

Photoschaltbare Resorc[4]arene

Photochrome Supramolekulare Wirtssysteme durch
intramolekulare [4+4] Cycloaddition von Anthracen

Dissertation

zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Fakultät für Chemie
der Universität Bielefeld

vorgelegt von

Christian Schäfer

Bielefeld 2007

Referent: Prof. Dr. Jochen Mattay
Koreferent: Prof. Dr. Dario Anselmetti
Tag der mündlichen Prüfung: 26.07.2007

Bibliografische Information der *Deutschen Nationalbibliothek*

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

ISBN-10: 3-86664-299-7

ISBN-13: 978-3-86664-299-7

Dissertation, Universität Bielefeld, 2007

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches, oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Warenbezeichnungen, usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürfen.

This document is protected by copyright.

No part of this document may be reproduced in any form by any means without prior written authorization of "Mensch & Buch Verlag".

Alle Rechte vorbehalten

© **mensch & buch verlag** 2007

Nordendstr. 75 – 13156 Berlin – 030-45494866

verlag@menschundbuch.de - www.menschundbuch.de

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2003 bis Mai 2007 unter Anleitung von

Herrn Universitätsprofessor Dr. Jochen Mattay

an der Fakultät für Chemie der Universität Bielefeld angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Jochen Mattay für die interessante und vielschichtige Themenstellung, ein hervorragendes Arbeitsklima und die immer offene Tür bei Diskussionsbedarf.

Herrn Prof. Dr. Dario Anselmetti danke ich für die Übernahme des Koreferates und für die gute Kooperation während der gemeinsamen Forschungsprojekte.

Bei der Anfertigung dieser Arbeit ist mir von verschiedener Seite Hilfe zu Teil geworden, für die ich mich im Folgenden bedanken möchte:

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Familie, die mich in allen nicht-chemischen Dingen jahrelang unterstützt haben.

Den Arbeitskollegen der „Organischen Chemie I“ danke ich für die stete Hilfe und die Diskussionen zu allen chemischen und nicht-chemischen Fragestellungen. Dabei danke ich Herrn Dr. Ceno Agena für die Einführung in die Calixaren-Chemie, Herrn Dr. Björn Decker für die (unfreiwillige) Entdeckung der Zweifachfunktionalisierung von Resorcarenen, Herrn Dr. Jens Bunte für die Hilfe bei der Auffindung von Reaktionsmöglichkeiten und die vielen Stunden in Faerun, Frau Dr. Juliane Grotta für Ratschläge rund um die Photochemie, Herrn Dr. Michael Klaes für Ratschläge zur Chemie- und Freizeitgestaltung, Herrn Olaf Barton für ungewöhnliche Reaktionen im chemischen und nicht-chemischen Bereich, Herrn Ion Stoll für eine funktionierende Laborehe trotz unterschiedlichen Musikgeschmackes, Herrn Björn Schnatwinkel für zahlreiche Gespräche über letztendlich alles und für die Unterstützung im gemeinsamen Versuch, die Bielefelder Kneipen und Diskotheken vor dem Bankrott zu bewahren. Den jüngeren Mitgliedern des Arbeitskreises, Frau Marlene Paletta, Herrn Oliver Tomic, Herrn Falk Wehmeier, Herrn Tobias Schröder, Herrn Sebastian Bringmann und Herrn Kai Altenhöner, danke ich für die Neubelebung desselben nach einer zweijährigen Diplomandenflaute. Herrn Thomas Geisler danke ich für seinen unermüdlichen Kampf, destillierte Lösungsmittel bereitzustellen, Bestellungen durchzuführen und das GC betriebsbereit zu halten sowie für die Gabe, jedes Jahr eine außergewöhnlich gute Feuerzangenbowle auf dem Braker Weihnachtsmarkt zuzubereiten. Herrn Dieter Barth danke ich für zahlreiche Hilfestellungen zu den eher ungewöhnlichen Problemen des Laboralltags.

Meinen Blockpraktikanten, Frau Christine Schlipf, Frau Julia Graf, Herrn Sebastian Bringmann, Frau Friederike Herrmann, Herrn Frank Strübe, Herrn Florian May und Frau Ramona Hartmann, danke ich für die Unterstützung in der Forschung.

Dem Chemikalienlager, insbesondere Frau Heike Kosellek und Frau Stefanie Boese, danke ich für die tägliche Versorgung mit Gerüchten, Chemikalien und Laborgeräten und für einige schöne Weihnachtsfeiern.

Der NMR-Abteilung, insbesondere Herrn Peter Mester, danke ich für hunderte von gemessenen NMR-Spektren, auch wenn die Probenmenge teilweise „unter dem Limit“ lag.

Der MS-Abteilung danke ich für die Messung der vielen Massenspektren. Dabei gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. Matthias Letzel für die Massenfeinbestimmungen.

Frau Beate Neumann und Herrn Dr. Hans-Georg Stammer möchte ich für die Anfertigung der Röntgenstrukturen sowie für die Hilfe rund um das Themengebiet danken.

Herrn Dr. Ulrich Neuert danke ich für die Beseitigung akuter Software-Probleme und die Einführung von Administratorrechten, ohne die es erstere oft nicht gäbe.

Dem Verwaltungspersonal des Dekanats, insbesondere Frau Alma Diekmann, danke ich für die Hilfe beim stetigen Kampf durch Vertragsformulare.

Der Graduiertenförderung des Landes Nordrhein-Westfalen danke ich für die finanzielle Unterstützung durch ein Doktorandenstipendium.

Den Arbeitskreisen von Prof. Dr. Dario Anselmetti (Biophysik und angewandte Nanowissenschaften) und Prof. Dr. Heinzmann (Molekül- und Oberflächenphysik) danke ich für die gute Zusammenarbeit an den gemeinsamen Forschungsprojekten im Rahmen des SFB 613.

Herrn Dr. Alexander Rozhenko danke ich für zahlreiche quantenchemische Rechnungen.

Ferner danke ich all denjenigen, die ich an dieser Stelle vergessen haben sollte...

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Fachzeitschriften

- C. Schäfer, J. Mattay, "Preparation of photocyclizable dianthracene derivatives of resorc[4]arenes which are potential photoswitches", *Photochem. Photobiol. Sci.* **2004**, 3, 331-334.
- P. Siffalovic, M. Michelswirth, P. Bartz, B. Decker, C. Agena, C. Schäfer, S. Molter, R. Ros, M. Bach, M. Neumann, D. Anselmetti, J. Mattay, U. Heinzmann, M. Drescher, "Large-scale homogeneous molecular templates for femtosecond time-resolved studies of the host-guest interaction", *J. Biotechnol.* **2004**, 112, 139-149.
- C. Schäfer, B. Decker, M. Letzel, F. Novara, R. Eckel, R. Ros, D. Anselmetti, J. Mattay, "On the way to supramolecular photochemistry at the single-molecule level", *Pure Appl. Chem.* **2006**, 78, 2247-2259.
- C. Schäfer, R. Eckel, R. Ros, J. Mattay, D. Anselmetti, "Photochemical single-molecule affinity switch", *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 1488-1489.

Tagungsbeiträge

Vorträge:

- "Difunctional Resorc[4]arenes as Photo Switches Based on the Anthracene Chromophore", 19. Vortragstagung der GDCh-Fachgruppe Photochemie mit Sonderforum Neuere Spektroskopische Entwicklungen in der Photochemie, Jena, 29.-31.03.2005.
- "Photoswitchable Resorc[4]arenes: Synthesis, Complexation in the Gas Phase and on the Surface", European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein, Österreich, 05.-09.03.2006.

Poster:

- *“Photochromic Resorc[4]arenes – Supramolecular Switches”*, Perspectives of Photochemistry in the New Millenium, Bad Gastein, Österreich, 07.-11.03.2004.
- *“Difunctional Resorc[4]arenes as Photo Switches Based on the Anthracene Chromophore”*, International Symposium on Photochromism (ISOP) 2004, Arcachon, Frankreich, 12.-15.09.2004.
- *“Kinetics of Guest Exchange Reactions Followed by FT-ICR Mass Spectrometry for Both States of a Photoswitchable Calixarene”* und *“Single Molecule Studies of Photoswitchable Resorc[4]arenes by AFM”*, Central European Conference on Photochemistry, Bad Hofgastein, Österreich, 05.-09.03.2006.

Abkürzungsverzeichnis

9-BBN	9-BoraBicyclo[3.3.1]Nonane
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie, Atomkraftmikroskopie)
APTES	3-AminoPropylTriEthoxySilan
DCM	DiChlorMethan
DFT	DichteFunktionalTheorie
DHB	2,5-DiHydroxyBenzoessäure
DMAP	4-(N,N-DiMethylAmino)-Pyridin
DMPU	N,N'-DiMethylPropylenUrea (N,N'-Dimethylpropylenharnstoff)
dppp	diphenylphosphenylpropan
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse)
FT-ICR	FourierTransformation-IonenCyclotronResonanz (Methode in der MS)
IR	InfraRotspektroskopie
MALDI-ToF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization - Time of Flight (Massenspektrometrisches Verfahren mit Flugzeitanalysator)
MS	Mass Spectrometry (Massenspektrometrie)
NBS	N-BromSuccinimid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Magnetische Kernresonanzspektroskopie)
PEG	PolyEthylenGlykol
PES	PhotoElectronSpectroscopy (Photoelektronenspektroskopie)
RTM	RasterTunnelMikroskopie
STM	Scanning Tunneling Microscope (Rastertunnelmikroskopie)
TBAB	Tetra-(n-Butyl)-AmmoniumBromid

TBATB	Tetra-(<i>n</i>-Butyl)-AmmoniumTriBromid
THF	TetraHydroFuran
TMS	TriMethylSilyl
ToF	Time of Flight (Flugzeit, Detektionsverfahren in der MS)
XPS	X-ray PhotoelectronSpectroscopy (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	14
2	ALLGEMEINER TEIL.....	16
2.1	KURZE EINFÜHRUNG IN DIE CHEMIE DER RESORC[4]ARENE	16
2.1.1	<i>Definition und Geschichtliches</i>	16
2.1.2	<i>Nomenklatur und räumliche Gestalt.....</i>	17
2.1.3	<i>Einige typische Resorcarene.....</i>	19
2.2	PHOTOCHROMIE UND ANTHRACENSYSTEM	23
2.2.1	<i>Begriff und Geschichte der Photochromie.....</i>	23
2.2.2	<i>Anthracen und andere photochrome Systeme</i>	25
2.2.3	<i>Photochromie und Resorcarene.....</i>	30
2.3	RESORCAREN-MONOSCHICHTEN	32
2.3.1	<i>Langmuir-Blodgett Filme.....</i>	32
2.3.2	<i>Monoschichten auf Gold und Silizium</i>	35
2.4	AFM - ATOMIC FORCE MICROSCOPY.....	41
2.4.1	<i>Geschichte und Funktionsprinzip.....</i>	41
2.4.2	<i>Spezielle Anwendung für Einzelmolekülwechselwirkungen.....</i>	44
2.5	EINFÜHRUNG IN ZEITAUFGELÖSTE ESCA-EXPERIMENTE	47
2.5.1	<i>ESCA - Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse^[71].....</i>	47
2.5.2	<i>Zeitaufgelöstes ESCA für Oberflächenuntersuchungen.....</i>	49
3	ZIELSETZUNG	52
4	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	58
4.1	PHOTOSCHALTER FÜR LÖSUNGSEXPERIMENTE.....	58
4.1.1	<i>Synthese der Resorc[4]arene.....</i>	58
4.1.2	<i>Synthese der Anthracenverbindungen.....</i>	61
4.1.3	<i>Synthese der Zielverbindungen</i>	63
4.1.4	<i>Photochemie der Zielverbindungen</i>	65
4.1.5	<i>Komplexierungsexperimente.....</i>	70
4.2	PHOTOSCHALTER FÜR OBERFLÄCHENEXPERIMENTE	74
4.2.1	<i>Gemeinsame Synthesesequenz</i>	74
4.2.2	<i>Systeme für Siliziumoberflächen</i>	78
4.2.3	<i>Einführungsversuche des Markeratoms.....</i>	87
4.2.4	<i>Systeme für Goldoberflächen.....</i>	93
4.2.5	<i>AFM-Experimente.....</i>	98

4.3	GASPHASENEXPERIMENTE	102
4.3.1	<i>Allgemeines</i>	102
4.3.2	<i>Synthese der Referenzsysteme</i>	104
4.3.3	<i>Austausch-Kinetiken im FT-ICR Massenspektrometer</i>	106
4.3.4	<i>Berechnete Wirt-Gast-Komplexe</i>	111
4.4	AUFBAU EINER DIMEREN PHOTOSCHALTbaren KAPSEL	121
4.4.1	<i>Synthese der difunktionalisierten Anthracenverbindungen</i>	121
4.4.2	<i>Synthese dimerer Kapseln</i>	124
4.4.3	<i>Erste photochemische Ergebnisse</i>	129
5	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	132
6	EXPERIMENTELLER TEIL	141
6.1	ALLGEMEINES.....	141
6.2	SYNTHESE DER RESORC[4]ARENE (VORSTUFEN).....	148
6.2.1	<i>Gesättigte Kette am lower rim (C11)</i>	148
6.2.2	<i>Ungesättigte Kette am lower rim (C10)</i>	165
6.2.3	<i>Thioether am lower rim</i>	178
6.3	SYNTHESE DER ANTHRACENE (VORSTUFEN).....	183
6.3.1	<i>Einfache Anthracenalkohole</i>	183
6.3.2	<i>9-Halogeno-10-(ω-hydroxyalkyl)-anthracene</i>	190
6.3.3	<i>Zweifache Anthracenalkohole</i>	195
6.3.4	<i>Synthesesequenz Tetrabromanthracen</i>	202
6.3.5	<i>Sonstige Systeme</i>	207
6.4	SYNTHESE DER ZIELSYSTEME	211
6.4.1	<i>Für Experimente in Lösung</i>	211
6.4.2	<i>Verbindungen für die Oberflächenexperimente</i>	224
6.4.3	<i>Referenzsysteme für die Gasphase</i>	234
6.4.4	<i>Synthese der Resorcaren-Kapseln 68 und 70</i>	242
6.5	PHOTOSCHALTUNGEN IN LÖSUNG.....	250
6.5.1	<i>Intramolekulare Dimerisierung der Systeme</i>	250
6.5.2	<i>Bestrahlung von rccc-5,17-Bis-(anthracen-9-ylmethoxymethyl)- 2,8,14,20-tetra-[10-(decylthio)-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-O-methyl-resorc[4]aren 56</i>	251
6.5.3	<i>Öffnung durch Erwärmen</i>	253
6.6	OBERFLÄCHENEXPERIMENTE.....	254
6.6.1	<i>Beschichtung der Goldoberfläche</i>	254
6.6.2	<i>AFM-Messungen mit der beschichteten Goldoberfläche</i>	254
6.6.3	<i>Beschichtung der Siliziumoberfläche</i>	255
7	LITERATURVERZEICHNIS	256

8	ANHANG	264
8.1	RÖNTGENSTRUKTURDATEN	264
8.1.1	2-(Anthracen-9-yloxy)-ethanol 12 („chris01“).....	264
8.1.2	rccc-2,8,14,20-tetra-(n-dec-9-enyl)-5,17-Bis-(hydroxymethyl)-4,6,10, 12,16,18,22,24-octa-O-methyl-resorc[4]aren 33 („chris02“).....	274
8.1.3	rccc-5,17-Bis-(brommethyl)-2,8,14,20-tetra-(n-dec-9-enyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-O-methyl-resorc[4]aren 34 („chris03“)	289

1 Einleitung

„Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an interessant zu werden, wo sie aufhört.“

Justus Freiherr von Liebig (1803-1873), deutscher Chemiker

Die organisch-chemische Synthese ist nach wie vor einer der wichtigsten Bereiche der Chemie und hat seit ihren dokumentierten Anfängen im 19. Jahrhundert eine enorme Entwicklung vollzogen. Während die Synthese der meisten molekularen Zielstrukturen heute als generell machbar gilt,^[1] liegt die Herausforderung an den organischen Chemiker darin, diese zum Aufbau von komplexeren Strukturen zu verwenden, um so zu maßgeschneiderten Anwendungen zu gelangen, die zur Lösung jedes noch so schweren chemischen Problems beitragen.

Unter diesem Gesichtspunkt sind nicht-kovalente Wechselwirkungen ein großes Gebiet der heutigen Forschung. Begriffe wie Selbstorganisation, Templateffekt und Wirt-Gast Chemie haben eine zentrale Bedeutung in der Chemie gefunden und stellen mit Blick auf die Natur, die diese Prinzipien schon lange anwendet (Aufbau der DNA, Schlüssel-Schloß-Prinzip bei Enzymen, Photosynthese, etc.), ein weites Feld an neuen Möglichkeiten zur Verfügung. Die supramolekulare Chemie ist einer der Kernpunkte dieses Forschungsbereichs und trägt zum Verständnis dieser Prinzipien einen maßgeblichen Anteil bei. Sie ist aber auch gleichzeitig eine große Herausforderung für jeden synthetisch arbeitenden Chemiker und stellt ihn oft vor Aufgaben, die auf den ersten Blick unlösbar erscheinen. Das ist der Punkt, an dem die Forschung interessant wird.

2 Allgemeiner Teil

„Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.“

Georg Christoph Lichtenberg (1742-1799), deutscher Physiker

2.1 Kurze Einführung in die Chemie der Resorc[4]arene

2.1.1 Definition und Geschichtliches

Die Substanzklasse der Calixarene (lat.: *Calix* = Kelch) besteht nach GUTSCHE aus cyclischen Oligomeren, die durch Kondensation von *para*-Alkylphenolen mit Formaldehyd unter alkalischen Bedingungen entstehen.^[2] Diese Makrocyclen sind in großen Mengen zugänglich, da sie leicht im Eintopfverfahren herzustellen sind. Aufgrund ihrer dreidimensionalen kelchartigen Struktur und ihrer vielfältigen Funktionalisierungsmöglichkeiten bilden Calixarene ideale Bausteine für das Studium der molekularen Erkennung in gezielt aufgebauten Wirt-Gast-Systemen.

Der erste Bericht über die Herstellung eines Calixarens wurzelt im Jahr 1872, als BAEYER nach der Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd rote, kristalline Verbindungen mit einem vergleichsweise hohen Schmelzpunkt erhielt, die in ihrer Elementarzusammensetzung einem Kondensat im Verhältnis 1:1 entsprachen.^[3] Die Analytik der damaligen Zeit konnte jedoch keine weitere Aussage über die Zusammensetzung dieser Verbindungen liefern. In den 1940er Jahren postulierten NIEDERL und VOGEL schließlich tetramere Kondensationsprodukte anhand der Reaktionen verschiedener Aldehyde mit Resorcin.^[4] Eine Strukturaufklärung per Röntgenstrukturanalyse durch ERDTMAN *et al.* erfolgte 1968 und bestätigte das Postulat.^[5] Die Tetramere des Resorcins werden als Calixresorcin[4]arene, Calixresorc[4]arene oder einfach als Resorc[4]arene bezeichnet und bilden eine Unterklasse der Calixarene.

2.1.2 Nomenklatur und räumliche Gestalt

Bei den Resorcarenen wird im Allgemeinen die von GUTSCHE vorgeschlagene Nomenklatur verwendet, die sich von den Metacyclophanen ableitet.^[2] Dabei gibt der Stammname „Resorc[4]aren“ Aufschluss über die verwendete aromatische Einheit - in diesem Fall Resorcin - und die Anzahl der Einheiten pro Molekül, welche in eckigen Klammern angegeben wird. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome im Resorc[4]aren ist in Abbildung 2.1 gezeigt.

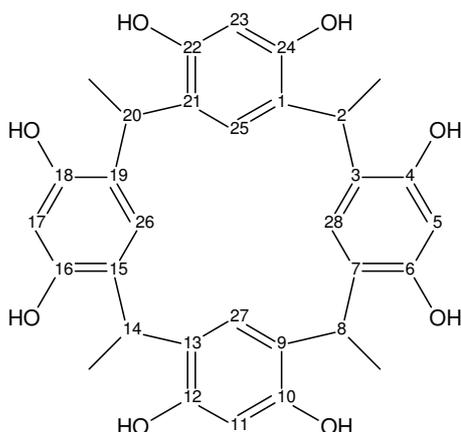


Abbildung 2.1: Nummerierung von Resorcarenen nach GUTSCHE.

Dabei wird zunächst der größere, äußere Ring im Uhrzeigersinn durchnummeriert und anschließend, entgegen dem Uhrzeigersinn, der innere Ring der verbliebenen Kohlenstoffatome. Das in Abbildung 2.1 gezeigte Resorcaren trägt demnach den Namen 2,8,14,20-Tetramethylresorc[4]aren. Die Bezeichnung 2,8,14,20-Tetramethylpentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacosan-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodeca-4,6,10,12,16,18,22,24-octol ist der korrekte Name nach IUPAC. In dieser Arbeit wird ausschließlich die Nomenklatur nach GUTSCHE verwendet.

Da die Methingruppen - in den Positionen 2,8,14,20 - theoretisch frei drehbar sind, kann es unterschiedliche Konformationen für ein Resorcaren geben. Dabei stellen die *Krone*- und die *Boot*-Anordnungen die häufigsten dar und liegen zudem in Lösung oft im Gleichgewicht vor. Die anderen drei Anordnungen sind eher selten, da bei der Cyclisierung Wasserstoffbrücken-

bindungen zwischen den Resorcin-Einheiten eine große Rolle spielen (vgl. Abbildung 2.2) und die Reste des eingesetzten Aldehyds oft nicht durchschwingen können.

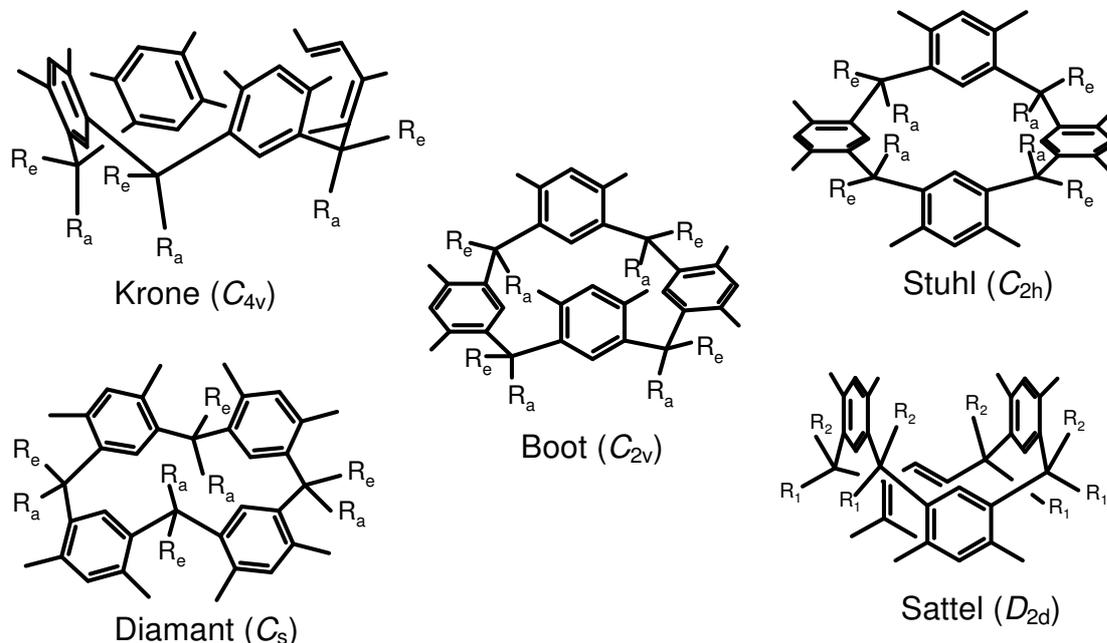


Abbildung 2.2: Mögliche Anordnungen beim Resorcaren (a=axial, e=äquatorial).

Vor dem Namen wird zudem noch eine Vorsilbe verwendet, die die relative Konfiguration der Reste R an den Methinbrücken zu einander beschreibt (vgl. Abbildung 2.3). Die häufigste ist dabei die *rccc*-Konfiguration, wie sie in der *Krone*-Anordnung vorliegt.

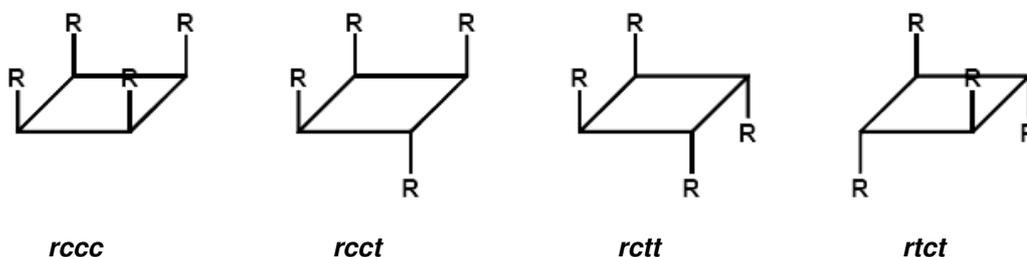


Abbildung 2.3: Die vier möglichen Anordnungen der Alkylsubstituenten R.

Dabei steht *r* für einen Rest, der als Referenz benutzt wird und die Buchstaben *c* und *t* beschreiben die Anordnungen der übrigen Reste in Form von *cis* und

trans zur Referenz. Die Referenz *r* wird dabei so gewählt, dass möglichst viele *cis*-ständige Reste folgen.

Zwei weitere Begriffe in Bezug auf die Calixarene sind die Bezeichnungen *upper rim* und *lower rim*, die das Calixaren in einen oberen (*upper*) und einen unteren (*lower*) Teil des Kelches aufteilen. Der *upper rim* ist der Bereich um die Hydroxygruppen des Resorcins und der *lower rim* betrifft die Alkylketten und die doppelte *meta*-Position zu den Hydroxygruppen.

2.1.3 Einige typische Resorcarene

Die Reaktion zum Resorc[4]aren ist thermodynamisch kontrolliert, während andere Resorcarene wie z.B. die Resorc[5]arene einer kinetischen Kontrolle unterliegen und oft nur in schlechten Ausbeuten erhältlich sind. Die Kondensation zum Resorc[4]aren erfolgt häufig in salzsaurer ethanolischer Lösung, wobei äquivalente Mengen Resorcin und Aldehyd eingesetzt werden und die Ausbeuten meistens zwischen 70 und 95 % liegen.^[6] Auf diese Weise werden die gängigsten Resorc[4]arene (vgl. Abbildung 2.4) dargestellt.

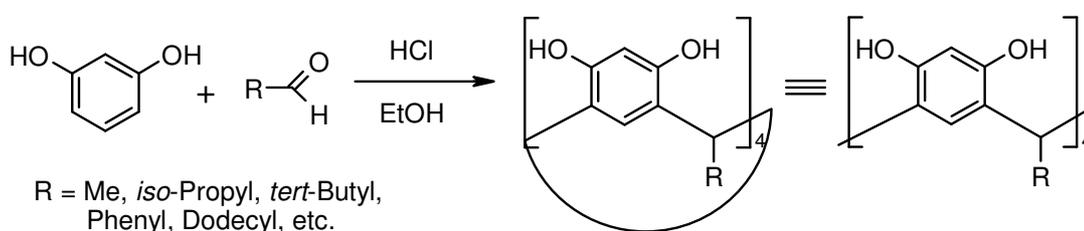


Abbildung 2.4: Synthese einiger Resorc[4]arene.

Nach dem Cyclisierungsschritt werden oft Funktionalisierungen am *upper rim* vorgenommen. Sofern zwischen den Hydroxy-Einheiten (C-5, C-11, C-17, C-23, vgl. Abbildung 2.1) später noch Veränderungen vorgenommen werden sollen, ist der nächste Schritt häufig eine Bromierung, da Bromsubstituenten am Aromaten vielfältige Funktionalisierungsmöglichkeiten bieten. Anschließend werden die Hydroxygruppen entweder mit Bromchlormethan zu einem Cavitan den miteinander verknüpft oder mit Methyljodid methyliert (vgl.

Abbildung 2.5). Bei den Cavitanden sind die Resorcarene am *upper rim* derart fixiert, dass die *Boot*-Anordnung nicht mehr auftreten kann und das Molekül permanent in der *Krone*-Form vorliegt, während im methylierten System die Dynamik zwischen *Boot* und *Krone* noch besteht.

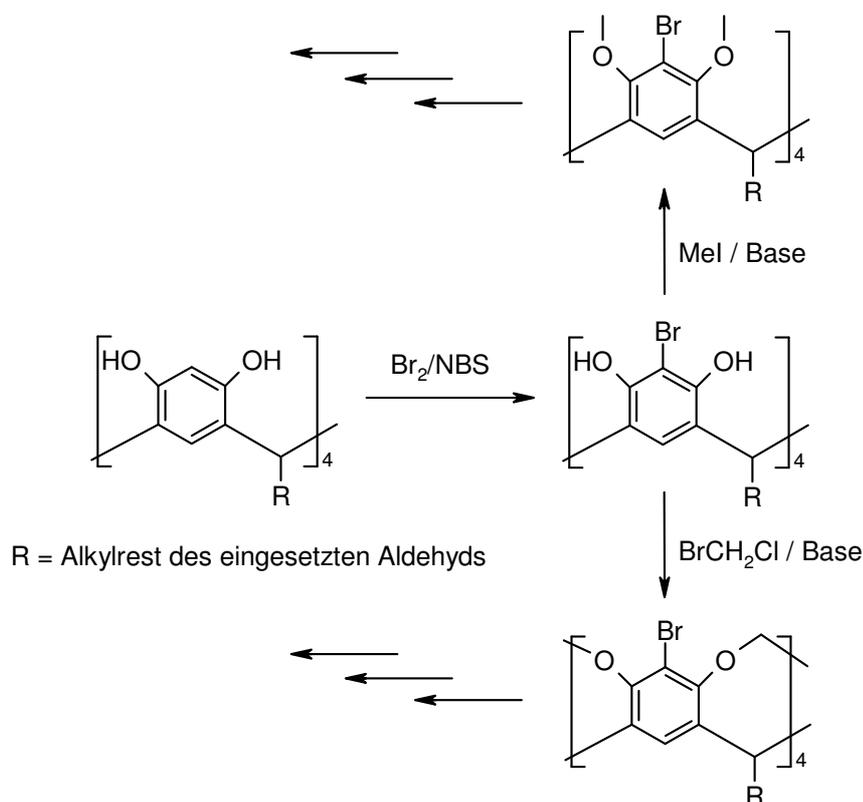


Abbildung 2.5: Erste oft angewandte, allgemeine Funktionalisierungsschritte am Resorcarenen.

Neben den einfachen Resorcarenen und Cavitanden gibt es mittlerweile auch komplexere Systeme, die aus mehreren Resorcarenen-Einheiten bestehen. Diese sog. *Carceranden* oder *Hemicarceranden* setzen sich hauptsächlich aus zwei Resorcarenen-Einheiten zusammen, die über vier oder weniger Brücken am *upper rim* miteinander verbunden sind (Abbildung 2.6). Die erste Synthese eines Carceranden gelang CRAM *et al.* 1985,^[7] auch wenn die Charakterisierung aufgrund der schlechten Löslichkeit noch unvollständig war. Etwas später wurden ebenfalls von CRAM *et al.* weitere Carceranden und deren Eigenschaft, Lösungsmittel permanent einzuschließen, vorgestellt.^[8] Dabei wird ein solcher Carcerand, der einen Gast einschließt, als *Carceplex* (bzw. *Hemicarceplex*)

bezeichnet. Der Unterschied zwischen einem Carceranden (von lat.: *carcer* = Kerker) und einem Hemicarceranden besteht in der Fähigkeit des Hemicarceranden, sich seiner Gäste durch kleine Öffnungen im System (z.B. nur drei Brücken zwischen den beiden Resorcaren-Hälften) bei höheren Temperaturen entledigen zu können. Ein beeindruckendes Beispiel lieferten GRAM, TANNER und THOMAS bereits 1991,^[9] als sie Cyclobutadien in einem Hemicarceranden durch Bestrahlung von Pyran-2-on herstellten. Das Cyclobutadien ließ sich bei Raumtemperatur spektroskopisch nachweisen, erst ein Austausch mit THF bei erhöhter Temperatur führte zur Dimerisierung.

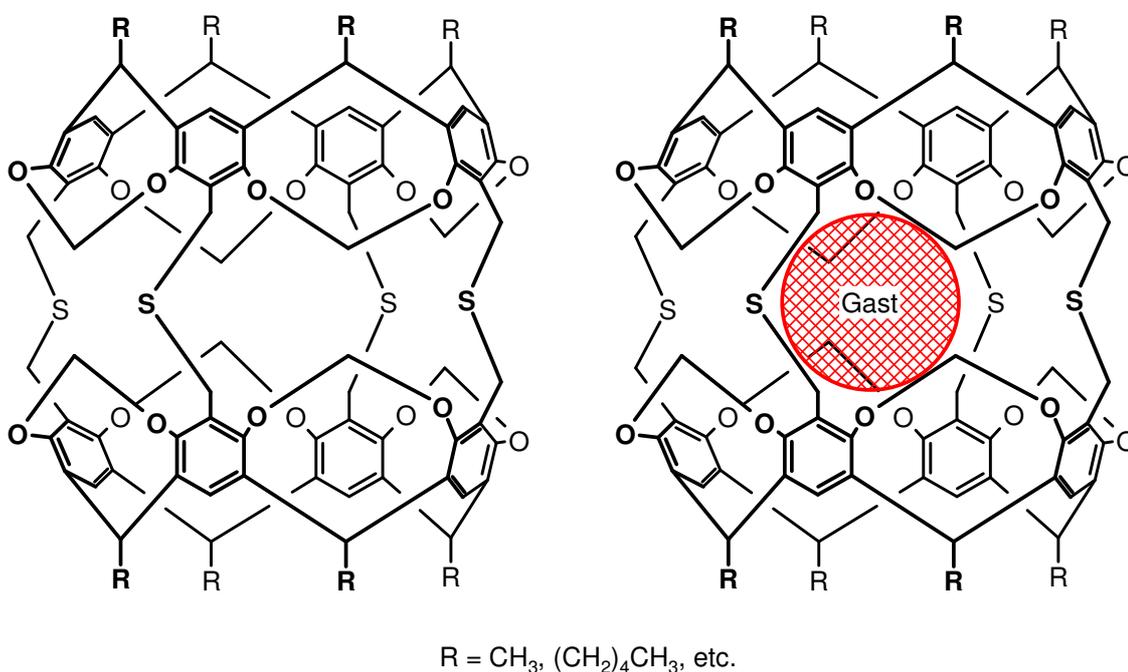


Abbildung 2.6: Ein Carcerand (links) und der dazugehörige Carceplex (rechts).

Einen guten Überblick zu diesem Thema gaben 1999 JASAT und SHERMAN.^[10] Im gleichen Jahr wurde von RUDKEVICH und REBEK ein Artikel veröffentlicht, der neben Carceranden vor allem die Komplexierung von großen Cavitanden behandelt.^[11] Gerade der Einschluß von Gästen sowie die selbständige Bildung von Kapseln auf Resorcaren-Basis (auch mit mehr als zwei Resorcaren-Einheiten) ist nach wie vor ein aktuelles Themen- und Forschungsgebiet. Als Beispiel sei hier ein aktueller Artikel von HAINO, KOBAYASHI und FUKAZAWA

genannt, der eine selbstorganisierte Kapsel aus zwei Resorcaren-Cavitanden beschreibt, die durch vier Silber-Kationen zusammengehalten wird.^[12]

2.2 Photochromie und Anthracensystem

2.2.1 Begriff und Geschichte der Photochromie

Der Begriff „Photochromie“ (von griech.: *phos* = Licht und *chroma* = Farbe) bezeichnet eine durch Licht hervorgerufene reversible Umwandlung eines Stoffes in einen anderen, der sich von der Ausgangsverbindung durch seine Farbe (Absorptionsspektrum) unterscheidet.^[13] Die Rückreaktion kann dabei thermisch (Photochromie vom Typ T) oder photochemisch (Photochromie vom Typ P) erfolgen. In Abbildung 2.7 ist das Absorptionsspektrum einer photochromen Verbindung beispielhaft dargestellt. Dabei ist A die thermostabile Verbindung vor und B die Verbindung nach der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge $h\nu_1$, wobei letztere entweder thermisch (Δ) oder photochemisch mit Licht der Wellenlänge $h\nu_2$ zurückreagieren kann. Die Wellenlänge ist in jedem Fall systemspezifisch.

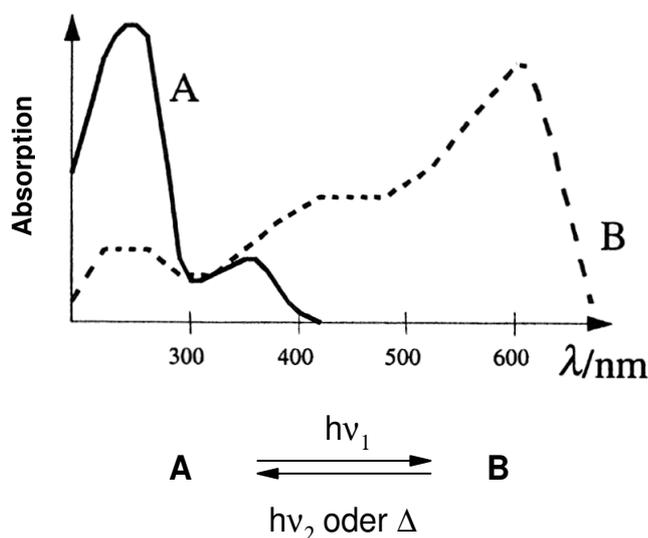


Abbildung 2.7: Absorptionsspektrum einer photochromen Verbindung.

Die gängigsten organischen photochromen Systeme basieren auf unimolekularen Reaktionen. Dabei existieren oft eine farblose oder schwach gelbe Form A und eine farbige Form B (z.B. rot oder blau). Dieses Phänomen

wird auch *positiver Photochromismus* genannt. Andere Systeme reagieren bimolekular, z.B. solche, die Photocycloadditionen beinhalten. Wenn hingegen $\lambda_{\max}(\text{A})$ größer ist als $\lambda_{\max}(\text{B})$ spricht man vom *negativen* oder *inversen Photochromismus*.

FRITZSCHE berichtete 1867 bereits vom photochromen Verhalten des Tetracens,^[14] welches als orange-rote Lösung im Tageslicht die Farbe verliert und im Dunkeln zurückgewinnt. Später fand TER MEER einen Farbwechsel beim Kaliumsalz des Dinitroethans (gelb im Dunkeln, rot im Tageslicht).^[15] Es finden sich weiter Berichte über photochrome Verbindungen von PHIPSON,^[16] MARKWALD^[17] und HIRSHBERG, der 1950 den Begriff „Photochromie“ einführte.^[18]

Parallel zur Entwicklung physikalischer Analysemethoden (z.B. IR, NMR, etc.) zeigten sich in den 1960er Jahren auch Fortschritte in der Synthese photochromer Systeme, die zu neuen Verwendungen führten. Photochrome (Brillen-) Gläser kamen zu dieser Zeit auf den Markt, Anwendungen wie das *Photochromic Micro Image* (PCMI) führten dazu, dass z.B. die 1245 Seiten einer Bibel auf 6 cm² reduziert werden konnten und 1971 wurde schließlich ein grundlegendes Buch zum Thema „Photochromie“ veröffentlicht.^[19] Da sich die damals bekannten photochromen Systeme jedoch mit dem Durchlauf mehrerer Zyklen zersetzen (sog. Ermüdung), beschränkte sich das Anwendungspotential entsprechend.^[20]

Mit der Entwicklung ermüdungsresistenter Spirooxazine und Chromene sowie deren Derivate in den 1980er Jahren fand sich erneut Interesse an photochromen Systemen und die Herstellung sowie kommerzielle Anwendung photochromer ophthalmischer Linsen setzte ein. Seitdem wurden weitere kommerzielle Systeme entwickelt und neue photochrome Verbindungen entdeckt und untersucht. Parallel dazu wurden weitere Bücher herausgegeben und regelmäßig werden Artikel zum Thema veröffentlicht. Seit 1993 findet zusätzlich ein internationales Symposium über Photochromie (*International Symposium on Photochromism*, ISOP) statt.

2.2.2 Anthracen und andere photochrome Systeme

Photochrome Systeme reagieren im Allgemeinen nach einem Ein-Photonen-Mechanismus. Dabei wird die Verbindung B (vgl. Abbildung 2.7) aus einem angeregten Singulett- ($^1A^*$) oder Triplett- ($^3A^*$) Zustand oder aber beidem von A gebildet.

Die Alternative dazu ist der seltenere Zwei-Photonen-Mechanismus, bei dem B aus einem höheren angeregten Zustand von A, der durch Absorption von zwei Photonen über ein zweites virtuelles oder reales Niveau entstanden ist, gebildet wird (vgl. Abbildung 2.8).

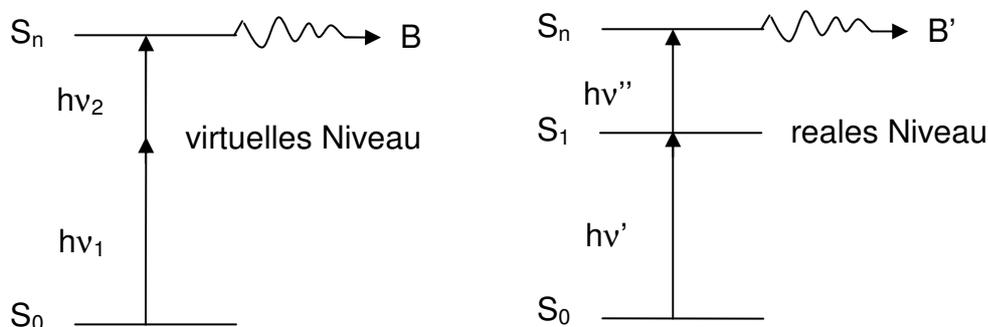


Abbildung 2.8: Zwei-Photonen-Mechanismus, simultane Absorption von zwei Photonen (links) und schrittweise Absorption von zwei Photonen (rechts).

Im Folgenden sind einige grundlegende Systeme angeführt, die photochrome Eigenschaften haben. Dabei seien zunächst die Spiropyrane genannt, die ihren Farbwechsel oft im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums vollziehen (Abbildung 2.9).

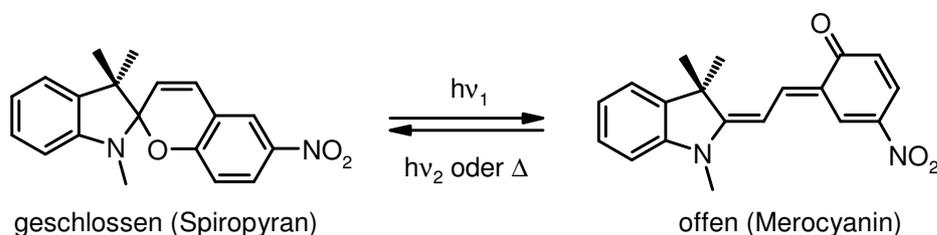


Abbildung 2.9: Ein Spiropyran und seine Merocyanin-Form.

Die oben bereits erwähnten Spirooxazine und Chromene sind durch ihre Ermüdungsresistenz in den 1980er Jahren bekannt geworden (Abbildung 2.10).

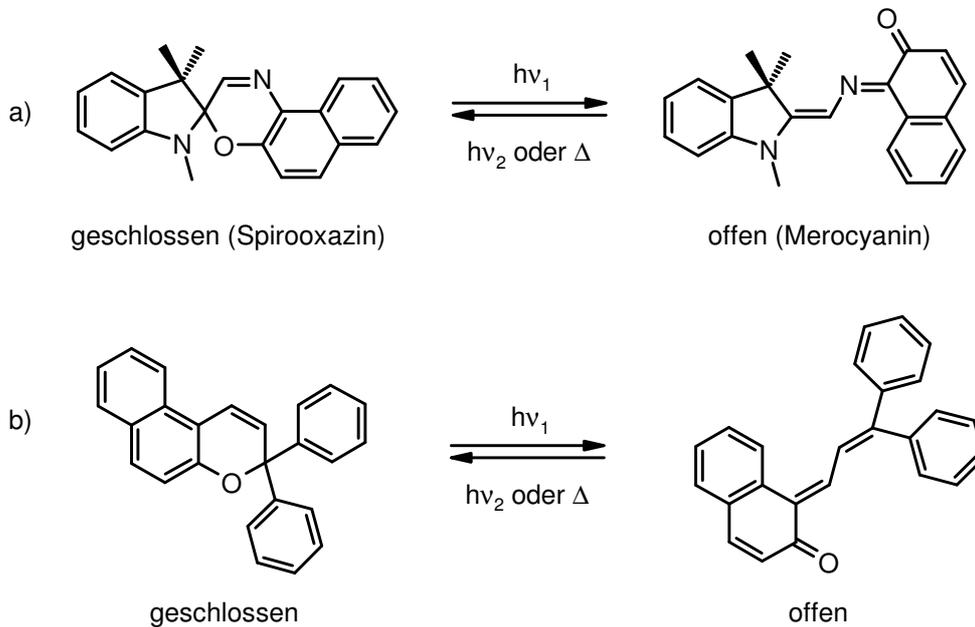


Abbildung 2.10: Jeweils ein Beispiel für Spirooxazine (a) und Chromene (b).

Ein neueres photochromes System stellen die von IRIE *et al.* synthetisierten Diarylethene und deren Derivate dar (Abbildung 2.11), die erstmals 1988 vorgestellt wurden.^[21]

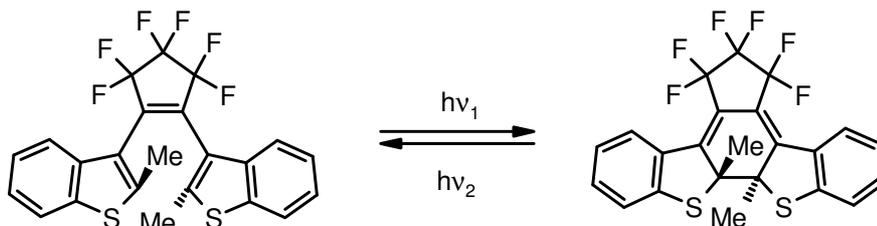


Abbildung 2.11: Beispiel für ein photochromes Diarylethen-System.

Die bisher genannten photochromen Systeme reagieren alle intramolekular. Es gibt neben diesen aber auch Verbindungen, die intermolekular reagieren können. Anthracen und seine Derivate sind ein gutes Beispiel für solche Systeme (vgl. Abbildung 2.12). Anthracen selbst reagiert intermolekular zum Anthracendimer, wenn es dem nahen UV-Licht ($\lambda_{\text{max}} \sim 366 \text{ nm}$) ausgesetzt

wird. Bei den Derivaten spielen die Substituenten eine große Rolle, da diese - besonders wenn sie in 9- oder 10-Position vorliegen - sowohl elektronischen als auch sterischen Einfluss auf die [4+4]-Cycloaddition ausüben.

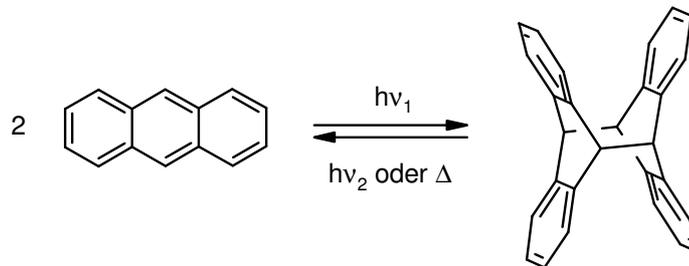


Abbildung 2.12: [4+4]-Cycloaddition beim Anthracen.

Liegen in einem Molekül zwei Anthracen-Einheiten vor, so kann die entsprechende Photoreaktion auch intramolekular verlaufen. Der Reaktionsverlauf kann während der Bestrahlung per UV-Spektrum verfolgt werden.

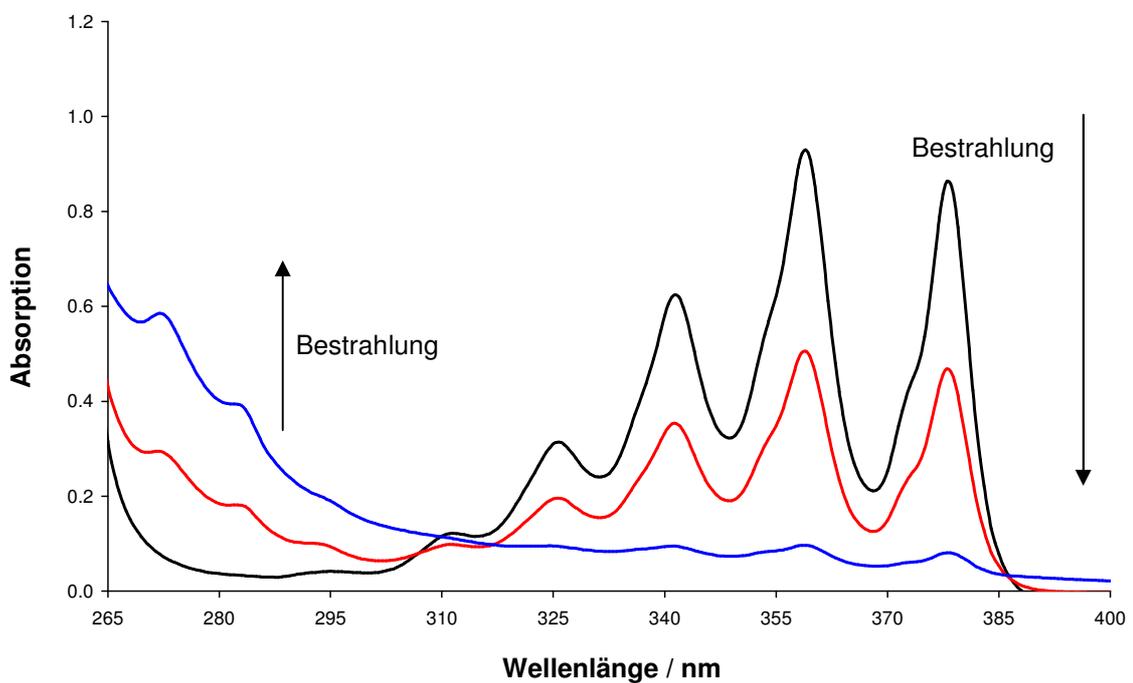


Abbildung 2.13: UV-Spektren bei der Bestrahlung von Anthracen (schwarz: Anthracen; rot: während Bestrahlung; blau: Anthracendimer nach Bestrahlung).

Abbildung 2.13 zeigt die Bestrahlung einer 10^{-2} molaren Lösung von Anthracen in Dichlormethan. Während der Bestrahlung nehmen die Absorptionsbanden zwischen 300 und 400 nm ab, bis sie schließlich verschwunden sind. Dafür entstehen im Bereich unter 300 nm neue Absorptionsmaxima. Bei der Rückreaktion erfolgt der Verlauf umgekehrt, die Absorptionsbanden zwischen 300 und 400 nm steigen wieder an. Allerdings erreichen sie dabei nicht wieder die Ursprungsintensität, da neben dem Anthracendimer auch Nebenprodukte entstehen, die nicht zurück reagieren.

Die Dimerisierung beim Anthracen wurde 1866 erstmals von FRITZSCHE beobachtet, als er eine gesättigte Lösung dem Sonnenlicht aussetzte und ein farbloses kristallines Produkt ausfiel, welches sich beim Schmelzvorgang wieder in Anthracen verwandelte.^[22] Dass es sich dabei um ein Dimer handelt, wurde 1891 durch die Bestimmung des Molekulargewichtes herausgefunden und noch vor der Jahrhundertwende wurde die richtige Struktur postuliert.^[23] Die endgültige Strukturaufklärung gelang 1932 durch HENGSTENBERG,^[24] der eine „grobe“ Röntgenstrukturanalyse durchführte, die 1966 durch EHRENBERG bestätigt und verfeinert wurde.^[25]

Bei den in 9-Position funktionalisierten Anthracenen gibt es grundsätzlich zwei verschiedene Dimerisierungsprodukte, die als Kopf-Kopf- und Kopf-Schwanz-Produkt (oder englisch: head-head, *hh* und head-tail, *ht*) bezeichnet werden (vgl. Abbildung 2.14). Auf diesem Gebiet wurden bereits einige funktionelle Gruppen in 9-Position eingeführt und auf ihr Verhalten bei Bestrahlung untersucht. Die meisten zeigten dabei (aus sterischen Gründen) eine Bevorzugung des Kopf-Schwanz-Produktes.^[26]

Für intramolekulare Anthracendimerisierungen gibt es heute ebenfalls viele Beispiele. So berichteten MISUMI *et al.* z.B. 1980 über die Synthese eines photochromen Kronenethers, dessen Größe durch die beiden enthaltenen Anthraceneinheiten variiert werden kann (Abbildung 2.15).^[27]

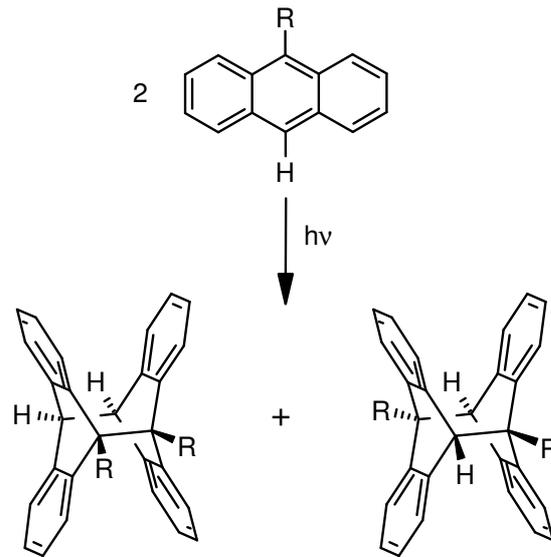
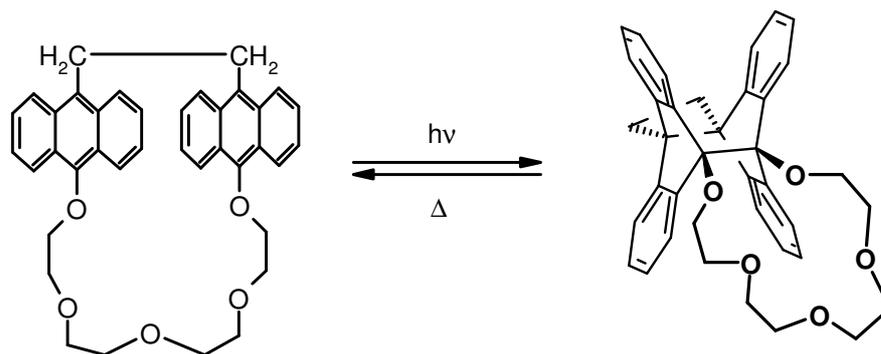
Abbildung 2.14: Kopf-Kopf (*hh*)- und Kopf-Schwanz (*ht*)-Produkt.

Abbildung 2.15: Ein photochromer Kronenether.

Um bei solchen Reaktionen intermolekulare Reaktionen zu verhindern, muss die Konzentration bei der Bestrahlung kleiner 10^{-3} mol/L gewählt werden. Nicht alle Anthracendimerisierungen sind reversibel und nicht immer reagieren die mittleren Ringe des Anthracens (9- und 10-Position) miteinander.^[26] Eine häufige Nebenreaktion ist die Bildung des Anthracenendoperoxids, welche bei unvollständiger Entgasung der Bestrahlungsprobe auftritt (Abbildung 2.16).

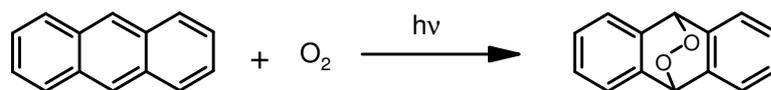


Abbildung 2.16: Bildung des Endoperoxids bei Anwesenheit von Sauerstoff.

Ein Vorteil der Anthracenverbindungen ist die Vielfältigkeit der Anwendungen. So sind bis dato bereits eine große Anzahl reversibel photochromer Anthracenverbindungen bekannt. Einen Überblick über intramolekular reagierende Anthracensysteme gab BECKER 1993,^[28] einen allgemeinen Überblick gaben BOUAS-LAURENT *et al.* 2000.^[26]

2.2.3 Photochromie und Resorcarene

Auf dem Gebiet der Kombination von photochromen Einheiten mit Resorcarenen bzw. Calixarenen gab es bisher erst wenige Berichte. Eine der ersten Arbeiten geht dabei auf SHINKAI *et al.* zurück,^[29] die 1992 von der Synthese eines zweifach mit Anthracen funktionalisierten, photoschaltbaren Phenolcalixarens berichteten (Abbildung 2.17).

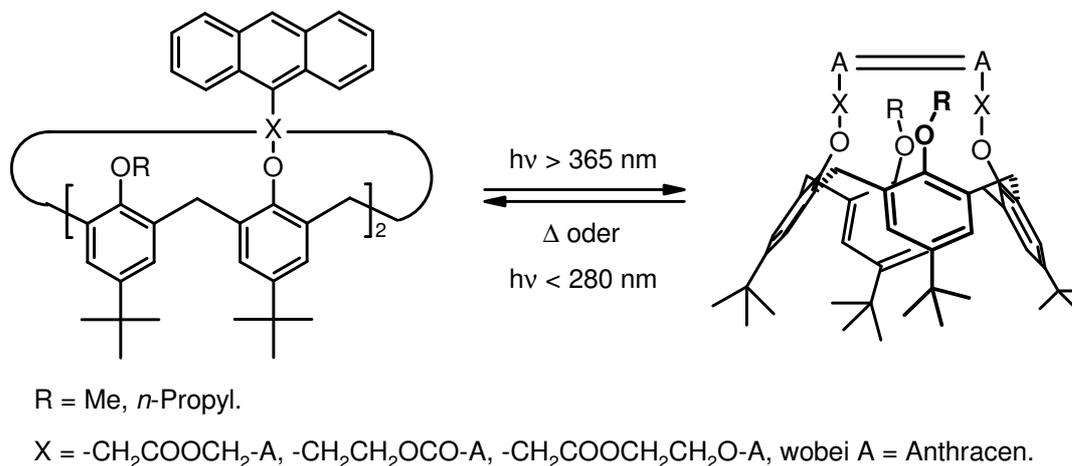


Abbildung 2.17: Eines der ersten photochromen Calixarene.

Dieses System wurde ebenfalls von SHINKAI *et al.* weiter modifiziert und auf seine Komplexierungseigenschaften hin untersucht.^[30]

Von der Synthese eines weiteren photochromen Calixarens berichteten WEBER, DÜRR und BONNEAU 1999.^[31] Sie funktionalisierten ein Phenolcalixaren gegenüberliegend mit je einer Dihydroindolizin-Einheit (Abbildung 2.18) und bezeichneten die Klasse der photochromen Calixarene als „Calixochrome“.

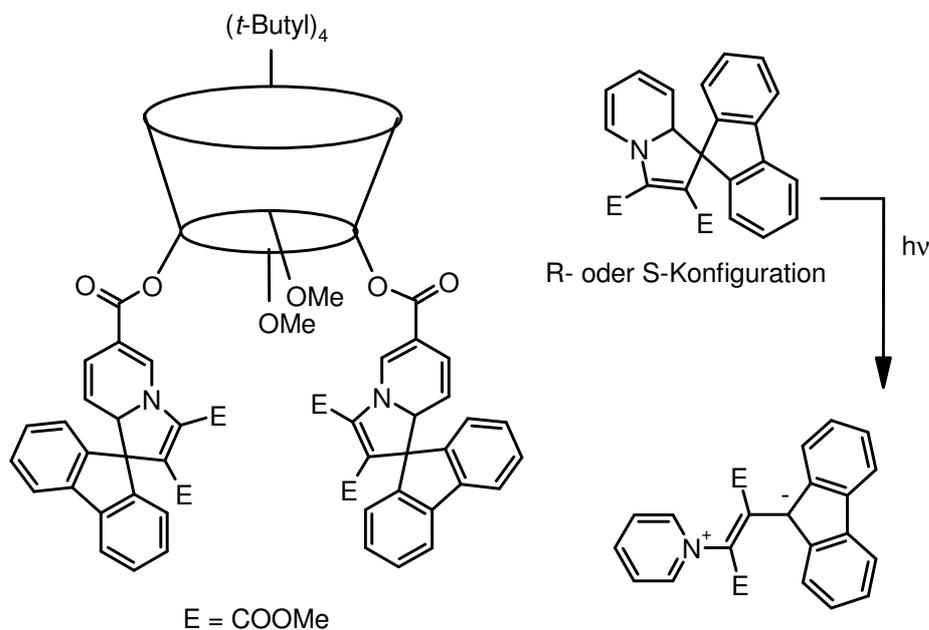


Abbildung 2.18: Zwei photochrome Dihydroindolizin-Einheiten am Phenolcalixaren.

Eine Veröffentlichung von KIMURA *et al.* aus dem Jahr 2003 beschreibt die Funktionalisierung eines Phenolcalixarens mit ein bis vier Chromenen (vgl. Abbildung 2.10).^[32] Hier wurde das Verhalten gegenüber verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetallen untersucht.

Zuletzt soll noch ein mit zwei Spiropyran-Einheiten kombiniertes Phenolcalixaren von 2005 erwähnt werden, welches von GAO *et al.* synthetisiert und dessen Schaltung in Gegenwart von Magnesium-, Calcium- und Europium-Kationen untersucht wurde.^[33]

2.3 Resorcaren-Monoschichten

2.3.1 Langmuir-Blodgett Filme

Amphiphile Calix[n]arene und Resorc[4]arene (z.B. solche, die eine lange hydrophobe Alkylkette am *lower rim* tragen und hydrophile Gruppen wie z.B. freie OH-Gruppen am *upper rim* besitzen) sind generell in der Lage, Langmuir-Blodgett Filme (LB Filme) auszubilden. Dazu wird das jeweilige Calix- bzw. Resorcaren in einem flüchtigen Lösungsmittel auf einer wässrigen Phase verteilt. Verdunstet nun das flüchtige Lösungsmittel, so entsteht eine zunächst ungeordnete Schicht des Calix- oder Resorcarens auf der wässrigen Phase. Diese Schicht kann zu einer stabilen, geordneten Schicht auf der Wasseroberfläche verdichtet werden. Diese Filme können anschließend auf verschiedenen geeigneten Oberflächen aufgebracht werden, um dort Mono- oder auch Multischichten zu bilden.^[34]

Die ersten Berichte über Monoschichten von Calixarenen erschienen Ende der 1980er Jahre. Seitdem wurden viele Variationen von Calix- und Resorcarenen für LB Filme verwendet. REGEN *et al.* benutzen 1988 für Monoschichten an der Luft-Wasser Oberfläche verschiedene mercurierte, O-alkylierte Calix[6]arene (Abbildung 2.19).^[35]

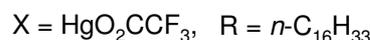
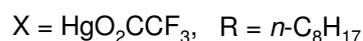
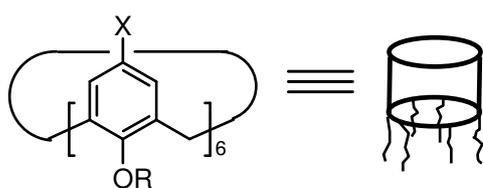


Abbildung 2.19: Calix[6]arene, die von REGEN *et al.* für LB Filme benutzt wurden.

Ein Jahr später erschien ebenfalls von REGEN *et al.* eine Veröffentlichung, in der auch Calix[n]arene mit $n = 4, 5$ und 7 Verwendung für LB Filme fanden.^[36] Für die Monoschichten zeigte sich eine Anordnung wie in Abbildung 2.20 dargestellt. Die stabilen verdichteten Monoschichten haben dabei eine

hexagonal dichteste Packung, wobei jedes Molekül eine Fläche von $150 \pm 8 \text{ \AA}^2$ einnimmt. Diese Schichten besitzen einen porösen Charakter, wie Verdampfungsexperimente zeigten. Ein fester Zusammenhalt der Schicht konnte durch Zusatz von Malonsäure in die wässrige Phase erzielt werden, welche zu einer Vernetzung der Calix[n]arene führte.^[36]

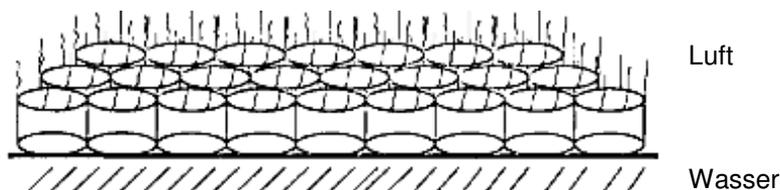


Abbildung 2.20: LB Film an der Phasengrenze Luft / Wasser.

Nach einigen weiteren Versuchen^[37] berichteten REGEN *et al.* über ein Calix[6]aren, das neben stabilen Monoschichten auch Multischichten formt, welche - auf einem passenden Polymer aufgebracht - selektive Durchlässigkeit für definierte Verbindungen, wie z.B. Helium oder Schwefelhexafluorid, zeigen.^[38] Auch andere Arbeitsgruppen untersuchten die Eigenschaften der LB Filme. SHINKAI *et al.* nutzten 1989 u.a. ein *p*-Octadecyl-calix[4]aren für Monoschichten,^[39] COLEMAN *et al.* untersuchten die Monolagen der in Abbildung 2.21 gezeigten Calix[4]arene^[40] und schließlich wurden auch Resorc[4]arene zur Ausbildung von LB Filmen benutzt.

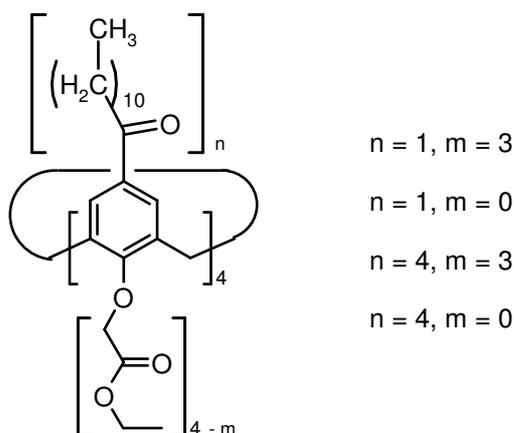


Abbildung 2.21: Calix[4]arene, von COLEMAN *et al.* für LB Filme benutzt.^[40]

Eine der ersten Veröffentlichungen über LB Filme von Resorcarenen stammt von KUNITAKE *et al.* Sie verwendeten die Monoschicht zur molekularen Erkennung von Zuckern.^[41] Etwas später untersuchten DUTTON *et al.* die spektroskopischen Eigenschaften und Konformationen von Resorcaren-LB Filmen unter dem Einfluss verschiedener Metall-Kationen (z.B. Hg^+ , Cu^+ , Cd^+ , Na^+ und K^+).^[42] Eine umfassendere Arbeit über die Mono- und Multischichten verschiedener Resorc[4]arene geht auf STIRLING *et al.* zurück.^[43] Dabei ließ sich ein Großteil der Resorcarene als Multischicht auf Substraten aufbringen. Neben offenen Resorcarenen wurden auch Cavitanen von STIRLING verwendet, die zwar gut gepackte Monolagen ergaben, aufgrund ihrer starren *Boat*-Konformation aber nur schlecht geformte Multischichten lieferten. Eines der interessanteren Resorc[4]arene ist in Abbildung 2.22 dargestellt. Aufgrund der Hydroxygruppen am *upper* und am *lower rim* ist die Anordnung der Moleküle in einer Monoschicht druckabhängig. Bei niedrigen Drücken zeigen alle Hydroxygruppen zur wässrigen Phase, während bei hohen Drücken drei Anordnungen vorliegen können.^[43]

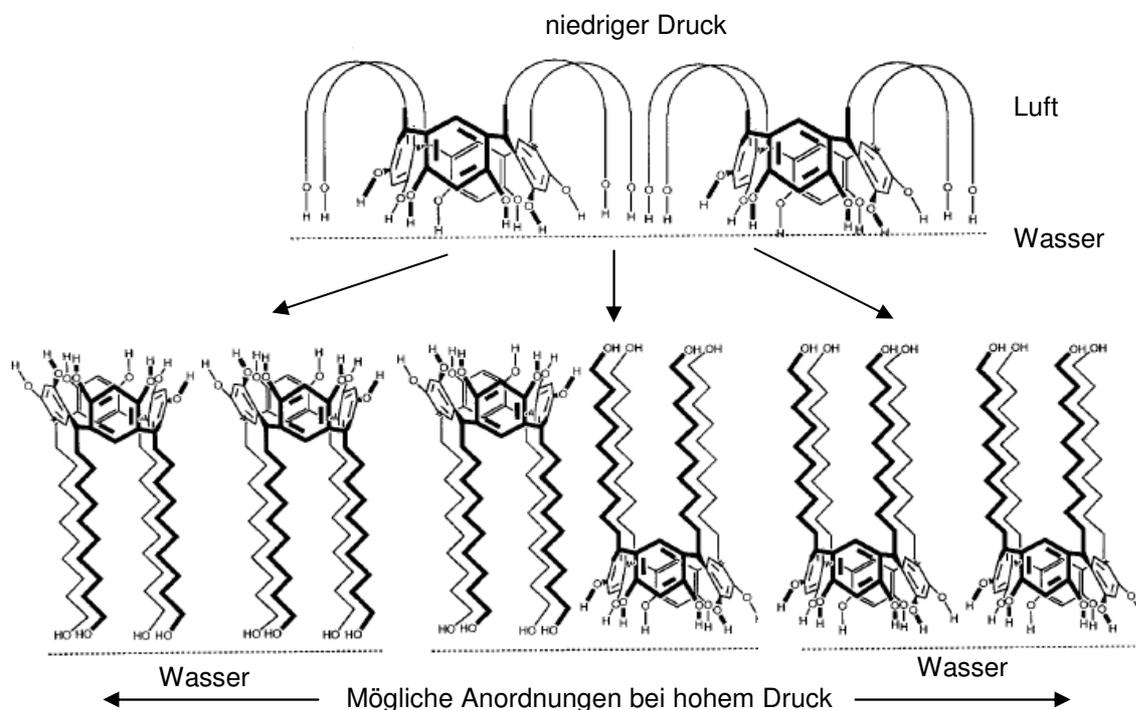


Abbildung 2.22: Mögliche Anordnungen eines terminal am *lower rim* hydroxylierten Resorcarens bei niedrigen (oben) und hohen (unten) Drücken nach STERLING *et al.*

Ein Beispiel für einen photochromen LB Film auf Basis eines Resorcarens lieferten ICHIMURA *et al.* 1997.^[44] Dabei wurden Resorc[4]arene verwendet, die am *lower rim* mit Azobenzol-Einheiten funktionalisiert sind (Abbildung 2.23) und bei Photoisomerisierung deutlichen Oberflächenveränderungen unterliegen.

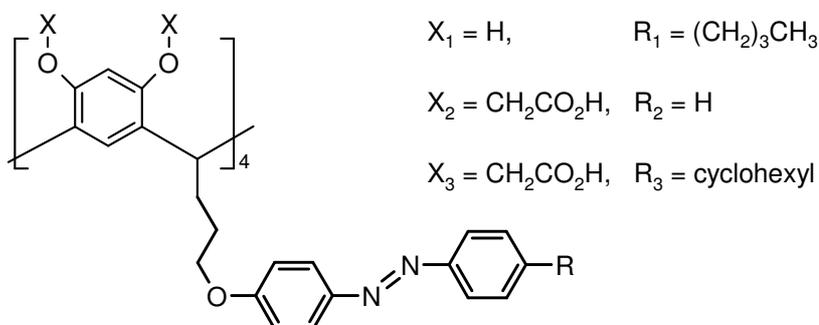


Abbildung 2.23: Photoisomerisierbare Resorc[4]arene für LB Filme nach ICHIMURA *et al.*

Der Begriff der „molekularen Erkennung“ spielt auf dem Sektor der LB Filme eine immer größere Rolle. Neuere Berichte über Resorcaren-LB Filme untersuchten in diesem Zusammenhang z.B. den selektiven Transport von Zuckern,^[45] die enantioselektive Erkennung von Phenylalanin mit LB Filmen aus chiralen amphiphilen Resorcarenen^[46] oder das durch die Monolage induzierte Kristallwachstum von Calciumcarbonat.^[47]

2.3.2 Monoschichten auf Gold und Silizium

Über selbstorganisierte Monoschichten von Resorc[4]arenen auf Gold berichteten 1994 erstmals die Gruppen von GÖPEL und REINHOUDT,^[48] REINHOUDT^[49] und STIRLING.^[50] Die Anbindung erfolgte dabei in allen Fällen über Gold-Schwefel-Bindungen. GÖPEL und REINHOUDT *et al.* benutzten für ihre selbstorganisierte Monoschicht einen mit Methylenbrücken versehenen Cavitanen, der am *lower rim* vier lange Thioetherketten trägt (vgl. Abbildung 2.24). Über die Bildung der Monoschicht berichteten REINHOUDT *et al.*, dass bei Raumtemperatur eine ungeordnete Monolage (kinetische Kontrolle) entsteht, während sich bei 60 °C eine geordnete Monoschicht ausbildet, die eine

hexagonale Packung und einen Molekülabstand (von Zentrum zu Zentrum) von 11.7 Å aufweist.^[51]

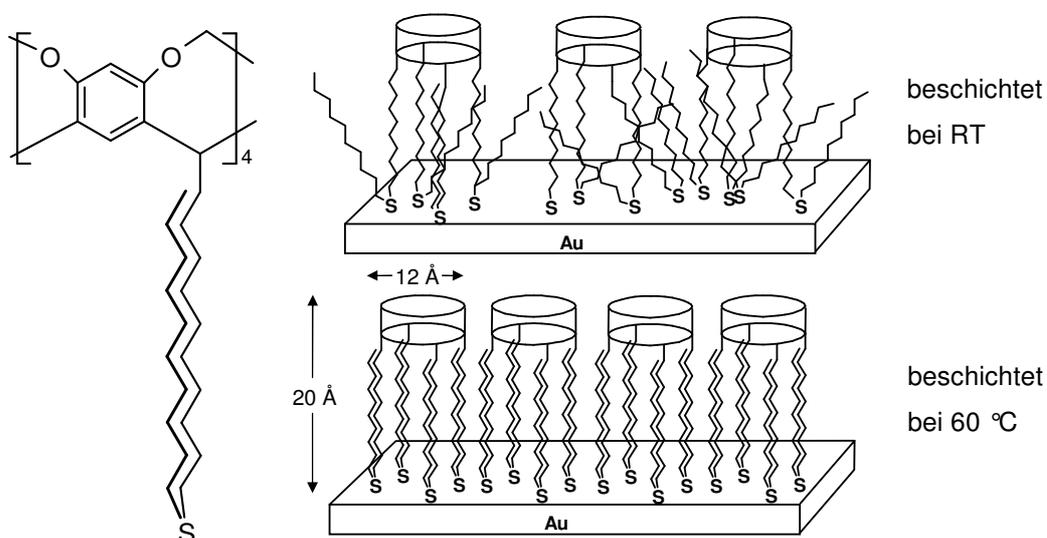


Abbildung 2.24: Von REINHOUDT *et al.* beschriebene Au-Anbindungen für Monoschichten.

Aufbauend auf diesen ersten Versuchen mit dem Cavitanden aus Abbildung 2.24 untersuchten REINHOUDT *et al.* eine Reihe von Resorc[4]arenen, die am *upper rim* verschieden funktionalisiert waren. Dabei stellte sich heraus, dass gut gepackte Monolagen nur dann entstehen, wenn die vier doppelten *ortho*-Positionen der ehemaligen Hydroxygruppen des Resorcins gleichlange oder kürzere Substituenten tragen als die benachbarten veretherten Sauerstoffe. Sind die Hydroxygruppen frei und nicht zum Cavitanden o.ä. verethert, entstehen durch die starken Wasserstoffbrückenbindungen der phenolischen Hydroxygruppen schlecht organisierte Zweifachschichten. Ein weiterer Untersuchungsaspekt waren die Thioetherketten am *lower rim*. Die besten Monolagen formen sich, wenn die terminale Alkylkette die gleiche Länge besitzt wie die primäre, so wie es in Abbildung 2.24 der Fall ist.^[52] Das gleiche Anbindungsprinzip lässt sich auch auf die Derivate der Phenolcalix[4]arene übertragen.^[53]

Bei STIRLING *et al.* erfolgte die Anbindung an die Goldoberfläche durch vier terminale Thiol-Einheiten am *lower rim*.^[50] Eine Reihe von Substraten wurde auf

Anbindung an die Monoschicht getestet, wobei das Resorcaren der Monoschicht stets freie Hydroxygruppen trug.^[54] Dabei zeigte sich u.a., dass sich unter Zugabe eines weiteren Resorcarens in Hexan Multischichten ausbilden, während ein Wechsel auf Ethanol als Lösungsmittel wieder zur Monoschicht führt (vgl. Abbildung 2.25).

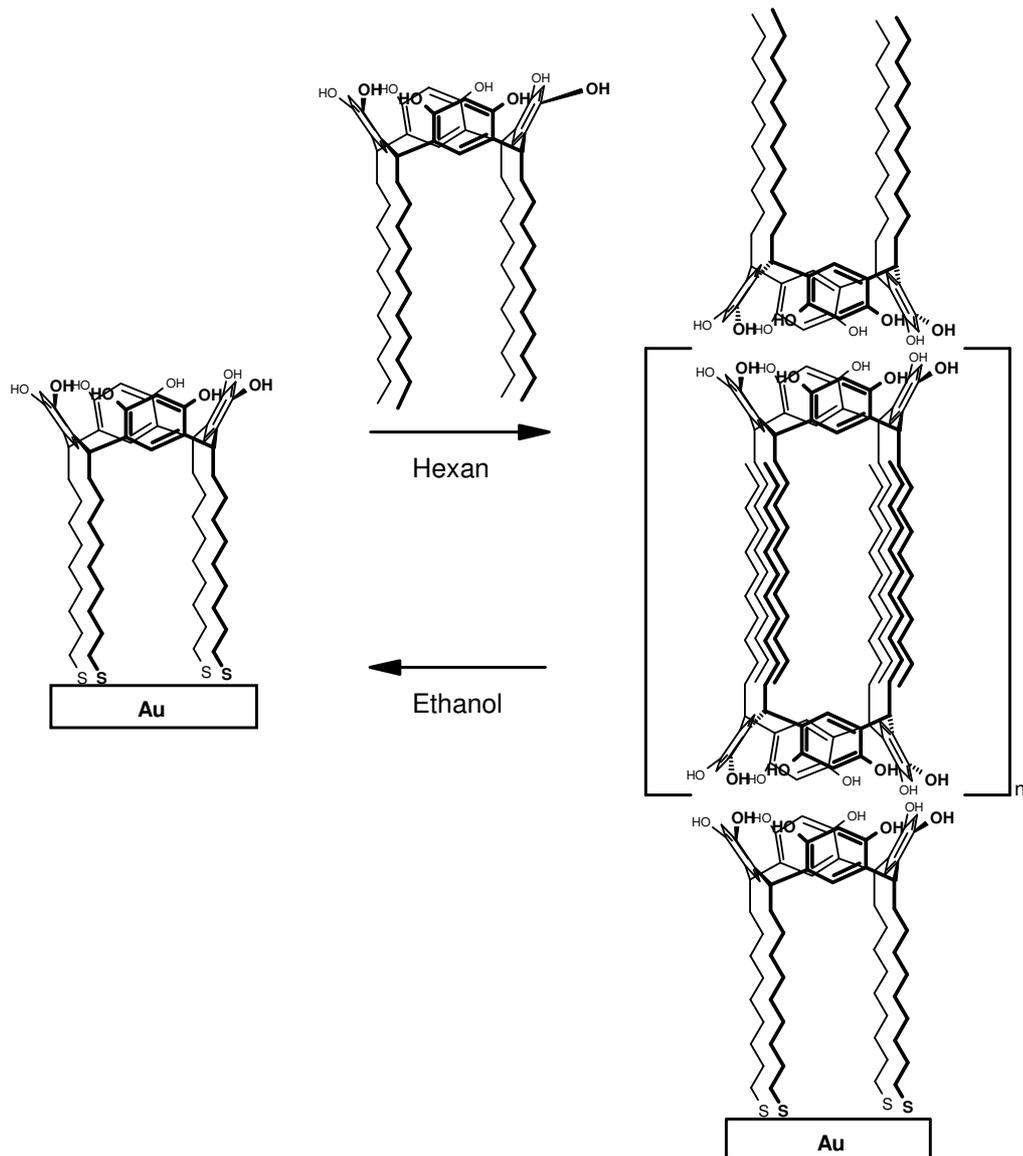


Abbildung 2.25: Mono- und Multischichten auf Gold in Abhängigkeit vom Lösungsmittel.

Eine Stabilisierung der Multischicht lässt sich allerdings erreichen, wenn das zugegebene Resorcaren am *lower rim* Alkylketten mit terminalen

Doppelbindungen besitzt und nach Bildung der Multischicht mit UV-Licht bestrahlt wird und polymerisiert.

