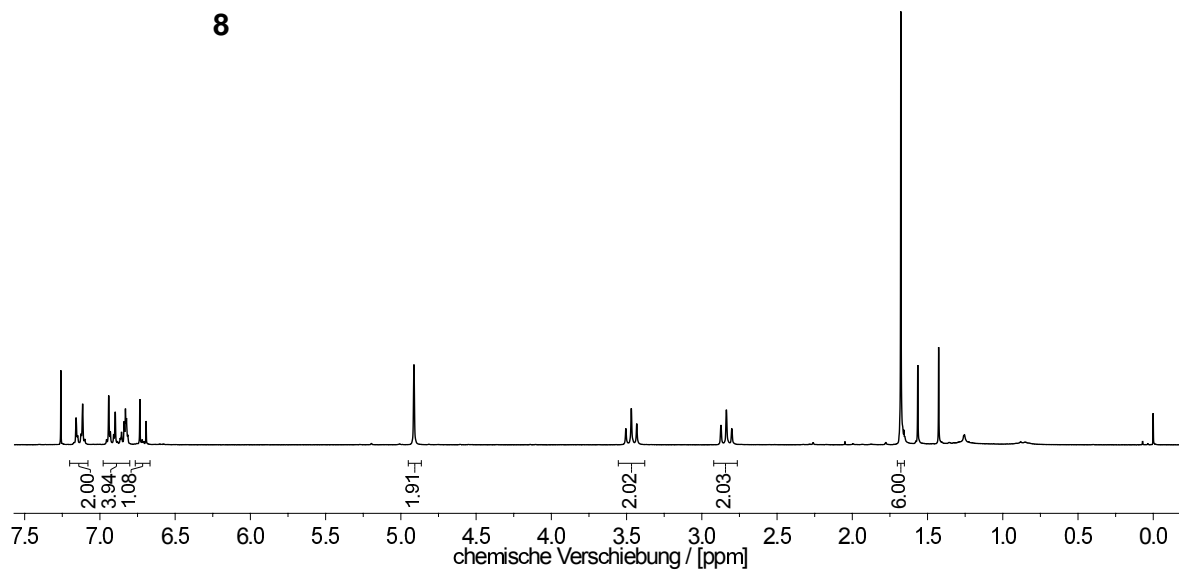
14 Spektren

Im folgenden werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bzw. die HSQC- und HMBC-Spektren, welche laut Literatur nicht bekannt sind, gezeigt. Dazu sind die Anzahl der Protonen (Integrale) im ^1H -NMR-Spektrum gezeigt.

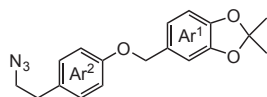
170310-34-L203Duden
 Praktikant/Mitarbeiter Duden, Substanz TD-P-81, Menge 5 mg / CDCl3
 i1H64-noplot CDCl3 (D:\uen) nmsu 34



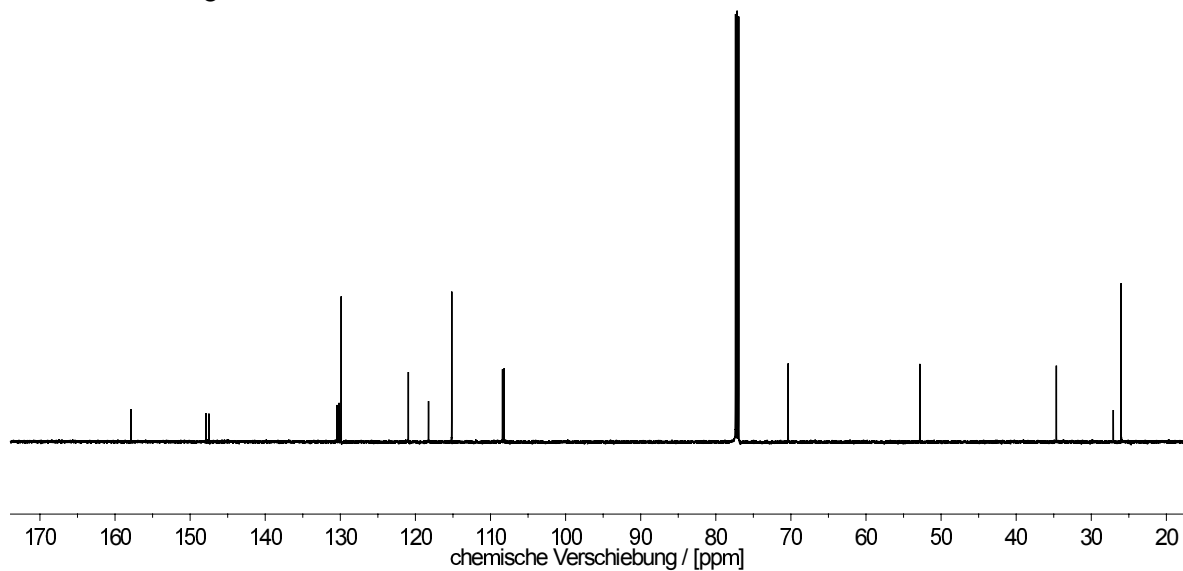
8



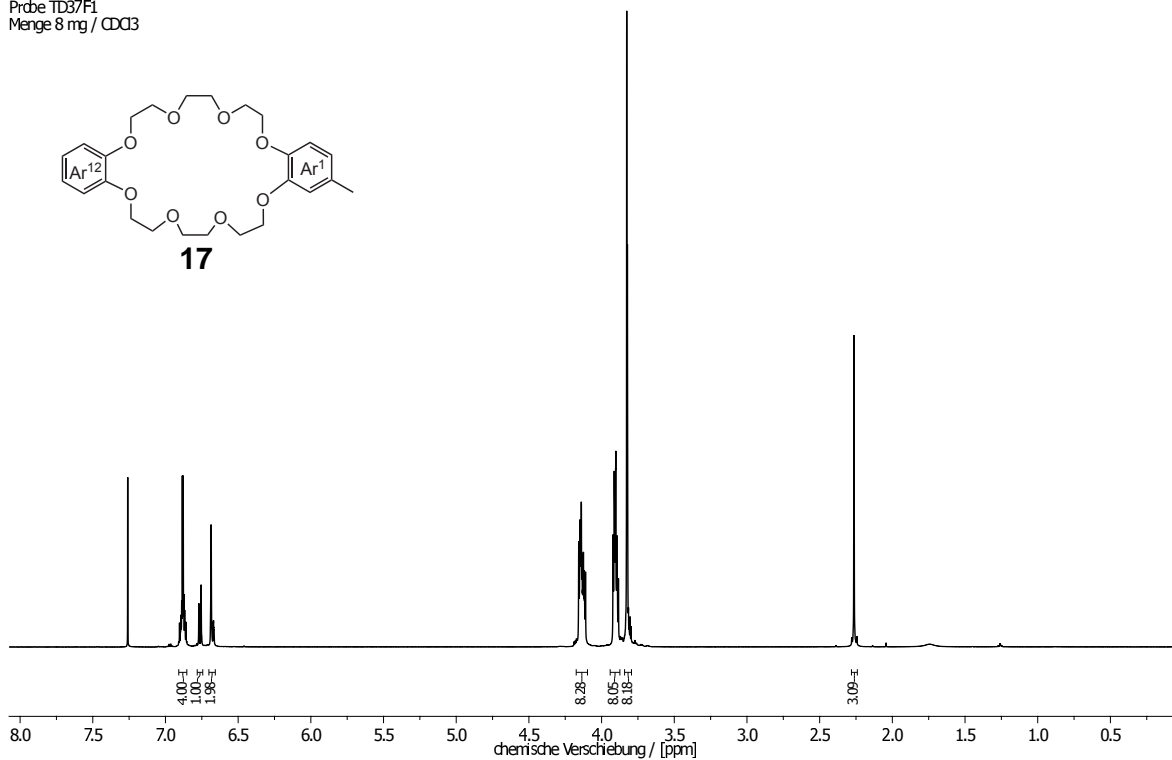
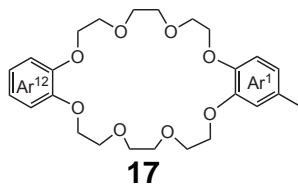
L603Dude_6993
 6993, Duden, TD - P - 81, 5.0 mg/CDCl3
 300K



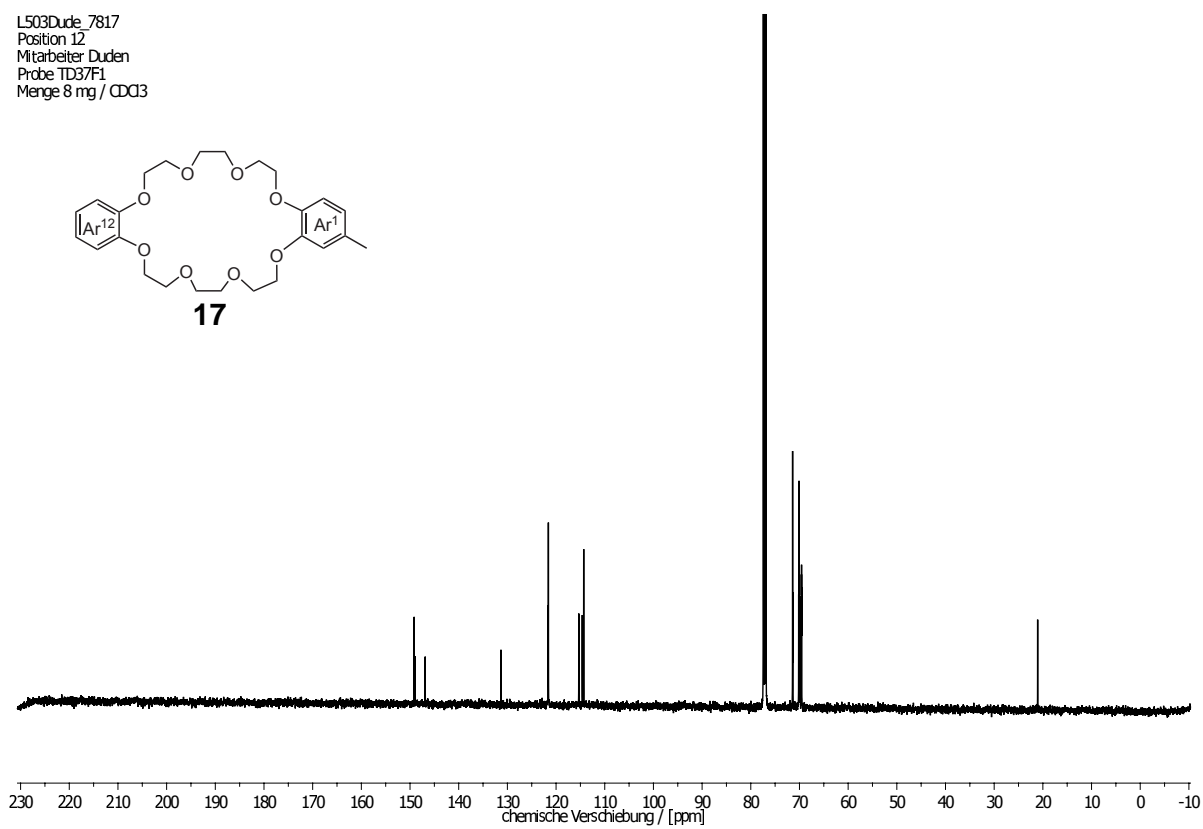
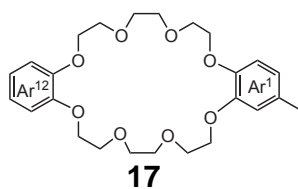
8



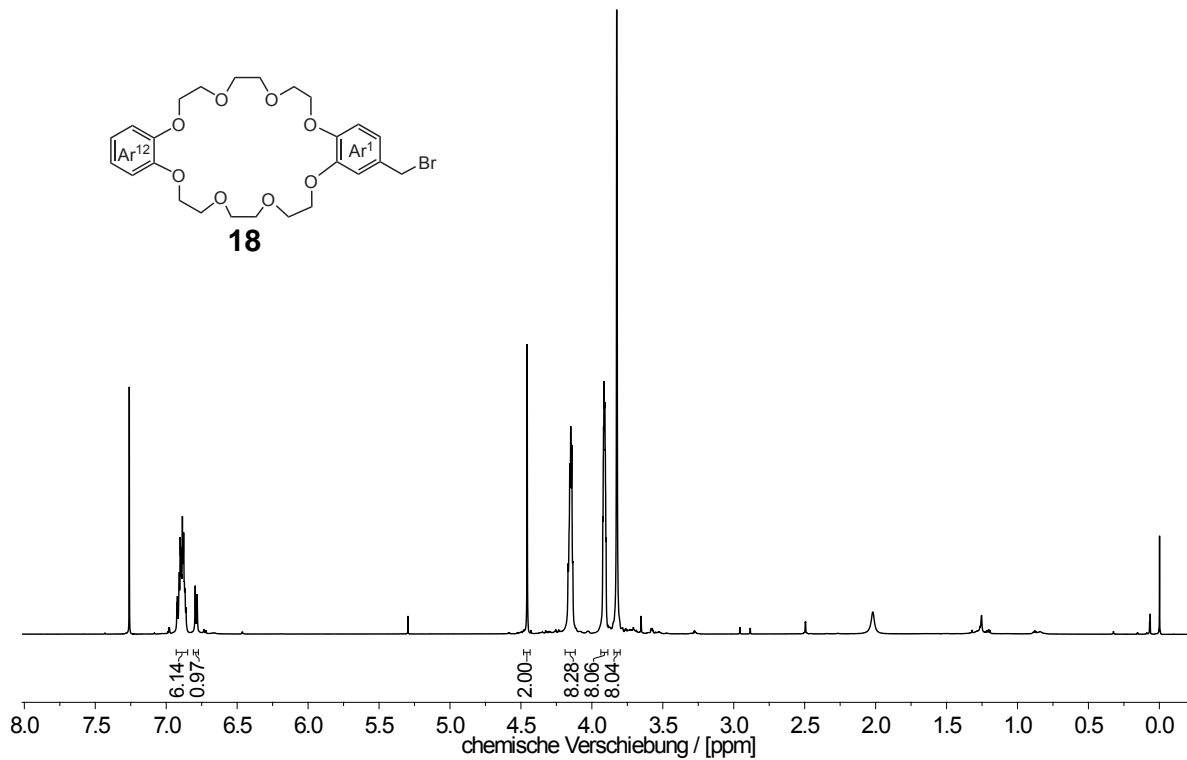
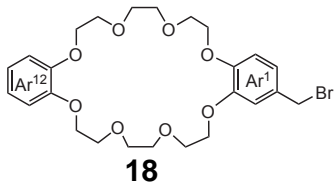
L503Dude_7817
Position 12
Mitarbeiter Duden
Probe TD37F1
Menge 8 mg / CDCl₃



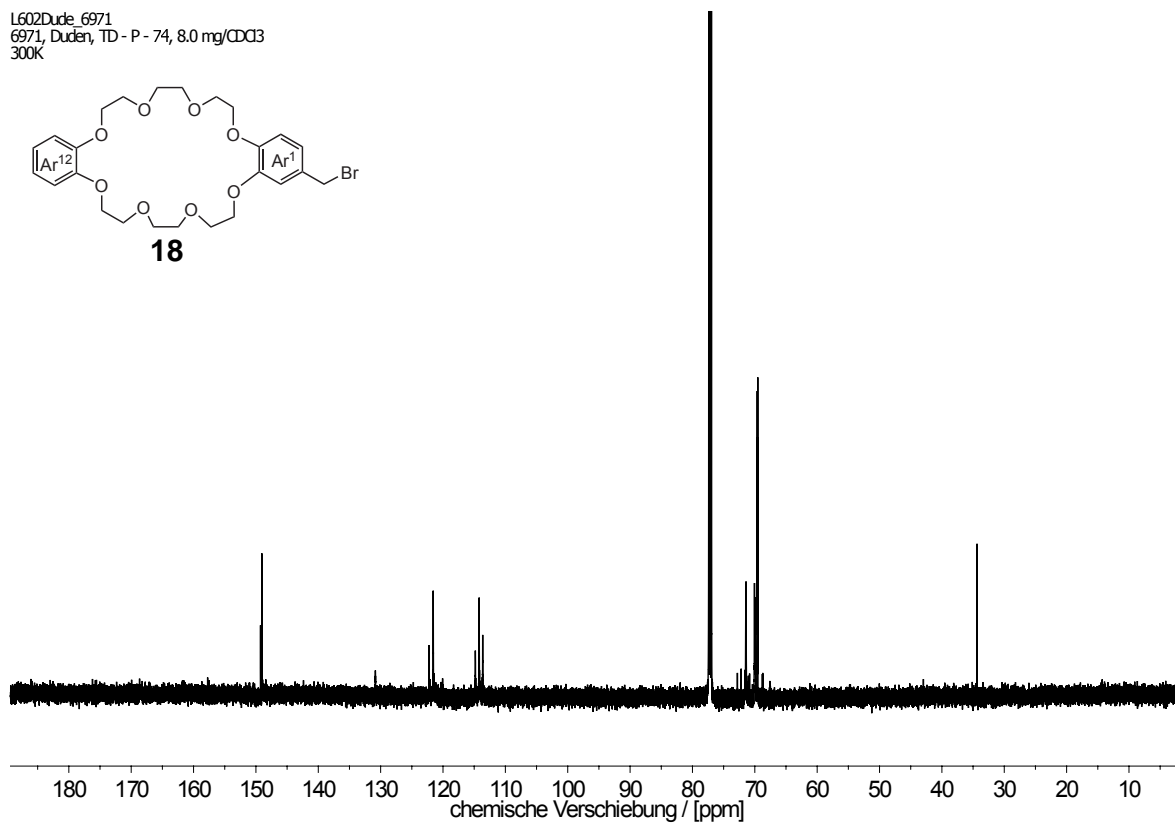
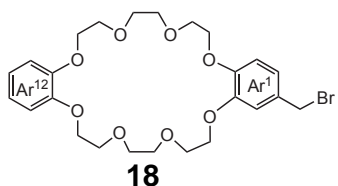
L503Dude_7817
Position 12
Mitarbeiter Duden
Probe TD37F1
Menge 8 mg / CDCl₃



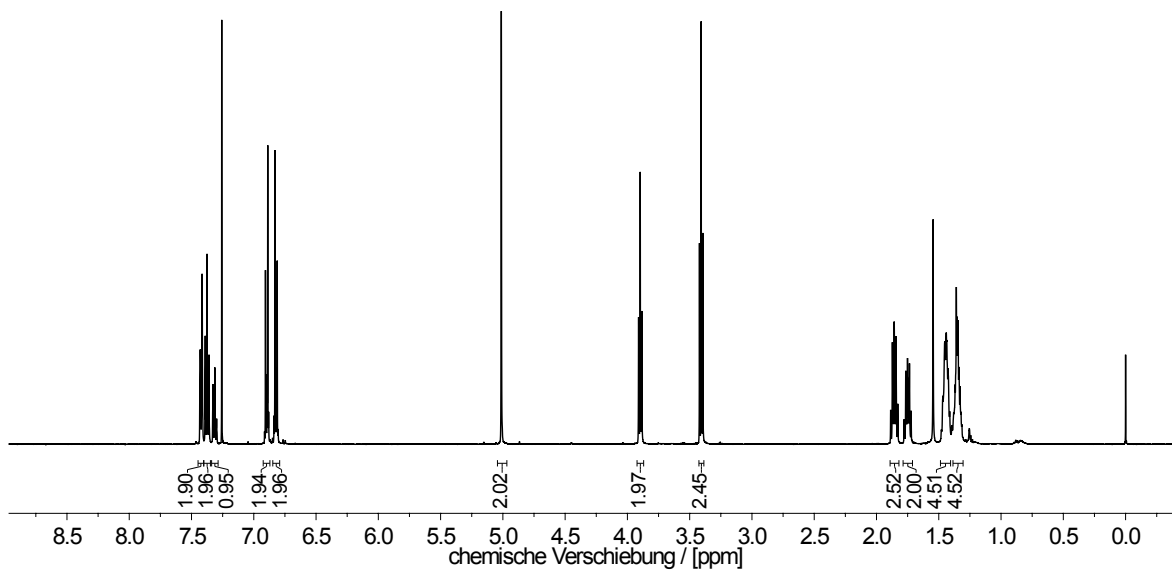
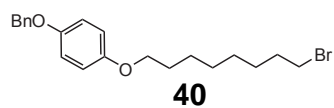
L602Dude_6971
6971, Duden, TD - P - 74, 8.0 mg/CDCl3
300K



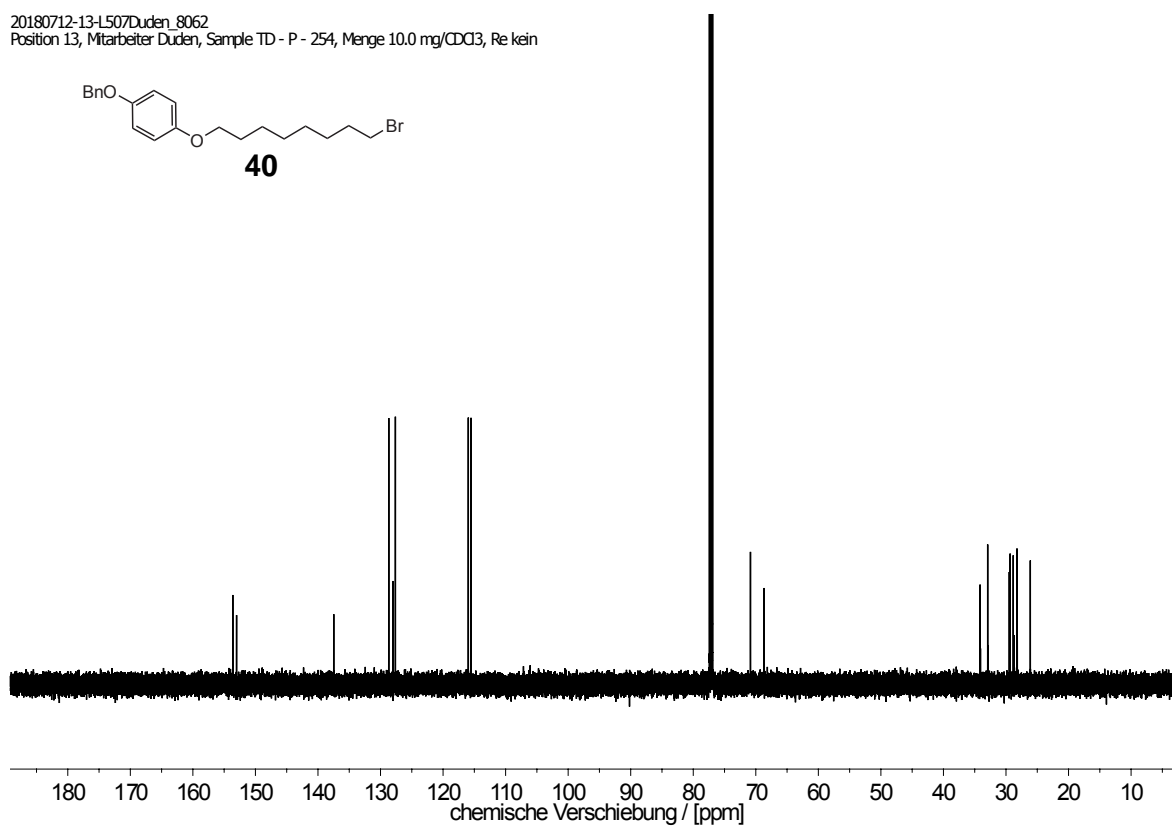
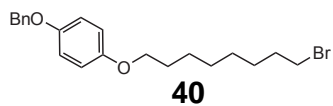
L602Dude_6971
6971, Duden, TD - P - 74, 8.0 mg/CDCl3
300K



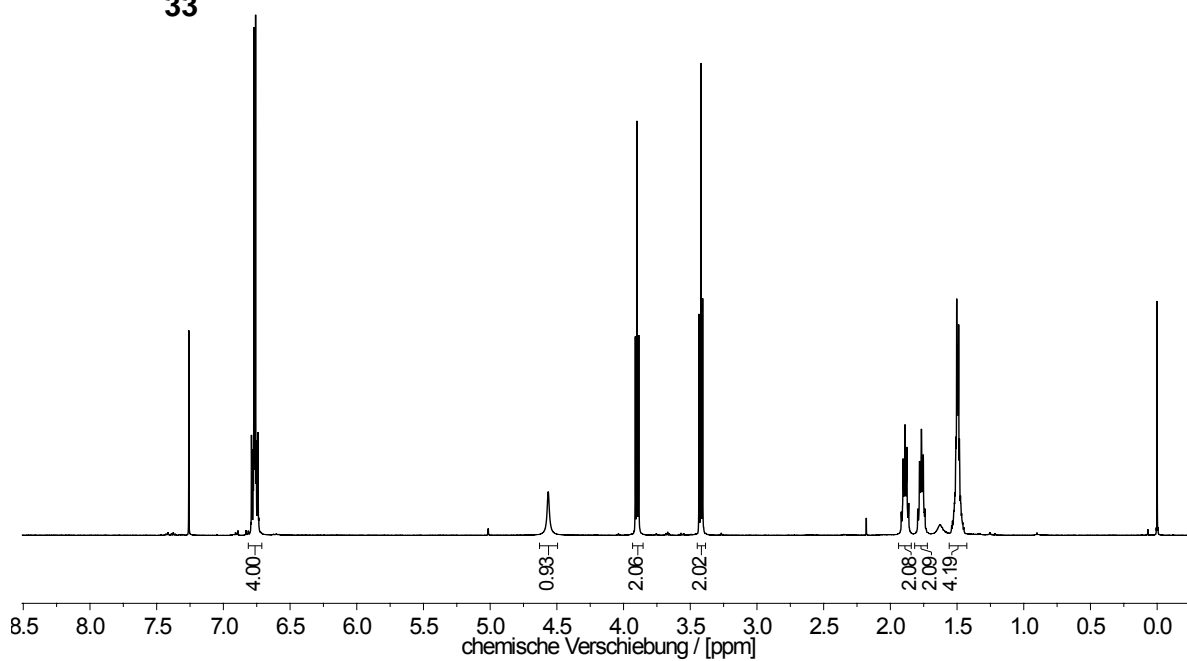
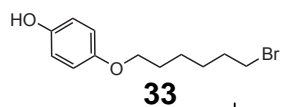
20180712-13-L507Duden_8062
Position 13, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 254, Menge 10.0 mg/CDCl₃, Re kein



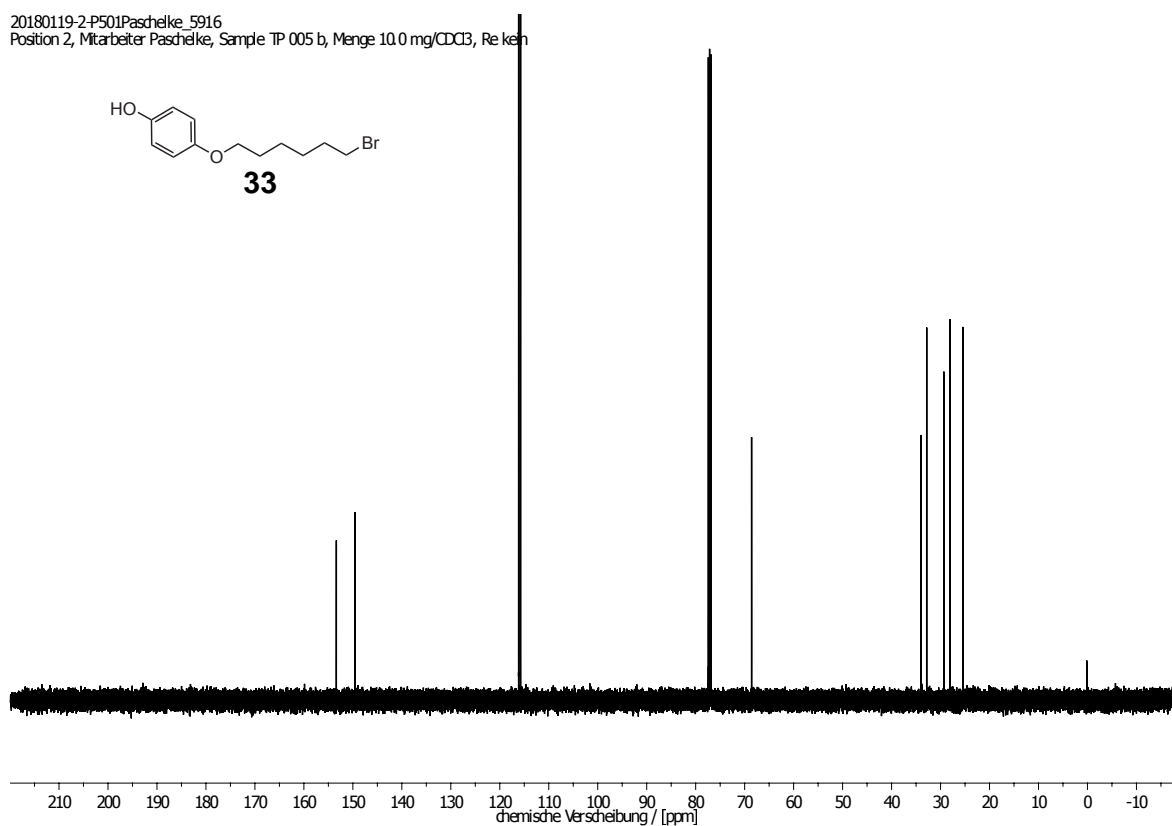
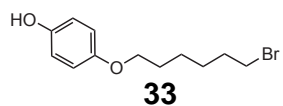
20180712-13-L507Duden_8062
Position 13, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 254, Menge 10.0 mg/CDCl₃, Re kein



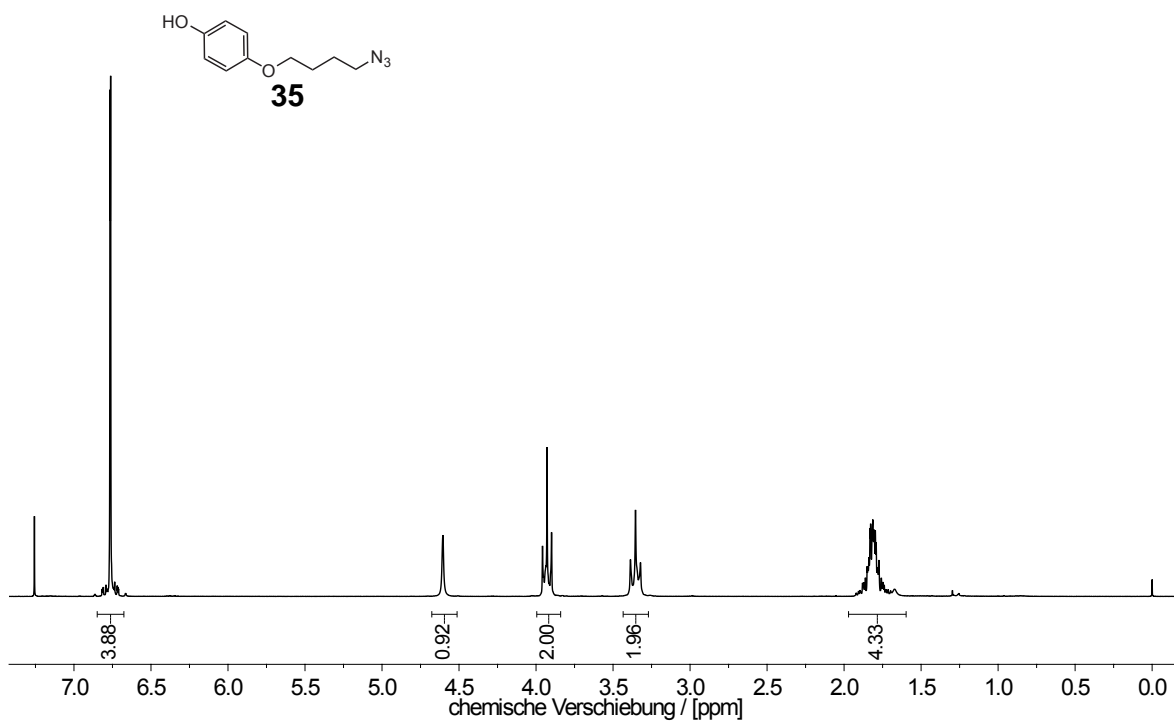
20180119-2-P501Paschelke_5916
 Position 2, Mitarbeiter Paschelke, Sample TP 005 b, Menge 10.0 mg/CDCl₃, Re kein



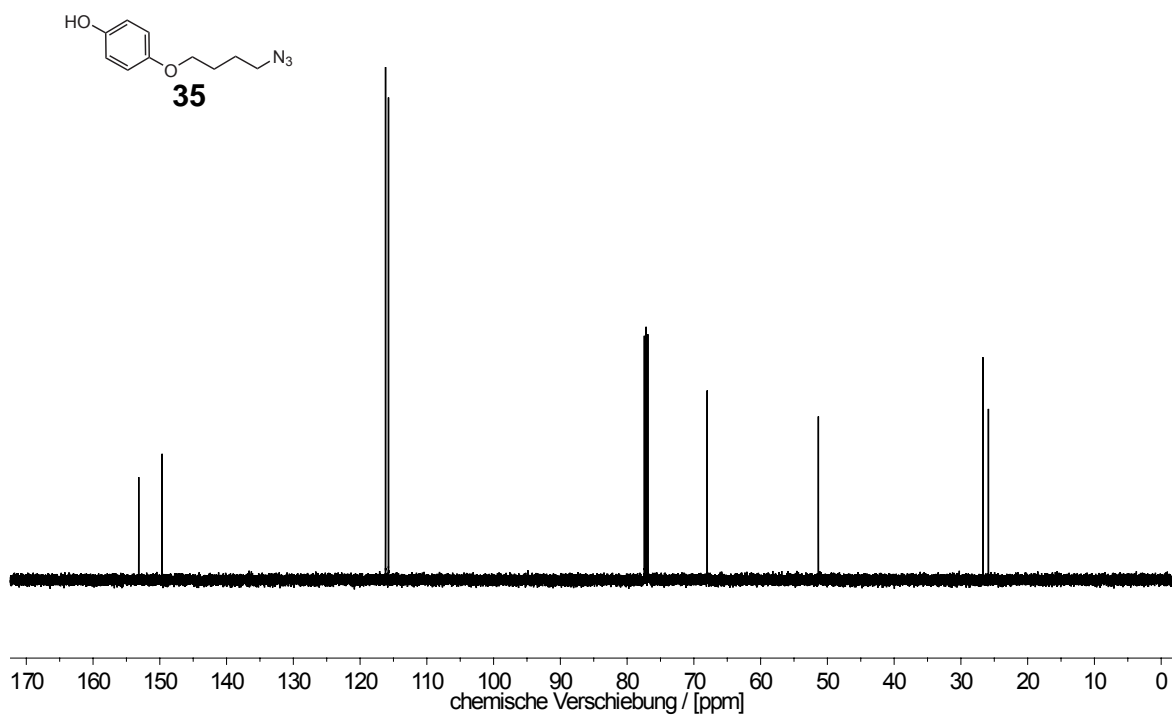
20180119-2-P501Paschelke_5916
 Position 2, Mitarbeiter Paschelke, Sample TP 005 b, Menge 10.0 mg/CDCl₃, Re kein