Die Isolatoreigenschaften einer Resorcaren-Monoschicht auf Gold wurden 2002 von WEI *et al.* untersucht. Die Gruppe kam zu dem Schluss, dass diese Eigenschaften am besten mit einer 1.5 nm dicken Schicht SiO₂ auf Silizium verglichen werden können.^[55]

Neuere Arbeiten zu Resorcaren-Monoschichten auf Gold finden sich vor allem bei REINHOUDT *et al.*, die erfolgreich die Erkennung von Steroiden durch solche Monoschichten zeigen^[56] und einen supramolekularen Käfig (Abbildung 2.26) auf einer Goldoberfläche aufbauen und wieder zerlegen konnten.^[57]

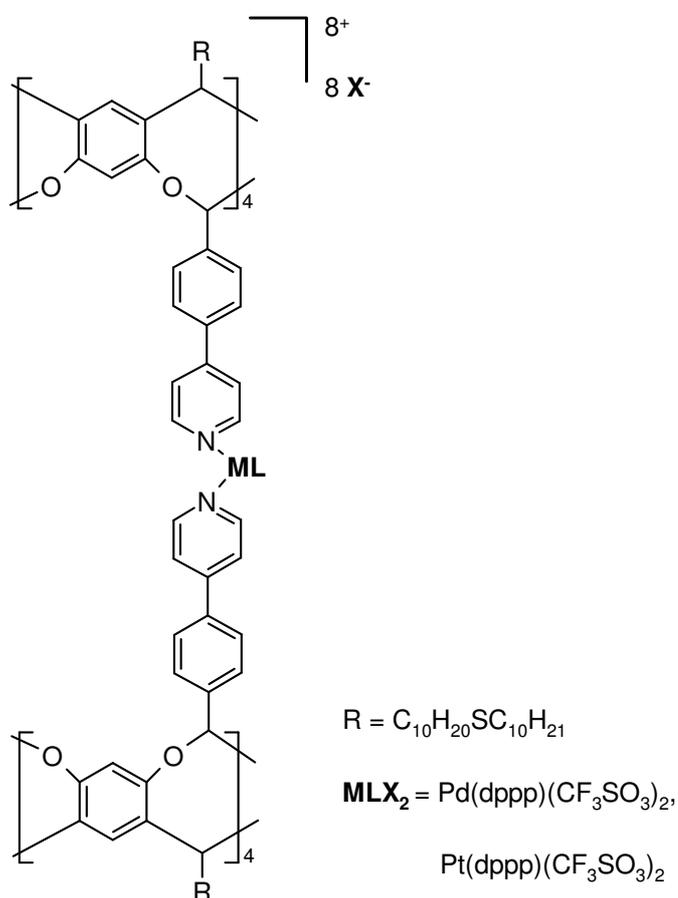


Abbildung 2.26: Supramolekularer Käfig, von REINHOUDT *et al.* auf Gold zusammengestellt.

ICHIMURA *et al.* nutzten bereits 1997 ein photochromes Azobenzol-Resorc[4]aren (vgl. Abbildung 2.23, 2.3.1), um kolloidales Silizium zu bedecken.

Die Aggregationseigenschaften wurden anschließend in Lösung nach UV-Bestrahlung untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Aggregate zunächst sehr klein (oder kaum vorhanden) waren und nach Photoisomerisierung zur Z-Form der Azobenzoleinheiten deutlich an Größe gewannen, was der stärker polaren Natur der Z-Isomere zugeschrieben wurde. Der Effekt ist reversibel, wie durch erneute E-Isomerisierung gezeigt werden konnte.^[58] Die gleiche Gruppe berichtete 1998 über dicht gepackte Monolagen von Resorcarenen auf Quarz (Abbildung 2.27).

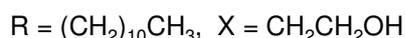
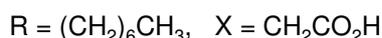
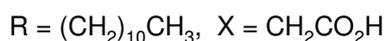
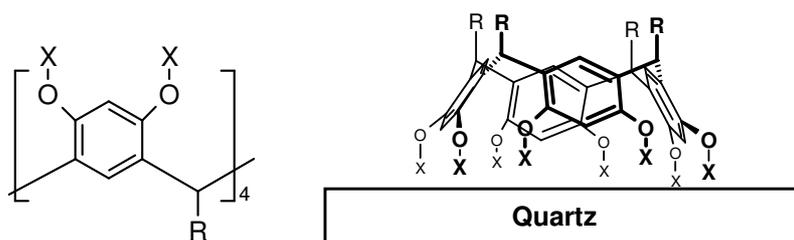


Abbildung 2.27: Anbindung von Resorcarenen auf Quarz (ICHIMURA *et al.*, 1998).

Der Adsorptionsprozess stellte sich dabei als reversibel heraus, wobei die Desorption durch polare Lösungsmittel wie z.B. Methanol erreicht wurde.^[59] Ein Jahr später erfolgte dann die Anbindung von Azobenzol-derivatisierten Resorcarenen vom selben Arbeitskreis.^[60]

Über selbstorganisierte Monoschichten auf oxidierten Siliziumoberflächen berichteten außerdem 2003 WASIELEWSKI *et al.*, wobei sie ein Phenolcalixaren verwendeten, das gegenüberliegend zwei Chromophore trägt.^[61]

Einen neueren Überblick über Siliziumoxidoberflächen, die mit selbstorganisierten Monoschichten versehen sind, findet sich bei REINHOUDT *et al.*, wobei hier nicht nur Resorcarene im Vordergrund stehen.^[62]

Die Anbindung von Resorcarenen an nicht-oxidierte Siliziumoberflächen wurde bisher noch nicht durchgeführt. Einen Überblick über die Bildung von Monoschichten auf nicht-oxidiertem Silizium geben YONEZAWA *et al.*^[63] und

BURIAK.^[64] Die Anbindung erfolgt dabei meistens über terminale Hydroxygruppen oder Doppelbindungen. Im letzteren Fall wird eine Hydrosilylierung angewendet, die zu einer kovalenten Kohlenstoff-Silizium-Bindung führt.

2.4 AFM - Atomic Force Microscopy

2.4.1 Geschichte und Funktionsprinzip

Die Rasterkraftmikroskopie (AFM, engl.: *atomic force microscopy*) oder auch (seltener) Atomkraftmikroskopie wurde 1986 von BINNIG, QUATE und GERBER entwickelt und vorgestellt.^[65] Sie baut auf der Rastertunnelmikroskopie (RTM oder STM, engl.: *scanning tunneling microscopy*) auf, die Anfang der 1980er Jahre entwickelt wurde^[66] und deren Erfinder BINNIG und ROHRER 1986 mit dem Physik-Nobelpreis ausgezeichnet wurden.

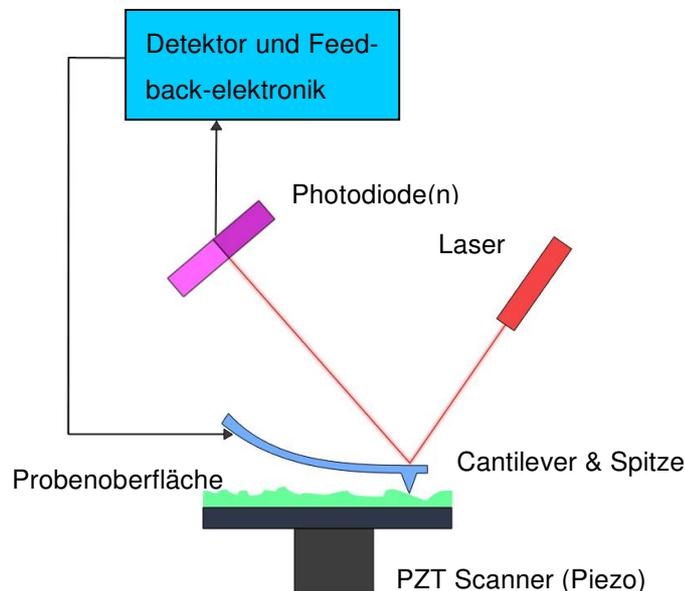


Abbildung 2.28: Funktionsprinzip des Rasterkraftmikroskopes.

Das Funktionsprinzip ist in Abbildung 2.28 skizziert. Dabei wird eine an einer metallenen Blattfeder - dem sog. *Cantilever* - befestigte Spitze zeilenweise über die zu vermessende Oberfläche (eine vorher definierte Fläche xy) geführt. Durch die Struktur der Oberfläche wird dabei die Blattfeder gebogen. Die Auslenkung kann mit kapazitiven oder optischen Sensoren gemessen werden. Im letzteren Fall wird ein auf die Spitze fokussierter Laser je nach Verbiegung des Cantilevers (die wiederum vom Höhenprofil der untersuchten Fläche abhängt) in unterschiedlichen Winkeln reflektiert. Dabei wird die Abweichung

von der Totalreflexion des Lasers mit Hilfe von positionssensitiven Photodioden gemessen. Jeder Verbiegung wird durch den Detektor am Bildschirm ein Helligkeitswert zugeordnet und so ein Falschfarbenbild der Probenoberfläche erzeugt. Damit die Probe dabei nicht zerstört wird, darf die Spitze nicht zu fest auf die Oberfläche drücken, die Bewegung in z-Richtung muss folglich detektiert (Detektor) und reguliert (Feedback-Schleife) werden. Die präzisen Bewegungen des Cantilevers in alle drei Raumrichtungen werden dabei durch sog. Piezo-Kristalle erreicht. Piezoelektrische Keramiken sind dadurch charakterisiert, dass sie sich in Gegenwart von Spannungsgradienten ausdehnen oder zusammenziehen können bzw. einen solchen Gradienten erzeugen, wenn auf sie Druck oder Zugspannung ausgeübt wird.

Mit dem AFM können horizontale und vertikale Auslenkungen des Cantilevers bis in den Pikometer-Bereich (10^{-12} m) hinein detektiert werden. Das Hooke'sche Gesetz - siehe Gleichung (2.1) - verbindet dabei die Cantilever-Verbiegungen mit der Federkonstanten.

$$\Delta z = \frac{\Delta F}{k_c} \quad (2.1)$$

Dabei ist Δz die durch die Verbiegung des Cantilevers verursachte Höhenveränderung der Spitze, ΔF die Veränderung der auf die Probe ausgeübten Kraft und k_c die Federkonstante des Cantilevers.

Die Resonanzfrequenz ω_0 eines Cantilevers hängt wiederum von der Federkonstanten und der effektiven Masse m ab, siehe Gleichung (2.2).

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k_c}{m}} \quad (2.2)$$

Wegen der Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes erhöht sich die Empfindlichkeit der Spitze mit Erniedrigung der Federkonstanten, wobei dabei drei Aspekte Probleme bereiten.

Erstens wird stets versucht, die Resonanzfrequenz zu maximieren, um so die Empfindlichkeit gegenüber Vibrationen zu minimieren und die Abtast-Rate zu maximieren. Aufgrund von Gleichung (2.2) führt eine kleine Federkonstante

aber zu einer kleinen Resonanzfrequenz, es sei denn, die effektive Masse wird ebenfalls sehr klein gehalten.

Zweitens wird die tatsächliche Empfindlichkeit auch von thermisch bedingten Schwingungen des metallenen Cantilevers beeinflusst, wobei das Äquipartitionstheorem - Gleichung (2.3) - gilt.

$$(\Delta z)_{rms} = \sqrt{\frac{k_B T}{k_c}} \quad (2.3)$$

Dabei ist $(\Delta z)_{rms}$ die quadratisch gemittelte Abweichungsamplitude des Cantilevers (verursacht durch thermische Schwingungen), k_B die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur. Es fällt auf, dass die Federkonstante k_c hier im Nenner steht, was dazu führt, dass die Abweichung bei kleiner Federkonstante steigt.

Drittens wirken so gut wie immer anziehende *long-range*-Kräfte auf den Cantilever (unspezifische Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe), wodurch im Bereich der Resonanzfrequenz der Cantilever stärker bzw. sprunghaft stärker verbogen wird als er es theoretisch werden sollte. Dieses plötzliche Verbiegen kann durch eine niedrige Federkonstante abgeschwächt werden.

Aus diesen Gründen ist die Auswahl des Cantilevers ein wichtiger Punkt. Die Federkonstante variiert in der Praxis häufig zwischen 10^{-2} N/m bis 10^2 N/m, typische Resonanzfrequenzen liegen im Bereich von 1 kHz bis 500 kHz.

Der Krümmungsradius der Spitzen beträgt oft 10-20 nm, was je nach Rauigkeit der Probenoberfläche laterale Auflösungen von 0.1-10 nm erlaubt. Dies reicht aus, um im Idealfall sogar einzelne Atome abbilden zu können, was dem Rasterkraftmikroskop (zusammen mit dem Rastertunnelmikroskop) die höchste Auflösung aller bis dato bekannten mikroskopischen Techniken gibt. Die gebräuchlichsten Spitzenmaterialien sind Si, SiO₂ und Si₃N₄.

2.4.2 Spezielle Anwendung für Einzelmolekülwechselwirkungen

Die Methode der Atomkraftmikroskopie kann dazu benutzt werden, Wechselwirkungskräfte zwischen einzelnen Molekülen zu bestimmen. Dazu wird eines der Moleküle, deren Wechselwirkungen untersucht werden sollen, auf der Oberfläche angebracht und das zweite an der Spitze des Cantilevers. Diese Methode wurde bereits in den 1990er Jahren zur Untersuchung der Bindungskräfte zwischen Biotin und Avidin^[67] oder komplementärer DNA-Stränge^[68] verwendet. Der große Vorteil zeigt sich im üblichen Messbereich der Zugkräfte, der im Piconewton-Bereich (10^{-12} N) liegt. Der Messvorgang ist in Abbildung 2.29 skizziert.

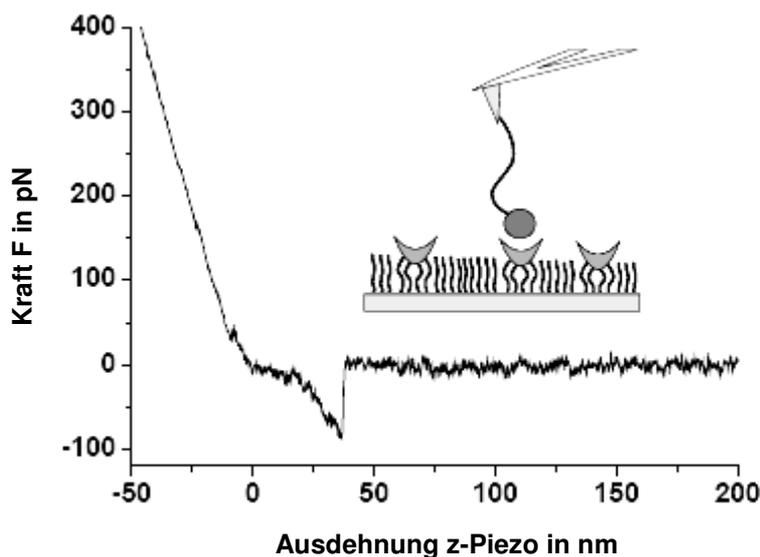


Abbildung 2.29: Messkurve einer AFM-Messung mit Einzelabriss.

Das Bild im Diagramm zeigt den Cantilever mit Spitze, an der eine Molekülkette mit dem wechselwirkenden Teil (graue Kugel) angebracht ist. Die auf der Oberfläche angebrachten Kelche dienen als Gegenstücke. Beim Messvorgang wird die Spitze des Cantilevers zunächst auf die Probe heruntergefahren bzw. das Piezo-Element der Spitze entgegengeführt, bis die Kraft stark ansteigt, weil die Spitze auf der Probe aufliegt (negative X-Achse in Abbildung 2.29). Anschließend wird die Spitze wieder angehoben bzw. das Piezo-Element

gesenkt, wobei nach Straffung der Molekülkette (gegeben durch die Länge dergleichen, die im Nanometer-Bereich liegt) die Wechselwirkung zu tragen kommt, was am Ansteigen der Kraft bis zum plötzlichen Abriss zu sehen ist (das Vorzeichen wechselt wegen der Richtungsänderung). Der Messvorgang wird sehr oft wiederholt und dann statistisch ausgewertet, wobei ein Histogramm mit den jeweils gemessenen Kräften angelegt wird (Abbildung 2.30).

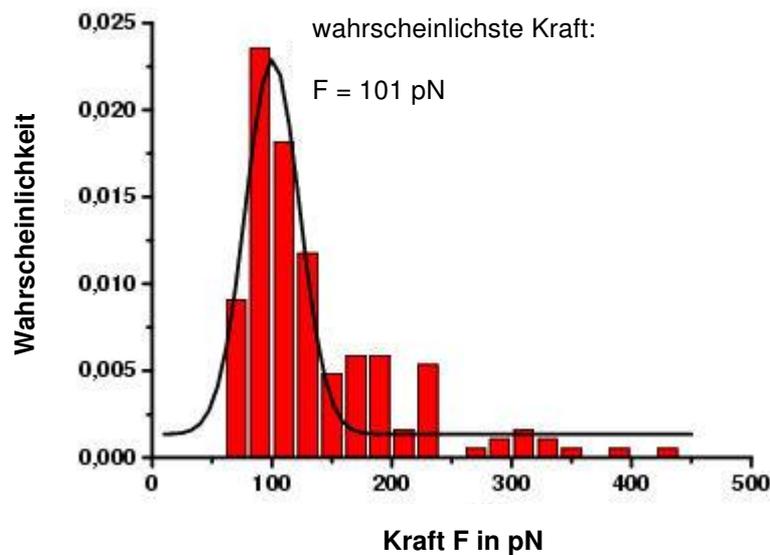


Abbildung 2.30: Ein Histogramm zur Auswertung der Zugexperimente.

Die unterschiedlichen Kräfte lassen sich durch verschiedene Faktoren erklären. Die Wechselwirkung muss sich zunächst erst einmal ausbilden, d.h. bei einem Wirt-Gast-Komplex, dass Wirt und Gast sich erst finden müssen. Fällt der Gast z.B. zufällig zwischen zwei Wirte, so wird die Wechselwirkung sehr klein sein im Vergleich zu einem „Treffer“. Ein weiterer Faktor ist der Winkel, unter dem gezogen wird. Es wird zwar immer nach oben gezogen, aber die Molekülkette lässt durch ihre Länge einen gewissen Radius um die Spitze zu, so dass die Variation in der Abrisskraft auch durch schräg im Wirt verankerte Gäste kommen kann. Für eine repräsentative Messung muss es im Histogramm ein definierbares wahrscheinlichstes Maximum geben, so wie es in Abbildung 2.30 zu sehen ist. Treten allerdings in periodischen Abständen Maxima auf, wie es

z.B. bei REINHOUDT *et al.* bei Wirt-Gast-Wechselwirkungen zwischen β -Cyclodextrin und verschiedenen Gästen der Fall war,^[69] so ist das ein Zeichen von Mehrfachabrissen, die ein entsprechendes Vielfaches der einzeln benötigten Kraft liefern. Mehrfachabriss kommen dadurch zustande, dass die Oberfläche sehr dicht mit dem Wirtssystem bedeckt ist und die Spitze aus präparativen Gründen nicht ausschließlich mit einer Molekülkette ausgerüstet werden kann. Es gibt immer mehrere Molekülketten an der Spitze, die alle die Möglichkeit zur Wechselwirkung haben. Eine Möglichkeit, Mehrfachabriss zu verhindern, besteht darin, die Oberfläche nur stark verdünnt mit dem Wirtssystem zu bedecken, indem bei der Oberflächenbeschichtung ein Überschuss eines nicht wechselwirkenden zweiten Systems beigemischt wird. Diese Technik wurde beispielsweise von MATTAY und ANSELMETTI *et al.* verwendet, um Wechselwirkungen zwischen Cavitanden und verschiedenen Ammoniumgästen zu untersuchen.^[70]

2.5 Einführung in zeitaufgelöste ESCA-Experimente

2.5.1 ESCA - Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse^[71]

Spektroskopische Methoden gehören zu den wichtigsten analytischen Hilfsmitteln des Chemikers. Fast alle Methoden dieser Art beruhen auf der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit der zu untersuchenden Probe, wobei in der Regel die Absorption dieser Strahlung nach Gleichung (2.4) erfolgt:

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.4)$$

Dabei ist h das Plancksche Wirkungsquantum, ν die Absorptionsfrequenz und E_1 und E_2 die Energien zweier Niveaus in einem Atom oder Molekül.

Während bei der UV/VIS-Spektroskopie oder der Fluoreszenzspektroskopie häufig nur eine Anregung innerhalb des Atoms bzw. Moleküls erfolgt, wird bei der Elektronenspektroskopie energiereiche elektromagnetische Strahlung zur Ablösung der Elektronen aus dem Atom bzw. Molekül verwendet. Diese herausgelösten „Photoelektronen“ besitzen eine messbare kinetische Energie, woraus sich nicht nur die relative sondern auch die absolute Lage des Energieniveaus eines Elektrons innerhalb des Moleküls bestimmen lässt. Dabei kann die Ablösung der Elektronen auf dreierlei Weise erfolgen: Elektronenstoss, energiereiche UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung.

Die letzten beiden Methoden haben dabei die größere Bedeutung gefunden. Wird eine UV-Strahlungsquelle benutzt, werden lediglich die äußeren (Valenz-) Elektronen aus dem Molekül abgelöst, was Informationen über die Energie dieser Molekülorbitale gibt. Einen Überblick über die Methode dieser UV-Photoelektronenspektroskopie (auch: PES oder UPS) gaben KNÖPFEL, OLBRICHT und SCHWEIG 1971.^[72] Bei der Verwendung einer Röntgenstrahlungsquelle werden sowohl Rumpf- als auch Valenzelektronen aus dem Molekül abgelöst, woraus sich Informationen über Valenz- und Rumpforbitale des Moleküls ergeben. Diese Technik geht hauptsächlich auf SIEGBAHN in Uppsala, Schweden, zurück und wurde dort mit ESCA bezeichnet.^[73] Eine modernere

Bezeichnung hierfür ist „Röntgenphotoelektronenspektroskopie“ (oder auch: XPS).

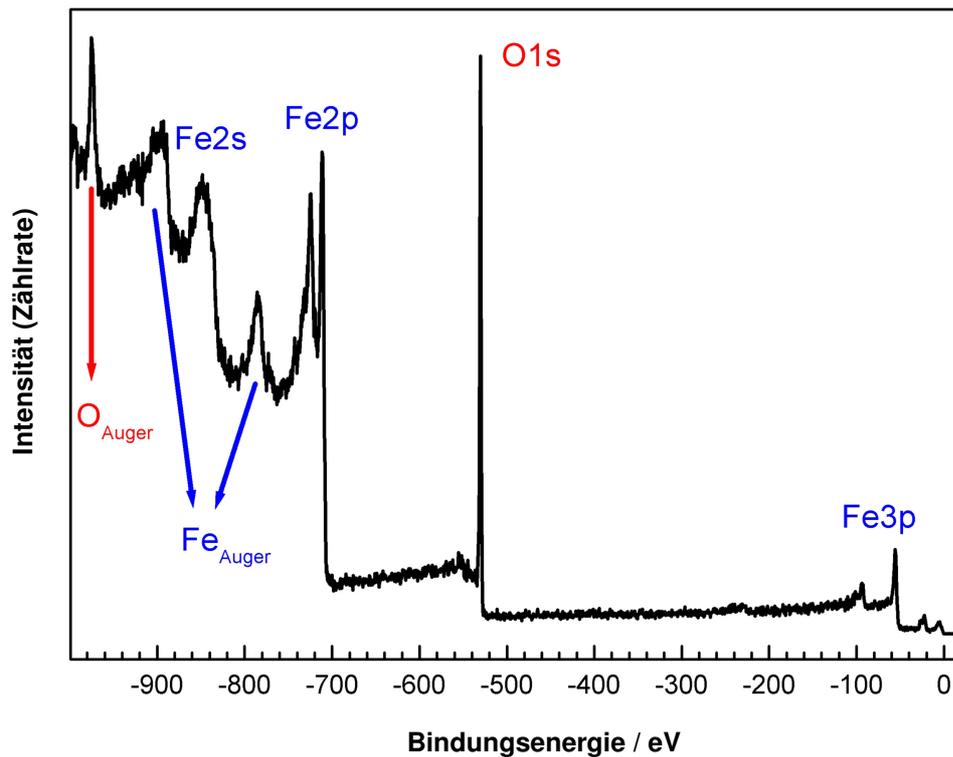
Wird unter dem Einfluss von Röntgenstrahlen der Energie $h\nu$ ein Elektron aus der innersten Schale, der K-Schale, abgelöst, so muss die Bindungsenergie (oder Ionisierungsenergie) des K-Elektrons (E_K) aufgebracht werden. Das freiwerdende Elektron hat damit nach Gleichung (2.5) folgende kinetische Energie:

$$E_{kin} = h\nu - E_K \quad (2.5)$$

Aus der bestimmten kinetischen Energie des Elektrons lässt sich somit unmittelbar die Bindungsenergie des Rumpfelektrons ermitteln, die bei dieser Methode die wichtigste Größe darstellt.

Neben diesem primären Photoeffekt gibt es auch Sekundäreffekte. Die wichtigsten sind die Röntgenfluoreszenz und der Auger-Effekt. Es kann z.B. passieren, dass nach Ablösen des Rumpfelektrons ein Elektron der L-Schale den Platz in der K-Schale einnimmt und dabei freiwerdende Energie in Form eines Röntgenquants abgibt (Röntgenfluoreszenz). Beim Auger-Effekt wird die freiwerdende Energie beim Absenken eines Elektrons von der L- in die K-Schale nicht in Form eines Röntgenquants sondern in Form eines zweiten Elektrons abgegeben (sog. Auger-Elektron). In einem ESCA-Spektrum treten folglich gleichzeitig Photo- und Auger-Elektronen auf, was bei der Interpretation stets berücksichtigt werden muss. Der Auger-Effekt tritt häufig bei leichten Elementen auf, während bei schweren Elementen die (nicht störende) Röntgenfluoreszenz dominiert.

Ein typisches ESCA-Spektrum ist am Beispiel von Magnetit (Fe_3O_4) in Abbildung 2.31 gezeigt. Dabei wird die Bindungsenergie der spektroskopierten Elektronen gegen die Intensität (Zählrate) aufgetragen. Das gezeigte Spektrum wurde mit einer $\text{Al K}\alpha$ -Röntgenquelle erzeugt und am Lehrstuhl für Experimentalphysik II der Universität Augsburg gemessen.^[74]

Abbildung 2.31: XPS-Spektrum von Magnetit (Fe₃O₄).

Neben den zu erwartenden Signalen für die inneren Eisen- und Sauerstofforbitale (s- und p-Orbitale) sind in diesem Beispiel auch die bereits erwähnten Signale für den Auger-Effekt zu sehen. Bei welcher Bindungsenergie nun ein Signal erscheint, ist davon abhängig, um welche Verbindung es sich handelt. So liegt nicht immer das Signal des 2s-Orbitals vom Eisen bei dem Wert in Abbildung 2.31, sondern variiert mit der Bindungsumgebung des Eisens, da auch die inneren Elektronen eine Veränderung der Bindungsumgebung „spüren“ (Stichwort: Chemische Verschiebung).

2.5.2 Zeitaufgelöstes ESCA für Oberflächenuntersuchungen

Die Photochemie bietet einen Zugang zu zeitaufgelösten Studien per ESCA. Dabei wird ausgenutzt, dass über einen kurzen optischen Puls (sog. „pump“-Puls) eine (photo-)chemische Reaktion initiiert wird, wobei die Intensität des Pulses so gewählt werden muss, dass simultan alle Moleküle im betrachteten

Bereich angeregt werden. Die zeitliche Entwicklung des betrachteten Bereichs kann dann mit „Schnappschüssen“ eines zweiten elektromagnetischen Pulses (sog. „*probe*“-Puls), der einen sehr gut definierten zeitlichen Abstand zum ersten Puls hat, beobachtet werden. Dieses *pump-probe* Prinzip bildet auch die Grundlage der Femtosekundenchemie.^[75]

Im von ZEWAIL entwickelten Ansatz liegen die beiden elektromagnetischen Pulse dabei im Bereich des sichtbaren, nahen infraroten oder ultravioletten Spektrums.^[75] Für den Einsatz in der Röntgenphotoelektronenspektroskopie, die durch Bestimmung der elementaren Zusammensetzung einer Verbindung durch „atomare Fingerabdrücke“ auch Informationen über die Bindungsbeziehungen des jeweiligen Elements gibt, ist das Konzept in Abbildung 2.32 am Beispiel eines Dissoziationsprozesses dargestellt.

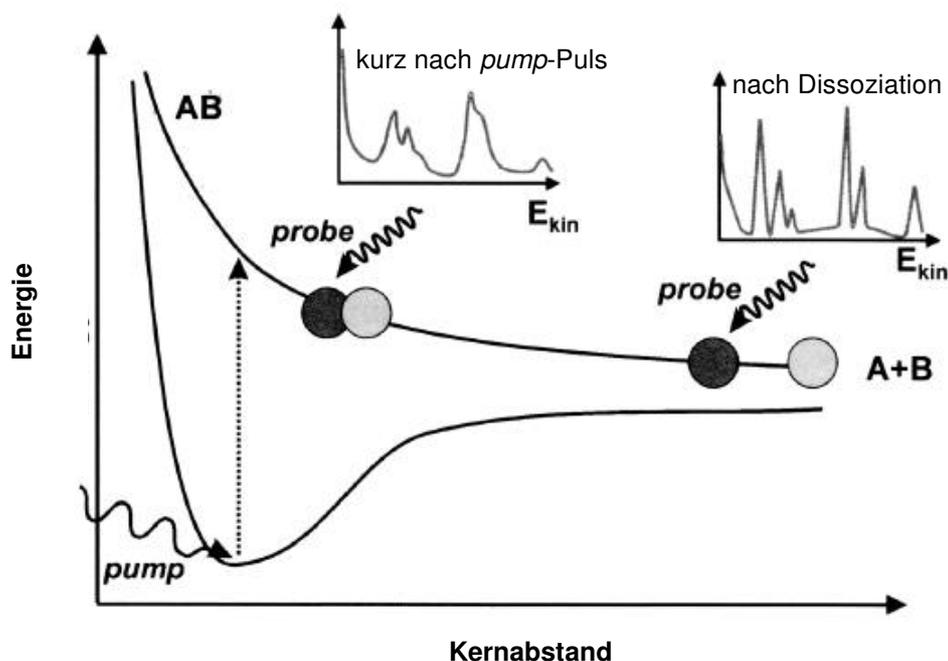


Abbildung 2.32: Zeitauflöstes ESCA in einem molekularen Dissoziationsprozess.

Der *pump*-Puls regt das Molekül AB in einen intermediären dissoziativen Zustand an. Nach kurzen zeitlichen Abständen (Femtosekundenbereich) werden durch die *probe*-Pulse kontinuierlich Photoelektronenspektren aufgenommen, die zunächst einen molekularen Charakter der Verbindung

zeigen, bis die Verbindung dissoziiert vorliegt und die Photoelektronenspektren nur noch Signale der isolierten Spezies A und B zeigen.

Der schematische Aufbau einer Apparatur, wie sie in Bielefeld im Arbeitskreis HEINZMANN zur Untersuchung von Oberflächen benutzt wird, ist in Abbildung 2.33 gezeigt.

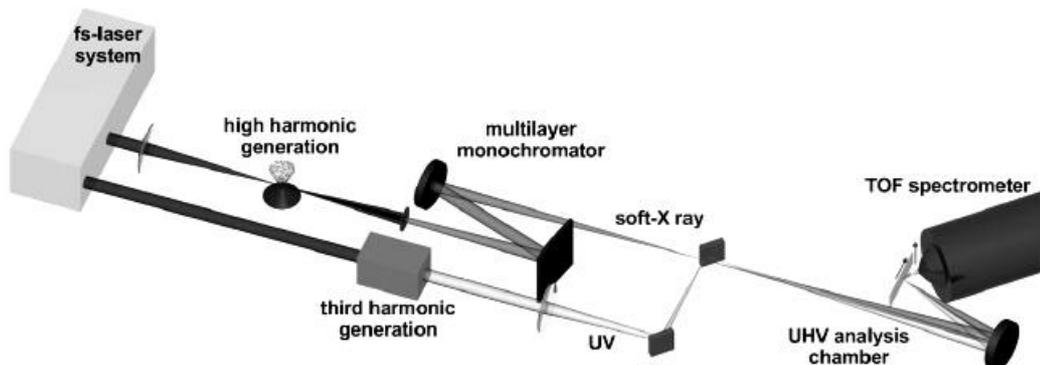


Abbildung 2.33: Experimenteller Aufbau für zeitaufgelöstes ESCA im AK HEINZMANN.

Ausgangspunkt ist das Femtosekunden-Lasersystem, von dem sowohl die *pump*- als auch die *probe*-Pulse ausgehen. Der *pump*-Puls wird durch einen Frequenzvervielfacher (*third harmonic generator*) auf den gewünschten Wellenlängenbereich gebracht (*UV*) und auf die Probe gelenkt, die sich in einer Ultrahochvakuumkammer (*UHV analysis chamber*) befindet. Für die *probe*-Pulse werden weiche Röntgenstrahlen (*soft Xray*) hergestellt (*high harmonic generation*), wobei Pulsverbreiterung durch einen Monochromator (*multilayer monochromator*) verhindert wird. Als Detektor für die Photoelektronen dient ein ToF-Spektrometer.

Ein Überblick über die heutigen Möglichkeiten der zeitaufgelösten ESCA-Studien findet sich bei DRESCHER,^[76] der bis vor kurzem im Arbeitskreis HEINZMANN tätig war und das System aus Abbildung 2.33 mitentwickelt hat.

3 Zielsetzung

„Ich liebe neue Aufgaben, denn sie spornen mich an.“

Louis Pasteur (1822-1895), französischer Chemiker und Mikrobiologe

In dieser Arbeit sollen zunächst, aufbauend auf den Ergebnissen der Diplomarbeit,^[77] verschiedene zweifach mit Anthracen am *upper rim* funktionalisierte Resorcarene synthetisiert werden. Dabei steht der Einfluss des Spacers zwischen Resorcaren und Anthracen im Vordergrund. Die Stabilität und das Komplexierungsverhalten von offener und geschlossener Form sind dabei zwei wesentliche Untersuchungsaspekte. In Abbildung 3.1 sind einige mögliche Variationen für das Bindeglied zwischen Resorcaren und Anthracen anhand von Zielverbindungen gezeigt, die für die Arbeit in Frage kommen.

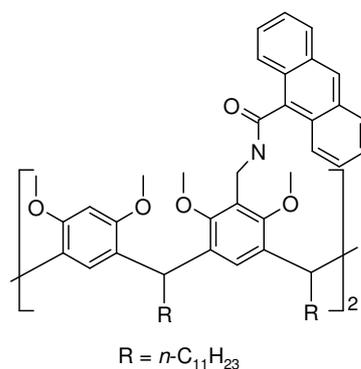
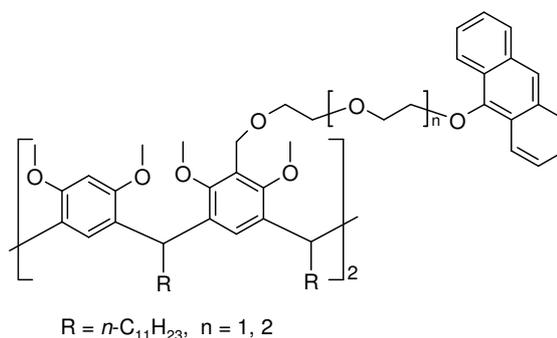


Abbildung 3.1: Einige mögliche Zielsysteme für Schaltungs- und Komplexierungsexperimente.

Für die Komplexierungsexperimente werden auch die bereits in der Diplomarbeit dargestellten schaltbaren Systeme verwendet. Für die Komplexierungen bieten sich zunächst verschiedene Alkali- und Ammonium-Kationen an, die mit dem Kelch des Resorcarenes im offenen und geschlossenen (anthracendimerisierten) Zustand unterschiedliche (im Idealfall starke und keine) Wechselwirkungen zeigen sollten.

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 613 (SFB 613), der die Physik von Einzelmolekülprozessen und molekulare Erkennung in organischen Systemen untersucht, sollen Oberflächenexperimente per AFM und ESCA in Kooperation mit den Mitarbeitern der Physik durchgeführt werden. Dazu muss der *lower rim* der entsprechenden Resorcarene für eine Anbindung auf Oberflächen wie Gold bzw. Silizium angepasst werden.

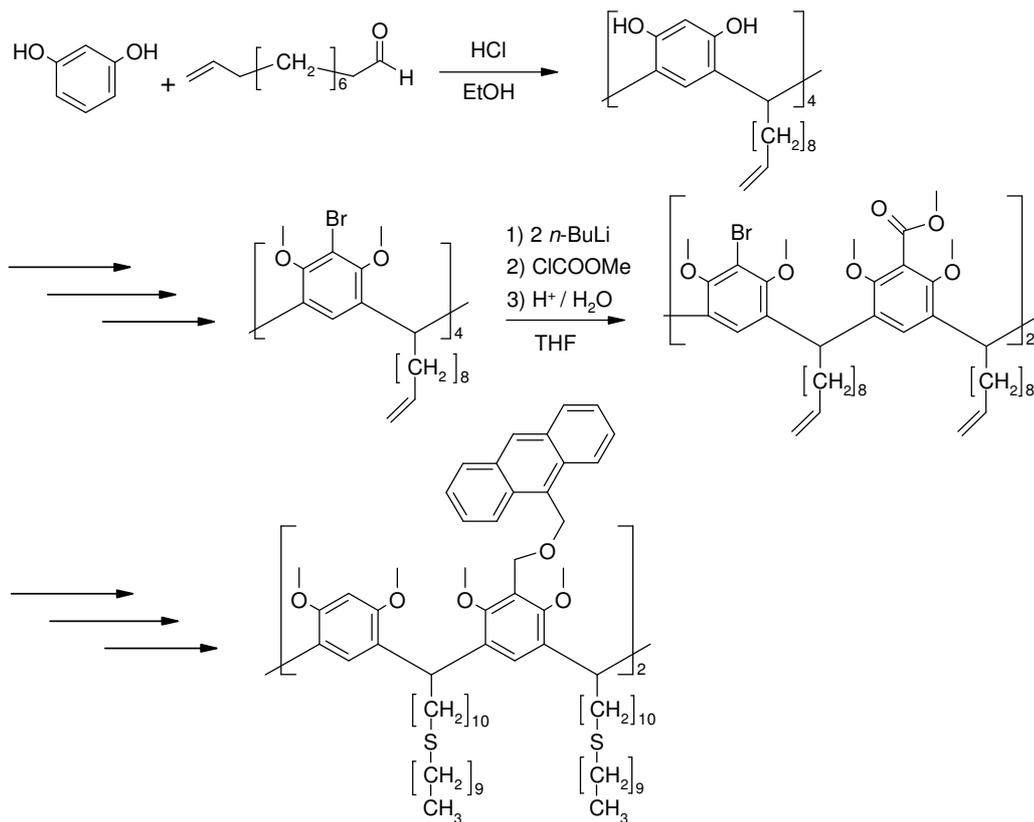


Abbildung 3.2: Mögliche Synthesesequenz für ein auf Gold auftragbares System.

Da die Alkylketten am *lower rim* bereits beim ersten Syntheseschritt eingeführt werden, muss für die Synthese der photoschaltbaren Systeme folglich mit dem Cyclisierungsschritt neu begonnen werden. Dabei kann aufbauend auf bereits bekannten Methoden - Anbindung an Gold über Thioetherketten (siehe REINHOUDT *et al.* [49]) und Anbindung an (nicht oxidiertes) Silizium über terminal ungesättigte Alkylketten (letzteres wurde mit Resorcarenen bisher nicht durchgeführt, vgl. Kapitel 2.3.2) - eine gemeinsame Synthesesequenz aus Resorcin und z.B. 10-Undecenal für den Anfang beschriftet werden. In Abbildung 3.2 ist ein solcher Syntheseweg anhand eines thioetherfunktionalisierten Resorcarenens beispielhaft aufgezeigt: Ausgehend vom am *lower rim* terminal ungesättigten Alkylrest wird zunächst das tetrabromierte und octamethylierte System hergestellt, anschließend die Zweifachfunktionalisierung durchgeführt und letztlich die beiden Anthraceneinheiten an das Resorcaren angefügt. Nach gelungener Synthese und Überprüfung der Schaltbarkeit mittels UV/VIS-Spektroskopie werden dann Beschichtungsexperimente durchgeführt, wobei zwei Projekte mit den fertig beschichteten Oberflächen anstehen.

Erstens soll in Kooperation mit ANSELMETTI *et al.* (Fakultät für Physik, *Biophysik und angewandte Nanowissenschaften*, Universität Bielefeld) die Monoschicht im geschalteten und ungeschalteten Zustand mit AFM-Zugexperimenten untersucht werden.

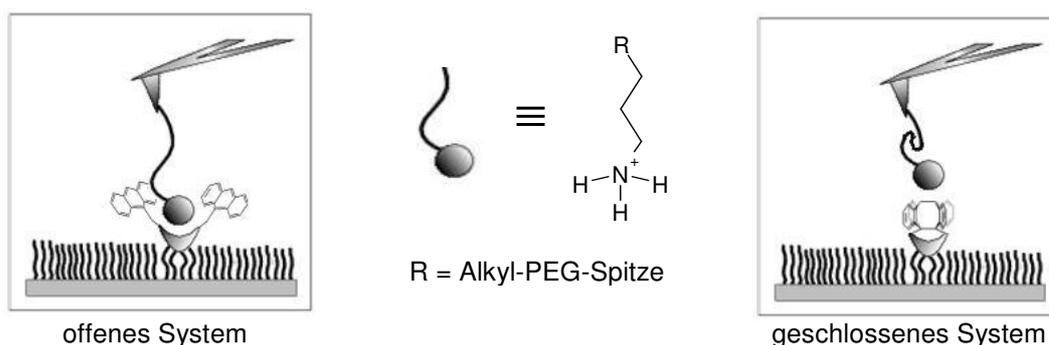


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der AFM-Experimente.

Hierzu wird an der Spitze des Cantilevers eine Alkyl- ω -ammoniumkette angebracht, die im Idealfall mit der offenen Monoschicht wechselwirkt, d.h.

Abrisse mit erwarteten Kräften zeigt,^[70] und im geschlossenen Zustand nicht wechselwirkt (vgl. Abbildung 3.3).

Zweitens soll in Kooperation mit HEINZMANN *et al.* (Fakultät für Physik, *Molekül- und Oberflächenphysik*, Universität Bielefeld) die Schaltung zum geschlossenen Anthracendimer zeitaufgelöst per ESCA verfolgt werden. Dazu muss am Anthracensystem ein sog. „Markeratom“ eingeführt werden, welches während der Schaltung zeitaufgelöst beobachtet wird, wodurch der genaue zeitliche Verlauf der Schaltung aufgenommen werden kann. Als solches Markeratom hat sich in früheren Experimenten der Arbeitsgruppe Iod als nützlich erwiesen.

Zusätzlich zu den oben genannten Experimenten (in der flüssigen und an der festen Phase) kann der Komplexierungsverlauf in der Gasphase untersucht werden. Dazu wird das fertige System in der Abteilung Massenspektrometrie der Universität Bielefeld im FT-ICR-Massenspektrometer (FT-ICR-MS) untersucht. Mit dem FT-ICR-MS können gezielt aufgebaute Wirt-Gast-Komplexe von Resorcarenen in der Ionenfalle isoliert werden. Diese isolierten Komplexe werden dann mit einem konkurrierenden Gast in Kontakt gebracht und die Geschwindigkeit des Austauschs per MS verfolgt. Die dabei erhaltenen Kinetiken des offenen und geschlossenen Systems sollten sich deutlich unterscheiden. Zur Kontrolle der Ergebnisse sollen ähnliche Experimente mit Referenzsystemen durchgeführt werden (z.B. einem offenen und einem geschlossenen, verbrückten Resorcaren ohne Anthraceneinheiten).

Ein weiteres Projekt beinhaltet die Synthese einer photoschaltbaren dimeren Kapsel, die aus zwei Resorcaren-Einheiten besteht, welche über zwei Anthracenbrücken miteinander verbunden sind (eine mögliche Struktur zeigt Abbildung 3.4). Zur Darstellung einer solchen Verbindung werden 9,10-difunktionalisierte Anthracenverbindungen benötigt, die sukzessive den Aufbau einer solchen Kapsel erlauben. Nach der Synthese müssen dann die photochemischen Eigenschaften der Kapsel überprüft und Komplexierungsexperimente mit geeigneten Gästen durchgeführt werden.

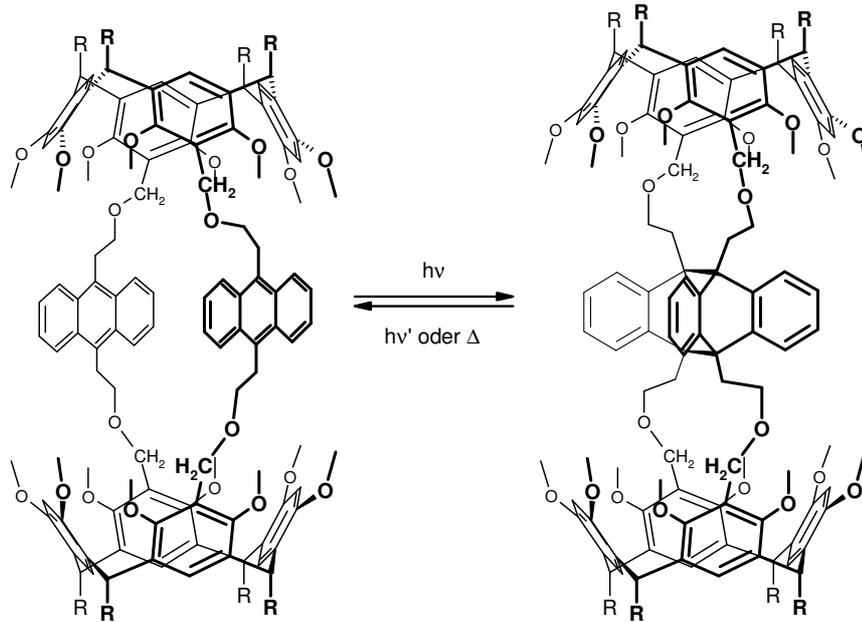


Abbildung 3.4: Eine dimere reversibel photoschaltbare Kapsel.

Eine solche reversibel schaltbare Kapsel aus dem Gebiet der Hemicarceranden wäre theoretisch in der Lage, durch Photoschaltung gezielt Gäste aus dem System zu entfernen (große Gäste, die in beide Resorcaren-Einheiten hereinragen) bzw. einzuschließen (kleine Gäste, die in einer Kapselhälfte Platz finden) und diesen Vorgang wieder umzukehren.

4 Ergebnisse und Diskussion

„Ausdauer wird früher oder später belohnt. Meist später.“

Wilhelm Busch (1832-1908), deutscher Zeichner, Maler und Schriftsteller

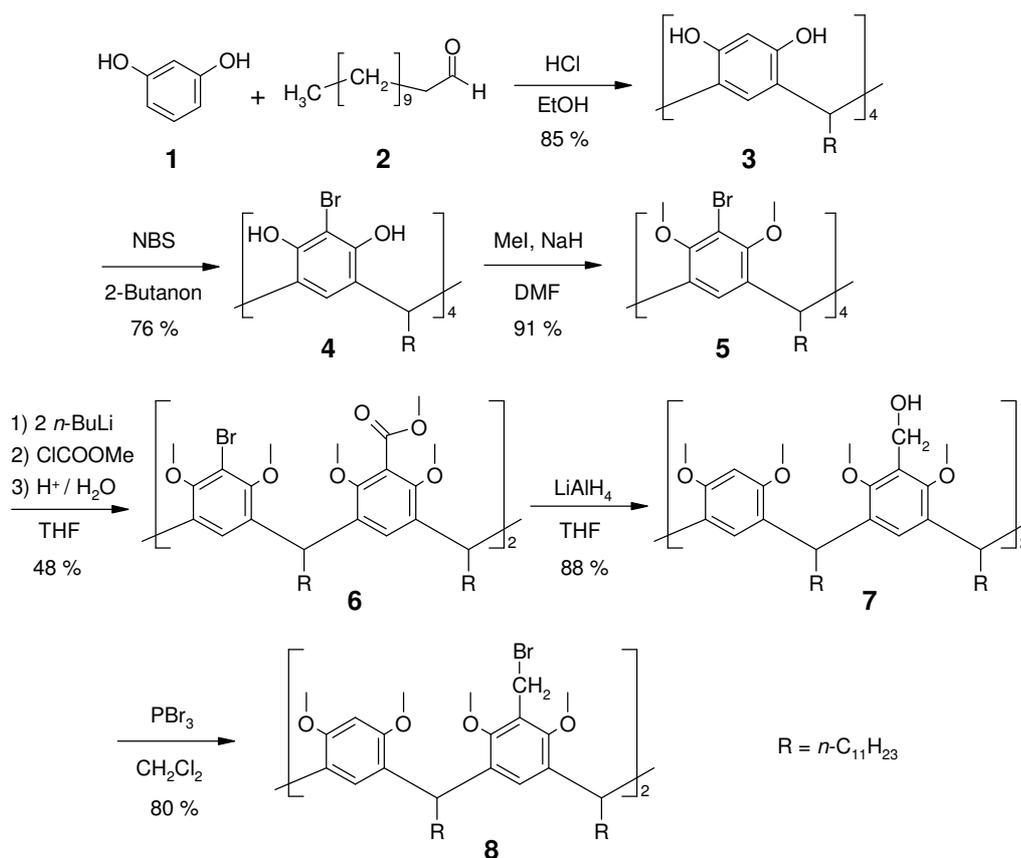
4.1 Photoschalter für Lösungsexperimente

4.1.1 Synthese der Resorc[4]arene

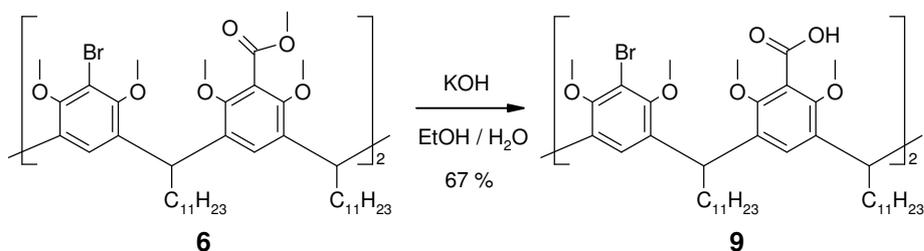
Für die Experimente in Lösung werden Resorc[4]arene mit einem langen Alkylrest verwendet. Dieser verbessert die Löslichkeit der Verbindungen. Für die Verknüpfung mit den Anthraceneinheiten wurden verschiedene Kombinationen ausprobiert. Aus der Diplomarbeit ist bereits bekannt, dass ein benzylisches Bromid gut geeignet zur Anbindung von Anthracenalkoholen ist.^[77] Daher wird dieses System zur Anbindung weiterer Anthracenalkohole genutzt. Die Synthesesequenz ist in Abbildung 4.1 dargestellt und bereits bekannt.

Resorcin **1** wird mit *n*-Dodecanal **2** zum Resorc[4]aren **3** kondensiert, mit *N*-Bromsuccinimid zum Tetrabromresorcaren **4** bromiert und mit Methyljodid zum Tetrabromoctamethylresorcaren **5** methyliert. Anschließend wird durch zweifache Lithiierung mit *n*-Butyllithium und unter Zugabe von Chlorameisensäuremethylester gegenüberliegend mit je einer Ester-Gruppe zur Verbindung **6** funktionalisiert. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt den zweifachen Alkohol **7** und eine Substitution mit Phosphortribromid als Bromierungsreagenz führt zum zweifachen Benzylbromid **8**. Die Ausbeuten sind in Abbildung 4.1 wiedergegeben.

Um den Spacer zwischen Resorcaren und Anthracen in der Anbindungsart zu modifizieren, wurden folgende Synthesen am Resorcaren in Angriff genommen:

Abbildung 4.1: Syntheschema zum zweifachen Benzylbromid **8**.

Aus dem zweifachen Ester **6** ist durch Verseifung mit Kaliumhydroxid die zweifache Carbonsäure **9** mit 67%iger Ausbeute zugänglich (vgl. Abbildung 4.2) und durch MS- und NMR-Analytik eindeutig identifiziert (siehe Experimentalteil, 6.2.1.5). Für eine Anbindung an 9-Aminoanthracen wurde versucht, aus der zweifachen Carbonsäure **9** das entsprechende Carbonsäurechlorid darzustellen.

Abbildung 4.2: Verseifung von **6** zur zweifachen Carbonsäure **9**.

Dabei wurden mehrere etablierte Methoden probiert (u.a. mit Oxalylchlorid in Dichlormethan und DMF), die jedoch alle zur Zerstörung des Resorcaren führten.

Um dennoch eine Anbindung über zwei Amid-Bindungen zu bewerkstelligen, wurde die Synthese eines zweifachen Amins am Resorcaren-Grundkörper vorgenommen. Dazu wurde ausgehend vom benzylichen Bromid **8** eine Gabriel-Synthese (vgl. Abbildung 4.3) vollzogen. Zunächst wurde **8** zum zweifachen Phthalimid **10** in 58%iger Ausbeute umgesetzt. Zur Isolierung der Zielsubstanz ist an dieser Stelle eine Säulenchromatographie notwendig, da das Entstehen von Nebenprodukten (Hauptnebenprodukt ist das einfache Phthalimid) unvermeidbar ist. Der nächste Schritt ist die Hydrazinolyse zum Amin **11**, die mit 90% Ausbeute gelingt. Sämtliche Substanzen wurden dabei durch MS- und NMR-Analytik eindeutig nachgewiesen.

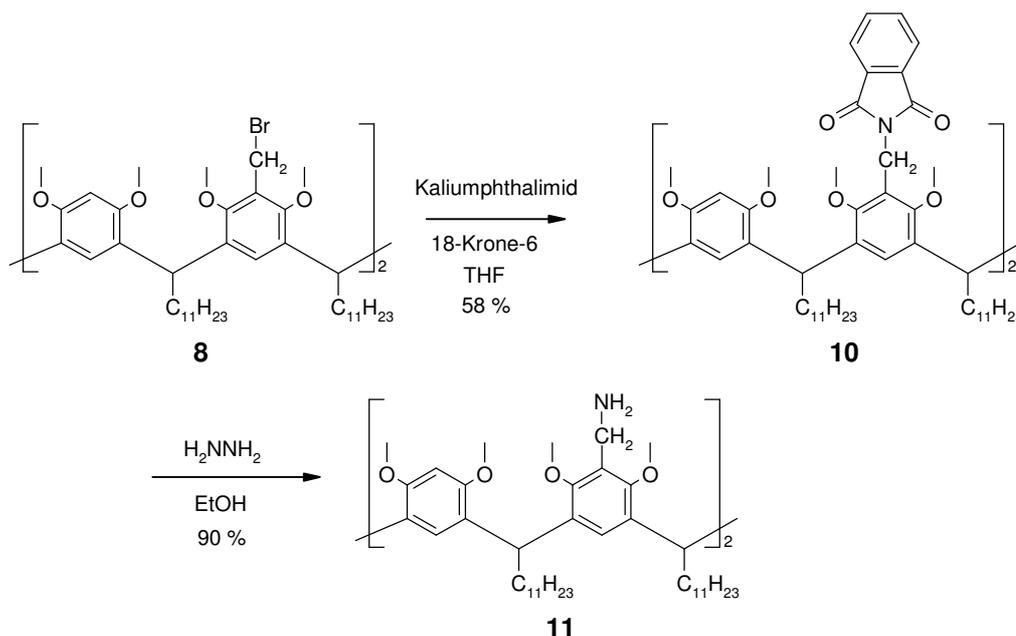


Abbildung 4.3: Gabriel-Synthese des zweifachen Amins **11** aus **8**.

Mit dem zweifachen Amin **11** steht nun ein Resorcaren zur Anbindung von Anthracencarbonsäuren (bzw. der entsprechenden Carbonsäurechloride) bereit.

4.1.2 Synthese der Anthracenverbindungen

Für die Anbindung an das difunktionalisierte Resorcaren **8** wurden verschiedene Anthracenalkohole dargestellt. Zunächst wurde die Synthesemethode für 2-(Anthracen-9-yloxy)-ethanol **12** aus Anthron und Ethylenglycol benutzt,^[78] um die längerkettigen Anthracenalkohole **13** und **14** darzustellen (vgl. Abbildung 4.4). Im Fall von **13** gelang dies mit einer Ausbeute von 28% nach Säulenchromatographie und im Fall von **14** mit 33% Ausbeute nach Säulenchromatographie.

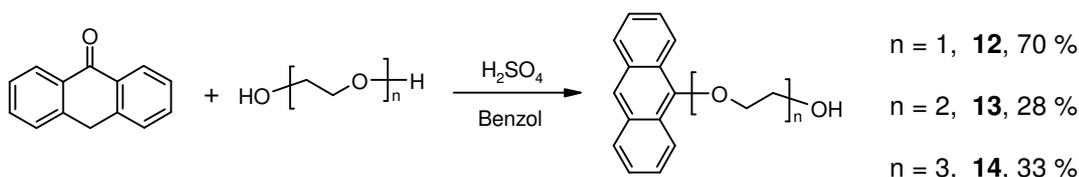


Abbildung 4.4: Synthese der Anthracenalkohole **12**, **13** und **14**.

Die niedrigen Ausbeuten lassen sich einerseits mit der schlechteren Reaktivität der höheren Glycole erklären. Andererseits wurde die Säulenchromatographie durch die schlechte Löslichkeit der Anthracenverbindungen im Laufmittelgemisch Cyclohexan/Essigester erschwert. Andere Lösungsmittel lieferten keine gute Trennung von den Nebenprodukten, die laut GC/MS-Analytik hauptsächlich aus Anthrachinon bestanden, oder zeigten ähnlich schlechte Eigenschaften. Trotz der akzeptablen Trennungsleistung des Eluenten entstanden daher viele Mischfraktionen, die verworfen wurden. Die Reinheit der Verbindungen wurde durch GC/MS- und NMR-Analytik sichergestellt, außerdem konnte von Verbindung **12** eine Röntgenstruktur erhalten werden (Abbildung 4.5).

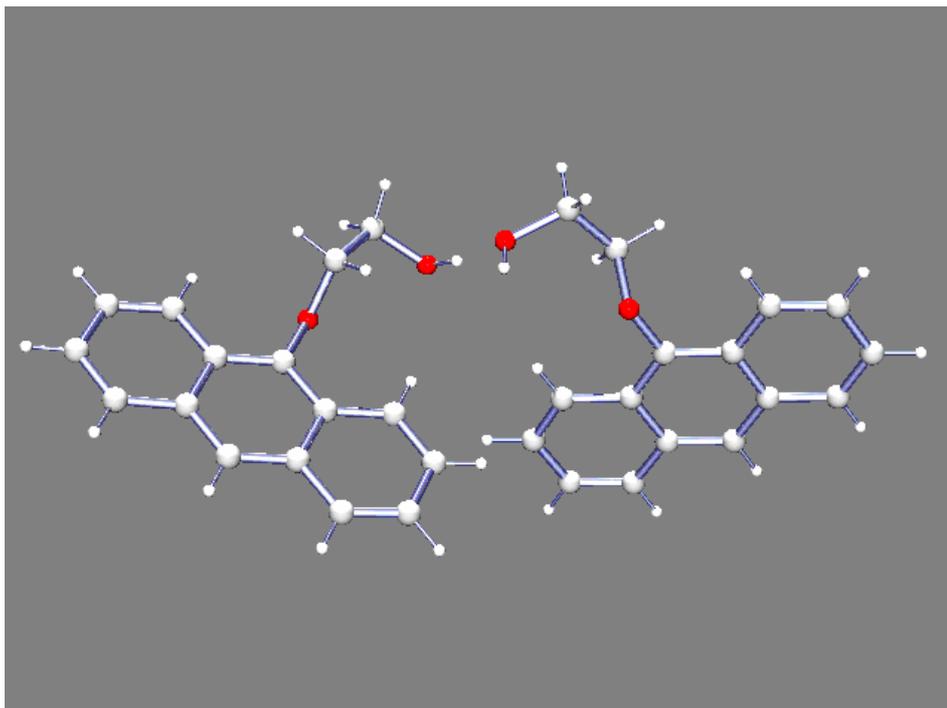


Abbildung 4.5: Asymmetrische Einheit der Röntgenstruktur von **12** (Sauerstoffatome sind rot, Kohlenstoff- und Wasserstoffatome weiß dargestellt).

Da mit Anthracen-9-ylmethanol in der Diplomarbeit gute photochemische Erfahrungen gesammelt wurden,^[77] wurde aus 9-Bromanthracen (**15**) und Ethylenoxid ein weiterer Anthracenalkohol (**16**) mit Kohlenstoffanbindung am Anthracen hergestellt. 9-Bromanthracen (**15**) ist kommerziell erhältlich, kann aber auch durch Bromierung von Anthracen mit 92%iger Ausbeute dargestellt werden (Abbildung 4.6). Als Bromierungsmittel wurde Tetrabutylammoniumtribromid (TBATB) verwendet, welches durch Oxidation von Tetrabutylammoniumbromid mit Vanadiumpentoxid und Wasserstoffperoxid zugänglich ist.^[79]

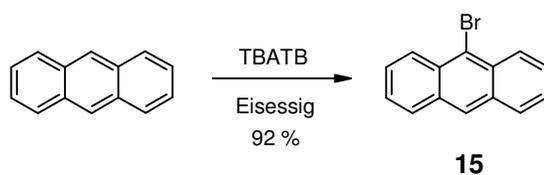


Abbildung 4.6: Darstellung von 9-Bromanthracen **15**.

Für die Reaktion zum 2-(Anthracen-9-yl)-ethanol **16** wurde zunächst lithiiert und anschließend mit einkondensiertem Ethylenoxid gequenchet (Abbildung 4.7).^[80]

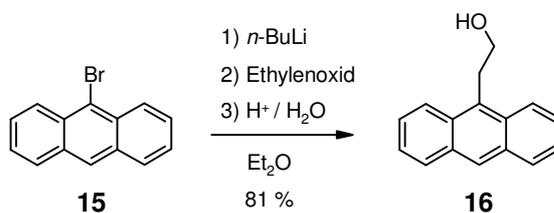


Abbildung 4.7: Darstellung von 2-(Anthracen-9-yl)-ethanol **16**.

Das häufigste Nebenprodukt, das bei dieser Reaktion entstehen kann, ist Anthracen, da sich Feuchtigkeitsspuren beim Einkondensieren oft nicht vermeiden lassen. Eine Flashchromatographie mit Dichlormethan lieferte das Produkt mit bis zu 81%iger Ausbeute.

Für eine Anbindung an das bereits hergestellte zweifache Amin **11** wurde Anthracen-9-carbonsäure (**17**) als Reaktionspartner gewählt, da diese kommerziell bezogen werden kann. Die Aktivierung zum Carbonsäurechlorid **18** erfolgte dabei mit Thionylchlorid (Abbildung 4.8).^[81]

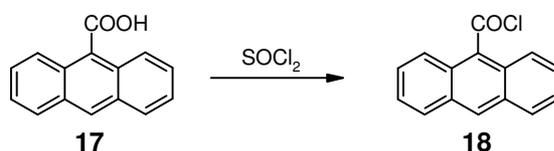


Abbildung 4.8: Darstellung von Anthracen-9-carbonsäurechlorid **18**.

Thionylchlorid dient in diesem Fall auch als Lösungsmittel und wird nach erfolgter Reaktion abdestilliert. Das quantitativ hergestellte Säurechlorid **18** wird dann sofort für die Folgereaktion mit dem Resorcaren **11** eingesetzt.

4.1.3 Synthese der Zielverbindungen

Die Zielverbindungen, die aus den Anthracenalkoholen **13**, **14** und **16** und dem Resorcaren **8** hergestellt werden sollten, wurden analog zur Diplomarbeit synthetisiert (Abbildung 4.9).^[77]

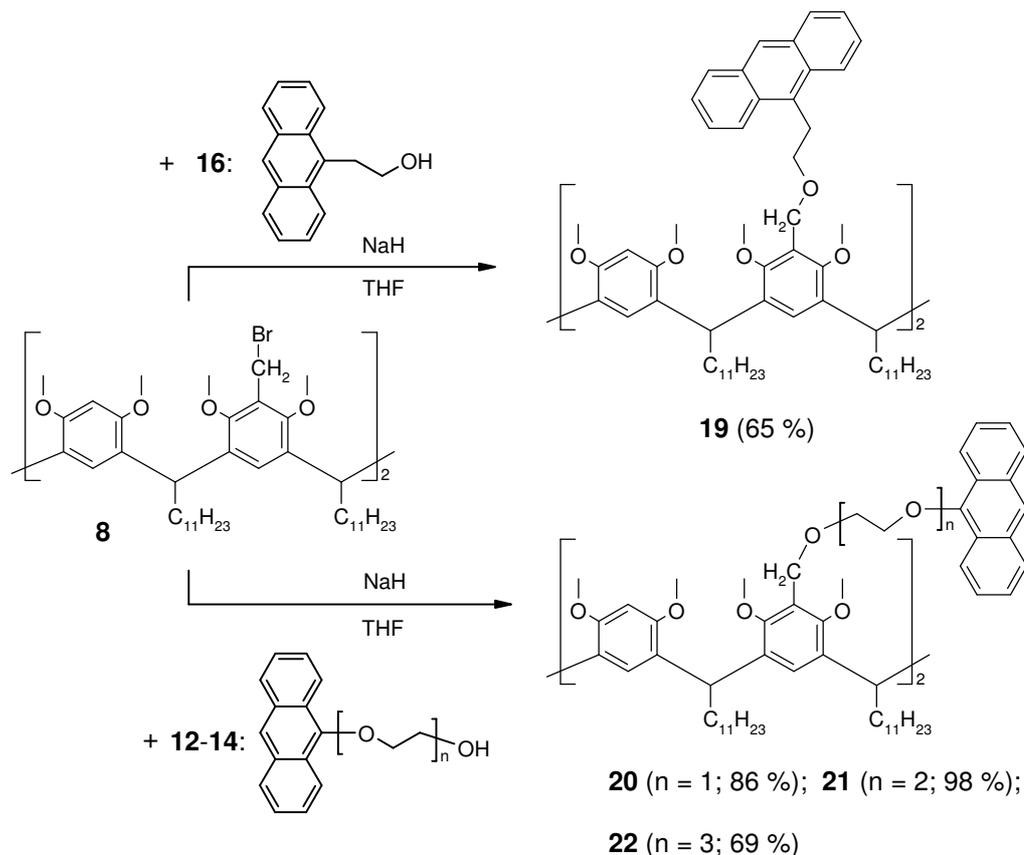


Abbildung 4.9: Synthese und Ausbeuten der Zielverbindungen **19-22**.

Dabei wurde der jeweilige Alkohol im Überschuss eingesetzt und mit Natriumhydrid deprotoniert, was sich an einem Farbwechsel von gelb nach orange bzw. rot-orange erkennen ließ. Anschließend wurde das Resorcaren in THF zugegeben und der Ansatz für zwei bis vier Stunden bei 80 °C Badtemperatur oder alternativ bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Der Erfolg der Reaktion konnte in allen Fällen per MALDI-ToF überprüft und bestätigt werden. Von allen Zielverbindungen konnte neben den üblichen NMR-Spektren auch eine Massenfnebestimmung angefertigt werden, die die Verbindungen eindeutig identifiziert.

Die Reaktion des zweifachen Amins **11** mit dem Anthracencarbonsäurechlorid **18** zur Zielverbindung **23** (vgl. Abbildung 4.10) gelang mit einer Ausbeute von 62%. Die Isolierung erforderte hier jedoch anstelle einer einfachen Säulenchromatographie zusätzlich eine Abtrennung von Nebenprodukten durch HPLC. Die vergleichsweise niedrige Ausbeute in diesem Fall lässt sich durch

die Ansatzgröße (<100 mg) und Isoliermethoden erklären, da ein kleiner Substanzverlust, bedingt durch die Chromatographien, bereits einen großen Ausbeuteverlust zur Folge hat.

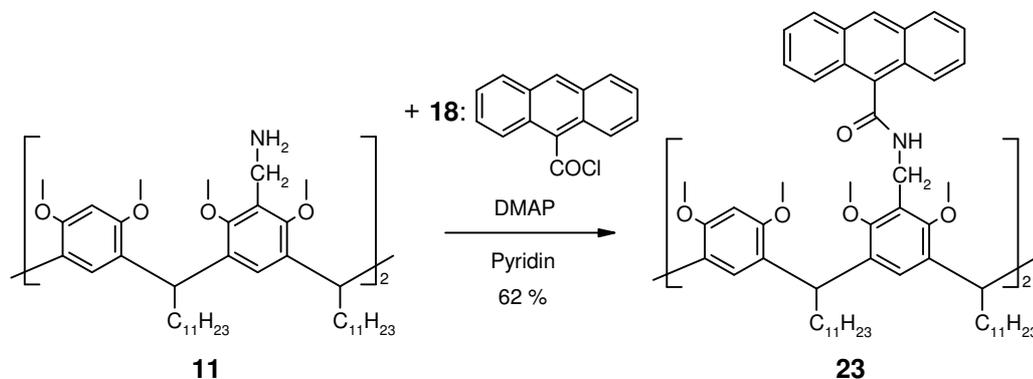


Abbildung 4.10: Darstellung der Zielverbindung **23**.

Die Charakterisierung von **23** erfolgte durch NMR- und MS-Analytik.

4.1.4 Photochemie der Zielverbindungen

Die bis hier dargestellten Zielverbindungen (**19**, **20**, **21**, **22** und **23**) sowie die bereits in der Diplomarbeit erhaltene Verbindung **24** (Abbildung 4.11) wurden zunächst im UV/VIS-Spektrometer vermessen.

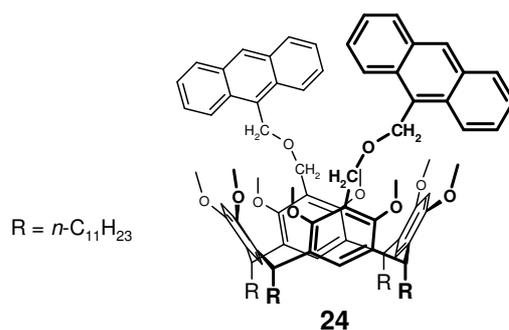


Abbildung 4.11: Verbindung **24** (bereits in der Diplomarbeit^[77] vorgestellt).

Dazu wurden verdünnte Lösungen der Konzentration 10^{-4} mol/L in Dichlormethan hergestellt. Sämtliche Verbindungen zeigen zwischen 300 und 400 nm die typischen Anthracenbanden (vgl. Abbildung 2.13). Um die

Schaltbarkeit und auch die Stabilität des intramolekularen Photodimers zu überprüfen, wurde die jeweilige Lösung für 15 bis 20 min mit Argon entgast und im Photoreaktor bei 350 nm bestrahlt. Für einen ersten Test wurden diese Versuche in einer Küvette des UV-Spektrometers durchgeführt. Bei allen Verbindungen zeigte das UV/VIS-Spektrum ein Verschwinden der Anthracenbanden, was auf ein erfolgreiches Schalten der Verbindungen zu den jeweils geschlossenen Formen schließen lässt. Abbildung 4.12 zeigt beispielhaft die Spektren vor und nach der Bestrahlung von **21** in einer Küvette.

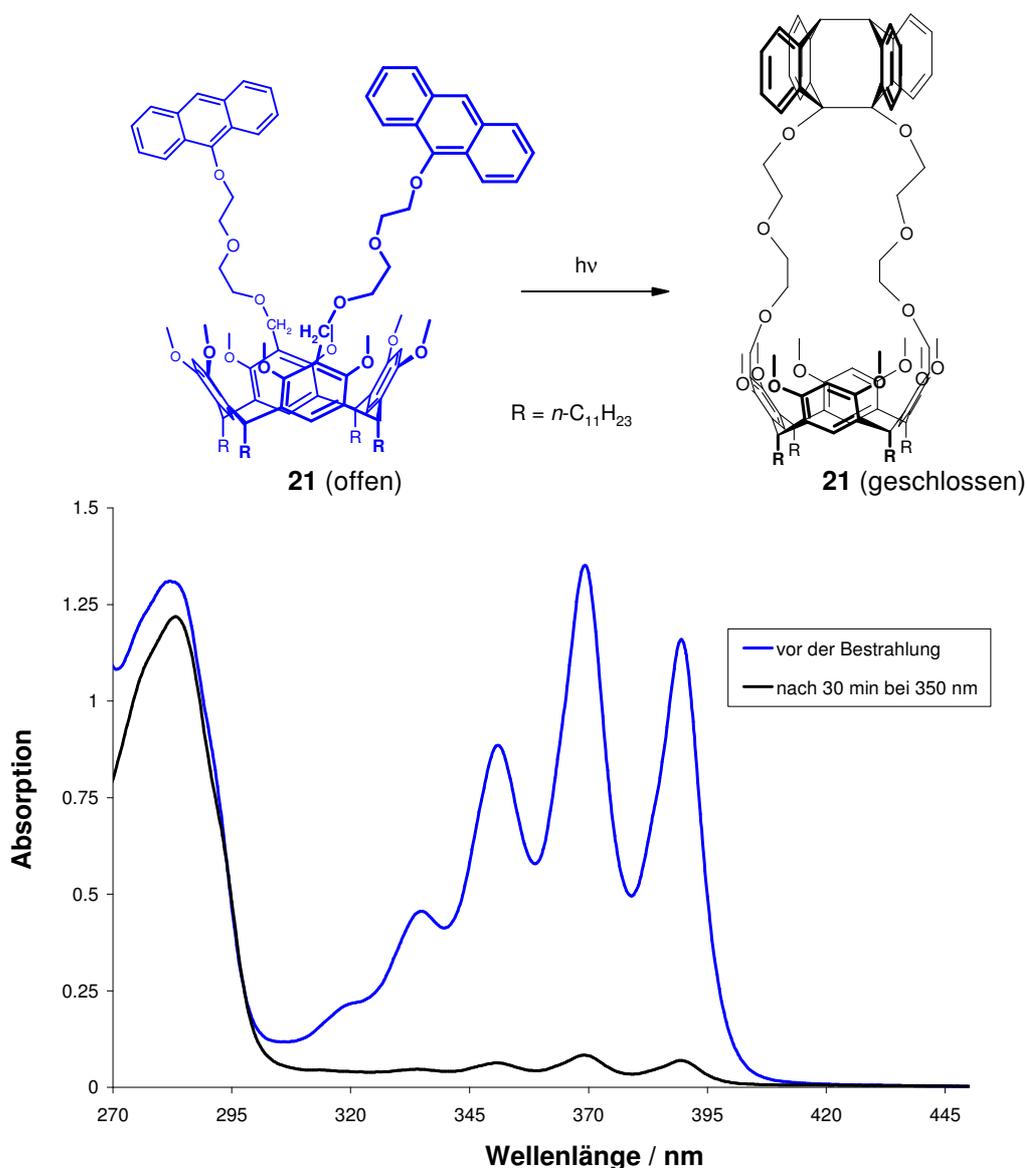


Abbildung 4.12: Bestrahlung von **21** im 350 nm Photoreaktor in DCM ($\sim 10^{-4}$ mol/L).

Sämtliche Absorptionsmaxima zwischen 300 und 400 nm sind nach der Bestrahlung (beinahe) verschwunden. Nach diesem ersten Test auf Schaltbarkeit wurde die Stabilität des Photodimers dadurch überprüft, ob die Signale des Anthracensystems im UV/VIS-Spektrum nach Lagerung bei Raumtemperatur wieder erscheinen. Bei den Verbindungen **20**, **21** und **22**, die alle über ein Sauerstoffatom an das Anthracen (9-Position) angebunden sind, zeigte sich auf diese Weise nach der Bestrahlung, dass die Rückreaktion bereits bei Raumtemperatur erfolgt. Abbildung 4.13 zeigt dies am Beispiel von **20** vor und nach der Bestrahlung.

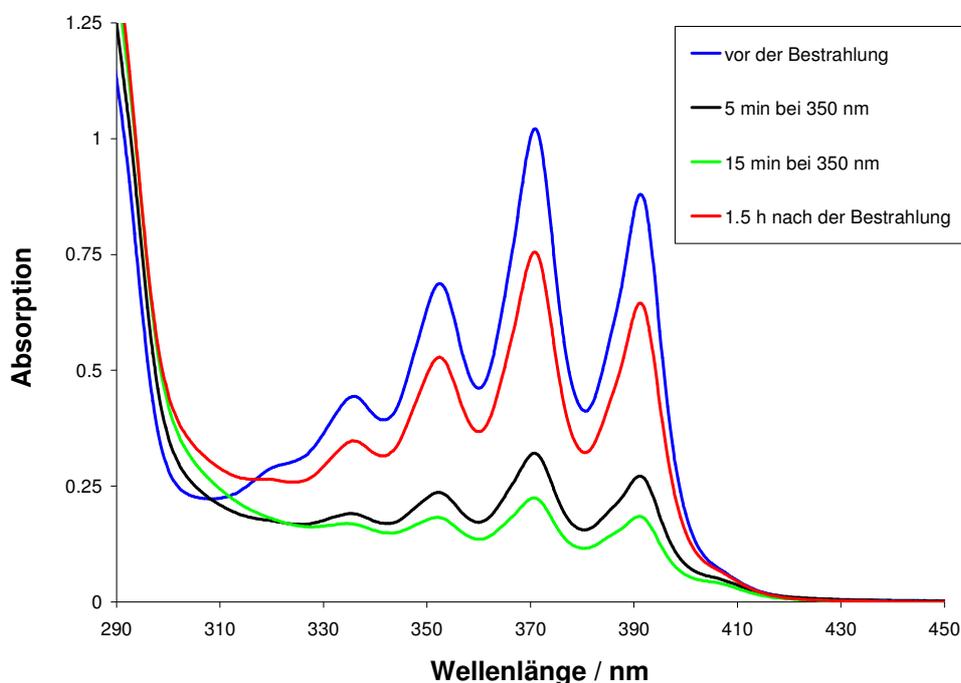


Abbildung 4.13: Verbindung **20** vor und nach der Bestrahlung.

Bereits 1.5 Stunden nach der Bestrahlung sind die Anthracensignale im Spektrum fast bis auf die Ausgangsintensität wieder angestiegen, was nur durch eine Rückreaktion interpretiert werden kann. Die Verbindungen **21** und **22** zeigen das gleiche Verhalten: Bei der Bestrahlung verschwinden die Banden zwischen 300 und 400 nm und bereits nach kurzer Wartezeit steigen die Signale wieder an.

Um die Temperaturabhängigkeit der Rückreaktion genauer zu untersuchen, wurde die Bestrahlung unter Kühlung auf 0 °C mit einem Kryostaten erneut durchgeführt, wobei sich die Verbindungen **20** bis **22** dem UV/VIS-Spektrum nach erneut schlossen. Die Verbindungen wurden anschließend bei 0 °C gelagert und zwei Stunden später erneut im UV/VIS-Spektrometer vermessen. In Abbildung 4.14 ist das UV/VIS-Spektrum vor und nach der Bestrahlung von **20** dargestellt. Es lässt sich erkennen, dass die Anthracensignale nach zwei Stunden kaum größer geworden sind. Wie sich herausstellte, blieben auch die anderen beiden Verbindungen in geschlossener Form erhalten, so lange die Kühlung aufrecht erhalten wurde. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur steigen die Anthracensignale im UV/VIS-Spektrum wieder an.

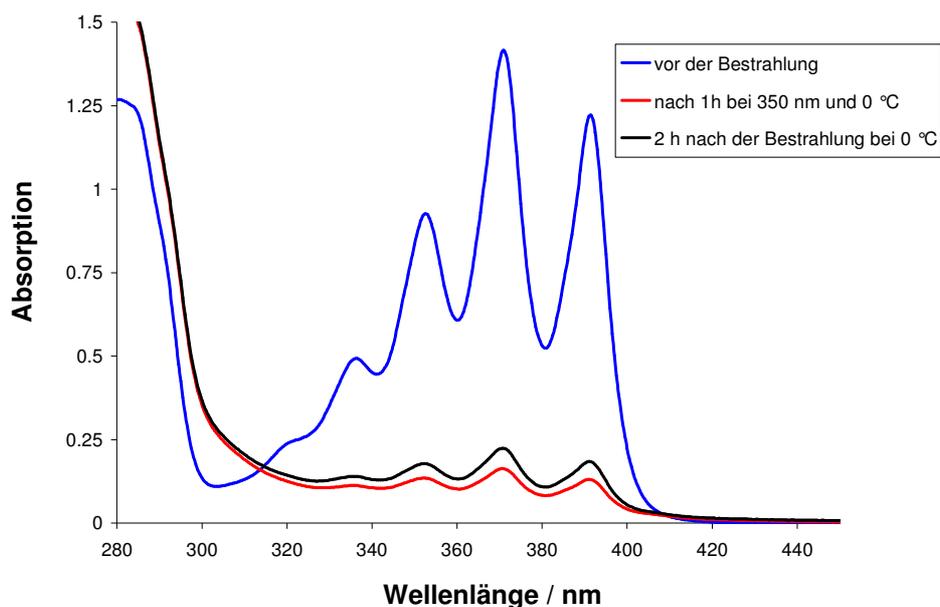


Abbildung 4.14: Verbindung **20** vor und nach der Bestrahlung bei 0 °C.

Bei längerer Lagerzeit von zwei Wochen zeigte sich ebenfalls eine Rückkehr der Anthracenbanden zwischen 300 und 400 nm, obwohl die Temperatur auf unter null Grad Celsius gehalten wurde.

Ein anderer Fall trat bei der Bestrahlung des zweifachen Amids **23** ein. Der Verlauf während der Bestrahlung ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Die Banden

zwischen 300 und 400 nm verschwinden zwar und steigen auch nach längerer Wartezeit nicht wieder an, was für ein stabiles intramolekulares Dimer spricht, aber es ist immer noch eine Absorption zwischen 300 und 400 nm in Abbildung 4.15 erkennbar. Versuche, das System durch Bestrahlung unter 300 nm oder durch Erwärmung wieder zu öffnen, scheiterten. Eine MALDI-Kontrolle auf die Masse von **23**, die nach der Bestrahlung die gleiche sein sollte, zeigte, dass neben der erwarteten Molekülmasse hauptsächlich kleinere Massen größerer Intensität vorhanden sind, was auf die Zersetzung des Moleküls durch die Bestrahlung schließen lässt. Ein aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ließ erkennen, dass vom ursprünglichen Molekül nach der Bestrahlung lediglich noch Bruchstücke vorhanden sind.

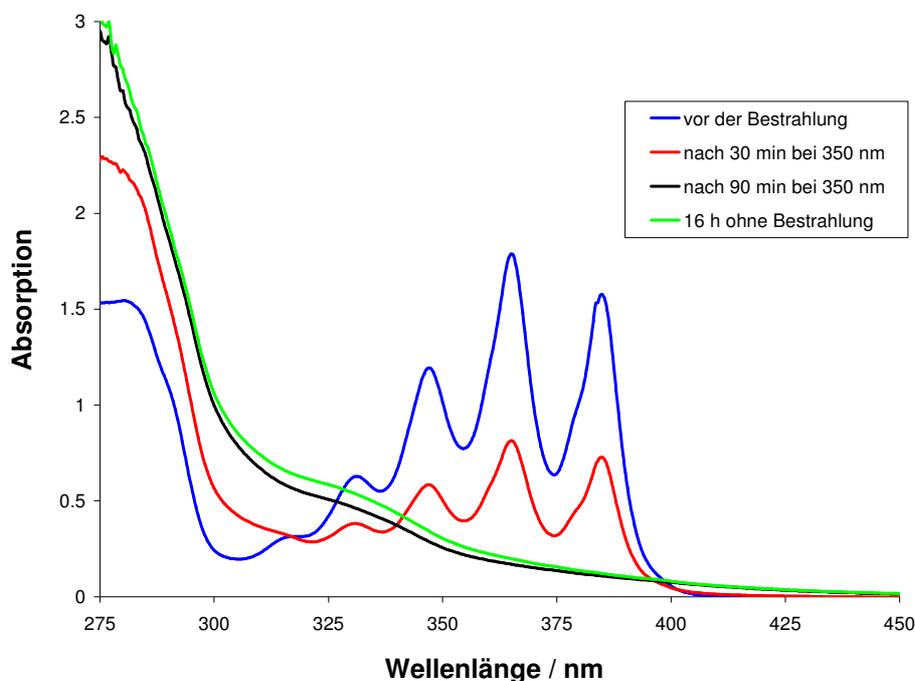


Abbildung 4.15: Bestrahlung von **23** im 350 nm Photoreaktor.

Bei der Verbindung **19**, die der Verbindung **24** von der Anbindung am Anthracen her analog ist, war das Verhalten den Verbindungen **20** bis **22** ähnlich. Das System ließ sich zwar langsam schließen, öffnete sich jedoch fast sofort nach der Bestrahlung wieder (vgl. Abbildung 4.16).

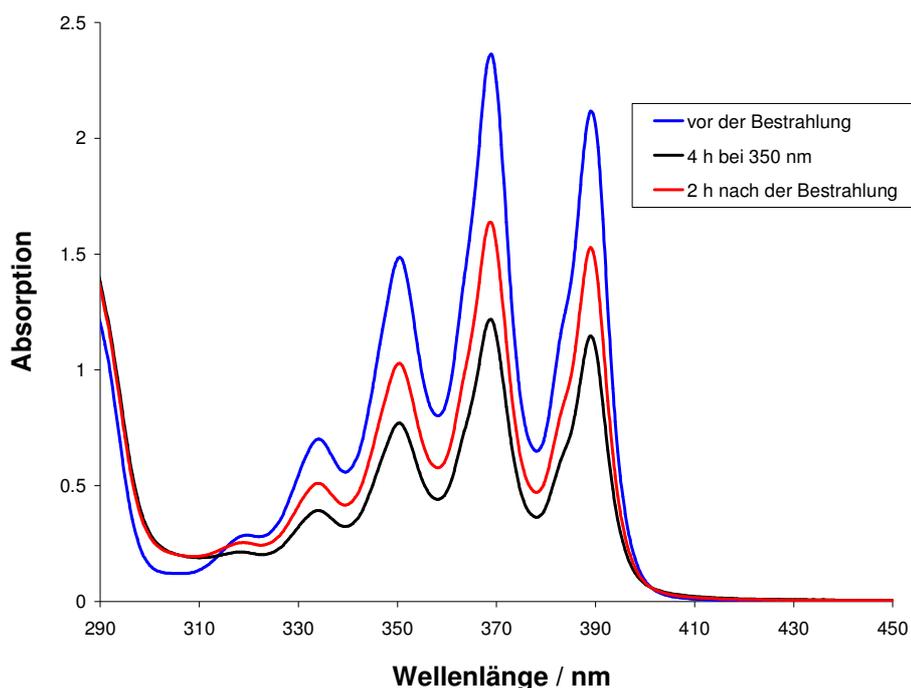


Abbildung 4.16: Bestrahlung von **19** im 350 nm Photoreaktor.

Somit ist das einzige bei Raumtemperatur stabile intramolekulare Photodimer das von Verbindung **24**, wie bereits in der Diplomarbeit anhand der NMR-Spektren von offener und geschlossener Form belegt werden konnte.^[77] Für die Oberflächenbeschichtungen, die laut Aufgabenstellung vorgesehen sind, wird folglich diese Art der Anbindung der Anthraceneinheiten am *upper rim* gewählt (siehe Kapitel 4.2).

4.1.5 Komplexierungsexperimente

Ein guter Ansatzpunkt für Komplexierungsexperimente stellen die Verbindungen **20** bis **22** und ihre (instabilen) geschlossenen Formen dar. Wird für die Verbindungen durch Zugabe bestimmter Kationen ein passender Wirt-Gast-Komplex erhalten, der die geschlossene Form stabilisiert und auch bei Raumtemperatur aufrecht erhält, ist die Wirtseigenschaft der geschlossenen Systeme eindeutig bewiesen. Daher wurden Lösungen in Dichlormethan hergestellt, die in Gegenwart verschiedener Kationen bestrahlt wurden.

Problematisch dabei ist, dass Dichlormethan ein schlechtes Lösungsmittel für Salze ist. Daher wurden verschiedene Alkalisalze in Methanol gelöst und sämtliche Bestrahlungen zunächst in einem 1:1 Gemisch aus Dichlormethan und Methanol durchgeführt. Eine Blindprobe aus der jeweiligen photoschaltbaren Verbindung wurde ebenfalls in diesem Gemisch bestrahlt und vermessen.

Nachdem das jeweilige Resorcaren die Anthracendimerisierung zeigte (UV/VIS-Spektrum), wurde abgewartet, ob das System sich erneut bei Raumtemperatur öffnet. Dabei wurden die Kationen von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium (als Gegenion fungierte hier jeweils das Chlorid) und das Ammonium-Ion (aus wasserfreiem Ammoniumacetat) verwendet. Bei Verbindung **20** zeigte sich kein Effekt durch die verwendeten Kationen. Die Öffnung des Systems erfolgte in allen Fällen wie in Abbildung 4.13 im letzten Kapitel dargestellt.

Bei **21** und **22** wurde allerdings eine langsamere Öffnung durch Natrium- und Kalium-Ionen beobachtet, wie in Abbildung 4.17 am Beispiel von **21** gezeigt ist. Bei den anderen Ionen erfolgte der Anstieg der Banden gleich dem System ohne Ionenzugabe. Um den Effekt der Stabilisierung der geschlossenen Systeme **21** und **22** zu verstärken, wurde eine gesättigte Lösung von Natrium- bzw. Kaliumtrifluormethansulfonat in Dichlormethan hergestellt und die Versuche mit diesen Lösungen wiederholt.

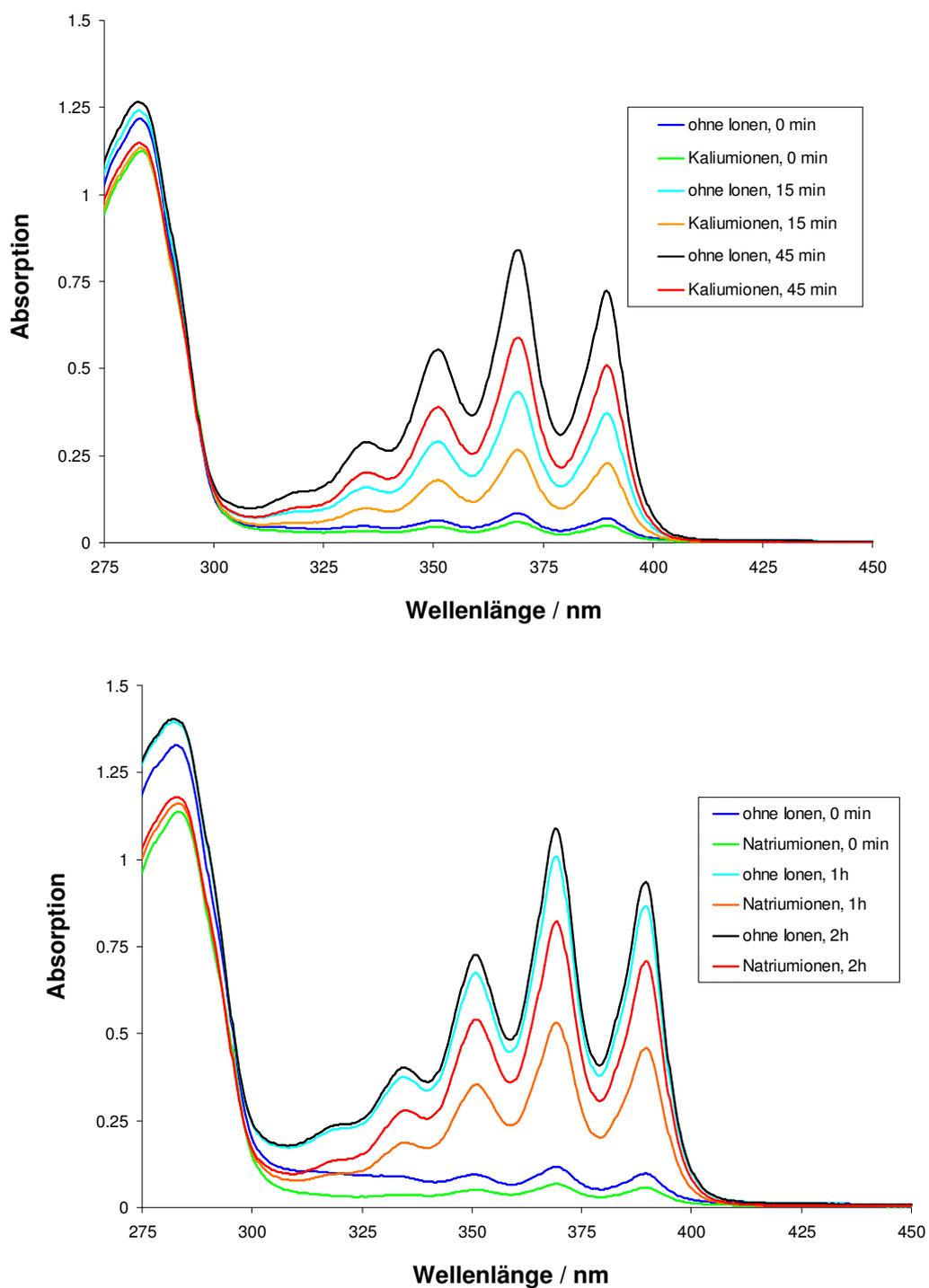


Abbildung 4.17: **21** nach der Bestrahlung mit Na⁺- (unten) und K⁺-Ionen (oben) in einem 1:1 Gemisch aus DCM und MeOH ($\sim 10^{-4}$ mol/L). Gegenion: Chlorid.

Bei dieser Serie von Bestrahlungsexperimenten zeigt sich nur bei **21** eine Verlangsamung der Öffnung durch Natriumionen (Abbildung 4.18).

Zumindest für **21** konnte somit nachgewiesen werden, dass Natriumionen die geschlossene Form stabilisieren und an der Rückreaktion hindern.

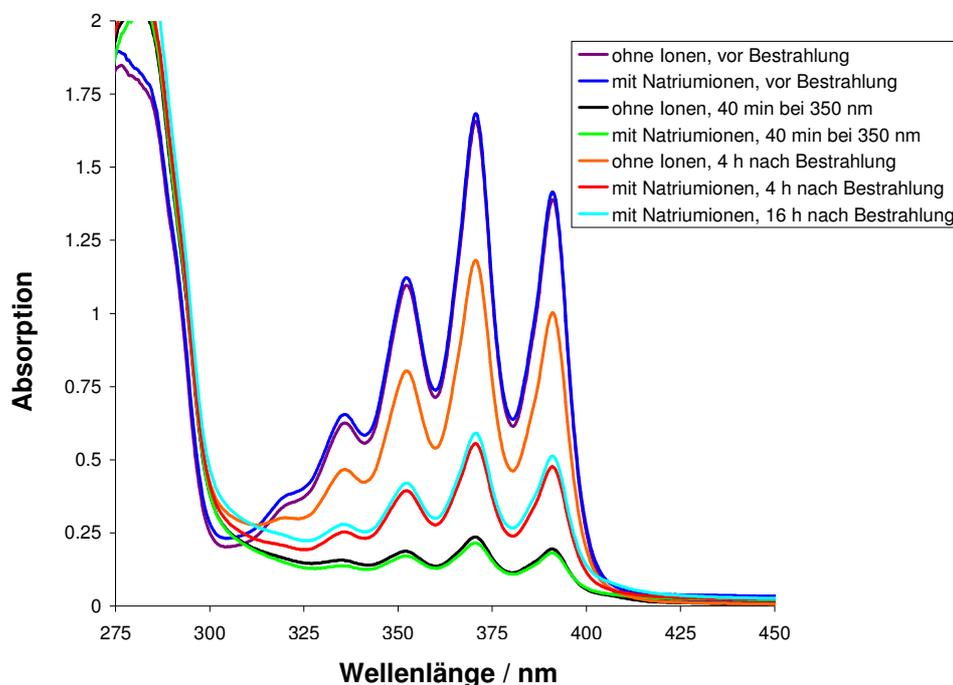


Abbildung 4.18: **21** mit und ohne Natriumionen vor und nach der Bestrahlung in reinem DCM ($\sim 10^{-4}$ mol/L). Gegenion: Trifluormethansulfonat.

Für die Zukunft sollten noch andere Metalle auf den Stabilisierungseffekt überprüft werden. Im Fall von **21** sollten dies Kationen sein, die eine dem Natriumkation ähnliche Größe haben, während für **20** die Kationen kleiner und für **22** die Kationen größer sein sollten (bereits getestete Kationen entfallen dabei natürlich).

4.2 Photoschalter für Oberflächenexperimente

4.2.1 Gemeinsame Synthesesequenz

Für die Anbindung auf Gold und Silizium sind verschieden funktionalisierte Ketten am *lower rim* der Resorc[4]arene nötig. Die Entscheidung für das „wie“ der Anbindung fiel im Fall von Gold auf die von REINHOUDT *et al.* bereits mehrfach erfolgreich genutzten Thioetherketten,^[49] die ausgehend von einer terminal ungesättigten Alkylkette zugänglich sind. Diese ungesättigten Alkylketten eignen sich allerdings auch für eine direkte Anbindung auf Silizium mittels Hydrosilylierung.^[64]

Folglich ist der Einsatz eines terminal ungesättigten Aldehyds im ersten Schritt der Resorc[4]arensynthese ein optimaler Ausgangspunkt. Da sich bei REINHOUDT *et al.* lange Alkylketten bewährt haben, wird auch in dieser Arbeit im ersten Schritt mit Undec-10-enal (**25**) gearbeitet. Die ersten vier Schritte der gemeinsamen Synthesesequenz sind in Abbildung 4.19 dargestellt.

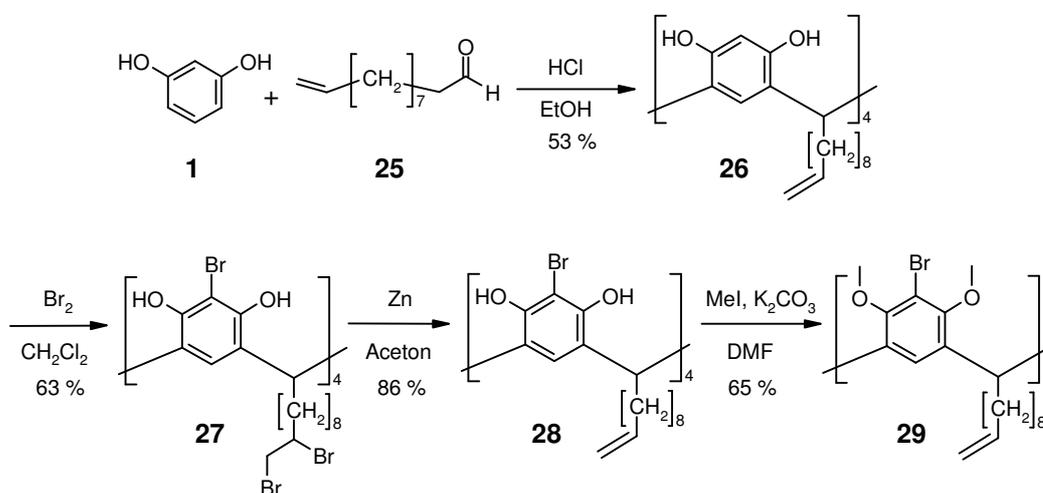


Abbildung 4.19: Der Anfang der Syntheseroute für selbstorganisierte Monoschichten.

Die ersten drei Schritte sind von REINHOUDT *et al.* 2000^[82] und bereits 1994^[49] inklusive des vierten Schrittes veröffentlicht worden, wobei sich allerdings nicht auf eine genaue Synthesevorschrift gestützt werden konnte, da sich der einzige

Literaturhinweis (im Artikel von 2000) auf eine Doktorarbeit^[83] aus den Niederlanden bezieht. Die Synthesen mussten erst ausgearbeitet werden, um die in Abbildung 4.19 angegebenen Ausbeuten zu erreichen. Der erste Schritt zum Resorcaren **26** ist einfach zu bewerkstelligen, da die Edukte **1** und **25** günstig zu erwerben und der Ansatzgröße fast keine Grenzen gesetzt sind. Die Ausbeute von 53% liegt deutlich höher als in der Literatur angegeben (20%).^[49] Die Analytik erfolgte anhand der NMR-Spektren, wobei die Probe in Aceton-D₆ gelöst werden muss, damit die Symmetrie aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen der freien Hydroxygruppen nicht gestört wird (wie es in Chloroform-D₁ der Fall ist).

Die Bromierung zu **27** ist dagegen um einiges schwieriger, da sich **26** schlecht in Dichlormethan löst. Erst in der Hitze geht **26** langsam in Lösung, wonach die Lösung abgekühlt werden kann, ohne dass die Substanz wieder ausfällt. Danach kann mit der Bromierung begonnen werden. Die Ausbeute von 63% ist nicht sehr hoch, was vermutlich dadurch bedingt ist, dass beim Umkristallisieren Substanz verloren geht. Es wird aus einer 1:1 Mischung bestehend aus Dichlormethan und Methanol umkristallisiert, wobei das Produkt nur teilweise wieder ausfällt. Während die Kristalle der ersten Fraktion laut NMR sehr sauber sind, zeigen spätere Fraktionen zudem oft Verunreinigungen. Unter dem Gesichtspunkt, dass die Reaktion im großen Massstab durchführbar ist, wurde keine weitere Optimierung der Reaktion vorgenommen.

Die Debromierung zu **28** erfordert ein gut vorgetrocknetes Edukt. Der reaktionsbestimmende Schritt ist in diesem Fall die Aktivierung des Zinks mit 1,2-Dibromethan. Da die Aktivierung in der Hitze erfolgt, ist es oft nicht einfach, zwischen siedendem Aceton und entstehendem Ethen aus dem Startreagenz zu unterscheiden. Der Reaktionserfolg kann allerdings gut per MALDI-ToF überprüft werden. Das Produkt **28** (Ausbeute: 86%) ist gut zu erkennen, während das Edukt **27** im MALDI-ToF nur bei hoher Laserintensität (wenn überhaupt) zu erkennen ist. Im NMR-Spektrum (¹H und ¹³C) ist die regenerierte Doppelbindung ein gutes Merkmal für den Reaktionserfolg.

Die Methylierung zu **29** wird mit Kaliumcarbonat als Base durchgeführt, da Natriumhydrid sich in diesem Fall als ungeeignet erwiesen hat.^[84] Die Reaktion verläuft mit einer Ausbeute von 65% nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Aceton. Die Substanz wird deshalb umkristallisiert, weil nach der Chromatographie ein gelbliches Öl vorliegt, das nur schlecht zu dosieren ist, während die umkristallisierte Substanz als weißer Feststoff (oft mit einem leichten Gelbstich) einfach zu händeln ist.

Als nächster Reaktionsschritt wurde die gegenüberliegende Funktionalisierung mit *n*-Butyllithium und Chlorameisensäuremethylester analog Verbindung **6** durchgeführt (Abbildung 4.20).

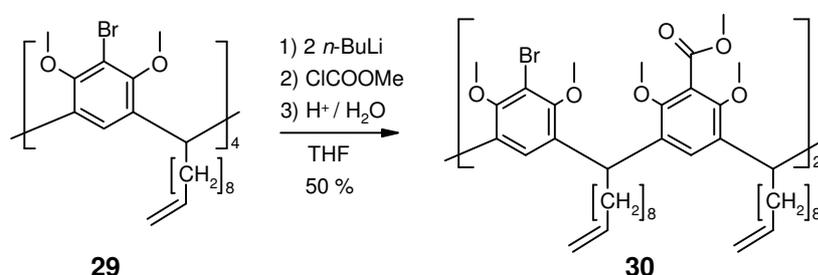
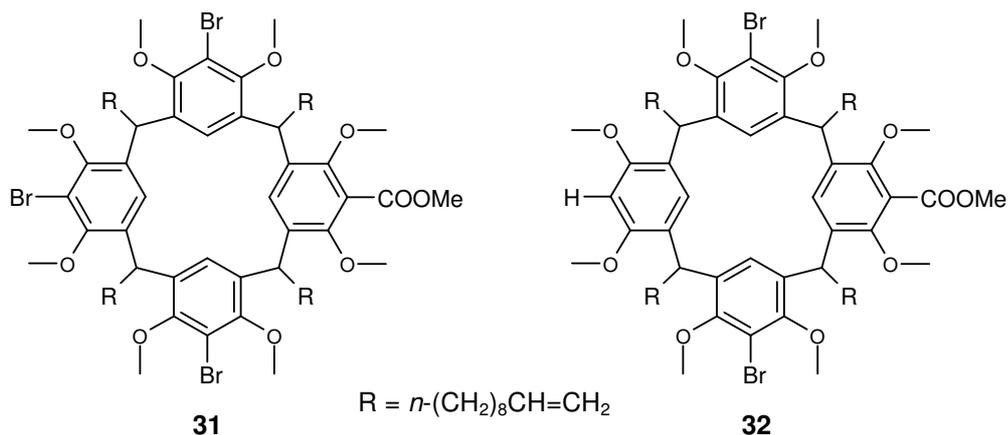


Abbildung 4.20: Synthese des zweifachen Esters **30**.

Dabei entstehen neben dem Hauptprodukt **30** einige Nebenprodukte (vgl. Abbildung 4.21), deren Menge von der Qualität des *n*-Butyllithiums und des Chlorameisensäuremethylesters abhängt. Wenn die Menge an *n*-Butyllithium zu groß ist, entsteht auch der dreifache Ester. In allen Fällen entsteht neben dem zweifachen der einfache Ester **31** als ein Hauptnebenprodukt. Ein weiteres identifiziertes Nebenprodukt, welches immer auftrat, ist ein einfacher Ester, der gegenüberliegend kein Brom- sondern ein Wasserstoffatom am Aromaten trägt (**32**). Hier ist die Lithiierung gegenüberliegend gelungen, aber Feuchtigkeit oder Zersetzungsprodukte (u.a. Chlorwasserstoff) aus dem Chlorameisensäuremethylester reagierten an dessen Stelle, obwohl dieser über Molsieb und gekühlt gelagert wurde. Abbildung 4.21 zeigt die beiden Nebenprodukte, die durch NMR-Analytik identifiziert werden konnten.

Abbildung 4.21: Nebenprodukte bei der Synthese von **30**.

Die markanten Signale im NMR-Spektrum sind neben dem zusätzlichen aromatischen Proton von **32** durch den Symmetrieverlust bei Einfachfunktionalisierung bedingt. Die fehlende zweite Spiegelebene bzw. C_2 -Achse macht sich bereits am Methin-Proton zwischen den Aromaten bemerkbar, welches bei **31** und **32** zwei Triplets statt einem zeigt. Ferner zeigen sich mehr als zwei Signale für die Methoxygruppen und auch die aromatischen Protonen am *lower rim* zeigen in beiden Nebenprodukten mehr als zwei Signale. Der Anteil der Nebenprodukte variiert mit jedem Ansatz, kann aber vor allem bei **31** stark ansteigen, wenn die Qualität des *n*-Butyllithiums sehr schlecht ist. Die Abtrennung des Produkts **30** erfolgt durch Säulenchromatographie, wobei die Ausbeute von 50% durch Mischfraktionen mit den Nebenprodukten aus Abbildung 4.21 zu erklären ist. Um **30** als weißen Feststoff zu erhalten, kann wieder aus Aceton umkristallisiert werden (nach der Säulenchromatographie ergibt sich wieder ein Öl).

Mit der Zweifachfunktionalisierung ist die gemeinsame Synthesesequenz beendet. Resorcaren **30** ist der Ausgangsstoff für die individuellen Synthesesequenzen in den Kapiteln 4.2.2 und 4.2.4.

4.2.2 Systeme für Siliziumoberflächen

4.2.2.1 Vorbereitung der Resorcarene

Ausgehend vom zweifachen Ester **30** kann in zwei Reaktionsschritten (Reduktion zu **33** und Substitution mit PBr_3) Verbindung **34** erhalten werden (Abbildung 4.22).

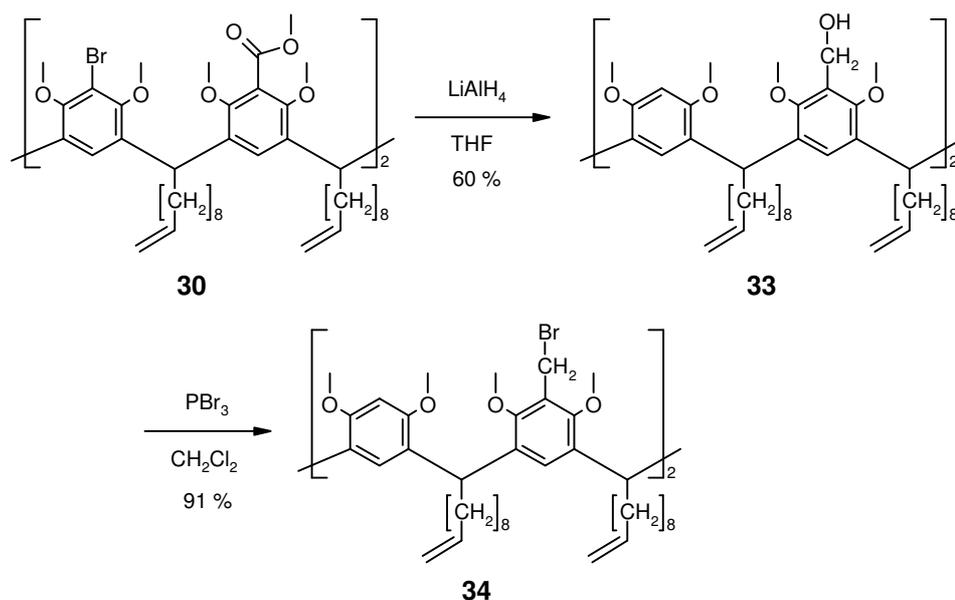


Abbildung 4.22: Synthesesequenz zur Verbindung **34**.

Bei der Reduktion zu **33** lässt sich eine Säulenchromatographie oft nicht vermeiden, um Nebenprodukte abzutrennen. Die Entstehung der Nebenprodukte lässt sich durch regelmäßige Reaktionskontrollen per MALDI-ToF eingrenzen, da die eingesetzte Menge Lithiumaluminiumhydrid und die Qualität desselben reaktionsbestimmend sind. Wird zu wenig Lithiumalanat benutzt, bleiben am *upper rim* Bromsubstituenten zurück, wobei sich nicht verhindern lässt, dass einige Bromsubstituenten gegen Wasserstoff ausgetauscht werden. Somit ergibt sich ein Gemisch unterschiedlich reduzierter Verbindungen aus dem **33** entfernt werden muss. Wenn allerdings zuviel Lithiumalanat eingesetzt wird, wird eine Methoxygruppe in *ortho*-Position zum Hydroxymethylrest gespalten. Es empfiehlt sich daher, anfangs die Menge Lithiumalanat wie berechnet zuzugeben und dann nachzudosieren, bis nur noch

wenige Bromsubstituenten im MALDI-ToF detektiert werden. Die bisherige Ausbeute von 60% ist nach Säulenchromatographie und Umkristallisation aus Aceton erzielt worden. Eine Röntgenstruktur konnte von **33** ebenfalls erhalten werden, wobei die Struktur einige Fehlordnungen an den Alkylketten aufweist, die sich auch negativ auf den R-Wert auswirken (vgl. Abbildung 4.23).

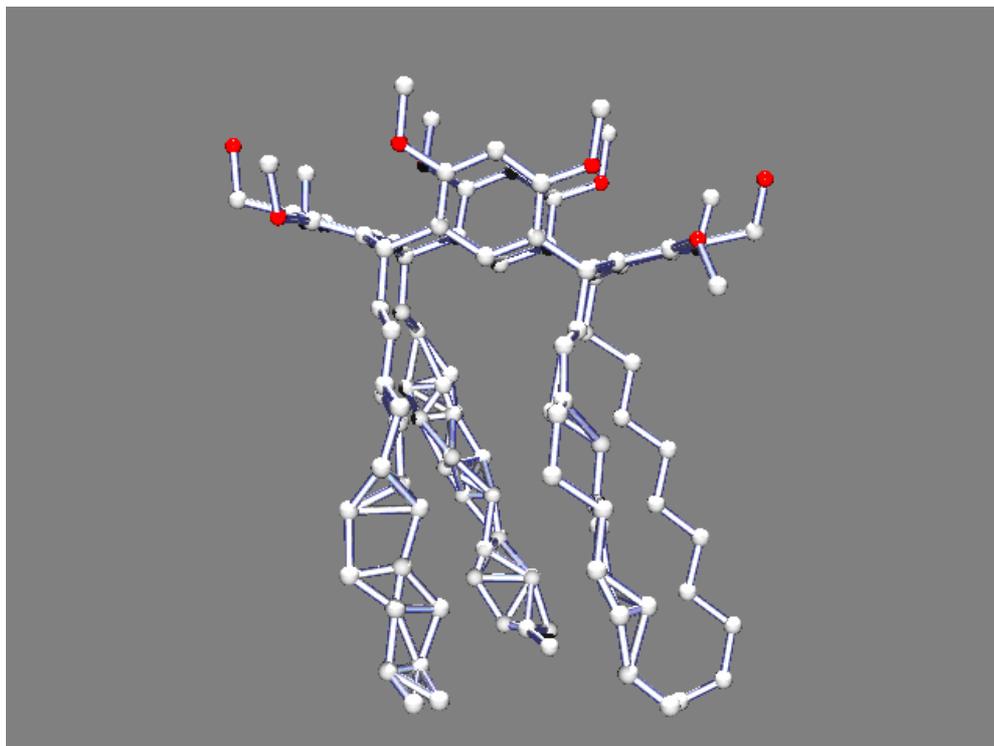


Abbildung 4.23: Röntgenstruktur von **33** mit Fehlordnungen (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt; Sauerstoffatome sind rot, Kohlenstoffatome weiß dargestellt).

Es lässt sich in der Struktur deutlich erkennen, dass im Kristall die *Boot*-Konformation bevorzugt wird, wobei die beiden freien Hydroxygruppen an den flachliegenden Aromaten nach außen zeigen, um mit benachbarten Molekülen Wasserstoffbrücken ausbilden zu können.

Die Substitution der Hydroxy- gegen Bromidgruppen gelang mit Phosphortribromid zu 91%. Verbindung **34** wird nach der Aufarbeitung zur Entfernung der Phosphorverbindungen direkt erhalten. Von dieser Verbindung konnte eine Röntgenstruktur erhalten werden, die ebenfalls starke

Fehlernungen an den Alkylketten aufweist (vgl. Abbildung 4.24). Das Resorcaren liegt auch hier wieder in der *Boat*-Konformation vor.

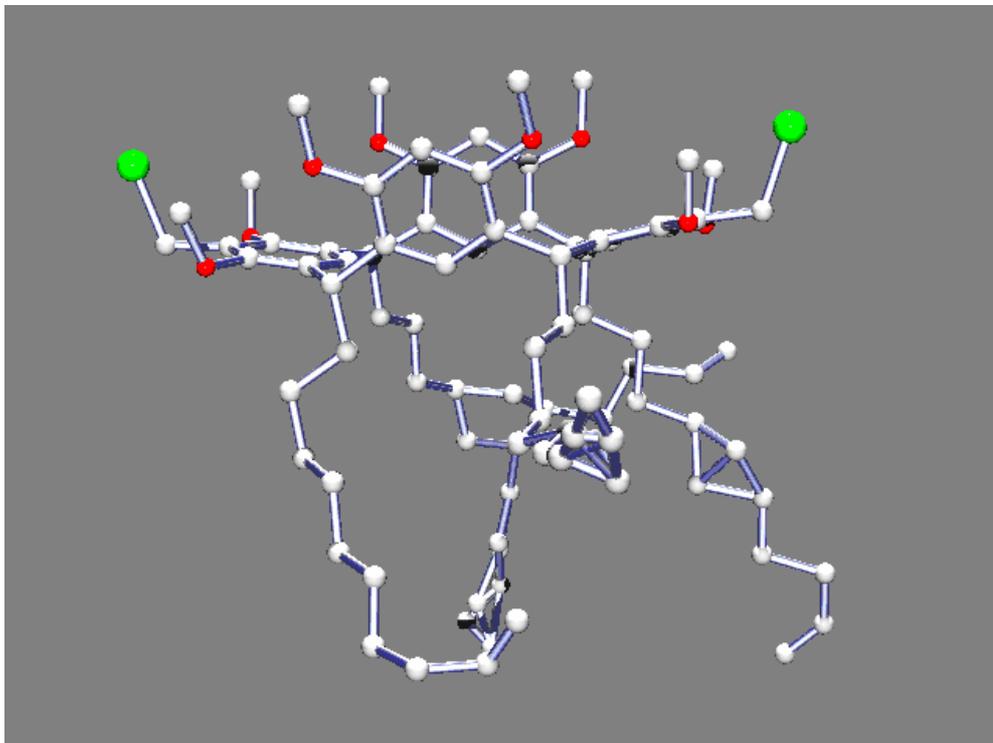


Abbildung 4.24: Röntgenstruktur von **34** mit Fehlernungen (Wasserstoffatome sind nicht dargestellt; Sauerstoffatome sind rot, Bromatome grün und Kohlenstoffatome weiß dargestellt).

Verbindung **34** ist das Ausgangsmolekül für die photoschaltbaren Resorc[4]arene, die auf Silizium aufgebracht werden sollen und muss lediglich mit den entsprechenden Anthracenalkoholen umgesetzt werden. Letztere müssen allerdings noch mit dem Markeratom „Iod“ in der Nähe des Schaltzentrums funktionalisiert werden.

4.2.2.2 Beschichtung von Silizium mit einfachen Anthracensystemen

Um die Anbindung an Silizium und auch die Schaltung von Anthracen auf der Siliziumoberfläche auszutesten, wurden die Systeme **35** und **36** (Abbildung 4.25) hergestellt.

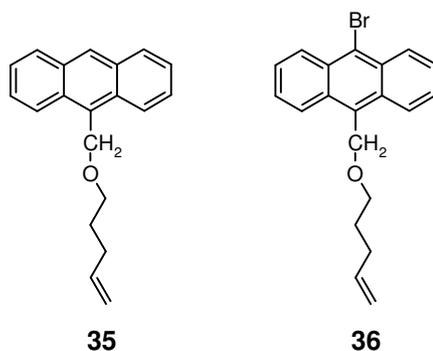
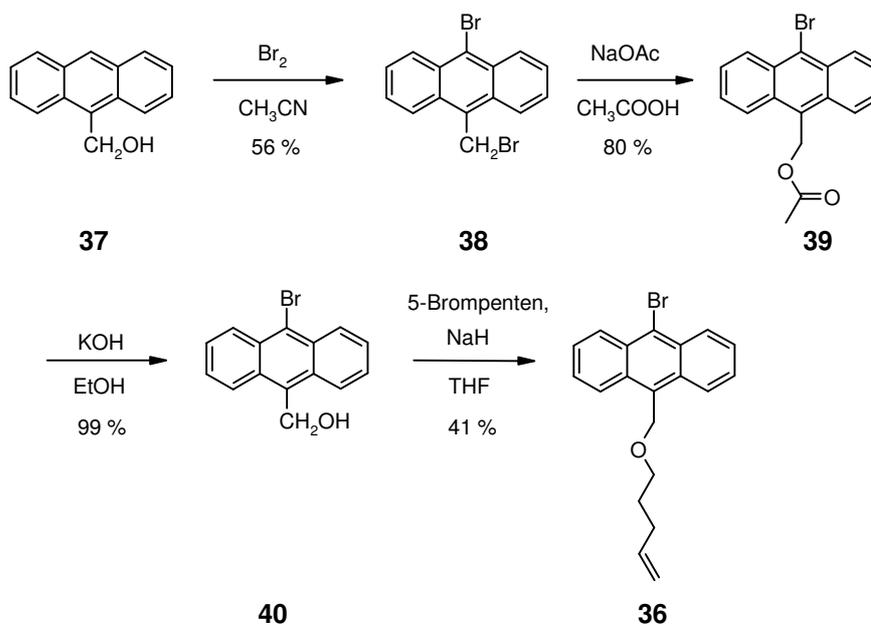


Abbildung 4.25: Testsysteme zur Anbindung an Silizium.

Die Synthese von **35** und **36** erfolgte ausgehend von einem Anthracenmethylalkohol und 5-Brompenten (vgl. Abbildung 4.26). Da Anthracenmethanol (**37**) kommerziell erhältlich ist, musste nur für (10-Bromanthracen-9-yl)-methanol (**40**) eine Synthese ausgearbeitet werden. Die komplette Synthesesequenz ist in Abbildung 4.26 dargestellt.

Abbildung 4.26: Synthese von **36**.

Ausgehend von Anthracenmethanol wird eine Bromierung durchgeführt, die mit 56%iger Ausbeute zum Dibromid **38** führt.^[85] Hier wurden mehrere Methoden der Bromierung probiert (Einsatz verschiedener Bromierungsreagentien, z.B. NBS oder TBATB, verschiedene Lösungsmittel und auch die vorübergehende Einführung eines Esters als Schutzgruppe), aber bei allen Methoden war stets Verbindung **38** das isolierte Endprodukt. Eine Substitution der Hydroxygruppe von **37** ließ sich nicht verhindern. Man sollte sich auch hüten, **38** aus einem Alkohol umkristallisieren zu wollen. Abbildung 4.27 zeigt das Resultat am Beispiel des Lösungsmittels Ethanol. Geeignete Lösungsmittel (abgesehen vom in der Literatur verwendeten Benzol) sind z.B. Aceton oder Chloroform. Für die NMR-Analytik eignet sich deuteriertes Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel.

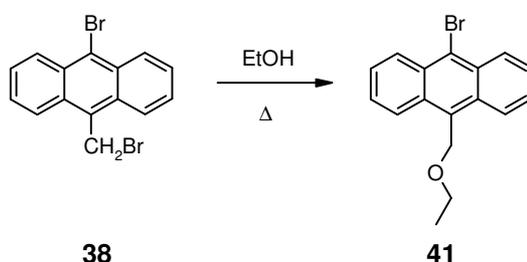


Abbildung 4.27: „Umkristallisation“ von **38** aus Ethanol.

Die anschließende Umsetzung zum Acetat **39** ist schon lange bekannt^[86] und verläuft mit 80%iger Ausbeute. Die Verseifung zum freien Alkohol **40** erfolgt ebenfalls problemlos.^[86] Schon beim Abkühlen der Lösung fällt **40** aus. Es genügt, wenn dann erneut aus Ethanol oder Aceton umkristallisiert wird, um das Produkt NMR-rein zu erhalten. Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt 99%.

Die Synthese der ungesättigten Verbindungen **35** und **36** aus Anthracen-9-methanol **37** bzw. (10-Brom-anthracen-9-yl)-methanol **40** und 5-Brompenten erfolgt mit einer Ausbeute von 42% (**35**) bzw. 41% (**36**). Die Produkte können im GC/MS detektiert und analysiert werden, wobei sich bei der Aufarbeitung eine Säulenchromatographie nicht verhindern lässt, um die Produkte in Reinform zu erhalten.

Die bromierte Verbindung **36** diente nun zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Beschichtungsdichte auf Silizium. Aus der Literatur sind

Beispiele für halogenierte längerkettige Systeme bekannt und wie dicht sich diese auf einer aktivierten Siliziumoberfläche anlagern.^[87] Für **36** wurde die Beschichtung nach der literaturbekannten Methode durchgeführt, wobei die Siliziumoberfläche vor der Beschichtung von der Oxidschicht befreit werden musste (Details siehe Kapitel 6.6.3). Die fertig präparierten Siliziumoberflächen wurden dann von Herrn Martin Michelswirth aus dem Arbeitskreis HEINZMANN (Universität Bielefeld) per XPS vermessen. Zur Bestimmung der Beschichtungsdichte werden dabei zwei Signalsätze des erhaltenen XPS-Spektrums benötigt: Erstens werden die Signale der Bromatome gebraucht, um den Anteil an detektiertem Brom auf der Oberfläche zu erhalten. Zweitens wird der Anteil des oxidierten Siliziums benötigt, da dieser den nicht beschichteten Teil der Oberfläche repräsentiert. Beide Signalsätze sind in Abbildung 4.28 und Abbildung 4.29 dargestellt

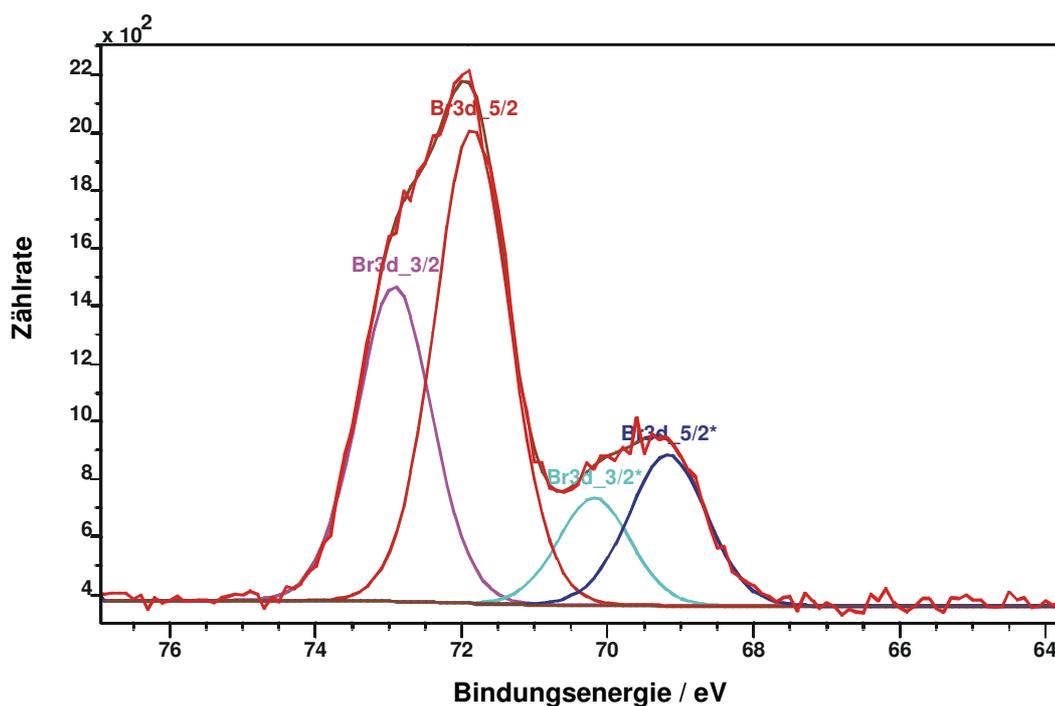


Abbildung 4.28: XPS-Spektrum der detektierten 3d Elektronen vom Brom.

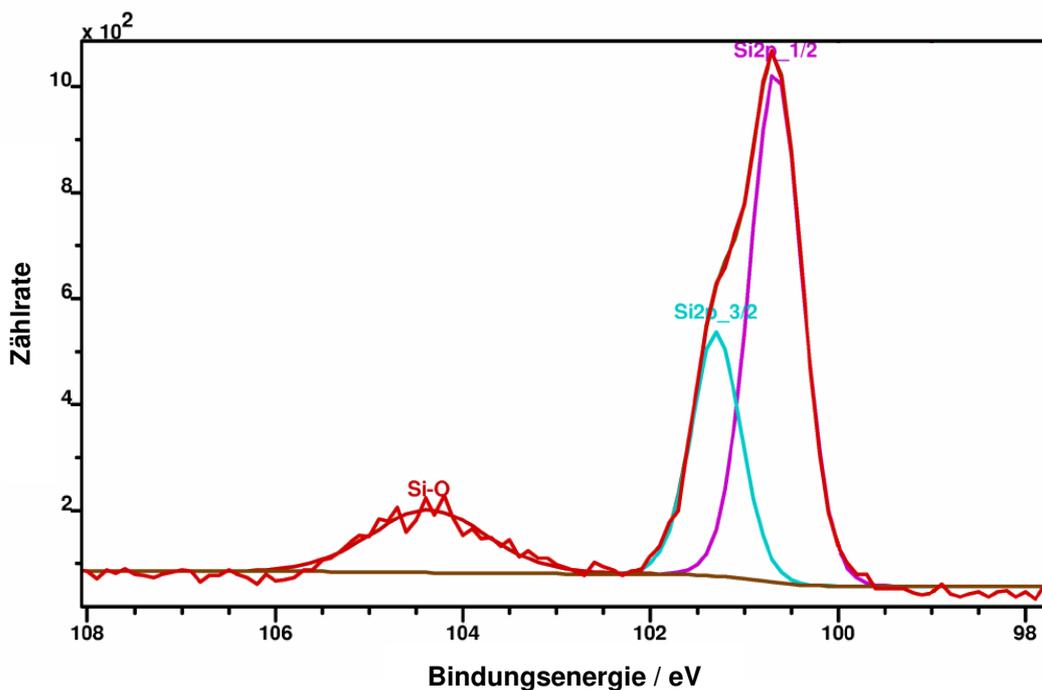


Abbildung 4.29: XPS-Spektrum der detektierten 2p Elektronen vom Silizium.

Mit Hilfe dieser Signalsätze konnte ein Verhältnis von Brom zu (oxidiertem) Silizium von 0.563 ermittelt werden, welches nur knapp unter dem Verhältnis von 0.577 der Literatur liegt.^[87] Die (kleine) Abweichung nach unten ist verständlich, da im Vergleichsartikel unsubstituierte Alkylketten und nicht mit Anthracen terminierte Alkylketten benutzt wurden, die aufgrund ihres größeren Platzbedarfs nicht so dicht auf die Oberfläche aufgebracht werden können.

Nach diesem erfolgreichen Beschichtungstest sollte die nicht bromierte Anthracenverbindung **35** den Schaltprozess auf der Oberfläche möglich machen. Das Anthracensystem ist so angebunden, wie es auch am Resorcaren der Fall ist: mit einer Methyleinheit in 9-Position, der ein Sauerstoffatom und die Alkylkette folgen. Um den Schaltvorgang zu beobachten, wurde auf die Photoelektronenspektroskopie des Valenzbands (sog. VB-XPS) zurückgegriffen. Für diese Messungen wurde das gleiche Gerät wie für die obigen XPS-Messungen verwendet, nur dass diesmal die weiter außen liegenden Valenzbandelektronen des Kohlenstoffs (2p Elektronen) vor und nach dem Schaltvorgang beobachtet wurden. Die Beschichtung wurde analog der

bromierten ungesättigten Anthracenalkylverbindung **36** auf nicht oxidiertem Silizium durchgeführt. Anschließend wurde eine von zwei beschichteten Oberflächen im Photoreaktor bei 350 nm bestrahlt, während die andere bis zur XPS-Messung unbehandelt blieb. In Abbildung 4.30 sind die beiden XPS-Spektren des Kohlenstoff-Valenzbandes dargestellt.

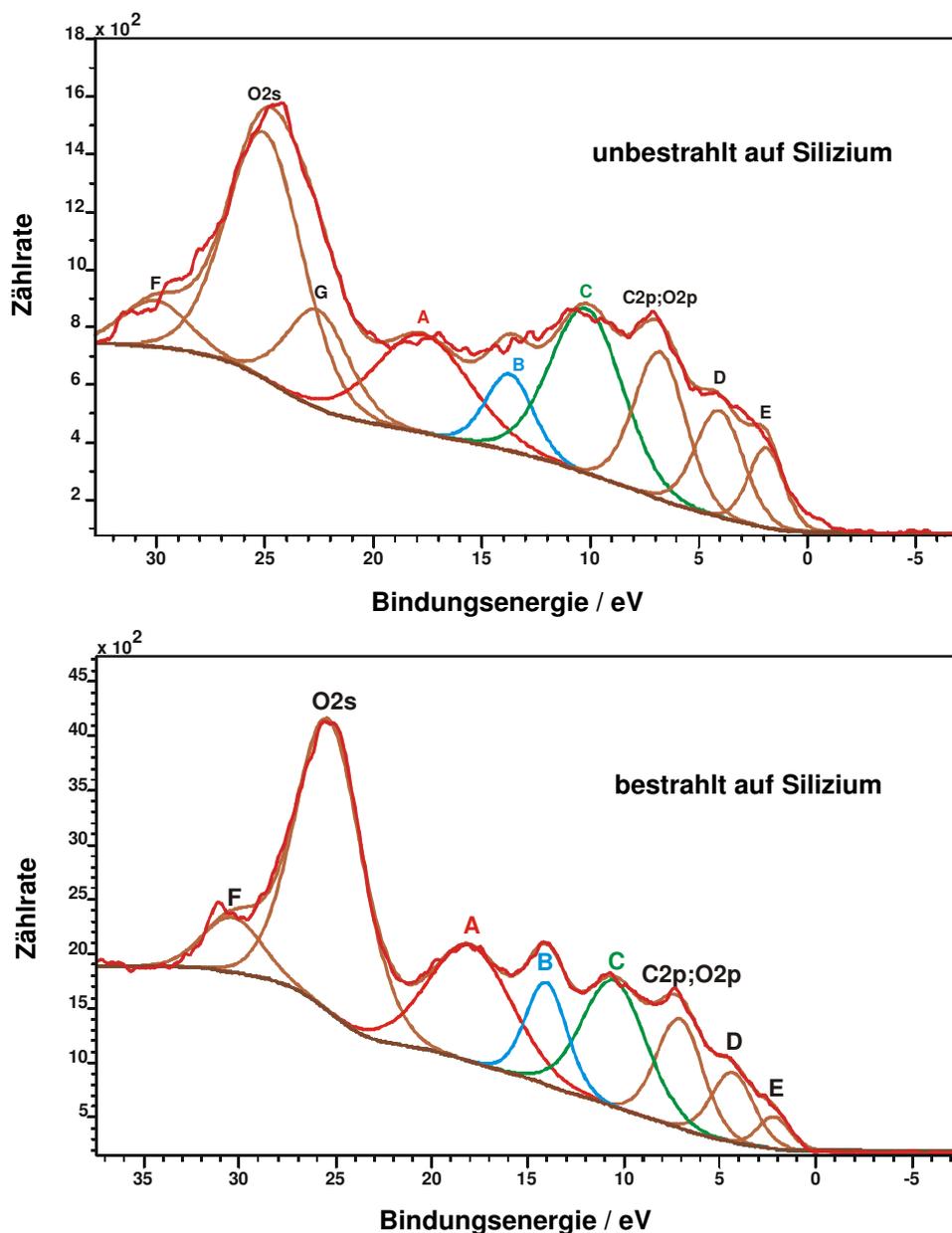


Abbildung 4.30: VB-XPS-Spektrum von **35** auf Silizium (oben: offene, unbestrahlte Form; unten: geschlossene, bestrahlte Form).

Die in den Abbildungen angelegenen Funktionen A bis E stehen für die entscheidenden Kohlenstoffsignale (2p Elektronen). Diese haben sich nach der

Bestrahlung verändert, wobei die auffälligste Veränderung bei den Funktionen B und C auftritt, wie aus Tabelle 4.1 hervorgeht, in der die Signale samt Flächeninhalt und prozentualem Anteil aufgelistet sind.

	vor der Bestrahlung			nach der Bestrahlung		
	eV (Maximum)	Fläche (relativ)	Anteil / %	eV (Maximum)	Fläche (relativ)	Anteil / %
A	19.83	1457.6	30.7	18.73	1443.6	28.8
B	15.85	157.6	3.3	13.77	761.1	15.2
C	12.31	2021.6	42.6	10.13	1494.6	29.8
D	6.17	705.3	14.9	4.09	792.7	15.8
E	4.01	402.0	8.5	2.10	518.0	10.3

Tabelle 4.1: Verteilung der entschiedenen VB-XPS-Signale vor und nach der Bestrahlung.

Die Daten lassen sich so interpretieren, dass sich die Anteile von A, D und E nur im Rahmen der Angleichung der Funktionen verändern (um weniger als 2 %) und daher gleich bleiben, d.h. diese Kohlenstoffsignale stehen für nicht veränderte Umgebungen durch die Bestrahlung. Die Anteile von B und C hingegen verändern sich durch die Bestrahlung drastisch. Die Veränderung beträgt in beiden Fällen etwa 12 % (+11.9 % bei B und -12.8 % bei C). Unter der Annahme, dass B für den Anteil an tertiären, nicht aromatischen Kohlenstofforbitalen steht und C für den Anteil an aromatischen Kohlenstoffsignalen, kann diese Veränderung nur von der Dimerisierung der Anthracensysteme kommen. Damit ist ein Hinweis auf das erfolgreiche Schalten von Verbindung **35** auf Silizium vorhanden, d.h. der Schaltvorgang konnte von der Lösung auf die Oberfläche übertragen werden.

4.2.3 Einführungsversuche des Markeratoms

Für die zeitaufgelösten ESCA-Experimente im Arbeitskreis HEINZMANN wird ein Markeratom in der Nähe des Schaltungszentrums benötigt. Nachdem die Oberflächenbeschichtung von Silizium mit einfachen ungesättigten Verbindungen bereits erfolgversprechend verlaufen ist (siehe 4.2.2) und sich Iod als Markeratom der Wahl im Arbeitskreis HEINZMANN erwiesen hat, wäre die optimale Lösung, Iod am Anthracenalkohol in das System einzuführen. Da sich in der Literatur kein Hinweis auf eine erfolgreiche Schaltung mit Iod in der 10-Position des Anthracensystems finden lässt, wurde zunächst versucht, die äußeren vier Anthracenpositionen mit Iod zu versehen, wie es am Modellsystem **42** in Abbildung 4.31 der Fall ist.

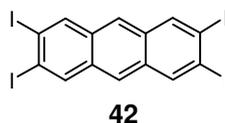


Abbildung 4.31: 2,3,6,7-Tetraiodanthracen (**42**).

Um einen großen Effekt bei der Schaltung zu sehen, ist die Einführung von möglichst vielen Iodatomen (in diesem Fall vier pro Anthraceneinheit) wünschenswert. Da aromatische Iodverbindungen jedoch häufig zur Deiodierung neigen, wurde probiert, auf der Basis von Brom zu arbeiten und das Iod in einer Austauschreaktion gegen Ende der Synthesesequenz einzuführen. Diese Austauschreaktion wurde am 1,2-Dibrombenzol (**43**) getestet (vgl. Abbildung 4.32), welches kommerziell erhältlich ist.

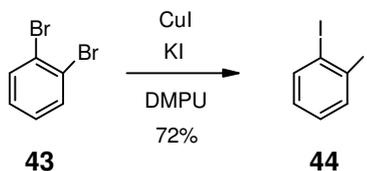


Abbildung 4.32: Synthese von 1,2-Diiodbenzol (**44**).

Nach einer Reaktionszeit von 2 d, wobei der Ansatz bei 150-160 °C gerührt wurde, zeigte sich laut GC ein Umsatz von 88%. Dabei ist **43** nicht mehr zu erkennen und die halb umgesetzte Verbindung 1-Brom-2-iodbenzol zu etwa

10% vorhanden. Die Reaktionszeit wurde auf 5 d erhöht, um sicherzustellen, dass auch die letzten Reste des Zwischenprodukts abreagiert sind. Eine erneute GC-Analyse nach der Aufarbeitung zeigte jedoch, dass der Umsatz nicht weiter gesteigert werden konnte.

Eine Säulenchromatographie lieferte Verbindung **44** mit 72%iger Ausbeute. Die Charakterisierung erfolgte über NMR- und GC/MS-Analytik.

Als Vorläufer zu **42** soll das 2,3,6,7-Tetrabromanthracen (**49**) dienen, welches nach der Synthesesequenz in Abbildung 4.33 durch eine doppelte Bergman-Cyclisierung dargestellt werden soll.

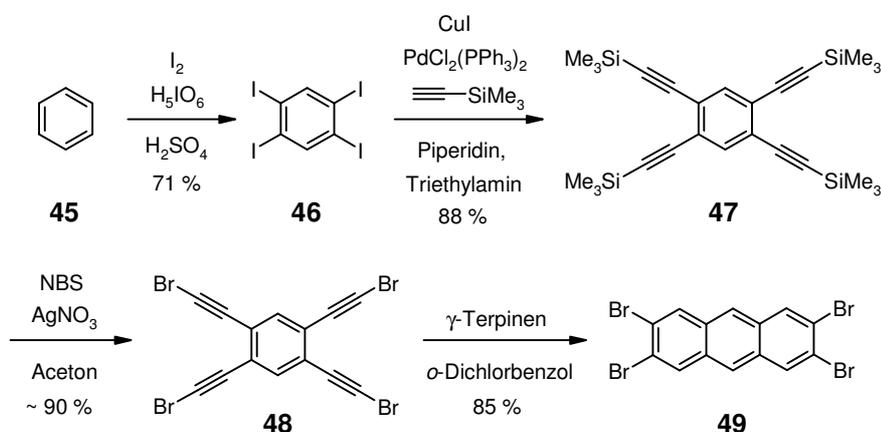
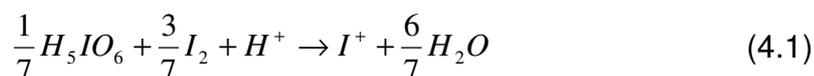


Abbildung 4.33: Synthesesequenz zum Tetrabromanthracen (**49**).

Im ersten Reaktionsschritt wird Benzol (**45**) mittels Periodsäure und Iod in Schwefelsäure zum 1,2,4,5-Tetraiodbenzol (**46**) iodiert. Diese Art der Iodierung wurde von MATTERN ausführlich untersucht.^[88] Die Iodäquivalente errechnen sich dabei nach folgendem Reaktionsschema (Gleichung (4.1)):



Pro einzuführendem Iodatome (bzw. „I⁺“) werden ein Siebtel eines Äquivalents Periodsäure und drei Siebtel eines Äquivalents an I_2 benötigt. Auf diese Weise lässt sich Benzol laut MATTERN auch zum Hexaiodbenzol iodieren. Nach Umkristallisation aus 2-(Methoxy)-ethanol erhält man **46** als weißen Feststoff mit 71%iger Ausbeute. Das 1H -NMR-Spektrum ist sehr übersichtlich (ein

Signal), wobei die Verbindung sich nur schlecht in den Standard-NMR-Lösungsmitteln löst.

Die anschließende Sonogashira-Hagihara-Kupplung von **46** mit Trimethylsilylacetylen ist ebenfalls bekannt.^[89] Das Lösungsmittelgemisch aus Piperidin und Triethylamin (Verhältnis 1:5) ist erforderlich, um das schwer lösliche Tetraiodbenzol zu lösen. Der Katalysator wurde im Gegensatz zur Literatur direkt eingesetzt (Bis-(triphenylphosphin)-palladium(II)-dichlorid) und nicht *in situ* gebildet. Die Ausbeute an **47** lag wie in der Literatur beschrieben bei 88%. Auch hier ist das ¹H-NMR-Spektrum sehr übersichtlich mit zwei Signalen für die aromatischen und die TMS-Wasserstoffe.

Im nächsten Reaktionsschritt werden die TMS-Gruppen durch Brom substituiert. Dabei wurde analog einer Vorschrift verfahren, die die Reaktion von Bis-(trimethylsilylethynyl)benzol zu Bis-(bromethynyl)benzol beschreibt.^[90] Problematisch dabei ist, dass sich **47** nicht vollständig in Aceton löst, sondern als Suspension vorliegt, was die Reaktionszeit verlängert. Das Produkt **48** ist außerdem instabil und muss sofort nach der Aufarbeitung weiter umgesetzt werden. Es konnte bei einem Ansatz allerdings erfolgreich ein ¹H-NMR-Spektrum angefertigt werden, das nur ein Wasserstoffsignal für die aromatischen Wasserstoffe aufweist. Zur Aufarbeitung wurde außerdem an Kieselgel filtriert, um die Salze und das Succinimid abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man einen hellgelben Feststoff, der nach einem Tag bereits Zersetzungserscheinungen (Braun- bzw. Schwarzfärbung) zeigt.

Bei der Umsetzung von **48** zum Anthracensystem wurden verschiedene Varianten der Bergman-Cyclisierung probiert. Der sukzessive Aufbau eines Dibromanthracensystems bei BOWLES und ANTHONY beschreibt die Bergman-Cyclisierung in einem geschlossenen Gefäß (Bombe) mit Benzol als Lösungsmittel und 1,4-Cyclohexadien als Wasserstoffquelle bei 180 °C.^[90] Dabei kann das 1,4-Cyclohexadien entweder teuer gekauft oder selbst hergestellt werden. Die Synthese von 1,4-Cyclohexadien durch eine Birch-Reduktion aus Benzol ist länger bekannt,^[91] Die Ausbeute bei dieser Reaktion

liegt allerdings oft nur um 50%, selbst bei neueren Vorschriften.^[92] Ein weiteres Problem ist die Lagerung des 1,4-Cyclohexadiens. Die Verbindung kann zur 1,3-Verbindung isomerisieren, welche sich nicht mehr zur Bergman-Cyclisierung eignet. Als Alternative wurde daher eine weitere Variante von BOWLES *et al.* benutzt,^[93] die als Lösungsmittel das hochsiedende *ortho*-Dichlorbenzol und als Wasserstoffquelle γ -Terpinen verwenden, welches weit günstiger und stabiler ist als 1,4-Cyclohexadien. Der Erfolg der Reaktion ließ sich durch EI- und NMR-Spektren nachweisen, wobei die Ausbeute mit 85% gut ausfiel und eine Säulenchromatographie mit Dichlormethan gefolgt von Ethanol an Kieselgel erforderlich war.

Da die Verbindung als analoger Vorläufer zum Tetraiodanthracen dargestellt worden ist, wurde **49** anschließend per UV/VIS vermessen. Abbildung 4.34 zeigt das aufgenommene Spektrum.

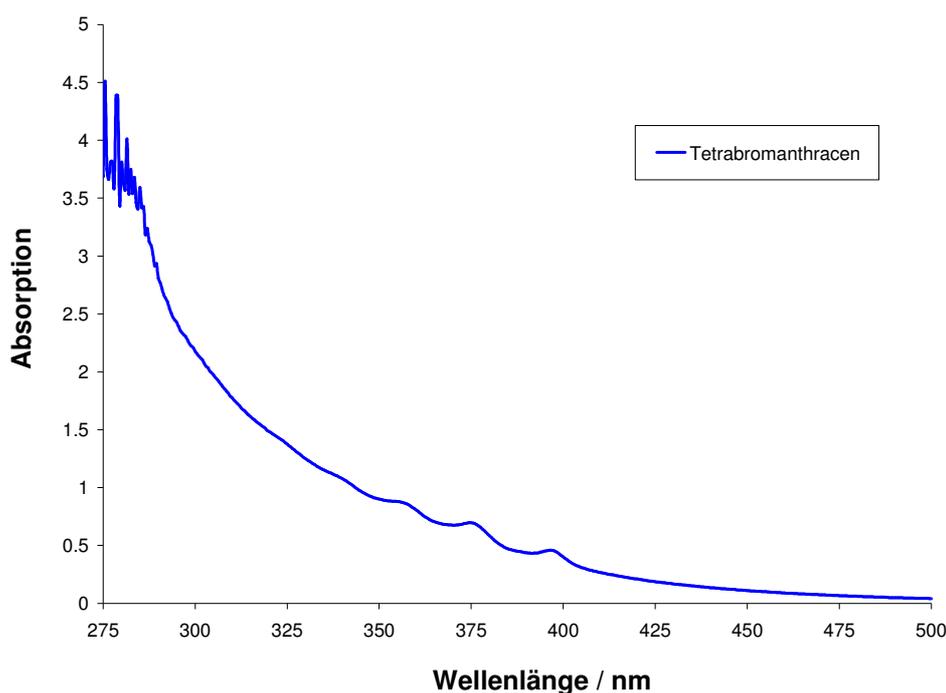


Abbildung 4.34: UV/VIS-Spektrum von 2,3,6,7-Tetrabromanthracen in DCM (5×10^{-3} M).

Die Konzentration wurde zunächst wie bei den anderen Anthracensystemen auf 10^{-4} mol/L eingestellt, wobei aber im entscheidenden Bereich zwischen 300 und 400 nm keine Banden zu sehen waren. Daher wurde eine konzentriertere

Lösung von 5×10^{-3} mol/L vermessen, was dazu führte, dass im aromatischen Bereich unter 300 nm die Absorption sehr stark anstieg, so dass im linken Teil des Spektrums der Detektor „überfordert“ war und keine glatte Absorptionsbande aufnahm. Im Bereich über 300 nm erhält man hierfür wesentlich stärkere Signale, allerdings sind die typischen Anthracenbanden bei **49** trotzdem nur sehr schwach ausgeprägt (vgl. Abbildung 4.34). Ohne diese Absorptionsbanden lässt sich aber keine Photoschaltung durchführen, was ein Bestrahlungsversuch im 350 nm Photoreaktor bestätigte. Folglich eignet sich Tetrabromanthracen nicht als photoschaltbares Anthracensystem.

Unter diesem Aspekt wurde die Synthese des entsprechenden Tetraiodanthracens nicht durchgeführt und eine Fortsetzung dieser Syntheseroute verworfen.

Als (schnelle) alternative Einführung von Iod wurde nach Abbildung 4.35 verfahren.

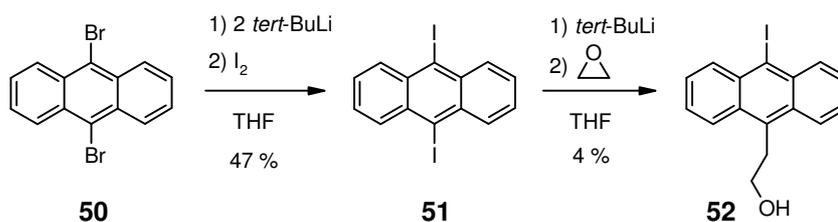


Abbildung 4.35: Synthese des iodierten Anthracenalkohols **52**.

Als Ausgangsstoff wurde 9,10-Dibromanthracen (**50**) eingesetzt und mit *tert*-Butyllithium unter Eiskühlung zweifach lithiiert, um dann mit Iod zum 9,10-Diiodanthracen umgesetzt zu werden. Diese Methode ist bereits bekannt unter Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel und *n*-Butyllithium als Lithiierungsreagenz^[94] und verläuft mit einer Ausbeute von 47%. Zur Aufarbeitung muss eine Säulenchromatographie durchgeführt werden, da als ein Nebenprodukt immer das Monoiodanthracen auftritt. Der nächste Schritt beinhaltet eine einfache Lithiierung mit *tert*-Butyllithium. Diese wurde per GC überprüft. Dazu wurde eine kleine Substanzmenge (0.2 mL) dem Reaktionsansatz entnommen, wässrig aufgearbeitet und in Diethylether ins GC

bzw. GC/MS eingespritzt. Im Idealfall wäre nun nur noch Monoiodanthracen detektiert worden. Aber es stellte sich heraus, dass ein Äquivalent *tert*-Butyllithium nicht zur vollständigen Monolithierung ausreicht. Es wurde so lange *tert*-Butyllithium nachgelegt bis die Reaktionskontrolle bei etwa 80% Monolithierungsprodukt lag (zusätzlich trat hier auch Anthracen im GC-Spektrum auf, was auf eine teilweise zweifache Lithierung hinweist), danach wurde der Reaktionsansatz mit einkondensiertem Ethylenoxid gequench und aufgearbeitet. Nach zwei Säulenchromatographien mit Dichlormethan wurden lediglich 4% des gewünschten Produkts isoliert. Eine Erklärung findet sich in der geringen Stabilität der Verbindung, die mit der Zeit Iod abgibt, wie sich nach dem Abfüllen der NMR-Probe zeigte (in CDCl_3 färbte sich die gelbe Verbindung **52** nach wenigen Stunden rötlich). Vermutlich trat während der zwei Säulenchromatographien bereits Zersetzung ein, so dass von den eingesetzten 800 mg Edukt nur 26 mg Produkt isoliert werden konnten. Die übrig gebliebene Substanzmenge war zu klein, um an ein Resorcarensystem gebunden zu werden (es wird immer ein Überschuss an Anthracenalkohol benötigt) und aufgrund der geringen Stabilität von **52** wurde der Ansatz nicht wiederholt. Für zukünftige Experimente muss erst ein Weg gefunden werden, die Deiodierung zu umgehen bzw. zu verlangsamen. Auch bei der Hydroxyethyleinheit der Verbindung besteht Zersetzungsgefahr. Es ist z.B. möglich, dass im schwach sauren Medium (wie z.B. Chloroform oder Kieselgel) Wasser eliminiert wird.

Die Einführung von Iod als Markeratom stellt sich nach wie vor als eine Herausforderung dar. Besonders problematisch ist die Eigendissoziation von iodierten aromatischen Verbindungen, die sich oft nicht verhindern lässt. Ein anderes Markeratom, z.B. Brom, welches eine weniger stark ausgeprägte Dissoziation am Aromaten hat, wäre chemisch gesehen sicher besser geeignet.

4.2.4 Systeme für Goldoberflächen

Mit der Synthese von Verbindung **30** ist auch der Anfang zur Beschichtung von Goldoberflächen gemacht. Ausgehend von **30** sind es noch drei Reaktionsschritte bis zum zweifachen Benzylbromid **55**, wonach dann nur noch der entsprechende Anthracenalkohol am System angebracht werden muss (vgl. Abbildung 4.36).

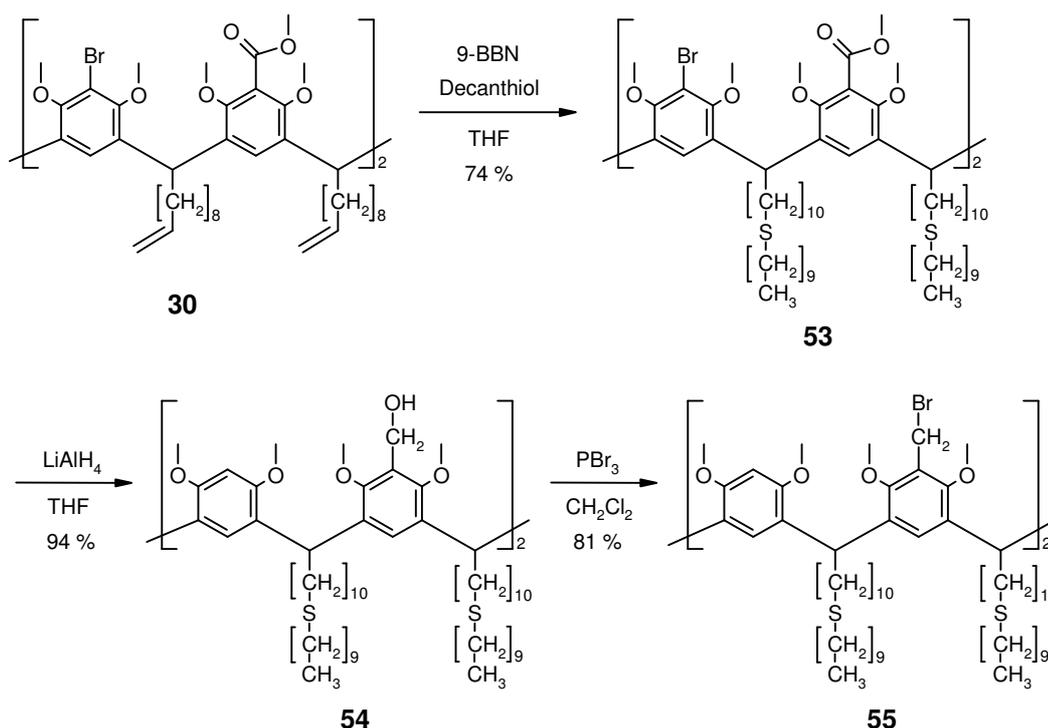


Abbildung 4.36: Synthese von Verbindung **55**.

Zunächst wurde am *lower rim* von **30** die Thioether-Funktion eingeführt. Dazu wurde **30** mit einer katalytischen Menge 9-BBN und einem Überschuss Decanthiol umgesetzt. Das überschüssige Decanthiol wurde durch Säulenchromatographie entfernt, wobei zunächst mit Cyclohexan/Essigester im Verhältnis 9:1 filtriert wurde und nach Entfernung des Thiols mit Cyclohexan/Essigester im Verhältnis 8:2 das Produkt **53** mit einer Ausbeute von 74% erhalten wurde. Das so erhaltene Öl kann aus Aceton zu einem farblosen Feststoff umkristallisiert werden. Im Anschluss wurde mit Lithiumaluminiumhydrid in THF reduziert. Dabei muss ähnlich wie bei der Reduktion zur

Verbindung **33** die Reaktion per MALDI-ToF überwacht werden, da auch hier die Bromsubstituenten entfernt werden und bei zu großem Überschuss an Alanat die Spaltung einer Methoxygruppe beobachtet werden kann. Bei exakter Dosierung wurde eine Ausbeute von 94% an **54** erreicht. Wird nicht passend dosiert, muss eine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt werden, was die Ausbeute oft auf unter 50% reduziert. Das Produkt kann aus Aceton zu einem farblosen Feststoff umkristallisiert werden. Der nächste Schritt beinhaltet die Substitution der Hydroxygruppe mit Phosphortribromid. Die Reaktion ist innerhalb von zwei Stunden beendet, wobei bei der Aufarbeitung darauf geachtet werden muss, dass das übrige Phosphortribromid komplett entfernt wird. Verbindung **55** kann ebenfalls aus Aceton umkristallisiert werden, um die Dosierung der Verbindung in Folgeschritten zu erleichtern. Die Charakterisierung der Verbindungen **53-55** erfolgte per NMR- und MS-Analytik. Zur Einführung des Anthracensystems wurde **55** mit Anthracenmethanol (**37**) umgesetzt (vgl. Abbildung 4.37).

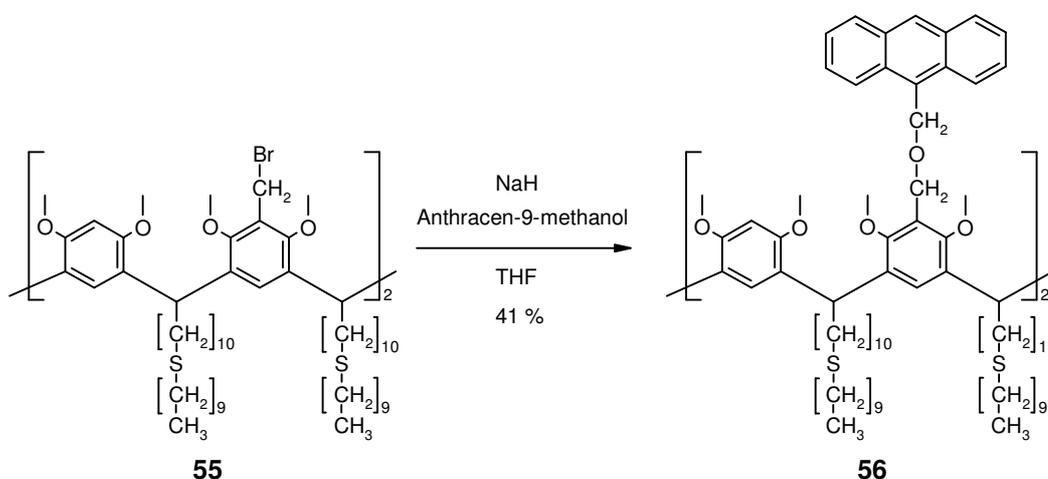


Abbildung 4.37: Synthese des Zielsystems **56**.

Die Ausbeute bei dieser Reaktion lag mit 41% an **56** relativ niedrig. Bei der Synthese wurde ein Überschuss an Anthracen-9-methanol verwendet, der durch Säulenchromatographie abgetrennt wurde. Anschließend wurde aus Aceton umkristallisiert, um einen gelben Feststoff zu erhalten. Die Verbindung wurde durch NMR- und MS-Analytik charakterisiert, wobei auch eine

Massenfeinbestimmung angefertigt wurde. Zur weiteren Charakterisierung und zur Überprüfung der Schaltbarkeit wurde analog zu Verbindung **24** (siehe 4.1.4) ein UV-Spektrum aufgenommen und **56** anschließend in der Küvette bestrahlt. Die Konzentration der Lösung in Dichlormethan lag dabei um 10^{-4} mol/L und die Lösung wurde vor Aufnahme jeglicher Spektren für 15 min mit Argon entgast. Abbildung 4.38 zeigt den Bestrahlungsverlauf.

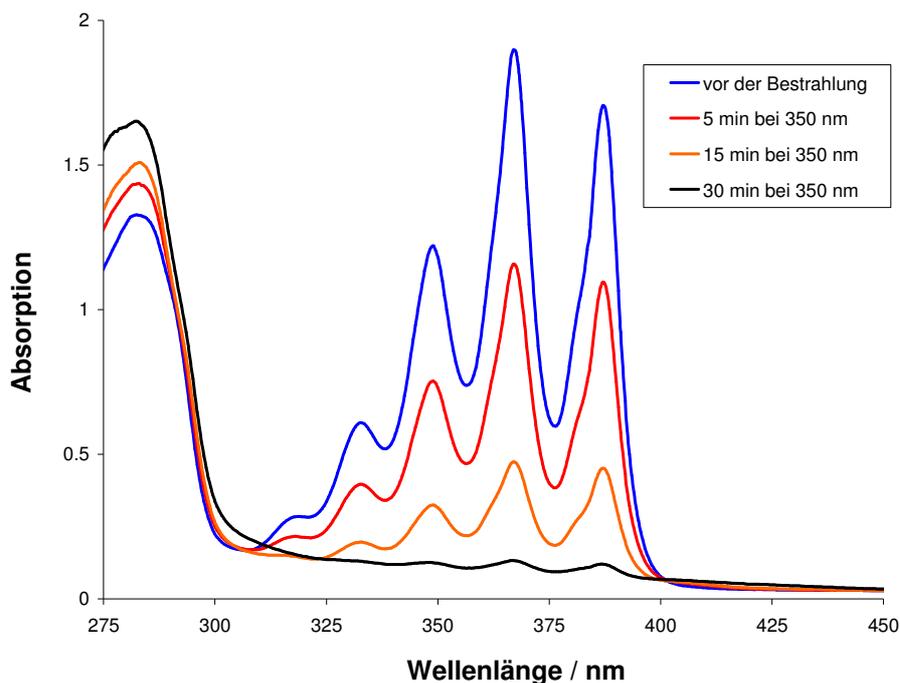


Abbildung 4.38: Bestrahlung von **56** im 350 nm Photoreaktor.

Um die erfolgreiche Bestrahlung auch im NMR verfolgen zu können, wurde anschließend eine größere Menge der Substanz im 350 nm Photoreaktor bestrahlt (bei gleicher Konzentration und gleichem Lösungsmittel), das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand im NMR-Lösungsmittel aufgenommen und vermessen. Abbildung 4.39 zeigt eine Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren vor und nach der Bestrahlung. Das obere Spektrum zeigt die bestrahlte Substanz, wobei noch Reste der geöffneten Form erkennbar sind, während das untere Spektrum die offene Form vor der Bestrahlung zum Vergleich zeigt.