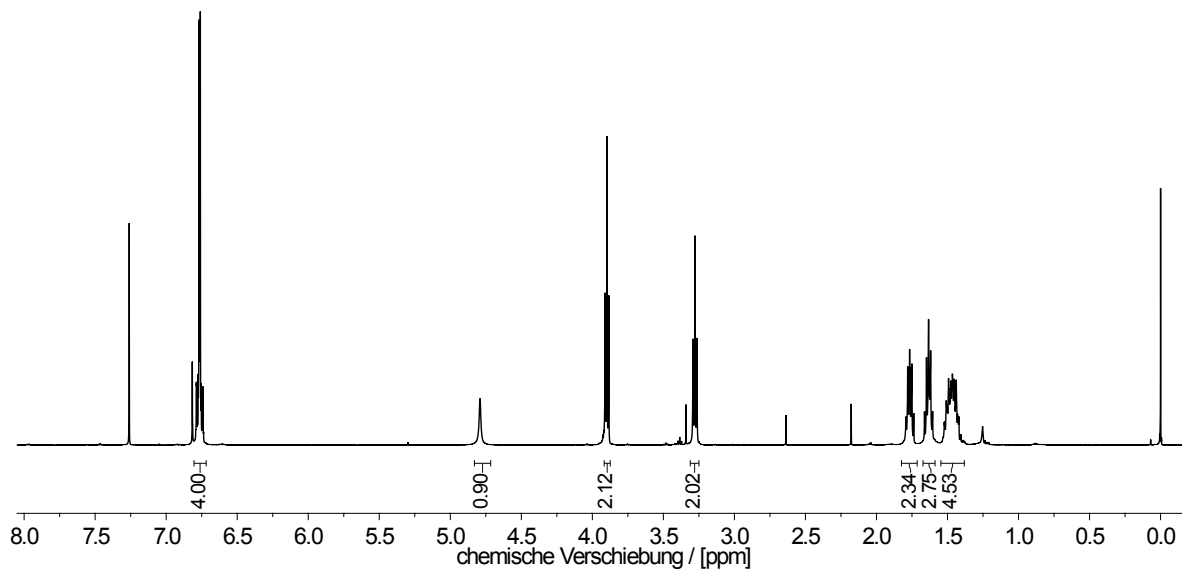
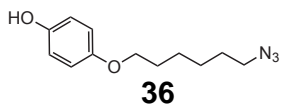
180717-1-L207Duden
Praktikant/Mitarbeiter Duden, Substanz TD-P-258, Menge 11 mg / CDCl₃
i1H64-noplot CDCl₃ (D:\uen\18(07); nmrsu 1



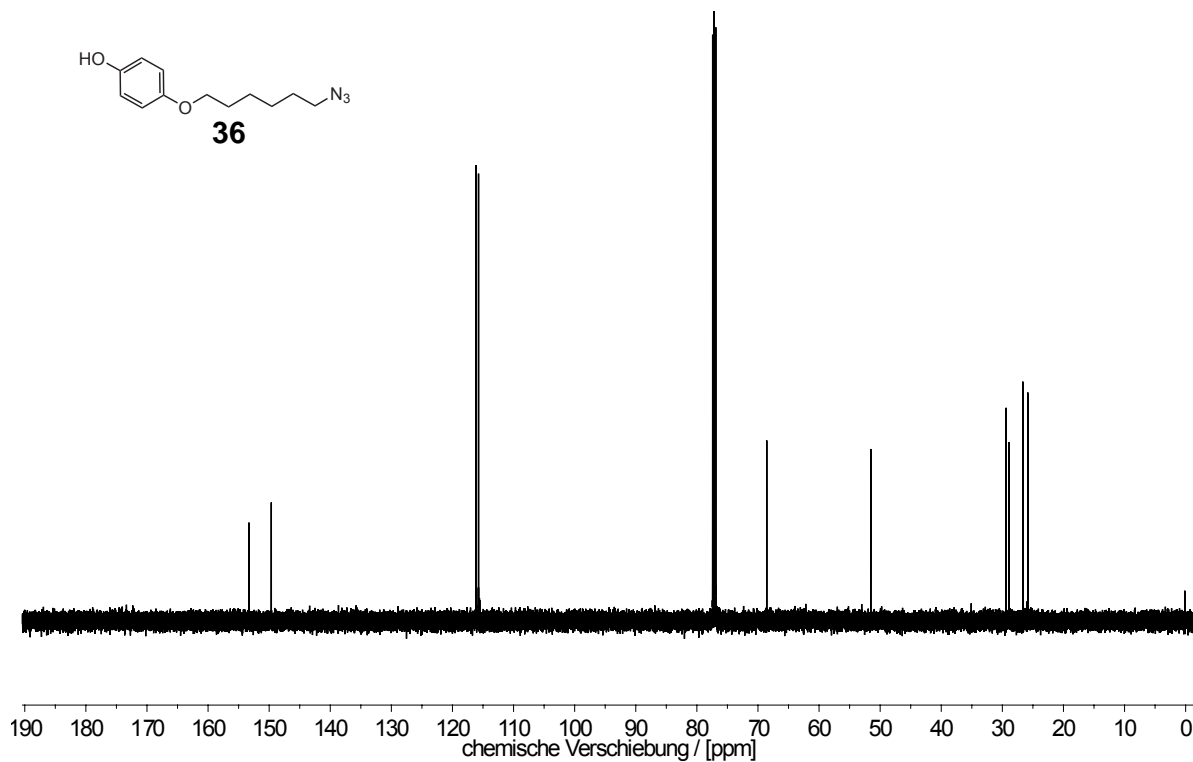
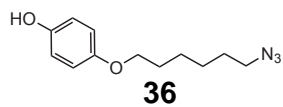
20180718-17-L507Duden_8120
Position 17, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 258, Menge 11.0 mg/CDCl₃, Re kein



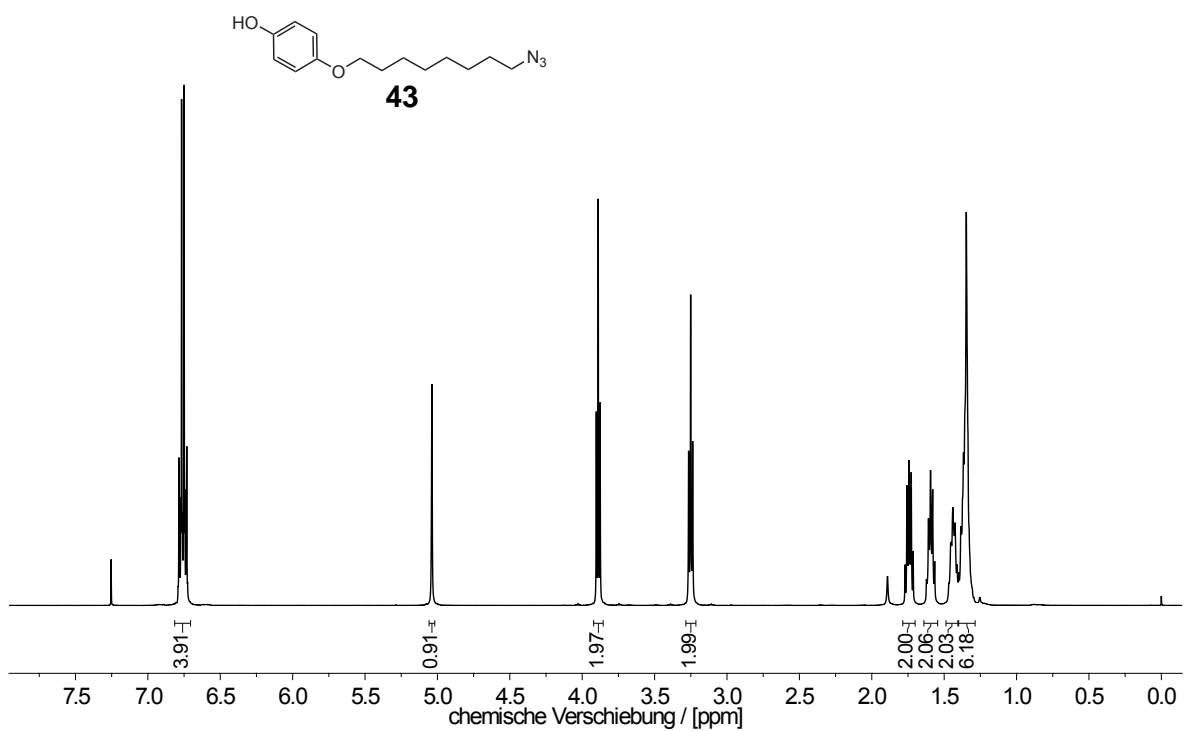
20180119-3-P501Paschelke_5917
 Position 3, Mitarbeiter Paschelke, Sample TP 005 a, Menge 6.0 mg/CDCl₃, Re kein



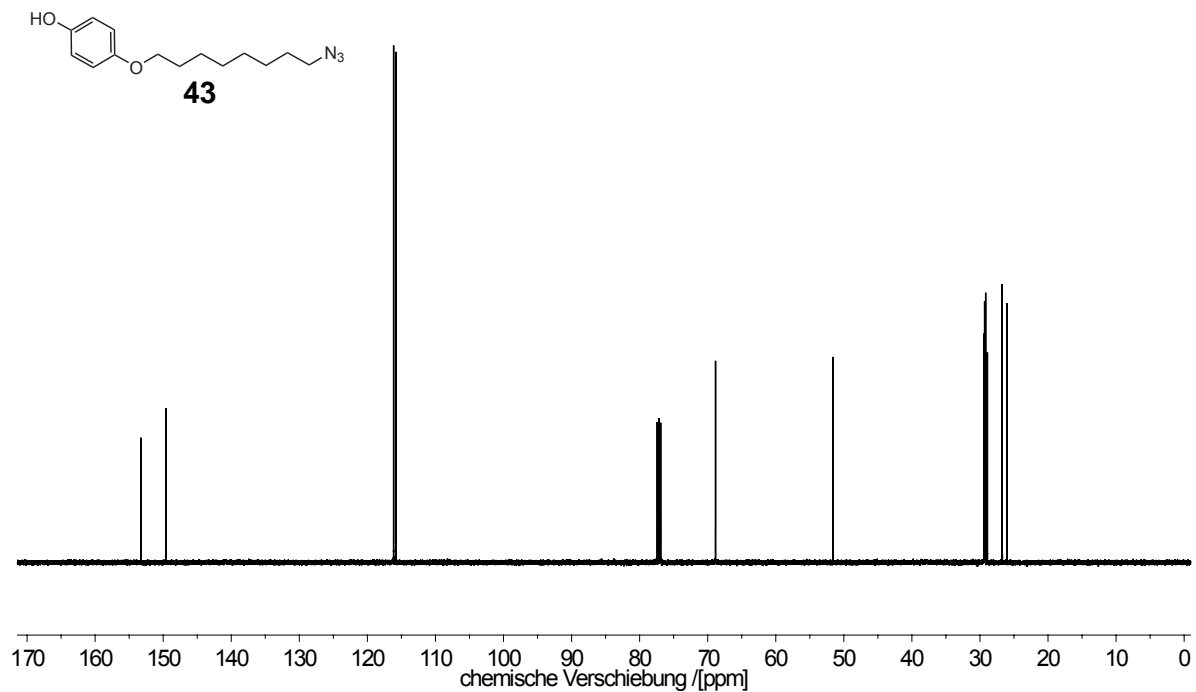
20180119-3-P501Paschelke_5917
 Position 3, Mitarbeiter Paschelke, Sample TP 005 a, Menge 6.0 mg/CDCl₃, Re kein



20180815-28-L508Duden_8465
Position 28, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 270 F 1, Menge 12.0 mg/CDCl₃, Re kein

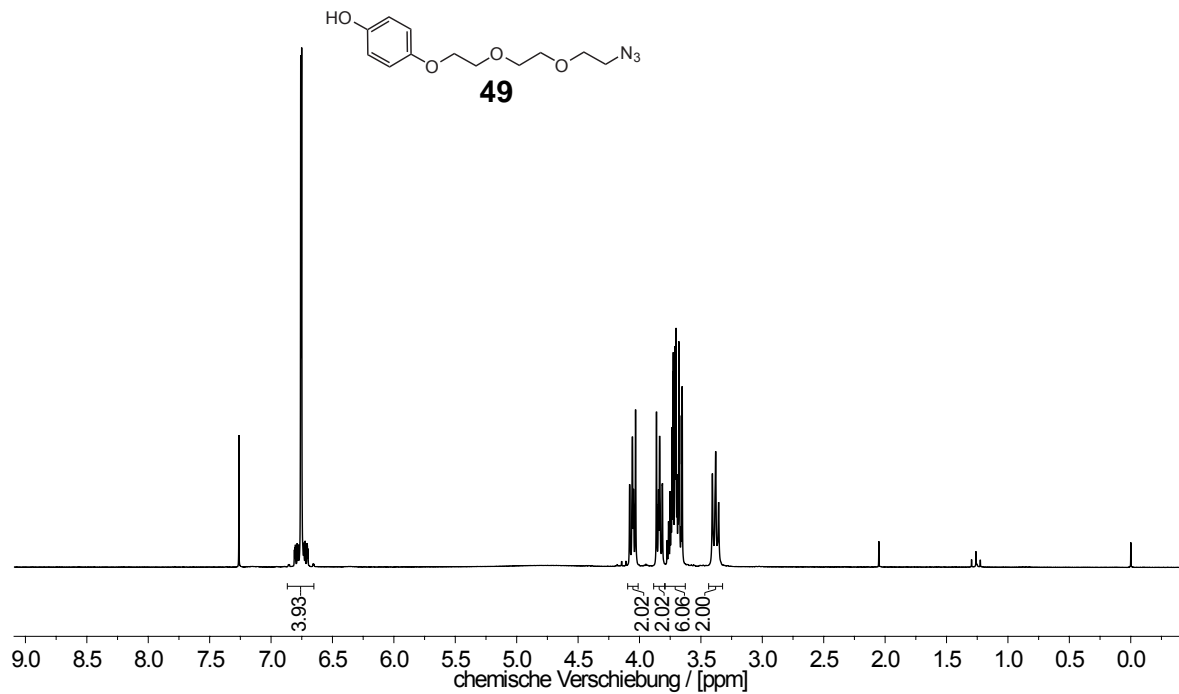


20180815-28-L508Duden_8465
Position 28, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 270 F 1, Menge 12.0 mg/CDCl₃, Re kein

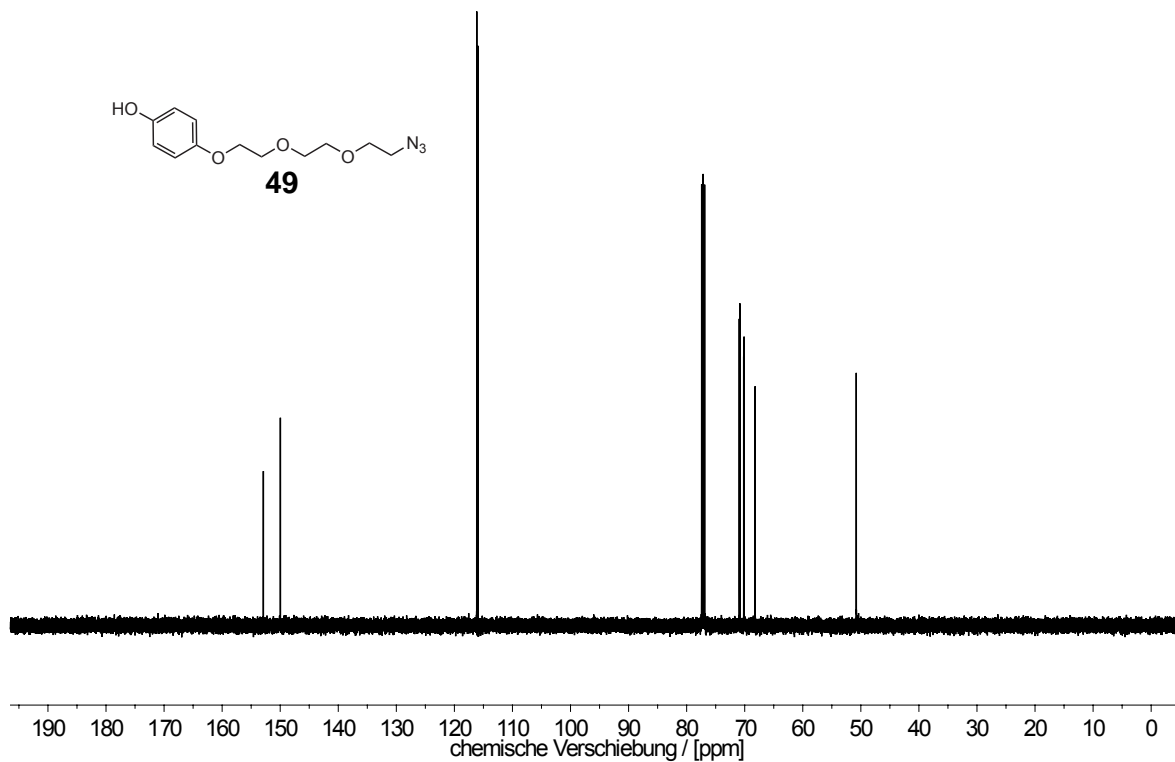


Spektren

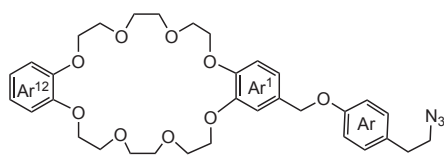
181030-12-L210Duden
Praktikant/Mitarbeiter Duden, Substanz TD-P-302, Menge 11 mg / CDCl₃
i1H64-noplot CDCl₃ (D:\uen\18\10) nmrsu 12



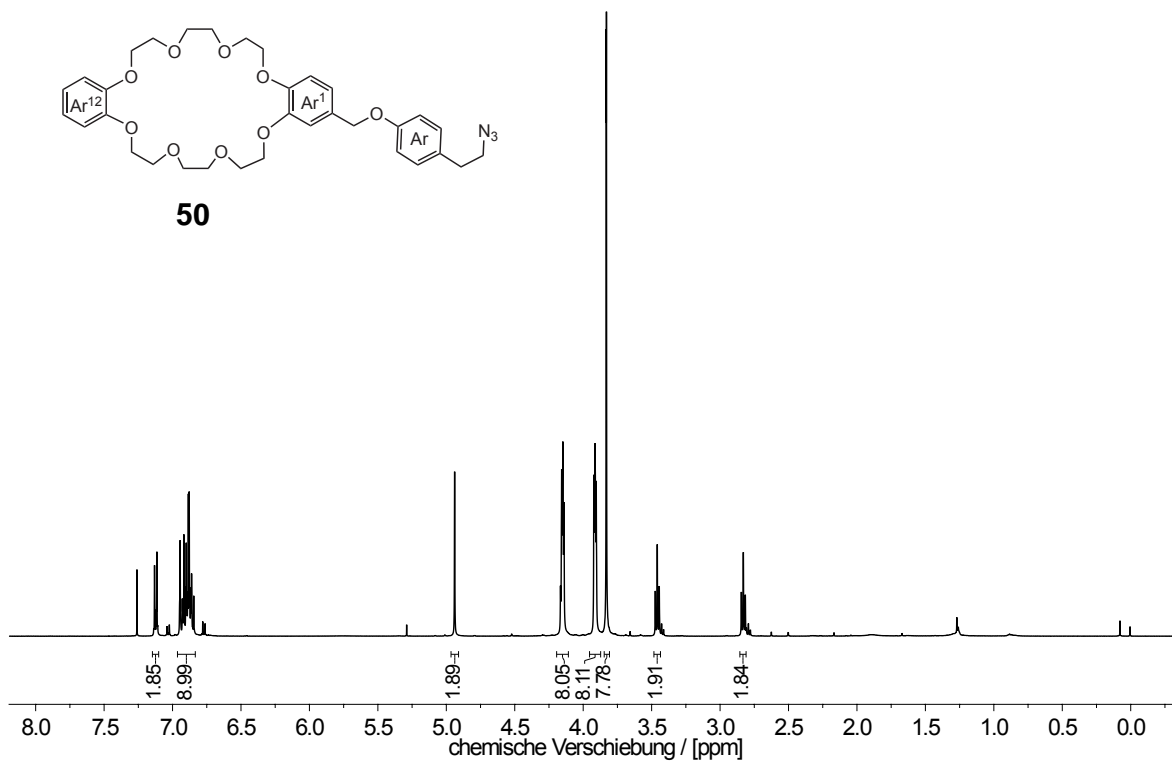
20181102-26-L511Duden_9534
Position 26, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P -302, Menge 11.0 mg/CDCl₃, Re kein



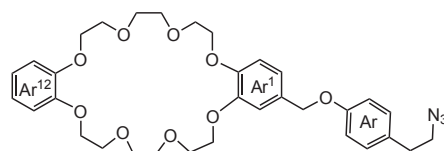
170316-31-L503Dude_1977
Position 31, Mitarbeiter Duden, Probe TD - P - 84_F 2, Menge 20.0 mg/CDCl3



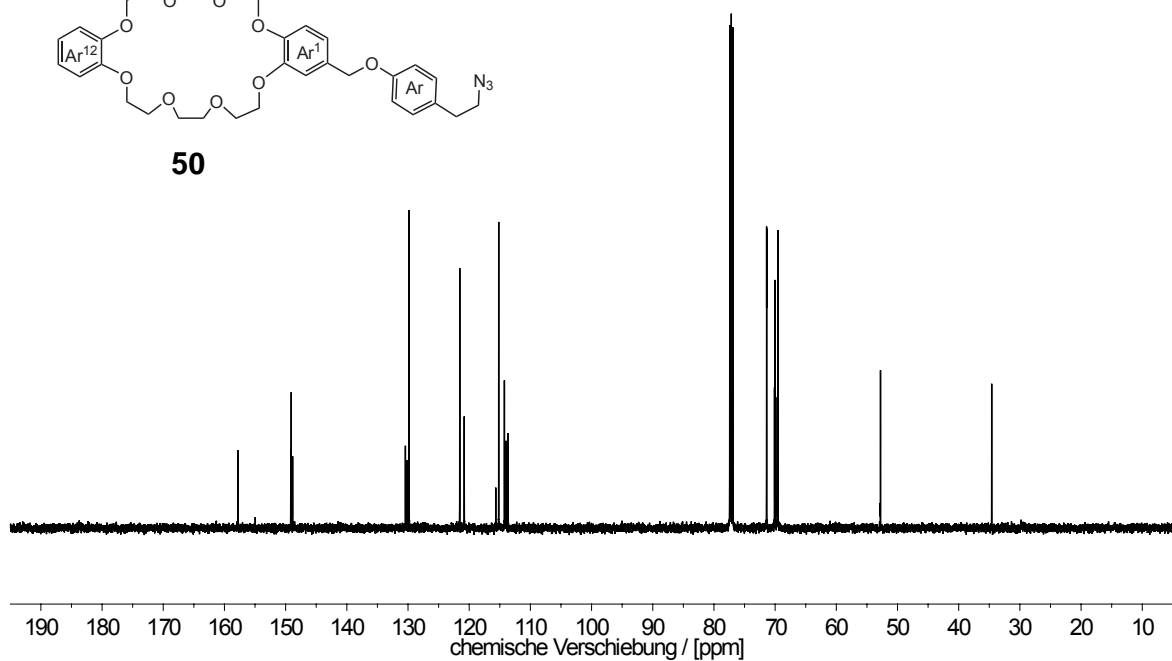
50



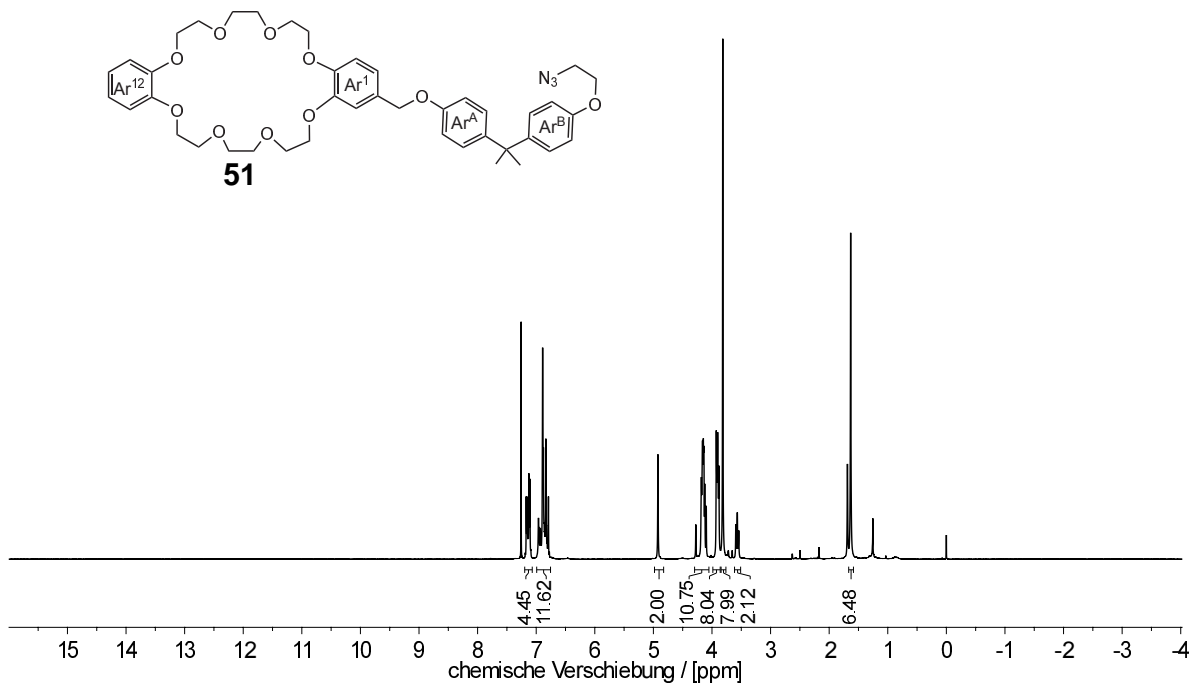
170316-31-L503Dude_1977
Position 31, Mitarbeiter Duden, Probe TD - P - 84_F 2, Menge 20.0 mg/CDCl3



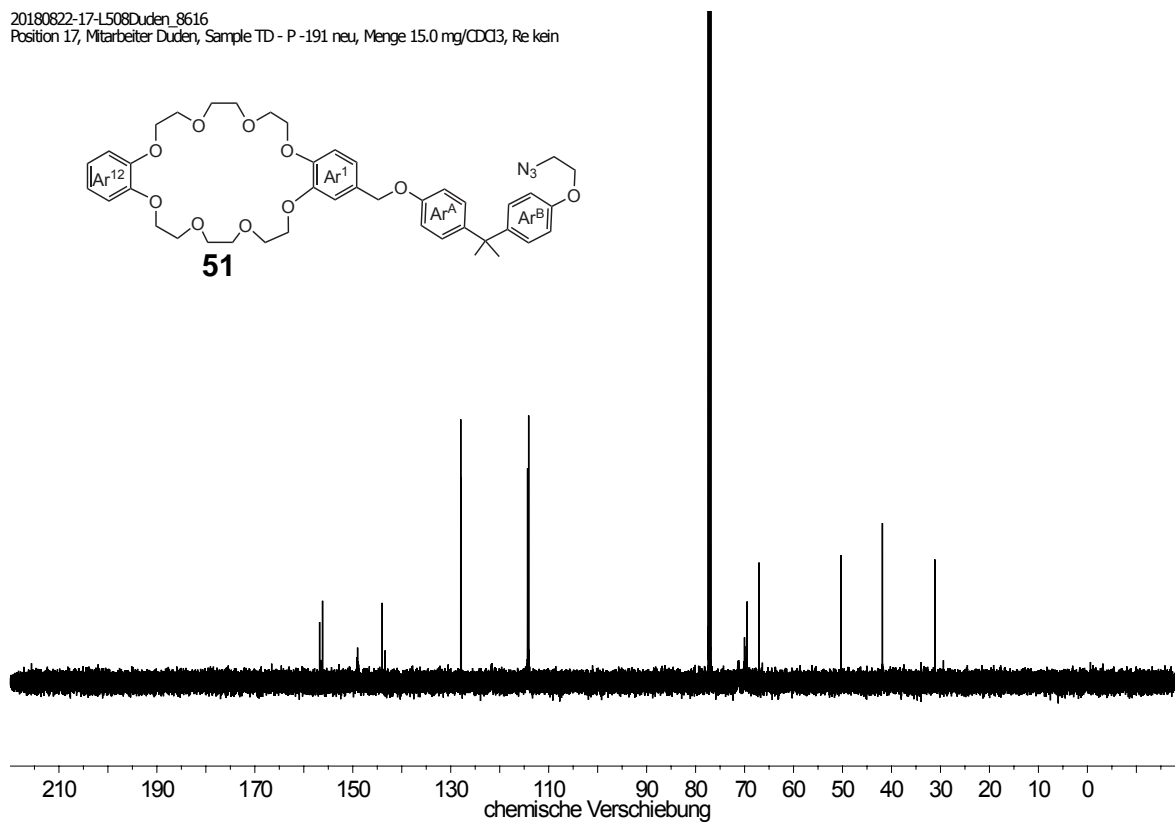
50



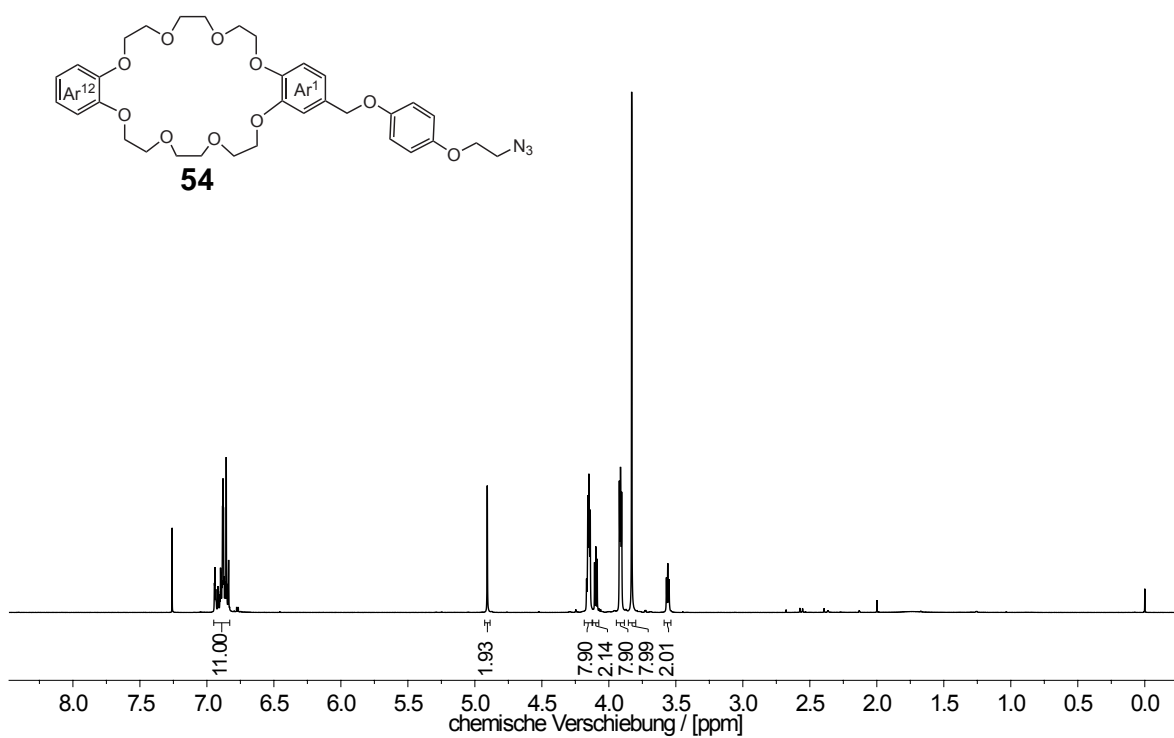
180821-5-L208Duden
 Praktikant/Mitarbeiter Duden, Substanz TD-P-191 neu, Menge 15 mg
 i1H64-noplot CDCl3 (D:\uen\18\08) nmrsu 5



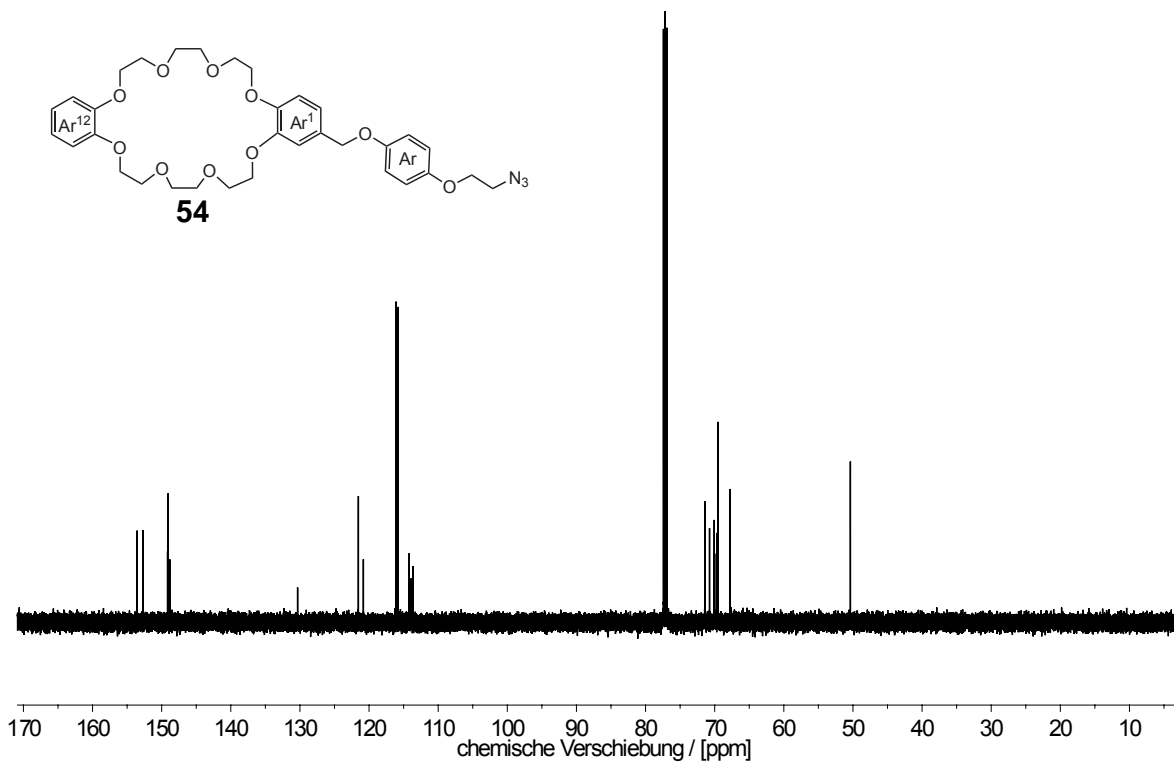
20180822-17-L508Duden_8616
 Position 17, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P -191 neu, Menge 15.0 mg/CDCl3, Re kein