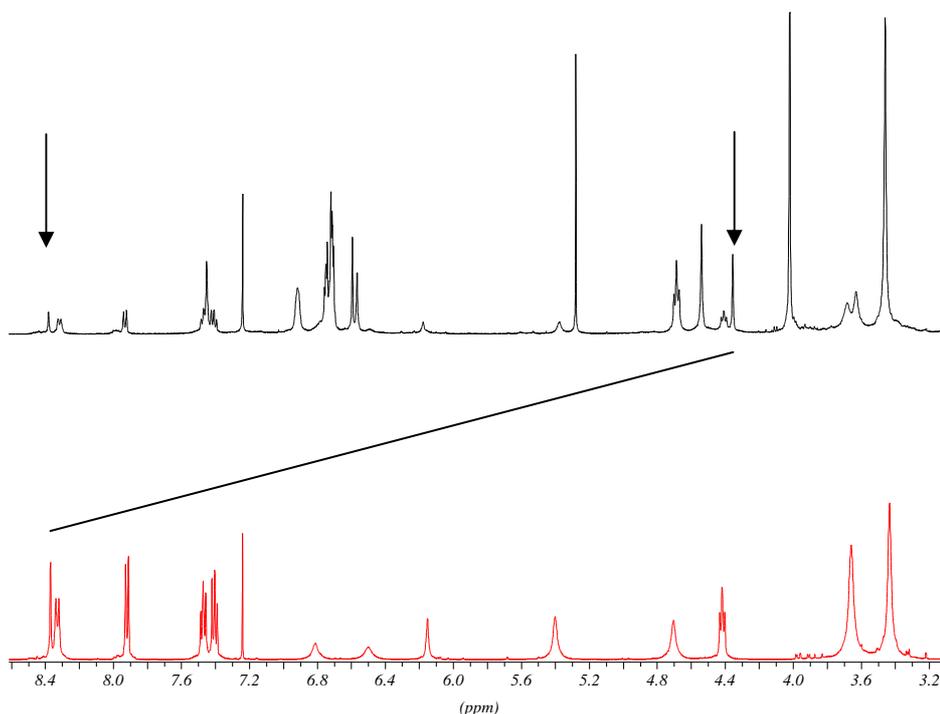


Abbildung 4.39: ¹H-NMR Spektren von **56** (oben: fast vollständig bestrahlt; unten: offen).

Der entscheidende Unterschied ist die Verschiebung des Wasserstoffsignals der 10-Position im Anthracen. Die Umgebung ist vor der Bestrahlung aromatisch, wie das Singulett bei 8.37 ppm zeigt. Nach der Bestrahlung ist dieses Signal (fast) verschwunden, wobei ein neues Singulett mit dem gleichen Integral bei 4.35 ppm erscheint, wie es für ein Wasserstoffatom am tertiären Kohlenstoff zwischen zwei Aromaten zu erwarten ist. Die Symmetrie des Systems ist die gleiche geblieben (C_{2v}), d.h. es entsteht bei der Bestrahlung ausschließlich das Kopf-Kopf-Dimer. Wenn das Kopf-Schwanz-Dimer entstehen würde, wäre eine Symmetrie von C_{2v} nicht möglich, da, selbst wenn das System in einem solchen Fall symmetrisch erscheint, einige Wasserstoffe in den Kelch des Resorcarens hineinragen würden, was wiederum eine elektronische Umgebungsänderung und damit eine Verschiebung im ¹H-NMR-Spektrum zur Folge hätte, die zu mehr unterschiedlichen Signalen führen würde. Dies ist aber nicht der Fall. Die Verschiebungen der Signalsätze beruhen lediglich auf der [4+4] Cycloaddition der beiden Anthracene und der damit verbundenen

Festigung des Moleküls in der *Boat*-Konformation (, die ebenfalls eine C_{2v} -Symmetrie hat).

Die Stabilität des geschlossenen Systems ist der Verbindung **24** ebenfalls gleichzustellen, da es sich nicht spontan wieder öffnet. Überprüft wurde diese Tatsache durch UV-Spektren des geschlossenen Systems nach der Bestrahlung. Bei den instabilen geschlossenen Systemen **20**, **21** und **22** erfolgte bereits nach kurzer Zeit eine Öffnung und damit ein Wiederscheinen der Anthracenbanden zwischen 300 und 400 nm. Wird **56** allerdings erhitzt, so kann ein Wiederscheinen der Anthracenbanden beobachtet werden, d.h. dass die Verbindung sich analog zu **24** verhält und sich nur am *lower rim* unterscheidet.

Damit steht mit **56** ein photoschaltbares System zur Oberflächenbeschichtung von Gold zur Verfügung (siehe 4.2.5).

4.2.5 AFM-Experimente

Verbindung **56** wurde für die AFM-Experimente zunächst auf einer mit Gold beschichteten Oberfläche aufgebracht. Dazu wurde die Methode von REINHOUDT *et al.* verwendet,^[51] d.h. der Goldchip (Fläche: 11 mm²) wird in die Probenlösung gegeben, für 16 Stunden auf 60 °C erhitzt und langsam abgekühlt. Die Probenlösung bestand aus einer millimolaren Lösung von **56** und Didecylsulfid (Verhältnis 1:40), um die entstehende Schicht von **56** zu verdünnen. Auf diese Weise werden Mehrfachabrissse und die intermolekulare Dimerisierung der Anthraceneinheiten bei Bestrahlung minimiert. Die Zugexperimente fanden in Ethanol statt. An der Spitze des Cantilevers wurde durch etablierte Methoden eine Alkylkette mit Ammoniumrest angebracht (nähere Informationen siehe Kapitel 6.6.2) und der Goldchip anschließend vermessen. Abbildung 4.40 zeigt das Ergebnis, welches mit der noch geöffneten Verbindung **56** aufgenommen wurde. Dabei ist die Kraft der Einzelmolekülwechselwirkungen in einem Histogramm gegen die Wahrscheinlichkeit aufgetragen.

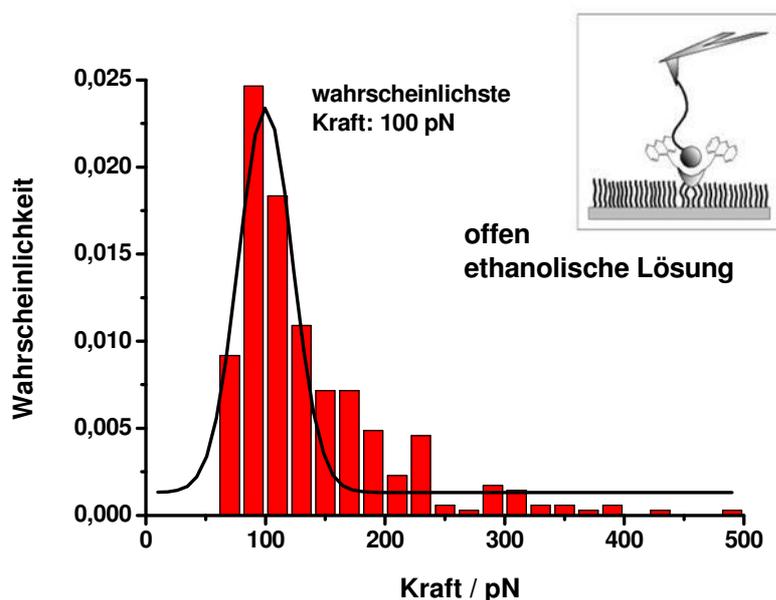


Abbildung 4.40: Histogramm zur Vermessung von **56** (offen) auf Gold per AFM.

Die Auswertung des Histogramms zeigt ein Wahrscheinlichkeitsmaximum bei einer Kraft von etwa 100 pN. Das Ergebnis stimmt erwartungsgemäß mit vorher durchgeführten Messungen an ähnlichen Systemen (Cavitanden) überein.^[70]

Nach dieser Messung wurde der Goldchip fünf Minuten mit einer UV-Lampe bestrahlt, wobei ein optischer Filter benutzt wurde, der nur Wellenlängen von 368.3 ± 7.1 nm durchließ. Eine erneute AFM-Vermessung des Goldchips ergab das in Abbildung 4.41 dargestellte Histogramm.

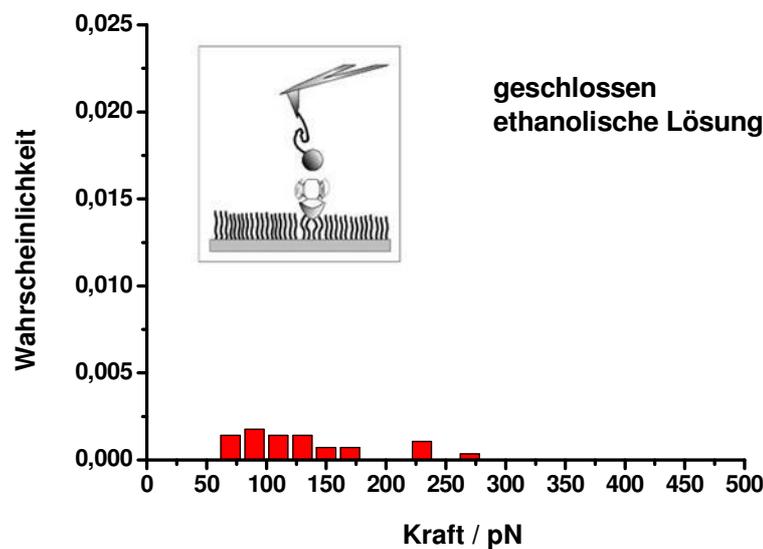


Abbildung 4.41: Histogramm zur Vermessung von **56** (geschlossen) per AFM.

Um 100 pN sind hier noch kleine Abrisswahrscheinlichkeiten zu sehen, die von wenigen nicht geschlossenen Verbindungen herrühren können. Es lässt sich aber kein Maximum definieren bzw. eine Kurve durch die Statistik legen, wie es in Abbildung 4.40 der Fall ist. Dies ist ein Hinweis darauf, dass **56** geschlossen vorliegt und mit dem Ammoniumgast nicht mehr wechselwirkt.

Um die Reversibilität der Schaltung zu demonstrieren, wurde der Goldchip für zwei Stunden auf 60 °C erhitzt und erneut per AFM vermessen. Das Resultat war mit dem in Abbildung 4.40 nahezu identisch. Lediglich die wahrscheinlichste Kraft wich um wenige pN ab, was im Rahmen des statistischen Fehlers aber zu erwarten ist.

Damit ist ein Schaltzyklus auf der Goldoberfläche abgeschlossen, womit nun mit **56** ein System zur Verfügung steht, das schaltbare Monoschichten auf Gold ermöglicht.

Mit einem weiteren Goldchip, der ebenfalls auf oben erwähnte Art und Weise mit Verbindung **56** beschichtet wurde, wurde eine zweite Versuchsreihe durchgeführt. Dabei kam eine mit Ammoniumchlorid gesättigte ethanolische Lösung zum Einsatz, die zur Vermessung des geöffneten und des geschlossenen Systems benutzt wurde. Abbildung 4.42 zeigt das Histogramm zur Messung der geöffneten Form.

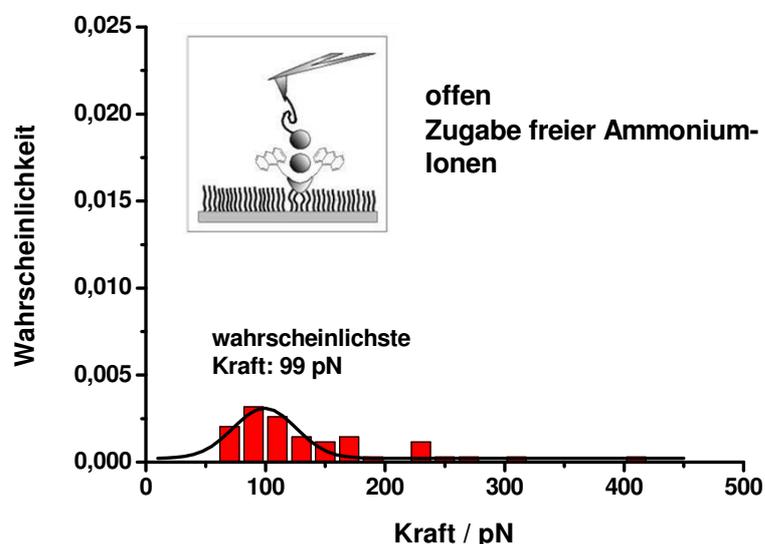


Abbildung 4.42: AFM-Messung der geöffneten Verbindung **56** in einer mit Ammoniumionen gesättigten ethanolischen Lösung.

Im Vergleich zur Messung ohne Ammoniumionen (Abbildung 4.40) lässt sich auch hier wieder eine wahrscheinlichste Kraft von etwa 100 pN definieren, allerdings ist die Wahrscheinlichkeit für einen Abriss wesentlich kleiner, da die Ammoniumionen bereits mit dem Kelch des Resorcarens einen Komplex ausbilden und so die Wechselwirkung mit dem Ammoniumrest der AFM-Spitze unterdrücken. Im geschlossenen Fall lässt sich wie erwartet kein Unterschied im Vergleich zur Messung in ethanolischer Lösung ohne Ammoniumionen feststellen.

Im Anschluss an diese Messungen wurden die Ammoniumionen durch einen Waschvorgang bei der geöffneten Verbindung **56** wieder entfernt und die Messung noch einmal wiederholt. Dabei konnte das ursprüngliche Histogramm wieder reproduziert werden.

Die Ergebnisse beider Versuchsreihen entsprechen den Erwartungen. Im einen Fall wurde die Einzelmolekülwechselwirkung zwischen AFM-Spitze und Resorcaren durch Anthracendimerisierung unterdrückt, im anderen Fall durch Komplexierung mit einem konkurrierenden Gast. Dabei wies die Dimerisierung den stärker blockierenden Effekt auf, da sich hier keine deutliche Abrisswahrscheinlichkeit bestimmen ließ. Aus anderer Sicht betrachtet ist der Komplex mit freien Ammoniumionen nicht sehr stark, so dass der freie Ammoniumgast dem Ammoniumion an der Cantilever-Spitze manchmal „Platz machen“ kann.

Die Möglichkeit der reversiblen Schaltung einer monomolekularen Schicht auf der Oberfläche stellt eine Grundlage für viele zukünftige Anwendungen dar. Es wäre beispielsweise denkbar, Lese- und Schreibvorgänge durchzuführen, wobei ein Teil der Oberfläche bestrahlt wird und im Anschluss die verbliebenen offenen Systeme mit einem Fluoreszenzfarbstoff sichtbar gemacht werden. Durch erwärmen und spülen könnte die Oberfläche wieder „gelöscht“ werden und wäre für eine neue Anwendung bereit. Eine solche Anwendung für Monoschichten ist bisher noch nicht bekannt.

4.3 Gasphasenexperimente

4.3.1 Allgemeines

Die Komplexierungseigenschaften von **24** im geöffneten und geschlossenen Zustand wurden durch ESI-FT-ICR Massenspektrometrie untersucht.

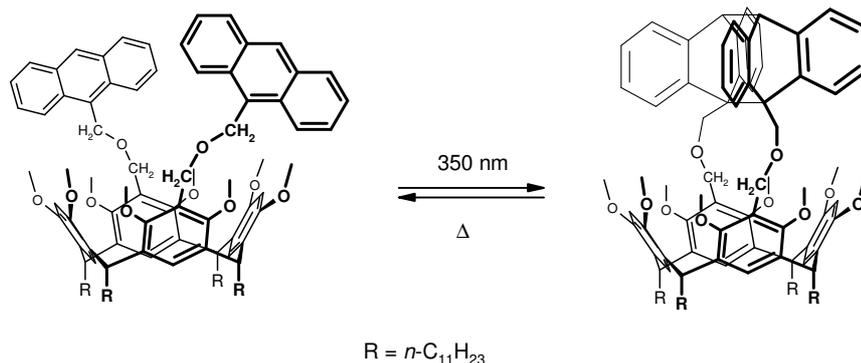


Abbildung 4.43: Verbindung **24** im geöffneten (links) und geschlossenen (rechts) Zustand.

Ein Teil der Verbindung wurde im 350 nm Photoreaktor wie in Kapitel 4.1.4 beschrieben bestrahlt (vgl. Abbildung 4.43) und die Komplexierung der geöffneten und geschlossenen Verbindung separat überprüft. Zunächst wurde die jeweilige Verbindung mit einer Gastverbindung vermischt und über eine ESI-Quelle in das Gerät eingeführt. Anschließend wurden in ebenfalls separaten Experimenten die gebildeten Komplexe mit Ammoniak (bzw. Ammonium) und *sec*-Butylamin (bzw. *sec*-Butylammonium) in der ICR-Zelle isoliert und abgekühlt. Die mit Ammoniak gebildeten Ammoniumkomplexe wurden dann zum Gast-Austausch mit Ethylamin und *sec*-Butylamin gezwungen, indem das entsprechende Gas in die ICR-Zelle injiziert wurde. Die isolierten Komplexe mit *sec*-Butylamin wurden entsprechend mit Methylamin und Ethylamin zum Austausch gezwungen. Als Referenzsysteme für die Resorc[4]aren-Wirtsmoleküle wurden zusätzlich zwei Verbindungen synthetisiert, die die offene und die geschlossene Verbindung ohne Anthraceneinheit aber mit gleichem Resorcaren-Rumpf und ähnlicher Überbrückung simulieren. Auch diese Systeme wurden den Austausch-

experimenten unterzogen und durchliefen dabei die in Abbildung 4.44 gezeigte Sequenz im Massenspektrometer.

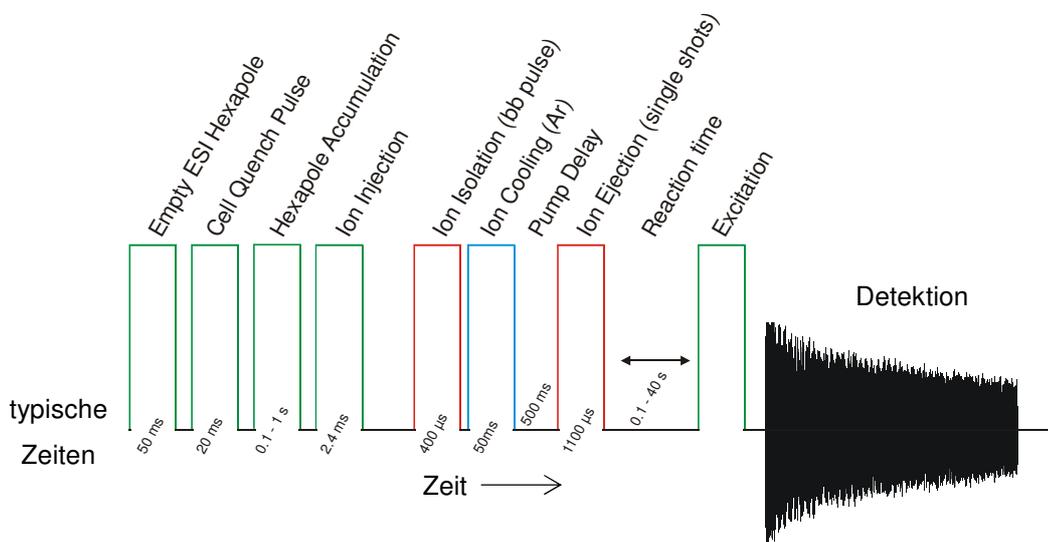


Abbildung 4.44: Eine typische Untersuchungssequenz im ESI-FT-ICR-MS.

Im Anschluss an die Experimente wurden die Geschwindigkeitskonstanten für die Austauschprozesse bestimmt und miteinander verglichen. Dabei musste auch der Einfluss der Protonenaffinität des jeweiligen Gases berücksichtigt werden. Dazu wurde der H/D-Austausch von *sec*-Butylamin, welches die höchste Protonenaffinität hat, ebenfalls kinetisch betrachtet.

Um die erhaltenen Ergebnisse zu unterstützen, wurden ferner quantenchemische Berechnungen in der Abteilung Theoretische Chemie der Universität Bielefeld durch Dr. Alexander Rozhenko im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Schoeller durchgeführt. Die Berechnungen wurden auf DFT-Niveau für alle betrachteten Ausgangssysteme und deren Komplexe durchgeführt.

4.3.2 Synthese der Referenzsysteme

Als Referenzen für die geöffnete bzw. geschlossene Verbindung **24** dienen die Systeme **57** und **58** (Abbildung 4.45), die beide keine Anthraceneinheiten tragen.

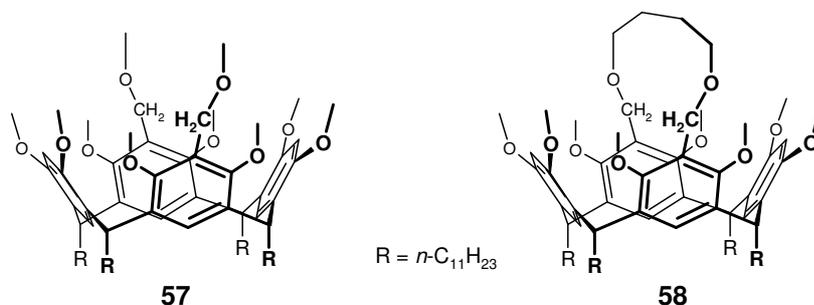


Abbildung 4.45: Referenzsysteme **57** und **58** für MS-Experimente.

Während die Synthese von **57** sich vergleichsweise simpel gestaltete, stellte sich die Synthese von **58** als nicht trivial heraus. Zur Synthese von **57** musste Verbindung **8** in Methanol unter Rückfluss erhitzt werden (Abbildung 4.46).

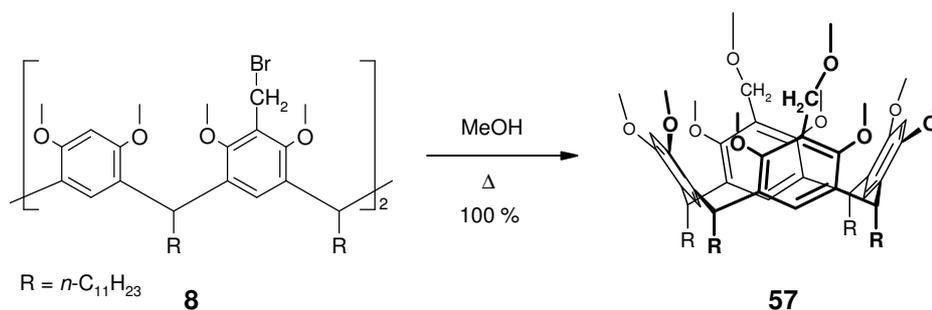


Abbildung 4.46: Synthese von **57**.

Die Ausbeute bei dieser Reaktion ist quantitativ und erfordert nur das Entfernen des Lösungsmittels Methanol und ggf. eine Umkristallisation aus Aceton. Der entstandene Bromwasserstoff verflüchtigt sich im Allgemeinen aber schon beim Abdestillieren des Lösungsmittels. Die Charakterisierung von **57** erfolgte über NMR- und MS-Analytik.

Zur Synthese von **58** wurde zunächst die Umsetzung von **8** mit 1,4-Butandiol erprobt. Dabei erwies sich die Dosierung des Butandiols bei kleinen

Testansätzen als schwierig. Bei Überdosierung entstand hauptsächlich das zweifach mit Butandiol umgesetzte Produkt, bei Unterdosierung zeigte sich kaum einfacher Umsatz. Mit einer Verdünnungsreihe konnte ein äquimolarer Ansatz gestartet werden, der jedoch neben dem erwarteten intramolekularen Produkt bei einer Reaktionskontrolle per MALDI-ToF verschiedene Nebenprodukte zeigte, deren Abtrennung nicht möglich war. Die Nebenprodukte (laut MS-Analytik, MALDI-ToF) waren hier neben dem zweifach umgesetzten Resorcaren und dem Edukt auch ein intermolekular verknüpftes Produkt aus einer Butandiol- und zwei Resorcaren-Einheiten. Zur erfolgreichen Synthese von **58** wurde daher der Umweg über eine Metathese-Reaktion gewählt, der im Syntheschema in Abbildung 4.47 dargestellt ist.

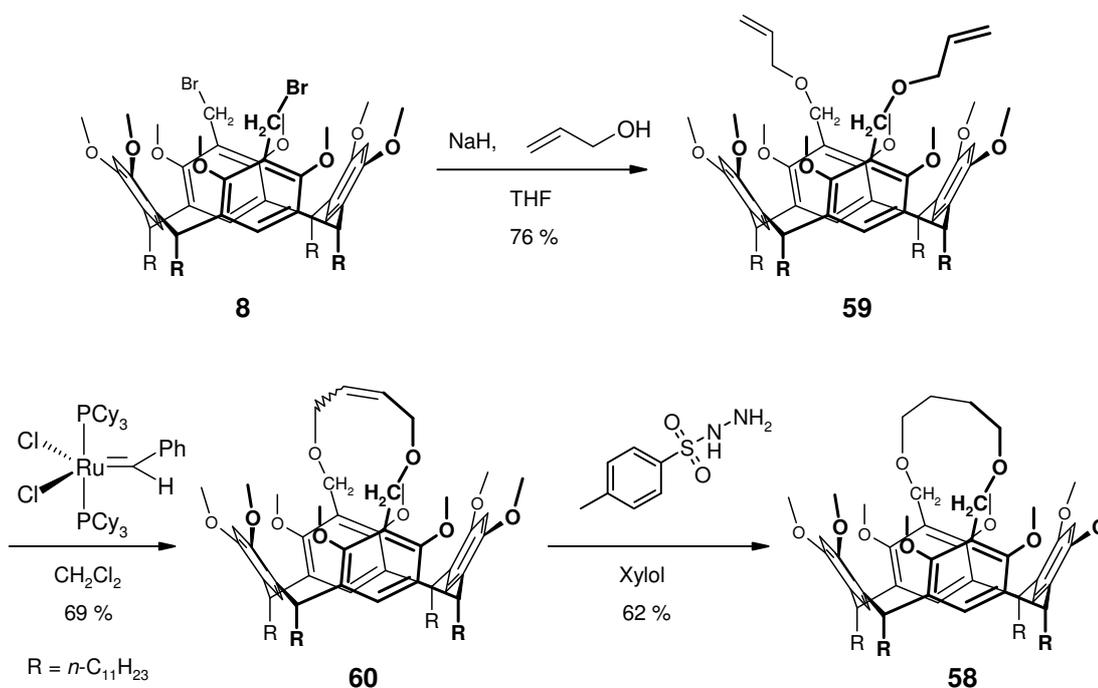


Abbildung 4.47: Syntheschema zur Darstellung von **58**.

Für eine Metathese-Reaktion werden Alkene benötigt. Der Einsatz von Allylalkohol zur Bildung von **59** lag daher nahe. Das Produkt wurde durch wässrige Aufarbeitung nach Reaktionserfolg (die Reaktionskontrolle erfolgte wieder über MALDI-ToF) und Umkristallisation aus Aceton zu 76% gewonnen. Die Charakterisierung fand wieder über NMR- und MS-Analytik statt.

Im Anschluss erfolgte die Metathese-Reaktion, bei der neben der *cis*- und *trans*-Verbindung von **60** auch Ethen frei wird, welches aufgrund seines gasförmigen Zustands für eine mögliche Rückreaktion nicht zur Verfügung steht. Der Metathese-Katalysator wurde kommerziell erworben und ist für kurze Zeit an Luft stabil, was die Handhabung recht einfach gestaltete. Die Ausbeute von 69% bezieht sich auf die Gesamtausbeute an *cis*- und *trans*-Verbindung. Eine Trennung der Isomere über eine Säulenchromatographie und anschließende HPLC ist möglich und wurde zur Charakterisierung der beiden Isomere auch durchgeführt. Allerdings konnte aus Symmetriegründen nicht darauf geschlossen werden, welches der beiden isolierten Isomere die *cis*- und welches die *trans*-Verbindung ist (in den aufgenommenen NMR-Spektren zeigt sich für das ^1H -Signal des Alken-Wasserstoffs immer nur ein Signal, welches lediglich mit der benachbarten CH_2 -Gruppe koppelt, siehe 6.4.3.3). Für den weiteren Reaktionsverlauf ist eine Trennung der Isomere jedoch nicht notwendig.

Der nächste und letzte Reaktionsschritt zu Verbindung **58** ist eine Hydrierung mit *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in siedendem Xylol. Das Hydrazid liefert dabei den Wasserstoff unter Freisetzung von Stickstoff. Diese Methode der Hydrierung wurde deshalb ausgewählt, weil sie ohne großen Aufwand durchführbar ist und die Ausgangsverbindungen leicht zu handhaben sind. Zur Isolierung von **58** musste allerdings eine weitere Säulenchromatographie durchgeführt werden. NMR- und MS-Analytik charakterisierten auch hier die Zielverbindung.

4.3.3 Austausch-Kinetiken im FT-ICR Massenspektrometer

Die MS-Experimente zur Bestimmung der Austauschkinetiken der Verbindungen wurden in Kooperation mit der MS-Abteilung der Universität Bielefeld durchgeführt. Die Experimente wurden von Frau Francesca Novara und Herrn Dr. Matthias Letzel durchgeführt. Letzterer bestimmte auch die Geschwindigkeitskonstanten zum Gast-Austausch im Massenspektrometer. Abbildung 4.48 zeigt beispielhaft den Messverlauf in einem

Austauschexperiment. Zu Beginn liegt in diesem Beispiel ein Komplex mit einem Verhältnis von Masse zu Ladung von 1379 vor. Durch Austausch des Gastes mit dem in die Ionenfalle eingeführten Gas entsteht ein neuer Komplex mit $m/z = 1337$, dessen Häufigkeit im Verlauf des Experiments zunimmt.

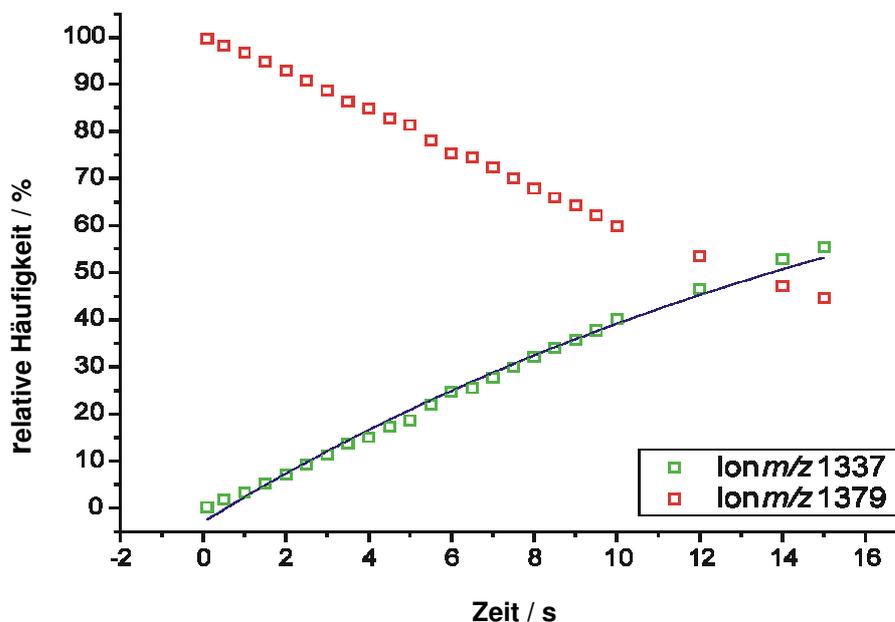


Abbildung 4.48: Verlauf einer Austauschkinetik am Beispiel von Referenzsystem **57** (rot: Komplex mit *sec*-Butylamin; grün: ausgetauscht mit Methylamin).

An die erhaltenen Messwerte des neuen Komplexes wird eine Kurve angeglichen, wobei ein bimolekularer Verlauf der Austauschreaktion vorausgesetzt wurde. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die so erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten. Die Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich aus dem Angleichen der Kurve und der Streuung in den Experimenten, die in jedem Fall mehrmals durchgeführt wurden.

Bei einem ersten Blick auf Tabelle 4.2 fällt auf, dass die Unterschiede im offenen und geschlossenen System **24** nicht sehr groß sind, obwohl dies durchaus zu erwarten war. Die Unterschiede sind aber vorhanden und reproduzierbar und belegen ein unterschiedliches Komplexierungsverhalten der offenen und der geschlossenen Verbindung.

Komplex	Methylamin	Ethylamin	<i>sec</i> -Butylamin
NH ₄ ⁺ @ 24 offen	-	1.40 ± 0.13	1.97 ± 0.12
NH ₄ ⁺ @ 24 zu	-	1.21 ± 0.12	1.73 ± 0.07
NH ₄ ⁺ @ 57	-	2.80 ± 0.30	7.13 ± 0.18
NH ₄ ⁺ @ 58	-	2.34 ± 0.06	3.48 ± 0.19
<i>sec</i> -BuNH ₃ ⁺ @ 24 offen	0.142 ± 0.006	0.168 ± 0.006	-
<i>sec</i> -BuNH ₃ ⁺ @ 24 zu	0.155 ± 0.008	0.205 ± 0.016	-
<i>sec</i> -BuNH ₃ ⁺ @ 57	0.267 ± 0.005	0.46 ± 0.02	-
<i>sec</i> -BuNH ₃ ⁺ @ 58	0.126 ± 0.004	0.16 ± 0.01	-

Tabelle 4.2: Geschwindigkeitskonstanten beim Gast-Austausch im FT-ICR MS. Die Konstanten sind in 10⁻¹⁰cm³ pro Sekunde und Molekül angegeben.

Wird ein kleiner Gast wie Ammoniak als Komplexpartner angeboten, so ist der Austausch mit anderen größeren Gästen im offenen System schneller als im geschlossenen. Erklären lässt sich dieses Resultat damit, dass das Ammonium-Ion im geschlossenen System **24** besser gebunden wird. Der gleiche Trend zeigt sich auch bei den Referenzsystemen. Während das offene System **57** schnell Ammonium gegen einen größeren Gast austauscht, zeigt das System **58** eine kleinere Geschwindigkeitskonstante im Austausch mit Ethylamin und *sec*-Butylamin.

Wird ein Komplex mit einem großen Gast (*sec*-Butylamin) in der ICR-Zelle isoliert und im Reaktanden-Gas ein kleinerer Gast angeboten, so ist der Trend in Verbindung **24** genau umgekehrt. Das offene System bindet den großen Gast stärker als das geschlossene. Eine Erklärung ist in diesem Fall, dass das offene System genug Flexibilität bietet, sich um das *sec*-Butylammonium-Ion legen zu können, während das geschlossene System eher in einer Art Henkel fixiert ist und der Gast am äußeren Rand des Systems anliegt, da er nicht in den Kelch passt (vgl. dazu auch die Abbildungen in 4.3.4). Bei den Referenzsystemen zeigt sich der umgekehrte Fall. Das offene System **57** tauscht den Gast schneller aus als das geschlossene System **58**. Die Ursache dafür kann nur am

Fehlen der Anthraceneinheiten in den Referenzverbindungen liegen. Betrachtet man die geschlossene Verbindung **24** und das geschlossene Referenzsystem **58**, so decken die dimerisierten Anthraceneinheiten bei **24** den Kelch größtenteils Teil ab, während die überbrückende Alkylkette von **58** noch recht flexibel ist. Das kann dazu führen, dass der *sec*-Butylammoniumgast im Fall von **58** besser gebunden wird. Im geöffneten System **24** wirken sich die Anthraceneinheiten offensichtlich bindend auf den Gast aus, während die Methoxymethylgruppen bei **57** keinen bindenden Einfluss auf den Gast ausüben.

Einen weiteren Hinweis auf die bindende Rolle des Anthracensystems durch mögliche π -Wechselwirkungen mit dem protonierten Gast findet sich im Vergleich der absoluten Größen der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Mit Ausnahme von **58**, welches durch seinen flexiblen „Henkel“ vermutlich *sec*-Butylammoniumgäste besonders gut binden kann, sind alle Geschwindigkeitskonstanten der Referenzsysteme größer und der Austausch somit schneller als in den Systemen mit (dimerisierten) Anthraceneinheiten.

In Abschnitt 4.3.1 wurde bereits erwähnt, dass auch die Protonenaffinitäten der Reaktandgase einen Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten haben. Tabelle 4.3 zeigt die Protonenaffinitäten der eingesetzten Verbindungen.^[95]

Gast	PA(Gast) in kJ/mol
NH ₃	854
MeNH ₂	899
EtNH ₂	912
<i>sec</i> -BuNH ₂	925

Tabelle 4.3: Protonenaffinitäten der eingesetzten Gastverbindungen (± 4 kJ/mol).

Für die Austauschexperimente bedeutet eine höhere Protonenaffinität des Reaktandgases auch einen schnelleren Austausch mit dem Gast niedrigerer Protonenaffinität. Um den Effekt der Protonenaffinität zu untersuchen und für

die durchgeführten Austausch-Experimente auszuschließen bzw. zu vernachlässigen, wurde ein Resorcaren-Komplex mit *sec*-Butylamin in der ICR-Zelle isoliert und mit deuteriertem *sec*-Butylamin (*sec*-BuND₂) zur Reaktion gebracht. Die Protonenaffinität ist in diesem Fall für beide Gäste gleich anzusehen. Abbildung 4.49 zeigt die möglichen Reaktionswege für den Ausgangskomplex. Dabei sind Austauschreaktionen vom Typ H/H und D/D im Massenspektrometer nicht zu verfolgen (da keine Massenänderung vorliegt), die vier in Abbildung 4.49 aufgeführten Wirt/Gast-Komplexe allerdings schon, so dass hier die Geschwindigkeitskonstanten k_1 bis k_5 ermittelt werden konnten. Das deuterierte *sec*-Butylamin wurde nach einer Methode von INBAR, LINSCHITZ und COHEN hergestellt, wobei als Deuterierungsmittel D₂O verwendet wird.^[96]

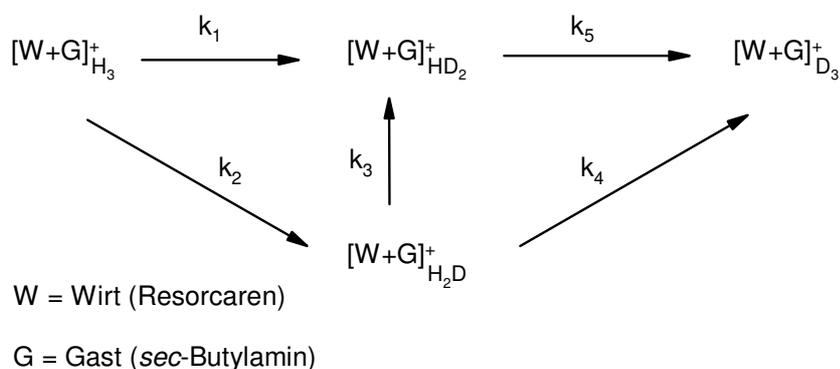


Abbildung 4.49: Im MS detektierbare Komplexe beim H/D-Austausch vom *sec*-Butylamin.

Abbildung 4.50 zeigt den Verlauf einer Austauschreaktion von *sec*-Butylammoniumkomplexen mit seiner deuterierten Spezies. Die angeglichenen Kurven ergeben dabei, dass alle Geschwindigkeitskonstanten in der gleichen Größenordnung liegen ($k_1 = 0.08$; $k_2 = 0.10$; $k_3 = 0.10$; $k_4 = 0.05$ und $k_5 = 0.06$, jeweils in 10^{-10} cm³ pro Sekunde und Molekül), unabhängig davon, ob nur ein H/D-Austausch (z.B. bei k_2 der Fall) oder ein Gast-Austausch (z.B. bei k_1 der Fall) stattfindet. Für einen exothermen Gastaustausch spielt der H/D-Austausch folglich eine untergeordnete Rolle (k_1 dominiert), während er für einen endothermen Gastaustausch die Hauptreaktion darstellt (k_2 dominiert). Die durchgeführten Versuchsreihen wurden durch die Protonenaffinität nur gering beeinflusst.

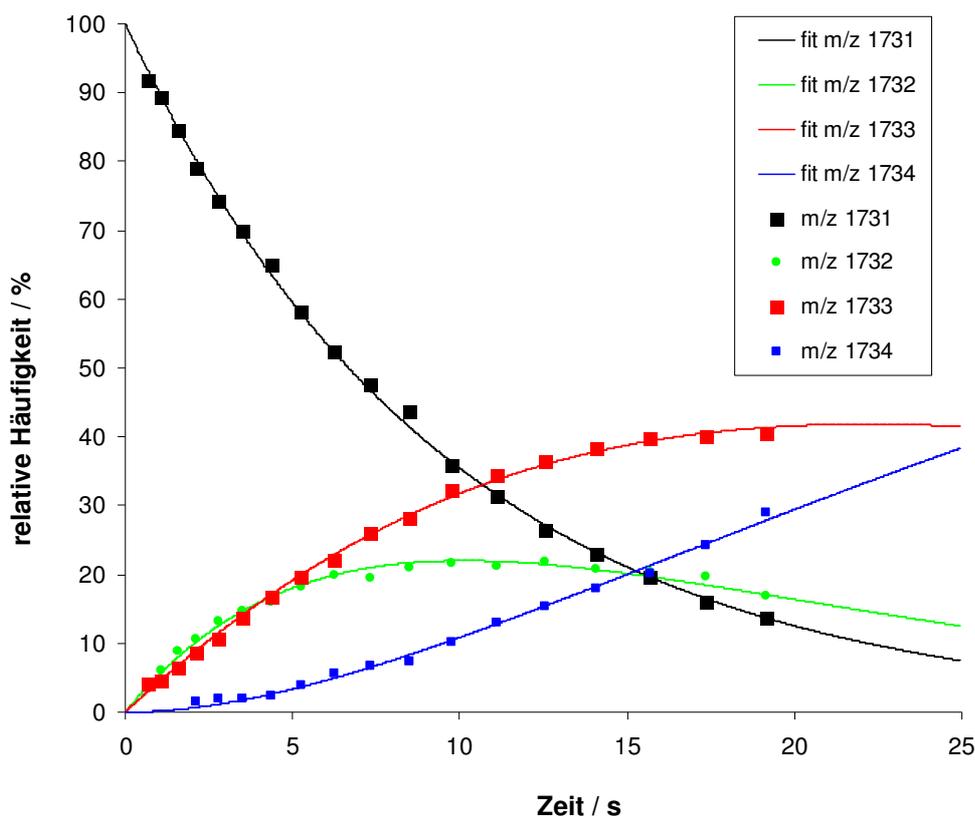


Abbildung 4.50: H/D-Austausch beim Wirt-Gast-Komplex von *sec*-Butylamin und **24**.

Es lässt sich z.B. in Tabelle 4.2 erkennen, dass der Austausch von *sec*-Butylamin durch einen Gast generell langsamer verläuft als im Fall der vorgelegten Ammoniumkomplexe oder dass mit größerer Protonenaffinität des Gastes auch die Geschwindigkeitskonstante ansteigt, was durchaus mit den unterschiedlichen Protonenaffinitäten begründet werden kann.

4.3.4 Berechnete Wirt-Gast-Komplexe

Da die durchgeführten Experimente im vorherigen Kapitel allesamt in der Gasphase stattfanden, ist ein direkter Vergleich mit den Ergebnissen quantenchemischer Rechnungen möglich. Die gerechneten Strukturen wurden etwas vereinfacht, indem die langen Alkylketten gegen kurze Methylreste ausgetauscht wurden. Am Kelch selber, im Speziellen am *upper rim*, wurden

keine Änderungen der Struktur vorgenommen. Zur Berechnung wurde das Programmpaket „Turbomole“ benutzt.^[97] Dabei wurden keine Symmetrie-beschränkungen vorausgesetzt und eine große Anzahl von Konformeren zur Geometrieoptimierung berücksichtigt, um die jeweiligen Energieminima zu finden. Diverse Ausgangsstrukturen, die sich durch die Konformation von Wirt und Gast und durch die Position des Gastes im Komplex unterschieden, wurden optimiert und die berechneten Energien verglichen. Die Komplexe mit größeren Gästen wurden durch Modifizierung der Komplexe mit kleineren Gästen berechnet. Diese „Trial and Error“-Methode kann dabei nicht die Existenz anderer weiterer Konformere ausschließen, die eventuell kleinere Energien (und somit günstigere Strukturen) aufweisen. In einigen Fällen nahmen die Strukturen durch die Optimierung fast symmetrische Formen an, was auf sehr „flache“ Energieminima bei diesen Strukturen schließen lässt.

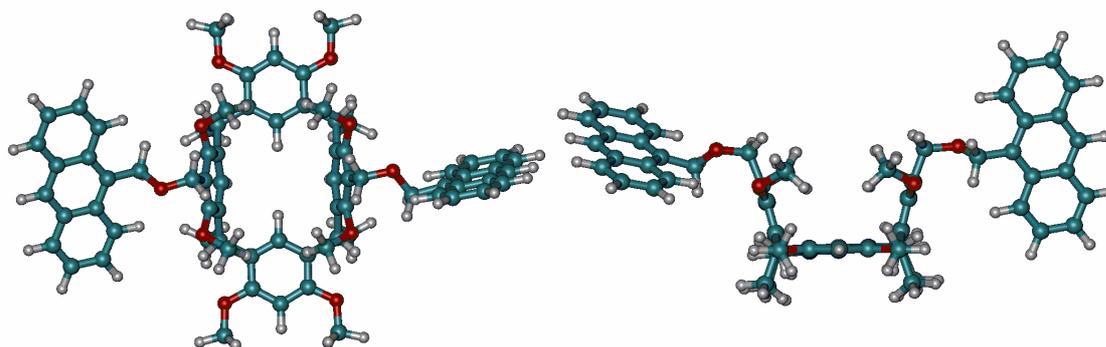
**24a**

Abbildung 4.51: Ein berechnetes Konformer der Verbindung **24**.

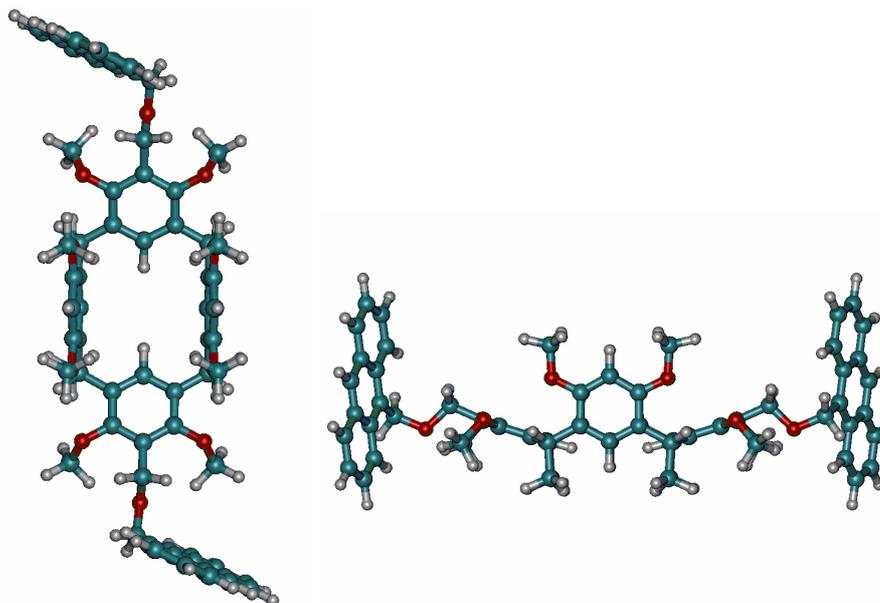
**24b**

Abbildung 4.52: Zweites energetisch günstigeres Konformer der offenen Verbindung **24**.

Für die geöffnete Form der Verbindung **24** wurden die Strukturen aus Abbildung 4.51 und Abbildung 4.52 quantenchemisch errechnet. In den Abbildungen sind zwei Konformere zu sehen, die einmal in der Obenaufsicht auf den Kelch und einmal in der Seitenansicht präsentiert sind. Die erste Konformation (**24a**, Abbildung 4.51) ist eine *Boot*-Konformation mit den Anthraceneinheiten an den aufrecht stehenden Benzolringen des Systems, während das zweite Konformer (**24b**, Abbildung 4.52) die Anthraceneinheiten an den waagrecht orientierten Benzolringen trägt. Das zweite Konformer ist dabei den Rechnungen nach um 3.1 kcal/mol energieärmer.

Zur geschlossenen Form von **24** wurden ebenfalls verschiedene Konformere erhalten. Das energiegünstigste Konformer **24c** ist in Abbildung 4.53 dargestellt. Die anderen berechneten Konformere lagen energetisch mindestens 34.3 kcal/mol über **24c**.

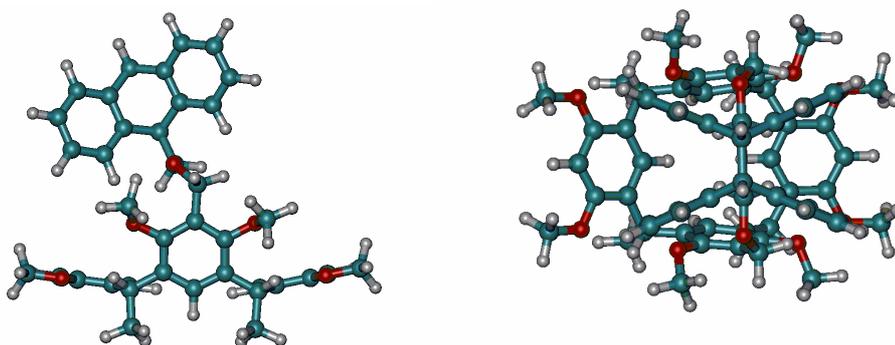
**24c**

Abbildung 4.53: Berechnete geschlossene Form von **24**.

Die berechneten geschlossenen Verbindungen und Komplexe von **24** liegen im Übrigen energetisch stets höher als die offenen Formen, was sich durch die Festigung des Systems in einer *Boat*-Konformation erklären lässt.

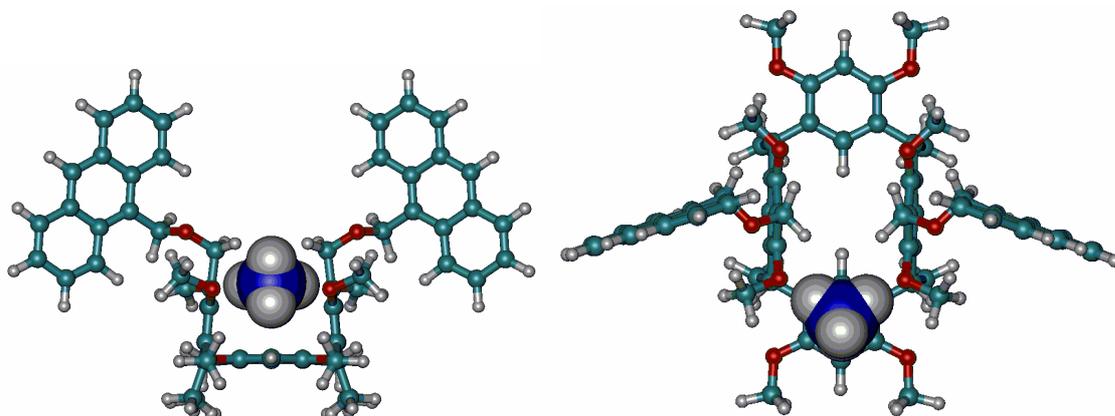
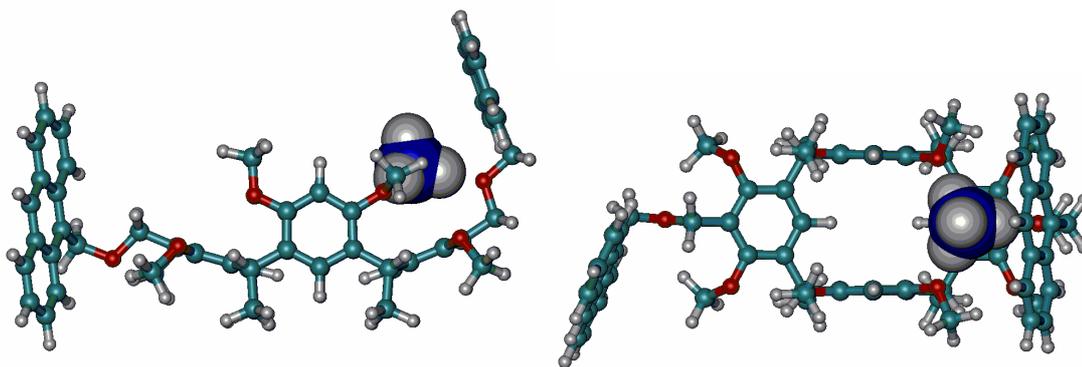
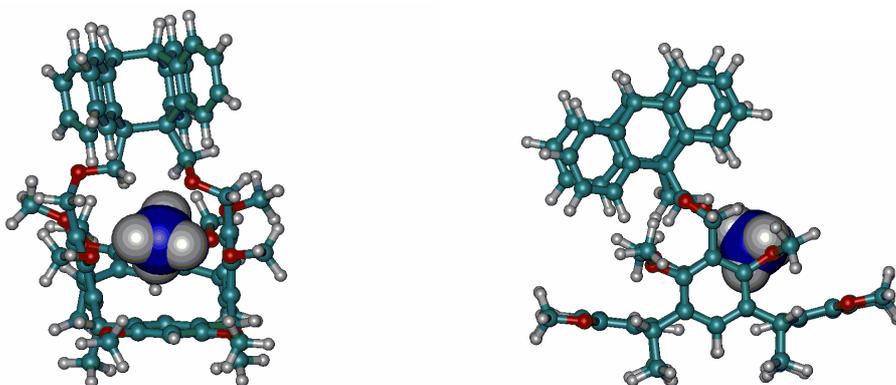
 $\text{NH}_4^+@24\mathbf{a}$

Abbildung 4.54: Konformer **24a** mit Ammoniumgast.

In Abbildung 4.54 wird ein Ammoniumgast von Konformer **24a** komplexiert. Dabei haben beide Anthraceneinheiten Anteil an der Komplexierung des Gastes, was diese Kombination gegenüber der in Abbildung 4.55 dargestellten Struktur des anderen offenen Konformers **24b** mit Ammoniumgast energetisch günstiger macht.

 $\text{NH}_4^+@24\text{b}$ Abbildung 4.55: Konformer **24b** mit Ammoniumgast.

Bei der geschlossenen Form von Verbindung **24** zeigte sich der in Abbildung 4.56 dargestellte Komplex als quantenchemisch am günstigsten. Dabei ist auffällig, dass der Gast nicht direkt im Zentrum des Resorcinarene-Kelchs eingeschlossen ist. Ein Austausch mit einem anderen Gast dürfte folglich nicht viel langsamer als mit der geöffneten Form erfolgen, wie die Experimente im letzten Kapitel bestätigt haben (vgl. Tabelle 4.2).

 $\text{NH}_4^+@24\text{c}$ Abbildung 4.56: Geschlossenes Konformer **24c** mit Ammoniumgast.

Für die größeren Gäste, das Ethylammonium- und das *sec*-Butylammonium-Ion, ergibt sich immer eine bevorzugte Struktur, bei der die Alkylreste der Gäste in das Innere der Kavität zeigen, während der Ammonium-Teil in Richtung

Anthracen orientiert ist. Abbildung 4.57 zeigt dies am Beispiel von **24b** mit einem *sec*-Butylammonium-Ion.

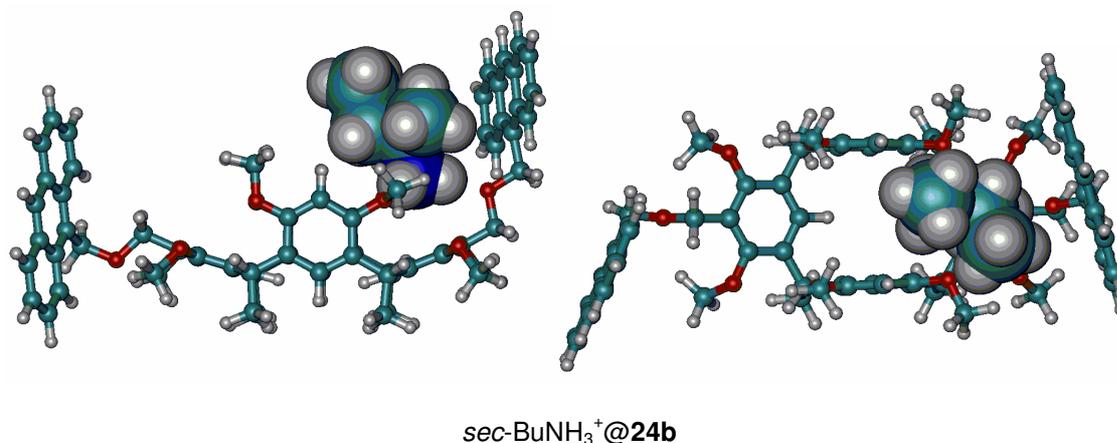


Abbildung 4.57: Berechnete Struktur von **24b** mit einem *sec*-Butylammonium-Ion.

Im geschlossenen Fall verhält sich der Komplex mit dem Ethylammonium-Ion ähnlich wie der mit dem Ammonium-Ion (vgl. Abbildung 4.56 und Abbildung 4.58). Der Ammonium-Kopf ist zu den Sauerstoffatomen der dimerisierten Anthracenreste und denen von zwei Methoxygruppen des Resorcaren-Boots hin orientiert, beim Ethylammonium-Ion zeigt der Alkylrest aus dem Kelch raus.

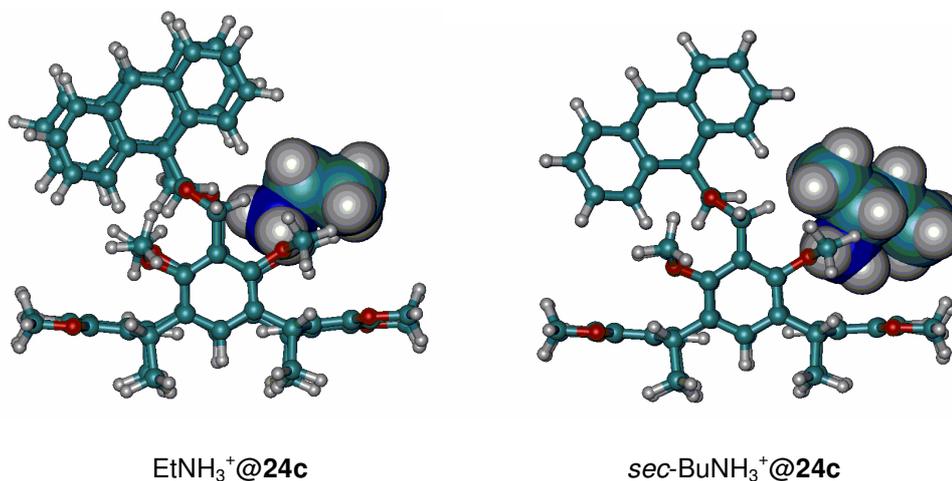


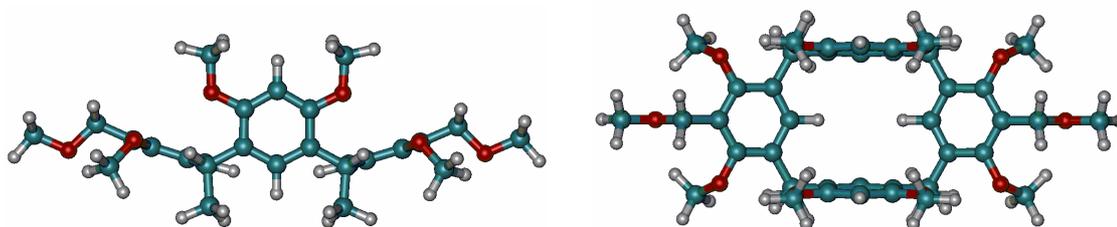
Abbildung 4.58: Komplexe von **24c** mit den größeren Gästen.

Der sperrige *sec*-Butylammonium-Gast ist nicht so weit in den Kelch orientiert und beschränkt sich auf die beiden Methoxygruppen zur Koordination.

Im Vergleich sind die Komplexe mit den größeren Gästen für Verbindung **24b** den Rechnungen nach energetisch günstiger. Der günstigste Komplex ist der von **24b** mit dem *sec*-Butylammonium-Ion (Abbildung 4.57).

Es ergeben sich für **24** quantenchemisch zwei Trends. Für die geöffnete Form werden die Komplexe mit größer werdendem Gast (Ammonium → Ethylammonium → *sec*-Butylammonium) stabiler, folglich erfolgt der Gast-Austausch schneller, wenn der Ammoniumkomplex vorliegt und langsamer, wenn der *sec*-Butylammoniumkomplex vorgelegt wird. Dieser Trend stimmt mit dem Experiment überein (vgl. Tabelle 4.2). Der zweite Trend ergibt sich aus den Komplexen mit der geschlossenen Verbindung **24c**, wo der Gast mit zunehmender Größe weiter aus dem Kelch herausragt und daher schneller ausgetauscht werden kann. Damit erfolgt der Austausch bei vorgelegtem *sec*-Butylammoniumgast schneller als bei vorgelegtem Ammoniumgast. Dieser Trend ist folglich dem ersten gegenüber gegenläufig und wurde in den MS-Experimenten ebenfalls observiert (vgl. Tabelle 4.2).

Um die Ergebnisse der Referenzsysteme ebenfalls zu unterstützen, wurden diese zunächst auch quantenchemisch (ohne Gast) strukturoptimiert.



57a

Abbildung 4.59: Ein berechnetes Konformer von Referenzsystem **57**.

Bei dem offenen Referenzsystem mit den zwei Methoxymethylgruppen an gegenüberliegenden Ringen des Resorcarens (**57**) stellte sich eine *Boot*-Konformation mit den Methoxymethylgruppen in liegender Position als die energetisch günstigste heraus (vgl. Abbildung 4.59). Für das geschlossene Referenzsystem war die in Abbildung 4.60 gezeigte Struktur rechnerisch am günstigsten (feste *Boot*-Konformation).

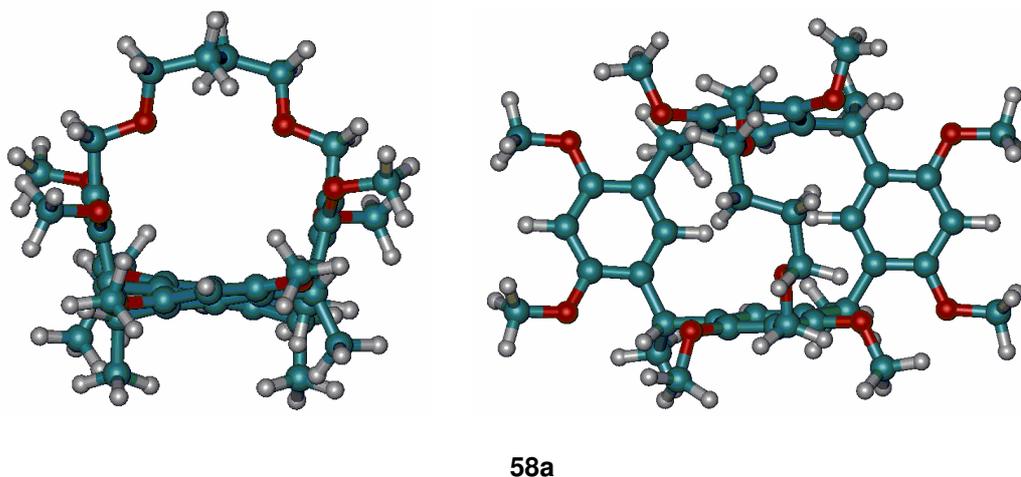


Abbildung 4.60: Berechnetes Konformer der Referenzverbindung **58**.

Für die Komplexe mit den verschiedenen Ammoniumionen stellte sich heraus, dass die in Abbildung 4.61 gezeigten Komplexe stets bevorzugt werden. Dabei stehen die Benzolringe mit den Methoxymethylgruppen entgegen der Struktur **57a** axial im Kelch.

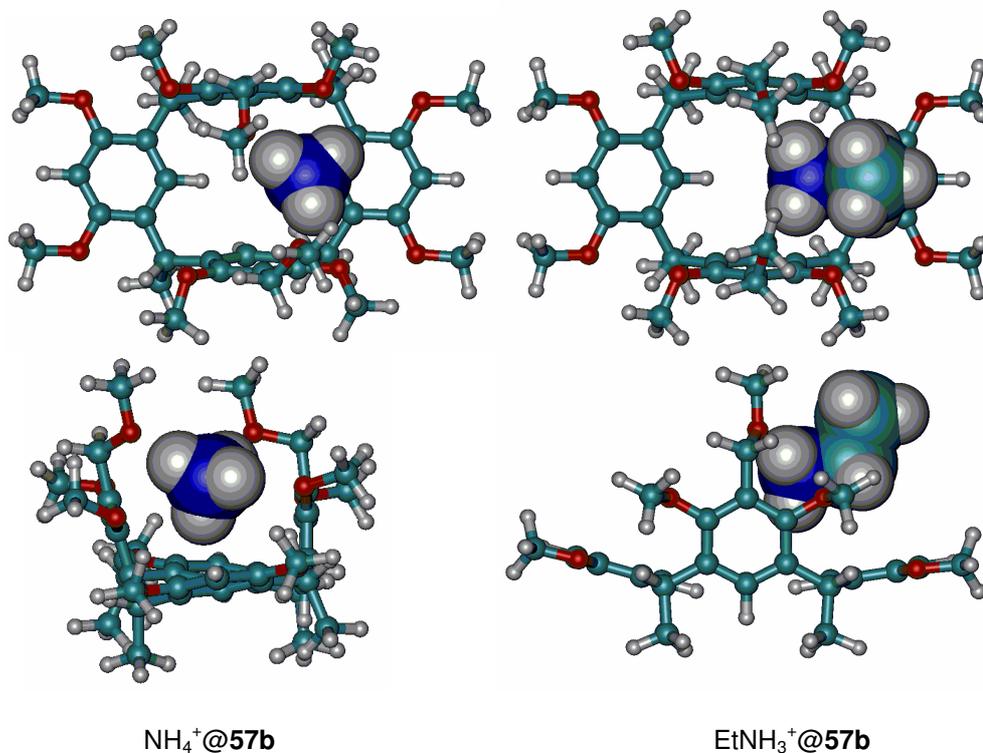


Abbildung 4.61: Ammonium- und Ethylammonium-Komplexe von **57**.

Der Komplex mit dem *sec*-Butylammoniumgast ist dem mit Ethylammonium ähnlich, wobei die Struktur etwas verzerrt ist. Der Unterschied des offenen Referenzsystems **57** zur geöffneten Verbindung **24** ist folglich, dass im Komplex die Methoxymethylgruppen in axialer Stellung bevorzugt sind (damit die Sauerstoffatome dichter am Ammoniumkopf des Gastes anliegen können), während bei **24** die Benzolringe mit den Anthracenresten stets in äquatorialer Position stehen (auch wenn ein Anthracenrest zur Bindung des Gastes aufgerichtet ist, vgl. z.B. Abbildung 4.57). Für den Wirt-Gast-Austausch macht das lediglich einen kleinen Unterschied, der sich darin äußert, dass **57** die Gäste schneller austauscht, weil bei **24** stets ein Anthracenrest zusätzlich mit dem Gast wechselwirkt.

Das geschlossene Referenzsystem **58** koordiniert die Gäste ähnlich wie **57**, die Sauerstoffatome der verbrückenden Kette koordinieren mit dem Ammoniumkopf des jeweiligen Gastes (vgl. Abbildung 4.62).

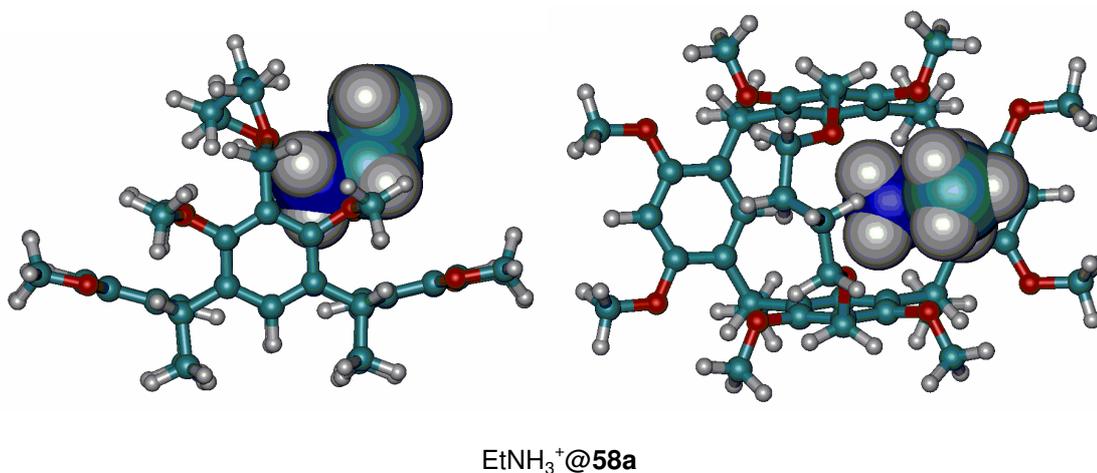


Abbildung 4.62: Berechnete Struktur von **58a** mit Ethylammoniumgast.

Die quantenchemischen Rechnungen zeigen ferner, dass die Kette flexibel genug ist, sich dem jeweiligen Gastsystem anzupassen und so für eine stärkere Koordination zu sorgen. Die Stabilität der Wirt-Gast-Komplexe von **58a** steigt von Ammonium über Ethylammonium zu *sec*-Butylammonium hin an. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den unerwarteten Ergebnissen der MS-

Experimente, wonach der vorgelegte *sec*-Butylammonium-Komplex von **58** am langsamsten im Vergleich zu den anderen Systemen austauscht.

Die quantenchemischen Rechnungen unterstützen somit die gemessenen Ergebnisse und geben gute Erklärungsansätze für einige nicht erwartete Verhaltensweisen der jeweiligen Systeme.

4.4 Aufbau einer dimeren photoschaltbaren Kapsel

4.4.1 Synthese der difunktionalisierten Anthracenverbindungen

Um die in der Zielsetzung vorgestellten dimeren Resorcaren-Kapseln herzustellen, werden zweifach funktionalisierte Anthraceneinheiten (9- und 10-Position) benötigt. Für die in Abbildung 3.4 gezeigte Kapsel wird ein zweifacher Anthracenalkohol gebraucht, namentlich das Anthracen-9,10-diethanol (**61**), wenn bei der Synthese von Resorcaren **8** ausgegangen werden soll. Ein weiterer möglicher Kandidat ist das Anthracen-9,10-dimethanol (**62**), wobei die fertige Kapsel dann eine Anbindung der Anthracene hat, die der von Verbindung **24** entspricht, mit der bisher die meisten Experimente durchgeführt wurden. Beide Systeme (Abbildung 4.63) können nach dem bereits in Kapitel 4.1.3 vorgestellten Syntheseweg an das zweifach benzylobromierte Resorcaren **8** angebunden werden.

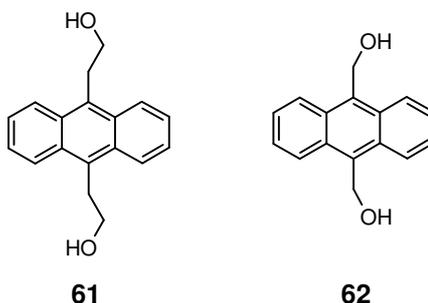
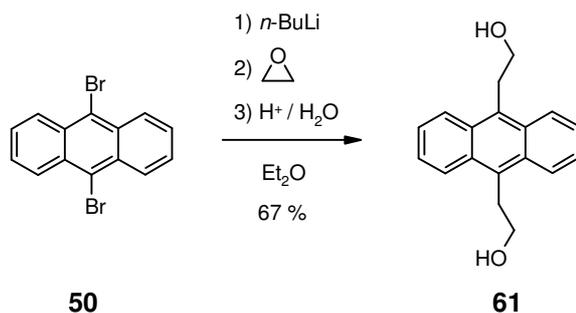


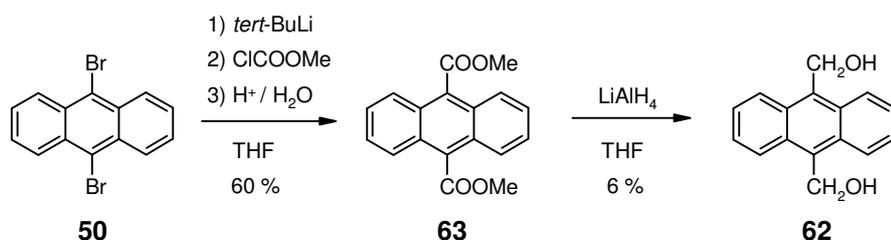
Abbildung 4.63: Anthraceneinheiten zur Bildung der dimeren Kapsel.

Für die Synthese von **61** wird von 9,10-Dibromanthracen (**50**) ausgegangen, welches kommerziell erhältlich ist. Diese Verbindung kann zweifach lithiiert und mit Ethylenoxid und Wasser zu **61** umgesetzt werden (vgl. Abbildung 4.64).^[98] Ein Vorteil bei dieser Reaktion ist, dass die Aufarbeitung keine Säulenchromatographie erfordert, da das Produkt mit einer Ausbeute von 67% durch Umkristallisation aus Benzol erhalten werden kann. Ein Nachteil ist der (erneute) Einsatz des giftigen, hochentzündlichen und krebserzeugenden Gases Ethylenoxid, welches für die Reaktion einkondensiert werden muss. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte über NMR- und GC/MS-Analytik.

Abbildung 4.64: Synthese von **61**.

Zur Darstellung von **62** wurden zwei verschiedene Synthesewege beschrieben, wobei sich nur einer als zufriedenstellend erwies.

Im ersten Versuch wurde von 9,10-Dibromanthracen ausgegangen, um der Synthesesequenz aus Abbildung 4.65 zu folgen.

Abbildung 4.65: Geplanter Syntheseweg für **62**.

Dazu wurde **50** erneut zweifach lithiiert und diesmal mit Chlorameisensäuremethylester gequenchet. Dabei entstand neben dem gewünschten Produkt **63** auch der einfache Ester, sowohl mit Brom als auch mit einem Wasserstoff in 10-Position, so dass für die Aufarbeitung eine Säulenchromatographie an Kieselgel notwendig war. Die Ausbeute betrug bei dieser Reaktion 60%. Die Charakterisierung der Verbindung erfolgte über NMR- und GC/MS-Analytik. Die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum zweifachen Alkohol **62** verlief problematisch, vor allem deshalb, weil eine Reaktionskontrolle per GC bei dieser Verbindung nicht möglich war. **62** ist aufgrund der doppelten benzylicischen Alkoholfunktion unter GC-Bedingungen nicht stabil. Vermutlich kommt es auch bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zu Zersetzungsreaktionen, da die Ausbeute auf diesem Weg nur 6% betrug und ohne Säulenchromatographie eine Isolierung des Produktes nicht möglich war.

Als alternativer Reaktionsweg wurde daher die Synthesesequenz aus Abbildung 4.66 bestritten.

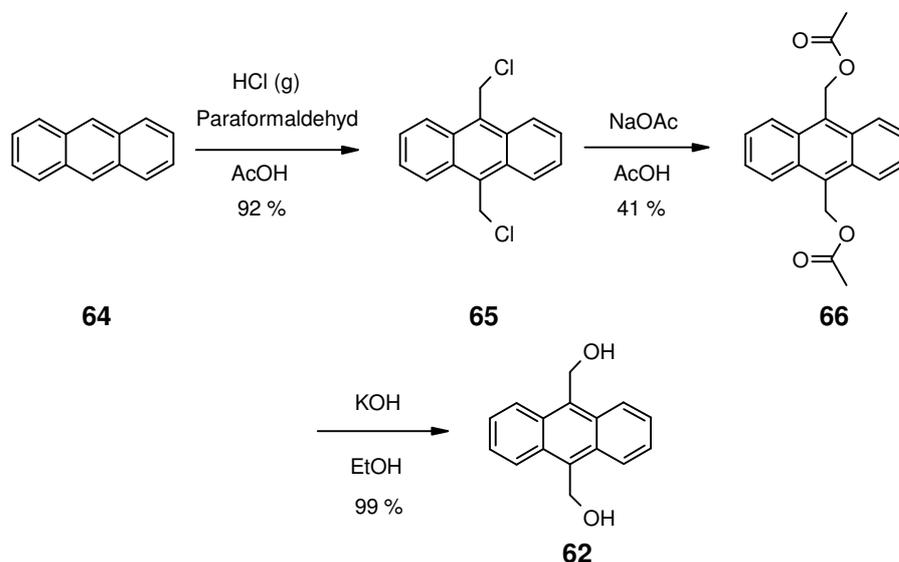


Abbildung 4.66: Alternativer Syntheseweg zur Verbindung **62**.

Im ersten Reaktionsschritt wird ausgehend von Anthracen (**64**) eine Chlormethylierung durchgeführt, die mit 92%iger Ausbeute zum 9,10-bis-Chlormethylantracen (**65**) führt.^[99] Die Aufarbeitung besteht dabei nur im Umkristallisieren aus Benzol. Danach ist das Produkt durch NMR-Analytik sauber charakterisierbar. Im nächsten Schritt werden die Chlorsubstituenten gegen Acetylsubstituenten ausgetauscht,^[100] um Verbindung **66** mit 41%iger Ausbeute zu erhalten. Auch hier ist bei der Aufarbeitung keine Säulenchromatographie notwendig, da das Produkt durch Umkristallisation aus Ethanol in Reinform erhältlich ist. Der letzte Schritt der Sequenz ist die Verseifung zu **62**, die mit 99%iger Ausbeute nahezu quantitativ verläuft, wobei das Produkt beim Erkalten der Reaktionslösung bereits sauber ausfällt und bei Bedarf noch einmal aus Ethanol umkristallisiert werden kann.

Insgesamt ist der zweite Weg zu **62** somit weniger aufwendig, da keine Säulenchromatographie erforderlich ist und die Gesamtausbeute wesentlich größer ausfällt als beim zuerst probierten Syntheseweg.

4.4.2 Synthese dimerer Kapseln

Zur Synthese der Kapseln wurde der in Abbildung 4.67 dargestellte Weg gewählt, bei dem zunächst Verbindung **8** mit zwei Anthraceneinheiten zum zweifachen Alkohol **67** umgesetzt wird.

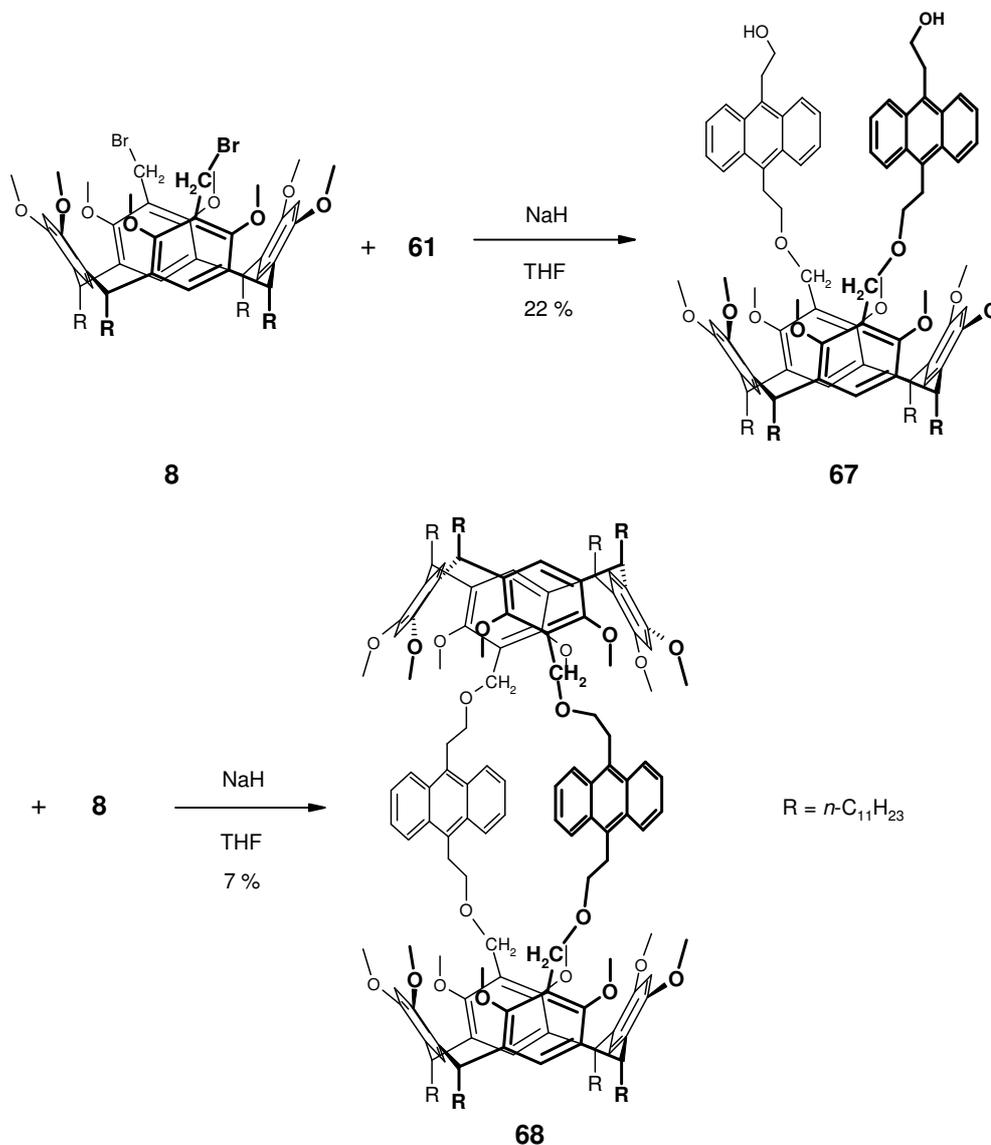


Abbildung 4.67: Syntheseweg zur dimeren Kapsel **68**.

Dabei wurde ein Überschuss der Anthracenverbindungen eingesetzt, um zu vermeiden, dass sich zwei Resorcarene mit einer Anthracenverbindung umsetzen bzw. eine Anthracenverbindung verbrückend mit einem Resorcaren reagiert. Nach Reaktionskontrolle per MALDI-ToF, wurde **67** erfolgreich isoliert. Dazu musste eine Säulenchromatographie gefolgt von einer HPLC durchgeführt

werden, um die Nebenprodukte abzutrennen. Die Ausbeute fiel dadurch mit 22% niedrig aus. Die Verbindung konnte durch NMR- und MS-Analytik charakterisiert werden.

Die Synthese der Kapsel **68** wurde in einem stark verdünnten äquimolaren Reaktionsansatz aus **8** und **67** durchgeführt, um größere Aggregate zu vermeiden. Eine Reaktionskontrolle per MALDI-ToF erwies sich hier als schwierig, da die Zielverbindung im Massenspektrometer (MALDI) stark fragmentiert. Einziger Anhaltspunkt für den Reaktionserfolg war somit das Verschwinden der Edukt-Signale.

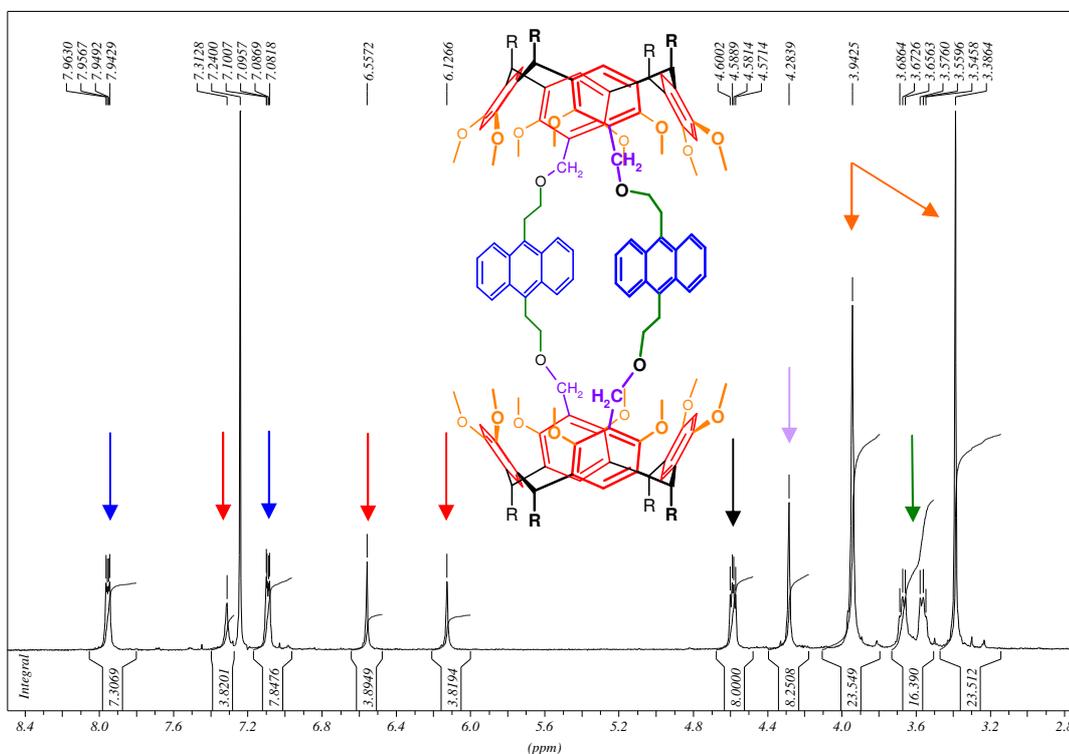


Abbildung 4.68: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **68**.

Die Isolierung der fertigen Verbindung erfolgte ähnlich wie bei **67** durch Säulenchromatographie und HPLC. Die Ausbeute von 7% (6 mg) ist sehr niedrig und die Synthese somit noch verbesserungswürdig. In Abbildung 4.68 ist ein Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **68** zu sehen. Dieser Ausschnitt ist ein Beleg für die D_{2h} -Symmetrie der Verbindung, die die

Zuordnung der Signale sehr einfach gestaltet. Trotz der geringen Menge konnte auch ein ^{13}C -NMR angefertigt und die Reinheit der Verbindung durch eine Massenfnebestimmung gesichert werden.

Der Syntheseweg zur zweiten kleineren Kapsel aus Resorcaren **8** und Anthracendialkohol **62** ist in Abbildung 4.69 dargestellt.

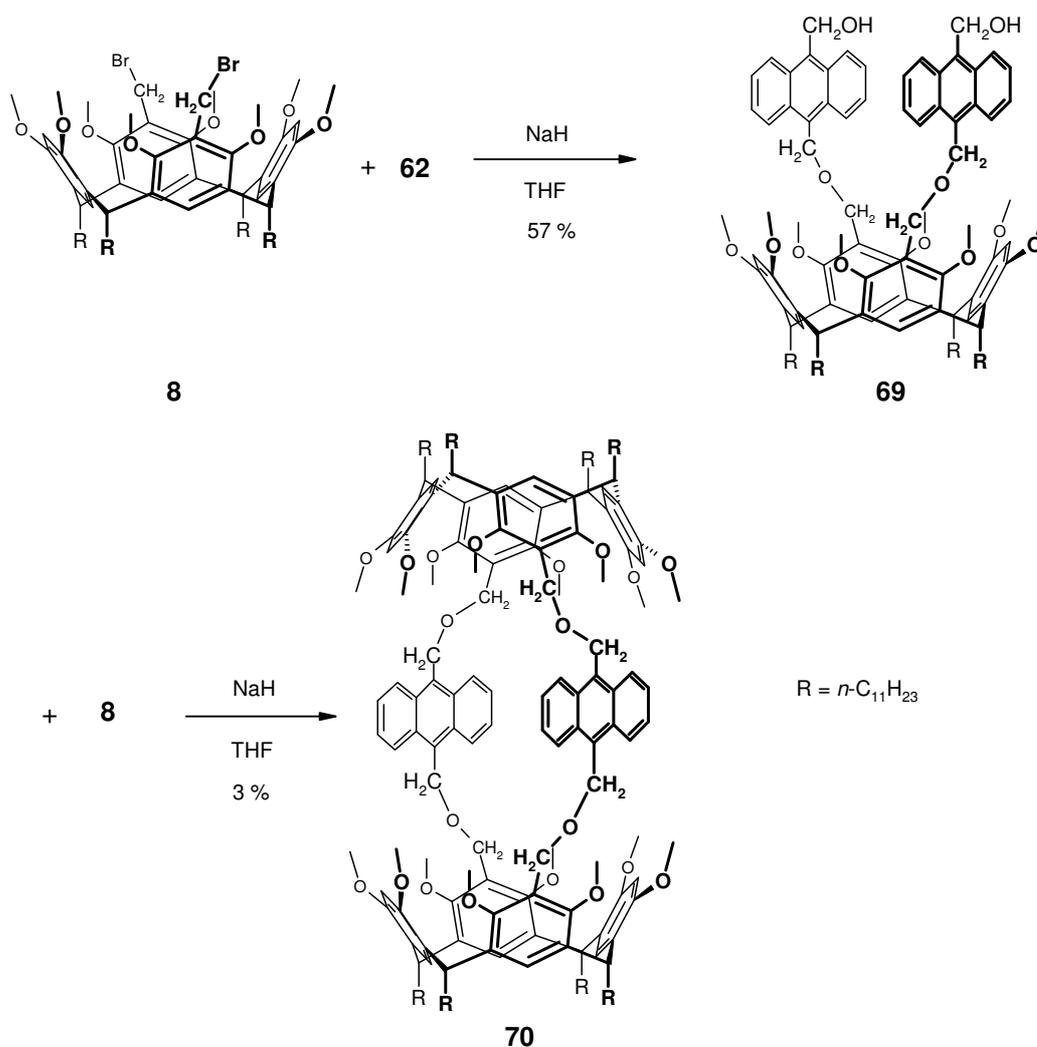


Abbildung 4.69: Synthese der dimeren Kapsel **70**.

Die Zwischenverbindung **69** wurde analog zu **67** mit einem Überschuss der Anthracenverbindung **62** hergestellt. Auch hier musste die Isolierung der Verbindung über Säulenchromatographie und HPLC erfolgen. Die Ausbeute betrug bei dieser Reaktion 57%. Die Charakterisierung erfolgte durch NMR- und MS-Analytik.

Die Darstellung der fertigen Kapsel **70** wurde wieder analog zu **68** durchgeführt. Nach der Isolierung der Verbindung durch Säulenchromatographie und HPLC mit einer Ausbeute von 3% zeigte das ^1H -NMR nicht alle erwarteten Signale. Dies änderte sich erst bei einer Temperaturerhöhung bei der NMR-Messung, wobei aufgrund des Lösungsmittels Deuteriochloroform die Temperatur nicht höher als 50 °C eingestellt wurde, um zu vermeiden, dass das Lösungsmittel anfängt zu siedeln (vgl. Abbildung 4.70).

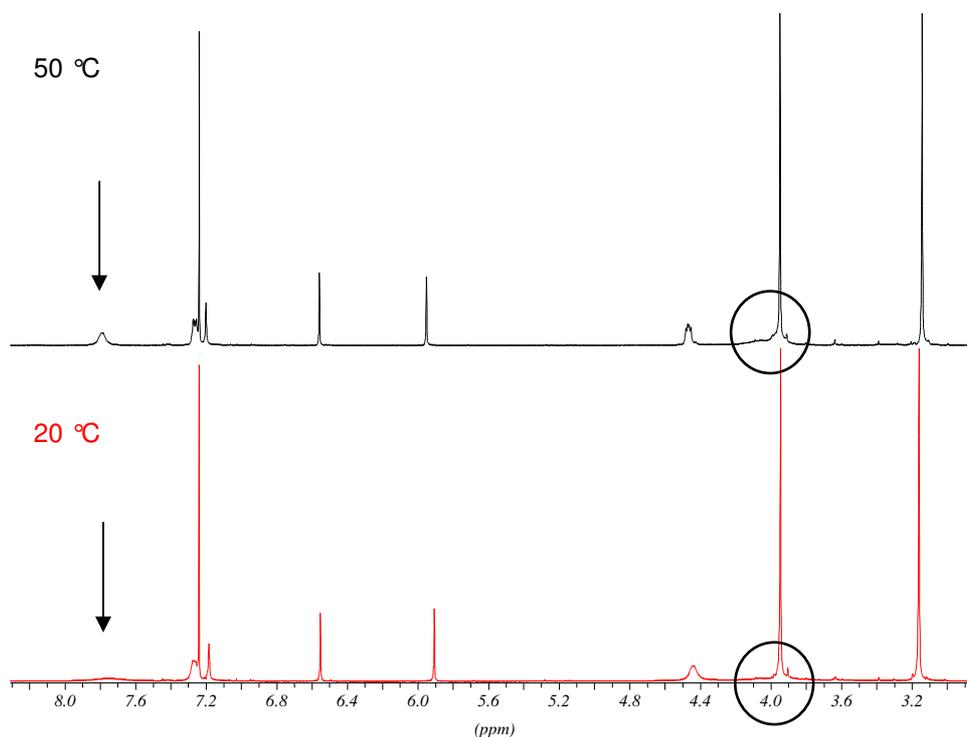


Abbildung 4.70: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum von **70** (die Pfeile markieren Wasserstoffsignale des Anthracensystems, die bei 20 °C kaum zu sehen sind, die Kreise deuten auf den Bereich der fehlenden ArCH_2 -Gruppen, der auch bei 50 °C nur sehr breite Signale zeigt, die allerdings nach Integration die richtige Anzahl Wasserstoffatome liefern).

Die Signale für das Anthracensystem und die verbrückenden Ketten sind bei den Raumtemperatur-Spektren nicht oder nur kaum zu erkennen und steigen mit Erhöhung der Temperatur an. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass sich die verbrückenden Einheiten (Anthracensystem und Ketten) im Rahmen der Zeitskala einer NMR-Messung bewegen, wenn die Messung bei Raumtemperatur stattfindet. Wird die Temperatur erhöht, so erfolgt eine

schnellere Bewegung der Brückenmoleküle und die NMR-Messung erfasst nur noch das Durchschnittssignal des Moleküls, wodurch die zuvor sehr breiten Signale schärfer dargestellt werden. Leider reichte eine Temperaturerhöhung auf 50 °C nicht aus, um alle Signale scharf darzustellen. Ein Lösungsmittelwechsel auf deuteriertes Tetrachlorethan hätte Abhilfe schaffen können, allerdings wurde aufgrund der geringen Substanzmenge (6.4 mg) und der Gefahr der Zersetzung bei höheren Temperaturen darauf verzichtet, diese Experimente durchzuführen. Auch diese Verbindung konnte durch eine Massenfeybestimmung charakterisiert werden.

Damit ist die Synthese zweier dimerer Kapseln gelungen und die Systeme **68** und **70** können photochemisch untersucht werden.

4.4.3 Erste photochemische Ergebnisse

Sowohl **68** als auch **70** wurden im UV/VIS-Spektrometer vermessen und anschließend bestrahlt. Dazu wurde von der jeweiligen Verbindung eine 10^{-4} molare Lösung in Dichlormethan angesetzt, für 15 min mit Argon entgast und im 350 nm Photoreaktor bestrahlt. Der Verlauf der Bestrahlung wurde jeweils per Photometer verfolgt und ist in Abbildung 4.71 und Abbildung 4.72 dargestellt.

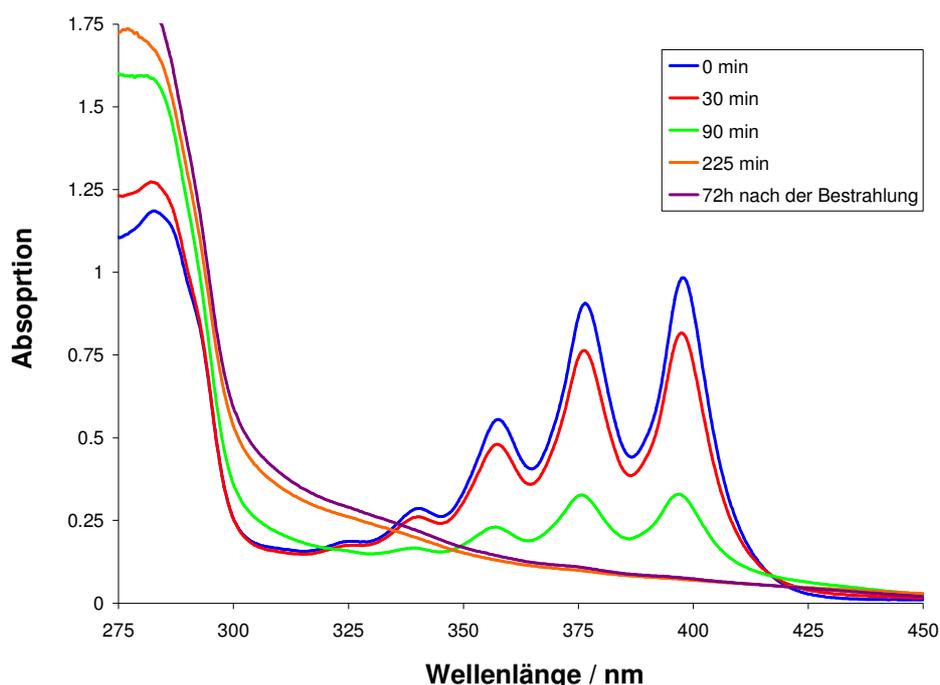


Abbildung 4.71: Bestrahlungsverlauf von Verbindung **70** im 350 nm Photoreaktor.

In beiden Fällen zeigt sich eine Abnahme der Anthracenbanden durch die Bestrahlung, was für eine intramolekulare [4+4] Cycloaddition der beiden Anthracensysteme spricht. Eine Rückreaktion zum geöffneten System lässt sich in beiden Fällen nicht beobachten. Die Kapseln bleiben bei Raumtemperatur offensichtlich geschlossen.

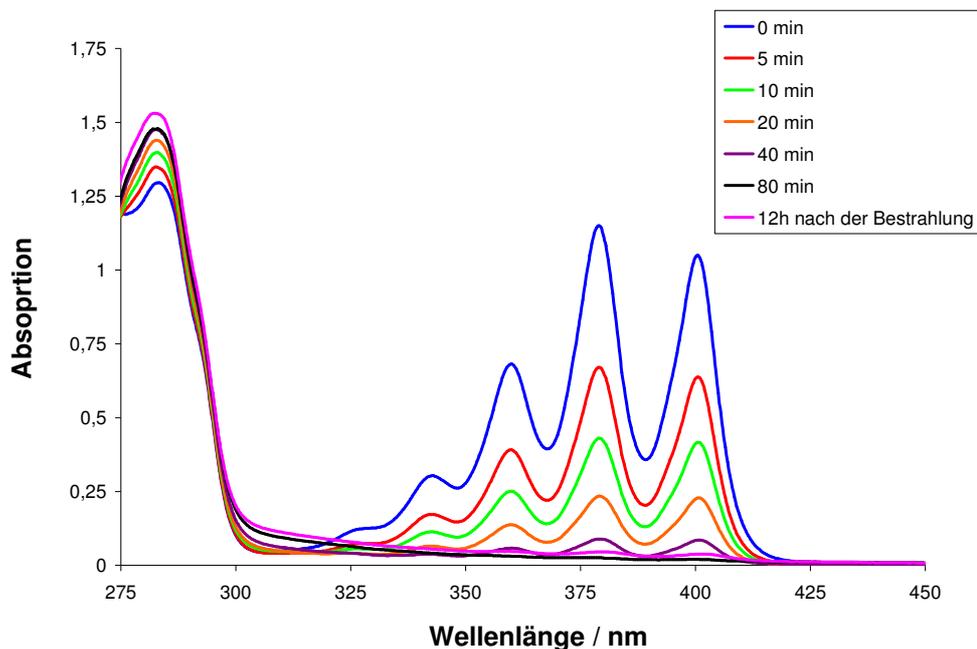


Abbildung 4.72: Bestrahlungsverlauf von Verbindung **68** im 350 nm Photoreaktor.

Bei beiden Verbindungen wurde im Anschluss versucht, die Cycloaddition wieder rückgängig zu machen. Es wurde sowohl der photochemische als auch der thermische Weg eingeschlagen, um die Rückreaktion zu starten. Photochemisch sollten sich die Verbindungen bei Bestrahlung unter 300 nm wieder öffnen. Sowohl im 300 nm Photoreaktor als auch im 254 nm Photoreaktor führte eine längere Bestrahlung zur Zersetzung der Kapseln. Für den thermischen Weg der Öffnung wurde das Lösungsmittel von Dichlormethan auf Toluol umgestellt und anschließend sukzessive die Temperatur erhöht. Auch hier zeigten die anschließend aufgenommenen UV/VIS-Spektren zunächst keine Veränderung (abgesehen von den Veränderungen durch Toluol im aromatischen Bereich). Bei dauerhafter Erhitzung auf über 100 °C zeigten sich stattdessen wieder Zersetzungserscheinungen der beiden Verbindungen.

Vermutlich ist die Stabilität der geschlossenen Verbindungen **68** und **70** zu groß, um zu einer Rückreaktion zu führen. Eine Erklärung hierfür könnte die Anbindung an Kohlenstoff in 9- und 10-Position beider Anthraceneinheiten sein. Eine Veränderung der Anbindung durch Einführung von z.B. Sauerstoff in einer

oder in beiden Positionen der Anthracene könnte einen Weg zur photochromen Kapsel darstellen. Untersuchungen zur Synthese dieser Verbindungen finden momentan im Arbeitskreis MATTAY (Organische Chemie I, Universität Bielefeld) statt.

5 Zusammenfassung und Ausblick

„Die Hartnäckigen gewinnen die Schlachten.“

Napoléon I. Bonaparte (1769-1821), franz. Staatsmann und Feldherr

Im Rahmen dieser Arbeit wurden photoschaltbare Resorc[4]arene mit Anthracen als photoschaltbarer Einheit synthetisiert und in Lösung, auf der Oberfläche und in der Gasphase untersucht.

Die Experimente in Lösung umfassten die Synthese und Bestrahlung der in Abbildung 5.1 gezeigten Resorcarene **19** bis **24**. Eine reversible Photoschaltung zeigte sich bei den Systemen **19-22** und **24**, wobei nur Verbindung **24** ein bei Raumtemperatur stabiles intramolekulares Dimer nach Bestrahlung aufwies.

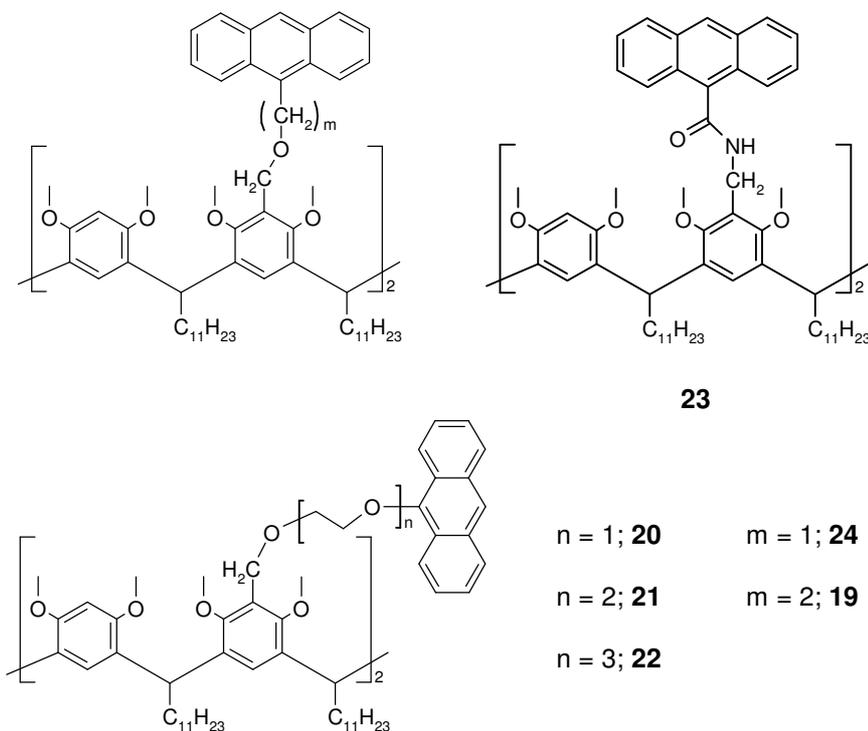


Abbildung 5.1: In Lösung untersuchte Systeme.

Die Systeme **20-22** lassen zwar eine intramolekulare [4+4] Cycloaddition zu, die Rückreaktion zur offenen Verbindung setzt aber ein, sobald die Bestrahlung unterbrochen wird. Um die Verbindungen im geschlossenen Zustand zu stabilisieren, wurde die Temperatur während und nach der Bestrahlung auf 0 °C herabgesetzt, wodurch die Lebensdauer der jeweiligen intramolekular dimerisierten Form auf mehrere Tage erhöht werden konnte. Ferner wurden an den Systemen **20-22** Komplexierungsexperimente mit Alkaliverbindungen durchgeführt, wobei sich die geschlossene Form von **21** mit Natriumionen derart stabilisieren ließ, dass die Rückreaktion deutlich verzögert aber nicht verhindert werden konnte. Zukünftige Untersuchungen mit weiteren kationischen Gästen sollten durchgeführt werden, um die geschlossenen Formen der Verbindungen auch bei Raumtemperatur dauerhaft zu stabilisieren.

Zur Beschichtung von Silizium- und Goldoberflächen wurde der Resorcaren-Grundkörper am *lower rim* mit terminal ungesättigten Alkylketten (**34**) bzw. Thioetherketten (**55**) versehen (vgl. Abbildung 5.2).

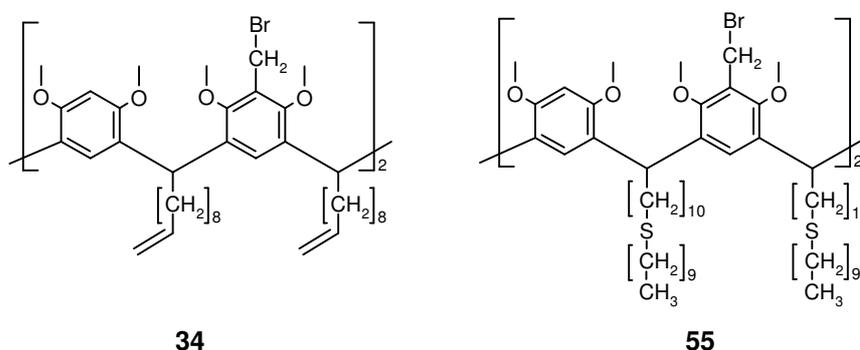


Abbildung 5.2: Für Oberflächen modifizierte Resorcarene vor Einführung der Anthracene.

Zur Einführung dieser Ketten musste die gesamte Synthesesequenz vom ersten Reaktionsschritt an modifiziert werden. Ausgegangen wurde dabei in beiden Fällen von Resorcin (**1**) und Undec-10-enal (**25**). Die vollständige Synthesesequenz von **55** ist in Abbildung 5.3 dargestellt und umfasst acht Reaktionsschritte. Zur Synthese von **34** muss lediglich die Funktionalisierung mit Decanthiol unterlassen und der zweifache Ester **30** direkt reduziert und mit

Brom substituiert werden. Die Reaktionsbedingungen sind dabei identisch und die Ausbeuten ähnlich gut.

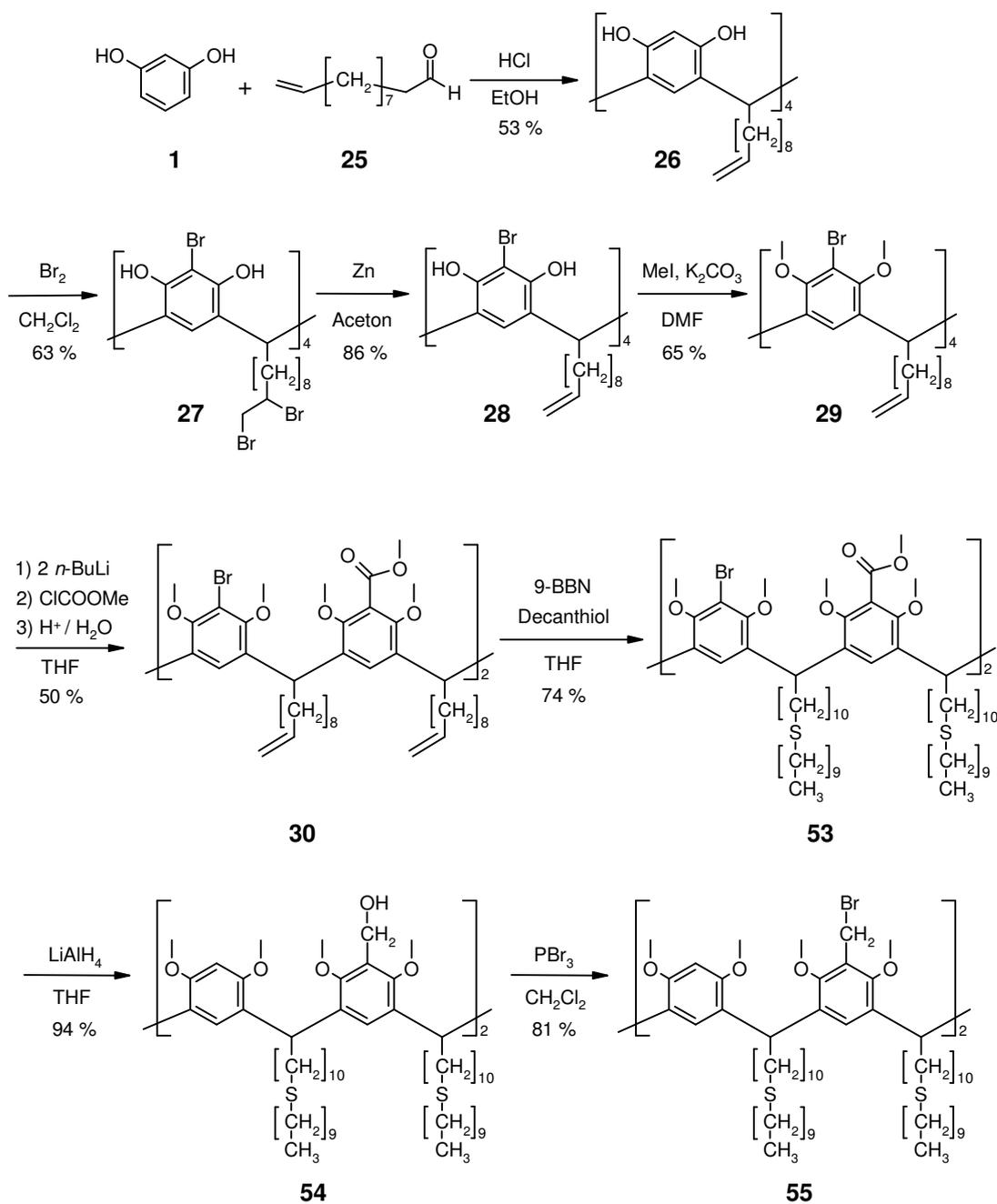


Abbildung 5.3: Synthesesequenz zur Verbindung 55.

Für die Oberflächenexperimente in Kooperation mit dem Arbeitskreis HEINZMANN im Rahmen des SFB 613 wurden Versuche unternommen, Iod als Markeratom für ESCA-Untersuchungen in das Anthracensystem einzuführen.

Ein vielversprechender Ansatz führte zum Modellsystem 2,3,6,7-Tetrabromanthracen (**49**), welches im Folgeschritt in ein tetraiodiertes Anthracen überführt worden wäre. Dieses System hätte den großen Vorteil gehabt, pro Anthraceneinheit vier Markeratome zu besitzen, was die Signalintensität bei den ESCA-Messungen deutlich verstärkt hätte. Die Synthese von **49** erfolgte nach dem in Abbildung 5.4 gezeigten Reaktionsweg.

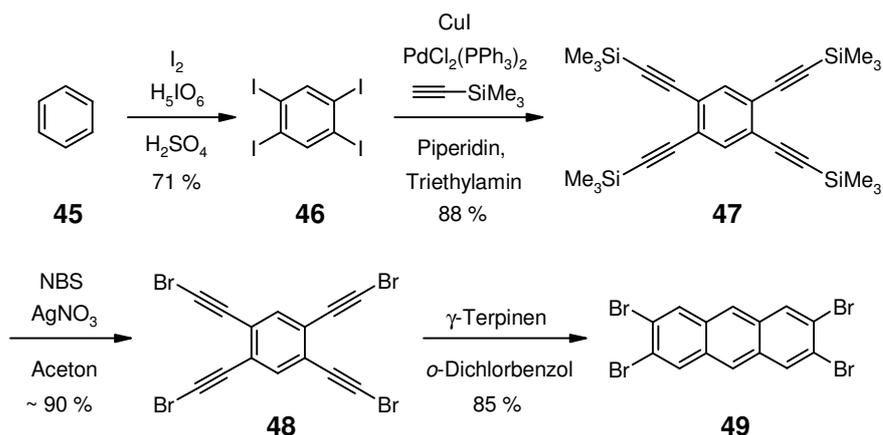


Abbildung 5.4: Synthese von 2,3,6,7-Tetrabromanthracen (**49**).

Die UV/VIS-Spektren von **49** zeigten jedoch, dass die Verbindung nicht die typischen photochemischen Eigenschaften eines Anthracensystems aufweist. Die vier Bromgruppen üben einen derart starken desaktivierenden Effekt auf das System aus, dass die typischen Absorptionsbanden zwischen 300 und 400 nm fast verschwinden. Aus diesem Grund wurde ein anderer Versuch zur Einführung von Iod in die photoschaltbare Einheit unternommen, der in Abbildung 5.5 aufgezeigt ist.

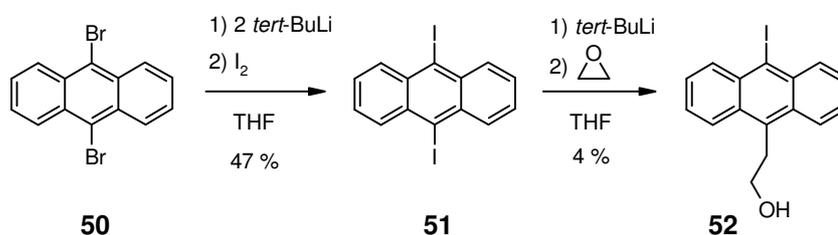


Abbildung 5.5: Synthese von 2-(10-Iodanthracen-9-yl)-ethanol (**52**).

Verbindung **52** zeigte bereits bei der Isolierung Zersetzungerscheinungen, weshalb von der Verbindung auch nur wenig in Reinform isoliert werden konnte, bevor auch diese unter Dissoziation von Iod langsam zerfiel. Für zukünftige Reaktionsansätze dieser Art muss besonders auf Lichtausschluss geachtet werden, da dieser eine Zersetzung von Verbindungen wie **52** fördert. Auch wenn eine Synthese von **52** oder ähnlich iodierten Anthracensystemen gelingt, muss das fertige photoschaltbare Resorcaren die Beschichtung der Oberfläche und die Bestrahlung zur [4+4] Cycloaddition ohne Zersetzung vollziehen. Ein anderes weniger empfindliches Markeratom könnte an dieser Stelle mehr Erfolg bieten. Eine mögliche Alternative könnte Brom als Markeratom darstellen.

Parallel zur Einführung von Iod in die Anthraceneinheit wurden die Anthracenverbindungen **35** und **36** dargestellt (vgl. Abbildung 5.6) und nach bekannten Prozeduren^[87] Monoschichten auf Silizium angebracht.

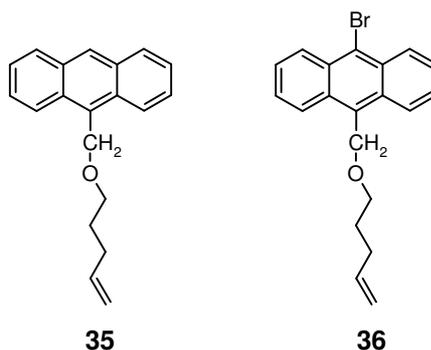
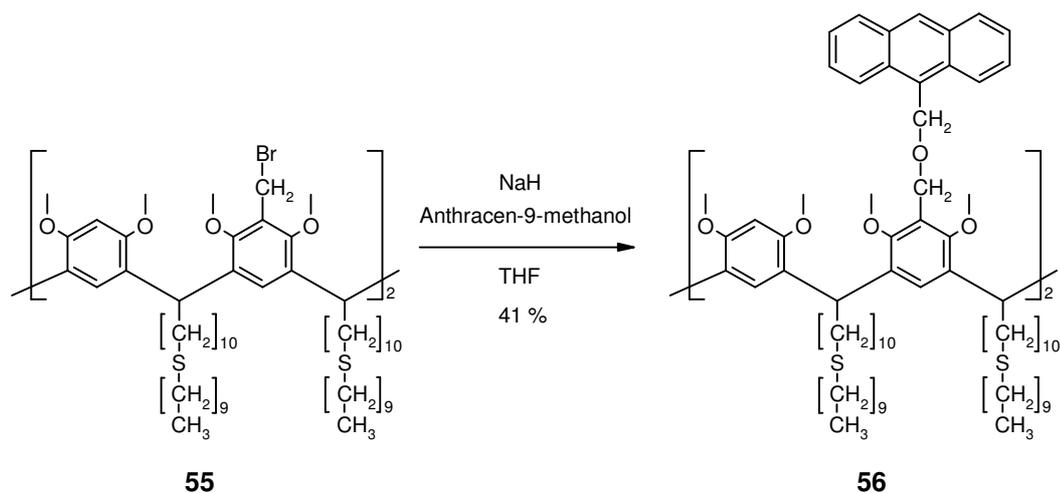


Abbildung 5.6: Einfache Anthracensysteme zur Beschichtung von Silizium.

Dabei diene **36** zur erfolgreichen Überprüfung der Beschichtungstechnik anhand der Brom-Signale im ESCA-Spektrum. Mit **35** konnte der Schaltprozess des Anthracensystems auf der Siliziumoberfläche durchgeführt und anhand von Photoelektronenspektren belegt werden. Ein erfolgreiches Beschichten und Schalten auf der Oberfläche ist Voraussetzung für die weiteren ESCA-Experimente, die mit einem iodmarkierten photoschaltbaren Resorcaren durchgeführt werden sollen.

Die Oberflächenexperimente in Kooperation mit dem Arbeitskreis ANSELMETTI im Rahmen des SFB 613 erfolgten mit Verbindung **56**, die aus **55** und Anthracen-9-methanol dargestellt wurde (vgl. Abbildung 5.7).

Abbildung 5.7: Synthese von Verbindung **56**.

Die Beschichtung der Goldoberflächen erfolgte nach etablierten Methoden^[51] und zuvor beobachtete Wirt-Gast-Wechselwirkungen an Cavitanden mit Ammoniumionen^[70] dienten als Grundlage für die durchgeführten Zugexperimente mit der Monoschicht. Es konnte gezeigt werden, dass man durch Beschichtung von Gold mit **56** eine reversibel photoschaltbare Oberfläche erhält, deren Einzelmolekülwechselwirkung mit Ammoniumgästen durch den Photoschalter an- und ausgestellt werden kann. Im unbestrahlten, offenen Zustand konnte eine erwartete Wechselwirkung (Zugkraft) zwischen Ammoniumgast und Resorcaren-Wirt gemessen werden, während im bestrahlten, geschlossenen Zustand keine Wechselwirkung (Zugkraft) beobachtet wurde. Durch Erhitzen auf 60 °C wurde die Ausgangssituation wieder hergestellt und der Zyklus damit vollendet (vgl. Abbildung 5.8).

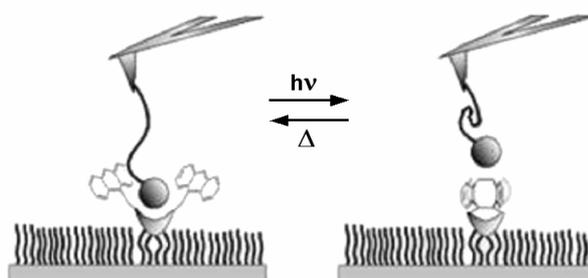


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung des Schaltprozesses auf der Goldoberfläche.

Damit steht ein System zur Verfügung, das für zukünftige Anwendungen Modell stehen kann. Es ist z.B. denkbar, Schreib- und Leseprozesse auf diesen Oberflächen durchzuführen, beispielsweise durch einen Fluoreszenzfarbstoff, der mit der offenen Form wechselwirkt und mit der geschlossenen nicht, so dass nur der unbestrahlte Bereich der Oberfläche sichtbar wird. Durch spülen und Erhitzen auf 60 °C ließe sich die Oberfläche anschließend wieder löschen.

Die Gasphasenexperimente wurden an Verbindung **24** im geöffneten und geschlossenen Zustand sowie an den zwei Referenzsystemen **57** und **58** durchgeführt (vgl. Abbildung 5.9).

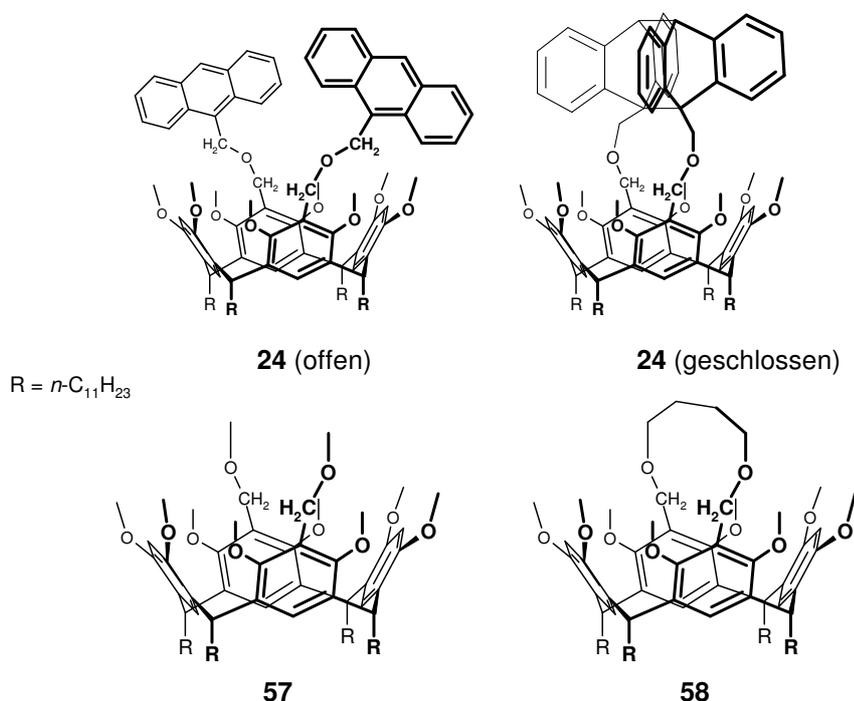


Abbildung 5.9: In der Gasphase untersuchte Verbindungen.

Während die Synthese und Photochemie von **24** bereits in der Diplomarbeit untersucht wurden,^[77] mussten die Referenzsysteme erst synthetisiert werden. Verbindung **57** konnte in einem Reaktionsschritt aus *rccc*-5,17-Bis-(brommethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren (**8**) hergestellt werden. Verbindung **58** wurde in drei Reaktionsschritten ebenfalls aus **8** synthetisiert. Alle vier Verbindungen wurden durch eine ESI-Quelle in ein FT-ICR Massenspektrometer eingeführt, wobei

einmal ein protonierter Komplex mit Ammoniak und einmal ein protonierter Komplex mit *sec*-Butylamin hergestellt und in der Ionenfalle des Massenspektrometers isoliert wurden. Die isolierten Komplexe wurden dann zum Austausch mit verschiedenen Aminen (Methylamin, Ethylamin, *sec*-Butylamin) gezwungen, die gasförmig in die Ionenfalle eingeschleust wurden. Die Austauschkinetik wurde verfolgt und die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit den Protonenaffinitäten der freien Amine und mit quantenchemisch berechneten Stabilitäten der einzelnen Komplexe in Bezug gesetzt. Als Ergebnis zeigte sich im Vergleich, dass die offene Form von **24** den größeren Gast *sec*-Butylamin besser bindet, während die geschlossene Form von **24** Ammoniak besser bindet. Die Unterschiede im Austausch mit den anderen Gästen waren nicht sehr groß, aber durchweg reproduzierbar und vorhanden. Die Referenzverbindungen zeigten eine vergleichsweise ähnliche Austauschkinetik in fast allen Fällen, was die erzielten Ergebnisse unterstützt. Ein Unterschied zeigte sich im vorgelegten protonierten Komplex von **58** mit *sec*-Butylamin, welcher aufgrund der beweglichen Alkylbrücke diesen Gast stärker komplexiert als **57** und **24**. Diese Anomalie konnte durch die quantenchemisch berechneten Komplexe nachvollzogen werden und geht auf das Fehlen der Anthraceneinheiten im Referenzsystem zurück.

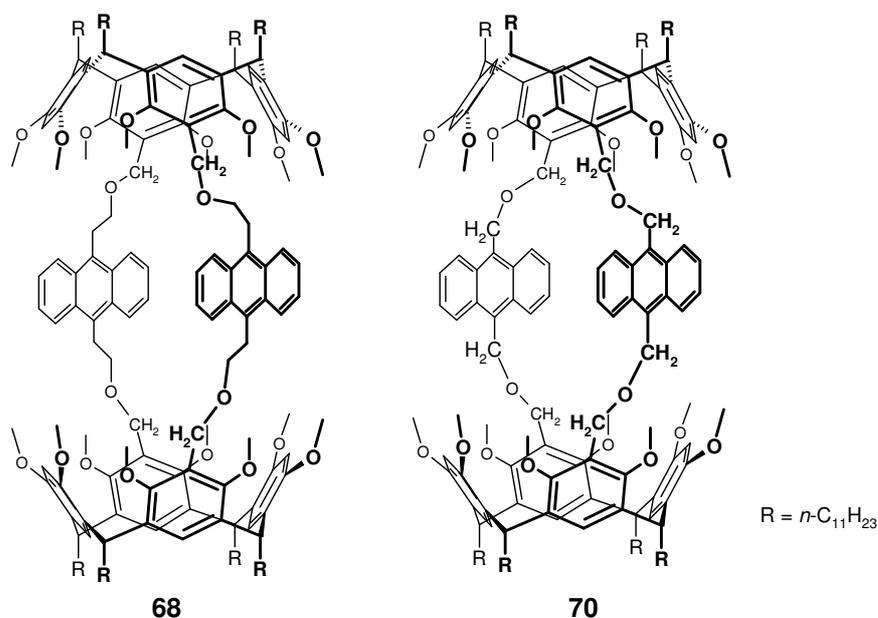


Abbildung 5.10: Dimere Resorcaren-Kapseln **68** und **70**.

Es wurden zwei dimere, photoschaltbare Resorcaren-Kapseln **68** und **70** synthetisiert (vgl. Abbildung 5.10). Zur Synthese dieser Kapseln wurden die zweifachen Anthracenalkohole **61** und **62** dargestellt und jeweils zweimal mit dem zweifach benzylobromierten Resorcaren **8** umgesetzt (vgl. Abbildung 5.11).

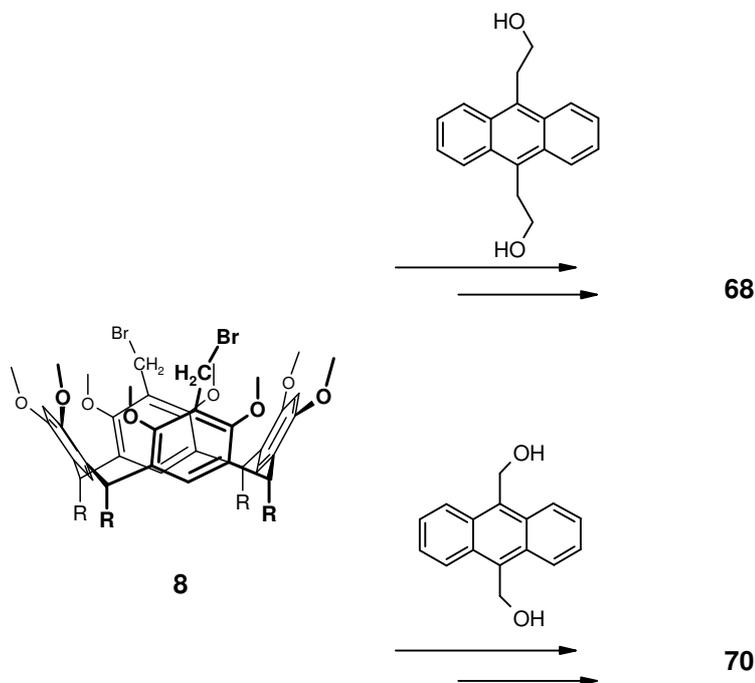


Abbildung 5.11: Synthese der Resorcaren-Kapseln.

Den aufgenommenen UV/VIS-Spektren nach führen beide Kapseln eine intramolekulare [4+4] Cycloaddition durch. Die Cycloaddition ließ sich allerdings nicht umkehren, die Systeme blieben nach der Bestrahlung geschlossen und konnten weder durch Erwärmung noch durch Bestrahlung mit kürzerer Wellenlänge wieder geöffnet werden. Um dies zu ändern, sollte die Anbindung in 9- und 10-Position der Anthracensysteme variiert werden. So kann beispielsweise zumindest eine Position über ein Sauerstoffatom an die Alkylkette angebunden sein, da eine solche Anbindung in den Systemen **20-22** zur Rückreaktion bei Raumtemperatur führte.

6 Experimenteller Teil

„Alle sagten: das geht nicht. Dann kam einer, der wusste das nicht und hat's gemacht.“

Quelle unbekannt

6.1 Allgemeines

Dünnschichtchromatographie (DC):

Dünnschichtchromatogramme werden mit Merck DC-Folien, Kieselgel 60 auf Aluminiumfolie (F254), durchgeführt. Die Detektion erfolgt mittels UV-Licht oder Kaliumpermanganat-Tauchlösung (0.5%ige Lösung mit 1 N Natronlauge).

Gaschromatographie (GC):

Gaschromatogramme werden mit einem Shimadzu GC-17A mit Kapillarsäule Hewlett-Packard Ultra 2 (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 µm Filmdicke) mit Trägergas Stickstoff (100 kPa) und einem Flammenionisationsdetektor aufgenommen. Flächenverhältnisse werden unkorrigiert angegeben. Die Daten werden mit der Software Class VP 4.2 ausgewertet.

Temperaturprogramme:

Methode 1: Die Injektortemperatur beträgt 250 °C, die Detektortemperatur 300 °C. Temperaturverlauf: 150 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 17 min isotherm.

Methode 2: Die Injektortemperatur beträgt 250 °C, die Detektortemperatur 300 °C. Temperaturverlauf: 75 °C für 4 min isotherm, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 6.5 min isotherm.

Es wird, sofern nicht anders beschrieben, Methode 1 verwendet.

Gaschromatographie/Massenspektrometrie-Kopplung (GC/MS):

Chromatogramme werden mit einem Shimadzu GC-17A (Version 3) / MS QP 5050A mit Kapillarsäule Hewlett-Packard 5 MS (25 m Länge, 0.2 mm Innendurchmesser, 0.33 μm Filmdicke) mit Trägergas Helium (0.95 bar) aufgenommen. Die Elektronenstoßionisierung (EI) wird mit einer Ionisierungsspannung von 70 eV durchgeführt. Flächenverhältnisse werden unkorrigiert wiedergegeben. Die Auswertung erfolgt mit den Softwarepaketen Class 5000 Version 2.0 und LabSolutions GCMSsolution Version 1.02 der Fa. Shimadzu.

Temperaturprogramm:

Methode 1: Die Injektortemperatur beträgt 250 °C, die Detektortemperatur 300 °C. Temperaturverlauf: 150 °C, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 18 min isotherm.

Methode 2: Die Injektortemperatur beträgt 250 °C, die Detektortemperatur 300 °C. Temperaturverlauf: 75 °C für 4 min isotherm, mit 10 °C/min auf 280 °C, 280 °C für 6.5 min isotherm.

Es wird, sofern nicht anders beschrieben, Methode 1 verwendet.

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC):

Pumpe: Kontron Instruments, HPLC Pump 422.

Durchflussgeschwindigkeit: 10 mL/min.

Säule: SP 250/21 Nucleosil 100-7, Macherey-Nagel.

Detektor: Kontron Instruments, HPLC Detector 335 (UV-Detektor).

IR-Spektroskopie:

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgt mit dem IR-Spektrometer 841 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen. Die Angabe der Messwerte erfolgt in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}].

Lösungsmittel:

Sofern nicht anders vermerkt, werden die verwendeten Lösungsmittel wie folgt vorbehandelt:

Aceton (trocken):	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 3 Å.
Cyclohexan:	Destillation über Kaliumhydroxid.
Dichlormethan:	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 4 Å. Für die Spektroskopie: Destillation über Calciumhydrid oder Kaliumcarbonat.
Diethylether:	Destillation über Kaliumhydroxid, Destillation über Lithiumaluminiumhydrid.
Dimethylformamid (DMF):	Trocknung und Lagerung über Molekularsieb 4 Å.
Ethylacetat:	Destillation, Filtration über bas. Aluminiumoxid.
<i>n</i> -Pentan:	Destillation über Kaliumhydroxid.
Piperidin:	Destillation über Calciumhydrid.
Tetrahydrofuran (THF):	Destillation über Kaliumhydroxid, Destillation über Lithiumaluminiumhydrid oder Kalium.
Triethylamin:	Destillation über Calciumhydrid.

Massenspektrometrische Geräte:**MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption by Ionisation - Time Of Flight):**

MALDI-TOF Massenspektren werden mit einem VoyagerTM DE Gerät (PE Biosystems GmbH, Weiterstadt, Deutschland) mit einer 1.2 m langen Flugröhre aufgenommen. Die Ionisierung erfolgt mit einem LSI Stickstofflaser (337 nm Wellenlänge, 3 ns Pulsbreite, 3 Hz Wiederholungsrate). Die Beschleunigungsspannung beträgt 20 kV. Es werden, sofern nicht anders angegeben, positive Ionen detektiert und als Matrix 2,5-Dihydroxybenzoesäure (DHB) verwendet.

Die Spektren werden mit der Voyager Instrument Control Software (V. 950025 REV1) aufgenommen, wobei über mehrere Spektren akkumuliert wird, die jeweils mit 50 Laserschüssen erhalten werden. Zur Bearbeitung der Spektren wird die PE Data Explorer Software V3.4.0.0 benutzt.

ESI-MS (ElectroSpray Ionisation - Mass Spectrometry):

ESI Massenspektren werden mit einem Esquire 3000 Gerät (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Deutschland) mit Ionenfalle und ESI-Quelle aufgenommen. Die Proben werden direkt mit einer automatischen Spritze eingeführt. Stickstoff dient als Zerstäuber- und Trockengas und wird mit dem Stickstoffgenerator NGM 11 von Bruker generiert. Helium wird zur Kühlung der Ionenfalle verwendet.

Die Spektren werden mit der Bruker Daltonik esquireNT 4.0 esquireControl Software (V6.04) aufgenommen und mit der Data Analysis Software 2.0 bearbeitet.

MFB (MassenFeinBestimmung) :

Die Massenfeinbestimmungen werden mit dem **Fourier Transform - Ionen Cyclotron Resonanz (FT-ICR) Massenspektrometer APEX III** (Bruker Daltonik GmbH, Bremen, Deutschland) aufgenommen, das mit einem 7.0 T starken supraleitenden Magneten (Bruker Analytik GmbH (Magnetics), Karlsruhe, Deutschland) und einer ESI/MALDI Ionenquelle ausgestattet ist. Stickstoff dient als Zerstäuber- und Trockengas und wird mit dem Stickstoffgenerator NGM 11 von Bruker generiert. Argon wird zur Kühlung der Detektorzelle verwendet. Sofern nicht anders angegeben, wird die ESI-Ionenquelle für die Messungen verwendet. Die Akkumulierung und Bearbeitung der Daten erfolgt mit XMASS NT (5.0) an einem PC.

Die ermittelte und berechnete Ionenmasse sind tatsächliche Ionenmassen, d.h. die Masse des fehlenden Elektrons wurde bei den Messungen berücksichtigt.

NMR-Spektroskopie:

^1H -NMR-Spektren werden mit den 500- und 600-MHz Multiresonanzspektrometern DRX 500 und Avance 600 der Fa. Bruker, Analytische Messtechnik, Karlsruhe aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, wird das DRX 500 verwendet.

Sofern nicht anders angegeben, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden. Die chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben.

Als Referenz dienen die Restwasserstoffsignale der verwendeten Lösungsmittel:

CDCl_3 (7.240 ppm), CD_2Cl_2 (5.320 ppm), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (2.040 ppm), DMSO-D_6 (2.490 ppm), C_6D_6 (7.150 ppm), THF-D_8 (3.580 ppm).

Die erhaltenen Messdaten (FID) werden mit dem Programm 1D-WINNMR, Version 6.0 der Fa. Bruker-Franzen Analytik GmbH prozessiert und ausgewertet. Um Multiplettstrukturen aufzulösen werden ggf. Lorentz-Gauß Multiplikationen mit dem FID und die Fouriertransformation (FT) nach einem „zero-filling“ auf 512 K durchgeführt. Die dadurch erhaltenen Kopplungskonstanten werden unkorrigiert angegeben. Die Nummerierung der Strukturen erfolgt nicht nach IUPAC.

^{13}C -NMR-Spektren werden mit den 500- und 600-MHz Multiresonanzspektrometern DRX 500 und Avance 600 der Fa. Bruker, Analytische Messtechnik, Karlsruhe bei Messfrequenzen von 125.8 und 150.96 MHz aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, wird das DRX 500 verwendet.

Sofern nicht anders angegeben, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden.

Als Referenz dienen die Restkohlenstoffsignale der verwendeten Lösungsmittel:

CDCl_3 (77.00 ppm), CD_2Cl_2 (53.80 ppm), $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ (29.80 ppm, 206.70 ppm), DMSO-D_6 (39.50 ppm), C_6D_6 (128.00 ppm), THF-D_8 (25.30 ppm).

Die erhaltenen Messdaten werden mit dem Programm 1D-WINNMR, Version 6.0 der Fa. Bruker-Franzen Analytik GmbH prozessiert und ausgewertet. Um die Auflösung zu verbessern werden ggf. Fouriertransformationen nach einem „zero-filling“ auf 512 K durchgeführt. Um eventuelle Überlagerungen aufzuklären, werden Lorentz-Gauß Multiplikationen durchgeführt.

2D-NMR Spektren werden mit den 500- und 600-MHz Multiresonanzspektrometern der Fa. Bruker, Analytische Messtechnik, Karlsruhe aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, wird das DRX 500 verwendet.

Sofern nicht anders angegeben, sind alle Messungen bei 300 K durchgeführt worden.

Die Referenzierung erfolgt wie bei den entsprechenden 1D-NMR-Spektren.

Die Spektren werden mit den Programmen XWin-NMR 3.1 und XWin-Plot 3.1 der Fa. Bruker Analytik GmbH, Rheinstetten prozessiert und ausgewertet.

Photochemische Reaktionen:

Photochemische Umsetzungen werden in einem RPR-100 Rayonet Photochemical Chamber Reactor der Southern New England Ultraviolet Company, Branford, USA ggf. mit „Merry Go Round“-Einsatz durchgeführt.

Als Lichtquellen werden RPR-3500Å-Lampen mit einem Emissionsmaximum von 350 nm (± 20 nm bei Halbwertsbreite) eingesetzt. Der Reaktor wird mit eingeschaltetem Gebläse betrieben, so dass die Temperatur bei etwa 35 °C liegt.

Schmelzpunktbestimmung:

Die Schmelzpunkte werden mit dem Gerät Melting Point B-540 der Fa. Büchi bestimmt und unkorrigiert wiedergegeben.

Säulenchromatographie:

Die Trennungen werden an Kieselgel MN 60 (Korngröße 0.040-0.063 mm) der Fa. Macherey, Nagel & Co, Düren durchgeführt.

UV/VIS - Spektroskopie:

UV/VIS-Spektren werden mit dem UV/VIS-Spektrometer Lambda 40 der Fa. Perkin-Elmer, Überlingen aufgenommen.

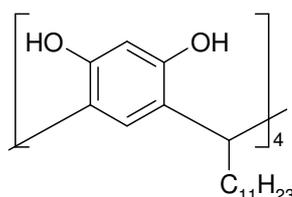
Bemerkung zu den Durchführungen:

Unter den Versuchsvorschriften sind stets die Summenformel und die berechnete Durchschnittsmasse der synthetisierten Verbindung angegeben. Diese Angaben dienen der Orientierung bei der massenspektrometrischen Analytik. Zur Auswertung der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden 2D-Methoden verwendet, wenn es notwendig erschien. Dabei kamen die in der NMR-Abteilung etablierten Methoden ^1H - ^1H -COSY, DEPT, HMQC und HMBC zum Einsatz.

6.2 Synthese der Resorc[4]arene (Vorstufen)

6.2.1 Gesättigte Kette am *lower rim* (C11)

6.2.1.1 *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **3**^[101]



19.8 g (180 mmol) Resorcin **1** werden in 75 mL Ethanol gelöst, 25 mL konz. Salzsäure zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird auf 2 °C abgekühlt. Diese Lösung wird unter Argon innerhalb von 2 h tropfenweise mit 33.2 g (180 mmol) *n*-Dodecanal **2** (suspendiert in 50 mL Ethanol) versetzt. Danach wird das Reaktionsgemisch 12 h bei Raumtemp. stengelassen und anschließend für 21 h auf 75 °C erwärmt. Die abgekühlte Lösung wird für 2 d bei 2 °C gelagert, wobei das Produkt ausfällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mehrmals mit kaltem Methanol gewaschen und zweimal aus Methanol umkristallisiert. Nach mehrtägigem Trocknen bei 100 °C i. Vak. werden 42.1 g (38.1 mmol, 85 %) des NMR-saubereren Produkts als feinkristalliner, leicht gelblicher Feststoff erhalten. Eine weitere Reinigung erfolgt gegebenenfalls mit Hilfe einer RP-18 HPLC-Trennung (THF/Wasser 75:25) und das so gereinigte Produkt kann durch Kristallisation aus Aceton in einkristalliner Form erhalten werden.

Schmp.: 285 °C.

Summenformel: C₇₂H₁₁₂O₈.

Molmasse: 1105.6825 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.88 (t, ³J = 6.8 Hz, 12 H, CH₃), 1.26-1.39 (m, br, 72 H, CH₂-(CH₂)₉CH₃), 2.20 (m, br, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 4.29 (t, ³J = 7.3 Hz, 4 H, Ar₂CH-CH₂), 6.11 (s, 4 H, ArH, *ortho* zu COH), 7.20 (s, 4 H, ArH, *meta* zu COH), 9.30 (br, 4 H, OH), 9.61 (br, 4 H, OH).

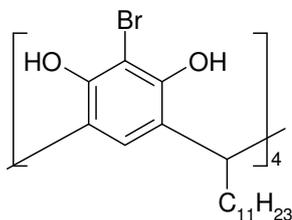
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 14.14$ (CH_3), 22.71 (CH_2), 28.10 (CH_2), 29.42 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.68 (CH_2), 29.73 (CH_2), 29.76 (CH_2), 29.82 (CH_2), 30.01 (CH_2), 31.96 (CH_2), 33.28 ($\text{Ar}_2\text{CH-CH}_2$), 102.78 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$, *ortho* zu COH), 102.83 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$, *ortho* zu COH), 123.74 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$, *meta* zu COH), 123.80 ($\text{C}_{\text{Ar-H}}$, *meta* zu COH), 124.84 (C_q), 150.28 (COH), 150.57 (COH).

MALDI-ToF (DHB):

$m/z = 1128$ [$\text{M} + \text{Na}$] $^+$, 1104 [M] $^+$, 951 [$\text{M}-155$] $^+$.

6.2.1.2 *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren
4^[102]



10.8 g (9.70 mmol) *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **3** werden in 60 mL 2-Butanon suspendiert und im Argonstrom portionsweise innerhalb von 8 min mit 8.54 g (48.00 mmol) *N*-Bromsuccinimid versetzt, wobei durch Eiskühlung die Temperatur unter 25 °C gehalten wird. Das Reaktionsgemisch wird innerhalb von 12 h unter Lichtausschluss auf Raumtemp. gebracht. Der Ansatz wird in 300 mL siedendes Methanol gegeben. Anschließend wird nochmals kurz zum Sieden erhitzt, und der Feststoff wird heiß abfiltriert. Dieses Rohprodukt wird zweimal mit je 150 mL heißem Methanol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz i. Vak. getrocknet. Man erhält 10.5 g (76 %) des Produkts als farblosen Feststoff.

Schmp.: >280 °C (Zersetzung).

Summenformel: C₇₂H₁₀₈O₈Br₄.

Molmasse: 1421.2648 g/mol.

IR (KBr):

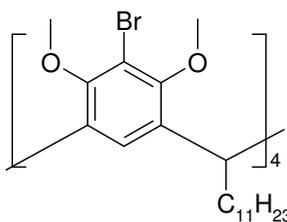
$\tilde{\nu}$ = 3399, 2929, 2856, 1614, 1469, 1433, 1344, 1312, 1251, 1155, 1116, 1089, 929, 801, 773, 757, 720.

¹H-NMR ((CD₃)₂CO):

δ = 0.874 (t, ³*J* = 6.9 Hz, 12 H, CH₃), 2.302 (m, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 2.826 (s, br, 36 H, 18 x H₂O), 4.436 (m, 4 H, Ar-CH-Ar), 7.616 (s, 4 H, Ar-H), 8.320 (s, 8 H, OH).

Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln für NMR-Untersuchungen schlecht löslich.

6.2.1.3 *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-
2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **5**^[103]



5.2 g 60%iges Natriumhydrid in Paraffin (3.0 g reines Natriumhydrid, 127 mmol) werden im Argonstrom dreimal mit *n*-Pentan gewaschen. 250 mL trockenes DMF werden zugegeben, und anschließend wird unter Argon eine Lösung aus 15.4 g (10.8 mmol) *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-Tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **4** und 12.2 mL (27.6 g, 195 mmol) Methyljodid in 150 mL trockenem DMF so langsam zugetropft, dass die Temperatur unterhalb von 35 °C bleibt. Das Reaktionsgemisch wird für 1 d bei Raumtemp. gerührt, mit weiteren 5 mL (11.4 g, 80 mmol) Methyljodid versetzt und danach 24 h auf 50 °C erhitzt. Dabei findet ein Farbwechsel von rot nach gelb statt. Bei Raumtemp. werden 20 mL Ethanol zugegeben um überschüssiges Natriumhydrid zu vernichten. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand wird mit 500 mL Chloroform und 300 mL ges. Ammoniumchloridlösung aufgenommen. Die wässr. Phase wird zweimal mit Chloroform extrahiert, und die vereinigten org. Phasen werden dreimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und nach Umkristallisieren des Rohprodukts aus 2-Propanol werden 15.0 g (9.78 mmol, 91 %) des Produktes als farblose Kristalle erhalten.

Schmp.: 79 °C.

Summenformel: C₈₀H₁₂₄O₈Br₄.

Molmasse: 1533.4806 g/mol.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2923, 2855, 1468, 1418, 1392, 1327, 1296, 1229, 1189, 1151, 1090, 1039, 1003, 967, 917, 896, 777, 720.

Elementaranalyse:

$C_{80}H_{124}O_8Br_4$, ber.: C = 62.66 %, H = 8.175 %; gem.: C = 62.62 %, H = 7.91 %.

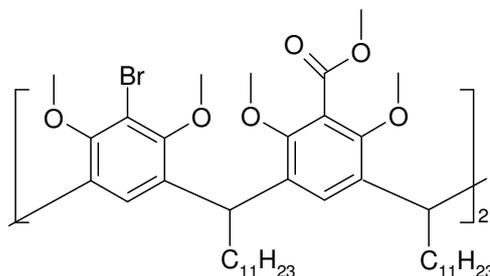
 1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 0.844 (t, 3J = 7.0 Hz, 12 H, CH_2 - CH_3), 1.17-1.36 (m, 72 H, H_3C -(CH_2)₉), 1.834 (m, 8 H, Ar_2CH - CH_2), 3.639 (s, 24 H, OMe), 4.431 (t, 3J = 7.4 Hz, 4 H, Ar-CH-Ar), 6.501 (s, br, 4 H, ArH).

 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

δ = 14.09 (CH_2 - C H_3), 22.66 (C H_2 - CH_3), 28.37, 29.35, 29.66, 29.67, 29.70, 29.80, 29.82, 31.89 (H_3C - CH_2 -(CH_2)₈), 35.03 (Ar_2CH - CH_2), 38.56 (Ar- CH -Ar), 60.55 (OMe), 113.09 (C-Br), 125.51 ($C_{Ar,q}$ *meta* zu C-Br), 134.60 (C_{Ar-H}), 154.33 (C -OMe).

6.2.1.4 *rccc*-5,17-Dibrom-11,23-bis-[methoxycarbonyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **6**^[77]



6.00 g (3.91 mmol) *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **5** werden in 100 mL trockenem THF gelöst und unter Argon bei -78 °C (Aceton/Trockeneis) mit 5 mL (8 mmol) *n*-Butyllithium in Hexan (1.6 M) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei dieser Temperatur gerührt und anschließend werden 4.5 mL (58 mmol) Chlorameisensäuremethylester zugegeben. Der Ansatz wird über Nacht auf Raumtemp. gebracht. Es werden 10 mL Methanol zugegeben und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen und die org. Phase wird dreimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand über Kieselgel (Cyclohexan/Ethylacetat, 80:20) filtriert. Man erhält bei einem R_F -Wert von 0.37 ± 0.01 nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. 2.81 g (1.88 mmol, 48 %) des farblosen Produktes. Gegebenenfalls kann das Produkt aus Aceton umkristallisiert werden.

R_F -Wert: 0.37 ± 0.01 .

Summenformel: $C_{84}H_{130}O_{12}Br_2$.

Schmp.: 76 °C.

Molmasse: 1491.7628 g/mol.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2924, 2852, 1727, 1584, 1467, 1438, 1421, 1333, 1296, 1279, 1265, 1233, 1197, 1154, 1118, 1090, 1063, 1031, 1002, 909, 892, 722.

1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 0.843 (t, $^3J = 6.9$ Hz, 12 H, CH_2-CH_3), 1.17-1.36 (m, 72 H, $H_3C-(CH_2)_9$), 1.828 (m, 8 H, Ar_2CH-CH_2), 3.536 (s, 12 H, $Br-Ar-(OCH_3)_2$), 3.688 (s, 12 H,

MeOOC-Ar-(OCH₃)₂, 3.920 (s, 6 H, Ar-COOCH₃), 4.426 (t, ³J = 7.2 Hz, 4 H, Ar₂CH), 6.464 (s, br, 2 H, MeOOC-Ar-H), 6.745 (s, br, 2 H, Br-Ar-H).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.10 (CH₂-CH₃), 22.67 (CH₂-CH₃), 28.38, 29.35, 29.66, 29.69, 29.71, 29.82, 31.90 (H₃C-CH₂-(CH₂)₈), 35.14 (Ar₂CH-CH₂), 37.70 (Ar₂-CH), 52.56 (COOCH₃), 60.54 (Br-Ar-(OCH₃)₂), 62.00 (MeOOC-Ar-(OCH₃)₂), 113.26 (C_{Ar}-Br), 122.45 (C_{Ar}-COOMe), 125.45 (C_{Ar}-H *para* zu C_{Ar}-Br), 128.06 (C_{Ar}-H *para* zu C_{Ar}-COOMe), 133.79 (br, C_{Ar,q} *ortho* zu C_{Ar}-H), 153.73 (C_{Ar}-OMe *ortho* zu C_{Ar}-COOMe), 154.56 (C_{Ar}-OMe *ortho* zu C_{Ar}-Br), 167.50 (COOMe).

MFB (Ionisationsmethode: MALDI):

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1511.78396.

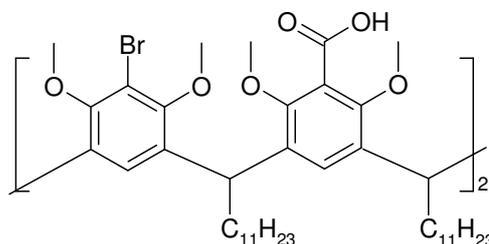
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1511.78212.

Mögliche Summenformel: [C₈₄H₁₃₀O₁₂Br₂ + Na]⁺.

Abweichung [mmu]: 1.84.

Abweichung [ppm]: 1.22.

6.2.1.5 *rccc*-5,17-Dibrom-11,23-dicarbonsäure-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **9**



230 mg (154 μ mol) *rccc*-5,17-Dibrom-11,23-bis-[methoxycarbonyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **6** werden mit 25 mL Ethanol, 10 mL Wasser und 5 g (89 mmol) Kaliumhydroxid versetzt und für 3 d unter Rückfluss erhitzt. Der abgekühlte Ansatz wird mit konz. Salzsäure angesäuert, mit 20 mL Wasser versetzt und dreimal mit Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 152 mg (67 %) des Produkts in Form eines farblosen Pulvers.

Schmp.: 180 °C.

Summenformel: $C_{82}H_{126}O_{12}Br_2$.

Molmasse: 1463.7089 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (Aceton- D_6):

δ = 0.857 (t, $^3J=6.6$ Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.15-1.45 (m, 72 H, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9$), 1.80-2.02 (m, 8 H, Ar_2CHCH_2), 3.499 (s, 12 H, OCH_3), 3.857 (s, 12 H, OCH_3), 4.544 (dd, $^3J=8.8$ Hz, $^3J=6.3$ Hz, 4 H, Ar_2CH), 6.547 (s, 2 H, ArH), 7.155 (s, 2 H, ArH).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 0.842 (t, $^3J=7.2$ Hz, 12 H, CH_2CH_3), 1.14-1.45 (m, 72 H, $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9$), 1.71-1.96 (m, 8 H, Ar_2CHCH_2), 3.261 (s, 12 H, OCH_3), 3.987 (s, 12 H, OCH_3), 4.412 (m, 4 H, Ar_2CH), 5.875 (s, 2 H, ArH), 7.295 (s, 2 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 14.10 (CH_3), 22.67 (CH_2), 28.33 (CH_2), 29.35 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.71 (CH_2), 29.83 (CH_2), 31.90 (CH_2), 34.95 (CH_2), 37.89 (Ar_2CH), 60.59 (OCH_3),

61.79 (OCH₃), 112.64 (C_{Ar}Br), 121.45 (C_{Ar,q}), 125.16 (C_{Ar}H), 128.64 (C_{Ar}H),
130.49 (C_{Ar,q}), 137.38 (C_{Ar,q}), 153.23 (C_{Ar}OMe), 155.37 (C_{Ar}OMe), 173.48
(C=O).

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1478.79655.

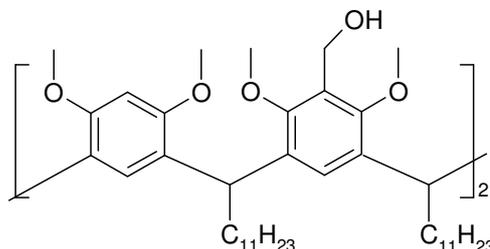
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1478.79543.

Mögliche Summenformel: [C₈₂H₁₂₆O₁₂Br₂ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 1.12.

Abweichung [ppm]: 0.76.

6.2.1.6 *rccc*-5,17-Bis-(hydroxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **7**^[77]



In einem Dreihalskolben werden 190 mg (5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt und in 50 mL trockenem THF suspendiert. Bei Raumtemp. wird eine Lösung aus 3.62 g (2.43 mmol) *rccc*-5,17-Dibrom-11,23-bis-[methoxycarbonyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **6** in 50 mL THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird zunächst 0.5 h bei Raumtemp. und anschließend 4 h bei 60 °C gerührt. Es werden 190 mg (5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid zugegeben. Nach weiteren 4 h bei 60 °C wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und vorsichtig mit 10 mL Methanol versetzt. Die Lösung wird erst mit Wasser, dann mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Die wässr. Phase wird dreimal mit Chloroform extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden erst zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und dann zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. erhält man 2.74 g (2.14 mmol, 88 %) des farblosen Produkts. Gegebenenfalls kann aus Aceton umkristallisiert werden.

Schmp.: 72 °C.

Summenformel: C₈₂H₁₃₂O₁₀.

Molmasse: 1277.9510 g/mol.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3531, 3437, 2923, 2854, 1704, 1613, 1582, 1503, 1466, 1426, 1401, 1366, 1298, 1262, 1202, 1090, 1028, 904, 876, 805, 720, 686.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.845 (t, ³J = 6.9 Hz, 12 H, CH₂-CH₃), 1.17-1.36 (m, 72 H, H₃C-(CH₂)₉), 1.805 (m, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 2.598 (s, br, 2 H, OH), 3.399 (s, 12 H, HO-CH₂-Ar-(OCH₃)₂), 3.769 (s, 12 H, H-Ar-(OCH₃)₂), 4.484 (t, ³J = 7.2 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.533 (s, 4 H, Ar-CH₂-OH), 6.352 (s, 2 H, Ar-H *meta* zu OMe und *para* zu H), 6.419 (s, 2 H, Ar-H *ortho* zu OMe), 6.966 (s, 2 H, Ar-H *meta* zu OMe und *para* zu CH₂OH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.10 (CH₂-CH₃), 22.67 (CH₂-CH₃), 28.14, 29.37, 29.69, 29.76, 29.34, 29.91, 31.91 (H₃C-CH₂-(CH₂)₈), 35.11 (Ar₂CH-CH₂), 35.72 (Ar₂CH), 55.71 (H-Ar-(OCH₃)₂), 56.33 (Ar-CH₂OH), 61.54 (HO-CH₂-Ar-(OCH₃)₂), 95.41 (C_{Ar}-H *ortho* zu OMe), 126.30 (C_{Ar}-H *para* zu CH₂OH), 126.45 (C_{Ar}-H *meta* zu OMe und *para* zu H), 126.54 (C_{Ar,q} *meta* zu H und *ortho* zu OMe), 126.92 (C_{Ar}-CH₂OH), 133.00 (C_{Ar,q} *meta* zu CH₂OH), 155.41 (C_{Ar}-OCH₃ *ortho* zu H), 155.56 (C_{Ar}-OCH₃ *ortho* zu CH₂OH).

MFB (Ionisationsmethode: MALDI):

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1299.97187.

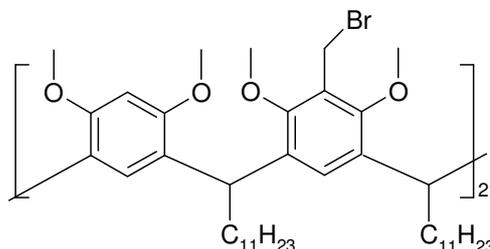
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1299.97127.

Mögliche Summenformel: [C₈₂H₁₃₂O₁₀ + Na]⁺.

Abweichung [mmu]: 0.60.

Abweichung [ppm]: 0.46.

6.2.1.7 *rccc*-5,17-Bis-(brommethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8**^[77]



1.14 g (0.89 mmol) *rccc*-5,17-Bis-[hydroxymethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **7** werden in 50 mL trockenem Dichlormethan gelöst und mit 0.96 g (3.55 mmol) Phosphortribromid versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemp. unter Argon gerührt. Der Ansatz wird mit kaltem Methanol (ca. 10 mL) versetzt, sofort mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 1.00 g (0.71 mmol, 80 %) des farblosen Produktes.

Schmp.: 101 °C.

Summenformel: C₈₂H₁₃₀O₈Br₂.

Molmasse: 1403.7434 g/mol.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2925, 2855, 1614, 1574, 1503, 1468, 1424, 1402, 1301, 1229, 1201, 1145, 1120, 1082, 1034, 1007, 898, 821, 771, 720, 629.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.849 (t, ³J = 6.9 Hz, 12 H, CH₂-CH₃), 1.17-1.36 (m, 72 H, H₃C-(CH₂)₉), 1.798 (m, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 3.567 (s, 12 H, Br-CH₂-Ar-(OCH₃)₂), 3.709 (s, 12 H, H-Ar-(OCH₃)₂), 4.512 (t, ³J = 7.2 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.540 (s, 4 H, Ar-CH₂-Br), 6.382 (s, 2 H, Ar-H *ortho* zu OMe), 6.620 (s, 2 H, Ar-H *meta* zu OMe und *para* zu H), 6.895 (s, 2 H, Ar-H *meta* zu OMe und *para* zu CH₂Br).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.11 (CH₂-CH₃), 22.68 (CH₂-CH₃), 24.49 (Ar-CH₂-Br), 28.15, 29.38, 29.69, 29.76, 29.82, 29.86, 31.92 (H₃C-CH₂-(CH₂)₈), 35.52 (Ar₂CH-CH₂), 35.89

(Ar-CH-Ar), 55.60 (H-Ar-(OCH₃)₂), 61.38 (Br-CH₂-Ar-(OCH₃)₂), 95.76 (C_{Ar}-H *ortho* zu OMe), 124.98 (C_{Ar}-CH₂Br), 125.69 (C_{Ar,q} *meta* zu H und *ortho* zu OMe), 126.16 (C_{Ar}-H *meta* zu OMe und *para* zu H), 128.03 (C_{Ar}-H *para* zu CH₂Br), 133.62 (C_{Ar,q} *meta* zu CH₂Br), 155.73 (C_{Ar}-OCH₃ *ortho* zu H), 155.82 (C_{Ar}-OCH₃ *ortho* zu CH₂Br).

MFB (Ionisationsmethode: MALDI):

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1423.80506.

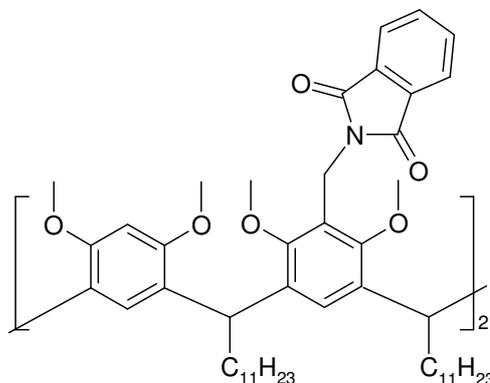
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1423.80247.

Mögliche Summenformel: [C₈₂H₁₃₀O₈Br₂ + Na]⁺.

Abweichung [mmu]: 2.59.

Abweichung [ppm]: 1.82.

6.2.1.8 *rccc*-5,17-Bis-[(phthalimido)-methyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **10**



In einem 100 mL Dreihalskolben werden 420 mg (0.30 mmol) *rccc*-5,17-Bis-(brommethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in THF gelöst und mit 175 mg (0.94 mmol) Kaliumphthalimid und 34 mg (0.13 mmol) 18-Krone-6 versetzt. Der Ansatz wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird nach Zugabe von Wasser das THF i. Vak. entfernt und der wässrige Rückstand mehrmals mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel filtriert (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester, 3:2). Man erhält nach Umkristallisation aus Aceton 268 mg (58 %) des Produkts in Form eines weißen Feststoffes.

R_F -Wert: 0.46 ± 0.01.

Summenformel: $C_{98}H_{138}O_{12}N_2$.

Schmp.: 197-198 °C.

Molmasse: 1536.1874 g/mol.

1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 0.846 (t, $^3J=6.9$ Hz, 12 H, CH_3), 1.05-1.35 (m, 72 H, CH_2), 1.65-1.88 (m, 8 H, Ar_2CHCH_2), 3.470 (s, 12 H, OCH_3), 3.604 (s, 12 H, OCH_3), 4.402 (t, $^3J=7.2$ Hz, 4 H, Ar_2CH), 4.948 (s, 4 H, $ArCH_2N$), 6.214 (s, 2 H, ArH), 6.494 (s, 2 H, ArH), 6.872 (s, 2 H, ArH), 7.63-7.67 (m, 4 H, ArH), 7.78-7.82 (m, 4 H, ArH).