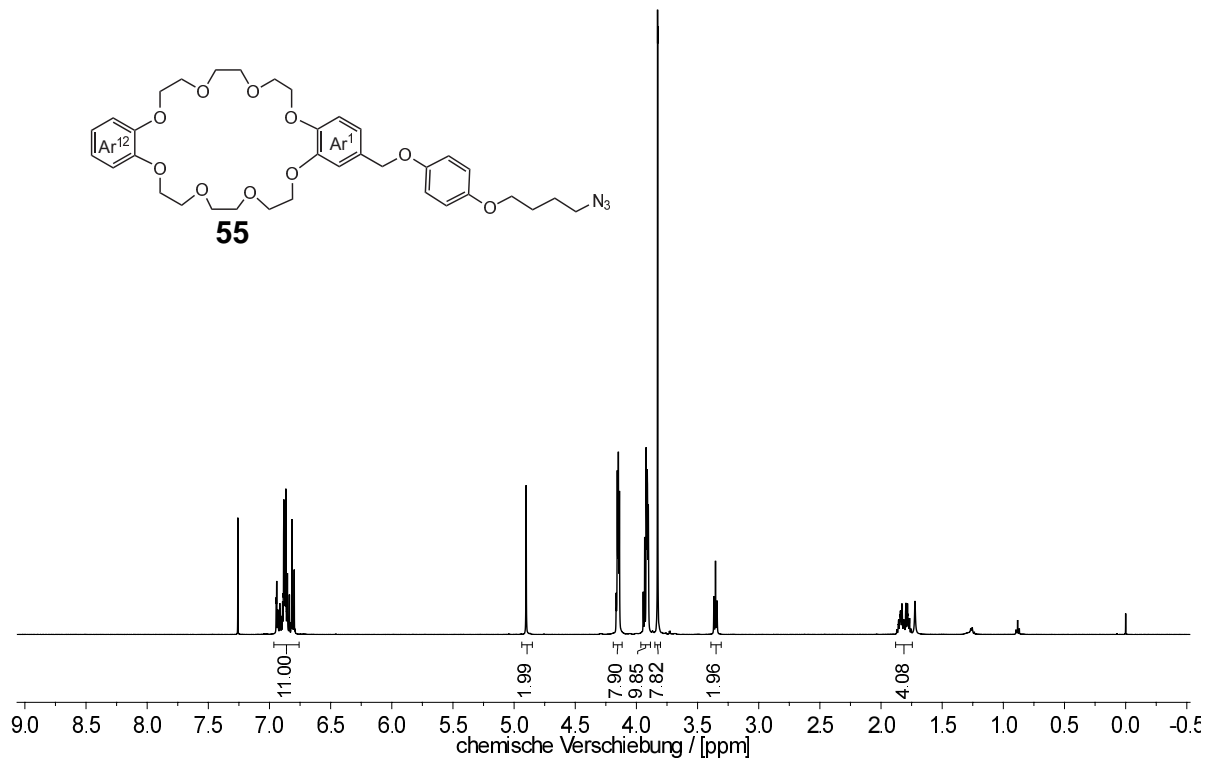
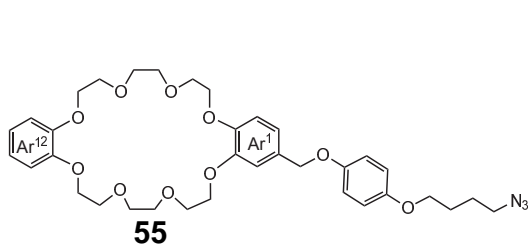
20180110-21-L501Duden_5814
Position 21, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-195-F2, Menge 10 mg / CDCl₃, Re kein



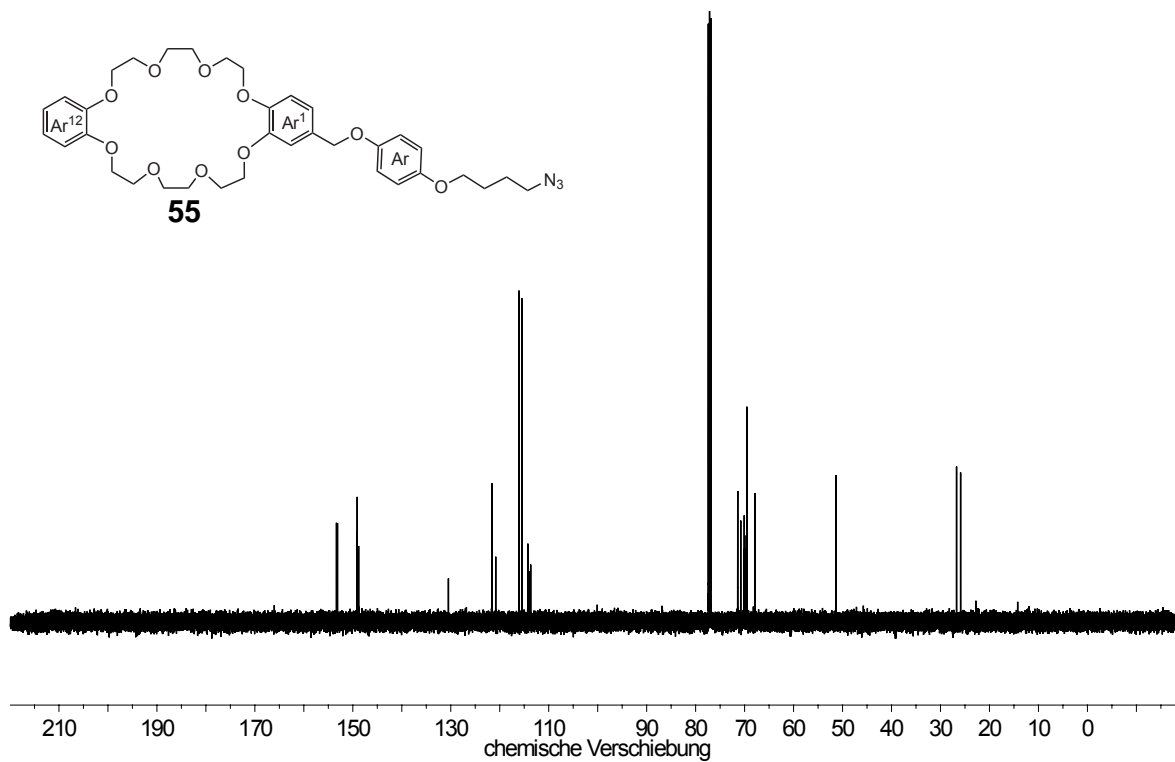
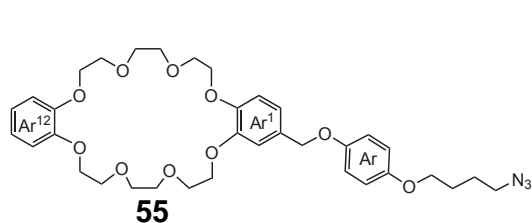
20180110-21-L501Duden_5814
Position 21, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-195-F2, Menge 10 mg / CDCl₃, Re kein



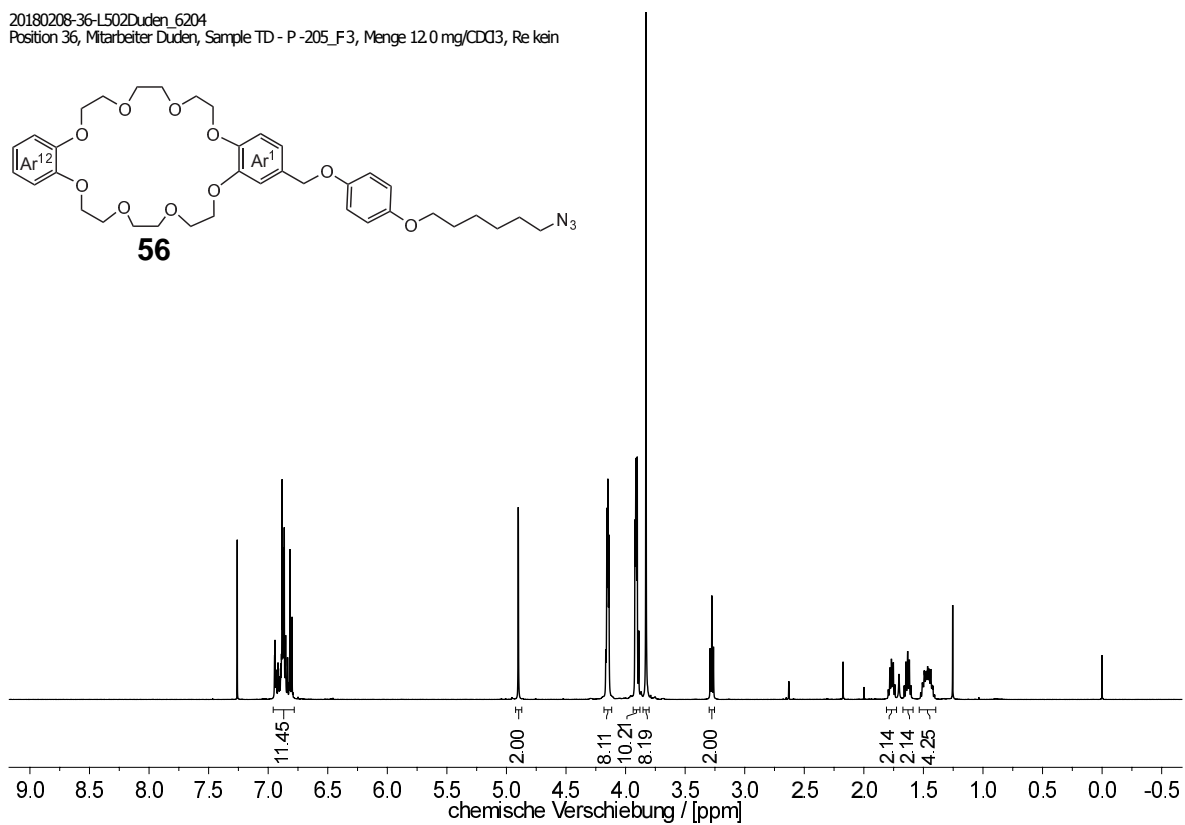
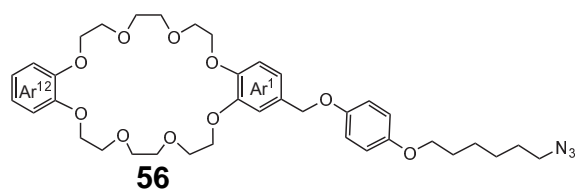
20180815-27-L508Duden_8464
 Position 27, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P -262 F2 unkr, Menge 15.0 mg/CDCl3, Re kein



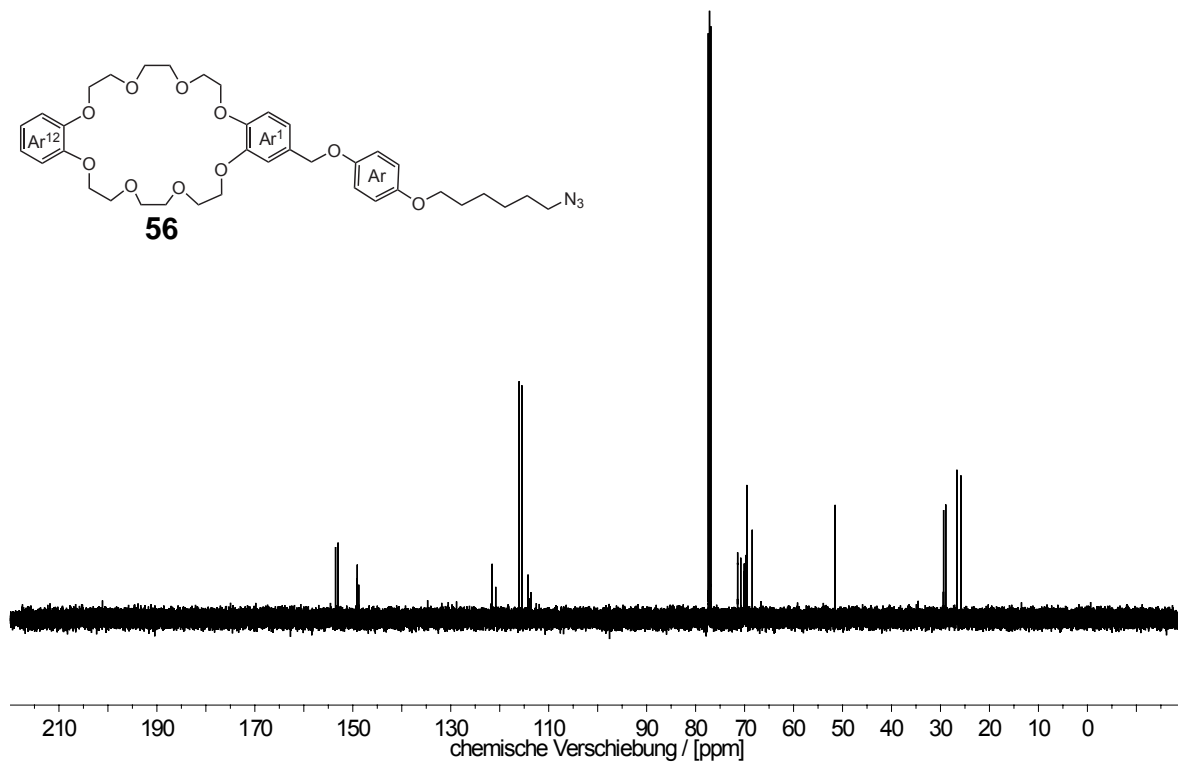
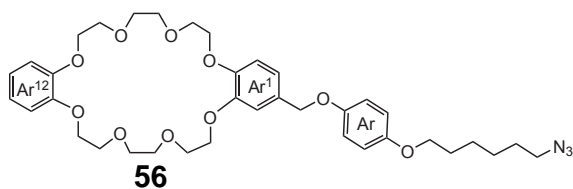
20180815-27-L508Duden_8464
 Position 27, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P -262 F2 unkr, Menge 15.0 mg/CDCl3, Re kein



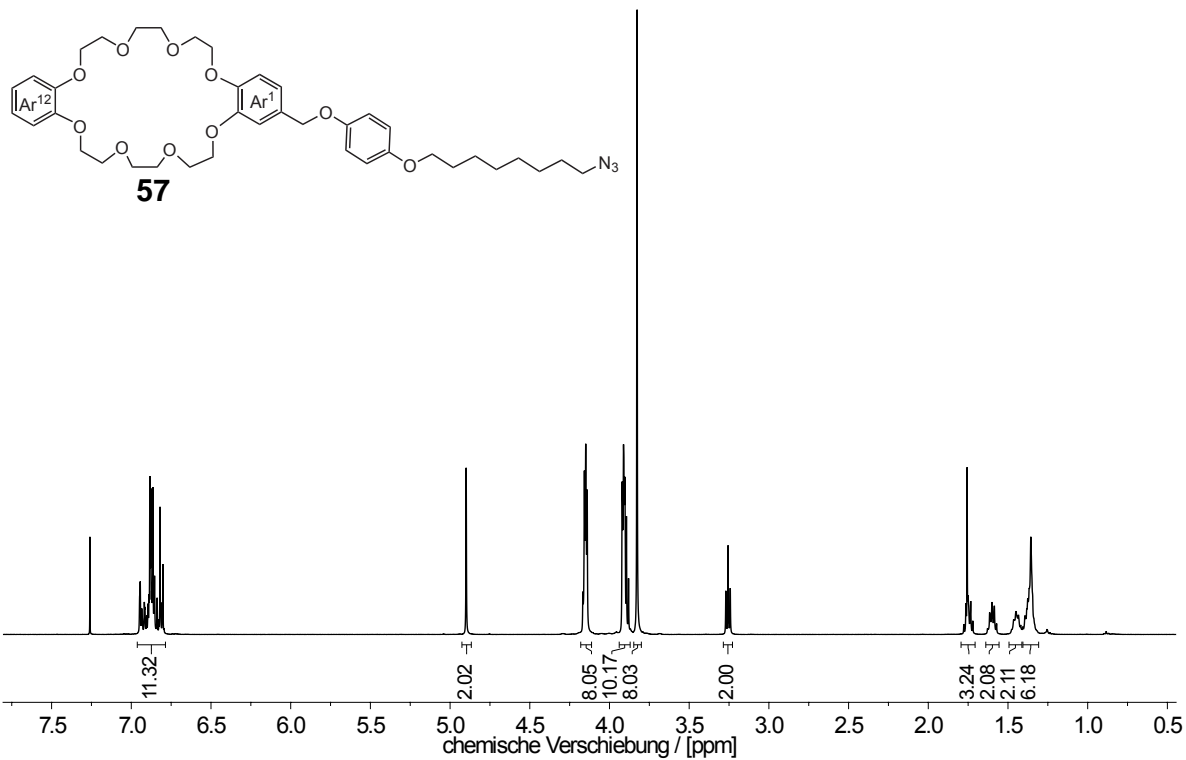
20180208-36-L502Duden_6204
Position 36, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P-205_F3, Menge 12.0 mg/CDCl₃, Re kein



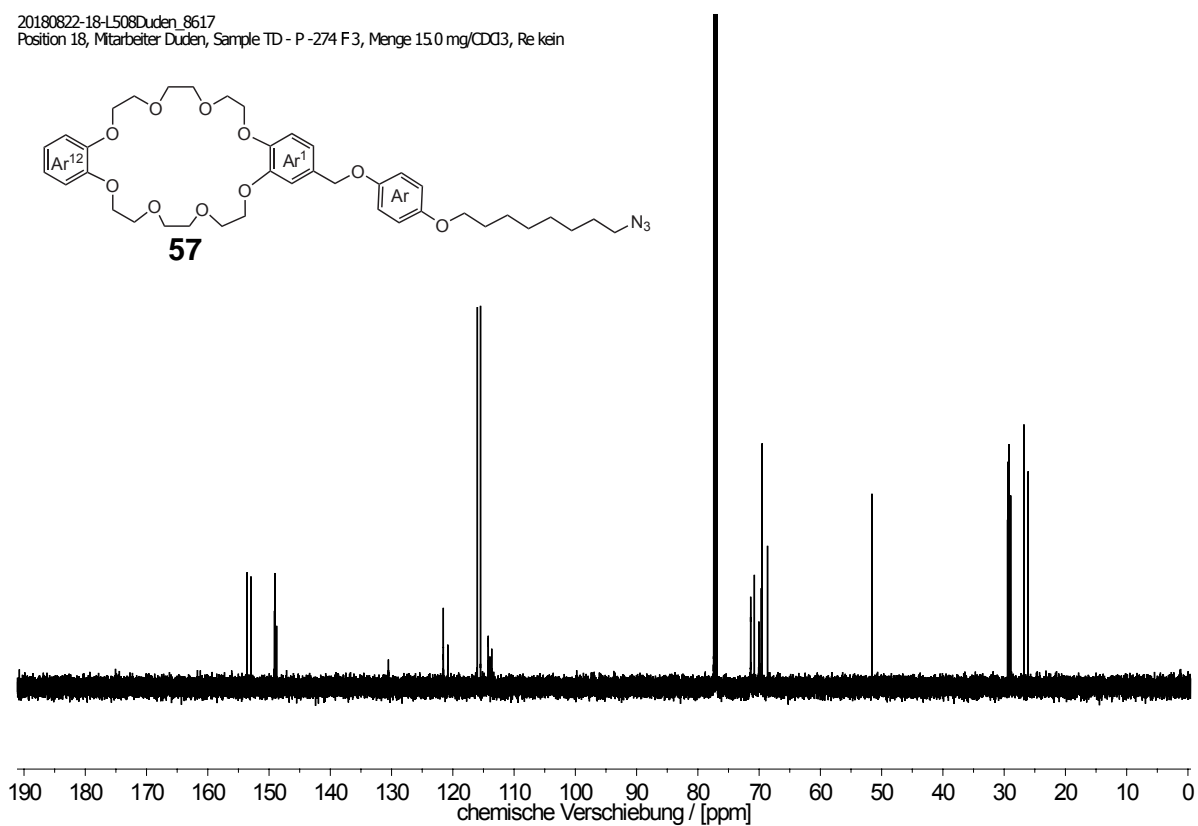
20180208-36-L502Duden_6204
Position 36, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P-205_F3, Menge 12.0 mg/CDCl₃, Re kein



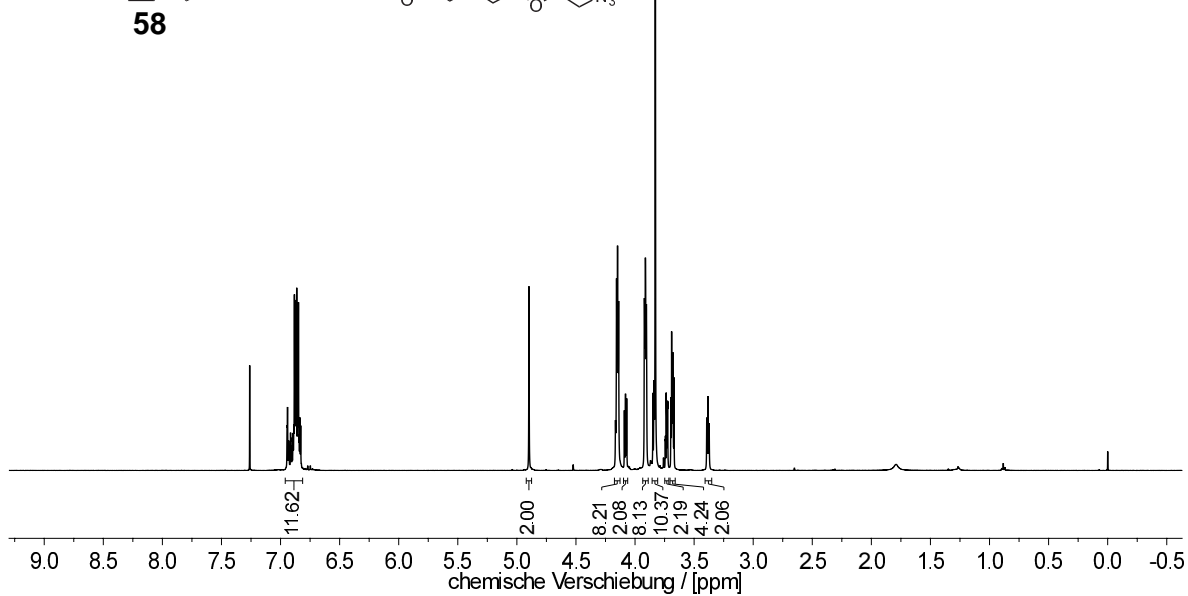
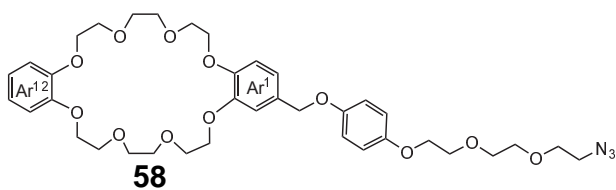
20180822-18-L508Duden_8617
 Position 18, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P -274 F3, Menge 15.0 mg/CDCl3, Re kein



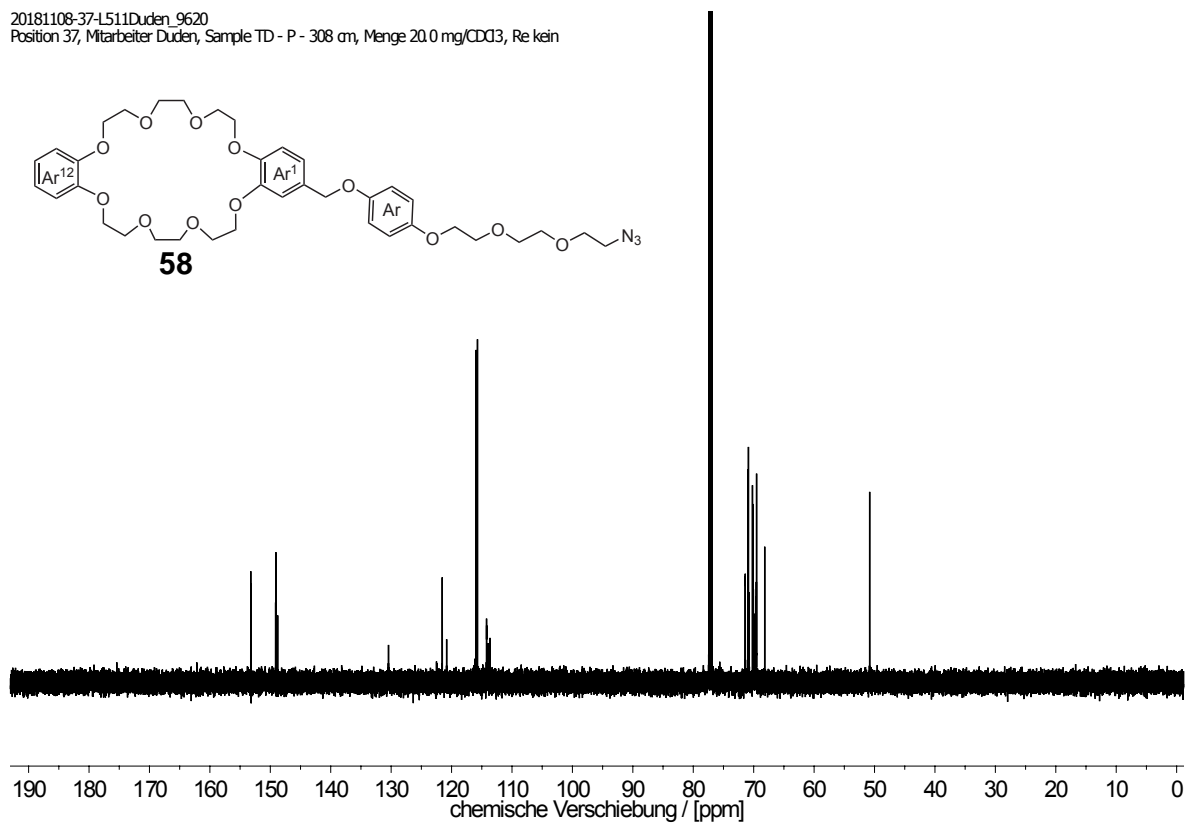
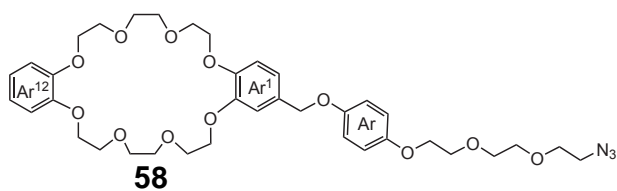
20180822-18-L508Duden_8617
 Position 18, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P -274 F3, Menge 15.0 mg/CDCl3, Re kein



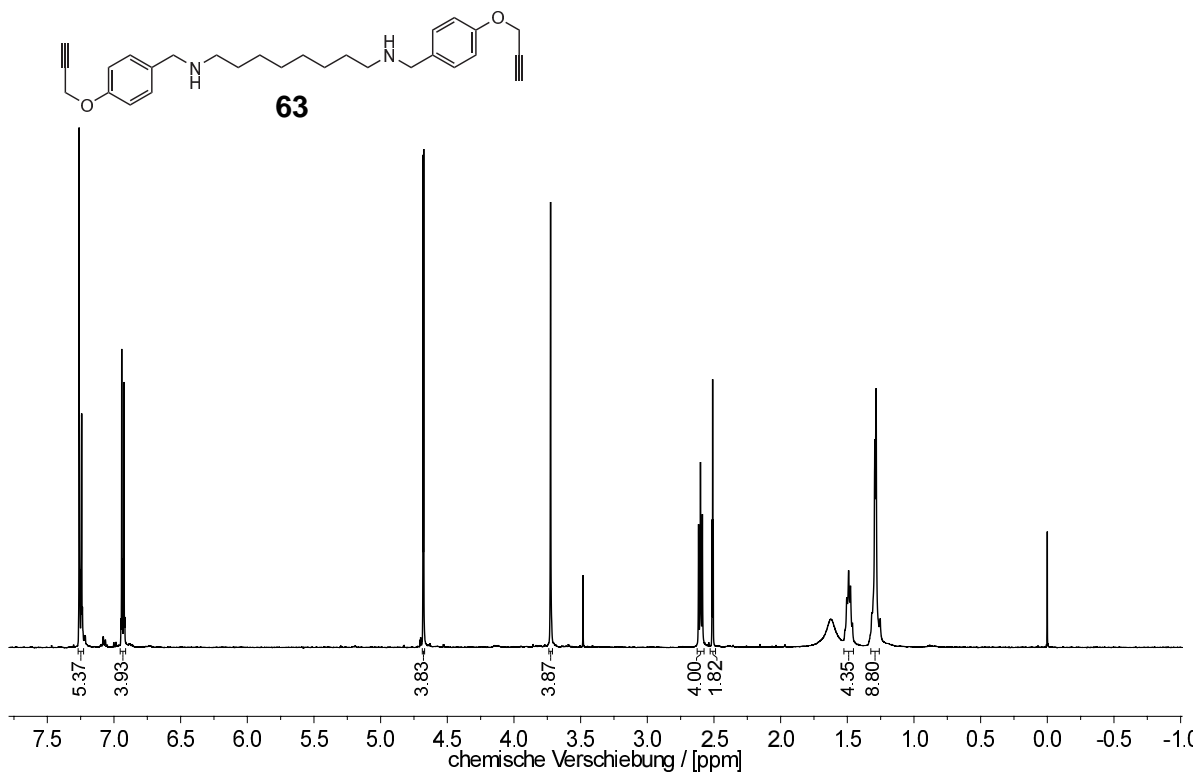
20181108-37-L511Duden_9620
Position 37, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 308 cm, Menge 20.0 mg/CDCl₃, Re kein



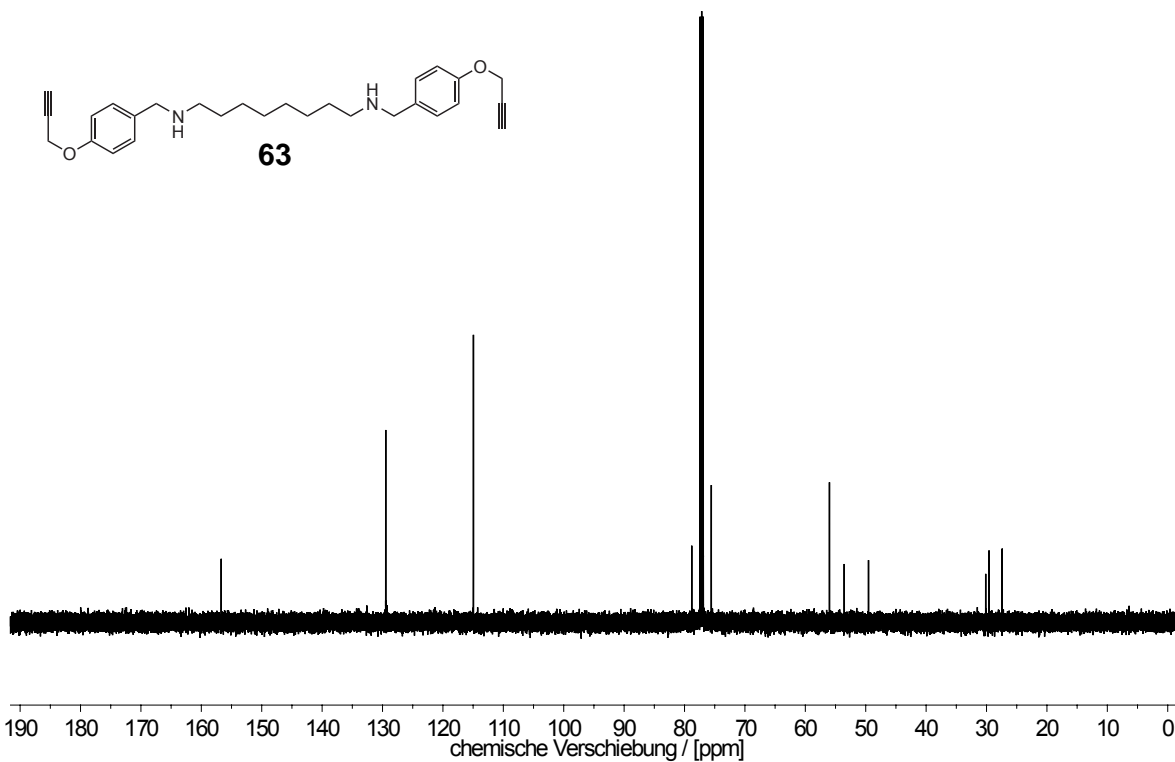
20181108-37-L511Duden_9620
Position 37, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 308 cm, Menge 20.0 mg/CDCl₃, Re kein



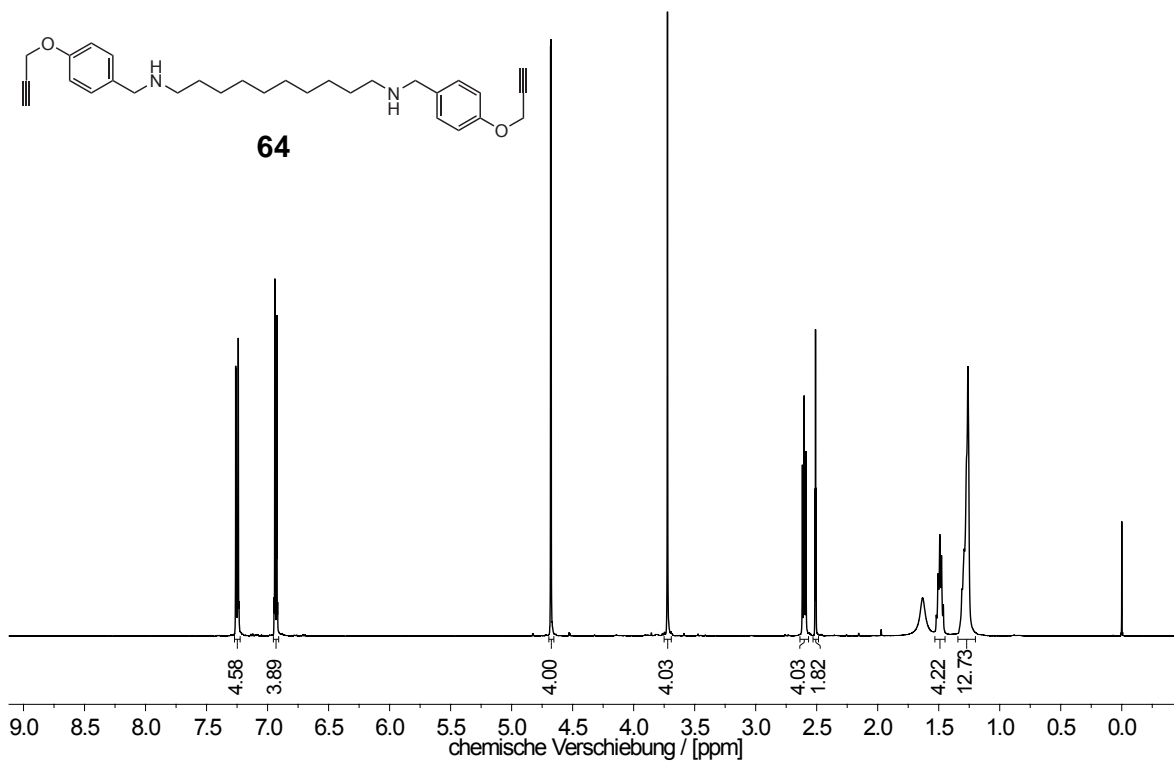
20180518-15-L505Duden_7438
 Position 15, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-230F2, Menge 5 mg / CDCl₃, Re kein



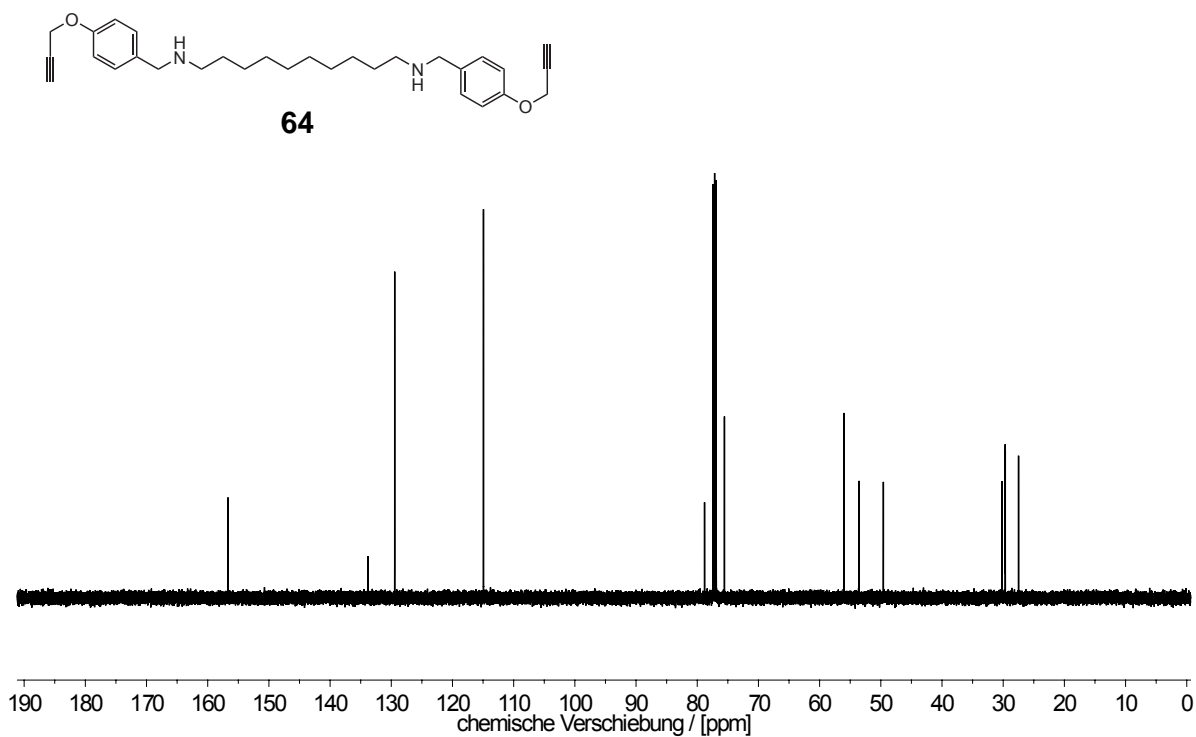
20180518-15-L505Duden_7438
 Position 15, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-230F2, Menge 5 mg / CDCl₃, Re kein



20180522-33-L505Duden_7457
Position 33, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 231, Menge ~ 9.0 mg/CDCl₃, Re kein

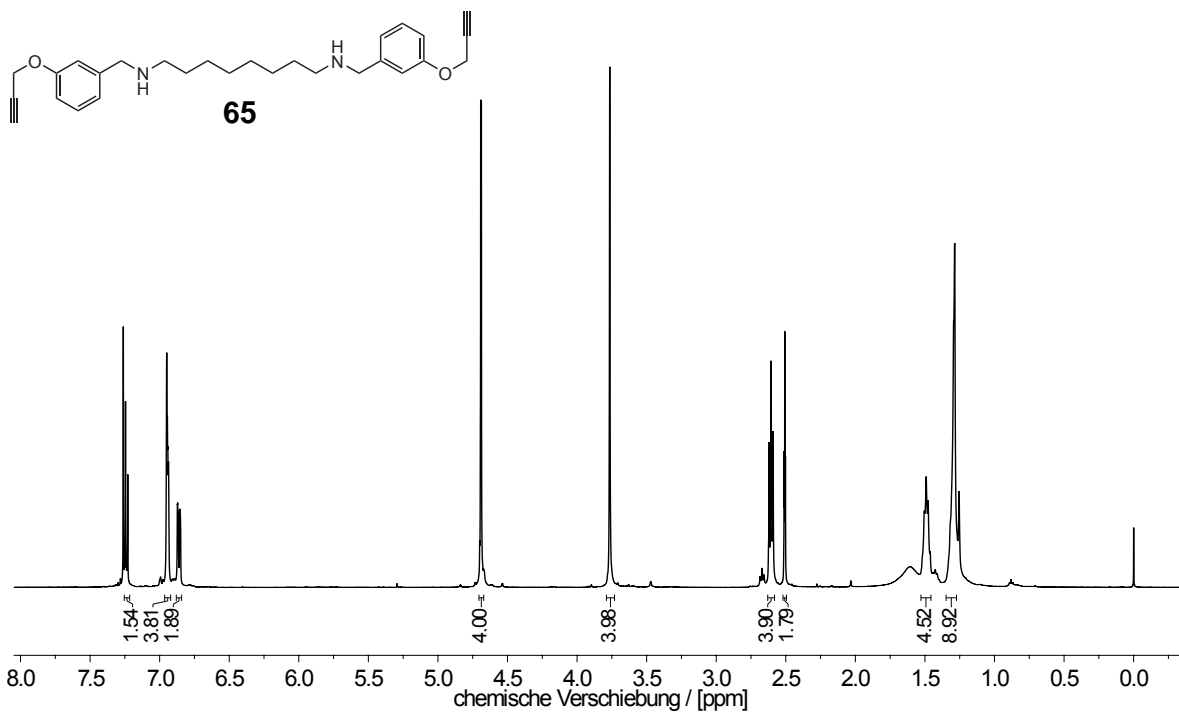


20180522-33-L505Duden_7457
Position 33, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 231, Menge ~ 9.0 mg/CDCl₃, Re kein

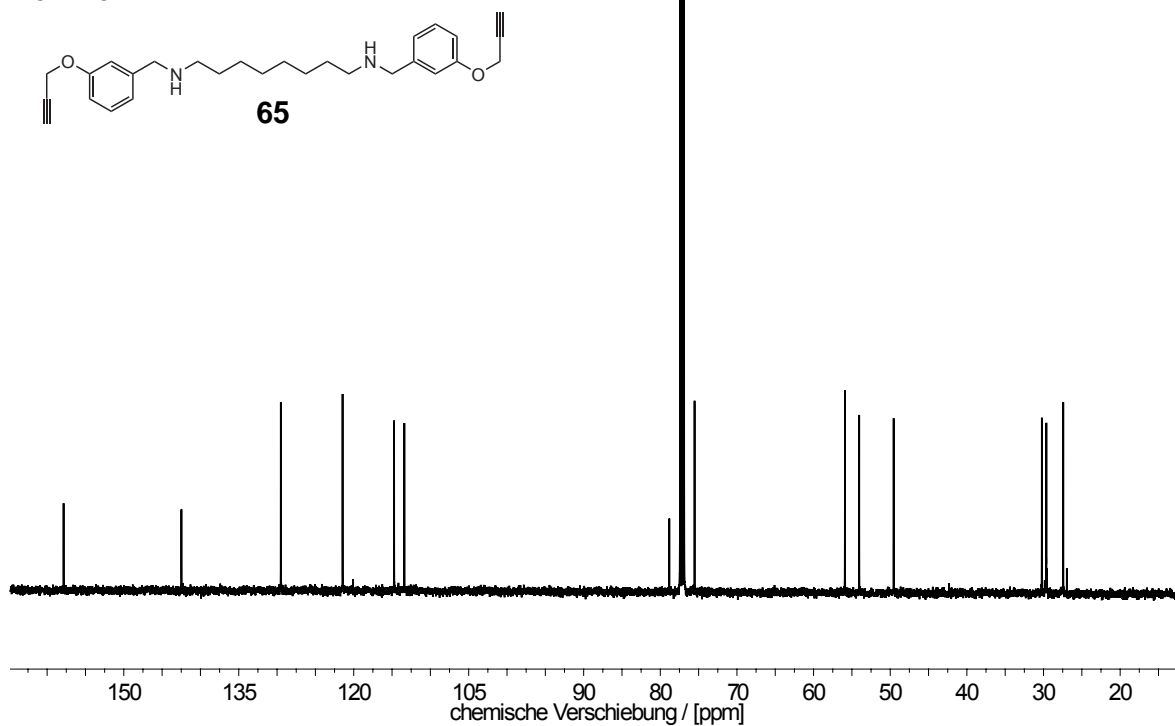


Spektren

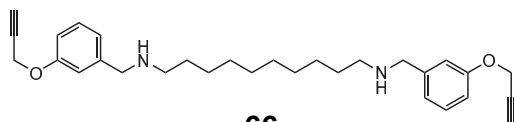
L511Stoe_0658
 Position 51
 Mitarbeiter Stoeter
 Probe DS - 9.1
 Menge 11.1 mg/CDCl₃



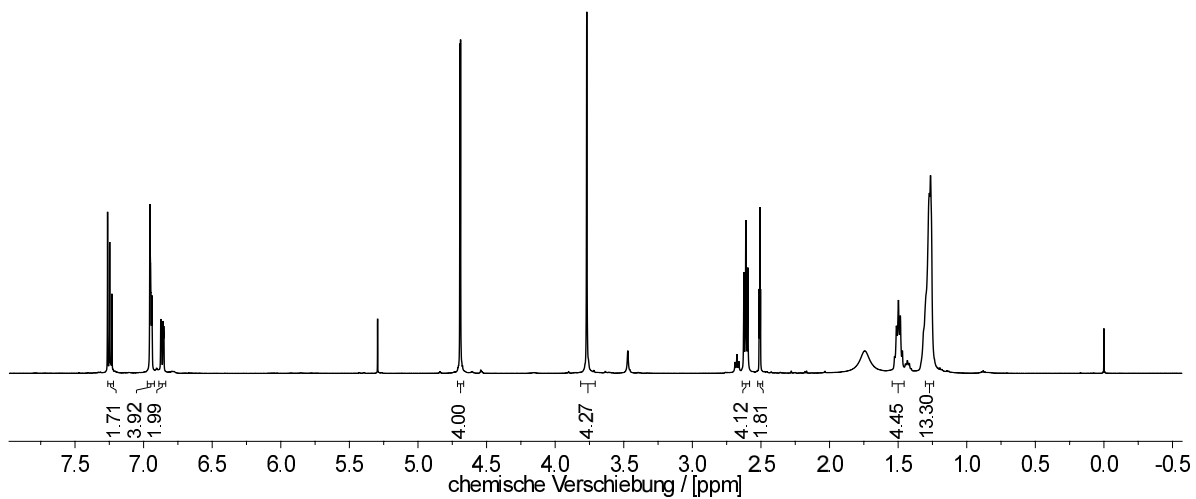
L511Stoe_0658
 Position 51
 Mitarbeiter Stoeter
 Probe DS - 9.1
 Menge 11.1 mg/CDCl₃



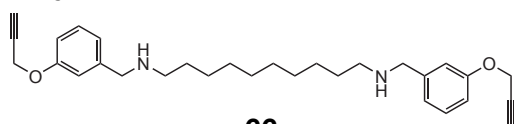
L510Stoe_0604
Position 31
Mitarbeiter Stoeter
Probe DS-8.1
Menge 13.6 mg / CDCl₃



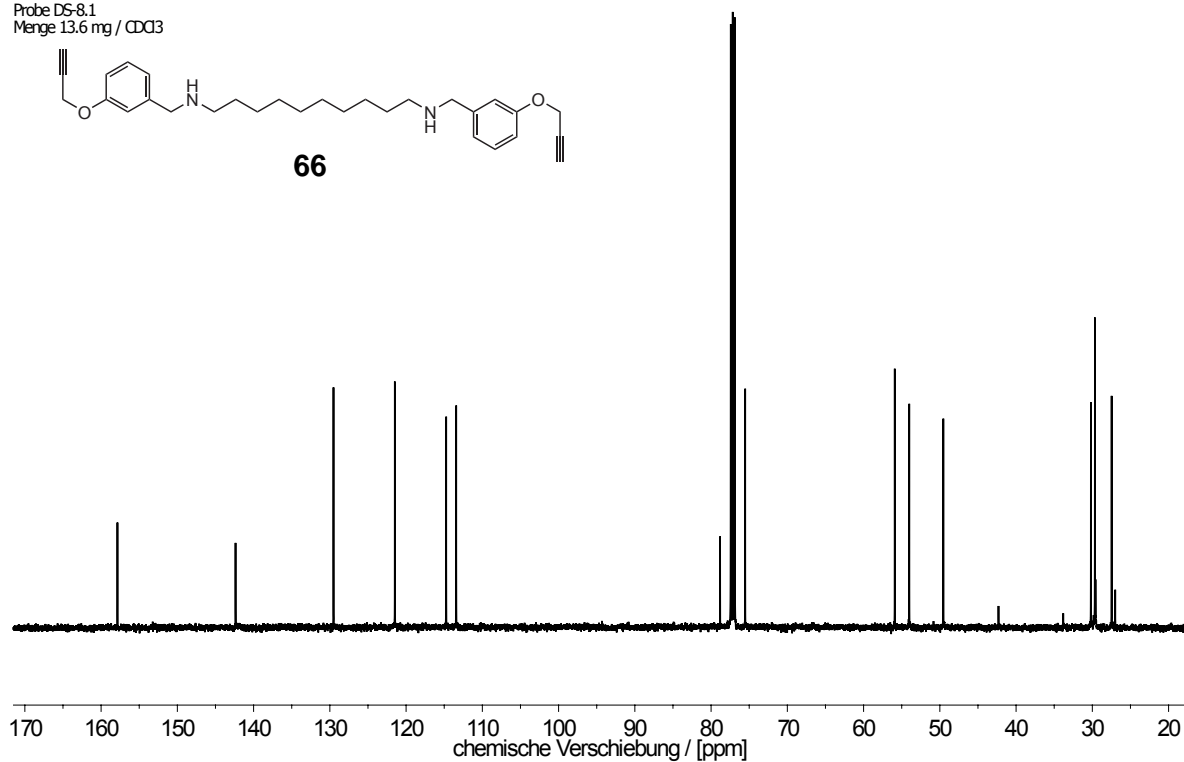
66



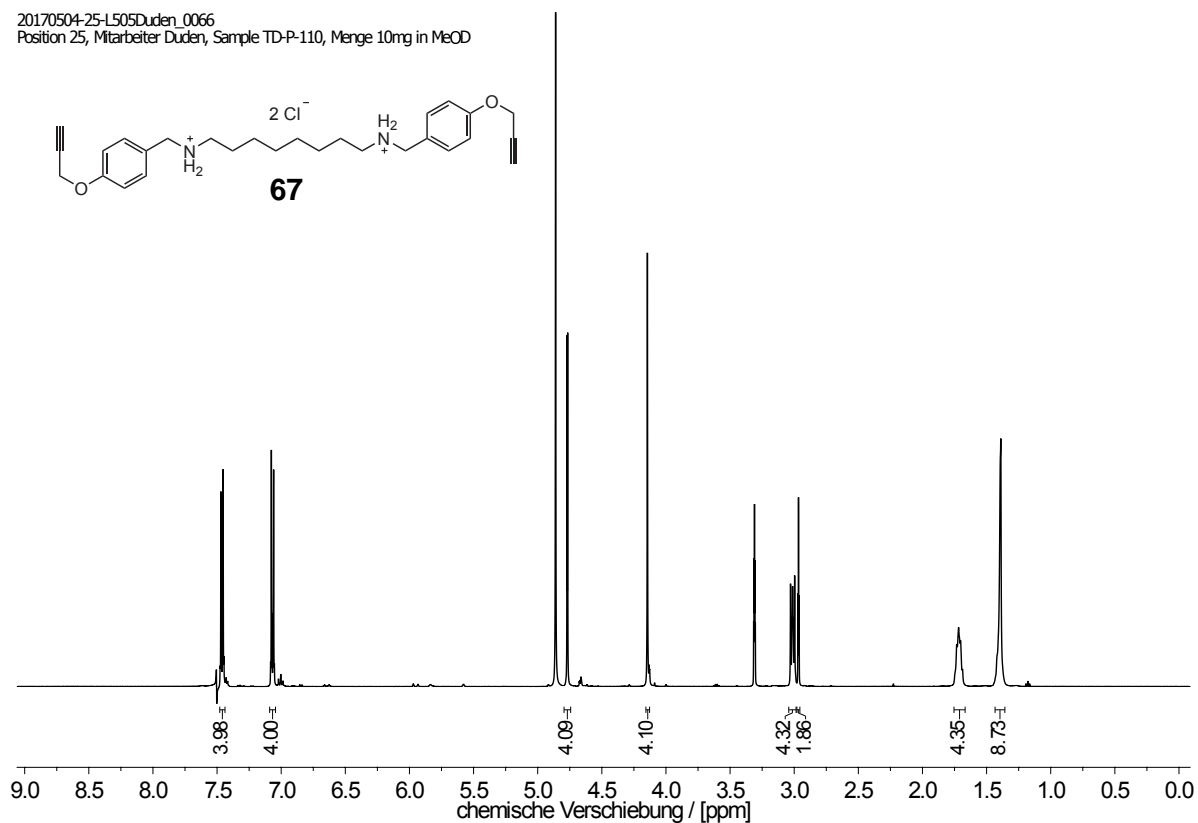
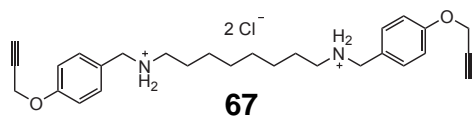
L510Stoe_0604
Position 31
Mitarbeiter Stoeter
Probe DS-8.1
Menge 13.6 mg / CDCl₃



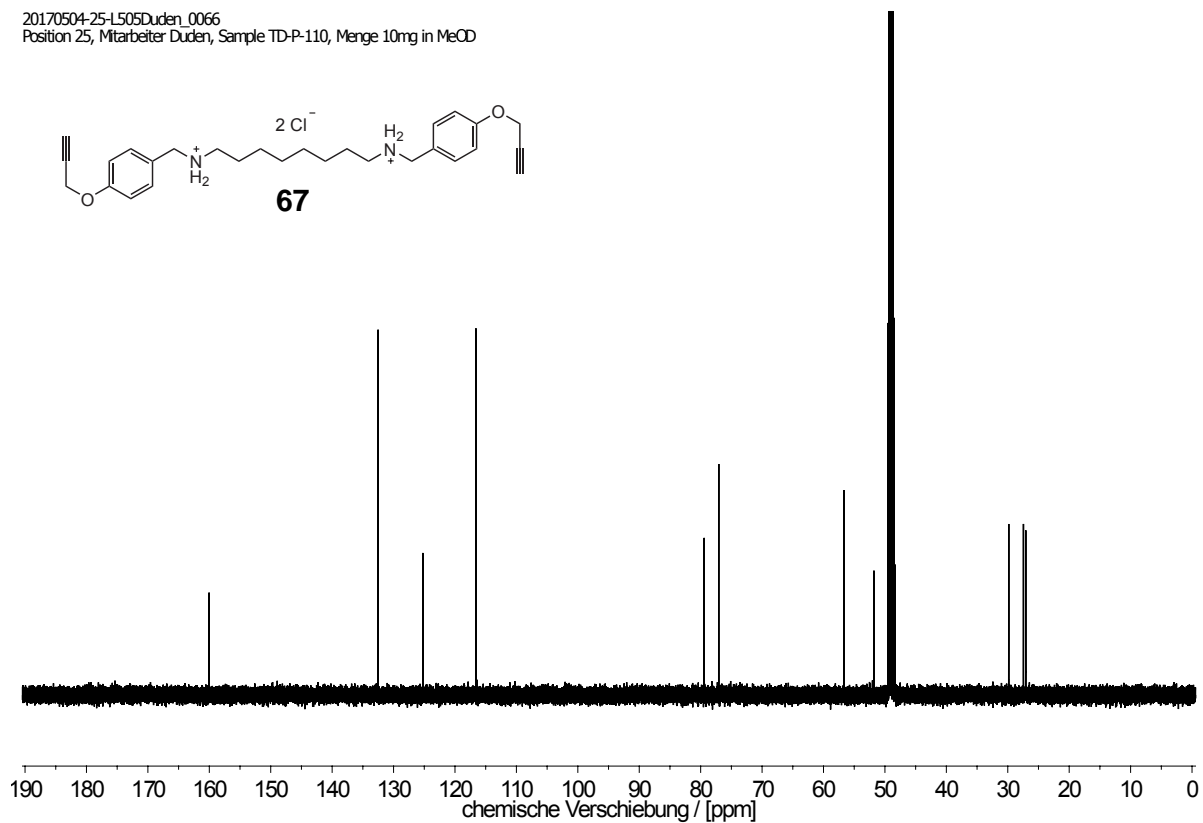
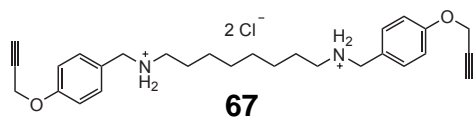
66



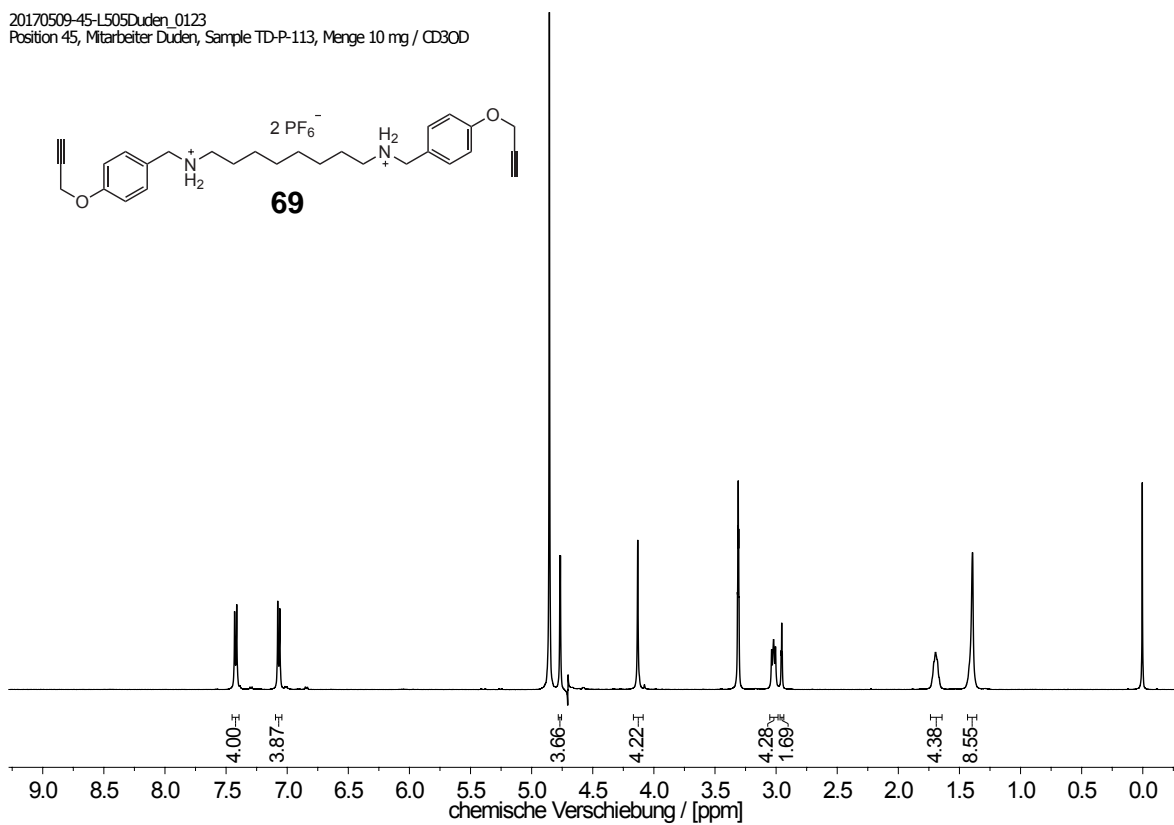
20170504-25-L505Duden_0066
 Position 25, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-110, Menge 10mg in MeOD



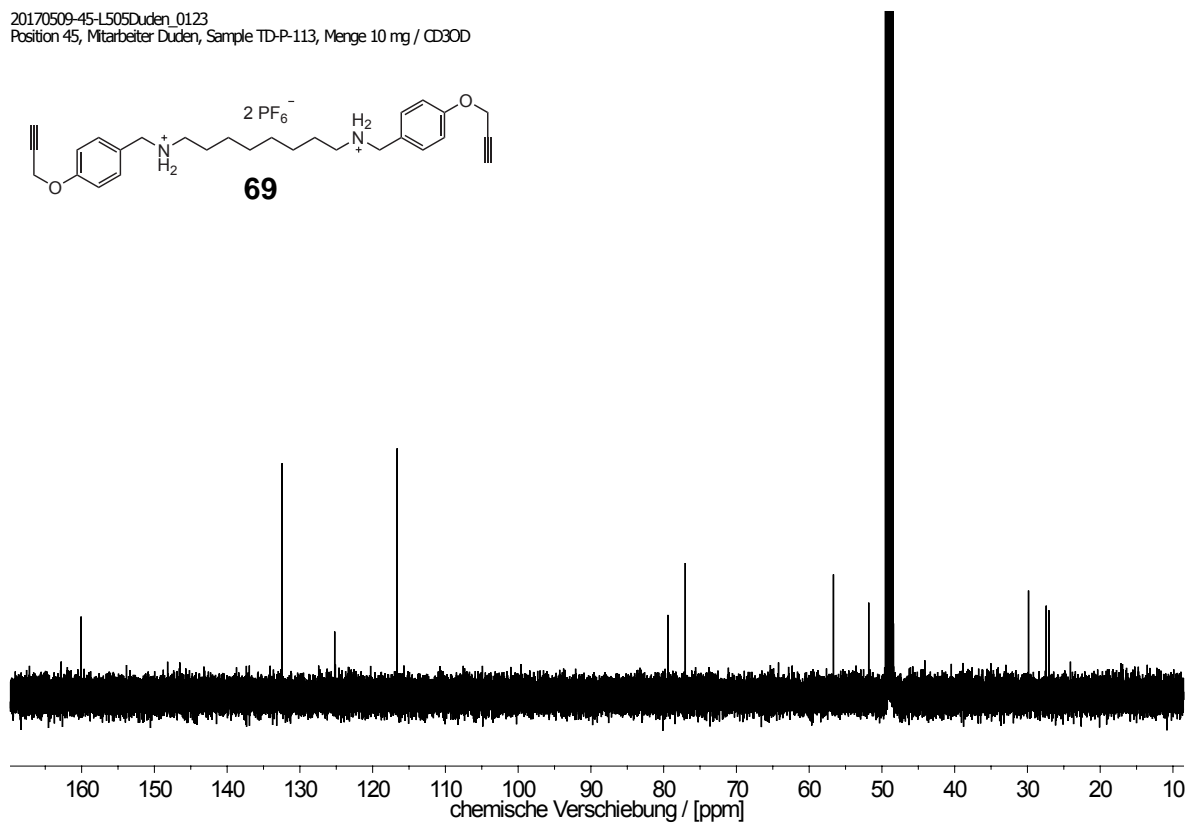
20170504-25-L505Duden_0066
 Position 25, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-110, Menge 10mg in MeOD



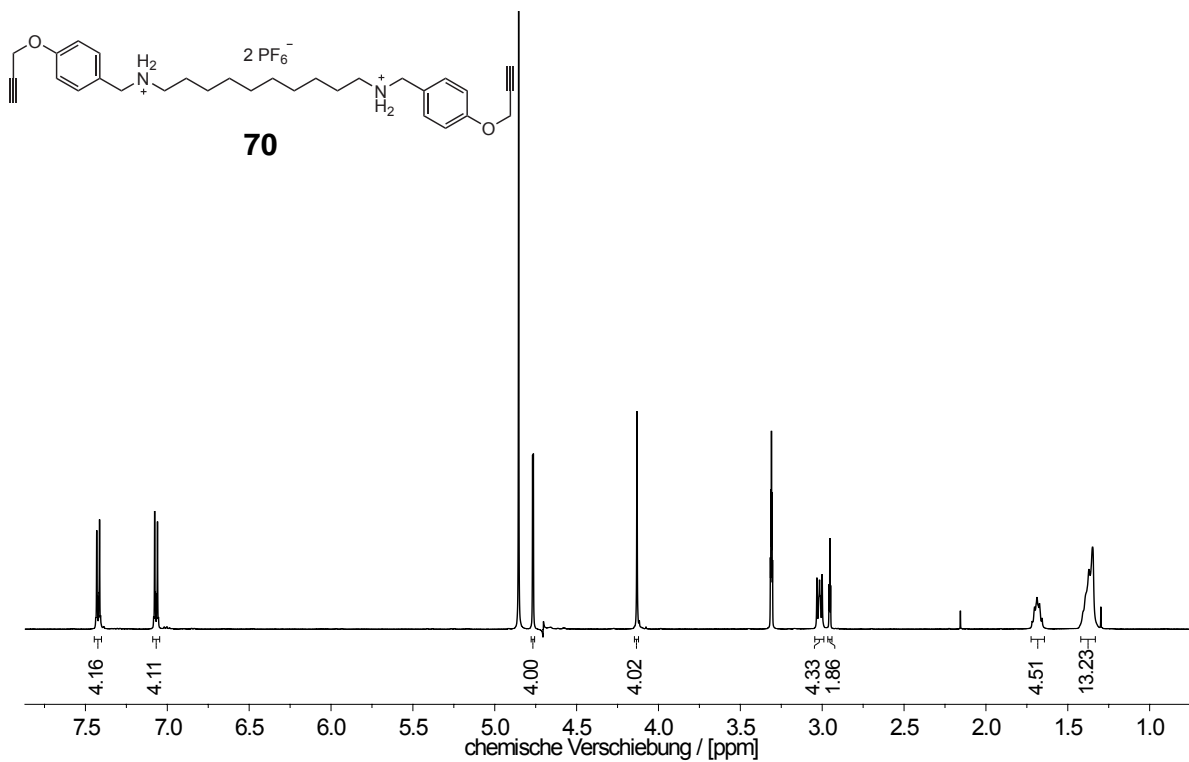
20170509-45-L505Duden_0123
Position 45, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-113, Menge 10 mg / CD3OD



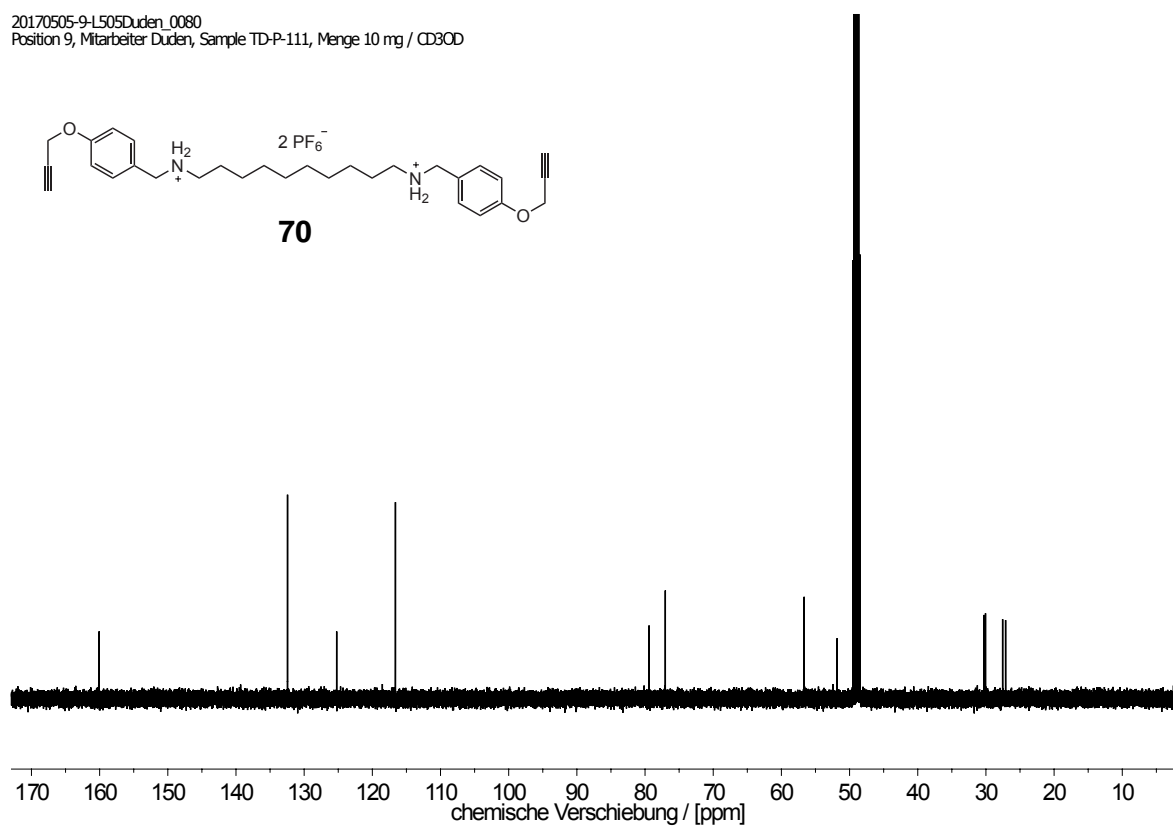
20170509-45-L505Duden_0123
Position 45, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-113, Menge 10 mg / CD3OD



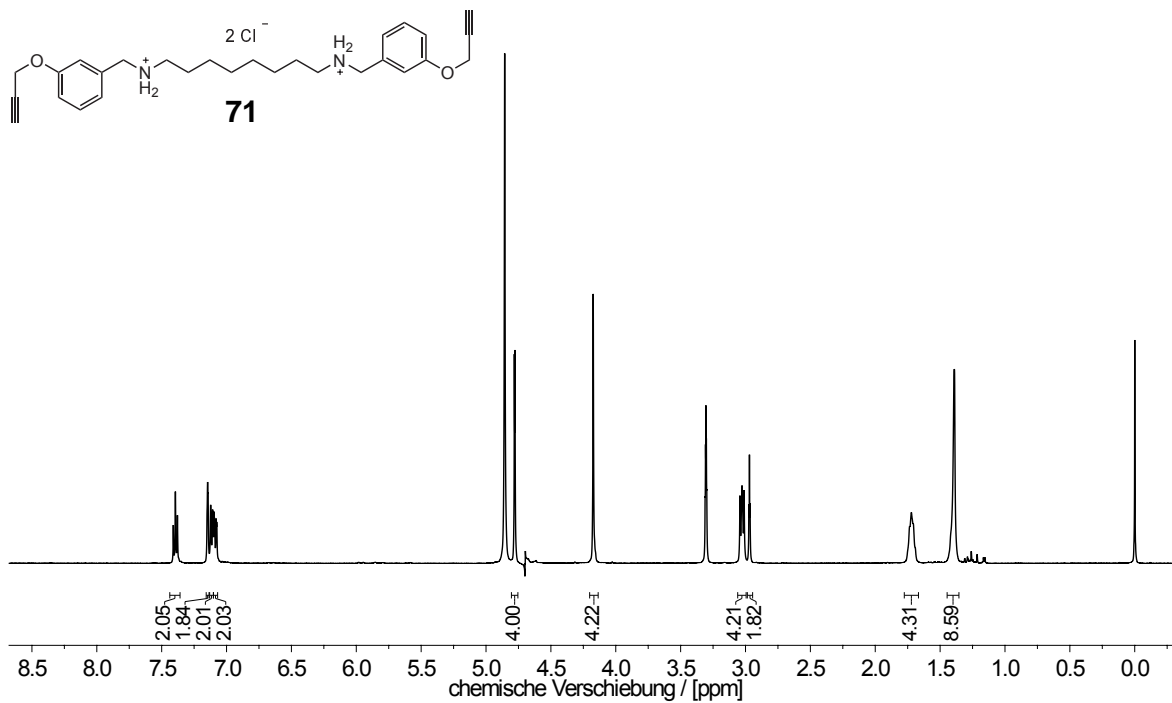
20170505-9-L505Duden_0080
 Position 9, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-111, Menge 10 mg / CD3OD