^{13}C -NMR (CDCl_3):

$\delta = 14.10$ (CH_3), 22.68 (CH_2), 28.16 (CH_2), 29.38 (CH_2), 29.70 (CH_2), 29.74 (CH_2), 29.84 (CH_2), 29.93 (CH_2), 31.92 (CH_2), 33.28 (CH_2), 35.73 (ArCHCH_2), 36.05 (Ar_2CHCH_2), 55.54 (OCH_3), 61.18 (OCH_3), 96.63 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ *ortho* zu OMe), 120.92 ($\text{C}_{\text{Ar},\text{q}}$), 123.00 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ vom Phthalimid), 125.01 ($\text{C}_{\text{Ar},\text{q}}$), 126.11 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 126.59 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$), 132.39 ($\text{C}_{\text{Ar},\text{q}}$), 133.52 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ vom Phthalimid), 134.62 ($\text{C}_{\text{Ar},\text{q}}$), 155.37 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OMe}$), 155.99 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OMe}$), 167.95 ($\text{C}=\text{O}$).

MFB:

Ermittelte Ionenmassen [m/z]: 1553.05859, 1558.01273.

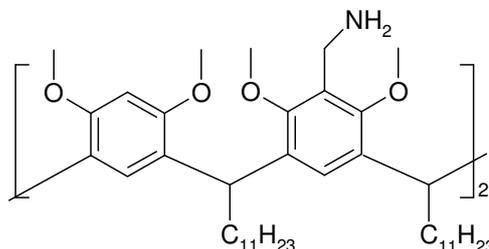
Berechnete Ionenmassen [m/z]: 1553.05880, 1558.01420.

Mögliche Summenformel: $[\text{C}_{98}\text{H}_{138}\text{O}_{12}\text{N}_2 + \text{NH}_4]^+$, $[\text{C}_{98}\text{H}_{138}\text{O}_{12}\text{N}_2 + \text{Na}]^+$.

Abweichungen [mmu]: 0.21, 1.47.

Abweichungen [ppm]: 0.14, 0.94.

6.2.1.9 *rccc*-5,17-Bis-(aminomethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **11**



Es werden 81 mg (52.6 μmol) *rccc*-5,17-Bis-[(phthalimido)-methyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **10** in 20 mL Ethanol suspendiert und mit 0.2 mL Hydrazin-Monohydrat (ca. 2.7 mmol reines Hydrazin) versetzt. Der Ansatz wird für 5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der pH-Wert mit verd. Salzsäure auf 1.5 bis 3 eingestellt und erneut für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird nun i. Vak. etwas eingeengt, dann werden verd. Natronlauge und Dichlormethan zugegeben. Die org. Phase wird mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Man erhält 60 mg (90 %) des öligen Produkts.

Summenformel: $\text{C}_{82}\text{H}_{134}\text{O}_8\text{N}_2$.

Molmasse: 1275.9816 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 0.844$ (t, $^3J=7.2$ Hz, 12 H, CH_3), 1.12-1.36 (m, 72 H, CH_2), 1.72-1.87 (m, 8 H, Ar_2CHCH_2), 2.000 (s, br, 4 H, ArCH_2NH_2), 3.389 (s, 12 H, OCH_3), 3.642 (s, 4 H, ArCH_2NH_2), 3.747 (s, 12 H, OCH_3), 4.492 (t, $^3J=7.5$ Hz, 4 H, Ar_2CH), 6.403 (s, 2 H, ArH), 6.428 (s, 2 H, ArH), 6.896 (s, 2 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 14.09$ (CH_3), 22.66 (CH_2), 28.13 (CH_2), 29.36 (CH_2), 29.69 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.84 (CH_2), 29.91 (CH_2), 31.90 (CH_2), 35.37 (Ar_2CHCH_2), 35.66 (Ar_2CH), 36.68 (ArCH_2NH_2), 55.68 (OCH_3), 61.13 (OCH_3), 95.45 (C_{ArH}), 125.51

(C_{Ar}H), 126.32 (C_{Ar}H), 126.40 (C_{Ar,q}), 128.75 (C_{Ar,q}), 133.20 (C_{Ar,q}), 155.23 (C_{Ar}OMe), 155.39 (C_{Ar}OMe).

MFB:

Ermittelte Ionenmassen [m/z]: 1276.02343, 638.51546.

Berechnete Ionenmassen [m/z]: 1276.02130, 638.51429.

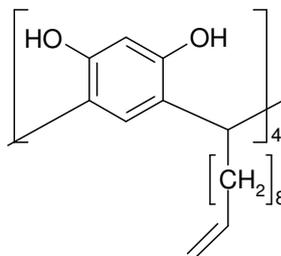
Mögliche Summenformeln: [C₈₂H₁₃₄O₈N₂ + H]⁺, [C₈₂H₁₃₄O₈N₂ + 2H]²⁺.

Abweichungen [mmu]: 2.13, 1.17.

Abweichungen [ppm]: 1.67, 1.83.

6.2.2 Ungesättigte Kette am *lower rim* (C10)

6.2.2.1 *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-dec-9-enyl)-resorc[4]aren **26**^[104]



32.7 g (297.0 mmol) Resorcin **1** in 125 mL Ethanol werden mit 43 mL konz. Salzsäure versetzt. Anschließend werden zu dieser Lösung bei 0 °C unter Argon 50.0 g (297.1 mmol) *n*-Undec-10-enal **25** in 80 mL Ethanol zugetropft. Der Ansatz wird 4 h bei 90 °C Badtemperatur gerührt. Zum vollständigen Auskristallisieren wird der Ansatz über Nacht im Kühlschrank gelagert und das Produkt dann abfiltriert und mit Ethanol/Wasser (75:25) gewaschen. Der Filterkuchen wird in THF aufgenommen, welches i. Vak. wieder entfernt wird. Der Rückstand wird aus Acetonitril umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Man erhält 40.8 g (53 %) des festen ockergelben Produkts.

Schmp.: 288-290 °C.

Summenformel: C₆₈H₉₆O₈.

Molmasse: 1041.5107 g/mol.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3292, 2931, 2858, 1702, 1677, 1641, 1621, 1501, 1450, 1292, 1220, 1173, 1086, 992, 908, 836, 722.

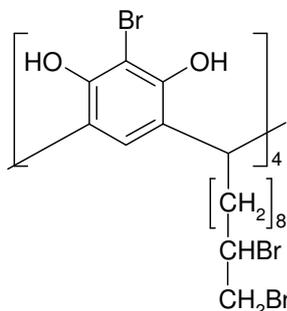
¹H-NMR ((CD₃)₂CO):

δ = 1.26-1.40 (m, 48 H, (CH₂)₆-CH₂-CH=CH₂), 2.015-2.065 (m, 8 H, CH₂-CH=CH₂), 2.292 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 4.303 (t, ³J=7.9 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.904 (ddt, ²J=2.2 Hz, ³J=10.2 Hz, ⁴J=1.3 Hz, 4 H, CH=CH_{trans}H_{cis}), 4.983 (ddt, ²J=2.2 Hz, ³J=17.1 Hz, ⁴J=1.6 Hz, 4 H, CH=CH_{trans}H_{cis}), 5.805 (ddt, ³J=17.1 Hz, ³J=10.2 Hz, ³J=6.7 Hz, 4 H, CH=CH₂), 6.233 (s, 4 H, ArH *ortho* zu COH), 7.544 (s, 4 H, Ar-H *meta* zu COH), 8.478 [s, 8 H, OH].

$^{13}\text{C-NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$):

$\delta = 29.5$ (CH_2), 29.6 (CH_2), 29.7 (CH_2), 29.8 (CH_2), 30.0 (CH_2), 30.1 (CH_2), 34.5 (Ar_2CH), 103.6 (C_{Ar}), 114.7 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 125.4 (C_{Ar} *meta* zu COH), 139.8 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 152.7 (COH).

6.2.2.2 *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-9,10-dibromdecyl)-resorc[4]aren **27**^[105]



35.0 g (33.6 mmol) *rccc*-2,8,14,20-Tetra-(*n*-dec-9-enyl)-resorc[4]aren **26** werden in der Hitze in 1.8 L Dichlormethan gelöst. Zu der Lösung werden bei 0 °C 43.1 g (270 mmol) Brom in 350 mL Dichlormethan zugetropft. Nach 30 min rühren bei Raumtemp. werden 200 mL Methanol zugegeben, um den entstandenen Feststoff zu lösen. Anschließend wird mit einer 1:1 Mischung aus verd. Salzsäure und Eiswasser (3x 500 mL) ausgeschüttelt (dabei evtl. wieder ausgefallenen Feststoff mit Methanol lösen) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus einer 1:1 Mischung aus Dichlormethan und Methanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Man erhält 42.0 g (63 %) des durchbromierten Produktes.

Schmp.: 210 °C (Zersetzung).

Summenformel: C₆₈H₉₂O₈Br₁₂.

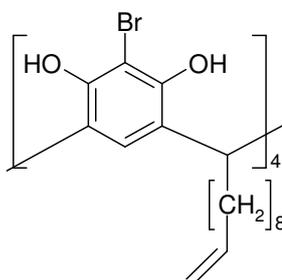
Molmasse: 1996.3212 g/mol.

¹H-NMR ((CD₃)₂CO):

δ = 1.2-1.4 (m, 48 H, (CH₂)₆-CH₂-CH=CH₂), 2.0-2.2 (m, 8 H, CH₂-CH=CH₂), 2.3 (q, ³J=7.5 Hz, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 3.8 (m, 1 H, CH₂Br), 3.9 (m, 1 H, CH₂Br), 4.45 (m, 1 H, CHBr), 4.5 (t, ³J=7.5 Hz, 4 H, Ar₂CH), 7.6 (s, 4 H, ArH *meta* zu COH), 8.4 (s, 8 H, OH).

Die Verbindung ist in allen gängigen Lösungsmitteln für NMR-Untersuchungen schlecht löslich.

6.2.2.3 *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-resorc[4]aren
28^[105]



In einem ausgeheizten 500 mL Dreihalskolben werden 10 g (153 mmol) Zinkpulver in 200 mL trockenem Aceton aufgeschlämmt und ca. 15 min im Ultraschallbad aktiviert. Nach Zugabe von 0.5 mL Dibromethan wird das Gemisch zum Sieden erhitzt. Daraufhin wird eine Lösung von 40.0 g (20.0 mmol) *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-9,10-dibromdecyl)-resorc[4]aren **27** in Aceton zugetropft und dieses Gemisch über Nacht bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Zink über eine Fritte abfiltriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 500 mL Ethylacetat aufgenommen und mit verd. Salzsäure (2x 300 mL) ausgeschüttelt. Die org. Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert und i. Vak. getrocknet. Man erhält 23.34 g (86 %) eines hellrosa-farbenen Feststoffes.

Schmp.: 250 °C.

Summenformel: C₆₈H₉₂O₈Br₄.

Molmasse: 1357.0930 g/mol.

¹H-NMR ((CD₃)₂CO):

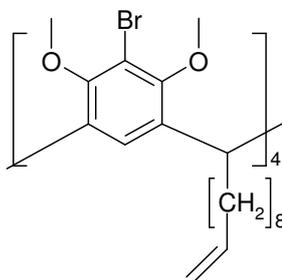
δ = 1.22-1.42 (m, 48 H, (CH₂)₆-CH₂-CH=CH₂), 1.99-2.06 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 2.301 (q, ³J=7.5 Hz, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 4.446 (t, ³J=7.5 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.87-5.02 (m, 8 H, CH=CH₂), 5.802 (ddt, ³J=17.0 Hz, ³J=10.0 Hz, ³J=6.9 Hz, 4 H, CH=CH₂), 7.617 (s, 4 H, ArH *meta* zu COH), 8.294 (s, 8 H, OH).

¹³C-NMR ((CD₃)₂CO):

δ = 28.76 (CH₂), 29.70 (CH₂), 29.89 (CH₂), 30.05 (CH₂), 30.20 (CH₂), 30.43 (CH₂), 34.41 (CH₂), 34.46 (CH₂), 36.34 (Ar₂CH), 100.84 (C_{Ar}H *ortho* zu COH),

114.67 ($\text{CH}=\underline{\text{C}}\text{H}_2$), 124.44 ($\text{C}_{\text{Ar},\text{q}}$), 125.99 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{H}$ *meta* zu COH), 139.76 ($\underline{\text{C}}\text{H}=\text{CH}_2$), 149.64 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{OH}$).

6.2.2.4 *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **29**



In einem ausgeheizten 1 L Dreihalskolben werden unter Argon 16.0 g (11.8 mmol) *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-resorc[4]aren **28** und 24 g (174 mmol) wasserfreies Kaliumcarbonat in 250 mL trockenem DMF mit 80 mL (1.62 mol) Methyljodid versetzt. Nach 5 h rühren bei 50 °C werden dem Reaktionsgemisch weitere 20 mL (0.32 mol) Methyljodid hinzugefügt, und es wird bei 50 °C über Nacht gerührt. Anschließend wird das überschüssige Kaliumcarbonat abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit Dichlormethan (ca. 200 mL) aufgenommen, mit Wasser (2x 100 mL) und ges. Natriumchloridlösung (3x 100 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester, 9:1) und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 13.6 g (79 %) eines weißen bis hellgelben Feststoffes.

R_F-Wert: 0.57 ± 0.01.

Summenformel: C₇₆H₁₀₈O₈Br₄.

Schmp.: 63.5-64 °C.

Molmasse: 1469.3088 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.15-1.42 (m, 48 H, (CH₂)₆-CH₂-CH=CH₂), 1.836 (q, ³J=6.7 Hz, 8 H, CH₂-CH₂-CH=CH₂), 1.992 (q, ³J=7.2 Hz, 8 H, Ar₂CH-CH₂-CH₂), 3.641 (s, 24 H, OCH₃), 4.428 (t, ³J=7.2 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.894 (d, ³J=10.0 Hz, 4 H, CH=CH_{trans}H_{cis}), 4.952 (dd, ³J=17.0 Hz, ⁴J=1.9 Hz, 4 H, CH=CH_{trans}H_{cis}), 5.767 (ddt, ³J=17.0 Hz, ³J=10.0 Hz, ³J=6.7 Hz, 4 H, CH=CH₂), 6.508 (s, 4 H, ArH *meta* zu ArOCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 28.34 (CH₂), 28.92 (CH₂), 29.14 (CH₂), 29.59 (CH₂), 29.63 (CH₂), 29.76 (CH₂), 33.78 (CH₂), 35.02 (CH₂), 38.56 (Ar₂CH), 60.57 (OCH₃), 113.11 (C_{Ar}Br), 114.13 (CH=C_uH₂), 125.52 (C_{Ar}H), 134.59 (C_{Ar,q}), 139.12 (C_uH=CH₂), 154.37 (C_{Ar}OMe).

MALDI-ToF (DHB):

m/z = 1492.52 [M+Na]⁺.

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1482.51257.

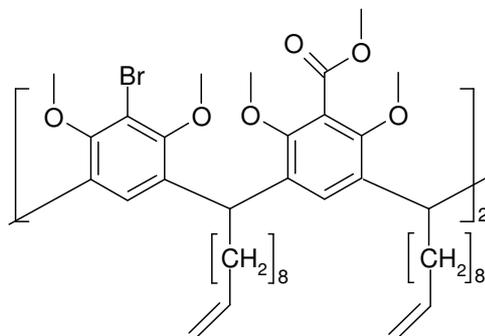
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1482.51160.

Mögliche Summenformel: [C₇₆H₁₀₈Br₄O₈ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 0.97.

Abweichung [ppm]: 0.65.

6.2.2.5 *rccc*-5,17-Dibrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-11,23-bis-(methoxy-carbonyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **30**



6.55 g (4.46 mmol) *rccc*-5,11,17,23-Tetrabrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-4,6,10,12,16, 18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **29** werden in 100 mL trockenem THF gelöst und unter Argon bei -78 °C mit 5.9 mL (9.44 mmol) *n*-Butyllithium in Hexan (1.6 M) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei dieser Temperatur gerührt, anschließend werden 6.5 mL (84.7 mmol) Chlorameisensäuremethylester zugegeben und der Ansatz über Nacht auf Raumtemp. gebracht. Es werden 10 mL Methanol zugegeben und alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Chloroform (ca. 250 mL) aufgenommen, die org. Phase mit Wasser (2x 75 mL) und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält 3.17 g (50 %) des weißen Feststoffes nach Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester, 80:20) und Umkristallisation aus Aceton.

R_F-Wert: 0.30 ± 0.01.

Summenformel: C₈₀H₁₁₄O₁₂Br₂.

Schmp.: 63-64 °C.

Molmasse: 1427.5911 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.18-1.38 (m, 48 H, (CH₂)₆-CH₂-CH=CH₂), 1.829 (m, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 1.988 (m, 8 H, -CH₂-CH=CH₂), 3.537 (s, 12 H, OCH₃), 3.686 (s, 12 H, OCH₃), 3.919 (s, 6 H, ArCOOCH₃), 4.429 (t, ³J=7.2 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.86-4.98 (m, 8 H, CH=CH₂), 5.71-5.81 (m, 4 H, CH=CH₂), 6.464 (s, 2 H, ArH), 6.743 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 28.32$ (CH₂), 28.91 (CH₂), 29.13 (CH₂), 29.60 (CH₂), 29.75 (CH₂), 33.77 (CH₂-CH=CH₂), 35.12 (Ar₂CHCH₂), 37.67 (Ar₂CH), 52.55 (COOCH₃), 60.54 (OCH₃), 61.99 (OCH₃), 113.27 (C_{Ar}Br), 114.11 (CH=CH₂), 122.45 (C_{Ar,q}), 125.42 (C_{Ar}H), 128.04 (C_{Ar}H), 133.87 (C_{Ar,q}), 139.12 (CH=CH₂), 153.75 (C_{Ar}O), 154.57 (C_{Ar}O), 167.48 (COOCH₃).

MALDI-ToF (DHB):

$m/z = 1450.87$ [M+Na]⁺, 1396.89 [M+H-MeOH]⁺.

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1442.70005.

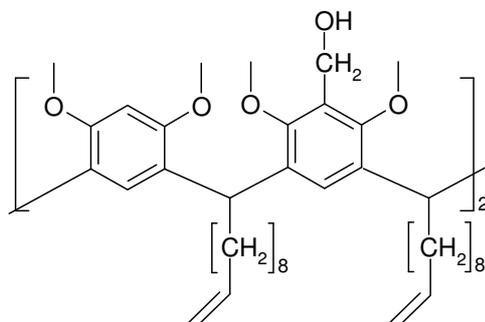
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1442.70153.

Mögliche Summenformel: [C₈₀H₁₁₄Br₂O₁₂ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 1.48.

Abweichung [ppm]: 1.03.

6.2.2.6 *rccc*-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-5,17-Bis-(hydroxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **33**



In einem 250 mL Dreihalskolben werden 3.17 g (2.22 mmol) *rccc*-5,17-Dibrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-11,23-bis-(methoxycarbonyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **30** in 120 mL trockenem THF vorgelegt und bei Raumtemp. mit 337 mg (8.88 mmol) Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Nach 2 h erhitzen unter Rückfluss wird eine Reaktionskontrolle durchgeführt (MALDI-TOF). Bei unvollständiger Reaktion wird so lange Lithiumaluminiumhydrid nachgelegt, bis die Reaktion vollständig verlaufen ist. Anschließend werden 10 mL Methanol hinzugegeben und mit Wasser und verd. Salzsäure hydrolysiert. Die org. Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt, und der wässrige Rückstand wird dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird der Rückstand an Kieselgel filtriert (Laufmittel: Cyclohexan/Ethylacetat, 50:50) und aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 1.59 g (60 %) des weißen Feststoffes.

R_F-Wert: 0.15 ± 0.01.

Summenformel: C₇₈H₁₁₆O₁₀.

Schmp.: 66.4 °C.

Molmasse: 1213.7793 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.17-1.37 (m, 48 H, (CH₂)₆-CH₂-CH=CH₂), 1.73-1.87 (m, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 1.95-2.13 (m, 8 H, CH₂-CH=CH₂), 2.607 (s, 2 H, OH), 3.402 (s, 12 H, OCH₃ *ortho* zu CH₂OH), 3.770 (s, 12 H, OCH₃ *ortho* zu ArH), 4.487 (t, ³J=7.2 Hz, 4 H,

Ar₂CH), 4.533 (s, 4 H, ArCH₂OH), 4.86-4.98 (m, 8 H, CH=CH₂), 5.72-5.82 (m, 4 H, CH=CH₂), 6.354 (s, 2 H, ArH *meta* zu OMe und *para* zu ArH) 6.421 (s, 2 H, ArH *ortho* zu OMe), 6.966 (s, 2 H, ArH *meta* zu OMe und *para* zu CH₂OH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 28.08 (CH₂), 28.94 (CH₂), 29.17 (CH₂), 29.58 (CH₂), 29.61 (CH₂), 29.83 (CH₂), 33.78 (CH₂CH=CH₂), 35.08 (Ar₂CHCH₂), 35.69 (Ar₂CH), 55.69 (OCH₃), 56.35 (CH₂OH), 61.53 (OCH₃), 95.42 (C_{Ar}H *ortho* zu OMe), 114.04 (CH=CH₂), 126.26 (C_{Ar}H *para* zu CH₂OH), 126.44 (C_{Ar}H *meta* zu OMe und *para* zu ArH), 126.47 (C_{Ar,q} *meta* zu ArH und *ortho* zu OMe), 126.90 (C_{Ar,q} *meta* zu CH₂OH), 132.99 (C_{Ar}CH₂OH), 139.16 (CH=CH₂), 155.41 (C_{Ar}OMe), 155.57 (C_{Ar}OMe).

MALDI-ToF (DHB):

$m/z = 1252.95 [M+K]^+, 1236.95 [M+Na]^+$.

MFB:

Ermittelte Ionenmassen [m/z]: 1230.89128, 1235.84716.

Berechnete Ionenmassen [m/z]: 1230.89068, 1235.84607.

Mögliche Summenformeln: [C₇₈H₁₁₆O₁₀ + NH₄]⁺, [C₇₈H₁₁₆O₁₀ + Na]⁺.

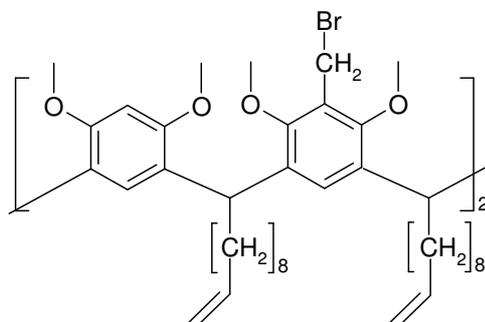
Abweichungen [mmu]: 0.60, 1.09.

Abweichungen [ppm]: 0.49, 0.88.

Röntgenstrukturanalyse:

C₇₈H₁₁₆O₁₀ + C₃H₆O (Aceton), M = 1271.79 g/mol, farbloses Fragment, triklin, Raumgruppe *P* -1, $a = 13.2960(3) \text{ \AA}$, $b = 14.1180(2) \text{ \AA}$, $c = 21.4590(4) \text{ \AA}$, $\alpha = 71.6300(13)^\circ$, $\beta = 77.3580(10)^\circ$, $\gamma = 78.1750(13)^\circ$, $V = 3689.77(12) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{calc}} = 1.145 \text{ g/cm}^3$, $Z = 2$, $T = 100(2) \text{ K}$, 80674 gemessene Reflexe, 16798 unabhängige Reflexe, 797 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0773$, $wR2 = 0.2054$ für 10252 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, max. Restelektronendichte 0.638 e \AA^{-3} , die Alkylketten weisen Fehlorderungen auf, die isotrop verfeinert wurden.

6.2.2.7 *rccc*-5,17-Bis-(bromomethyl)-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **34**



In 25 mL trockenem Dichlormethan werden 0.41 g (0.34 mmol) *rccc*-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-5,17-Bis-(hydroxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **33** gelöst und mit 0.5 g (1.85 mmol) Phosphortribromid versetzt. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wird die Mischung mit 10 mL kaltem Methanol versetzt. Anschließend wird die Reaktionsmischung mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung (2x 50 mL) und mit ges. Natriumchloridlösung (2x 50 mL) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 415 mg (91 %) des weißen Feststoffes.

Schmp.: 63.5 °C

Summenformel: C₇₈H₁₁₄O₈Br₂.

Molmasse: 1339.5717 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.15-1.38 (m, 48 H, (CH₂)₆-CH₂-CH=CH₂), 1.72-1.88 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 1.95-2.04 (m, 8 H, CH₂-CH=CH₂), 3.571 (s, 12 H, OCH₃), 3.714 (s, 12 H, OCH₃), 4.518 (t, ³J=7.5 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.543 (s, 4 H, ArCH₂Br), 4.87-4.99 (m, 8 H, CH=CH₂), 5.72-5.82 (m, 4 H, CH=CH₂), 6.387 (s, 2 H, ArH *meta* zu OMe und *para* zu ArH), 6.622 (s, 2 H, ArH *ortho* zu OMe), 6.900 (s, 2 H, ArH *meta* zu OMe und *para* zu CH₂Br).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 24.45 (CH₂), 28.09 (CH₂), 28.93 (CH₂), 29.16 (CH₂), 29.57 (CH₂), 29.60 (CH₂), 29.78 (CH₂), 33.79 (CH₂CH=CH₂), 35.49 (Ar₂CHCH₂), 35.84 (Ar₂CH), 55.57 (OCH₃), 61.36 (OCH₃), 95.72 (C_{Ar}H *ortho* zu OMe), 114.06 (CH=CH₂), 124.99 (C_{Ar,q}), 125.63 (C_{Ar,q}), 126.14 (C_{Ar}H), 127.99 (C_{Ar}H), 133.59 (C_{Ar,q}), 139.16 (CH=CH₂), 155.72 (CArOCH₃), 155.82 (CArOCH₃).

MALDI-ToF (DHB):

m/z = 1363.49 [M+Na]⁺.

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1354.72083.

Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1354.72187.

Mögliche Summenformel: [C₇₈H₁₁₄Br₂O₈ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 1.04.

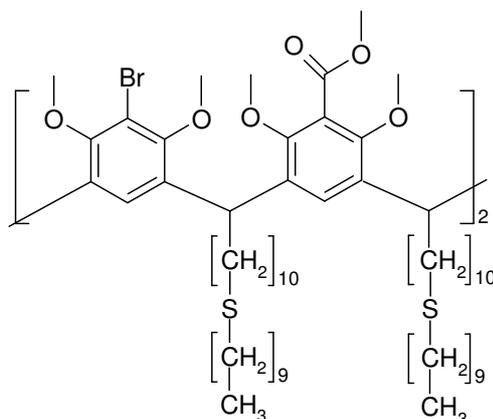
Abweichung [ppm]: 0.77.

Röntgenstrukturanalyse:

C₇₈H₁₁₄O₈Br₂ + 0.5x C₃H₆O (Aceton), M = 1368.55 g/mol, farbloses Fragment, monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, $a = 21.5170(5)$ Å, $b = 14.1210(3)$ Å, $c = 27.4620(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 108.7320(12)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 7902.1(3)$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.150$ g/cm³, $Z = 4$, $T = 100(2)$ K, 13921 gemessene Reflexe, 83814 unabhängige Reflexe, 675 verfeinerte Parameter, R1 = 0.0894, wR2 = 0.2492 für 9042 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, max. Restelektronendichte 0.666 e Å⁻³, aufgrund der Fehlorderungen in den Alkylketten nicht zur Publikation geeignet.

6.2.3 Thioether am *lower rim*

6.2.3.1 *rccc*-5,17-Dibrom-2,8,14,20-tetra-[10-(decylthio)-decyl]-11,23-bis-(methoxycarbonyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **53**



In 60 ml trockenem THF werden 500 mg (0.35 mmol) *rccc*-5,17-Dibrom-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-11,23-bis-(methoxycarbonyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **30** gelöst und bei 0 °C zunächst mit 0.8 mL (3.8 mmol) Decanthiol und anschließend mit 0.2 mL (0.1 mmol) 9-BBN in THF (0.5 M) versetzt. Die Lösung wird über Nacht bei auftauendem Eisbad gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 60 mL Dichlormethan aufgenommen und zweimal mit je 40 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt. Dabei wird zunächst verbliebenes Decanthiol mit einem Laufmittelgemisch aus Cyclohexan/Essigester (9:1) entfernt und anschließend das Produkt mit einem Laufmittelgemisch aus Cyclohexan/Essigester (8:2) erhalten. Man erhält nach Umkristallisation aus Aceton 550 mg (74 %) des weißen Feststoffes.

R_F-Wert: 0.38 ± 0.01.

Summenformel: C₁₂₀H₂₀₂O₁₂Br₂S₄.

Schmp.: 53.5-54.5 °C.

Molmasse: 2124.9932 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.851 (t, 12 H, ³J=6.9 Hz, S-(CH₂)₉-CH₃), 1.14-1.38 (m, 112 H, CH₂), 1.48-1.58 (m, 16 H, CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂), 1.76-1.88 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 2.43-2.49

(m, 16 H, CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂), 3.538 (s, 12 H, OCH₃), 3.681 (s, 12 H, OCH₃), 3.918 (s, 6 H, COOCH₃), 4.421 (t, 4 H, ³J=7.2 Hz, Ar₂CH), 6.465 (s, 2 H, ArH), 6.730 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.10 (CH₃), 22.66 (CH₂), 26.89 (CH₂), 28.34 (CH₂), 28.95 (CH₂), 29.00 (CH₂), 29.26 (CH₂), 29.30 (CH₂), 29.32 (CH₂), 29.53 (CH₂), 29.55 (CH₂), 29.60 (CH₂), 29.66 (CH₂), 29.71 (CH₂), 29.74 (CH₂), 31.87 (CH₂), 32.17 (CH₂), 35.10 (Ar₂CHCH₂), 37.67 (Ar₂CH), 52.56 (COOCH₃), 60.55 (OCH₃), 61.99 (OCH₃), 113.27 (C_{Ar}Br), 122.45 (C_{Ar,q}), 125.42 (C_{Ar}H), 128.04 (C_{Ar}H), 133.75 (C_{Ar,q}), 153.75 (C_{Ar}OCH₃), 154.55 (C_{Ar}OCH₃), 167.48 (COOCH₃).

MALDI-TOF (DHB):

m/z = 2179.89 [M+2O+Na]⁺, 2164.05 [M+O+Na]⁺, 2148.13 [M+Na]⁺, 2110.17 [M+H-MeOH+O]⁺, 2094.13 [M+H-MeOH]⁺,.

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [*m/z*]: 2139.27588.

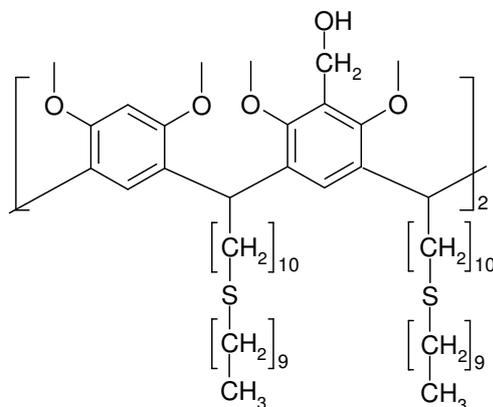
Berechnete Ionenmasse [*m/z*]: 2139.27842.

Mögliche Summenformel: [C₁₂₀H₂₀₂Br₂O₁₂S₄ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 2.54.

Abweichung [ppm]: 1.19.

6.2.3.2 *rccc*-2,8,14,20-Tetra-[10-(decylthio)-decyl]-5,17-bis-(hydroxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **54**



In 25 mL trockenem THF werden 71 mg (1.87 mmol) Lithiumaluminiumhydrid vorgelegt und mit 1.00 g (0.47 mmol) *rccc*-5,17-Dibrom-2,8,14,20-tetra-[10-(decylthio)-decyl]-11,23-bis-(methoxycarbonyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **53** in 25 mL trockenem THF versetzt. Es wird 4 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird eine Reaktionskontrolle per MALDI-ToF durchgeführt. Sollte die Reaktion noch nicht abgeschlossen sein, wird etwas Lithiumaluminiumhydrid nachgelegt und erneut 2 h bei 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird zunächst mit 10 mL Methanol, anschließend mit derselben Menge Wasser und danach mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Das THF wird i. Vak. entfernt und der wässrige Rückstand dreimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und einmal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Man erhält nach Umkristallisation aus Aceton 845 mg (94 %) des weißen Feststoffes. Falls der Feststoff Nebenprodukte enthält, kann mit einem Laufmittelgemisch aus Cyclohexan und Essigester (1:1) vor der Umkristallisation eine Säulenchromatographie an Kieselgel durchgeführt werden.

R_F -Wert: 0.53 ± 0.01 .

Summenformel: $C_{118}H_{204}O_{10}S_4$.

Schmp.: 54-55 °C

Molmasse: 1911.1814 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 0.86$ (t, 12 H, $^3J=6.9$ Hz, S-(CH₂)₉-CH₃), 1.21-1.34 (m, 112 H, CH₂), 1.54 (m, 16 H, CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂), 2.46 (m, 16 H, CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂), 1.80 (m, 12 H, Ar₂CHCH₂), 3.39 (s, 12 H, OCH₃), 3.77 (s, 12 H, OCH₃), 4.48 (t, 4 H, $^3J=7.5$ Hz, Ar₂CH), 4.52 (s, 4 H, ArCH₂OH), 6.34 (s, 2 H, ArH), 6.42 (s, 2 H, ArH), 6.96 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 14.10$ (CH₃), 22.67 (CH₂), 28.11 (CH₂), 28.96 (CH₂), 29.03 (CH₂), 29.26 (CH₂), 29.31 (CH₂), 29.36 (CH₂), 29.54 (CH₂), 29.56 (CH₂), 29.65 (CH₂), 29.67 (CH₂), 29.72 (CH₂), 29.77 (CH₂), 29.87 (CH₂), 31.88 (CH₂), 32.18 (CH₂), 35.07 (CH₂), 35.71 (Ar₂CH), 55.72 (OCH₃), 56.37 (OCH₂OH), 61.55 (OCH₃), 95.40 (C_{Ar}H), 126.29 (C_{Ar}H), 126.45 (C_{Ar}H), 126.51 (C_{Ar,q}), 126.93 (C_{Ar,q}), 132.95 (C_{Ar,q}), 155.41 (C_{Ar}OMe), 155.59 (C_{Ar}OMe).

MALDI-TOF (DHB):

$m/z = 1935.07$ [M+Na]⁺, 1894.86 [M+H-H₂O]⁺.

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1927.46420.

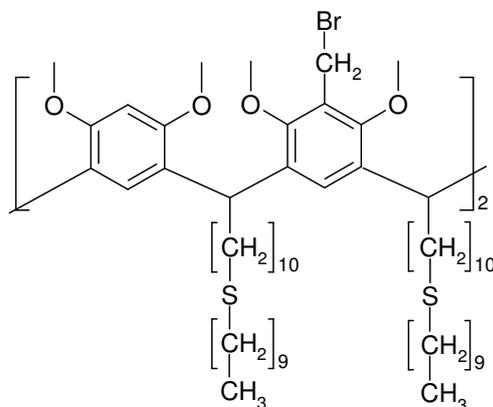
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1927.46756.

Mögliche Summenformel: [C₁₁₈H₂₀₄O₁₀S₄ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 3.36.

Abweichung [ppm]: 1.74.

6.2.3.3 *rccc*-5,17-Bis-(bromomethyl)-2,8,14,20-tetra-[10-(decylthio)-decyl]-
4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **55**



In 25 mL trockenem Dichlormethan werden 782 mg (0.41 mmol) *rccc*-2,8,14,20-Tetra-[10-(decylthio)-decyl]-5,17-bis-(hydroxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **54** gelöst und mit 439 mg (1.63 mmol) Phosphortribromid versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemp. gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 10 mL kaltem Methanol versetzt, zweimal mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 683 mg (82 %) eines farblosen Feststoffes.

Schmp.: 65.5-66.5 °C.

Summenformel: C₁₁₈H₂₀₂O₈Br₂S₄.

Molmasse: 2036.9738 g/mol.

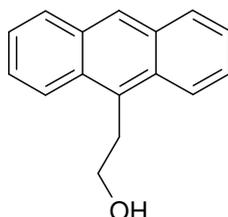
¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.89 (t, 12 H, ³J=6.9 Hz, S-(CH₂)₉-CH₃), 1.24-1.36 (m, 112 H, CH₂), 1.56 (m, 16 H, -CH₂-CH₂-S-CH₂-CH₂-), 1.83 (m, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 2.50 (m, 16 H, (CH₂)₂S), 3.59 (s, 12 H, OCH₃), 3.75 (s, 12 H, OCH₃), 4.54 (t, 4 H, ³J=6.9 Hz, Ar₂CH), 4.57 (s, 4 H, ArCH₂Br), 6.37 (s, 2 H, ArH *ortho* zu ArOCH₃), 6.42 (s, 2 H, ArH), 6.64 (s, 2 H, ArH).

6.3 Synthese der Anthracene (Vorstufen)

6.3.1 Einfache Anthracenalkohole

6.3.1.1 2-(Anthracen-9-yl)-ethanol **16**^[80]



Eine eiskalte Lösung aus 3 g (11.7 mmol) 9-Bromanthracen **15** in 100 mL trockenem Diethylether unter Argon wird innerhalb von 5 min mit 9 mL (14.4 mmol) *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Die gelb-orange Suspension wird 30 min bei dieser Temperatur gerührt, dann wird eine eiskalte Lösung aus 3 g (68 mmol) Ethylenoxid (direkt aus einer Gasflasche bei -78 °C einkondensiert) in 16 mL trockenem Diethylether zugefügt und der Ansatz weiter für 1 h gerührt. Es werden erst 70 mL Wasser, dann 50 mL Diethylether zugefügt. Die org. Phase wird abgetrennt und die wässrige mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand einer Flashchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Dichlormethan) unterzogen. Man erhält 2.1 g (81 %) des gelben Produkts.

R_F-Wert: 0.14 ± 0.01.

Summenformel: C₁₆H₁₄O.

Schmp.: 106-108 °C.

Molmasse: 222.2876 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

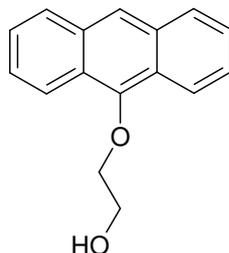
δ = 1.435 (t, br, ³J=3.8 Hz, 1 H, OH), 3.921 (t, ³J=6.9 Hz, 2 H, CH₂), 4.078 (dt, ³J=3.8 Hz, ³J=6.9 Hz, 2 H, CH₂OH), 7.43-7.54 (m, 4 H, ArH), 7.999 (m, 2 H, ArH), 8.310 (m, 2 H, ArH), 8.369 (s, 1 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 30.97$ (CH_2), 63.35 (CH_2), 124.27 (C_{ArH}), 124.90 (C_{ArH}), 125.79 (C_{ArH}), 126.44 (C_{ArH}), 129.18 (C_{ArH}), 130.14 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 130.30 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 131.50 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **13.2**,

m/z (%) = 223 (5), 222 (24) [M_{mono}] $^+$, 202 (5), 192 (18), 191 (100) [$\text{M-CH}_2\text{OH}$] $^+$, 190 (19), 189 (52), 178 (6), 176 (5), 165 (18), 152 (6).

6.3.1.2 2-(Anthracen-9-yloxy)-ethanol **12**^[78]

1.94 g (10 mmol) Anthron, 6.21 g (100 mmol) Ethylenglycol und 0.5 mL konz. Schwefelsäure werden in 40 mL Benzol gelöst und 48 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 100 mL ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Es wird dreimal mit je 50 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit je 100 mL ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert und liefert 1.67 g (70 %) des hellgelben Produkts. Gegebenenfalls kann zur Entfernung übrig gebliebenen Edukts mit Cyclohexan/Essigester (50:50) über eine Kieselgelsäule filtriert werden.

R_F-Wert: 0.54 ± 0.01.

Summenformel: C₁₆H₁₄O₂.

Schmp.: 110-113 °C.

Molmasse: 238.2869 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 2.594 (br, 1 H, OH), 4.163 (t, ³J=4.4 Hz, 2 H, CH₂-OH), 4.308 (t, ³J=4.4 Hz, 2 H, CH₂-CH₂-OH), 7.43-7.49 (m, 4 H, H-2, H-3, H-6, H-7), 7.980 (m, 2 H, H-4, H-5), 8.222 (s, 1 H, H-10), 8.312 (m, 2 H, H-1, H-8).

¹³C-NMR (CDCl₃):

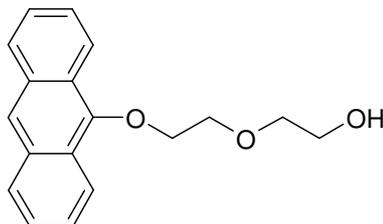
δ = 62.52 (CH₂-CH₂-OH), 76.47 (CH₂-CH₂-OH), 122.05 (C-1, C-8), 122.51 (C-10), 124.52 (C_{Ar,q} meta zu C-9), 125.39, 125.50 (C-2, C-3, C-6, C-7), 128.46 (C-4, C-5), 132.33 (C_{Ar,q} ortho zu C-9), 150.38 (C-9).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **13.0**,

m/z (%) = 238 (32) $[M]^+$, 195 (12), 194 (100.00) $[M-C_2H_4O]^+$, 193 (43), 176 (10), 166 (12), 165 (59), 164 (11), 163 (11), 150 (5), 139 (5), 96 (15), 89 (7), 88 (7), 70 (6), 45 (8), 43 (7), 41 (5), 27 (9).

Röntgenstrukturanalyse:

$C_{16}H_{14}O_2$, $M = 238.27$ g/mol, farbloses Fragment, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$,
 $a = 11.2040(2)$ Å, $b = 8.54600(10)$ Å, $c = 25.9310(5)$ Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.5040(8)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 2448.80(7)$ Å³, $\rho_{\text{calc}} = 1.293$ g/cm³, $Z = 8$, $T = 100(2)$ K,
37386 gemessene Reflexe, 7120 unabhängige Reflexe, 437 verfeinerte Parameter, $R1 = 0.0395$, $wR2 = 0.1020$ für 5495 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$, max. Restelektronendichte 0.220 e Å⁻³, Wasserstoffe wurden isotrop verfeinert.

6.3.1.3 2-[2-(Anthracen-9-yloxy)-ethoxy]-ethanol **13**

9.70 g (50 mmol) Anthron, 31.05 g (292 mmol) Diethylenglycol (destilliert bei 90 °C und 0.04 mbar) und 5 mL konz. Schwefelsäure werden in 200 mL Benzol gelöst und 48 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Es wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird zweimal aus Ethanol umkristallisiert, wobei das Produkt in der Mutterlauge verbleibt. Diese wird eingeeengt und mit Cyclohexan/Essigester (50:50) an Kieselgel filtriert. Man erhält 3.96 g (28 %) des Produkts in Form eines orange-gelben Öls.

R_F-Wert: 0.24 ± 0.01.

Summenformel: C₁₈H₁₈O₃.

Molmasse: 282.3402 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

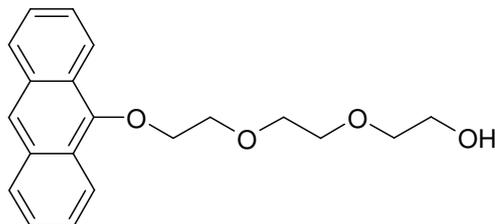
δ = 2.281 (s, br, 1 H, OH), 3.744 (t, ³J=4.4 Hz, 2 H, CH₂), 3.842 (t, ³J=4.7 Hz, 2 H, CH₂), 3.980 (t, ³J=4.4 Hz, 2 H, CH₂), 4.372 (t, ³J=4.7 Hz, 2 H, CH₂), 7.457 (m, 4 H, ArH), 7.975 (m, 2 H, ArH), 8.213 (s, 1 H, ArH), 8.348 (m, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 61.92 (CH₂), 70.51 (CH₂), 72.66 (CH₂), 74.70 (CH₂), 122.25 (C_{Ar}H), 122.42 (C_{Ar}H), 124.60 (C_{Ar,q}), 125.27 (C_{Ar}H), 125.47 (C_{Ar}H), 128.38 (C_{Ar}H), 132.31 (C_{Ar,q}), 150.60 (C_{Ar,q}O).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: 17.9,

m/z (%) = 283 (6), 282 (22) [M]⁺, 207 (14), 195 (15), 194 (77), 193 (30), 166 (9), 165 (38), 163 (11), 89 (5), 45 (100), 31 (6), 28 (12), 27 (5).

6.3.1.4 2-{2-[2-(Anthracen-9-yloxy)-ethoxy]-ethoxy}-ethanol **14**

9.70 g (50 mmol) Anthron, 75.09 g (0.5 mol) Triethylenglycol und 2.5 mL konz. Schwefelsäure werden in 200 mL Benzol gelöst und 48 h am Wasserabscheider unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gegeben. Es wird dreimal mit Diethylether extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigester (50:50) an Kieselgel filtriert (Flashchromatographie). Man erhält 5.43 g (33 %) des Produkts in Form eines rot-orangen Öls.

R_F -Wert: 0.11 ± 0.01 .

Summenformel: $C_{20}H_{22}O_4$.

Molmasse: 326.3935 g/mol.

1H -NMR ($CDCl_3$):

δ = 2.711 (s, br, 1 H, OH), 3.667 (t, $^3J=4.4$ Hz, 2 H, CH_2), 3.75-3.80 (m, 4 H, CH_2), 3.81-3.84 (m, 2 H, CH_2), 3.977 (t, $^3J=4.4$ Hz, 2 H, CH_2), 4.362 (t, $^3J=4.7$ Hz, 2 H, CH_2), 7.449 (m, 4 H, ArH), 7.964 (m, 2 H, ArH), 8.202 (s, 1 H, ArH), 8.364 (m, 2 H, ArH).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

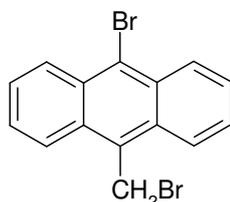
δ = 61.74 (CH_2), 70.48 (CH_2), 70.56 (CH_2), 70.90 (CH_2), 72.53 (CH_2), 74.66 (CH_2), 122.29 ($C_{Ar,H}$), 122.37 ($C_{Ar,H}$), 124.63 ($C_{Ar,q}$), 125.15 ($C_{Ar,H}$), 125.42 ($C_{Ar,H}$), 128.30 ($C_{Ar,H}$), 132.29 ($C_{Ar,q}$), 150.67 ($C_{Ar,qO}$).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **25.1**,

m/z (%) = 326 (5) $[M]^+$, 207 (11), 195 (7), 194 (40), 193 (20), 166 (5), 165 (23), 163 (6), 133 (12), 89 (24), 87 (5), 45 (100), 43 (7), 41 (5), 32 (13), 31 (6), 29 (6).

6.3.2 9-Halogeno-10-(ω -hydroxyalkyl)-anthracene

6.3.2.1 9-Brom-10-brommethyl-anthracen **38**^[85]



2.80 g (10.7 mmol) Triphenylphosphin werden in 20 mL Acetonitril gelöst. Unter Argon werden 1.70 mL (33.2 mmol) Brom zugetropft und anschließend 2.07 g (9.9 mmol) Anthracen-9-methanol **37** zugegeben. Der Ansatz wird für 1 h gerührt, mit Eis gekühlt und kalt filtriert. Der Filterkuchen wird zweimal aus Chloroform umkristallisiert. Man erhält 2.10 g (56 %) des Produkts in Form leuchtend gelber Nadeln.

Schmp.: 198-200 °C.

Summenformel: C₁₅H₁₀Br₂.

Molmasse: 350.0524 g/mol.

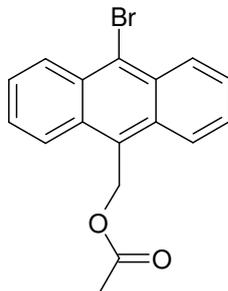
¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 5.499 (s, 2 H, ArCH₂Br), 7.618 (m, 2 H, ArH), 7.670 (m, 2 H, ArH), 8.307 (m, 2 H, ArH), 8.625 (m, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 26.62 (CH₂), 123.83 (C_{Ar}H), 125.72 (C_{Ar,q}), 126.99 (C_{Ar}H), 127.15 (C_{Ar}H), 128.50 (C_{Ar,q}), 128.83 (C_{Ar}H), 130.19 (C_{Ar,q}), 130.55 (C_{Ar,q}).

Das Produkt ist nicht GC-stabil.

6.3.2.2 9-Acetoxymethyl-10-brom-anthracen **39**^[86]

1.691 g (4.83 mmol) 9-Brom-10-brommethyl-anthracen **38** werden in 150 mL Essigsäureanhydrid mit 10 g (122 mmol) wasserfreiem Natriumacetat versetzt und der Ansatz für 4 h unter Rückfluss gerührt. Das Reaktionsgemisch wird, nachdem es auf Raumtemp. abgekühlt ist, auf Eiswasser gegeben und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 1.271 g (80 %) des gelben Produkts.

Schmp.: 167 °C.

Summenformel: C₁₇H₁₃O₂Br.

Molmasse: 329.1935 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

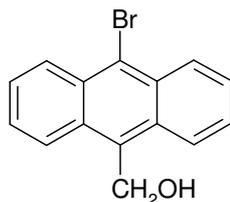
δ = 2.071 (s, 3 H, CH₃), 6.109 (s, 2 H, CH₂), 7.598 (m, 4 H, ArH), 8.331 (m, 2 H, ArH), 8.601 (m, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 20.96 (CH₃), 58.70 (CH₂), 120.77 (C_{Ar,q}), 124.26 (C_{Ar,H}), 125.79 (C_{Ar,q}), 126.88 (C_{Ar,H}), 126.90 (C_{Ar,H}), 128.67 (C_{Ar,H}), 130.29 (C_{Ar,q}), 131.60 (C_{Ar,q}), 171.15 (C=O).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **16.8**,

m/z (%) = 330 (15) [M(⁸¹Br)]⁺, 328 (16) [M_{mono}(⁷⁹Br)]⁺, 272 (15), 271 (27), 270 (17), 269 (25), 206 (7), 192 (5), 191 (15), 190 (26), 189 (100), 188 (5), 187 (7), 178 (22), 177 (10), 176 (19), 165 (5), 164 (6), 163 (5), 136 (7), 135 (8).

6.3.2.3 9-Brom-10-hydroxymethyl-anthracen **40**^[86]

720 mg (2.18 mmol) 9-Acetoxyethyl-10-brom-anthracen und 0.8 g (14.2 mmol) Kaliumhydroxid werden in 25 mL Ethanol für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem der Ansatz erkaltet ist, wird er im Kühlschrank gelagert, wobei das Produkt ausfällt. Das Produkt kann ggf. nach Filtration aus Ethanol umkristallisiert werden. Man erhält 620 mg (99 %) des gelben Produkts.

Schmp.: 222-223 °C.

Summenformel: C₁₅H₁₁OBr.

Molmasse: 287.1561 g/mol.

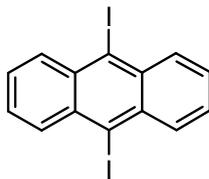
¹H-NMR (DMSO-D₆):

δ = 5.439 (s, 2 H, CH₂), 5.458 (s, br, 1 H, OH), 7.645 (m, 2 H, ArH), 7.699 (m, 2 H, ArH), 8.470 (m, 2 H, ArH), 8.530 (m, 2 H, ArH).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **16.2**,

m/z (%) = 288 (20) [M(⁸¹Br)]⁺, 286 (21) [M_{mono}(⁷⁹Br)]⁺, 271 (7), 269 (7), 207 (8), 206 (5), 190 (12), 189 (46), 187 (7), 180 (6), 179 (45), 178 (100), 177 (27), 176 (66), 175 (8), 163 (6), 152 (15), 151 (16), 150 (8).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen NMR-Lösungsmitteln und der Tatsache, dass die Verbindung bereits bekannt ist, wurde auf ein ¹³C-NMR verzichtet.

6.3.2.4 9,10-Diiodanthracen **51**^[94]

5.00 g (15 mmol) 9,10-Dibromanthracen **50** werden unter Argon in 100 mL trockenem Diethylether suspendiert und unter Eiskühlung mit 20 mL (30 mmol) *tert*-Butyllithium (1.5 M in Pentan) versetzt. Der Ansatz wird 1 h unter Eiskühlung gerührt, anschließend wird eine Reaktionskontrolle per GC gemacht (dazu wird ein kleiner Teil, 0.2 mL, des Reaktionsgemisches mit Wasser versetzt, in Ether aufgenommen und ins GC eingespritzt). Bei unvollständiger Lithiierung wird so lange *tert*-BuLi nachgegeben, bis die Lithiierung komplett ist. Anschließend wird mit 13 g (51 mmol) Iod versetzt. Nach dem Auftauen wird so lange mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen, bis das überschüssige Iod abreagiert ist. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und aus Chloroform umkristallisiert, um 3.03 g (47 %) des gelben Feststoffes zu erhalten.

Schmp.: 254 °C.

Summenformel: C₁₄H₈I₂.

Molmasse: 430.0273 g/mol.

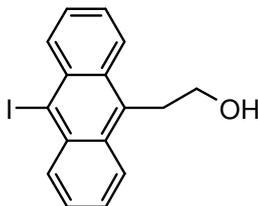
¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 7.579 (m, 4 H, ArH), 8.523 (m, 4 H, ArH).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **18.6**,

m/z (%) = 430 (35) [M]⁺, 304 (9), 303 (8), 215 (8), 207 (16), 177 (25), 176 (100), 175 (13), 151 (7), 150 (16), 89 (15), 88 (73), 87 (26), 75 (24), 74 (5), 62 (7), 44 (20), 29 (5), 28 (46), 27 (7).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit in den gängigen NMR-Lösungsmitteln und der Tatsache, dass die Verbindung bereits bekannt ist, wurde auf ein ¹³C-NMR verzichtet.

6.3.2.5 2-(10-Iodanthracen-9-yl)-ethanol **52**

800 mg (1.86 mmol) 9,10-Diiodanthracen **51** werden in 80 mL trockenem THF gelöst und unter Argon unter Eiskühlung mit 1.24 mL (1.86 mmol) *tert*-Butyllithium (1.5 M in Pentan) versetzt. Nach einer Stunde rühren unter Eiskühlung werden 0.6 mL (12.1 mmol) Ethylenoxid (einkondensiert im Kältebad (Aceton/Trockeneis) aus der Gasflasche) zugegeben, die Eiskühlung entfernt und noch 2 h weiter gerührt. Nach Zugabe von Wasser und Ammoniumchloridlösung wird mit Diethylether mehrmals extrahiert, mit Wasser und Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden i.Vak. entfernt und der Rückstand wird zweimal einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigester, 9:1) unterzogen. Man erhält 26 mg (4 %) des gelben Produkts.

R_F-Wert: 0.12 ± 0.01.

Summenformel: C₁₆H₁₃O₁I₁.

Molmasse: 348.1841 g/mol.

¹H-NMR (CD₂Cl₂):

δ = 1.652 (t, ³J=5.0 Hz, 1 H, OH), 3.903 (t, ³J=7.2 Hz, 2 H, ArCH₂), 4.029 (dt, ³J=7.2 Hz, ³J=5.0 Hz, 2 H, CH₂), 7.563 (m, 4 H, ArH), 8.316 (m, 2 H, ArH), 8.543 (m, 2 H, ArH).

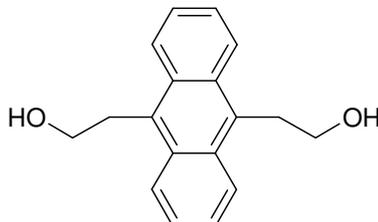
GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **17.9**,

m/z (%) = 348 (16) [M]⁺, 317 (39) [M-CH₂OH]⁺, 190 (33), 189 (100).

Die Verbindung zersetzt sich bei Lichteinwirkung unter Freisetzung von Iod.

6.3.3 Zweifache Anthracenalkohole

6.3.3.1 9,10-Bis-(2-hydroxyethyl)-anthracen **61**



3.93 g (11.7 mmol) 9,10-Dibromanthracen **50** werden in 400 mL trockenem Diethylether unter Eiskühlung vorgelegt und die gelbe Suspension mit 18 mL (27 mmol) *tert*-Butyllithium (1.5 M in *n*-Pentan) versetzt, wobei sich der Ansatz orange färbt. Nach 1 h rühren unter Eiskühlung werden weitere 5 mL (7.5 mmol) *tert*-Butyllithium (1.5 M in *n*-Pentan) zugefügt. Nach einer weiteren Stunde werden ca. 7 mL (140 mmol) Ethylenoxid (aus einer Gasflasche im Kältebad (Aceton/Trockeneis) einkondensiert) zugegeben und der Ansatz über Nacht gerührt und aufgetaut. Es werden je 10 mL Methanol und Wasser zugegeben, worauf sich der Ansatz rot färbt und sich der gelbe Niederschlag auflöst. Die org. Phase wird mit Wasser und ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird aus Benzol umkristallisiert, worauf man 2.08 g (67 %) eines gelbgrünen Feststoffes erhält.

Schmp.: 209-211 °C (Zersetzung).

Summenformel: C₁₈H₁₈O₂.

Molmasse: 266.3409 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃/CD₃OD, 1:1, auf Restwasserstoffsignal vom CDCl₃ geeicht):

δ = 3.76-3.89 (m, 4 H, CH₂), 4.484 (s, 1 H, OH), 7.40-7.45 (m, 2 H, ArH), 8.25-8.32 (m, 2 H, ArH).

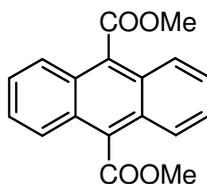
¹³C-NMR (CDCl₃/CD₃OD, 1:1, auf Restkohlenstoffsignal vom CDCl₃ geeicht):

δ = 30.80 (CH₂), 61.81 (CH₂), 124.44 (C_{Ar}H), 124.75 (C_{Ar}H), 129.05 (C_{Ar,q}), 129.57 (C_{Ar,q}).

Die NMR-Proben mussten in einem 1:1 Gemisch aus deuteriertem Chloroform und Methanol abgegeben werden, da die Substanz sich sehr schlecht in den gängigen NMR-Lösungsmitteln löst.

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **17.9**,

m/z (%) = 266 (43) $[M]^+$, 236 (8), 235 (46) $[M-CH_2OH]^+$, 215 (5), 206 (21), 205 (100), 204 (53), 203 (58), 202 (51), 191 (40), 190 (18), 189 (33), 178 (21), 127 (5).

6.3.3.2 9,10-Bis-(methoxycarbonyl)-anthracen **63**

5.00 g (14.88 mmol) 9,10-Dibromanthracen **50** werden in 350 mL trockenem THF unter Argon bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 21 mL (31.5 mmol) *tert*-Butyllithium (1.5 M in *n*-Pentan) versetzt. Das Gemisch wird für 2.5 h bei dieser Temperatur gerührt. Nach der Zugabe von weiteren 8.5 mL (12.75 mmol) *tert*-Butyllithium wird das Gemisch noch 45 min bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ und weitere 45 min bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ gerührt. Es werden weitere 3.8 mL (5.70 mmol) *tert*-Butyllithium zu dem Gemisch gegeben. Nach 15 min werden 9.5 mL (0.12 mol) Chlorameisensäuremethylester zugefügt und das Gemisch wird über Nacht auf Raumtemp. gebracht. Nach Zugabe von 10 mL Methanol werden alle flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt und der Rückstand wird in Chloroform aufgenommen. Die org. Phase wird dreimal mit Wasser und einmal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester, 9:1) filtriert. Es werden 2.63 g (60 %) des Produkts als gelber Feststoff erhalten.

R_F -Wert: 0.09 ± 0.01 .

Summenformel: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$.

Schmp.: $176\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Molmasse: 294.3076 g/mol .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

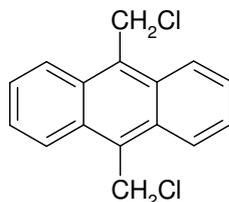
$\delta = 4.170$ (s, 6 H, CH_3), 7.545 (m, 4 H, ArH), 7.974 (m, 4 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.96 MHz, CDCl_3):

$\delta = 52.76$ (CH_3), 125.37 (C_{ArH}), 126.95 (C_{ArH}), 127.63 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 130.63 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 169.56 (C=O).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: 14.3,

m/z (%) = 295 (16), 294 (74) [M]⁺, 264 (13), 263 (64) [M-OCH₃]⁺, 236 (9), 235 (25) [M-COOMe]⁺, 220 (18), 204 (13), 203 (10), 192 (11), 189 (10), 178 (10), 177 (22), 176 (100) [M-2COOMe]⁺, 175 (23), 165 (14), 164 (50), 163 (13), 150 (5), 147 (7), 132 (10), 131 (90).

6.3.3.3 9,10-Bis-(chlormethyl)-anthracen **65**^[99]

4.3 g (48 mmol) Paraformaldehyd werden in 63 mL Eisessig suspendiert. Durch diese Suspension wird so lange Chlorwasserstoffgas (entwickelt aus Natriumchlorid und konz. Schwefelsäure) geleitet bis die Lösung klar ist (ca. 5-10 min). Anschließend werden 9.9 g (55 mmol) Anthracen und weitere 63 mL Eisessig zugefügt und der Ansatz über Nacht bei 60 °C unter Argon gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegeben und der entstandene gelbe Feststoff abfiltriert und i. Vak. getrocknet (Rohprodukt, 14 g, 92 %). Es wird ggf. aus Benzol umkristallisiert.

Schmp.: 214 °C.

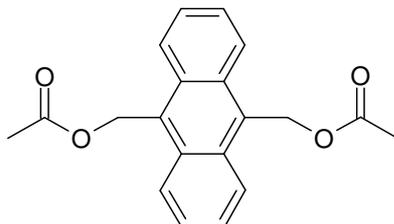
Summenformel: C₁₆H₁₂Cl₂.

Molmasse: 275.1943 g/mol.

¹H-NMR (DMSO-D₆):

δ = 5.702 (s, 4 H, CH₂), 7.648 (m, 4 H, ArH), 8.409 (m, 4 H, ArH).

Das Produkt ist in allen gängigen NMR-Lösungsmitteln schlecht löslich und nicht GC-gängig.

6.3.3.4 9,10-Bis-(acetoxymethyl)-anthracen **66**^[100]

4.307 g (15.6 mmol) 9,10-Bis(chlormethyl)anthracen **65** werden in 180 mL Essigsäure suspendiert und mit 5.00 g (36 mmol) wasserfreiem Natriumacetat versetzt und für 6 h bei 120 °C und über 5 d bei Raumtemp. gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz auf Eis geschüttet, dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen und anschließend einmal mit Wasser und zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert, wobei man 3.536 g (70 %) des Produkts erhält.

Schmp.: 225-226 °C.

Summenformel: C₂₀H₁₈O₄.

Molmasse: 322.3616 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 2.070 (s, 6 H, CH₃), 6.153 (s, 4 H, CH₂), 7.591 (m, 4 H, ArH), 8.378 (m, 4 H, ArH).

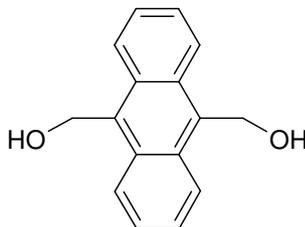
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 20.94 (CH₃), 58.75 (CH₂), 124.61 (C_{Ar}H), 126.33 (C_{Ar}H), 128.63 (C_{Ar,q}), 130.69 (C_{Ar,q}), 171.20 (C=O).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **16.3**,

m/z (%) = 220 (54) [M-OAc-Ac]⁺, 204 (100) [M-2OAc]⁺, 203 (52), 202 (85), 201 (25), 191 (67), 189 (43), 178 (9), 102 (52), 101 (46).

Die aufgenommenen GC/MS-Spektren zeigen nur Fragmente des Produkts.

6.3.3.5 9,10-Bis-(hydroxymethyl)-anthracen **62**

432 mg (1.34 mmol) 9,10-Bis-(acetoxymethyl)-anthracen **66** werden mit einer Lösung aus 1.00 g (18 mmol) Kaliumhydroxid in 25 mL Ethanol versetzt und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt abfiltriert und i. Vak. getrocknet, wobei man 318 mg (99 %) des Produkts erhält. Es kann ggf. aus Ethanol umkristallisiert werden.

Schmp.: >280 °C (Zersetzung).

Summenformel: C₁₆H₁₄O₂.

Molmasse: 238.2869 g/mol.

¹H-NMR (DMSO-D₆):

δ = 5.339 (s, 2 H, OH), 5.441 (s, 4 H, CH₂), 7.561 (m, 4 H, ArH), 8.484 (m, 4 H, ArH).

¹³C-NMR (DMSO-D₆):

δ = 55.48 (ArCH₂OH), 125.26 (C_{Ar}H), 125.29 (C_{Ar}H), 129.61 (C_{Ar,q}), 133.36 (C_{Ar,q}).

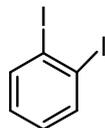
GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **15.4**,

m/z (%) = 220 (44) [M-H₂O]⁺, 219 (18), 205 (9), 204 (18), 202 (12), 192 (23), 191 (69), 190 (34), 189 (100), 178 (24), 176 (26), 165 (40), 152 (5), 110 (25), 102 (14).

Das M⁺-Signal ist im GC/MS-Spektrum nicht zu sehen. Die benzyliche Position der Hydroxygruppen ist für die Fragmentierung ausschlaggebend.

6.3.4 Synthesesequenz Tetrabromanthracen

6.3.4.1 1,2-Diiodbenzol **44**



5.00 g (21.2 mmol) 1,2-Dibrombenzol **43** werden in 80 mL DMPU gegeben und mit 35.19 g (212 mmol) Kaliumiodid und 20.19 g (106 mmol) Kupfer(I)-iodid versetzt. Der Ansatz wird für 5 d bei 150-160 °C unter Argonatmosphäre erhitzt. Die vollständige Umsetzung kann per GC verfolgt werden. Zur Aufarbeitung wird der Ansatz abgekühlt, mit verd. Salzsäure versetzt und mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden je zweimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Eine Filtration über eine kurze Kieselgelsäule mit Cyclohexan liefert das flüssige Produkt mit einer Ausbeute von 5.04 g (72%).

R_F-Wert: 0.40 ± 0.01.

Summenformel: C₆H₄I₂.

Molmasse: 329.9071 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

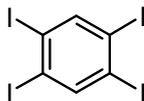
δ = 7.018 (m, 2 H, ArH), 7.857 (m, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 107.86 (C_{Ar}I), 129.14 (C_{Ar}H), 139.42 (C_{Ar}H).

GC/MS (Methode 2, EI): Ret. Zeit/min: **14.6**,

m/z (%) = 331 (7), 330 (100) [M_{mono}]⁺, 254 (10), 204 (6), 203 (49) [M_{mono}-I]⁺, 176 (9), 165 (94), 127 (27) [I]⁺.

6.3.4.2 1,2,4,5-Tetraiodbenzol **46**^[88]

5.21 g (23 mmol) Periodsäure werden in 100 mL konz. Schwefelsäure gelöst und mit 17.40 g (68 mmol) Iod (gepulvert) versetzt. Nach 30 min wird die dunkle Lösung im Eisbad gekühlt und mit 3.6 mL (40 mmol) Benzol versetzt (langsam). Man lässt den Ansatz über Nacht auftauen, wobei sich ein Feststoff im Reaktionsgefäß bildet. Das Reaktionsgemisch wird auf Eis gegeben und der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus 2-Methoxyethanol umkristallisiert. Man erhält 16.52 g (71 %) des Produkts in Form weißer Nadeln.

Schmp.: 255 °C (Lit.: 252-253 °C).

Summenformel: C₆H₂I₄.

Molmasse: 581.7001 g/mol.

¹H-NMR (DMSO-D₆):

δ = 8.312 (s, 2 H, ArH).

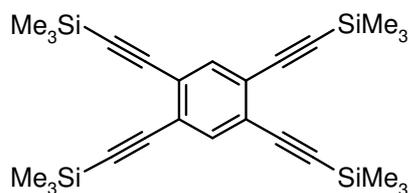
¹³C-NMR (DMSO-D₆, +80 °C):

δ = 109.04 (C_{Ar}I), 146.78 (C_{Ar}H).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **12.6**,

m/z (%) = 455 (27) [M-I]⁺, 328 (65) [M-2I]⁺, 291 (84), 201 (100) [M-3I]⁺, 200 (41), 127 (29) [I]⁺.

Die Molekülmasse ist im GC/MS nicht sichtbar, die Fragmentierungssignale zeigen allerdings die zu erwartenden Fragmente. Die Signale im NMR belegen die erfolgreiche Synthese der Verbindung. Das ¹³C-NMR musste wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung bei 80 °C aufgenommen werden.

6.3.4.3 1,2,4,5-Tetrakis-(trimethylsilylethynyl)-benzol **47**^[89]

Eine Lösung aus 4.90 g (8.42 mmol) Tetraiodbenzol **46** in 150 mL Triethylamin und 30 mL Piperidin wird mit drei freeze-pump-thaw Cyclen entgast. Anschließend werden 6.4 mL (46.3 mmol) Trimethylsilylacetylen, 590 mg PdCl₂(PPh₃)₂ und 65 mg Kupfer(I)-iodid zugegeben und der Ansatz für 30 min gerührt. Dann wird für 2 h auf 80 °C erhitzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Es wird erneut für 1 h auf 80 °C erhitzt. Zur Aufarbeitung wird Cyclohexan zugegeben und mit verd. Salzsäure gewaschen bis die wässrige Phase sauer bleibt. Die org. Phase wird mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i.Vak. stark eingeeengt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Man erhält 3.59 g (92 %) des weißen Produkts.

Schmp.: 163.5-164 °C.

Summenformel: C₂₆H₃₈Si₄.

R_F-Wert: 0.14 ± 0.01.

Molmasse: 462.9321 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆):

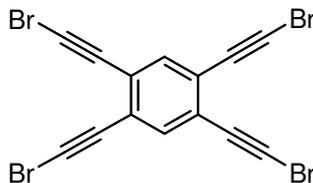
δ = 0.241 (s, 36 H, CH₃), 7.581 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 0.08 (-Si(CH₃)₃), 101.00 (C_{ethynyl}), 102.87 (C_{ethynyl}), 125.97 (C_{Ar}), 136.54 (C_{Ar}).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **14.2**,

m/z (%) = 464 (26) [M(2x ²⁹Si)]⁺, 463 (48) [M(1x ²⁹Si)]⁺, 462 (100) [M_{mono}]⁺, 448 (19), 447 (39), 389 (5), 360 (9), 359 (33), 216 (8).

6.3.4.4 1,2,4,5-Tetrakis-(bromethinyl)-benzol **48**

830 mg (1.79 mmol) 1,2,4,5-Tetrakis-(trimethylsilylethynyl)-benzol **47** werden in 30 mL Aceton gegeben und unter Argon mit 1.60 g (8.96 mmol) NBS und 0.30 g (1.77 mmol) Silbernitrat versetzt. Der Ansatz wird 18 h bei Raumtemp. gerührt, das Lösungsmittel i.Vak. entfernt bis ein beige-farbener Schlamm übrig bleibt und dieser mit Cyclohexan über eine kurze Kieselgelsäule filtriert. Man erhält nahezu quantitativ das gelb-orange ölige Produkt, welches sofort für die Folgereaktion eingesetzt wird (Zersetzungsgefahr).

R_F -Wert: 0.29 ± 0.01 .

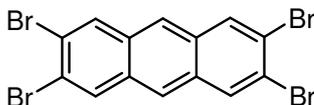
Summenformel: $C_{14}H_2Br_4$.

Molmasse: 489.7846 g/mol.

1H -NMR ($CDCl_3$):

$\delta = 7.467$ (s, 2 H, ArH).

Anmerkung: Auf weitere Analytik musste aufgrund der schnellen Zersetzung des Produkts verzichtet werden. Das einmalig aufgenommene 1H -NMR zeigt wie erwartet ein Signal im aromatischen Bereich. Die Signale der TMS-Gruppen sind nicht mehr vorhanden.

6.3.4.5 2,3,6,7-Tetrabromanthracen **49**

500 mg (1.02 mmol) 1,2,4,5-Tetrakis-(bromethinyl)-benzol **48** werden in 310 mL *ortho*-Dichlorbenzol gelöst und mit 31 mL (193 mmol) γ -Terpinen versetzt. Die Lösung wird mit Argon entgast (ca. 40 min) und für 2 h auf 180 °C erhitzt. Nachdem der Ansatz abgekühlt ist, wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel filtriert (Eluent: Dichlormethan). Man erhält 430 mg (85 %) des Produkt in Form eines roten Öls, welches aus Ethanol zu einem rotbraunen Feststoff umkristallisiert werden kann.

R_F-Wert: 0.79 ± 0.01.

Summenformel: C₁₄H₆Br₄.

Schmp.: >220 °C (Zersetzung).

Molmasse: 493.8165 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

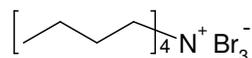
δ = 8.197 (s, 2 H, ArH), 8.298 (s, 4 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 122.76 (C_{Ar,q}), 124.75 (C_{Ar,H}), 131.24 (C_{Ar,q}), 132.23 (C_{Ar,H}).

6.3.5 Sonstige Systeme

6.3.5.1 Tetrabutylammoniumtribromid^[79]



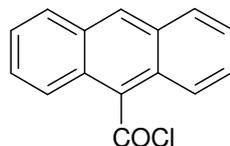
In einem 250 mL Rundkolben werden 25 g 30%iges Wasserstoffperoxid (7.5 g reines H₂O₂, 220.5 mmol) im Eisbad gekühlt und portionsweise mit 2.5 g (13.75 mmol) Vanadiumpentoxid versetzt (Vorsicht, bei zu schneller Zugabe kann im Reaktionsgemisch unter Rauchentwicklung eine Kettenreaktion einsetzen und der Ansatz wird unbrauchbar). Zur rotbraunen Lösung werden 17.73 g (55 mmol) Tetrabutylammoniumbromid gelöst in 35 mL dest. Wasser zugegeben und 30 min ohne Eisbad gerührt. Der ausgefallene Feststoff wird abfiltriert, mehrmals mit Wasser gewaschen und i.Vak. getrocknet (Ölpumpe). Man erhält 6.800 g (77 %) des Produkts in Form eines gelben bis orangen Feststoffes.

Schmp.: 71-72 °C (Lit.: 76 °C).

Summenformel: C₁₆H₃₆Br₃N.

Molmasse: 482.1809 g/mol.

Anmerkung: Weitere Analytik ist nicht notwendig. Das Produkt kann sofort zur Bromierung verwendet werden. In der Literaturstelle wurde das Produkt aus Acetonitril umkristallisiert. Diese „Umkristallisation“ verläuft nur dann ohne Zersetzung des Produkts, wenn bei Raumtemperatur die Substanz gelöst wird und der Kolben anschließend im Eisfach abkühlt. Die Kristalle haben eine rot-orange Farbe.

6.3.5.2 9-Anthracencarbonsäurechlorid **18**^[81]

2.22 g (0.01 mol) 9-Anthracencarbonsäure **17** werden in 30 mL Thionylchlorid für 1.5 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Thionylchlorid abdestilliert. Der Rückstand wird in 10 mL Benzol aufgenommen und i. Vak. getrocknet. Der Vorgang wird dreimal wiederholt. Anschließend wird das verbliebene gelbe Produkt (2.144 g, 89 %) i. Vak. getrocknet.

Schmp.: 95.5-96.5 °C.

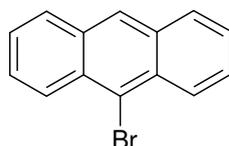
Summenformel: C₁₅H₉OCl.

Molmasse: 240.6976 g/mol.

¹H-NMR (C₆D₆):

δ = 7.03-7.13 (m, 4 H, ArH), 7.530 (d, ³J=8.2 Hz, 2 H, ArH), 7.913 (s, 1 H, ArH), 8.029 (d, ³J=8.8 Hz, 2 H, ArH).

Da die Verbindung bereits literaturbekannt ist, wurde auf weitere Analytik verzichtet.

6.3.5.3 9-Bromantracen **15**^[79]

In einem 250 mL Rundkolben werden 250 mg (1.40 mmol) Anthracen **64** in 30 mL Eisessig suspendiert und mit 0.68 g (1.40 mmol) TBATB in 30 mL Eisessig versetzt. Der Ansatz wird über Nacht unter Argon gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in Wasser gegeben und das ausgefallene Rohprodukt abfiltriert, mit Wasser gewaschen, in Diethylether aufgenommen, mehrmals mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und man erhält 331 mg (92 %) des gelben Produkts. Es kann ggf. aus Ethanol umkristallisiert werden.

Schmp.: 104-105 °C (EtOH).

Summenformel: C₁₄H₉Br.

Molmasse: 257.1298 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 7.478 (m, 2 H, ArH), 7.578 (m, 2 H, ArH), 7.973 (m, 2 H, ArH), 8.412 (s, 1 H, ArH), 8.506 (m, 2 H, ArH).

¹H-NMR (DMSO-D₆):

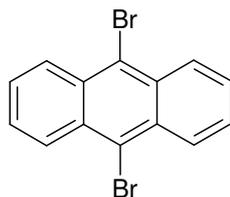
δ = 7.589 (m, 2 H, ArH), 7.694 (m, 2 H, ArH), 8.147 (m, 2 H, ArH), 8.392 (m, 2 H, ArH), 8.703 (s, 1 H, ArH).

¹³C-NMR (C₆D₆):

δ = 122.67 (C_{Ar,q}), 125.70 (C_{Ar,H}), 127.37 (C_{Ar,H}), 127.52 (C_{Ar,H}), 127.90 (C_{Ar,H}), 128.77 (C_{Ar,H}), 131.04 (C_{Ar,q}), 132.50 (C_{Ar,q}).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **12.3**,

m/z (%) = 259 (5), 258 (94) [M(⁸¹Br)]⁺, 256 (64) [M_{mono}(⁷⁹Br)]⁺, 178 (5), 177 (64) [M-Br]⁺, 176 (100), 175 (16), 151 (26), 150 (29), 129 (36), 128 (19), 88 (17), 75 (8).

6.3.5.4 9,10-Dibromanthracen **50**^[79]

0.71 g (4 mmol) Anthracen werden in 100 mL Eisessig mit 3.86 g (8 mmol) TBATB versetzt und der Ansatz für 3 d unter Argon gerührt. Zur Reaktionskontrolle wird ein kleiner Teil des Ansatzes (~0.2 mL) wässrig aufgearbeitet, mit Diethylether extrahiert und per GC kontrolliert. Bei unvollständiger Bromierung kann ggf. TBATB nachgelegt werden. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch auf Eis gegeben, der ausgefallene Feststoff abgesaugt und mehrmals mit Wasser gewaschen. Der Filterkuchen wird in Diethylether aufgenommen, mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutral gewaschen, mit Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt. Man erhält 558 mg (42 %) des gelben Produkts.

Schmp.: 223.5-224.5 °C.

Summenformel: C₁₄H₈Br₂.

Molmasse: 336.0254 g/mol.

¹H-NMR (THF-D₈, +40 °C):

δ = 7.658 (m, 4 H, ArH), 8.578 (m, 4 H, ArH).

¹³C-NMR (THF-D₈, +40 °C):

δ = 123.99 (C_{Ar,H}), 128.53 (C_{Ar,H}), 128.90 (C_{Ar,q}), 131.98 (C_{Ar,q}).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **13.5**,

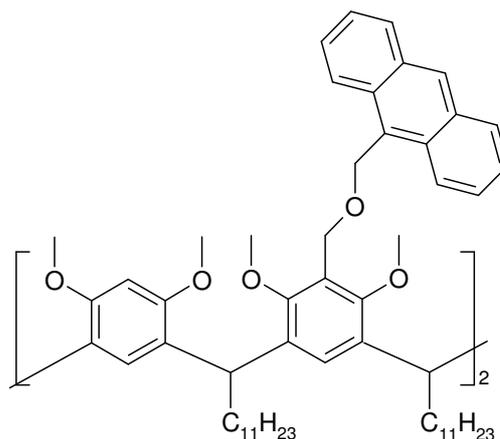
m/z (%) = 336 (42) [M]⁺, 176 (100) [M-2Br]⁺, 175 (56), 174 (6), 169 (7), 168 (37), 150 (55).

Die NMR-Spektren mussten aufgrund der schlechten Löslichkeit bei +40 °C aufgenommen werden. Die Verbindung kann auch kommerziell erworben werden.

6.4 Synthese der Zielsysteme

6.4.1 Für Experimente in Lösung

6.4.1.1 *rccc*-5,17-Bis-(9-anthrylmethoxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **24**^[77]



80 mg 60%iges Natriumhydrid in Paraffin (48 mg reines Natriumhydrid, 2 mmol) werden im Argonstrom dreimal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und mit 20 mL trockenem THF versetzt. Anschließend werden 593 mg (2.85 mmol) Anthracen-9-methanol in 10 mL trockenem THF zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nun werden 200 mg (0.142 mmol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in 20 mL trockenem THF zugegeben und die Lösung über Nacht gerührt. Es wird 4 h auf 80 °C erhitzt. Dann lässt man die Lösung abkühlen und gibt 20 mL Methanol hinzu. Das Reaktionsgemisch wird i. Vak. stark eingeeengt und mit ges. wässr. Ammoniumchloridlösung und Chloroform aufgenommen. Nach der Phasentrennung wird die wässr. Phase zweimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit dest. Wasser und zweimal mit ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel filtriert (Cyclohexan/Essigester, 3:1). Es kann ggf. aus Aceton umkristallisiert werden. Man erhält 167 mg (71 %) des gelben Produkts.

R_F-Wert: 0.57 ± 0.01.

Summenformel: C₁₁₂H₁₅₂O₁₀.

Schmp.: 124.5-125.5 °C.

Molmasse: 1658.4417 g/mol.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 2929, 2856, 1611, 1578, 1504, 1467, 1426, 1400, 1356, 1337, 1298, 1203, 1159, 1094, 1066, 1041, 1012, 930, 896, 884, 841, 814, 788, 731, 638.