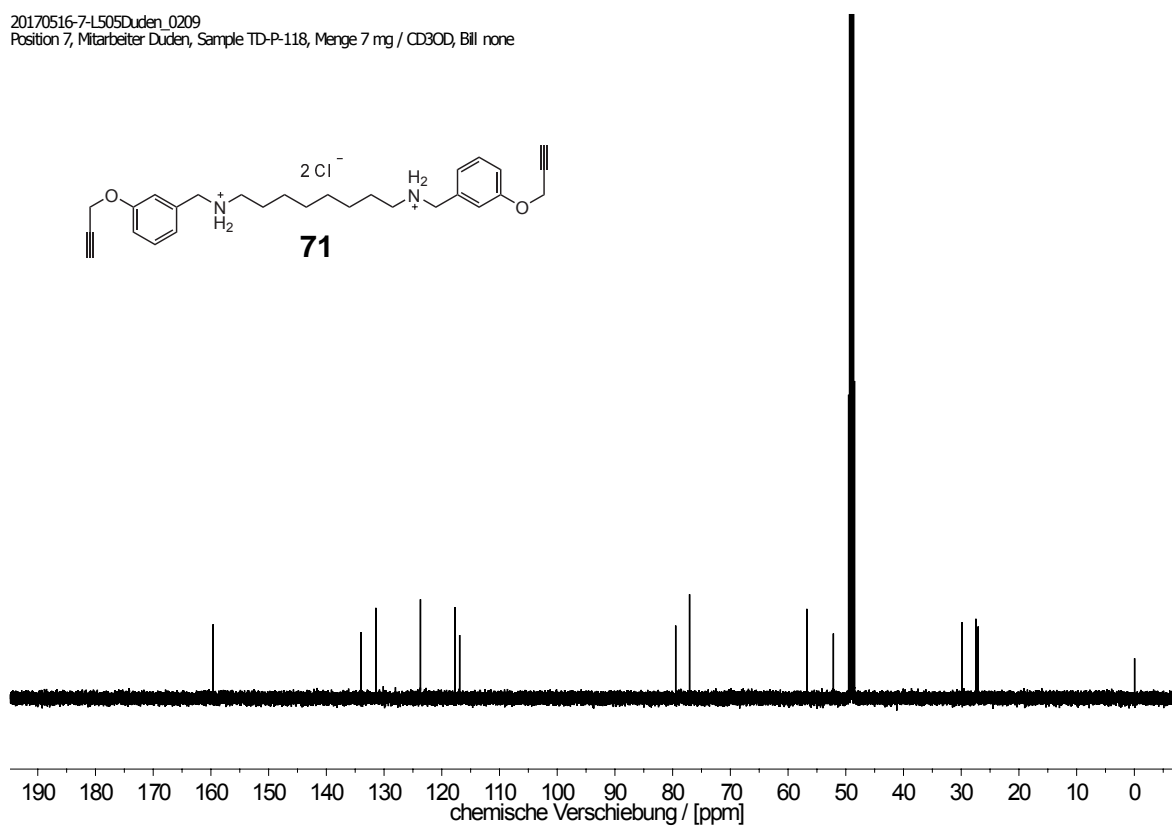
20170505-9-L505Duden_0080
 Position 9, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-111, Menge 10 mg / CD3OD



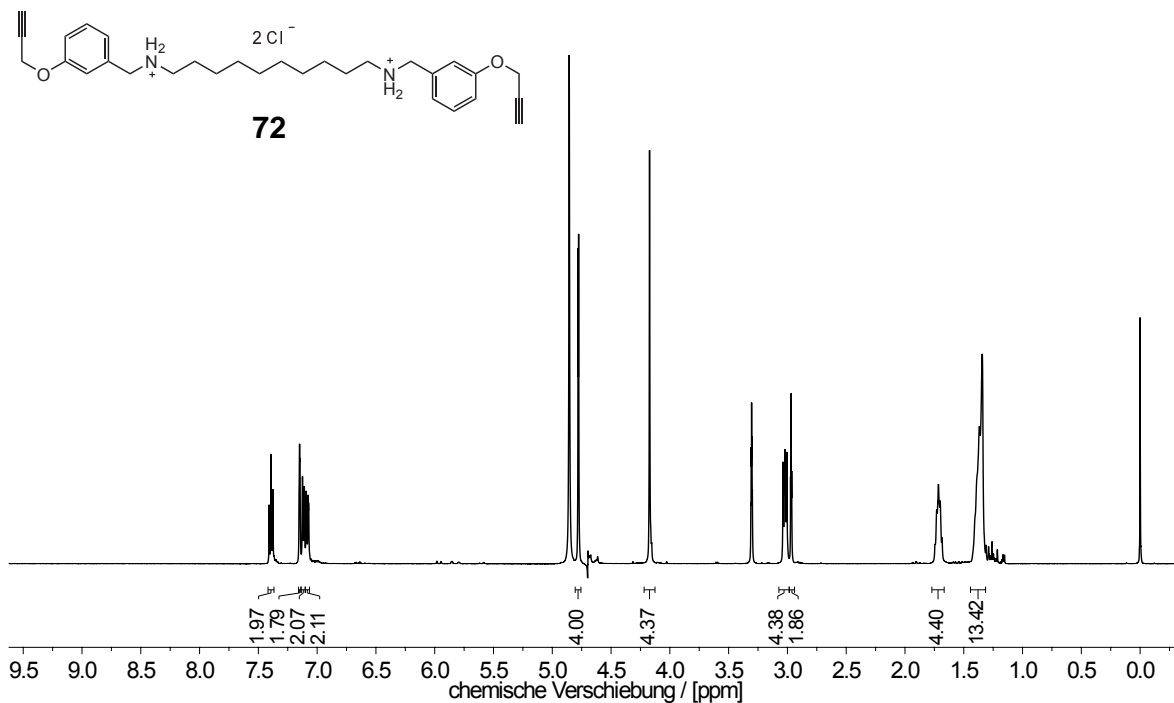
20170516-7-L505Duden_0209
Position 7, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-118, Menge 7 mg / CD3OD, Bill none



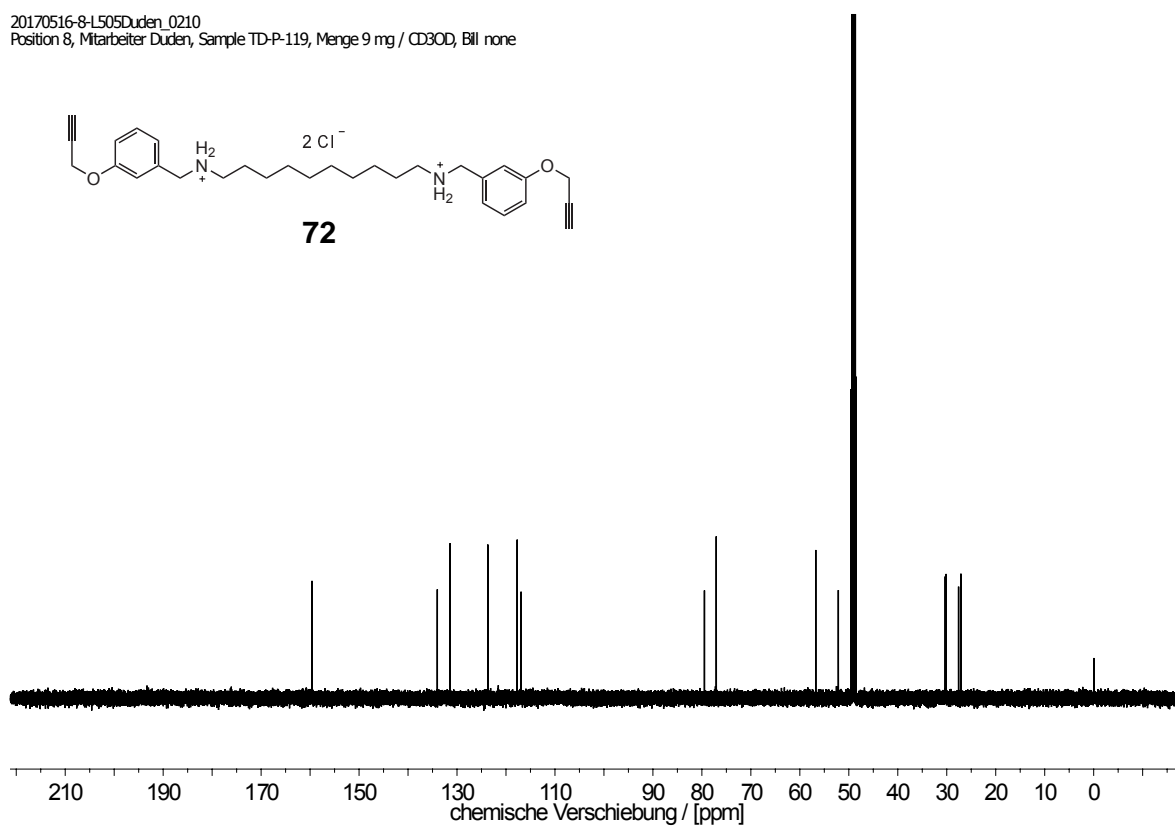
20170516-7-L505Duden_0209
Position 7, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-118, Menge 7 mg / CD3OD, Bill none



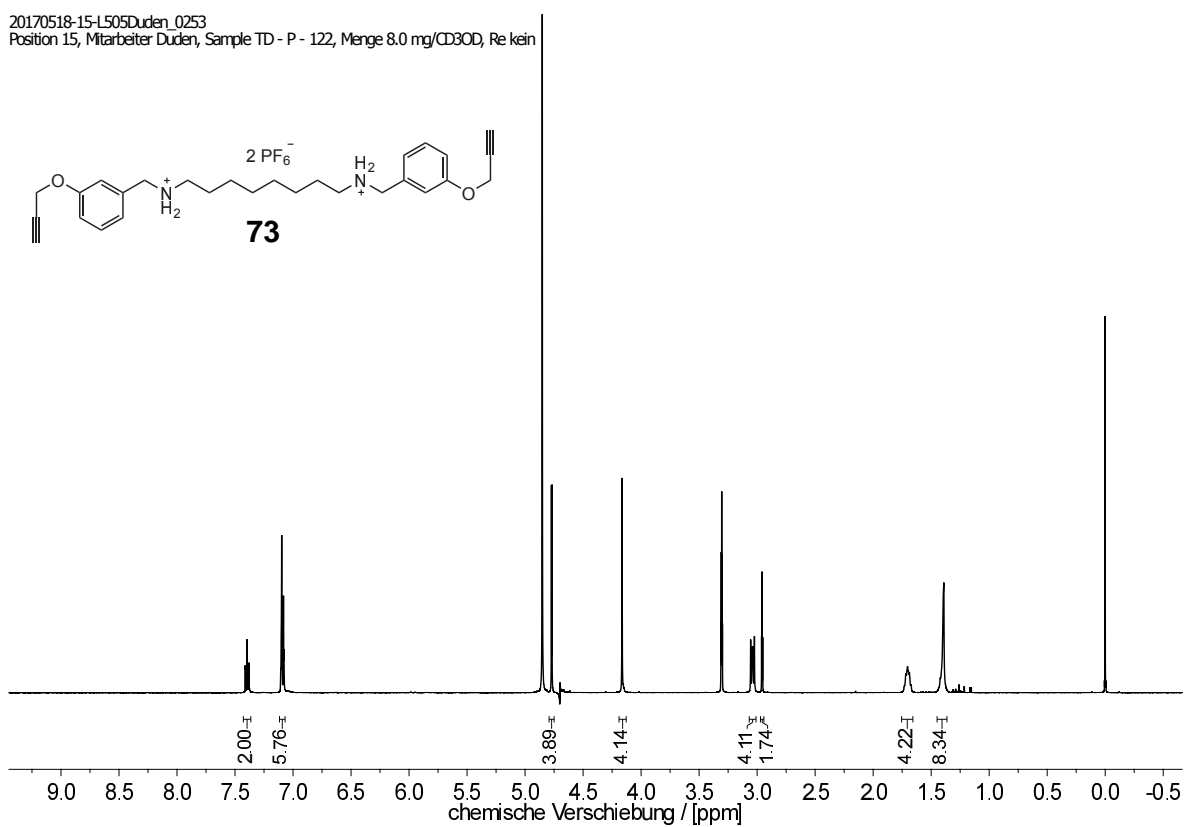
20170516-8-L505Duden_0210
 Position 8, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-119, Menge 9 mg / CD3OD, Bill none



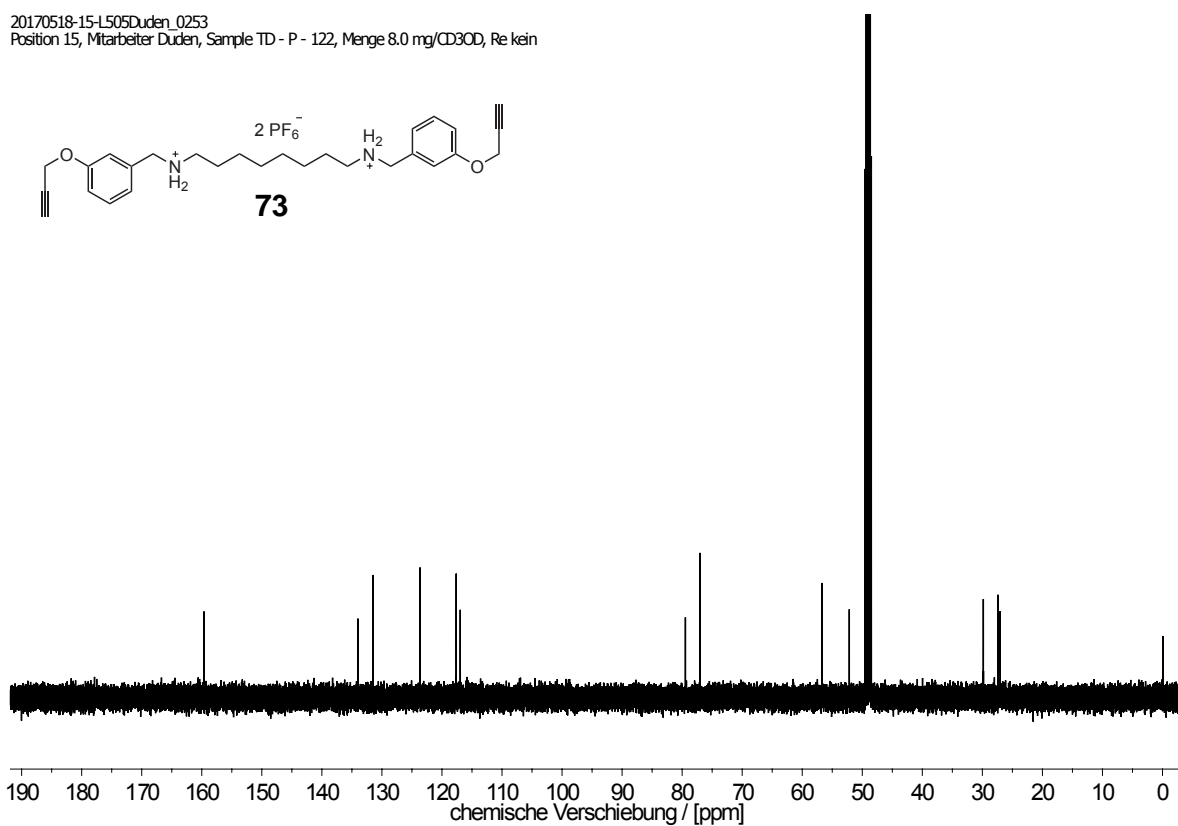
20170516-8-L505Duden_0210
 Position 8, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-119, Menge 9 mg / CD3OD, Bill none



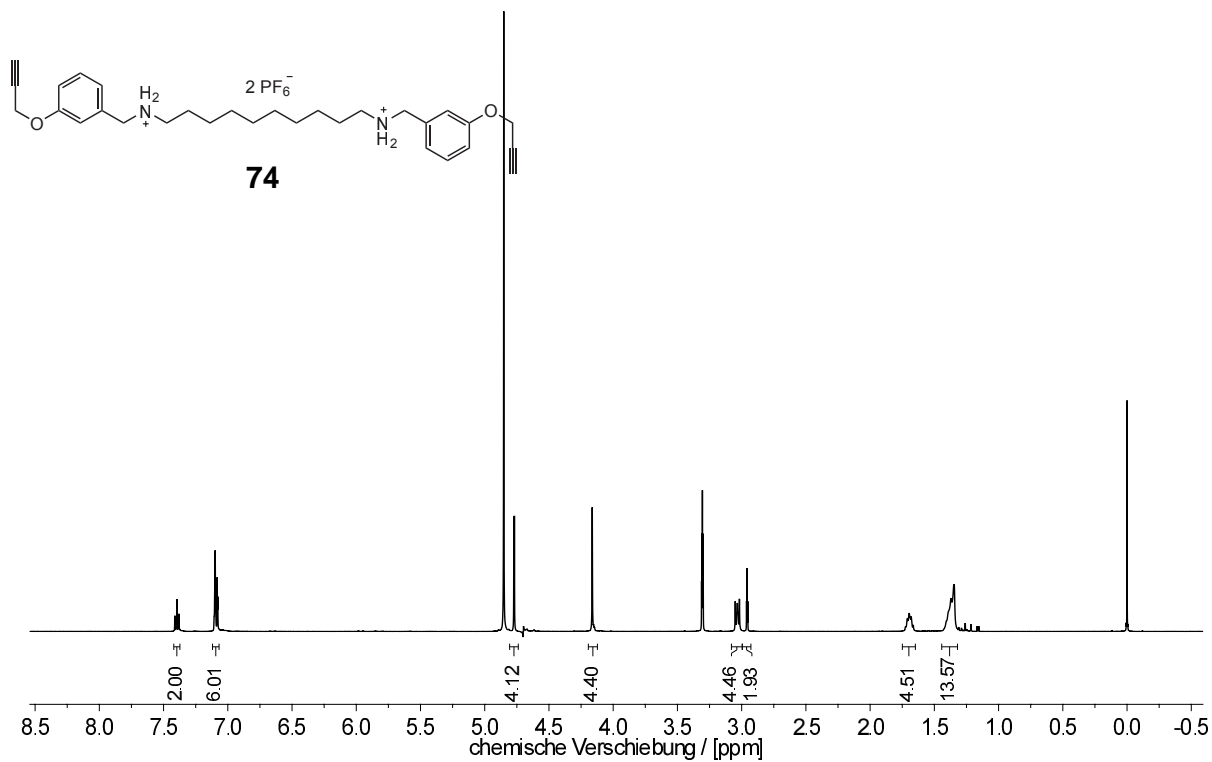
20170518-15-L505Duden_0253
Position 15, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 122, Menge 8.0 mg/CD3OD, Re kein



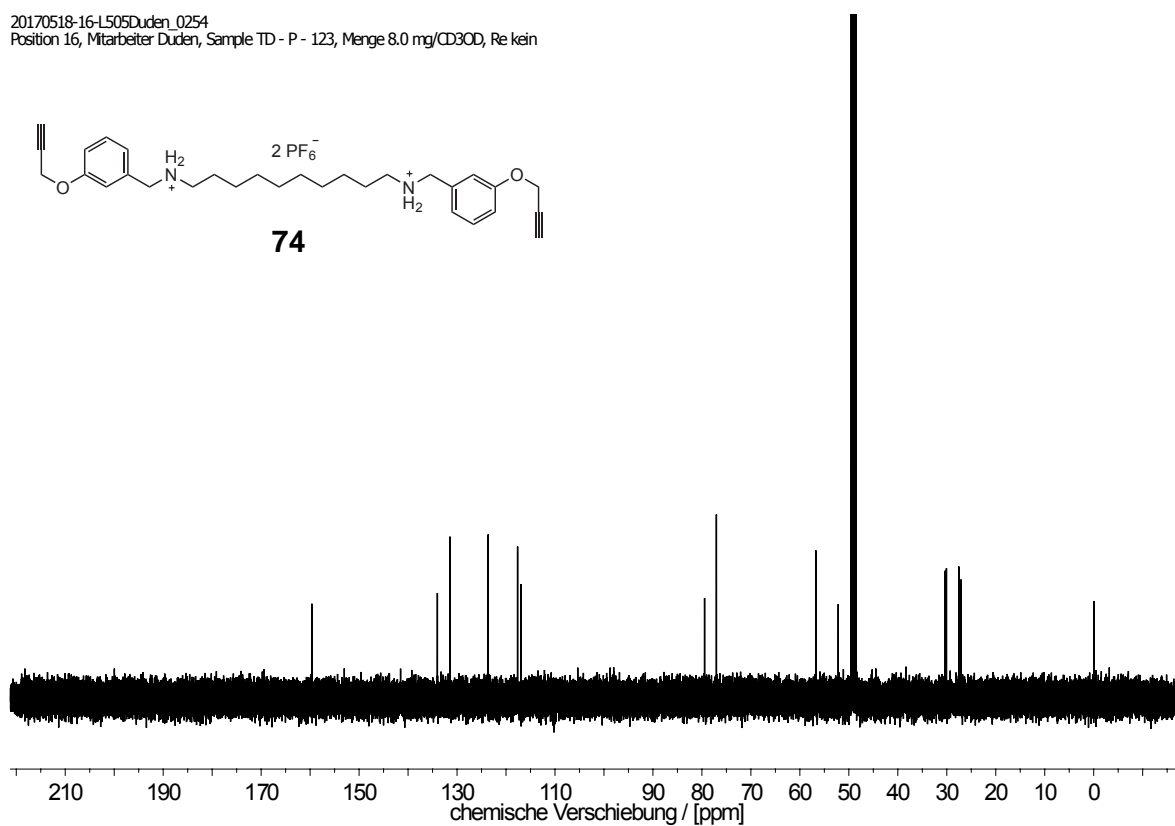
20170518-15-L505Duden_0253
Position 15, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 122, Menge 8.0 mg/CD3OD, Re kein



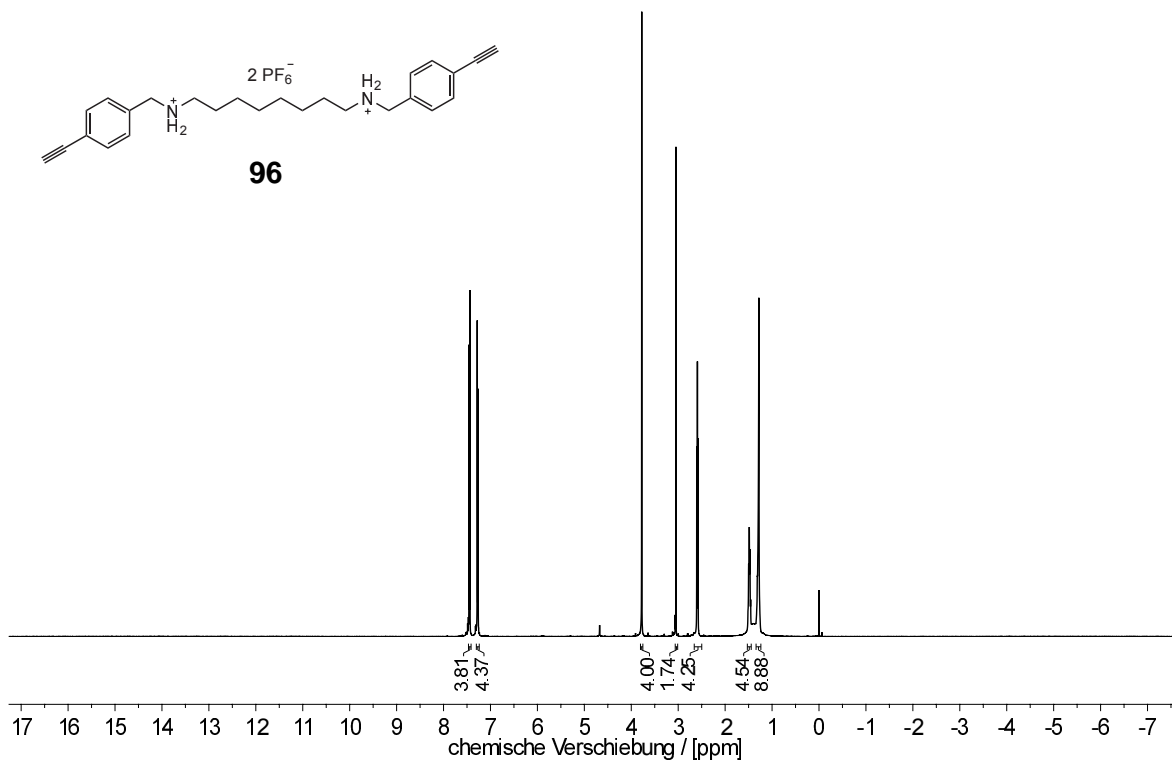
20170518-16-L505Duden_0254
 Position 16, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 123, Menge 8.0 mg/CD3OD, Re kein



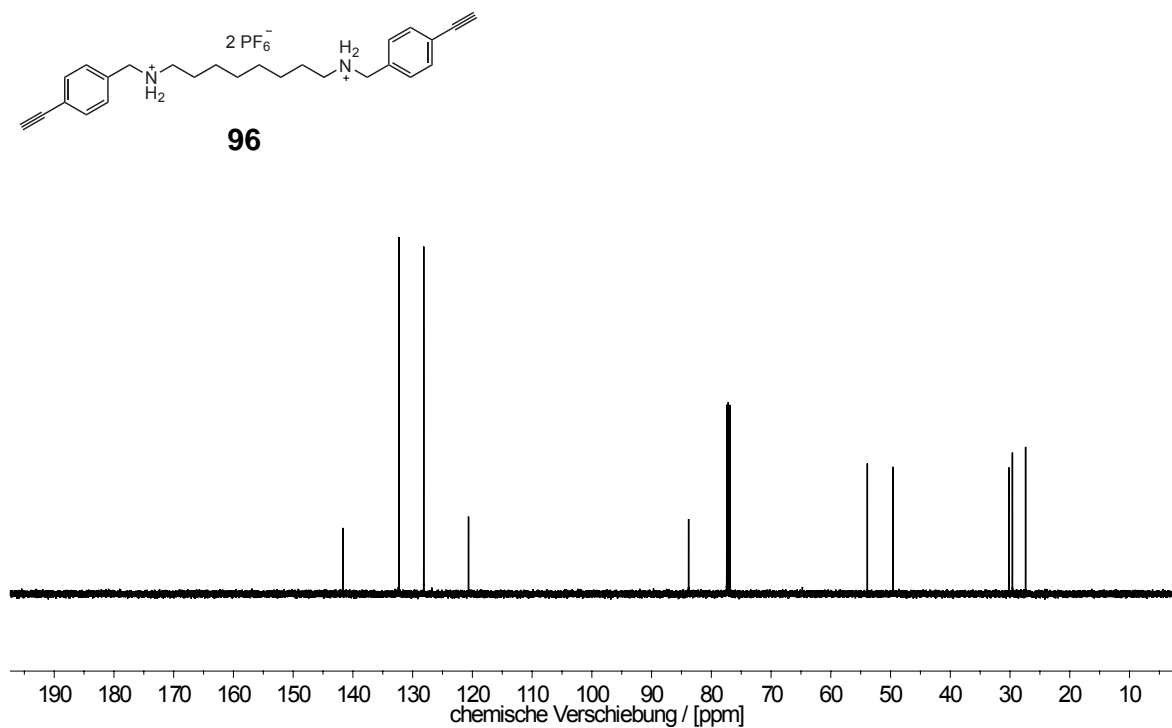
20170518-16-L505Duden_0254
 Position 16, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 123, Menge 8.0 mg/CD3OD, Re kein



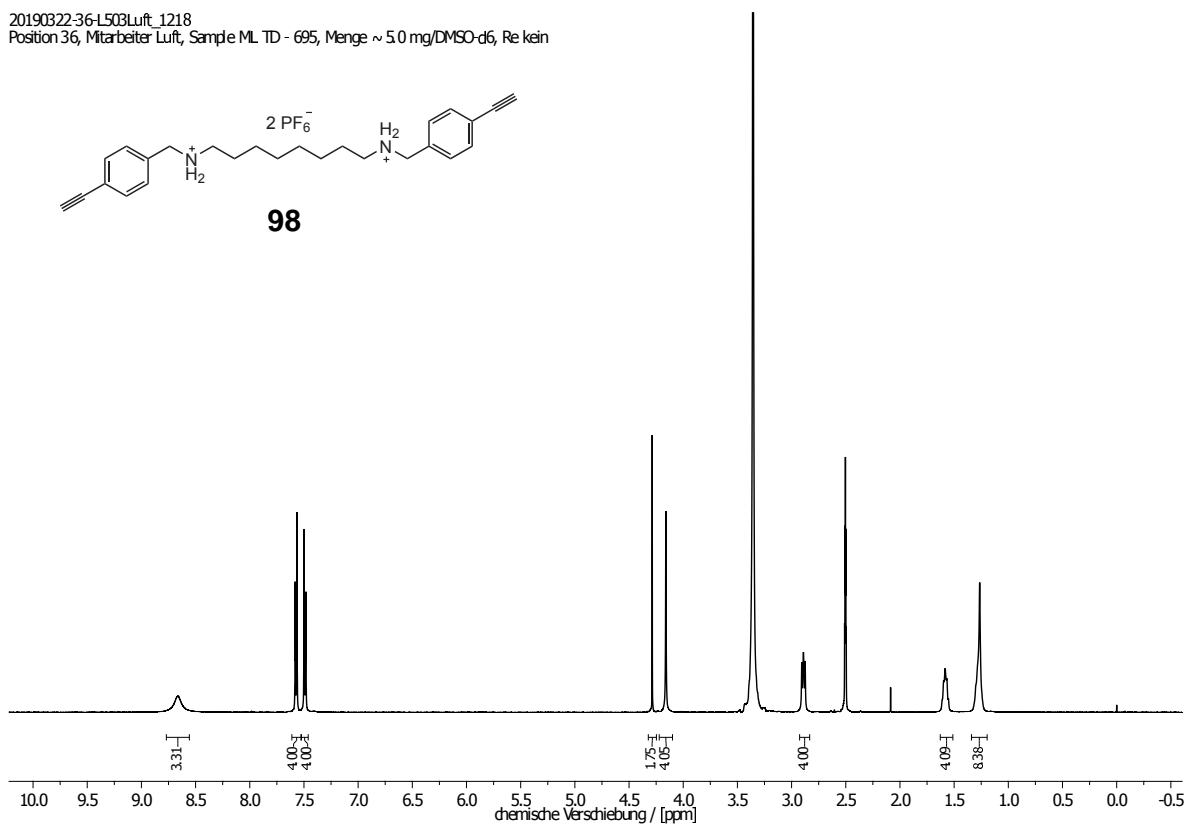
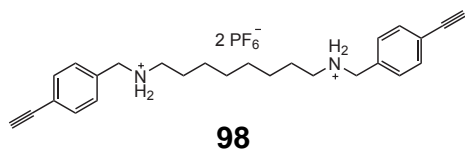
20190315-9-L503Luft_1053
Position 9, Mitarbeiter Luft, Sample MTD-693, Menge ~10 mg / CDCl₃, Re kein



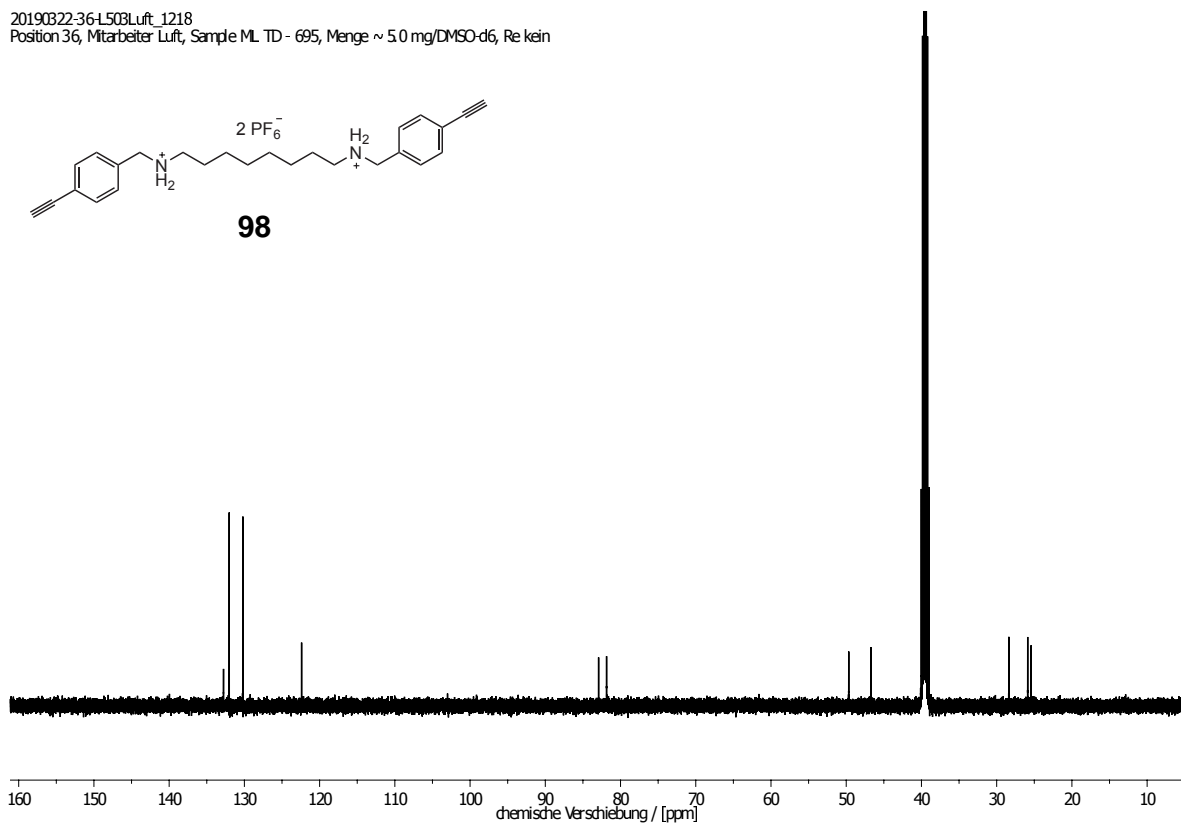
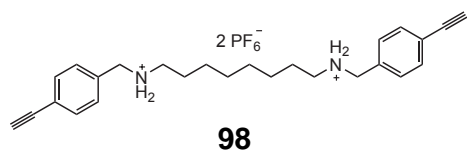
20190315-9-L503Luft_1053
Position 9, Mitarbeiter Luft, Sample MTD-693, Menge ~10 mg / CDCl₃, Re kein



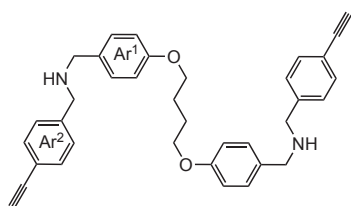
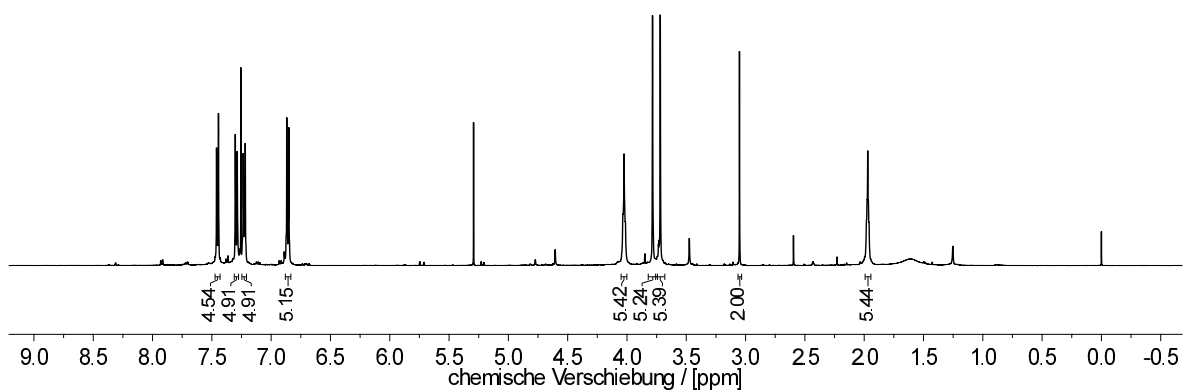
20190322-36-L503Luft_1218
 Position 36, Mitarbeiter Luft, Sample ML TD - 695, Menge ~ 5.0 mg/DMSO-d6, Re kein



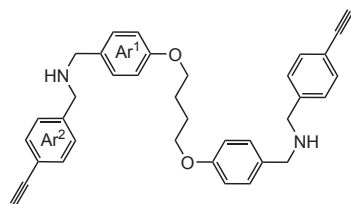
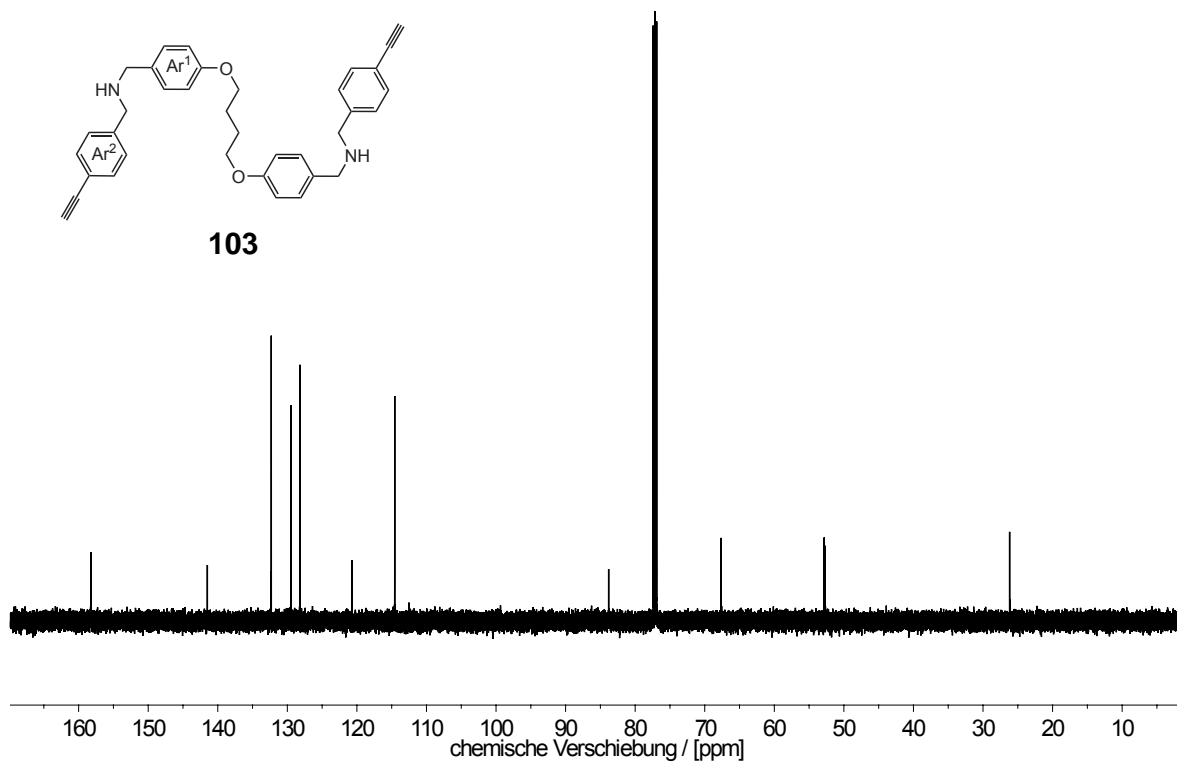
20190322-36-L503Luft_1218
 Position 36, Mitarbeiter Luft, Sample ML TD - 695, Menge ~ 5.0 mg/DMSO-d6, Re kein



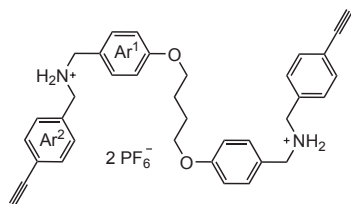
20190205-8-L502Duden_0627
Position 8, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P -346, Menge 10.0 mg/CDCl₃, Re kein

**103**

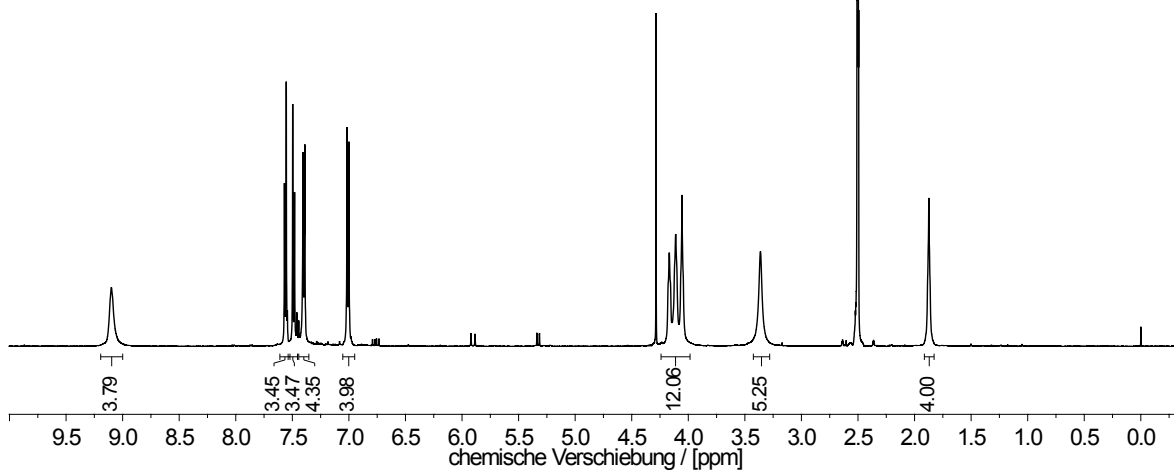
20190205-8-L502Duden_0627
Position 8, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P -346, Menge 10.0 mg/CDCl₃, Re kein

**103**

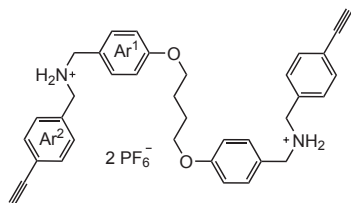
20190215-5-L502Duden_0774
 Position 5, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 347 PF6, Menge 10.0 mg/DMSO-d6, Re kein



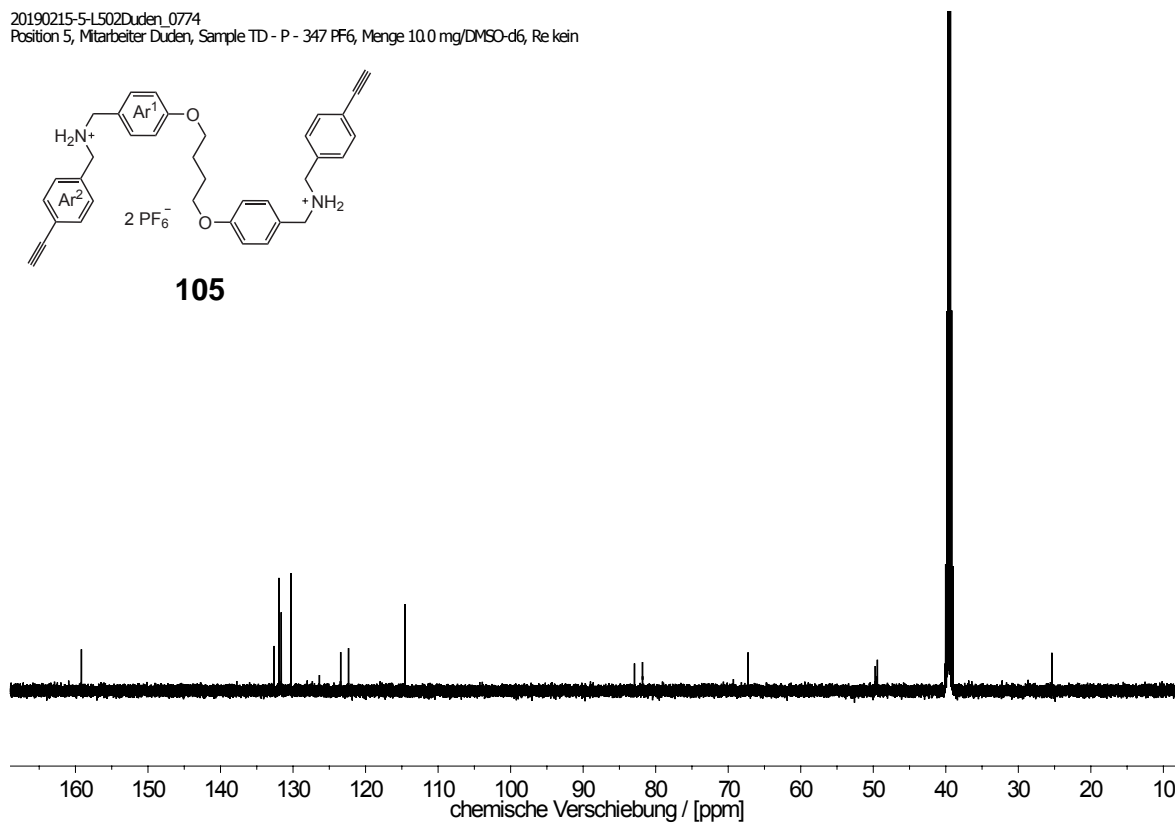
105



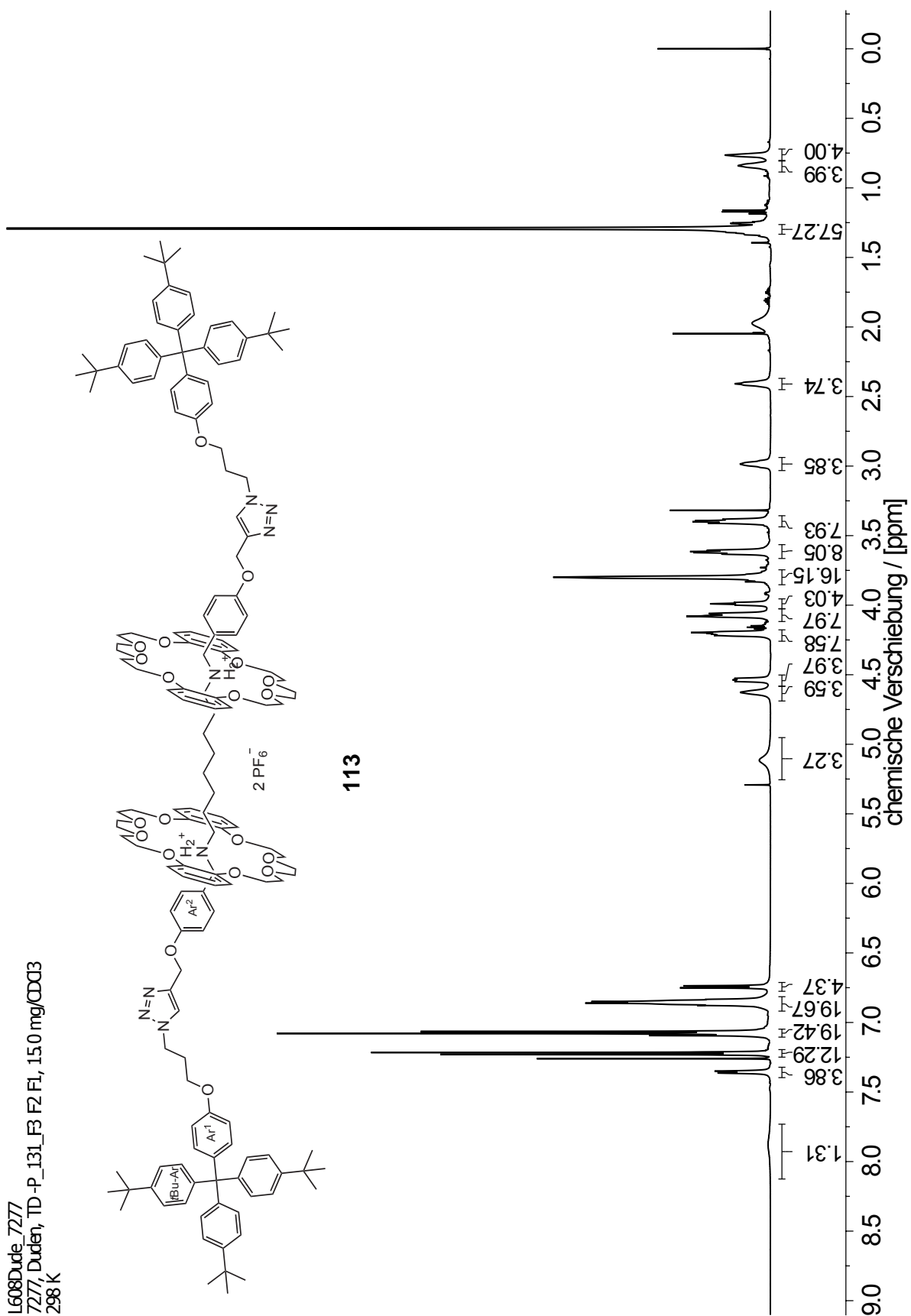
20190215-5-L502Duden_0774
 Position 5, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 347 PF6, Menge 10.0 mg/DMSO-d6, Re kein



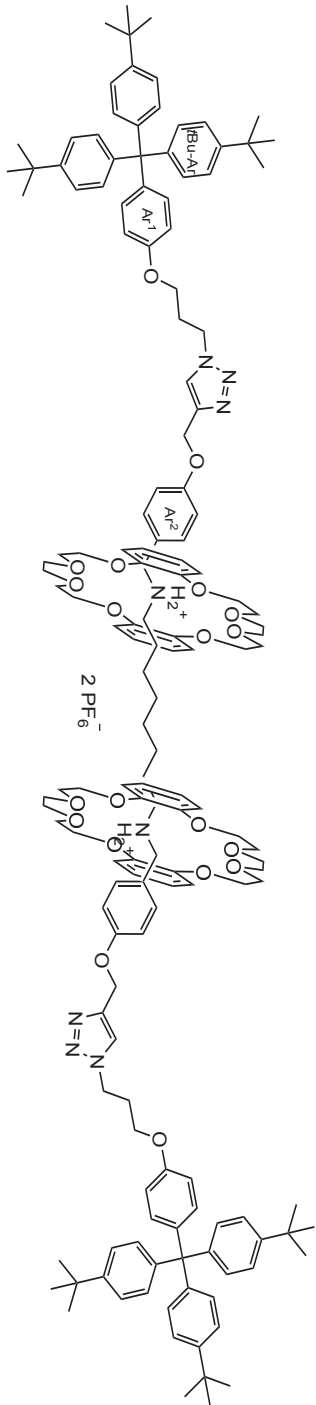
105



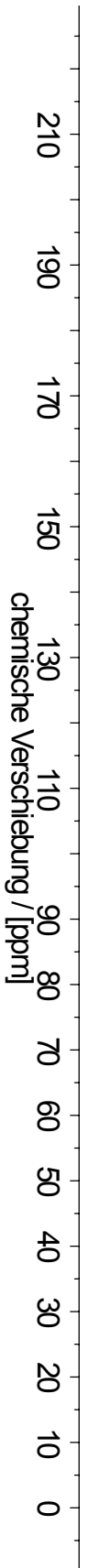
L608Dude_7277
 7277_Duden, TD-P_131_F3 F2 FI, 15.0 mg/CDCl3
 298 K



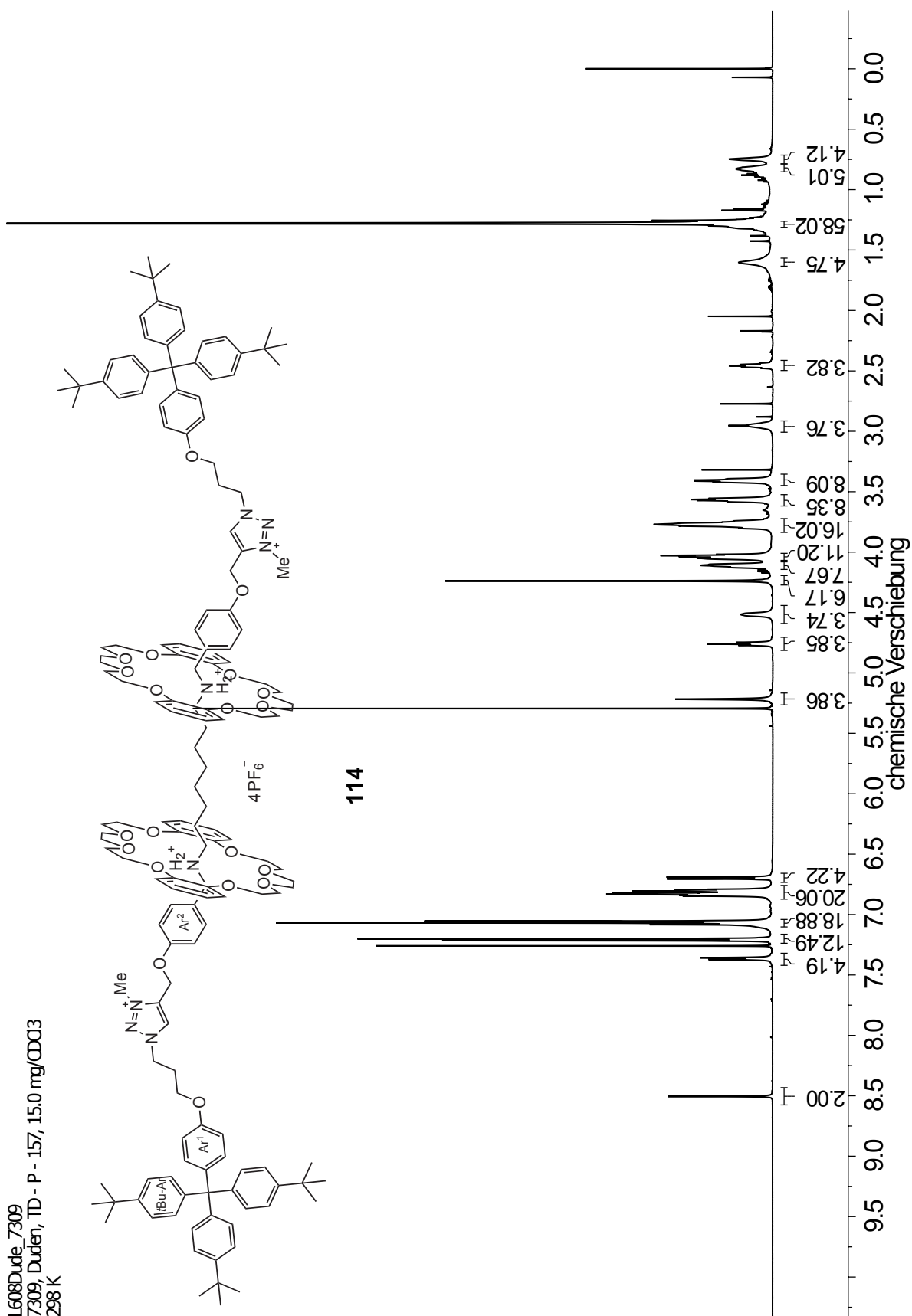
L608Dude_7277
 7277, Duden, TD_P_131_F3 F2 F1, 8.0 mg/CDCl3
 298 K



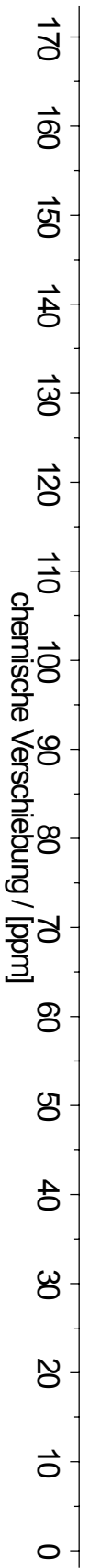
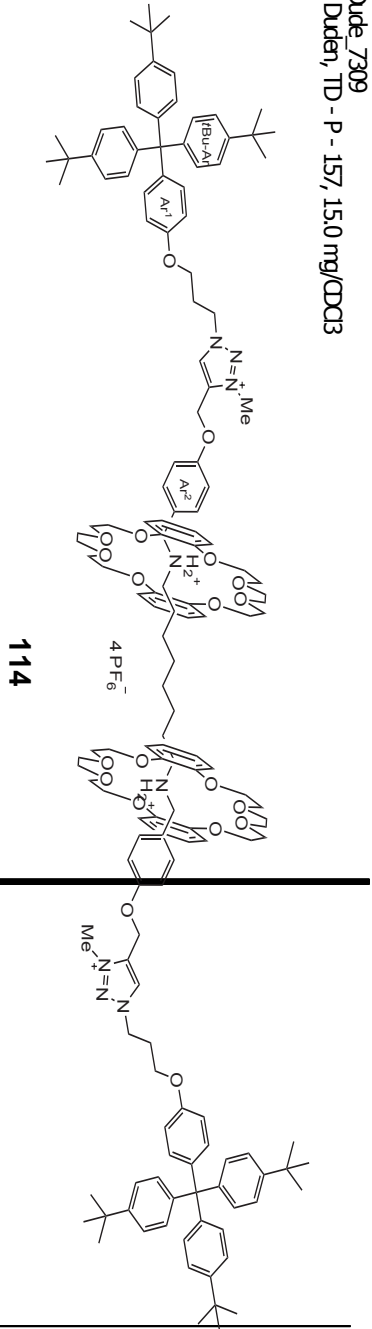
113



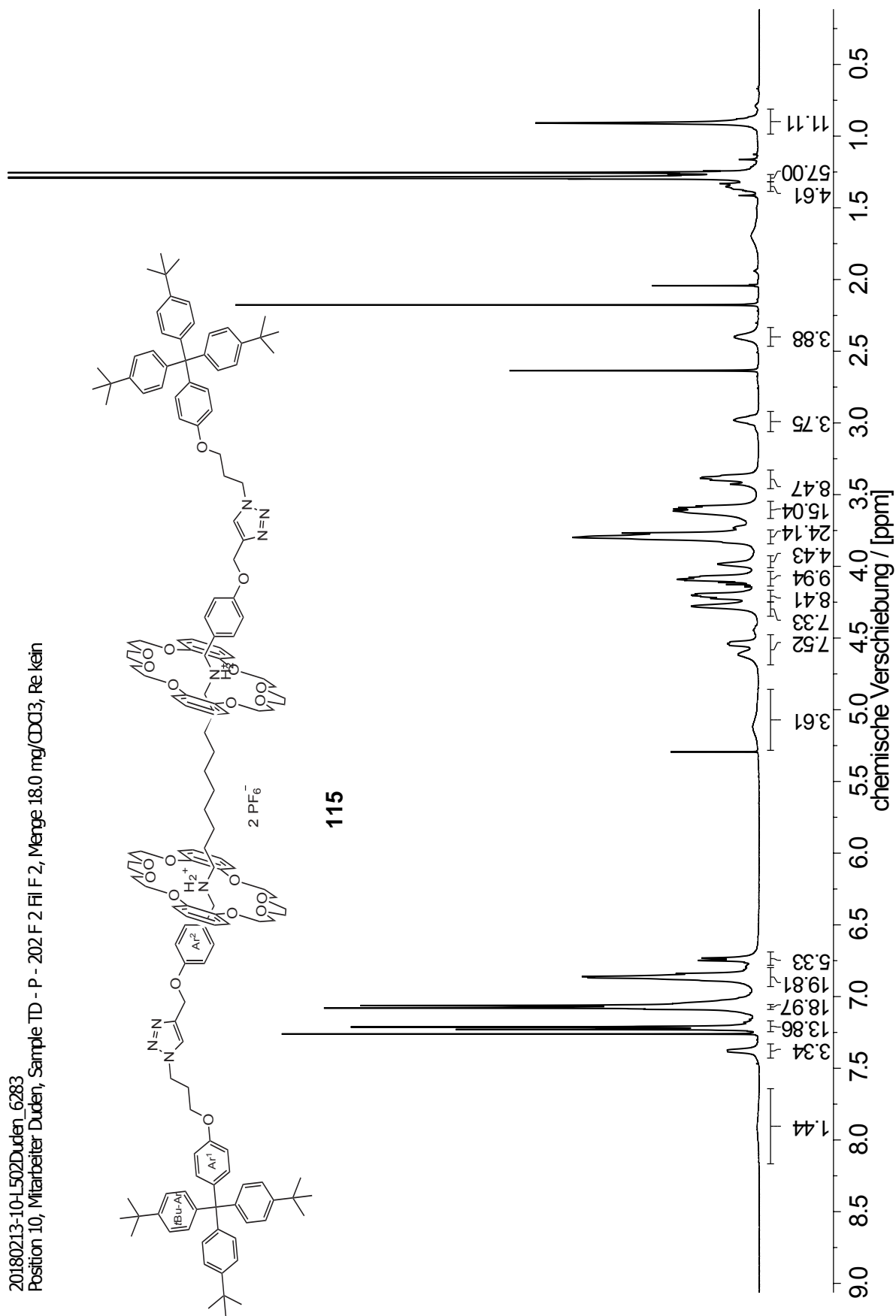
L608Dude_7309
 7309, Duden, TD - P - 157, 15.0 mg/CDCl3
 298 K



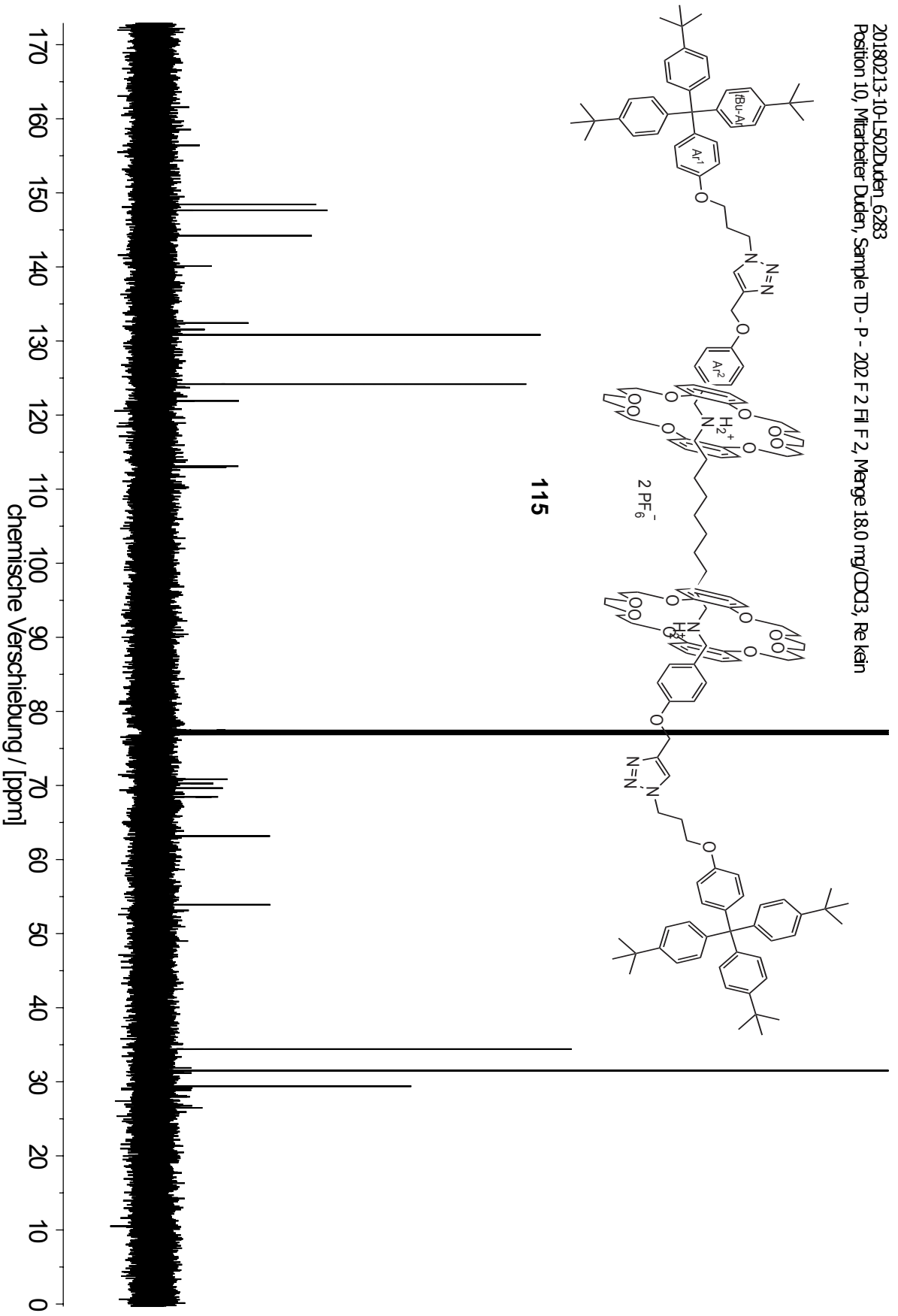
L608Dude_7309
 7309, Duden, TD - P - 157, 15.0 mg/CDCl3
 298 K



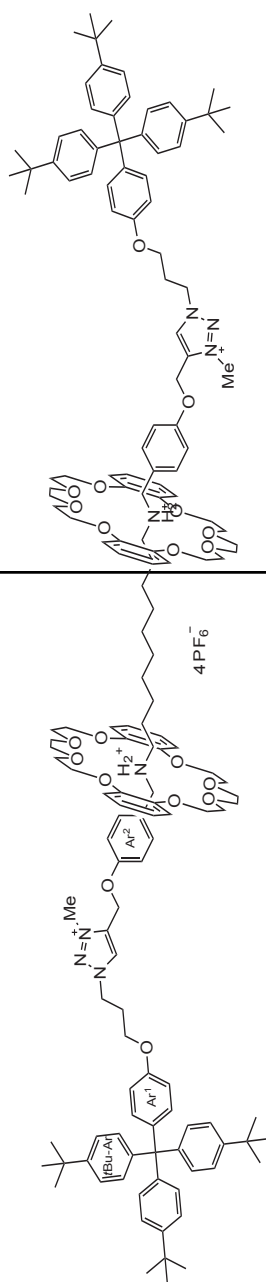
20180213-104-502Duden_6283
 Position 10, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 202 F 2 Fl F 2, Menge 18.0 mg/CDCl₃, Re kein



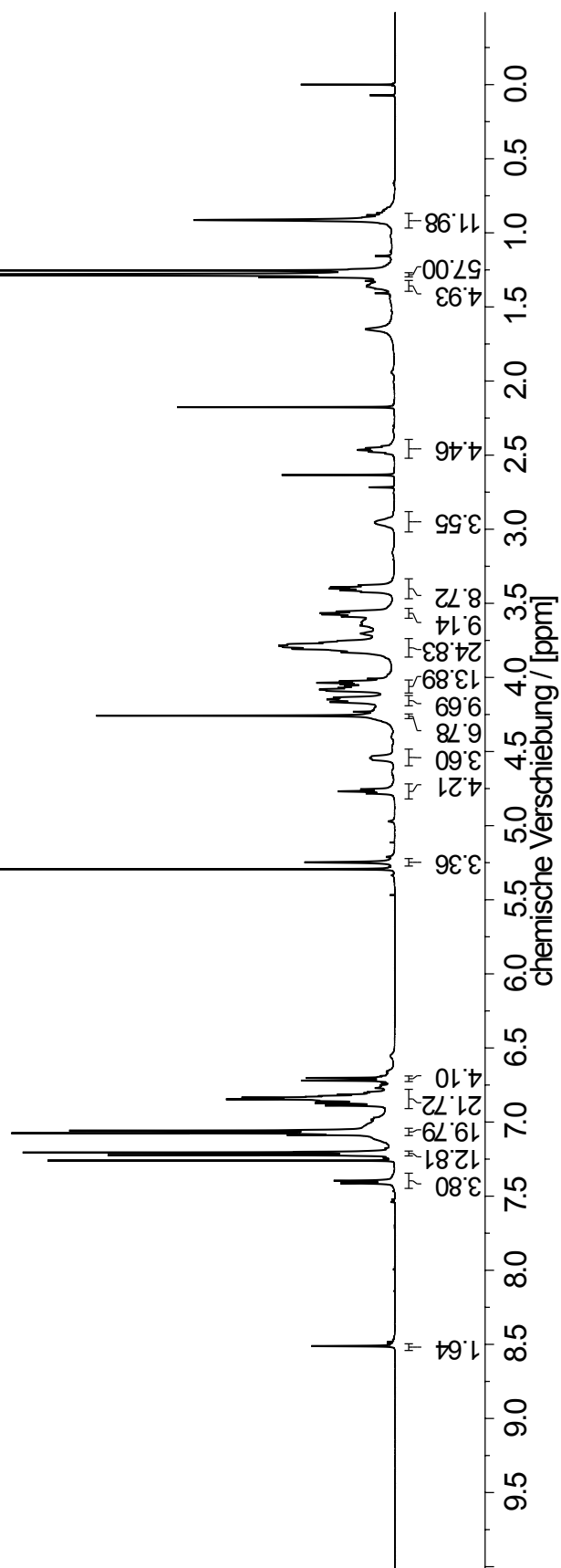
20180213-10-L502Duden_6283
 Position 10, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 202 F 2 Fil F 2, Menge 18.0 mg/CD3, Re:kein



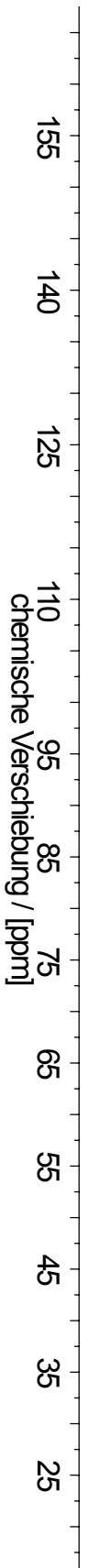
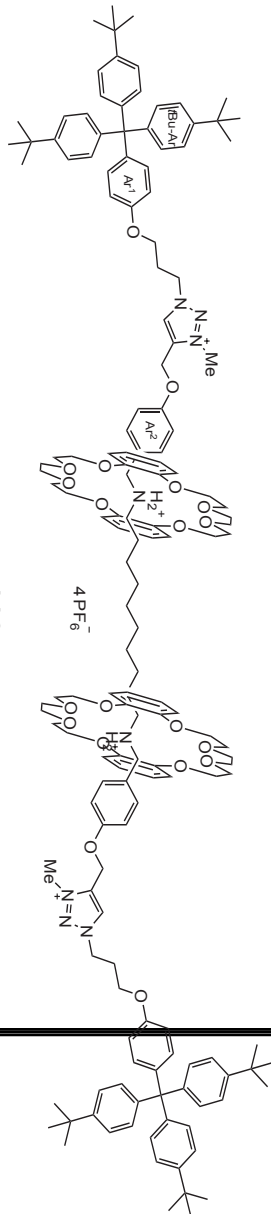
20180228-5-L502Duden_6476
 Position 5, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 206, Menge 20.0 mg/CDCl₃, Re kein