¹H-NMR (CD₂Cl₂):

δ = 0.869 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.17-1.36 (m, 72 H, CH₂), 1.750 (m, 4 H, Ar₂CHCH₂), 1.825 (m, 4 H, Ar₂CHCH₂), 3.567 (s, 12 H, OCH₃), 3.578 (s, 12 H, OCH₃), 4.470 (t, ³J=7.5 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.590 (s, 4 H, ArCH₂O), 5.408 (s, 4 H, OCH₂-Anthracen), 6.300 (s, 2 H, ArH), 6.740 (s, br, 2 H, ArH), 6.760 (s, br, 2 H, ArH), 7.457 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 7.511 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 7.985 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.331 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.436 (s, 2 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂):

δ = 14.24 (CH₃), 23.06 (CH₂), 28.65 (CH₂), 29.74 (CH₂), 30.05 (CH₂), 30.09 (CH₂), 30.10 (CH₂), 30.28 (CH₂), 32.30 (CH₂), 36.10 (Ar₂CHCH₂), 36.28 (Ar₂CH), 55.76 (OCH₃), 62.70 (OCH₃), 63.84 (ArCH₂O), 64.72 (OCH₂-Anthracen), 96.28 (C_{Ar}H), 124.59 (C_{Ar}CH₂O), 124.92 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.30 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.31 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.83 (C_{Ar}H), 127.12 (C_{Ar}H), 128.41 (C_{Ar}H(Anthracen)), 129.20 (C_{Ar}H(Anthracen)), 129.78 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 131.25 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 131.80 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 134.56 (C_{Ar,q}), 156.30 (C_{Ar}OMe), 156.72 (C_{Ar}OMe).

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1680.12904.

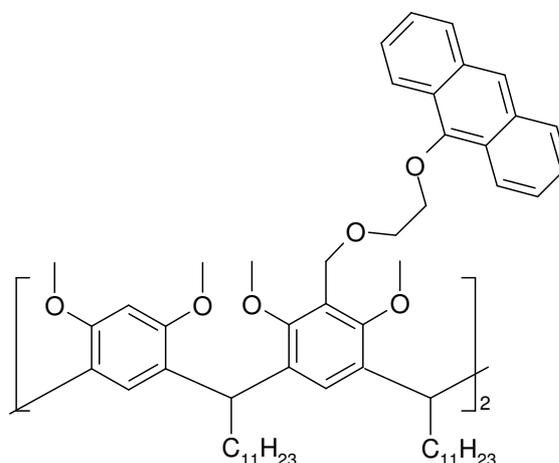
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1680.12849.

Mögliche Summenformel: [C₁₁₂H₁₅₂O₁₀ + Na]⁺.

Abweichung [mmu]: 0.55.

Abweichung [ppm]: 0.33.

6.4.1.2 *rccc*-5,17-Bis-[2-(anthracen-9-yloxy)-ethoxymethyl]-
4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-
resorc[4]aren **20**^[77]



85 mg 60%iges Natriumhydrid in Paraffin (51 mg reines Natriumhydrid, 2.1 mmol) werden im Argonstrom dreimal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und mit 8 mL trockenem THF versetzt. Anschließend werden 500 mg (2.1 mmol) 2-(Anthracen-9-yloxy)-ethanol **12** in 30 mL trockenem THF zugegeben, so dass eine rot-orange Lösung entsteht. Das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nun werden 200 mg (0.14 mmol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in 5 mL trockenem THF zugegeben. Es wird 2.5 h bei 80 °C Badtemperatur gerührt. Überschüssiges Natriumhydrid wird durch Zugabe von 15 mL Methanol vernichtet. Die Lösung wird i. Vak. stark eingeeengt und in ges. wässr. Ammoniumchloridlösung und Chloroform aufgenommen. Nach der Phasentrennung wird die wässr. Phase zweimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden nun zweimal mit dest. Wasser und zweimal mit ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Cyclohexan/Essigester, 4:1) aufgearbeitet. Man erhält nach Umkristallisation aus Aceton 208 mg (86 %) des Produkts in Form eines weißen Feststoffs.

R_F -Wert: 0.38 ± 0.01 .

Summenformel: $C_{114}H_{156}O_{12}$.

Schmp.: 127-128 °C.

Molmasse:

1718.4943 g/mol.

IR (KBr):

$\tilde{\nu}$ = 3056, 2928, 2856, 1679, 1611, 1581, 1504, 1468, 1425, 1379, 1360, 1337, 1299, 1203, 1090, 1041, 1011, 887, 845, 814, 791, 741, 702, 656, 611.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.848 (t, ³J = 7.2 Hz, 12 H, CH₃), 1.15-1.45 (m, 72 H, CH₂), 1.72-1.98 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 3.433 (s, 12 H, OCH₃), 3.927 (s, 12 H, OCH₃), 4.097 (t, ³J=4.1 Hz, 4 H, ArCH₂OCH₂CH₂O-Anthracen), 4.378 (t, ³J=4.4 Hz, 4 H, ArCH₂OCH₂CH₂OAnthracen), 4.517 (dd, ³J=8.5 Hz, ³J=6.0 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.775 (s, 4 H, ArCH₂OCH₂CH₂O-Anthracen), 6.170 (s, 2 H, ArH *ortho* zu OMe), 6.573 (s, 2 H, ArH *para* zu CH₂OCH₂CH₂O-Anthracen), 7.008 (s, 2 H, ArH *meta* zu OMe und *para* zu ArH), 7.37 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 7.907 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.142 (s, 2 H, ArH(Anthracen)), 8.377 (m, 4 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.11 (CH₂-CH₃), 22.68 (CH₂-CH₃), 28.39, 29.38, 29.70, 29.76, 29.88, 30.02, 30.29, 31.92 (H₃C-CH₂-(CH₂)₈), 35.70 (Ar₂CH-CH₂), 36.31 (Ar₂CH), 55.46 (OCH₃), 62.56 (OCH₃), 64.26 (ArCH₂OCH₂CH₂O-Anthracen), 69.90 (ArCH₂OCH₂CH₂O-Anthracen), 75.05 (ArCH₂OCH₂CH₂O-Anthracen), 96.64 (C_{Ar}H *ortho* zu OMe), 122.18 (C_{Ar}H(Anthracen)), 122.60 (C_{Ar}H(Anthracen)), 123.83 (C_{Ar}CH₂O), 124.18 (C_{Ar,q}), 124.70 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 125.03 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.38 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.48 (C_{Ar}H *meta* zu OMe und *para* zu H), 126.67 (C_{Ar}H *para* zu CH₂OCH₂CH₂O-Anthracen), 128.33 (C_{Ar}H(Anthracen)), 132.34 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 135.35 (C_{Ar,q}), 151.18 (C_{Ar,q}O(Anthracen)), 156.06 (C_{Ar}OMe *ortho* zu CH₂OCH₂CH₂O-Anthracen), 156.20 (C_{Ar}OMe *ortho* zu ArH).

MFB (Ionisationsmethode: MALDI):

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1740.15045.

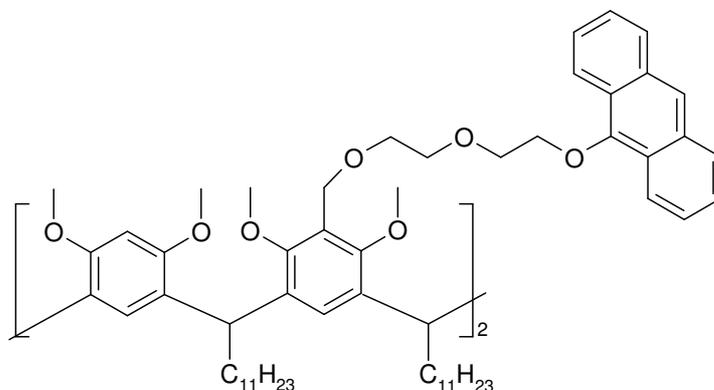
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1740.14890.

Mögliche Summenformel: $[\text{C}_{114}\text{H}_{156}\text{O}_{12} + \text{Na}]^+$.

Abweichung [mmu]: 1.55.

Abweichung [ppm]: 0.89.

6.4.1.3 *rccc*-5,17-Bis-{2-[2-(anthracen-9-yloxy)-ethoxy]-ethoxymethyl}-
4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-
resorc[4]aren **21**



80 mg 60%iges Natriumhydrid in Paraffin (48 mg reines NaH, 2 mmol) werden im Argonstrom dreimal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und mit 20 mL trockenem THF versetzt. Anschließend werden 565 mg (2 mmol) 2-[2-(Anthracen-9-yloxy)-ethoxy]-ethanol **13** in 10 mL trockenem THF zugegeben und das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemp. gerührt, wobei eine rötliche Farbe auftritt. Es wird mit einem Eisbad gekühlt. Dann werden 200 mg (0.142 mmol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in 5 mL trockenem THF zugegeben, und es wird über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Zugabe von 10 mL Methanol wird das THF i. Vak. entfernt und der Rückstand in ges. Ammoniumchloridlösung und Chloroform aufgenommen. Die wässrige Phase wird dreimal mit Chloroform extrahiert und die vereinigten org. Phasen werden einmal mit Wasser und zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester, 3:1) unterzogen. Man erhält 250 mg (98 %) des Produkts in Form eines gelblichen Öls.

R_F -Wert: 0.20 ± 0.01 .

Summenformel: $C_{118}H_{164}O_{14}$.

Molmasse: 1806.6008 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.845 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.15-1.35 (m, 72 H, CH₂), 1.67-1.93 (m, 8 H, CH₂), 3.370 (s, 12 H, OCH₃), 3.874 (s, 12 H, OCH₃), 3.901 (s, 8 H, OCH₂), 3.990 (t, ³J=4.4 Hz, 4 H, OCH₂), 4.332 (t, ³J=4.4 Hz, 4 H, OCH₂), 4.490 (dd, ³J=5.6 Hz, ³J=8.8 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.659 (s, 4 H, ArCH₂), 6.117 (s, 2 H, ArH), 6.576 (s, 2 H, ArH), 6.991 (s, 2 H, ArH), 7.327 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 7.918 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.168 (s, 2 H, ArH(Anthracen)), 8.336 (m, 4 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.10 (CH₃), 22.68 (CH₂), 28.38 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.70 (CH₂), 29.74 (CH₂), 29.86 (CH₂), 29.99 (CH₂), 31.92 (CH₂), 35.94 (Ar₂CHCH₂), 36.07 (Ar₂CH), 55.24 (OCH₃), 62.52 (OCH₃), 64.16 (ArCH₂O), 69.87 (OCH₂), 70.41 (OCH₂), 70.93 (OCH₂), 74.93 (OCH₂), 95.93 (C_{Ar}H), 122.21 (C_{Ar}H(Anthracen)), 122.40 (C_{Ar}H(Anthracen)), 123.62 (C_{Ar,q}CH), 123.92 (C_{Ar,q}CH₂O), 124.67 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 125.28 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.52 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.52 (C_{Ar}H), 126.56 (C_{Ar}H), 128.20 (C_{Ar}H(Anthracen)), 132.29 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 135.30 (C_{Ar,q}CH), 150.74 (C_{Ar,q}O(Anthracen)), 155.94 (C_{Ar}OMe), 156.07 (C_{Ar}OMe).

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1823.23888, 1828.19998.

Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1823.24594, 1828.20133.

Mögliche Summenformel: [C₁₁₈H₁₆₄O₁₄ + NH₄]⁺, [C₁₁₈H₁₆₄O₁₄ + Na]⁺.

Abweichung [mmu]: 7.06, 1.35.

Abweichung [ppm]: 3.87, 0.74.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.844 (t, $^3J=6.9$ Hz, 12 H, CH₃), 1.16-1.36 (m, 72 H, CH₂), 1.68-1.90 (m, 8 H, CH₂), 3.400 (s, 12 H, OCH₃), 3.795 (s, 12 H, OCH₃), 3.98 (m, 16 H, OCH₂), 3.974 (m, 4 H, OCH₂), 4.349 (m, 4 H, OCH₂), 4.462 (dd, $^3J=5.6$ Hz, $^3J=8.8$ Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.586 (s, 4 H, ArCH₂O), 6.100 (s, 2 H, ArH), 6.515 (s, 2 H, ArH), 6.944 (s, 2 H, ArH), 7.392 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 7.921 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.174 (s, 2 H, ArH(Anthracen)), 8.342 (m, 4 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.10 (CH₃), 22.67 (CH₂), 28.38 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.69 (CH₂), 29.74 (CH₂), 29.86 (CH₂), 29.98 (CH₂), 31.91 (CH₂), 35.80 (Ar₂CHCH₂), 36.13 (Ar₂CHCH₂), 55.35 (OCH₃), 62.42 (OCH₃), 64.03 (ArCH₂O), 69.72 (OCH₂), 70.63 (OCH₂), 70.66 (OCH₂), 70.67 (OCH₂), 71.04 (OCH₂), 74.80 (OCH₂), 96.17 (C_{Ar}H), 122.22 (C_{Ar}H(Anthracen)), 122.43 (C_{Ar}H(Anthracen)), 123.80 (C_{Ar,q}CH₂O), 124.68 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 125.20 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.51 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.49 (C_{Ar}H), 126.50 (C_{Ar}H), 128.26 (C_{Ar}H(Anthracen)), 132.32 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 135.21 (C_{Ar,q}CH), 150.80 (C_{Ar,q}O(Anthracen)), 155.92 (C_{Ar}OMe), 156.08 (C_{Ar}OMe).

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1911.29690, 1916.25425.

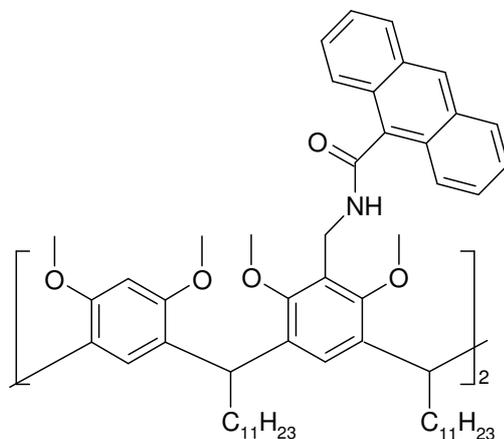
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1911.29837, 1916.25376.

Mögliche Summenformel: [C₁₂₂H₁₇₂O₁₆ + NH₄]⁺, [C₁₂₂H₁₇₂O₁₆ + Na]⁺.

Abweichung [mmu]: 1.47, 0.49.

Abweichung [ppm]: 0.77, 0.26.

6.4.1.5 *rccc*-5,17-Bis-[[anthracen-9-carbonyl]-amino]-methyl)-
4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-
resorc[4]aren



Es werden 74.4 mg (60.6 μmol) *rccc*-5,17-Bis-(aminomethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **11** in 20 mL Pyridin vorgelegt und mit 130 mg (540 μmol) Anthracen-9-carbonsäurechlorid **18** und einer Spatelspitze DMAP versetzt. Der Ansatz wird 3 h bei 80 °C Badtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Wasser und Chloroform aufgenommen. Die org. Phase wird abgetrennt und mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonatlösung und ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i.Vak. entfernt und der Rückstand einer Säulenchromatographie (Eluent: Cyclohexan/Essigester, 1:1) unterzogen und anschließend per HPLC (gleicher Eluent) von letzten Verunreinigungen befreit. Man erhält 63.2 mg (62 %) des Produkts in Form eines gelben Öls.

R_F -Wert: 0.36 ± 0.01 .

Summenformel: $\text{C}_{112}\text{H}_{150}\text{O}_{10}\text{N}_2$.

Molmasse: 1684.9340 g/mol.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 0.838$ (t, $^3J=6.9$ Hz, 12 H, CH_3), 1.12-1.32 (m, 72 H, CH_2), 1.69-1.84 (m, 8 H, Ar_2CHCH_2), 3.570 (s, 12 H, OCH_3), 3.599 (s, 12 H, OCH_3), 4.445 (t, $^3J=7.5$ Hz, 4 H, Ar_2CHCH_2), 4.843 (d, $^3J=4.8$ Hz, 4 H, ArCH_2NH), 6.274 (s, 2 H,

ArH), 6.625 (t, $^3J=4.8$ Hz, 2 H, CH₂NH), 6.688 (s, 4 H, ArH), 7.433 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 7.961 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.079 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.433 (s, 2 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.10 (CH₃), 22.66 (CH₂), 28.25 (CH₂), 29.35 (CH₂), 29.67 (CH₂), 29.72 (CH₂), 29.84 (CH₂), 29.92 (CH₂), 31.90 (CH₂), 34.82 (CH₂), 35.50 (CH₂), 35.99 (Ar₂CH), 55.56 (OCH₃), 61.11 (OCH₃), 96.03 (C_{Ar}H), 122.75 (C_{Ar,q}), 124.96 (C_{Ar,q}), 125.27 (C_{Ar}H), 125.34 (C_{Ar}H), 126.29 (C_{Ar}H), 126.46 (C_{Ar}H), 128.13 (C_{Ar}H), 128.42 (C_{Ar}H), 131.08 (C_{Ar,q}), 132.15 (C_{Ar,q}), 134.12 (C_{Ar}H), 155.18 (C_{Ar}OMe), 155.85 (C_{Ar}OMe), 168.98 (C=O).

MFB:

Ermittelte Ionenmassen [m/z]: 1684.14005, 1701.16410, 1706.12027.

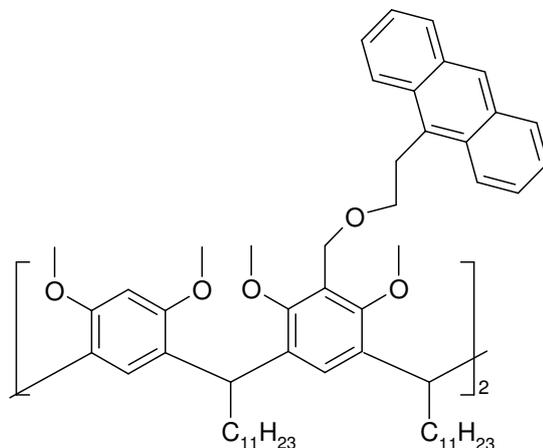
Berechnete Ionenmassen [m/z]: 1684.13687, 1701.16342, 1706.11882.

Mögliche Summenformeln: [C₁₁₂H₁₅₀O₁₀N₂ + H]⁺,
[C₁₁₂H₁₅₀O₁₀N₂ + NH₄]⁺,
[C₁₁₂H₁₅₀O₁₀N₂ + Na]⁺.

Abweichungen [mmu]: 3.18, 0.68, 1.45.

Abweichungen [ppm]: 1.89, 0.40, 0.85.

6.4.1.6 *rccc*-5,17-Bis-[2-(anthracen-9-yl)-ethoxymethyl]- 4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **19**



54 mg (1.35 mmol) Natriumhydrid (60%ig in Paraffin) werden im Argonstrom dreimal mit je 10 mL *n*-Pentan gewaschen und mit 20 mL trockenem THF versetzt. Anschließend werden 300 mg (1.35 mmol) 9-Anthracenethanol **16** in 10 mL trockenem THF zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemp. gerührt. Dann werden 200 mg (0.142 mmol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in 10 mL trockenem THF zugegeben und der Ansatz 3 d bei Raumtemp. gerührt. Es werden 20 mL Methanol zugegeben, der Ansatz wird i. Vak. stark eingeeengt und in Wasser und Chloroform aufgenommen. Die wässrige Phase wird zweimal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten org. Phasen werden mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösungsmittel werden i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester, 3:1) filtriert. Man erhält 157 mg (65 %) des Produkts in Form eines gelben Öls.

R_F-Wert: 0.51 ± 0.01.

Summenformel: C₁₁₄H₁₅₆O₁₀.

Molmasse: 1686.4956 g/mol.

¹H-NMR (CD₂Cl₂):

δ = 0.867 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.05-1.45 (m, 72 H, CH₂), 1.64-1.92 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 3.541 (s, 12 H, OCH₃), 3.715 (s, 12 H, OCH₃), 3.981 (s, 8 H,

OCH₂CH₂-Anthracen), 4.462 (dd, ³J=8.8 Hz, ³J=6.3 Hz, 4 H, Ar₂CHCH₂), 4.534 (s, 4 H, ArCH₂O), 6.301 (s, 2 H, ArH), 6.572 (s, 2 H, ArH), 6.935 (s, 2 H, ArH), 7.450 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 7.991 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.326 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.351 (s, 2 H, ArH(Anthracen)).

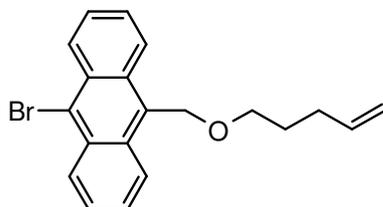
¹³C-NMR (CD₂Cl₂):

δ = 14.25 (CH₃), 23.06 (CH₂), 28.66 (CH₂), 28.88 (CH₂), 29.76 (CH₂), 30.08 (CH₂), 30.12 (CH₂), 30.22 (CH₂), 30.32 (CH₂), 32.31 (CH₂), 36.23 (CH₂), 36.32 (Ar₂CH), 55.78 (OCH₃), 62.50 (OCH₃), 64.02 (ArCH₂O), 71.04 (OCH₂CH₂-Anthracen), 96.84 (C_{Ar}H *ortho* zu OMe), 124.30 (C_{Ar,q}), 124.60 (C_{Ar,q}), 124.81 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.18 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.90 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.37 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.71 (C_{Ar}H), 126.85 (C_{Ar}H), 129.36 (C_{Ar}H(Anthracen)), 130.53 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 131.44 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 131.89 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 135.40 (C_{Ar,q}), 156.36 (C_{Ar}OCH₃), 156.53 (C_{Ar}OCH₃).

Anmerkung: Die Kohlenstoff- und Wasserstoffsignale der beiden CH₂-Gruppen zwischen Anthracen und Sauerstoff liefern im ¹³C- und ¹H-NMR jeweils nur ein Signal, obwohl sie nicht aufgrund von Symmetrieeigenschaften gleich sind. Die elektronische Umgebung der Kerne ist hier rein zufällig identisch. Aus den Integralen im ¹H-NMR und den Massenspektren geht eindeutig hervor, dass es sich um die Zielverbindung handelt.

6.4.2 Verbindungen für die Oberflächenexperimente

6.4.2.1 9-Brom-10-(pent-4-enyloxymethyl)-anthracen **36**



1.0 g (3.48 mmol) (10-Brom-Anthracen-9-yl)-methanol **40** werden in 50 mL trockenem THF vorgelegt und mit 140 mg Natriumhydrid (60%ig in Paraffin, 84 mg reines NaH, 3.50 mmol) versetzt. Es wird für 30 min gerührt, wobei der Ansatz eine rote Farbe annimmt. Anschließend werden 2.9 mL (24 mmol) 5-Brompenten zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 60 °C Badtemperatur weiter gerührt. Nach jeweils 2 h wird eine Reaktionskontrolle per GC durchgeführt und bei Bedarf Natriumhydrid oder 5-Brompenten nachgelegt. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser hydrolysiert und mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Ammoniumchlorid- und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel filtriert (Cyclohexan/Essigester, 10:1, v/v). Man erhält 508 mg (41%) des gelben Produkts.

R_F-Wert: 0.45 ± 0.01.

Summenformel: C₂₀H₁₉BrO.

Schmp.: 56-57 °C.

Molmasse: 355.2751 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

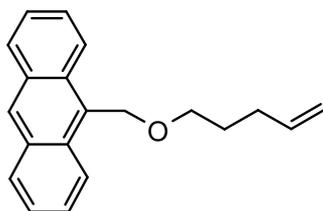
δ = 1.725 (tt, ³J=6.9 Hz, ³J=6.3 Hz, 2 H, CH₂), 2.108 (dt, ³J=6.9 Hz, ³J=6.9 Hz, 2 H, CH₂), 3.679 (t, ³J=6.3 Hz, 2 H, CH₂), 4.928 (d, ³J=10.1 Hz, 1 H, CH=CH_{cis}H_{trans}), 4.960 (d, ³J=17.0 Hz, 1 H, CH=CH_{cis}H_{trans}), 5.411 (s, 2 H, CH₂), 5.767 (ddt, ³J=17.0 Hz, ³J=10.1 Hz, ³J=6.9 Hz, 1 H, CH₂CH=CH_{cis}H_{trans}), 7.575 (m, 4 H, ArH), 8.386 (m, 2 H, ArH), 8.586 (m, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 28.96 (CH₂), 30.31 (CH₂), 65.04 (OCH₂), 70.04 (OCH₂), 114.84 (=CH₂), 124.69 (C_{Ar}Br), 124.73 (C_{Ar}H), 126.34 (C_{Ar}H), 126.76 (C_{Ar}H), 128.50 (C_{Ar}H), 129.60 (C_{Ar,q}), 130.33 (C_{Ar,q}), 131.64 (C_{Ar,q}), 138.17 (-CH=).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **21.2**,

m/z (%) = 356 (9) [M(⁸¹Br)]⁺, 354 (8) [M_{mono}(⁷⁹Br)]⁺, 272 (10), 271 (35) [M-OC₅H₉(⁸¹Br)]⁺, 270 (10), 269 (33) [M-OC₅H₉(⁷⁹Br)]⁺, 259 (5), 258 (18), 257 (8), 256 (14), 207 (5), 191 (15), 190 (20), 189 (64), 188 (7), 187 (9), 179 (19), 178 (100), 177 (9), 176 (16), 163 (6), 95 (7), 94 (12), 71 (10), 69 (9), 55 (6), 44 (6), 41 (22), 39 (9), 32 (7), 29 (12), 28 (38), 27 (10).

6.4.2.2 9-(Pent-4-enyloxymethyl)-anthracen **35**

1.40 g (6.72 mmol) Anthracen-9-methanol **37** werden in 60 mL trockenem THF vorgelegt und mit 280 mg Natriumhydrid (60%ig in Paraffin, 168 mg reines NaH, 7.00 mmol) versetzt. Es wird für 30 min gerührt, wobei der Ansatz eine rote Farbe annimmt. Anschließend werden 0.8 mL (6.76 mmol) 5-Brompenten zugegeben und das Reaktionsgemisch bei 60 °C Badtemperatur weiter gerührt. Nach jeweils 2 h wird eine Reaktionskontrolle per GC durchgeführt und bei Bedarf Natriumhydrid oder 5-Brompenten nachgelegt. Zur Aufarbeitung wird mit Wasser hydrolysiert und mit Diethylether mehrmals extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Ammoniumchlorid- und Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel filtriert (Cyclohexan/Essigester, 10:1, v/v). Man erhält 773 mg (42%) des Produkts in Form eines gelbgrünen Öls.

R_F-Wert: 0.47 ± 0.01.

Summenformel: C₂₀H₂₀O.

Molmasse: 276.3796 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.773 (tt, ³J=6.9 Hz, ³J=6.9 Hz, 2 H, CH₂), 2.160 (dt, ³J=6.9 Hz, ³J=6.9 Hz, 2 H, CH₂), 3.709 (t, ³J=6.9 Hz, 2 H, OCH₂), 4.976 (d, ³J=10.2 Hz, 1 H, CH=CH_{cis}H_{trans}), 5.013 (d, ³J=17.1 Hz, 1 H, CH=CH_{cis}H_{trans}), 5.462 (s, 2 H, OCH₂), 5.819 (ddt, ³J=17.1 Hz, ³J=10.2 Hz, ³J=6.9 Hz, 1 H, CH₂CH=CH_{cis}H_{trans}), 7.488 (m, 2 H, ArH), 7.567 (m, 2 H, ArH), 8.020 (m, 2 H, ArH), 8.411 (m, 2 H, ArH), 8.457 (s, 1 H, ArH).

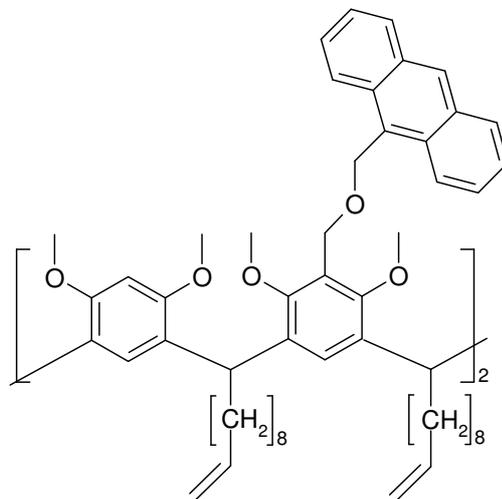
¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 28.97 (CH₂), 30.31 (CH₂), 64.94 (OCH₂), 69.86 (OCH₂), 114.74 (=CH₂), 124.32 (C_{Ar}H), 124.86 (C_{Ar}H), 126.02 (C_{Ar}H), 128.20 (C_{Ar}H), 128.93 (C_{Ar}H), 130.92 (C_{Ar,q}), 131.39 (C_{Ar,q}), 138.23 (-CH=).

GC/MS (EI): Ret. Zeit/min: **15.3**,

m/z (%) = 277 (6), 276 (27), 193 (5), 192 (32), 191 (100), 190 (21), 189 (41), 180 (12), 179 (86), 178 (97), 177 (7), 176 (14), 165 (15), 163 (5), 152 (5), 151 (5), 95 (5), 41 (15), 39 (7), 29 (7), 28 (15), 27 (7).

6.4.2.3 *rccc*-5,17-Bis-(anthracen-9-ylmethoxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-resorc[4]aren



80 mg 60%iges Natriumhydrid in Paraffin (48 mg reines Natriumhydrid, 2.00 mmol) werden im Argonstrom mit *n*-Pentan gewaschen (3 x 10 mL) und mit 20 mL trockenem THF versetzt. Anschließend werden 417 mg (2.00 mmol) Anthracen-9-methanol **37** in 10 mL trockenem THF zugegeben und das Reaktionsgemisch 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin werden bei 0 °C 200 mg (0.15 mmol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9'-enyl)-4,6,10, 12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **34** in 20 mL THF zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Nach Erhitzen der Lösung auf 80 °C für 3 h wird die Lösung abgekühlt und mit 20 mL Methanol versetzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand mit ges. wässr. Ammoniumchloridlösung und Chloroform aufgenommen. Die wässr. Phase wird zweimal mit Chloroform extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden zweimal mit dest. Wasser und zweimal mit ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel (Cyclohexan/ Ethylacetat, 3:1) filtriert. Man erhält 179 mg (75 %) des gelben Produkts.

R_F-Wert: 0.29 ± 0.01.

Summenformel: C₁₀₈H₁₃₆O₁₀.

Schmp.: 102 °C.

Molmasse: 1594.2699 g/mol.

¹H-NMR (CD₂Cl₂):

δ = 1.15-1.35 (m, 48 H, CH₂), 1.68-1.86 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 1.94-2.03 (m, 8 H, CH₂CH=CH₂), 3.556 (s, 12 H, OCH₃), 3.584 (s, 12 H, OCH₃), 4.458 (t, ³J=7.5 Hz, 4 H, Ar₂CHCH₂), 4.578 (s, 4 H, OCH₂), 4.888 (dd, ³J=10.0 Hz, ²J=1.7 Hz, 4 H, CH=CH_{cis}H_{trans}), 4.951 (dd, ³J=17.1 Hz, ²J=1.7 Hz, 4 H, CH=CH_{cis}H_{trans}), 5.398 (s, 4 H, OCH₂), 5.780 (ddt, ³J=17.1 Hz, ³J=10.1 Hz, ³J=6.7 Hz, 4 H, CH₂CH=CH_{cis}H_{trans}), 6.305 (s, 2 H, ArH), 6.722 (s, 2 H, ArH), 6.742 (s, 2 H, ArH), 7.484 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 7.988 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.323 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.442 (s, 2 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CD₂Cl₂):

δ = 28.61 (CH₂), 29.35 (CH₂), 29.55 (CH₂), 29.99 (CH₂), 30.23 (CH₂), 34.17 (CH₂), 36.09 (CH₂), 36.26 (Ar₂CH), 55.77 (OCH₃), 62.72 (OCH₃), 63.85 (OCH₂), 64.75 (OCH₂), 96.29 (C_{Ar}H), 114.13 (CH=C_H), 124.61 (C_{Ar}CH₂O), 124.92 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.29 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.32 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.84 (C_{Ar}H), 127.13 (C_{Ar}H), 128.44 (C_{Ar}H(Anthracen)), 129.21 (C_{Ar}H(Anthracen)), 129.77 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 131.25 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 131.81 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 134.54 (C_{Ar,q}), 139.66 (CH=CH₂), 156.31 (C_{Ar}OMe), 156.75 (C_{Ar}OMe).

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1611.04438.

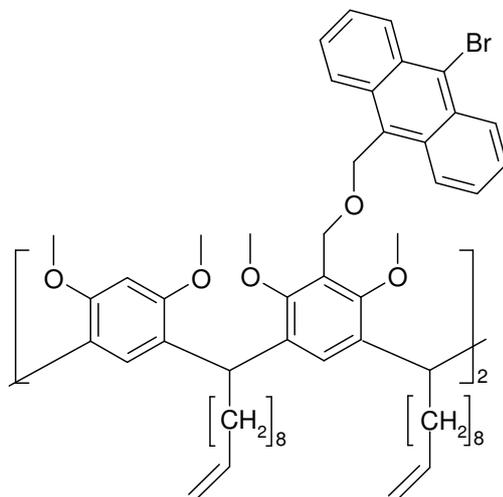
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1611.04718.

Mögliche Summenformel: [C₁₀₈H₁₃₆O₁₀ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 2.80.

Abweichung [ppm]: 1.74.

6.4.2.4 *rccc*-5,17-Bis-(10-brom-anthracen-9-ylmethoxymethyl)-
4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-
resorc[4]aren



Es werden 100 mg (348 μ mol) 9-Brom-10-hydroxymethyl-anthracen in 10 mL trockenem THF vorgelegt und mit 30 mg (0.75 mmol) Natriumhydrid in Paraffin (60 %, 18 mg reines NaH) versetzt. Nach 15 min werden 140 mg (0.104 mmol) *rccc*-5,17-Bis-(brommethyl)-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-4,6,10,12,16,18,22, 24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren in 10 mL trockenem THF zugesetzt, der Ansatz für 5-6 h bei 60 °C und danach über Nacht gerührt. Das orange Reaktionsgemisch wird zuerst mit Methanol, dann mit Wasser hydrolysiert und das THF i. Vak. entfernt. Es wird mit Wasser/Chloroform versetzt, die org. Phase abgetrennt und mit Wasser, ges. Natriumhydrogencarbonat- und ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Es wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester, 4:1) filtriert. Man erhält nach Umkristallisation aus Aceton 156 mg (86 %) des gelben Produkts.

R_F-Wert: 0.24 ± 0.01.

Summenformel: C₁₀₈H₁₃₄O₁₀Br₂.

Schmp.: 107 °C.

Molmasse: 1752.0609 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 1.11-1.35 (m, 48 H, (CH₂)₆-CH₂-CH=CH₂), 1.68-1.88 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 1.973 (q, ³J=7.1 Hz, 8 H, CH₂-CH=CH₂), 3.466 (s, 12 H, OCH₃), 3.592 (s, 12 H, OCH₃), 4.418 (t, ³J=7.2 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.654 (s, 4 H, ArCH₂), 4.886 (d, ³J=10.0 Hz, 4 H, CH=CH_{cis}H_{trans}), 4.944 (dd, ³J=17.0 Hz, ⁴J=1.2 Hz, 4 H, CH=CH_{cis}H_{trans}), 5.306 (s, 4 H, ArCH₂), 5.760 (ddt, ³J=17.0 Hz, ³J= 10.0 Hz, ³J=6.6 Hz, 4 H, CH₂-CH=CH₂), 6.193 (s, 2 H, ArH), 6.557 (s, 2 H, ArH), 6.765 (s, 2 H, ArH), 7.45-7.56 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 8.298 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.513 (m, 4 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 28.30 (CH₂), 28.93 (CH₂), 29.17 (CH₂), 29.63 (CH₂), 29.87 (CH₂), 33.80 (CH₂CH=CH₂), 35.50 (Ar₂CHCH₂), 36.13 (Ar₂CH), 55.46 (OCH₃), 62.65 (OCH₃), 64.01 (ArCH₂O), 64.59 (ArCH₂O), 95.83 (C_{Ar}H), 114.04 (=CH₂), 123.68 (C_{Ar,q}), 124.22 (br, C_{Ar,q}), 124.70 (C_{Ar,q}), 124.87 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.20 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.43 (C_{Ar}H), 126.71 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.78 (C_{Ar}H), 128.46 (C_{Ar}H(Anthracen)), 129.70 (C_{Ar,q}), 130.34 (C_{Ar,q}), 131.59 (C_{Ar,q}), 134.50 (br, C_{Ar,q}), 139.20 (-CH=), 155.93 (C_{Ar}OMe), 156.23 (C_{Ar}OMe).

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1766.86574.

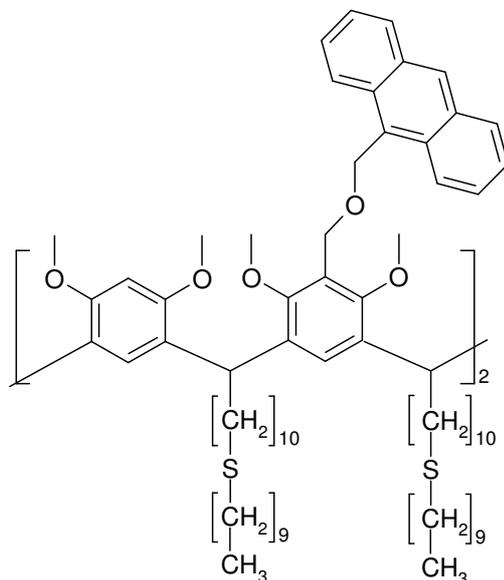
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1766.86820.

Mögliche Summenformel: [C₁₀₈H₁₃₄O₁₀Br₂ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 2.46.

Abweichung [ppm]: 1.39.

6.4.2.5 *rccc*-5,17-Bis-(anthracen-9-ylmethoxymethyl)- 2,8,14,20-tetra-[10-(decylthio)-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **56**



100 mg 60%iges Natriumhydrid in Paraffin (60 mg reines Natriumhydrid, 2.50 mmol) werden im Argonstrom dreimal mit je 20 ml *n*-Pentan gewaschen und mit 30 ml trockenem THF versetzt. Es werden 500 mg (2.40 mmol) Anthracen-9-methanol in 20 mL trockenem Tetrahydrofuran zugegeben, das Reaktionsgemisch wird 1 h bei Raumtemp. gerührt. Es werden 200 mg (98 μ mol) *rccc*-5,17-Bis-(brommethyl)-2,8,14,20-tetra-[10-(decylthio)-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **55** in 30 mL trockenem THF zugegeben und die Lösung für 4 h bei 60 °C Badtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung werden 20 mL Methanol zugegeben, das Reaktionsgemisch i.Vak. stark eingeeengt und mit einer Mischung aus ges. wässr. Ammoniumchloridlösung und Chloroform aufgenommen. Die wässr. Phase wird zweimal mit Chloroform extrahiert, danach werden die vereinigten org. Phasen zweimal mit dest. Wasser und zweimal mit ges. Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel filtriert (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester 3:1). Man erhält 140 mg (62 %) des gelben Feststoffes nach Umkristallisation aus Aceton.

R_F-Wert: 0.51 ± 0.01. Summenformel: C₁₄₈H₂₂₄O₁₀S₄.

Schmp.: 73-74 °C. Molmasse: 2291.6721 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.869 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.10-1.39 (m, 112 H, CH₂), 1.48-1.59 (m, 16 H, S(CH₂CH₂)₂), 1.67-1.88 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 2.463 (t, ³J=6.3 Hz, 8 H, SCH₂), 2.478 (t, ³J=6.9 Hz, 8 H, SCH₂), 3.424 (s, 12 H, OCH₃), 3.656 (s, 12 H, OCH₃), 4.424 (t, ³J=7.2 Hz, 4 H, Ar₂CH), 4.705 (s, 4 H, OCH₂), 5.397 (s, 4 H, OCH₂), 6.146 (s, 2 H, ArH), 6.520 (s, 2 H, ArH), 6.819 (s, 2 H, ArH), 7.438 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 7.918 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.335 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.368 (s, 2 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.10 (CH₃), 22.66 (CH₂), 26.88 (CH₂), 28.34 (CH₂), 28.95 (CH₂), 29.01 (CH₂), 29.26 (CH₂), 29.30 (CH₂), 29.33 (CH₂), 29.53 (CH₂), 29.55 (CH₂), 29.61 (CH₂), 29.70 (CH₂), 29.76 (CH₂), 29.88 (CH₂), 31.87 (CH₂), 32.16 (CH₂), 35.56 (CH₂), 36.15 (Ar₂CH), 55.36 (OCH₃), 62.67 (OCH₃), 64.01 (OCH₂), 64.66 (OCH₂), 95.75 (C_{Ar}H), 123.87 (C_{Ar,q}), 124.46 (C_{Ar}H), 124.83 (C_{Ar}H), 125.91 (C_{Ar}H), 126.49 (C_{Ar}H), 126.59 (C_{Ar}H), 128.26 (C_{Ar}H), 128.93 (C_{Ar}H), 130.32 (C_{Ar,q}), 131.46 (C_{Ar,q}), 134.70 (C_{Ar,q}), 155.96 (C_{Ar}OMe), 156.16 (C_{Ar}OMe).

MFB:

Ermittelte Ionenmassen [m/z]: 2307.62620, 1154.31798, 1162.82961.

Berechnete Ionenmassen [m/z]: 2307.62406, 1154.31567, 1162.82894.

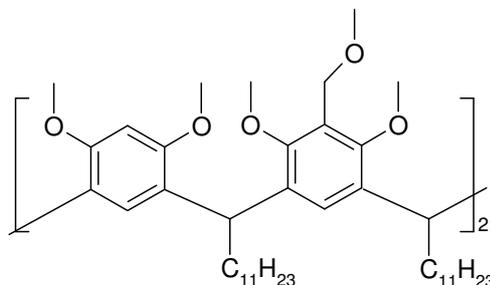
Mögliche Summenformeln: [C₁₄₈H₂₂₄O₁₀S₄ + NH₄]⁺,
[C₁₄₈H₂₂₄O₁₀S₄ + NH₄ + H]²⁺,
[C₁₄₈H₂₂₄O₁₀S₄ + 2NH₄]²⁺.

Abweichungen [mmu]: 2.14, 2.31, 0.67.

Abweichungen [ppm]: 0.93, 2.00, 0.58.

6.4.3 Referenzsysteme für die Gasphase

6.4.3.1 *rccc*-5,17-Bis-(methoxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **57**



52 mg (37 μ mol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** werden in 50 mL Methanol gegeben und für 2.5 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand ggf. aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 48 mg (100 %) eines weißen Feststoffes.

Schmp.: 107 °C.

Summenformel: C₈₄H₁₃₆O₁₀.

Molmasse: 1306.0050 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.848 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.20-1.40 (m, 72 H, CH₂), 1.70-1.90 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 3.372 (s, 6 H, ArCH₂OCH₃), 3.557 (s, 12 H, OCH₃), 3.666 (s, 12 H, OCH₃), 4.396 (s, 4 H, ArCH₂OCH₃), 4.469 (t, ³J=7.2 Hz, 4 H, ArCH), 6.278 (s, 2 H, ArH), 6.594 (s, 2 H, ArH), 6.792 (s, 2 H, ArH).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.10 (CH₃), 22.68 (CH₂), 28.31 (CH₂), 29.38 (CH₂), 29.70 (CH₂), 29.73 (CH₂), 29.75 (CH₂), 29.86 (CH₂), 29.95 (CH₂), 31.93 (CH₂), 35.50 (CH₂), 36.12 (Ar₂CH), 55.62 (OCH₃), 58.00 (C_{Ar}CH₂OCH₃), 62.28 (OCH₃), 65.34 (C_{Ar}CH₂OCH₃), 96.34 (C_{Ar}H *ortho* zu OMe), 123.97 (C_{Ar,q}), 124.91 (C_{Ar,q}), 126.44 (C_{Ar}H), 126.63 (C_{Ar}H), 134.47 (C_{Ar,q}), 155.95 (C_{Ar}OMe), 156.10 (C_{Ar}OMe).

MFB:

Ermittelte Ionenmassen [m/z]: 1323.04710, 1328.00254.

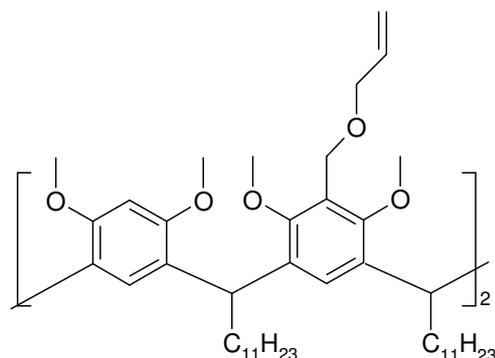
Berechnete Ionenmassen [m/z]: 1323.04718, 1328.00257.

Mögliche Summenformeln: $[\text{C}_{84}\text{H}_{136}\text{O}_{10} + \text{NH}_4]^+$, $[\text{C}_{84}\text{H}_{136}\text{O}_{10} + \text{Na}]^+$.

Abweichungen [mmu]: 0.08, 0.03.

Abweichungen [ppm]: 0.06, 0.02.

6.4.3.2 *rccc*-5,17-Bis-(allyloxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **59**



2.5 g 60%iges Natriumhydrid (1.5 g reines NaH, 62.5 mmol) werden unter Argon dreimal mit *n*-Pentan gewaschen, mit 20 mL trockenem THF versetzt und im Eisbad gekühlt. Tropfenweise werden 5 mL (73.2 mmol) Allylalkohol zugegeben und nach 5 min mit 250 mg (0.178 mmol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in 10 mL THF versetzt. Der Ansatz wird 2 h bei 60 °C gerührt, mit 10 mL Methanol versetzt und die flüchtigen Bestandteile i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird in Wasser und Chloroform aufgenommen. Die org. Phase wird mit Wasser und ges. Ammoniumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 182 mg (75 %) eines weißen Feststoffes.

Schmp.: 85 °C.

Summenformel: C₈₈H₁₄₀O₁₀.

Molmasse: 1358.0811 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.840 (t, ³J=7.0 Hz, 12 H, CH₂-CH₃), 1.15-1.40 (m, 72 H, (CH₂)₉-CH₃), 1.70-1.90 (m, 8 H, Ar₂CH-CH₂), 3.556 (s, 12 H, OCH₃), 3.687 (s, 12 H, OCH₃), 4.074 (d, ³J=5.7 Hz, 4 H, CH₂CH=CH₂), 4.457 (s, 4 H, ArCH₂O), 4.475 (t, ³J=7.6 Hz, 4 H, Ar₂CH), 5.155 (dd, ³J=10.4 Hz, ²J=1.4 Hz, 2 H, CH=CH₂), 5.276 (dd, ³J=17.1 Hz, ²J=1.4 Hz, 2 H, CH=CH₂), 5.972 (ddt, ³J=17.1 Hz, ³J=10.4 Hz,

$^3J=5.7$ Hz, 2 H, CH₂CH=CH₂), 6.273 (s, 2 H, ArH), 6.578 (s, 2 H, ArH), 6.814 (s, 2 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃):

$\delta = 14.10$ (CH₂CH₃), 22.68 (CH₂), 28.33 (CH₂), 29.38 (CH₂), 29.70 (CH₂), 29.74 (CH₂), 29.76 (CH₂), 29.86 (CH₂), 29.96 (CH₂), 31.93 (CH₂), 35.58 (CH₂), 36.12 (Ar₂CH), 55.63 (OCH₃), 62.36 (OCH₃), 63.15 (C_{Ar}CH₂O), 71.74 (OCH₂CH=CH₂), 96.37 (C_{Ar}H), 116.94 (CH=CH₂), 123.99 (C_{Ar,q}), 124.81 (C_{Ar,q}), 126.49 (C_{Ar}H), 126.61 (C_{Ar}H), 134.58 (C_{Ar,q}), 135.21 (CH=CH₂), 156.00 (C_{Ar}OCH₃), 156.16 (C_{Ar}OCH₃).

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1375.07730.

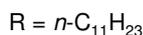
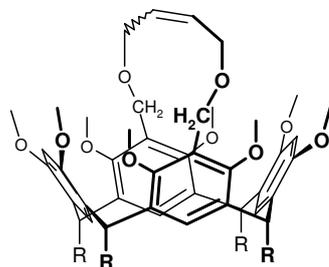
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1375.07848.

Mögliche Summenformel: [C₈₈H₁₄₀O₁₀ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 1.18.

Abweichung [ppm]: 0.86.

6.4.3.3 *cis*- und *trans*-*rccc*-5,17-(2,7-dioxa-oct[4]eno)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **60**



80 mg (58.9 μ mol) *rccc*-5,17-Bis-(allyloxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **59** werden in 20 mL trockenem Dichlormethan mit einer Spatelspitze (2-3 mg, 2.43-3.64 μ mol) Grubbs-Katalysator (Benzyliden-bis-(tricyclohexylphosphin)-dichlororuthenium) versetzt und 0.5 h bei Raumtemp. unter Argon gerührt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester, 4:1) filtriert. Es kann ggf. aus Aceton umkristallisiert werden. Man erhält 54 mg (69 %) eines weißen Feststoffes, der eine Mischung aus *cis*- und *trans*-Produkt ist.

R_F-Wert: 0.26 \pm 0.02.

Summenformel: C₈₆H₁₃₆O₁₀.

Molmasse: 1330.0271 g/mol.

Im folgenden Abschnitt finden sich die NMR-Spektren der *cis*- und der *trans*-Verbindung, die per HPLC (Kieselgel, Cyclohexan/Essigester, 9:1) rein isoliert werden konnten. Eine Unterscheidung zwischen *cis*- und *trans*-Verbindung ist aufgrund der ähnlichen Symmetrie beider Verbindungen nicht möglich, für den weiteren Reaktionsverlauf aber auch nicht erforderlich. Die Bezeichnungen „Meta2“ und „Meta3“ unterscheiden die zweite und dritte aufgefangene Fraktion bei der HPLC, in denen sich die beiden Produkte befanden. Fraktion eins enthielt nicht umgesetztes Edukt.

¹H-NMR (CDCl₃, Meta2):

δ = 0.851 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.10-1.35 (m, 72 H, CH₂), 1.70-1.92 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 3.174 (s, 12 H, OCH₃), 3.576 (m, 4 H, =CHCH₂O), 3.936 (s,

12 H, OCH₃), 4.460 (s, 4 H, ArCH₂O), 4.662 (m, 4 H, Ar₂CH), 5.445 (m, 2 H, =CHCH₂O), 6.512 (s, 2 H, ArH), 6.541 (s, 2 H, ArH), 7.421 (s, 2 H, ArH).

¹H-NMR (CDCl₃, Meta3):

δ = 0.850 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.10-1.35 (m, 72 H, CH₂), 1.70-1.92 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 3.138 (s, 12 H, OCH₃), 3.802 (m, 4 H, =CHCH₂O), 3.936 (s, 12 H, OCH₃), 4.447 (s, 4 H, ArCH₂O), 4.710 (m, 4 H, Ar₂CH), 5.195 (m, 2 H, =CHCH₂O), 6.540 (s, 2 H, ArH), 6.635 (s, 2 H, ArH), 7.448 (s, 2 H, ArH).

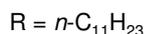
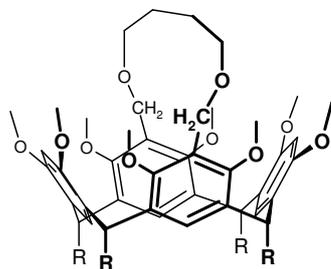
¹³C-NMR (CDCl₃, Meta2):

δ = 14.10 (CH₃), 22.68 (CH₂), 28.08 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.66 (CH₂), 29.69 (CH₂), 29.76 (CH₂), 29.82 (CH₂), 31.92 (CH₂), 35.08, 36.07, 55.77 (OCH₃), 62.10 (OCH₃), 63.37, 65.15, 95.03 (C_{Ar}H), 124.34, 126.06, 127.62, 127.95, 128.11, 131.40, 155.02 (C_{Ar}OMe), 157.20 (C_{Ar}OMe).

¹³C-NMR (CDCl₃, Meta3):

δ = 14.11 (CH₃), 22.69 (CH₂), 28.06 (CH₂), 29.39 (CH₂), 29.67 (CH₂), 29.71 (CH₂), 29.76 (CH₂), 29.83 (CH₂), 31.93 (CH₂), 34.96, 35.52, 55.79, 62.14, 64.34, 70.64, 95.05 (C_{Ar}H), 125.80, 125.93, 127.66, 128.31, 128.42, 131.40, 131.48, 155.10 (C_{Ar}OMe), 156.98 (C_{Ar}OMe).

6.4.3.4 *rccc*-5,17-(2,7-dioxa-octano)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **58**



105 mg (78.9 μ mol) *cis*- und *trans*-*rccc*-5,17-(2,7-dioxa-oct[4]eno)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **60** werden unter Argon in 20 mL *o*-Xylol aufgenommen und mit 30 mg (161 μ mol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid versetzt. Es wird 2 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden 100 mg (537 μ mol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid nachgelegt und erneut 1 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem der Ansatz abgekühlt ist, wird er mit Chloroform und Wasser versetzt. Die org. Phase wird zweimal mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand wird an Kieselgel filtriert (Laufmittel: Cyclohexan/Essigester, 4:1). Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man 65 mg (62 %) des Produkts in Form eines weißen Feststoffes.

R_F-Wert: 0.22 \pm 0.01.

Summenformel: C₈₆H₁₃₈O₁₀.

Schmp.: 126-127 °C.

Molmasse: 1332.0430 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.843 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.12-1.30 (m, 72 H, CH₂), 1.60-1.96 (m, 12 H, Ar₂CHCH₂ und CH₂CH₂O), 3.091 (s, br, 4 H, OCH₂CH₂), 3.119 (s, 12 H, OCH₃), 3.930 (s, 12 H, OCH₃), 4.347 (s, 4 H, ArCH₂O), 4.658 (m, 4 H, Ar₂CHCH₂), 6.463 (s, 2 H, ArH), 6.535 (s, 2 H, ArH), 7.376 (s, 2 H, ArH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

$\delta = 14.08$ (CH_3), 22.67 (CH_2), 25.96 (OCH_2CH_2), 26.87 (CH_2), 28.07 (CH_2), 29.36 (CH_2), 29.75 (CH_2), 29.81 (CH_2), 31.90 (CH_2), 35.16 (Ar_2CH), 35.88 (Ar_2CHCH_2), 55.76 (OCH_3), 62.17 (OCH_3), 63.20 (ArCH_2O), 69.40 (OCH_2CH_2), 94.95 (C_{ArH}), 124.94 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 126.30 (C_{ArH}), 127.72 (C_{ArH}), 127.82 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 131.19 ($\text{C}_{\text{Ar,q}}$), 155.02 (C_{ArOMe}), 157.09 (C_{ArOMe}).

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1349.06292.

Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1349.06283.

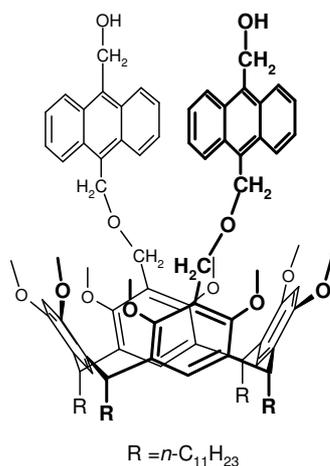
Mögliche Summenformel: $[\text{C}_{86}\text{H}_{138}\text{O}_{10} + \text{NH}_4]^+$.

Abweichung [mmu]: 0.09.

Abweichung [ppm]: 0.07.

6.4.4 Synthese der Resorcaren-Kapseln **68** und **70**

6.4.4.1 *rccc*-5,17-Bis-[(10-Hydroxymethyl-anthracen-9-yl)-methoxymethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **69**



300 mg (1.26 mmol) Anthracen-9,10-dimethanol **62** werden in 30 mL trockenem THF vorgelegt und mit 200 mg 60%igem Natriumhydrid in Paraffin (120 mg reines NaH, 5 mmol) versetzt. Nach 30 min werden 200 mg (142 μ mol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in 5 mL trockenem THF zugegeben und der Ansatz für 4 h bei 60 °C Badtemperatur gerührt. Es wird mit Ethanol und Wasser hydrolysiert, der Ansatz i.Vak. stark eingeeengt und mit wässr. Ammoniumchloridlösung und Chloroform versetzt. Die org. Phase wird mit ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigester, 1:1) unterzogen und per HPLC (gleicher Eluent) in Reinform isoliert. Man erhält 140 mg (57 %) des Produkts.

R_F-Wert: 0.31 \pm 0.01.

Summenformel: C₁₁₄H₁₅₆O₁₂.

Molmasse: 1718.4943 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.842 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.11-1.34 (m, 72 H, CH₂), 1.653 (s, 2 H, OH), 1.69-1.86 (m, 8 H, Ar₂CHCH₂), 3.507 (s, 12 H, OCH₃), 3.528 (s, 12 H,

OCH₃), 4.424 (t, ³J=7.5 Hz, 4 H, Ar₂CHCH₂), 4.550 (s, 4 H, ArCH₂O), 5.205 (s, 4 H, ArCH₂O), 5.474 (s, 4 H, ArCH₂OH), 6.236 (s, 2 H, ArH), 6.652 (br, s, 4 H, ArH), 7.42-7.57 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 8.290 (m, 4 H, ArH(Anthracen)), 8.335 (m, 4 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.11 (CH₃), 22.68 (CH₂), 28.33 (CH₂), 29.37 (CH₂), 29.69 (CH₂), 29.73 (CH₂), 29.76 (CH₂), 29.85 (CH₂), 29.92 (CH₂), 31.92 (CH₂), 35.43 (CH₂), 36.10 (Ar₂CH), 55.54 (OCH₃), 57.39 (ArCH₂O), 62.65 (OCH₃), 63.96 (ArCH₂O), 64.60 (ArCH₂O), 95.73 (C_{Ar}H), 123.82 (C_{Ar,q}), 124.44 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.22 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.62 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.93 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.51 (C_{Ar}H), 126.83 (C_{Ar}H), 129.99 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 130.64 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 130.71 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 132.47 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 134.00 (C_{Ar,q}), 155.80 (C_{Ar}OMe), 156.41 (C_{Ar}OMe).

MALDI-ToF (DHB):

m/z = 1741.45 [M+Na]⁺.

MFB:

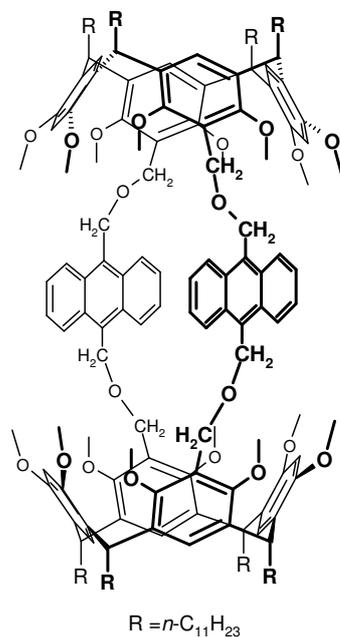
Ermittelte Ionenmasse [*m/z*]: 1735.18967.

Berechnete Ionenmasse [*m/z*]: 1735.19351.

Mögliche Summenformel: [C₁₁₄H₁₅₆O₁₂ + NH₄]⁺.

Abweichung [mmu]: 3.84.

Abweichung [ppm]: 2.21.

6.4.4.2 Synthese der kleinen Kapsel (**70**)

140 mg (81 μ mol) *rccc*-5,17-Bis-[(10-Hydroxymethyl-anthracen-9-yl)-methoxymethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **69** werden in 30 mL trockenem THF vorgelegt und mit 20 mg 60%igem Natriumhydrid in Paraffin (12 mg reines NaH, 0.5 mmol) versetzt. Nach 15 min werden 114 mg (81 μ mol) *rccc*-5,17-Bis-(brommethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in 40 mL trockenem THF zugegeben und der Ansatz für 4 h bei 60 °C Badtemperatur gerührt. Es wird per MALDI-ToF kontrolliert, ob sich die Edukte umgesetzt haben (das Produkt lässt sich nur schwer detektieren). Bei Bedarf wird etwas NaH nachgelegt und weiter bei der Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird mit Methanol das überschüssige Natriumhydrid zerstört und i.Vak. stark eingeeengt. Der Rückstand wird in wässr. Ammoniumchloridlösung und Dichlormethan aufgenommen. Die org. Phase wird abgetrennt, mit Wasser und ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird mit Cyclohexan/Essigester (9:1) einer Flashchromatographie an Kieselgel unterzogen und per HPLC mit dem gleichen Eluenten gereinigt. Man erhält 6.4 mg (3 %) des gelbgrünen Produkts.

R_F -Wert: 0.20 ± 0.01 .Summenformel: $C_{196}H_{284}O_{20}$.

Molmasse: 2960.4148 g/mol.

 1H -NMR ($CDCl_3$, +50 °C):

δ = 0.840 (t, $^3J=7.2$ Hz, 24 H, CH_3), 1.10-1.34 (m, 144 H, CH_2), 1.65-1.88 (m, 16 H, Ar_2CHCH_2), 3.140 (s, 24 H, OCH_3), 3.946 (s, 24 H, OCH_3), 3.88-4.20 (m, br, 16 H, $ArCH_2O$ und OCH_2 -Anthracen), 4.468 (m, 8 H, Ar_2CH), 5.951 (s, 4 H, ArH), 6.558 (s, 4 H, ArH), 7.201 (s, 4 H, ArH), 7.269 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 7.791 (m, br, 8 H, ArH(Anthracen)).

Anmerkung: Die Probe wurde bei +50 °C vermessen, um die aromatischen Signale vom Anthracen und von den CH_2 -Gruppen zwischen Anthracen und Resorcaren zu verdeutlichen. In einem bei Raumtemp. aufgenommenen Spektrum waren diese Signale so breit, dass sie fast nicht sichtbar waren.

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 1497.09548.

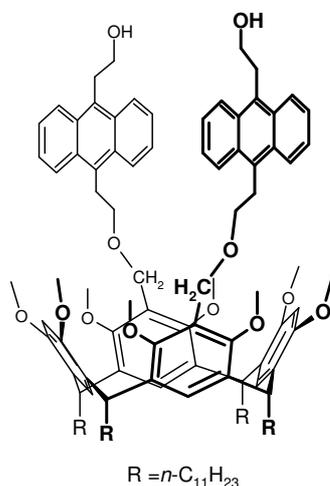
Berechnete Ionenmasse [m/z]: 1497.09413.

Mögliche Summenformel: $[C_{196}H_{284}O_{20} + 2NH_4]^{2+}$.

Abweichung [mmu]: 1.35.

Abweichung [ppm]: 0.90.

6.4.4.3 *rccc*-5,17-Bis-{2-[10-(2-Hydroxyethyl)-anthracen-9-yl]-ethoxymethyl}-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **67**



400 mg (1.5 mmol) Anthracen-9,10-diethanol **61** werden in 30 mL trockenem THF vorgelegt und mit 100 mg 60%igem Natriumhydrid in Paraffin (60 mg reines NaH, 2.5 mmol) versetzt. Nach 15 min werden 200 mg (0.14 mmol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in 20 mL trockenem THF zugegeben und der Ansatz für 3 h bei 80 °C Badtemperatur gerührt. Es wird mit Methanol und Wasser hydrolysiert, der Ansatz i.Vak. stark eingeeengt und mit wässr. Ammoniumchloridlösung und Chloroform versetzt. Die org. Phase wird mit ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel i.Vak. entfernt. Der Rückstand wird einer Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigester, 1:1) unterzogen und per HPLC (gleicher Eluent) in Reinform isoliert. Man erhält 55 mg (22 %) des Produkts.

R_F-Wert: 0.35 ± 0.01.

Summenformel: C₁₁₈H₁₆₄O₁₂.

Molmasse: 1774.6022 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.846 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.10-1.41 (m, 72 H, CH₂), 1.65-1.95 (m, 8 H Ar₂CHCH₂), 3.440 (s, 12 H, OCH₃), 3.718 (s, 12 H, OCH₃), 3.811 (s, 2 H, OH), 3.903 (t, ³J=6.9 Hz, 4 H, ArCH₂CH₂OH), 3.978 (br, s, 8 H, ArCH₂CH₂O), 4.047

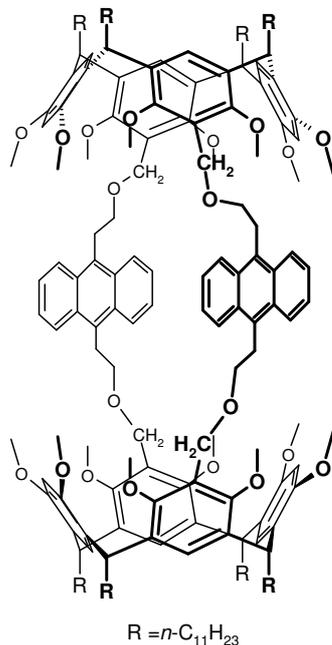
(t, $^3J=6.9$ Hz, 4 H, ArCH₂CH₂OH), 4.445 (dd, $^3J=8.2$ Hz, $^3J=6.3$ Hz, 4 H, Ar₂CHCH₂), 6.230 (s, 2 H, ArH), 6.457 (s, 2 H, ArH), 6.921 (s, 2 H, ArH), 7.39-7.50 (m, 8 H, ArH(Anthracen)), 8.27-8.38 (m, 8 H, ArH(Anthracen)).

¹³C-NMR (CDCl₃):

δ = 14.09 (CH₃), 22.66 (CH₂), 28.33 (CH₂), 28.63 (OCH₂CH₂Ar), 29.36 (CH₂), 29.68 (CH₂), 29.74 (CH₂), 29.85 (CH₂), 29.98 (CH₂), 31.08 (ArCH₂CH₂OH), 31.91 (CH₂), 35.56 (Ar₂CHCH₂), 36.24 (Ar₂CHCH₂), 55.59 (OCH₃), 62.25 (OCH₃), 63.39 (ArCH₂CH₂OH), 63.84 (ArCH₂O), 70.56 (OCH₂CH₂Ar), 96.87 (C_{Ar}H), 123.74 (C_{Ar,q}OCH₂), 124.47 (C_{Ar,q}), 124.98 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.11 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.16 (C_{Ar}H(Anthracen)), 125.25 (C_{Ar}H(Anthracen)), 126.40 (C_{Ar}H), 126.51 (C_{Ar}H), 129.34 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 129.99 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 130.10 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 130.18 (C_{Ar,q}(Anthracen)), 135.17 (C_{Ar,q}), 155.93 (C_{Ar,q}OMe), 156.13 (C_{Ar,q}OMe).

MALDI-ToF (DHB):

$m/z = 1797.38$ [M+Na]⁺.

6.4.4.4 Synthese der großen Kapsel **68**

63 mg (35.5 μ mol) *rccc*-5,17-Bis-{2-[10-(2-Hydroxyethyl)-anthracen-9-yl]-ethoxymethyl}-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **67** werden in 90 mL trockenem THF vorgelegt und 35 mg Natriumhydrid (60%ig in Paraffin, 21 mg reines NaH, 875 μ mol) zugegeben. Nach 30 min werden 50 mg (35.5 μ mol) *rccc*-5,17-Bis-[brommethyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-2,8,14,20-tetra-(*n*-undecyl)-resorc[4]aren **8** in 60 mL trockenem THF bei 60 °C zur Reaktionsmischung getropft. Es wird über Nacht gerührt, dann werden 100 mg Natriumhydrid (60%ig in Paraffin, 60 mg reines NaH, 2.5 mmol) nachgelegt, und es wird 12 h bei 60 °C gerührt. Nach 3 d rühren bei Raumtemp. wird erneut 12 h bei 60 °C gerührt. Die abgekühlte Reaktionsmischung wird mit Methanol und Wasser hydrolysiert und i. Vak. stark eingengt. Der Rückstand wird in Dichlormethan und Wasser aufgenommen, die org. Phase mit ges. wässr. Ammoniumchloridlösung und ges. wässr. Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an Kieselgel (Eluent: Cyclohexan/Essigester, 9:1) vorfiltriert. Das Produkt wird durch HPLC (Eluent: Cyclohexan/Essigester, 87.5:12.5) isoliert. Nach Umkristallisation aus Aceton erhält man 7 mg (7 %) des hellgrünen Feststoffes.

Summenformel: $C_{200}H_{292}O_{20}$.

Schmp.: 129 °C.

Molmasse: 3016.5227 g/mol.

 1H -NMR ($CDCl_3$):

$\delta = 0.853$ (t, $^3J=6.9$ Hz, 24 H, CH_3), 1.05-1.41 (m, 144 H, CH_2), 1.72-1.97 (m, 16 H, Ar_2CHCH_2), 3.386 (s, 24 H, OCH_3), 3.560 (t, br, $^3J=7.5$ Hz, 8 H, CH_2), 3.673 (t, br, $^3J=7.5$ Hz, CH_2), 3.942 (s, 24 H, OCH_3), 4.284 (s, 8 H, $ArCH_2O$), 4.585 (m, 8 H, Ar_2CH), 6.127 (s, 4 H, ArH), 6.557 (s, 4 H, ArH), 7.905 (m, 8 H, ArH (Anthracen)), 7.313 (s, 4 H, ArH), 7.957 (m, 8 H, ArH (Anthracen)).

 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

$\delta = 14.11$ (CH_3), 22.69 (CH_2), 28.15 (CH_2), 28.48 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.80 (CH_2), 29.88 (CH_2), 29.93 (CH_2), 31.94 (CH_2), 34.92, 35.75, 55.87 (OCH_3), 62.59 (OCH_3), 63.61 (OCH_2), 70.38 (OCH_2), 94.95 ($C_{Ar}H$), 124.30 (C_{Ar}), 124.77 (C_{Ar}), 125.03 (C_{Ar}), 126.77 (C_{Ar}), 127.03 (C_{Ar}), 127.99 (C_{Ar}), 128.60 (C_{Ar}), 129.42 (C_{Ar}), 131.39 ($C_{Ar,q}$), 155.08 ($C_{Ar}OMe$), 157.35 ($C_{Ar}OMe$).

MFB:

Ermittelte Ionenmasse [m/z]: 3032.21964.

Berechnete Ionenmasse [m/z]: 3032.21703.

Mögliche Summenformel: $[C_{200}H_{292}O_{20} + NH_4]^+$.

Abweichung [mmu]: 2.61.

Abweichung [ppm]: 0.86.

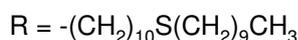
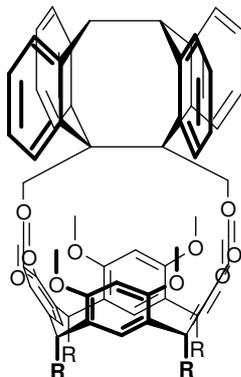
6.5 Photoschaltungen in Lösung

6.5.1 Intramolekulare Dimerisierung der Systeme

Zur intramolekularen Dimerisierung der Systeme wurde immer der gleiche Weg gewählt: Von der entsprechenden Verbindung wird zunächst eine 10^{-4} molare Lösung in Dichlormethan (p.a.-Qualität, destilliert über Kaliumcarbonat) hergestellt. Diese Lösung wird in der Küvette oder im Photoröhrchen mit Argon für mind. 15 min entgast. Anschließend kann zur Kontrolle ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen werden, in dem die Anthracenbanden zwischen 300 und 400 nm gut zu erkennen sein sollten. Die Küvette oder das Photoröhrchen wird dann in einen 350 nm Photoreaktor gestellt und bestrahlt. In regelmäßigen zeitlichen Abständen wird per UV/VIS-Spektroskopie überprüft, ob die Signale zwischen 300 und 400 nm noch vorhanden sind. Wenn die Banden auf ein unveränderliches Minimum abgenommen haben, wird die Bestrahlung beendet.

Im folgenden Abschnitt ist beispielhaft die Bestrahlungsreaktion der Verbindung **56** beschrieben, die ein bei Raumtemperatur stabiles intramolekulares Dimer bildet und die dazugehörigen NMR-Daten angegeben.

6.5.2 Bestrahlung von *rccc*-5,17-Bis-(anthracen-9-ylmethoxymethyl)-2,8,14,20-tetra-[10-(decylthio)-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **56**



8 mg (3.49 μ mol) *rccc*-5,17-Bis-(anthracen-9-ylmethoxymethyl)-2,8,14,20-tetra-[10-(decylthio)-decyl]-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-*O*-methyl-resorc[4]aren **56** werden in einem 50 mL Messkolben eingewogen und in Dichlormethan gelöst. Es wird bis zur Eichmarke aufgefüllt und gut geschüttelt. Die $6.98 \cdot 10^{-5}$ molare Lösung wird in eine Küvette gegeben und 15 min mit Argon entgast. Anschließend wird ein UV/VIS-Spektrum aufgenommen (Wellenlängenbereich: 270 bis 500 nm) und die Küvette in einen 350 nm Photoreaktor überführt. Die Bestrahlung wird in regelmäßigen Abständen unterbrochen, um die Veränderungen im UV/VIS-Spektrum zu kontrollieren. Tritt keine Veränderung im UV/VIS-Spektrum mehr auf, ist die Reaktion abgeschlossen und kann in Bezug auf die Rückreaktion untersucht werden. Um herauszufinden, ob diese spontan bei Raumtemp. stattfindet, wird die Küvette im Dunkeln gelagert und in halbstündigen Abständen erneut mit dem UV-Spektrometer vermessen.

Als die Rückreaktion nicht erfolgte, wurde das Lösungsmittel gewechselt, um die Probe über den Siedepunkt von Dichlormethan hinaus erhitzen zu können. Dazu lässt man das Dichlormethan aus der Küvette verdampfen und füllt mit Toluol auf. Die neue Lösung wird 15 min mit Argon entgast und im UV-Spektrometer untersucht. Anschließend wird die Lösung auf 60 °C erwärmt und nach 2 h erneut ein UV-Spektrum aufgenommen.

Für die NMR-Experimente wird die restliche Ausgangslösung des 50 mL Messkolbens auf Bestrahlungsröhrchen verteilt, mit Argon 15 min entgast und im Photoreaktor bei 350 nm für 2 h bestrahlt. Danach werden die Lösungen aus den Bestrahlungsröhrchen vereint und i. Vak. eingeeengt (Badtemperatur: ca. 30 °C). Der Rückstand wird in 0.8 mL Chloroform-D₁ aufgenommen und vermessen.

Summenformel: C₁₄₈H₂₂₄O₁₀S₄.

Molmasse: 2291.6721 g/mol.

¹H-NMR (CDCl₃):

δ = 0.857 (t, ³J=6.9 Hz, 12 H, CH₃), 1.12-1.42 (m, 112 H, CH₂), 1.49-1.64 (m, 16 H, (CH₂CH₂)₂S), 1.76-1.86 (m, 4 H, Ar₂CHCH₂), 1.92-2.03 (m, 4 H, Ar₂CHCH₂), 2.473 (t, ³J=7.5 Hz, 16 H, (CH₂CH₂)₂S), 3.456 (s, 12 H, OCH₃), 3.627 (s, 4 H, C_qCH₂O), 4.017 (s, 12 H, OCH₃), 4.354 (s, 4 H, C_{tert}H (Anthracen)), 4.537 (s, 4 H, ArCH₂O), 4.685 (dd, ³J=7.5 Hz, ³J=7.5 Hz, 4 H, Ar₂CHCH₂), 6.566 (s, 2 H, ArH), 6.595 (s, 2 H, ArH), 6.68-6.78 (m, 12 H, ArH(Anthracendimer)), 6.917 (m, 4 H, ArH(Anthracendimer)), 7.452 (s, 2 H, ArH).

Anmerkung: Es sind noch Reste der unbestrahlten Verbindung im ¹H-NMR-Spektrum sichtbar. Die Molekülmasse verändert sich durch die Bestrahlung nicht.

6.5.3 Öffnung durch Erwärmen

Die intramolekulare [4+4]-Cycloaddition der Anthracenreste kann durch Bestrahlung um 290 nm oder durch Erhitzen rückgängig gemacht werden (vgl. Kapitel 2.2). Eine Bestrahlung unter 300 nm wirkt sich jedoch negativ auf das Resorcaren-Gerüst aus, so dass diese Methode der Öffnung für die dargestellten Verbindungen nicht in Frage kommt.

Bei der thermischen Methode muss erst überprüft werden, ob die geschlossene Form der Verbindung bei Raumtemperatur stabil ist, d.h. geschlossen bleibt. Dazu wird die Probe nach der Bestrahlung für einige Stunden im UV/VIS-Spektrometer gelagert und erneut ein Spektrum aufgenommen. Sollten die Anthracenbanden zwischen 300 und 400 nm wieder erscheinen, ist die Verbindung bei Raumtemperatur nicht stabil. Dies war bei den Systemen **20**, **21** und **22** der Fall, die an der 9-Position des Anthracens über Sauerstoffatom angebunden sind. Öffnet sich die entsprechende Verbindung nicht (das UV/VIS-Spektrum bleibt nach der Bestrahlung unverändert), wird die Lösung für 2 h erhitzt. Dabei wurde eine Badtemperatur von 60 °C benutzt und als Lösungsmittel wurde aufgrund des niedrigen Siedepunktes von Dichlormethan auf Toluol gewechselt. Wenn die Verbindung sich wieder öffnet, zeigt sich dies im UV/VIS-Spektrum. Öffnet sich die Verbindung nicht, kann die Temperatur heraufgesetzt werden, notfalls auch durch einen Lösungsmittelwechsel auf Xylol. Bei zu hohen Temperaturen treten allerdings Zersetzungerscheinungen (z.B. Braunfärbung der Lösung) auf. In einem solchen Fall ist das Schließen der Verbindung irreversibel. Die beiden dimeren Kapseln **68** und **70** stellen solche Fälle dar.

6.6 Oberflächenexperimente

6.6.1 Beschichtung der Goldoberfläche

Die Beschichtungen wurden auf 11 mm² Goldoberflächen (Arrandee) durchgeführt. Die jeweilige Substanz wird im Verhältnis 1:40 mit Didecylsulfid in Ethanol/Chloroform (1:1) gelöst, das Goldplättchen hineingegeben und für mindestens 16 h auf 60 °C erhitzt. Nachdem die Lösung langsam abgekühlt ist, wird die Oberfläche mit Chloroform gespült und im Argonstrom getrocknet.

6.6.2 AFM-Messungen mit der beschichteten Goldoberfläche

Zur Durchführung der Zugexperimente muss die Spitze des AFM-Gerätes mit einer Ammonium-terminierten Alkylkette versehen werden. Die Spitze, die aus Si₃N₄ besteht, wird zur Aktivierung in konzentrierte Salpetersäure getaucht und anschließend für 2 h bei Raumtemperatur mit einer 2%igen Lösung APTES (3-Aminopropyltriethoxysilan) in trockenem Toluol behandelt. Danach wird mit Toluol gewaschen und mit einer millimolaren Lösung *N*-hydroxysuccinimid-polyethylenglycol-maleinimid in Wasser für 30 min weiterbehandelt. Die Spitze wird mit Wasser gewaschen und dann über Nacht in einer millimolaren ethanolischen Lösung 2-Mercaptoethylamin-hydrochlorid gelagert. Bis zur Verwendung der Spitzen werden diese bei 4 °C gelagert, wobei sie über einen Zeitraum von mindestens einer Woche verwendbar sind. Vor Gebrauch wird die jeweilige Spitze noch einmal mit Ethanol gewaschen.

Sämtliche Zugexperimente wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Auslenkungen des Cantilevers und die vertikale Bewegung des Piezo-Elementes wurden über eine 16 Bit AD/DA-Karte (PCI 6052E, National Instruments) und einen Hochspannungsverstärker (600 H, NanoTechTools) über eine hauseigene Software basierend auf Labview (National Instruments) kontrolliert. Das Auslenkungssignal wurde durch einen Tiefpassfilter (< 4 kHz) gegeben. Die Kalibrierung der Federkonstanten aller AFM Cantilever erfolgte

über die „*thermal fluctuaction method*“ (thermische Schwankungsmethode), woraus eine Unsicherheit von maximal 15 % auftreten kann.

Alle Zugexperimente wurden in Ethanol durchgeführt. Für die Konkurrenzexperimente mit Ammonium wurde eine gesättigte ethanolische Lösung von Ammoniumchlorid verwendet. Die Zuggeschwindigkeit betrug bei allen Experimenten 1000 nm/s.

Die erhaltenen Daten wurden mit einem Matlab-Programm (MathWorks) analysiert.

Um das System in die geschlossene Form zu überführen, wurde 5 min mit einer UV-Lampe (Norland Opticure 4, 50 mSW/cm², Wellenlängenbereich 340 bis 400 nm) mit optischem Filter (368.3±8 nm) bestrahlt. Das Goldplättchen befand sich dabei in einer entgasten Lösung. Zur Öffnung des Systems wurde das Goldplättchen für 2 h auf 60 °C erhitzt (ebenfalls in Lösung).

6.6.3 Beschichtung der Siliziumoberfläche

Die verwendeten Siliziumoberflächen (hkl-Index 100, ca. 10x10 mm² große Chips) wurden vor der Beschichtung mehrmals mit Aceton (p.a.) gewaschen, für 10 min in Toluol im Ultraschallbad behandelt und mit UV-Licht der Wellenlänge 173 nm für 15 min bestrahlt. Zur Entfernung der Oxidschicht wird der Chip für 20 min in einer 1:5 Mischung aus wässr. Fluorwasserstofflösung (8%) und wässr. Ammoniumfluoridlösung (8%) eingelegt und im Anschluss mit dest. Wasser und Methanol (p.a.) gewaschen. Zur Beschichtung wird der Chip direkt nach dem Waschprozess in eine 30 mM Lösung der zur Beschichtung vorgesehenen Verbindung in entgastem Toluol gegeben und für 18 h bei 100 °C unter Stickstoffatmosphäre behandelt. Nach der Beschichtung wird die Siliziumoberfläche mit Toluol gewaschen und erneut im Ultraschallbad behandelt.