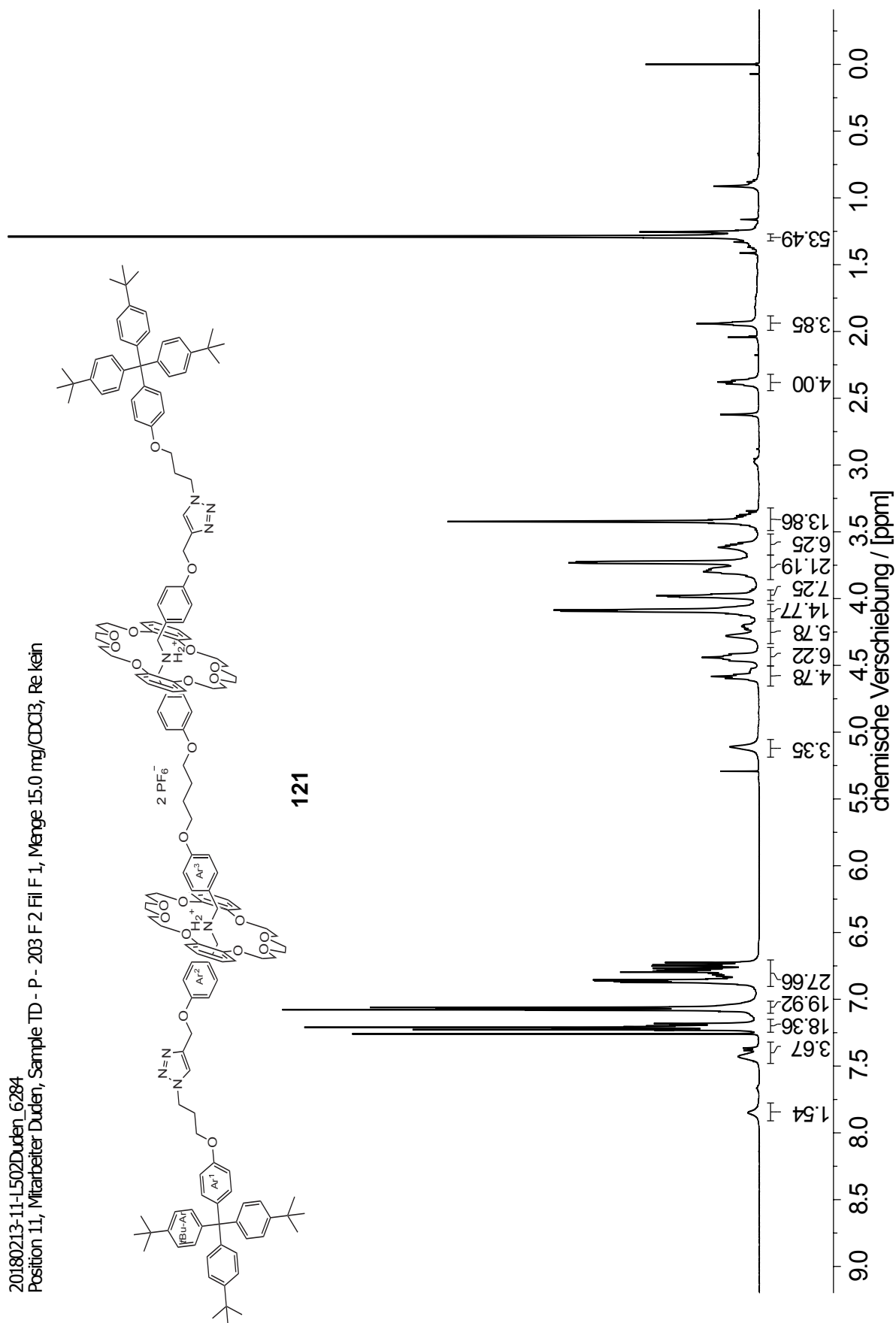
116

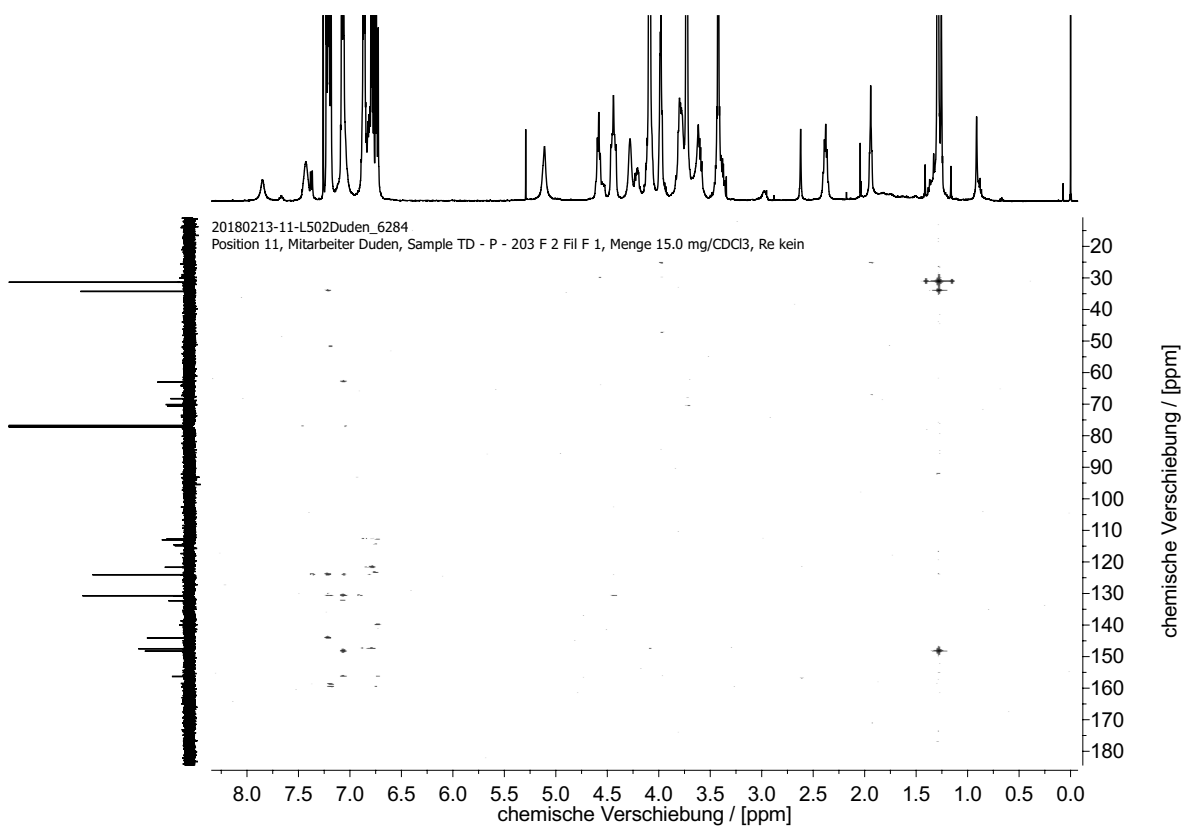
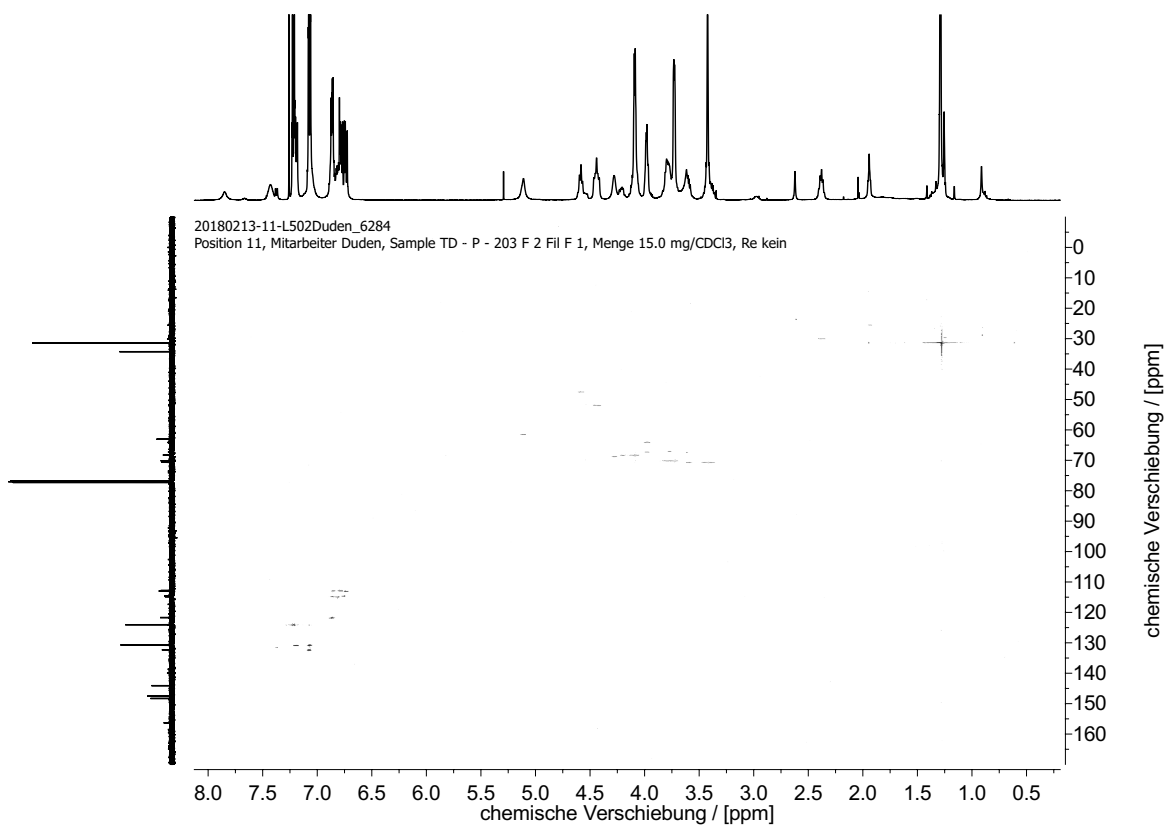


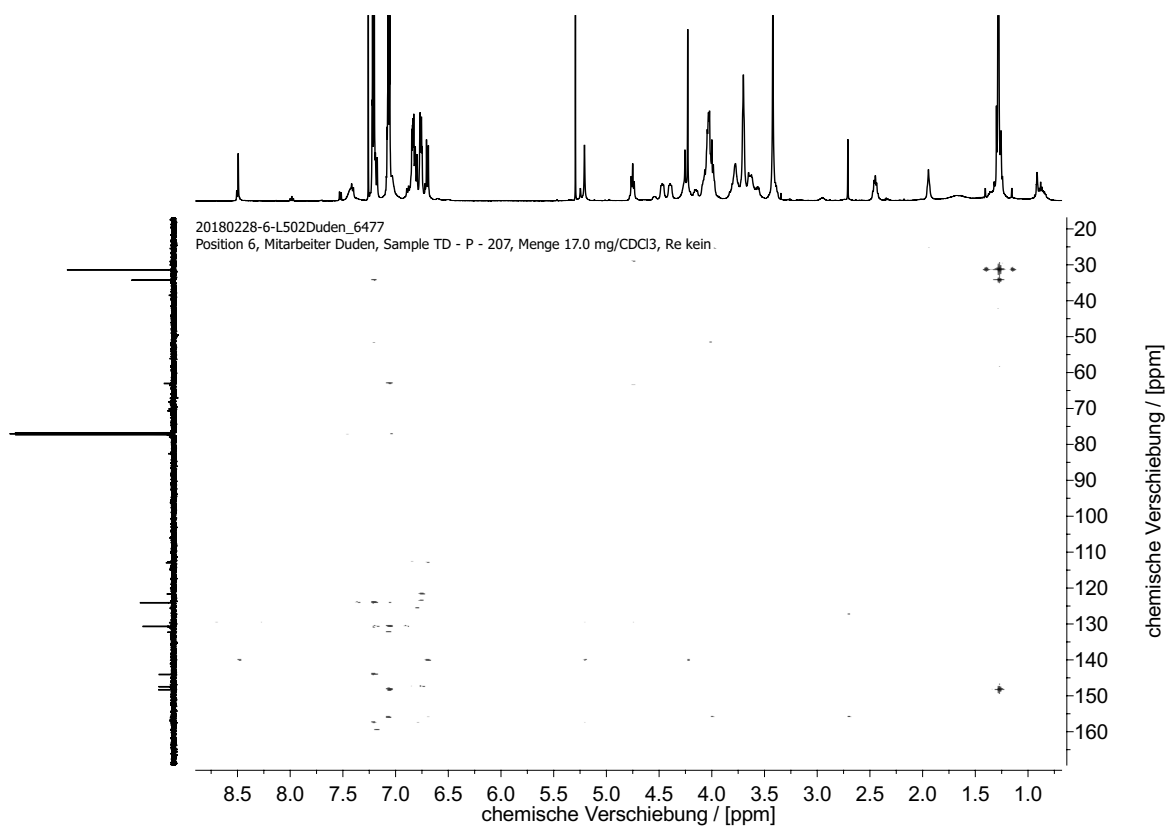
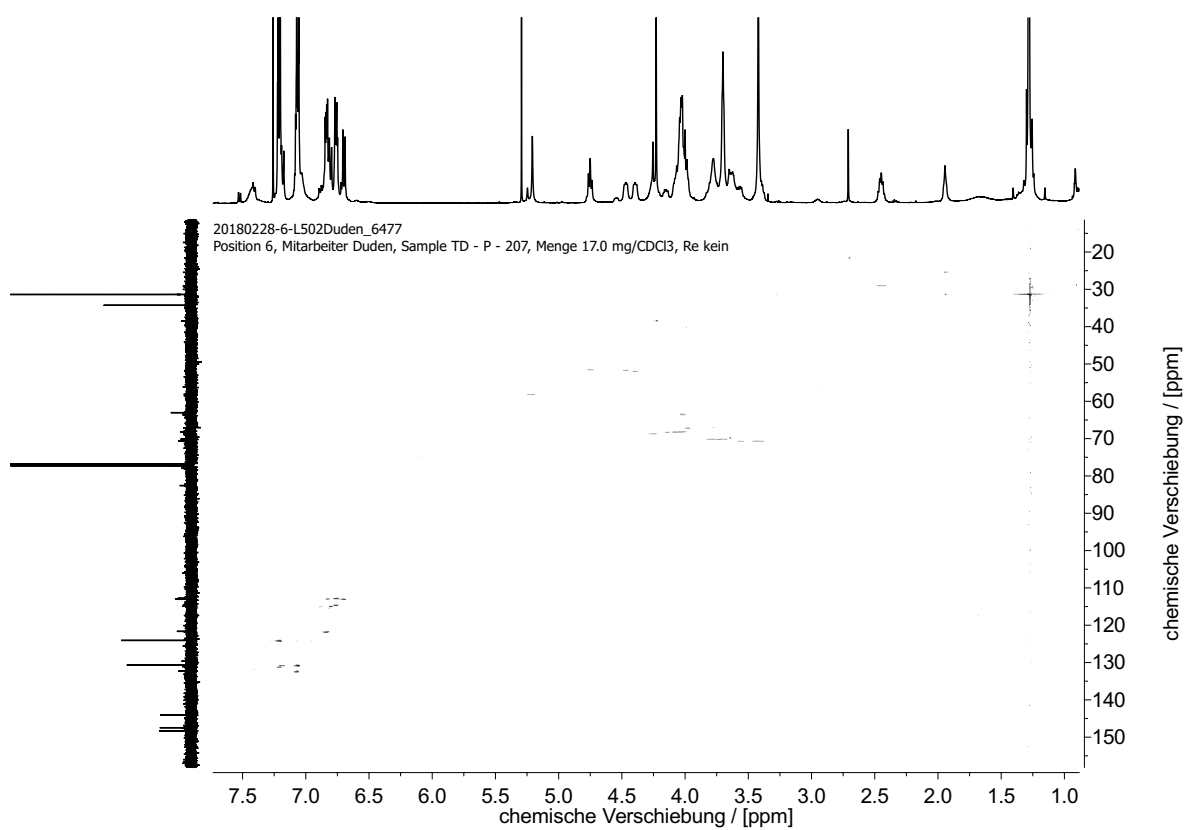
20180228-5-LS02Duden_6476
 Position 5, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 206, Menge 20.0 mg/CDCl₃, Re. kein



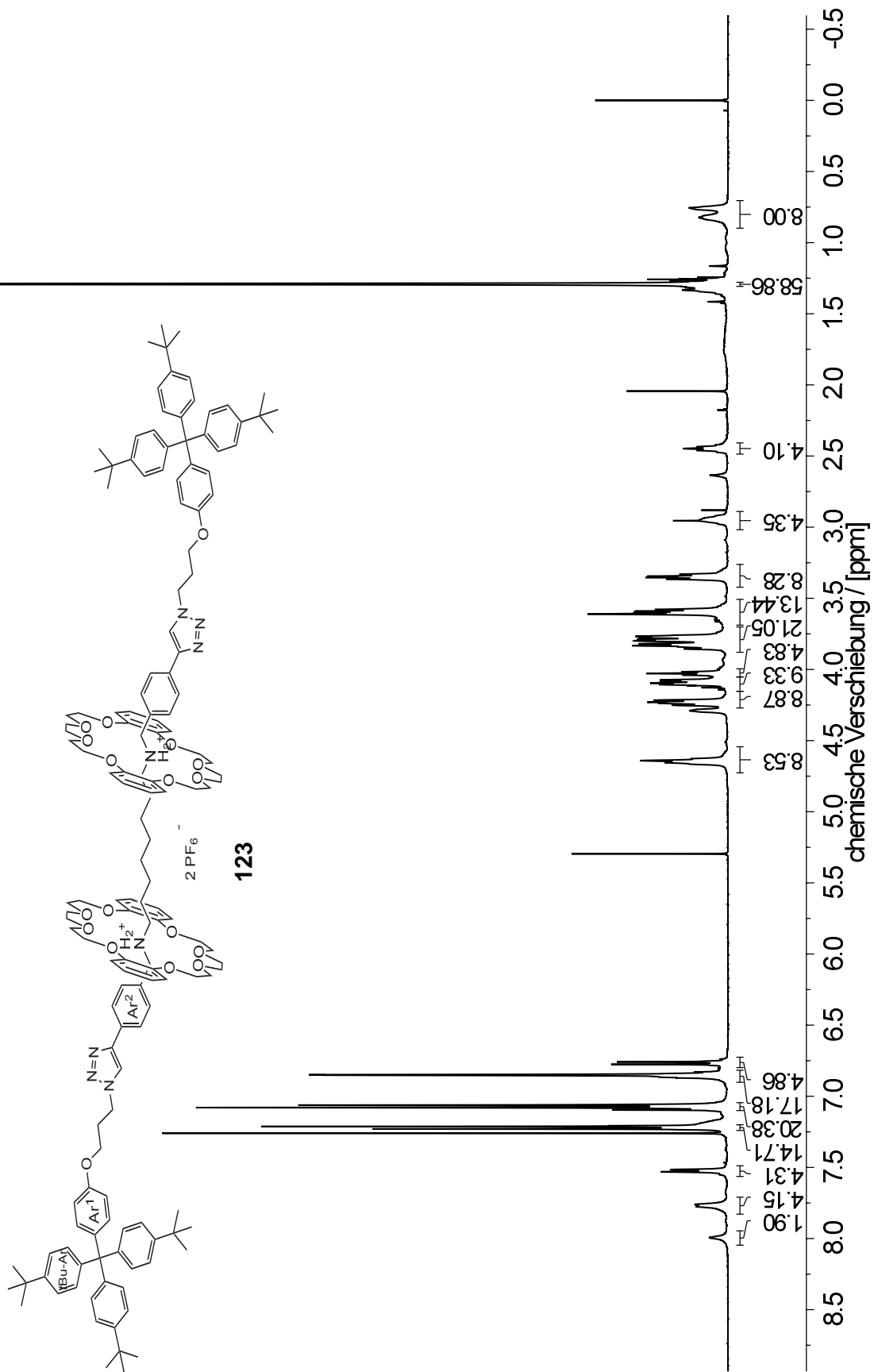
20180213-11-L502Duden_6284
 Position 11, Mitarbeiter Duden, Sample TD - P - 203 F 2 Fil F 1, Menge 15.0 mg/CDCl3, Re kein

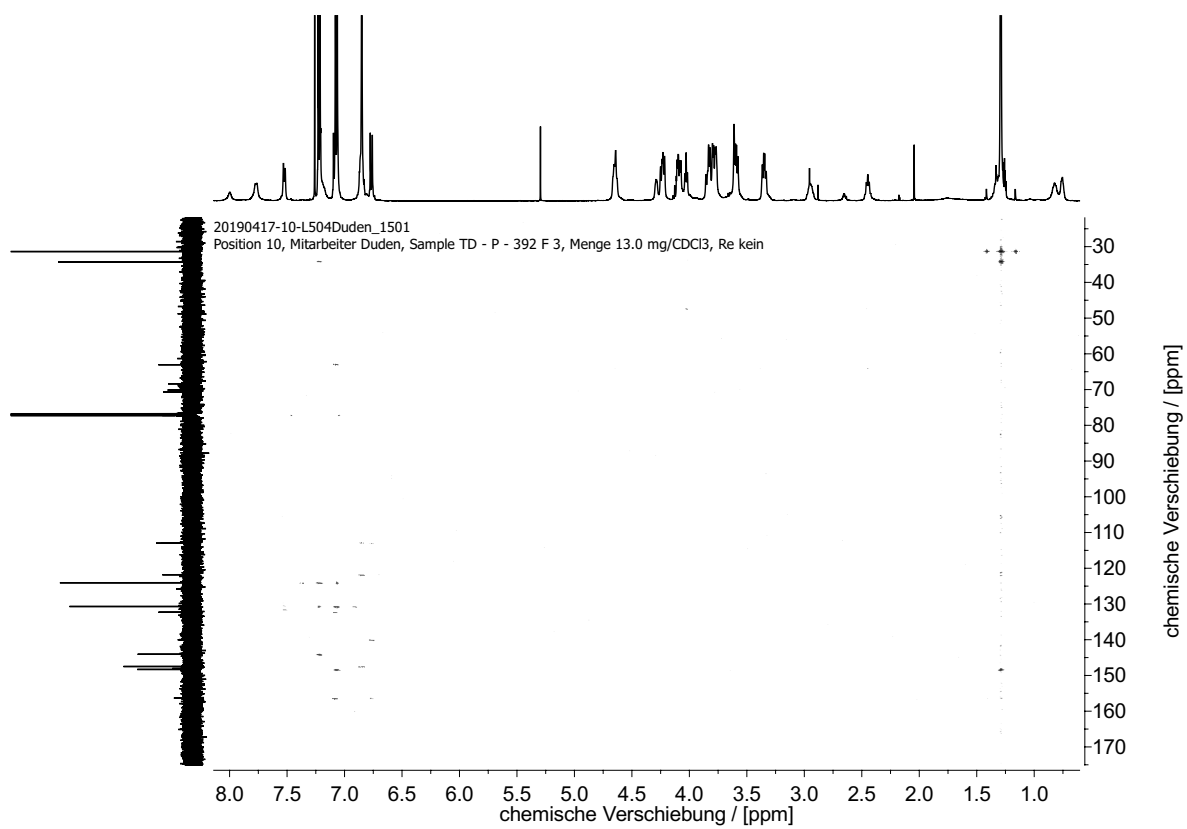
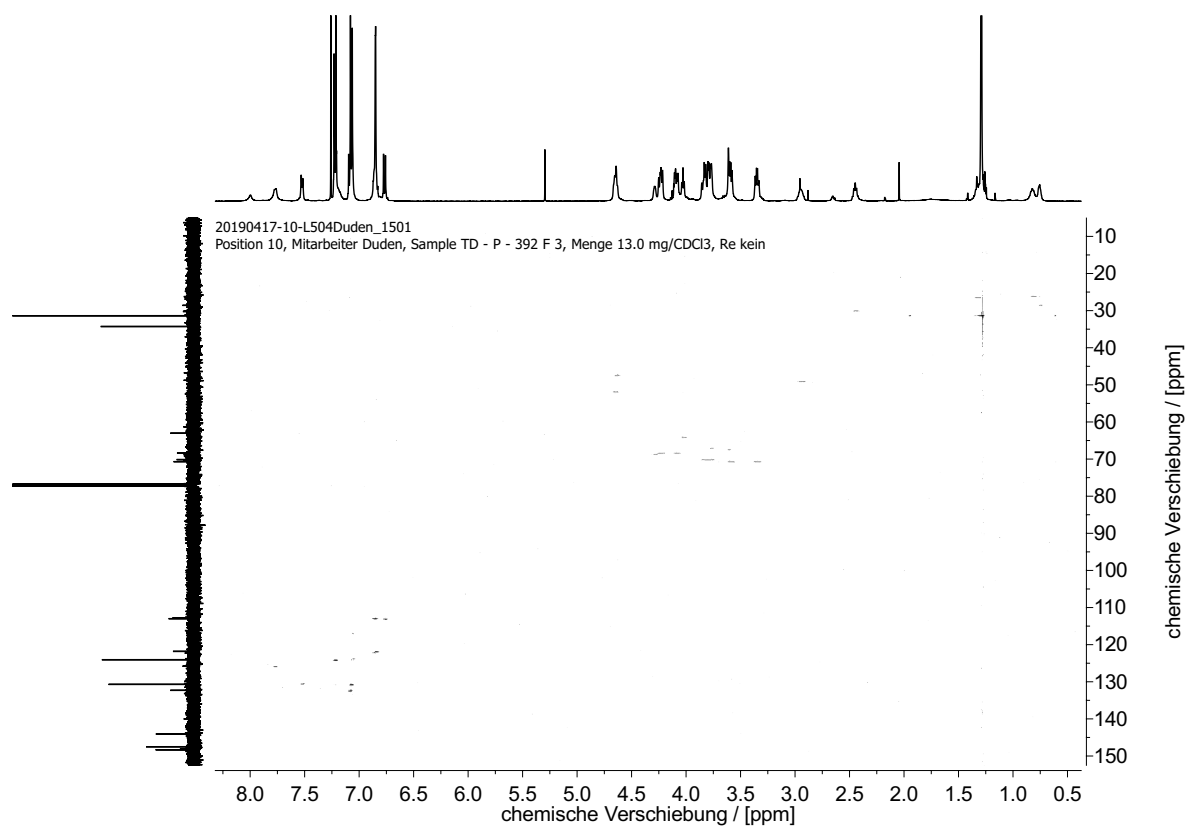




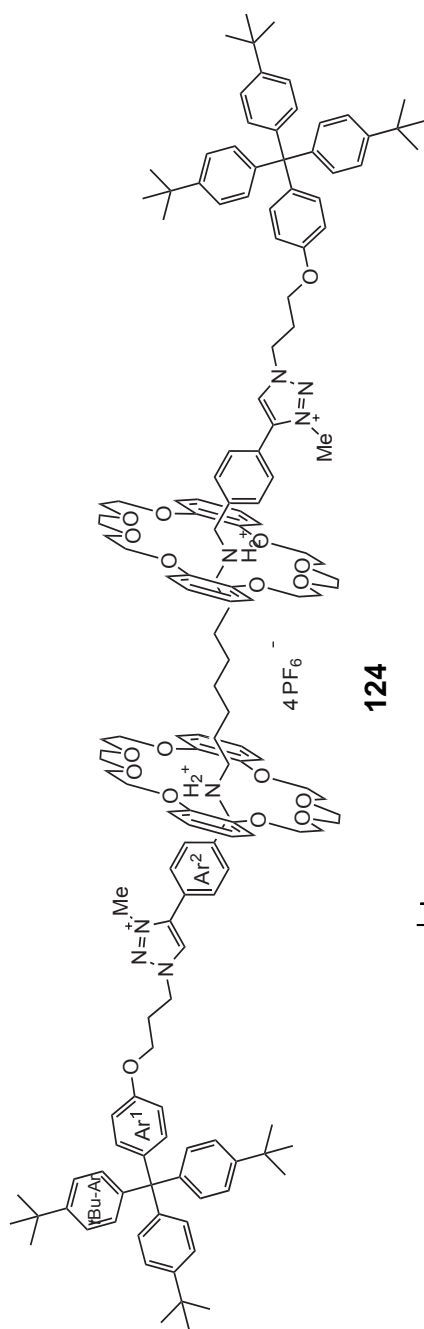


20190415-14-L504Duden_1475
 Position 14, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-392 F3, Menge 13 mg / CDCl₃, Re kein

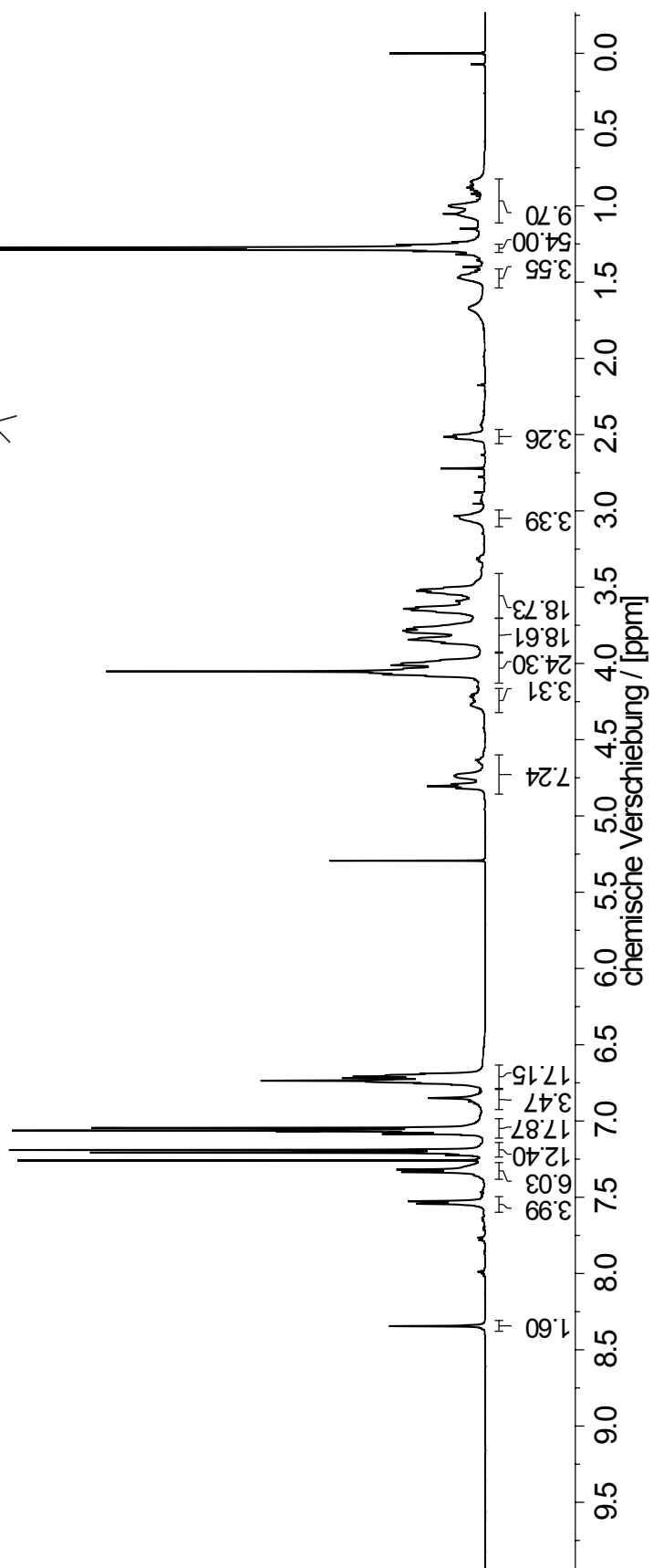


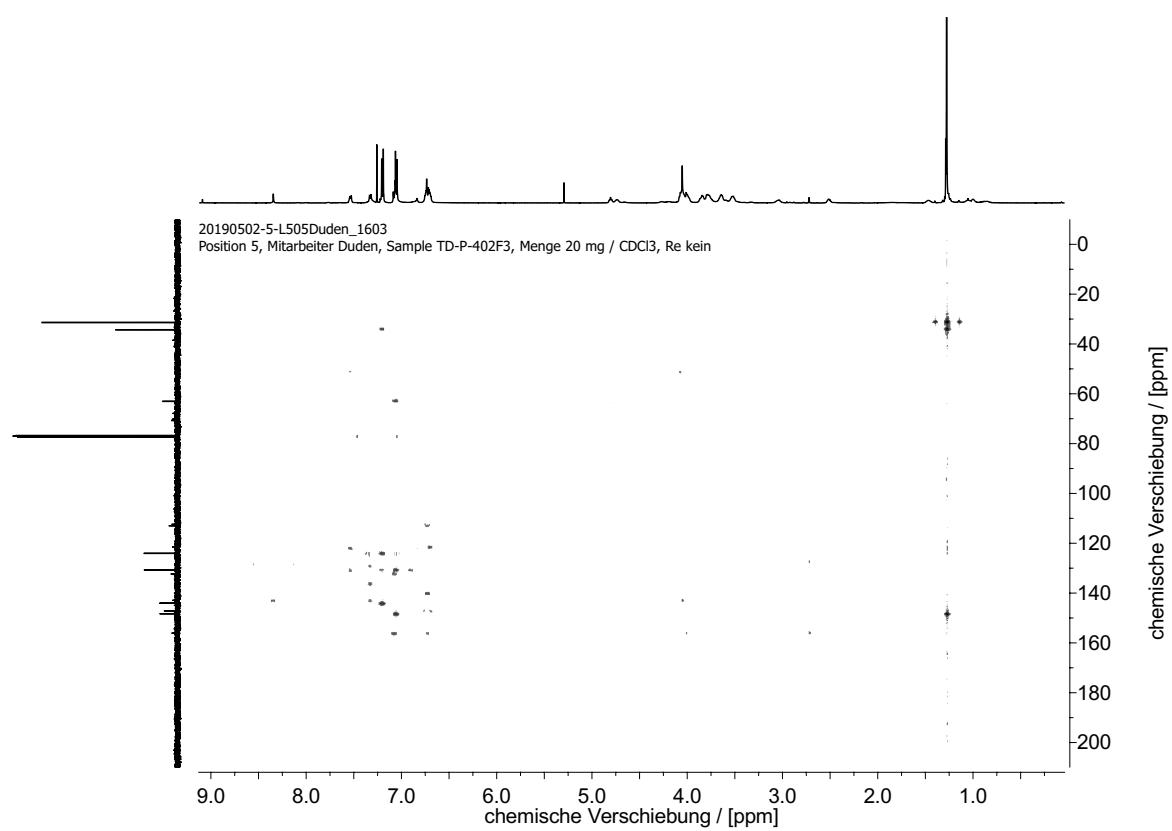
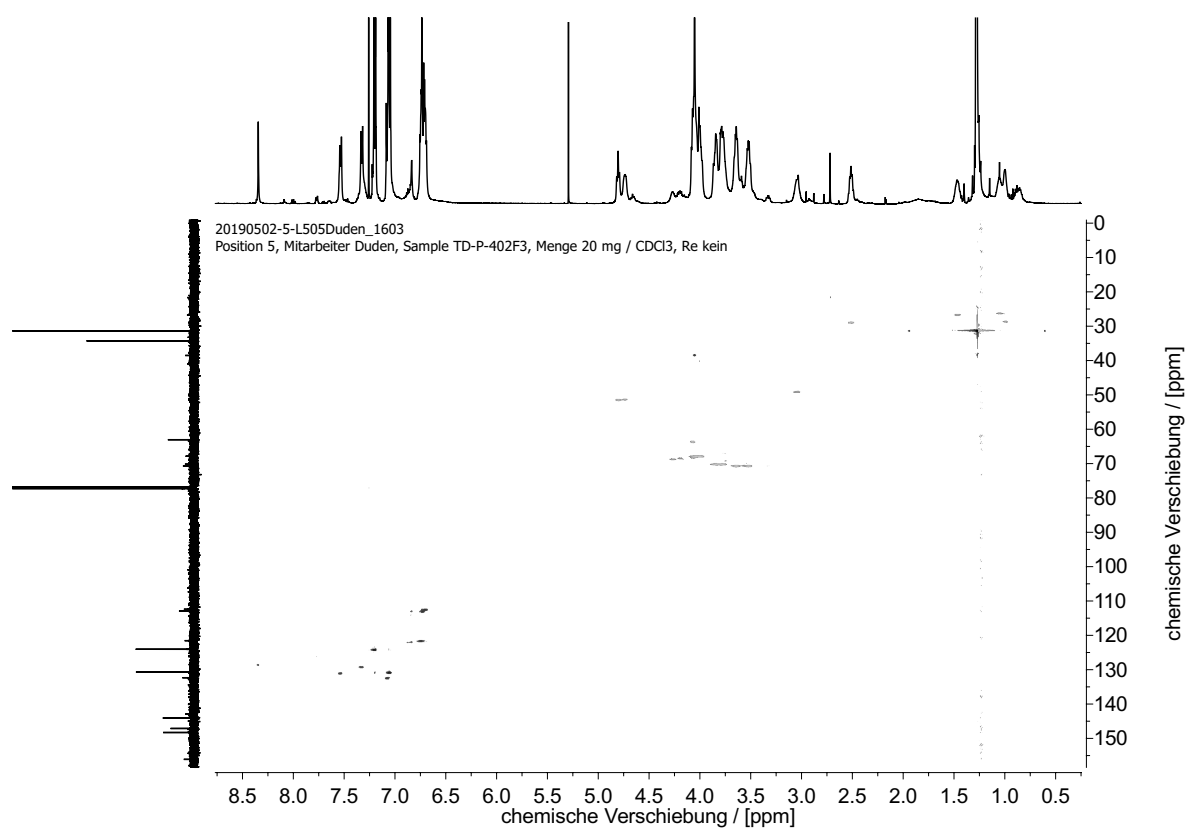


20190430-31-L504Duden_1595
 Position 31, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-402F3, Menge 20 mg / CDCl₃, Re kein

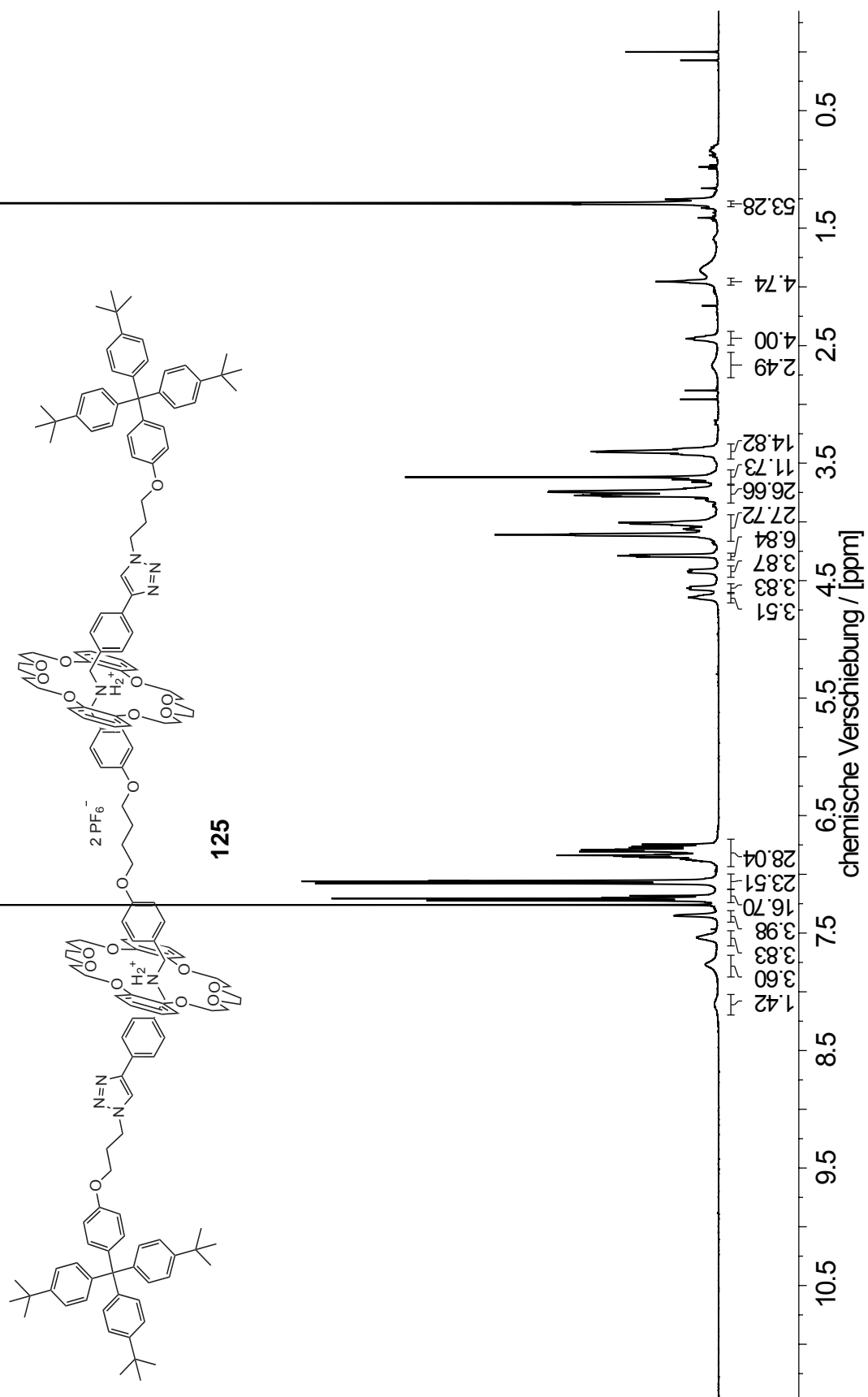


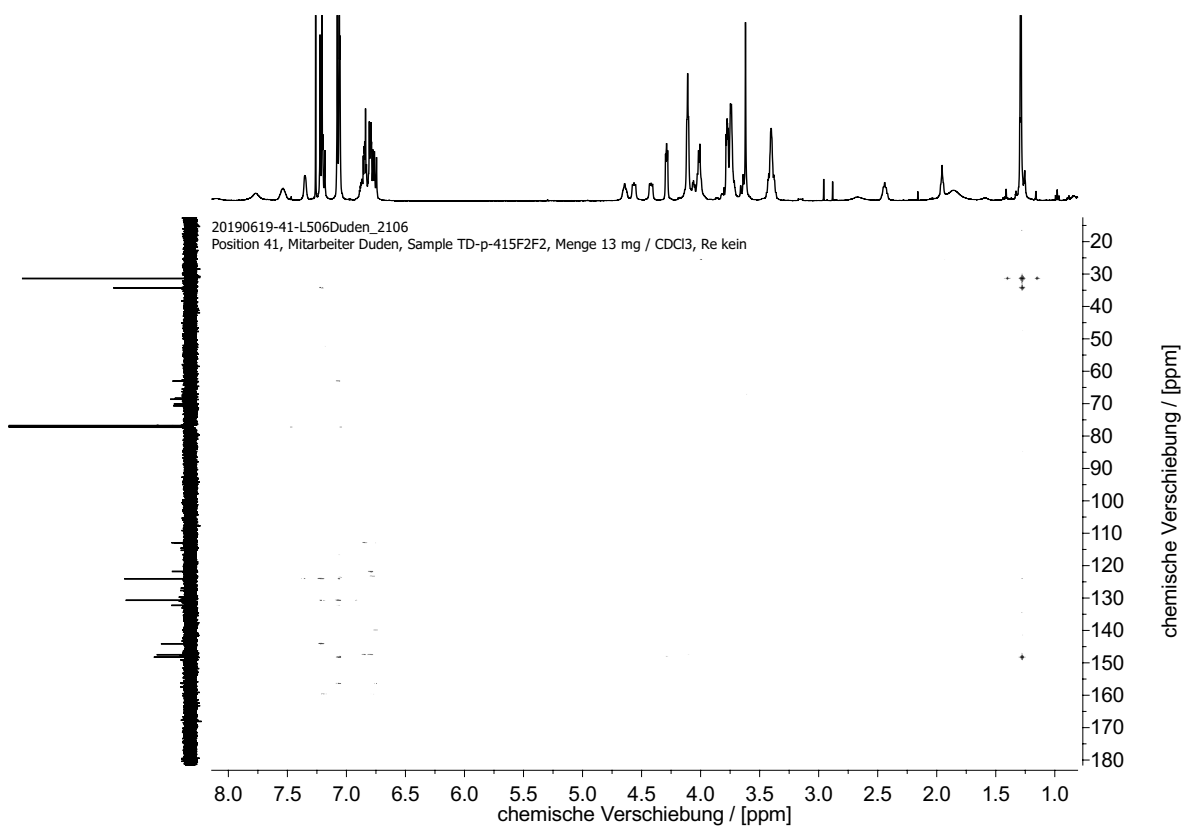
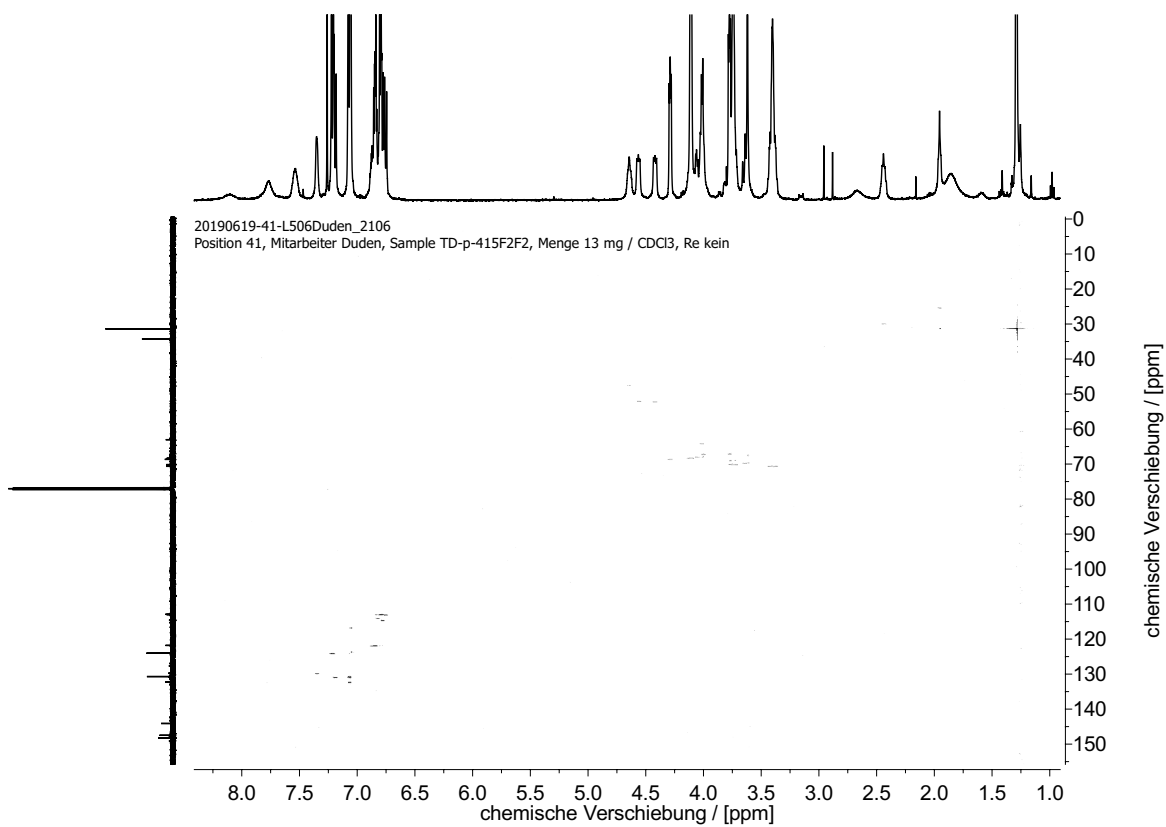
124



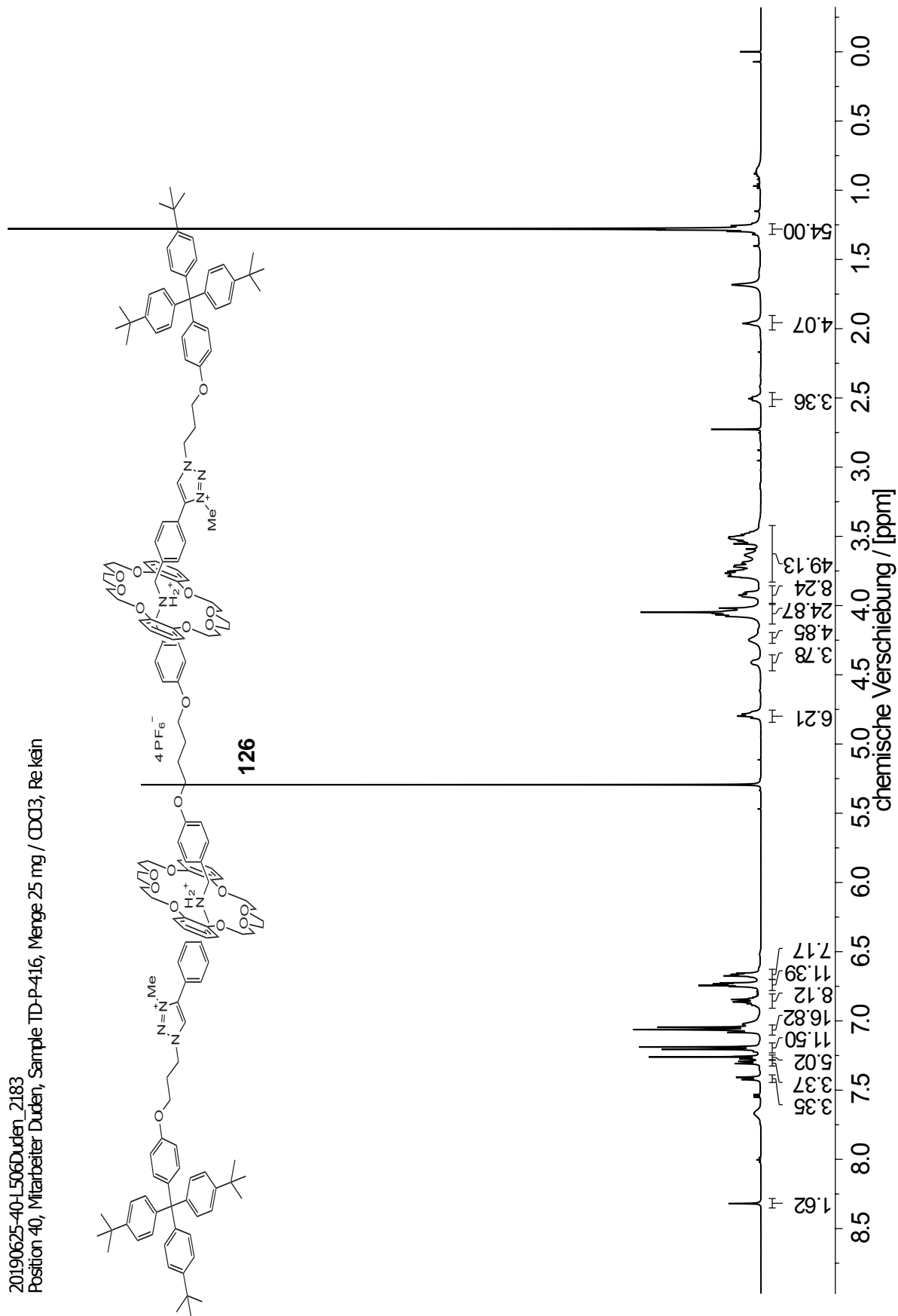


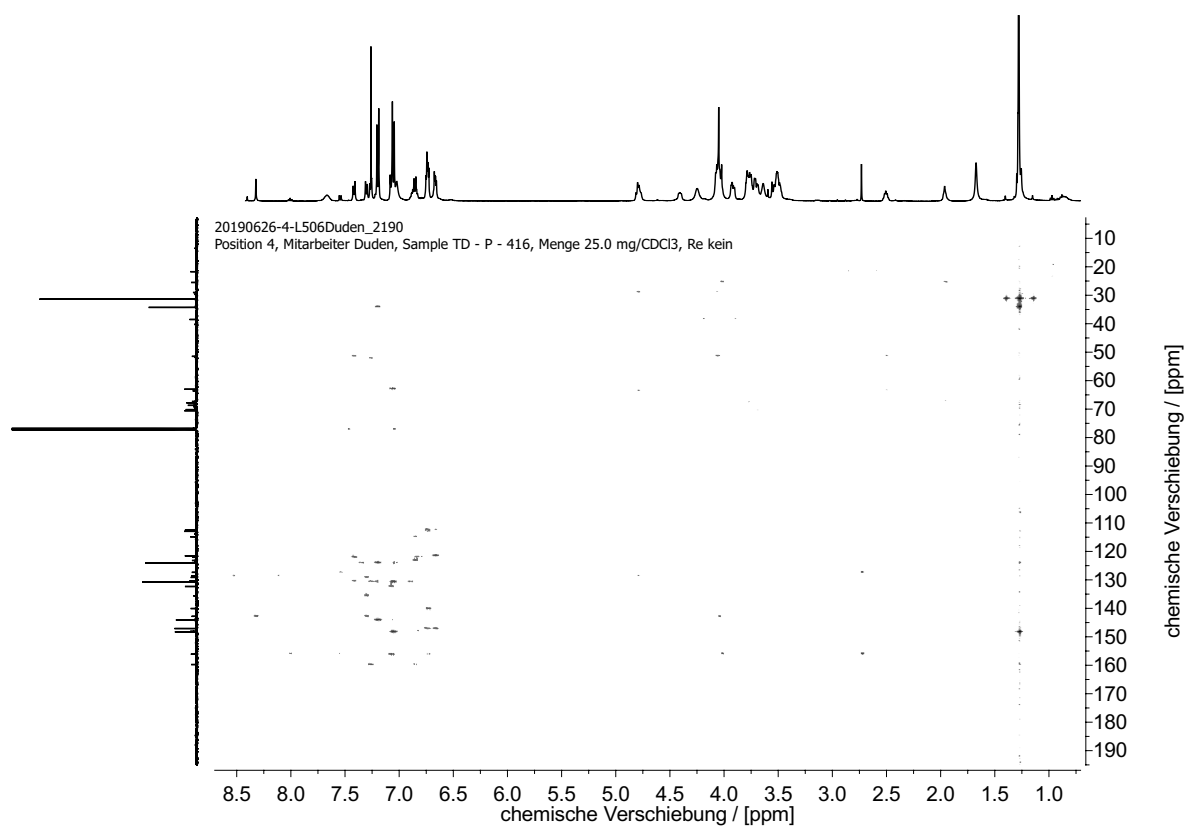
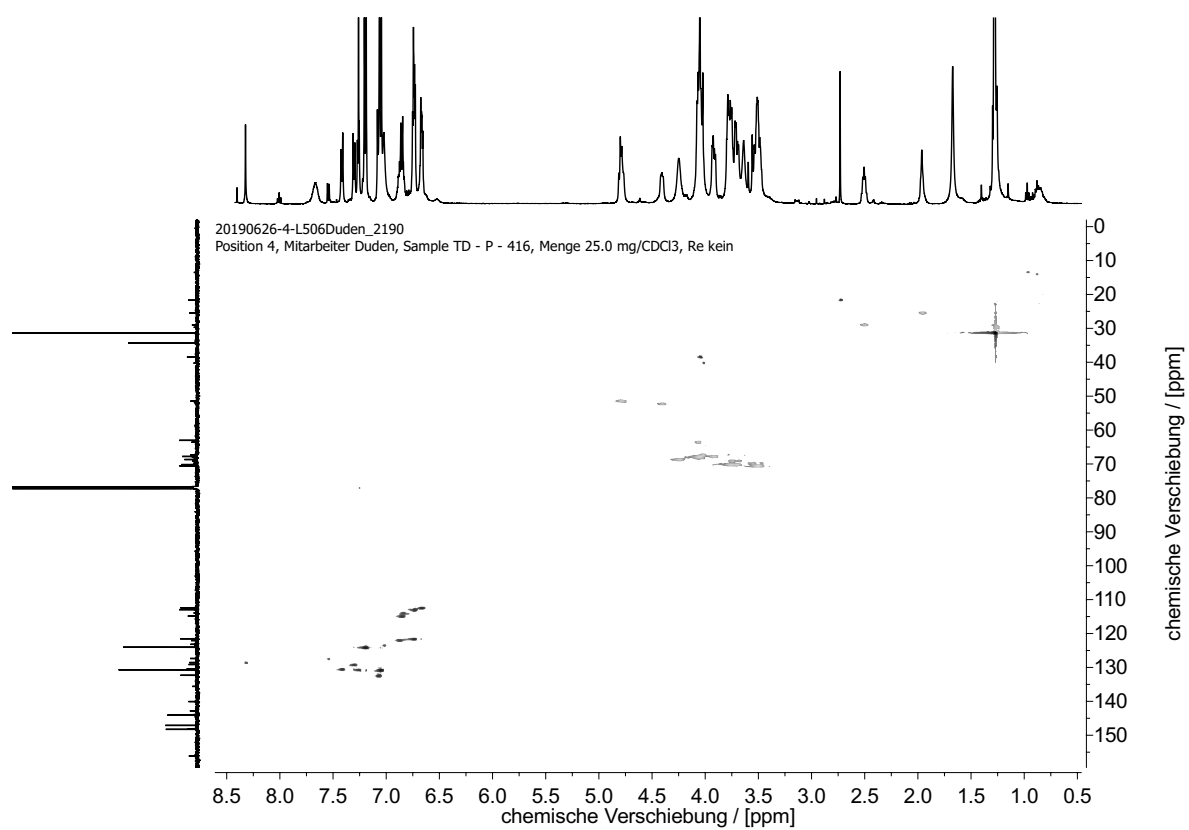
20190619-41-L506Duden_2106
 Position 41, Mitarbeiter Duden, Sample TD-p-415F2F2, Menge 13 mg / CDCl₃, Re kein





20190625-40-L506Duden_2183
 Position 40, Mitarbeiter Duden, Sample TD-P-416, Menge 25 mg / CDCl₃, Re kein





15 Literaturverzeichnis

- [1] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91-116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89-112.
- [2] S. Kubik, *Chem. Unserer Zeit* **2017**, *51*, 372-383.
- [3] C. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017-7036.
- [4] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular Chemistry*, 2. Aufl., John Wiley and Sons, Noida, **2009**.
- [5] D. J. Cram, J. M. Cram, *Science* **1974**, *183*, 803-809.
- [6] H.-J. Schneider, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3982-4036; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3924-3977.
- [7] C. J. Petersen, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053-1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021-1027.
- [8] C. J. Brunns, J. F. Stoddart, *The Nature of the Mechanical Bond: From Molecules to Machines*, John Wiley & Sons, Hoboken, **2017**.
- [9] S.-K. Chang, A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1318-1319.
- [10] M. M. Davies, G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **1938**, *6*, 755-766.
- [11] S. C. Zimmerman, P. S. Corbin, *Struct. Bond.* **2000**, *96*, 63-94.
- [12] D. J. Cram, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 1041-1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 1039-1057.
- [13] D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6540-6541.
- [14] D. J. Cram, G. M. Lein, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3657-3668.
- [15] J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11228-11242; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11080-11093.
- [16] J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11244-11277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11094-11112.
- [17] G. Schill, A. Lüttringhaus, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 567-568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 546-547.
- [18] J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11282-11284; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11102-11104.
- [19] G. Schill, H. Zollenkopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1969**, *721*, 53-74.
- [20] S. Erbas-Cakmak, D. A. Leigh, C. T. McTernan, A. L. Nussbaumer, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 10081-10206.
- [21] M. Xue, Y. Yang, X. Chi, X. Yan, F. Huang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 7398-7501.

- [22] I. T. Harrison, S. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5723-5724.
- [23] J. D. Crowley, S. M. Goldup, A.-L. Lee, D. A. Leigh, R. T. McBurney, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1530-1541.
- [24] I. Yoon, M. Narita, T. Shimizu, M. Asakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16740-16741.
- [25] C.-W. Chiu, C.-C. Lai, S.-H. Chiu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3500-3501.
- [26] E. Wasserman, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4433-4434.
- [27] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 5095-5098.
- [28] S. D. P. Fielden, D. A. Leigh, S. L. Woltering, *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 11318–11347; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11166-11194.
- [29] J.-F. Ayme, J. E. Beves, C. J. Campbella, D. A. Leigh, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 1700-1712.
- [30] R. S. Forgan, J.-P. Sauvage, J. F. Stoddart, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5434-5464.
- [31] K. E. Horner, M. A. Miller, J. W. Steed, P. M. Sutcliffea, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 6432-6448.
- [32] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 192-194; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 189-192.
- [33] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131-5133.
- [34] R. A. Bissell, E. Cordova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 131-137.
- [35] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399.
- [36] H. Murakami, A. Kawabuchi, K. Kotoo, M. Kunitake, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7605-7606.
- [37] C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, J.-M. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3043-3045.
- [38] C.-F. Lin, C.-C. Lai, Y.-H. Liu, S.-M. Peng, S.-H. Chiu, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 4350-4355.
- [39] P. R. Ashton, M. A. Blower, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, R. Ballardini, M. Ciano, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, C. H. McLean, *New J. Chem.* **1993**, *17*, 689-695.
- [40] D. A. Leigh, E. M. Pérez, *Chem. Commun.* **2004**, 2262-2263.
- [41] A. Martinez-Cuezva, J. Berná, R.-A. Orenes, A. Pastor, M. Alajarín, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6880-6885; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6762-6767.
- [42] M. Asakawa, P. R. Ashton, W. Dehaen, G. L'abbé, S. Menzer, J. Nouwen, F. M. Raymo, J. F. Stoddart, M. S. Tolley, S. Toppet, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 772-787.

- [43] A. Sørensen, S. S. Andersen, A. H. Flood, J. O. Jeppesen, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 5936-5938.
- [44] H. Shigekawa, K. Miyake, J. Sumaoka, A. Harada, M. Komiyama, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 5411-5412.
- [45] F. Coutrot, E. Busseron, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4784-4787.
- [46] F. Coutrot, C. Romuald, E. Busseron, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3741-3744.
- [47] L. Liang, D. Astruc, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2933-2945.
- [48] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2056-2075; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2004-2021.
- [49] V. Balzani, M. Clemente-León, A. Credi, B. Ferrer, M. Venturi, A. H. Flood, J. F. Stoddart, *PNAS* **2006**, 103, 1178-1183.
- [50] J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science* **2004**, 303, 1845-1849.
- [51] M. Hmadeh, L. Fang, A. Trabolsi, M. Elhabiri, A.-M. Albrecht-Gary, J. F. Stoddart, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3422-3430.
- [52] J. J. Davis, G. A. Orlowski, H. Rahman, P. D. Beer, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 54-63.
- [53] H. X. Deng, M. A. Olson, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 439-443.
- [54] C. Cheng, P. R. McGonigal, S. T. Schneebeli, H. Li, N. A. Vermeulen, C. Ke, J. F. Stoddart, *Nat. Nanotechnol.* **2015**, 10, 547-553.
- [55] J. E. Green, J. W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. Delonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, J. R. Heath, *Nature* **2007**, 445, 414-417.
- [56] E. A. Appel, J. del Barrio, X. J. Loh, O. A. Scherman, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 6195-6214.
- [57] S. Kipp, V. Sepelák, K. D. Becker, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, 39, 384-392.
- [58] J. Li, C. Nagamani, J. S. Moore, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 2181-2190.
- [59] D. Schütze, K. Holz, J. Müller, M. K. Beyer, U. Lüning, B. Hartke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 2556-2559; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 2587-2590.
- [60] M. F. Pill, K. Holz, N. Preußke, F. Berger, H. Clausen-Schaumann, U. Lüning, M. K. Beyer, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 12034-12039.
- [61] K. Holz, *Dissertation* **2015**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [62] Z. Meng, C.-F. Chen, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 8241-8244.
- [63] P. R. Ashton, P. J. Campbell, P. T. Glink, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, E. J. T. Chrystal, S. Menzer, D. J. Williams, P. A. Tasker, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1994-1997; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1862-1865.

- [64] V. Aucagne, K. D. Hänni, D. A. Leigh, P. J. Lusby, D. B. Walke, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2186-2187.
- [65] H. Zheng, Y. Li, C. Zhou, Y. Li, W. Yang, W. Zhou, Z. Zuo, H. Liu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 2160-2167.
- [66] S. J. Cantrill, D. A. Fulton, M. C. T. Fyfe, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 3669-3672.
- [67] S. J. Rowan, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 164-165.
- [68] Y. Suzuki, K. Osakada, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 374-375.
- [69] J.-B. Giguère, D. Thibeault, F. Cronier, J.-S. Marois, M. Auger, J.-F. Morin, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5497-5500.
- [70] T. Duden, *Masterarbeit* **2016**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [71] C. He, Z. Shi, Q. Zhou, S. Li, N. Li, F. Huang, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5872-5880.
- [72] Y. Zhou, Y. Luo, Y.-S. Yang, L. Lu, H.-L. Zhu, *Med. Chem. Commun.* **2016**, *7*, 1980-1987.
- [73] Y. Kita, M. Arisawa, M. Gyoten, M. Nakajima, R. Hamada, H. Tohma, T. Takada, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6625-6633.
- [74] S. Nakayama, F. Ikeda, Mitsui Toatsu Chemicals Incorporated, Patent US4985458, **15.01.1991**.
- [75] J. H. Bateson, D. R. Witty, B. C. Gasson, D. J. Best, D. J. Payne, SmithKline Beecham p.l.c., Patent US6048852, **11.04.2000**.
- [76] T. Laue, A. Plagens, *Namen- und Schlagwort-Reaktionen der Organischen Chemie*, 3. Auflage, Teubner Verlag, **1998**.
- [77] E. Seraya, Z. Luan, M. Law, A. F. Heyduk, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 7571-7578.
- [78] X. Wang, V. Ervithayasuporn, Y. Zhang, Y. Kawakami, *Chem. Commun.* **2011**, 1282-1284.
- [79] L. Wu, Y.-M. He, Q.-H. Fan, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 2915-2919.
- [80] N. Yamaguchi, H. W. Gibson, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 195-199; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 143-147.
- [81] D. Rosario-Amorin, M. Gaboyard, R. Clérac, L. Vellutini, S. Nlate, K. Heuzé, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 3305-3315.
- [82] V. Nowatschin, *Bachelorarbeit* **2017**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [83] J. Y. Lim, I. Marques, A. L. Thompson, K. E. Christensen, V. Fèlix, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3122-3133.
- [84] A. B. Davidson, R. W. Guthrie, R. W. Kierstead, A. Ziering, Hoffmann-La Roche Inc, Patent US4471116, **11.09.1984**.

- [85] C. A. Grice, K. L. Tays, B. M. Savall, J. Wei, C. R. Butler, F. U. Axe, S. D. Bembenek, A. M. Fourie, P. J. Dunford, K. Lundeen, F. Coles, X. Xue, J. P. Riley, K. N. Williams, L. Karlsson, J. P. Edwards, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4150–4169.
- [86] J. Y. C. Lim, I. Marques, A. L. Thompson, K. E. Christensen, V. Félix, P. D. Beer, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 3122-3133.
- [87] J. A. Z. Hodyl, S. F. Lincoln, K. P. Wainwright, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2010**, *68*, 261-270.
- [88] D. B. Amabilino, P. R. Ashton, S. E. Boyd, M. Gomez-Lopez, W. Hayes, J. F. Stoddart, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 3062-3075.
- [89] Z. Zhang, M. Cui, C. Lin, B. Liu, Y. Guo, Beijing Zhibo Bio-Medical Technology Co., US2017/0037008, **09.02.2017**.
- [90] Y. Yang, H. Fu, M. Cui, C. Peng, Z. Liang, J. Dai, Z. Zhang, C. Lin, B. Liu, *Eur. J. Med. Chem.* **2015**, *104*, 86-96.
- [91] D. Stöter, *Bachelorarbeit 2017*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [92] L. Chavez-Acevedo, L. D. Miranda, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, *13*, 4408-4412.
- [93] R. H. Hans, E. M. Guantai, C. Lategan, P. J. Smith, B. Wanc, S. G. Franzblau, J. Gut, P. J. Rosenthal, K. Chibale, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 942-944.
- [94] C. Talotta, C. Gaeta, T. Pierro, P. Neri, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 2098-2101.
- [95] C. Y. K. Chan, J. W. Y. Lam, C. K. W. Jim, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2013**, *46*, 9494-9506.
- [96] W. Jiang, K. Nowosinski, N. L. Löw, E. V. Dzyuba, F. Klautzsch, A. Schäfer, J. Huskonen, K. Rissanen, C. A. Schalley, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1860-1868.
- [97] Y. Zhang, L. Lai, P. Cai, G.-Z. Cheng, X.-M. Xuc, Y. Liua, *New J. Chem.* **2015**, *39*, 5805-5812.
- [98] Z.-J. Zhang, H.-Y. Zhang, H. Wang, Y. Liu, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11026-11030; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10834-10838.
- [99] H. V. Schröder, F. Stein, J. M. Wollschläger, S. Sobottka, M. Gaedke, B. Sarkar, C. A. Schalley, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3534-3538; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3496-3500.
- [100] M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe Jr., *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922.
- [101] L. Söncksen, *Dissertation 2013*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [102] A. Businski, *Bachelorarbeit 2019*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [103] M. Yu, J. K.-H. Wong, C. Tang, P. Turner, M. H. Todd, P. J. Rutledge, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 37-41.
- [104] Z. Li, F. W. Fowler, J. W. Lauher, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 634-643.

- [105] A. A. Farahat, A. Kumar, M. Say, A. E.-D. M. Barghash, F. E. Goda, H. M. Eisa, T. Wenzler, R. Brun, Y. Liu, L. Mickelson, W. D. Wilson, D. W. Boykin, *Bioorg. Med. Chem.* **2010**, *18*, 557-566.
- [106] K. A. Hirsch, S. R. Wilson, J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10401-10412.
- [107] B. Hesseler, *Dissertation* **2014**, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.
- [108] S. Hoekman, M. O. Kitching, D. A. Leigh, M. Papmeyer, D. Roke, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7656-7659.
- [109] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Bělohradský, M. T. Gandolfi, D. Philp, L. Prodi, F. M. Raymo, M. V. Reddington, N. Spencer, J. F. Stoddart, M. Venturi, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4931-4951.
- [110] H. Zheng, W. Zhou, J. Lv, X. Yin, Y. Li, H. Liu, Y. Li, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 13253-13262.
- [111] K.-H. Hellwich, *Angew. Chem* **2006**, *118*, 3967-3984.
- [112] H. R. Wessels, H. W. Gibson, *Tetrahedron* **2016**, *72*, 396-399.
- [113] C.-S. Cheng, C. Ferber, R. I. Bashford Jr., G. F. Grillot, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4081-4084.
- [114] Z.-L. Zhou, S. X. Cai, E. R. Whitemore, C. S. Konkoy, S. A. Espitia, M. Tran, D. M. Rock, L. L. Coughenour, J. E. Hawkinson, P. A. Boxer, C. F. Bigge, L. D. Wise, E. Weber, R. M. Woodward, J. F. W. Keana, *J. Med. Chem.* **1999**, *42*, 2993-3000.
- [115] B. V. L. Potter, L. W. L. Woo, A. Purohit, M. J. Reed, O. B. Sutcliffe, C. Bubert, US2004/0019016, **29.01.2004**.
- [116] B. Hesseler, M. Zindler, R. Herges, U. Lüning, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 3885-3901.
- [117] R. R. Renshaw, C. Y. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 1524-1528.
- [118] G. D. Diana, P. M. Carabateas, U. J. Salvador, G. L. Williams, E. S. Zalay, F. Pancic, B. A. Steinberg, J. C. Collins, *J. Med. Chem.* **1978**, *21*, 689-692.
- [119] A. Lüttringhaus, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1937**, *528*, 181-203.
- [120] K. Kanda, K. Endo, T. Shibata, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 1980-1983.
- [121] J. N. Ashley, H. J. Barber, A. J. Ewins, G. Newbery, A. D. H. Self, *J. Chem. Soc.* **1942**, 103-116.
- [122] M. N. Borges, J. C. Messeder, J. D. Figueroa-Villar, *Eur. J. Med. Chem.* **2004**, *39*, 925-929.
- [123] R. Sekiya, Y. Uemura, H. Murakami, T. Haino, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5725-5729; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 5619-5623.
- [124] C. Bosset, R. Coffinier, A. P. Peixoto, M. El Assel, L. Pouysegou, S. Quideau, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10018-10022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9860-9868.

- [125] R. P. Ashton, D. Philp, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Chem. Soc.* **1992**, *16*, 1124-1128.
- [126] D. J. Crowley, D. K. Haenni, A.-L. Lee, A. D. Leigh, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *40*, 12092-12093.