Bis zur Messung werden die Proben unter Stickstoff gelagert.

7 Literaturverzeichnis

„Die Wissenschaft besteht nur aus Irrtümern. Aber diese muß man begehen. Es sind die Schritte zur Wahrheit.“

Jules Verne (1828-1905), französischer Schriftsteller

- [1] K. C. Nicolaou, D. Vourloumis, N. Winssinger, P. S. Baran, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 46-112; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 44-122.
- [2] C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, **1989**.
- [3] A. Baeyer, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1872**, *25*, 1094-1100.
- [4] J. B. Niederl, H. J. Vogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2512-2514.
- [5] H. Erdtman, S. Högberg, S. Abrahamsson, B. Nielsson, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1679-1682.
- [6] P. Timmerman, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 8, 2663-2704; W. Sliwa, T. Zujewska, B. Bachowska, *Pol. J. Chem.* **2003**, *77*, 1079-1111.
- [7] D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, G. W. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2575-2576; D. J. Cram, S. Karbach, Y. H. Kim, L. Baczynskyj, K. Marti, R. M. Sampson, G. W. Kallemeyn, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2554-2560.
- [8] J. A. Bryant, M. T. Blanda, M. Vincenti, D. J. Cram, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1403-1405; *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2167-2172.
- [9] D. J. Cram, M. E. Tanner, R. Thomas, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1024-1027; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1048-1051.
- [10] A. Jasat, J. C. Sherman, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 4, 931-967.

- [11] D. M. Rudkevich, J. Rebek Jr., *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 1991-2005.
- [12] T. Haino, M. Kobayashi, Y. Fukazawa, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3310-3319.
- [13] H. Bouas-Laurent, H. Dürr, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 639-665; H. Dürr, H. Bouas-Laurent, *Photochromism, Molecules and Systems*, Elsevier, Amsterdam, **2003**.
- [14] J. Fritzsche, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1867**, *69*, 1035.
- [15] E. ter Meer, *Ann. Chem.* **1876**, *181*, 1.
- [16] T. L. Phipson, *Chem. News* **1881**, *43*, 283.
- [17] W. Markwald, *Z. Phys. Chem.* **1899**, *30*, 140-145.
- [18] Y. Hirshberg, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1950**, *231*, 903-904.
- [19] G. H. Brown, *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York, **1971**.
- [20] R. C. Bertelson, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, *246*, 1-8.
- [21] M. Irie, M. Mohri, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 803-808.
- [22] J. Fritzsche, *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Pétersbourg* **1866**, *9*, 406-419; *Z. Chem.* **1866**, *9* (N.F.2), 139-144; *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Pétersbourg* **1867**, *11*, 385-397; *J. Prakt. Chem.* **1867**, *101*, 333-343; *Z. Chem.* **1867**, *10* (N.F.3), 289-294.
- [23] K. Elbs, *J. Prakt. Chem.* **1891**, *44*, 467-469; C. E. Linebarger, *Am. Chem. J.* **1892**, *14*, 597-602; W. R. Orndorff, F. K. Cameron, *Am. Chem. J.* **1895**, *17*, 658-681.
- [24] J. Hengstenberg, J. Palacios, *An. Soc. Esp. Fis. Quim.* **1932**, *5*.
- [25] M. Ehrenberg, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 177; *Acta Crystallogr., Sect. B* **1968**, *24*, 1123.
- [26] H. Bouas-Laurent, A. Castellan, J. P. Desvergne, R. Lapouyade, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 43-55; *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 248-263.
- [27] I. Yamashita, M. Fujii, T. Kaneda, S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* **1980**,

- 21, 541-544.
- [28] H.-D. Becker, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 145-172.
- [29] G. Deng, T. Sakaki, Y. Kawahara, S. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 16, 2163-2166.
- [30] T. Tsudera, A. Ikeda, S. Shinkai, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 40, 13609-13620.
- [31] C. Weber, H. Dürr, R. Bonneau, *Synthesis* **1999**, *6*, 1005-1012.
- [32] S. A. Ahmed, M. Tanaka, H. Ando, H. Iwamoto, K. Kimura, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 4135-4142.
- [33] Z. Liu, L. Jiang, Z. Liang, Y. Gao, *J. Mol. Struct.* **2005**, *737*, 267-270.
- [34] L. Mandolini, R. Ungaro, *Calixarenes in Action*, Imperial College Press, London, **2000**, 172-202.
- [35] M. A. Markowitz, R. Bielski, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7545-7546.
- [36] M. A. Markowitz, V. Janout, R. A. Hendel, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8192-8200.
- [37] M. Conner, V. Janout, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1178-1180; P. Dedek, A. S. Weber, V. Janout, R. A. Hendel, S. L. Regen, *Langmuir* **1994**, *10*, 3943-3945.
- [38] W. Lee, R. A. Hendel, P. Dedek, V. Janout, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6793-6794.
- [39] Y. Ishikawa, T. Kunitake, T. Matsuda, T. Otsuka, S. Shinkai, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 736-738.
- [40] G. Merhi, M. Munoz, A. W. Coleman, G. Barrat, *Supramol. Chem.* **1995**, *5*, 173-177.
- [41] K. Kurihara, K. Ohto, Y. Tanaka, Y. Aoyama, T. Kunitake, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 444-450.

- [42] W. C. Moreira, P. J. Dutton, R. Aroca, *Langmuir* **1995**, *11*, 3137-3144.
- [43] F. Davis, A. J. Lucke, K. A. Smith, C. J. M. Stirling, *Langmuir* **1998**, *14*, 4180-4185.
- [44] K. Ichimura, N. Fukushima, M. Fujimaki, S. Kawahara, Y. Matsuzawa, Y. Hayashi, K. Kudo, *Langmuir* **1997**, *13*, 6780-6786; M. Fujimaki, Y. Matsuzawa, Y. Hayashi, K. Ichimura, *Chem. Lett.* **1998**, 165-166.
- [45] T. M. Altamore, E. S. Barrett, P. J. Duggan, M. S. Sherburn, M. L. Szydzik, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3489-3491; M. Pietraszkiewicz, P. Prus, O. Pietraszkiewicz, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 10747-10752; *Tetrahedron* **2005**, *61*, 1375 (Erratum).
- [46] P. Shahgaldian, U. Pieleles, M. Hegner, *Langmuir* **2005**, *21*, 6503-6507.
- [47] D. Volkmer, M. Fricke, C. Agena, J. Mattay, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 2249-2259.
- [48] K. D. Schierbaum, T. Weiss, E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, W. Göpel, *Science* **1994**, *265*, 1413-1415.
- [49] E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3597-3598.
- [50] H. Adams, F. Davis, C. J. M. Stirling, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2527-2529.
- [51] B. H. Huisman, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, 1985-1992.
- [52] E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Synthesis* **1995**, 989-997; E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, P. J. Delange, J. W. G. Mahy, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6853-6862.
- [53] B. H. Huisman, E. U. T. van Velzen, F. C. J. M. van Veggel, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3273-3276.
- [54] F. Davis, C. J. M. Stirling, *Langmuir* **1996**, *12*, 5365-5374.

- [55] A. P. Labonté, S. L. Tripp, R. Reifenberger, A. Wei, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8721-8725.
- [56] A. Friggeri, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3595-3602.
- [57] E. Menozzi, R. Pinalli, E. A. Speets, B. J. Ravoo, E. Dalcanale, D. N. Reinhoudt, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2199-2206.
- [58] M. Ueda, N. Fukushima, K. Kudo, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 641-645.
- [59] E. Kurita, N. Fukushima, M. Fujimaki, Y. Matsuzawa, K. Kudo, K. Ichimura, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 397-403.
- [60] K. Ichimura, M. Fujimaki, Y. Matsuzawa, Y. Hayashi, M. Nakagawa, *Mater. Sci. Eng. C* **1999**, *8-9*, 353-359.
- [61] T. van der Boom, G. Evmenenko, P. Dutta, M. R. Wasielewski, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 4068-4074.
- [62] S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 6282-6304; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6438-6462.
- [63] N. Shirahata, A. Hozumi, T. Yonezawa, *Chem. Rec.* **2005**, *5*, 145-159.
- [64] J. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, *5*, 1271-1308.
- [65] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930-933.
- [66] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57-61.
- [67] E.-L. Florin, V. T. Moy, H. E. Gaub, *Science* **1994**, *264*, 415-417.
- [68] G. U. Lee, L. A. Chrisey, R. J. Colton, *Science* **1994**, *266*, 771-773.
- [69] T. Auletta, M. R. de Jong, A. Mulder, F. C. J. M. van Veggel, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, S. Zou, S. Zapotoczny, H. Schönherr, G. J. Vancso, L. Kuipers, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1577-1584.

- [70] R. Eckel, R. Ros, B. Decker, J. Mattay, D. Anselmetti, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 484-488; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 489-492.
- [71] K. Levsen, *Chem. unserer Zeit* **1976**, *10*, 48-53.
- [72] N. Knöpfel, T. Olbricht, A. Schweig, *Chem. unserer Zeit* **1971**, *5*, 65-77.
- [73] K. Siegbahn, C. Nordling, A. Fahlmann, R. Nordberg, K. Hamrin, J. Hedman, G. Johanson, T. Bergmark, S.-E. Karlsson, I. Lindgren, B. Lindberg, *ESCA: Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy*, Almqvist und Wiksell, Uppsala, Schweden, **1967**.
- [74] Frei verfügbar unter: <http://de.wikipedia.org/wiki/Bild:Xps-spektrum.jpg>
- [75] A. H. Zewail, *Femtochemistry - Ultrafast Dynamics of The Chemical Bond*, Vol. I und II, World Scientific, New Jersey, Singapur, **1994**; *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 5660-5694.
- [76] M. Drescher, *Z. Phys. Chem.* **2004**, *218*, 1147-1168.
- [77] C. Schäfer, Diplomarbeit, Universität Bielefeld, **2003**.
- [78] W. H. Pirkle, J. M. Finn, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2779-2780.
- [79] M. K. Chaudhuri, A. T. Khan, B. K. Patel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8163-8166.
- [80] H.-D. Becker, L. Hansen, K. Andersson, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2956-2961.
- [81] T. Morozumi, T. Anada, H. Nakamura, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2923-2931.
- [82] B.-H. Huismann, D. M. Rudkevich, A. Farran, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *2*, 2, 269-274.
- [83] E. U. T. van Velzen, "Self-Assembled Monolayers of Receptor Adsorbates on Gold", Ph. D. Thesis, University of Twente, Niederlande, **1994**.
- [84] Persönliche Mitteilung von C. Agena.

- [85] J. H. Clemens, S. E. Webber, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 9366-9377.
- [86] E. B. Barnett, M. A. Matthews, *Chem. Ber.* **1926**, *59*, 1429-1438.
- [87] M. R. Linford, P. Fenter, P. M. Eisenberger, C. E. D. Chidsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3145-3155.
- [88] D. L. Mattern, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3051-3053.
- [89] B. C. Berris, G. H. Hovakeemian, Y.-H. Lai, H. Mestdagh, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5670-5687.
- [90] D. M. Bowles, J. E. Anthony, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 85-87.
- [91] J. F. Wibaut, F. A. Haak, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1948**, *67*, 85-96.
- [92] L. A. Last, E. R. Fretz, R. M. Coates, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 3211-3219.
- [93] D. M. Bowles, G. J. Palmer, C. A. Landis, J. L. Scott, J. E. Anthony, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 3753-3760.
- [94] B. F. Duerr, Y.-S. Chung, A. W. Czarnik, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2120-2122.
- [95] E. P. Hunter, S. G. Lias, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, *27*, 413-656; oder unter <http://webbook.nist.gov/chemistry> (freie Datenbank).
- [96] S. Inbar, H. Linschitz, S. G. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1048-1054.
- [97] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169; R. Ahlrichs, M. von Arnim in: E. Clementi, G. Corongiu, *Methods and Techniques in Computational Chemistry*, MET ECC-95, Cagliari: STEF, **1995**, Chapter 13, 509-554; oder unter: http://www.cosmologic.de/QuantumChemistry/main_turbomole.html
- [98] J. Yang, M. A. Winnik, *Can. J. Chem.* **1995**, *73*, 1823-1830.
- [99] M. J. Cloninger, H. W. Whitlock, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6153-6159.
- [100] G. M. Badger, J. W. Cook, *J. Chem. Soc.* **1939**, 802-806.

- [101] L. M. Tunstad, J. A. Tucker, E. Dalcanale, J. Weiser, J. A. Byrant, J. C. Sherman, R. C. Helgeson, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1305-1312.
- [102] J. L. Irwin, M. S. Sherburn, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 602-605.
- [103] C. Agena, Dissertation, Universität Bielefeld, **2002**.
- [104] E. U. T. van Velzen, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Synthesis* **1995**, 989-997.
- [105] B.-H. Huisman, D. M. Rudkevich, A. Farrán, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 269-274.

8 Anhang

„In jedem Körnchen Reis steckt ein Tropfen Schweiß.“

Aus China

8.1 Röntgenstrukturdaten

Im Folgenden werden die Röntgenstrukturdaten der drei kristallisierten Verbindungen **12**, **33** und **34** inklusive Atomkoordinaten, Bindungslängen und Bindungswinkel wiedergegeben. Die Datensätze sind aus technischen Gründen in englischer Sprache gehalten.

8.1.1 2-(Anthracen-9-yloxy)-ethanol **12** („chris01“)

Table 1. Crystal data and structure refinement for chris01.

Identification code	chris01	
Measurement device	Nonius KappaCCD	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₄ O ₂	
Formula weight	238.27	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 11.2040(2) Å	alpha = 90 deg.
	b = 8.54600(10) Å	beta = 99.5040(8) deg.
	c = 25.9310(5) Å	gamma = 90 deg.
Volume	2448.80(7) Å ³	
Z, Calculated density	8, 1.293 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.084 mm ⁻¹	
F(000)	1008	
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.16 mm ³ , Colourless fragment	
Theta range for data collection	3.01 to 30.00 deg.	

Index ranges	-15<=h<=15, -12<=k<=11, -36<=l<=36
Reflections collected / unique	37386 / 7120 [R(int) = 0.035]
Completeness to theta = 30.00	99.8%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9867 and 0.9752
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7120 / 0 / 437
Goodness-of-fit on F ²	1.064
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1020 [5495]
R indices (all data)	R1 = 0.0546, wR2 = 0.1095
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.220 e.Å ⁻³
Remarks	Hydrogens were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for chris01. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized U_{ij} tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	3604(1)	4858(1)	3569(1)	26(1)
O(2)	3803(1)	4749(1)	2483(1)	32(1)
C(1)	3880(1)	5693(1)	4030(1)	23(1)
C(2)	4882(1)	6695(1)	4098(1)	24(1)
C(3)	5611(1)	6916(1)	3699(1)	26(1)
C(4)	6559(1)	7929(1)	3771(1)	30(1)
C(5)	6847(1)	8787(1)	4246(1)	31(1)
C(6)	6182(1)	8592(1)	4638(1)	29(1)
C(7)	5180(1)	7540(1)	4581(1)	25(1)
C(8)	4478(1)	7318(1)	4974(1)	26(1)
C(9)	3490(1)	6307(1)	4906(1)	25(1)
C(10)	2762(1)	6061(1)	5306(1)	31(1)
C(11)	1806(1)	5062(1)	5230(1)	34(1)
C(12)	1505(1)	4232(1)	4751(1)	34(1)
C(13)	2164(1)	4429(1)	4359(1)	29(1)

C(14)	3174(1)	5469(1)	4424(1)	24(1)
C(15)	2751(1)	5631(1)	3175(1)	26(1)
C(16)	2684(1)	4721(1)	2676(1)	26(1)
O(3)	6990(1)	6117(1)	1748(1)	20(1)
O(4)	4868(1)	7269(1)	2133(1)	31(1)
C(17)	7900(1)	5019(1)	1854(1)	19(1)
C(18)	8510(1)	4536(1)	1450(1)	20(1)
C(19)	8196(1)	5109(1)	927(1)	25(1)
C(20)	8798(1)	4589(1)	544(1)	31(1)
C(21)	9745(1)	3476(1)	656(1)	32(1)
C(22)	10083(1)	2924(1)	1151(1)	28(1)
C(23)	9492(1)	3442(1)	1569(1)	22(1)
C(24)	9831(1)	2909(1)	2080(1)	24(1)
C(25)	9228(1)	3402(1)	2482(1)	22(1)
C(26)	9559(1)	2855(1)	3008(1)	29(1)
C(27)	8934(1)	3314(1)	3390(1)	32(1)
C(28)	7940(1)	4361(1)	3275(1)	27(1)
C(29)	7598(1)	4934(1)	2781(1)	22(1)
C(30)	8228(1)	4469(1)	2368(1)	19(1)
C(31)	5798(1)	5450(1)	1597(1)	22(1)
C(32)	4881(1)	6729(1)	1614(1)	24(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for chris01.

O(1)-C(1)	1.3828(11)
O(1)-C(15)	1.4401(12)
O(2)-C(16)	1.4250(13)
O(2)-H(2)	0.907(15)
C(1)-C(2)	1.3995(14)
C(1)-C(14)	1.4032(13)
C(2)-C(3)	1.4319(13)
C(2)-C(7)	1.4371(13)
C(3)-C(4)	1.3592(16)

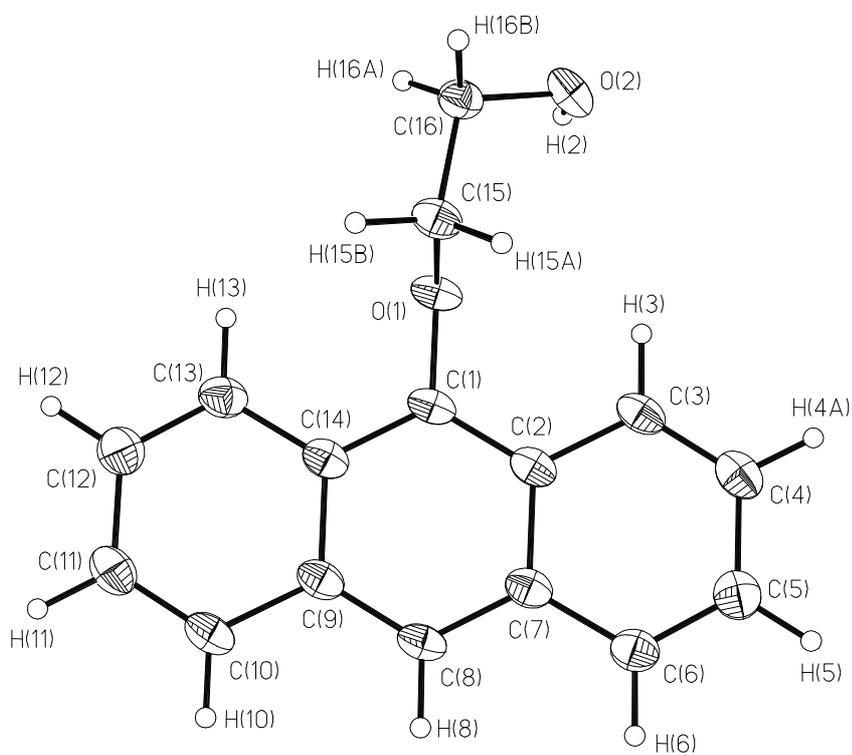
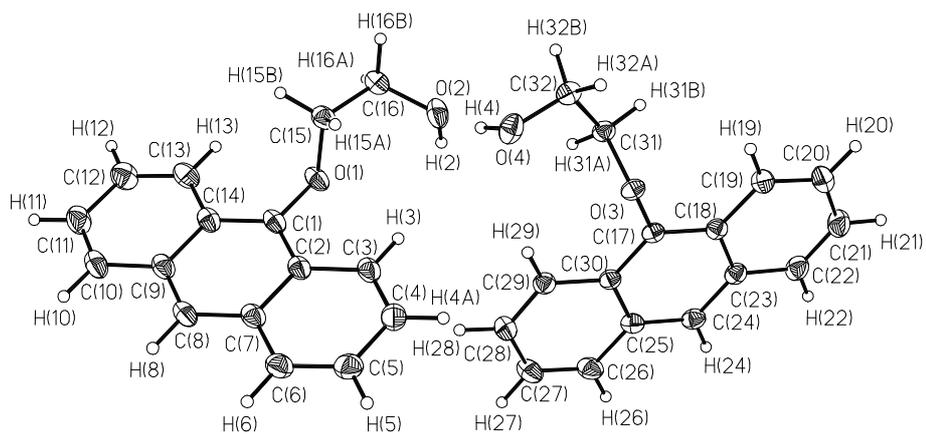
C(3)-H(3)	0.974(13)
C(4)-C(5)	1.4240(16)
C(4)-H(4A)	0.987(13)
C(5)-C(6)	1.3650(15)
C(5)-H(5)	0.998(14)
C(6)-C(7)	1.4273(15)
C(6)-H(6)	0.988(14)
C(7)-C(8)	1.4005(14)
C(8)-C(9)	1.3924(15)
C(8)-H(8)	0.991(12)
C(9)-C(14)	1.4346(13)
C(9)-C(10)	1.4356(14)
C(10)-C(11)	1.3584(16)
C(10)-H(10)	0.977(14)
C(11)-C(12)	1.4220(16)
C(11)-H(11)	0.985(15)
C(12)-C(13)	1.3622(15)
C(12)-H(12)	0.997(15)
C(13)-C(14)	1.4270(15)
C(13)-H(13)	0.964(13)
C(15)-C(16)	1.5002(14)
C(15)-H(15A)	0.983(13)
C(15)-H(15B)	1.022(12)
C(16)-H(16A)	0.982(13)
C(16)-H(16B)	0.997(12)
O(3)-C(17)	1.3797(11)
O(3)-C(31)	1.4455(11)
O(4)-C(32)	1.4267(12)
O(4)-H(4)	0.905(16)
C(17)-C(18)	1.4031(13)
C(17)-C(30)	1.4046(12)
C(18)-C(19)	1.4303(13)
C(18)-C(23)	1.4377(13)
C(19)-C(20)	1.3640(14)
C(19)-H(19)	0.989(12)
C(20)-C(21)	1.4184(16)

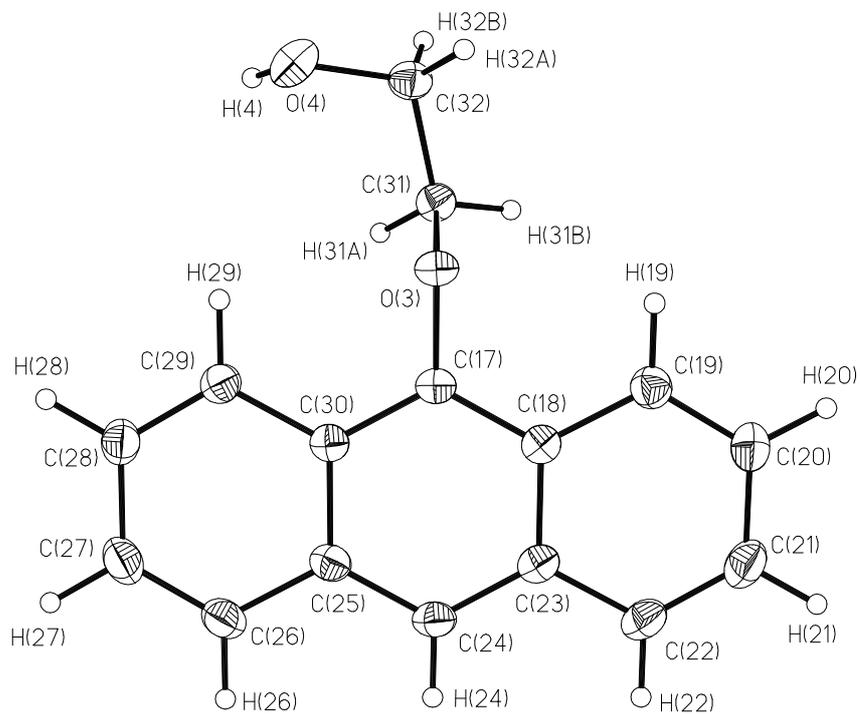
C(20)-H(20)	0.979(14)
C(21)-C(22)	1.3593(16)
C(21)-H(21)	1.004(14)
C(22)-C(23)	1.4304(13)
C(22)-H(22)	0.974(13)
C(23)-C(24)	1.3943(13)
C(24)-C(25)	1.3987(13)
C(24)-H(24)	0.968(13)
C(25)-C(26)	1.4304(13)
C(25)-C(30)	1.4365(13)
C(26)-C(27)	1.3615(15)
C(26)-H(26)	0.985(13)
C(27)-C(28)	1.4215(15)
C(27)-H(27)	1.013(14)
C(28)-C(29)	1.3656(14)
C(28)-H(28)	0.993(13)
C(29)-C(30)	1.4324(13)
C(29)-H(29)	0.982(12)
C(31)-C(32)	1.5050(13)
C(31)-H(31A)	1.004(12)
C(31)-H(31B)	1.010(12)
C(32)-H(32A)	0.983(12)
C(32)-H(32B)	1.004(12)
C(1)-O(1)-C(15)	113.89(7)
C(16)-O(2)-H(2)	109.2(9)
O(1)-C(1)-C(2)	118.90(8)
O(1)-C(1)-C(14)	119.03(9)
C(2)-C(1)-C(14)	122.03(9)
C(1)-C(2)-C(3)	122.14(9)
C(1)-C(2)-C(7)	118.78(9)
C(3)-C(2)-C(7)	119.07(9)
C(4)-C(3)-C(2)	120.61(9)
C(4)-C(3)-H(3)	121.5(7)
C(2)-C(3)-H(3)	117.9(7)
C(3)-C(4)-C(5)	120.56(10)

C(3)-C(4)-H(4A)	120.6(7)
C(5)-C(4)-H(4A)	118.8(8)
C(6)-C(5)-C(4)	120.49(10)
C(6)-C(5)-H(5)	119.2(8)
C(4)-C(5)-H(5)	120.3(8)
C(5)-C(6)-C(7)	121.05(10)
C(5)-C(6)-H(6)	119.2(8)
C(7)-C(6)-H(6)	119.7(8)
C(8)-C(7)-C(6)	122.44(9)
C(8)-C(7)-C(2)	119.36(9)
C(6)-C(7)-C(2)	118.20(9)
C(9)-C(8)-C(7)	121.45(9)
C(9)-C(8)-H(8)	120.7(7)
C(7)-C(8)-H(8)	117.8(7)
C(8)-C(9)-C(14)	119.80(9)
C(8)-C(9)-C(10)	122.25(9)
C(14)-C(9)-C(10)	117.95(10)
C(11)-C(10)-C(9)	121.07(10)
C(11)-C(10)-H(10)	121.1(8)
C(9)-C(10)-H(10)	117.9(8)
C(10)-C(11)-C(12)	120.48(10)
C(10)-C(11)-H(11)	120.0(8)
C(12)-C(11)-H(11)	119.5(8)
C(13)-C(12)-C(11)	120.75(11)
C(13)-C(12)-H(12)	118.9(8)
C(11)-C(12)-H(12)	120.4(8)
C(12)-C(13)-C(14)	120.38(10)
C(12)-C(13)-H(13)	119.5(8)
C(14)-C(13)-H(13)	120.1(7)
C(1)-C(14)-C(13)	122.06(9)
C(1)-C(14)-C(9)	118.57(9)
C(13)-C(14)-C(9)	119.37(9)
O(1)-C(15)-C(16)	107.93(8)
O(1)-C(15)-H(15A)	108.9(7)
C(16)-C(15)-H(15A)	109.5(7)
O(1)-C(15)-H(15B)	108.9(6)

C(16)-C(15)-H(15B)	110.9(6)
H(15A)-C(15)-H(15B)	110.6(10)
O(2)-C(16)-C(15)	111.87(9)
O(2)-C(16)-H(16A)	110.1(7)
C(15)-C(16)-H(16A)	110.3(7)
O(2)-C(16)-H(16B)	107.4(7)
C(15)-C(16)-H(16B)	107.2(7)
H(16A)-C(16)-H(16B)	109.8(10)
C(17)-O(3)-C(31)	113.90(7)
C(32)-O(4)-H(4)	106.3(10)
O(3)-C(17)-C(18)	119.13(8)
O(3)-C(17)-C(30)	119.00(8)
C(18)-C(17)-C(30)	121.80(8)
C(17)-C(18)-C(19)	122.21(8)
C(17)-C(18)-C(23)	118.78(8)
C(19)-C(18)-C(23)	119.01(8)
C(20)-C(19)-C(18)	120.33(10)
C(20)-C(19)-H(19)	120.5(7)
C(18)-C(19)-H(19)	119.2(7)
C(19)-C(20)-C(21)	120.81(10)
C(19)-C(20)-H(20)	120.2(8)
C(21)-C(20)-H(20)	119.0(8)
C(22)-C(21)-C(20)	120.56(10)
C(22)-C(21)-H(21)	119.7(8)
C(20)-C(21)-H(21)	119.8(8)
C(21)-C(22)-C(23)	121.02(10)
C(21)-C(22)-H(22)	120.7(8)
C(23)-C(22)-H(22)	118.2(8)
C(24)-C(23)-C(22)	122.13(9)
C(24)-C(23)-C(18)	119.64(8)
C(22)-C(23)-C(18)	118.23(9)
C(23)-C(24)-C(25)	121.41(9)
C(23)-C(24)-H(24)	120.1(7)
C(25)-C(24)-H(24)	118.5(7)
C(24)-C(25)-C(26)	122.02(9)
C(24)-C(25)-C(30)	119.63(9)

C(26)-C(25)-C(30)	118.34(9)
C(27)-C(26)-C(25)	120.95(9)
C(27)-C(26)-H(26)	121.0(7)
C(25)-C(26)-H(26)	118.1(7)
C(26)-C(27)-C(28)	120.61(9)
C(26)-C(27)-H(27)	118.8(8)
C(28)-C(27)-H(27)	120.6(8)
C(29)-C(28)-C(27)	120.69(9)
C(29)-C(28)-H(28)	118.9(7)
C(27)-C(28)-H(28)	120.4(7)
C(28)-C(29)-C(30)	120.32(9)
C(28)-C(29)-H(29)	120.7(7)
C(30)-C(29)-H(29)	119.0(7)
C(17)-C(30)-C(29)	122.20(8)
C(17)-C(30)-C(25)	118.71(8)
C(29)-C(30)-C(25)	119.09(8)
O(3)-C(31)-C(32)	108.07(8)
O(3)-C(31)-H(31A)	109.9(7)
C(32)-C(31)-H(31A)	110.7(6)
O(3)-C(31)-H(31B)	108.0(6)
C(32)-C(31)-H(31B)	111.2(7)
H(31A)-C(31)-H(31B)	108.9(9)
O(4)-C(32)-C(31)	112.03(8)
O(4)-C(32)-H(32A)	107.8(7)
C(31)-C(32)-H(32A)	109.2(7)
O(4)-C(32)-H(32B)	111.4(6)
C(31)-C(32)-H(32B)	106.8(7)
H(32A)-C(32)-H(32B)	109.6(10)





8.1.2 *rccc-2,8,14,20-tetra-(*n*-dec-9-enyl)-5,17-Bis-(hydroxymethyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-O-methyl-resorc[4]aren 33 („chris02“)*

Table 1. Crystal data and structure refinement for chris02.

Identification code	chris02
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₇₈ H ₁₁₆ O ₁₀ + C ₃ H ₆ O
Formula weight	1271.79
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Triclinic P -1
Unit cell dimensions	a = 13.2960(3) Å alpha = 71.6300(13) deg. b = 14.1180(2) Å beta = 77.3580(10) deg. c = 21.4590(4) Å gamma = 78.1750(13) deg.
Volume	3689.77(12) Å ³
Z, Calculated density	2, 1.145 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.074 mm ⁻¹
F(000)	1392
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.30 mm ³ , Colourless fragment
Theta range for data collection	2.95 to 27.47 deg.
Index ranges	-17<=h<=17, -18<=k<=18, -27<=l<=27
Reflections collected / unique	80674 / 16798 [R(int) = 0.063]
Completeness to theta = 27.47	99.3%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.9781 and 0.9781
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16798 / 250 / 797
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0773, wR2 = 0.2054 [10252]
R indices (all data)	R1 = 0.1285, wR2 = 0.2369
Largest diff. peak and hole	1.199 and -0.638 e.Å ⁻³
remarks	Disorder of C(50) to C(58) on two, respectively three positions (52:48), of C(61) to C(66) on two positions (49:51), and of C(71) to C(78)

on two positions (39:61).

Disordered parts were refined isotropically.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for chris02. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	5853(2)	4861(1)	7539(1)	38(1)
O(2)	7827(2)	4200(2)	8703(1)	59(1)
O(3)	8635(1)	2287(1)	8291(1)	28(1)
O(4)	7449(2)	466(1)	9406(1)	28(1)
O(5)	5183(1)	-2067(1)	9899(1)	29(1)
O(6)	3901(1)	-3349(1)	9067(1)	31(1)
O(7)	1209(2)	-2834(2)	9708(1)	38(1)
O(8)	1084(1)	-754(1)	8379(1)	27(1)
O(9)	1373(1)	1469(1)	8843(1)	27(1)
O(10)	3606(1)	4008(1)	8372(1)	30(1)
O(11)	9404(2)	-3802(2)	9961(1)	36(1)
C(1)	5784(2)	3151(2)	7588(1)	24(1)
C(2)	6289(2)	3847(2)	7694(1)	28(1)
C(3)	7247(2)	3563(2)	7920(1)	27(1)
C(4)	7693(2)	2548(2)	8047(1)	24(1)
C(5)	7209(2)	1819(2)	7963(1)	22(1)
C(6)	6259(2)	2143(2)	7735(1)	22(1)
C(7)	7744(2)	730(2)	8070(1)	22(1)
C(8)	7055(2)	-17(2)	8550(1)	20(1)
C(9)	6928(2)	-130(2)	9232(1)	23(1)
C(10)	6304(2)	-801(2)	9695(1)	24(1)
C(11)	5806(2)	-1383(2)	9475(1)	24(1)
C(12)	5917(2)	-1307(2)	8796(1)	22(1)
C(13)	6536(2)	-611(2)	8355(1)	21(1)
C(14)	5392(2)	-1976(2)	8575(1)	23(1)

C(15)	4220(2)	-1633(2)	8591(1)	22(1)
C(16)	3516(2)	-2328(2)	8832(1)	24(1)
C(17)	2458(2)	-2039(2)	8793(1)	24(1)
C(18)	2113(2)	-1030(2)	8481(1)	23(1)
C(19)	2792(2)	-310(2)	8220(1)	21(1)
C(20)	3837(2)	-630(2)	8294(1)	22(1)
C(21)	2430(2)	748(2)	7794(1)	23(1)
C(22)	2783(2)	1591(2)	7956(1)	23(1)
C(23)	2216(2)	1940(2)	8495(1)	23(1)
C(24)	2481(2)	2729(2)	8654(1)	24(1)
C(25)	3319(2)	3209(2)	8258(1)	23(1)
C(26)	3907(2)	2900(2)	7711(1)	23(1)
C(27)	3617(2)	2091(2)	7579(1)	23(1)
C(28)	4789(2)	3469(2)	7284(1)	24(1)
C(29)	5424(3)	5223(2)	8119(2)	55(1)
C(30)	7831(2)	4306(2)	8012(2)	37(1)
C(31)	9543(2)	2220(2)	7792(2)	33(1)
C(32)	7275(2)	468(2)	10087(1)	34(1)
C(33)	4917(2)	-2068(2)	10585(1)	32(1)
C(34)	3786(3)	-3728(2)	9783(2)	41(1)
C(35)	1712(2)	-2805(2)	9037(1)	30(1)
C(36)	373(2)	-503(2)	8934(1)	30(1)
C(37)	701(2)	1867(2)	9347(2)	38(1)
C(38)	3076(2)	4292(2)	8959(2)	35(1)
C(39)	5036(2)	3394(2)	6560(1)	28(1)
C(40)	5744(2)	4136(2)	6087(1)	31(1)
C(41)	6084(2)	3955(2)	5406(1)	34(1)
C(42)	6780(2)	4689(2)	4908(1)	35(1)
C(43)	7147(2)	4446(2)	4247(1)	36(1)
C(44)	7844(2)	5155(2)	3734(1)	33(1)
C(45)	8217(2)	4877(2)	3082(1)	33(1)
C(46)	8973(2)	5536(2)	2594(1)	36(1)
C(47)	9422(2)	5267(2)	1956(2)	41(1)
C(48)	9208(3)	4527(3)	1777(2)	49(1)
C(49)	2737(2)	765(2)	7058(1)	30(1)
C(50)	2200(3)	1675(3)	6578(2)	49(1)

C(51A)	2496(5)	1537(5)	5846(3)	51(2)
C(52A)	3415(5)	2072(5)	5481(3)	41(2)
C(53A)	3919(6)	1834(6)	4837(4)	52(2)
C(54A)	4749(5)	2465(5)	4438(3)	47(2)
C(55A)	5387(5)	2095(5)	3831(3)	41(2)
C(56A)	6179(5)	2758(5)	3411(3)	50(2)
C(57A)	6899(6)	2350(5)	2885(3)	49(2)
C(58A)	7933(5)	2115(5)	2845(3)	46(2)
C(51B)	2782(11)	2257(10)	5928(6)	34(3)
C(52B)	3163(11)	1512(10)	5503(6)	43(3)
C(53B)	4244(19)	1650(4)	5064(12)	360(5)
C(54B)	4123(13)	2263(14)	4397(8)	153(6)
C(55B)	5026(7)	2665(7)	3832(4)	68(2)
C(56B)	5572(6)	1884(6)	3503(4)	61(2)
C(57B)	6360(6)	2237(5)	2897(3)	45(2)
C(58B)	6604(6)	3158(5)	2650(4)	49(2)
C(51C)	3133(11)	1884(10)	5886(6)	37(3)
C(52C)	2702(11)	2678(11)	5313(7)	56(4)
C(53C)	3527(13)	2984(13)	4704(7)	66(4)
C(59)	8185(2)	520(2)	7393(1)	25(1)
C(60)	9023(2)	-400(2)	7427(2)	34(1)
C(61A)	9341(5)	-531(4)	6667(3)	30(1)
C(62A)	9751(5)	389(5)	6145(3)	46(2)
C(63A)	10231(5)	234(5)	5466(3)	48(2)
C(64A)	11259(5)	-457(5)	5447(3)	39(2)
C(65A)	11838(5)	-380(5)	4739(3)	37(2)
C(66A)	12869(7)	-373(8)	4668(5)	72(2)
C(61B)	9643(5)	-612(4)	6843(3)	27(1)
C(62B)	10572(4)	-1449(4)	6939(3)	36(1)
C(63B)	11163(5)	-1716(4)	6307(3)	37(1)
C(64B)	11708(5)	-886(4)	5802(3)	40(2)
C(65B)	12341(5)	-1221(5)	5207(3)	46(2)
C(66B)	12942(5)	-989(6)	4693(3)	44(2)
C(67)	13402(4)	-854(3)	4014(2)	70(1)
C(68)	14168(3)	-451(3)	3653(2)	57(1)
C(69)	5865(2)	-2094(2)	7873(1)	25(1)

C(70)	6995(2)	-2597(2)	7786(1)	30(1)
C(71A)	7473(6)	-2813(6)	7191(4)	23(2)
C(72A)	8630(5)	-3259(5)	7124(4)	18(2)
C(73A)	9026(6)	-3628(5)	6497(3)	32(2)
C(74A)	9241(8)	-2785(7)	5857(4)	54(3)
C(75A)	9750(7)	-3226(6)	5277(4)	42(2)
C(76A)	10130(8)	-2498(7)	4661(4)	57(3)
C(77A)	10540(6)	-2945(6)	4083(4)	40(2)
C(78A)	11326(11)	-3493(12)	3858(8)	91(5)
C(71B)	7339(5)	-2677(5)	7034(3)	40(2)
C(72B)	8491(5)	-3103(5)	6896(4)	56(2)
C(73B)	8976(11)	-3085(11)	6172(6)	140(5)
C(74B)	8740(14)	-3859(14)	5966(8)	208(8)
C(75B)	9388(17)	-4000(17)	5271(9)	244(10)
C(76B)	10116(15)	-3427(16)	4852(8)	213(8)
C(77B)	10565(9)	-3588(10)	4165(6)	125(4)
C(78B)	11470(5)	-3089(6)	3836(4)	58(2)
C(79)	8220(3)	-4365(2)	9518(2)	43(1)
C(80)	8848(2)	-3612(2)	9540(1)	31(1)
C(81)	8774(2)	-2624(2)	9017(2)	41(1)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for chris02.

O(1)-C(2)	1.393(3)
O(1)-C(29)	1.450(4)
O(2)-C(30)	1.441(4)
O(3)-C(4)	1.399(3)
O(3)-C(31)	1.437(3)
O(4)-C(9)	1.371(3)
O(4)-C(32)	1.430(3)
O(5)-C(11)	1.375(3)
O(5)-C(33)	1.436(3)
O(6)-C(16)	1.395(3)
O(6)-C(34)	1.441(4)

O(7)-C(35)	1.441(3)
O(8)-C(18)	1.390(3)
O(8)-C(36)	1.439(3)
O(9)-C(23)	1.372(3)
O(9)-C(37)	1.428(3)
O(10)-C(25)	1.367(3)
O(10)-C(38)	1.434(3)
O(11)-C(80)	1.221(3)
C(1)-C(2)	1.396(4)
C(1)-C(6)	1.399(3)
C(1)-C(28)	1.526(4)
C(2)-C(3)	1.398(4)
C(3)-C(4)	1.399(4)
C(3)-C(30)	1.509(4)
C(4)-C(5)	1.395(3)
C(5)-C(6)	1.392(4)
C(5)-C(7)	1.524(3)
C(7)-C(8)	1.520(3)
C(7)-C(59)	1.539(4)
C(8)-C(13)	1.393(3)
C(8)-C(9)	1.397(3)
C(9)-C(10)	1.393(4)
C(10)-C(11)	1.394(4)
C(11)-C(12)	1.403(4)
C(12)-C(13)	1.394(3)
C(12)-C(14)	1.518(3)
C(14)-C(15)	1.530(3)
C(14)-C(69)	1.545(4)
C(15)-C(20)	1.395(3)
C(15)-C(16)	1.398(3)
C(16)-C(17)	1.395(4)
C(17)-C(18)	1.397(4)
C(17)-C(35)	1.511(3)
C(18)-C(19)	1.399(3)
C(19)-C(20)	1.399(3)
C(19)-C(21)	1.528(3)

C(21)-C(22)	1.523(3)
C(21)-C(49)	1.536(4)
C(22)-C(27)	1.397(3)
C(22)-C(23)	1.406(4)
C(23)-C(24)	1.389(4)
C(24)-C(25)	1.398(4)
C(25)-C(26)	1.400(4)
C(26)-C(27)	1.402(4)
C(26)-C(28)	1.522(3)
C(28)-C(39)	1.548(4)
C(39)-C(40)	1.527(4)
C(40)-C(41)	1.519(4)
C(41)-C(42)	1.528(4)
C(42)-C(43)	1.517(4)
C(43)-C(44)	1.521(4)
C(44)-C(45)	1.524(4)
C(45)-C(46)	1.510(4)
C(46)-C(47)	1.501(4)
C(47)-C(48)	1.320(5)
C(49)-C(50)	1.528(4)
C(50)-C(51B)	1.512(13)
C(50)-C(51A)	1.598(8)
C(50)-C(51C)	1.704(15)
C(51A)-C(52A)	1.505(8)
C(52A)-C(53A)	1.505(8)
C(53A)-C(54A)	1.501(9)
C(54A)-C(55A)	1.567(8)
C(55A)-C(56A)	1.501(8)
C(56A)-C(57A)	1.495(8)
C(57A)-C(58A)	1.337(9)
C(51B)-C(52B)	1.542(12)
C(52B)-C(53B)	1.548(16)
C(53B)-C(54B)	1.444(16)
C(54B)-C(53C)	1.40(2)
C(54B)-C(55B)	1.562(12)
C(55B)-C(56B)	1.478(10)

C(56B)-C(57B)	1.499(9)
C(57B)-C(58B)	1.319(9)
C(51C)-C(52C)	1.508(13)
C(52C)-C(53C)	1.518(13)
C(59)-C(60)	1.522(4)
C(60)-C(61B)	1.422(6)
C(60)-C(61A)	1.653(7)
C(61A)-C(62A)	1.531(8)
C(62A)-C(63A)	1.523(8)
C(63A)-C(64A)	1.508(8)
C(64A)-C(65A)	1.527(8)
C(65A)-C(66A)	1.348(9)
C(66A)-C(67)	1.704(11)
C(61B)-C(62B)	1.525(7)
C(62B)-C(63B)	1.527(7)
C(63B)-C(64B)	1.509(7)
C(64B)-C(65B)	1.519(8)
C(65B)-C(66B)	1.207(8)
C(66B)-C(67)	1.421(7)
C(67)-C(68)	1.254(6)
C(69)-C(70)	1.524(4)
C(70)-C(71A)	1.392(9)
C(70)-C(71B)	1.611(7)
C(71A)-C(72A)	1.532(9)
C(72A)-C(73A)	1.543(8)
C(73A)-C(74A)	1.524(10)
C(74A)-C(75A)	1.530(10)
C(75A)-C(76A)	1.456(10)
C(76A)-C(77A)	1.514(10)
C(77A)-C(78A)	1.268(12)
C(71B)-C(72B)	1.527(8)
C(72B)-C(73B)	1.539(11)
C(73B)-C(74B)	1.412(13)
C(74B)-C(75B)	1.599(13)
C(75B)-C(76B)	1.371(13)
C(76B)-C(77B)	1.533(13)

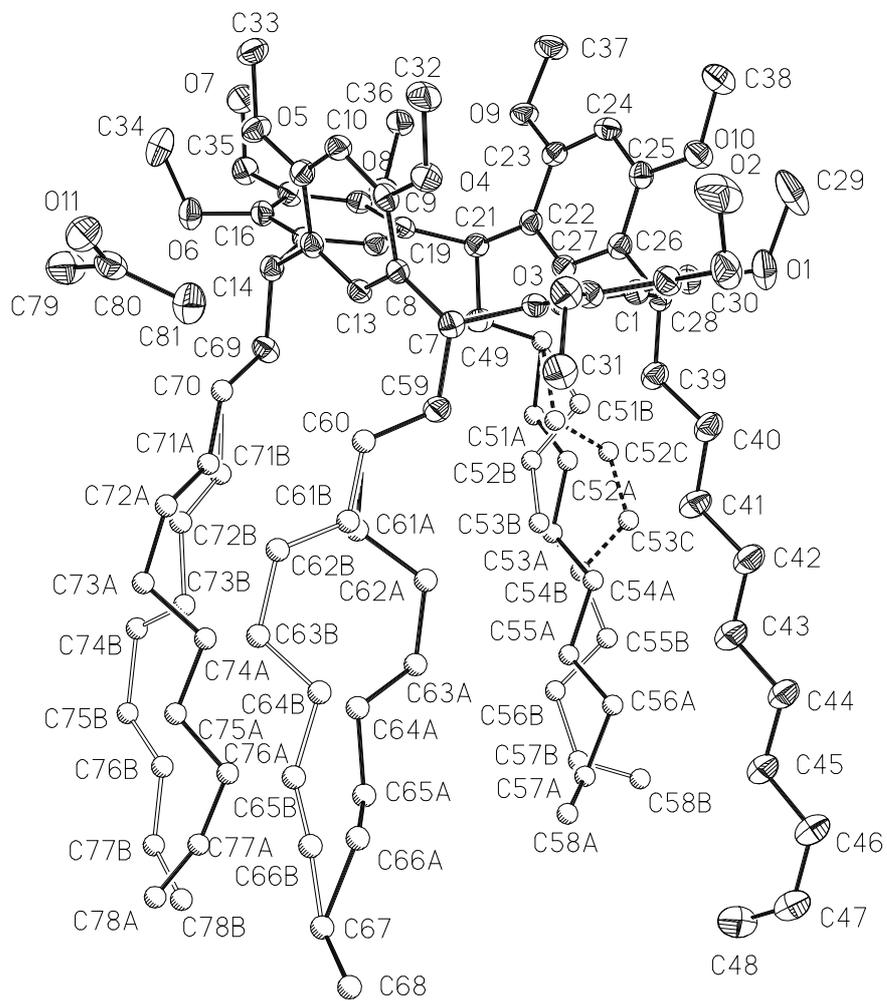
C(77B)-C(78B)	1.452(11)
C(79)-C(80)	1.498(4)
C(80)-C(81)	1.491(4)
C(2)-O(1)-C(29)	113.7(2)
C(4)-O(3)-C(31)	114.1(2)
C(9)-O(4)-C(32)	118.7(2)
C(11)-O(5)-C(33)	117.7(2)
C(16)-O(6)-C(34)	114.4(2)
C(18)-O(8)-C(36)	113.8(2)
C(23)-O(9)-C(37)	118.1(2)
C(25)-O(10)-C(38)	117.5(2)
C(2)-C(1)-C(6)	117.4(2)
C(2)-C(1)-C(28)	122.1(2)
C(6)-C(1)-C(28)	120.4(2)
O(1)-C(2)-C(1)	119.1(2)
O(1)-C(2)-C(3)	119.1(2)
C(1)-C(2)-C(3)	121.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	118.3(2)
C(2)-C(3)-C(30)	122.9(2)
C(4)-C(3)-C(30)	118.7(2)
C(5)-C(4)-C(3)	122.1(2)
C(5)-C(4)-O(3)	121.2(2)
C(3)-C(4)-O(3)	116.7(2)
C(6)-C(5)-C(4)	117.3(2)
C(6)-C(5)-C(7)	121.8(2)
C(4)-C(5)-C(7)	120.8(2)
C(5)-C(6)-C(1)	123.1(2)
C(8)-C(7)-C(5)	112.3(2)
C(8)-C(7)-C(59)	114.8(2)
C(5)-C(7)-C(59)	109.9(2)
C(13)-C(8)-C(9)	117.0(2)
C(13)-C(8)-C(7)	124.1(2)
C(9)-C(8)-C(7)	118.9(2)
O(4)-C(9)-C(10)	123.1(2)
O(4)-C(9)-C(8)	115.4(2)

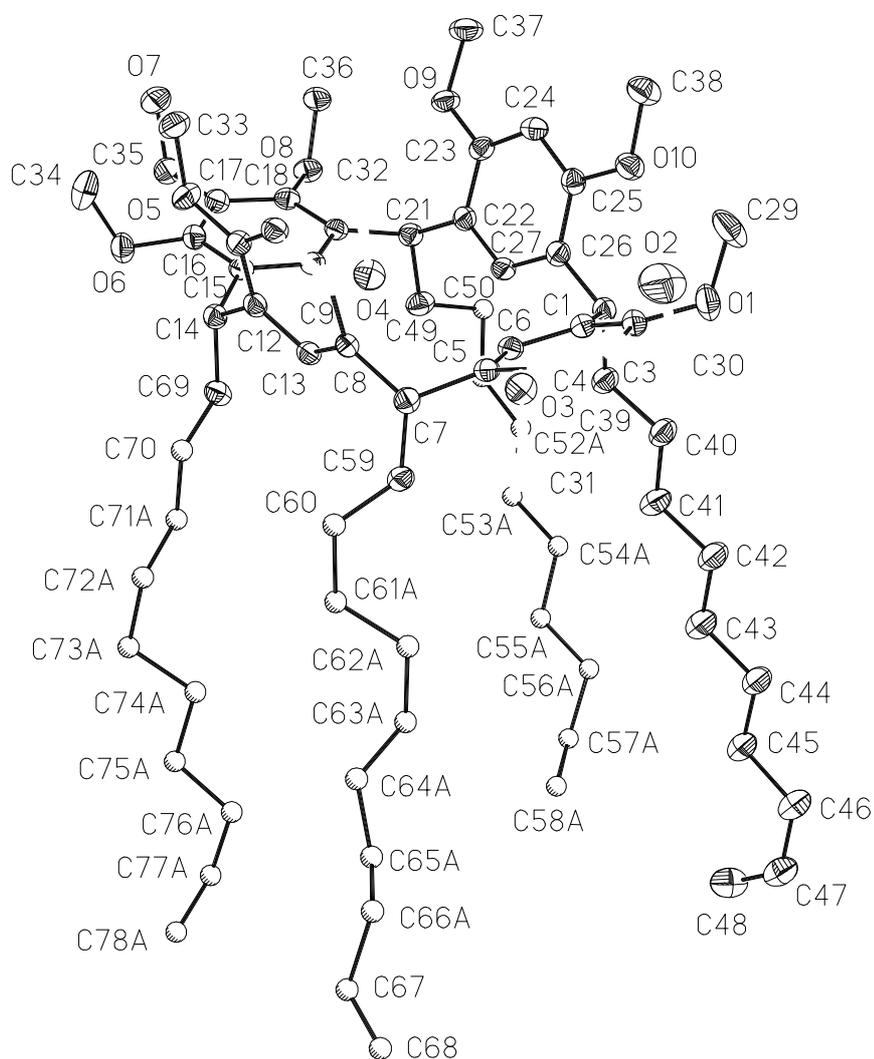
C(10)-C(9)-C(8)	121.5(2)
C(9)-C(10)-C(11)	119.4(2)
O(5)-C(11)-C(10)	123.1(2)
O(5)-C(11)-C(12)	115.5(2)
C(10)-C(11)-C(12)	121.4(2)
C(13)-C(12)-C(11)	116.7(2)
C(13)-C(12)-C(14)	123.2(2)
C(11)-C(12)-C(14)	120.1(2)
C(8)-C(13)-C(12)	124.0(2)
C(12)-C(14)-C(15)	113.3(2)
C(12)-C(14)-C(69)	114.5(2)
C(15)-C(14)-C(69)	107.5(2)
C(20)-C(15)-C(16)	117.8(2)
C(20)-C(15)-C(14)	120.6(2)
C(16)-C(15)-C(14)	121.2(2)
O(6)-C(16)-C(17)	119.4(2)
O(6)-C(16)-C(15)	118.6(2)
C(17)-C(16)-C(15)	121.8(2)
C(16)-C(17)-C(18)	118.3(2)
C(16)-C(17)-C(35)	121.2(2)
C(18)-C(17)-C(35)	120.4(2)
O(8)-C(18)-C(17)	118.8(2)
O(8)-C(18)-C(19)	119.0(2)
C(17)-C(18)-C(19)	122.0(2)
C(20)-C(19)-C(18)	117.5(2)
C(20)-C(19)-C(21)	121.2(2)
C(18)-C(19)-C(21)	120.8(2)
C(15)-C(20)-C(19)	122.5(2)
C(22)-C(21)-C(19)	114.1(2)
C(22)-C(21)-C(49)	113.9(2)
C(19)-C(21)-C(49)	108.4(2)
C(27)-C(22)-C(23)	116.4(2)
C(27)-C(22)-C(21)	124.1(2)
C(23)-C(22)-C(21)	119.3(2)
O(9)-C(23)-C(24)	122.4(2)
O(9)-C(23)-C(22)	115.7(2)

C(24)-C(23)-C(22)	121.9(2)
C(23)-C(24)-C(25)	119.4(2)
O(10)-C(25)-C(24)	122.7(2)
O(10)-C(25)-C(26)	116.1(2)
C(24)-C(25)-C(26)	121.2(2)
C(25)-C(26)-C(27)	117.0(2)
C(25)-C(26)-C(28)	119.2(2)
C(27)-C(26)-C(28)	123.7(2)
C(22)-C(27)-C(26)	123.9(2)
C(26)-C(28)-C(1)	112.8(2)
C(26)-C(28)-C(39)	113.2(2)
C(1)-C(28)-C(39)	109.7(2)
O(2)-C(30)-C(3)	112.7(2)
O(7)-C(35)-C(17)	109.6(2)
C(40)-C(39)-C(28)	113.8(2)
C(41)-C(40)-C(39)	112.5(2)
C(40)-C(41)-C(42)	114.6(2)
C(43)-C(42)-C(41)	112.8(2)
C(42)-C(43)-C(44)	114.9(2)
C(43)-C(44)-C(45)	113.5(2)
C(46)-C(45)-C(44)	113.3(2)
C(47)-C(46)-C(45)	116.2(3)
C(48)-C(47)-C(46)	126.5(3)
C(50)-C(49)-C(21)	114.6(2)
C(51B)-C(50)-C(49)	122.3(6)
C(51B)-C(50)-C(51A)	46.5(5)
C(49)-C(50)-C(51A)	109.2(4)
C(51B)-C(50)-C(51C)	22.0(5)
C(49)-C(50)-C(51C)	102.5(5)
C(51A)-C(50)-C(51C)	38.5(5)
C(52A)-C(51A)-C(50)	108.5(5)
C(53A)-C(52A)-C(51A)	114.5(6)
C(54A)-C(53A)-C(52A)	113.8(6)
C(53A)-C(54A)-C(55A)	113.1(5)
C(56A)-C(55A)-C(54A)	113.1(5)
C(57A)-C(56A)-C(55A)	114.4(6)

C(58A)-C(57A)-C(56A)	125.3(7)
C(50)-C(51B)-C(52B)	105.9(9)
C(51B)-C(52B)-C(53B)	114(2)
C(54B)-C(53B)-C(52B)	110.2(17)
C(53C)-C(54B)-C(53B)	85(2)
C(53C)-C(54B)-C(55B)	114.3(14)
C(53B)-C(54B)-C(55B)	125.3(15)
C(56B)-C(55B)-C(54B)	111.1(9)
C(55B)-C(56B)-C(57B)	115.1(7)
C(58B)-C(57B)-C(56B)	126.0(7)
C(52C)-C(51C)-C(50)	110.7(10)
C(51C)-C(52C)-C(53C)	113.2(12)
C(54B)-C(53C)-C(52C)	120.4(14)
C(60)-C(59)-C(7)	114.0(2)
C(61B)-C(60)-C(59)	121.8(3)
C(61B)-C(60)-C(61A)	20.0(3)
C(59)-C(60)-C(61A)	106.4(3)
C(62A)-C(61A)-C(60)	113.5(4)
C(63A)-C(62A)-C(61A)	115.1(5)
C(64A)-C(63A)-C(62A)	114.9(6)
C(63A)-C(64A)-C(65A)	112.7(5)
C(66A)-C(65A)-C(64A)	113.8(6)
C(65A)-C(66A)-C(67)	104.4(7)
C(60)-C(61B)-C(62B)	117.0(5)
C(61B)-C(62B)-C(63B)	115.5(5)
C(64B)-C(63B)-C(62B)	114.5(5)
C(63B)-C(64B)-C(65B)	112.0(5)
C(66B)-C(65B)-C(64B)	145.5(7)
C(65B)-C(66B)-C(67)	160.1(7)
C(68)-C(67)-C(66B)	133.8(5)
C(68)-C(67)-C(66A)	113.2(5)
C(66B)-C(67)-C(66A)	29.5(4)
C(70)-C(69)-C(14)	115.9(2)
C(71A)-C(70)-C(69)	120.7(4)
C(71A)-C(70)-C(71B)	12.5(4)
C(69)-C(70)-C(71B)	108.7(3)

C(70)-C(71A)-C(72A)	117.7(7)
C(71A)-C(72A)-C(73A)	112.9(6)
C(74A)-C(73A)-C(72A)	114.0(6)
C(73A)-C(74A)-C(75A)	110.4(7)
C(76A)-C(75A)-C(74A)	115.2(7)
C(75A)-C(76A)-C(77A)	113.6(7)
C(78A)-C(77A)-C(76A)	141.0(11)
C(72B)-C(71B)-C(70)	111.5(5)
C(71B)-C(72B)-C(73B)	117.7(8)
C(74B)-C(73B)-C(72B)	114.0(11)
C(73B)-C(74B)-C(75B)	115.9(13)
C(76B)-C(75B)-C(74B)	126.6(15)
C(75B)-C(76B)-C(77B)	119.4(15)
C(78B)-C(77B)-C(76B)	113.1(11)
O(11)-C(80)-C(81)	121.6(3)
O(11)-C(80)-C(79)	121.7(3)
C(81)-C(80)-C(79)	116.7(3)





8.1.3 *rccc-5,17-Bis-(brommethyl)-2,8,14,20-tetra-(n-dec-9-enyl)-4,6,10,12,16,18,22,24-octa-O-methyl-resorc[4]aren 34 („chris03“)*

Table 1. Crystal data and structure refinement for chris03.

Identification code	chris03
Measurement device	Nonius KappaCCD
Empirical formula	C ₇₈ H ₁₁₄ Br ₂ O ₈ + 0.5 C ₃ H ₆ O
Formula weight	1368.55
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic P 21/n
Unit cell dimensions	a = 21.5170(5) Å alpha = 90 deg. b = 14.1210(3) Å beta = 108.7320(12) deg. c = 27.4620(5) Å gamma = 90 deg.
Volume	7902.1(3) Å ³
Z, Calculated density	4, 1.150 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.076 mm ⁻¹
F(000)	2928
Crystal size, colour and habit	0.30 x 0.30 x 0.25 mm ³ , Colourless fragment
Theta range for data collection	3.07 to 25.04 deg.
Index ranges	-25<=h<=25, -16<=k<=16, -32<=l<=32
Reflections collected / unique	83814 / 13921 [R(int) = 0.055]
Completeness to theta = 25.04	99.5%
Absorption correction	multi-scan
Max. and min. transmission	0.7746 and 0.7384
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13921 / 59 / 675
Goodness-of-fit on F ²	0.994
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0894, wR2 = 0.2492 [9042]
R indices (all data)	R1 = 0.1314, wR2 = 0.2918
Largest diff. peak and hole	1.176 and -0.666 e.Å ⁻³
Remarks	Nicht publizierbar. Restraints auf die Bindungslängen der

Alkylketten und das halbe fehlgeordnete Aceton.

Table 2. Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for chris03. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	-2564(1)	3554(1)	3549(1)	79(1)
Br(2)	1911(1)	-4889(1)	4968(1)	80(1)
O(1)	61(2)	1913(3)	4861(1)	50(1)
O(2)	1523(2)	-795(3)	5256(1)	52(1)
O(3)	2453(2)	-2430(3)	4691(2)	62(1)
O(4)	736(2)	-4357(3)	3615(2)	56(1)
O(5)	-939(2)	-3344(2)	3629(1)	47(1)
O(6)	-2219(2)	-469(2)	3155(1)	43(1)
O(7)	-2342(2)	1773(3)	2516(1)	47(1)
O(8)	-768(2)	3638(2)	3783(1)	53(1)
C(1)	549(2)	1364(3)	4261(2)	39(1)
C(2)	463(3)	1265(3)	4745(2)	43(1)
C(3)	779(3)	543(4)	5082(2)	43(1)
C(4)	1184(3)	-85(3)	4936(2)	44(1)
C(5)	1274(2)	-28(3)	4458(2)	40(1)
C(6)	941(2)	701(3)	4132(2)	39(1)
C(7)	1752(2)	-693(4)	4328(2)	45(1)
C(8)	1463(3)	-1678(4)	4167(2)	44(1)
C(9)	1813(3)	-2496(4)	4358(2)	52(2)
C(10)	1571(3)	-3402(4)	4180(2)	51(1)
C(11)	958(3)	-3467(4)	3808(2)	47(1)
C(12)	586(3)	-2666(4)	3601(2)	42(1)
C(13)	851(2)	-1786(4)	3789(2)	41(1)
C(14)	-48(2)	-2764(4)	3150(2)	42(1)
C(15)	-606(2)	-2128(3)	3181(2)	37(1)
C(16)	-1050(2)	-2443(3)	3415(2)	39(1)
C(17)	-1584(2)	-1903(4)	3423(2)	40(1)

C(18)	-1691(2)	-1029(3)	3178(2)	37(1)
C(19)	-1266(2)	-685(3)	2923(2)	36(1)
C(20)	-727(2)	-1239(3)	2940(2)	37(1)
C(21)	-1440(2)	228(3)	2609(2)	38(1)
C(22)	-1283(2)	1114(4)	2949(2)	41(1)
C(23)	-1734(2)	1846(3)	2897(2)	41(1)
C(24)	-1565(3)	2683(4)	3182(2)	45(1)
C(25)	-938(3)	2773(3)	3531(2)	43(1)
C(26)	-464(2)	2062(3)	3592(2)	40(1)
C(27)	-656(2)	1243(3)	3304(2)	39(1)
C(28)	249(3)	2213(3)	3926(2)	43(1)
C(29)	4(3)	1908(4)	5363(2)	56(2)
C(30)	1439(3)	-893(4)	5745(2)	61(2)
C(31)	2512(3)	-2491(5)	5221(2)	75(2)
C(32)	1989(3)	-4261(4)	4345(3)	65(2)
C(33)	352(3)	-4829(4)	3890(3)	70(2)
C(34)	-1442(3)	-3752(4)	3797(3)	65(2)
C(35)	-2677(3)	-827(5)	3393(2)	57(2)
C(36)	-2878(3)	1519(4)	2687(2)	56(2)
C(37)	-2037(3)	3492(4)	3076(2)	57(2)
C(38)	-828(4)	3669(4)	4288(2)	64(2)
C(39)	2032(3)	-294(4)	3924(2)	52(1)
C(40)	2649(4)	-812(6)	3912(3)	82(2)
C(41)	2953(5)	-346(7)	3539(4)	107(3)
C(42)	3580(7)	-856(12)	3570(6)	176(6)
C(43)	3828(9)	-627(14)	3133(7)	111(8)
C(43B)	3685(11)	-1665(16)	3284(10)	127(10)
C(44)	4358(8)	-1434(12)	3166(7)	196(7)
C(45)	4701(6)	-1012(10)	2832(5)	143(4)
C(46)	5284(5)	-1699(7)	2851(4)	101(3)
C(47)	5647(4)	-1249(6)	2573(3)	87(2)
C(48)	5602(5)	-452(7)	2339(4)	101(3)
C(49)	119(3)	-2666(4)	2648(2)	44(1)
C(50)	-458(3)	-2912(4)	2168(2)	47(1)
C(51)	-270(3)	-2829(5)	1670(2)	60(2)
C(52)	-805(3)	-3218(5)	1200(2)	62(2)

C(53)	-830(3)	-4289(4)	1175(2)	61(2)
C(54)	-1397(4)	-4647(5)	722(3)	74(2)
C(55)	-1445(4)	-5697(5)	678(3)	84(2)
C(56)	-2095(4)	-5999(6)	248(3)	51(3)
C(57)	-2186(5)	-7045(8)	239(4)	62(3)
C(56B)	-1652(9)	-6433(15)	231(8)	72(7)
C(57B)	-2352(11)	-6605(18)	236(10)	86(8)
C(58)	-2721(4)	-7372(6)	248(3)	83(2)
C(59)	-1122(2)	291(4)	2185(2)	40(1)
C(60)	-1432(3)	1047(4)	1780(2)	50(1)
C(61)	-1133(3)	1112(5)	1351(2)	60(2)
C(62)	-1226(3)	211(5)	1021(2)	63(2)
C(63)	-1011(4)	315(6)	546(3)	86(2)
C(64)	-1055(5)	-632(7)	248(4)	103(3)
C(65)	-959(8)	-558(11)	-259(5)	170(5)
C(66)	-971(11)	-1584(13)	-512(8)	218(8)
C(67)	-363(11)	-2130(2)	-264(10)	269(11)
C(68)	-470(2)	-2880(3)	-20(2)	670(5)
C(69)	646(2)	2540(4)	3581(2)	41(1)
C(70)	1350(3)	2833(4)	3876(2)	49(1)
C(71)	1719(3)	3252(5)	3541(2)	60(2)
C(72)	2450(4)	3400(6)	3817(3)	89(2)
C(73)	2879(6)	2572(9)	3876(5)	64(3)
C(74)	3611(6)	2841(11)	4095(6)	84(4)
C(75)	4089(8)	2023(11)	4135(6)	89(5)
C(76)	4088(11)	1379(15)	4566(8)	124(7)
C(77)	4648(12)	626(19)	4675(10)	151(9)
C(78)	5120(12)	468(19)	5100(10)	141(8)
C(73B)	2918(9)	3767(17)	3566(8)	126(7)
C(74B)	3668(10)	3620(2)	3835(11)	156(10)
C(75B)	4052(14)	4300(2)	3609(8)	157(10)
C(76B)	4236(17)	4780(2)	3166(10)	88(9)
C(77B)	4149(9)	5146(16)	2624(7)	27(4)
C(78B)	4336(8)	4994(12)	2259(6)	24(3)
C(76C)	3870(11)	4248(18)	3028(8)	59(6)
C(77C)	4346(11)	4868(14)	2869(9)	46(5)

C(78C)	4169(11)	5441(16)	2483(8)	43(6)
O(9)	7850(2)	3730(2)	7001(13)	134(17)
C(79)	8201(13)	2224(18)	7512(12)	80(8)
C(80)	7885(12)	3144(18)	7343(11)	71(7)
C(81)	7311(11)	3332(19)	7511(11)	68(7)
O(10)	8279(16)	4330(2)	7238(12)	133(10)
C(82)	8009(15)	2729(19)	7103(13)	85(9)
C(83)	7983(17)	3730(2)	6929(16)	98(17)
C(84)	7313(14)	4030(2)	6613(12)	86(9)

Table 3. Bond lengths [\AA] and angles [deg] for chris03.

Br(1)-C(37)	1.982(7)
Br(2)-C(32)	1.982(7)
O(1)-C(2)	1.365(7)
O(1)-C(29)	1.425(7)
O(2)-C(4)	1.378(6)
O(2)-C(30)	1.420(7)
O(3)-C(9)	1.389(6)
O(3)-C(31)	1.423(8)
O(4)-C(11)	1.388(6)
O(4)-C(33)	1.448(9)
O(5)-C(16)	1.389(6)
O(5)-C(34)	1.428(7)
O(6)-C(18)	1.369(6)
O(6)-C(35)	1.438(7)
O(7)-C(23)	1.392(6)
O(7)-C(36)	1.425(7)
O(8)-C(25)	1.393(6)
O(8)-C(38)	1.436(8)
C(1)-C(6)	1.382(7)
C(1)-C(2)	1.404(8)
C(1)-C(28)	1.523(7)
C(2)-C(3)	1.398(7)

C(3)-C(4)	1.388(8)
C(4)-C(5)	1.389(8)
C(5)-C(6)	1.402(7)
C(5)-C(7)	1.518(8)
C(7)-C(39)	1.528(8)
C(7)-C(8)	1.529(7)
C(8)-C(9)	1.387(7)
C(8)-C(13)	1.398(7)
C(9)-C(10)	1.410(8)
C(10)-C(11)	1.387(7)
C(10)-C(32)	1.492(7)
C(11)-C(12)	1.397(7)
C(12)-C(13)	1.396(7)
C(12)-C(14)	1.526(6)
C(14)-C(15)	1.523(7)
C(14)-C(49)	1.537(7)
C(15)-C(16)	1.386(7)
C(15)-C(20)	1.404(7)
C(16)-C(17)	1.385(7)
C(17)-C(18)	1.389(7)
C(18)-C(19)	1.404(7)
C(19)-C(20)	1.387(7)
C(19)-C(21)	1.529(7)
C(21)-C(22)	1.531(7)
C(21)-C(59)	1.532(7)
C(22)-C(23)	1.393(7)
C(22)-C(27)	1.400(7)
C(23)-C(24)	1.400(7)
C(24)-C(25)	1.387(7)
C(24)-C(37)	1.494(7)
C(25)-C(26)	1.403(7)
C(26)-C(27)	1.388(7)
C(26)-C(28)	1.529(7)
C(28)-C(69)	1.535(8)
C(39)-C(40)	1.526(9)
C(40)-C(41)	1.531(10)

C(41)-C(42)	1.508(13)
C(42)-C(43B)	1.445(16)
C(42)-C(43)	1.497(15)
C(43)-C(44)	1.594(16)
C(43B)-C(44)	1.615(16)
C(44)-C(45)	1.477(14)
C(45)-C(46)	1.572(12)
C(46)-C(47)	1.410(10)
C(47)-C(48)	1.283(10)
C(49)-C(50)	1.533(7)
C(50)-C(51)	1.550(8)
C(51)-C(52)	1.529(8)
C(52)-C(53)	1.514(8)
C(53)-C(54)	1.523(9)
C(54)-C(55)	1.488(10)
C(55)-C(56B)	1.561(15)
C(55)-C(56)	1.573(10)
C(56)-C(57)	1.489(12)
C(57)-C(58)	1.248(10)
C(56B)-C(57B)	1.530(18)
C(57B)-C(58)	1.350(17)
C(59)-C(60)	1.531(7)
C(60)-C(61)	1.516(8)
C(61)-C(62)	1.537(8)
C(62)-C(63)	1.524(9)
C(63)-C(64)	1.554(11)
C(64)-C(65)	1.476(13)
C(65)-C(66)	1.604(15)
C(66)-C(67)	1.478(17)
C(67)-C(68)	1.309(19)
C(69)-C(70)	1.527(7)
C(70)-C(71)	1.517(8)
C(71)-C(72)	1.525(9)
C(72)-C(73)	1.466(12)
C(72)-C(73B)	1.485(15)
C(73)-C(74)	1.543(14)

C(74)-C(75)	1.525(15)
C(75)-C(76)	1.493(16)
C(76)-C(77)	1.562(17)
C(77)-C(78)	1.298(18)
C(73B)-C(74B)	1.558(18)
C(74B)-C(75B)	1.526(18)
C(75B)-C(76C)	1.517(18)
C(75B)-C(76B)	1.548(18)
C(76B)-C(77B)	1.531(18)
C(77B)-C(78B)	1.214(16)
C(76C)-C(77C)	1.515(18)
C(77C)-C(78C)	1.290(18)
O(9)-C(80)	1.238(19)
C(79)-C(80)	1.471(18)
C(80)-C(81)	1.474(18)
O(10)-C(83)	1.223(19)
C(82)-C(83)	1.494(19)
C(83)-C(84)	1.482(19)
C(2)-O(1)-C(29)	118.8(4)
C(4)-O(2)-C(30)	118.1(5)
C(9)-O(3)-C(31)	114.4(5)
C(11)-O(4)-C(33)	113.8(5)
C(16)-O(5)-C(34)	117.4(4)
C(18)-O(6)-C(35)	117.1(4)
C(23)-O(7)-C(36)	115.8(4)
C(25)-O(8)-C(38)	114.4(4)
C(6)-C(1)-C(2)	116.9(4)
C(6)-C(1)-C(28)	123.5(5)
C(2)-C(1)-C(28)	119.4(5)
O(1)-C(2)-C(3)	123.0(5)
O(1)-C(2)-C(1)	116.1(4)
C(3)-C(2)-C(1)	121.0(5)
C(4)-C(3)-C(2)	119.4(5)
O(2)-C(4)-C(5)	115.9(5)
O(2)-C(4)-C(3)	122.3(5)

C(5)-C(4)-C(3)	121.8(5)
C(4)-C(5)-C(6)	116.6(5)
C(4)-C(5)-C(7)	119.9(4)
C(6)-C(5)-C(7)	123.3(5)
C(1)-C(6)-C(5)	124.2(5)
C(5)-C(7)-C(39)	113.4(4)
C(5)-C(7)-C(8)	112.8(4)
C(39)-C(7)-C(8)	110.2(5)
C(9)-C(8)-C(13)	117.2(5)
C(9)-C(8)-C(7)	121.7(4)
C(13)-C(8)-C(7)	120.9(4)
C(8)-C(9)-O(3)	119.8(5)
C(8)-C(9)-C(10)	122.0(5)
O(3)-C(9)-C(10)	117.8(5)
C(11)-C(10)-C(9)	118.3(5)
C(11)-C(10)-C(32)	120.5(5)
C(9)-C(10)-C(32)	120.9(5)
C(10)-C(11)-O(4)	118.1(4)
C(10)-C(11)-C(12)	122.1(5)
O(4)-C(11)-C(12)	119.7(4)
C(13)-C(12)-C(11)	117.3(4)
C(13)-C(12)-C(14)	122.2(4)
C(11)-C(12)-C(14)	120.2(4)
C(12)-C(13)-C(8)	123.2(5)
C(15)-C(14)-C(12)	114.6(4)
C(15)-C(14)-C(49)	114.3(4)
C(12)-C(14)-C(49)	108.3(4)
C(16)-C(15)-C(20)	117.0(5)
C(16)-C(15)-C(14)	120.6(4)
C(20)-C(15)-C(14)	122.2(5)
C(15)-C(16)-O(5)	116.1(4)
C(15)-C(16)-C(17)	121.9(4)
O(5)-C(16)-C(17)	122.0(5)
C(16)-C(17)-C(18)	119.4(5)
O(6)-C(18)-C(17)	122.8(5)
O(6)-C(18)-C(19)	116.1(4)

C(17)-C(18)-C(19)	121.1(5)
C(20)-C(19)-C(18)	117.3(4)
C(20)-C(19)-C(21)	123.0(5)
C(18)-C(19)-C(21)	119.5(4)
C(19)-C(20)-C(15)	123.2(5)
C(19)-C(21)-C(22)	112.3(4)
C(19)-C(21)-C(59)	112.9(4)
C(22)-C(21)-C(59)	110.6(4)
C(23)-C(22)-C(27)	117.3(5)
C(23)-C(22)-C(21)	122.3(4)
C(27)-C(22)-C(21)	120.3(4)
O(7)-C(23)-C(22)	118.5(4)
O(7)-C(23)-C(24)	119.7(4)
C(22)-C(23)-C(24)	121.5(4)
C(25)-C(24)-C(23)	119.0(5)
C(25)-C(24)-C(37)	120.9(5)
C(23)-C(24)-C(37)	119.9(5)
C(24)-C(25)-O(8)	117.7(4)
C(24)-C(25)-C(26)	121.7(5)
O(8)-C(25)-C(26)	120.2(4)
C(27)-C(26)-C(25)	117.2(4)
C(27)-C(26)-C(28)	121.1(4)
C(25)-C(26)-C(28)	121.5(4)
C(26)-C(27)-C(22)	123.3(5)
C(1)-C(28)-C(26)	113.6(4)
C(1)-C(28)-C(69)	113.5(4)
C(26)-C(28)-C(69)	108.8(4)
C(10)-C(32)-Br(2)	114.5(5)
C(24)-C(37)-Br(1)	113.7(4)
C(40)-C(39)-C(7)	112.7(5)
C(39)-C(40)-C(41)	111.7(7)
C(42)-C(41)-C(40)	108.9(9)
C(43B)-C(42)-C(43)	65.0(13)
C(43B)-C(42)-C(41)	129.8(16)
C(43)-C(42)-C(41)	113.2(13)
C(42)-C(43)-C(44)	103.4(13)

C(42)-C(43B)-C(44)	104.8(15)
C(45)-C(44)-C(43)	99.7(12)
C(45)-C(44)-C(43B)	150.0(17)
C(43)-C(44)-C(43B)	59.0(12)
C(44)-C(45)-C(46)	106.4(11)
C(47)-C(46)-C(45)	106.1(8)
C(48)-C(47)-C(46)	134.4(9)
C(14)-C(49)-C(50)	113.2(4)
C(49)-C(50)-C(51)	111.9(4)
C(52)-C(51)-C(50)	112.2(5)
C(53)-C(52)-C(51)	113.8(5)
C(52)-C(53)-C(54)	112.1(5)
C(55)-C(54)-C(53)	114.4(6)
C(54)-C(55)-C(56B)	136.2(11)
C(54)-C(55)-C(56)	110.7(6)
C(56B)-C(55)-C(56)	42.9(8)
C(57)-C(56)-C(55)	111.3(7)
C(58)-C(57)-C(56)	118.9(10)
C(57B)-C(56B)-C(55)	97.5(14)
C(58)-C(57B)-C(56B)	136(2)
C(57)-C(58)-C(57B)	31.7(11)
C(60)-C(59)-C(21)	113.4(4)
C(61)-C(60)-C(59)	114.4(5)
C(60)-C(61)-C(62)	113.6(5)
C(63)-C(62)-C(61)	114.0(6)
C(62)-C(63)-C(64)	112.5(7)
C(65)-C(64)-C(63)	115.6(9)
C(64)-C(65)-C(66)	111.0(13)
C(67)-C(66)-C(65)	112.3(19)
C(68)-C(67)-C(66)	112(2)
C(70)-C(69)-C(28)	114.0(4)
C(71)-C(70)-C(69)	114.0(5)
C(70)-C(71)-C(72)	114.2(6)
C(73)-C(72)-C(73B)	80.4(11)
C(73)-C(72)-C(71)	117.3(8)
C(73B)-C(72)-C(71)	124.2(10)

C(72)-C(73)-C(74)	112.0(10)
C(75)-C(74)-C(73)	115.0(13)
C(76)-C(75)-C(74)	110.2(14)
C(75)-C(76)-C(77)	111.8(17)
C(78)-C(77)-C(76)	129(3)
C(72)-C(73B)-C(74B)	119.1(16)
C(75B)-C(74B)-C(73B)	109(2)
C(76C)-C(75B)-C(74B)	114(2)
C(76C)-C(75B)-C(76B)	40.6(15)
C(74B)-C(75B)-C(76B)	155(2)
C(77B)-C(76B)-C(75B)	158(3)
C(78B)-C(77B)-C(76B)	141(2)
C(75B)-C(76C)-C(77C)	107.8(16)
C(78C)-C(77C)-C(76C)	123(2)
O(9)-C(80)-C(79)	138(3)
O(9)-C(80)-C(81)	106(3)
C(79)-C(80)-C(81)	114.2(17)
O(10)-C(83)-C(84)	114(3)
O(10)-C(83)-C(82)	119(3)
C(84)-C(83)-C(82)	112.4(19)

